

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、球状結晶質シリカ粒子、特にリチウム含有量が低く且つ石英結晶化率の高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に関する。

背景技術

[0002] シリカ粒子は樹脂用フィラーとして用いられており、例えば、半導体素子の封止材用のフィラーとして用いられている。シリカ粒子の形状について、角張った形状であると樹脂中での流動性、分散性、充填性が悪くなる。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。

[0003] 一般的には、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、粒子が熔融し、粒子の形状は表面張力により球状となる。熔融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、ほとんど結晶を含有せず、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。

[0004] 溶射によって得られる球状シリカは非晶質であるため、その熱膨張率および熱伝導率が低い。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同等と考えられ、おおよそ、熱膨張率は、 0.5 ppm/K であり、熱伝導率は 1.4 W/mK である。

[0005] 一般に封止材などで用いられる球状シリカ粒子は、非晶質であることから、熱膨張率が低い。そのため、樹脂と混合した際に混合物（樹脂組成物）の熱膨張率を下げる効果がある。これにより、樹脂組成物の熱膨張率を半導体

素子に近づけることができる。また、樹脂組成物を封止材などに用いた際に、樹脂の硬化過程などの加熱、冷却時に生じる変形を抑制することができる。しかしながら、非晶質のシリカの熱伝導率はあまり高いものではない。一方で、半導体の高性能化に伴い発熱量が増大するにつて、発生する熱をより効率良く逃がすことが求められている。このため、より熱伝導率の高い球状シリカ粒子が必要とされてきている。

[0006] 非晶質のシリカに比べて、結晶質のシリカは規則的かつ緻密な構造を持つことから熱伝導率が高い。シリカの結晶構造として、クリストバライト、石英、トリディマイト等があり、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を有することが知られている。特に石英は、他の結晶より緻密な結晶構造を有することから、熱伝導率が12.8 W/mKと高く、石英を多く含む球状のシリカ粒子は高い熱伝導率が得られると考えられる。

[0007] 結晶質シリカ粒子を得るための手段について、これまでに種々の検討がなされている。

[0008] 特許文献1は、ゾルゲル法により製造された非晶質のシリカゲルに、Zn化合物を添加し、900～1100℃で熱処理することによって、SiO₂を主成分とし、Zn化合物を含み、主結晶相がクオーツからなる多孔質粉末、が得られることを開示している。なお、当該熱処理は、大気中で行われており、特に加圧はされていない。また、結晶相の含有比率は開示されていない。

[0009] 特許文献2は、結晶相が全体の90質量%以上であり、石英結晶が全体の70質量%以上であり、リチウムを酸化物換算で0.4～5質量%含み、及び/又は、カルシウムを酸化物換算で1～5質量%含む、球状結晶性シリカ粒子を開示している。当該球状結晶性シリカ粒子は、原料粉末を800～1300℃で熱処理し、冷却することにより得られる。なお、当該熱処理は電気炉、ガス炉等で行われており、特に加圧はされていない。

[0010] 特許文献3は、球状結晶質シリカ粒子に関するものであり、当該球状結晶

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、且つ、当該結晶質シリカの相に占める石英の割合が80.0質量%以上であり、リチウムが酸化物換算で0.02質量%以上0.40質量%未満含まれ、且つ、カルシウムが酸化物換算で0.004質量%以上1.0質量%未満含まれること、を開示している。当該球状結晶質シリカ粒子は、原料粉末を850～1150℃で熱処理することにより得られる。なお、当該熱処理は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。また、その雰囲気圧は、工業的に大量に熱処理することから大気圧が好ましいとされており、特に加圧はされていない。

[0011] 特許文献4は、歯科用硬化物に関するものであり、当該歯科用硬化物に含まれる球状結晶制御粉体が、二酸化ケイ素の含有量が97質量%以上100質量%であり、且つ非晶質部分と結晶質部分とが混在してなることを開示している。非晶質部分と結晶質部分との割合は、非晶質の原料粉末を600℃～1700℃で熱処理することによって制御される。なお、当該熱処理では、特に加圧はされていない。特許文献4では、硬化の際に加圧してもよい旨の記載があるが、具体的な圧力は記載されていない。また、結晶質の種類および含有比率についても特に特定されていない。

[0012] 特許文献5は、キータイト相を80質量%以上含む球状シリカフィラー用粉末を開示している。キータイトは、石英やクリストバライトのような一般的な結晶相では無く、主に高温・高圧・高水蒸気圧下で合成されるものである。特許文献5では、特段の加圧をせずに、球状非晶質シリカ粒子とリチウム化合物を混合し、この混合物を650～725℃で3～20時間加熱することにより当該球状シリカフィラー用粉末を得ている。

先行技術文献

特許文献

[0013] 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

特許文献3：国際公開第2021/235530号

特許文献4：特許5616672号公報

特許文献5：特開2019-52051号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0014] 半導体製品では、発生する熱を効率良く逃がすことが求められている。特に高性能化に伴う発熱量の増大に対応するためには、半導体の封止材料などの周辺部材にもより熱を逃がしやすい高熱伝導の材料が求められている。このため、封止材料などに用いられるフィラーとして、熱伝導率の高く、高い充填率が得られる球状結晶質シリカは有用である。シリカには種々の結晶形態があり、特に石英は熱伝導率が高く、好ましい。
- [0015] 球状結晶質シリカを得る方法としては、非晶質の球状シリカに、結晶化を促進するための元素を添加し、高温で熱処理して、結晶化する方法が開示されている。ただし、一般に、添加元素は球状結晶質シリカの性状に影響を与えるおそれがある。特に、半導体封止フィラーの用途では、アルカリ金属が電子デバイスの信頼性を損なうことが懸念されている。したがって、球状結晶質シリカでは、更なるリチウム低減が求められている。
- [0016] また、熱伝導率を向上させる観点から、球状結晶質シリカにおいて、結晶質の含有率が一定程度以上であることが要求される。非晶質の含有率が高いと、熱伝導率は非晶質シリカのそれに近いものになり、熱伝導率が十分に向上できないことがあるためである。その上で、主たる結晶質の種類が特定されることも要求される。結晶質の種類によって、熱伝導率の性状は異なっている。したがって、複数の結晶質種類が混在すると、熱伝導率の変動し、所望の熱伝導率を得られないことがあるためである。
- [0017] 特許文献1、4は、結晶質の含有率、結晶質の種類について特定されていない。また、特許文献5のシリカフィラー用粉末では、キータイト相の含有率が80質量%であることを開示しているが、当該粉末における結晶相の含有率が不明である。したがって、これらの先行技術では、十分な熱伝導性が得られないおそれがある。

[0018] 特許文献2の球状結晶性シリカ粒子は、結晶相が全体の90質量%以上であり、石英結晶が全体の70質量%以上であるので、十分な熱伝導性を期待できる。ただし、リチウムが酸化物換算で0.4～5質量%含まれている。また、特許文献3の球状結晶質シリカ粒子は、カルシウムを酸化物換算で0.004質量%以上1.0質量%未満含むことで、リチウムを酸化物換算で0.02質量%以上0.40質量%未満に低減している。ただし、さらにリチウムを低減することが望まれる。

[0019] 上記の状況に鑑みて、本発明は、リチウム含有量が低く且つ石英結晶化率の高い球状結晶粒子、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

[0020] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、以下の着想を得た。

非晶質のシリカ粒子にカルシウムを添加して熱処理することによって石英への結晶化が促進される。すなわち、カルシウムは石英への結晶化促進元素である。しかしカルシウムが存在する周辺のみで石英への結晶化が生じる。つまり、カルシウム添加による石英化の効果は局所的、または限定的である。

加えて、熱処理によって非晶質シリカ粒子を結晶化する場合、概してクリストバライトへの結晶化も生じる。したがって、カルシウム添加の効果が及ばない範囲、典型的には非晶質シリカ粒子の内部では、石英ではなくクリストバライトへの結晶化が進む。非晶質シリカ粒子全体の石英化を促進するには、カルシウムが粒子内で熱拡散する必要があるが、非晶質シリカ中のカルシウムの拡散係数が小さい。

その結果、カルシウム添加だけでは、石英結晶化率は低い。このことは、特に大粒径シリカ粒子（典型的には、 $D_{50} : 10 \mu m$ 以上）の場合に顕著である。これは、シリカ粒子の径が大きいほど、比表面積が低下し、カルシウムとの接触面積が低下するためである。

このように、カルシウム添加のみによって、石英の結晶化率を向上することには限界がある。

一方で、非晶質シリカの結晶化には圧力が影響することは知られているが、詳細に調べられた報告はほとんどない。

そこで、本特許発明者等は、非晶質シリカ粒子への添加物の種類とその添加量、熱処理時の雰囲気圧力を変動させて結晶化実験を行った。特に、雰囲気圧力について、高圧高温処理を熱間等方圧加圧（HIP: Hot Isostatic Pressing）装置を用いて、高圧力域まで変動させた。その結果、リチウム元素の添加量を実質的に無添加のレベルまで低減させても高い石英結晶化率のシリカを得ることができることを見出した。

[0021] 本発明の要旨は以下の通りである。

[1]

円形度が0.80以上、平均粒径（D50）が1.0 μm 以上100.0 μm 以下であり、リチウムを酸化物換算で0.05質量%以下含有し、カルシウムを酸化物換算で0.10～1.00質量%未満含有し、全体の50.0%以上が結晶質シリカであり、かつ前記結晶質シリカの90.0%以上が石英である、球状結晶質シリカ粒子。

[2]

リチウムを酸化物換算で0.02質量%以下含有する [1] に記載の球状結晶質シリカ粒子。

[3]

クリストバライトが全体の5.0%以下である、[1] または [2] に記載の球状結晶質シリカ粒子。

[4]

アルミニウムを90～9000 ppm含有する、[1] ～ [3] のいずれか1項に記載の球状結晶質シリカ粒子。

[5]

平均粒径（D50）が10.0 μm 以上である、[1]～[4]のいずれか1

項に記載の球状結晶質シリカ粒子。

[6]

球状非晶質シリカ粒子に、カルシウム原料を混合して、又はカルシウム原料とリチウム化合物粒子を混合して、原料粉末とする、原料粉末調整工程と、

前記原料粉末調整工程で得られた原料粉末を、温度が1125℃以上1300℃以下で、かつ、圧力が125MPa以上で、熱間等方圧加圧装置を用いて1時間以上熱処理し、球状結晶質シリカ粒子を生成する、熱処理工程と、

を含み、

前記熱処理工程で生成される球状結晶質シリカ粒子において、カルシウムが酸化物換算で0.10～1.00質量%となるように、かつ、リチウムが酸化物換算で0.05質量%以下となるように、

前記原料粉末調整工程における、カルシウム原料、若しくは、カルシウム原料とリチウム化合物粒子の混合割合を調整する、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。

[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

[0022] 本発明によれば、リチウム含有量が低く且つ石英結晶化率の高い球状結晶粒子、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を提供される。

発明を実施するための形態

[0023] 本発明の球状結晶質シリカ粒子は、

円形度が0.80以上、
平均粒径(D50)が1.0 μ m以上100.0 μ m以下であり、
リチウムを酸化物換算で0.05質量%以下含有し、
カルシウムを酸化物換算で0.10～1.00質量%未満含有し、
全体の50.0%以上が結晶質シリカであり、かつ
前記結晶質シリカの90.0%以上が石英である、ことを特徴とする。以下、
、特定事項ごとに説明をする。

[0024] 本発明の球状結晶質シリカ粒子は、球状であり、球状にするための手段は特に制限されるものではなく、粉碎、研磨等の手段を用いてもよい。特に、結晶化する前に溶射する手段は、生産性が高く、低コストで球状化することができる。球状のシリカ粒子は、半導体封止材用のフィラー等として利用する場合に、流動性、分散性、充填性が高く、また封止材作製用機器の摩耗も抑えることができる。

[0025] (円形度：0.80以上)

より詳しくは、本発明の球状結晶質シリカ粒子は、平均円形度が0.80以上であり、好ましくは0.85、より好ましくは0.90以上であってもよい。円形度は、市販のフロー式粒子像分析装置により測定することができる。円形度=1のときが、真円である。つまり、円形度が1に近いほど、真円に近いとされる。平均円形度は、100個以上の粒子について測定した円形度の平均値として算出する。平均円形度が0.80未満であると、半導体封止材用のフィラー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。

円形度の上限は1.0であってもよいが、実際に円形度を1.0にするのは実質的に困難であり、実現しようとする場合、製造コスト、管理コストが高くなる。用途等に応じて、円形度の上限を0.98、好ましくは0.95にしてもよい。

[0026] 上記の平均円形度にするためには、出発原料となる非晶質の球状シリカ粒子(結晶化する前の粒子)の円形度を調節することで可能となる。溶射手段

であれば、シリカ粉末を容易に円形度の高い粒子にすることができる。そして、本発明の球状結晶質シリカ粒子の平均円形度は、結晶化のための加熱処理の前後で、ほとんど低下しない。本発明の球状結晶質シリカ粒子は、 $1125 \sim 1300^{\circ}\text{C}$ で結晶質にされており、この温度範囲では円形度がほとんど低下しないためである。また、非晶質のシリカ粒子どうしは、 $1125 \sim 1300^{\circ}\text{C}$ 程度で、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、結晶質にされているため（既に非晶質でないため）、 $1125 \sim 1300^{\circ}\text{C}$ 程度での融着または焼結により結合することが十分に抑えられる。結合すると円形度は低下するが、本発明の球状結晶質シリカ粒子どうしは結合が十分に抑えられているために、平均円形度がほとんど低下しない。したがって、本発明の球状結晶質シリカ粒子は、半導体封止材用のフィラー等として利用する場合に、流動性、分散性、充填性を高くすることができる。

[0027] （平均粒径（ D_{50} ）： $1.0 \mu\text{m}$ 以上 $100.0 \mu\text{m}$ 以下）

本発明の球状結晶質シリカ粒子は、平均粒径（ D_{50} ）が $1.0 \sim 100.0 \mu\text{m}$ であり、 $10.0 \mu\text{m}$ 以上であってもよい。平均粒径が $100.0 \mu\text{m}$ を超えると、半導体封止材用のフィラー等として利用する場合に、粒径が大きくなりすぎてゲートづまりや金型摩耗を引き起こしやすくなることがあり、平均粒径が $1.0 \mu\text{m}$ 未満では粒子が小さくなりすぎて、シリカ粒子と樹脂とを混合した樹脂組成物の粘度を過度に高めることがあり、多量に充填することができなくなることがある。なお、ここでの平均粒径は、湿式のレーザー回折法（レーザー回折散乱法）による粒度分布測定により求めることができる。

ここで言う平均粒径は、メディアン径と呼ばれるもので、レーザー回折法で粒径分布を測定して、粒径の頻度の累積が50%となる粒径を平均粒径（ D_{50} ）とする。

[0028] 上記の粒径範囲にするためには、原料の非晶質の球状シリカ粒子（結晶化する前の粒子）の粒径を調節することで可能である。溶射手段であれば、容

易に粒径を調節することができる。言い換えると、本発明の球状結晶質シリカ粒子の平均粒径は、結晶化のための加熱処理の前後で、ほとんど変化をしない。非晶質のシリカ粒子どうしは、1125～1300℃程度でも粒子が軟化し、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、結晶質にされており、非晶質のように軟化しないため、1125～1300℃程度での融着または焼結により結合することが十分に抑えられる。特に、粒子どうしの融着または焼結による結合は、粒子の表面積比が大きいほど、つまり粒径が小さいほど生じやすい。しかし、本発明の球状結晶質シリカ粒子は、結晶質であるため、平均粒径が1.0 μm であっても、融着または焼結による結合をすることがなく、凝集しにくい。したがって、本発明の球状結晶質シリカ粒子は、半導体封止材用のフィラー等として利用する場合に、流動性、分散性、充填性が高くすることができる。

また、粒子同士の融着または焼結が起こる温度は、原料の非晶質の球状シリカの粒径や添加成分の種類、添加量により変わるため、1125～1300℃の温度範囲でも、それぞれの原料や添加成分に応じて、融着または焼結が起こらない、適当な温度で熱処理を行うことが望ましい。

[0029] (リチウム含有率：酸化物換算で0.05質量%以下)

本発明の球状結晶質シリカ粒子は、球状結晶質シリカ粒子の全質量を基準として、酸化物換算でリチウムを0.05質量%以下で含有する。リチウムはアルカリ金属の一つであり、アルカリ金属が電子デバイスの信頼性を損なうおそれがある。したがって、シリカ粒子のリチウム含有率は低いほど、当該シリカ粒子をフィラーとして用いる電子デバイスの信頼性は向上する。この点で、リチウム含有率は、低いほど好ましく、酸化物換算で、0.03質量%以下または未満、0.02質量%以下または未満、0.01質量%以下または未満であってもよい。また、リチウム含有量の下限は限定されるものではなく、0であってもよい。本発明におけるリチウムは、積極的に添加されるものに限定されず、原料となる非晶質シリカ粒子等に含まれる不純物であってもよい。また、リチウム含有率を調整するために、リチウムやリチウ

ム化合物を原料となる非晶質シリカ粒子等に混合してもよい。リチウム化合物は、酸化物、炭酸化物、水酸化物、硝酸化物など、添加する際の形態は特に制限されない。

概して、リチウムは、結晶化が促進されたシリカ粒子内で、酸化物、炭酸化物、水酸化物、硝酸化物など、あるいはシリカとの複合酸化物の形態で存在することができ、実質的に大部分は酸化物の形態で存在する。したがって、特に断りのないかぎり、本発明では、リチウム含有量を酸化物換算で算出する。具体的には、リチウムの含有量は、ICP質量分析（ICP-MS）による測定を行い、これを酸化物換算することによって得られる。

[0030]（カルシウム含有率：酸化物換算で0.10質量%以上1.00質量%未満）

本発明の球状結晶質シリカ粒子は、球状結晶質シリカ粒子の全質量を基準として、酸化物換算でカルシウムを酸化物換算で0.10質量%以上1.00質量%未満で含有する。カルシウムは、非晶質シリカとともに加熱することにより、非晶質シリカの結晶化を促進する。カルシウム含有率が0.10質量%未満であると、結晶化が十分に促進しないおそれがある。カルシウム含有率が高いほど、結晶化を促進する効果は高まる。その観点から、カルシウム含有率を、0.20質量%以上としてもよい。ただし、カルシウムの含有率が1.00質量%以上で非晶質シリカと加熱すると、カルシウムとシリカが反応し、例えば、 $\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$ のような珪酸化合物を生成しやすくなる。特に高圧力下であれば、そのおそれがさらに高まる。このような化合物は、シリカ粒子の外周部に生成しやすく、粒子の形状が変形して粒子の円形度を低下させたり、珪酸化合物が不定形の微細な粒子となって存在したりするため、樹脂と混合した際の流動性を低下させるおそれがある。したがって、カルシウム含有率の上限は1.00質量%未満であり、好ましくは0.90質量%以下または未満であり、より好ましくは0.80質量%以下または未満である。

なお、カルシウム含有量の調整には、カルシウムや、カルシウム化合物を

原料となる非晶質シリカ粒子等に混合してもよい。カルシウム化合物は、酸化物、炭酸化物、水酸化物、硝酸化物など、添加する際の形態は特に制限されない。非晶質シリカ粒子の原料となる珪石には、不純物としてカルシウム化合物が含まれていることが多いことから、酸化物換算での含有量が適正な範囲の原料珪石や非晶質シリカ粒子を用意して、上述の好ましい範囲に調整することもできる。

概して、カルシウムは、結晶化が促進されたシリカ粒子内で、酸化物、炭酸化物、水酸化物、硝酸化物など、あるいはシリカとの複合酸化物の形態で存在することができ、実質的に大部分は酸化物の形態で存在する。したがって、特に断りのないかぎり、本発明では、カルシウム含有量を酸化物換算で算出する。具体的には、カルシウムの含有量は、ICP質量分析（ICP-MS）による測定を行い、これを酸化物換算することによって得られる。

[0031] （アルミニウム）

本発明の一態様では、球状結晶質シリカ粒子が、球状結晶質シリカ粒子の全質量を基準として、金属アルミニウム換算でアルミニウムを90～9000ppm含有してもよい。

非晶質シリカ粒子の結晶化を促進するためにカルシウムを用いる場合、金属アルミニウム換算で90～9000ppmのアルミニウムを含むことが好ましい。特定の理論に拘束されるものではないが、アルミニウムは熱処理の際に結晶核形成剤として作用し、カルシウムとともに用いた場合に石英結晶を多く生成する効果を得ることができる。しかしながら、アルミニウムが金属アルミニウム換算で90ppmより少ない場合、結晶化を促進する十分な効果を得ることができない。また、アルミニウムが金属アルミニウム換算で9000ppmより多くなると、カルシウムとアルミニウムとシリカに含まれる珪素との複合酸化物が生成しやすくなるため、カルシウム添加による結晶化を促進する効果が少なくなるうえに、Alが多くなることでクリストバライトが生成し易くなる。すなわち、過剰なアルミニウムは、石英結晶の生成量を少なくするおそれがある。上記を踏まえて、アルミニウム含有量を、

100ppm以上としてもよく、8200ppm以下としてもよい。

なお、アルミニウム含有量の調整には、アルミニウムや、アルミニウム化合物を原料となる非晶質シリカ粒子等に混合してもよい。アルミニウム化合物として、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム等を用いてもよい。非晶質シリカ粒子の原料となる珪石には、不純物としてアルミニウム化合物が含まれていることが多いことから、金属アルミニウム換算での含有量が適正な範囲の原料珪石や非晶質シリカ粒子を用意して、上述の好ましい範囲に調整することもできる。

また、アルミニウムの含有量は、ICP質量分析（ICP-MS）による測定によって得られる。

[0032] さらに、本発明の一態様では、球状結晶質シリカ粒子が、結晶化度に影響を及ぼさない範囲で、金属不純物を含んでもよい。典型的な、金属不純物として、アルカリ金属（カリウム、ナトリウム等）、アルカリ土類金属（マグネシウム、バリウム等）等が挙げられる。

[0033] （結晶質シリカ：球状結晶質シリカ粒子の50.0%以上）

本発明の球状結晶質シリカ粒子は、全体の50.0%以上が結晶質シリカである。ここで、全体とは、球状結晶質シリカ粒子の全体を指す。

結晶質シリカが50.0%未満であると、非晶質シリカの比率が50.0%以上となる。非晶質シリカの熱伝導率は1.4W/mKと低いため、非晶質のシリカを50.0%以上含むとシリカ粒子の熱伝導率を低下させてしまうことがある。結晶質シリカの割合が高いほど、熱伝導率が高くなるので好ましい。したがって、結晶質シリカの割合は、60.0%以上であってもよく、好ましくは70.0%以上であってもよく、より好ましくは80.0%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。結晶質シリカの割合の上限は特に限定されるものではなく、用途に応じて、典型的には所望する熱伝導率に応じて調整してもよい。したがって、結晶質シリカの割合の上限は100%であってもよく、95%以下であってもよく、90%以下であってもよく、85%以下であってもよく、80%以下であって

もよい。

結晶相と非晶質の含有量は、X線回折により定量分析することができる。X線回折による定量分析では、リートベルト法などの解析方法を用いることにより、標準試料を用いずに定量分析することが可能である。

より詳しくは、球状結晶質シリカ粒子の全体に対する結晶質シリカの割合（以下、「結晶化率」と称することもある）は、X線回折により、非晶質のピークと結晶質のピークの積分面積を求め、その結晶質の面積の比率を結晶化率とする。つまり、結晶化率＝結晶質のピークの積分面積／（非晶質のピークの積分面積＋結晶質のピークの積分面積）として計算する。

[0034] （石英：結晶質シリカの90.0%以上）

本発明の球状結晶質シリカ粒子では、結晶質シリカの90.0%以上が石英である。石英は熱伝導率が12.8W/mKであり、非晶質シリカの熱伝導率1.4W/mKよりはるかに大きい。したがって、本発明の球状結晶質シリカ粒子では、粒子全体の50.0%以上が結晶質シリカであり、当該結晶質シリカの90.0%以上が石英結晶であるので、望ましい高熱伝導率を得ることができる。

結晶質シリカは、石英以外の結晶相として、クリストバライト、トリディマイトおよびその他の結晶形態を含んでも良い。いずれの結晶も、熱伝導率が10W/mK程度であり、石英の12.8W/mKより低いものの、非晶質のシリカより高い熱伝導率を有する。

ただし、石英の含有率が90.0%未満、言い換えると、クリストバライトやトリディマイト等の含有量が10.0%以上であると、 α クリストバライト $\rightarrow\beta$ クリストバライトへの相転移、もしくは α トリディマイト $\rightarrow\beta$ 1トリディマイト $\rightarrow\beta$ 2トリディマイトへの相転移が起こり、相転移に伴う体積膨張により、樹脂と混合して使用する際に樹脂とシリカ粒子の間に空隙が生じたり、割れやクラックの原因となる場合がある。このため、結晶質シリカの90.0%以上を石英にして、クリストバライトやトリディマイトの含有量を少なくすることが重要である。この点で、クリストバライトやトリディ

マイト等の含有量は少ないほど好ましい。したがって、本発明の一態様では、クリストバライト及び/又はトリディマイトの含有量は、球状結晶質シリカ粒子の全体の、5.0%以下であってもよい。

結晶相と非晶質の含有量と同様に、石英、クリストバライト、トリディマイト、その他の結晶の含有量は、X線回折により定量分析することができる。X線回折による定量分析では、リートベルト法などの解析方法を用いることにより、標準試料を用いずに定量分析することが可能である。

より詳しくは、結晶質シリカに対する各結晶の割合は、X線回折により、各結晶のピークの積分面積を求め、それらの結晶の面積の比率から求められる。一例として、石英の結晶の割合＝石英のピークの積分面積/（石英のピークの積分面積＋クリストバライトのピークの積分面積＋トリディマイトのピークの積分面積＋その他の結晶形態のピークの積分面積）として計算する。

[0035] （製造方法）

本発明の球状結晶質シリカ粒子は、以下の工程を含む方法で製造することができる。すなわち、本発明の製造方法は、

球状非晶質シリカ粒子に、カルシウム原料を混合して、又はカルシウム原料とリチウム化合物粒子を混合して、原料粉末とする、原料粉末調整工程と、
前記原料粉末調整工程で得られた原料粉末を、温度が1125℃以上1300℃以下で、かつ、圧力が125MPa以上で、熱間等方圧加圧装置を用いて1時間以上熱処理し、球状結晶質シリカ粒子を生成する、熱処理工程と、
を含み、

前記熱処理工程で生成される球状結晶質シリカ粒子において、カルシウムが酸化物換算で0.10～1.00質量%となるように、かつ、リチウムが酸化物換算で0.05質量%以下となるように、

前記原料粉末調整工程における、カルシウム原料、若しくは、カルシウム原料とリチウム化合物粒子の混合割合を調整する、

球状結晶質シリカ粒子の製造方法、である。

[0036] (球状非晶質シリカ粒子)

原料である球状非晶質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。例えば溶射法では、粉碎して所望の粒径に調製したシリカ粉末を火炎中に通すことにより、粒子が熔融し、粒子の形状は表面張力により球状となる。

[0037] 溶射により熔融球状化された粒子どうしが融着しないように、溶射後の粒子は急冷処理してもよい。その場合、熔融状態から急冷されるため、球状シリカ粒子は、結晶構造を有さず、非晶質（アモルファス）構造を有している。球状シリカ粒子は溶射されているため、非多孔質であってもよい。非多孔質の球状シリカ粒子は、緻密であり、熱伝導率が高くなると期待される。

[0038] 溶射等によって、球状非晶質シリカ粒子は、平均円形度を0.80以上とすることができる。続く結晶化のための熱処理は最大温度が1300℃程度であるため、球状シリカ粒子の円形度はほとんど変化をしない。円形度は、非晶質シリカ粒子から結晶質シリカ粒子になる過程で固着するため変化することがあるが、解砕を行えば、もとの非晶質シリカ粒子とほぼ同じ円形度の結晶質シリカ粒子を得ることができる。すなわち円形度0.80以上の非晶質シリカ粒子を用いれば熱処理で得られる結晶質シリカ粒子も、円形度0.80以上の範囲のものが得られる。解砕は転動ボールミル、ロッキングミキサー、ビーズミルなどの一般的なミキサーやミルで行うことができる。熱処理によって、円形度が変化する場合、事前試験や事前調査で、円形度の変化率を確認し、確認結果に基づいて、熱処理前の球状非晶質シリカ粒子の円形度を調整することができる。そして、溶射手段であれば、容易に平均円形度の高い球状非晶質シリカ粒子を得ることができる。このため、本発明の方法では、円形度が0.8以上の球状結晶質シリカ粒子を容易に実現できる。当然ながら、平均円形度が0.80未満の球状非晶質シリカ粒子を使用すれば、本発明の方法により平均円形度が0.80未満の球状結晶質シリカ粒子を得ることができる。

[0039] 溶射等によって得られた、球状非晶質シリカ粒子は、平均粒径（D50）が1.0～100.0 μm であってもよく、10.0 μm 以上であってもよい。続く結晶化のための加熱、冷却工程は最大温度が1300℃程度であるため、球状シリカ粒子の粒径はほとんど変化をしない。平均粒径D50は、非晶質シリカ粒子から結晶質シリカ粒子になる過程で固着するため変化する可能性があるが、解砕を行えば、もとの非晶質シリカ粒子とほぼ同じ平均粒径の結晶質シリカ粒子を得ることができる。すなわちD50が1.0 μm 以上100 μm 以下の非晶質シリカ粒子を用いれば熱処理で得られる結晶質シリカ粒子も、D50が1.0 μm 以上100 μm 以下の範囲のものが得られる。熱処理によって、シリカ粉は、軽く固着することがあるが、解砕処理を行うことで、もとの平均粒子径と同等の粉体となる。解砕は転動ボールミル、ロッキングミキサー、ピーズミルなどの一般的なミキサーやミルで行うことができる。熱処理によって、平均粒径（D50）が変化する場合、事前試験や事前調査で、平均粒径（D50）の変化率を確認し、確認結果に基づいて、熱処理前の球状非晶質シリカ粒子の平均粒径（D50）を調整することができる。そして、溶射手段であれば、容易に球状非晶質シリカ粒子の粒径を調節することができる。このため、本発明の方法では、平均粒径（D50）が1.0～100.0 μm の球状結晶質シリカ粒子を容易に実現できる。また、平均粒径（D50）が10.0 μm 以上の球状結晶質シリカ粒子を容易に実現できる。当然ながら、平均粒径（D50）が1.0 μm 未満の球状非晶質シリカ粒子を使用すれば、本発明の方法により平均粒径（D50）が1.0 μm 未満の球状結晶質シリカ粒子を得ることができる。また、平均粒径（D50）が10.0 μm 以上の球状非晶質シリカ粒子を使用すれば、本発明の方法により平均粒径（D50）が10.0 μm 以上の球状結晶質シリカ粒子を得ることができる。さらに、平均粒径（D50）が100.0 μm を超える球状非晶質シリカ粒子を使用すれば、本発明の方法により平均粒径（D50）が100.0 μm を超える球状結晶質シリカ粒子を得ることができる。

[0040] また、溶射前のシリカ粉末が90～9000ppmのアルミニウムを含むように、シリカ粉末を調製してもよい。特定の理論に拘束されるものではないが、アルミニウムは熱処理の際に結晶核形成剤として作用することが考えられる。溶射工程（溶融）を通じて、アルミニウムがシリカ粒子中に均一に分散する。アルミニウムは、その後の熱処理工程の際に結晶核形成剤として作用することが考えられ、シリカ粒子中に均一に分散していることにより、均等且つ従来よりも低い温度と短い時間で結晶成長が実現される。

また、アルミニウムが酸化したアルミナはシリカ粒子の化学耐久性（耐酸性など）を高める効果も期待できる。アルミニウムの含有量が90ppm未満では、結晶化促進効果や化学耐久性向上効果が十分でないことがある。一方でアルミニウムまたはアルミナは、シリカの融点を低下させる効果も知られており、例えばアルミナシリカガラスの融点は、純粋なシリカガラスの融点よりも低い。そのため、アルミニウムの含有量が9000ppmを超えると、シリカ粒子の融点が低下し、熱処理中に、シリカ粒子どうしが融着または焼結により結合しやすくなる。粒子どうしの結合が進むと、半導体封止材用のフィラー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も促進される。また、半導体封止材では概して高純度が必要とされており、アルミニウムを9000ppm以上添加することは、適当でない場合がある。

また、アルミニウムの存在は、非晶質のシリカ粒子をカルシウムと混合して結晶化させる際に、結晶化を促進する効果が得られる。

また、アルミニウムの含有量は、ICP質量分析（ICP-MS）により測定することができる。

アルミニウムの含有量は、結晶化させるための熱処理段階でもその含有量がほぼ変わらない。また、熱処理前後でのシリカ粒子の質量もほとんど変化しない。このため、90～9000ppmのアルミニウムを含有した球状シリカ粒子を用いることで、結晶化促進の効果を得ることができる。熱処理によって、アルミニウムの含有量に変化する場合、事前試験や事前調査で、ア

ルミニウムの含有量の変化率を確認し、確認結果に基づいて、熱処理前の球状非晶質シリカ粒子のアルミニウムの含有量を調整してもよい。

[0041] また、溶射前のシリカ粉末が、結晶化に影響を及ぼさない範囲で金属不純物を含んでもよい。典型的な、金属不純物として、アルカリ金属（カリウム、ナトリウム等）、アルカリ土類金属（マグネシウム、バリウム等）等が挙げられる。

[0042] （カルシウム原料）

カルシウム原料には、炭酸化物である CaCO_3 や水酸化物である $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用いてもよい。 CaCO_3 や $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は、酸化物の CaO に比べて化学的に安定であり、安全上の危険性も低いため、取り扱いが比較的容易である。また、 CaCO_3 や $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用いる場合、分解温度は CaCO_3 の 825°C に比べて、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は 580°C と低い温度で CaO に分解する。このため、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用いた方が、低温で CaO となり結晶化を促進する効果が得られると考えられ、シリカの低温型の結晶である石英に結晶化する効果を得ることができる。

[0043] （リチウム化合物粒子）

リチウム化合物粒子には、炭酸化物である Li_2CO_3 を用いてもよい。 Li_2CO_3 は、水と混合した場合、溶解度も低く、安全上の危険性も低いため、取り扱いが比較的容易である。また、 Li_2CO_3 は 710°C で溶融するが、融点以下の温度で SiO_2 と反応して SiO_2 粒子に取り込まれると考えられる。このような低温で Li が SiO_2 に取り込まれることにより、低い温度で結晶化を促進する効果が期待される。一方で、リチウムはアルカリ金属の一つであり、アルカリ金属が電子デバイスの信頼性を損なうおそれがある。そのため、リチウム化合物粒子は積極的に添加をしなくてもよく、任意付加的に球状非晶質シリカ粒子と混合される。また、熱処理後の球状結晶質シリカ粒子に含まれるリチウムは、原料となる非晶質シリカ粒子等に含まれる不純物に由来するものであってもよい。

[0044] （原料粉末調整工程）

原料粉末調整工程において、球状非晶質シリカ粒子に、カルシウム原料を混合して、又はカルシウム原料とリチウム化合物粒子を混合して、原料粉末とする。

[0045] 球状非晶質シリカ粒子と混合するカルシウム原料、およびリチウム化合物粒子は、酸化物、炭酸化物、水酸化物、硝酸化物など、添加する際の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ものであれば、粉末や水溶液等の状態で添加することができる。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化合物粒子が接触し、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。

[0046] ここで、熱処理工程で生成される球状結晶質シリカ粒子において、カルシウムは酸化物換算で0.10～1.00質量%であり、リチウムは酸化物換算で0.05質量%以下になるように、カルシウム原料、若しくは、カルシウム原料とリチウム化合物粒子の混合割合を調整される。なお、上記質量%は、球状結晶質シリカ粒子の質量の合計を、100質量%とする。この混合して得られた原料粉末は、その後結晶化させるための熱処理段階でもその質量比率は、概ね同じである。ただし、混合した、カルシウム原料及びリチウム化合物粒子の全量が、熱処理後の球状結晶質シリカ粒子中に含有されないこともあるので、歩留まりを考慮して、混合割合が調整される。典型的には、原料粉末と球状結晶質シリカ粒子の組成に差異がある場合、事前試験や事前調査で、組成の差異を確認し、確認結果に基づいて、熱処理前の原料粉末におけるカルシウム原料、若しくは、カルシウム原料とリチウム化合物粒子の混合割合を調整することができる。なお、これらの調整には、事前の確認結果によっては調整をしないことも含まれる。具体的な一例として、結晶化のための熱処理条件下でのリチウムおよびカルシウムの減量について事前に同一条件下で試験をして見出しておいて、その条件で操業してもよい。した

がって、当該原料粉末を用いることにより、本発明の球状結晶質シリカ粒子におけるリチウム含有率及びカルシウム含有率を得ることができる。

[0047] (熱処理工程)

混合して得られる原料粉末を、熱間等方圧加圧装置を用いて、 1125°C 以上 1300°C 以下でかつ、雰囲気圧力が 125 MPa 以上で、1時間以上熱処理する。熱処理工程において、原料粉末に含まれるカルシウム原料及び/又はリチウム化合物粒子が、球状非晶質シリカ粒子の内部に拡散するために、球状非晶質シリカ粒子の石英への結晶化が促進される。

[0048] 熱処理温度は、 1125°C 以上 1300°C 以下である。

1125°C 未満では、非晶質シリカの結晶化が十分に促進されず、全体の 50.0% 以上が結晶質シリカである球状結晶質シリカ粒子が得られないことがある。また、 1300°C 超では、非晶質シリカの結晶化は十分に促進されるが、得られた結晶質シリカでは、石英以外、特にクリストバライトが多く含まれることがある。すなわち、結晶質シリカの 90.0% 以上が石英である、球状結晶質シリカ粒子が得られないことがある。熱処理温度までの昇温速度は特に限定されるものではないが、昇温速度が遅すぎると生産性が低下することがあり、また昇温速度が速すぎると過剰な設備性能が必要となるので、 $2^{\circ}\text{C}/\text{分}\sim 20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ としてもよい。

[0049] 雰囲気圧力は、 125 MPa 以上である。適切な熱処理によって非晶質シリカの結晶化は十分に促進されるが、低い雰囲気圧力で得られた結晶質シリカでは、石英以外、特にクリストバライトが多く含まれることがある。すなわち、 125 MPa 未満では、結晶質シリカの 90.0% 以上が石英である、球状結晶質シリカ粒子が得られないことがある。圧力は高いほど、石英の生成が促進されると考えられ、雰囲気圧力は 147 MPa 以上であってもよい。圧力の上限は特に限定されるものではないが、装置による能力の限界があり、典型的には約 200 MPa であってもよく、 196 MPa であってもよい。

[0050] 熱処理時間は、1時間以上である。

熱処理時間が1時間未満であると、非晶質シリカの結晶化が十分に促進されず、全体の50.0%以上が結晶質シリカである球状結晶質シリカ粒子が得られないことがある。概して、熱処理時間が長いほど、結晶化は促進される。一方で、石英以外に、クリストバライト等の結晶形態が発生する可能性もある。したがって、熱処理時間は、所望の結晶化率および石英化率が得られるように適宜調整することも可能である。そのため、熱処理時間の上限は特に限定されるものではないが、生産性等を考慮して、24時間以下、20時間以下、16時間以下、12時間以下としてもよい。

[0051] 本発明では、熱間等方圧加圧装置によって熱処理を行う。熱間等方圧加圧装置は、圧力と温度との相乗効果を利用して加圧する加圧処理装置であり、典型的には、数100～2000℃の高温と数10～200MPaの等方的な圧力を被処理体に同時に加えて処理することが可能である。

[0052] 特定の理論に拘束されることは望まないが、高温、高圧下での熱処理によって、高い石英化率を有する球状結晶質シリカ粒子が得られる理由について、以下が考えられる。

常圧下でも（高圧下でなくとも）非晶質シリカを熱処理することによって、非晶質シリカの結晶化が促進されることが知られている。さらに、非晶質シリカにカルシウム原料混合することにより、カルシウム原料に含まれるカルシウムが、結晶化、特に石英化を促進する。ただし、カルシウムによる効果は、非晶質シリカ粒子と接触した箇所限定される。そのため、非晶質シリカ粒子内部での結晶化（石英化）が促進されにくく、一方で非晶質シリカ粒子内部では熱処理（温度）の影響によってクリストバライト化が促進されることがある。つまり、石英結晶化率の高い球状結晶粒子が得られにくい。本発明によれば、125MPa以上の圧力下で、熱処理をすることにより、カルシウムが非晶質シリカ粒子内部へ熱拡散されやすくなり、非晶質シリカ粒子内部でも結晶化（石英化）が促進される。その結果、高い石英化率を有する球状結晶質シリカ粒子が得られる、と考えられる。

また、一般に、粒子の粒径が大きいほど、比表面積は小さくなり、カルシ

ウムの熱拡散が促進されず、高い石英化率を有する球状結晶質シリカ粒子は得られにくい。本発明によれば、そのような、粒径の大きな粒子、典型的には平均粒径（D50）が10.0 μm 以上であっても、高い石英化率を得ることができる。

[0053] （球状結晶質シリカ粒子の用途）

本発明の一態様によって、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、さらには当該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等について、以下により詳細に説明する。

[0054] 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。

[0055] 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。

[0056] 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、トランスファーモールド法等の公知の方法を使用することができる。

[0057] 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、ビス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、ビス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、ビスヒドロキシビス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。

[0058] 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。

[0059] 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。

[0060] 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。

[0061] 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、球状結晶質シリカ粒子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、球状結晶質シリカ粒子の表面処理に関わらず複合材料において球状結晶質シリカ粒子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。

[0062] 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

[0063] 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。

[0064] （実施例1～実施例4）

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%混合した粉体を原料とした。当該球状非晶質シリカ粒子（平均粒径 d_{50} : 27.8 μm 、円形度0.92）を、BN（窒化ホウ素）製の容器に充填し、株式会社神戸製鋼所の熱間等方圧加圧（Hot Iso

static Pressing : H I P) 装置で、窒素ガスを圧力媒体とし、等方圧力下で熱処理を行った。保持温度は、実施例 1 (1150℃)、実施例 2 (1200℃)、実施例 3 (1250℃)、実施例 4 (1300℃) として、実施例 1 では 12 時間、実施例 2 および実施例 3 では 8 時間、実施例 4 では 1 時間保持をした。昇温速度は、約 600℃/時とした。保持温度下における窒素ガス保持圧力は 196 MPa とした。

[0065] (実施例 5 ~ 実施例 17)

非晶質球状シリカ粉体は実施例 1 ~ 実施例 4 で用いたものを使用した。当該非晶質球状シリカに、炭酸リチウム粉体を混合した。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% (実施例 5 ~ 実施例 8)、0.02 質量% (実施例 9)、0.03 質量% (実施例 10 ~ 実施例 13)、0.05 質量% (実施例 14 ~ 実施例 17) を混合した。混合粉を BN 製の容器に充填し、H I P 装置で、窒素ガスを圧力媒体とし、等方圧力下で熱処理を行った。保持温度は、1125℃ (実施例 14)、1150℃ (実施例 15)、1200℃ (実施例 5、実施例 6、実施例 9、実施例 10、実施例 11、実施例 16)、1250℃ (実施例 7、実施例 12、実施例 17)、1300℃ (実施例 8、実施例 13) とした。保持時間は、1 時間 (実施例 5、実施例 8、実施例 9、実施例 10、実施例 13、実施例 17)、8 時間 (実施例 6、実施例 7、実施例 11、実施例 12、実施例 14、実施例 15、実施例 16) とした。昇温速度は、約 600℃/時とした。保持温度下における窒素ガス保持圧力は 196 MPa とした。

[0066] (実施例 18)

非晶質球状シリカ粉体は実施例 1 ~ 実施例 4 で用いたものを使用した。当該非晶質球状シリカ粉体を BN 製の容器に充填し、H I P 装置で、窒素ガスを圧力媒体とし、等方圧力下で熱処理を行った。保持温度は、1250℃、保持時間は 8 時間、昇温速度は、約 600℃/時とした。保持温度下における窒素ガス保持圧力は 147 MPa とした。

[0067] (実施例 19、実施例 20)

非晶質球状シリカ粉体は実施例 1～実施例 4 で用いたものを使用した。当該非晶質球状シリカ粉体に、炭酸リチウム粉体を混合した。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%を混合した。混合粉を BN 製の容器に充填し、HIP 装置で、窒素ガスを圧力媒体とし、等方圧力下で熱処理を行った。保持温度は、1250℃、保持時間は 8 時間、昇温速度は、約 600℃/時とした。保持温度下における窒素ガス保持圧力は 147 MPa (実施例 19)、125 MPa (実施例 20) とした。

[0068] (実施例 21～実施例 31)

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 $d_{50} : 30.2 \mu\text{m}$ 、円形度 0.91）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、水酸化カルシウム粒子を酸化物換算で 0.20 質量%、炭酸リチウム粒子を酸化物換算で、添加無し（実施例 21）、0.01 質量%（実施例 22～実施例 24）、0.03 質量%（実施例 25）、0.05 質量%（実施例 26～実施例 31）を混合した。混合粉を BN 製の容器に充填し、HIP 装置で、窒素ガスを圧力媒体とし、高い等方圧力で熱処理を行った。保持温度は、1250℃、保持時間は 8 時間（実施例 21、実施例 23、実施例 25、実施例 29、実施例 31）、保持温度は、1150℃、保持時間は 12 時間（実施例 22）、保持温度は 1300℃、保持時間は 1 時間（実施例 24、実施例 30）、保持温度は 1125℃、保持時間は 12 時間（実施例 26）、保持温度は 1200℃、保持時間は 8 時間（実施例 27、実施例 28）、昇温速度は、約 600℃/h とした。保持温度下における窒素ガス保持圧力は 196 MPa（実施例 21～実施例 27、実施例 29、実施例 30）、147 MPa（実施例 31）、125 MPa（実施例 28）とした。

[0069] (実施例 32～実施例 40)

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 $d_{50} : 2.20 \mu\text{m}$ 、円形度 0.93 ）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、水酸化カルシウム粒子を酸化物換算で 0.90 質量%、炭酸リチウム粒子を酸化物換算で、添加無し（実施例 32～実施例 35）、 0.01 質量%（実施例 36）、 0.03 質量%（実施例 37）、 0.05 質量%（実施例 38、実施例 39、実施例 40）を混合した。混合粉を BN 製の容器に充填し、HIP 装置で、窒素ガスを圧力媒体とし、高い等方圧力で熱処理を行った。保持温度は、 1125°C 、保持時間は 12 時間（実施例 38）、保持温度は、 1150°C 、保持時間は 12 時間（実施例 32）、保持温度は 1200°C 、保持時間は 8 時間（実施例 33）、保持温度は 1250°C 、保持時間は 8 時間（実施例 34、実施例 36、実施例 37、実施例 39、実施例 40）、保持温度は 1300°C 、保持時間は 1 時間（実施例 35）、昇温速度は、約 $60^{\circ}\text{C}/\text{時}$ とした。保持温度下における窒素ガス保持圧力は 196 MPa （実施例 32、実施例 34～実施例 39）、 147 MPa （実施例 40）、 125 MPa （実施例 33）とした。

[0070]（比較例 1～比較例 9）

実施例 1～実施例 4 で用いた非晶質球状シリカ粉体を用いた。このシリカ粉体に炭酸リチウム粉体を混合しない粉体（比較例 1、比較例 2、比較例 7）と、炭酸リチウム粉体を混合した粉体（比較例 3～比較例 6、比較例 8、比較例 9）を調整した。炭酸リチウムの混合は、前記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%（比較例 3、比較例 5、比較例 8）、 0.05 質量%（比較例 4、比較例 6、比較例 9）を混合した。炭酸リチウム粉体を混合しない粉体および混合した粉体を BN 製の容器に充填し、HIP 装置で、窒素ガスを圧力媒体とし、等方圧力下で熱処理を行った。保持温度は、 1100°C （比較例 1、比較例 3、比較例 4、比較例 7）、 1350°C （

比較例 2、比較例 5、比較例 6、比較例 8、比較例 9) とした。保持時間は、12 時間 (比較例 1、比較例 3、比較例 4、比較例 7)、1 時間 (比較例 2、比較例 5、比較例 6、比較例 8、比較例 9) とした。昇温速度は、約 600℃/時とした。保持温度下における窒素ガス保持圧力は 196 MPa (比較例 1～比較例 6)、147 MPa (比較例 7～比較例 9) とした。

[0071] (比較例 10～比較例 13)

実施例 1～実施例 4 で用いた非晶質球状シリカ粉体を使用した。このシリカ粉体に炭酸リチウム粉体を混合しない粉体 (比較例 10)、炭酸リチウム粉体を混合した粉体 (比較例 11～比較例 13) を調整した。炭酸リチウムの混合は、前記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% (比較例 11)、0.03 質量% (比較例 12)、0.05 質量% (比較例 13) を混合した。炭酸リチウム粉体を混合しなかった粉体および混合した粉体を BN 製の容器に充填し、HIP 装置で、窒素ガスを圧力媒体とし、高い等方圧力で熱処理を行った。保持温度は、1250℃とした。保持時間は、8 時間 (比較例 10～12)、1 時間 (比較例 13) とした。昇温速度は、約 600℃/時とした。保持温度下における窒素ガス保持圧力は 118 MPa (比較例 10～比較例 13) とした。

[0072] (比較例 14、比較例 15)

実施例 1～実施例 4 で用いた非晶質球状シリカ粉体を使用した。このシリカ粉体に炭酸リチウム粉体を混合しない粉体 (比較例 14)、炭酸リチウム粉体を混合した粉体 (比較例 15) を調整した。炭酸リチウムの混合は、前記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% を混合した。炭酸リチウム粉体を混合しなかった粉体および混合した粉体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。昇温速度は 600℃/時で 1250℃まで昇温し、8 時間 (比較例 14)、1 時間 (比較例 15) 保持した。そ

の後、降温速度約100℃/時で室温まで冷却した。

[0073] (比較例16～比較例18)

実施例21～実施例31で用いた非晶質球状シリカ粉体を使用した。当該球状非晶質シリカ粒子(平均粒径 d_{50} : 30.2 μm)に水酸化カルシウム粒子のみ混合した粉体を調整した。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、カルシウムを酸化物換算で0.20質量%を混合した。前記混合粉をBN製の容器に充填し、HIP装置で、窒素ガスを圧力媒体とし、等方圧力下で熱処理を行った。保持温度は、1100℃(比較例16)、1350℃(比較例17)、1250℃(比較例18)とした。保持時間は12時間(比較例16)、1時間(比較例17)8時間(比較例18)とした。昇温速度は、約600℃/時とした。保持温度下における窒素ガス保持圧力は196MPa(比較例16、比較例17)、118MPa(比較例18)とした。

[0074] (比較例19～比較例22)

実施例21～実施例31で用いた非晶質球状シリカ粉体を使用した。当該球状非晶質シリカ粒子(平均粒径 d_{50} : 30.2 μm)に水酸化カルシウム粒子と炭酸リチウム粒子の両方を混合(比較例19～比較例22)した粉体を調整した。非晶質シリカ粒子に対して水酸化カルシウム粒子のみ混合した粉体では、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、カルシウムを酸化物換算で所定量を混合した。一方、球状非晶質シリカ粒子に対して水酸化カルシウム粒子と炭酸リチウム粒子の両方を混合した粉体では、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、水酸化カルシウム粒子をカルシウムが酸化物換算で0.20質量%、また炭酸リチウム粒子をリチウムが酸化物換算で0.01質量%(比較例19、比較例21)、0.05質量%(実施例20、実施例22)となるように混合した。前記混合粉をBN製の容器に充填し、HIP装置で、窒素ガスを圧力媒体とし、等方圧力下で熱処理を行った。保持温度は、1100℃(比較例19、比

較例 20)、1350℃(比較例 21、比較例 22)として、保持時間は 12 時間(比較例 19、比較例 20)、1 時間(比較例 21、比較例 22)とした。昇温速度は、約 600℃/時とした。保持温度下における窒素ガス保持圧力は 196 MPa とした。

[0075] (比較例 23～比較例 25)

実施例 32～実施例 40 で用いた非晶質球状シリカ粒子を使用した。当該球状非晶質シリカ粒子(平均粒径 d_{50} : 2.2 μm)に水酸化カルシウム粒子のみ混合した粉体を調整した。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、カルシウムを酸化物換算で 0.90 質量%を混合した。前記混合粉を BN 製の容器に充填し、HIP 装置で、窒素ガスを圧力媒体とし、等方圧力下で熱処理を行った。保持温度は、1100℃(比較例 23)、1350℃(比較例 24)、1250℃(比較例 25)として、保持時間は 12 時間(比較例 23)、1 時間(比較例 24)、8 時間(比較例 25)とした。昇温速度は、約 600℃/時とした。保持温度下における窒素ガス保持圧力は 196 MPa (比較例 23、比較例 24)、118 MPa (比較例 25)とした。

[0076] (比較例 26～比較例 29)

実施例 32～実施例 40 で用いた非晶質球状シリカ粒子を使用した。当該球状非晶質シリカ粒子(平均粒径 d_{50} : 2.2 μm)に水酸化カルシウム粒子と炭酸リチウム粒子の両方を混合した粉体を調整した。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、水酸化カルシウム粒子をカルシウムが酸化物換算で 0.90 質量%、また炭酸リチウム粒子をリチウムが酸化物換算で 0.01 質量%(比較例 26、比較例 28)、0.05 質量%(実施例 27、実施例 29)となるように混合した。前記混合粉を BN 製の容器に充填し、HIP 装置で、窒素ガスを圧力媒体とし、等方圧力下で熱処理を行った。保持温度は、1100℃(比較例 26、比較例 27)、1350℃(比較例 28、比較例 29)として、保持時間は 12 時間(比較例 26、比較例 27)、1 時間(比

較例 28、比較例 29) とした。昇温速度は、約 600℃/時とした。保持温度下における窒素ガス保持圧力は 196 MPa とした。

[0077] 実施例および比較例で得られたシリカ粒子について、それぞれ表 1、2 に示す。

[0078] 表 1 および 2 における、各項目の測定方法について、説明する。

[0079] (構成相割合)

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。

球状結晶質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ならびに結晶質シリカ種類と、その割合は、XRD 測定における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、リードベルト法による結晶相の定量分析は、標準試料を用いずに定量分析を行った。

[0080] (円形度)

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。

[0081] (平均粒径)

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。

[0082]（不純物量または添加物量）

本発明の、球状シリカ粒子におけるリチウム、カルシウム等の不純物または添加物元素の含有量は、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。

[0083]（非晶質球状シリカ粒子の不純物について）

実施例および比較例で溶射法にて作製した球状非晶質シリカ粒子の、亜鉛の含有量は、金属換算で、1.0ppm未満、またアルカリ金属（Li、KおよびNa）の合計は、金属換算で22～38ppmであった。溶射時にカルシウムを添加した実施例1～実施例18、比較例1～比較例15に記載の非晶質球状シリカにはカルシウムが、7931ppm含まれるが、実施例19～実施例28、比較例16～比較例27に用いた非晶質球状シリカのアルカリ土類金属（Ca+Mg+Ba）合計は、11～32ppm、アルミニウム金属は97～8230ppmであった。

[0084]

[表1]

[illegible]

本発明による実施例では、いずれもリチウム含有量が、酸化物換算で0.05質量%以下であり、カルシウム含有量が酸化物換算で、0.10質量%以上1.0質量%未満の範囲にあり、かつ全体の質量50%以上が結晶質シリカであり、結晶質シリカの90.0%以上が石英である球状の結晶質シリカ粒子が得られた。本発明による実施例の粒子は、円形度が0.86~0.92であった。平均粒径は、本発明による実施例では平均粒径がそれぞれの27.8 μ m、30.2 μ mおよび2.20 μ mである3種類の非晶質球状シリカを原料として用いた。平均粒径27.8 μ mである原料を用いた本発明のシリカ粒子の平均粒径は、27.8 μ m~30.2 μ mであった。また平均粒径30.2 μ mである原料を用いた本発明のシリカの平均粒径は32.3 μ m~33.8 μ mであった。さらに平均粒径2.2 μ mである原料を用いた本発明のシリカ粒子の平均粒径は、2.3 μ m~2.6 μ mであった。

[0087] (熱処理温度について)

実施例1~実施例20と比較例1~比較例9を比べると、リチウム含有量が、酸化物換算で0.05質量%以下であり、カルシウム含有量が酸化物換算で、0.10質量%以上1.0質量%未満となる原料を用いて、雰囲気ガスの等方圧力が125~196MPaにおいて、熱処理温度が1125℃から1300℃以下になって初めて、全体の50%以上が結晶質シリカで、かつ前記結晶質シリカの90%以上が石英となることが分かる。

[0088] (原料の非晶質球状シリカ種類について)

(平均粒径30.2 μ mの非晶質球状シリカを原料として用いた)実施例21~実施例31と比較例16、比較例17、比較例19~比較例22と比べた場合、さらに(平均粒径2.20 μ mの非晶質球状シリカを原料として用いた)実施例32~実施例40と比較例23、比較例24、比較例26~比較例29と比べると、リチウム含有量が、酸化物換算で0.05質量%以下であり、カルシウム含有量が酸化物換算で、0.10質量%以上1.0質量%未満で、平均粒径の異なる原料を用いた場合においても、雰囲気ガスの等方圧力が125MPa以上、熱処理温度が1125℃から1300℃以下に

なって初めて、全体の50%以上が結晶質シリカで、かつ前記結晶質シリカの90%以上が石英となることが分かる。

[0089] (雰囲気ガスの等方圧力について)

実施例3、実施例7、実施例12、実施例17～実施例20と比較例10～比較例15比べると、熱処理保持温度1250℃と同じでも、雰囲気ガスの等方圧力が125MPa以上となって初めて、全体の50%以上が結晶質シリカで、かつ前記結晶質シリカの90%以上が石英となることが分かる。雰囲気の等方圧力が125MPa未満となるとクリストバライトの出現が増加し結晶質シリカに占める石英の割合が90%を下回ることが分かる。雰囲気ガスの等方圧力が125MPa以上、熱処理温度が125℃から1300℃以下が必要であることが分かる。

また、(平均粒径30.2μmの非晶質球状シリカを原料として用いた)実施例21～実施例31と比較例18、(平均粒径2.20μmの非晶質球状シリカを原料として用いた)実施例32～実施例40と比較例25を比べるとリチウム含有量が、酸化物換算で0.05質量%未満であり、カルシウム含有量が酸化物換算で、0.10質量%以上1.0質量%未満で平均粒径の異なる原料を用いた場合においても、雰囲気の等方圧力が125MPa未満となるとクリストバライトの出現が増加し結晶質シリカに占める石英の割合が90%を下回ることが分かる。雰囲気ガスの等方圧力が125MPa以上、熱処理温度が1125℃から1300℃以下が必要であることが分かる。

請求の範囲

- [請求項1] 円形度が0.80以上、平均粒径(D50)が1.0 μ m以上100.0 μ m以下であり、リチウムを酸化物換算で0.05質量%以下含有し、カルシウムを酸化物換算で0.10～1.00質量%未満含有し、全体の50.0%以上が結晶質シリカであり、かつ前記結晶質シリカの90.0%以上が石英である、球状結晶質シリカ粒子。
- [請求項2] リチウムを酸化物換算で0.02質量%以下含有する請求項1に記載の球状結晶質シリカ粒子。
- [請求項3] クリストバライトが全体の5.0%以下である、請求項1または2に記載の球状結晶質シリカ粒子。
- [請求項4] アルミニウムを90～9000ppm含有する、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] 平均粒径(D50)が10.0 μ m以上である、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] 球状非晶質シリカ粒子に、カルシウム原料を混合して、又はカルシウム原料とリチウム化合物粒子を混合して、原料粉末とする、原料粉末調整工程と、
前記原料粉末調整工程で得られた原料粉末を、温度が1125℃以上1300℃以下で、かつ、圧力が125MPa以上で、熱間等方圧加圧装置を用いて1時間以上熱処理し、球状結晶質シリカ粒子を生成する、熱処理工程と、
を含み、
前記熱処理工程で生成される球状結晶質シリカ粒子において、カルシウムが酸化物換算で0.10～1.00質量%となるように、かつ、リチウムが酸化物換算で0.05質量%以下となるように、
前記原料粉末調整工程における、カルシウム原料、若しくは、カルシウム原料とリチウム化合物粒子の混合割合を調整する、
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。