



(21)申請案號：112103042

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 01 月 30 日

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

(30)優先權：2022/01/21 日本 2022-008120

(71)申請人：日商花王股份有限公司 (日本) KAO CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：星田浩樹 HOSHIDA, HIROKI (JP)；浜田文哉 HAMADA, FUMIYA (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 34 頁

(54)名稱

中空二氧化矽粒子之製造方法

(57)摘要

本發明係一種中空二氧化矽粒子之製造方法，其包括以下步驟。

步驟 A：使用陽離子界面活性劑 A 製作疏水性液體之水性乳液之步驟；

步驟 B：向步驟 A 中所獲得之水性乳液中添加矽烷醇前驅物、鹼性物質、及陽離子界面活性劑 B，生成中空二氧化矽粒子前驅物之步驟；

步驟 C：將步驟 B 中所獲得之中空二氧化矽粒子前驅物於超過 1000°C 且 1200°C 以下進行 1 小時以上熱處理之步驟。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

中空二氧化矽粒子之製造方法

【中文】

本發明係一種中空二氧化矽粒子之製造方法，其包括以下步驟。

步驟A：使用陽離子界面活性劑A製作疏水性液體之水性乳液之步驟；

步驟B：向步驟A中所獲得之水性乳液中添加矽烷醇前驅物、鹼性物質、及陽離子界面活性劑B，生成中空二氧化矽粒子前驅物之步驟；

步驟C：將步驟B中所獲得之中空二氧化矽粒子前驅物於超過1000°C且1200°C以下進行1小時以上熱處理之步驟。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

中空二氧化矽粒子之製造方法

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種中空二氧化矽粒子之製造方法、中空二氧化矽粒子及調配有其之樹脂組合物、以及絕緣材料。

【先前技術】

【0002】

以5G為代表之高速通信技術或自動駕駛等中使用之雷達等中，正在對數十GHz之高頻之使用進行研究。於與此種高頻電波相對應之高頻電路中，為減少傳輸損耗或傳輸延遲，需要低介電常數、低介電損耗因數之絕緣材料，目前，對於為了改善熱特性而於絕緣材料中調配之二氧化矽粒子，亦要求低介電常數、低介電損耗因數。又，高頻電路期望微細化，亦謀求絕緣材料中調配之二氧化矽粒子之小粒徑化。

目前，作為二氧化矽粒子之低介電化，正在研究使用中空二氧化矽粒子。

【0003】

例如，專利文獻1中記載有一種球狀中空二氧化矽，其平均粒徑為8 μm 以下，平均球形度為0.85以上，平均中空率為20~70體積%。

又，專利文獻2中記載有一種二氧化矽系粒子，其於無孔質之外殼二氧化矽層內部具有空腔，空隙率處於20~95體積%之範圍內，平均粒徑處於0.1~50 μm 之範圍內。

進而，專利文獻3中記載有一種中空二氧化矽粒子，其係具備包含二氧化矽之外殼層，且於外殼層內部具有空間部之中空二氧化矽，於1 GHz下之相對介電常數為1.3~5.0，並且於1 GHz下之介電損耗因數為0.0001~0.05。

進而，專利文獻4中記載有一種具有下述步驟1~3之中空二氧化矽粒子之製造方法。步驟1：對包含70質量%以上之水之液A添加含有疏水性有機物、親水性有機溶劑、及界面活性劑之液B，從而獲得疏水性有機物之量相對於水100質量份為1.0質量份以上20質量份以下之乳化物之步驟。步驟2：於所獲得之乳化物中添加二氧化矽源，於鹼性物質之存在下形成包含二氧化矽之外殼部，從而獲得複合二氧化矽粒子之步驟。步驟3：自複合二氧化矽粒子中去除疏水性有機物，從而獲得中空二氧化矽粒子之步驟。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1]日本專利特開2005-206436號公報

[專利文獻2]日本專利特開2013-103850號公報

[專利文獻3]國際公開第2021/172294號

[專利文獻4]日本專利特開2016-121060號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0005】

然而，專利文獻1中記載之球狀中空二氧化矽係藉由將二氧化矽微粒

子供給至高溫火焰中而製造成具有各種粒徑之球狀中空二氧化矽。因此，相對介電常數較低之球狀中空二氧化矽難以用於粒徑大幅微細化之電路基板中，粒徑較小之球狀中空二氧化矽之孔隙率較低，故而具有相對介電常數與實心二氧化矽並無較大差異之問題。

又，專利文獻2中記載之二氧化矽系粒子係藉由將矽酸鹼水溶液進行噴霧乾燥後進行水熱處理而製造。因此，所獲得之二氧化矽系粒子雖相對介電常數較低，但具有大量因水熱處理而產生之矽烷醇基，故而具有介電損耗因數較高之問題。

進而，專利文獻3中記載有：藉由將包含選自鹼金屬或鹼土類金屬之金屬之中空二氧化矽粒子進行燒成，燒成時該等金屬離子作為助焊劑發揮功能，藉此使比表面積下降，促進矽烷醇基縮合，減少中空二氧化矽粒子中包含之矽烷醇基，從而降低介電損耗因數。然而，例如日本專利特開2016-94527號公報中記載般，已知鹼金屬會使樹脂組合物之絕緣性下降，專利文獻3中記載之中空二氧化矽粒子無法用於絕緣材料，存在若降低鹼金屬或鹼土類金屬之含有率，則無法使絕緣材料充分低介電化之問題。

進而，專利文獻4中，於烷氧基矽烷等二氧化矽前驅物反應時，未對水性乳液另外添加陽離子界面活性劑來控制反應，故而難以獲得低介電損耗因數之粒子。

即，於本發明人等已知範圍內，迄今尚未獲得粒徑小至可用於絕緣材料，且相對介電常數及介電損耗因數足夠低之中空二氧化矽。

因此，本發明之課題在於，提供一種平均粒徑較小且相對介電常數及介電損耗因數較低之中空二氧化矽粒子之製造方法，以及提供一種由此

所獲得之新穎之中空二氧化矽粒子及調配有其之樹脂組合物、絕緣材料。

[解決問題之技術手段]

【0006】

本發明係關於以下[1]至[4]。

[1]一種中空二氧化矽粒子之製造方法，其包括以下步驟。

步驟A：使用陽離子界面活性劑A製作疏水性液體之水性乳液之步驟；

步驟B：向步驟A中所獲得之水性乳液中添加矽烷醇前驅物、鹼性物質、及陽離子界面活性劑B，生成中空二氧化矽粒子前驅物之步驟；

步驟C：將步驟B中所獲得之中空二氧化矽粒子前驅物於超過1000°C且1200°C以下進行1小時以上熱處理之步驟。

[2]一種中空二氧化矽粒子，其係平均粒徑為0.5 μm 以上3.0 μm 以下，相對於粒子中之二氧化矽之含量，鹼金屬與鹼土類金屬之合計含量為50質量ppm以下者，且

於測定頻率5.8 GHz下之相對介電常數為2.5以下，且介電損耗因數為0.0050以下。

[3]一種樹脂組合物，其調配有如上述[2]中記載之中空二氧化矽粒子。

[4]一種絕緣材料，其包含如上述[3]中記載之樹脂組合物。

[發明之效果]

【0007】

根據本發明，可提供一種平均粒徑較小，且相對介電常數及介電損耗因數較低之中空二氧化矽粒子之製造方法，並且可提供一種前所未有之

中空二氧化矽粒子及調配有其之樹脂組合物、絕緣材料。

【實施方式】

【0008】

[中空二氧化矽粒子]

本發明之中空二氧化矽粒子之特徵在於，平均粒徑較佳為0.5 μm 以上3.0 μm 以下，相對於該粒子中之二氧化矽之含量，鹼金屬與鹼土類金屬之合計含量較佳為50質量ppm以下，於測定頻率5.8 GHz下之相對介電常數較佳為2.5以下，且介電損耗因數較佳為0.0050以下。

【0009】

關於中空二氧化矽粒子之平均粒徑，就降低調配至樹脂組合物時之黏度，保持加工性之觀點而言，以體積平均粒徑計，較佳為0.5 μm 以上，更佳為0.7 μm 以上，進而較佳為0.9 μm 以上，並且就提昇樹脂組合物之外觀之觀點而言，較佳為3.0 μm 以下，更佳為2.5 μm 以下，進而較佳為2.0 μm 以下。

又，關於中空二氧化矽粒子之平均粒徑之變動係數，就將大量中空二氧化矽粒子調配至樹脂組合物，降低樹脂組合物之相對介電常數及介電損耗因數之觀點而言，較佳為15%以上，更佳為20%以上，進而較佳為25%以上，並且較佳為300%以下，更佳為200%以下，進而較佳為100%以下，進而較佳為75%以下，進而較佳為50%以下。

關於中空二氧化矽粒子之最大粒徑，就提昇樹脂組合物之外觀之觀點而言，以體積平均粒徑計，較佳為1.5 μm 以上，更佳為1.8 μm 以上，進而較佳為2.0 μm 以上，並且較佳為5.0 μm 以下，更佳為4.7 μm 以下，進而較佳為4.5 μm 以下。

中空二氧化矽粒子之體積平均粒徑可由實施例記載之方法求出。

【0010】

關於相對於中空二氧化矽粒子中之二氧化矽之含量，鹼金屬與鹼土類金屬之合計含量，就可適宜用於絕緣材料之觀點而言，較佳為50質量ppm以下，更佳為30質量ppm以下，進而較佳為20質量ppm以下，進而較佳為15質量ppm以下，並且就中空二氧化矽粒子之生產性之觀點而言，較佳為1質量ppb以上，更佳為5質量ppb以上。

中空二氧化矽粒子中之鹼金屬之含量及鹼土類金屬之含量可由US EPA METHOD 3051A中記載之方法測定。中空二氧化矽粒子中之鋰、鉀、及銻亦可由US EPA METHOD 3051A中記載之方法測定。

【0011】

藉由中空二氧化矽粒子於測定頻率5.8 GHz下之相對介電常數為2.5以下，可充分降低調配有中空二氧化矽粒子之樹脂組合物之相對介電常數。關於測定頻率5.8 GHz下之相對介電常數，就中空二氧化矽之強度之觀點而言，較佳為1.1以上，更佳為1.2以上，進而較佳為1.3以上，並且就充分降低樹脂組合物之相對介電常數之觀點而言，較佳為2.2以下，更佳為2.0以下，進而較佳為1.8以下。

中空二氧化矽粒子之相對介電常數可由實施例記載之方法求出。

【0012】

藉由中空二氧化矽粒子於測定頻率5.8 GHz下之介電損耗因數為0.0050以下，可充分降低調配有中空二氧化矽粒子之樹脂組合物之介電損耗因數。關於測定頻率5.8 GHz下之介電損耗因數，就中空二氧化矽之強度之觀點而言，較佳為0.0001以上，更佳為0.0005以上，進而較佳為

0.001以上，並且就充分降低樹脂組合物之介電損耗因數之觀點而言，更佳為0.0048以下，進而較佳為0.0046以下，進而更佳為0.0044以下。

中空二氧化矽粒子之介電損耗因數可由實施例記載之方法求出。

【0013】

關於中空二氧化矽粒子之孔隙率，就降低中空二氧化矽粒子之相對介電常數之觀點而言，較佳為50體積%以上，更佳為55體積%以上，進而較佳為60體積%以上，就中空二氧化矽粒子具有充分之強度之觀點而言，較佳為80體積%以下，更佳為77體積%以下，進而較佳為74體積%以下。

中空二氧化矽粒子之孔隙率可由實施例記載之方法求出。

【0014】

關於中空二氧化矽粒子之BET比表面積，就提高中空二氧化矽之孔隙率並降低相對介電常數之觀點而言，較佳為5 m²/g以上，更佳為7 m²/g以上，進而較佳為8.5 m²/g以上，並且就降低中空二氧化矽粒子之介電損耗因數之觀點、及於調配至樹脂時減少表面處理劑之使用量而降低樹脂組合物之介電損耗因數之觀點而言，較佳為30 m²/g以下，更佳為25 m²/g以下，進而較佳為20 m²/g以下。

中空二氧化矽粒子之BET比表面積可由實施例記載之方法求出。

【0015】

[中空二氧化矽粒子之製造方法]

本發明之中空二氧化矽粒子之製造方法包括以下步驟。

步驟A：使用陽離子界面活性劑A製作疏水性液體之水性乳液之步驟；

步驟B：向步驟A中所獲得之水性乳液中添加矽烷醇前驅物、鹼性物

質、及陽離子界面活性劑**B**，生成中空二氧化矽粒子前驅物之步驟；

步驟**C**：將步驟**B**中所獲得之中空二氧化矽粒子前驅物於超過1000°C且1200°C以下進行1小時以上熱處理之步驟。

【0016】

本發明之中空二氧化矽粒子之平均粒徑較小，相對介電常數及介電損耗因數較低之理由尚不明確，但認為如下。

於本發明之中空二氧化矽粒子之製造中，首先，於疏水性液體之水性乳液中加入矽烷醇前驅物，並添加鹼性物質及陽離子界面活性劑**B**，藉此用矽烷醇前驅物被覆疏水性液體之液滴表面。其後，使矽烷醇前驅物水解而得之矽烷醇縮合，藉此獲得中空二氧化矽粒子前驅物。認為於製作疏水性液體之水性乳液時，可充分縮小疏水性液體之液滴之粒徑，故而可將中空二氧化矽粒子前驅物之粒徑設為所需之粒徑。又，於製作疏水性液體之水性乳液時使用陽離子界面活性劑**A**，進而添加矽烷醇前驅物、鹼性物質及陽離子界面活性劑**B**，藉此與陽離子界面活性劑膠束縮合之矽烷醇形成複合體，納入中空二氧化矽粒子前驅物之外殼中。

納入中空二氧化矽前驅物內部之疏水性液體於乾燥時或燒成之初始階段通過納入外殼中之陽離子界面活性劑與二氧化矽之間隙而揮散，故而於乾燥或燒成時，因疏水性液體之揮散而不會於中空二氧化矽前驅物外殼中生成較大尺寸之孔。

繼而，將中空二氧化矽粒子前驅物於超過1000°C且1200°C以下進行熱處理。此時，首先，於初始階段，納入中空二氧化矽粒子前驅物之外殼中之陽離子界面活性劑分解、揮發，藉此於外殼中形成均勻之數nm尺寸之細孔。認為由於細孔尺寸為數nm，非常小，故而即便不含作為助焊劑

之鹼金屬或鹼土類金屬，藉由該細孔於燒成後期之高溫狀態下易湮滅，中空二氧化矽粒子之外殼亦均勻且緻密，從而介電損耗因數降低。又，認為由於中空二氧化矽粒子前驅物之外殼中並無較大之孔且緻密，故而可減少熱處理時之收縮，中空二氧化矽粒子之孔隙率增高，從而相對介電常數降低。

【0017】

[步驟A]

步驟A中，對含水之液A混合陽離子界面活性劑A及疏水性液體並攪拌，從而製作分散有疏水性液體液滴之疏水性液體之水性乳液。疏水性液體之水性乳液之製作可藉由通常之方法進行。

【0018】

作為液A所含之水，例如可例舉蒸餾水、離子交換水、超純水等。又，就使疏水性液體之乳化更均勻且穩定地生成之觀點而言，液A可含有與水具有相容性之有機溶劑。作為與水具有相容性之有機溶劑，可例舉甲醇、乙醇、異丙醇等低級醇類及丙酮。

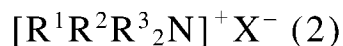
就使疏水性液體於液A中之溶解度瞬時地下降之觀點而言，液A中之水之含量較佳為80質量%以上，更佳為90質量%以上，進而較佳為98質量%以上，又，進而較佳為100質量%。

【0019】

(陽離子界面活性劑A)

就易形成與於後述步驟B中縮合之矽烷醇之複合體之觀點、及於後述步驟C中分解、揮發之觀點而言，陽離子界面活性劑A較佳為四級銨之鹽，更佳為選自烷基三甲基銨鹽、及二烷基二甲基銨鹽中之至少一種，進

而較佳為選自由下述通式(1)或通式(2)所示之四級銨之鹽所組成之群中之至少1種。



【0020】

通式(1)及通式(2)中， R^1 及 R^2 各自獨立表示碳數為4~22之直鏈狀或支鏈狀烷基， R^3 表示碳數為1~3之烷基，複數個 R^3 可分別為不同之基， X^- 表示1價陰離子。

作為碳數為4~22之烷基，可例舉各種丁基、各種戊基、各種己基、各種庚基、各種辛基、各種壬基、各種癸基、各種十二烷基、各種十四烷基、各種十六烷基、各種十八烷基、各種二十烷基等。

作為碳數為1~3之烷基，可例舉甲基、乙基、正丙基、異丙基。通式(1)及通式(2)中， R^3 較佳為甲基。

【0021】

就於燒成時易分解、揮散之觀點而言，通式(1)及(2)中之 X^- 較佳為選自鹵離子、氫氧化物離子、硝酸化物離子等1價陰離子中之至少一種。作為 X^- ，更佳為鹵化物離子，進而較佳為氟化物離子。

【0022】

作為通式(1)所表示之烷基三甲基銨鹽，可例舉丁基三甲基氯化銨、己基三甲基氯化銨、辛基三甲基氯化銨、癸基三甲基氯化銨、月桂基三甲基氯化銨(十二烷基三甲基氯化銨)、十四烷基三甲基氯化銨、十六烷基三甲基氯化銨、硬脂基三甲基氯化銨、山萘基三甲基氯化銨、丁基三甲基溴化銨、己基三甲基溴化銨、辛基三甲基溴化銨、癸基三甲基溴化銨、月桂

基三甲基溴化銨、十四烷基三甲基溴化銨、十六烷基三甲基溴化銨、硬脂基三甲基溴化銨、山萸基三甲基溴化銨等。

【0023】

作為通式(2)所表示之二烷基二甲基銨鹽，可例舉二丁基二甲基氯化銨、二己基二甲基氯化銨、二辛基二甲基氯化銨、二己基二甲基溴化銨、二辛基二甲基溴化銨、二月桂基二甲基溴化銨、二-十四烷基二甲基溴化銨等。

【0024】

就易形成與於步驟B中縮合之矽烷醇之複合體之觀點、及於步驟C中易分解、揮發之觀點而言，四級銨之鹽較佳為月桂基三甲基氯化銨、硬脂基三甲基氯化銨、及山萸基三甲基氯化銨，更佳為硬脂基三甲基氯化銨及山萸基三甲基氯化銨。

【0025】

(疏水性液體)

疏水性液體較佳為可於水中形成乳化滴(乳化油滴)者。又，就使用含水之液A作為分散介質之觀點、及提昇疏水性液體之利用效率之觀點而言，較佳為液體狀態下之溫度區域為0~100℃，更佳為20~90℃。

作為疏水性液體，具體可例舉日本專利特開2016-121060號公報之段落[0015]~[0023]中記載者。該等中，較佳為碳數為6~18之烴，更佳為碳數為8~14之烴，更佳為十二烷。

【0026】

於步驟A中，就將所獲得之疏水性液體之液滴之粒徑設為適度範圍之觀點而言，疏水性液體相對於水之質量比[疏水性液體/水]較佳為0.3以

上，更佳為0.35以上，進而較佳為0.4以上，並且較佳為0.8以下，更佳為0.75以下，進而較佳為0.7以下。

【0027】

於步驟A中，就將疏水性液體分散於液A中之觀點而言，陽離子界面活性劑A相對於疏水性液體之質量比[陽離子界面活性劑A/疏水性液體]較佳為0.0005以上，更佳為0.001以上，進而較佳為0.0015以上，並且較佳為0.05以下，更佳為0.04以下，進而較佳為0.035以下。

【0028】

於步驟A中，藉由適當調整攪拌速度、溫度等，可將包含所獲得之疏水性液體之液滴之粒徑設為適度範圍。步驟A較佳為於15°C ~ 80°C之溫度下進行。

就將中空二氧化矽粒子之平均粒徑設為上述範圍之觀點而言，包含疏水性液體之液滴之體積平均粒徑較佳為0.1 μm 以上，更佳為0.3 μm 以上，進而較佳為0.4 μm 以上，並且較佳為2.5 μm 以下，更佳為2.0 μm 以下，進而較佳為1.5 μm 以下。

包含疏水性液體之液滴之體積平均粒徑可由實施例記載之方法求出。

【0029】

[步驟B]

步驟B中，向步驟A中所獲得之水性乳液中添加矽烷醇前驅物、鹼性物質、及陽離子界面活性劑B，生成中空二氧化矽粒子前驅物。詳細而言，首先，於鹼性物質之存在下使存在於疏水性液體之液滴表面之矽烷醇前驅物水解而獲得矽烷醇。並且，所獲得之矽烷醇因鹼性物質之存在而縮

合，藉此形成中空二氧化矽粒子前驅物，該中空二氧化矽粒子前驅物係於疏水性液體之液滴表面具有包含二氧化矽及陽離子界面活性劑B之外殼部，並於內部包含疏水性液體。

對於向水性乳液中添加矽烷醇前驅物、鹼性物質、及陽離子界面活性劑B，可將矽烷醇前驅物及陽離子界面活性劑B同時或分別添加至水性乳液，亦可於將矽烷醇前驅物及陽離子界面活性劑B中之任一者添加至水性乳液後，再添加剩餘另一者。

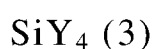
【0030】

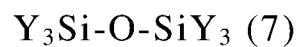
步驟B可於中空二氧化矽粒子前驅物形成後，步驟C之前，包括將中空二氧化矽粒子前驅物單離之步驟、及對中空二氧化矽粒子前驅物進行乾燥之步驟。中空二氧化矽粒子之單離例如可藉由過濾來進行。又，對於中空二氧化矽粒子前驅物之乾燥，若中空二氧化矽粒子前驅物所含之疏水性液體之沸點高於100°C，則例如可藉由加熱至100°C以上疏水性液體之沸點以下之溫度來進行。於中空二氧化矽粒子前驅物所含之疏水性液體之沸點為100°C以下之情形時，例如可藉由冷凍乾燥等對中空二氧化矽粒子前驅物進行乾燥。

【0031】

(矽烷醇前驅物)

矽烷醇前驅物為藉由烷氧基矽烷等之水解而生成矽烷醇化合物之化合物，較佳為選自原矽酸烷基酯及焦矽酸烷基酯。具體可例舉下述通式(3)~(7)所示之化合物、或該等之組合。



**【0032】**

通式(3)~(7)中， R^3 各自獨立表示於矽原子上直接鍵結有碳原子之有機基，Y表示藉由水解成為羥基之1價水解性基。

【0033】

於通式(4)~(6)中， R^3 各自獨立，較佳為一部分氫原子可由氟原子取代之碳數為1~22之烴基，就提昇疏水性有機物之利用效率之觀點而言，較佳為碳數為1~22、更佳為碳數為4~18、進而較佳為碳數為8~16之烷基、苯基、或苄基。

於通式(3)~(7)中，Y較佳為碳數為1~8之烷氧基或除氟以外之鹵基，更佳為碳數為2~4之烷氧基。於Y為碳數為1之烷氧基及除氟以外之鹵基之情形時，由於水解之反應速度過快，故而中空二氧化矽前驅物之外殼難以緻密，燒成時之收縮較大，故而存在中空二氧化矽粒子之相對介電常數、介電損耗因數增高之傾向。相反，碳數為5以上之烷氧基之水解速度較慢。

【0034】

矽烷醇前驅物較佳為選自通式(3)及通式(7)所示之化合物。就抑制生成金屬腐蝕性酸之觀點、及水解之反應性之觀點而言，矽烷醇前驅物較佳為選自Y為碳數為2~4之烷氧基之通式(3)及通式(7)所示之化合物，更佳為選自Y為乙氧基之通式(3)及通式(7)所示之化合物。矽烷醇前驅物可單獨或混合兩種以上使用。

【0035】

就將中空二氧化矽粒子之孔隙率設為適度範圍之觀點而言，矽烷醇前驅物相對於疏水性液體之質量比[矽烷醇前驅物/疏水性液體]較佳為10以上，更佳為20以上，進而較佳為25以上，並且較佳為90以下，更佳為80以下，進而較佳為75以下。

【0036】

(陽離子界面活性劑B)

作為陽離子界面活性劑B，可使用與步驟A中所示之陽離子界面活性劑A同樣之陽離子界面活性劑B。作為陽離子界面活性劑B，就易形成與縮合之矽烷醇之複合體之觀點、及於步驟C中易分解、揮發之觀點而言，較佳為四級銨之鹽，更佳為月桂基三甲基氯化銨(十二烷基三甲基氯化銨)、硬脂基三甲基氯化銨、及山箭基三甲基氯化銨，進而較佳為月桂基三甲基氯化銨。

本步驟中使用之陽離子界面活性劑B可與步驟A中使用之陽離子界面活性劑A相同或不同。又，陽離子界面活性劑B可單獨或混合兩種以上使用。

【0037】

就中空二氧化矽粒子前驅物之分散性之觀點而言，矽烷醇前驅物相對於陽離子界面活性劑B之質量比[矽烷醇前驅物/陽離子界面活性劑B]較佳為3以上，更佳為5以上，進而較佳為6以上，並且較佳為25以下，更佳為20以下，進而較佳為18以下。

【0038】

(鹼性物質)

矽烷醇前驅物藉由鹼性物質而水解為矽烷醇，進而脫水縮合成為二氧化矽。

作為鹼性物質，具體可例舉日本專利特開2016-121060號公報之段落[0014]中記載者。該等中，較佳為四級銨之氫氧化物鹽。作為四級銨之氫氧化物鹽之具體例，可例舉四甲基氫氧化銨、四乙基氫氧化銨、四丙基氫氧化銨、四丁基氫氧化銨、三丁基甲基氫氧化銨、三甲基羥基乙基氫氧化銨(膽鹼)、四乙醇氫氧化銨、甲基三乙醇氫氧化銨、二甲基雙(2-羥基乙基)氫氧化銨等，就使中空二氧化矽粒子前驅物之外殼緻密之觀點而言，較佳為四甲基氫氧化銨、四乙基氫氧化銨、三甲基羥基乙基氫氧化銨、及甲基三乙醇氫氧化銨、二甲基雙(2-羥基乙基)氫氧化銨，更佳為四甲基氫氧化銨及二甲基雙(2-羥基乙基)氫氧化銨。

【0039】

關於矽烷醇前驅物相對於鹼性物質之質量比[矽烷醇前驅物/鹼性物質]，就使中空二氧化矽粒子前驅物之外殼緻密之觀點而言，較佳為5以上，更佳為10以上，進而較佳為20以上，並且就高效進行矽烷醇前驅物之縮合反應之觀點而言，較佳為100以下，更佳為80以下，進而較佳為70以下。

【0040】

鹼性物質除上述四級銨之氫氧化物鹽以外，例如還可包含鹼金屬之鹽、鹼土類金屬之鹽等，但為降低所獲得之中空二氧化矽粒子中之鹼金屬及鹼土類金屬之含量，鹼金屬及鹼土類金屬相對於矽烷醇前驅物之合計含量以二氧化矽(SiO_2)換算，較佳為50質量ppm以下。進而，該含量更佳為30質量ppm以下，進而較佳為10質量ppm以下。

【0041】

鹼性物質藉由與陽離子界面活性劑**B**混合並和矽烷醇前驅物接觸，可獲得最大粒徑較小，且具有適度之變動係數之中空二氧化矽粒子。對於鹼性物質與陽離子界面活性劑**B**之混合物和矽烷醇前驅物之接觸，可於包含矽烷醇前驅物之反應體系中添加鹼性物質與陽離子界面活性劑**B**之混合物，亦可於包含鹼性物質與陽離子界面活性劑**B**之混合物之反應體系中添加矽烷醇前驅物，而就提高孔隙率，並提高合成濃度而提昇生產性之觀點而言，較佳為於包含矽烷醇前驅物之反應體系中添加鹼性物質與陽離子界面活性劑**B**之混合物。

【0042】

進行步驟**B**之溫度可根據所使用之矽烷醇前驅物及鹼性物質之種類或量來適當調整，就使中空二氧化矽粒子前驅物之外殼緻密之觀點而言，較佳為0°C以上100°C以下。例如，於使用原矽酸乙酯或焦矽酸乙酯作為矽烷醇前驅物之情形時，較佳為20°C以上45°C以下，於使用原矽酸甲酯或焦矽酸甲酯之情形時，較佳為0°C以上20°C以下。其中，就控制反應之觀點而言，較佳為使用原矽酸乙酯或焦矽酸乙酯。

【0043】

就使中空二氧化矽粒子前驅物之外殼緻密之觀點而言，進行步驟**B**之時間較佳為30分鐘以上，更佳為1小時以上，進而較佳為2小時以上，就製造效率之觀點而言，較佳為24小時以下，更佳為20小時以下，進而較佳為16小時以下。

【0044】

(中空二氧化矽粒子前驅物)

中空二氧化矽粒子前驅物為具備包含二氧化矽之外殼，且於外殼內部包含疏水性液體之複合二氧化矽粒子。外殼中，朝粒子中心方向沿放射方向形成有以陽離子界面活性劑為模板之細孔。

【0045】

[步驟C]

步驟C中，將步驟B中所獲得之中空二氧化矽粒子前驅物於超過1000°C且1200°C以下進行1小時以上熱處理，藉此使存在於中空二氧化矽粒子前驅物之外殼中之陽離子界面活性劑分解、揮發，而使內部之疏水性液體揮發，其後藉由燒成而封閉外殼中存在之細孔，從而獲得具有均勻之外殼之中空二氧化矽粒子。

【0046】

關於步驟C之熱處理溫度，就減少中空二氧化矽粒子表面之矽烷醇基之觀點而言，較佳為1010°C以上，更佳為1030°C以上，進而較佳為1050°C以上，就避免中空二氧化矽粒子凝集之觀點而言，為1200°C以下，較佳為1190°C以下，更佳為1180°C以下，進而較佳為1160°C以下。

【0047】

關於步驟C之熱處理時間，就減少中空二氧化矽粒子表面之矽烷醇基之觀點而言，較佳為15分鐘以上，更佳為30分鐘以上，進而較佳為45分鐘以上，就避免中空二氧化矽粒子凝集之觀點而言，較佳為3小時以下，更佳為2小時以下，進而較佳為1.5小時以下。

【0048】

[樹脂組合物]

藉由將本發明之中空二氧化矽粒子調配於樹脂中，可製成樹脂組合

物。

作為要調配中空二氧化矽之樹脂，並無特別限定，為了樹脂組合物之低介電性，較佳為聚對苯樹脂、液晶聚合物樹脂、使用選自酯或醚系硬化劑、酸酐系硬化劑、及咪唑系硬化劑之硬化劑之環氧樹脂、雙馬來醯亞胺樹脂、環烯烴樹脂、氟系樹脂等相對介電常數、介電損耗因數較低之樹脂及該等樹脂之衍生物。

【0049】

關於樹脂組合物中之中空二氧化矽粒子之調配量，就降低樹脂組合物之相對介電常數及介電損耗因數之觀點而言，較佳為10質量%以上，更佳為20質量%以上，進而較佳為30質量%以上，並且就樹脂組合物之黏度及加工性之觀點而言，較佳為70質量%以下，更佳為60質量%以下，進而較佳為50質量%以下。

【0050】

關於本發明之樹脂組合物，就可適宜用作高頻電路基板之絕緣材料之觀點而言，於測定頻率5.8 GHz下之相對介電常數較佳為1.1以上，更佳為1.2以上，進而較佳為1.3以上，並且較佳為2.8以下，更佳為2.5以下。

樹脂組合物之相對介電常數可由實施例記載之方法求出。

關於本發明之樹脂組合物，就可適宜用作高頻電路基板之絕緣材料之觀點而言，於測定頻率5.8 GHz下之介電損耗因數較佳為0.0001以上，更佳為0.0005以上，進而較佳為0.001以上，並且較佳為0.0090以下，更佳為0.0089以下，進而較佳為0.0088以下。

樹脂組合物之介電損耗因數可由實施例記載之方法求出。

【0051】

關於本發明之樹脂組合物，就樹脂組合物之熱穩定性之觀點而言，線熱膨脹係數較佳為70 ppm/°C 以下，更佳為65 ppm/°C 以下，更佳為60 ppm/°C 以下。

樹脂組合物之線熱膨脹係數可由實施例記載之方法求出。

【0052】

[絕緣材料]

藉由絕緣材料包含本發明之樹脂組合物，可製成可減少傳輸損耗或傳輸延遲之絕緣材料。絕緣材料例如可用於增層絕緣膜、銅箔積層板之絕緣層、預浸體、密封件、連接器之絕緣構件、電線之被覆材等中。

[實施例]

【0053】

於後述實施例及比較例中，中空二氧化矽粒子、樹脂組合物之各種測定可由以下方法進行。

【0054】

[測定方法]

(中空二氧化矽粒子之平均粒徑之測定)

中空二氧化矽粒子之平均粒徑係藉由庫爾特計數器法，使用 Multisizer 3(Beckman Coulter 股份有限公司製造，使用20 μm 孔徑管)來測定。

以體積基準求出平均粒徑及粒徑之標準偏差，變動係數由下式計算。

$$(\text{變動係數})(\%) = (\text{粒徑之標準偏差}) / (\text{平均粒徑}) \times 100$$

又，最大粒徑設為累積頻度分佈為99%之粒徑。

【0055】

(中空二氧化矽粒子中之鹼金屬及鹼土類金屬之含量之測定)

將100 mg之中空二氧化矽粒子投入鉑坩堝中，於其中添加3 mL之濃硝酸、1 mL之濃氫氟酸及1 mL之濃鹽酸，加溫並蒸乾後，用鹽酸稀釋坩堝內之殘渣，並用感應耦合電漿質譜分析裝置(安捷倫科技股份有限公司製造，商品名：Agilent 8900)進行測定。

【0056】

(中空二氧化矽粒子之相對介電常數及介電損耗因數之測定)

關於中空二氧化矽粒子之相對介電常數及介電損耗因數，使用將關東電子應用開發股份有限公司製造之微擾法空腔共振器(CP-580)與網路分析儀(安捷倫科技股份有限公司製造，商品名：N5221A)連接而成之裝置，利用空腔共振器微擾法(CP-MA 介電常數測定軟體，關東電子應用開發股份有限公司製造)，於溫度25°C、頻率5.8 GHz下進行測定。

以中空二氧化矽粒子全部進入測定範圍內(自底部起6.75 mm至36.35 mm)之方式填充至鐵氟龍管(中興化成股份有限公司製造：PTFE管，內徑1.5 mm，外徑2.5 mm)內部，從而製作測定用樣品。根據中空二氧化矽粒子填充前後之重量測定來計算中空二氧化矽粒子之填充重量，並根據中空二氧化矽粒子之填充重量及比重來求出填充至鐵氟龍管中之中空二氧化矽粒子之體積。

相對介電常數及介電損耗因數係將未填充有中空二氧化矽粒子之空鐵氟龍管之測定值設為空白組，再根據與填充有中空二氧化矽粒子之鐵氟龍管之測定值之差而求出。

【0057】

(中空二氧化矽粒子之BET比表面積之測定)

使用比表面積測定裝置(島津製作所股份有限公司製造，商品名「Flowsorb III2305」)，測定中空二氧化矽粒子之BET比表面積。對試樣進行於200°C下加熱15分鐘之預處理。

【0058】

(中空二氧化矽粒子之孔隙率之測定)

使用密度測定裝置(Quantachrome公司製造：ULTRAPYCNMETER1200e)，根據以氬氣為測定氣體而測得之密度，由下述式算出。二氧化矽粒子之真密度設為2.2 g/cm³。

孔隙率(%)=[1-(中空二氧化矽粒子之真密度/二氧化矽粒子之真密度)]×100

【0059】

(樹脂組合物之相對介電常數及介電損耗因數之測定)

樹脂組合物之介電常數及介電損耗因數係將樹脂組合物成形為直徑2.5 mm、長度4 mm，並與「中空二氧化矽粒子之相對介電常數及介電損耗因數之測定」同樣地利用空腔共振器微擾法於頻率5.8 GHz下進行測定。

【0060】

(樹脂組合物之線熱膨脹係數之測定)

使用熱應力應變測定裝置(Hitachi High-Tech Science股份有限公司製造，商品名「TMA7100」)，對直徑4 mm、長度12 mm之圓柱型樣品於氬氣氛圍下以1分鐘5°C之速率使其溫度上升，並於膨脹壓縮模式下以9.8 g之負載進行測量。

調製液B。繼而，將AH212-CS(四日市合成股份有限公司製造：包含50質量%之二甲基雙(2-羥基乙基)氫氧化銨)221.5 g及Quartamin24P 711.6 g均勻混合而獲得調製液C。向調製液B中定速添加調製液C，其後，於40°C下攪拌3小時，獲得白濁液D。繼而，使用5C之濾紙(Advantec東洋股份有限公司製造)將所獲得之白濁液D濾除，水洗後，於110°C下進行乾燥，藉此獲得白色之中空二氧化矽粒子前驅物。

將所獲得之中空二氧化矽粒子前驅物於1100°C下燒成1小時，藉此獲得中空二氧化矽粒子。將所獲得之中空二氧化矽粒子之物性示於表1中。

【0064】

實施例2

將離子交換水388.6 g、十二烷(岸田化學股份有限公司製造：一級正十二烷)200 g、Quartamin86W(花王股份有限公司製造：包含28質量%之硬脂基三甲基氯化銨)11.4 g混合攪拌而獲得乳液A。所獲得之乳液A中之粒子之體積平均粒徑為0.9 μm。

將離子交換水之量設為13192.5 g，乳液A之量設為138.1 g，除此以外，以與實施例1同樣之方式進行之後之操作而獲得中空二氧化矽粒子。將所獲得之中空二氧化矽粒子之物性示於表1中。

【0065】

實施例3

將離子交換水298.4 g、十二烷(岸田化學股份有限公司製造：一級正十二烷)200 g、Quartamin86W(花王股份有限公司製造：包含28質量%之硬脂基三甲基氯化銨)1.6 g混合攪拌而獲得乳液A。所獲得之乳液A中之粒子之體積平均粒徑為0.9 μm。

於反應槽中加入離子交換水 1214.4 g、乳液 A 25.6 g、Quartamin86W 8.9 g、原矽酸乙酯(旭化成瓦克矽酮股份有限公司製造：TEOS999)146 g，於20°C下攪拌10分鐘而獲得白濁液B。繼而，將四甲基氫氧化銨(昭和電工股份有限公司製造：工業用TMAH，含量25質量%)17.5 g及Quartamin86W 60.9 g均勻混合而獲得調製液C。向調製液B中勻速添加調製液C，其後，於20°C下攪拌15小時，獲得白濁液D。繼而，使用5C之濾紙(Advantec東洋股份有限公司製造)將所獲得之白濁液B濾除，水洗後，於110°C下進行乾燥，藉此獲得白色之中空二氧化矽粒子前驅物。

將所獲得之中空二氧化矽粒子前驅物於1100°C下燒成1小時，藉此獲得中空二氧化矽粒子。將所獲得之中空二氧化矽粒子之物性示於表1中。

【0066】

比較例1

於附攪拌機之反應槽(耐壓硝子工業股份有限公司製造：TEM-D1500M)中加入二氧化矽(Admatechs股份有限公司製造：AdmafineSO-C2)200 g、四甲基氫氧化銨25%水溶液(SACHEM Asia股份有限公司製造：pH14)640 g、及離子交換水160 g，一面攪拌一面用1小時30分鐘升溫至180°C，其後，於180°C下攪拌1小時，藉此獲得二氧化矽溶解液(二氧化矽濃度：20質量%，二氧化矽/有機鹼(莫耳比)=1.9)。

繼而，將所製備之二氧化矽溶解液1000 g與離子交換水1000 g混合至均勻，獲得二氧化矽溶解液之稀釋液。使用噴霧乾燥機(藤崎電機股份有限公司製造：微型噴霧乾燥器)將所獲得之二氧化矽溶解液之稀釋液進行噴霧乾燥(噴霧乾燥條件：熱風入口溫度：130°C、噴嘴流量：100

L/min、噴霧液量25 mL/分鐘)，獲得乾燥粉末。繼而，將由噴霧乾燥所獲得之乾燥粉末於1100°C下燒成1小時，藉此獲得中空二氧化矽粒子。將所獲得之中空二氧化矽粒子之物性示於表1中。

【0067】

比較例2

對甲醇(富士膠片和光純藥股份有限公司製造，特級)2000 g加入CATIOGEN TML(第一工業製藥股份有限公司製造：包含30質量%之十二烷基三甲基氯化銨)91 g、四甲基氫氧化銨25%水溶液(SACHEM Asia股份有限公司製造：pH14)17 g、己烷(富士膠片和光純藥股份有限公司製造，特級)20 g並攪拌，從而製備包含疏水性有機物及親水性有機溶劑之溶液相。以溶液相1體積份比離子交換水1體積份之比率使其等同時流出並混合，從而獲得乳化液。對所獲得之乳化液添加1500 g之離子交換水。對添加離子交換水後之乳化液加入原矽酸甲酯(四甲氧基矽烷)(多摩化學工業股份有限公司製造)18 g，於25°C下攪拌10分鐘，獲得白濁溶液。用5C之濾紙(Advantec東洋股份有限公司製造)將所獲得之白濁溶液濾除，於100°C下進行乾燥，藉此獲得複合二氧化矽粒子。將所獲得之複合二氧化矽粒子於1000°C下燒成38小時，獲得中空二氧化矽粒子。將所獲得之中空二氧化矽粒子之物性示於表1中。

【0068】

比較例3

於實施例1中將燒成溫度設為1000°C，除此以外，以與實施例1同樣之方式獲得中空二氧化矽粒子。將所獲得之中空二氧化矽粒子之物性示於表1中。

【0069】

[表1]

表1

	平均粒徑 (μm)	最大粒徑 (μm)	變動係 數 (%)	金屬含量 (ppm)*1	孔隙率 (%)	比表面積 (m^2/g)*2	相對介 電常數 *3	介電損耗 因數*4
實施例1	1.0	2.3	34	10	71	16.7	1.6	0.0043
實施例2	1.8	2.9	27	10	70	9.8	1.6	0.0035
實施例3	1.9	3.1	35	10	73	11.1	1.6	0.0041
比較例1	3.1	6.9	46	10	32	6.0	2.2	0.0105
比較例2	1.2	1.8	17	10	40	8.0	2.1	0.0060
比較例3	1.8	3.5	35	10	73	25.8	1.5	0.0180

*1：表示鹼金屬及鹼土類金屬相對於二氧化矽含量之合計量(質量ppm)。

*2：表示BET比表面積。

*3：表示於測定頻率5.8 GHz下之相對介電常數。

*4：表示於測定頻率5.8 GHz下之介電損耗因數。

【0070】

如表1之結果所示，由本發明之製造方法所製造之中空二氧化矽粒子縮小了平均粒徑，即便降低鹼金屬及鹼土類金屬相對於中空二氧化矽粒子中之二氧化矽含量之合計含量，亦可減小於測定頻率5.8 GHz下之相對介電常數及介電損耗因數。

另一方面，由噴霧乾燥所製造之比較例1之中空二氧化矽粒子無法縮小平均粒徑，介電損耗因數增高。又，比較例2及比較例3中，由於燒成溫度較低，故而比較例2及比較例3之中空二氧化矽粒子之介電損耗因數增高。再者，認為比較例2中，由於在25°C下進行作為矽烷醇前驅物之四甲氧基矽烷之水解及縮合，故而未形成緻密之外殼，結果孔隙率降低。

【0071】

[樹脂組合物之製造]

實施例4

將環氧樹脂(Mitsubishi Chemical 股份有限公司製造：jER(商標)828)23.7 g、酸酐系硬化劑(Mitsubishi Chemical 股份有限公司製造：YH-306)28.8 g、咪唑系硬化劑(Mitsubishi Chemical 股份有限公司製造：EMI24)0.3 g 使用混煉機(Thinky 股份有限公司製造：Planetary Vacuum Mixer)，於大氣壓下以1400 rpm混煉1分鐘，於0.3 kPa減壓下以2000 rpm混煉5分鐘，從而獲得環氧樹脂混煉液。

將所獲得之環氧樹脂混煉液2 g及實施例1所獲得之中空二氧化矽粒子1.2 g使用混煉機(Thinky 股份有限公司製造：Planetary Vacuum Mixer)，於大氣壓下以1400 rpm混煉1分鐘，於0.3 kPa減壓下以2000 rpm混煉5分鐘，從而獲得環氧樹脂中空二氧化矽粒子混煉液。

對所獲得之環氧樹脂中空二氧化矽粒子混煉液於160°C下進行6小時硬化處理，從而獲得樹脂組合物。將所獲得之樹脂組合物之物性示於表2中。

【0072】

實施例5

用實施例2所獲得之中空二氧化矽粒子代替實施例1所獲得之中空二氧化矽粒子，除此以外，以與實施例4同樣之方式獲得樹脂組合物。將所獲得之樹脂組合物之物性示於表2中。

【0073】

實施例6

用實施例3所獲得之中空二氧化矽粒子代替實施例1所獲得之中空二氧化矽粒子，除此以外，以與實施例4同樣之方式獲得樹脂組合物。將所獲得之樹脂組合物之物性示於表2中。

【0074】

比較例4

用比較例1所獲得之中空二氧化矽粒子2.7 g代替實施例1所獲得之中空二氧化矽粒子1.2 g，除此以外，以與實施例4同樣之方式獲得樹脂組合物。

【0075】

比較例5

用實心之二氧化矽粒子 (Admatechs 股份有限公司製造：AdmafineSO-C2)4 g代替實施例1所獲得之中空二氧化矽粒子1.2 g，除此以外，以與實施例4同樣之方式獲得樹脂組合物。

【0076】

比較例6

未對中空二氧化矽粒子進行混煉，除此以外，以與實施例4同樣之方式獲得樹脂組合物。

【0077】

再者，於實施例4～6及比較例4、5中，樹脂與中空二氧化矽粒子或實心二氧化矽粒子之體積比率全部相同。

【0078】

[表2]

表2

	剛製作後		高溫高濕下保存後 *5		增加量		線膨脹係數 (ppm/°C)	外觀
	相對介電 常數*3	介電損耗 因數*4	相對介電 常數*3	介電損耗 因數*4	相對介電 常數	介電損耗 因數		
實施例4	2.4	0.0087	2.4	0.0087	0.0	0.0000	54	○
實施例5	2.4	0.0085	2.4	0.0085	0.0	0.0000	55	○
實施例6	2.4	0.0085	2.4	0.0086	0.0	0.0001	55	○
比較例4	2.7	0.0100	2.7	0.0100	0.0	0.0000	58	×
比較例5	2.9	0.0084	2.9	0.0084	0.0	0.0000	53	○
比較例6	2.8	0.0120	2.8	0.0120	0.0	0.0000	79	○

*3：表示於測定頻率5.8 GHz下之相對介電常數。

*4：表示於測定頻率5.8 GHz下之介電損耗因數。

*5：表示於60°C、90%RH下保存5天。

(0079)

如表2之結果所示，包含本發明之中空二氧化矽粒子之樹脂組合物可降低於測定頻率5.8 GHz下之相對介電常數及介電損耗因數。

另一方面，包含比較例1~3之中空二氧化矽粒子之比較例4~6之樹脂組合物之相對介電常數較高，比較例4及6之樹脂組合物之介電損耗因數亦較高。

綜上，認為包含本發明之樹脂組合物之絕緣材料可用作與高頻電波相對應之高頻電路中之絕緣材料。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種中空二氧化矽粒子之製造方法，其包括以下步驟：

步驟A：使用陽離子界面活性劑A製作疏水性液體之水性乳液之步驟；

步驟B：向步驟A中所獲得之水性乳液中添加矽烷醇前驅物、鹼性物質、及陽離子界面活性劑B，生成中空二氧化矽粒子前驅物之步驟；及

步驟C：將步驟B中所獲得之中空二氧化矽粒子前驅物於超過1000°C且1200°C以下進行1小時以上熱處理之步驟。

【請求項2】

如請求項1之中空二氧化矽粒子之製造方法，其中步驟B為：於步驟A中所獲得之水性乳液及矽烷醇前驅物之存在下添加鹼性物質及陽離子界面活性劑B，生成中空二氧化矽粒子前驅物之步驟。

【請求項3】

如請求項1或2之中空二氧化矽粒子之製造方法，其中步驟B中之添加步驟係藉由向包含矽烷醇前驅物之水性乳液中添加鹼性物質與陽離子界面活性劑B之混合物來進行。

【請求項4】

如請求項1至3中任一項之中空二氧化矽粒子之製造方法，其中步驟B中之添加步驟係藉由使包含矽烷醇前驅物之水性乳液與混合有陽離子界面活性劑B之鹼性物質接觸來進行。

【請求項5】

如請求項1至4中任一項之中空二氧化矽粒子之製造方法，其中鹼性

物質為四級銨之氫氧化物鹽。

【請求項6】

如請求項1至5中任一項之中空二氧化矽粒子之製造方法，其中陽離子界面活性劑A及陽離子界面活性劑B均為四級銨之鹽。

【請求項7】

如請求項1至6中任一項之中空二氧化矽粒子之製造方法，其中矽烷醇前驅物選自原矽酸烷基酯及焦矽酸烷基酯。

【請求項8】

一種中空二氧化矽粒子，其係平均粒徑為0.5 μm 以上3.0 μm 以下，相對於粒子中之二氧化矽之含量，鹼金屬與鹼土類金屬之合計含量為50質量ppm以下者，且

於測定頻率5.8 GHz下之相對介電常數為2.5以下，且介電損耗因數為0.0050以下。

【請求項9】

如請求項8之中空二氧化矽粒子，其孔隙率為50體積%以上80體積%以下。

【請求項10】

如請求項8或9之中空二氧化矽粒子，其BET比表面積為30 m^2/g 以下。

【請求項11】

如請求項8至10中任一項之中空二氧化矽粒子，其平均粒徑之變動係數為15%以上300%以下。

【請求項12】

如請求項8至11中任一項之中空二氧化矽粒子，其最大粒徑為5.0 μm 以下。

【請求項13】

一種樹脂組合物，其調配有如請求項8至12中任一項之中空二氧化矽粒子。

【請求項14】

如請求項13之樹脂組合物，其於測定頻率5.8 GHz下之相對介電常數為2.8以下，且介電損耗因數為0.0090以下。

【請求項15】

如請求項13或14之樹脂組合物，其線熱膨脹係數為70 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 以下。

【請求項16】

一種絕緣材料，其包含如請求項13至15中任一項之樹脂組合物。