

(21)申請案號：111145007

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 11 月 24 日

(51)Int. Cl. : C01B33/18 (2006.01)

C08K7/26 (2006.01)

C09D7/61 (2018.01)

(30)優先權：2021/11/30 日本

2021-194371

(71)申請人：日商 A G C 股份有限公司 (日本) AGC INC. (JP)

日本

日商 A G C 矽素技術股份有限公司 (日本) AGC SI-TECH CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：加茂博道 KAMO, HIROMICHI (JP)；片山肇 KATAYAMA, HAJIME (JP)

(74)代理人：劉法正；尹重君

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：1 共 48 頁

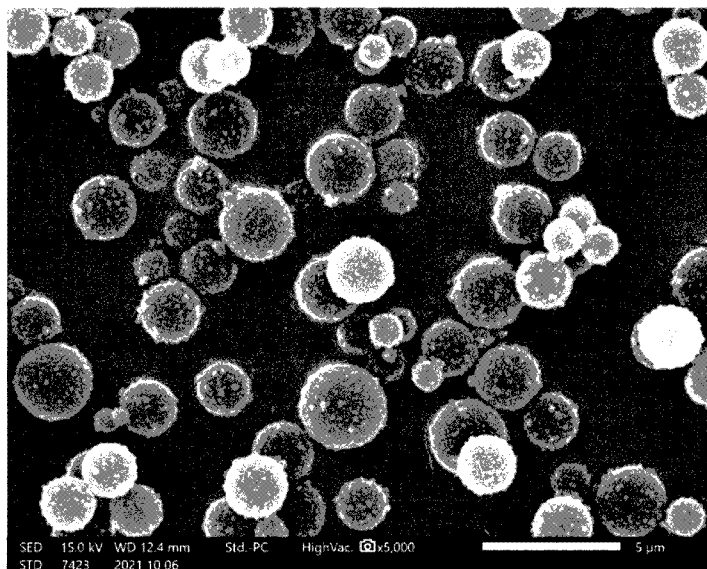
(54)名稱

中空氧化矽粒子及其製造方法

(57)摘要

本發明提供一種新穎之中空氧化矽粒子，其相對介電常數及介電損耗皆夠小，且對樹脂之分散性亦優異。本發明中空氧化矽粒子具備含氧化矽之外殼層，且於外殼層之內部具有空間部；並且，令使用氬氣且以乾式比重計進行之密度測定所求得的粒子密度為  $A(\text{g}/\text{cm}^3)$  且 BET 比表面積為  $B(\text{m}^2/\text{g})$  時，該中空氧化矽粒子之密度與 BET 比表面積的乘積  $(A \times B)$  為  $1 \sim 120 \text{m}^2/\text{cm}^3$ 。

指定代表圖：



【圖1】



## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

中空氧化矽粒子及其製造方法

### 【中文】

本發明提供一種新穎之中空氧化矽粒子，其相對介電常數及介電損耗皆夠小，且對樹脂之分散性亦優異。本發明中空氧化矽粒子具備含氧化矽之外殼層，且於外殼層之內部具有空間部；並且，令使用氬氣且以乾式比重計進行之密度測定所求得之粒子密度為  $A(\text{g}/\text{cm}^3)$  且 BET 比表面積為  $B(\text{m}^2/\text{g})$  時，該中空氧化矽粒子之密度與 BET 比表面積之乘積( $A \times B$ )為  $1 \sim 120 \text{m}^2/\text{cm}^3$ 。

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

(無)

【特徵化學式】

(無)

## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

中空氧化矽粒子及其製造方法

### 【技術領域】

【0001】 本發明涉及一種中空氧化矽粒子及其製造方法。

### 【先前技術】

【0002】 近年要求電子機器之小型化、訊號之高速化及配線之高密度化。為滿足此需求，而要求將接著膜、預浸體等之絕緣樹脂片以及形成於印刷配線板之絕緣層所使用的樹脂組成物予以低相對介電常數化、低介電正切化、低熱膨脹化。

【0003】 為滿足該等需求，而探討使用中空粒子作為填充材，並提出了各種提案。例如，專利文獻1中記載了一種樹脂組成物，其含有(A)環氧樹脂、(B)硬化劑、(C)中空氧化矽及(D)熔融氧化矽。又，專利文獻2中記載了一種低介電樹脂組成物，其係含有中空粒子與熱硬化性樹脂者，該低介電樹脂組成物中，中空粒子之外殼整體的98質量%以上係以氧化矽形成，並且平均空隙率為30~80體積%，且平均粒徑為0.1~20 $\mu\text{m}$ 。

【0004】 又，針對作為低相對介電常數材料使用之中空氧化矽材料還有各種提案，例如專利文獻3中提出了一種中空氧化矽材料，其具有封閉空腔結構，且該封閉空腔結構具有具氣孔之外殼；前述中空氧化矽材料之空腔容積率為0~86%，相對介電常數為1.5~3.3，用以在20~43.5GHz頻帶中流動的相對介電常數為1.5~3.3，介電損耗角正切為0.0005~0.004。

先前技術文獻

專利文獻

【0005】 專利文獻1：日本專利特開2013-173841號公報

專利文獻2：日本專利特開2008-031409號公報

專利文獻3：中國專利申請公開第111232993號說明書

## 【發明內容】

### 【0006】 發明欲解決之課題

然而，以往之中空氧化矽粒子添加於溶劑時，溶劑會滲透至粒子內部，從而有時無法達成所欲之利用。例如，當將中空氧化矽粒子添加至甲基乙基酮時，甲基乙基酮會浸滲至粒子內部，而組成物之黏度會上升，使中空氧化矽粒子之添加量無法提高，從而無法達成充分的低相對介電常數化。

【0007】 又，專利文獻3中記載之中空氧化矽材料在其實施例中，係對模板之無機化合物被覆氧化矽並去除模板後，添加氧化矽溶膠進行熟成，而獲得中空氧化矽粒子，但以該方法來說模板之無機化合物容易凝集，而有一次粒子彼此之凝集、或無法控制凝集徑的問題。而一次粒子彼此凝集這點容易造成中空氧化矽之外殼缺陷，且因於其中混入樹脂清漆，故分散性容易變差。又，還有難以控制模板之分散而二次粒徑容易變大之問題。

【0008】 本發明係有鑑於上述課題而成者，其課題在於提供一種新穎之中空氧化矽粒子，其相對介電常數及介電正切皆夠小，且對樹脂之分散性亦優異。

### 【0009】 用以解決課題之手段

本發明係涉及下述(1)至(18)者。

(1)一種中空氧化矽粒子，具備含氧化矽之外殼層，且於前述外殼層之內部具有空間部；並且，令使用氬氣且以乾式比重計進行之密度測定所求得的粒子密度為 $A(\text{g}/\text{cm}^3)$ 且BET比表面積為 $B(\text{m}^2/\text{g})$ 時，該中空氧化矽粒子之前述密度與前述BET比表面積的乘積 $(A \times B)$ 為 $1 \sim 120 \text{m}^2/\text{cm}^3$ 。

(2)如前述(1)之中空氧化矽粒子，其中前述使用氬氣且以乾式比重計進行之

密度測定所求得的粒子密度為 $0.35\sim 2.00\text{g/cm}^3$ 。

(3)如前述(1)或(2)之中空氧化矽粒子，其使用氬氣且以乾式比重計進行之密度測定所求得的粒子密度為 $2.00\sim 2.35\text{g/cm}^3$ 。

(4)如前述(1)至(3)中任一項之中空氧化矽粒子，其平均一次粒徑為 $50\text{nm}\sim 10\mu\text{m}$ 。

(5)如前述(1)至(4)中任一項之中空氧化矽粒子，其一次粒子中，粒子整體之35%以上為平均一次粒徑 $\pm 40\%$ 以內的粒徑。

(6)如前述(1)至(5)中任一項之中空氧化矽粒子，其中前述BET比表面積為 $1\sim 100\text{m}^2/\text{g}$ 。

(7)如前述(1)至(6)中任一項之中空氧化矽粒子，其真球度為 $0.75\sim 1.0$ 。

(8)如前述(1)至(7)中任一項之中空氧化矽粒子，其二次粒子之中值粒徑(D50)為 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 。

(9)如前述(1)至(8)中任一項之中空氧化矽粒子，其二次粒子之粗大粒徑(D90)為 $1\sim 30\mu\text{m}$ 。

(10)如前述(1)至(9)中任一項之中空氧化矽粒子，前述中空氧化矽粒子中所含之金屬M之濃度總和為50質量ppm以上且1質量%以下，該金屬M係選自於由Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr及Ba所構成群組中之1種以上。

(11)如前述(1)至(10)中任一項之中空氧化矽粒子，其中包含前述中空氧化矽粒子之捏合物藉由下述測定方法所測定之黏度為 $10000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下；

(測定方法)

令使用氬氣且以乾式比重計進行之密度測定所求得的粒子密度為 $A(\text{g/cm}^3)$ ，將熟亞麻仁油6質量份與前述中空氧化矽粒子( $6\times A/2.2$ )質量份混合並以2000rpm捏合3分鐘而獲得捏合物，使用旋轉式流變儀並以剪切速度 $1\text{s}^{-1}$ 測定所得捏合物30秒，求出在30秒時間點之黏度。

(12)如前述(1)至(11)中任一項之中空氧化矽粒子，其中具有1個源自矽烷醇基之OH基的Q3結構相對於不具有源自矽烷醇基之OH基的Q4結構的莫耳比率(Q3/Q4)為2~40%，該莫耳比率係以固體<sup>29</sup>Si-DD/MAS-NMR測得。

**【0010】** (13)一種中空氧化矽粒子之製造方法，係製造如前述(1)至(12)中任一項之中空氧化矽粒子的方法；該製造方法係製作包含水相、油相及界面活性劑之水包油型乳液，並將前述水包油型乳液靜置0.5~240小時而在前述水包油型乳液中獲得中空氧化矽前驅物，該中空氧化矽前驅物係於內核之外周形成有含氧化矽之外殼層，再從前述中空氧化矽前驅物去除前述內核，進行熱處理。

(14)如前述(13)之中空氧化矽粒子之製造方法，其係以矽烷耦合劑對熱處理後之粒子進行表面處理。

(15)如前述(13)或(14)之中空氧化矽粒子之製造方法，其係於前述水包油型乳液中添加氧化矽原料。

(16)如前述(15)之中空氧化矽粒子之製造方法，其使用矽酸鈉作為氧化矽源。

(17)一種樹脂組成物，包含5~70質量%之如前述(1)至(12)中任一項之中空氧化矽粒子。

(18)一種漿料組成物，包含1~40質量%之如前述(1)至(12)中任一項之中空氧化矽粒子。

### **【0011】 發明效果**

本發明中空氧化矽粒子具有緻密之外殼層且比表面積小，故相對介電常數及介電正切皆可充分縮小。本發明中空氧化矽粒子因不易被甲基乙基酮或N-甲基吡咯啉酮等之溶劑滲透，故在樹脂組成物中仍可發揮優異之低相對介電常數及低介電正切。且，本發明中空氧化矽粒子具有適度之比表面積，而對樹脂之分散性優異。

### **【圖式簡單說明】**

【0012】圖1係顯示例1所得之中空氧化矽粒子之掃描型電子顯微鏡影像(SEM影像)。

### 【實施方式】

【0013】以下針對本發明進行說明，惟本發明不受以下說明中之例示所限。

此外，在本說明書中，「質量」與「重量」同義。

#### 【0014】(中空氧化矽粒子)

本發明中空氧化矽粒子具備含氧化矽之外殼層(固體膜)，且於外殼層之內部具有空間部。中空氧化矽粒子於外殼層之內部具有空間部一事，可藉由穿透型電子顯微鏡(TEM)觀察或掃描型電子顯微鏡(SEM)觀察來確認。SEM觀察之情況下，可藉由觀察有部分開口之破損粒子來確認中空一事。將可藉由TEM觀察或SEM觀察確認於內部具有空間部之球狀粒子定義為「一次粒子」。此外，中空氧化矽粒子中一次粒子彼此會因燒成或乾燥之步驟而部分結合，因此製造所得之中空氧化矽粒子大多為一次粒子凝集而成之二次粒子的集合體。

【0015】在本說明書中，外殼層「含氧化矽」意指包含50質量%以上之氧化矽( $\text{SiO}_2$ )。外殼層之組成可藉由ICP發射光譜分析法或火焰原子吸收光譜法等來測定。外殼層包含之氧化矽宜為80質量%以上，較宜為95質量%以上。上限理論上為100質量%。外殼層包含之氧化矽宜小於100質量%，較宜為99.99質量%以下。剩餘成分可舉鹼金屬氧化物及矽酸鹽、鹼土族金屬氧化物及矽酸鹽、碳等。

又，「於外殼層之內側具有空間部」意指在觀察1個一次粒子之截面時，外殼層圍著1個空間部之周圍的中空狀態。亦即1個中空粒子具有1個大空間部與包圍其之外殼層。

【0016】藉由本發明中空氧化矽粒子於外殼內具有空間部之結構，若將該

粒子作為填料加入溶劑中，便可於組成物中確保更多的空間。因此，在用於電子機器等之絕緣層時，可降低介電常數。

【0017】本發明中空氧化矽粒子若令使用氬氣且以乾式比重計進行之密度測定所求得的粒子密度(以下亦稱為Ar密度)為 $A(\text{g}/\text{cm}^3)$ 且BET比表面積為 $B(\text{m}^2/\text{g})$ ，該中空氧化矽粒子之Ar密度與BET比表面積的乘積( $A \times B$ )為 $1 \sim 120 \text{m}^2/\text{cm}^3$ 。利用 $A \times B$ 表示使中空氧化矽粒子分散於溶劑中時之每單位體積的比表面積，例如在中空氧化矽粒子添加至樹脂中時，係表示樹脂中之預定體積中，中空氧化矽粒子所佔之部分的比表面積。藉由粒子之Ar密度與BET比表面積滿足前述關係，將含有本發明中空氧化矽粒子之樹脂組成物用於絕緣層時，可降低絕緣層之介電常數並降低介電損耗，故可提供可充分對應高頻電路之基盤。 $A \times B$ 若為 $120 \text{m}^2/\text{cm}^3$ 以下，在溶劑中之氧化矽的比表面積便小，故組成物之黏度不會過度上升。組成物之黏度若過度上升，恐有介電正切變差之虞，但藉由 $A \times B$ 為 $120 \text{m}^2/\text{cm}^3$ 以下，可抑制介電正切變差。 $A \times B$ 宜為 $80 \text{m}^2/\text{cm}^3$ 以下，較宜為 $40 \text{m}^2/\text{cm}^3$ 以下，更宜為 $20 \text{m}^2/\text{cm}^3$ 以下。又，要製作 $A \times B$ 小於上述者實質上很困難。 $A \times B$ 宜為 $2 \text{m}^2/\text{cm}^3$ 以上，較宜為 $2.5 \text{m}^2/\text{cm}^3$ 以上，更宜為 $3 \text{m}^2/\text{cm}^3$ 以上。

【0018】本發明中空氧化矽粒子宜為使用氬氣且以乾式比重計進行之密度測定所求得的粒子密度(Ar密度)為 $0.35 \sim 2.00 \text{g}/\text{cm}^3$ 者。Ar密度若為 $0.35 \text{g}/\text{cm}^3$ 以上，例如與樹脂之比重差異便不會變得過大，故可提升在樹脂組成物中之分散性。Ar密度若為 $2.00 \text{g}/\text{cm}^3$ 以下，則容易發揮降低介電常數之效果。Ar密度之下限較宜為 $0.40 \text{g}/\text{cm}^3$ 以上，且上限較宜為 $1.50 \text{g}/\text{cm}^3$ 以下，更宜為 $1.00 \text{g}/\text{cm}^3$ 以下。具體而言，Ar密度較宜為 $0.35 \sim 1.50 \text{g}/\text{cm}^3$ ，更宜為 $0.40 \sim 1.00 \text{g}/\text{cm}^3$ 。

【0019】本發明中空氧化矽粒子宜為使用氦氣且以乾式比重計進行之密度測定所求得的粒子密度(以下亦稱為He密度)為 $2.00 \sim 2.35 \text{g}/\text{cm}^3$ 者。因氦氣會穿透細微之空隙，故可獲得於內部具有空間之氧化矽粒子之與氧化矽部分之真密度

對應的密度。He密度若為 $2.00\text{g/cm}^3$ 以上，因中空氧化矽粒子中所含之矽烷醇殘存量會減少，故容易降低介電正切。要獲得如He密度大於 $2.35\text{g/cm}^3$ 之氧化矽質需要在相當高之溫度下燒成，且粒子會變得容易破損。He密度若為 $2.35\text{g/cm}^3$ 以下，便可維持中空氧化矽粒子中所含之空間且不會使Ar密度變差。He密度之下限較宜為 $2.05\text{g/cm}^3$ 以上，更宜為 $2.10\text{g/cm}^3$ 以上，且上限較宜為 $2.33\text{g/cm}^3$ 以下，更宜為 $2.30\text{g/cm}^3$ 以下。具體而言，He密度較宜為 $2.05\sim 2.35\text{g/cm}^3$ ，更宜為 $2.10\sim 2.33\text{g/cm}^3$ 。

**【0020】** 中空氧化矽粒子之視密度亦可使用比重瓶測定。將試料(中空氧化矽粒子)與有機溶劑放入比重瓶，在 $25^\circ\text{C}$ 下靜置48小時後進行測定。依中空氧化矽粒子之外殼的緻密度，有機溶劑之滲透有時也需要時間，因此宜靜置上述時間。以該方法測定之結果係與使用氬氣且以乾式比重計進行密度測定之結果相對應。

**【0021】** 本發明中空氧化矽粒子藉由調整一次粒徑與殼之厚度，可調整粒子之視密度。藉由變更粒子之密度，可調整沉降於溶劑中、持續分散於溶劑中、或浮於溶劑上。欲使其分散於溶劑中時，期望溶劑之密度與粒子之視密度相近。例如，欲使其分散於密度為 $1.0\text{g/cm}^3$ 之水中時，宜將粒子之視密度調整為 $0.8\text{g/cm}^3$ 以上且 $1.2\text{g/cm}^3$ 以下。

**【0022】** 中空氧化矽粒子之試料中，係將外殼層未破損且於內部保有空間部之完整的中空粒子的比率稱為中空粒子率。本發明中空氧化矽粒子因外殼層緻密，故為各種溶劑或動態分子徑較氬氣及氬分子更大的氣體不易滲透者，惟若存在外殼層破損之粒子(破損粒子)，該氣體便會侵入其內部。因此，視密度會因中空粒子率而變化。中空粒子率愈高，中空氧化矽試料之視密度便愈小，而中空粒子率愈低，中空氧化矽試料之視密度便愈高。利用此情況，假定產率100%時，可從由原料之饋入量求得之理論之密度與以乾式比重計測定之視密度

來求出中空粒子率。

又，使用製造中空氧化矽粒子時在去除油內核前之過濾後的餅塊，由熱處理時之重量變化亦可求出中空粒子率。若將過濾後之餅塊散開並乾燥一晚，破損粒子內之油成分會揮發，而完整之中空粒子內的油成分則會被保持。饋入之油成分全部揮發時(中空粒子率0%)與饋入之油成分全部被保持時(中空粒子率100%)之熱處理時的重量變化量可由原料之饋入量來計算，因此可由將過濾後經乾燥一晚之試料進行熱處理至800°C時之重量變化來求出中空粒子率。

【0023】 又，本發明中空氧化矽粒子之BET比表面積宜為1~100m<sup>2</sup>/g。將BET比表面積製成小於1m<sup>2</sup>/g實質上很困難。又，BET比表面積若為100m<sup>2</sup>/g以下，便可抑制製成樹脂組成物時之黏度上升，從而在樹脂組成物中之分散性不會變差。BET比表面積宜為1~100m<sup>2</sup>/g，較宜為1~50m<sup>2</sup>/g，更宜為1~20m<sup>2</sup>/g，最宜為1~15m<sup>2</sup>/g。

【0024】 在此，BET比表面積之測定可使用比表面積測定裝置(例如，股份公司島津製作所製「TriStarII3020」)，在前處理使中空氧化矽粒子在230°C下乾燥至成為50mTorr後，以使用氮氣之多點法來測定。

【0025】 中空氧化矽粒子之真球度宜為0.75~1.0。真球度若變低，中空氧化矽粒子便容易破損，Ar密度會降低，比表面積會變大，從而有介電正切上升之情形。

真球度係針對藉由掃描型電子顯微鏡(SEM)拍攝照片所得之照片投影圖中之任意100個粒子，測定各粒子之最大徑(DL)及與其正交之最小徑(DS)，算出最小徑(DS)相對於最大徑(DL)之比(DS/DL)，並以所得平均值來表示。

由分散性等的觀點來看，真球度較宜為0.80以上，更宜為0.82以上，又更宜為0.83以上，尤宜為0.85以上，更尤宜為0.87以上，最宜為0.90以上。

【0026】 中空氧化矽粒子之一次粒子的大小可藉由利用SEM觀察來直接觀

察其粒徑(直徑)而求出。具體而言，藉由SEM影像測定100個粒子之一次粒子的大小，並將其等統計所得之一次粒子的大小(粒徑)的分布推定為整體之一次粒子的大小的分布。藉由SEM觀察，可直接測定難以去凝集之粒子的一次粒徑。

該一次粒子的大小會反映在凝集粒子的粒子表面狀態上，因此會成為決定比表面積及吸油量之參數。

**【0027】** 一次粒子的大小的平均值(平均一次粒徑)宜為50nm~10 $\mu$ m之範圍。平均一次粒徑若小於50nm，比表面積、吸油量及細孔容積會上升，而粒子表面之SiOH量與吸附水會增加，從而介電正切容易上升。又，平均一次粒徑若為10 $\mu$ m以下，便容易作為填料處置。

由製造再現性的觀點來看，平均一次粒徑之下限較宜為70nm以上，最宜為100nm以上，且上限較宜為5 $\mu$ m以下，尤宜為3 $\mu$ m以下。

**【0028】** 本發明中空氧化矽粒子宜為：具有上述平均一次粒徑，且其一次粒子中，粒子整體之35%以上為平均一次粒徑 $\pm$ 40%以內的粒徑。35%以上之粒子的粒徑若為平均一次粒徑 $\pm$ 40%以內，中空氧化矽粒子的大小便會變得均一，因此不易生成中空氧化矽粒子之外殼的缺陷。較宜為粒子整體之40%以上為平均一次粒徑 $\pm$ 40%以內，更宜為粒子整體之50%以上為平均一次粒徑 $\pm$ 40%以內，尤宜為粒子整體之60%以上為平均一次粒徑 $\pm$ 40%以內，最宜為粒子整體之70%以上為平均一次粒徑 $\pm$ 40%以內。

**【0029】** 中空氧化矽粒子之二次粒子的中值粒徑(D50)宜為0.1~10 $\mu$ m。

中值粒徑若為0.1 $\mu$ m以上，便可抑制製成樹脂組成物時之黏度上升或分散性變差。中值粒徑(D50)較宜為0.2 $\mu$ m以上，更宜為0.25 $\mu$ m以上，尤宜為0.3 $\mu$ m以上。又，中值粒徑若過大，在將樹脂組成物成型為膜時會成為產生顆粒之原因，故宜為10 $\mu$ m，較宜為8 $\mu$ m以下，更宜為7 $\mu$ m以下，尤宜為5 $\mu$ m以下，最宜為3 $\mu$ m以下。

**【0030】** 二次粒子之粒徑(一次粒子凝集時之凝集徑)宜藉由雷射散射來測

定。其係因利用SEM測定凝集徑，粒子間之邊界會不明顯，而反映不出在濕潤狀態下之分散。又，以藉由庫爾特計數器進行之測定來說，因在中空粒子與實心粒子之電場變化不同，而難以對實心粒子導出與其對應之數值。

【0031】 中空氧化矽粒子之二次粒子的粗大粒徑(D90)宜為1~30 $\mu\text{m}$ 。製作粗大粒徑小之粒子時，必須降低反應液中之氧化矽源的濃度，而生產性會變差，因此由生產效率的觀點來看，粗大粒徑宜為1 $\mu\text{m}$ 以上。又，粗大粒徑若過大，在將樹脂組成物成型為膜時會成為產生顆粒之原因，故宜為30 $\mu\text{m}$ 以下。粗大粒徑之下限較宜為3 $\mu\text{m}$ 以上，最宜為5 $\mu\text{m}$ 以上，且上限宜為30 $\mu\text{m}$ 以下，較宜為25 $\mu\text{m}$ 以下，更宜為20 $\mu\text{m}$ 以下，最宜為15 $\mu\text{m}$ 以下。

【0032】 此外，粗大粒徑亦如上述，可藉由利用雷射散射測定二次粒子之粒徑來求出。

【0033】 中空氧化矽粒子之外殼厚度相對於一次粒子之直徑 $l$ ，宜為0.01~0.3。外殼厚度相對於一次粒子之直徑 $l$ 若小於0.01，則有中空氧化矽粒子之強度降低之情形。該比若大於0.3，則內部之空間部會變小，而變得不會展現由中空形狀所帶來之特性。

外殼厚度相對於一次粒子之直徑 $l$ ，較宜為0.02以上，更宜為0.03以上，且較宜為0.2以下，更宜為0.1以下。

【0034】 在此，外殼厚度可藉由利用穿透型電子顯微鏡(TEM)測定各粒子之外殼厚度來求出。

【0035】 中空氧化矽粒子於內部具有空間部，故可於粒子內部內包物質。本發明中空氧化矽粒子因外殼層緻密，故為不易被各種溶劑滲透者，惟若存在破損粒子，溶劑便會滲入內部。因此，吸油量會因破損粒子之比率而變化。

【0036】 中空氧化矽粒子之吸油量宜為15~1300mL/100g。吸油量若為15mL/100g以上，在用於樹脂組成物時便可確保與樹脂之密著性；若為

1300mL/100g以下，在用於樹脂組成物時則可保證樹脂之強度，而可降低組成物之黏度。

吸油量若多，於樹脂組成物中含有時該組成物之黏性便會變高，由此來看中空氧化矽粒子之吸油量較宜為1000mL/100g以下，更宜為700mL/100g以下，尤宜為500mL/100g以下，最宜為200mL/100g以下。又，吸油量若過低，則有粉體與樹脂之密著性會變差之情形，故較宜為20mL/100g以上。

【0037】吸油量之測定可依循JIS K5101-13-2：2004來測定，宜使用熟亞麻仁油。

【0038】此外，由如上述之破損粒子之比率與吸油量的關係來看，可藉由調整破損粒子之比率來調整吸油量。並且，因一次粒子間之空間亦為可保持油的空間，故吾等認為一次粒子凝集而成之二次粒子的中值粒徑若大，吸油量便會增多，而二次粒子的中值粒徑若小，則吸油量會減少。

【0039】中空氧化矽粒子宜含有金屬M，該金屬M係選自於由Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr及Ba所構成群組中之1種以上。藉由中空氧化矽粒子含有金屬M，於燒成時會作為熔劑發揮作用，使比表面積降低而可降低介電正切。

【0040】金屬M係在製造中空氧化矽粒子中，於反應步驟至洗淨步驟之間含有。例如，在反應步驟中，藉由在形成氧化矽之外殼時的反應溶液中添加前述金屬M之金屬鹽、或在要燒固中空氧化矽前驅物之前以含前述金屬M之金屬離子的溶液洗淨，可於中空氧化矽粒子中含有金屬M。

【0041】本發明中，中空氧化矽粒子中所含之金屬M的濃度宜為50質量ppm以上且1質量%以下。金屬M之濃度總和若為50質量ppm以上，藉由燒成時之熔劑效果會促進鍵結矽烷醇基之縮合，使殘存之矽烷醇基減少，因此可降低介電正切。金屬M之濃度若過高，則會與氧化矽進行反應使成為矽酸鹽之成分

變多，從而有中空氧化矽粒子之吸濕性變差之情形，故宜以1質量%以下含有。金屬M之濃度較宜為100質量ppm以上，更宜為150ppm以上，且宜為1質量%以下，較宜為5000質量ppm以下，最宜為1000質量ppm以下。

【0042】金屬M之測定方法係將過氯酸與氫氟酸加至中空氧化矽粒子使其灼燒去除主成分之矽後，以ICP發射光譜分析來測定。

又，相較於使用矽烷氧化物作為氧化矽原料之情況，使用鹼金屬矽酸鹽作為氧化矽原料時，於所得中空氧化矽粒子之外殼層中源自原料的碳(C)成分會減少。

【0043】本發明中空氧化矽粒子宜為藉由下述測定方法測定包含該中空氧化矽粒子之捏合物時的黏度為10000mPa·s以下者。

(測定方法)

令使用氫氣且以乾式比重計進行之密度測定所求得的粒子密度為A(g/cm<sup>3</sup>)，將熟亞麻仁油6質量份與中空氧化矽粒子(6×A/2.2)質量份混合並以2000rpm捏合3分鐘而獲得捏合物，使用旋轉式流變儀並以剪切速度1s<sup>-1</sup>測定所得捏合物30秒，求出在30秒時間點之黏度。

【0044】捏合物藉由上述測定方法求得之在剪切速度1s<sup>-1</sup>下之黏度若為10000mPa·s以下，便能減少在包含中空氧化矽粒子之樹脂組成物之成形・成膜時添加之溶劑量，而可加快乾燥速度，從而可提升生產性。又，氧化矽粉末之與粒徑相應之密度與比表面積的乘積若變大，則在添加至樹脂組成物時黏度容易上升，惟本發明中空氧化矽粒子因密度與比表面積的乘積小，故可抑制樹脂組成物之黏度上升。捏合物之黏度較宜為8000mPa·s以下，更宜為5000mPa·s以下，最宜為4000mPa·s以下。

前述捏合物在剪切速度1s<sup>-1</sup>下之黏度愈低，樹脂組成物之塗敷性便愈提升，而生產性便愈提升，故無特別限定下限值。

【0045】氧化矽粒子在藉由<sup>29</sup>Si-NMR進行之光譜的歸屬中，根據SiO<sub>4</sub>四面

體之連結程度分類為以Q1~Q4表示之4種基本結構。Q1~Q4分別如下。

Q1係於Si之周圍隔著氧具有1個Si之結構單元，SiO<sub>4</sub>四面體係與另外1個SiO<sub>4</sub>四面體連結，且在固體<sup>29</sup>Si-DD/MAS-NMR光譜中於-80ppm附近具有波峰。

Q2係於Si之周圍隔著氧具有2個Si之結構單元，SiO<sub>4</sub>四面體係與另外2個SiO<sub>4</sub>四面體連結，且在固體<sup>29</sup>Si-DD/MAS-NMR光譜中於-91ppm附近具有波峰。

Q3係於Si之周圍隔著氧具有3個Si之結構單元，SiO<sub>4</sub>四面體係與另外3個SiO<sub>4</sub>四面體連結，且在固體<sup>29</sup>Si-DD/MAS-NMR光譜中於-101ppm附近具有波峰。

Q4係於Si之周圍隔著氧具有4個Si之結構單元，SiO<sub>4</sub>四面體係與另外4個SiO<sub>4</sub>四面體連結，且在固體<sup>29</sup>Si-DD/MAS-NMR光譜中於-110ppm附近具有波峰。

**【0046】** 本發明中空氧化矽粒子宜為：具有1個源自矽烷醇基之OH基的Q3結構相對於不具有源自矽烷醇基之OH基的Q4結構的莫耳比率(Q3/Q4)為2~40%者，該莫耳比率係以固體<sup>29</sup>Si-DD/MAS-NMR測得。Q3/Q4若為40%以下，便可抑制矽烷醇量而改善介電正切。要獲得Q3/Q4小於2%者必須在高溫下進行燒成，此時中空氧化矽之中空部會收縮，故實質上難以獲得。又，Q3/Q4較宜為30%以下，更宜為20%以下。

**【0047】** 中空氧化矽粒子之Q3/Q4係依下述方式進行測定。

將中空氧化矽粒子粉末作為測定試樣。使用400MHz之核磁共振裝置並裝設直徑7.5mm之CP/MAS用探針，將觀測核設為<sup>29</sup>Si，藉由DD/MAS法進行測定。測定條件係將<sup>29</sup>Si共振頻率設為79.43MHz，將<sup>29</sup>Si90°脈寬設為5μ秒，將<sup>1</sup>H共振頻率設為399.84MHz，將<sup>1</sup>H去耦頻率設為50kHz，將MAS旋轉數設為4kHz，將光譜寬度設為30.49kHz，將測定溫度設為23°C。資料分析係對傅立葉變換後之光譜的各波峰，將藉由混合勞倫茲波形與高斯波形所作成之波峰形狀之中心位置、高度、半高寬作為可變參數，藉由非線性最小平方法進行最佳化計算。以Q1、Q2、Q3及Q4之4個結構單元為對象，從所得之Q1之含有率、Q2之含有率、Q3之含有率

及Q4之含有率算出Q3與Q4之莫耳比率。

**【0048】** 本實施形態中，氧化矽粒子之矽烷醇基的含有率係藉由DD/MAS法(Dipolar Decoupling/Magic Angle Spinning；偶極去耦合/魔角旋轉)進行測定，而非CP/MAS法(Cross Polarization/Magic Angle Spinning；交叉極化/魔角旋轉)。

若為CP/MAS法，<sup>1</sup>H會將存在在附近的Si敏化而被檢測出，故所得之波峰不會準確地反映出Q1之含有率、Q2之含有率、Q3之含有率及Q4之含有率。

另一方面，DD/MAS法不會有如CP/MAS法之敏化效果，故所得之波峰會準確地反映出Q1之含有率、Q2之含有率、Q3之含有率及Q4之含有率，而適於定量分析。

**【0049】** 中空氧化矽粒子之細孔容積宜為0.2cm<sup>3</sup>/g以下。

細孔容積若大於0.2cm<sup>3</sup>/g，便容易吸附水分，而有樹脂組成物之介電損耗變差之情形。細孔容積較宜為0.15cm<sup>3</sup>/g以下，更宜為0.1cm<sup>3</sup>/g以下，尤宜為0.05cm<sup>3</sup>/g以下。

**【0050】** 細孔容積係藉由根據使用比表面積・細孔分布測定裝置(例如，MicrotracBEL公司製「BELSORP-miniII」，Micromeritics公司製「TriStarII」等)之氮吸附法的BJH法求出。

**【0051】** 中空氧化矽粒子之表面宜經以矽烷耦合劑進行處理。

藉由中空氧化矽粒子之表面經以矽烷耦合劑進行處理，表面矽烷醇基之殘存量會減少，表面會被疏水化，從而可抑制水分吸附而提升介電耗損，且同時在製成樹脂組成物時，能提升與樹脂之親和性，並提升分散性或樹脂製膜後之強度。

**【0052】** 矽烷耦合劑之種類可舉胺基矽烷系耦合劑、環氧基矽烷系耦合劑、巰基矽烷系耦合劑、矽烷系耦合劑、有機矽氮烷化合物等。矽烷耦合劑可單獨使用1種，亦可組合2種以上來使用。

【0053】 矽烷耦合劑之附著量相對於中空氧化矽粒子之粒子100質量份，宜為1質量份以上，較宜為1.5質量份以上，更宜為2質量份以上，且宜為10質量份以下，較宜為8質量份以下，更宜為5質量份以下。亦即，矽烷耦合劑之附著量相對於中空氧化矽粒子之粒子100質量份，宜為1~10質量份之範圍。

【0054】 中空氧化矽粒子之表面經以矽烷耦合劑進行處理一事，可藉由利用IR檢測出來自矽烷耦合劑之取代基的波峰來確認。又，矽烷耦合劑之附著量可藉由碳量來測定。

【0055】 本發明中空氧化矽粒子在1GHz下之相對介電常數宜為1.3~5.0。尤其在測定粉體之介電常數時，因在10GHz以上試樣空間會變小而測定精度會變差，故在本發明中係採用在1GHz下之測定值。在1GHz下之相對介電常數若為前述範圍，便可達成對電子機器要求之低相對介電常數。此外，實質上要合成在1GHz下之相對介電常數小於1.3之中空氧化矽粒子很困難。

在1GHz下之相對介電常數的下限宜為1.3以上，較宜為1.4以上。且上限較宜為4.5以下，更宜為4.0以下，尤宜為3.5以下，更尤宜為3.0以下，最宜為2.5以下。

【0056】 又，本發明中空氧化矽粒子在1GHz下之介電正切宜為0.0001~0.05。在1GHz下之介電正切若為0.05以下，便可達成對電子機器要求之低相對介電常數。又，實質上要合成在1GHz下之介電正切小於0.0001之中空氧化矽粒子很困難。

在1GHz下之介電正切的下限較宜為0.0002以上，更宜為0.0003以上。且上限較宜為0.01以下，更宜為0.005以下，又更宜為0.003以下，尤宜為0.002以下，更尤宜為0.0015以下，最宜為0.0010以下。

【0057】 相對介電常數及介電正切可使用專用裝置(例如，KEYCOM股份公司製「Vector Network Analyzers E5063A」)，藉由微擾方式共振器法來測定。

【0058】 (樹脂組成物及漿料組成物)

本發明中空氧化矽粒子可與樹脂混合製成樹脂組成物來利用。

本實施形態之樹脂組成物包含本發明中空氧化矽粒子與樹脂。樹脂組成物中之中空氧化矽粒子的含有率宜為5~70質量%，較宜為10~50質量%。

【0059】樹脂可使用選自於以下1種或2種以上：聚對苯二甲酸丁二酯、聚對苯二甲酸乙二酯、不飽和聚酯、芳香族聚酯等之聚酯；聚四氟乙烯(PTFE)、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物(PFA)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)、四氟乙烯-乙烯共聚物(ETFE)等之氟樹脂；環氧樹脂；聚矽氧樹脂；酚樹脂；三聚氰胺樹脂；脲樹脂；聚醯亞胺；聚醯胺醯亞胺；聚醚醯亞胺；聚醯胺；聚苯醚；聚伸苯硫醚；聚砜；液晶聚合物；聚醚砜；聚碳酸酯；馬來醯亞胺改質樹脂；ABS(丙烯腈·丁二烯·苯乙烯)樹脂；AAS(丙烯腈-丙烯酸橡膠·苯乙烯)樹脂；AES(丙烯腈·乙烯·丙烯·二烯橡膠-苯乙烯)樹脂等。因樹脂組成物之介電正切亦會受樹脂之特性影響，故考慮該等來選擇使用之樹脂即可。

【0060】又，本發明中空氧化矽粒子可作為漿料組成物之填充材使用。漿料組成物係指已使本發明中空氧化矽粒子分散於水系或油系介質中之泥狀組成物。

漿料組成物中宜包含1~40質量%之中空氧化矽粒子，較宜包含5~40質量%之中空氧化矽粒子。

【0061】油系介質可列舉：丙酮、甲醇、乙醇、丁醇、2-丙醇、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、1-甲氧-2-丙醇、2-乙醯氧基-1-甲氧基丙烷、甲苯、二甲苯、甲基乙基酮、N,N-二甲基甲醯胺、甲基異丁基酮、N-甲基吡咯啉酮、正己烷、環己烷、環己酮及混合物之石油腦等。該等可單獨使用，亦可以2種以上之混合物之形態作使用。

【0062】樹脂組成物及漿料組成物中亦可包含有上述樹脂或介質以外之任意成分。任意成分可舉例如分散助劑、界面活性劑、氧化矽以外之填料等。

【0063】此外，使用包含本發明中空氧化矽粒子之樹脂組成物來製作樹脂膜時，其相對介電常數在頻率10GHz下宜為2.0~3.5，下限較宜為2.2以上，更宜為2.3以上，且上限較宜為3.2以下，更宜為3.0以下。樹脂膜在頻率10GHz下之相對介電常數若為前述範圍，因電特性優異故可期待利用於電子機器或通訊機器等。

【0064】又，樹脂膜之介電正切在頻率10GHz下宜為0.01以下，較宜為0.008以下，更宜為0.0065以下。樹脂膜在頻率10GHz下之介電正切若為前述範圍，因電特性優異故可期待利用於電子機器或通訊機器等。介電正切愈小愈可抑制電路之傳輸損耗，故無特別限定下限值。

【0065】樹脂膜之相對介電常數及介電正切可使用分離後介電質共振器(SPDR；Split-Post Dielectric Resonator)(例如，Agilent Technologies公司製)來測定。

【0066】又，上述樹脂膜之平均線膨脹係數宜為10~50ppm/°C。平均線膨脹係數若為前述範圍，因其為與廣泛作為基材使用之銅箔的熱膨脹係數相近之範圍，故電特性優異。平均線膨脹係數較宜為12ppm/°C以上，更宜為15ppm/°C以上，且較宜為40ppm/°C以下，更宜為30ppm/°C以下。

【0067】平均線膨脹係數係藉由下述方式來求出：使用熱機械分析裝置(例如，島津製作所公司製「TMA-60」)，將上述樹脂膜在荷重5N、升溫速度2°C/分鐘下加熱，測定試樣從30°C至150°C之尺寸變化，並算出平均。

【0068】又，將上述樹脂膜與金屬積層時之剝離強度宜為30N/mm以上。藉由剝離強度在上述範圍內，可在積層後之下游製程以後抑制金屬與樹脂組成物之剝離。剝離強度宜為30N/mm以上，較宜為40N/mm以上，最宜為50N/mm以上。

【0069】剝離強度可在將樹脂組成物與金屬積層後，使用90°剝離試驗機

等進行測定。

**【0070】** (中空氧化矽粒子之製造方法)

本發明中空氧化矽粒子之製造方法可舉例如下述方法：使用包含水相、油相及界面活性劑之水包油型乳液而在乳液中獲得中空氧化矽前驅物，再從該前驅物獲得中空氧化矽粒子。該水包油型乳液係於水中分散有油相之乳液，若於該乳液中添加氧化矽原料，氧化矽原料便會附著於油滴，而可形成油內核-氧化矽外殼粒子。

**【0071】** 本發明中空氧化矽粒子之製造方法包含：製作包含水相、油相及界面活性劑之水包油型乳液，並將該水包油型乳液靜置0.5~240小時而在水包油型乳液中獲得中空氧化矽前驅物，該中空氧化矽前驅物係於內核之外周形成有含氧化矽之外殼層，再從中空氧化矽前驅物去除內核，進行熱處理。在獲得前述中空氧化矽前驅物時，宜為：於水包油型乳液中添加第1氧化矽原料而形成第1段外殼，並於形成有第1段外殼之乳液中添加第2氧化矽原料而形成第2段外殼，藉此於內核之外周形成外殼層。

以下，亦僅將水包油型乳液表記為乳液。又，有時亦會將以下分散液表記為乳液：添加第1氧化矽原料後而生成且分散有添加第2氧化矽原料前之油內核-氧化矽外殼粒子的分散液；及，分散有添加第2氧化矽原料後之油內核-氧化矽外殼粒子的分散液。後者之分散有添加第2氧化矽原料後之油內核-氧化矽外殼粒子的分散液亦可為與中空氧化矽前驅物分散液同等者。

**【0072】** <第1段外殼之形成>

首先，於包含水相、油相及界面活性劑之水包油型乳液中添加第1氧化矽原料，形成第1段外殼。

**【0073】** 乳液之水相主要包含水作為溶劑。於水相中亦可進一步添加水溶性有機液體、水溶性樹脂等添加劑。水相中之水的比率宜為50~100質量%，較

宜為90~100質量%。

【0074】 乳液之油相宜包含與水相成分不相溶之非水溶性有機液體。該有機液體會在乳液中成為液滴而形成中空氧化矽前驅物之油-內核部分。

【0075】 有機液體可列舉例如：正己烷、異己烷、正庚烷、異庚烷、正辛烷、異辛烷、正壬烷、異壬烷、正戊烷、異戊烷、正癸烷、異癸烷、正十二烷、異十二烷、十五烷等之脂肪族烴類、或者其等混合物之石蠟系基油；環戊烷、環己烷、環己烯等之脂環式烴類、或者其等混合物之環烷系基油；苯、甲苯、二甲苯、乙苯、丙苯、異丙苯、對稱三甲苯、四氫萘、苯乙烯等之芳香族烴類；丙醚、異丙醚等之醚類；乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸異丙酯、乙酸正丁酯、乙酸異丁酯、乙酸正戊酯、乙酸異戊酯、乳酸丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丁酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯等之酯類；棕櫚油、大豆油、菜籽油等之植物油；氫氟碳、全氟碳化物、全氟聚醚等之氟系溶劑等。又，亦可使用在外殼形成反應溫度下呈疏水性液體的聚氧伸烷基二醇。可舉例如：聚丙二醇(分子量1000以上)、氧伸乙基單元之比率小於20質量%，且濁點(1質量%水溶液)為40°C以下、宜為20°C以下的聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物等。其中宜使用聚氧丙烯-聚氧乙烯-聚氧丙烯型嵌段共聚物。

該等可單獨使用，或可在以單相形成油相之範圍內組合2種以上來使用。

【0076】 有機液體宜為碳數8~16之烴，尤宜為碳數9~12之烴。有機液體係綜合考慮以下特性而選定：操作性、對火之安全性、中空氧化矽前驅物與有機液體之分離性、中空氧化矽粒子之形狀特性、有機液體對水之溶解性等。碳數為8~16之烴若其化學穩定性良好，則可為直鏈狀、支鏈狀或環狀烴，亦可混合碳數不同之烴來使用。烴宜為飽和烴，較宜為直鏈狀飽和烴。

【0077】 以有機液體之閃點來說，宜為20°C以上者，較宜為40°C以上者。使用閃點低於20°C之有機液體時，因閃點過低，故必須有防火上、作業環境上

之對策。

【0078】 乳液為了提高乳化穩定性而包含界面活性劑。界面活性劑宜為水溶性或水分散性，宜添加至水相來使用。宜為非離子性界面活性劑。

非離子性界面活性劑可列舉例如下述界面活性劑。

聚氧乙烯-聚氧丙烯共聚物系界面活性劑；

聚氧乙烯山梨醇酐脂肪酸酯系界面活性劑：聚氧乙烯山梨醇酐單月桂酸酯、聚氧乙烯山梨醇酐單棕櫚酸酯、聚氧乙烯山梨醇酐單硬脂酸酯、聚氧乙烯山梨醇酐三硬脂酸酯、聚氧乙烯山梨醇酐單油酸酯；

聚氧乙烯高級醇醚系界面活性劑：聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯鯨蠟基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯辛基苯酚醚、聚氧乙烯壬基苯酚醚；

聚氧乙烯脂肪族酯系界面活性劑：聚氧乙烯乙二醇單月桂酸酯、聚氧乙烯乙二醇單硬脂酸酯、聚氧乙烯乙二醇單油酸酯；

甘油脂肪酸酯系界面活性劑：單甘油硬脂酸酯、單甘油油酸酯。

並且，亦可使用聚氧乙烯山梨醇脂肪酸酯系界面活性劑、蔗糖脂肪酸酯系界面活性劑、聚甘油脂肪酸酯系界面活性劑、聚氧乙烯硬化蓖麻油系界面活性劑等。

該等可單獨使用，或可組合2種以上來使用。

【0079】 上述非離子性界面活性劑之中，又宜使用山梨醇酐脂肪酸酯及聚氧乙烯-聚氧丙烯共聚物系界面活性劑。聚氧乙烯-聚氧丙烯共聚物係聚氧乙烯嵌段(EO)與聚氧丙烯嵌段(PO)鍵結而成之嵌段共聚物。嵌段共聚物可舉EO-PO-EO嵌段共聚物、EO-PO嵌段共聚物等，宜為EO-PO-EO嵌段共聚物。EO-PO-EO嵌段共聚物之氧伸乙基單元的比率宜為20質量%以上，較宜為30質量%以上。

聚氧乙烯-聚氧丙烯共聚物之重量平均分子量宜為3,000~27,000，較宜為6,000~19,000。

相對於聚氧乙烯-聚氧丙烯共聚物整體，聚氧乙烯嵌段之合計量宜為40~90質量%，聚氧丙烯嵌段之合計量宜為10~60質量%。

**【0080】** 界面活性劑之使用量會依界面活性劑之種類、表示界面活性劑之親水性或疏水性程度之指標的HLB(Hydrophile-lipophile balance)、所欲之氧化矽粒子的粒徑等條件而異，惟水相中之含量宜為500~20,000質量ppm，較宜為1,000~10,000質量ppm。在500質量ppm以上可使乳液更穩定化。又，在20,000質量ppm以下可減少殘留於中空氧化矽粒子之界面活性劑的量。

**【0081】** 水相與油相可以質量比計200：1~5：1摻混，宜為100：1~9：1。

**【0082】** 水包油型乳液之製作方法不受以下所限。可藉由事先分別調製水相及油相，並將油相添加至水相後使其充分混合或攪拌來製作。並且可應用以物理方式賦予強力剪切力之超音波乳化、攪拌式乳化、高壓乳化等方法。還有以下方法：使通過具有細微孔之膜而變細微之油相分散於水相中之膜乳化法；在使界面活性劑溶解於油相後加入水相進行乳化之轉相乳化法；及，利用界面活性劑以濁點附近之溫度為界從水溶性變成油溶性之轉相溫度乳化法等。該等乳化方法可根據所欲之粒徑、粒度分布等之特定來適當選擇。

**【0083】** 為了將所得之中空氧化矽粒子小粒徑化、縮小粒度分布，宜將油相充分分散於水相中乳化。例如，混合液可在10bar以上、宜在20bar以上之壓力下使用高壓均質機進行乳化。

**【0084】** 在本發明中，設置將所得之水包油型乳液進行熟化的步驟。藉由進行熟化之步驟，微小之乳液會優先成長，從而所得之中空氧化矽的1次粒徑會變均一，而一次粒徑之分布會變窄。藉此，可縮小Ar密度與BET比表面積之乘積(A×B)。熟化之時間為0.5~240小時。熟化之時間若為0.5小時以上，一次粒

子之粒徑的均一性便會提高，而若在240小時以內，則生產性佳。熟化之時間宜為0.5~96小時，最宜為0.5~48小時。

又，熟化之溫度宜為5~80°C，較宜為20~70°C，最宜為20~55°C。

**【0085】** 在第1段外殼之形成步驟中，係於水包油型乳液中添加第1氧化矽原料。

第1氧化矽原料可舉例如：溶解有水溶性氧化矽之水溶液；分散有固體氧化矽之水性分散液；該等之混合物；以及，選自於由鹼金屬矽酸鹽、活性矽酸及矽烷氧化物所構成群組中之1種以上或其等的水溶液或水分散液。該等中，以取得容易性高方面來看，宜為選自於由鹼金屬矽酸鹽、活性矽酸及矽烷氧化物所構成群組中之1種以上或其等的水溶液或水分散液。

**【0086】** 固體氧化矽可舉例如將有機矽化合物水解而得之氧化矽溶膠、市售之氧化矽溶膠。

鹼金屬矽酸鹽之鹼金屬可舉鋰、鈉、鉀、銣等，其中因取得容易度、經濟面理由而宜為鈉。亦即，鹼金屬矽酸鹽宜為矽酸鈉。矽酸鈉具有以 $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 表示之組成。鈉與矽酸之比率以 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 之莫耳比 $n$ 計，宜為1.0~4.0，更宜為2.0~3.5。

**【0087】** 活性矽酸係將鹼金屬矽酸鹽藉由陽離子交換處理來將鹼金屬置換成氫而得者，該活性矽酸水溶液顯示弱酸性。陽離子交換可使用氫型陽離子交換樹脂。

鹼金屬矽酸鹽及活性矽酸宜使其溶解或分散於水後，再添加至乳液中。鹼金屬矽酸鹽及活性矽酸水溶液之濃度以 $\text{SiO}_2$ 濃度計，宜為3~30質量%，更宜為5~25質量%。

**【0088】** 烷氧化矽可適宜使用例如四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四丙氧基矽烷等四烷基矽烷類。

又，亦可藉由將氧化矽原料一同與其他金屬氧化物等混合來獲得複合粒子。其他金屬氧化物可舉二氧化鈦、氧化鋅、氧化鈾、氧化銅、氧化鐵、氧化錫等。

【0089】第1氧化矽原料可單獨使用上述氧化矽原料，或可混合2種以上使用。其中，第1氧化矽原料宜使用鹼金屬矽酸鹽水溶液，尤宜使用矽酸鈉水溶液。

【0090】於水包油型乳液添加第1氧化矽原料宜在酸性條件下進行。藉由在酸性環境下添加氧化矽原料，會產生氧化矽微粒子而構成網絡，藉此可形成第1段被膜。為了維持乳液之穩定性，反應溫度宜為80°C以下，較宜為70°C以下，更宜為60°C以下，尤宜為50°C以下，最宜為40°C以下。又，由為了使被膜之厚度均一而控制氧化矽微粒子之網絡形成速度的觀點來看，反應溫度宜為4°C以上，較宜為10°C以上，更宜為15°C以上，尤宜為20°C以上，最宜為25°C以上。亦即，反應溫度宜為4~80°C之範圍。

【0091】由使被膜之厚度更均一而使所得之中空氧化矽的氧化矽外殼層更緻密的觀點來看，水包油型乳液之pH較宜設為小於3，更宜為2.5以下，且較宜為1以上。亦即，水包油型乳液之pH宜為1以上且小於3之範圍。

【0092】欲使水包油型乳液之pH為酸性，可舉添加酸。

酸可列舉例如鹽酸、硝酸、硫酸、醋酸、過氯酸、氫溴酸、三氯乙酸、二氯乙酸、甲磺酸、苯磺酸等。

【0093】在添加第1氧化矽原料時，相對於乳液中所含之油相100質量份，第1氧化矽原料之添加量宜使第1氧化矽原料中之SiO<sub>2</sub>成為1~50質量份，較宜成為3~30質量份。

【0094】在添加第1氧化矽原料時，宜在添加第1氧化矽原料後將乳液之pH維持在酸性之狀態下保持1分鐘以上，較宜為5分鐘以上，更宜為10分鐘以上。

【0095】 接著，宜將添加有第1氧化矽原料之乳液的pH保持在3以上且7以下(弱酸性到中性)。藉此，可將第1氧化矽原料固定化於油滴之表面。

例如有下述方法：藉由於添加有第1氧化矽原料之乳液中添加鹼，使乳液之pH成為3以上。

【0096】 鹼可舉例如：氫氧化鈉、氫氧化鉀等鹼金屬氫氧化物；氫氧化鎂、氫氧化鈣等鹼土族金屬氫氧化物；氨、胺類等。

或者亦可使用下述方法：藉由陰離子交換處理將鹵素離子等陰離子交換成氫氧化物離子。

【0097】 添加鹼時，宜一邊攪拌添加有第1氧化矽原料之乳液一邊慢慢地添加鹼，使乳液的pH慢慢地上升。攪拌若弱、或是若一次投入大量的鹼，則乳液之pH會變得不均一，而有第1層被膜之厚度變得不均一之情形。

【0098】 乳液宜一邊攪拌一邊保持。該保持時間宜為10分鐘以上，較宜為1小時以上，亦可為4小時以上。為了維持乳液之穩定性，該保持溫度宜為100℃以下，較宜為95℃以下，更宜為90℃以下，尤宜為85℃以下。又，為了促進熟成，保持溫度宜為35℃以上，較宜為40℃以上，尤宜為45℃以上。亦即，乳液之保持溫度宜為35~100℃之範圍。

#### 【0099】 <第2段外殼之形成>

接著，在鹼金屬離子存在下於乳液中添加第2氧化矽原料。藉此，可獲得中空氧化矽前驅物分散液。在此，中空氧化矽前驅物係油內核-氧化矽外殼粒子。

【0100】 於乳液添加第2氧化矽原料宜在鹼性條件下進行。

在添加第1氧化矽原料時，為了使第1氧化矽原料對油滴之附著更均一，係採用了將乳液暫時製成酸性後再使pH成為3以上且7以下(弱酸性到中性)之方法。藉由該方法所得之第1層氧化矽層為多孔質，因緻密性不夠故強度會變低。而在添加第2氧化矽原料時，藉由將乳液製成鹼性，可在先前所得之第1層氧化矽層上形

成高密度之第2層氧化矽層。

【0101】 為了抑制新的微粒子產生，添加第2氧化矽原料時之乳液的pH宜為8以上，較宜為8.5以上，更宜為8.7以上，尤宜為8.9以上，最宜為9以上。又，pH若過高則氧化矽之溶解度會變大，故宜為13以下，較宜為12.5以下，更宜為12以下，尤宜為11.5以下，最宜為11以下。亦即，乳液之pH宜為8~13之範圍。

【0102】 欲使水包油型乳液之pH為鹼性時，可舉添加鹼。鹼可使用與上述者相同之化合物。

【0103】 第2氧化矽原料可單獨使用與上述第1氧化矽原料相同者，或可混合2種以上使用。其中，在添加第2氧化矽原料時，宜使用矽酸鈉水溶液及活性矽酸水溶液中至少一者。

將乳液在鹼性條件下添加第2氧化矽原料時，亦可使用在添加第2氧化矽原料的同時添加鹼金屬氫氧化物之方法。又，亦可為於第2氧化矽原料中使用矽酸鈉作為鹼金屬矽酸鹽之方法。此時，因係於添加第1氧化矽原料後才使pH成為5以上之弱酸性乳液中添加鹼成分之矽酸鈉，故可一邊添加第2氧化矽原料一邊將乳液之pH保持在鹼性。且，能使鹼金屬離子存在於乳液中。

【0104】 此外，在於第2氧化矽原料中使用矽酸鈉水溶液之情況等時，當pH過度上升時，為了調整pH亦可加入酸。在此使用之酸，亦可使用與添加第1氧化矽原料時相同的酸。

【0105】 添加第2氧化矽原料宜在鹼金屬離子存在下進行。該鹼金屬離子可為源自第1氧化矽原料、源自第2氧化矽原料、源自為了調整pH而加入之鹼，亦可藉由於乳液添加添加劑等來摻混。例如為下述情形：於第1氧化矽原料及第2氧化矽原料中之至少一者使用鹼金屬矽酸鹽。或為下述情形：於乳液之添加劑使用鹼金屬之鹵化物、硫酸鹽、硝酸鹽、脂肪酸鹽等。

【0106】 第2氧化矽原料之添加，例如可於添加第1氧化矽原料後之乳液中添加矽酸鈉水溶液及活性矽酸水溶液中之一者，亦可添加兩者。添加兩者時，可將矽酸鈉水溶液及活性矽酸水溶液整個一起添加，亦可依序添加。

【0107】 例如，第2氧化矽原料之添加可一邊進行pH調整，一邊為了促進氧化矽原料附著於第1層氧化矽層上，而將添加矽酸鈉水溶液之步驟與添加活性矽酸水溶液之步驟進行1次或重複2次以上。

【0108】 為了促進氧化矽原料附著於第1層氧化矽層上，第2氧化矽原料宜添加於經加熱之乳液中。為了抑制新的微粒子產生，乳液之溫度宜為30°C以上，較宜為35°C以上，更宜為40°C以上，尤宜為45°C以上，最宜為50°C以上。溫度若變得過高則氧化矽之溶解度會變高，故宜為100°C以下，較宜為95°C以下，更宜為90°C以下，尤宜為85°C以下，最宜為80°C以下。亦即，添加第2氧化矽原料時之乳液的溫度宜為30~100°C之範圍。使用經加熱之乳液時，在添加第2氧化矽原料後，宜將所生成之乳液徐冷至室溫(約23°C)。

【0109】 在添加第2氧化矽原料時，相對於油相100質量份，第2氧化矽原料之添加量宜調整成使第2氧化矽原料中之SiO<sub>2</sub>成為20~500質量份，較宜調整成40~300質量份。

在添加第2氧化矽原料時，宜在添加第2氧化矽原料後將乳液之pH維持在鹼性之狀態下保持10分鐘以上。

【0110】 透過添加第1氧化矽原料及添加第2氧化矽原料，相對於油相100質量份，第1氧化矽原料及第2氧化矽原料之添加量的合計量宜調整成使第1氧化矽原料中之SiO<sub>2</sub>與第2氧化矽原料中之SiO<sub>2</sub>的合計成為30~500質量份，較宜調整成50~300質量份。

【0111】 本發明氧化矽外殼層主要由氧化矽構成，惟亦可視折射率調整等需要使其含有Ti或Zr等其他金屬成分。使其含有其他金屬成分之方法無特別限

定，可使用例如在添加氧化矽原料之步驟中同時添加金屬溶膠液或金屬鹽水溶液等方法。

【0112】 依上述方式可獲得中空氧化矽前驅物分散液。

【0113】 由中空氧化矽前驅物分散液獲得中空氧化矽前驅物之方法，例如有：過濾分散液之方法、加熱以去除水相之方法、利用沉降分離或離心分離來將前驅物分離之方法等。

舉一例來說，有下述方法：使用 $0.1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 左右之過濾器過濾分散液，並將濾出之中空氧化矽前驅物乾燥。

【0114】 又視需要亦可將所得之中空氧化矽前驅物以水或酸、鹼、有機溶劑等洗淨。

【0115】 <中空氧化矽前驅物之熱處理>

然後，從中空氧化矽前驅物去除油內核後進行熱處理。去除油內核之方法例如有：燒成中空氧化矽前驅物以燃燒分解油之方法、藉由乾燥使油揮發之方法、加入適當之添加劑使油分解之方法、使用有機溶劑等來萃取油之方法等。其中，又宜為下述方法：將油之殘留物少之中空氧化矽前驅物進行燒成以燃燒分解油。

【0116】 以下，以燒成中空氧化矽前驅物來去除油內核並進行熱處理之方法為例進行說明。

以藉由燒成中空氧化矽前驅物來去除油內核而獲得中空氧化矽粒子之方法來說，宜以至少2階段不同之溫度進行熱處理。藉由第1段熱處理去除油內核後，在第2段熱處理進行中空氧化矽粒子之外殼層的緻密化。

【0117】 第1段熱處理係去除油內核與界面活性劑之有機成分。因必須將中空氧化矽前驅物內之油進行熱分解，故宜在 $100^{\circ}\text{C}$ 以上進行，較宜為 $200^{\circ}\text{C}$ 以上，最宜為 $300^{\circ}\text{C}$ 以上。第1段熱處理若太高溫，氧化矽外殼便會緻密化而變得難以去除內部之有機成分，故宜在低於 $700^{\circ}\text{C}$ 下進行，且宜為 $550^{\circ}\text{C}$ 以下，較宜

為530°C以下，更宜為520°C以下，尤宜為510°C以下，最宜為500°C以下。亦即，第1段熱處理溫度宜為100°C以上且低於700°C之範圍。第1段熱處理可以1次進行，亦可進行複數次。

【0118】 第1段熱處理時間宜為30分鐘以上，且宜為1小時以上，較宜為2小時以上；並且宜為48小時以下，較宜為24小時以下，且較宜為12小時以下。亦即，第1段熱處理時間宜為30分鐘以上且48小時以下之範圍。

【0119】 然後，第2段熱處理係將中空氧化矽粒子燒固進行外殼之緻密化的同時，減少表面矽烷醇基，使介電正切降低。第2段燒成溫度宜在較第1段熱處理溫度更高之溫度下進行。

【0120】 以靜置法進行第2段熱處理時，宜在700°C以上進行，較宜為800°C以上，更宜為900°C以上，最宜為1000°C以上。又，溫度若變得過高，便會發生非晶氧化矽之結晶化使相對介電常數變高，故宜在1200°C以下進行，較宜為1150°C以下，最宜為1100°C以下。亦即，以靜置法進行時之第2段熱處理溫度宜為700~1200°C之範圍。

此外，第2段熱處理溫度宜較第1段熱處理溫度高200°C以上，較宜高200~800°C，更宜高400~700°C。第2段熱處理可以1次進行，亦可進行複數次。

【0121】 以靜置法進行時之第2段熱處理時間宜為10分鐘以上，較宜為30分鐘以上，且宜為24小時以下，較宜為12小時以下，最宜為6小時以下。亦即，第2段熱處理時間宜為10分鐘以上且24小時以下之範圍。

【0122】 又，第2段熱處理亦可使用噴霧燃燒法。此時之火焰溫度宜為1000°C以上，且宜為1200°C以上，最宜為1400°C以上。又，火焰溫度宜為2000°C以下，較宜為1800°C以下，最宜為1600°C以下。亦即，以噴霧燃燒法進行時之第2段熱處理溫度宜為1000~2000°C之範圍。

【0123】 此外，於第1段燒成後且進行第2段熱處理前可使中空氧化矽前驅

物恢復至室溫，亦可從維持住第1段燒成溫度之狀態升溫至第2段熱處理溫度。

**【0124】** <中空氧化矽燒成粒子之表面處理>

其後，亦可將前述步驟中所得之熱處理後的中空氧化矽燒成粒子以矽烷耦合劑進行表面處理。藉由該步驟，存在於中空氧化矽燒成粒子表面之矽烷醇基與矽烷耦合劑會進行反應，而表面矽烷醇基量會減少，從而可減少介電正切。又，因表面會疏水化而改善對樹脂之親和性，故對樹脂之分散性會提升。

**【0125】** 對於表面處理之條件無特別限制，一般的表面處理條件即可，可使用濕式處理法或乾式處理法。由進行均一之處理的觀點來看，宜為濕式處理法。

**【0126】** 使用於表面處理之矽烷耦合劑可舉胺基矽烷系耦合劑、環氧基矽烷系耦合劑、巰基矽烷系耦合劑、矽烷系耦合劑、有機矽氮烷化合物等。該等可使用1種或組合2種以上來使用。

**【0127】** 表面處理劑具體上可列舉：胺丙基甲氧基矽烷、胺丙基三乙氧基矽烷、脲丙基三乙氧基矽烷、N-苯基胺丙基三甲氧基矽烷、N-2(胺乙基)胺丙基三甲氧基矽烷等之胺基矽烷系耦合劑；環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、環氧丙氧基丁基三甲氧基矽烷、(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷等之環氧基矽烷系耦合劑；巰丙基三甲氧基矽烷、巰丙基三乙氧基矽烷等之巰基矽烷系耦合劑；甲基三甲氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、十八烷基三甲氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、咪唑矽烷、三吡矽烷等之矽烷系耦合劑；

$$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \quad , \quad \text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3 \quad ,$$

$$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2 \quad , \quad \text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{C}_{12} \quad ,$$

$$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3 \quad , \quad \text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \quad , \quad \text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3 \quad ,$$

$$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \quad , \quad \text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \quad ,$$

$C_7F_{15}CONHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $C_8F_{17}CO_2CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $C_8F_{17}-O-CF(CF_3)CF_2-O-C_3H_6SiCl_3$ 、 $C_3F_7-O-(CF(CF_3)CF_2-O)_2-CF(CF_3)CONH-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 等之含氟矽烷耦合劑；六甲基二矽氮烷、六苯基二矽氮烷、三矽氮烷、環三矽氮烷、1,1,3,3,5,5-六甲基環三矽氮烷等之有機矽氮烷化合物等。

【0128】相對於中空氧化矽粒子之粒子100質量份，矽烷耦合劑之處理量宜為1質量份以上，較宜為1.5質量份以上，更宜為2質量份以上，且宜為10質量份以下，較宜為8質量份以下，更宜為5質量份以下。亦即，相對於中空氧化矽粒子之粒子100質量份，矽烷耦合劑之處理量宜為1~10質量份之範圍。

【0129】以矽烷耦合劑進行處理之方法可舉例如將矽烷耦合劑噴於中空氧化矽燒成粒子之乾式法、或使中空氧化矽燒成粒子分散於溶劑後加入矽烷耦合劑使進行反應之濕式法等。

【0130】藉由上述步驟所得之中空氧化矽粒子有時會因乾燥或燒成步驟而凝集，故為了製成容易處置之凝集徑，亦可進行碎解。碎解之方法例如有：使用乳鉢之方法；使用乾式或濕式球磨機之方法；使用振盪式篩之方法；使用角柱式粉碎機、切磨機、鎚磨機、刀磨機、輥磨機、噴射磨機等碎解機之方法等。此外，二次粒子之理想凝集徑(具體上為中值粒徑及粗大粒徑)如上述。

【0131】本發明中空氧化矽粒子具有經緻密化之外殼層，因此於添加至甲基乙基酮或N-甲基吡咯啉酮等有機溶劑中時，各種溶劑之滲透性低。因此於各種溶劑中之分散性良好，且可維持於溶劑中之中空粒子特有的性質。

【0132】本發明中空氧化矽粒子可作為各種填充材使用，特別是可適宜作為可用於製作電子基板的樹脂組成物之填充材來使用，該電子基板係可用於電腦、筆記型電腦、數位相機等之電子機器、或智慧型手機、遊戲機等之通訊機器等者。具體而言，本發明氧化矽粉末因低介電常數化、低傳輸損耗化、低吸

濕化、剝離強度提升，故還能期待應用於樹脂組成物、預浸體、覆金屬箔積層板、印刷配線板、樹脂片、接著層、接著膜、阻焊劑、凸塊回焊用、再配線絕緣層、固晶材、密封材、底部填料、封模底部填料及積層電感器等。

### 【0133】 實施例

以下舉實施例來詳細說明本發明，惟本發明不受該等所限。在以下說明中，共通成分係使用同一物。又，只要沒有特別說明，「%」、「份」係分別表示「質量%」、「質量份」。

又，例1~12為實施例，例13~15為比較例。

### 【0134】 <試驗例1>

(例1)

「乳液之製作」

在 1250g 之純水中添加 4g 之 EO-PO-EO 嵌段共聚物 (ADEKA 公司製 PluronicF68) 並攪拌至溶解為止。於該水溶液中加入 42g 之溶解有 4g 山梨醇酐單油酸酯 (三洋化成公司製 IONET S-80) 之正癸烷，並使用 IKA 公司製均質機將液體整體攪拌至均一為止，而製作出粗乳液。

使用高壓乳化機 (SMT 公司製 LAB1000) 將粗乳液以壓力 50bar 進行乳化，而製作出乳液徑為 1 $\mu$ m 之微細乳液。

### 【0135】 「乳化液熟化」

將所得之微細乳液在 40°C 下靜置 12 小時，藉此獲得熟化後乳液。

### 【0136】 「第1段外殼形成」

於 1300g 之所得熟化後乳液中，加入 23g 經稀釋的矽酸鈉水溶液 (SiO<sub>2</sub> 濃度 10.4 質量%，Na<sub>2</sub>O 濃度 3.6 質量%) 與 2M 鹽酸使 pH 成為 2，並一邊保持在 30°C 一邊好好地攪拌。

一邊好好地攪拌該液體一邊緩慢地滴下 1M 氫氧化鈉水溶液使 pH 成為 6，而

獲得油內核-氧化矽外殼粒子分散液。保持所得之油內核-氧化矽外殼粒子分散液並使其熟成。

#### 【0137】 「第2段外殼形成」

將第1段外殼形成中所得之油內核-氧化矽外殼粒子分散液全量加熱至70°C，並一邊攪拌一邊緩慢地添加1M之NaOH，使pH成為9。

接著，將330g經稀釋的矽酸鈉水溶液(SiO<sub>2</sub>濃度10.4質量%，Na<sub>2</sub>O濃度3.6質量%)一同與0.5M鹽酸慢慢地添加，以使成為pH9。

將該懸浮液在80°C下保持1天後，冷卻至室溫而獲得中空氧化矽前驅物分散液。

#### 【0138】 「過濾、洗淨、乾燥、燒成」

將中空氧化矽前驅物分散液全量以2M鹽酸中和至pH2後，使用定量濾紙5C進行過濾。之後，加入80°C之離子交換水350ml並再次加壓過濾後，洗淨中空氧化矽餅塊。

在氮氣環境下，將過濾後之餅塊在100°C下乾燥1小時，接著在400°C下乾燥2小時(升溫時間10°C/分鐘)去除有機成分，藉此獲得中空氧化矽前驅物。

藉由將所得之中空氧化矽前驅物在1000°C下燒成1小時(升溫時間10°C/分鐘)，進行外殼之燒固，而獲得中空氧化矽燒成粒子。

#### 【0139】 「表面處理」

於200ml之玻璃燒杯中添加前述中空氧化矽燒成粒子10g、異丙醇150ml、乙烯基三甲氧基矽烷0.1g，並在100°C下回流1小時。之後，使用疏水性PTFE膜濾器進行減壓過濾並以異丙醇20ml洗淨後，以溫度調整成150°C之真空乾燥機進行真空乾燥2小時，而獲得經表面處理之中空氧化矽粒子。

#### 【0140】 「評估」

##### 1.使用乾式比重計之密度測定

使用乾式比重計(Micromeritics公司製AccuPycII 1340)測定密度。測定條件如下述。將結果顯示於表1。

- 試料槽：10cm<sup>3</sup>槽
- 試料重量：1.0g
- 測定氣體：氦或氬
- 沖洗次數：10次
- 沖洗處理填充壓力：135kPag
- 循環次數：10次
- 循環填充壓力：135kPag
- 結束壓力平衡之速率：0.05kPag/分鐘

**【0141】 2.真球度、成為平均一次粒徑±40%以內之粒徑的粒子比率**

於圖1顯示例1所得之中空氧化矽粒子之掃描型電子顯微鏡影像(SEM影像)。SEM影像係使用Hitachi High-Tech公司製之S4800，以加速電壓5kV觀察。

針對圖1中之任意100個粒子，測定各粒子之外接圓之徑(DL)與內接圓之徑(DS)，算出內接圓之徑(DS)相對於外接圓之徑(DL)的比(DS/DL)，並從所得平均值求出真球度。又，測定任意100個粒子之一次粒徑，並從統計其等所得之分布求出成為平均一次粒徑±40%以內之粒徑的粒子比率。

**【0142】 3.中值粒徑(D50)、粗大粒徑(D90)**

利用MicrotracBEL公司製之繞射散射式粒子分布測定裝置(MT3300)測定所得之中空氧化矽粒子(二次粒子)，測定出粒子分布(直徑)之中央值(中值粒徑，D50)及粗大粒徑(90%徑，D90)。測定係進行2次，並求出平均值。將結果顯示於表1。

**【0143】 4.比表面積**

將中空氧化矽粒子在230°C下減壓乾燥以完全去除水分，作為試料。針對該

試料，藉由Micromeritics公司製之自動比表面積、細孔分布測定裝置「TriStarII」，使用氬氣以多點BET法測定比表面積。將結果顯示於表1。

**【0144】 5.金屬M(M=Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba)之濃度**

將過氯酸與氫氟酸加至球狀中空氧化矽粒子使其灼燒去除主成分之矽後，使用ICPE-9000(島津製作所公司製)藉由ICP-AES(高頻感應耦合電漿發光分光分析法)來測定。藉由前述測定，檢測出作為金屬M之Na、K、Mg及Ca。將金屬M之總量顯示於表1。

**【0145】 6.黏度**

令使用氬氣且以乾式比重計進行之密度測定所求得的粒子密度為 $A(\text{g}/\text{cm}^3)$ ，將熟亞麻仁油6質量份與中空氧化矽粒子( $6 \times A/2.2$ )質量份混合並以2000rpm捏合3分鐘而獲得捏合物，使用旋轉式流變儀並以剪切速度 $1\text{s}^{-1}$ 測定所得捏合物30秒，求出在30秒時間點之黏度。將結果顯示於表1。

**【0146】 7.Q3/Q4**

使用400MHz之核磁共振裝置並裝設直徑7.5mm之CP/MAS用探針，將觀測核設為 $^{29}\text{Si}$ ，藉由DD/MAS法進行測定。測定條件係將 $^{29}\text{Si}$ 共振頻率設為79.43MHz，將 $^{29}\text{Si}90^\circ$ 脈寬設為 $5\mu\text{s}$ ，將 $^1\text{H}$ 共振頻率設為399.84MHz，將 $^1\text{H}$ 去耦頻率設為50kHz，將MAS旋轉數設為4kHz，將光譜寬度設為30.49kHz，將測定溫度設為 $23^\circ\text{C}$ 。資料分析係對傅立葉變換後之光譜的各波峰，將藉由混合勞倫茲波形與高斯波形所作成之波峰形狀之中心位置、高度、半高寬作為可變參數，藉由非線性最小平方法進行最佳化計算。以Q1、Q2、Q3及Q4之4個結構單元作對象，從所得之Q1之含有率、Q2之含有率、Q3之含有率及Q4之含有率算出Q3與Q4之莫耳比率。將結果顯示於表1。

**【0147】 8.相對介電常數、介電正切**

相對介電常數、介電正切係使用專用裝置(Vector Network Analyzers

「E5063A」，KEYCOM公司製），藉由微擾方式共振器法以試驗頻率1GHz、試驗溫度約24°C、濕度約45%、測定次數3次實施測定。

具體而言，令中空氧化矽粒子在150°C下真空乾燥後，輕敲PTFE筒使粉末充分填充，測定每個容器之相對介電常數後，使用對數混合法則換算成粉末之相對介電常數及介電正切。將結果顯示於表1。

**【0148】 (例2)**

將EO-PO-EO嵌段共聚物(ADEKA公司製「PluronicF68」)變更成2g，且將山梨醇酐單油酸酯(三洋化成公司製IONET S-80)變更成2g，除此之外以與例1相同條件實施。

**【0149】 (例3)**

將EO-PO-EO嵌段共聚物(ADEKA公司製「PluronicF68」)變更成10g，且不使用山梨醇酐單油酸酯(三洋化成公司製IONET S-80)，並以壓力100bar進行乳化，除此之外以與例1相同條件實施。

**【0150】 (例4)**

除了將所得之中空氧化矽前驅物在1100°C下燒成1小時(升溫時間10°C/分鐘)外，以與例1相同條件實施。

**【0151】 (例5)**

除了將所得之中空氧化矽前驅物在800°C下燒成1小時(升溫時間10°C/分鐘)外，以與例1相同條件實施。

**【0152】 (例6)**

除了將所得之中空氧化矽前驅物在700°C下燒成1小時(升溫時間10°C/分鐘)外，以與例1相同條件實施。

**【0153】 (例7)**

除了加入自來水350ml來取代離子交換水並再次加壓過濾並且洗淨中空氧

化矽餅塊外，以與例1相同條件實施。

**【0154】 (例8)**

除了未實施表面處理外，以與例1相同條件實施。

**【0155】 (例9)**

除了將所得之微細乳液在80°C下靜置4小時進行熟化外，以與例1相同條件實施。

**【0156】 (例10)**

將EO-PO-EO嵌段共聚物(ADEKA公司製「PluronicF68」)變更成3g，且將山梨醇酐單油酸酯(三洋化成公司製IONET S-80)變更成5g，除此之外以與例1相同條件實施。

**【0157】 (例11)**

除了根據以下進行第1段外殼形成、第2段外殼形成外，以與例1相同條件實施。

「第1段外殼形成」

於1300g之所得微細乳液中，加入0.90g之原矽酸甲酯與2M鹽酸使pH成為2，並一邊保持在30°C一邊好好地攪拌。

一邊好好地攪拌該液體一邊緩慢地滴下1M氨水使pH成為6，而獲得油內核-氧化矽外殼粒子分散液。保持所得之油內核-氧化矽外殼粒子分散液並使其熟成。

「第2段外殼形成」

將第1段外殼形成中所得之油內核-氧化矽外殼粒子分散液全量加熱至70°C，並一邊攪拌一邊緩慢地添加5M氨水，使pH成為9。

接著，將13g經稀釋的原矽酸甲酯一同與0.5M鹽酸慢慢地添加，以使成為pH9。

將該懸浮液在70°C下保持2天後，緩慢地冷卻至室溫而獲得中空氧化矽前驅

物分散液。

**【0158】 (例12)**

使SO-C2(中值粒徑0.5 $\mu\text{m}$ 之爆燃法氧化矽，實心氧化矽，Admatechs公司製)分散於水，而獲得3質量%水分散液。藉由噴霧乾燥器(Nihon BUCHI股份公司製，Mini Spray Dryer B290)在120 $^{\circ}\text{C}$ 下進行乾燥，而獲得中值粒徑3 $\mu\text{m}$ 之前驅物氧化矽。將該前驅物氧化矽在1300 $^{\circ}\text{C}$ 下燒成，而獲得於內部具有空間部之中空氧化矽粒子。

**【0159】 (例13)**

不將例1所得之中空氧化矽前驅物進行燒成而直接使用。

**【0160】 (例14)**

直接使用SO-C2(中值粒徑0.5 $\mu\text{m}$ 之爆燃法氧化矽，實心氧化矽，Admatechs公司製)。

**【0161】 (例15)**

直接使用iM16K(中值粒徑18 $\mu\text{m}$ 之中空玻璃球，3M公司)。

**【0162】 將上述結果統整顯示於表1。**

(0163) [表1]

表1	A: 密度 × 3E: 重量換		A: 密度 g/cm <sup>3</sup>		3E: 重量換 mm <sup>2</sup> /g		真球度		成爲單倍一次位 徑≥40%以上之 微徑的粒子分率		選擇V之 結果		注: 批度 VVR Q3/Q4		相應介量 差數	
	mm <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup>	mm <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup>	g/cm <sup>3</sup>	g/cm <sup>3</sup>	mm <sup>2</sup> /g	mm <sup>2</sup> /g	mm	mm	mm	mm	mm <sup>2</sup> /g	mm <sup>2</sup> /g	mm <sup>2</sup> /g	mm <sup>2</sup> /g	mm <sup>2</sup> /g	mm <sup>2</sup> /g
原: 1	7.6	0.65	2.15	1.2	0.95	50%	1	3	500	2000	20%	1.85	0.0320			
原: 2	2.7	0.45	2.15	5	0.95	50%	2	3	500	1500	20%	1.55	0.0315			
原: 3	50	1.00	2.15	60	0.95	45%	7	24	1200	9000	20%	2.20	0.0350			
原: 4	1.5	1.5	2.25	10	0.95	50%	9	30	500	1500	20%	3.00	0.0350			
原: 5	35.2	0.80	2.05	44	0.95	50%	1	3	500	3100	25%	2.10	0.0260			
原: 6	110.4	1.20	1.95	92	0.95	50%	1	3	500	4000	40%	2.30	0.0400			
原: 7	9.75	0.65	2.15	15	0.95	50%	5	12	8000	2500	20%	1.85	0.0340			
原: 8	7.8	0.65	2.15	12	0.95	50%	1	3	500	2300	20%	1.85	0.0350			
原: 9	12.6	0.90	2.15	14	0.95	35%	1.5	9	500	3200	20%	2.10	0.0350			
原: 10	7.2	0.60	2.15	12	0.95	75%	1	7	500	1700	20%	1.75	0.0318			
原: 11	25.8	1.20	2.15	24	0.95	50%	1	3	50	2000	5%	2.50	0.0350			
原: 12	9.75	1.55	2.25	5	0.8	50%	5	25	300	3500	0%	3.50	0.0325			
原: 13	270	1.30	2.15	180	0.95	50%	1	3	500	12000	60%	3.00	0.0350			
原: 14	11.25	2.25	2.25	5	0.8	50%	0.5	10	300	3500	0%	4.00	0.0330			
原: 15	0.64	0.4	0.45	1.6	0.9	40%	1.7	30	10000	1000	30%	1.80	0.0350			

【0164】如表1所示，例1~12在使用乾式比重計之密度測定中，使用氬為測定氣體時之密度為 $1.95\sim 2.28\text{g/cm}^3$ ，而可獲得與氧化矽之真密度同等數值，從而可知氬氣會通過外殼，侵入中空氧化矽之內腔。另一方面，吾等認為使用氬氣時，不論在何種例子中皆可獲得較藉由氬比重計法所得之值更小之數值，且因氬氣通過外殼之速度慢，故可獲得不含中空氧化矽之內腔的粒子密度。

【0165】又，例1~12在1GHz下之相對介電常數小，相對於此，例14在1GHz下之相對介電常數大，而無法獲得本發明所期望之效果。吾等認為其係因為例1~12之氧化矽粒子的內部存在空間，故空氣之含有分相對介電常數降低所致。又，例13及15在1GHz下之介電正切大，而無法獲得本發明所期望之效果。吾等認為其係因為例13之中空氧化矽的Ar密度 $\times$ BET比表面積之值大，並且Q3/Q4之值大，而每氧化矽中所含之矽烷醇基容易變多，故介電正切變差。又，吾等認為因例15並非氧化矽而係玻璃中空球，故鹼成分多，而矽烷醇基容易變多，因此介電正切變差。

【0166】 <試驗例2>

(評估試樣A(樹脂膜)之製作)

使用例1、2、14、15之粒子粉末製作樹脂膜。

邊將聯苯型環氧樹脂(環氧當量276，日本化藥(股)製「NC-3000」)25質量份攪拌至甲基乙基酮(MEK)13質量份中邊使其加熱溶解。冷卻至室溫後，對其混合活性酯系硬化劑(DIC(股)製「HP8000-65T」，活性基當量223，非揮發成份65質量%之甲苯溶液)32質量份，藉由自轉公轉式攪拌機之脫泡練太郎(THINKY公司製)以2000rpm捏合5分鐘後，混合4-二甲基胺基吡啶(DMAP)0.9質量份、2-乙基-4-甲基咪唑(四國化成工業股份公司製「2E4MZ」)1.6質量份作為硬化促進劑，藉由脫泡練太郎以2000rpm捏合5分鐘。令使用氬氣且以乾式比重計進行之密度測定所求得的粒子密度為 $A(\text{g/cm}^3)$ ，對其混合 $(6 \times A / 2.2)$ 質量份之粒子粉末，並以脫

泡練太郎以2000rpm混合5分鐘。

【0167】 接下來，準備經脫模處理之透明聚對苯二甲酸乙二酯(PET)膜(LINTEC公司製「PET5011 550」，厚度50 $\mu\text{m}$ )。使用灑佈器將所得之清漆塗敷於該PET膜之脫模處理面，以使乾燥後之厚度成為40 $\mu\text{m}$ ，並在100 $^{\circ}\text{C}$ 之吉爾烘箱內乾燥10分鐘後裁斷，而製作出長200mm $\times$ 寬200mm $\times$ 厚度40 $\mu\text{m}$ 之具備有樹脂膜之未硬化物(B階段膜)之未硬化積層膜。

將所得之未硬化積層膜在吉爾烘箱內以190 $^{\circ}\text{C}$ 加熱90分鐘使樹脂膜之未硬化物硬化，而製作出樹脂膜。

#### 【0168】 (評估試樣B(積層體)之製作)

##### (1)層合步驟

準備單面粗化銅箔(F0-WS，厚度18 $\mu\text{m}$ ，表面粗度Rz=1.2 $\mu\text{m}$ ，古河電氣工業公司製)。使用名機製作所公司製「批次式真空層合機MVLP-500-IIA」將上述製出之未硬化積層膜以使未硬化樹脂膜(B階段膜)之表面與銅箔粗化面相對向的方式層合至該銅箔，而獲得由銅箔/B階段膜/PET膜構成之積層結構體。層合條件係設為下述條件：減壓30秒將氣壓設為13hPa以下，其後30秒鐘在100 $^{\circ}\text{C}$ 及壓力0.8MPa下進行加壓。

##### (2)膜剝離步驟

將積層結構體之PET膜剝離。

##### (3)硬化步驟

將積層板放入內部溫度為180 $^{\circ}\text{C}$ 之吉爾烘箱內30分鐘，使B階段膜硬化而形成絕緣層。

#### 【0169】 「評估」

##### 1.相對介電常數、介電正切之評估

針對所得評估試樣A，藉由分離後介電質共振器(Agilent Technologies公司

製)測定相對介電常數與介電正切(測定頻率：10GHz)。將結果顯示於表2。

### [(0170)] 2.平均線膨脹係數之測定

將評估試樣A裁斷成3.0mm×2.5mm之大小。針對此試樣，使用熱機械分析裝置(島津製作所公司製，「TMA-60」)在荷重5N、升溫速度2°C/分鐘下加熱。然後，測定試樣從30°C至150°C之尺寸變化，將長邊之尺寸變化除以溫度而求出平均線膨脹係數(ppm/°C)。將結果顯示於表2。

### [(0171)] 3.剝離強度之測定

針對評估試樣B，於銅箔側以成為1cm寬度之方式劃出魚尾狀切痕。將其板安裝於90°剝離試驗機，以夾具抓起劃有切痕之銅鍍敷之端部，將銅鍍敷剝離20mm後測定剝離強度(N/cm)。將結果顯示於表2。

### [(0172)] [表2]

表2

	Ar密度× B比表面積	Ar密度	B比 表面積	相對介電 常數	介電正切	平均線膨脹 係數	剝離強度
	m <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup>	g/cm <sup>3</sup>	m <sup>2</sup> /g	10GHz		ppm/°C	N/mm
例1	7.8	0.65	12	2.75	0.0065	25	55
例2	2.7	0.45	6	2.59	0.0060	25	75
例1.4	11.25	2.25	5	3.3	0.0075	25	15
例1.5	0.64	0.4	1.6	2.64	0.0120	30	75

[(0173)] 由表2之結果可知，使用Ar密度與B比表面積之乘積(A×B)小的中空氮化矽粒子的例1、2時，相對介電常數、介電正切皆良好且平均線膨脹係數小。由即使在樹脂組成物中仍有發射優異之低相對介電常數及低介電正切一事，可確認溶劑之甲基乙基酮不易滲透，而可知分子較甲基乙基酮更大之N-甲基吡咯啉酮、環己酮、甲基異丁基酮等溶劑亦不易滲透。若如例14使用實心氮化矽，則相對介電常數高，剝離強度差。且，可知若如例15使用硼矽酸鹽中空玻璃球，則因硼矽酸鹽玻璃中所含之鹼度造成表面矽烷醇多，而介電正切高，且相較於氮化矽，硼矽酸鹽玻璃之熱膨脹係數大，因此平均線膨脹係數也變

高。

【0174】 吾等已詳細且參照特定實施形態說明了本發明，但顯然熟知此項技藝之人士可在不脫離本發明精神與範圍下施予各種變更或修正。本申請案係立基於2021年11月30日提申之日本專利申請案(日本特願2021-194371)，並在此將其內容納入作為參考。

### 【符號說明】

(無)

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種中空氧化矽粒子，具備含氧化矽之外殼層，且於前述外殼層之內部具有空間部；

並且，令使用氬氣且以乾式比重計進行之密度測定所求得的粒子密度為 $A(\text{g}/\text{cm}^3)$ 且BET比表面積為 $B(\text{m}^2/\text{g})$ 時，該中空氧化矽粒子之前述密度與前述BET比表面積的乘積( $A \times B$ )為 $1 \sim 120 \text{m}^2/\text{cm}^3$ 。

【請求項2】 如請求項1之中空氧化矽粒子，其中前述使用氬氣且以乾式比重計進行之密度測定所求得的粒子密度為 $0.35 \sim 2.00 \text{g}/\text{cm}^3$ 。

【請求項3】 如請求項1或2之中空氧化矽粒子，其使用氬氣且以乾式比重計進行之密度測定所求得的粒子密度為 $2.00 \sim 2.35 \text{g}/\text{cm}^3$ 。

【請求項4】 如請求項1至3中任一項之中空氧化矽粒子，其平均一次粒徑為 $50 \text{nm} \sim 10 \mu\text{m}$ 。

【請求項5】 如請求項1至4中任一項之中空氧化矽粒子，其一次粒子中，粒子整體之35%以上為平均一次粒徑 $\pm 40\%$ 以內的粒徑。

【請求項6】 如請求項1至5中任一項之中空氧化矽粒子，其中前述BET比表面積為 $1 \sim 100 \text{m}^2/\text{g}$ 。

【請求項7】 如請求項1至6中任一項之中空氧化矽粒子，其真球度為 $0.75 \sim 1.0$ 。

【請求項8】 如請求項1至7中任一項之中空氧化矽粒子，其二次粒子之中值粒徑( $D_{50}$ )為 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 。

【請求項9】 如請求項1至8中任一項之中空氧化矽粒子，其二次粒子之粗大粒徑( $D_{90}$ )為 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 。

【請求項10】 如請求項1至9中任一項之中空氧化矽粒子，前述中空氧化矽粒子中所含之金屬M之濃度總和為50質量ppm以上且1質量%以下，該金屬M係

選自於由Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr及Ba所構成群組中之1種以上。

【請求項11】如請求項1至10中任一項之中空氧化矽粒子，其中包含前述中空氧化矽粒子之捏合物藉由下述測定方法所測定之黏度為 $10000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下；

(測定方法)

令使用氬氣且以乾式比重計進行之密度測定所求得的粒子密度為 $A(\text{g}/\text{cm}^3)$ ，將熟亞麻仁油6質量份與前述中空氧化矽粒子 $(6\times A/2.2)$ 質量份混合並以 $2000\text{rpm}$ 捏合3分鐘而獲得捏合物，使用旋轉式流變儀並以剪切速度 $1\text{s}^{-1}$ 測定所得捏合物30秒，求出在30秒時間點之黏度。

【請求項12】如請求項1至11中任一項之中空氧化矽粒子，其中具有1個源自矽烷醇基之OH基的Q3結構相對於不具有源自矽烷醇基之OH基的Q4結構的莫耳比率(Q3/Q4)為2~40%，該莫耳比率係以固體 $^{29}\text{Si}$ -DD/MAS-NMR測得。

【請求項13】一種中空氧化矽粒子之製造方法，係製造如請求項1至12中任一項之中空氧化矽粒子的方法；

該製造方法係製作包含水相、油相及界面活性劑之水包油型乳液，並將前述水包油型乳液靜置0.5~240小時而在前述水包油型乳液中獲得中空氧化矽前驅物，該中空氧化矽前驅物係於內核之外周形成有含氧化矽之外殼層，再從前述中空氧化矽前驅物去除前述內核，進行熱處理。

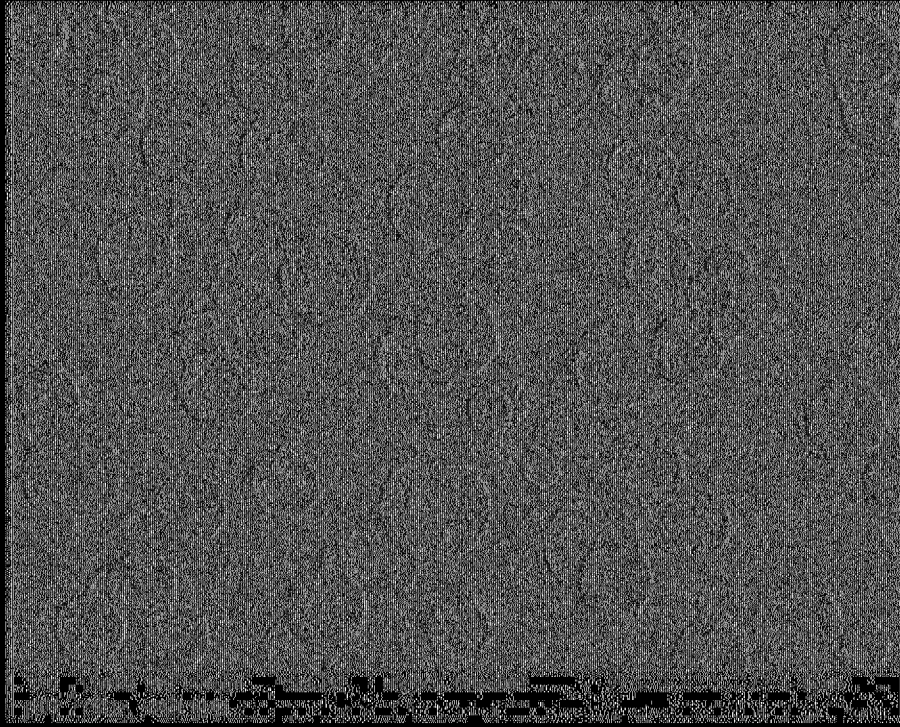
【請求項14】如請求項13之中空氧化矽粒子之製造方法，其係以矽烷耦合劑對熱處理後之粒子進行表面處理。

【請求項15】如請求項13或14之中空氧化矽粒子之製造方法，其係於前述水包油型乳液中添加氧化矽原料。

【請求項16】如請求項15之中空氧化矽粒子之製造方法，其使用矽酸鈉作為氧化矽源。

【請求項17】一種樹脂組成物，包含5~70質量%之如請求項1至12中任一項之中空氧化矽粒子。

【請求項18】一種漿料組成物，包含1~40質量%之如請求項1至12中任一項之中空氧化矽粒子。



|(圖 1)|