

明 細 書

発明の名称：

球状結晶質シリカ粒子およびその製造方法、並びに、それを含む樹脂複合組成物および樹脂複合体

技術分野

[0001] 本発明は、球状シリカ粒子およびその製造方法、特に、 800°C から 1000°C に加熱した際に放出される水分量が従来の球状結晶質シリカ粒子よりも多い、球状結晶質シリカ粒子およびその製造方法、並びに、当該球状結晶質シリカ粒子を含む樹脂複合組成物および樹脂複合体に関する。

背景技術

[0002] 通信技術の高度化に伴う情報量の増大、ミリ波レーダ等のミリ波帯域の急速な利用拡大等により、周波数の高周波数化が進行している。これらの高周波信号を伝送する回路基板は、回路パターンとなる電極と誘電体基板から構成されている。高周波信号の伝送の際のエネルギー損失を抑えるためには、誘電体材料の誘電正接 ($\tan \delta$) が小さいことが必要となる。低誘電損とするには、誘電体材料は低極性および低双極子モーメントを有していなければならない。

[0003] 誘電体材料としては、主にセラミックス粒子、樹脂およびそれらを複合させた複合体が用いられている。特に、近年のミリ波帯域の利用拡大に伴い、より一層の低誘電正接 ($\tan \delta$) のセラミックス粒子、および樹脂が求められている。樹脂は、比誘電率 (ϵ_r) は比較的小さく高周波デバイスに適しているが、誘電正接 ($\tan \delta$) や熱膨張係数はセラミックス粒子より大きい。このため、ミリ波帯域用のセラミック粒子と樹脂との複合体には、(1) セラミックス粒子自体の低誘電正接 ($\tan \delta$) 化、(2) セラミックス粒子を高充填し大きな誘電正接 ($\tan \delta$) を示す樹脂の量を減らすことが適している。

[0004] セラミックス粒子としてシリカ (SiO_2) 粒子が従来から用いられている

。シリカ粒子の形状が、角張った形状であると、樹脂中での流動性、分散性、充填性が悪くなり、また製造装置の摩耗も進む。これらを改善するため、球状のシリカ粒子が広く用いられている。球状シリカ粒子は真球に近いほど、樹脂中の充填性、流動性、および耐金型磨耗性が向上すると考えられ、真円度の高い粒子が追求されてきた。さらに、粒子の粒度分布の適正化を図ることによる一層の充填性の向上も検討されてきた。

[0005] 一般的に、球状シリカの製法として溶射法が用いられている。溶射では、粒子を火炎などの高温領域中に通すことにより、粒子が融解し、粒子の形状は表面張力により球状となる。融解球状化された粒子は、粒子どうしが融着しないように気流搬送して回収されるが、溶射後の粒子は急冷される。熔融状態から急冷されるため、シリカは結晶化せず、非晶質（アモルファス）構造を有し、一般に石英ガラスと呼ばれるガラス状の粒子となる。

[0006] 溶射法による球状シリカ粒子は非晶質であるため、その熱膨張率および熱伝導率は低い。非晶質シリカ粒子の熱膨張率は、 0.5 ppm/K であり、熱伝導率は 1.4 W/mK である。その熱膨張率は、結晶構造を有さず非晶質（アモルファス）構造を有する石英ガラスと概ね同等である。概して、ICチップの主原料となるSiの熱膨張率は $3 \sim 5 \text{ ppm/K}$ であり、ICチップを封止するための封止樹脂の熱膨張率はSiに比べて極めて大きいので、両材料（Siと封止樹脂）の熱膨張挙動の差異によりICチップに反りが生じて生産に支障をきたす。一方、熱膨張率の大きな樹脂に熱膨張率の小さな球状シリカを高充填する場合、封止材（球状シリカと樹脂の複合体）自体の熱膨張を下げる効果が得られる。封止材の熱膨張率をSiに近い値とすることで、ICチップを封止する際の熱膨張挙動に起因する変形を抑えることができる。また、熱伝導率については、ICチップからの放熱性を向上させる観点から、高い熱伝導性を有することが好ましい。

[0007] 以上述べてきたとおり、封止材用シリカ粒子に求められる特性としては、樹脂に大量に配合して複合体としての性能を維持できる充填性、流動性、および耐金型磨耗性等に加えて、ミリ波帯域の高周波の優れた誘電特性である

。誘電特性は、材質の物性値であるため非晶質シリカ粒子の誘電正接を低減させることは困難であった。

[0008] 一方で、シリカの結晶構造として、クリストバライト、石英、トリジマイト、キータイト等があり、これらの結晶構造を有するシリカは非晶質シリカと比べて、高い熱膨張率および熱伝導率、低い誘電正接を有することが知られている。そのため非晶質シリカを、結晶化して、熱膨張率および熱伝導率を高め、誘電正接を低下させるための種々の方法が提案されてきた（特許文献1～4）。

[0009] 特許文献1には、シリカ粉末に、アルミニウムを400～5000ppm含むように調整し、調整されたシリカ粉末を溶射し溶射された球状シリカ粒子を1100℃～1600℃で1～12時間の保定し、冷却された球状シリカ粒子が、80%以上の結晶相を有することを特徴とする球状結晶質シリカ粒子の製造方法が示されている。結晶相の95%～100%のクリストバライト結晶相が得られることが記載されている。

[0010] 特許文献2では、平均円形度が0.90以上である球状非晶質シリカに、比表面積が40m²/g以上かつ、かさ密度が0.1g/cm³以下であるアルミナ粉末をアルミニウム換算で1000ppm～10000ppmになるように混合し、1200℃～1350℃で1～8時間加熱することを特徴とする球状シリカフィラーの製造方法が記載されている。

[0011] 特許文献3には、平均粒径が0.1～20μmのシリカゲルに対して、Zn化合物をZnO換算で0.5質量%以上添加し、この混合物を900～1100℃で熱処理することを特徴とする主結晶相がクォーツからなる多孔質粉体の製造方法が記載されている。

[0012] 特許文献4には、非晶質の球状シリカ粒子に、アルカリ金属の化合物を、前記非晶質球状シリカ粒子の質量と前記アルカリ金属を酸化物換算した質量の合計の質量に対して、酸化物換算で0.4～5質量%の割合で混合し、またはアルカリ土類金属を前記非晶質球状シリカ粒子の質量と前記アルカリ土類金属を酸化物換算した質量の合計の質量に対して、酸化物換算で1～5質

量%混合された球状シリカ粒子を800℃～1300℃で熱処理し、熱処理された球状シリカ粒子を冷却する工程を含み、冷却された球状シリカ粒子が、90質量%以上の結晶相を有し、かつ石英結晶が全体の70質量%以上であることを特徴とする球状結晶質シリカ粒子の製造方法が示されている。但し、アルカリ金属添加量0.4質量%未満、アルカリ土類金属1質量%未満では石英の出現確率が低くなる。

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献1：国際公開第2016/031823号公報

特許文献2：特開2019-19222号公報

特許文献3：特開2002-20111号公報

特許文献4：国際公開第2018/186308号

特許文献5：特開平4-114065公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] 本発明者らは、周波数が30GHz～80GHzのミリ波帯域において優れた誘電特性を有する半導体封止用フィラー粒子の探求と、それらを樹脂に混合した高周波デバイス用途の樹脂複合体の作製を目指した。低誘電正接の樹脂複合体を得るために、先ず、球状の熔融（非晶質）シリカを、熱処理し結晶化を行った。すなわち結晶質シリカは、ミリ波帯域（30GHz～80GHz）での誘電正接が、従来広く使用されてきた非晶質シリカに比べて大幅に低下することを確認した。この結果、球状の結晶質シリカ粒子は、高周波デバイス用途として優れた誘電特性を示すシリカ粒子となる。熱処理で得られる結晶質シリカは、石英、クリストバライトもしくはその混合物である。石英とクリストバライトで物性値が異なるので、フィラーとして使用する場合は、結晶質シリカの相は単一相であることが好ましい。

[0015] 従来の半導体封止用の樹脂組成物では熱衝撃強度を高めるために、熱膨張

率がシリコンチップに近いシリカ粒子を封止樹脂の充填材としてできるだけ多く充填する方法が採用されており、その充填率は重量で樹脂組成物全体の70～90%を占めるまでに達している。この時、充填材と樹脂との密着性を高めるためにシランカップリング剤を樹脂組成物に添加して用いることは、慣用技術となっている（例えば特許文献5）。しかし、球状非晶質シリカ粒子を熱処理して、少なくともその一部を結晶化させたシリカ粉体では、シランカップリング剤を添加しても樹脂との密着性は十分に上がらないことが判って来た。

[0016] シランカップリング剤とシリカ粒子との反応部位は、シリカ粒子表面に存在するシラノール基（ $\text{Si}-\text{OH}$ ）であることが知られている。一方、先行特許文献記載の球状の非晶質シリカを結晶化させる方法において、特許文献1では、 $1100^{\circ}\text{C}\sim 1600^{\circ}\text{C}$ 、特許文献2では、 $1200^{\circ}\text{C}\sim 1350^{\circ}\text{C}$ 、特許文献3では、 $900\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 、さらに特許文献4では、 $800^{\circ}\text{C}\sim 1300^{\circ}\text{C}$ で熱処理することが開示されている。このことから、シランカップリング剤を添加しても樹脂との密着性が十分に上がらなくなった原因としては、シリカ表面のシラノール基が脱水縮合反応によりシロキサン結合（ $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ）を形成しシランカップリング剤との反応部位であるシラノール基がほとんどなくなったためと推定された。粒子表面のシラノール基は、 800°C 以上の加熱時に脱水縮合反応するとされている。粒子表面のシラノール基は、シリカ粉体を昇温脱離ガス分析装置により分析し、 800°C 以上の加熱で放出される水分量を検出すれば測定できる。これらのことから、ミリ波帯域において優れた誘電特性を有する半導体封止材用のフィラー用途として好適な球状結晶質シリカ粒子において、シリカカップリング剤との反応性を高めるためには、昇温脱離ガス分析装置により、 800°C 以上に加熱した際に放出される水分量が従来の球状結晶質シリカに比べて多いシリカ粒子が必要と考えた。

[0017] そこで本発明は、ミリ波帯域において優れた誘電特性を有する半導体封止材用のフィラー用途として好適な球状シリカ粒子、すなわち、高い結晶化率

で、且つ、昇温脱離ガス分析装置により、 800°C 以上に加熱した際に放出される水分量が、従来の球状結晶質シリカ粒子よりも多い、球状結晶質シリカ粒子、及び、その製造方法、並びに、当該球状結晶質シリカ粒子を含む樹脂複合組成物および樹脂複合体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0018] 本願発明者は上記課題を解決することを目的とし鋭意研究を進めた。その結果、非晶質球状シリカ粒子からなる粉体を、 900°C 以上 1550°C 以下の温度で熱処理して結晶化させた後、少なくとも水蒸気を含む雰囲気で 450°C 以上 830°C 以下の温度で熱処理することで、昇温脱離ガス分析装置により、 800°C 以上に加熱した際に放出される水分量が従来の結晶質シリカに比べて増加し結晶化させる前の非晶質シリカ粒子と同等の量か、それ以上まで回復させることができることを見出した。熱処理で得られる結晶質シリカは、円形度が 0.80 以上である。また、その結晶種は石英、クリストバライトもしくはその混合物であってもよい。石英とクリストバライトで物性値が異なるので、フィラーとして使用する場合は、結晶質シリカの相は単一相であることが好ましい。ここで単一相とは、結晶質シリカに占める石英もしくはクリストバライトの割合が、 80.0% 質量%以上であることを指す。なお、前者と後者の熱処理を区別するために、前者を第1の熱処理、または結晶化熱処理、後者を第2の熱処理、または水蒸気雰囲気熱処理と称してもよい。

[0019] 本発明により以下の球状シリカ粒子およびその製造方法が提供される。

(1) 円形度が 0.80 以上であり、結晶質シリカを全体の 50.0% 以上含み、昇温脱離ガス分析装置により、 800°C から 1000°C に加熱した際に放出される水分量が、 $4.5\mu\text{g}/\text{m}^2$ 以上であることを特徴とする球状結晶質シリカ粒子。

(2) 前記水分量が、 $7.0\mu\text{g}/\text{m}^2$ 以上であることを特徴とする(1)に記載の球状結晶質シリカ粒子。

(3) 前記結晶質シリカに占める石英の割合もしくはクリストバライトの割

合が、80.0質量%以上である前記(1)－(2)のいずれか1つに記載の球状結晶質シリカ粒子。

(4) 前記結晶質シリカを全体の75.0%以上含む(1)～(3)のいずれか1つに記載の球状結晶質シリカ粒子。

(5) 前記水分量が $50.0\mu\text{g}/\text{m}^2$ 以下であることを特徴とする(1)～(4)のいずれか1つに記載の球状結晶質シリカ粒子。

(6) (1)～(5)のいずれか1つに記載された球状結晶質シリカ粒子の製造方法であって、球状非晶質シリカ粒子を、900℃以上1550℃以下の温度で熱処理することで結晶化させた後、水蒸気を含む雰囲気中で450℃以上830℃以下の温度で熱処理することを含む、球状結晶質シリカ粒子の製造方法。

(7) 樹脂中に、(1)～(5)のいずれか1つに記載された球状結晶質シリカ粒子を含有することを特徴とする、樹脂複合組成物。

(8) (7)に記載された樹脂複合組成物を硬化してなることを特徴とする、樹脂複合体。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、ミリ波帯域において優れた誘電特性を有する半導体封止材用のフィラー用途として好適な球状シリカ粒子、すなわち、高い結晶化率で、且つ、昇温脱離ガス分析装置により、800℃以上に加熱した際に放出される水分量が、従来の球状結晶質シリカ粒子の水分量よりも多い、球状結晶質シリカ粒子、及び、その製造方法を提供することを提供することができる。さらに、クリストバライトまたは石英の割合を高くすることもできる。

発明を実施するための形態

[0021] 本発明の一態様による球状結晶質シリカは、円形度が0.80以上であり、結晶質シリカを全体の50.0%以上含み、昇温脱離ガス分析装置により、800℃から1000℃に加熱した際に放出される水分量を定量し、当該定量水分量が $4.5\mu\text{g}/\text{m}^2$ 以上であることを特徴とする球状結晶質シリカ粒子である。ここで言う、結晶質シリカの相が50.0%以上とは、球状シ

リカ粒子における結晶質シリカの相の割合のことで、その求め方については、後述する。また、シリカ粒子を、 800°C から 1000°C に加熱した際に放出された水分(H_2O)は、昇温脱離ガス分析装置で定量する。

[0022] シリカ(SiO_2)の結晶構造としては、クリストバライト、石英等がある。これらの結晶構造を有するシリカは非晶質シリカと比べると、高い熱伝導率を有する。このため、半導体封止用フィラーにおいて、非晶質シリカを、結晶質シリカに適切な量、置き換えることで、ICチップからの放熱性を向上させることができる。さらに結晶質シリカはミリ波帯域での誘電正接が低いことから、半導体封止用フィラーにおいて非晶質シリカを結晶質シリカに多く置き換えるほど半導体封止材の誘電正接は低下する。従来、球状結晶質シリカは、球状の非晶質シリカを熱処理し、結晶化させて作製していた。得られた結晶質シリカは、シランカップリング剤と反応させても樹脂との密着性は十分に上がらない。球状非晶質シリカの結晶化の際、 800°C 以上の高温焼成を行うためシリカ表面のシラノール基が脱水縮合反応を起こしシラノール基は減少あるいは消失した結果、シランカップリング剤との反応部位がほとんどなくなったためと考えられた。

[0023] 一方、本発明の結晶質シリカは、 900°C 以上 1550°C 以下の温度で熱処理を行い、結晶化させた後、水蒸気を含む雰囲気で 450°C 以上 830°C 以下の温度で熱処理することにより製造することができる。この球状結晶質シリカは、昇温脱離ガス分析装置により、 800°C から 1000°C に加熱した際に放出される水分量が $4.5\mu\text{g}/\text{m}^2$ 以上とすることができる。放出される水分量が多いほど、シリカ表面のシラノール基濃度($\text{Si}-\text{OH}$)は増加するため、シランカップリング処理を行う際の反応サイトが増加するため好ましい。そのため、放出水分量は、より好ましくは、 $7.0\mu\text{g}/\text{m}^2$ 以上である。一方で、放出される水分量が、多くなりすぎると、官能基の増加によって誘電正接が増加し、結晶質シリカ導入による誘電正接低減効果が喪失してしまうことがある。そのため、水分量の上限は $50\mu\text{g}/\text{m}^2$ 以下であってもよく、より好ましくは、球状非晶質シリカと同等の $30\mu\text{m}/\text{m}^2$ 以下で

あってもよい。なお、従来技術である火炎溶融法で作成された球状非晶質シリカ粉体は、昇温脱離ガス分析装置により、 $800^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ に加熱した際に放出される水分量は、 $7.4\mu\text{g}/\text{m}^2\sim 27.9\mu\text{g}/\text{m}^2$ であった。

[0024] (球状非晶質シリカ粒子)

原料となる非晶質の球状シリカ粒子は、溶射法などの方法により作製することができる。溶射法では、粉碎して所望の粒径に調整した天然シリカ粉体を、火炎中を通過させることにより、粒子が融解し、粒子の形状は表面張力により球状となる。このような溶射法によって、球状非晶質シリカ粒子を作製することができる。

球状非晶質シリカ粒子の組成は、主成分がシリカであって、最終的に得られる球状結晶質シリカ粒子が所望の範囲になるものであれば、特に限定はされない。一態様として、球状非晶質シリカ粒子の組成は、98.0質量%以上がシリカ(SiO_2)であってもよい、また、微量含有元素として、Ca、Li、Al、Na、Mg、Ba、Zn等を含んでもよい。

[0025] (球状結晶質シリカ粒子の製造方法)

[結晶化熱処理]

本発明の球状結晶質シリカ粒子は、球状非晶質シリカを、熱処理して製造する。石英への結晶化を促進させるために、例えばカルシウム元素やリチウム元素と混合し、当該混合物(混合原料ともいう)を熱処理して製造してもよい。石英への結晶化温度は 900°C 以上 1200°C 以下が適している。結晶化温度は、結晶化促進剤の種類によって好ましい範囲が異なる。カルシウム元素を添加した場合、結晶化温度は $1050^{\circ}\text{C}\sim 1200^{\circ}\text{C}$ の範囲としてもよい。リチウム元素を添加した場合、結晶化温度は $950^{\circ}\text{C}\sim 1100^{\circ}\text{C}$ としてもよい。一方、クリストバライトへの結晶化は結晶化促進剤を添加しなくても熱処理温度が 1200°C を超えると進行することができる。ただし、温度が 1550°C を超えると粒子同士が焼結により固着してしまう。このためクリストバライトへの結晶化には、 $1250^{\circ}\text{C}\sim 1500^{\circ}\text{C}$ の熱処理温

度が好ましい。結晶化のための熱処理雰囲気は、大気などの酸化雰囲気および窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気で行うことができる。雰囲気圧は、工業的に大量に熱処理することから大気圧が好ましい。一方で、熱間等圧加圧装置等を用いて、雰囲気圧力を高めることができる。典型的には、雰囲気圧力が125 MPa以上200 MPa以下の場合、熱処理温度を1125℃以上1300℃以下とすることで、リチウム等のアルカリ金属元素を結晶化促進剤として用いずに、石英への結晶化率を高めることもできる。結晶化のための熱処理時間は適宜調整することができる。0.5時間から24時間であり、好ましくは1時間から12時間である。なお、結晶化のための熱処理時の昇温速度や、冷却速度は、電気炉で熱処理を行う場合、球状結晶質シリカ粒子の出現には大きな影響を与えない。

[0026] [水蒸気雰囲気熱処理]

本発明の球状結晶質シリカ粒子は、球状非晶質シリカを熱処理により結晶化させた後に、水蒸気を含む雰囲気中で少なくとも450℃以上830℃以下の温度で熱処理を行うことにより製造することができる。水蒸気を含む雰囲気での熱処理は、結晶化のための熱処理と別に実施しても良いし、結晶化のための熱処理の降温過程で雰囲気中に水蒸気を導入してもよい。水蒸気圧には気体温度で定まる最大値があり、この値を超える圧力では水蒸気の状態で存在できない。この最大値を飽和水蒸気圧といい、飽和水蒸気圧 (Pa) は $T_{\text{e t e n s}}$ の式から近似的に計算できる。

$$P_a \text{ (hPa)} = 6.1078 \times 10^{7.5T / (T + 237.3)}$$

T : 温度 [℃]

熱処理時の水蒸気雰囲気は、大気を温度調整機能のあるバブリング装置へ通じることで形成することができ、これを炉内に供給することができる。そのようにして、バブリング装置の温度を制御することで、大気ガスと水蒸気の体積の合計に対する水蒸気の体積割合（水蒸気含有量）を、5%～90%の範囲で変動させることができる。バブリング温度に対する水蒸気圧変化を考慮すると水蒸気含有量は10%～70%の範囲であることが好ましい。水

蒸気を含む雰囲気での熱処理は加圧下で行うことも可能であるが工業的には大気圧であることが好ましい。水蒸気雰囲気での熱処理時間は、1時間から48時間である。好ましくは5時間から25時間である。

[0027] (石英結晶化促進剤)

(カルシウム原料)

カルシウム原料は、例えば、球状非晶質シリカ粒子と混合され、熱処理されてもよい。カルシウム原料の組成、混合量は、最終的に得られる球状結晶質シリカ粒子が、所望の範囲になるものであれば、特に限定されず、適宜調整される。カルシウム原料は、大気中で安定して存在する水酸化カルシウムや酸化カルシウム等であってもよく、天然鉱物であってもよい。カルシウム原料は、球状非晶質シリカ粒子と均一に混合されるように、粉体や水溶液等の状態で添加することができる。また、カルシウム原料の少なくとも一部が、球状非晶質シリカ粒子に含有される微量元素であってもよい。例えば、球状非晶質シリカ粒子が、十分にカルシウムを含有しており、最終的に得られる球状結晶質シリカ粒子で所望のカルシウム含有量となるのであれば、球状非晶質シリカ粒子をカルシウム原料と兼用してもよい。また、球状非晶質シリカ粒子が、カルシウムを含むが、十分ではない場合、最終的に得られる球状結晶質シリカ粒子で所望のカルシウム含有量となるように、カルシウム原料を添加することができる。

[0028] (リチウム原料)

リチウム原料は、例えば球状非晶質シリカ粒子と混合され、熱処理されてもよい。リチウム原料の組成、混合量は、最終的に得られる球状結晶質シリカ粒子が、所望の範囲になるものであれば、特に限定されず、適宜調整される。リチウム原料は、酸化物、炭酸化物、水酸化物、硝酸化物など、添加する形態は特に制限されない。非晶質の球状シリカ粒子と均一に混合されるように、粉体や水溶液等の状態で添加することができる。また、リチウム原料の少なくとも一部が、球状非晶質シリカ粒子に含有される微量元素であってもよい。例えば、球状非晶質シリカ粒子が、十分にリチウムを含有しており

、最終的に得られる球状結晶質シリカ粒子で所望のリチウム含有量となるのであれば、球状非晶質シリカ粒子をリチウム原料と兼用してもよい。また、球状非晶質シリカ粒子が、リチウムを含むが、十分ではない場合、最終的に得られる球状結晶質シリカ粒子で所望のリチウム含有量となるように、リチウム原料を添加することができる。

[0029] (結晶化促進剤との混合)

球状非晶質シリカ粒子は、カルシウム原料およびリチウム原料の片方もしくは両方と混合されてもよい。なお、カルシウム原料および/またはリチウム原料は、球状非晶質シリカに含有されるものであってもよい。混合する手法は、混合物中で各原料が均等に分散して混合されるものであれば、特に限定されない。混合は粉体ミキサーにより行ってもよい。混合により、球状非晶質シリカの少なくとも一部に、カルシウム原料およびリチウム原料が接触し、続く熱処理工程で、球状非晶質シリカの結晶化、特に石英への結晶化が促進される。

なお、混合は、球状非晶質シリカの少なくとも一部に、カルシウム原料およびリチウム原料を接触させるものであり、球状非晶質シリカの粉碎を促進するものではないので、その円形度は、混合の前後でほとんど低下しない。

[0030] 本発明の球状結晶質シリカの円形度は、結晶化のための熱処理および水蒸気雰囲気での熱処理の前後で若干低下することがある。非晶質のシリカ粒子は融着または焼結により結合することがあり、大幅に円形度が低下することがあるが、本発明の球状結晶質シリカ粒子は結晶質にされたものである（すでに非晶質でない）ため融着や焼結により粒子同士が結合することを抑制できる。

[0031] (円形度)

本発明の球状結晶質シリカ粒子は、円形度が0.80以上である。円形度が0.80未満であると、半導体封止材用の樹脂複合組成物のシリカ粒子等として利用する場合に、流動性、分散性、充填性が十分でなく、また封止材作製用機器の摩耗が促進される場合がある。溶射法で得られた球状非晶質シ

リカ粒子は、平均円形度の高い粒子を得ることができる。結晶化のための熱処理および水蒸気雰囲気での熱処理後でシリカ粒子の円形度は若干変化するが、本発明では、熱処理後、円形度が0.80以上になるように熱処理前の球状非晶質シリカ粒子の円形度を調整する。流動性、分散性、充填性の向上や機器の摩耗低減の観点から、熱処理後の円形度は高いほど好ましく、0.85以上でもよく、0.90以上でもよい。一方で、円形度が1.0、すなわち完全な円形にすることは困難な場合があるので、円形度の上限を0.99以下または0.97以下であってもよい。

[0032] 円形度は、「撮影粒子投影面積相当円の周囲長÷撮影粒子像の周囲長」で求められ、この値が1に近づくほど真球に近づくことを意味する。本発明の円形度はフロー式粒子像分析法により求めた。フロー式粒子像分析法では、球状結晶質シリカ粒子を液体に流して粒子の静止画像として撮像し、得られた粒子像を基に画像解析を行い、球状結晶質シリカ粒子の円形度を求める。これら複数の円形度の平均値を平均円形度とした。フロー式粒子像分析法により平均円形度を測定する際の粒子個数は、少なすぎると正しく平均値を得ることができない。少なくとも粒子100個以上は必要で、好ましくは500個以上、よりこの好ましくは、1000個以上である。本発明では、フロー式粒子像分析装置「FPIA-3000」（スペクトリス社製）を用いて、約100個の粒子を用いた。なお、球状非晶質シリカ粒子についても、同様にその円形度を求める。

[0033] (結晶の性状)

本発明の、球状結晶質シリカ粒子は、結晶質シリカの相を含んでおり、当該球状結晶質シリカ粒子（全体）における前記結晶相シリカの相の割合が50.0%以上である。熱処理で得られたシリカ粒子が非晶質および結晶質シリカから構成される場合、非晶質と結晶質シリカの存在割合（いわゆる「結晶化度」を指し、本明細書でそのように呼称することがある）ならびに結晶質シリカ種類と、その割合は、XRDで求めることができる。XRD測定では、結晶質ピークの積分強度の和（I_c）と非晶質のハロー部分の積分

強度（ I_a ）から、以下の式で計算することにより結晶相の割合を求めることができる。より具体的には、球状結晶質シリカ粒子に含まれる結晶質シリカの相の割合を求めることができる。

$$X（結晶相割合）= I_c / (I_c + I_a) \times 100 \quad (\%)$$

本発明では、 $2\theta = 10^\circ \sim 90^\circ$ の範囲でXRD測定を実施した。当該 2θ 測定範囲に現れる結晶質ピーク強度の和と、 $2\theta = 22^\circ$ 付近に出現するブロードな非晶質に起因するハロー部分の積分強度から結晶相割合を求めた。

本発明の球状結晶質シリカでは、結晶質シリカの相に占める石英の割合またはクリストバライトの割合が80.0質量%以上であってもよい。石英、クリストバライト等の結晶相の種類およびそれぞれの割合（質量%）は、X線回折により定量分析することで求めることができる。本発明ではX線回折による定量分析を、リートベルト法による解析方法を用い、標準試料を用いずに定量分析を行った。本発明では、X線回折装置「D2 PHASER」（ブルカー社製）を用いた。リートベルト法による結晶相の定量分析は、結晶構造解析ソフトウェア「TOPAS」（ブルカー社製）にて行った。

[0034] 本発明の球状結晶質シリカ粒子は、結晶質シリカの相を含んでおり、当該球状結晶質シリカ粒子（全体）における前記結晶質シリカの相の割合が50.0%以上であり、すなわち、50.0%以上の高い結晶化度を有しており、誘電正接が非晶質シリカに比べて大幅に低く好ましい。誘電正接低減の観点から、結晶化度は高いほど好ましく、70.0%以上であってもよく、より好ましくは75.0%以上であってもよく、さらに好ましくは90.0%以上であってもよい。

[0035] 本発明の球状結晶質シリカ粒子は、結晶質シリカの相を含み、当該結晶質シリカの相に占める石英もしくはクリストバライトの割合が高く、80.0質量%以上であってもよく、実質的に石英もしくはクリストバライトの単相であってもよい。そのため、球状結晶質シリカ粒子の熱膨張率、熱伝導率等の諸特性が、実質的に石英もしくはクリストバライトの特性によって決まり

、つまり変動することがなく、フィラー等に用いる場合に好ましい。上記の観点から、石英もしくはクリストバライトの割合は高いほど好ましく、85.0質量%以上であってもよく、さらに好ましくは90.0質量%以上であってもよい。

[0036] (平均粒径)

本発明の一態様では、球状結晶質シリカ粒子の平均粒径(D50)は、1~100 μ mであってもよい。平均粒径が1 μ m未満であると、粒子の凝集性が大きくなり流動性が著しく低下するため、好ましくない。平均粒径が100 μ mを超えると粒子間の空隙が残存しやすく充填性を上げることが困難となり、好ましくない。平均粒径が2~50 μ mが、より好ましい範囲である。

[0037] 平均粒子径(D50)は、レーザー回折・散乱式粒度分布測定法により測定した、体積基準の粒度分布において、累積体積が50%のメジアン径D50を求めた。なお、レーザー回折・散乱式粒度分布測定法は、球状結晶質シリカ粒子を分散させた分散液にレーザー光を照射し、分散液から発せられる回折・散乱光の強度分布パターンから粒度分布を求める方法である。本発明では、レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置「CILAS920」(シーラス社製)を用いた。なお、球状非晶質シリカ粒子についても、同様にその平均粒子径を求めることができる。

[0038] (比表面積)

比表面積は、Micromeritics製TristarIIを用いてBET法により測定した。BET法は粉体粒子の表面に吸着占有面積のわかった窒素ガス分子を吸着させ、その量から試料の比表面積を求める分析手法である。

[0039] (昇温脱離ガス分析)

シリカ粒子を加熱した際に放出される水分量は、昇温脱離ガス分析法によって行った。昇温脱離ガス分析法は高真空中で加熱/昇温させた際に発生したガスを温度ごとにモニターできる質量分析法である。昇温脱離ガス分析装

置は、電子科学株式会社製 TDS 1200 型を用いた。シリカ粉末試料を、石英製のサンプルホルダーに入れたのち、試料ステージに載せ、高真空中 (10^{-7} Pa) でステージ下部からハロゲンランプによる加熱を行った。電子科学株式会社製 昇温脱離ガス分析装置では、試料ステージ内に挿入された熱電対と試料ステージ上方に配置された熱電対の 2 種類がある。加熱制御は試料ステージ熱電対を用いて行い、また試料温度の測温はステージ上部に設置された熱電対 (W-Re) を用い、石英製のホルダー内底に熱電対の先端を接触させて行った。あらかじめ石英製のボートからの放出ガス量測定 (ブランク測定) を実施した。加熱により発生したガスは四重極質量分析計により得られた $m/z = 18$ のイオン電流強度を積算し、TDS 1200 型の解析ソフト (TDS データ処理アプリケーション Ver 5. 2. 0. 5) を用いて水分量を算出した。室温から 1000°C の水分量の定量を行った。シリカ表面のシラノール基の脱水縮合に起因する水分量は 800°C 以上の加熱によって放出されるため、 $800^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ で放出される水分量に注目した。

[0040] (用途例)

本発明によって、最終的に得られた球状結晶質シリカ粒子と樹脂との複合組成物、さらには樹脂複合組成物を硬化した樹脂複合体を製造することができる。樹脂複合組成物の組成について、以下に説明する。

[0041] 球状結晶質シリカ粒子と樹脂とを含むスラリー組成物を用いて、半導体封止材 (特に固形封止材)、層間絶縁フィルム等の樹脂複合組成物を得ることができる。さらには、これらの樹脂複合体組成物を硬化させることで、封止材 (硬化体)、半導体パッケージ用基板等の樹脂複合体を得ることができる。

[0042] 前記樹脂複合組成物を製造する場合、例えば、球状結晶質シリカ粒子及び樹脂の他に、硬化剤、硬化促進剤、難燃剤、シランカップリング剤等を必要により配合し、混練等の公知の方法で複合化することができる。そして、ペレット状、フィルム状等、用途に応じて成型することができる。

- [0043] また、前記樹脂複合組成物を製造する場合、球状結晶質シリカ粒子及び樹脂の他に、他の無機フィラーを配合してもよい、前記無機フィラーとしては、非晶質球状シリカ粒子、アルミナ粒子、チタニア粒子、マグネシア粒子、窒化アルミニウム粒子、窒化ホウ素粒子、チタン酸バリウム粒子、チタン酸カルシウム粒子が挙げられる。前記無機フィラーの配合比は、樹脂複合組成物の用途に応じて適宜調整できる。
- [0044] さらに、前記樹脂複合組成物を硬化して樹脂複合体を製造する場合、例えば、樹脂複合組成物に熱を加えて溶融して、用途に応じた形状に加工し、溶融時よりも高い熱を加えて完全に硬化させることができる。この場合、トランスファーモールド法等の公知の方法を使用することができる。
- [0045] 例えば、パッケージ用基板や層間絶縁フィルム等の半導体関連材料を製造する場合には、樹脂複合組成物に使用する樹脂として、公知の樹脂が適用できるが、エポキシ樹脂を採用することが好ましい。エポキシ樹脂は、特に限定されないが、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、フェノキシ型エポキシ樹脂等を用いることができる。これらの中の1種類を単独で用いることもできるし、異なる分子量を有する2種類以上を併用することもできる。これらの中でも、硬化性、耐熱性等の観点から、1分子中にエポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂が好ましい。具体的には、ビフェニル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノール類とアルデヒド類のノボラック樹脂をエポキシ化したもの、ビスフェノールA、ビスフェノールF及びビスフェノールS等のグリシジルエーテル、フタル酸やダイマー酸等の多塩基酸とエポクロロヒドリンとの反応により得られるグリシジルエステル酸エポキシ樹脂、線状脂肪族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、アルキル変性多官能エポキシ樹脂、 β -ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、1, 6-ジヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂、2, 7-

ージヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂、ビスヒドロキシビフェニル型エポキシ樹脂、更には難燃性を付与するために臭素等のハロゲンを導入したエポキシ樹脂等が挙げられる。これら1分子中にエポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂中でも特にビスフェノールA型エポキシ樹脂が好ましい。

[0046] また、半導体封止材用複合材料以外の用途、例えば、プリント基板用のプリプレグ、各種エンジニアプラスチック等の樹脂複合組成物に使用する樹脂としては、エポキシ系以外の樹脂も適用できる。具体的には、エポキシ樹脂の他には、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、不飽和ポリエステル、フッ素樹脂、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド等のポリアミド；ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル；ポリフェニレンスルフィド、芳香族ポリエステル、ポリスルホン、液晶ポリマー、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、マレイミド変成樹脂、ABS樹脂、AAS（アクリロニトリル-アクリルゴム・スチレン）樹脂、AES（アクリロニトリル・エチレン・プロピレン・ジエンゴム-スチレン）樹脂が挙げられる。

樹脂複合組成物に用いられる硬化剤としては、前記樹脂を硬化するために、公知の硬化剤を用いればよいが、例えばフェノール系硬化剤を使用することができる。フェノール系硬化剤としては、フェノールノボラック樹脂、アルキルフェノールノボラック樹脂、ポリビニルフェノール類等を、単独あるいは2種以上組み合わせて使用することができる。

[0047] 前記フェノール硬化剤の配合量は、エポキシ樹脂との当量比（フェノール性水酸基当量／エポキシ基当量）が0.1以上、1.0未満が好ましい。これにより、未反応のフェノール硬化剤の残留がなくなり、吸湿耐熱性が向上する。

[0048] 本発明の球状結晶質シリカ粒子の、樹脂複合組成物における添加量は、耐熱性、熱膨張率の観点から、多いことが好ましいが、通常、70質量%以上95質量%以下、好ましくは80質量%以上95質量%以下、更に好ましくは85質量%以上95質量%以下であるのが適当である。これは、シリカ粉

体の配合量が少なすぎると、封止材料の強度向上や熱膨張抑制などの効果が得られにくいためであり、また逆に多すぎると、シリカ粉体の表面処理に関わらず複合材料においてシリカ粉の凝集による偏析が起きやすく、複合材料の粘度も大きくなりすぎるなどの問題から、封止材料として実用が困難となるためである。

[0049] また、シランカップリング剤については、公知のカップリング剤を用いればよいが、エポキシ系官能基を有するものが好ましい。

実施例

[0050] 以下の実施例・比較例を通じて、本発明について説明する。ただし、本発明は、以下の実施例に限定して解釈されるものではない。

[0051] (実施例1～実施例6)

非晶質シリカ粒子を溶射法で作製した。当該球状非晶質シリカ粒子（平均粒径 d_{50} : 3.5 μm ）に水酸化カルシウム粒子を混合した後、アルミナ製の容器に充填し、電気炉 SUPER-BURN（株式会社モトヤマ社製）を用いて大気雰囲気下（大気圧）で熱処理した。球状非晶質シリカの質量とカルシウムを酸化物換算した質量の合計の質量に対して、水酸化カルシウム混合量は、酸化物換算で0.9質量%とした。昇温速度は300℃/時で1080℃に昇温し、24時間保持した。その後、降温速度約100℃/時で室温まで冷却した。大気熱処理することで、結晶質シリカを含有するシリカ粉体を得た。当該シリカ粉体をアルミナ製のるつぽに充填し、水蒸気バブリング装置を有するシリコニット発熱体の電気炉で再加熱した。昇温速度は250℃/時とした。炉内温度が100℃に到達した時点で、水蒸気バブリング装置を介して水蒸気含有した空気ガスを炉内へ流入させた。炉内到達温度は、500℃（実施例1）、700℃（実施例2、5、6）、750℃（実施例3）、800℃（実施例4）とし、到達温度での保持時間は24時間（実施例1～実施例5）および6時間（実施例6）とした。炉内へ導入した空気ガス中の水蒸気含有率は50%（実施例1～4、実施例6）および10%（実施例5）とした。降温速度約100℃/時で室温まで冷却した。水蒸気

含有した空気は、室温に冷却されるまで炉内に導入した。

[0052] (実施例 7、実施例 8)

非晶質シリカ粒子を溶射法で作製した。当該球状非晶質シリカ粒子（平均粒径 $d_{50} : 10.4 \mu\text{m}$ ）である。結晶化促進材は添加せず、アルミナ製の容器に充填し、電気炉 SUPER-BURN（株式会社モトヤマ社製）を用いて大気雰囲気下（大気圧）で熱処理した。昇温速度は $300^\circ\text{C}/\text{時}$ で 1300°C に昇温し、24 時間保持した。その後、降温速度約 $100^\circ\text{C}/\text{時}$ で室温まで冷却した。大気熱処理することで、結晶質シリカを含有するシリカ粉体を得た。当該シリカ粉体をアルミナ製のるつぽに充填し、水蒸気バブリング装置を有するシリコニット発熱体の電気炉で加熱した。昇温速度は $250^\circ\text{C}/\text{時}$ とした。炉内温度が 100°C に到達した時点で、水蒸気バブリング装置を介して水蒸気含有した空気ガスを炉内へ流入させた。炉内到達温度は 700°C （実施例 7）、 800°C （実施例 8）とし到達温度での保持時間は 24 時間とした。炉内へ導入した空気ガス中の水蒸気含有率は 50% とした。降温速度約 $100^\circ\text{C}/\text{時}$ で室温まで冷却した。水蒸気含有した空気は、室温に冷却されるまで炉内に導入した。

[0053] (実施例 9～実施例 12)

非晶質シリカ粒子を溶射法で作製した。当該球状非晶質シリカ粒子（平均粒径 $d_{50} : 15.4 \mu\text{m}$ ）に水酸化カルシウム粒子および炭酸リチウム粒子を混合した。球状非晶質シリカの質量とカルシウムを酸化物換算およびリチウムを酸化物換算した質量の合計の質量に対して、炭酸リチウム粒子を酸化物換算で 0.6 質量%、炭酸リチウム粒子を酸化物換算で、0.05 質量% を混合した。昇温速度は $300^\circ\text{C}/\text{時}$ で、 1050°C （実施例 9）、 1100°C （実施例 10）、 1150°C （実施例 11）、 1230°C （実施例 12）まで昇温し、24 時間保持した。その後、昇温速度 $100^\circ\text{C}/\text{時}$ で室温まで冷却した。大気熱処理することで、結晶質シリカを含有するシリカ粉体を得た。当該シリカ粉体をアルミナ製のるつぽに充填し、水蒸気バブリング装置を有するシリコニット発熱体の電気炉で再加熱した。昇温速度は 250

℃/時とした。炉内温度が100℃に到達した時点で、水蒸気バブリング装置を介して水蒸気含有した空気ガスを炉内へ流入させた。炉内到達温度は750℃（実施例9）、700℃（実施例10～実施例12）で保持時間は24時間とした。降温速度約100℃/時で室温まで冷却した。水蒸気含有した空気は、室温に冷却されるまで炉内に導入した。

[0054]（実施例13）

非晶質シリカ粒子を溶射法で作製した。溶射では、破碎形状シリカと水酸化カルシウムを混合した粉体を溶射した。混合した粉体は、破碎形状シリカの質量とカルシウムを酸化物換算した質量の合計の質量に対して、カルシウムを酸化物換算で0.80質量%混合した粉体である。溶射により得られた球状非晶質シリカ粒子の平均粒径 d_{50} は $39.0\mu\text{m}$ である。この粉体をBN製の容器に充填し、熱間等方圧加圧（HIP： Hot Isostatic Pressing）装置で熱処理することで、結晶質シリカを含有するシリカ粉体を得た。雰囲気ガスは窒素で圧力は196MPa、到達温度は1250℃として保持時間は24時間とした。得られた結晶質シリカを含有するシリカ粉体をアルミナ製のろつばに充填し、水蒸気バブリング装置を有するシリコニット発熱体の電気炉で再加熱した。昇温速度は250℃/時とした。炉内温度が100℃に到達した時点で、水蒸気バブリング装置を介して水蒸気含有した空気ガスを炉内へ流入させた。炉内到達温度は700℃で保持時間は24時間とした。降温速度約100℃/時で室温まで冷却した。水蒸気含有した空気は、室温に冷却されるまで炉内に導入した。

[0055]（比較例1～比較例3）

非晶質シリカ粒子を溶射法で作製した。当該球状非晶質シリカ粒子（平均粒径 d_{50} ： $3.5\mu\text{m}$ ）に水酸化カルシウム粒子を混合した後、アルミナ製の容器に充填し、電気炉SUPER-BURN（株式会社モトヤマ社製）を用いて大気雰囲気下（大気圧）で熱処理した。球状非晶質シリカの質量とカルシウムを酸化物換算した質量の合計の質量に対して、水酸化カルシウム混合量は、酸化物換算で0.9質量%とした。昇温速度は300℃/時で1

080℃に昇温し、24時間保持した。その後、降温速度約100℃/時で室温まで冷却した。大気熱処理することで、結晶質シリカを含有するシリカ粉体を得た。当該シリカ粉体をアルミナ製のるつぽに充填し、水蒸気バブリング装置を有するシリコニット発熱体の電気炉で再加熱した。昇温速度は250℃/時とした。炉内温度が100℃に到達した時点で、水蒸気バブリング装置を介して水蒸気含有した空気ガスを炉内へ流入させた。炉内到達温度は、400℃（比較例1）、860℃（比較例2）、900℃（比較例3）とし、到達温度での保持時間は24時間とした。炉内へ導入した空気ガス中の水蒸気含有率は50%とした。降温速度約100℃/時で室温まで冷却した。水蒸気含有した空気は、室温に冷却されるまで炉内に導入した。

[0056]（比較例4、比較例5）

非晶質シリカ粒子を溶射法で作製した。当該球状非晶質シリカ粒子（平均粒径 $d_{50} : 10.4 \mu m$ ）である。結晶化促進材は添加せず、アルミナ製の容器に充填し、電気炉SUPER-BURN（株式会社モトヤマ社製）を用いて大気雰囲気下（大気圧）で熱処理した。昇温速度は300℃/時で1300℃に昇温し、24時間保持した。その後、降温速度約100℃/時で室温まで冷却した。大気熱処理することで、結晶質シリカを含有するシリカ粉体を得た。当該シリカ粉体をアルミナ製のるつぽに充填し、水蒸気バブリング装置を有するシリコニット発熱体の電気炉で加熱した。昇温速度は250℃/時とした。炉内温度が100℃に到達した時点で、水蒸気バブリング装置を介して水蒸気含有した空気ガスを炉内へ流入させた。炉内到達温度は400℃（比較例4）、900℃（比較例5）とし到達温度での保持時間は24時間とした。炉内へ導入した空気ガス中の水蒸気含有率は50%とした。降温速度約100℃/時で室温まで冷却した。水蒸気含有した空気は、室温に冷却されるまで炉内に導入した。

[0057]（参考例1～参考例4）

非晶質シリカ粒子を溶射法で作製した。当該球状非晶質シリカ粒子の平均粒径は、 $d_{50} : 2.2 \mu m$ （参考1）、 $d_{50} : 10.2 \mu m$ （参考2）

、 $d_{50} : 15.2 \mu\text{m}$ （参考3）、 $d_{50} : 37.0 \mu\text{m}$ （参考4）である。

[0058] 熱処理（実施例1～実施例13および比較例1～比較例4）で得られたシリカ粒子の非晶質と結晶質シリカの存在割合ならびに結晶質シリカ種類と、その割合は、XRDで求めた。本発明では、X線回折装置「D2 PHASER」（ブルカー社製）を用いた。リードベルト法による結晶相の定量分析は、結晶構造解析ソフトウェア「TOPAS」（ブルカー社製）にて行った。

[0059] 円形度はフロー式粒子像分析法により求めた。本発明では、フロー式粒子像分析装置「FPIA-3000」（スペクトリス社製）を用いた。

[0060] 球状石英粒子の平均粒径（ D_{50} ）は、レーザー回折・散乱式粒度分布測定法により測定した、本発明では、レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置「CILAS920」（シーラス社製）を用いた。

[0061] （昇温脱離ガス分析）

シリカ粒子を加熱した際に放出される水分量は、昇温脱離ガス分析法によって行った。昇温脱離ガス分析法は高真空中で加熱／昇温させた際に発生したガスを温度ごとにモニターできる質量分析法である。昇温脱離ガス分析装置は、電子科学株式会社製 TDS1200型を用いた。シリカ粉末試料を、石英製のサンプルホルダーに入れたのち、試料ステージに載せ、高真空下（ 10^{-7}Pa ）でステージ下部からハロゲンランプによる加熱を行った。電子科学株式会社製 昇温脱離ガス分析装置では、試料ステージ内に挿入された熱電対と試料ステージ上方に配置された熱電対の2種類がある。加熱制御は試料ステージ熱電対を用いて行い、また試料温度の測温はステージ上部に設置された熱電対（W-Re）を用い、石英製のホルダー内底に熱電対の先端を接触させて行った。あらかじめ石英製のボートからの放出ガス量測定（ブランク測定）を実施した。加熱により発生したガスは四重極質量分析計により得られた m/z 18のイオン電流強度を積算し、TDS1200型の解析ソフト（TDSデータ処理アプリケーション Ver 5.2.0.5）

用いて水分量を算出した。室温から1000℃の水分量の定量を行った。シリカ表面のシラノール基の脱水縮合に起因する水分量は800℃以上の加熱によって放出されるため、800℃～1000℃で放出される水分量を算出した。

[0062] (単位面積あたりの放出水分量)

BETによる比表面積測定から単位重量あたりの表面積が分かる。さらに昇温脱離ガス分析で、重量あたりの放出水分量が定量できるため、単位面積あたりの放出水分量($\mu\text{g}/\text{m}^2$)を算出することができる。

[0063] 本発明による実施例で得られた球状結晶質シリカ粒子では、いずれも円形度が0.80以上であり、結晶質シリカを全体の50.0%以上含み、昇温脱離ガス分析装置により、800℃から1000℃に加熱した際に放出される水分量(水蒸気雰囲気熱処理後)は $4.5\mu\text{g}/\text{m}^2$ 以上である。また、前記結晶質シリカに占める石英もしくはクリストバライトの割合が、80.0%質量%以上である。

平均粒径は、球状非晶質シリカ粒子が $3.5\mu\text{m}$ であったのに対して、この原料を用いた本発明の球状結晶質シリカ粒子(実施例1～6)は、 $3.4\mu\text{m}$ ～ $3.6\mu\text{m}$ であった。また球状非晶質シリカ粒子の平均粒径が $10.4\mu\text{m}$ であったのに対して、この原料を用いた本発明の球状結晶質シリカ粒子(実施例7～8)は、 $10.3\mu\text{m}$ および $10.4\mu\text{m}$ であった。

さらにまた球状非晶質シリカ粒子が、 $15.4\mu\text{m}$ であったのに対して、この原料を用いた本発明の球状結晶質シリカ粒子(実施例9～12)は、 $15.2\mu\text{m}$ ～ $15.6\mu\text{m}$ であった。

また、球状非晶質シリカ粒子の平均粒径が $39.0\mu\text{m}$ であったのに対して、この混合原料粉体を用いた本発明の球状結晶質シリカ粒子(実施例13)は、 $39.5\mu\text{m}$ であった。

[0064] 実施例1～実施例4と比較例1～3を比べると、円形度が0.80以上である球状非晶質シリカ粒子を、900℃以上1550℃以下の温度で熱処理することで結晶化させた後、水蒸気を含む雰囲気中で450℃以上830℃以

下の温度範囲で熱処理することで、昇温脱離ガス分析装置により、 800°C から 1000°C に加熱した際に放出される水分量（水蒸気雰囲気熱処理後）が $4.5\mu\text{g}/\text{m}^2$ 以上となることが分かる。比較例1では水蒸気雰囲気での熱処理温度が 400°C 、比較例2および比較例3ではそれぞれ、 860°C 、 900°C であるが、温度が 450°C 未満または 830°C よりも高温であると、水分量（水蒸気雰囲気熱処理後）は水蒸気雰囲気での前に比べて増加せず $4.5\mu\text{g}/\text{m}^2$ 未満となっている。実施例1～4および比較例1～比較例3の結晶質シリカの割合は全体の77%であり、結晶質シリカに占める石英の割合は84.5%であった。

[0065] 実施例2と実施例5を比べると水蒸気雰囲気熱処理の水蒸気雰囲気10%、50%と水蒸気含有量を変えても本発明の球状結晶質シリカが得られる。また実施例2と実施例6を比べると、水蒸気雰囲気熱処理の処理時間24時間、6時間とも本発明の球状結晶質シリカが得られることが分かる。

[0066] 実施例7～実施例8と比較例4～5を比べると、円形度が0.80以上である球状非晶質シリカ粒子を、 1300°C の温度で熱処理することで結晶化させた後、水蒸気を含む雰囲気中で 450°C 以上 830°C 以下の温度範囲で熱処理することで、昇温脱離ガス分析装置により、 800°C から 1000°C に加熱した際に放出される水分量（水蒸気雰囲気熱処理後）が $4.5\mu\text{g}/\text{m}^2$ 以上となることが分かる。比較例4では水蒸気雰囲気での熱処理温度が 400°C 、比較例5では 900°C であるが、温度が 450°C 未満または 830°C よりも高温であると、水分量（水蒸気雰囲気熱処理後）は水蒸気雰囲気での前に比べて増加せず $4.5\mu\text{g}/\text{m}^2$ 未満となっている。実施例7～8および比較例4～5の結晶質シリカの割合は全体の90.2%であり、結晶質シリカに占めるクリストバライトの割合は100%であった。

[0067] 実施例9～実施例13では、結晶質シリカの全体に占める割合、結晶質シリカの内、石英またはクリストバライトの割合を変えて得られた本発明の球状結晶質シリカである。円形度が0.80以上である球状非晶質シリカ粒子を、 $1050\sim 1250^{\circ}\text{C}$ の温度で熱処理することで結晶化させた後、水蒸

気を含む雰囲気中で450℃以上830℃以下の温度範囲で熱処理することで、昇温脱離ガス分析装置により、800℃から1000℃に加熱した際に放出される水分量（水蒸気雰囲気熱処理後）が4.5 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ 以上となることが分かる。

[0068] 従来技術である火炎熔融法で作成された球状非晶質シリカ粉体を参考例1～参考例4に示す。800℃～1000℃の昇温脱離ガス分析で検出された水分量7.4～27.9 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ であった。実施例1～実施例13に記載した球状結晶質シリカの結晶化のための熱処理を施したシリカ粉をTDS分析した際に、800℃以上1000℃の温度範囲で放出される水分量（水蒸気雰囲気処理前）は、0.0～3.5 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ と本発明の水分量4.5 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ を下回っている。

[0069]

[0070] 本発明の球状結晶質シリカ粒子は、半導体封止用材に限定されず、他の用途にも用いることができる。具体的には、プリント基板用のプリプレグや、各種エンジニアリングプラスチック等として使用することも可能である。

請求の範囲

- [請求項1] 円形度が0.80以上であり、結晶質シリカを全体の50.0%以上含み、昇温脱離ガス分析装置により、800℃から1000℃に加熱した際に放出される水分量が $4.5 \mu\text{g}/\text{m}^2$ 以上であることを特徴とする球状結晶質シリカ粒子。
- [請求項2] 前記水分量が $7.0 \mu\text{g}/\text{m}^2$ 以上であることを特徴とする請求項1に記載の球状結晶質シリカ粒子。
- [請求項3] 前記結晶質シリカに占める石英の割合またはクリストバライトの割合が、80.0%質量%以上である請求項1又は2に記載の球状結晶質シリカ粒子。
- [請求項4] 前記結晶質シリカを全体の75.0%以上含む請求項1～3のいずれか1項に記載の球状結晶質シリカ粒子。
- [請求項5] 前記水分量が $50.0 \mu\text{g}/\text{m}^2$ 以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の球状結晶質シリカ粒子。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載された球状結晶質シリカの粒子の製造方法であって、球状非晶質シリカ粒子を、900℃以上1550℃以下の温度で熱処理することで結晶化させた後、水蒸気を含む雰囲気中で450℃以上830℃以下の温度で熱処理することを含む、球状結晶質シリカ粒子の製造方法。
- [請求項7] 樹脂中に、請求項1～5のいずれか1項に記載された球状結晶質シリカ粒子を含有することを特徴とする、樹脂複合組成物。
- [請求項8] 請求項7に記載された樹脂複合組成物を硬化してなることを特徴とする、樹脂複合体。