

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

技術分野

[0001] 本発明は、球状結晶質シリカ粒子およびその製造方法、特に、石英の割合が高い球状結晶質シリカ粒子およびその製造方法に関する。

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。溶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。これらの物性は、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の熱膨張率と概ね同等である。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。

[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] 特許文献1には、平均粒径が $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ 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 $900 \sim 1100^\circ\text{C}$ で熱処理することを特徴とする主結晶相がクオーツからなる多孔質

粉体の製造方法が記載されている。

- [0009] 特許文献2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。
- [0010] 非特許文献1には、合成した非晶質の球状シリカにアルカリ金属酸化物を系統的に加えペレット状に成形したのち熱処理を行い添加物による結晶化と相転移の影響を検討したものである。これによると添加物が酸化リチウム (Li_2O) の場合、0.5質量%以上添加し、800℃以上に焼成すると石英が得られることが示されている。
- [0011] 非特許文献2では、シリカ物質の結晶化および相転移に及ぼす陽イオンの影響を調べたものである。この中で、合成した非晶質シリカに質量で10%の LiCl を添加し、800℃で熱処理を行い石英が最も優勢な相として出現することが示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0012] 特許文献1：特開2002-20111号公報
特許文献2：国際公開第2018/186308号

非特許文献

- [0013] 非特許文献1：Journal of Ceramics Society of Japan 105 [5] 385-390 (1997)

非特許文献2：鹿児島大学理学部紀要．地学・生物学24巻 1－22頁（1991）

非特許文献3：High Pressure Research 28（4）
641-650（2008）

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。その結果、低誘電正接の樹脂複合体を得るには、先ず、球状の溶融（非晶質）シリカを、熱処理し結晶化させることが有効であることを見出した。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] また、クリストバライトに結晶化した場合には、クリストバライトの熱膨張係数が熱処理前の3倍以上になり、さらに、250℃近傍に変極点を有することから使用上の様々な問題が発生する。特に、半導体封止用のフィラーとして用いる場合、半導体素子との熱膨張挙動のミスマッチに起因して素子と封止材の界面に剥離が発生してしまう。このような用途に対しては結晶質シリカの中でも、熱膨張の変極点が実装温度域外にある石英が適している。石英を半導体封止用のフィラーとして使用すると低誘電損失化および適度な熱膨張率化を図りつつ実装信頼性の向上を図ることができる。
- [0016] 球状の非晶性シリカを結晶化させて石英を得る方法として、特許文献1には、亜鉛化合物を酸化物換算で0.5質量%以上添加し、この混合物を900

～1100℃で熱処理することが開示されている。しかし、本発明者らによる再現試験の結果、950℃以下の熱処理温度では結晶化自体は進行せず非晶質シリカのままであった。950℃を超えて熱処理を行った場合、結晶化が進行し始めるものの、1100℃でも結晶化度は約20%にとどまった。また出現する結晶相はクリストバライトが主相であり、石英の単一相を高い含有量で得ることができなかった。

[0017] 特許文献2には、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。実施例ではアルカリ土類金属としてカルシウムが示されているが、比較例であるカルシウムを酸化物換算で0.5質量%添加し、1100℃の熱処理した場合においては、石英出現が30%未満と低い。またこれまでカルシウムを酸化物換算で1質量%未満添加した場合は、石英含有率の高い球状結晶質シリカは得られていない。

[0018] また、特許文献2、非特許文献1、非特許文献2では、同様にリチウムが石英結晶化促進元素として示されている。特許文献2にはリチウム酸化物換算で0.4～5質量%の割合で混合し、800℃～1300℃で熱処理することが示されている。非特許文献1では、合成した非晶質の球状シリカに酸化リチウム0.5質量%以上添加し、800℃以上に焼成すると石英が得られることが示されている。さらに非特許文献2には合成した非晶質シリカに10質量%の塩化リチウム(LiCl)を添加し、800℃で熱処理を行い石英が最優勢な相として出現することが示されている。

[0019] しかしカルシウムなどのアルカリ土類金属や、リチウムなどのアルカリ金属は、半導体封止材への添加元素としては好ましくない。半導体素子正常動作、実装信頼性維持という観点ではアルカリ土類金属、アルカリ金属元素の添加量を低減させる必要がある。

[0020] 非晶質シリカの結晶化に影響を及ぼす因子として、温度、圧力、不純物元素がよく知られている。圧力の影響については、例えば非特許文献3に、2～3万気圧下で300℃～1200℃で熱処理を行うと石英に結晶化することが記載されているが、数万気圧の加圧装置は処理量に制限があり、工業的に大量生産を行うことが困難であることから好ましくない。これまで、温度、不純物元素を変動因子にした結晶化実験の報告は多くあるものの、結晶質シリカの含有率が40%以上、かつ前記結晶質シリカにおける石英割合が80質量%以上である球状結晶質シリカは得られていない。半導体素子正常動作および実装信頼性維持という観点からは、リチウムおよびカルシウムを酸化物換算でそれぞれ0.40質量%未満、1.0質量%未満に低減させつつ、高い結晶化率、かつ実質的に石英単相からなるシリカ粒子を得ることが求められていた。

[0021] 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、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の含有量を低く抑えつつ、高い結晶化率で、かつ石英の割合が高い、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目的とする。

課題を解決するための手段

[0022] 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した。その結果、円形度が0.80以上である非晶質シリカ粒子からなる粉体に、カルシウムを酸化物換算で0.004以上1.0質量%未満含有するカルシウム原料、および、リチウムを酸化物換算で0.02質量%以上0.40質量%未満含有するリチウム原料、の両方を混合した混合原料粉体を、熱処理温度850℃～1150℃で、加熱することで、リチウムおよびカルシウムのそれぞれの含有量を従来に比べて低減させつつ、石英結晶化を促進させることに成功した。特定の理論に拘束されるものではないが、シリカ中にリチウム金属およびカルシウム金属が同時添加されることで石英結晶化に対して相乗効果を発揮し、各元素を単独添加した場合に比べて添加量を低減させたにも関わ

らず、石英の結晶化は促進したものと考えられる。850～1150℃の熱処理により得られる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は実質的に石英単相である。ここで言う単相とは、結晶質シリカの相における石英の割合が80質量%以上を指し、好ましくは、85.0質量%以上、さらに好ましくは90.0質量%以上である。

[0023] 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、リチウムを酸化物換算で0.02質量%以上0.40質量%未満含有し、カルシウムを酸化物換算で0.004質量%以上1.0質量%未満含有し、結晶質シリカの相を含んでなる、球状結晶質シリカ粒子であって、当該球状結晶質シリカ粒子における前記結晶質シリカの相の割合が40.0%以上であり、かつ前記結晶質シリカの相に占める石英の割合が80.0質量%以上である球状結晶質シリカ粒子。

(2) 前記結晶質シリカの相の割合が70.0%以上であり、かつ前記結晶質シリカの相に占める石英の割合が85.0質量%以上である(1)に記載の球状結晶質シリカ粒子。

(3) 前記結晶質シリカの相の割合が80.0%以上であり、かつ結晶質シリカの相に占める石英の割合が90.0質量%以上である前記(2)に記載の球状結晶質シリカ粒子。

(4) 平均粒径(D50)が3～100 μ mである前記(1)～(3)のいずれか1つに記載の球状結晶質シリカ粒子。

(5) (1)～(4)のいずれか1つに記載の球状結晶質シリカ粒子の製造方法であって、円形度が0.80以上である球状非晶質シリカ粒子に、カルシウム原料およびリチウム原料を混合して得られた混合原料粉体を、850℃～1150℃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。

(6) (1)～(4)のいずれか1項に記載の球状結晶質シリカ粒子の製造方法であって、

円形度が0.80以上で、且つ、カルシウム成分を含む球状非晶質シリカ粒

子に、リチウム原料を混合して得られた混合原料粉体を、 $850^{\circ}\text{C}\sim 1150^{\circ}\text{C}$ 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) (1)～(4)のいずれか1項に記載の球状結晶質シリカ粒子の製造方法であって、

円形度が0.80以上で、且つ、リチウム成分を含む球状非晶質シリカ粒子に、カルシウム原料を混合して得られた混合原料粉体を、 $850^{\circ}\text{C}\sim 1150^{\circ}\text{C}$ 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。

(8) (1)～(4)のいずれか1項に記載の球状結晶質シリカ粒子の製造方法であって、

円形度が0.80以上で、且つ、カルシウム成分及びリチウム成分を含む球状非晶質シリカ粒子を、 $850^{\circ}\text{C}\sim 1150^{\circ}\text{C}$ 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。

(9) 前記熱処理の温度が、 $875^{\circ}\text{C}\sim 1110^{\circ}\text{C}$ である、(5)～(8)のいずれか1項に記載の球状結晶質シリカ粒子の製造方法。

発明の効果

[0024] 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、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の含有量を低く抑えつつ、高い結晶化率で、かつ石英の割合が高い、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ができる。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]図1は、熱処理前の非晶質シリカおよび本発明の一態様のシリカ（熱処理後）のXRDパターンである。

発明を実施するための形態

[0026] 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、リチウムを酸化物換算で0.02質量%以上0.40質量%未満含有し、カルシウムを酸化物換算で0.004質量%以上1.0質量%未満含有し、結晶質シリカの相を含んでなる、球状結晶質シリカ粒子であって、当該球状

結晶質シリカ粒子における前記結晶質シリカの相の割合が40.0%以上であり、かつ前記結晶質シリカの相に占める石英の割合が80.0質量%以上であ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40.0%以上とは、球状結晶質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。

[0027] 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。

[0028] [球状結晶質シリカ粒子の製造方法]

本発明の球状結晶質シリカ粒子は、球状非晶質シリカを、カルシウム原料およびリチウム原料の両方と混合し、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。

一態様によれば、カルシウム成分を含む球状非晶質シリカ粒子に、リチウム原料を混合して得られた混合原料を熱処理して製造してもよい。

または、リチウム成分を含む球状非晶質シリカ粒子に、カルシウム原料を混合して得られた混合原料を熱処理して製造してもよい。

あるいは、カルシウム成分及びリチウム成分を含む球状非晶質シリカ粒子を熱処理して製造してもよい。

[0029] (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、円形度0.80以上の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。一態様では、球状非晶質シリカ粒子の組成が、Znを0.5質量%未満含んでもよい。

[0030] (カルシウム原料)

カルシウム原料は、球状非晶質シリカ粒子と混合され、熱処理される。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。

[0031] (リチウム原料)

リチウム原料は、球状非晶質シリカ粒子と混合され、熱処理される。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、カルシウム原料を添加することができる。

[0032] (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両方と混合される。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。

混合の際は、製造される球状結晶質シリカ粒子に含有されるリチウムが酸化物換算で0.02質量%以上0.40質量%未満になるように、且つ、含有されるカルシウムが酸化物換算で0.004質量%以上1.0質量%未満になるように、それぞれの原料を配合して混合する。なお、配合したリチウム原料やカルシウム原料の全量が、製造される球状結晶質シリカ粒子中に含有される訳ではないので、含有される率を考慮して配合することが好ましい。

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。

[0033] (熱処理)

球状非晶質シリカ粒子とカルシウム原料とリチウム原料とを混合した混合原料を熱処理する温度は、850℃～1150℃の温度範囲で行う。熱処理

時の雰囲気は、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。熱処理温度は、850℃より低いと結晶化が進行しないか、もしくは著しく遅い。一方、1150℃よりも高温であると、クリストバライトの結晶化が石英結晶化と競争的に進行する。その結果、実質的な石英単相である球状結晶質シリカ粒子を得ることができなくなる。ここで実質的な単相とは、球状結晶質シリカ粒子に含まれる結晶質シリカの相において80質量%以上を石英相が占める状態を指す。好ましくは、熱処理温度は、875℃～1110℃である。

[0034] 所望の結晶化度を得られるように、熱処理の時間は適宜調整することができる。リチウム元素とカルシウム元素が球状非晶質シリカ粒子に均一に共に存在すると、単一の元素が存在する場合よりも、二元素の相乗効果により球状非晶質シリカ粒子の石英結晶化が進行する。本発明の一態様では、リチウムは、リチウム原料として（炭酸リチウム等）混合時に添加されてもよく、球状非晶質シリカ粒子に予め含まれてもよい。また、カルシウムは、カルシウム原料（酸化カルシウム等）として混合時に供給されてもよく、球状非晶質シリカ粒子に予め含まれていてもよい。このリチウムやカルシウムが、加熱工程による拡散により球状非晶質シリカ粒子に均一に存在するために、球状非晶質シリカ粒子全体が石英に結晶化すると考えられる。このため、熱処理時間は長くなるほど、リチウムやカルシウムは球状非晶質シリカ粒子内に拡散するため結晶化は進行する。典型的には、言い換えると、昇降温速度が60℃/時より大きい場合、結晶化進行は実質的に熱処理温度、つまり、最高温度での保持時間で決まるため結晶化の制御は最高温度での保持時間を調整すればよい。その場合、熱処理時間は、概ね1時間から48時間の範囲で調整してもよく、十分に結晶化を促進する観点から3時間以上でもよく、6時間以上でもよい。また、熱処理時間を過度に延長しても結晶化度が飽和してくるので、コスト低減の観点から熱処理時間は25時間以下でもよく、18時間以下でもよく、12時間以下でもよい。

また、熱処理温度が高くなると球状非晶質シリカ粒子内でのリチウム元素の拡散係数は、大きくなるため、石英結晶化が進行する。ただし、 1150°C を超えると、クリストバライト相が競争的に出現し、石英が単相でなくなるため熱処理温度には上限がある。

また、拡散の程度は、リチウム原料やカルシウム原料の種類および添加量により変わるため、それらに応じて好適な熱処理の時間および温度を適宜選択してもよい。

なお、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。

[0035] 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の前後でほとんど低下しない。本発明の球状結晶質シリカ粒子は、 $850^{\circ}\text{C}\sim 1150^{\circ}\text{C}$ での熱処理で比較的低温で結晶質にされたものであり、この温度範囲では円形度はほとんど低下しない。非晶質のシリカ粒子は 1100°C を超えると融着または焼結により結合することがあるが、本発明の球状結晶質シリカ粒子は $850^{\circ}\text{C}\sim 1150^{\circ}\text{C}$ で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が完全に抑制できる。

[0036] [球状結晶質シリカ粒子]

(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。溶射で得られた球状非晶質シリカ粒子の平均円形度は 0.80 以上であってよい。結晶化のための熱処理工程での温度は、 $850\sim 1150^{\circ}\text{C}$ であるので、熱処理前後でシリカ粒子の円形度はほとんど変化しない。そして溶射法であれば、容易に平均円形度の高い粒子を得ることができる。この結果、本発明の方法では、所望する円形度の高い球状結晶質シリカ粒子を実現できる。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、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。

[0037] 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。

[0038] (組成)

本発明の、球状結晶質シリカ粒子は、当該シリカ粒子の質量を基準(100質量%)として、リチウムを酸化物換算で0.02質量%以上0.40質量%未満、カルシウムを酸化物換算で0.004質量%以上1.0質量%未満含有する。リチウムの好ましい下限は0.05質量%であり、より好ましくは0.10質量%であり、さらに好ましくは0.25質量%であってもよい。また、リチウムの好ましい上限は0.35質量%未満であり、より好ましくは0.30質量%未満であってもよい。カルシウムの好ましい下限は0.20質量%であり、より好ましくは0.6質量%であってもよい。また、カルシウムの好ましい上限は0.9質量%であり、より好ましくは0.8質量%であってもよい。リチウムおよびカルシウムの含有量は、例えば原子吸光法、ICP質量分析(ICP-MS)により測定することができる。具体的には、JIS-K0133に準拠し、ICP-MS(アジレント製「7700

X」)を用いて測定した。フッ化水素酸によりシリカ粒子を完全溶解させた水溶液を試料として用いた。ここでは、シリカ粒子中に含まれる不純物元素含有量を、シリカ溶解液中の不純物元素含有量とした。検量線は、試薬のみのベース液を用いてもよい。上記の範囲のリチウムおよびカルシウムを含有するような組成で、特定の熱処理を行なうことにより、高い結晶化率で、かつ実質的に石英の割合が高い、単相からなる球状結晶質シリカ粒子を得ることができる。リチウムおよびカルシウムは、結晶化させるための850～1150℃の温度範囲の熱処理を通じて、ほぼ酸化物の形態で存在するようになり、その後、シリカと反応してシリカ構造中にリチウムやカルシウムは取り込まれていき、前記温度範囲の熱処理の前後でそれらの含有量はほとんど変わらない。熱処理前後で、リチウムおよびカルシウムの含有量が変化する場合、変化の程度を考慮して、最終的に得られる球状結晶質シリカ粒子で所定のリチウムおよびカルシウム含有量となるように、原料の組成を適宜調整することができる。

[0039] (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における前記結晶相シリカの相の割合が40.0%以上であり、かつ前記結晶質シリカの相に占める石英の割合が80.0質量%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。

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

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。

さらに、クリストバライト、石英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。

[0040] 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における前記結晶質シリカの相の割合が40.0%以上であり、すなわち、40.0%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、さらに好ましくは80.0%以上であってもよい。

[0041] 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の割合が高く、80.0質量%以上であり、実質的に石英単相である。そのため、球状結晶性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。

[0042] （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、3～100 μm であってもよい。平均粒径が3 μm 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1

00 μm 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10～80 μm の範囲が、より好ましい。熱処理前の球状非晶質シリカ粒子は、850～1150℃の温度範囲の熱処理前後で粒径がほとんど変化しない。

[0043] 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。

[0044] (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。

[0045] 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。

[0046] 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。そして、ペレット状、フィルム状等、用途に応じて成型する。

[0047] 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。この場合、トランスファーム

ールド法等の公知の方法を使用することができる。

[0048] 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-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。

[0049] 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。

[0050] 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。

[0051] 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。

[0052] 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

[0053] 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。

[0054] (実施例 1～実施例 3)

カルシウムを含む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に炭酸リチ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、炭酸リチウムの混合量は、酸化物換算で 0.25 質量%とし、非晶質シリカ粒子に含まれるカルシウムは酸化物換算で 0.004 質量%とした。昇温速度は 300℃/時で 900℃（実施例 1）、1000℃（実施例 2）、1100℃（実施例 3）まで昇温し、6 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。

[0055] (実施例 4～実施例 6)

カルシウムを含む非晶質シリカ粒子を溶射法で作製した。非晶質シリカ粒子に含まれるカルシウムは 0.0040 質量%とした。球状非晶質シリカの質量とリチウムを酸化物換算した質量の合計の質量に対して、炭酸リチウムを酸化物換算で、0.10 質量%（実施例 4）、0.07 質量%（実施例 5）、0.05 質量%（実施例 6）混合した。昇温速度は 300℃/時で、930℃（実施例 4）、1030℃（実施例 5）、1130℃（実施例 6）まで昇温し、6 時間保持した。その後、昇温速度 100℃/時で室温まで冷却した。

[0056] (実施例 7～実施例 9)

カルシウムを含む非晶質シリカ粒子を溶射法で作製した。球状非晶質シリカの質量と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 0.25 質量%を混合し、非晶質シリカ粒子に含まれるカルシウムは酸化物換算で 0.24 質量%とした。昇温速度は 300℃/時で 900℃（実施例 7）、1000℃（実施例 8）、1100℃（実施例 9）まで昇温し、6 時間保持した。以外は、実施例 1 と同様に熱処理を行った。

[0057] (実施例 10～実施例 12)

カルシウムを含む非晶質シリカ粒子を溶射法で作製した。球状非晶質シリカの質量と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、0.25質量%を混合し、非晶質シリカ粒子に含まれるカルシウムは酸化物換算で0.66質量%とした。その後、昇温速度は300℃/時で900℃(実施例10)、1000℃(実施例11)、1100℃(実施例12)まで昇温し、6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。

[0058] (実施例 13、実施例 14)

カルシウムを含む非晶質シリカ粒子を溶射法で作製した。球状非晶質シリカの質量と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、0.05質量%を混合し、非晶質シリカ粒子に含まれるカルシウムは酸化物換算で0.66質量%とした。その後、昇温速度は300℃/時で実施例13では925℃まで昇温し、実施例14では1080℃まで昇温した。その後、実施例13では6時間、実施例14では24時間保持した以外は、実施例1と同様に熱処理を行った。

[0059] (実施例 15、実施例 16)

カルシウムを含む非晶質シリカ粒子を溶射法で作製した。球状非晶質シリカの質量と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、0.10質量%(実施例15)、0.02質量%(実施例16)混合し、非晶質シリカ粒子に含まれるカルシウムは酸化物換算で0.66質量%とした。その後、昇温速度は300℃/時で実施例15では925℃まで昇温し、実施例16では950℃まで昇温した。その後6時間保持した以外は、実施例1と同様に熱処理を行った。

[0060] (実施例 17～実施例 20)

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とリチウムを酸化物換算した質量の合計の質量に対して、水酸化カルシウムの混合量は、酸化物換算で、0.48質量%炭酸リチウムの混合量は、酸化物換算で0.04質量%（実施例17）、0.06質量%（実施例18）、0.08質量%（実施例19）、0.10質量%（実施例20）とした。昇温速度は300℃/時で925℃まで昇温し、12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。

[0061]（実施例21、実施例22）

カルシウムおよびリチウムを含む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を、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。非晶質シリカ粒子に含まれるカルシウムは酸化物換算で0.82質量%とし、リチウムは酸化物換算で、0.08質量%とした。昇温速度は300℃/時で950℃（実施例21）、1050℃（実施例22）まで昇温し、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。

[0062] また、リチウムを含む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にカルシウム化合物粒子を混合した後、当該球状非晶質シリカ粒子を、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850℃～1150℃の範囲で熱処理した。

[0063]（比較例1）

カルシウムを酸化物換算で0.004質量%含む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に炭酸リチウム粒子を混合せずに、その後、昇温速度は300℃/時で900℃まで昇温し、6時間保持した以外は、実施例1と同様に熱処理を行った。

[0064]（比較例2）

カルシウムを含む非晶質シリカ粒子を溶射法で作製した。球状非晶質シリカ

の質量と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0.25質量%混合し、非晶質シリカ粒子に含まれるカルシウムは酸化物換算で0.004質量%とし、その後、昇温速度は300℃/時で1200℃まで昇温し、6時間保持した以外は、実施例1と同様に熱処理を行った。

[0065] (比較例3、比較例4)

カルシウムを含む非晶質シリカ粒子を溶射法で作製した。球状非晶質シリカの質量と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0.25質量%混合し、非晶質シリカ粒子に含まれるカルシウムは酸化物換算で0.24質量%とし、その後、昇温速度は300℃/時で1200℃(比較例3)、800℃(比較例4)まで昇温し、6時間保持した以外は、実施例1と同様に熱処理を行った。

[0066] (比較例5)

カルシウムを含む非晶質シリカ粒子を溶射法で作製した。球状非晶質シリカの質量と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0.25質量%混合し、非晶質シリカ粒子に含まれるカルシウムは酸化物換算で0.0014質量%とし、その後、昇温速度は300℃/時で900℃まで昇温し、6時間保持した以外は、実施例1と同様に熱処理を行った。

[0067] (比較例6)

カルシウムを含む非晶質シリカ粒子を溶射法で作製した。球状非晶質シリカの質量と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0.01質量%混合し、非晶質シリカ粒子に含まれるカルシウムは酸化物換算で0.66質量%とし、その後、昇温速度は300℃/時で925℃まで昇温し、6時間保持した以外は、実施例1と同様に熱処理を行った。

[0068] (比較例7)

カルシウムを金属換算で0.66質量%含む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に炭酸リチウム粒子を混合せずに、その後、昇温速度は300℃/時で1100℃まで昇温し、6時間保持した以外は、実施例1と同様に熱処理を行った。

- [0069] 熱処理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。
- [0070] 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。
- [0071] 本発明の、球状シリカ粒子のリチウム、カルシウム等不純物元素の含有量は、ICP質量分析（ICP-MS）により測定した。具体的には、JIS-K0133に準拠し、ICP-MS（アジレント製「7700X」）を用いて測定した。フッ化水素酸によりシリカ粒子を完全溶解させた水溶液を試料として用いた。ここでは、シリカ粒子中に含まれる不純物元素含有量を、シリカ溶解液中の不純物元素含有量とした。検量線は、試薬のみのベース液を用いた。
- [0072] 球状石英粒子の平均粒径（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。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。
- [0073] 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、いずれもリチウム含有量が、酸化物換算で0.02質量%以上0.40質量%未満の範囲にあり、かつ結晶質シリカの相が含まれており、当該球状結晶質シリカ粒子における前記結晶質シリカの相の割合が40.0%以上であり、前記結晶質シリカの相に占める石英の割合は80質量%以上であった。本発明による実施例の球状結晶質シリカ粒子は、円形度が0.83～0.95であった。

平均粒径は、カルシウムを酸化物換算で、0.004質量%含む球状非晶質シリカ粒子が35.1μm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は、 $35.2\ \mu\text{m}$ ～ $35.6\ \mu\text{m}$ であった。

またカルシウムを 0.24 質量%含む球状非晶質シリカ粒子の平均粒径が $33.8\ \mu\text{m}$ 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は、 $33.3\ \mu\text{m}$ ～ $33.9\ \mu\text{m}$ であった。

さらにまたカルシウムを酸化物換算で 0.66 質量%含む球状非晶質シリカ粒子が、 $41.1\ \mu\text{m}$ 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は、 $40.9\ \mu\text{m}$ ～ $41.5\ \mu\text{m}$ であった。

また、カルシウムを酸化物換算で、 0.48 質量%含むカルシウム原料と、リチウムを酸化物換算で 0.04 ～ 0.10 質量%含むリチウム原料を非晶質シリカ粒子に混合して得られた混合原料粉体を熱処理する場合、球状非晶質シリカ粒子の平均粒径が $32.3\ \mu\text{m}$ 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は、 $31.6\ \mu\text{m}$ ～ $35.1\ \mu\text{m}$ であった。

さらに、カルシウムおよびリチウムを酸化物換算で、それぞれ 0.82 質量%と 0.08 質量%を含む球状非晶質シリカ粒子では、平均粒径が $21.5\ \mu\text{m}$ 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は、 $20.3\ \mu\text{m}$ と $21.9\ \mu\text{m}$ であった。

[0074] 実施例1、実施例7と比較例5を比べると、リチウム含有量が同じ 0.25 質量%でもカルシウム含有量が酸化物換算で 0.004 質量%を上回って初めて、球状結晶質シリカ粒子における結晶質シリカの相の割合が 40.0% を超えていることが分かる。カルシウムとリチウム元素との共存による相乗効果が発現し結晶化が促進されていることが分かる。さらに比較例1をみるとカルシウムが酸化物換算で 0.004 質量%含有されてもリチウムが添加されていないと結晶化が進展しない。リチウムとカルシウムの共存が必要であることが分かる。

[0075] 実施例4～6、実施例13～16と比較例6および比較例7を比べるとリチウムの添加量の下限値は 0.02 質量%であることがわかる。

[0076] 実施例1～実施例3と比較例2また、実施例7～実施例9と比較例3を比

べると、熱処理温度が高温になるとクリストバライト含有量が増加し、1200℃では結晶質シリカの相中で石英が占める割合が80質量%を下回ってしまうことが分かる。さらに、実施例7～実施例9と比較例4を比べると、熱処理温度が800℃では結晶化は進行せず、球状結晶質シリカ粒子における結晶質シリカの相の割合が40%に満たないことが分かる。好ましい熱処理温度は850℃～1150℃である。更に好ましい温度範囲は875℃～1100℃である。

[0077] 実施例12と比較例7を比べると、カルシウムが酸化物換算で、0.66質量%以上含まれていても、リチウム添加量が無添加では、球状結晶質シリカ粒子における結晶質シリカの相の割合が11.4%であり、40.0%に満たない。リチウムが酸化物換算で0.02質量%以上では、球状結晶質シリカ粒子における結晶質シリカの相の割合が40%を超え、かつ石英が結晶質シリカの相に占める割合が80質量%を超える。この高い石英結晶化率は、カルシウムとリチウム共存による相乗効果であることが見出された。なお、リチウムやカルシウムの含有量を増加させても（リチウム酸化物換算で0.02質量%以上、カルシウム酸化物換算で0.004%以上）、結晶化度&石英化度に問題無く、球状結晶質シリカ粒子における結晶質シリカの相の割合が40.0%以上であり、かつ石英が結晶質シリカの相に占める割合が80質量%を超えた。

[0078] 本発明の実施例および比較例で用いた球状結晶性シリカ粒子の、亜鉛の含有量は、金属換算で、1.0ppm未満、またリチウム以外のアルカリ金属（KおよびNa）の合計は、金属換算で24～36ppm、カルシウム以外のアルカリ土類金属（Mg+Ba）合計は、1.8～42ppm、アルミニウム金属は90～4552ppmであった。これらのリチウム及びカルシウム以外の金属不純物は、結晶化に影響を及ぼさない範囲であればシリカ中に含まれていてもよい。

[0079]

[表1]

表1		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
Ca含有量	酸化物換算 wt %			0.0040					0.24	
Li化合物				Li2CO3					Li2CO3	
Li添加量	wt %		0.25		0.10	0.07	0.05		0.25	
化学分析										
Al	金属換算 ppm			90					110	
Na	金属換算 ppm			14					13	
K	金属換算 ppm			10					13	
Na+K 合計	ppm			24					26	
Mg	金属換算 ppm			1.4					13	
Ba	金属換算 ppm			0.4					0.4	
Mg/Ba合計	ppm			1.8					13.4	
Zn	ppm			0.04					0.18	
熱処理	保持温度 ℃	900	1000	1100	930	1030	1130	900	1000	1100
	保持時間 hr	6	6	6	6	6	6	6	6	6
雰囲気		大気	大気	大気	大気	大気	大気	大気	大気	大気
雰囲気全圧	気圧	1	1	1	1	1	1	1	1	1
構成相	非晶質相	43.3	18.6	12.0	32.4	32.6	21.2	17.4	10.1	11.3
	結晶相	56.7	81.4	88.0	65.2	67.2	77.4	82.6	89.9	88.7
結晶相内訳	A. 結晶質シリカの相	56.5	66.5	70.5	65.1	65.4	63.2	81.2	87.2	75
	結晶質シリカ以外の相	56.6	81.2	87.8	65.1	66.9	76.0	81.4	87.2	74
	結晶質シリカ以外の相	0.1	14.7	17.3	0.1	1.5	12.8	0.2	12	13
B. その他結晶の相		0.1	0.2	0.2	0.1	0.3	1.4	1.2	2.7	1.9
結晶質シリカの相に占める 石英割合 100* _a /(_a + _b)	質量%	99.8	81.9	80.3	99.8	97.8	83.2	99.8	85.9	85.1
平均粒径	μm	35.6	35.3	35.2	35.6	35.4	35.2	33.9	33.6	33.3
円形度	—	0.91	0.89	0.88	0.92	0.90	0.83	0.91	0.88	0.84
判定		○	○	○	○	○	○	◎◎	◎	◎

球状結晶質シリカ粒子における結晶質シリカの相の割合が40.0%以上、かつ結晶質シリカの相に占める石英の割合が80.0質量%以上 ○
球状結晶質シリカ粒子における結晶質シリカの相の割合が70.0%以上、かつ結晶質シリカの相に占める石英の割合が85.0質量%以上 ◎
球状結晶質シリカ粒子における結晶質シリカの相の割合が80.0%以上、かつ結晶質シリカの相に占める石英の割合が90.0質量%以上 ◎◎

[表2]

		実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
		—						
Ca化合物								
Ca含有量	酸化物換算	wt %						
Li化合物		0.66						
Li添加量	酸化物換算	Li2CO3						
化学分析		wt %						
Al	金属換算	4200	4209					
	金属換算	13						
K	金属換算	20						
	合計	33						
Mg	金属換算	40						
Ba	金属換算	1						
	Mg+Ba合計	41						
Zn		0.34						
	熱処理							
	保持温度	900	1000	1100	925	1080	925	950
	保持時間	6	6	6	6	24	6	6
雰囲気		大気	大気	大気	大気	大気	大気	大気
雰囲気全圧	気圧	1	1	1	1	1	1	1
	%	15.2	20.5	8.4	54.2	23.8	23.9	50.0
構成相	%	84.8	79.5	91.6	45.8	76.2	76.1	50.0
	非晶質相							
結晶相内訳	A. 結晶質シリカの相	83.1	71.6	83.1	43.6	68.2	74.5	47.9
		83.2	78.0	89.7	43.8	74.3	74.8	48.1
	B. その他の結晶の相	0.1	6.4	6.6	0.2	6.1	0.3	0.2
		1.6	1.5	1.9	2.0	1.9	1.3	1.9
結晶質シリカの相に占める石英割合 (a+b)/100*a%		99.9	91.8	92.6	99.5	91.8	99.6	99.6
平均粒径		41.3	41.4	40.9	41.5	41.3	41.4	41.3
円形度		0.94	0.90	0.87	0.95	0.88	0.93	0.92
判定		◎◎	◎	◎◎	○	◎	◎	○

球状結晶質シリカ粒子における結晶質シリカの相の割合が40.0%以上、かつ結晶質シリカの相に占める石英の割合が80.0質量%以上 ○
球状結晶質シリカ粒子における結晶質シリカの相の割合が70.0%以上、かつ結晶質シリカの相に占める石英の割合が85.0質量%以上 ◎
球状結晶質シリカ粒子における結晶質シリカの相の割合が80.0%以上、かつ結晶質シリカの相に占める石英の割合が90.0質量%以上 ◎◎

[表3]

		実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22
表3	Ca化合物		Ca(OH) ₂			-	
	Ca含有量		0.48			0.82	
	Li化合物		Li ₂ CO ₃			-	
	Li添加量		0.04	0.06	0.08	0.10	0.08
化学分析							
	Al	金属換算	p p m	1155		1650	
	Na	金属換算	p p m	18		21	
	K	金属換算	p p m	12		15	
	Na+K 合計		p p m	30		36	
	Mg	金属換算	p p m	37		37	
	Ba	金属換算	p p m	1		1	
	Mg+Ba合計		p p m	38		38	
	Zn		p p m	0.12		0.10	
	熱処理	保持温度	℃	925		950	1050
		保持時間	h r	12		24	
	雰囲気		大気	大気	大気	大気	大気
	雰囲気全圧		1	1	1	1	1
	構成相	非晶質相	49.8	41.7	22.6	15.7	55.0
		%	50.2	58.3	77.4	84.3	45.0
	結晶相						
	A. 結晶質シリカの相	石英 ^a	49.0	57.0	76.0	83.0	43.0
		石英 ^a /石英 ^b	49.1	57.1	76.1	83.1	44.0
	B. その他結晶の相		0.1	0.1	0.1	0.1	1.0
		%	1.1	1.2	1.3	1.2	1.7
	結晶質シリカ	質量%	99.8	99.8	99.9	99.9	97.7
	石英割合	100*a/(a+b)					97.2
	平均粒径	μ m	34.1	35.1	31.6	33.5	20.3
	円形度	—	0.89	0.90	0.88	0.89	0.90
	判定		○	○	◎	◎	◎

球状結晶質シリカ粒子における結晶質シリカの相の割合が40.0%以上、かつ結晶質シリカの相に占める石英の割合が80.0質量%以上 ○
球状結晶質シリカ粒子における結晶質シリカの相の割合が70.0%以上、かつ結晶質シリカの相に占める石英の割合が85.0質量%以上 ◎
球状結晶質シリカ粒子における結晶質シリカの相の割合が80.0%以上、かつ結晶質シリカの相に占める石英の割合が90.0質量%以上 ◎◎

産業上の利用可能性

[0083] 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。