(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118317921 A
(43)申请公布日 2024.07.09

(21)申请号 202280079036.6
(22)申请日 2022.11.17
(30)优先权数据
2021-194371 2021.11.30 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.05.29
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/042755 2022.11.17
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/100676 JA 2023.06.08
(71)申请人 AGC株式会社
地址 日本
申请人 AGC硅素技术株式会社
(72)发明人 加茂博道 片山肇
(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 李恩华
(51)Int.Cl.
C01B 33/18(2006.01)
C08L 101/00(2006.01)
C08K 3/36(2006.01)

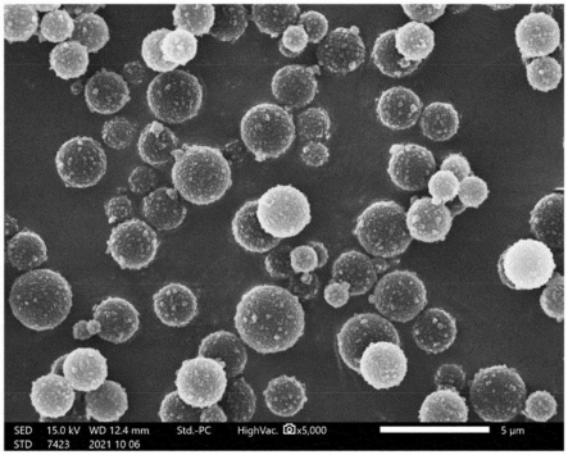
权利要求书2页 说明书24页 附图1页

(54)发明名称

中空二氧化硅颗粒及其制造方法

(57)摘要

本发明提供一种新的中空二氧化硅颗粒,其相对介电常数和介电损耗均足够小,并且在树脂中的分散性也优异。本发明的中空二氧化硅颗粒具备含有二氧化硅的壳层,且在壳层的内部具有空间部,其中,若将由通过使用了氩气的干式比重瓶进行的密度测定求出的颗粒的密度设为A(g/cm^3),将BET比表面积设为B(m^2/g),则密度与BET比表面积的积(A×B)为1~120m^2/cm^3。



CN 118317921 A

1.一种中空二氧化硅颗粒,其具备含有二氧化硅的壳层,且在所述壳层的内部具有空间部,

其中,若将由通过使用了氩气的干式比重瓶进行的密度测定求出的颗粒的密度设为A(g/cm^3),将BET比表面积设为B(m^2/g),则所述密度与所述BET比表面积的积(A×B)为1~120m^2/cm^3。

2.根据权利要求1所述的中空二氧化硅颗粒,其中,所述由通过使用了氩气的干式比重瓶进行的密度测定求出的颗粒的密度为0.35~2.00g/cm^3。

3.根据权利要求1或2所述的中空二氧化硅颗粒,其中,由通过使用了氦气的干式比重瓶进行的密度测定求出的颗粒的密度为2.00~2.35g/cm^3。

4.根据权利要求1~3中任一项所述的中空二氧化硅颗粒,其中,平均一次粒径为50nm~10μm。

5.根据权利要求1~4中任一项所述的中空二氧化硅颗粒,其中,一次颗粒中,颗粒整体的35%以上为平均一次粒径±40%以内的粒径。

6.根据权利要求1~5中任一项所述的中空二氧化硅颗粒,其中,所述BET比表面积为1~100m^2/g。

7.根据权利要求1~6中任一项所述的中空二氧化硅颗粒,其球形度为0.75~1.0。

8.根据权利要求1~7中任一项所述的中空二氧化硅颗粒,其中,二次颗粒的中值粒径(D50)为0.1~10μm。

9.根据权利要求1~8中任一项所述的中空二氧化硅颗粒,其中,二次颗粒的粗大粒径(D90)为1~30μm。

10.根据权利要求1~9中任一项所述的中空二氧化硅颗粒,其中,所述中空二氧化硅颗粒中所含的选自由Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr和Ba组成的组中的1种以上的金属M的浓度的总和为50质量ppm以上且1质量%以下。

11.根据权利要求1~10中任一项所述的中空二氧化硅颗粒,其中,包含所述中空二氧化硅颗粒的混炼物的通过下述测定方法测定的粘度为10000mPa·s以下,

所述测定方法为:将由通过使用了氩气的干式比重瓶进行的密度测定求出的颗粒的密度设为A(g/cm^3),将熟亚麻籽油6质量份与所述中空二氧化硅颗粒(6×A/2.2)质量份混合,以2000rpm混炼3分钟,将得到的混炼物使用旋转式流变仪以剪切速度1s^1测定30秒,求出30秒时间点的粘度。

12.根据权利要求1~11中任一项所述的中空二氧化硅颗粒,其中,由固体^{29}Si-DD/MAS-NMR测定的、具有1个来自硅烷醇基的OH基的Q3结构相对于不具有来自硅烷醇基的OH基的Q4结构的摩尔比率(Q3/Q4)为2~40%。

13.一种中空二氧化硅颗粒的制造方法,其为权利要求1~12中任一项所述的中空二氧化硅颗粒的制造方法,

所述制造方法中,制作包含水相、油相和表面活性剂的水包油型乳液,将所述水包油型乳液静置0.5~240小时,在所述水包油型乳液中得到在核的外周形成有包含二氧化硅的壳层的中空二氧化硅前体,从所述中空二氧化硅前体中去除所述核,然后进行热处理。

14.根据权利要求13所述的中空二氧化硅颗粒的制造方法,其中,用硅烷偶联剂对热处理后的颗粒进行表面处理。

15.根据权利要求13或14所述的中空二氧化硅颗粒的制造方法,其中,在所述水包油型乳液中添加二氧化硅原料。

16.根据权利要求15所述的中空二氧化硅颗粒的制造方法,其中,使用硅酸钠作为二氧化硅源。

17.一种树脂组合物,其包含5～70质量%的权利要求1～12中任一项所述的中空二氧化硅颗粒。

18.一种浆料组合物,其包含1～40质量%的权利要求1～12中任一项所述的中空二氧化硅颗粒。

中空二氧化硅颗粒及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种中空二氧化硅颗粒及其制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,要求电子设备的小型化、信号的高速化以及布线的高密度化。为了满足此需求,要求使粘接薄膜、预浸料等绝缘树脂片、以及形成于印刷布线板的绝缘层所使用的树脂组合物低相对介电常数化、低介电损耗角正切化、低热膨胀化。

[0003] 为了满足这些需求,进行了使用中空颗粒作为填充材料的研究,并提出了各种方案。例如,专利文献1中记载了一种树脂组合物,其含有(A)环氧树脂、(B)固化剂、(C)中空二氧化硅和(D)熔融二氧化硅。另外,专利文献2中记载了一种低介电树脂组合物,其含有中空颗粒和热固化性树脂,其中,作为中空颗粒,壳整体的98质量%以上由二氧化硅形成,平均孔隙率为30~80体积%,且平均粒径为0.1~20μm。

[0004] 另外,对于作为低相对介电常数材料使用的中空二氧化硅材料也提出了各种方案,例如专利文献3中提出了一种中空二氧化硅材料,其具有具备壳的封闭空腔结构,所述壳具有气孔,空腔容积率为0~86%,相对介电常数为1.5~3.3,用于在20~43.5GHz频带下的流动的相对介电常数为1.5~3.3,介电损耗角正切为0.0005~0.004。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2013-173841号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2008-031409号公报

[0009] 专利文献3:中国专利申请公开第111232993号说明书

发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 然而,以往的中空二氧化硅颗粒添加于溶剂中时,溶剂会渗透至颗粒内部,从而有时无法进行目标的利用。例如,在将中空二氧化硅颗粒添加至甲基乙基酮时,甲基乙基酮会浸渗至颗粒内部,组合物的粘度上升,使中空二氧化硅颗粒的添加量无法提高,从而无法达成充分的低相对介电常数化。

[0012] 另外,专利文献3中记载的中空二氧化硅材料在其实施例中,对模板的无机化合物被覆二氧化硅并去除模板后,添加二氧化硅溶胶进行熟化,而获得中空二氧化硅颗粒,但在该方法中,模板的无机化合物容易聚集,存在一次颗粒彼此的聚集、无法控制聚集直径的问题。另外一次颗粒彼此聚集这一点容易造成中空二氧化硅的壳的缺陷,且因在其中混入树脂清漆,因此分散性容易变差。另外,还存在难以控制模板的分散而二次粒径容易变大的问题。

[0013] 本发明是鉴于上述课题而完成的,其课题在于提供一种新的中空二氧化硅颗粒,其相对介电常数和介电损耗角正切均足够小,并且在树脂中的分散性也优异。

[0014] 用于解决问题的方案

[0015] 本发明涉及下述(1)～(18)。

[0016] (1)一种中空二氧化硅颗粒,其具备含有二氧化硅的壳层,且在前述壳层的内部具有空间部,

[0017] 其中,若将由通过使用了氩气的干式比重瓶进行的密度测定求出的颗粒的密度设为A(g/cm^3),将BET比表面积设为B(m^2/g),则前述密度与前述BET比表面积的积(A×B)为1～120m^2/cm^3。

[0018] (2)根据前述(1)所述的中空二氧化硅颗粒,其中,前述由通过使用了氩气的干式比重瓶进行的密度测定求出的颗粒的密度为0.35～2.00g/cm^3。

[0019] (3)根据前述(1)或(2)所述的中空二氧化硅颗粒,其中,由通过使用了氦气的干式比重瓶进行的密度测定求出的颗粒的密度为2.00～2.35g/cm^3。

[0020] (4)根据前述(1)～(3)中任一项所述的中空二氧化硅颗粒,其中,平均一次粒径为50nm～10μm。

[0021] (5)根据前述(1)～(4)中任一项所述的中空二氧化硅颗粒,其中,一次颗粒中,颗粒整体的35%以上为平均一次粒径±40%以内的粒径。

[0022] (6)根据前述(1)～(5)中任一项所述的中空二氧化硅颗粒,其中,前述BET比表面积为1～100m^2/g。

[0023] (7)根据前述(1)～(6)中任一项所述的中空二氧化硅颗粒,其球形度为0.75～1.0。

[0024] (8)根据前述(1)～(7)中任一项所述的中空二氧化硅颗粒,其中,二次颗粒的中值粒径(D50)为0.1～10μm。

[0025] (9)根据前述(1)～(8)中任一项所述的中空二氧化硅颗粒,其中,二次颗粒的粗大粒径(D90)为1～30μm。

[0026] (10)根据前述(1)～(9)中任一项所述的中空二氧化硅颗粒,其中,前述中空二氧化硅颗粒中所含的选自由Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr和Ba组成的组中的1种以上的金属M的浓度的总和为50质量ppm以上且1质量%以下。

[0027] (11)根据前述(1)～(10)中任一项所述的中空二氧化硅颗粒,其中,包含前述中空二氧化硅颗粒的混炼物的通过下述测定方法测定的粘度为10000mPa·s以下,

[0028] 前述测定方法为:将由通过使用了氩气的干式比重瓶进行的密度测定求出的颗粒的密度设为A(g/cm^3),将熟亚麻籽油6质量份与前述中空二氧化硅颗粒(6×A/2.2)质量份混合,以2000rpm混炼3分钟,将得到的混炼物使用旋转式流变仪以剪切速度1s^{-1}测定30秒,求出30秒时间点的粘度。

[0029] (12)根据前述(1)～(11)中任一项所述的中空二氧化硅颗粒,其中,由固体^{29}Si-DD/MAS-NMR测定的、具有1个来自硅烷醇基的OH基的Q3结构相对于不具有来自硅烷醇基的OH基的Q4结构的摩尔比率(Q3/Q4)为2～40%。

[0030] (13)一种中空二氧化硅颗粒的制造方法,其为前述(1)～(12)中任一项所述的中空二氧化硅颗粒的制造方法,

[0031] 前述制造方法中,制作包含水相、油相和表面活性剂的水包油型乳液,将前述水包油型乳液静置0.5～240小时,在前述水包油型乳液中得到在核的外周形成有包含二氧化硅

的壳层的中空二氧化硅前体,从前述中空二氧化硅前体中去除前述核,然后进行热处理。

[0032] (14)根据前述(13)所述的中空二氧化硅颗粒的制造方法,其中,用硅烷偶联剂对热处理后的颗粒进行表面处理。

[0033] (15)根据前述(13)或(14)所述的中空二氧化硅颗粒的制造方法,其中,在前述水包油型乳液中添加二氧化硅原料。

[0034] (16)根据前述(15)所述的中空二氧化硅颗粒的制造方法,其中,使用硅酸钠作为二氧化硅源。

[0035] (17)一种树脂组合物,其包含5~70质量%的前述(1)~(12)中任一项所述的中空二氧化硅颗粒。

[0036] (18)一种浆料组合物,其包含1~40质量%的前述(1)~(12)中任一项所述的中空二氧化硅颗粒。

[0037] 发明的效果

[0038] 本发明的中空二氧化硅颗粒具有致密的壳层且比表面积小,因此相对介电常数和介电损耗角正切均能够足够小。本发明的中空二氧化硅颗粒因不易被甲基乙基酮、N-甲基吡咯烷酮等溶剂渗透,因此在树脂组合物中仍可发挥优异的低相对介电常数和低介电损耗角正切。另外,本发明的中空二氧化硅颗粒具有适度的比表面积,在树脂中的分散性优异。

附图说明

[0039] 图1表示例1中得到的中空二氧化硅颗粒的扫描型电子显微镜图像(SEM图像)。

具体实施方式

[0040] 以下针对本发明进行说明,但本发明不受以下说明中的例示限定。

[0041] 需要说明的是,在本说明书中,“质量”与“重量”含义相同。

[0042] (中空二氧化硅颗粒)

[0043] 本发明的中空二氧化硅颗粒具备含有二氧化硅的壳层(固体膜),且在壳层的内部具有空间部。中空二氧化硅颗粒在壳层的内部具有空间部可通过透射型电子显微镜(TEM)观察、扫描型电子显微镜(SEM)观察来确认。在SEM观察的情况下,可通过观察一部分开口的破损颗粒来确认为中空。将可通过TEM观察、SEM观察确认的、在内部具有空间部的球状的颗粒定义为“一次颗粒”。需要说明的是,中空二氧化硅颗粒中一次颗粒彼此会因烧成、干燥的工序而彼此部分结合,因此制造得到的中空二氧化硅颗粒大多为一次颗粒聚集而成的二次颗粒的集合体。

[0044] 在本说明书中,壳层“含有二氧化硅”是指包含50质量%以上的二氧化硅(SiO_2)。壳层的组成可通过ICP发射光谱分析法或、火焰原子吸收光谱法等来测定。壳层包含的二氧化硅优选为80质量%以上,更优选为95质量%以上。上限理论上为100质量%。壳层包含的二氧化硅优选小于100质量%,更优选为99.99质量%以下。作为剩余成分,可举出碱金属氧化物和硅酸盐、碱土金属氧化物和硅酸盐、碳等。

[0045] 此外,“在壳层的内部具有空间部”是指在观察1个一次颗粒的截面时,壳层包围着1个空间部的周围的中空状态。即,1个中空颗粒具有1个大的空间部和将其包围的壳层。

[0046] 通过使本发明的中空二氧化硅颗粒为在壳内具有空间部的结构,若将该颗粒作为

填料加入溶剂中,便可在组合物中确保更多的空间。因此,在用于电子设备等的绝缘层时,可降低介电常数。

[0047] 对于本发明的中空二氧化硅颗粒,若将由通过使用了氩气的干式比重瓶进行的密度测定求出的颗粒的密度(以下也称为Ar密度)设为A(g/cm^3),将BET比表面积设为B(m^2/g),则Ar密度与BET比表面积的积(A×B)为1~120m^2/cm^3。利用A×B表示使中空二氧化硅颗粒分散于溶剂中时的每单位体积的比表面积,例如在中空二氧化硅颗粒添加至树脂中时,则表示树脂中的规定体积中,中空二氧化硅颗粒所占的部分的比表面积。通过使颗粒的Ar密度与BET比表面积满足前述关系,将含有本发明的中空二氧化硅颗粒的树脂组合物用于绝缘层时,可降低绝缘层的介电常数并降低介电损耗,因此能够提供可充分对应高频电路的基板。A×B若为120m^2/cm^{3}以下,在溶剂中的二氧化硅的比表面积小,因此组合物的粘度不会过度上升。组合物的粘度若过度上升,则介电损耗角正切可能会变差,但通过使A×B为120m^2/cm^{3}以下,可抑制介电损耗角正切变差。A×B优选为80m^2/cm^{3}以下、更优选为40m^2/cm^{3}以下、进一步优选为20m^2/cm^{3}以下。此外,要制作A×B小于上述者实质上很困难。A×B优选为2m^2/cm^{3}以上、更优选为2.5m^2/cm^{3}以上、进一步优选为3m^2/cm^{3}以上。

[0048] 本发明的中空二氧化硅颗粒优选由通过使用了氩气的干式比重瓶进行的密度测定求出的颗粒的密度(Ar密度)为0.35~2.00g/cm^3。Ar密度若为0.35g/cm^{3}以上,例如与树脂的比重差异便不会变得过大,因此可提高在树脂组合物中的分散性。Ar密度若为2.00g/cm^{3}以下,则容易发挥降低介电常数的效果。Ar密度的下限更优选为0.40g/cm^{3}以上,且上限更优选为1.50g/cm^{3}以下、进一步优选为1.00g/cm^{3}以下。具体而言,Ar密度更优选为0.35~1.50g/cm^3、进一步优选为0.40~1.00g/cm^3。

[0049] 本发明的中空二氧化硅颗粒优选由通过使用了氦气的干式比重瓶进行的密度测定求出的颗粒的密度(以下也称为He密度)为2.00~2.35g/cm^3。因氦气会穿透细微的空隙,因此可获得在内部具有空间的二氧化硅颗粒的与二氧化硅部分的真密度对应的密度。He密度若为2.00g/cm^{3}以上,则因中空二氧化硅颗粒中所含的硅烷醇残留量会变少,因此容易降低介电损耗角正切。要获得如He密度大于2.35g/cm^{3}的二氧化硅质,需要在相当高的温度下进行烧成,且颗粒会变得容易破损。He密度若为2.35g/cm^{3}以下,便可维持中空二氧化硅颗粒中所含的空间且不会使Ar密度变差。He密度的下限更优选为2.05g/cm^{3}以上、进一步优选为2.10g/cm^{3}以上,且上限更优选为2.33g/cm^{3}以下、进一步优选为2.30g/cm^{3}以下。具体而言,He密度更优选为2.05~2.35g/cm^3、进一步优选为2.10~2.33g/cm^3。

[0050] 中空二氧化硅颗粒的表观密度也可使用比重瓶进行测定。将试样(中空二氧化硅颗粒)与有机溶剂加入比重瓶,在25℃下静置48小时后进行测定。根据中空二氧化硅颗粒的壳的致密度的不同,有机溶剂的渗透有时也需要时间,因此优选静置上述时间。以该方法测定的结果与通过使用了氩气的干式比重瓶进行的密度测定的结果相对应。

[0051] 本发明的中空二氧化硅颗粒通过调整一次粒径与壳的厚度,可调整颗粒的表观密度。通过变更颗粒的密度,可调整是沉降于溶剂中、持续分散于溶剂中、或是浮于溶剂上。在想要分散于溶剂中时,期望溶剂的密度与颗粒的表观密度相近。例如,在想要分散于密度为1.0g/cm^{3}的水中时,优选将颗粒的表观密度调整为0.8g/cm^{3}以上且1.2g/cm^{3}以下。

[0052] 中空二氧化硅颗粒的试料中,将壳层未破损且于内部保有空间部的完整的中空颗粒的比率称为中空颗粒率。本发明的中空二氧化硅颗粒因壳层致密,因此各种溶剂、动态分

子直径较氩气和氩分子更大的气体不易渗透,但若存在壳层破损的颗粒(破损颗粒),便会侵入其内部。因此,表观密度会因中空颗粒率而变化。中空颗粒率越高,中空二氧化硅试样的表观密度便越小,而中空颗粒率越低,中空二氧化硅试样的表观密度便越高。利用此情况,假定产率100%时,可根据由原料的投入量求得的理论的密度与通过干式比重瓶测定的表观密度来求出中空颗粒率。

[0053] 此外,也可使用制造中空二氧化硅颗粒时的、去除油核前的过滤后的滤饼,由热处理时的重量变化求出中空颗粒率。若将过滤后的滤饼散开并干燥一晚,则破损颗粒内的油成分会挥发,而完整的中空颗粒内的油成分则会被保持。投入的油成分全部挥发时(中空颗粒率0%)与投入的油成分全部被保持时(中空颗粒率100%)的热处理时的重量变化量可由原料的投入量来计算,因此可由将过滤后经一晚干燥的试样进行热处理至800℃时的重量变化求出中空颗粒率。

[0054] 此外,本发明的中空二氧化硅颗粒的BET比表面积优选为1~100m^2/g。将BET比表面积设为小于1m^2/g实质上很困难。此外,BET比表面积若为100m^2/g以下,则可抑制制成树脂组合物时的粘度上升,从而在树脂组合物中的分散性不会变差。BET比表面积优选为1~100m^2/g、更优选为1~50m^2/g、进一步优选为1~20m^2/g、最优选为1~15m^2/g。

[0055] 在此,BET比表面积的测定可以使用比表面积测定装置(例如,株式会社岛津制作所制"TriStar II3020"),作为前处理,使中空二氧化硅颗粒在230℃下干燥至成为50mTorr后,通过使用氮气的多点法来测定。

[0056] 中空二氧化硅颗粒的球形度优选为0.75~1.0。球形度若变低,则有时中空二氧化硅颗粒容易破损,Ar密度降低,比表面积变大,介电损耗角正切上升。

[0057] 球形度可以用如下的平均值表示:针对通过扫描型电子显微镜(SEM)拍摄照片得到的照片投影图中的任意100个颗粒,测定各颗粒的最大直径(DL)和与其正交的最小直径(DS),算出最小直径(DS)相对于最大直径(DL)的比(DS/DL)从而得到的平均值。

[0058] 由分散性等的观点来看,球形度更优选为0.80以上、进一步优选为0.82以上、更进一步优选为0.83以上、尤其优选为0.85以上,更尤其优选为0.87以上、最优选为0.90以上。

[0059] 中空二氧化硅颗粒的一次颗粒的大小可通过利用SEM观察来直接观察其粒径(直径)而求出。具体而言,将通过SEM图像测定100个颗粒的一次颗粒的大小并对它们进行统计而得到的一次颗粒的大小(粒径)的分布推定为所有的一次颗粒的大小的分布。通过SEM观察,可直接测定难以解聚集的颗粒的一次粒径。

[0060] 该一次颗粒的大小会反映在聚集颗粒的颗粒表面状态上,因此会成为决定比表面积和吸油量的参数。

[0061] 一次颗粒的大小的平均值(平均一次粒径)优选为50nm~10μm的范围。平均一次粒径若小于50nm,则比表面积、吸油量和细孔容积上升,颗粒表面的SiOH量与吸附水增加,介电损耗角正切容易上升。此外,平均一次粒径若为10μm以下,则作为填料的处理容易。

[0062] 由制造重现性的观点来看,平均一次粒径的下限更优选为70nm以上、最优选为100nm以上,另外上限更优选为5μm以下、尤其优选为3μm以下。

[0063] 本发明的中空二氧化硅颗粒优选具有上述平均一次粒径,且其一次颗粒中颗粒整体的35%以上为平均一次粒径±40%以内的粒径。35%以上的颗粒的粒径若为平均一次粒径±40%以内,则中空二氧化硅颗粒的大小变得均一,因此不易生成中空二氧化硅颗粒的

壳的缺陷。更优选颗粒整体的40％以上为平均一次粒径±40％以内，进一步优选颗粒整体的50％以上为平均一次粒径±40％以内，尤其优选颗粒整体的60％以上为平均一次粒径±40％以内，最优选颗粒整体的70％以上为平均一次粒径±40％以内。

[0064] 中空二氧化硅颗粒的二次颗粒的中值粒径(D50)优选为0.1～10μm。

[0065] 中值粒径若为0.1μm以上，则能够抑制制成树脂组合物时的粘度上升、分散性的变差。中值粒径(D50)更优选为0.2μm以上、进一步优选为0.25μm以上、尤其优选为0.3μm以上。此外，中值粒径若过大，则在将树脂组合物成型为膜时成为产生颗粒的原因，因此优选为10μm，更优选为8μm以下、进一步优选为7μm以下、尤其优选为5μm以下、最优选为3μm以下。

[0066] 二次颗粒的粒径(一次颗粒聚集时的聚集直径)优选通过激光散射来测定。这是因为通过SEM测定聚集直径时，颗粒间的边界不明显，反映不出在湿润状态下的分散。此外是因为，在通过库尔特计数器进行的测定中，中空颗粒与实心颗粒的电场变化不同，对于实心颗粒难以得到对应的数值。

[0067] 中空二氧化硅颗粒的二次颗粒的粗大粒径(D90)优选为1～30μm。制作粗大粒径小的颗粒时，必须降低反应液中的二氧化硅源的浓度，生产率变差，因此，由生产效率的观点来看，粗大粒径优选为1μm以上。此外，粗大粒径若过大，则在将树脂组合物成型为膜时会成为产生颗粒的原因，因此优选为30μm以下。粗大粒径的下限更优选为3μm以上、最优选为5μm以上，且上限优选为30μm以下、更优选为25μm以下、进一步优选为20μm以下、最优选为15μm以下。

[0068] 需要说明的是，粗大粒径也如上所述，可通过利用激光散射测定二次颗粒的粒径来求出。

[0069] 中空二氧化硅颗粒的壳厚度相对于一次颗粒的直径1，优选为0.01～0.3。壳厚度相对于一次颗粒的直径1若小于0.01，则有中空二氧化硅颗粒的强度降低的情况。该比若大于0.3，则内部的空间部变小，而变得不会展现由中空形状所带来的特性。

[0070] 壳厚度相对于一次颗粒的直径1，更优选为0.02以上、进一步优选为0.03以上，另外更优选为0.2以下、进一步优选为0.1以下。

[0071] 此处，壳厚度可通过利用透射型电子显微镜(TEM)测定各颗粒的壳厚度来求出。

[0072] 中空二氧化硅颗粒在内部具有空间部，因此可在颗粒内部内包物质。本发明的中空二氧化硅颗粒因壳层致密，因此不易被各种溶剂渗透，但若存在破损颗粒，溶剂便会渗入内部。因此，吸油量会因破损颗粒的比率而变化。

[0073] 中空二氧化硅颗粒的吸油量优选为15～1300mL/100g。吸油量若为15mL/100g以上，则在用于树脂组合物时可确保与树脂的密合性；若为1300mL/100g以下，则在用于树脂组合物时可保证树脂的强度，可降低组合物的粘度。

[0074] 吸油量若多，则在树脂组合物中含有时，该组合物的粘性变高，因此，中空二氧化硅颗粒的吸油量更优选为1000mL/100g以下、进一步优选为700mL/100g以下、尤其优选为500mL/100g以下、最优选为200mL/100g以下。此外，吸油量若过低，则有时粉体与树脂的密合性会变差，因此更优选为20mL/100g以上。

[0075] 吸油量的测定可以按照JIS K5101-13-2:2004来测定，优选使用熟亚麻籽油。

[0076] 需要说明的是，可以根据如上所述的破损颗粒的比率与吸油量的关系，通过调整破损颗粒的比率来调整吸油量。进而，因一次颗粒间的空间也为可保持油的空间，因此认为

一次颗粒聚集而成的二次颗粒的中值粒径若大,则吸油量会增多,而二次颗粒的中值粒径若小,则吸油量会减少。

[0077] 中空二氧化硅颗粒优选含有选自由Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr和Ba组成的组中的1种以上的金属M。通过在中空二氧化硅颗粒中含有金属M,在烧成时会作为助熔剂而发挥作用,使比表面积降低而可降低介电损耗角正切。

[0078] 在中空二氧化硅颗粒的制造中,在反应工序至洗净工序之间含有金属M。例如,在反应工序中,通过在形成二氧化硅的壳时的反应溶液中添加前述金属M的金属盐、在将中空二氧化硅前体烧结之前用含有前述金属M的金属离子的溶液洗净,从而可在中空二氧化硅颗粒中含有金属M。

[0079] 本发明中,中空二氧化硅颗粒中所含的金属M的浓度优选为50质量ppm以上且1质量%以下。金属M的浓度的总和若为50质量ppm以上,则通过烧成时的助熔剂效果促进键合硅烷醇基的缩合,使残存的硅烷醇基减少,因此可降低介电损耗角正切。金属M的浓度若过高,则会与二氧化硅进行反应而使成为硅酸盐的成分变多,从而有中空二氧化硅颗粒的吸湿性变差的情况,因此优选含有1质量%以下。金属M的浓度更优选为100质量ppm以上、进一步优选为150ppm以上,另外优选为1质量%以下、更优选为5000质量ppm以下、最优选为1000质量ppm以下。

[0080] 金属M的测定方法可以在中空二氧化硅颗粒中加入高氯酸和氢氟酸进行烧灼而去除主成分的硅后,通过ICP发射光谱分析来测定。

[0081] 此外,与使用硅醇盐作为二氧化硅原料的情况相比,使用碱金属硅酸盐作为二氧化硅原料时,在得到的中空二氧化硅颗粒的壳层中来自原料的碳(C)成分变少。

[0082] 本发明的中空二氧化硅颗粒优选通过下述测定方法测定包含该中空二氧化硅颗粒的混炼物时的粘度为10000mPa·s以下。

[0083] (测定方法)

[0084] 将由通过使用了氩气的干式比重瓶进行的密度测定求出的颗粒的密度设为A(g/cm^3),将熟亚麻籽油6质量份与中空二氧化硅颗粒(6×A/2.2)质量份混合,以2000rpm混炼3分钟,将得到的混炼物使用旋转式流变仪以剪切速度1s^{-1}测定30秒,求出30秒时间点的粘度。

[0085] 通过上述测定方法求出的混炼物的剪切速度1s^{-1}下的粘度若为10000mPa·s以下,则能减少在包含中空二氧化硅颗粒的树脂组合物的成形/成膜时添加的溶剂量,可加快干燥速度,可提高生产率。此外,二氧化硅粉末的与粒径相应的密度与比表面积的乘积若变大,则在添加至树脂组合物时粘度容易上升,但本发明的中空二氧化硅颗粒因密度与比表面积的乘积小,因此可抑制树脂组合物的粘度上升。混炼物的粘度更优选为8000mPa·s以下,进一步优选为5000mPa·s以下,最优选为4000mPa·s以下。

[0086] 前述混炼物的剪切速度1s^{-1}下的粘度越低,树脂组合物的涂覆性越提高,生产率越提高,因此下限值并无特别限定。

[0087] 二氧化硅颗粒在通过^{29}Si-NMR得到的光谱的归属中,根据SiO_4四面体的连接程度分类为以Q1～Q4表示的4种基本结构。Q1～Q4分别如下所述。

[0088] Q1为在Si的周围隔着氧具有1个Si的结构单元,SiO_4四面体与另外1个SiO_4四面体连接,且在固体^{29}Si-DD/MAS-NMR光谱中在-80ppm附近具有峰。

[0089] Q2为在Si的周围隔着氧具有2个Si的结构单元,SiO_4四面体与另外2个SiO_4四面体连接,且在固体^{29}Si-DD/MAS-NMR光谱中在-91ppm附近具有峰。

[0090] Q3为在Si的周围隔着氧具有3个Si的结构单元,SiO_4四面体与另外3个SiO_4四面体连接,且在固体^{29}Si-DD/MAS-NMR光谱中在-101ppm附近具有峰。

[0091] Q4为在Si的周围隔着氧具有4个Si的结构单元,SiO_4四面体与另外4个SiO_4四面体连接,且在固体^{29}Si-DD/MAS-NMR光谱中在-110ppm附近具有峰。

[0092] 本发明的中空二氧化硅颗粒中,由固体^{29}Si-DD/MAS-NMR测定的、具有1个来自硅烷醇基的OH基的Q3结构相对于不具有来自硅烷醇基的OH基的Q4结构的摩尔比率(Q3/Q4)优选为2～40％。Q3/Q4若为40％以下,则可抑制硅烷醇量,改善介电损耗角正切。要获得Q3/Q4小于2％的中空二氧化硅颗粒必须在高温下进行烧成,此时中空二氧化硅的中空部会收缩,因此实质上难以获得。此外,Q3/Q4更优选为30％以下、进一步优选为20％以下。

[0093] 中空二氧化硅颗粒的Q3/Q4以下述方式进行测定。

[0094] 将中空二氧化硅颗粒粉末作为测定试样。使用400MHz的核磁共振装置并装设直径7.5mm的CP/MAS用探针,将观测核设为^{29}Si,通过DD/MAS法进行测定。测定条件是将^{29}Si共振频率设为79.43MHz,将^{29}Si90°脉宽设为5μ秒,将1H共振频率设为399.84MHz,将1H去耦频率设为50kHz,将MAS旋转数设为4kHz,将光谱宽度设为30.49kHz,将测定温度设为23℃。数据分析是对傅立叶变换后的光谱的各峰,将通过洛伦兹波形和高斯波形的混合而制作的峰形状的中心位置、高度、半值宽度作为可变参数,通过非线性最小二乘法进行最优化计算。以Q1、Q2、Q3以及Q4的4个结构单元为对象,由得到的Q1的含有率、Q2的含有率、Q3的含有率以及Q4的含有率算出Q3与Q4的摩尔比率。

[0095] 本实施方式中,二氧化硅颗粒的硅烷醇基的含有率是通过DD/MAS法(Dipolar Decoupling/Magic Angle Spinning)进行测定,而不是CP/MAS法(Cross Polarization/Magic Angle pinning)。

[0096] 若为CP/MAS法,则^{1}H使附近存在的Si敏化而被检测出,因此得到的峰不会准确地反映出Q1的含有率、Q2的含有率、Q3的含有率以及Q4的含有率。

[0097] 另一方面,DD/MAS法没有如CP/MAS法那样的敏化效果,因此得到的峰会准确地反映出Q1的含有率、Q2的含有率、Q3的含有率以及Q4的含有率,从而适于定量分析。

[0098] 中空二氧化硅颗粒的细孔容积优选为0.2cm^3/g以下。

[0099] 细孔容积若大于0.2cm^3/g,则容易吸附水分,有时树脂组合物的介电损耗变差。细孔容积更优选为0.15cm^3/g以下、进一步优选为0.1cm^3/g以下、尤其优选为0.05cm^3/g以下。

[0100] 细孔容积通过基于使用比表面积/细孔分布测定装置(例如,MicrotracBEL公司制“BELSORP-miniII”,Micromeritics公司制“TriStarII”等)的氮吸附法的BJH法而求出。

[0101] 中空二氧化硅颗粒的表面优选通过硅烷偶联剂进行处理。

[0102] 通过利用硅烷偶联剂对中空二氧化硅颗粒的表面进行处理,表面硅烷醇基的残留量减少,表面被疏水化,可抑制水分吸附而提高介电耗损,且同时在制成树脂组合物时,能提高与树脂的亲和性,并提高分散性、树脂制膜后的强度。

[0103] 作为硅烷偶联剂的种类,可举出氨基硅烷系偶联剂、环氧基硅烷系偶联剂、巯基硅烷系偶联剂、硅烷系偶联剂、有机硅氮烷化合物等。硅烷偶联剂可单独使用1种,也可组合使用2种以上。

[0104] 作为硅烷偶联剂的附着量,相对于中空二氧化硅颗粒的颗粒100质量份,优选为1质量份以上、更优选为1.5质量份以上、进一步优选为2质量份以上,另外优选为10质量份以下、更优选为8质量份以下、进一步优选为5质量份以下。即,硅烷偶联剂的附着量相对于中空二氧化硅颗粒的颗粒100质量份,优选为1～10质量份的范围。

[0105] 中空二氧化硅颗粒的表面利用硅烷偶联剂进行了处理可通过利用IR检测硅烷偶联剂的取代基所产生的峰来确认。此外,硅烷偶联剂的附着量可通过碳量来测定。

[0106] 本发明的中空二氧化硅颗粒在1GHz下的相对介电常数优选为1.3～5.0。尤其在测定粉体的介电常数时,因在10GHz以上时样品空间变小而测定精度变差,因此在本发明中采用在1GHz下的测定值。在1GHz下的相对介电常数若为前述范围,则可实现电子设备所要求的低相对介电常数。需要说明的是,实质上难以合成在1GHz下的相对介电常数小于1.3的中空二氧化硅颗粒。

[0107] 在1GHz下的相对介电常数的下限优选为1.3以上、更优选为1.4以上。另外上限更优选为4.5以下、进一步优选为4.0以下、尤其优选为3.5以下、更尤其优选为3.0以下、最优选为2.5以下。

[0108] 此外,本发明的中空二氧化硅颗粒在1GHz下的介电损耗角正切优选为0.0001～0.05。在1GHz下的介电损耗角正切若为0.05以下,则可实现电子设备所要求的低相对介电常数。此外,实质上难以合成在1GHz下的介电损耗角正切小于0.0001的中空二氧化硅颗粒。

[0109] 在1GHz下的介电损耗角正切的下限更优选为0.0002以上、进一步优选为0.0003以上。另外上限更优选为0.01以下、进一步优选为0.005以下、更进一步优选为0.003以下、尤其优选为0.002以下、更尤其优选为0.0015以下、最优选为0.0010以下。

[0110] 相对介电常数以及介电损耗角正切可使用专用的装置(例如,KEYCOM株式会社制“VectorNetworkAnalyzers E5063A”),通过扰动方式谐振器法来测定。

[0111] (树脂组合物和浆料组合物)

[0112] 本发明的中空二氧化硅颗粒可与树脂混合而以树脂组合物的形式利用。

[0113] 本实施方式的树脂组合物包含本发明的中空二氧化硅颗粒与树脂。树脂组合物中的中空二氧化硅颗粒的含有率优选为5～70质量%、更优选为10～50质量%。

[0114] 作为树脂,可使用选自以下树脂中的1种或2种以上树脂:聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、不饱和聚酯、芳香族聚酯等聚酯;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)等氟树脂;环氧树脂;有机硅树脂;酚醛树脂;三聚氰胺树脂;尿素树脂;聚酰亚胺;聚酰胺酰亚胺;聚醚酰亚胺;聚酰胺;聚苯醚;聚苯硫醚;聚砜;液晶聚合物;聚醚砜;聚碳酸酯;马来酰亚胺改性树脂;ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)树脂;AAS(丙烯腈-丙烯酸类橡胶-苯乙烯)树脂;AES(丙烯腈-乙烯-丙烯-二烯橡胶-苯乙烯)树脂等。因树脂组合物中的介电损耗角正切也依赖于树脂的特性,因此考虑这些来选择使用的树脂即可。

[0115] 此外,本发明的中空二氧化硅颗粒可用作浆料组合物的填充材料。浆料组合物是指在水系或油系的介质中分散有本发明的中空二氧化硅颗粒的泥状的组合物。

[0116] 浆料组合物中优选包含1～40质量%的中空二氧化硅颗粒、更优选包含5～40质量%的中空二氧化硅颗粒。

[0117] 作为油系的介质,可举出丙酮、甲醇、乙醇、丁醇、2-丙醇、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基

乙醇、1-甲氧基-2-丙醇、2-乙酰氧基-1-甲氧基丙烷、甲苯、二甲苯、甲基乙基酮、N,N-二甲基甲酰胺、甲基异丁基酮、N-甲基吡咯烷酮、正己烷、环己烷、环己酮以及作为混合物的石脑油等。这些可单独使用,也可以以2种以上的混合物的形式使用。

[0118] 在树脂组合物和浆料组合物中,也可包含除上述树脂、介质以外的任意成分。作为任意成分,可举出例如分散助剂、表面活性剂、二氧化硅以外的填料等。

[0119] 需要说明的是,使用包含本发明的中空二氧化硅颗粒的树脂组合物来制作树脂薄膜时,其相对介电常数在频率10GHz下优选为2.0～3.5,下限更优选为2.2以上、进一步优选为2.3以上,另外上限更优选为3.2以下、进一步优选为3.0以下。树脂薄膜在频率10GHz下的相对介电常数若为前述范围,则电特性优异,因此可期待利用于电子设备或通讯设备等。

[0120] 此外,树脂薄膜的介电损耗角正切在频率10GHz下优选为0.01以下、更优选为0.008以下、进一步优选为0.0065以下。树脂薄膜在频率10GHz下的介电损耗角正切若为前述范围,则电特性优异,因此可期待利用于电子设备或通讯设备等。介电损耗角正切越小则越可抑制电路的传输损耗,因此下限值无特别限定。

[0121] 树脂薄膜的相对介电常数和介电损耗角正切可使用分离柱介质谐振器(SPDR)(例如,AgilentTechnologies公司制)来测定。

[0122] 此外,上述树脂薄膜的平均线膨胀系数优选为10～50ppm/℃。平均线膨胀系数若为前述范围,则为与被广泛用作基材的铜箔的热膨胀系数相近的范围,因此电特性优异。平均线膨胀系数更优选为12ppm/℃以上、进一步优选为15ppm/℃以上,另外更优选为40ppm/℃以下、进一步优选为30ppm/℃以下。

[0123] 平均线膨胀系数通过下述方式求出:使用热机械分析装置(例如,岛津制作所公司制“TMA-60”),将上述树脂薄膜在载荷5N、升温速度2℃/分钟下加热,测定样品从30℃至150℃的尺寸变化,并算出平均值。

[0124] 此外,将上述树脂薄膜与金属层叠时的剥离强度优选为30N/mm以上。通过剥离强度在上述范围内,可在层叠后的下游工艺及之后抑制金属与树脂组合物的剥离。剥离强度优选为30N/mm以上、更优选为40N/mm以上、最优选为50N/mm以上。

[0125] 剥离强度可在将树脂组合物与金属层叠后,使用90°剥离试验机等进行测定。

[0126] (中空二氧化硅颗粒的制造方法)

[0127] 作为本发明的中空二氧化硅颗粒的制造方法,可举出例如使用包含水相、油相和表面活性剂的水包油型乳液而在乳液中获得中空二氧化硅前体,由该前体获得中空二氧化硅颗粒的方法。该水包油型乳液为在水中分散有油相的乳液,若在该乳液中添加二氧化硅原料,则二氧化硅原料附着于油滴,可形成油核-二氧化硅壳颗粒。

[0128] 本发明的中空二氧化硅颗粒的制造方法包括:制作包含水相、油相和表面活性剂的水包油型乳液,将该水包油型乳液静置0.5～240小时,在水包油型乳液中得到在核的外周形成有包含二氧化硅的壳层的中空二氧化硅前体,从中空二氧化硅前体中去除核,然后进行热处理。在得到前述中空二氧化硅前体时,优选在水包油型乳液中添加第1二氧化硅原料而形成第1级壳,并在形成有第1级壳的乳液中添加第2二氧化硅原料而形成第2级壳,由此在核的外周形成壳层。

[0129] 以下,也将水包油型乳液仅简记为乳液。此外,有时也会将以下分散液记为乳液:分散有添加第1二氧化硅原料而生成的添加第2二氧化硅原料前的油核-二氧化硅壳颗粒的

分散液,以及,分散有添加第2二氧化硅原料后的油核-二氧化硅壳颗粒的分散液。后者的分散有添加第2二氧化硅原料后的油核-二氧化硅壳颗粒的分散液也可与中空二氧化硅前体分散液同等。

[0130] ＜第1级壳的形成＞

[0131] 首先,在包含水相、油相和表面活性剂的水包油型乳液中添加第1二氧化硅原料,形成第1级壳。

[0132] 乳液的水相主要包含水作为溶剂。在水相中也可进一步添加水溶性有机液体、水溶性树脂等添加剂。水相中的水的比率优选为50～100质量%、更优选为90～100质量%。

[0133] 乳液的油相优选包含与水相成分不相容的非水溶性有机液体。该有机液体在乳液中成为液滴而形成中空二氧化硅前体的油-核部分。

[0134] 作为有机液体,例如可列举出正己烷、异己烷、正庚烷、异庚烷、正辛烷、异辛烷、正壬烷、异壬烷、正戊烷、异戊烷、正癸烷、异癸烷、正十二烷、异十二烷、十五烷等脂肪族烃类、或者为它们的混合物的石蜡系基础油、环戊烷、环己烷、环己烯等脂环式烃类、或者为它们的混合物的环烷系基础油、苯、甲苯、二甲苯、乙苯、丙苯、异丙苯、均三甲苯、四氢化萘、苯乙烯等芳香族烃类、丙醚、异丙醚等醚类、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、乙酸正戊酯、乙酸异戊酯、乳酸丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丁酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯等酯类、棕榈油、大豆油、菜籽油等植物油、氢氟烃、全氟碳、全氟聚醚等氟系溶剂等。此外,也可使用在壳形成反应温度下成为疏水性液体的聚氧亚烷基二醇。例如可举出聚丙二醇(分子量1000以上)、氧乙烯单元的比率小于20质量%,且浊点(1质量%水溶液)为40℃以下、优选为20℃以下的聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物等。其中优选使用聚氧丙烯-聚氧乙烯-聚氧丙烯型的嵌段共聚物。

[0135] 它们可单独使用,或可在以单相形成油相的范围内组合使用2种以上。

[0136] 作为有机液体,优选为碳数8～16的烃,尤其优选为碳数9～12的烃。有机液体综合考虑操作性、对火的安全性、中空二氧化硅前体与有机液体的分离性、中空二氧化硅颗粒的形状特性、有机液体对水的溶解性等而选定。碳数为8～16的烃若其化学稳定性良好,则可为直链状、支链状或环状的烃,也可混合碳数不同的烃来使用。作为烃,优选饱和烃,更优选直链状饱和烃。

[0137] 作为有机液体的闪点,优选为20℃以上,更优选为40℃以上。使用闪点低于20℃的有机液体时,因闪点过低,因此必须有防火上、作业环境上的对策。

[0138] 为了提高乳化稳定性,乳液包含表面活性剂。表面活性剂优选为水溶性或水分散性,优选添加至水相来使用。优选为非离子性表面活性剂。

[0139] 非离子性表面活性剂可列举例如下述表面活性剂。

[0140] 聚氧乙烯-聚氧丙烯共聚物系表面活性剂、

[0141] 聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯系表面活性剂:聚氧乙烯山梨糖醇酐单月桂酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐单棕榈酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐单硬脂酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐三硬脂酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐单油酸酯、

[0142] 聚氧乙烯高级醇醚系表面活性剂:聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯十六烷基醚、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、

[0143] 聚氧乙烯脂肪族酯系表面活性剂:聚氧乙烯乙二醇单月桂酸酯、聚氧乙烯乙二醇

单硬脂酸酯、聚氧乙烯乙二醇单油酸酯、

[0144] 甘油脂肪酸酯系表面活性剂:单甘油硬脂酸酯、单甘油油酸酯。

[0145] 进而,也可使用聚氧乙烯山梨醇脂肪酸酯系表面活性剂、蔗糖脂肪酸酯系表面活性剂、聚甘油脂肪酸酯系表面活性剂、聚氧乙烯氢化蓖麻油系表面活性剂等。

[0146] 它们可单独使用,或可组合使用2种以上。

[0147] 上述非离子性表面活性剂中,优选使用山梨糖醇酐脂肪酸酯和聚氧乙烯-聚氧丙烯共聚物系表面活性剂。聚氧乙烯-聚氧丙烯共聚物是聚氧乙烯嵌段(EO)与聚氧丙烯嵌段(PO)键合而成的嵌段共聚物。作为嵌段共聚物,可举出EO-PO-EO嵌段共聚物、EO-PO嵌段共聚物等,优选为EO-PO-EO嵌段共聚物。EO-PO-EO嵌段共聚物的氧乙烯单元的比率优选为20质量%以上、更优选为30质量%以上。

[0148] 聚氧乙烯-聚氧丙烯共聚物的重均分子量优选为3,000～27,000、更优选为6,000～19,000。

[0149] 相对于聚氧乙烯-聚氧丙烯共聚物整体,聚氧乙烯嵌段的合计量优选为40～90质量%,聚氧丙烯嵌段的合计量优选为10～60质量%。

[0150] 表面活性剂的使用量因表面活性剂的种类、作为表示表面活性剂的亲水性或疏水性程度的指标的HLB(亲水亲油平衡,Hydrophile-lipophile balance)、目标二氧化硅颗粒的粒径等条件而异,水相中的含量优选为500～20,000质量ppm、更优选为1,000～10,000质量ppm。在500质量ppm以上时,可使乳液更稳定化。此外,在20,000质量ppm以下时,可减少残留于中空二氧化硅颗粒的表面活性剂的量。

[0151] 水相与油相能够以质量比计200:1～5:1配混,优选为100:1～9:1。

[0152] 水包油型乳液的制作方法不受以下所限。可通过事先分别制备水相和油相,并将油相添加至水相后使其充分混合或搅拌来制作。进而可应用在物理上赋予强剪切力的超声波乳化、搅拌式乳化、高压乳化等方法。另外有以下方法:使通过具有微细孔的膜而变得微细的油相分散于水相中的膜乳化法、在使表面活性剂溶解于油相后加入水相进行乳化的转相乳化法、利用表面活性剂以浊点附近的温度为界从水溶性变成油溶性的转相温度乳化法等。这些乳化方法可以根据目标粒径、粒度分布等的规定而适当选择。

[0153] 为了使得到的中空二氧化硅颗粒小粒径化、缩小粒度分布,优选将油相充分分散于水相中进行乳化。例如,混合液可在10bar以上、优选在20bar以上的压力下使用高压均化器进行乳化。

[0154] 在本发明中,设置将得到的水包油型乳液进行熟化的工序。通过进行熟化的工序,微小的乳液会优先生长,得到的中空二氧化硅的一次粒径变得均匀,一次粒径的分布变窄。由此,可缩小Ar密度与BET比表面积的积(A×B)。熟化的时间为0.5～240小时。熟化的时间若为0.5小时以上,则一次颗粒的粒径的均一性提高,若在240小时以内,则生产率良好。熟化的时间优选为0.5～96小时,最优选为0.5～48小时。

[0155] 此外,熟化的温度优选为5～80℃、更优选为20～70℃、最优选为20～55℃。

[0156] 在第1级壳的形成工序中,在水包油型乳液中添加第1二氧化硅原料。

[0157] 作为第1二氧化硅原料,例如可列举出溶解有水溶性二氧化硅的水溶液、分散有固体二氧化硅的水性分散液、它们的混合物、以及选自由碱金属硅酸盐、活性硅酸和硅醇盐组成的组中的1种以上或它们的水溶液或水分散液。其中,从获取容易性高的观点出发,优选

为选自由碱金属硅酸盐、活性硅酸和硅醇盐组成的组中的1种以上或它们的水溶液或水分散液。

[0158] 作为固体二氧化硅,例如可举出将有机硅化合物水解而得到的二氧化硅溶胶、市售的二氧化硅溶胶。

[0159] 作为碱金属硅酸盐的碱金属,可举出锂、钠、钾、铷等,其中,因获取容易度、经济理由而优选为钠。即,作为碱金属硅酸盐,优选为硅酸钠。硅酸钠具有由$Na_2O \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$表示的组成。钠与硅酸的比率以$Na_2O/SiO_2$的摩尔比n计,优选为1.0~4.0、进一步优选为2.0~3.5。

[0160] 活性硅酸是将碱金属硅酸盐通过阳离子交换处理来将碱金属置换成氢而得到的,该活性硅酸的水溶液显示弱酸性。阳离子交换可使用氢型阳离子交换树脂。

[0161] 碱金属硅酸盐和活性硅酸优选使其溶解或分散于水后,再添加到乳液中。碱金属硅酸盐和活性硅酸水溶液的浓度以SiO_2浓度计,优选为3~30质量%、进一步优选为5~25质量%。

[0162] 作为硅醇盐,可优选使用例如四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丙氧基硅烷等四烷基硅烷类。

[0163] 此外,也可通过与二氧化硅原料一起混合其它金属氧化物等来获得复合颗粒。其它金属氧化物可举出二氧化钛、氧化锌、氧化铈、氧化铜、氧化铁、氧化锡等。

[0164] 作为第1二氧化硅原料,可单独使用上述二氧化硅原料,或可混合使用2种以上。其中,第1二氧化硅原料优选使用碱金属硅酸盐水溶液,尤其优选使用硅酸钠水溶液。

[0165] 在水包油型乳液中添加第1二氧化硅原料优选在酸性条件下进行。通过在酸性环境下添加二氧化硅原料,会产生二氧化硅微颗粒而构成网络,由此可形成第1阶段覆膜。为了维持乳液的稳定性,反应温度优选为80℃以下、更优选为70℃以下、进一步优选为60℃以下、尤其优选为50℃以下、最优选为40℃以下。此外,从为了使覆膜的厚度均一而控制二氧化硅微粒的网络形成速度的观点来看,反应温度优选为4℃以上、更优选为10℃以上、进一步优选为15℃以上、尤其优选为20℃以上、最优选为25℃以上。即,反应温度优选为4~80℃的范围。

[0166] 从使覆膜的厚度更均一而使得到的中空二氧化硅的二氧化硅壳层更致密的观点来看,水包油型乳液的pH更优选设为小于3、进一步优选为2.5以下、另外更优选为1以上。即,水包油型乳液的pH优选为1以上且小于3的范围。

[0167] 为了使水包油型乳液的pH为酸性,可举出添加酸。

[0168] 作为酸,例如可列举出盐酸、硝酸、硫酸、醋酸、高氯酸、氢溴酸、三氯乙酸、二氯乙酸、甲磺酸、苯磺酸等。

[0169] 第1二氧化硅原料的添加时,相对于乳液中所含的油相100质量份,第1二氧化硅原料的添加量优选使第1二氧化硅原料中的SiO_2成为1~50质量份,更优选成为3~30质量份。

[0170] 第1二氧化硅原料的添加时,优选在添加第1二氧化硅原料后将乳液的pH维持在酸性的状态下保持1分钟以上、更优选为5分钟以上、进一步优选为10分钟以上。

[0171] 接着,优选将添加有第1二氧化硅原料的乳液的pH保持在3以上且7以下(弱酸性到中性)。由此,可将第1二氧化硅原料固定化于油滴的表面。

[0172] 例如有下述方法:通过在添加有第1二氧化硅原料的乳液中添加碱,将乳液的pH设

为3以上。

[0173] 作为碱,例如可举出氢氧化钠、氢氧化钾等碱金属氢氧化物、氢氧化镁、氢氧化钙等碱土族金属氢氧化物、氨、胺类等。

[0174] 或者也可使用下述方法:通过阴离子交换处理将卤素离子等阴离子交换为氢氧化物离子。

[0175] 添加碱时,优选一边搅拌添加有第1二氧化硅原料的乳液一边慢慢地添加碱,使乳液的pH慢慢地上升。搅拌若弱、或是若一次投入大量的碱,则有乳液的pH会变得不均匀,而第1层覆膜的厚度变得不均匀的情况。

[0176] 乳液优选一边搅拌一边保持。该保持时间优选为10分钟以上、更优选为1小时以上,也可为4小时以上。为了维持乳液的稳定性,该保持温度优选为100℃以下、更优选为95℃以下、进一步优选为90℃以下、尤其优选为85℃以下。此外,为了促进熟化,保持温度优选为35℃以上、更优选为40℃以上、尤其优选为45℃以上。即,乳液的保持温度优选为35~100℃的范围。

[0177] <第2级壳的形成>

[0178] 接着,在碱金属离子存在下向乳液中添加第2二氧化硅原料。由此,可获得中空二氧化硅前体分散液。在此,中空二氧化硅前体为油核-二氧化硅壳颗粒。

[0179] 向乳液添加第2二氧化硅原料优选在碱性条件下进行。

[0180] 在第1二氧化硅原料的添加时,为了使第1二氧化硅原料对油滴的附着更均匀,采用了将乳液暂时制成酸性后再将pH设为3以上且7以下(弱酸性到中性)的方法。通过该方法得到的第1层二氧化硅层为多孔质,因致密性不够而强度会变低。而在添加第2二氧化硅原料时,通过将乳液制成碱性,可在之前得到的第1层二氧化硅层上形成高密度的第2层二氧化硅层。

[0181] 为了抑制新的微粒产生,添加第2二氧化硅原料时的乳液的pH优选为8以上、更优选为8.5以上、进一步优选为8.7以上、尤其优选为8.9以上、最优选为9以上。此外,pH若过高则二氧化硅的溶解度变大,因此优选为13以下、更优选为12.5以下、进一步优选为12以下、尤其优选为11.5以下、最优选为11以下。即,乳液的pH优选为8~13的范围。

[0182] 为将水包油型乳液的pH设为碱性,可举出添加碱。作为碱,可使用与上述相同的化合物。

[0183] 作为第2二氧化硅原料,可单独使用与上述第1二氧化硅原料相同的物质,或可混合使用2种以上。其中,在添加第2二氧化硅原料时,优选使用硅酸钠水溶液以及活性硅酸水溶液中的至少一者。

[0184] 在碱性条件下对乳液添加第2二氧化硅原料时,也可使用在添加第2二氧化硅原料的同时添加碱金属氢氧化物的方法。此外,也可为在第2二氧化硅原料中使用硅酸钠作为碱金属硅酸盐的方法。此时,由于在添加第1二氧化硅原料后将pH设为5以上的弱酸性乳液中添加作为碱成分的硅酸钠,因此可一边添加第2二氧化硅原料一边将乳液的pH保持为碱性。另外,能使碱金属离子存在于乳液中。

[0185] 需要说明的是,在第2二氧化硅原料中使用硅酸钠水溶液的情况等时,当pH过度上升时,为了调整pH也可加入酸。此处使用的酸也可使用与添加第1二氧化硅原料时相同的酸。

[0186] 第2二氧化硅原料的添加优选在碱金属离子的存在下进行。该碱金属离子可源自第1二氧化硅原料、源自第2二氧化硅原料、源自为了调整pH而加入的碱，也可通过向乳液中添加添加剂等来配混。例如为在第1二氧化硅原料和第2二氧化硅原料的至少一者中使用碱金属硅酸盐的情况。或者为在乳液的添加剂中使用碱金属的卤化物、硫酸盐、硝酸盐、脂肪酸盐等的情况。

[0187] 第2二氧化硅原料的添加例如可在第1二氧化硅原料的添加后的乳液中添加硅酸钠水溶液和活性硅酸水溶液中的一者，也可添加两者。添加两者时，可将硅酸钠水溶液和活性硅酸水溶液一起添加，也可依序添加。

[0188] 例如，为了一边进行pH调节，一边促进二氧化硅原料附着于第1层二氧化硅层上，第2二氧化硅原料的添加可将添加硅酸钠水溶液的工序与添加活性硅酸水溶液的工序进行1次或重复2次以上。

[0189] 为了促进二氧化硅原料附着于第1层二氧化硅层上，第2二氧化硅原料优选添加于经过加热的乳液中。为了抑制新的微粒的产生，乳液的温度优选为30℃以上、更优选为35℃以上、进一步优选为40℃以上、尤其优选为45℃以上、最优选为50℃以上。温度若变得过高则二氧化硅的溶解度变高，因此优选为100℃以下、更优选为95℃以下、进一步优选为90℃以下、尤其优选为85℃以下、最优选为80℃以下。即，添加第2二氧化硅原料时的乳液的温度优选为30～100℃的范围。使用经过加热的乳液时，在添加第2二氧化硅原料后，优选将所生成的乳液缓慢冷却至室温(约23℃)。

[0190] 在添加第2二氧化硅原料时，相对于油相100质量份，第2二氧化硅原料的添加量优选调整成使第2二氧化硅原料中的SiO_2成为20～500质量份，更优选调整成40～300质量份。

[0191] 在添加第2二氧化硅原料时，优选在添加第2二氧化硅原料后将乳液的pH维持在碱性的状态下保持10分钟以上。

[0192] 通过第1二氧化硅原料的添加和第2二氧化硅原料的添加，相对于油相100质量份，第1二氧化硅原料和第2二氧化硅原料的添加量的合计量优选调整成使第1二氧化硅原料中的SiO_2与第2二氧化硅原料中的SiO_2的合计成为30～500质量份，更优选调整成50～300质量份。

[0193] 本发明的二氧化硅壳层主要由二氧化硅构成，但也可视折射率调节等需要而含有Ti或Zr等其它金属成分。含有其它金属成分的方法无特别限定，可使用例如在添加二氧化硅原料的工序中同时添加金属溶胶液、金属盐水溶液等方法。

[0194] 通过上述方式可获得中空二氧化硅前体分散液。

[0195] 作为由中空二氧化硅前体分散液得到中空二氧化硅前体的方法，例如有过滤分散液的方法、加热去除水相的方法、通过沉降分离或离心分离将前体分离的方法等。

[0196] 作为一例，有使用0.1μm～5μm左右的过滤器过滤分散液，并将滤出的中空二氧化硅前体干燥的方法。

[0197] 另外，根据需要也可用水、酸、碱、有机溶剂等清洗得到的中空二氧化硅前体。

[0198] ＜中空二氧化硅前体的热处理＞

[0199] 然后，从中空二氧化硅前体中去除油核后进行热处理。作为去除油核的方法，例如有将中空二氧化硅前体烧成并将油燃烧分解的方法、通过干燥使油挥发的方法、加入适当的添加剂使油分解的方法、使用有机溶剂等来萃取油的方法等。其中，优选对油的残留物少

的中空二氧化硅前体进行烧成而将油燃烧分解的方法。

[0200] 以下,以烧成中空二氧化硅前体而去除油核并进行热处理的方法为例进行说明。

[0201] 在通过烧成中空二氧化硅前体来去除油核而获得中空二氧化硅颗粒的方法中,优选在至少2阶段的不同温度下进行热处理。通过第1阶段的热处理去除油核后,在第2阶段的热处理中进行中空二氧化硅颗粒的壳层的致密化。

[0202] 在第1阶段的热处理中,去除油核与表面活性剂的有机成分。因必须将中空二氧化硅前体内的油热分解,因此优选在100℃以上进行、更优选为200℃以上、最优选为300℃以上。第1阶段的热处理若过高温,则二氧化硅壳便会致密化而变得难以去除内部的有机成分,因此优选在低于700℃下进行,另外优选为550℃以下、更优选为530℃以下、进一步优选为520℃以下、尤其优选为510℃以下、最优选为500℃以下。即,第1阶段的热处理温度优选为100℃以上且低于700℃的范围。第1阶段的热处理可以进行1次,也可进行多次。

[0203] 第1阶段的热处理时间优选为30分钟以上,优选为1小时以上、更优选为2小时以上、另外优选为48小时以下、更优选为24小时以下、更优选为12小时以下。即,第1阶段的热处理时间优选为30分钟以上且48小时以下的范围。

[0204] 然后,在第2阶段的热处理中,将中空二氧化硅颗粒烧结并进行壳的致密化的同时,减少表面硅烷醇基,使介电损耗角正切降低。第2阶段的烧成温度优选在比第1阶段的热处理温度更高的温度下进行。

[0205] 以静置法进行第2阶段的热处理时,优选在700℃以上进行、更优选为800℃以上、进一步优选为900℃以上、最优选为1000℃以上。此外,温度若变得过高,则会发生非晶二氧化硅的结晶化而使相对介电常数变高,因此优选在1200℃以下进行、更优选为1150℃以下、最优选为1100℃以下。即,以静置法进行时的第2阶段的热处理温度优选为700~1200℃的范围。

[0206] 此外,第2阶段的热处理温度优选比第1阶段的热处理温度高200℃以上、更优选高200~800℃、进一步优选高400~700℃。第2阶段的热处理可以进行1次,也可进行多次。

[0207] 以静置法进行时的第2阶段的热处理时间优选为10分钟以上、更优选为30分钟以上,另外优选为24小时以下、更优选为12小时以下、最优选为6小时以下。即,第2阶段的热处理时间优选为10分钟以上且24小时以下的范围。

[0208] 此外,第2阶段的热处理也可使用喷雾燃烧法。此时的火焰温度优选为1000℃以上,优选为1200℃以上、最优选为1400℃以上。此外,火焰温度优选为2000℃以下、更优选为1800℃以下、最优选为1600℃以下。即,以喷雾燃烧法进行时的第2阶段的热处理温度优选为1000~2000℃的范围。

[0209] 需要说明的是,在第1阶段的烧成后且进行第2阶段的热处理前可使中空二氧化硅前体恢复至室温,也可从维持第1阶段的烧成温度的状态升温至第2阶段的热处理温度。

[0210] <中空二氧化硅烧成颗粒的表面处理>

[0211] 其后,也可用硅烷偶联剂对前述工序中得到的热处理后的中空二氧化硅烧成颗粒进行表面处理。通过该工序,存在于中空二氧化硅烧成颗粒表面的硅烷醇基与硅烷偶联剂反应,表面硅烷醇基量会减少,从而可减少介电损耗角正切。此外,因表面疏水化而改善对树脂的亲和性,因此在树脂中的分散性会提高。

[0212] 对于表面处理的条件无特别限制,为一般的表面处理条件即可,可使用湿式处理

法、干式处理法。由进行均一的处理的观点来看,优选为湿式处理法。

[0213] 作为表面处理中使用的硅烷偶联剂,可举出氨基硅烷系偶联剂、环氧基硅烷系偶联剂、巯基硅烷系偶联剂、硅烷系偶联剂、有机硅氮烷化合物等。它们可使用1种或组合2种以上来使用。

[0214] 具体而言,作为表面处理剂,可列举出氨基丙基甲氧基硅烷、氨基丙基三乙氧基硅烷、脲基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基氨基丙基三甲氧基硅烷、N-2(氨基乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷等氨基硅烷系偶联剂、环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、缩水甘油基丁基三甲氧基硅烷、(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷等环氧基硅烷系偶联剂、巯基丙基三甲氧基硅烷、巯基丙基三乙氧基硅烷等巯基硅烷系偶联剂、甲基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、咪唑硅烷、三嗪硅烷等硅烷系偶联剂、$CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$、$CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2SiCl_3$ 、 $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$、$CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2Si(CH_3)C_{12}$ 、 $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2SiCl_3$ 、$CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$、$CF_3CH_2CH_2SiCl_3$、$CF_3CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$、$C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$、$C_7F_{15}CONHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$、$C_8F_{17}CO_2CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$、$C_8F_{17}$-O-$CF(CF_3)CF_2$-O-$C_3H_6SiCl_3$、$C_3F_7$-O-$(CF(CF_3)CF_2$-O$)_2$-$CF(CF_3)CONH$-$(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$等含氟硅烷偶联剂、六甲基二硅氮烷、六苯基二硅氮烷、三硅氮烷、环三硅氮烷、1,1,3,3,5,5-六甲基环三硅氮烷等有机硅氮烷化合物等。

[0215] 相对于中空二氧化硅颗粒的颗粒100质量份,硅烷偶联剂的处理量优选为1质量份以上、更优选为1.5质量份以上、进一步优选为2质量份以上,另外优选为10质量份以下、更优选为8质量份以下、进一步优选为5质量份以下。即,相对于中空二氧化硅颗粒的颗粒100质量份,硅烷偶联剂的处理量优选为1~10质量份的范围。

[0216] 作为用硅烷偶联剂进行处理的方法,例如可举出将硅烷偶联剂喷撒于中空二氧化硅烧成颗粒的干式法、或使中空二氧化硅烧成颗粒分散于溶剂后加入硅烷偶联剂使其反应的湿式法等。

[0217] 通过上述工序得到的中空二氧化硅颗粒有时会因干燥、烧成工序而聚集,因此为了形成容易处理的聚集直径,也可进行破碎。作为破碎的方法,例如有使用乳钵的方法、使用干式或湿式球磨机的方法、使用振荡式筛的方法、使用针磨机、切磨机、锤磨机、刀磨机、辊磨机、喷磨机等破碎机的方法等。需要说明的是,二次颗粒的优选聚集直径(具体的为中值粒径和粗大粒径)如上所述。

[0218] 本发明的中空二氧化硅颗粒具有经过致密化的壳层,因此在添加至甲基乙基酮、N-甲基吡咯烷酮等有机溶剂中时,各种溶剂的渗透性低。因此在各种溶剂中的分散性良好,并且可维持溶剂中的中空颗粒特有的性质。

[0219] 本发明的中空二氧化硅颗粒可作为各种填充材料使用,特别是可适宜作为在电脑、笔记本电脑、数码相机等电子设备、智能型手机、游戏机等通信设备等所使用的电子基板的制作中使用的树脂组合物的填充材料来使用。具体而言,本发明的二氧化硅粉末由于低介电常数化、低传输损耗化、低吸湿化、剥离强度提高,因此还能期待应用于树脂组合物、预浸料、覆金属箔层叠板、印刷布线板、树脂片、粘接层、粘接薄膜、阻焊剂、凸块回焊用、再布线绝缘层、芯片接合材料、密封材料、底部填料、模具底部填料和层叠电感器等。

[0220] 实施例

[0221] 以下,通过实施例来详细说明本发明,但本发明不受这些所限。在以下说明中,共通的成分使用同一种物质。此外,只要没有特别说明,“%”、“份”分别表示“质量%”、“质量份”。

[0222] 此外,例1～12为实施例,例13～15为比较例。

[0223] ＜试验例1＞

[0224] (例1)

[0225] “乳液的制作”

[0226] 在1250g的纯水中添加4g的EO-PO-EO嵌段共聚物(ADEKA公司制Pluronic F68)并搅拌至溶解。在该水溶液中加入42g的溶解有4g山梨糖醇酐单油酸酯(三洋化成公司制IONET S-80)的正癸烷,并使用IKA公司制均化器将液体整体搅拌至均匀,制作粗乳液。

[0227] 使用高压乳化机(SMT公司制LAB 1000)将该粗乳液以压力50bar进行乳化,制作乳液直径为1μm的微细乳液。

[0228] “乳化液熟化”

[0229] 将得到的微细乳液在40℃下静置12小时,由此得到熟化后乳液。

[0230] “第1级壳形成”

[0231] 在1300g得到的熟化后乳液中,加入23g经稀释的硅酸钠水溶液(SiO_2浓度10.4质量%,Na_2O浓度3.6质量%)与2M盐酸使pH成为2,并一边保持在30℃一边充分地搅拌。

[0232] 一边充分地搅拌该液体一边缓慢地滴加1M氢氧化钠水溶液使pH成为6,得到油核-二氧化硅壳颗粒分散液。保持得到的油核-二氧化硅壳颗粒分散液并使其熟化。

[0233] “第2级壳形成”

[0234] 将第1级壳形成中得到的油核-二氧化硅壳颗粒分散液总量加热至70℃,并一边搅拌一边缓慢地添加1M的NaOH,使pH成为9。

[0235] 接着,将330g经稀释的硅酸钠水溶液(SiO_2浓度10.4质量%,Na_2O浓度3.6质量%)与0.5M盐酸一同慢慢地添加,以使pH成为9。

[0236] 将该悬浮液在80℃下保持1天后,冷却至室温,得到中空二氧化硅前体分散液。

[0237] “过滤、清洗、干燥、烧成”

[0238] 将中空二氧化硅前体分散液总量用2M盐酸中和至pH为2后,使用定量滤纸5C进行过滤。然后,加入80℃的离子交换水350ml并再次加压过滤,清洗中空二氧化硅滤饼。

[0239] 在氮气环境下,将过滤后的滤饼在100℃下干燥1小时,接着在400℃下干燥2小时(升温时间10℃/分钟),去除有机成分,由此得到中空二氧化硅前体。

[0240] 通过将得到的中空二氧化硅前体在1000℃下烧成1小时(升温时间10℃/分钟),进行壳的烧结,得到中空二氧化硅烧成颗粒。

[0241] “表面处理”

[0242] 在200ml的玻璃烧杯中添加前述中空二氧化硅烧成颗粒10g、异丙醇150ml、乙烯基三甲氧基硅烷0.1g,在100℃下回流1小时。然后,使用疏水性PTFE膜滤器进行减压过滤,用异丙醇20ml清洗后,利用温度调整成150℃的真空干燥机进行2小时真空干燥,得到经表面处理的中空二氧化硅颗粒。

[0243] “评价”

[0244] 1.使用干式比重瓶的密度测定

[0245] 使用干式比重瓶(Micromeritics公司制AccuPycII 1340)测定密度。测定条件如下所述。将结果示于表1。

[0246] •试样池:10cm^{3}池

[0247] •试样重量:1.0g

[0248] •测定气体:氦或氩

[0249] •清洗次数:10次

[0250] •清洗处理填充压力:135kPag

[0251] •循环次数:10次

[0252] •循环填充压力:135kPag

[0253] •结束压力平衡的速率:0.05kPag/分钟

[0254] 2.球形度、为平均一次粒径±40%以内的粒径的颗粒比率

[0255] 将例1中得到的中空二氧化硅颗粒的扫描型电子显微镜图像(SEM图像)示于图1。SEM图像使用HitachiHigh-Tech公司制的S4800,以加速电压5kV观察。

[0256] 针对图1中的任意100个颗粒,测定各颗粒的外切圆的直径(DL)与内切圆的直径(DS),算出内切圆的直径(DS)相对于外切圆的直径(DL)的比(DS/DL),由得到的平均值而求出球形度。此外,根据测定任意100个颗粒的一次粒径并统计它们得到的分布,求出成为平均一次粒径±40%以内的粒径的颗粒比率。

[0257] 3.中值粒径(D50)、粗大粒径(D90)

[0258] 利用MicrotracBEL公司制的衍射散射式粒子分布测定装置(MT3300)测定得到的中空二氧化硅颗粒(二次颗粒),测定出粒子分布(直径)的中央值(中值粒径,D50)及粗大粒径(90%粒径,D90)。测定进行2次,并求出平均值。将结果示于表1。

[0259] 4.比表面积

[0260] 将中空二氧化硅颗粒在230℃下减压干燥并完全去除水分,作为试样。针对该试样,通过Micromeritics公司制的自动比表面积、细孔分布测定装置“TriStarII”,使用氮气进行多点BET法测定比表面积。将结果示于表1。

[0261] 5.金属M(M=Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba)的浓度

[0262] 将高氯酸与氢氟酸加入至球状中空二氧化硅颗粒使其灼烧而去除主成分的硅后,使用ICPE-9000(岛津制作所公司制)通过ICP-AES(高频感应耦合等离子发射光谱分析法)来测定。通过前述测定,检测出作为金属M的Na、K、Mg及Ca。将金属M的总量示于表1。

[0263] 6.粘度

[0264] 将由通过使用了氩气的干式比重瓶进行的密度测定求出的颗粒的密度设为A(g/cm^3),将熟亚麻籽油6质量份与中空二氧化硅颗粒(6×A/2.2)质量份混合,以2000rpm混炼3分钟,将得到的混炼物使用旋转式流变仪以剪切速度1s^{-1}测定30秒,求出30秒时间点的粘度。将结果示于表1。

[0265] 7.Q3/Q4

[0266] 使用400MHz的核磁共振装置,安装直径7.5mm的CP/MAS用探针,将观测核设为^{29}Si,通过DD/MAS法进行测定。测定条件是将^{29}Si共振频率设为79.43MHz,将^{29}Si 90°脉宽设为5μ秒,将1H共振频率设为399.84MHz,将1H去耦频率设为50kHz,将MAS转速设为4kHz,将光谱宽

度设为30.49kHz,将测定温度设为23℃。数据分析是对傅立叶变换后的光谱的各峰,将通过混合劳伦兹波形与高斯波形而制作的峰形状的中心位置、高度、半值宽度作为可变参数,通过非线性最小二乘法进行最优化计算。以Q1、Q2、Q3和Q4的4个结构单元设为对象,从得到的Q1的含有率、Q2的含有率、Q3的含有率和Q4的含有率算出Q3与Q4的摩尔比率。将结果示于表1。

[0267] 8.相对介电常数、介电损耗角正切

[0268] 相对介电常数、介电损耗角正切使用专用装置(VectorNetworkAnalyzers“E5063A”,KEYCOM株式会社制),通过扰动方式谐振器法以试验频率1GHz、试验温度约24℃、湿度约45%、测定次数3次实施测定。

[0269] 具体而言,将中空二氧化硅颗粒在150℃下真空干燥后,边充分轻敲边使粉末填充至PTFE筒,测定每个容器的相对介电常数后,使用对数混合规则换算成粉末的相对介电常数和介电损耗角正切。将结果示于表1。

[0270] (例2)

[0271] 将EO-PO-EO嵌段共聚物(ADEKA公司制“Pluronic F68”)变更为2g,将山梨糖醇酐单油酸酯(三洋化成公司制IONET S-80)变更为2g,除此以外以与例1相同条件实施。

[0272] (例3)

[0273] 将EO-PO-EO嵌段共聚物(ADEKA公司制“PluronicF68”)变更为10g,不使用山梨糖醇酐单油酸酯(三洋化成公司制IONETS-80),并以压力100bar进行乳化,除此以外以与例1相同条件实施。

[0274] (例4)

[0275] 除了将得到的中空二氧化硅前体在1100℃下烧成1小时(升温时间10℃/分钟)外,以与例1相同条件实施。

[0276] (例5)

[0277] 除了将得到的中空二氧化硅前体在800℃下烧成1小时(升温时间10℃/分钟)外,以与例1相同条件实施。

[0278] (例6)

[0279] 除了将得到的中空二氧化硅前体在700℃下烧成1小时(升温时间10℃/分钟)外,以与例1相同条件实施。

[0280] (例7)

[0281] 除了加入自来水350ml来代替离子交换水并再次加压过滤而清洗中空二氧化硅滤饼外,以与例1相同条件实施。

[0282] (例8)

[0283] 除了未实施表面处理外,以与例1相同条件实施。

[0284] (例9)

[0285] 除了将得到的微细乳液在80℃下静置4小时进行熟化外,以与例1相同条件实施。

[0286] (例10)

[0287] 将EO-PO-EO嵌段共聚物(ADEKA公司制“Pluronic F68”)变更为3g,将山梨糖醇酐单油酸酯(三洋化成公司制IONETS-80)变更为5g,除此以外以与例1相同条件实施。

[0288] (例11)

[0289] 除了根据以下进行第1级壳形成、第2级壳形成外,以与例1相同条件实施。

[0290] “第1级壳形成”

[0291] 在1300g的所得微细乳液中,加入0.90g的原硅酸甲酯与2M盐酸使pH成为2,并一边保持在30℃一边充分地搅拌。

[0292] 一边充分地搅拌该液体一边缓慢地滴加1M氨水使pH成为6,得到油核-二氧化硅壳颗粒分散液。保持得到的油核-二氧化硅壳颗粒分散液并使其熟化。

[0293] “第2级壳形成”

[0294] 将第1级壳形成中得到的油核-二氧化硅壳颗粒分散液总量加热至70℃,并一边搅拌一边缓慢地添加5M氨水,使pH成为9。

[0295] 接着,将13g经稀释的原硅酸甲酯与0.5M盐酸一同慢慢地添加,以使pH成为9。

[0296] 将该悬浮液在70℃下保持2天后,缓慢地冷却至室温,得到中空二氧化硅前体分散液。

[0297] (例12)

[0298] 使SO-C2(中值粒径0.5μm的爆燃法二氧化硅,实心二氧化硅,Admatechs公司制)分散于水中,得到3质量%水分散液。通过喷雾干燥器(NihonBUCHI株式会社制,MiniSprayDryer B290)在120℃下进行干燥,得到中值粒径3μm的前体二氧化硅。将该前体二氧化硅在1300℃下烧成,得到在内部具有空间部的中空二氧化硅颗粒。

[0299] (例13)

[0300] 不将例1得到的中空二氧化硅前体进行烧成而直接使用。

[0301] (例14)

[0302] 直接使用SO-C2(中值粒径0.5μm的爆燃法二氧化硅,实心二氧化硅,Admatechs公司制)。

[0303] (例15)

[0304] 直接使用iM16K(中值粒径18μm的中空玻璃球,3M公司)。

[0305] 将上述结果汇总示于表1。

[0306] [表1]

[0307]

表1

	Ar密度×BET比表面积	Ar密度	He密度	BET比表面积	球形度	为平均一次粒径±40%以内的粒径的颗粒比率	D50	D90	金属M的总量	油中粘度	NMR Q3/Q4	相对介电常数	介电损耗角正切
	m^2/cm^3	g/cm^3	g/cm^3	m^2/g			μm	μm	ppm	mPa·s	mol%/mol%	1GHz的值	
例1	7.8	0.65	2.15	12	0.95	50%	1	3	500	2000	20%	1.85	0.0020
例2	2.7	0.45	2.15	6	0.95	60%	2	3	500	1300	20%	1.55	0.0015
例3	60	1.00	2.15	60	0.95	45%	7	24	1200	9000	20%	2.20	0.0100
例4	15	1.5	2.25	10	0.95	50%	9	30	500	1800	20%	3.00	0.0050
例5	35.2	0.80	2.05	44	0.95	50%	1	3	500	3100	25%	2.10	0.0200
例6	110.4	1.20	1.95	92	0.95	50%	1	3	500	4000	40%	2.30	0.0400
例7	9.75	0.65	2.15	15	0.95	50%	5	12	8000	2500	20%	1.85	0.0040
例8	7.8	0.65	2.15	12	0.95	50%	1	3	500	2500	20%	1.85	0.0060
例9	12.6	0.90	2.15	14	0.95	35%	1.5	9	500	3200	20%	2.10	0.0050
例10	7.2	0.60	2.15	12	0.95	75%	1	7	500	1700	20%	1.75	0.0018
例11	28.8	1.20	2.15	24	0.95	50%	1	3	50	2000	5%	2.30	0.0060
例12	9.75	1.95	2.28	5	0.8	50%	5	25	300	3500	0%	3.50	0.0025
例13	270	1.50	2.15	180	0.95	50%	1	3	500	12000	60%	3.00	0.0350
例14	11.25	2.25	2.28	5	0.8	50%	0.5	10	300	3500	0%	4.00	0.0030
例15	0.64	0.4	0.45	1.6	0.9	40%	17	30	10000	1000	30%	1.80	0.0800

[0308] 如表1所示,例1～12在使用干式比重瓶的密度测定中,使用氦为测定气体时的密度为1.95～2.28g/cm^3,可得到与二氧化硅的真密度同等的数值,可知氦气会通过壳,侵入

中空二氧化硅的内腔。另一方面,认为使用氩气时,在任意例中均可得到与通过氦比重瓶法得到的值相比更小的数值,且因氩气通过壳的速度慢,因此可得到不含中空二氧化硅的内腔的颗粒密度。

[0309] 此外,例1～12在1GHz下的相对介电常数小,与此相对,例14在1GHz下的相对介电常数大,无法得到本发明所期望的效果。认为其原因在于,例1～12的二氧化硅颗粒的内部存在空间,从而相应于空气的含量而相对介电常数降低。此外,例13和15在1GHz下的介电损耗角正切大,无法得到本发明所期望的效果。认为这是由于例13的中空二氧化硅的Ar密度×BET比表面积的值大,并且Q3/Q4的值大,单位二氧化硅中所含的硅烷醇基容易变多,因此介电损耗角正切变差。此外,认为因例15并非为二氧化硅而是为中空玻璃球,因此碱成分多,硅烷醇基容易变多,因此介电损耗角正切变差。

[0310] ＜试验例2＞

[0311] (评价样品A(树脂薄膜)的制作)

[0312] 使用例1、2、14、15的颗粒粉末制作树脂薄膜。

[0313] 一边将联苯型环氧树脂(环氧当量276,日本化药株式会社制“NC-3000”)25质量份在甲基乙基酮(MEK)13质量份中搅拌一边使其加热溶解。冷却至室温后,向其中混合活性酯系固化剂(DIC株式会社制“HP8000-65T”,活性基当量223,不挥发成分65质量%的甲苯溶液)32质量份,利用作为自转公转式搅拌机的Awatori Rentaro(日语:あわとり練太郎)(THINKY公司制)以2000rpm混炼5分钟,混合作为固化促进剂的4-二甲基氨基吡啶(DMAP)0.9质量份、2-乙基-4-甲基咪唑(四国化成工业株式会社制“2E4MZ”)1.6质量份,用Awatori Rentaro以2000rpm混炼5分钟。向其中混合将由通过使用了氩气的干式比重瓶进行的密度测定求出的颗粒的密度设为A(g/cm^3)时为(6×A/2.2)质量份的颗粒粉末,用Awatori Rentaro以2000rpm混合5分钟。

[0314] 接着,准备经脱模处理的透明聚对苯二甲酸乙二酯(PET)薄膜(LINTEC公司制“PET5011 550”,厚度50μm)。以使干燥后的厚度成为40μm的方式使用涂抹器将得到的清漆涂布于该PET薄膜的脱模处理面,在100℃的吉尔烘箱内干燥10分钟后裁切,制作具备长200mm×宽200mm×厚度40μm的树脂薄膜的未固化物(B阶段薄膜)的未固化层叠薄膜。

[0315] 将得到的未固化层叠薄膜在吉尔烘箱内以190℃加热90分钟使树脂薄膜的未固化物固化,制作树脂薄膜。

[0316] (评价试样B(层叠体)的制作)

[0317] (1)层压工序

[0318] 准备单面粗化铜箔(F0-WS,厚度18μm,表面粗糙度Rz＝1.2μm,古河电气工业公司制)。使用名机制作所公司制“间歇式真空层压机MVLP-500-IIA”将上述制作的未固化层叠薄膜以未固化树脂薄膜(B阶段薄膜)的表面与铜箔粗化面相对的方式层压于该铜箔,得到由铜箔/B阶段薄膜/PET薄膜构成的层叠结构体。层压的条件设为如下的条件:减压30秒将气压设为13hPa以下,其后以100℃及压力0.8MPa压制30秒钟。

[0319] (2)薄膜剥离工序

[0320] 将层叠结构体的PET薄膜剥离。

[0321] (3)固化工序

[0322] 将层叠板放入内部温度为180℃的吉尔烘箱内30分钟,使B阶段薄膜固化而形成绝

缘层。

[0323] “评价”

[0324] 1.相对介电常数、介电损耗角正切的评价

[0325] 针对所得评价样品A,通过纵向分离柱介质谐振器(AgilentTechnologies公司制)测定相对介电常数与介电损耗角正切(测定频率:10GHz)。将结果示于表2。

[0326] 2.平均线膨胀系数的测定

[0327] 将评价样品A裁切成3mm×25mm的大小。针对该样品,使用热机械分析装置(岛津制作所公司制,“TMA-60”)在载荷5N、升温速度2℃/分钟下加热。然后,测定从30℃至150℃的样品的尺寸变化,用长边的尺寸变化除以温度,求出平均线膨胀系数(ppm/℃)。将结果示于表2。

[0328] 3.剥离强度的测定

[0329] 针对评价样品B,在铜箔侧以成为1cm宽度的方式长条状地切入切痕。将基板安装于90°剥离试验机,用夹具夹起切入了切痕的铜镀层的端部,将铜镀层剥离20mm后测定剥离强度(N/cm)。将结果示于表2。

[0330] [表2]

[0331] 表2

[0332]

	Ar密度×BET比表面积	Ar密度	BET比表面积	相对介电常数	介电损耗角正切	平均线膨胀系数	剥离强度
	m^2/cm^3	g/cm^3	m^2/g	10GHz		ppm/℃	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14	11.25	2.25	5	3.3	0.0075	25	15
例15	0.64	0.4	1.6	2.64	0.0120	30	75

[0333] 由表2的结果可知,在使用为Ar密度与BET比表面积的积(A×B)小的中空二氧化硅颗粒的例1、2的情况下,相对介电常数、介电损耗角正切均良好,平均线膨胀系数小。即使在树脂组合物中仍发挥优异的低相对介电常数和低介电损耗角正切,由此可确认作为溶剂的甲基乙基酮不易渗透,可知分子比甲基乙基酮更大的N-甲基吡咯烷酮、环己酮、甲基异丁基酮等溶剂也不易渗透。若如例14那样使用实心二氧化硅,则相对介电常数高,剥离强度差。另外可知,若如例15那样使用硼硅酸盐中空玻璃球,则因硼硅酸盐玻璃中所含的碱成分而表面硅烷醇多,因此介电损耗角正切高,另外相较于二氧化硅,硼硅酸盐玻璃的热膨胀系数大,因此平均线膨胀系数也变高。

[0334] 虽已详细且参考特定实施方式说明了本发明,但显而易见的是本领域技术人员可在不脱离本发明精神与范围下施加各种变更或修正。本申请基于2021年11月30日申请的日本专利申请(日本特愿2021-194371),并在此将其内容纳入作为参考。

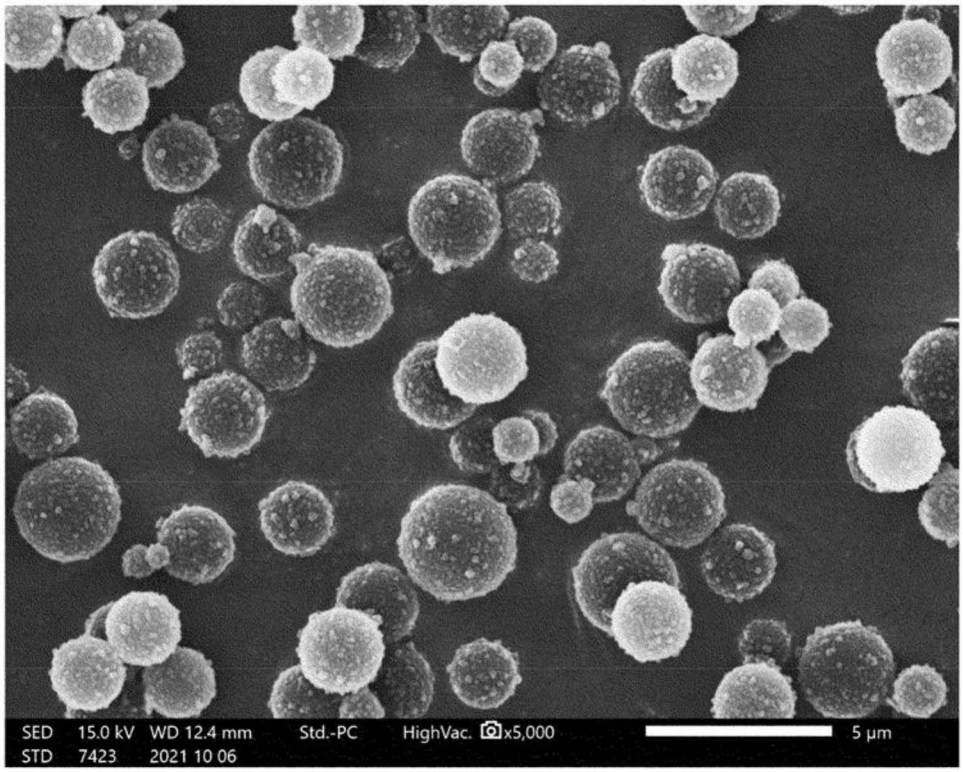

SED 15.0 kV WD 12.4 mm Std.-PC HighVac. x5,000 5 µm
STD 7423 2021 10 06

图1