202235369

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本　(11)公開編號：TW 202235369 A

(43)公開日： 中華民國 111 (2022) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：110145560　(22)申請日： 中華民國 110 (2021) 年 12 月 07 日

(51)Int. Cl.：　*C01B33/12* *(2006.01)*　*C01B33/18* *(2006.01)*

C08K3/36 *(2006.01)*　*C08L101/00* *(2006.01)*

H05K1/03 *(2006.01)*

(30)優先權：2020/12/24　日本　2020-214431

2021/03/25　日本　2021-051068

(71)申請人：日商電化股份有限公司 (日本) DENKA COMPANY LIMITED　(JP)

日本

(72)發明人：恒吉俊彥 TSUNEYOSHI, TOSHIHIKO (JP)；深澤元晴 FUKAZAWA, MOTOHARU (JP)

(74)代理人：周良吉；鄭昕怡

申請實體審查：無　申請專利範圍項數：8 項　圖式數：1　共 27 頁

(54)名稱

氧化物複合粒子及其製造方法、以及樹脂組成物

(57)摘要

本發明提供一種氧化物複合粒子，其與樹脂混合所得之樹脂組成物展現出高導熱率以及低介電常數及介電損耗正切。本發明之氧化物複合粒子包含氧化矽及氧化鋁，其中該氧化物複合粒子含有40~85 質量%的 α-方矽石之結晶相、5~50 質量%的 α-氧化鋁之結晶相、及 10 質量%以下的莫來石之結晶相；以 X 射線光電子光譜法所檢測的鋁相對於矽之元素比例(鋁/矽)為 1.5 以上。

202235369

【發明摘要】

【中文發明名稱】　　氧化物複合粒子及其製造方法、以及樹脂組成物

【中文】

本發明提供一種氧化物複合粒子，其與樹脂混合所得之樹脂組成物展現出高導熱率以及低介電常數及介電損耗正切。本發明之氧化物複合粒子包含氧化矽及氧化鋁，其中該氧化物複合粒子含有40~85質量%的α-方矽石之結晶相、5~50質量%的α-氧化鋁之結晶相、及10質量%以下的莫來石之結晶相；以X射線光電子光譜法所檢測的鋁相對於矽之元素比例(鋁/矽)為1.5以上。

【指定代表圖】　　無

【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】　氧化物複合粒子及其製造方法、以及樹脂組成物

【技術領域】

【0001】

本發明係關於氧化物複合粒子及其製造方法、以及樹脂組成物。

【先前技術】

【0002】

近年，伴隨通訊領域中的資訊通訊量之增加，在電子設備及通訊設備等中，高頻帶的活用更廣泛，關於高頻帶用的元件中所使用的材料，要求低介電常數及低介電損耗正切。又，相關電子材料及構件亦邁向小型化、高積體化，逐漸要求更佳的散熱性。

【0003】

作為高頻帶的陶瓷材料，氧化矽(SiO_2)因為介電常數小(3.7)、品質係數指標Qf(介電損耗正切的倒數與測定頻率相乘而得到的值)約為12萬，有希望作為具有低介電常數且低介電損耗正切之填料的材料。又，為了容易摻合至樹脂中，填料形狀越接近球形越佳。球狀氧化矽可輕易合成(例如專利文獻1)，已用於許多的用途。因此亦期待將其廣泛地用於高頻帶的介電體元件等。

【0004】

然而，該球狀氧化矽一般為非晶質，導熱率低至1W/m·K左右，填充了球狀氧化矽的樹脂組成物其散熱性可能並不充分。

【0005】

為了提升導熱率，有人想到使球狀氧化矽結晶化而從非晶質變成石英或方矽石等。例如專利文獻2及3中提出了藉由對於非晶質球狀氧化矽進行熱處理而使其結晶化成為石英或方矽石。另一方面，專利文獻4揭示了一種具有被膜的氧化矽粉末，該被膜係由使用AEROSIL所形成之氧化鋁系陶瓷所構成。

[先行技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻1]日本特開昭58-138740號公報

[專利文獻2]日本專利第6207753號公報

[專利文獻3]國際公開第2018/186308號

[專利文獻4]日本特開平10-251042號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0007】

本發明之目的在於提供一種與樹脂混合所得到的樹脂組成物展現高導熱率、以及低介電常數及介電損耗正切的氧化物複合粒子及其製造方法、以及該樹脂組成物。

[解決課題之手段]

【0008】

本發明包含以下的實施型態。

【0009】

[1]一種氧化物複合粒子，包含氧化矽及氧化鋁，其中該氧化物複合粒子包含40~85質量%的α-方矽石之結晶相、5~50質量%的α-氧化鋁之結晶相及10質量%以下的莫來石(mullite)之結晶相，由X射線光電子光譜法所檢測的鋁相對於矽之元素比例(鋁/矽)為1.5以上。

【0010】

[2]如[1]之氧化物複合粒子，其中該氧化物複合粒子中，該氧化鋁的含有率為15~50質量%。

【0011】

[3]如[1]或[2]之氧化物複合粒子，其中該氧化物複合粒子的平均粒徑為0.5~70μm。

【0012】

[4]如[1]至[3]中任一項之氧化物複合粒子，其中該氧化物複合粒子的平均圓形度為0.7以上。

【0013】

[5]一種氧化物複合粒子的製造方法，其係如[1]至[4]中任一項之氧化物複合粒子的製造方法，包含：將平均粒徑0.5~70μm的氧化矽粒子與靜止角之平均值為50°以上且比表面積50~170m^2/g的氧化鋁粒子混合而得到混合物的步驟；及以1300~1500℃將該混合物加熱2~8小時的步驟。

【0014】

[6]一種樹脂組成物，包含如[1]至[4]中任一項之氧化物複合粒子、及樹脂。

【0015】

[7]如[6]之樹脂組成物，其中該樹脂組成物中，該氧化物複合粒子的含有率為20~80質量%。

【0016】

[8]如[6]或[7]之樹脂組成物，其為高頻基板用的樹脂組成物。

[發明之效果]

【0017】

根據本發明，可提供一種與樹脂混合所得到的樹脂組成物展現高導熱率、以及低介電常數及介電損耗正切的氧化物複合粒子及其製造方法、以及該樹脂組成物。

【圖式簡單說明】

【0018】

圖1係顯示實施例1之氧化物複合粒子的X射線繞射圖案的圖。

【實施方式】

【0019】

以下說明本發明的實施型態。然而本發明不限於以下的實施型態。

【0020】

[氧化物複合粒子]

本實施型態之氧化物複合粒子包含氧化矽及氧化鋁。此處，該氧化物複合粒子包含40~85質量%的α-方矽石之結晶相、5~50質量%的α-氧化鋁之結晶相、

及10質量%以下的莫來石之結晶相。又，藉由X射線光電子光譜法(以下亦稱為XPS)所檢測的鋁相對於矽之元素比例(鋁/矽)為1.5以上。

【0021】

本實施型態之氧化物複合粒子，在該含量的範圍內含有α-方矽石之結晶相、α-氧化鋁之結晶相及莫來石之結晶相，藉此可在樹脂組成物中達成高導熱率、以及低介電常數及介電損耗正切。特別是本實施型態之氧化物複合粒子，由XPS所檢測之鋁/矽的元素比例在1.5以上，因此氧化物複合粒子的表面存在大量的氧化鋁，其具有氧化物複合粒子表面的至少一部分被氧化鋁層所被覆的構造。藉由位於氧化物複合粒子表面的該氧化鋁層發揮高導熱性、且氧化物複合粒子中所包含的α-方矽石之結晶相展現低介電常數及介電損耗正切，因此整體而言，可達成高導熱率、以及低介電常數及介電損耗正切。

【0022】

該氧化物複合粒子中，以該氧化物複合粒子整體的質量為基準(亦即將氧化物複合粒子整體的質量設為100質量%)，含有40~85質量%的α-方矽石之結晶相。α-方矽石之結晶相的含量小於40質量%的情況，介電常數及介電損耗正切變大，難以用於高頻元件。又，該含量超過85質量%的情況，無法確保作為樹脂組成物時的導熱率。該含量例如可為50~85質量%，可為60~85質量%，可為70~85質量%，可為75~85質量%。可藉由粉末X射線繞射/裏特沃爾德法來進行該結晶相的鑑定及定量。可以例如X射線資料庫等進行結晶的分類。具體而言，可以後述方法分析。

【0023】

該氧化物複合粒子中，以該氧化物複合粒子整體的質量為基準(亦即將氧化物複合粒子整體的質量設為100質量%)，含有5~50質量%的α-氧化鋁之結晶相。α-氧化鋁之結晶相的含量小於5質量%的情況，無法確保作為樹脂組成物時的導熱率。又，該含量超過50質量%的情況，介電常數及介電損耗正切變大，難以用於高頻元件。該含量例如可為10~50質量%，可為10~40質量%，可為10~30質量%，可為10~25質量%，可為10~20質量%。可藉由與前述α-方矽石之結晶相同樣的方法進行該結晶相的鑑定及定量、結晶的歸屬。具體而言，可以後述方法分析。

【0024】

該氧化物複合粒子中，以該氧化物複合粒子整體的質量為基準(亦即將氧化物複合粒子整體的質量設為100質量%)，含有10質量%以下的莫來石之結晶相。莫來石之結晶相的含量超過10質量%的情況，會導致介電常數、介電損耗正切之類的介電特性及導熱性能稍微降低。莫來石之結晶相的含量可為5質量%以下，亦可為1質量%以下。莫來石之結晶相的含量範圍之下限並未特別限定，可為例如0.01質量%以上。另外，本實施型態之氧化物複合粒子亦可不含莫來石之結晶相。可以與前述α-方矽石之結晶相同樣的方法進行該結晶相的鑑定及定量、結晶的歸屬。具體而言，可利用後述方法分析。

【0025】

該氧化物複合粒子中，以該氧化物複合粒子整體的質量為基準(亦即將氧化物複合粒子整體的質量設為100質量%)，可含有50質量%以下的非晶質氧化矽，宜含有0.01~15質量%，更佳為含有0.01~5質量%。藉由使非晶質氧化矽的含量為50質量%以下，可壓低介電損耗正切的值。另外，本實施型態之氧化物複合粒子

亦可不含非晶質氧化矽。可藉由與前述α-方矽石之結晶相同樣的方法進行非晶質氧化矽的鑑定及定量。具體而言，可利用後述方法分析。

【0026】

該氧化物複合粒子中，除了該α-方矽石之結晶相、該α-氧化鋁之結晶相、該莫來石之結晶相及該非晶質氧化矽以外，亦可更含有其他結晶相及其他非晶質相。作為其他結晶相，可列舉例如：γ-氧化鋁、θ-氧化鋁、石英等。作為其他非晶質相，可列舉例如：氧化鋁等。其他結晶相的含有率，以該氧化物複合粒子整體的質量為基準(亦即將氧化物複合粒子整體的質量設為100質量%)，例如可為0~8質量%，可為0~4質量%。又，其他非晶質相的含有率，以該氧化物複合粒子整體的質量為基準(亦即將氧化物複合粒子整體的質量設為100質量%)，例如可為0~8質量%，可為0~4質量%。另外，該氧化物複合粒子亦可不含該其他結晶相、其他非晶質相。

【0027】

該氧化物複合粒子中的氧化鋁之含有率(將氧化物複合粒子整體的質量設為100質量%)宜為15~50質量%。藉由使該含有率為15質量%以上，作為樹脂組成物可確保一定程度以上的散熱性能。又，藉由使該含有率為50質量%以下，可確保在高頻元件中亦可利用的低介電常數、介電損耗正切。該含有率可為例如15~40質量%，可為15~30質量%。另外，此處的「氧化鋁」係指亦包含α-氧化鋁以外之成分的所有氧化鋁成分。又，氧化鋁的含有率係由合成時的進料量所算出的值。

【0028】

該氧化物複合粒子中的氧化矽之含有率(將氧化物複合粒子整體的質量設為100質量%)宜為50~90質量%。藉由使該含有率為50質量%以上，可確保在高頻元件中亦可利用的低介電常數、介電損耗正切。另外，氧化矽的含有率係由合成時的進料量所算出的值。

【0029】

該氧化物複合粒子中，除了氧化矽及氧化鋁以外，亦可更包含其他成分，但亦可由氧化矽及氧化鋁所構成。

【0030】

該氧化物複合粒子中，以XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)所檢測之鋁/矽的元素比例為1.5以上。XPS可得到存在於測定樣本表面數nm以下之元素的資訊，因此該元素比例在1.5以上的本實施型態之氧化物複合粒子中，於氧化物複合粒子的表面存在大量的氧化鋁，具有氧化物複合粒子表面的至少一部分被氧化鋁層所被覆的構造。該元素比例宜為2.0以上，更佳為2.3以上。氧化物複合粒子的表面宜盡量被氧化鋁層所被覆，因此該元素比例越高越好。另外，由XPS檢測出來的鋁/矽之元素比例，可以後述方法進行測定。

【0031】

該氧化物複合粒子的平均粒徑宜為0.5~70μm。藉由使該平均粒徑在0.5μm以上，作為樹脂組成物可確保一定程度的散熱特性。又，藉由使該平均粒徑在70μm以下，可作為適合高頻元件的散熱填料而填充至材料之間。該平均粒徑可為例如5~70μm，可為10~65μm，可為20~60μm。另外，該平均粒徑可使用雷射繞射式粒度分布測定裝置測定。具體可利用後述方法進行測定。

【0032】

該氧化物複合粒子的平均圓形度宜為0.7以上。藉由使該平均圓形度為0.7以上，可達成樹脂組成物的低黏度。該平均圓形度更佳為0.8以上，再佳為0.85以上，特佳為0.9以上。該平均圓形度之範圍的上限並未特別限定，平均圓形度宜為較高的值，亦可為1。如後所述，藉由在氧化物複合粒子的製造中使用球狀原料的氧化矽粒子，可提高氧化物複合粒子的平均圓形度。平均圓形度係藉由下述方法測定。使用電子顯微鏡拍攝氧化物複合粒子，求出該氧化物複合粒子的投影面積(S)與投影周長(L)，代入下式(1)而算出圓形度。然後算出既定投影面積圓(包含100個以上之氧化物複合粒子的面積)中包含的所有氧化物複合粒子之圓形度的平均值，以該平均值作為平均圓形度。平均圓形度具體可利用後述方法進行測定。

圓形度=4πS/L2 (1)

【0033】

本實施型態之氧化物複合粒子，在與樹脂混合時，樹脂組成物可展現高導熱率、以及低介電常數及介電損耗正切，可用作填充至要求此等物性的樹脂組成物(例如高頻基板用的樹脂組成物等)的填料。

【0034】

[氧化物複合粒子的製造方法]

本實施型態之氧化物複合粒子的製造方法包含以下的步驟。將平均粒徑為0.5~70μm的氧化矽粒子與靜止角之平均值為50°以上且比表面積50~170m^2/g的氧化鋁粒子混合而得到混合物的步驟(以下亦稱為混合物製造步驟)；將該混合物於1300~1500°C加熱2~8小時的步驟(以下亦稱為加熱步驟)。根據本實施型態之方法，可輕易且有效率地製造本實施型態之氧化物複合粒子。

【0035】

(混合物製造步驟)

本步驟中，將平均粒徑為0.5~70μm的氧化矽粒子與靜止角之平均值為50°以上且比表面積50~170m^2/g的氧化鋁粒子混合而得到混合物。

【0036】

用作原料的氧化矽粒子，非晶質、石英、方矽石等的結晶系並未特別限定，氧化矽粒子的製造方法亦未特別限定，但較佳係使用含90質量%以上之非晶質相的SiO_2，更佳為由非晶質相所構成之SiO_2。作為含90質量%以上之非晶質相的SiO_2，可列舉以火焰熔融法、爆燃法、氣相法、濕式法等所製造的SiO_2。

【0037】

加熱後所得之氧化物複合粒子的粒徑，主要反映出作為原料之氧化矽粒子的粒徑。因此，氧化矽粒子的平均粒徑例如可為0.5~70μm，可為3~65μm，可為20~60μm，可為35~55μm。另外，該平均粒徑可與氧化物複合粒子的平均粒徑相同地進行測定。又，加熱後所得之氧化物複合粒子的形狀，主要反映出作為原料的氧化矽粒子之形狀，因此使用球狀的氧化矽粒子可提高氧化物複合粒子的平均圓形度，因而較佳。氧化矽粒子的平均圓形度宜為0.60以上，更佳為0.70以上，再佳為0.80以上。另外，該平均圓形度可與氧化物複合粒子之平均圓形度相同地進行測定。

【0038】

用作原料的氧化鋁粒子之氧化鋁並未特別限定，可列舉例如：γ-Al_2O_3、θ-Al_2O_3、α-Al_2O_3等。此等可使用一種，亦可併用兩種以上。

【0039】

氧化鋁粒子之靜止角的平均值宜為50°以上，更佳為52°以上。藉由使該靜止角的平均值在50°以上，氧化鋁粒子的流動性變低，在混合時氧化矽粒子的表面附著足量的氧化鋁粒子，因此可得到具有表面被氧化鋁層充分被覆之構造的氧化物複合粒子。該靜止角的平均值之範圍的上限並未特別限定，可為例如55°以下。該靜止角的平均值係以後述方法所測定的值。另外，作為氧化鋁粒子，在使用AEROSIL的情況中，因為AEROSIL其靜止角的平均值小於50°，因此氧化鋁粒子會在氧化矽粒子表面偏析，表面未被氧化鋁層充分被覆。因此，以XPS檢測出來的鋁/矽之元素比例小於1.5。

【0040】

氧化鋁粒子的比表面積宜為50~170m^2/g，更佳為60~130m^2/g，再佳為70~100m^2/g。藉由使該比表面積為50m^2/g以上，氧化鋁粒子容易穩定吸附於氧化矽表面，因此氧化鋁層被覆表面的程度變大。又，藉由使該比表面積在170m^2/g以下，可將氧化鋁粒子的膨鬆度(bulkiness)抑制在固定值以下，而能夠以該手法合成氧化物複合粒子。另外，該比表面積係利用後述方法所測定的值。

【0041】

氧化矽粒子與氧化鋁粒子的混合方法可為乾式混合、濕式混合的任一種方法，但乾式混合中未使用溶劑，因此不需要將溶劑乾燥，而可降低氧化物複合粒子的製造成本，因而較佳。作為混合方法，可列舉例如：瑪瑙研缽、球磨機、振動磨機等粉碎機、各種混合機類。

【0042】

(加熱步驟)

本步驟中，將該混合物製造步驟中所得之混合物於1300~1500℃加熱2~8小時。作為加熱混合物的加熱裝置，只要是可以高溫加熱的裝置則未特別限定，可列舉例如：電爐、推式爐等。加熱環境並未特別限定，可列舉例如：大氣、N_2、Ar、真空中等。

【0043】

加熱溫度宜為1300~1500℃，更佳為1300~1450℃，再佳為1300℃~1400℃。藉由使加熱溫度1300℃以上，方矽石的含有率提高，可確保作為散熱填料的導熱性。又，藉由使加熱溫度在1500℃以下，可防止粒子間隨著加熱而熔接導致氧化物複合粒子的圓形度降低。加熱時間宜為2~8小時，更佳為2~6小時，再佳為4~5小時。藉由使加熱時間為2小時以上，方矽石的含有率提高，可確保作為散熱填料的導熱性。又，藉由使加熱時間為8小時以下，可防止粒子間隨著加熱而熔接導致氧化物複合粒子的圓形度降低。

【0044】

加熱後所得之氧化物複合粒子，可能成為多個粒子凝集而成的凝集體。雖亦可將凝集體本身用作氧化物複合粒子，但亦可因應需求將凝集體粉碎後再將其用作氧化物複合粒子。凝集體的粉碎方法並未特別限定，可列舉例如：藉由瑪瑙研缽、球磨機、振動磨機、噴射磨機、濕式噴射磨機等進行粉碎的方法。粉碎可以乾式進行，但亦可與水或醇等液體混合而以濕式進行。以濕式所進行的粉碎中，藉由在粉碎後進行乾燥，可得到氧化物複合粒子。乾燥方法並未特別限定，可列舉例如：加熱乾燥、真空乾燥、冷凍乾燥、超臨界二氧化碳乾燥等。

【0045】

(其他步驟)

本實施型態之氧化物複合粒子的製造方法中，除了該混合物製造步驟及該加熱步驟以外，亦可更含有其他步驟，例如將氧化物複合粒子分級以得到預期平均粒徑的分級步驟、用以減少雜質的清洗步驟等。

【0046】

[樹脂組成物]

本實施型態之樹脂組成物包含本實施型態之氧化物複合粒子與樹脂。本實施型態之樹脂組成物包含本實施型態之氧化物複合粒子，因此可展現高導熱率、以及低介電常數及介電損耗正切。又，本實施型態之樹脂組成物為低黏度，因此流動性高，成形性優良。

【0047】

該樹脂並未特別限定，可列舉例如：聚乙烯、聚丙烯、環氧樹脂、聚矽氧樹脂、酚醛樹脂、三聚氰胺樹脂、脲樹脂、不飽和聚酯、氟樹脂、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚醚醯亞胺等聚醯胺、聚對苯二甲酸丁二酯、聚對苯二甲酸乙二酯等聚酯、聚苯硫醚、全芳香族聚酯、聚碸、液晶聚合物、聚醚碸、聚碳酸酯、馬來醯亞胺改性樹脂、ABS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。此等樹脂可使用一種，亦可併用兩種以上。

【0048】

該樹脂組成物中的氧化物複合粒子的含量可因應目標導熱率、介電常數及介電損耗正切等物性適當選擇，但宜為20~80質量%。此含量在該氧化物複合粒

子的密度為2.4且該樹脂的密度為1.2的情況中為11~67體積%，在該氧化物複合粒子的密度為3.1且該樹脂的密度為1.2的情況中為9~61體積%。

【0049】

本實施型態之樹脂組成物可包含本實施型態之氧化物複合粒子及樹脂以外的其他成分。作為其他成分，可列舉例如：阻燃劑、玻璃布等。又，除了本實施型態之氧化物複合粒子以外，藉由進一步混合組成、比表面積及平均粒徑等不同的其他粒子，可更輕易地調整樹脂組成物的導熱率、介電常數、介電損耗正切、填充率等。

【0050】

本實施型態之樹脂組成物的導熱率宜為0.80W/m·K以上，更佳為0.85W/m·K以上。本實施型態之樹脂組成物的介電常數宜為4.0以下，更佳為3.5以下。本實施型態之樹脂組成物的介電損耗正切宜為5.0×10^{-4}以下，更佳為4.0×10^{-4}以下。本實施型態之樹脂組成物的黏度宜為700Pa·s以下，更佳為500Pa·s以下。另外，該樹脂組成物的導熱率、介電常數、介電損耗正切及黏度係以後述方法所測定的值。

【0051】

本實施型態之樹脂組成物展現出高導熱率、以及低介電常數及介電損耗正切，因此尤其可用作高頻基板用的樹脂組成物。作為高頻基板，具體可列舉：氟基板、PPE基板、陶瓷基板等。

[實施例]

【0052】

以下藉由實施例更具體說明本發明的實施型態，但本發明不限於此等的實施例。

【0053】

[實施例1]

對於氧化矽粒子(商品名稱：FB40R，電氣化學股份有限公司製，平均粒徑：50.1μm)，以使氧化鋁粒子的添加量成為15質量%的方式添加氧化鋁粒子(商品名稱：AKPG07，住友化學股份有限公司製，靜止角平均值：52.5°，比表面積：80.0m^2/g)。然後以振動混合機(Resodyn公司製，商品名稱：低頻共振音響混合機Lab RAM II)將該混合粒子混合。將所得之混合物10g放入氧化鋁坩堝，以10°C/min從室溫升溫，以電爐加熱。此時，加熱溫度為1400°C，加熱時間為4小時。加熱後自然放冷，樣本冷卻後以瑪瑙研缽將其粉碎而得到氧化物複合粒子。以後述方法評價該氧化物複合粒子。

【0054】

[實施例2~6及比較例1~4]

將原料的種類及添加量、加熱時間以及加熱溫度變更為表1或表2所示之條件，除此之外，以與實施例1相同的方法製備氧化物複合粒子，並進行評價。另外，實施例2及6以及比較例2及4中，使用氧化矽粒子(商品名稱：FB5D，電氣化學股份有限公司製，平均粒徑：8.0μm)。又，比較例4中，使用氧化鋁粒子(商品名稱：TM-DA，大明化學工業股份有限公司製，靜止角平均值：48.0°，比表面積：6.6m^2/g)。

【0055】

[實施例7及8]

對於氧化矽粒子(商品名稱：FB40R，電氣化學股份有限公司製，平均粒徑：50.1μm)或氧化矽粒子(商品名稱：FB5D，電氣化學股份有限公司製，平均粒徑：8.0μm)，以使氧化鋁粒子的添加量成為15質量%的方式添加氧化鋁粒子(商品名稱：AKPG07，住友化學股份有限公司製，靜止角平均值：52.5°，比表面積：80.0m^2/g)。然後以振動混合機(Resodyn公司製，商品名稱：低頻共振音響混合機Lab RAM II)將該混合粒子混合。將所得之混合物1kg放入氧化鋁坩堝，以2.5℃/min從室溫升溫，以電爐加熱。此時，加熱溫度為1400℃，加熱時間為4小時。加熱後自然放冷，樣本冷卻後以瑪瑙研缽粉碎而得到氧化物複合粒子。以後述方法評價該氧化物複合粒子。

【0056】

以下述方法評價各實施例、比較例中所製備之氧化物複合粒子的各特性。各評價結果顯示於表1及表2。

【0057】

[各結晶相的鑑定及各結晶相之含量的測定]

以粉末X射線繞射測定/裏特沃爾德法鑑定氧化物複合粒子所包含的各結晶相及測定各結晶相的含量。測定裝置係使用樣本水平型多目的X射線繞射裝置(理學公司製，商品名稱：RINT-UltimaIV)。以下述條件進行測定：X射線源：CuKα；管電壓：40kV；管電流：40mA；掃描速度：10.0°/min；2θ掃描範圍：10°~70°。作為一例，將實施例1的氧化物複合粒子的X射線繞射圖案顯示於圖1。結晶相的定量分析係使用裏特沃爾德法軟體(MDI公司製，商品名稱：綜合粉末X射線軟體Jade+9.6)。對於氧化物複合粒子樣本進行X射線繞射測定，並以裏特沃爾德分析算出各種結晶相的比例(質量%)。此時，從該氧化物複合粒子樣本的

X射線繞射測定中所得之樣本的X射線繞射峰值中源自α-方矽石結晶相之峰值的峰值面積(As)與按日本作業環境測定協會製方矽石標準測定樣本(JAWE 551)時所得之X射線繞射峰值的峰值面積(Ac)的比例，使用下式(2)算出該氧化物複合粒子樣本中的氧化矽成分α-方矽石之含有率(Rc)(質量%)。

$$Rc=100As/Ac \quad (2)$$

將如此所得之α-方矽石含有率的值與另外由裏特沃爾德分析所得之結晶相的比例進行比較，以下述方式計算該氧化物複合粒子樣本中的各結晶相及非晶質氧化矽成分的含量。

由裏特沃爾德分析所求出之各結晶相的含有率(質量%)，針對α-方矽石為C，針對α-氧化鋁為A，針對莫來石為M，針對其他結晶相為X。此時，將C與前述Rc的比例Rc/C乘上C、A、M及X所得到的Rc、A×Rc/C、M×Rc/C及X×Rc/C分別作為該氧化物複合粒子中所包含的α-方矽石結晶相、α-氧化鋁結晶、莫來石結晶及其他結晶相的含有率(質量%)，並將剩餘的成分視為非晶質。

【0058】

[以XPS所檢測之鋁/矽的元素比例的測定]

使用X射線光電子光譜裝置(XPS，Thermo Fisher Scientific K.K.公司製，商品名稱：K-Alpha)，測定氧化物複合粒子表面的鋁/矽的元素比例。在將氧化物複合粒子導入裝置內之後，對於400×200μm的測定區域照射單色化Al-Kα射線以進行測定。

【0059】

[平均粒徑的測定]

使用雷射繞射式粒度分布測定裝置(Beckman Coulter公司製，商品名稱：LS 13 320)測定平均粒徑。在玻璃燒杯中加入50cm^{3}的純水與測定樣本0.1g，以超音波均質機(BRANSON公司製，商品名稱：SFX250)進行分散處理1分鐘。將經過分散處理的測定樣本之分散液逐滴添加至雷射繞射式粒度分布測定裝置，在添加既定量後30秒後進行測定。從由雷射繞射式粒度分布測定裝置內的感測器所檢測到的測定樣本之繞射/散射光之光強度分布的資料計算粒度分布。將相對粒子量(差值%)乘以所測定之粒徑值，再除以相對粒子量的總量(100%)，求出平均粒徑。另外，此處的%為體積%。

【0060】

[平均圓形度的測定]

以碳帶(carbon tape)將氧化物複合粒子固定於樣本載台後進行鐵塗布，以掃描式電子顯微鏡(日本電子公司製，商品名稱：JSM-7001F SHL)拍攝倍率500~5000倍、解析度2048×1356像素的影像，並將其擷取至電腦中。對於該影像使用影像分析裝置(NIPPON ROPER公司製，商品名稱：Image-Pro Premier Ver.9.3)，算出氧化物複合粒子的投影面積(S)與氧化物複合粒子的投影周長(L)，再以下式(1)算出圓形度。針對100個如此所得之任意投影面積圓等效直徑0.1μm以上的氧化物複合粒子求出圓形度，將其平均值作為平均圓形度。

圓形度=$4\pi S/L^2$ (1)

【0061】

[密度的測定]

氧化物複合粒子之密度的測定係以乾式密度測定進行測定。在島津製作所公司製乾式自動密度計(Accupyc II 1340)的測定用容器中放入已預先測定重量的

氧化物複合粒子樣本，藉由填充氦氣所進行的乾式測定來求出樣本的體積、密度。

【0062】

[氧化鋁粒子的靜止角之平均值的測定]

使用Powder Tester測定靜止角，藉此求出氧化鋁粒子的靜止角之平均值。藉由Hosokawa Micron公司製Powder Tester (PT-X)，使用網孔1700μm的分散篩，一邊振動一邊供給樣本，藉此形成氧化鋁粒子堆，以CCD相機拍攝並進行影像處理，藉此測定靜止角。

【0063】

[氧化鋁粒子之比表面積的測定]

以氣體吸附測定來測定氧化鋁粒子的比表面積。在測定用容器中填充1g的樣本，以Mountech公司製Macsorb HM model-1201全自動比表面積系測定裝置(BET一點法)測定比表面積。測定前的脫氣條件為200℃、10分鐘。吸附氣體為氮氣。

【0064】

[樹脂組成物之導熱率的測定]

使25.6質量份的雙酚A型液態環氧樹脂(三菱化學公司製，商品名稱：JER828)、6.4質量份的4,4'-二胺基苯基甲烷(東京化成公司製)於95℃熔融並且將其混合。在此混合物中以填充量成為40體積%的方式加入氧化物複合粒子，以行星式攪拌機(THINKY公司，商品名稱：Awatori Rentaro AR-250，轉速2000rpm)進行混合。將所得之混合物注入預先加熱至80℃的聚矽氧製模框(2cm方形×6mm厚)中，以真空加熱加壓機(井元製作所公司製，商品名稱：IMC-1674-A型)，以

80°C/1小時/3MPa、150°C/1小時/5MPa、200°C/0.5小時/7MPa的順序進行加壓加熱硬化，得到樹脂組成物。

【0065】

將熱擴散率、比重、比熱全部相乘以算出樹脂組成物的導熱率。熱擴散率係將該硬化後之樣本加工成寬度10mm×10mm×厚度1mm，再藉由雷射閃光法求出。測定裝置係使用氙閃光分析儀(NETZSCH公司製，商品名稱：LFA447 NanoFlash)。比重係使用阿基米德法求出。比熱係使用差示掃描熱量儀(TA Instruments公司製，商品名稱：Q2000)在氮氣環境下以升溫速度10°C/分鐘從室溫升溫至200°C而求出。

【0066】

[樹脂組成物的介電常數、介電損耗正切的測定]

以使氧化物複合粒子的填充量成為40體積%的方式，測定氧化物複合粒子及聚乙烯粉末(住友精化公司製，商品名稱：FLO-THENE UF-20S)，以Resodyn公司製振動式混合機進行混合(加速度60g，處理時間2分鐘)。以既定體積的量(使厚度成為約0.5mm)量測所得之混合粉末，放入直徑3cm的模框內，使用奈米壓印裝置(SCIVAX公司製，商品名稱：X-300)以140°C、5分鐘、30000N的條件將其片材化，以作為評價樣本。評價樣本之片材的厚度約為0.5mm。形狀及尺寸雖只要可搭載於測定器則不會對評價結果造成影響，但可為1~3cm的方形左右。

【0067】

介電特性的測定係依下述方法進行。將36GHz空腔共振器(SAMTECH公司製)連接於vector-network-analyzers(商品名稱：85107，Keysight Technologies公司製)，並裝設評價樣本(1.5cm方形，厚度0.5mm)使其堵住設置於共振器之直徑

10mm的孔，測定共振頻率(f0)、無負荷Q值(Qu)。每次測定皆旋轉評價樣本，重複5次相同的測定，將所得之f0、Qu的平均值作為測定值。利用分析軟體(SAMTECH公司製軟體)從f0算出介電常數，從Qu算出介電損耗正切(tanδc)。測定溫度為20℃，濕度為60%RH。

【0068】

[樹脂組成物之黏度的測定]

以使氧化物複合粒子的填充量成為整體的40體積%的方式將氧化物複合粒子與雙酚A型液態環氧樹脂(三菱化學公司製，商品名稱：JER828)混合，以行星式攪拌機(THINKY公司「Awatori Rentaro AR-250」，轉速2000rpm)揉合，製備樹脂組成物。針對所得之樹脂組成物，使用流變儀(Anton Paar公司製「MCR-302」)以下述條件測定黏度。

平板形狀：圓形平板10mmφ

樣本厚度：1mm

溫度：25±1℃

剪切速度：$1s^{-1}$

【0069】

[表1]

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8
氧化矽粒子	種類	FB40R	FB5D	FB40R	FB40R	FB40R	FB5D	FB40R	FB5D
	平均粒徑(μm)	50.1	8.0	50.1	50.1	50.1	8.0	50.1	8.0
氧化鋁粒子	種類	AKPG07	AKPG07	AKPG07	AKPG07	AKPG07	AKPG07	AKPG07	AKPG07
	添加量(質量%)	15	30	50	15	15	15	15	15
	靜止角平均值(°)	52.5	52.5	52.5	52.5	52.5	52.5	52.5	52.5
	比表面積(m^2/g)	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0
加熱溫度(℃)		1400	1400	1400	1300	1500	1400	1400	1400
加熱時間(h)		4	4	4	8	2	4	4	4
氧化物複合粒子	α-方矽石結晶相含量(質量%)	84	65	48	80	84	84	79	79
	α-氧化鋁結晶含量(質量%)	15	28	49	13	15	15	11	5
	莫來石結晶含量(質量%)	1	1	1	1	1	1	3	10
	XPS 鋁/矽的元素比例(-)	2.3	3.4	3.0	2.3	2.5	1.6	2.1	1.8
	鋁含有率(質量%)	15	30	50	15	15	15	15	15
	平均粒徑(μm)	40	8.3	32.5	23.5	63	8.3	43	8.4
	平均圓形度(-)	0.90	0.90	0.78	0.82	0.73	0.75	0.90	0.75
	密度(g/mL)	2.5	2.8	3.0	2.5	2.5	2.6	2.5	2.6
樹脂組成物	導熱率(W/mK)	0.86	0.89	0.95	0.85	0.87	0.85	0.86	0.85
	介電常數(-)	3.1	3.2	3.6	3.1	3.1	3.1	3.2	2.9
	介電損耗正切(10^{-4})	2.9	3.7	4.8	3.1	2.9	2.9	2.8	2.7
	黏度(PaS)	439	493	480	450	620	460	480	465

【0070】

[表2]

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
氧化矽粒子	種類	FB40R	FB5D	FB40R	FB5D
	平均粒徑(μm)	50.1	8.0	50.1	50.1
氧化鋁粒子	種類	AKPG07	AKPG07	AKPG07	TM-DA
	添加量(質量%)	10	55	15	15
	靜止角平均值(°)	52.5	52.5	52.5	48.0
	比表面積(m^2/g)	80.0	80.0	80.0	6.6
加熱溫度(℃)		1400	1400	1200	1400
加熱時間(h)		4	4	4	4
氧化物複合粒子	α-方矽石結晶相含量(質量%)	86	35	12	80
	α-氧化鋁結晶含量(質量%)	8	52	13	13
	莫來石結晶含量(質量%)	0	1	0	1
	XPS 鋁/矽的元素比例(-)	1.2	3.8	3.1	0.8
	鋁含有率(質量%)	10	55	15	15
	平均粒徑(μm)	46.7	5.8	20.6	48
	平均圓形度(-)	0.81	0.80	0.82	0.80
	密度(g/mL)	2.5	3.2	2.4	2.5
樹脂組成物	導熱率(W/mK)	0.75	0.77	0.72	0.66
	介電常數(-)	3.0	3.6	3.1	3.1
	介電損耗正切(10^{-4})	3.1	5.2	3.8	3.2
	黏度(PaS)	420	720	452	529

【0071】

如表1及表2所示，可知含有本發明之實施型態的實施例1~8的氧化物複合粒子的樹脂組成物展現出高導熱率(0.80W/m·K以上)、低介電常數(4.0以下)、及低介電損耗正切(5.0×10^{-4}以下)。

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種氧化物複合粒子，包含氧化矽及氧化鋁，

該氧化物複合粒子含有40~85質量%的α-方矽石之結晶相、5~50質量%的α-氧化鋁之結晶相、及10質量%以下的莫來石之結晶相，

以X射線光電子光譜法所檢測的鋁相對於矽之元素比例(鋁/矽)在1.5以上。

【請求項2】

如請求項1之氧化物複合粒子，其中該氧化物複合粒子中的該氧化鋁之含有率為15~50質量%。

【請求項3】

如請求項1或2之氧化物複合粒子，其中該氧化物複合粒子的平均粒徑為0.5~70μm。

【請求項4】

如請求項1或2之氧化物複合粒子，其中該氧化物複合粒子的平均圓形度為0.7以上。

【請求項5】

一種氧化物複合粒子的製造方法，其係如請求項1至4中任一項之氧化物複合粒子的製造方法，包含下列步驟：

將平均粒徑0.5~70μm的氧化矽粒子與靜止角的平均值在50°以上且比表面積50~170m^2/g的氧化鋁粒子混合而得到混合物的步驟；及

將該混合物於1300~1500℃加熱2~8小時的步驟。

【請求項6】

一種樹脂組成物，包含如請求項1至4中任一項之氧化物複合粒子與樹脂。

【請求項7】

如請求項6之樹脂組成物，其中該樹脂組成物中的該氧化物複合粒子之含有率為20~80質量%。

【請求項8】

如請求項6或7之樹脂組成物，其為高頻基板用的樹脂組成物。

【發明圖式】

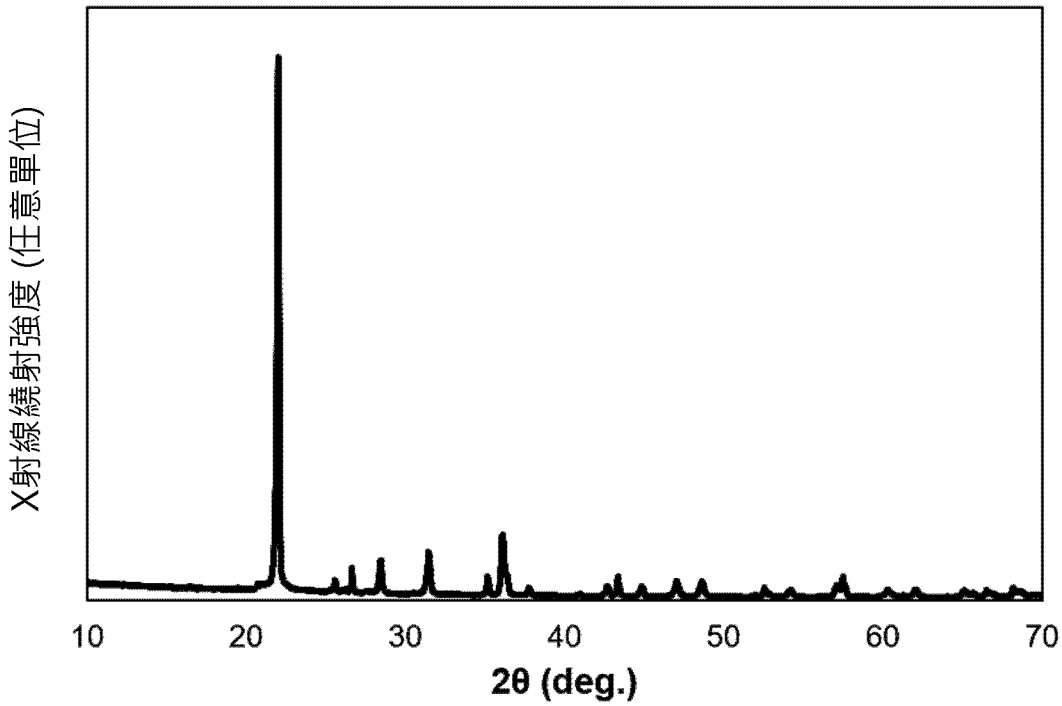

圖 1