

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年11月21日(21.11.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/237111 A1

(51) 国際特許分類:
C01B 33/18 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/016817

(22) 国際出願日: 2024年5月1日(01.05.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2023-080276 2023年5月15日(15.05.2023) JP

(71) 出願人: A G C 株式会社 (AGC INC.) [JP/JP];
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目
5番1号 Tokyo (JP). A G C エスアイテ
ック株式会社 (AGC SI-TECH CO., LTD.) [JP/
JP]; 〒8080027 福岡県北九州市若松区北湊
町13番1号 Fukuoka (JP).

(72) 発明者: 加茂 博道 (KAMO Hiromichi);
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番
1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 井上 真樹
(INOUE Masaki); 〒8080027 福岡県北九州市若
松区北湊町13番1号 A G C エスアイテック株
式会社内 Fukuoka (JP). 市川 竜麻 (ICHIKAWA
Ryuma); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁
目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人栄光事務所 (EIKOH,
P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁
目7番13号 虎ノ門イーストビルデ
ィング10階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,

HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: SPHERICAL SILICA POWDER AND METHOD FOR PRODUCING SPHERICAL SILICA POWDER

(54) 発明の名称: 球状シリカ粉末および球状シリカ粉末の製造方法

(57) Abstract: The present invention relates to a spherical silica powder having a ratio (B/A) of a maximum IR peak intensity A at 3600-3700 cm⁻¹ derived from an internal silanol group of the spherical silica powder and a maximum IR peak intensity B at from above 3700 cm⁻¹ to 3800 cm⁻¹ derived from an isolated silanol group on the surface of 0.5-1.5.

(57) 要約: 本発明は、球状シリカ粉末の内部シラノール基に由来する3600~3700 cm⁻¹にある最大IRピーク強度Aと、表面の孤立シラノール基に由来する3700 cm⁻¹超3800 cm⁻¹以下にある最大IRピーク強度Bの比(B/A)が0.5~1.5である、球状シリカ粉末に関する。



WO 2024/237111 A1

明 細 書

発明の名称：球状シリカ粉末および球状シリカ粉末の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、球状シリカ粉末および球状シリカ粉末の製造方法に関する。

背景技術

[0002] シリカ (SiO_2) を主成分とするシリカ粒子は、従来、プリント配線基板やパッケージ配線基板等の電子材料、レンズや光学フィルム等の光学材料、触媒や触媒担体等の機能材料、塗料や化粧品等の顔料等の様々な用途に利用されている。

[0003] 近年、通信分野における情報通信量の増加に伴い、電子機器や通信機器等において高周波数帯の信号の活用が広がっており、高周波数帯用のデバイスに用いられる材料に関しては、低い誘電正接を有する材料が求められている。シリカは誘電率が小さく (3.9)、熱膨張率が小さく ($3\sim 7.9\text{ ppm}/^\circ\text{C}$)、低誘電率かつ低熱膨張率を有するフィラーの材料として有望であり、高周波数帯の誘電体デバイス等においての使用が期待される。

[0004] シリカ中に含まれるシラノール (Si-OH) 基は、誘電損失を上昇させる原因となるため、誘電特性の向上には、シリカ中に含まれるシラノール基を低減することが有効である。例えば、特許文献1では、シラノール基を有するシリカを水素気流中で 1100°C 以上の温度で焼成することによるシラノール基量の低減を検討している。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開平3-228817号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、誘電特性を向上させるためにシラノール基を低減させると、球状シリカ粉末と樹脂とのなじみが悪くなり、樹脂との密着性が低くなる

という問題がある。球状シリカと樹脂との密着性が低い場合、球状シリカ粉末を樹脂に混合した樹脂組成物を電子用途に用いるときに、十分な剥離強度が得られないことがある。

[0007] そこで本発明は、樹脂に混合して電子用途に使用する際に、誘電損失が低く、かつ、樹脂との密着性にも優れる球状シリカ粉末を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは鋭意検討した結果、球状シリカ粉末の内部シラノール基量と表面の孤立シラノール基量の比が特定の範囲にあることで上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0009] 本発明は、下記に関するものである。

[1] 球状シリカ粉末の内部シラノール基に由来する $3600\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ にある最大IRピーク強度Aと、表面の孤立シラノール基に由来する 3700 cm^{-1} 超 3800 cm^{-1} 以下にある最大IRピーク強度Bの比（ B/A ）が $0.5\sim 1.5$ である、球状シリカ粉末。

[2] 前記表面の孤立シラノール基に由来する 3700 cm^{-1} 超 3800 cm^{-1} 以下にある最大IRピーク強度Bが 0.1 以下である、[1]に記載の球状シリカ粉末。

[3] 前記球状シリカ粉末の内部シラノール基に由来する $3600\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ にある最大IRピーク強度Aと、前記表面の孤立シラノール基に由来する 3700 cm^{-1} 超 3800 cm^{-1} 以下にある最大IRピーク強度Bの和（ $A+B$ ）が 0.2 未満である、[1]に記載の球状シリカ粉末。

[4] 前記球状シリカ粉末のシラノール基に由来する $3300\sim 3800\text{ cm}^{-1}$ にある最大IRピーク強度が、 0.2 以下である、[1]に記載の球状シリカ粉末。

[5] メジアン径 d_{50} が $0.5\sim 20.0\text{ }\mu\text{m}$ である、[1]に記載の球状シリカ粉末。

[6] 比表面積が $0.1\sim 4.0\text{ m}^2/\text{g}$ である、[1]に記載の球状シリカ

粉末。

[7] 前記球状シリカ粉末の誘電正接が、周波数1 GHzにおいて0.0020以下である、[1]に記載の球状シリカ粉末。

[8] 前記球状シリカ粉末が、Tiを30~1500質量ppm含む、[1]に記載の球状シリカ粉末。

[9] [1]~[8]のいずれか1つに記載の球状シリカ粉末の製造方法であって、球状のシリカ前駆体を還元雰囲気下で焼成することを含む、球状シリカ粉末の製造方法。

[10] 前記球状のシリカ前駆体を、湿式法によって形成することを含む、[9]に記載の球状シリカ粉末の製造方法。

[11] [1]~[8]のいずれか1つに記載の球状シリカ粉末と、樹脂とを含む、樹脂組成物。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、樹脂に混合して電子用途に使用する際に、誘電損失が低く、かつ、樹脂との密着性にも優れる球状シリカ粉末を提供できる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明について説明するが、以下の説明における例示によって本発明は限定されない。なお、本明細書において、数値範囲を示す「~」は、その前後に記載された数値を下限値及び上限値として含むことを意味する。

尚、本明細書において、「質量」は「重量」と同義である。

[0012] <球状シリカ粉末>

本発明の球状シリカ粉末は、当該球状シリカ粉末の内部シラノール基に由来する $3600\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ にある最大IRピーク強度Aと、表面の孤立シラノール基に由来する 3700 cm^{-1} 超 3800 cm^{-1} 以下にある最大IRピーク強度Bの比(B/A)が0.5~1.5であることを特徴とする。

[0013] 一般的にシリカ粒子のシラノール基(Si-OH)は、粒子内部のSi-Oのネットワーク内に存在する内部シラノール基と、粒子表面に存在する、

シリカ粒子に吸着された水等と結合していないシラノール基である孤立シラノール基と、シリカ粒子に吸着された水やシリカ表面のシラノールと結合している結合シラノール基とに分類される。極性官能基であるシラノール基は、誘電損失を大きくする原因となるため、誘電損失を低減する観点からはシラノール基の量が少ない方が好ましい。しかしながら、本発明者らは、粒子表面に存在する孤立シラノール基が少なくなるほど、球状シリカ粉末の表面が不活性化するため、樹脂と混合した際のなじみが悪くなり、樹脂との密着性が低下することを見出した。

球状シリカ粉末の内部シラノール基に由来する $3600\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ にある最大IRピーク強度Aと、表面の孤立シラノール基に由来する 3700 cm^{-1} 超 3800 cm^{-1} 以下にある最大IRピーク強度Bの比(B/A)が0.5~1.5であると、樹脂に混合して電子用途に使用する際に、誘電損失が低く、かつ、樹脂との密着性にも優れる球状シリカ粉末を提供できる。

[0014] 本発明の球状シリカ粉末において、内部シラノール基に由来する $3600\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ にある最大IRピーク強度Aは、0.2未満が好ましい。内部シラノール基が多い場合、球状シリカ粉末を樹脂に混合した樹脂組成物を電子用途に使用する際に、誘電損失が大きくなる傾向があるが、球状シリカ粉末の内部シラノール基に由来する $3600\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ にある最大IRピーク強度Aが0.2未満であると、誘電損失を低減できる。内部シラノール基に由来する $3600\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ にある最大IRピーク強度Aは、0.10以下がより好ましく、0.08以下がさらに好ましく、0.05以下が最も好ましい。内部シラノール基は樹脂と相互作用せず、誘電正接を悪化させるため、少ない方が好ましい。そのため、下限は特に限定されない。

[0015] 本発明の球状シリカ粉末において、表面の孤立シラノール基に由来する 3700 cm^{-1} 超 3800 cm^{-1} 以下にある最大IRピーク強度Bは、0.1以下が好ましい。表面の孤立シラノール基が多い場合、球状シリカ粉末を樹

脂に混合した樹脂組成物を電子用途に使用する際に、誘電損失が大きくなる傾向があるが、球状シリカ粉末の表面の孤立シラノール基に由来する 3700 cm^{-1} 超 3800 cm^{-1} 以下にある最大IRピーク強度Bが0.1以下であると、誘電損失を低減できる。表面の孤立シラノール基に由来する 3700 cm^{-1} 超 3800 cm^{-1} 以下にある最大IRピーク強度Bは、0.05以下がより好ましく、0.03以下がさらに好ましい。

また、球状シリカ粉末を樹脂に混合する際の、樹脂との密着性を向上させる観点から、球状シリカ粉末の表面の孤立シラノール基に由来する 3700 cm^{-1} 超 3800 cm^{-1} 以下にある最大IRピーク強度Bは、0.005以上が好ましく、0.010以上がより好ましく、0.013以上がさらに好ましく、0.015以上が特に好ましい。

すなわち、表面の孤立シラノール基に由来する 3700 cm^{-1} 超 3800 cm^{-1} 以下にある最大IRピーク強度Bは、0.005～0.1の範囲であるのが好ましい。

[0016] 本発明の球状シリカ粉末は、内部シラノール基に由来する $3600\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ にある最大IRピーク強度Aと、表面の孤立シラノール基に由来する 3700 cm^{-1} 超 3800 cm^{-1} 以下にある最大IRピーク強度Bの比(B/A)が0.5～1.5である。B/Aが1.5以下であることで、樹脂とシリカの界面で密着性を出す働きをする孤立シラノール基を残しつつ、樹脂と相互作用せず、誘電正接を悪化させる内部シラノール基の量を十分に小さくして、樹脂に対する密着性と誘電正接の低減を両立でき、また、B/Aが0.5以上であれば、内部シラノール基の量が小さくなるので誘電正接を十分に低減できる。これにより、球状シリカ粉末を樹脂に混合して、金属等の基材上に樹脂組成物を形成した際に、優れた剥離強度が得られる。

B/Aは、1.3以下が好ましく、1.1以下がより好ましく、また、0.6以上が好ましく、0.7以上がより好ましい。

[0017] 内部シラノール基に由来する $3600\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ にある最大IRピーク強度Aと、表面の孤立シラノール基に由来する 3700 cm^{-1} 超 380

0 cm^{-1} 以下にある最大IRピーク強度Bの比 (B/A) は、球状シリカ粉末の製造時の焼成条件やシリカ前駆体の粒径等により調整できる。

[0018] また、本発明の球状シリカ粉末は、内部シラノール基に由来する $3600\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ にある最大IRピーク強度Aと、表面の孤立シラノール基に由来する 3700 cm^{-1} 超 3800 cm^{-1} 以下にある最大IRピーク強度Bの和 ($A+B$) が0.2未満であることが好ましい。内部シラノール基に由来する $3600\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ にある最大IRピーク強度Aと、表面の孤立シラノール基に由来する 3700 cm^{-1} 超 3800 cm^{-1} 以下にある最大IRピーク強度Bの和 ($A+B$) が0.2未満であることにより、球状シリカ粉末を樹脂に混合した樹脂組成物を電子用途に使用した際の誘電損失をより低減できる。A+Bは、0.19以下がより好ましく、0.15以下がさらに好ましく、0.10以下が特に好ましく、0.05以下が最も好ましい。

また、シリカ表面の孤立シラノール基と樹脂との界面の密着性を向上させる観点から、A+Bは、0.02以上が好ましく、0.03以上がより好ましい。

[0019] また、球状シリカ粉末のシラノール基に由来する $3300\sim 3800\text{ cm}^{-1}$ にある最大IRピーク強度は、0.2以下であるのが好ましく、0.1以下がより好ましく、0.05以下がさらに好ましく、0.02以下が特に好ましく、0.017以下が最も好ましい。 $3300\sim 3800\text{ cm}^{-1}$ にある最大IRピーク強度が0.2以下であると、球状シリカ粉末を樹脂に混合した樹脂組成物を電子用途に使用する場合に誘電損失を低減できる。

また、シリカ表面の孤立シラノール基と樹脂との界面の密着性を向上させる観点から、球状シリカ粉末のシラノール基に由来する $3300\sim 3800\text{ cm}^{-1}$ にある最大IRピーク強度は0.010以上が好ましい。

[0020] 球状シリカ粉末のシラノール基のIRスペクトルは、下記の手順により測定できる。

(測定方法)

赤外分光スペクトル（例えば、IR Prestige-21（島津製作所社製））を用い、ダイヤモンド中へ球状シリカ粉末を分散させて拡散反射法で測定する。測定範囲は $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 、分解能は 4 cm^{-1} 、積算回数は128回とする。

ダイヤモンド粉末への希釈は、 $[\text{質量希釈率}] = ([\text{サンプル質量}]) / ([\text{ダイヤモンド質量}] + [\text{サンプル質量}])$ と定義し、 $[\text{質量希釈率}] = 85 - 2.5 \times [\text{BET比表面積}]$ とする。

また、球状シリカ粉末は 180°C で1時間真空乾燥したものをを用いる。

IRスペクトルを 800 cm^{-1} で規格化し、 3800 cm^{-1} でベースラインを合わせたあと、 $3600\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ にあるうちの最大IRピークと、 3700 cm^{-1} 超 3800 cm^{-1} 以下にあるうちの最大IRピークと、 $3300\sim 3800\text{ cm}^{-1}$ にあるうちの最大IRピークが得られる。

[0021] 球状シリカ粉末は、体積基準の粒度分布曲線において累積体積が50%となる点の粒子径であるメジアン径 d_{50} が $0.5\sim 20.0\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。

球状シリカ粉末のメジアン径 d_{50} が $0.5\ \mu\text{m}$ 以上であると誘電正接を有意に低減できる。また、球状シリカ粉末のメジアン径 d_{50} が $20.0\ \mu\text{m}$ 以下であると、粒ゲージの値が大きくなることを抑制できるため、球状シリカ粉末を含有させた樹脂組成物を電子用途に用いる場合に、優れた剥離強度が得られる。よって、本発明では、球状シリカ粉末のメジアン径 d_{50} は、 $0.5\sim 20.0\ \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $0.5\sim 10.0\ \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $1\sim 5.0\ \mu\text{m}$ である。

[0022] 球状シリカ粉末の体積基準の粒度分布曲線において累積体積が10%となる粒子径である10%粒径 d_{10} は、球状シリカ粉末を樹脂に混合する際の均一分散性を向上させつつ、球状シリカ粉末と樹脂との相互作用を高める観点から、 $0.5\sim 5.0\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $1.0\sim 3.0\ \mu\text{m}$ がより好ましい。

[0023] 10%粒径 d_{10} に対するメジアン径 d_{50} の比（ d_{50}/d_{10} ）は、

球状シリカ粉末を樹脂に混合する際の均一分散性を向上させつつ、球状シリカ粉末と樹脂の相互作用を高める観点から、1.0超5.0以下が好ましく、1.3~4.0がより好ましく、1.5~3.0が更に好ましい。

[0024] 球状シリカ粉末の最大粒子径 (D_{max}) は、メジアン径 d_{50} の150倍以下であるのが好ましく、100倍以下がより好ましく、さらに好ましくは50倍以下、特に好ましくは10倍以下である。最大粒子径 (D_{max}) がメジアン径 d_{50} の150倍以下であるとシートを加工したときの欠陥になりにくい。また、最大粒子径 (D_{max}) は、メジアン径 d_{50} の1.2倍以上であるのが好ましく、1.5倍以上がより好ましく、2倍以上がさらに好ましい。

[0025] メジアン径 d_{50} は、レーザー回折式の粒度分布測定装置（例えば、マイクロトラック・ベル株式会社製「MT3300EXII」）により求められる体積基準累積50%径である。すなわち、レーザー回折・散乱法によって粒度分布を測定し、球状シリカ粉末の全体積を100%として累積カーブを求め、その累積カーブ上で累積体積が50%となる点の粒子径である。

10%粒径 d_{10} は、レーザー回折式の粒度分布測定装置（例えば、マイクロトラック・ベル株式会社製「MT3300EXII」）により求められる体積基準累積10%径である。すなわち、レーザー回折・散乱法によって粒度分布を測定し、球状シリカ粉末の全体積を100%として累積カーブを求め、その累積カーブ上で累積体積が10%となる点の粒子径である。

最大粒子径もメジアン径 d_{50} 、10%粒径 d_{10} と同じ測定で得られる。

[0026] 本発明の球状シリカ粉末の比表面積 Y は、 $0.1 \sim 4.0 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であるのが好ましい。比表面積 Y が $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であると、球状シリカ粉末を樹脂組成物に含有させた際に、樹脂との接点が多いため、樹脂とのなじみがよくなり、また、 $4.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であると誘電正接を小さくできるので、樹脂組成物中でも優れた低誘電正接を発揮でき、また、樹脂組成物への分散性が向上する。比表面積 Y は、 $4.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるのが好ま

しく、 $3.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましく、 $3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下が特に好ましく、また、 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であるのが好ましく、 $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましく、 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上が特に好ましい。なお、比表面積 Y が $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満のものは、実質的に得ることが困難である。

[0027] 比表面積は、比表面積・細孔分布測定装置（例えば、マイクロトラック・ベル社製「BELSORP-mini II」、マイクロメリテック社製「トライスター II」等）を用いた窒素吸着法に基づくBET法により求める。

[0028] 球状シリカ粉末の比表面積 Y (m^2/g)とメジアン径 d_{50} (μm)の積 $Y \times d_{50}$ は $2.7 \sim 5.0 \mu\text{m} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。 $Y \times d_{50}$ が $5.0 \mu\text{m} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ 以下であることにより、粒径当たりの比表面積を十分に低減でき、誘電正接を低減できる。 $Y \times d_{50}$ は、 $2.7 \sim 4.5 \mu\text{m} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ がより好ましく、 $2.7 \sim 4.0 \mu\text{m} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ がさらに好ましい。

$Y \times d_{50}$ は理論値が 2.7 [比表面積 $=6 / (\text{シリカの真密度 } 2.2 (\text{g}/\text{cm}^3) \times \text{メジアン径 } d_{50} (\mu\text{m}))$]より導出]であり、これ以下の値は現実的に達成不可である。

[0029] 球状シリカ粉末の平均円形度は、 $0.75 \sim 1.0$ であるのが好ましい。平均円形度が低くなると比表面積が大きくなるので、誘電正接が上昇しやすくなるため、平均円形度は 0.75 以上であるのが好ましい。平均円形度は、 0.85 以上であるのがより好ましく、 0.90 以上がさらに好ましく、 0.93 以上が特に好ましく、 1.0 に近いほど好ましい。

[0030] 平均円形度は、走査型電子顕微鏡 (SEM) により写真撮影して得られる写真投影図における任意の 100 個の粒子について、それぞれの最大径 (DL) と、これと直交する短径 (DS) とを測定し、最大径 (DL) に対する最小径 (DS) の比 (DS/DL) を算出した平均値を求めることによって得られる。

[0031] 本発明の球状シリカ粉末は、粉末での誘電正接が、周波数 1 GHz におい

て0.0020以下であるのが好ましく、0.0010以下がより好ましく、0.0008以下がさらに好ましい。特に粉末の誘電正接や誘電率の測定において、周波数10GHz以上ではサンプルスペースが小さくなり測定精度が悪化するので、本発明では周波数1GHzでの測定値を採用する。球状シリカ粉末の周波数1GHzでの誘電正接が0.0020以下であると、優れた誘電損失抑制効果が得られるので、高周波特性が向上した基板やシートが得られる。誘電正接が小さいほど、回路の伝送損失が抑えられるため、下限値は特に限定されない。

同様の観点から、球状シリカ粉末の誘電率は、周波数1GHzにおいて5.0以下が好ましく、4.5以下がより好ましく、4.1以下がさらに好ましい。

[0032] 誘電正接および誘電率は、専用の装置（例えば、キーコム株式会社製「ベクトルネットワークアナライザ E5063A」）を用い、摂動方式共振器法にて測定できる。

[0033] 本発明の球状シリカ粉末は、下記測定方法により測定した球状シリカ粉末を含む混練物の粘度が5000mPa・s以下となるものであるのが好ましい。

（測定方法）

JIS K 5421：2000で規定された煮アマニ油6質量部と球状シリカ粉末8質量部を混合し、2000rpmで3分間混練して得た混練物を、回転式レオメータを用いてせん断速度 1 s^{-1} で30秒測定し、30秒時点での粘度を求める。

[0034] 上記測定方法により求めた混練物のせん断速度 1 s^{-1} での粘度が5000mPa・s以下であると、球状シリカ粉末を含む樹脂組成物の成形・成膜時に添加する溶剂量を減らせ、乾燥速度を早くでき、生産性を向上できる。また、シリカ粉末の粒径に応じた比表面積が大きくなると、樹脂組成物に添加した際に粘度が上昇しやすくなるため、樹脂組成物の粘度上昇を抑制するためには、例えば本発明の球状シリカ粉末の比表面積を小さくすることが好ま

しい。混練物の粘度は、 $4000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であるのがより好ましく、 $3500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下がさらに好ましい。

前記混練物のせん断速度 1 s^{-1} での粘度は、低いほど樹脂組成物の塗工性が向上し、生産性が向上するため下限値は特に限定されない。

[0035] 球状シリカ粉末は、無孔質粒子であることが好ましい。多孔質粒子であると、吸油量が大きくなり、樹脂中での粘度が上昇してしまうとともに、表面積が増加し、シリカ粒子表面のシラノール ($\text{Si}-\text{OH}$) 基量が増加して、誘電正接が悪化する傾向にある。具体的には、吸油量が $100\text{ ml}/100\text{ g}$ 以下であることが好ましく、 $70\text{ ml}/100\text{ g}$ 以下であることがより好ましく、 $50\text{ ml}/100\text{ g}$ 以下であることが最も好ましい。下限値は特に限定されないが、吸油量を $20\text{ ml}/100\text{ g}$ 以下とすることは実質的に困難である。

[0036] 本発明の球状シリカ粉末は、チタン (Ti) を $30\sim 1500$ 質量ppmの範囲で含むのが好ましい。 Ti の含有量は、 80 質量ppm以上がより好ましく、 100 質量ppm以上がさらに好ましく、また、 1000 質量ppm以下がより好ましく、 500 質量ppm以下がさらに好ましい。 Ti の含有量は、シリカ粉末に過塩素酸とフッ酸を加えて強熱し主成分のケイ素を除去したのちに誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析で測定できる。

[0037] Ti は、球状シリカ粉末の製造において任意に含有させる成分である。球状シリカ粉末の製造時において、シリカ粒子の割れにより微粉が発生してしまうと、微粉が母粒子表面に付着してしまい、粒子の比表面積が増大してしまう。球状シリカ粉末の製造時に Ti を含ませることにより、焼成時に焼き締めしやすくなる。これにより焼成後の後処理時において割れにくくなるため、微粉の発生を抑制でき、シリカの母粒子表面に付着する付着粒子を少なくでき、よって比表面積の増大を抑制できる。 Ti を 30 質量ppm以上含むことで焼成時に焼き締めしやすいため割れによる微粉の発生を抑制でき、 Ti 含有量が 1500 質量ppm以下であると、前記効果が得られるとともにシラノール基量の増加を抑制し、誘電正接の悪化を抑制できる。

[0038] 本発明の球状シリカ粉末は、本発明の効果を妨げない範囲において、チタン (Ti) 以外の不純物元素を含んでいてもよい。不純物元素としては、Tiの他に、例えば、Na、K、Mg、Ca、Al、Fe等が挙げられる。

不純物元素のうちアルカリ金属とアルカリ土類金属の含有量は、総和が2000質量ppm以下であるのが好ましく、1000質量ppm以下がより好ましく、200質量ppm以下がさらに好ましい。

[0039] <球状シリカ粉末の製造方法>

本発明に係る球状シリカ粉末の製造方法では、球状のシリカ前駆体を還元雰囲気下で焼成することを含む。

[0040] (シリカ前駆体)

シリカ前駆体は多孔質のものを用いることが好ましい。シリカ前駆体が多孔質であるとは、シリカ前駆体中に孔が均等に分布していることをいう。

シリカ前駆体として多孔質シリカ粒子を用いることで、無孔質の原料を粉砕したものを焼成して作る粒子に比べて、粒子の形状や粒度分布などが制御されたものを得ることが容易になる。

[0041] シリカ前駆体の細孔容積は、 $0.1 \sim 2.0 \text{ ml/g}$ の範囲であるのが好ましい。細孔容積が 0.1 ml/g 以上であると焼成時のシリカ無孔化時に粒子の見かけ体積が減少し、疎な粒子となり焼結が生じにくい、あるいは、焼結強度の弱い粉体を得られる。細孔容積が 2.0 ml/g 以下であると焼成前の仕込みかさ密度が大きくなり過ぎるのを抑制し、生産性を向上できるとともに、焼成時にシリカ粒子が十分に収縮し、比表面積を十分に小さくできる。細孔容積は、 0.3 ml/g 以上であるのがより好ましく、 0.6 ml/g 以上がさらに好ましく、 0.7 ml/g 以上が特に好ましく、また、 1.8 ml/g 以下であるのがより好ましく、 1.5 ml/g 以下がさらに好ましく、 1.2 ml/g 以下が特に好ましい。

[0042] シリカ前駆体の比表面積は、 $200 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であるのが好ましい。比表面積が $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であると粒子の焼結を抑えた状態で焼成後の表面積を低減できる。また、比表面積が $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であると

シリカ前駆体粒子の強度が十分に高い。比表面積は、 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であるのがより好ましく、 $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上がさらに好ましく、 $700\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が特に好ましく、また、 $950\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるのがより好ましく、 $900\text{ m}^2/\text{g}$ 以下がさらに好ましい。

[0043] 細孔容積及び比表面積は、比表面積・細孔分布測定装置（例えば、マイクロトラック・ベル社製「BELSORP-mini II」、マイクロメリテック社製「トライスター II」等）を用いた窒素吸着法に基づくBET法により求められる。

[0044] シリカ前駆体の平均細孔径は、 $1.0\sim 50.0\text{ nm}$ であるのが好ましい。平均細孔径が 1.0 nm 以上であると粒子内部まで均質に無孔質化でき、内部に気泡が残らず誘電正接を下げられる。平均細孔径が 50.0 nm 以下であると焼成により細孔を残さずにシリカ粒子を緻密化（低比表面積化）できるので誘電正接を下げられる。平均細孔径は、 2.0 nm 以上であるのがより好ましく、 3.0 nm 以上がさらに好ましく、 4.0 nm 以上が特に好ましく、また、 40.0 nm 以下であるのがより好ましく、 30.0 nm 以下がさらに好ましく、 20.0 nm 以下が特に好ましい。

[0045] 平均細孔径は、比表面積・細孔分布測定装置（例えば、マイクロトラック・ベル社製「BELSORP-mini II」、マイクロメリテック社製「トライスター II」等）を用いた窒素吸着法に基づくBET法により求められる。

[0046] 本発明の製造方法に用いるシリカ前駆体は球状であり、その平均円形度は、 0.90 以上であるのが好ましい。平均円形度が 0.90 以上であると実質的に球状のため粒子の表面積を小さくできるとともに、粒子の振動で凸部がかけたりせず活性面が露出しないのでシリカ粒子を低誘電化できる。平均円形度は、 0.92 以上であるのがより好ましく、 0.95 以上が特に好ましく、また、真球に近くなる程望ましいので、最も好ましくは 1.00 である。

[0047] 平均円形度は、上記した方法と同様の方法により算出できる。

[0048] シリカ前駆体の、体積基準の粒度分布曲線において累積体積が50%となる点の粒子径であるメジアン径 d_{50} は、1~500 μm であるのが好ましい。シリカ前駆体のメジアン径 d_{50} が1 μm 以上であると表面積を低減させるために焼成を行った後も球状粒子とすることができ、500 μm 以下であると成型が容易な樹脂へのフィラーとして利用しやすい。メジアン径 d_{50} は、1.2 μm 以上がより好ましく、1.5 μm 以上がさらに好ましく、また、100 μm 以下であるのがより好ましく、50 μm 以下がさらに好ましく、20 μm 以下が特に好ましく、10 μm 以下が殊更に好ましく、5 μm 以下が最も好ましい。

[0049] また、シリカ前駆体は、230 $^{\circ}\text{C}$ で12時間乾燥したときの重量の減少率が10%以下であるのが好ましい。重量の減少率が10%以下であると、シリカ前駆体をその粒子同士が接した状態で焼成したときに粒子同士の焼結が起こり難く、球状のシリカ粉末が得られやすい。重量の減少率は、9%以下であるのがより好ましく、8%以下がさらに好ましく、6%以下が特に好ましく、また、230 $^{\circ}\text{C}$ で12時間乾燥しても重量変化がないものが望ましいため、下限は特に限定されない。

得られたシリカ前駆体の含水量が多く、230 $^{\circ}\text{C}$ で12時間乾燥したときの重量の減少率が10%を超えるときは10%以下になるまで乾燥させるのが好ましい。乾燥手段としては、例えば、スプレードライヤー、乾燥機での静置乾燥、乾燥空気の通風処理等が挙げられる。

[0050] また、シリカ前駆体の強熱減量は、5.0~15.0質量%であるのが望ましい。強熱減量は、シリカ前駆体に付着している付着水と、シリカ前駆体に含まれるシラノール基の縮合により発生する水との総和となっており、シリカ前駆体が適度なシラノール基を持つことで、焼成時に縮合が進み、シラノール基が減りやすくなる。強熱減量が多過ぎると、焼成時の収率が低下し、生産性が悪化することから、シリカ前駆体の強熱減量は、15.0質量%以下が好ましく、13.0質量%以下がより好ましく、12.0質量%以下が最も好ましい。強熱減量が少な過ぎると、焼成時にシラノール基が残りや

すくなるため、シリカ前駆体の強熱減量は、5.0質量%以上が好ましく、6.0質量%以上がより好ましく、7.0質量%以上が最も好ましい。

[0051] ここで、強熱減量は、JIS K0067(1992)に準拠して、シリカ前駆体1gを、850℃で0.5時間加熱乾燥したときの質量減量として求める。

[0052] シリカ前駆体は、製造により得てもよいし、市販品を用いてもよい。市販品としては、例えば、AGCエスアイテック社製：H-11、H-31、H-201が挙げられる。

[0053] シリカ前駆体を製造により得る場合、湿式法、造粒法等の方法によって得られる。これらの中でも、湿式法を用いてシリカ前駆体を形成することが好ましい。

湿式法とは、シリカ源として液体のものを用い、これをゲル化させることで球状シリカ粉末の原料を得る工程を含む方式を指す。湿式法を用いてシリカ前駆体を形成することで、球状のシリカ粒子を形成できるため、粉碎等により粒子の形状を整える必要が無く、結果、比表面積の小さい粒子が得られる。また、湿式法は、平均粒径に対して大幅に小さい粒子が生成しにくく、焼成後に比表面積が小さくなりやすい傾向がある。また、湿式法では、シリカ源の不純物を調整することで、チタンなどの不純物元素の量を調整でき、さらに前述の不純物元素を、粒子中に均一に分散させた状態とすることが出来る。

[0054] 湿式法としては、例えば、噴霧法、エマルジョン・ゲル化法等が挙げられる。エマルジョン・ゲル化法としては、例えば、シリカ前駆体を含む分散相と連続相とを乳化し、得られたエマルジョンをゲル化して球状のシリカ前駆体を得る。乳化方法としては、シリカ前駆体を含む分散相を連続相に微小孔部または多孔質膜を介して供給しエマルジョンを作製する方法が好ましい。これによって、均一な液滴径のエマルジョンを作製して、結果として均一な粒子径の球状シリカが得られる。このような乳化方法としては、マイクロミキサー法や膜乳化法を用いることができる。例えば、マイクロミキサー法は

国際公開第2013/062105号に開示されている。

上記により得られる球状シリカ粉末は、非晶質の中実シリカである。

[0055] 本発明の球状シリカ粉末は、上記の球状のシリカ前駆体を還元雰囲気下で焼成することにより得られる。還元雰囲気で焼成することにより、シラノール基の縮合およびOH基の還元が促進されることが推測される。これにより球状シリカ粉末の表面の孤立シラノール基および内部シラノール基の量を低減でき、特に内部シラノール基を顕著に減少させることから、樹脂との密着性を保ちつつ、誘電特性を向上できる。

本明細書において「還元雰囲気」とは、水素を含む雰囲気のことを意味する。水素の濃度は、反応平衡の観点から、1体積%以上が好ましく、3体積%以上がより好ましく、5体積%以上がさらに好ましく、8体積%以上が特に好ましい。水素の濃度の上限は、100体積%である。

[0056] 焼成手段としては特に限定されないが、静置による熱処理、回転炉による熱処理等が挙げられる。静置による熱処理には、静置式の電気炉、ローラーハースキルン、トンネル炉に分類される連続炉等が使用できる。回転炉による熱処理には、水平回転炉（ロータリーキルン）、回転式管状炉等が使用できる。

[0057] 焼成温度は、700℃以上であるのが好ましく、800℃以上がより好ましく、900℃以上がさらに好ましく、1000℃以上が特に好ましい。また、粒子の強い焼結を抑制し、樹脂組成物中での粒ゲージを小さくする観点から、焼成温度は1600℃以下であるのが好ましく、1500℃以下がより好ましく、1400℃以下がさらに好ましい。

[0058] 焼成時間は、使用する焼成装置や焼成時間に依じて適宜調整すればよいが、例えば、0.5～50時間で行うのが好ましく、1～10時間がより好ましい。

[0059] 還元雰囲気を形成する方法としては、例えば、水素ガス、一酸化炭素の還元性ガス等を用いる方法がある。還元雰囲気を形成する装置としては、例えば、当該還元性ガスを利用できる雰囲気炉等が挙げられ、これらの装置は、

炉内に、加熱装置、不活性ガス（窒素、アルゴン等）を充填するチャンバー、チャンバー内を真空にする機構等を備えていてよく、これにより還元性ガスの制御がより容易となる。

[0060] 球状シリカ粉末は、焼成後に粒子同士が弱く焼結している場合があるので、その場合は解砕を行ってもよい。解砕は本発明の効果を損なわないよう、表面積を保つために粒子の平均円形度が0.90を下回らないように行うのが好ましい。また、解砕処理により表面積が上昇しないのが好ましい。解砕処理で表面積が大きく増大することは、一部の球状粒子が粉砕されていることや、表面に微細な損壊が生じて微粉が発生していることを意味する。表面積の上昇は、球状シリカ粉末を樹脂へ分散したときの粘度上昇や、誘電正接の悪化につながるため好ましくない。

[0061] 解砕は、例えば、サイクロンミル、ジェットミル、インパクトミル等の解砕装置を用いて行うことができ、また、メノウ乳鉢や振動篩を用いても解砕が可能である。

[0062] 焼成により得られる球状シリカ粉末は、シランカップリング剤で表面処理してもよい。この工程により、球状シリカ粉末の表面に存在するシラノール基とシランカップリング剤とが反応し、表面のシラノール基が減少して、誘電正接が向上する。また、表面が疎水化して樹脂に対する親和性が改善するため、樹脂に対する分散性が向上する。

[0063] 表面処理の条件は特に制限はなく、一般的な表面処理条件でよく、湿式処理法や乾式処理法を用いることができる。均一な処理を行う観点から、湿式処理法が好ましい。

[0064] 表面処理に用いるシランカップリング剤としては、アミノシラン系カップリング剤、エポキシシラン系カップリング剤、メルカプトシラン系カップリング剤、シラン系カップリング剤、フッ素含有シランカップリング剤、オルガノシラザン化合物等が挙げられる。これらは1種または2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0065] 具体的に表面処理剤（シランカップリング剤）としては、アミノプロピル

メトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、N-2 (アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノシラン系カップリング剤、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、グリシジルブチルトリメトキシシラン、(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン等のエポキシシラン系カップリング剤、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリエトキシシラン等のメルカプトシラン系カップリング剤、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メタクロキシプロピルトリメトキシシラン、イミダゾールシラン、トリアジンシラン等のシラン系カップリング剤、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_6\text{SiCl}_3$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7-\text{O}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-\text{O})_2-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 等のフッ素含有シランカップリング剤、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサフェニルジシラザン、トリシラザン、シクロトリシラザン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルシクロトリシラザン等のオルガノシラザン化合物等が挙げられる。

[0066] シランカップリング剤の処理量としては、球状シリカ粉末100質量部に対して、0.01質量部以上であることが好ましく、0.02質量部以上がより好ましく、0.10質量部以上がさらに好ましく、また5質量部以下であることが好ましく、2質量部以下がより好ましい。

[0067] シランカップリング剤で処理する方法としては、例えば、球状シリカ粉末にシランカップリング剤をスプレーする乾式法や、球状シリカ粉末を溶剤に分散させてからシランカップリング剤を加えて反応させる湿式法等が挙げられる。

[0068] なお、球状シリカ粉末の表面がシランカップリング剤で処理されていることはIRによるシランカップリング剤の置換基によるピークの検出により確認できる。また、シランカップリング剤の付着量は、炭素量により測定できる。

[0069] <樹脂組成物>

本発明の球状シリカ粉末は樹脂への密着性に優れるため、樹脂組成物への混合性に優れている。

本実施形態に係る樹脂組成物は、本発明の球状シリカ粉末と樹脂とを含む。樹脂組成物中の球状シリカ粉末の含有量は5～90質量%であることが好ましく、10～85質量%がより好ましく、10～80質量%がさらに好ましく、10～75質量%が特に好ましく、10～70質量%が殊更に好ましく、15～70質量%が最も好ましい。球状シリカ粉末の含有量が5質量%以上であると十分な剥離強度が得られ、90質量%以下であると樹脂組成物の粘度が上がり過ぎず、取り扱いが容易となる。ここで、樹脂組成物中の球状シリカ粉末の含有量は、5質量%以上であるのが好ましく、10質量%以上がより好ましく、15質量%以上がさらに好ましく、また、90質量%以下であるのが好ましく、85質量%以下がより好ましく、80質量%以下がさらに好ましく、75質量%以下が特に好ましく、70質量%以下が最も好ましい。

[0070] 樹脂としては、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フッ素樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド等のポリアミド樹脂；ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂；ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、オルト

ジビニルベンゼン樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、ポリスルホン、液晶ポリマー、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、マレイミド変成樹脂、ABS（アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン）樹脂、AAS（アクリロニトリル・アクリルゴム・スチレン）樹脂、AES（アクリロニトリル・エチレン・プロピレン・ジエンゴム・スチレン）樹脂、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体（ETFE）の1種または2種以上等を使用することができる。樹脂組成物における誘電正接は樹脂の特性にも依存するので、これらを考慮して使用する樹脂を選択すればよい。

[0071] 樹脂としては、熱硬化性樹脂を含有することが好ましい。熱硬化性樹脂は1種を用いてもよく、2種以上を用いてもよい。熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、オルトジビニルベンゼン樹脂等が挙げられる。密着性、耐熱性等の観点から、熱硬化性樹脂は、エポキシ樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂又はオルトジビニルベンゼン樹脂が好ましい。

[0072] 密着性、誘電特性等の観点から、熱硬化性樹脂の重量平均分子量は、1000～7000が好ましく、1000～5000がより好ましく、1000～3000が更に好ましい。重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて、ポリスチレン換算により求める。

[0073] シリカ粒子の偏在化抑制、吸水性低減、低誘電正接、密着性等の観点から、熱硬化性樹脂100質量部に対する球状シリカ粉末の含有量は、10～400質量部が好ましく、50～300質量部がより好ましく、70～250質量部が更に好ましい。特に、シリカ粒子を高充填とすることが望ましい場合には、前記シリカ粒子の含有量は、80質量部以上が好ましく、90質量部以上がより好ましい。

[0074] 樹脂組成物に含まれるシリカ粒子の粒度分布は単峰性であることが好まし

い。シリカ粒子の粒度分布が単峰性であることは、レーザー回折・散乱法による粒度分布でピークが1つであることから確認できる。

[0075] 樹脂組成物には、上記樹脂や媒体（例えば、トルエン、メチルエチルケトン等）以外に任意の成分を含んでいてもよい。任意の成分としては、例えば、分散助剤、界面活性剤、シリカ以外のフィラー等が挙げられる。

[0076] 本発明の球状シリカ粉末を含む樹脂組成物を用いて樹脂フィルムを作製したとき、その誘電正接が、周波数10GHzにおいて0.012以下であるのが好ましく、0.010以下がより好ましく、0.009以下がさらに好ましい。樹脂フィルムの周波数10GHzでの誘電正接が0.012以下であると、電気特性に優れるので電子機器や通信機器等への利用が期待できる。誘電正接が小さいほど、回路の伝送損失が抑えられるため、下限値は特に限定されない。

[0077] また、本発明の球状シリカ粉末を含む樹脂組成物を用いて樹脂フィルムを作製したとき、その比誘電率が、周波数10GHzにおいて2.0～3.5であるのが好ましく、下限は、2.2以上がより好ましく、2.3以上がさらに好ましく、また上限は、3.2以下がより好ましく、3.0以下がさらに好ましい。樹脂フィルムの周波数10GHzでの比誘電率が前記範囲であると、電気特性に優れるので電子機器や通信機器等への利用が期待できる。

[0078] 比誘電率は、専用の装置（例えば、キーコム株式会社製「ベクトルネットワークアナライザ E5063A」）を用い、摂動方式共振器法にて測定できる。

樹脂フィルムの誘電正接は、スプリットポスト誘電体共振器（SPDR）（例えば、Agilent Technologies社製）を用いて測定できる。

[0079] また、上記樹脂フィルムの平均線膨張率が、10～50ppm/°Cであるのが好ましい。平均線膨張率が前記範囲であると、基材として広く使用される銅箔の熱膨張係数に近い範囲であるので、電気特性に優れる。平均線膨張率は、12ppm/°C以上であるのがより好ましく、15ppm/°C以上が

さらに好ましく、また、 $40 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以下であるのがより好ましく、 $30 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以下がさらに好ましい。

[0080] 平均線膨張率は、熱機械分析装置（例えば、島津製作所社製、「TMA-60」）を使用して、上記樹脂フィルムを荷重5N、昇温速度 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ で加熱し、 30°C から 150°C までのサンプルの寸法変化を測定し、平均を算出することで求められる。

[0081] また、本発明の球状シリカ粉末は、各種充填材として使用でき、特にパソコン、ノートパソコン、デジタルカメラ等の電子機器や、スマートフォン、ゲーム機等の通信機器等に用いられる電子基板の作製に用いられる樹脂組成物の充填材として好適に使用できる。具体的には、本発明のシリカ粉末は、低誘電正接化、低伝送損失化、低吸湿化、剥離強度向上のために、樹脂組成物、プリプレグ、金属箔張積層板、プリント配線基板、樹脂シート、接着層、接着フィルム、ソルダーレジスト、バンプリフロー用、再配線絶縁層、ダイボンド材、封止材、アンダーフィル、モールドアンダーフィルおよび積層インダクタ等への応用も期待される。

[0082] 以上説明したように、本明細書には以下の構成が開示されている。

<1>球状シリカ粉末の内部シラノール基に由来する $3600\sim3700 \text{ cm}^{-1}$ にある最大IRピーク強度Aと、表面の孤立シラノール基に由来する 3700 cm^{-1} 超 3800 cm^{-1} 以下にある最大IRピーク強度Bの比（ B/A ）が $0.5\sim1.5$ である、球状シリカ粉末。

<2>前記表面の孤立シラノール基に由来する 3700 cm^{-1} 超 3800 cm^{-1} 以下にある最大IRピーク強度Bが 0.1 以下である、<1>に記載の球状シリカ粉末。

<3>前記球状シリカ粉末の内部シラノール基に由来する $3600\sim3700 \text{ cm}^{-1}$ にある最大IRピーク強度Aと、前記表面の孤立シラノール基に由来する 3700 cm^{-1} 超 3800 cm^{-1} 以下にある最大IRピーク強度Bの和（ $A+B$ ）が 0.2 未満である、<1>または<2>に記載の球状シリカ粉末。

<4>前記球状シリカ粉末のシラノール基に由来する $3300\sim3800\text{ cm}^{-1}$ にある最大IRピーク強度が、0.2以下である、<1>~<3>のいずれか1つに記載の球状シリカ粉末。

<5>メジアン径 d_{50} が $0.5\sim20.0\text{ }\mu\text{m}$ である、<1>~<4>のいずれか1つに記載の球状シリカ粉末。

<6>比表面積が $0.1\sim4.0\text{ m}^2/\text{g}$ である、<1>~<5>のいずれか1つに記載の球状シリカ粉末。

<7>前記球状シリカ粉末の誘電正接が、周波数 1 GHz において 0.0020 以下である、<1>~<6>のいずれか1つに記載の球状シリカ粉末。

<8>前記球状シリカ粉末が、Tiを $30\sim1500$ 質量ppm含む、<1>~<7>のいずれか1つに記載の球状シリカ粉末。

<9><1>~<8>のいずれか1つに記載の球状シリカ粉末の製造方法であって、球状のシリカ前駆体を還元雰囲気下で焼成することを含む、球状シリカ粉末の製造方法。

<10>前記球状のシリカ前駆体を、湿式法によって形成することを含む、<9>に記載の球状シリカ粉末の製造方法。

<11><1>~<8>のいずれか1つに記載の球状シリカ粉末と、樹脂とを含む、樹脂組成物。

実施例

[0083] 以下、本発明を実施例により詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下の説明において、共通する成分は同じものを用いている。

例1~2は比較例であり、例3~7は実施例である。

[0084] (例1)

シリカ前駆体として、シリカ粉末(アドマテックス社製:SO-C2)を準備した。シリカ前駆体 15 g を、蒸留水 150 ml で洗浄し、 200°C で12時間乾燥した後、アルミナ坩堝に充填し、 1200°C 、大気雰囲気下で1時間加熱処理(焼成)した。加熱処理(焼成)後に 25°C まで冷却し、メ

ノウ乳鉢で搗潰して例1のシリカ粉末を得た。

[0085] (例2)

シリカ前駆体として、湿式法で製造されたシリカ粉末（AGCエスアイテック社製：H-31、 d_{50} ：3.5 μm ）を使用した以外は例1と同様の操作を行い、例2のシリカ粉末を得た。

[0086] (例3)

シリカ前駆体を水素雰囲気下で焼成した以外は例2と同様の操作を行ない、例3のシリカ粉末を得た。

[0087] (例4)

シリカ前駆体の焼成時間を3時間に変更した以外は例3と同様の操作を行ない、例4のシリカ粉末を得た。

[0088] (例5)

シリカ前駆体を、水素を含む窒素雰囲気下で焼成した以外は例2と同様の操作を行ない、例5のシリカ粉末を得た。なお、水素と窒素の比率は体積比で1：9とした。

[0089] (例6)

シリカ前駆体として、湿式法で製造されたシリカ粉末（AGCエスアイテック社製：H-11、 d_{50} ：2.0 μm ）を準備し、さらに、シリカ前駆体の焼成を水素を含む窒素雰囲気下で行った以外は例2と同様の操作を行い、例6のシリカ粉末を得た。なお、水素と窒素の比率は体積比で1：9とした。

[0090] (例7)

シリカ前駆体として、湿式法で製造されたシリカ粉末（AGCエスアイテック社製：H-201、 d_{50} ：20.0 μm ）を準備し、さらに、シリカ前駆体の焼成を水素を含む窒素雰囲気下で行った以外は例2と同様の操作を行い、例7のシリカ粉末を得た。なお、水素と窒素の比率は体積比で1：9とした。

[0091] 例1～例7のシリカ粉末について、以下の測定を行った。結果を表1に示

す。

[0092] <シラノール基>

球状シリカ粉末の表面のシラノール基量を赤外分光スペクトルにより測定した。

赤外分光スペクトルは、IR Prestige-21（島津製作所社製）を用い、ダイヤモンド中へ球状シリカ粉末を分散させて拡散反射法で測定した。測定範囲は $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 、分解能は 4 cm^{-1} 、積算回数は128回とした。

ダイヤモンド粉末への希釈は、 $[\text{質量希釈率}] = ([\text{サンプル質量}]) / ([\text{ダイヤモンド質量}] + [\text{サンプル質量}])$ と定義し、 $[\text{質量希釈率}] = 85 - 2.5 \times [\text{BET比表面積}]$ とした。

また、球状シリカ粉末は 180°C で1時間真空乾燥したものをを用いた。

IRスペクトルを 800 cm^{-1} で規格化し、 3800 cm^{-1} でベースラインを合わせたあと、 $3600\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ にあるうちの最大IRピーク強度A、 3700 cm^{-1} 超 3800 cm^{-1} 以下にあるうちの最大IRピーク強度B、および、 $3300\sim 3800\text{ cm}^{-1}$ にあるうちの最大IRピーク強度を求めた。

[0093] <メジアン径>

レーザー回折法の粒度分布測定装置（マイクロトラック・ベル社製MT3300EXII）を用いて測定した。装置内で超音波を60秒間3回照射することで球状シリカ粉末を分散させてから測定を行った。測定は60秒間2回ずつ行い、その平均値を求めた。

[0094] <比表面積>

球状シリカ粉末を 230°C で減圧乾燥して水分を完全に除去し、試料とした。この試料について、マイクロメリテック社製の自動比表面積・細孔分布測定装置「トライスターII」にて、窒素ガスを用いて多点BET法により比表面積を求めた。

[0095] <誘電正接>

球状シリカ粉末5 g、トルエン20 ml、ヘキサメチルジシラザン0.5 gを、PE製30 mlのポリビンに入れ、攪拌後、粉末をろ取した。得られた粉末を120℃で1時間真空乾燥し、表面処理シリカ粉末を得た。得られた表面処理シリカ粉末を、専用の装置（ベクトルネットワークアナライザE5063A、キーコム社製）を用い、摂動方式共振器法にて、試験周波数1 GHz、試験温度約24℃、湿度約45%、測定回数3回で測定を実施した。具体的には、球状シリカ粉末を150℃で真空乾燥後、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）製の筒に粉末を十分にタップしながら充填し、容器ごと誘電率を測定した後、容器中の粉体の充填率を用いて誘電正接に換算した。

[0096] <Ti含有量>

球状シリカ粉末に対し、過塩素酸とフッ酸を加えて強熱し主成分のケイ素を除去したのちに、ICPE-9000（島津製作所社製）を用いてICP-AES（高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法）によりTi含有量を測定した。

[0097] <平均円形度>

平均円形度は、走査型電子顕微鏡（SEM）により写真撮影して得られる写真投影図における任意の100個の粒子について、それぞれの最大径（DL）と、これと直交する短径（DS）とを測定し、最大径（DL）に対する最小径（DS）の比（DS/DL）を算出した平均値とした。

[0098] <ピール強度>

上記で得られた球状シリカ粉末55質量部、ポリフェニレンエーテル樹脂59質量部、ブタジエン・スチレンランダムコポリマー（Cray Valley社製、Ricon100）16質量部、トリアリルイソシアヌレート（硬化促進剤、三菱ケミカル社製、TAIC）25質量部、 α , α' -ジ（*t*-ブチルペルオキシ）ジイソプロピルベンゼン（硬化剤、日本油脂社製、パーブチルP）1質量部、トルエン80質量部をポリビンに入れ、 ϕ 20 mmのアルミナボールを入れて30 rpmで12時間混合し、アルミナボールを

除いて液状組成物を得た。

液状組成物を、IPCスペック2116のガラスクロスに含浸塗工し、160℃で4分間加熱乾燥してプリプレグを得た。プリプレグの両面に、銅箔（厚さ：18μm、最大高さ粗さRz：2μm、三井金属社製、MT18E）を積層し、230℃、圧力30kg/cm²で120分間加熱成形し、樹脂付き金属基材を得た。

この樹脂付き金属基材に対して、IPC-TM650-2.4.8に準拠し、プリプレグとキャリア付銅箔との間のピール強度（剥離強度）を測定した。

[0099]

[表1]

表 1

	焼成条件			シラノール基					物性					評価
	焼成雰囲気	温度 [°C]	時間 [h]	3600~3700cm ⁻¹ にある 最大IRピーク強度A	3700cm ⁻¹ 超3800cm ⁻¹ 以下にある 最大IRピーク強度B	A+B	B/A	3300~3800cm ⁻¹ にある 最大IRピーク強度	メジアン径 [μm]	比表面積 [m ² /g]	誘電正接 [-]	TI含有量 [質量ppm]	平均円形度 [-]	
				最大IRピーク強度A	最大IRピーク強度B	A+B	B/A	最大IRピーク強度	メジアン径 [μm]	比表面積 [m ² /g]	誘電正接 [-]	TI含有量 [質量ppm]	平均円形度 [-]	
例 1	大気	1200	1	0.050	0.15	0.2	3.0	0.40	0.6	5.0	0.002	25	0.81	2.4
例 2	大気	1200	1	0.030	0.075	0.105	2.5	0.075	3.0	1.4	0.0008	130	0.92	4.2
例 3	水素	1200	1	0.017	0.017	0.034	1.0	0.017	3.0	1.4	0.0004	130	0.92	6.0
例 4	水素	1200	3	0.012	0.012	0.024	1.0	0.017	3.1	1.4	0.0003	130	0.92	5.4
例 5	水素1/窒素9	1200	1	0.018	0.018	0.036	1.0	0.017	3.0	1.4	0.0005	130	0.92	6.6
例 6	水素1/窒素9	1200	1	0.017	0.023	0.04	1.4	0.023	1.5	3.2	0.0006	230	0.88	4.8
例 7	水素1/窒素9	1200	1	0.025	0.015	0.04	0.6	0.025	18.0	0.2	0.0003	95	0.95	7.2

[0100] 実施例である例3～7の球状シリカ粉末はいずれも、比較例である例1、2と比較して、誘電正接が低かった。加えて、ピール強度が高かったことから、樹脂への密着性に優れることがわかった。

一方、比較例である例1、2の球状シリカ粉末は、内部シラノール基に由来する $3600\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ にある最大IRピーク強度Aと、表面の孤立シラノール基に由来する 3700 cm^{-1} 超 3800 cm^{-1} 以下にある最大IRピーク強度Bの比(B/A)が1.5超であり、実施例と比較して、誘電正接が高く、更にピール強度が低いため、樹脂への密着性が低いことがわかった。

[0101] 本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。

なお、本出願は、2023年5月15日付で出願された日本特許出願（特願2023-080276）に基づいており、その全体が引用により援用される。

請求の範囲

- [請求項1] 球状シリカ粉末の内部シラノール基に由来する $3600\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ にある最大IRピーク強度Aと、表面の孤立シラノール基に由来する 3700 cm^{-1} 超 3800 cm^{-1} 以下にある最大IRピーク強度Bの比(B/A)が $0.5\sim 1.5$ である、球状シリカ粉末。
- [請求項2] 前記表面の孤立シラノール基に由来する 3700 cm^{-1} 超 3800 cm^{-1} 以下にある最大IRピーク強度Bが 0.1 以下である、請求項1に記載の球状シリカ粉末。
- [請求項3] 前記球状シリカ粉末の内部シラノール基に由来する $3600\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ にある最大IRピーク強度Aと、前記表面の孤立シラノール基に由来する 3700 cm^{-1} 超 3800 cm^{-1} 以下にある最大IRピーク強度Bの和($A+B$)が 0.2 未満である、請求項1に記載の球状シリカ粉末。
- [請求項4] 前記球状シリカ粉末のシラノール基に由来する $3300\sim 3800\text{ cm}^{-1}$ にある最大IRピーク強度が、 0.2 以下である、請求項1に記載の球状シリカ粉末。
- [請求項5] メジアン径 d_{50} が $0.5\sim 20.0\text{ }\mu\text{m}$ である、請求項1に記載の球状シリカ粉末。
- [請求項6] 比表面積が $0.1\sim 4.0\text{ m}^2/\text{g}$ である、請求項1に記載の球状シリカ粉末。
- [請求項7] 前記球状シリカ粉末の誘電正接が、周波数 1 GHz において 0.0020 以下である、請求項1に記載の球状シリカ粉末。
- [請求項8] 前記球状シリカ粉末が、Tiを $30\sim 1500$ 質量ppm含む、請求項1に記載の球状シリカ粉末。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれか1項に記載の球状シリカ粉末の製造方法であって、球状のシリカ前駆体を還元雰囲気下で焼成することを含む、球状シリカ粉末の製造方法。
- [請求項10] 前記球状のシリカ前駆体を、湿式法によって形成することを含む、

請求項 9 に記載の球状シリカ粉末の製造方法。

[請求項11] 請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の球状シリカ粉末と、樹脂とを含む、樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/016817

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C01B 33/18</i> (2006.01)i; <i>C08K 3/36</i> (2006.01)i; <i>C08L 101/00</i> (2006.01)i FI: C01B33/18 E; C08L101/00; C08K3/36		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B33/18; C08K3/36; C08L101/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2021/215519 A1 (DENKA CO., LTD.) 28 October 2021 (2021-10-28) paragraphs [0037], [0039], [0043]-[0044], [0060], table 2, example 2 entire text, all drawings	1, 5-6, 11 2-4, 7-10
A	JP 2004-250247 A (DOKAI CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.) 09 September 2004 (2004-09-09) entire text, all drawings	1-11
A	WO 2023/008290 A1 (AGC INC.) 02 February 2023 (2023-02-02) entire text, all drawings	1-11
A	WO 2021/172294 A1 (AGC INC.) 02 September 2021 (2021-09-02) entire text, all drawings	1-11
A	WO 2011/049121 A1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 28 April 2011 (2011-04-28) entire text, all drawings	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 14 June 2024		Date of mailing of the international search report 25 June 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/016817

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-022915 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 27 January 2005 (2005-01-27) entire text, all drawings	1-11
A	JP 2002-255535 A (TOKUYAMA CORPORATION) 11 September 2002 (2002-09-11) entire text, all drawings	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/016817

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2021/215519	A1	28 October 2021	US 2023/0147757 A1 paragraphs [0051], [0053], [0057]-[0058], [0074], table 2, example 2	
				CN 115515899 A	
				KR 10-2023-0002455 A	
JP	2004-250247	A	09 September 2004	(Family: none)	
WO	2023/008290	A1	02 February 2023	CN 117730054 A entire text, all drawings	
WO	2021/172294	A1	02 September 2021	US 2022/0396490 A1 entire text, all drawings	
				CN 115190867 A	
				KR 10-2022-0144809 A	
WO	2011/049121	A1	28 April 2011	US 2012/0202923 A1 entire text, all drawings	
				CN 102574692 A	
				KR 10-2012-0085290 A	
JP	2005-022915	A	27 January 2005	(Family: none)	
JP	2002-255535	A	11 September 2002	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01B 33/18(2006.01)i; C08K 3/36(2006.01)i; C08L 101/00(2006.01)i FI: C01B33/18 E; C08L101/00; C08K3/36		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C01B33/18; C08K3/36; C08L101/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2024年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2024年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2021/215519 A1（デンカ株式会社）28.10.2021（2021 - 10 - 28） [0037], [0039], [0043]-[0044], [0060], 表2, 実施例2	1, 5-6, 11
A	全文, 全図	2-4, 7-10
A	JP 2004-250247 A（洞海化学工業株式会社）09.09.2004（2004 - 09 - 09） 全文, 全図	1-11
A	WO 2023/008290 A1（AGC株式会社）02.02.2023（2023 - 02 - 02） 全文, 全図	1-11
A	WO 2021/172294 A1（AGC株式会社）02.09.2021（2021 - 09 - 02） 全文, 全図	1-11
A	WO 2011/049121 A1（株式会社日本触媒）28.04.2011（2011 - 04 - 28） 全文, 全図	1-11
A	JP 2005-022915 A（三菱レイヨン株式会社）27.01.2005（2005 - 01 - 27） 全文, 全図	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 14.06.2024	国際調査報告の発送日 25.06.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 大西 美和 4G 2584 電話番号 03-3581-1101 内線 3465	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/016817

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2021/215519 A1	28.10.2021	US 2023/0147757 A1 [0051], [0053], [0057]- [0058], [0074], Table2, Example2 CN 115515899 A KR 10-2023-0002455 A	
JP 2004-250247 A	09.09.2004	(ファミリーなし)	
WO 2023/008290 A1	02.02.2023	CN 117730054 A 全文, 全図	
WO 2021/172294 A1	02.09.2021	US 2022/0396490 A1 全文, 全図 CN 115190867 A KR 10-2022-0144809 A	
WO 2011/049121 A1	28.04.2011	US 2012/0202923 A1 全文, 全図 CN 102574692 A KR 10-2012-0085290 A	
JP 2005-022915 A	27.01.2005	(ファミリーなし)	
JP 2002-255535 A	11.09.2002	(ファミリーなし)	