

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2023年11月16日(16.11.2023)



(10) 国際公開番号

**WO 2023/218948 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*C01B 33/145* (2006.01) *C08K 3/36* (2006.01)  
*C08K 7/26* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/016363
- (22) 国際出願日: 2023年4月25日(25.04.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2022-077092 2022年5月9日(09.05.2022) JP
- (71) 出願人: A G C 株式会社 (AGC INC.) [JP/JP];  
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目  
5番1号 Tokyo (JP). A G C エスアイテ  
ック株式会社 (AGC SI-TECH CO., LTD.) [JP/  
JP]; 〒8080027 福岡県北九州市若松区北湊  
町13番1号 Fukuoka (JP).
- (72) 発明者: 加茂 博道 (KAMO Hiromichi);  
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番  
1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人栄光事務所 (EIKOH,  
P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁  
目7番13号 虎ノ門イーストビルデ  
ィング10階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保  
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,  
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,  
CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,  
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,  
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,  
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,  
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,  
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,  
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,  
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保  
護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS,  
MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,  
TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,  
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,  
IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,  
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,  
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SILICA PARTICLE DISPERSION LIQUID

(54) 発明の名称: シリカ粒子分散液

(57) Abstract: The present invention provides a silica particle dispersion liquid that suppresses granulation when formed into a film and that can increase detachment strength. The silica particle dispersion liquid according to the present invention contains hollow silica particles and a solvent. The average particle size of the hollow silica particles is in a range of 0.2-10 μm.

(57) 要約: 本発明は、製膜したときの粒立ちを抑制し、剥離強度を高められるシリカ粒子分散液を提供する。本発明のシリカ粒子分散液は、中空シリカ粒子と溶媒を含み、前記中空シリカ粒子の平均粒子径が0.2~10μmの範囲にある。



WO 2023/218948 A1

## 明 細 書

発明の名称：シリカ粒子分散液

### 技術分野

[0001] 本発明は、溶媒にシリカ粒子を分散させたシリカ粒子分散液に関する。

### 背景技術

[0002] シリカ粒子は、従来、プリント配線基板やパッケージ配線基板等の電子材料、レンズや光学フィルム等の光学材料、触媒や触媒担体等の機能材料、塗料や化粧品等の顔料等の様々な用途に利用されている。中でも、中空シリカ粒子は、低屈折率、低誘電率、低密度等の特性を有することから、接着フィルム、プリプレグ等の絶縁樹脂シート、並びにプリント配線板に形成される絶縁層に用いられる樹脂組成物の低比誘電率化、低誘電正接化、低熱膨張化に利用されている。

[0003] シリカ粒子は、乾粉の状態で使用すると凝集しやすいため、使用目的に応じて水や樹脂等の溶媒に分散した分散液の形態で用いられ、シリカ粒子分散液や該シリカ粒子分散液を含むスラリーが種々提案されている。

[0004] 例えば、特許文献1には、粒径が100nm～2000nmであるか又は比表面積が $2\text{ m}^2/\text{g}$ ～ $35\text{ m}^2/\text{g}$ であり、200℃で加熱したときに生成する水分量が表面積 $1\text{ m}^2$ あたり40ppm以下であり、ビニル基、フェニル基、フェニルアミノ基、炭素数4以上のアルキル基、メタクリル基、又はエポキシ基を有するシラン化合物にて表面処理されているシリカ粒子材料である電子材料用フィラーと、水分を実質的に含有しない液体状の分散媒とを有する電子材料用スラリーが提案されている。

[0005] 特許文献2には、平均粒子径 ( $D_{pa}$ ) が30～200nmの範囲にあるシリカ系中空微粒子 (A) と平均粒子径 ( $D_{pb}$ ) が5～80nmの範囲にあるシリカ中実微粒子 (B) と溶媒からなり、シリカ系中空微粒子 (A) の濃度 ( $C_A$ ) が固形分として0.2～8重量%の範囲にあり、シリカ中実微粒子 (B) の濃度 ( $C_B$ ) が固形分として0.2～8重量%の範囲にあり、

シリカ系中空微粒子（A）と、シリカ中実微粒子（B）との重量比（B/A）が0.25～4にある反射防止膜形成用塗布液が提案されている。

[0006] また、特許文献3には、平均粒子径が5～40nmであり、かつ中空粒子及び中実粒子の合計粒子数に占める中空粒子数の割合（中空率）が70%以上であるシリカ系粒子を含むシリカ系粒子の分散液が提案されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0007] 特許文献1：日本国特開2020-097498号公報

特許文献2：日本国特開2015-102666号公報

特許文献3：日本国特開2018-123043号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、従来のシリカ粒子分散液は樹脂組成物に含有させて製膜したときにシリカ粒子の粒立ちがしやすく、剥離強度が低くなり、シリカ粒子に期待される効果が得られ難いことがあった。

[0009] 本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、製膜したときの粒立ちを抑制し、剥離強度を高められるシリカ粒子分散液を提供することを課題とする。

#### 課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、下記（1）～（11）に関するものである。

（1）中空シリカ粒子と溶媒を含み、前記中空シリカ粒子の平均粒子径が0.2～10 $\mu$ mの範囲にあるシリカ粒子分散液。

（2）前記中空シリカ粒子は、アルゴンガスを用いた乾式ピクノメーターによる密度測定により求めた粒子の密度が0.35～2.00g/cm<sup>3</sup>である、前記（1）に記載のシリカ粒子分散液。

（3）前記中空シリカ粒子は、ヘリウムガスを用いた乾式ピクノメーターによる密度測定により求めた粒子の密度が2.00～2.30g/cm<sup>3</sup>である

、前記（１）又は（２）に記載のシリカ粒子分散液。

（４）前記中空シリカ粒子は、BET比表面積が $1 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ である、前記（１）～（３）のいずれか１つに記載のシリカ粒子分散液。

（５）前記中空シリカ粒子は、真球度が $0.75 \sim 1.0$ である、前記（１）～（４）のいずれか１つに記載のシリカ粒子分散液。

（６）さらに、ビニル基、フェニル基、フェニルアミノ基、炭素数４以上のアルキル基、メタクリル基及びエポキシ基からなる群から選択される少なくとも１つの基を有するシラン化合物を含有する、前記（１）～（５）のいずれか１つに記載のシリカ粒子分散液。

（７）さらに、有機揺変剤を含有する、前記（１）～（６）のいずれか１つに記載のシリカ粒子分散液。

（８）前記溶媒は、水、炭化水素類、アルコール類、酢酸エステル類、ケトン類、セロソルブ類、グリコールエーテル類、塩化炭化水素類及び極性溶媒からなる群から選択される少なくとも１種を含む、前記（１）～（７）のいずれか１つに記載のシリカ粒子分散液。

（９）前記中空シリカ粒子の固形分濃度を $50$ 体積％としたときの $25^\circ\text{C}$ における前記シリカ粒子分散液の粘度が $20 \sim 20000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ である、前記（１）～（８）のいずれか１つに記載のシリカ粒子分散液。

（１０）前記（１）～（９）のいずれか１つに記載のシリカ粒子分散液を含む樹脂組成物。

（１１）溶媒と平均粒子径が $0.2 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲の中空シリカ粒子の粉末とを混合し、混合液を分散処理し、分級して中空シリカ粒子の凝集物を除去する、シリカ粒子分散液の製造方法。

## 発明の効果

[0011] 本発明のシリカ粒子分散液は、液中に中空シリカ粒子が凝集することなく均一に分散しているので、本発明のシリカ粒子分散液を含む樹脂組成物を製膜したときの粒立ちを抑制でき、また剥離強度を高められる。

## 発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明について説明するが、以下の説明における例示によって本発明は限定されない。なお、本明細書において、数値範囲を示す「～」は、その前後に記載された数値を下限値及び上限値として含むことを意味する。

また、本明細書において、「質量」は「重量」と同義である。

[0013] <シリカ粒子分散液>

本発明のシリカ粒子分散液は、中空シリカ粒子と溶媒を含み、中空シリカ粒子が平均粒子径が0.2～10 $\mu$ mの範囲にあるものである。本発明のシリカ粒子分散液は、前記中空シリカ粒子が凝集することなく均一に分散されており、分散液中の中空シリカ粒子の分散安定性が向上し、樹脂組成物に含有させて製膜したときの粒立ちを抑制できるとともに、剥離強度を高められる。

[0014] (溶媒)

シリカ粒子分散液の分散媒となる溶媒は、使用目的に応じて任意に選択でき、例えば、水、炭化水素類、アルコール類、酢酸エステル類、ケトン類、セロソルブ類、グリコールエーテル類、塩化炭化水素類、極性溶媒が挙げられる。溶媒は、これらからなる群から選択される少なくとも1種を含むのが好ましい。

[0015] 炭化水素類としては、例えば、トルエン、メチルシクロヘキサン、ノルマルヘプタン、m-キシレン等が挙げられる。アルコール類としては、例えば、エタノール、イソプロピルアルコール、1-プロピルアルコール、イソブチルアルコール、1-ブタノール、2-ブタノール等が挙げられる。酢酸エステル類としては、例えば、酢酸プロピル、酢酸イソブチル、酢酸ブチル等が挙げられる。ケトン類としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等が挙げられる。セロソルブ類としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等が挙げられる。グリコールエーテル類としては、例えば、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシプロピル-2-アセテート、1-エトキシ-2-プロパノール、3-エトキシプロピオン酸エチル等

が挙げられる。塩化炭化水素類としては、例えば、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等が挙げられる。極性溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドンが挙げられる。

[0016] 溶媒は、使用目的の分野に応じて適宜選択すればよい。例えば、電子機器の配線基板の絶縁層に用いる場合は、ケトン類、炭化水素類を用いるのが好ましく、具体的にメチルエチルケトン（MEK）、トルエン等を用いるのが好ましい。

[0017] また、本発明のシリカ粒子分散液を硬化性組成物に用いる場合は、液状の主剤や硬化剤自体を溶媒に用いてもよい。前記主剤としては、例えば、エポキシ樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアイミド樹脂、フェノール樹脂、オルトジビニルベンゼン樹脂等が挙げられ、硬化剤としては、例えば、ポリアミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤、フェノール系硬化剤、活性エステル系硬化剤、過酸化物等が挙げられる。

[0018] 溶媒は、シリカ粒子分散液中、20～90体積%の範囲で含まれるのが好ましい。溶媒の含有量が20体積%以上であると中空シリカ粒子を均一に分散させることができ、また分散液の粘度が高くなりすぎないので取扱いがしやすい。また、溶媒の含有量が90体積%以下であると液状のため、分散状態のまま使用できる。シリカ粒子分散液中の溶媒の含有量は、25体積%以上であるのがより好ましく、30体積%以上がさらに好ましく、また、80体積%以下であるのがより好ましく、70体積%以下がさらに好ましく、60体積%以下が特に好ましく、50体積%以下が最も好ましい。

[0019] (中空シリカ粒子)

中空シリカ粒子は、シリカを含むシェル層（固体膜）を備え、シェル層の内部に空間部を有するシリカ粒子である。中空シリカ粒子がシェル層の内部に空間部を持つことは、透過型電子顕微鏡（TEM）観察や走査型電子顕微鏡（SEM）観察により確認できる。SEM観察の場合は、一部が開口した破損粒子を観察することにより、中空であることが確認できる。

なお、以下の中空シリカ粒子の物性は、シリカ粒子分散液を乾燥し粉末状

のシリカ粒子を得たもので確認できる。

[0020] 本明細書において、シェル層が「シリカを含む」とは、シリカ ( $\text{SiO}_2$ ) が50質量%以上含まれることを意味する。シェル層の組成は、ICP発光分析法やフレイム原子吸光法などによって測定できる。シェル層が含むシリカは80質量%以上が好ましく、95質量%以上がより好ましい。上限は理論的に100質量%である。シェル層が含むシリカは100質量%未満が好ましく、99.99質量%以下がより好ましい。残分としてはアルカリ金属酸化物およびケイ酸塩、アルカリ土類金属酸化物およびケイ酸塩、カーボン等が挙げられる。

また、「シェル層の内側に空間部を有する」とは、1個の一次粒子の断面を観察した際に、1個の空間部の周囲をシェル層が囲んでいる中空状態を意味する。すなわち中空粒子1個は、大きな空間部を1個とそれを取り囲むシェル層とを有する。

[0021] 中空シリカ粒子がシェル内に空間部を有する構造であることで、本発明のシリカ粒子分散液を含有する組成物は、組成物中により多くの空間を確保でき、電子機器等の絶縁層に用いたときには、誘電率を下げられる。

[0022] 本発明のシリカ粒子分散液に分散される中空シリカ粒子の平均粒子径 ( $D_{50}$ 、メジアン径) は、0.2~10  $\mu\text{m}$  である。なお、中空シリカ粒子は、製造時の焼成や乾燥の工程によって一次粒子同士が一部結合するため、中空シリカ粒子は一次粒子が凝集した二次粒子の集合体となっていることが多い。ここでいう中空シリカ粒子の平均粒子径とは二次粒子の粒径をいい、一次粒子とはTEM観察やSEM観察によって確認できる、内部に空間部を持つ球状の粒子をいう。

[0023] シリカ粒子分散液中の中空シリカ粒子の平均粒子径 ( $D_{50}$ ) が0.2~10  $\mu\text{m}$  の範囲であると、シリカ粒子分散液が取扱いやすい粘度となり、また塗工時に粒立ちしにくいので、樹脂組成物として用いたときに樹脂組成物の剥離強度が適正に保たれる。

平均粒子径 ( $D_{50}$ ) は、0.5  $\mu\text{m}$  以上であるのが好ましく、1  $\mu\text{m}$  以

上がより好ましく、また8  $\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、6  $\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、5  $\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。

[0024] 中空シリカ粒子の平均粒子径（二次粒子の粒径）はレーザー散乱によって測定することが好ましい。SEMによって凝集径を測定することは、粒子間の境目が不明瞭で、ウェットな状態での分散を反映しないためである。また、コールターカウンターによる測定では、中空粒子と中実粒子での電場変化が異なり、中実粒子に対して対応した数値を出すことが困難であるためである。

[0025] 中空シリカ粒子の二次粒子の粗大粒径（D90）は、1～30  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。生産効率の観点から、粗大粒径は1  $\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。また、粗大粒径が大きすぎると、樹脂組成物を膜に成型した際、粒立ちの原因となるため、30  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。粗大粒径は、下限は3  $\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、5  $\mu\text{m}$ 以上が最も好ましく、また上限は30  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、25  $\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、20  $\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく、15  $\mu\text{m}$ 以下が最も好ましい。

[0026] なお、粗大粒径も上記したように、レーザー散乱によって二次粒子の粒径を測定することにより求められる。

[0027] また、中空シリカ粒子の一次粒子の大きさは、SEM観察によりその粒子径（直径）を直接観察することによって求められるが、一次粒子の大きさの平均値（平均一次粒子径）は50 nm～10  $\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。平均一次粒子径が50 nm以上であると、比表面積、吸油量および細孔容積の上昇が抑えられ、粒子表面のSiOH量と吸着水の増加を抑制できるので、誘電正接が上昇し難くなる。また、平均一次粒子径が10  $\mu\text{m}$ 以下であると、フィラーとしての取り扱いがしやすい。

平均一次粒子径は、製造再現性の観点から、下限は、70 nm以上であることがより好ましく、100 nm以上がさらに好ましく、また上限は、5  $\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、3  $\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

[0028] 中空シリカ粒子の平均一次粒子径は、具体的には、SEM画像より100



個の粒子の一次粒子の大きさを測定し、それらを集計して得られた一次粒子の大きさの分布を、全体の一次粒子の大きさの分布と推定する。SEM観察により、解凝集が難しい粒子の一次粒子径を直接測定できる。

[0029] 本発明の中空シリカ粒子は、上記した平均一次粒子径を有し、その一次粒子のうち、粒子全体の40%以上が平均一次粒子径±40%以内の粒子径であるのが好ましい。40%以上の粒子の粒子径が平均一次粒子径±40%以内であると、中空シリカ粒子の大きさが均一となるので、中空シリカ粒子のシェルの欠点が生成しにくい。粒子全体の50%以上が平均一次粒子径±40%以内であるのがより好ましく、粒子全体の60%以上が平均一次粒子径±40%以内であるのがさらに好ましく、粒子全体の70%以上が平均一次粒子径±40%以内であるのが特に好ましい。

[0030] 中空シリカ粒子は、アルゴンガスを用いた乾式ピクノメーターによる密度測定により求めた粒子の密度（以下、Ar密度ともいう。）が0.35～2.00 g/cm<sup>3</sup>であるのが好ましい。Ar密度が0.35 g/cm<sup>3</sup>以上であると、分散液中での粒子の割れを抑制でき、また樹脂との比重差が大きくなり過ぎないので、シリカ粒子分散液を樹脂と混合した際に樹脂組成物中での分散性を向上できる。Ar密度が2.00 g/cm<sup>3</sup>以下であると、誘電率の低減効果を発揮しやすいので、電子機器の材料として好ましく利用できる。Ar密度は、0.40 g/cm<sup>3</sup>以上であるのがより好ましく、また上限は1.50 g/cm<sup>3</sup>以下であるのがより好ましく、1.00 g/cm<sup>3</sup>以下がさらに好ましい。具体的に、Ar密度は、0.35～1.50 g/cm<sup>3</sup>がより好ましく、0.40～1.00 g/cm<sup>3</sup>がさらに好ましい。

[0031] また、中空シリカ粒子は、ヘリウムガスを用いた乾式ピクノメーターによる密度測定により求めた粒子の密度（以下、He密度ともいう。）が2.00～2.30 g/cm<sup>3</sup>であるのが好ましい。ヘリウムガスは微細な空隙を透過するため、内部に空間を有するシリカ粒子の、シリカ部分の真密度に対応する密度が得られる。He密度が2.00 g/cm<sup>3</sup>以上であると、緻密なシリカ粒子であるので、シリカ粒子分散液を樹脂と混合して用いた際に樹脂組

成物の剥離強度を低下させることがなく、また中空シリカ粒子に含まれるシラノール残存量が少なくなるため、誘電正接を下げやすい。He密度が $2.30\text{ g/cm}^3$ を上回るようなシリカ質を得るにはかなり高い温度での焼成が必要であり、また、粒子が破損しやすくなる。He密度が $2.30\text{ g/cm}^3$ 以下であると、中空シリカ粒子中に含まれる空間を維持でき、またAr密度を悪化させることがない。He密度は、 $2.05\text{ g/cm}^3$ 以上であるのがより好ましく、 $2.10\text{ g/cm}^3$ 以上がさらに好ましく、また、 $2.25\text{ g/cm}^3$ 以下であるのがより好ましく、 $2.23\text{ g/cm}^3$ 以下がさらに好ましい。具体的に、He密度は、 $2.05\sim 2.25\text{ g/cm}^3$ がより好ましく、 $2.10\sim 2.23\text{ g/cm}^3$ がさらに好ましい。

[0032] 中空シリカ粒子の見かけ密度は比重瓶を用いて測定することもできる。比重瓶に試料（中空シリカ粒子）と有機溶媒を入れ、 $25^\circ\text{C}$ で48時間静置後測定する。中空シリカ粒子のシェルの緻密度によっては有機溶媒の浸透に時間を要することもあるため、上記の時間静置することが好ましい。この方法で測定した結果は、アルゴンガスを用いた乾式ピクノメーターによる密度測定の結果と対応する。

[0033] 中空シリカ粒子は、一次粒子径と殻の厚みを調整することで粒子の見かけ密度を調整でき、粒子の密度を変えることで、溶媒中に沈降するか、分散し続けるか、上に浮くかを調整できる。溶媒中に分散させたい場合は、溶媒の密度と粒子の見かけ密度が近いことが望ましい。例えば、密度が $1.0\text{ g/cm}^3$ の水に分散させたい場合は、粒子の見かけ密度を $0.8\text{ g/cm}^3$ 以上 $1.2\text{ g/cm}^3$ 以下に調整するのが好ましい。

[0034] また、中空シリカ粒子は、BET比表面積が $1\sim 100\text{ m}^2/\text{g}$ であるのが好ましい。BET比表面積を $1\text{ m}^2/\text{g}$ 未満とすることは実質的に困難である。また、BET比表面積が大きすぎるとシリカ表面により多くの樹脂等が吸着されるが、BET比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であると、樹脂等の吸着多寡を抑制し、樹脂組成物としたときの粘度上昇を抑制できる。BET比表面積は、 $1\sim 100\text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、 $1\sim 50\text{ m}^2/\text{g}$ がより好ましく、1

～20 m<sup>2</sup>/gがさらに好ましく、1～15 m<sup>2</sup>/gが最も好ましい。

[0035] ここで、BET比表面積の測定は、比表面積測定装置（例えば、株式会社島津製作所製「トライスター113020」）を用い、前処理として中空シリカ粒子を230℃で50 mTorrとなるまで乾燥させた後、窒素ガスを用いた多点法で測定できる。

[0036] 中空シリカ粒子は、Ar密度をA（g/cm<sup>3</sup>）、BET比表面積をB（m<sup>2</sup>/g）としたとき、Ar密度とBET比表面積との積（A×B）が1～120 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>であるのが好ましい。A×Bにより中空シリカ粒子を溶媒中に分散させたときの体積当たりの比表面積が示され、例えば、樹脂中に添加したときには、樹脂中の所定体積に中空シリカ粒子が占める部分の比表面積を示す。中空シリカ粒子が上記したAr密度とBET比表面積との関係を満たすことで、当該中空シリカ粒子を含有した樹脂組成物を絶縁層に用いたときは、絶縁層の誘電率を下げて、誘電損失を低下できるので、高周波回路に十分対応できる基盤を提供できる。樹脂組成物の粘度が上がり過ぎると絶縁層に用いたときの誘電正接が悪化するおそれがあるが、A×Bが120 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>以下であると、組成物中でのシリカの比表面積が小さいため、組成物の粘度が上がり過ぎることがなく、誘電正接の悪化を抑制できる。A×Bは、80 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>以下であるのが好ましく、40 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>以下がより好ましく、20 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>以下がさらに好ましい。また、A×Bが上記より小さいものを作製することは実質困難である。A×Bは、2 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>以上であるのが好ましく、2.5 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>以上がより好ましく、3 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>以上がさらに好ましい。

[0037] 中空シリカ粒子の真球度は、0.75～1.0であることが好ましい。真球度が低くなりすぎると、シリカ粒子分散液を含有した樹脂組成物において樹脂層中のシリカ粒子が接する部材との接地面積が減少して剥離強度が低下する場合があるため、真球度は0.75以上であるのが好ましい。

真球度は、走査型電子顕微鏡（SEM）により写真撮影して得られる写真投影図における任意の100個の粒子について、それぞれの最大径（DL）

と、これと直交する最小径（ $D_S$ ）とを測定し、最大径（ $D_L$ ）に対する最小径（ $D_S$ ）の比（ $D_S/D_L$ ）を算出した平均値で表す。

分散性などの観点から、真球度は、0.80以上であることがより好ましく、0.82以上がさらに好ましく、0.83以上がよりさらに好ましく、0.85以上が特に好ましく、0.87以上が殊更に好ましく、0.90以上が最も好ましい。

[0038] 中空シリカ粒子のシェル厚さは、一次粒子の直径1に対して、0.01～0.3であることが好ましい。シェル厚さが一次粒子の直径1に対して0.01以上であると、中空シリカ粒子の強度を保てる。この比が0.3以下であると、内部の空間部が小さくなり過ぎず、中空形状であることによる特性を発揮できる。

シェル厚さは、一次粒子の直径1に対して、0.02以上であることがより好ましく、0.03以上がさらに好ましく、また0.2以下であることがより好ましく、0.1以下がさらに好ましい。

[0039] ここで、シェル厚さは、透過型電子顕微鏡（TEM）によって個々の粒子のシェル厚さを測定することによって求められる。

[0040] 中空シリカ粒子は内部に空間部を有するため、粒子内部に物質を内包できる。本発明の中空シリカ粒子はシェル層が緻密であるため各種溶媒が浸透し難いものであるが、破損粒子が存在すると、内部に溶媒が浸入する。よって、破損粒子の割合で吸油量が変化する。

[0041] 中空シリカ粒子の吸油量は、15～1300 mL/100 gであることが好ましい。吸油量が15 mL/100 g以上であると樹脂組成物に用いた際に樹脂との密着性が確保でき、1300 mL/100 g以下であると樹脂組成物に用いた際に樹脂の強度が担保でき、組成物の粘度を低下できる。

吸油量が多いと粘性が高くなることから、中空シリカ粒子の吸油量は、1000 mL/100 g以下であることがより好ましく、700 mL/100 g以下がさらに好ましく、500 mL/100 g以下が特に好ましく、200 mL/100 g以下が最も好ましい。また、吸油量が低すぎると粉体と樹

脂との密着性が悪化する場合があるため、20 mL / 100 g 以上であることがより好ましい。

[0042] なお、上記したような破損粒子の割合と吸油量との関係から、破損粒子の割合を調整することで吸油量を調整できる。さらに、一次粒子間の空間も油を保持できる空間であることから、一次粒子が凝集した二次粒子のメジアン径が大きいと吸油量が多くなり、二次粒子のメジアン径が小さいと吸油量が少なくなることが考えられる。

[0043] 中空シリカ粒子は、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr及びBaからなる群から選択される1種以上の金属Mを含有することが好ましい。中空シリカ粒子に金属Mが含まれることで、焼成時にフラックスとして働き、比表面積が低下して誘電正接を低くできる。

金属Mは中空シリカ粒子の製造において、反応工程から洗浄工程の間に含有される。例えば、反応工程において、シリカのシェルを形成する際の反応溶液中に前記金属Mの金属塩を添加することや、中空シリカ前駆体を焼き締めする前に前記金属Mの金属イオンを含む溶液で洗浄することにより、中空シリカ粒子に金属Mを含有できる。

[0044] 本発明において、中空シリカ粒子に含まれる金属Mの濃度は、50質量ppm以上1質量%以下であることが好ましい。金属Mの濃度の総和が50質量ppm以上であると焼成時のフラックス効果により結合シラノール基の縮合が促進され、残存するシラノール基を減らせるので、誘電正接を低下できる。金属Mの濃度が高すぎると、シリカと反応してケイ酸塩となる成分が多くなり、中空シリカ粒子の吸湿性が悪化する場合があるため、1質量%以下で含有することが好ましい。金属Mの濃度は、100質量ppm以上がより好ましく、150ppm以上がより好ましく、また、1質量%以下が好ましく、5000質量ppm以下が好ましく、1000質量ppm以下が最も好ましい。

[0045] 金属Mの測定方法は、中空シリカ粒子に過塩素酸とフッ酸を加えて強熱し主成分のケイ素を除去したのちにICP発光分析で測定できる。

また、シリカ原料としてアルカリ金属ケイ酸塩を用いる場合は、シリカ原料としてケイ素アルコキシドを用いる場合に比べて、得られる中空シリカ粒子のシェル層に原料由来の炭素（C）成分は少なくなる。

[0046] 中空シリカ粒子は、該中空シリカ粒子を含む下記の混練物を下記測定方法により測定したときの粘度が $20000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であるのが好ましい。

（測定方法）

アルゴンガスを用いた乾式ピクノメーターによる密度測定により求めた粒子の密度を $A\text{ (g/cm}^3\text{)}$ として、煮アマト油6質量部と中空シリカ粒子（ $6\times A/2.2$ ）質量部を混合し、 $2000\text{ rpm}$ で3分間混練して得た混練物を、回転式レオメータを用いてせん断速度 $1\text{ s}^{-1}$ で30秒測定し、30秒時点での粘度を求める。

[0047] 上記測定方法により求めた混練物のせん断速度 $1\text{ s}^{-1}$ での粘度が $20000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であると、中空シリカ粒子を含む樹脂組成物の成形・成膜時に添加する溶剂量を減らせ、乾燥速度を早くでき、生産性を向上できる。また、シリカ粉末の粒径に応じた密度と比表面積の積が大きくなると、樹脂組成物に添加した際に粘度が上昇しやすくなるが、中空シリカ粒子は、密度と比表面積の積が小さいので樹脂組成物の粘度上昇を抑制できる。混練物の粘度は、 $8000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であるのがより好ましく、 $5000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下がさらに好ましく、 $4000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下が最も好ましい。

前記混練物のせん断速度 $1\text{ s}^{-1}$ での粘度は、低いほど樹脂組成物の塗工性が向上し、生産性が向上するため下限値は特に限定されない。

[0048] シリカ粒子は、 $^{29}\text{Si}$ -NMRによるスペクトルの帰属において、 $\text{SiO}_4$ 四面体の連結度合いにより、Q1～Q4で表現される4種の基本構造に分類される。Q1～Q4は、それぞれ以下の通りである。

Q1は、 $\text{Si}$ の周りに酸素を介して1つの $\text{Si}$ を有する構造単位のこと、 $\text{SiO}_4$ 四面体が他の1つの $\text{SiO}_4$ 四面体と連結していて、固体 $^{29}\text{Si}$ -DD/MAS-NMRスペクトルにおいて $-80\text{ ppm}$ 付近にピークを有す

る。

Q2は、Siの周りに酸素を介して2つのSiを有する構造単位のこと、 $SiO_4$ 四面体が他の2つの $SiO_4$ 四面体と連結している、固体 $^{29}Si$ -DD/MAS-NMRスペクトルにおいて $-91\text{ ppm}$ 付近にピークを有する。

Q3は、Siの周りに酸素を介して3つのSiを有する構造単位のこと、 $SiO_4$ 四面体が他の3つの $SiO_4$ 四面体と連結している、固体 $^{29}Si$ -DD/MAS-NMRスペクトルにおいて $-101\text{ ppm}$ 付近にピークを有する。

Q4は、Siの周りに酸素を介して4つのSiを有する構造単位のこと、 $SiO_4$ 四面体が他の4つの $SiO_4$ 四面体と連結している、固体 $^{29}Si$ -DD/MAS-NMRスペクトルにおいて $-110\text{ ppm}$ 付近にピークを有する。

[0049] 本発明の中空シリカ粒子は、固体 $^{29}Si$ -DD/MAS-NMRにより測定した、シラノール基由来のOH基を持たないQ4構造に対するシラノール基由来のOH基を1つ有するQ3構造のモル比率(Q3/Q4)が、2~40%であるのが好ましい。Q3/Q4が40%以下であると、シラノール量を抑制でき、誘電正接が改善する。Q3/Q4が、2%未満のものを得るのは、高温で焼成する必要がある、その際に中空シリカの中空部が収縮してしまうため、得ることが実質的に難しい。また、Q3/Q4は30%以下であるのがより好ましく、20%以下がさらに好ましい。

[0050] 中空シリカ粒子のQ3/Q4は、以下のように測定する。

中空シリカ粒子粉末を測定サンプルとする。400MHzの核磁気共鳴装置を用い、直径7.5mmのCPMAS用プローブを装着し、観測核を $^{29}Si$ とし、DD/MAS法で測定する。測定条件は、 $^{29}Si$ 共鳴周波数を79.43MHz、 $^{29}Si$ 90°パルス幅を5 $\mu$ 秒、1H共鳴周波数を399.84MHz、1Hデカップリング周波数を50kHz、MAS回転数を4kHz、スペクトル幅を30.49kHz、測定温度を23℃とする。データ

解析は、フーリエ変換後のスペクトルの各ピークについて、ローレンツ波形とガウス波形の混合により作成したピーク形状の中心位置、高さ、半値幅を可変パラメータとして、非線形最小二乗法により最適化計算を行う。Q 1、Q 2、Q 3 及び Q 4 の4つの構造単位を対象とし、得られた Q 1 の含有率、Q 2 の含有率、Q 3 の含有率及び Q 4 の含有率から、Q 3 と Q 4 のモル比率を算出する。

[0051] 本実施形態において、シリカ粒子のシラノール基の含有率は、C P S A S 法 (Cross Polarization / Magic Angle Spinning) でなく、D D / M A S 法 (Dipolar Decoupling / Magic Angle Spinning) により測定されたものである。

C P S A S 法であると、 $^1\text{H}$  が近傍に存在する  $\text{Si}$  を増感して検出するため、得られるピークが Q 1 の含有率、Q 2 の含有率、Q 3 の含有率及び Q 4 の含有率を正確に反映しない。

一方、D D / M A S 法は、C P S A S 法のような増感効果がないため、得られるピークが Q 1 の含有率、Q 2 の含有率、Q 3 の含有率及び Q 4 の含有率を正確に反映し、定量的な解析に適する。

[0052] 中空シリカ粒子の細孔容積は、 $0.2\text{ cm}^3/\text{g}$  以下であることが好ましい。

細孔容積が  $0.2\text{ cm}^3/\text{g}$  以下であると、水分を吸着し難く、樹脂組成物の誘電損失の悪化を抑制できる。細孔容積は、 $0.15\text{ cm}^3/\text{g}$  以下であることがより好ましく、 $0.1\text{ cm}^3/\text{g}$  以下がさらに好ましく、 $0.05\text{ cm}^3/\text{g}$  以下が特に好ましい。

[0053] 中空シリカ粒子は、その表面がシランカップリング剤によって処理されていてもよい。

中空シリカ粒子の表面がシランカップリング剤によって処理されていることで、表面シラノール基の残存量が少なくなり、表面が疎水化され、水分吸着を抑えて誘電損失を向上できるとともに、樹脂組成物とする際に、樹脂との親和性が向上し、分散性や、樹脂製膜後の強度が向上する。



[0054] 表面処理の条件には特に制限はなく、一般的な表面処理条件でよく、湿式処理法や乾式処理法が用いられる。均一な処理を行う観点から、湿式処理法が好ましい。

[0055] シランカップリング剤の種類としては、アミノシラン系カップリング剤、エポキシシラン系カップリング剤、メルカプトシラン系カップリング剤、シラン系カップリング剤、オルガノシラザン化合物等が挙げられる。シランカップリング剤は1種類を単独で用いてもよいし2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0056] 具体的に、シランカップリング剤としては、アミノプロピルメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、N-2（アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノシラン系カップリング剤；グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、グリシジブチルトリメトキシシラン、（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン等のエポキシシラン系カップリング剤；メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリエトキシシラン等のメルカプトシラン系カップリング剤；メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メタクロキシプロピルトリメトキシシラン、イミダゾールシラン、トリアジンシラン等のシラン系カップリング剤； $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$

$\text{O}-\text{C}_3\text{H}_6\text{SiCl}_3$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7-\text{O}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-\text{O})_2-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 等のフッ素含有シランカップリング剤；ヘキサメチルジシラザン、ヘキサフェニルジシラザン、トリシラザン、シクロトリシラザン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルシクロトリシラザン等のオルガノシラザン化合物等が挙げられる。

[0057] シランカップリング剤の付着量としては、中空シリカ粒子の粒子100質量部に対して、1質量部以上であることが好ましく、1.5質量部以上がより好ましく、2質量部以上がさらに好ましく、また10質量部以下であることが好ましく、8質量部以下がより好ましく、5質量部以下がさらに好ましい。

[0058] 中空シリカ粒子の表面がシランカップリング剤で処理されていることはIRによるシランカップリング剤の置換基によるピークの検出により確認できる。また、シランカップリング剤の付着量は、炭素量により測定できる。

[0059] 中空シリカ粒子は、1GHzでの比誘電率が1.3~5.0であるのが好ましい。特に粉体の誘電率測定において、10GHz以上ではサンプルスペースが小さくなり測定精度が悪化するので、本発明では1GHzでの測定値を採用する。1GHzでの比誘電率が前記範囲であると、電子機器に求められる低比誘電率を達成できる。なお、1GHzでの比誘電率が1.3未満の中空シリカ粒子を合成することは、実質的に困難である。

1GHzでの比誘電率は、下限が1.3以上であることが好ましく、1.4以上がより好ましい。また上限は4.5以下であることがより好ましく、4.0以下がさらに好ましく、3.5以下がよりさらに好ましく、3.0以下が特に好ましく、2.5以下が最も好ましい。

[0060] また、中空シリカ粒子は、1GHzでの誘電正接が0.0001~0.05であるのが好ましい。1GHzでの誘電正接が0.05以下であると、電子機器に求められる低比誘電率を達成できる。また、1GHzでの誘電正接が0.0001未満の中空シリカ粒子を合成することは、実質的に困難である。

1 GHzでの誘電正接は、下限が0.0002以上であることがより好ましく、0.0003以上がさらに好ましい。また上限は0.01以下であることがより好ましく、0.005以下がさらに好ましく、0.003以下がよりさらに好ましく、0.002以下が特に好ましく、0.0015以下が殊更に好ましく、0.0010以下が最も好ましい。

[0061] 比誘電率及び誘電正接は、専用の装置（例えば、キーコム株式会社製「ベクトルネットワークアナライザ E5063A」）を用い、摂動方式共振器法にて測定できる。

[0062] 中空シリカ粒子は、シリカ粒子分散液中、5～80体積%の範囲で含まれるのが好ましい。中空シリカ粒子の含有量が5体積%以上であると樹脂組成物に添加するシリカ粒子分散液の量が少ない量で所望の剥離強度を付与でき、80体積%以下であると分散液の粘度が上がり過ぎず、取り扱いがしやすい。シリカ粒子分散液中の中空シリカ粒子の含有量は、10体積%以上であるのがより好ましく、20体積%以上がさらに好ましく、また70体積%以下であるのがより好ましく、60体積%以下がさらに好ましく、50体積%以下が特に好ましい。

[0063] (シラン化合物)

本発明のシリカ粒子分散液には、ビニル基、フェニル基、フェニルアミノ基、炭素数4以上のアルキル基、メタクリル基及びエポキシ基からなる群から選択される少なくとも1つの基を有するシラン化合物を含有するのが好ましい。前記シラン化合物を含有することで、シリカ粒子分散液を樹脂組成物に含有させたときに、樹脂に中空シリカ粒子の表面が馴染むので、より樹脂組成物の剥離強度を高められる。なお、中空シリカ粒子がシランカップリング剤で処理されているときはシラン化合物を必ずしも添加する必要はない。

[0064] 前記シラン化合物としては、例えば、ビニルシラン、フェニルシラン、フェニルアミノシラン、ヘキシルシラン、デシルシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルシラン等が挙げられる。これらは1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

中でも、樹脂との相互作用の観点から、ビニル基、フェニル基、メタクリル基、エポキシ基またはフェニルアミノ基を含むシラン化合物が好ましく、ビニル基、フェニル基、メタクリル基またはフェニルアミノ基を含むシラン化合物がより好ましく、フェニル基またはメタクリル基を含むシラン化合物がさらに好ましい。この場合、本発明のシリカ粒子分散液におけるシリカ粒子の液中分散性が向上し、その粘度と、それから形成される成形物の剥離強度とが特にバランスを保ちやすい。

[0065] 前記シラン化合物は、シリカ粒子分散液中、0.1～5質量%の範囲で含まれるのが好ましい。シラン化合物の含有量が0.1質量%以上であると、シリカ粒子分散液を樹脂組成物に含有させたときに中空シリカ粒子と樹脂との相溶性を高め、樹脂組成物の剥離強度を高めることができ、5質量%以下であると組成物中への残留を抑えて、樹脂組成物物性への影響を低減できる。シリカ粒子分散液中のシラン化合物の含有量は、0.2質量%以上であるのがより好ましく、0.3質量%以上がさらに好ましく、0.5質量%以上が特に好ましく、また4質量%以下であるのがより好ましく、3質量%以下がさらに好ましく、2質量%以下が特に好ましい。

[0066] (有機揺変剤)

本発明のシリカ粒子分散液には、さらに有機揺変剤を含有するのが好ましい。

有機揺変剤は、シリカ粒子分散液及びシリカ粒子分散液を含有する樹脂組成物やスラリー中での中空シリカ粒子の凝集・沈殿抑制のため、及び樹脂組成物やスラリーの硬化物に対するフラックスのぬれ性向上のために添加される。

[0067] 有機揺変剤としては、例えば、植物油脂肪酸とアミンより合成される脂肪酸アミド類（アマイドワックス系）；脂肪酸エステル類、ポリエーテル類、硫酸化油、高級アルコールサルフェートなどの界面活性剤系；ポリカルボン酸エステル類；ポリカルボン酸アミド類；尿素変性化合物が含まれるが、ひまし油ワックスと呼ばれる水素添加ひまし油系のもの、及びポリエチレンを

酸化処理し、極性基を導入したワックスである酸化ポリエチレン系のものは含まれない。有機揺変剤は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0068] 有機揺変剤は市販品として入手ができ、例えば、BYK（登録商標）-R606、BYK（登録商標）-405、BYK（登録商標）-R605、BYK（登録商標）-R607、BYK（登録商標）-410、BYK（登録商標）-411、BYK（登録商標）-415、BYK（登録商標）-430、BYK（登録商標）-431、BYK（登録商標）-7410ET、BYK（登録商標）-7411ES（以上、ビッケミー・ジャパン社製）、ターレン1450、ターレン2000、ターレン2200A、ターレン7200-20、ターレン8200-20、ターレン8300-20、ターレン8700-20、ターレンBA-600、フローノンSH-290、フローノンSH-295S、フローノンSH-350、フローノンHR-2、フローノンHR-4AF（以上、共栄社化学社製）が挙げられる。

[0069] 有機揺変剤は、シリカ粒子分散液中、0.01~5質量%の範囲で含まれるのが好ましい。有機揺変剤の含有量が0.01質量%以上であると分散液中で中空シリカ粒子の凝集が抑制され、シリカ粒子分散液を保管した時に、中空シリカ粒子同士の凝集が抑えられ、樹脂組成物に含有させたときに、中空シリカ粒子間に樹脂が溜まるのを抑制できる。これにより樹脂組成物の剥離強度を高められる。また、有機揺変剤の含有量が5質量%以下であると組成物中への残留を抑えて、樹脂組成物物性への影響を低減できる。シリカ粒子分散液中の有機揺変剤の含有量は、0.015質量%以上であるのがより好ましく、0.05質量%以上がさらに好ましく、また3質量%以下であるのがより好ましく、2.5質量%以下がさらに好ましく、2質量%以下が特に好ましい。

[0070] 本発明のシリカ粒子分散液は、本発明の効果を損なわない範囲において、その他の任意の成分を含んでもよい。任意成分としては、例えば、アルミナなどの他の無機フィラー、硬化組成物等が挙げられる。

[0071] (シリカ粒子分散液の物性)

本発明のシリカ粒子分散液は、中空シリカ粒子の固形分濃度を50体積%としたときの25℃におけるシリカ粒子分散液の粘度が20~20000 mPa・sであるのが好ましい。

中空シリカ粒子の固形分濃度が50体積%のシリカ粒子分散液の25℃における粘度が20 mPa・s以上であるとシリカの沈降(浮上)分離を防止でき、20000 mPa・s以下であるとシリカの分散状態を維持したまま使用できる。前記粘度は、50 mPa・s以上であるのがより好ましく、75 mPa・s以上がさらに好ましく、100 mPa・s以上が特に好ましく、また15000 mPa・s以下であるのがより好ましく、12000 mPa・s以下がさらに好ましく、10000 mPa・s以下が特に好ましい。

[0072] <シリカ粒子分散液の製造方法>

本発明のシリカ粒子分散液は、溶媒に中空シリカ粒子の粉末を分散させて得られる。中空シリカ粒子は製造により得てもよいし、市販の中空シリカ粒子を用いてもよい。

以下に、中空シリカ粒子の製造方法とそれを用いたシリカ粒子分散液の製造方法を説明する。

[0073] (中空シリカ粒子の製造方法)

中空シリカ粒子の製造方法としては、例えば、水相、油相、及び界面活性剤を含む水中油型エマルションを用い、エマルション中で中空シリカ前駆体を得て、この前駆体から中空シリカ粒子を得る方法が挙げられる。この水中油型エマルションは、水中に油相が分散したエマルションであり、このエマルションにシリカ原料が添加されると油滴にシリカ原料が付着し、オイルコア-シリカシェル粒子を形成できる。

[0074] 中空シリカ粒子の製造方法は、水相、油相及び界面活性剤を含む水中油型エマルションを作製し、この水中油型エマルションを0.5~240時間静置し、水中油型エマルション中でコアの外周にシリカを含むシェル層が形成された中空シリカ前駆体を得て、中空シリカ前駆体からコアを除去し、熱処

理することを含む。前記中空シリカ前駆体を得る際には、水中油型エマルジョンに第1のシリカ原料を添加し、1段目シェルを形成し、1段目シェルが形成されたエマルジョンに第2のシリカ原料を添加し、2段目シェルを形成することによりコアの外周にシェル層を形成するのが好ましい。

以下、水中油型エマルジョンを単にエマルジョンとも記す。また、第1のシリカ原料が添加されて生成しかつ第2のシリカ原料が添加される前のオイルコアーシリカシェル粒子が分散した分散液、及び、第2のシリカ原料が添加された後のオイルコアーシリカシェル粒子が分散した分散液も、エマルジョンと記すことがある。後者の第2のシリカ原料が添加された後のオイルコアーシリカシェル粒子が分散した分散液は中空シリカ前駆体分散液と同等のものであってもよい。

[0075] [1段目シェルの形成]

まず、水相、油相、及び界面活性剤を含む水中油型エマルジョンに第1のシリカ原料を添加し、1段目シェルを形成する。

[0076] エマルジョンの水相は、主として水を溶媒として含む。水相には、水溶性の有機液体、水溶性樹脂等の添加剤がさらに添加されてもよい。水相における水の割合は50～100質量%が好ましく、90～100質量%がより好ましい。

[0077] エマルジョンの油相は、水相成分と相溶しない非水溶性の有機液体を含むことが好ましい。この有機液体がエマルジョン中で液滴となり、中空シリカ前駆体のオイルーコア部分を形成する。

[0078] 有機液体としては、例えば、*n*-ヘキサン、イソヘキサン、*n*-ヘプタン、イソヘプタン、*n*-オクタン、イソオクタン、*n*-ノナン、イソノナン、*n*-ペンタン、イソペンタン、*n*-デカン、イソデカン、*n*-ドデカン、イソドデカン、ペンタデカン等の脂肪族炭化水素類、もしくはそれらの混合物であるパラフィン系基油、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘキセン等の脂環式炭化水素類、もしくはそれらの混合物であるナフテン系基油、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、クメ

ン、メシチレン、テトラリン、スチレン等の芳香族炭化水素類、プロピルエーテル、イソプロピルエーテル等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸-n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸-n-アミル、酢酸イソアミル、乳酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸ブチル等のエステル類、パーム油、大豆油、菜種油等の植物油、ハイドロフルオロカーボン、パーフルオロカーボン、パーフルオロポリエーテル等のフッ素系溶剤等が挙げられる。また、シェル形成反応温度で疎水性液体となるポリオキシアルキレングリコールを用いることもできる。例えば、ポリプロピレングリコール（分子量1000以上）、オキシエチレン単位の割合が20質量%未満で、曇点（1質量%水溶液）が40℃以下、好ましくは、20℃以下のポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体などが挙げられる。中でも、ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン型のブロック共重合体が好ましく用いられる。

これらは単独で、又は、単一相で油相を形成する範囲で2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0079] 有機液体としては、炭素数8~16、特に炭素数9~12の炭化水素が好ましい。有機液体は、操作性、火気への安全性、中空シリカ前駆体と有機液体との分離性、中空シリカ粒子の形状特性、水への有機液体の溶解性などを総合的に考慮して選定される。炭素数が8~16の炭化水素は、その化学的安定性が良好であれば、直鎖状、分岐状又は環状の炭化水素であってよく、炭素数の異なる炭化水素を混合して用いてもよい。炭化水素としては、飽和炭化水素が好ましく、直鎖状飽和炭化水素がより好ましい。

[0080] 有機液体の引火点としては、20℃以上のものが好ましく、40℃以上のものがより好ましい。引火点が20℃未満の有機液体を用いる場合、引火点が低すぎるため、防火上、作業環境上の対策が必要である。

[0081] エマルションは、乳化安定性を高めるために、界面活性剤を含む。界面活性剤は、水溶性又は水分散性が好ましく、水相へ添加して用いることが好ま



しい。好ましくは、非イオン性界面活性剤である。

非イオン性界面活性剤としては、例えば、下記の界面活性剤が挙げられる。

ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン共重合体系界面活性剤、

ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル系界面活性剤：ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、

ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル系界面活性剤：ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル、

ポリオキシエチレン脂肪族エステル系界面活性剤：ポリオキシエチレングリコールモノラウレート、ポリオキシエチレングリコールモノステアレート、ポリオキシエチレングリコールモノオレエート、

グリセリン脂肪酸エステル系界面活性剤：ステアリン酸モノグリセライド、オレイン酸モノグリセライド。

さらに、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル系界面活性剤、シヨ糖脂肪酸エステル系界面活性剤、ポリグリセリン脂肪酸エステル系界面活性剤、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油系界面活性剤等を用いてもよい。

これらは単独で、又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0082] 上記した非イオン性界面活性剤のなかでも、ソルビタン脂肪酸エステルおよびポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン共重合体系界面活性剤が好ましく用いられる。ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン共重合体は、ポリオキシエチレンブロック（EO）とポリオキシプロピレンブロック（PO）とが結合したブロック共重合体である。ブロック共重合体としては、

EO-PO-EOブロックコポリマー、EO-POブロックコポリマー等が挙げられ、好ましくはEO-PO-EOブロックコポリマーである。EO-PO-EOブロックコポリマーのオキシエチレン単位の割合は、20質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましい。

ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体の重量平均分子量は、3,000~27,000が好ましく、6,000~19,000がより好ましい。

ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体全体に対して、ポリオキシエチレンブロックの合計量は40~90質量%が好ましく、ポリオキシプロピレンブロックの合計量は10~60質量%が好ましい。

[0083] 界面活性剤の使用量は、界面活性剤の種類、界面活性剤の親水性あるいは疎水性の程度を表す指標であるHLB (Hydrophilic-lipophilic balance)、目的とするシリカ粒子の粒子径等の条件により異なるが、水相中の含有量が500~20,000質量ppmが好ましく、1,000~10,000質量ppmがより好ましい。水相中の含有量が500質量ppm以上で、エマルジョンをより安定化できる。また、20,000質量ppm以下で、中空シリカ粒子に残留する界面活性剤の量を少なくできる。

[0084] 水相と油相とは、質量比で、200:1~5:1で配合してよく、好ましくは100:1~9:1である。

[0085] 水中油型エマルジョンの作製方法は、以下に限定されない。事前に水相及び油相をそれぞれ調整しておき、水相に油相を添加して、十分に混合ないし攪拌させることで作製できる。さらに物理的に強いせん断力を与える超音波乳化、攪拌式乳化、高圧乳化などの方法を適用できる。また、微細孔を持つ膜を通して微細にした油相を水相中に分散させる膜乳化法や、界面活性剤を油相に溶解させた後に水相を加えて乳化を行う転相乳化法、界面活性剤が曇点付近の温度を境に水溶性から油溶性に変化することを利用した転相温度乳化法などの方法がある。これらの乳化方法は、目的とする粒子径、粒度分布

等の特定により適宜選択できる。

[0086] 得られる中空シリカ粒子を小粒子径化し、粒度分布を狭めるために、水相中に油相が十分に分散し乳化されることが好ましい。例えば、混合液は、好ましくは10 bar以上、より好ましくは20 bar以上の圧力で高圧ホモジナイザーを用いて乳化できる。

[0087] 1段目シェルの形成工程では、得られた水中油型エマルジョンをエージングする工程を行うのが好ましい。エージングを行うことで、微小なエマルジョンが優先的に成長し、得られる中空シリカの1次粒径が均一になり、一次粒子径の分布が狭くなる。これにより、Ar密度AとBET比表面積Bとの積(A×B)を小さくできる。エージングの時間は、0.5～240時間である。エージングの時間が0.5時間以上であると、一次粒子の粒径の均一性が高まり、240時間以内であると、生産性が良い。エージングの時間は、0.5～96時間であるのが好ましく、0.5～48時間が最も好ましい。

また、エージングの温度は、5～80℃が好ましく、20～70℃がより好ましく、20～55℃が最も好ましい。

[0088] 1段目シェルの形成工程では、水中油型エマルジョンに、第1のシリカ原料を添加する。

第1のシリカ原料としては、例えば、水溶性シリカが溶解した水溶液、固体シリカが分散した水性分散液、これらの混合物、ならびに、アルカリ金属ケイ酸塩、活性ケイ酸及びケイ素アルコキシドからなる群から選ばれる1種以上またはそれらの水溶液または水分散液が挙げられる。これらのうちアルカリ金属ケイ酸塩、活性ケイ酸及びケイ素アルコキシドからなる群から選ばれる1種以上またはそれらの水溶液または水分散液が、入手容易性が高い点で好ましい。

[0089] 固体シリカとしては、例えば、有機ケイ素化合物を加水分解して得られたシリカゾル、市販のシリカゾルが挙げられる。

アルカリ金属ケイ酸塩のアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、

カリウム、ルビジウム等が挙げられ、中でも入手の容易さ、経済的理由によりナトリウムが好ましい。すなわちアルカリ金属ケイ酸塩としては、ケイ酸ナトリウムが好ましい。ケイ酸ナトリウムは、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ で表される組成を有する。ナトリウムとケイ酸の割合は、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ のモル比 $n$ で1.0~4.0が好ましく、さらには2.0~3.5が好ましい。

[0090] 活性ケイ酸はアルカリ金属ケイ酸塩を陽イオン交換処理によりアルカリ金属を水素に置換して得られるものであり、この活性ケイ酸の水溶液は弱酸性を示す。陽イオン交換には、水素型陽イオン交換樹脂が好ましく用いられる。

アルカリ金属ケイ酸塩及び活性ケイ酸は、水に溶解ないし分散させてから、エマルジョンに添加することが好ましい。アルカリ金属ケイ酸塩及び活性ケイ酸水溶液の濃度は、 $\text{SiO}_2$ 濃度として3~30質量%が好ましく、さらには5~25質量%が好ましい。

[0091] ケイ素アルコキシドとしては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン等のテトラアルキルシラン類が好ましく用いられる。

また、シリカ原料とともに、他の金属酸化物等を混合することで、複合粒子を得ることも可能である。他の金属酸化物としては、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化銅、酸化鉄、酸化錫等が挙げられる。

[0092] 第1のシリカ原料としては、上記したシリカ原料を単独で、又は2種以上を混合して用いられる。なかでも、第1のシリカ原料として、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液、特にケイ酸ナトリウム水溶液を用いることが好ましい。

[0093] 第1のシリカ原料の水中油型エマルジョンへの添加は、酸性条件下で行うことが好ましい。酸性環境下でシリカ原料を添加することで、シリカ微粒子を発生させネットワークをつくることで1段目の被膜が形成される。反応温度は80℃以下であることがエマルジョンの安定性維持のために好ましく、70℃以下がより好ましく、60℃以下がさらに好ましく、50℃以下が特

に好ましく、40℃以下が最も好ましい。また、被膜の厚みを均一にするためにシリカ微粒子のネットワーク形成速度を制御する観点から、4℃以上であることが好ましく、10℃以上がより好ましく、15℃以上がさらに好ましく、20℃以上が特に好ましく、25℃以上が最も好ましい。

[0094] 水中油型エマルションのpHは、被膜の厚さをより均一にし、得られる中空シリカのシリカシェル層をより緻密にするという観点から、3未満とすることがより好ましく、2.5以下がさらに好ましく、また、1以上であることがより好ましい。

[0095] 水中油型エマルションのpHを酸性にするには、酸を添加することが挙げられる。

酸としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、過塩素酸、臭化水素酸、トリクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等が挙げられる。

[0096] 第1のシリカ原料の添加では、第1のシリカ原料の添加量は、エマルション中に含まれる油相100質量部に対して、第1のシリカ原料中のSiO<sub>2</sub>が1~50質量部となるようにすることが好ましく、3~30質量部がより好ましい。

[0097] 第1のシリカ原料の添加では、第1のシリカ原料を添加後、エマルションのpHを酸性に維持した状態で、1分以上保持することが好ましく、5分以上がより好ましく、10分以上がさらに好ましい。

[0098] 次に、第1のシリカ原料が添加されたエマルションのpHを3以上7以下（弱酸性から中性）で保持することが好ましい。これによって、第1のシリカ原料を油滴の表面に固定化できる。

例えば、第1のシリカ原料を添加したエマルションに塩基を添加することで、エマルションのpHを3以上とする方法がある。

[0099] 塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属水酸化物、アンモニア、アミン類等が挙げられる。

あるいは陰イオン交換処理によりハロゲンイオン等の陰イオンを水酸化物イオンに交換する方法を用いてもよい。

[0100] 塩基を添加する際は、第1のシリカ原料が添加されたエマルションを攪拌しながら塩基を徐々に添加して、エマルションのpHを徐々に上昇させることが好ましい。攪拌が弱かったり、多量の塩基を一度に投入したりすると、エマルションのpHが不均一になり、1層目の被膜の厚みが不均一になることがある。

[0101] エマルションは、攪拌しながら保持することが好ましい。この保持時間は、10分以上であってよく、1時間以上が好ましく、4時間以上であってもよい。この保持温度は100℃以下であることがエマルションの安定性維持のために好ましく、95℃以下がより好ましく、90℃以下がさらに好ましく、85℃以下が特に好ましい。また、熟成を促進させるためには保持温度は、35℃以上が好ましく、40℃以上がより好ましく、45℃以上が特に好ましい。

[0102] [2段階目シェルの形成]

次に、アルカリ金属イオン存在下、エマルションに第2のシリカ原料を添加する。これによって、中空シリカ前駆体分散液が得られる。ここで、中空シリカ前駆体は、オイルコアーシリカシェル粒子となっている。

[0103] 第2のシリカ原料のエマルションへの添加は、アルカリ性条件下で行うことが好ましい。

第1のシリカ原料の添加では、油滴への第1のシリカ原料の付着をより均一にするために、エマルションを一旦酸性とした後にpHを3以上7以下（弱酸性から中性）にする方法を用いている。この方法によって得られる1層目のシリカ層は多孔質であり、緻密性が不十分なため強度が低くなってしまふ。第2のシリカ原料の添加において、エマルションをアルカリ性とすることで、先に得られた1層目のシリカ層上に、高密度な2層目のシリカ層を形成できる。

[0104] 第2のシリカ原料を添加する際のエマルションのpHは、新しい微粒子の

発生を抑えるために、8以上であることが好ましく、8.5以上がより好ましく、8.7以上がさらに好ましく、8.9以上が特に好ましく、9以上が最も好ましい。また、pHが高すぎるとシリカの溶解度が大きくなるため、13以下であることが好ましく、12.5以下がよりに好ましく、12以下がさらに好ましく、11.5以下が特に好ましく、11以下が最も好ましい。

[0105] 水中油型エマルジョンのpHをアルカリ性にするには、塩基を添加することが挙げられる。塩基としては、上記したものと同様の化合物が用いられる。

[0106] 第2のシリカ原料としては、上記した第1のシリカ原料と同様のものを単独で、又は2種以上を混合して用いられる。なかでも、第2のシリカ原料の添加では、ケイ酸ナトリウム水溶液及び活性ケイ酸水溶液の少なくとも一方が好ましく用いられる。

エマルジョンをアルカリ性条件下で第2のシリカ原料を添加する際には、第2のシリカ原料と同時にアルカリ金属水酸化物を添加する方法を用いてもよい。また、第2のシリカ原料にアルカリ金属ケイ酸塩としてケイ酸ナトリウムを用いる方法でもよい。この場合、第1のシリカ原料の添加後にpHを5以上とした弱酸性のエマルジョンに、アルカリ成分であるケイ酸ナトリウムを添加するため、第2のシリカ原料を添加しながらエマルジョンのpHをアルカリ性に保持できる。また、アルカリ金属イオンがエマルジョン中に存在するようになる。

[0107] なお、第2のシリカ原料にケイ酸ナトリウム水溶液を用いる場合などで、pHが上がりすぎてしまう場合は、pHを調整するために酸を加えてもよい。ここで用いる酸には、第1のシリカ原料を添加する時と同じ酸を用いてもよい。

[0108] 第2のシリカ原料の添加はアルカリ金属イオンの存在下で行うことが好ましい。このアルカリ金属イオンは、第1のシリカ原料由来、第2のシリカ原料由来、pH調整のために加えた塩基由来であってよく、エマルジョンへの

添加剤の添加等によっても配合が可能である。例えば、第1のシリカ原料及び第2のシリカ原料の少なくとも一方に、アルカリ金属ケイ酸塩を用いる場合である。また、エマルションの添加剤に、アルカリ金属のハロゲン化物、硫酸塩、硝酸塩、脂肪酸塩等を用いる場合である。

[0109] 第2のシリカ原料の添加は、例えば、第1のシリカ原料の添加後のエマルションに、ケイ酸ナトリウム水溶液及び活性ケイ酸水溶液のうち一方を添加してもよく、両方を添加してもよい。両方を添加する場合は、ケイ酸ナトリウム水溶液及び活性ケイ酸水溶液を一括して添加してもよいし、順番に添加してもよい。

[0110] 例えば、第2のシリカ原料の添加は、pH調整をしながら、1層目のシリカ層上へのシリカ原料の付着を促進するために、ケイ酸ナトリウム水溶液を添加する工程と、活性ケイ酸水溶液を添加する工程とを、1回又は2回以上繰り返して行える。

[0111] 第2のシリカ原料は、1層目のシリカ層上へのシリカ原料の付着を促進するために、加熱されたエマルションに添加することが好ましい。加熱温度は、新しい微粒子の発生を抑えるため、30℃以上が好ましく、35℃以上がより好ましく、40℃以上がさらに好ましく、45℃以上が特に好ましく、50℃以上が最も好ましい。温度が高くなるとシリカの溶解度が高くなるため、100℃以下が好ましく、95℃以下がより好ましく、90℃以下がさらに好ましく、85℃以下が特に好ましく、80℃以下が最も好ましい。加熱されたエマルションを用いた場合、第2のシリカ原料の添加後は、生成したエマルションを室温（約23℃）まで徐冷することが好ましい。すなわち、加熱温度は、30～100℃の範囲が好ましい。

[0112] 第2のシリカ原料の添加では、第2のシリカ原料の添加量は、油相100質量部に対して、第2のシリカ原料中のSiO<sub>2</sub>が20～500質量部となるように調整されるのが好ましく、40～300質量部となるように調整されるのがより好ましい。

第2のシリカ原料の添加では、第2のシリカ原料を添加後にエマルション



のpHをアルカリ性に維持した状態で、10分以上保持することが好ましい。

[0113] 第1のシリカ原料の添加及び第2のシリカ原料の添加を通して、第1のシリカ原料及び第2のシリカ原料の添加量の合計量は、油相100質量部に対して、第1のシリカ原料中のSiO<sub>2</sub>と第2のシリカ原料中のSiO<sub>2</sub>の合計が30～500質量部となるように調整されるのが好ましく、50～300質量部となるように調整されるのがより好ましい。

[0114] 本発明のシリカシェル層は主としてシリカより構成されるが、屈折率調整など、必要に応じてTiやZrなどの他の金属成分を含有させてもよい。他の金属成分を含有させる方法は特に限定されないが、例えばシリカ原料を添加する工程で金属ゾル液や金属塩水溶液を同時に添加するなどの方法が用いられる。

[0115] 上記のようにして中空シリカ前駆体分散液が得られる。

[0116] 中空シリカ前駆体分散液から中空シリカ前駆体を得る方法としては、例えば、分散液をろ過する方法、加熱して水相を除去する方法、沈降分離もしくは遠心分離により前駆体を分離する方法等がある。

一例としては、0.1μm～5μm程度のフィルターを用いて分散液をろ過し、ろ別された中空シリカ前駆体を乾燥する方法がある。

[0117] また必要に応じて、得られた中空シリカ前駆体を、水や酸、アルカリ、有機溶剤等で洗浄してもよい。

[0118] [中空シリカ前駆体の熱処理]

そして、中空シリカ前駆体からオイルコアを除去して熱処理する。オイルコアを除去する方法としては、例えば、中空シリカ前駆体を焼成しオイルを燃焼分解する方法、乾燥によりオイルを揮発させる方法、適切な添加剤を加えてオイルを分解させる方法、有機溶媒等を用いてオイルを抽出する方法等がある。中でも、オイルの残留物が少ない中空シリカ前駆体を焼成してオイルを燃焼分解する方法が好ましい。

[0119] 以下、中空シリカ前駆体を焼成してオイルコアを除去し、熱処理する方法

を例に説明する。

中空シリカ前駆体を焼成することによりオイルコアを除去し、中空シリカ粒子を得る方法では、少なくとも2段階の異なる温度で熱処理することが好ましい。1段目の熱処理によりオイルコアを除去し、2段目の熱処理で中空シリカ粒子のシェル層の緻密化を行う。

[0120] 1段目の熱処理では、オイルコアと界面活性剤の有機成分を除去する。中空シリカ前駆体内のオイルを熱分解する必要があるため、100℃以上で行うのが好ましく、200℃以上がより好ましく、300℃以上が最も好ましい。1段目の熱処理が高温過ぎると、シリカシェルの緻密化が進み内部の有機成分の除去が難しくなるため、700℃未満で行うのが好ましく、550℃以下が好ましく、530℃以下がより好ましく、520℃以下がさらに好ましく、510℃以下が特に好ましく、500℃以下が最も好ましい。すなわち、100℃以上700℃未満の範囲で1段目の熱処理を行うのが好ましい。1段目の熱処理は、1回で行ってもよいし、複数回行ってもよい。1段目の熱処理時間は、30分以上が好ましく、1時間以上が好ましく、2時間以上がより好ましく、また、48時間以下が好ましく、24時間以下がより好ましく、12時間以下がより好ましい。すなわち、1段目の熱処理時間は、30分～48時間の範囲が好ましい。

[0121] そして、2段目の熱処理では、中空シリカ粒子を焼しめ、シェルの緻密化を行う。また、2段目の熱処理により粒子表面のシラノール基を減少させ、誘電正接を低下できる。2段目の焼成温度は1段目の熱処理温度よりも高い温度で行うことが好ましい。

[0122] 2段目の熱処理を静置法で行う際は、700℃以上で行うのが好ましく、800℃以上がより好ましく、900℃以上がさらに好ましく、1000℃以上が最も好ましい。また、温度が高くなり過ぎると、アモルファスシリカの結晶化が起こって比誘電率が高くなるため、1200℃以下で行うのが好ましく、1150℃以下がより好ましく、1100℃以下が最も好ましい。すなわち、700～1200℃の範囲で2段目の熱処理を行うのが好ましい。

。なお、２段目の熱処理温度は、１段目の熱処理温度よりも２００℃以上高いことが好ましく、２００～８００℃高いことがより好ましく、４００～７００℃高いことがさらに好ましい。２段目の熱処理は、１回で行ってもよいし、複数回行ってよい。熱処理時間は１０分以上が好ましく、３０分以上がより好ましく、また、２４時間以下が好ましく、１２時間以下がより好ましく、６時間以下が最も好ましい。すなわち、２段目の熱処理時間は、１０分～２４時間の範囲が好ましい。

[0123] また、２段目の熱処理は噴霧燃焼法を用いてもよい。その際の火炎温度は１０００℃以上が好ましく、１２００℃以上が好ましく、１４００℃以上が最も好ましい。また、火炎温度は２０００℃以下が好ましく、１８００℃以下がより好ましく、１６００℃以下が最も好ましい。すなわち、２段目の熱処理に噴霧燃焼法を用いる場合、火炎温度は１０００～２０００℃の範囲が好ましい。

[0124] なお、１段目の焼成後、２段目の熱処理を行う前に中空シリカ前駆体を室温に戻してもよいし、１段目の焼成温度を維持した状態から２段目の熱処理温度に昇温してもよい。

[0125] 上記工程により得られた中空シリカ粒子は、乾燥や焼成の工程により凝集していることがあるため、取り扱いやすい凝集径にするために解砕してもよいが、本発明ではそのまま溶媒と混合してシリカ粒子分散液を得られる。

なお、解砕の方法としては、例えば、乳鉢を使う方法、乾式あるいは湿式のボールミルを使う方法、振とう式篩を使う方法、ピンミル、カッターミル、ハンマーミル、ナイフミル、ローラーミル、ジェットミルなどの解砕機を使う方法等が挙げられる。

[0126] このようにして本発明のシリカ粒子分散液に用いる前記した中空シリカ粒子が得られる。

[0127] (シリカ粒子分散液の調製)

得られた中空シリカ粒子は、溶媒と混合し、シリカ粒子分散液を得る。本発明のシリカ粒子分散液の製造方法では、溶媒と平均粒子径が０．２～１０

$\mu\text{m}$ の範囲の中空シリカ粒子の粉末とを混合し、混合液を分散処理し、分級して中空シリカ粒子の凝集物を除去することを含む。

溶媒の種類や使用量、中空シリカ粒子の物性や使用量等は前述のとおりである。

[0128] 中空シリカ粒子の粉末は、シリカ粒子分散液中に5～80体積%の割合で混合するのが好ましい。中空シリカ粒子の割合が少なすぎると後の濃縮工程の生産性が落ち、また多過ぎるとシリカ粒子分散液の粘度が上がり過ぎて分散処理の生産性が落ちることがあるので、5～80体積%の範囲が好ましい。中空シリカ粒子の使用量は、10体積%以上であるのがより好ましく、20体積%以上がさらに好ましく、また、60体積%以下であるのがより好ましく、50体積%以下がさらに好ましい。

[0129] 溶媒と中空シリカ粒子を含む混合液の分散処理は、顔料分散等で使用される分散装置を使用できる。例えば、ディスパー、ホモキサー、プラネタリーミキサー等のミキサー類、ホモジナイザー（エム・テクニク社製「クレアミックス」、PRIMIX社「フィルミックス」等、シルバーソン社製「アブラミックス」等）類、ペイントコンディショナー（レッドデビル社製）、コロイドミル（PUC社製「PUCコロイドミル」、IKA社製「コロイドミルMK」）類、コーンミル（IKA社製「コーンミルMKO」等）、ボールミル、サンドミル（シンマルエンタープライゼス社製「ダイノミル」等）、アトライター、パールミル（アイリッヒ社製「DCPミル」等）、ボールミル等のメディア型分散機、湿式ジェットミル（ジーナス社製「ジーナスPY」、スギノマシン社製「スターバースト」、ナノマイザー社製「ナノマイザー」等）、エム・テクニク社製「クレアSS-5」、奈良機械社製「MICROS」等のメディアレス分散機、その他ロールミル、ニーダー等が挙げられる。その中でも、粉碎メディア（ボール、ビーズ等）を用いないものが望ましい。粉碎メディアを用いると、摩耗したメディアのコンタミネーションが懸念されるためである。具体的には、湿式ジェットミル（ジーナス社製「ジーナスPY」、スギノマシン社製「スターバースト」、ナノマイ

ザー社製「ナノマイザー」等)、エム・テクニック社製「クリアSS-5」、奈良機械社製「MICROS」等のメディアレス分散機が望ましい。

[0130] また、分散処理時の温度は、0~100℃で行うのが好ましい。ここで分散処理時の温度は、処理前後の温度範囲のことを指す。前記温度範囲で分散処理することで溶媒の粘度が適度に保たれ、生産性が保たれ、また溶媒の蒸発を抑えて固形分を容易に制御できる。処理温度は、5℃以上であるのがより好ましく、10℃以上がさらに好ましく、また、90℃以下であるのがより好ましく、80℃以下がさらに好ましい。

[0131] 分散処理の時間としては、中空シリカ粒子の中空構造を破壊しないよう使用する分散装置に応じて適宜設定すればよいが、0.5~60分で行うのが好ましく、0.5~10分がより好ましく、0.5~5分がさらに好ましい。

[0132] その後、分散処理でも分散しきれずに残った中空シリカ粒子の凝集物を湿式分級する。湿式分級は篩や遠心力による分級等が挙げられる。篩を用いる場合、目開き100μm以下の篩により分級するのが好ましい。篩としては、例えば、電鍍ふるいのような緻密な格子状の構造を持つ金属を用いるのが好ましい。

[0133] 篩の目開きは100μm以下であるのが好ましく、75μm以下がより好ましく、50μm以下がさらに好ましく、35μm以下が特に好ましい。また、篩の目開きの下限は、0.2μm以上であるのが好ましく、0.5μm以上がより好ましく、1μm以上がさらに好ましい。すなわち、篩の目開きは0.2~100μmの範囲が好ましい。

[0134] その後、必要に応じて希釈あるいは濃縮し、適当な濃度に調整してもよい。濃縮の方法としては、気化濃縮、固液分離等が挙げられる。

[0135] なお、本発明のシリカ粒子分散液の製造方法では、溶媒と中空シリカ粒子の混合液にシランカップリング剤を添加してもよい。シランカップリング剤としては前述のシランカップリング剤が例示される。

[0136] <樹脂組成物>

本発明のシリカ粒子分散液は、樹脂と混合し、樹脂組成物として利用できる。樹脂組成物中、中空シリカ粒子を5～70質量%の範囲で含むことが好ましく、10～50質量%がより好ましい。

[0137] 樹脂としては、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、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、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体（ETFE）の1種または2種以上等を使用できる。樹脂組成物における誘電正接は樹脂の特性にも依存するので、これらを考慮して使用する樹脂を選択すればよい。

[0138] 樹脂組成物は、上記樹脂以外に任意の成分を含んでいてもよい。任意の成分としては、例えば、分散助剤、界面活性剤、シリカ以外のフィラー等が挙げられる。

[0139] なお、本発明の樹脂組成物を用いて樹脂フィルムを作製したとき、その比誘電率が、周波数10GHzにおいて2.0～3.5であるのが好ましく、下限は、2.2以上がより好ましく、2.3以上がさらに好ましく、また上限は、3.2以下がより好ましく、3.0以下がさらに好ましい。樹脂フィルムの周波数10GHzでの比誘電率が前記範囲であると、電気特性に優れるので電子機器や通信機器等への利用が期待できる。

[0140] また、樹脂フィルムの誘電正接は、周波数10GHzにおいて0.01以下であるのが好ましく、0.008以下がより好ましく、0.0065以下

がさらに好ましい。樹脂フィルムの周波数10GHzでの誘電正接が前記範囲であると、電気特性に優れるので電子機器や通信機器等への利用が期待できる。誘電正接が小さいほど、回路の伝送損失が抑えられるため、下限値は特に限定されない。

- [0141] 誘電正接は、スプリットポスト誘電体共振器（SPDR）（例えば、Agilent Technologies社製）を用いて測定できる。
- [0142] また、上記樹脂フィルムの平均線膨張率が、10～50ppm/°Cであるのが好ましい。平均線膨張率が前記範囲であると、基材として広く使用される銅箔の熱膨張係数に近い範囲であるので、電気特性に優れる。平均線膨張率は、12ppm/°C以上であるのがより好ましく、15ppm/°C以上がさらに好ましく、また40ppm/°C以下であるのがより好ましく、30ppm/°C以下がさらに好ましい。
- [0143] 平均線膨張率は、熱機械分析装置（例えば、島津製作所社製、「TMA-60」）を使用して、上記樹脂フィルムを荷重5N、昇温速度2°C/minで加熱し、30°Cから150°Cまでのサンプルの寸法変化を測定し、平均を算出することで求められる。
- [0144] 本発明のシリカ粒子分散液は、各種充填材として使用でき、特にパソコン、ノートパソコン、デジタルカメラ等の電子機器や、スマートフォン、ゲーム機等の通信機器等に用いられる電子基板の作製に用いられる樹脂組成物の充填材として好適に使用できる。具体的には、本発明のシリカ粒子分散液は、低誘電率化、低伝送損失化、低吸湿化、剥離強度向上のために、樹脂組成物、プリプレグ、金属箔張積層板、プリント配線板、樹脂シート、接着層、接着フィルム、ソルダーレジスト、バンプリフロー用、再配線絶縁層、ダイボンダ材、封止材、アンダーフィル、モールドアンダーフィルおよび積層インダクタ等への応用も期待される。

## 実施例

- [0145] 以下、本発明を実施例により詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下の説明において、共通する成分は同じものを用いて

いる。

また、例 1 ~ 10 は実施例であり、例 11 ~ 13 は比較例である。

[0146] <試験例 1>

試験例 1 では、中空シリカ粒子の作製及び得られた中空シリカ粒子を用いたシリカ粒子分散液の作製を行った。

[0147] (例 1)

「エマルションの作製」

純水 1250 g に EO-PO-EO ブロックコポリマー (ADEKA 社製 プロニック F68) を 4 g 添加し溶解するまで攪拌した。この水溶液にソルビタン酸モノオレート (三洋化成社製イオネット S-80) 4 g を溶解した n-デカン 42 g を加え、IKA 社製ホモジナイザーを使って液全体が均一になるまで攪拌し、粗エマルションを作製した。

この粗エマルションを、高圧乳化機 (エスエムテー社製 LAB1000) を使い、圧力 50 bar で乳化を行い、エマルション径が 1 μm の微細エマルションを作製した。

[0148] 「乳化液エージング」

得られた微細エマルションを 40°C で 12 時間静置することで、エージング後エマルションを得た。

[0149] 「1 段目シェル形成」

得られたエージング後エマルション 1300 g に、pH が 2 となるよう、希釈したケイ酸ナトリウム水溶液 (SiO<sub>2</sub> 濃度 10.4 質量%、Na<sub>2</sub>O 濃度 3.6 質量%) 23 g と 2 M 塩酸を加え、30°C で保持しながら良く攪拌した。

この液を良く攪拌しながら 1 M 水酸化ナトリウム水溶液を pH が 6 となるようゆっくり滴下し、オイルコア-シリカシェル粒子分散液を得た。得られたオイルコア-シリカシェル粒子分散液を保持し、熟成させた。

[0150] 「2 段目シェル形成」

1 段目シェル形成で得られたオイルコア-シリカシェル粒子分散液全量を



70℃に加熱し、攪拌しながら1M NaOHをゆっくり添加し、pHを9とした。

次に、希釈したケイ酸ナトリウム水溶液（SiO<sub>2</sub>濃度10.4質量%、Na<sub>2</sub>O濃度3.6質量%）330gを、pH9になるように0.5M塩酸とともに徐々に添加した。

この懸濁液を80℃で1日間保持した後、室温まで冷却し、中空シリカ前駆体分散液を得た。

[0151] 「ろ過、洗浄、乾燥、焼成」

中空シリカ前駆体分散液全量を、2M塩酸でpH2まで中和後、定量ろ紙5Cを用いてろ過を行った。その後、80℃のイオン交換水350mlを加えて再度加圧濾過し、中空シリカケーキを洗浄した。

ろ過後のケーキを、窒素雰囲気下で、100℃で1時間、続けて400℃で2時間乾燥し（昇温時間10℃/min）、有機成分を除去することで中空シリカ前駆体を得た。

得られた中空シリカ前駆体を、1000℃で1時間焼成（昇温時間10℃/min）することでシェルの焼き締めを行い、中空シリカ焼成粒子を得た。

[0152] 「溶媒への分散」

得られた中空シリカ焼成粒子10gと、メチルエチルケトン（MEK）200mlを250mlのポリビンに入れ（中空シリカ焼成粒子7体積%、MEK93体積%）、ミックスローターを用いて30rpmで2時間攪拌した。得られた混合液を、湿式微粒子化装置（スギノマシン株式会社製のスターバーストミニ、型式番号：HJP-25001）にて、φ0.1mmのノズルから加圧圧力50MPaにて噴出させる操作を3回繰り返した。得られたスラリーを、目開き10μmの電鍍ふるいに通し、固形分6.2質量%のシリカ粒子分散液を得た。

[0153] （例2）

EO-PO-EOブロックコポリマー（ADEKA社製「プルロニックF

68」)の添加量を2gに、ソルビタン酸モノオレート(三洋化成社製イオネットS-80)の添加量を2gに変更して中空シリカ粒子を作製したこと以外は例1と同じ条件で実施した。

[0154] (例3)

EO-PO-EOブロックコポリマー(ADEKA社製「プルロニックF68」)の添加量を10gに変更し、ソルビタン酸モノオレート(三洋化成社製イオネットS-80)を使用せず、圧力100barで乳化を行って中空シリカ粒子を作製したこと、スラリーを目開き15 $\mu$ mの電鍍ふるいに通したこと以外は例1と同じ条件で実施した。

[0155] (例4)

得られた中空シリカ前駆体を、1100 $^{\circ}$ Cで1時間焼成(昇温時間10 $^{\circ}$ C/min)して中空シリカ粒子を作製したこと、スラリーを目開き15 $\mu$ mの電鍍ふるいに通したこと以外は例1と同じ条件で実施した。

[0156] (例5)

得られた中空シリカ前駆体を、800 $^{\circ}$ Cで1時間焼成(昇温時間10 $^{\circ}$ C/min)して中空シリカ粒子を作製したこと以外は例1と同じ条件で実施した。

[0157] (例6)

得られた中空シリカ前駆体を、700 $^{\circ}$ Cで1時間焼成(昇温時間10 $^{\circ}$ C/min)して中空シリカ粒子を作製したこと以外は例1と同じ条件で実施した。

[0158] (例7)

中空シリカ前駆体のろ過及び洗浄において、イオン交換水の代わりに水道水350mlを用いたこと以外は、例1と同じ条件で実施した。

[0159] (例8)

例1と同様にして得られた中空シリカ焼成粒子10gと、メチルエチルケトン(MEK)200ml、KBM-503 0.10g(3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、信越化学工業社製)を250mlのポリ

ビンに入れ、ミックスローターを用いて30rpmで2時間攪拌した。得られた混合液を、80℃で1時間加熱した後、冷却し、湿式微粒子化装置（スギノマシン株式会社製のスターバーストミニ、型式番号：HJP-25001）にて、 $\phi 0.1$ mmのノズルから加圧圧力50MPaにて噴出させる操作を3回繰り返した。得られたスラリーを、目開き10 $\mu$ mの電鍍ふるいに通し、固形分6.2質量%のシリカ粒子分散液を得た。

[0160] (例9)

例1と同様にして得られた中空シリカ焼成粒子10gと、メチルエチルケトン（MEK）200ml、BYK（登録商標）-R606 0.020g（ポリヒドロキシカルボン酸エステル、ビッグケミー社製）を250mlのポリビンに入れ、ミックスローターを用いて30rpmで2時間攪拌した。得られた混合液を、8湿式微粒子化装置（スギノマシン株式会社製のスターバーストミニ、型式番号：HJP-25001）にて、 $\phi 0.1$ mmのノズルから加圧圧力50MPaにて噴出させる操作を3回繰り返した。得られたスラリーを、目開き10 $\mu$ mの電鍍ふるいに通し、固形分6.2質量%のシリカ粒子分散液を得た。

[0161] (例10)

例8において、KBM-503をKBM-103 0.10g（トリメトキシフェニルシラン、信越化学工業社製）に変更した以外は、例8と同様にして、シリカ粒子分散液を得た。

[0162] (例11)

例1において、中空シリカ焼成粒子に代えて、SO-C2（メジアン径0.5 $\mu$ mの爆燃法シリカ、中実シリカ、アドマテックス社製）を用い、スラリーを目開き30 $\mu$ mの電鍍ふるいに通した以外は、例1と同じ条件で実施した。

[0163] (例12)

例1において、中空シリカ焼成粒子に代えて、iM16K（メジアン径18 $\mu$ mのガラスバルーン、3M社）を用い、スラリーを目開き30 $\mu$ mの電

鑄ふるいに通した以外は、例1と同じ条件で実施した。

[0164] (例13)

例1で得られた中空シリカ焼成粒子10gをそのまま使用した。

[0165] なお、上記の各例で作製した中空シリカ粒子について、平均粒子径(D50)、Ar密度、He密度、比表面積、真球度及び50体積%分散液の粘度を以下により測定した結果を表1に示す。

[0166] 1. 平均粒子径(D50)

中空シリカ粒子(二次粒子)をマイクロトラック・ベル社製の回折散乱式粒子径分布測定装置(MT3300)によって測定し、粒子径分布(直径)の中央値(メジアン径、D50)を測定した。測定は2回行い、平均値を求めた。

[0167] 2. 乾式ピクノメーターを用いた密度測定

乾式ピクノメーター(Micromeritics社製AccuPyc11340)を用いて中空シリカ粒子の密度を測定した。測定条件は下記の通りである。

- ・ 試料セル：10cm<sup>3</sup>セル
- ・ 試料重量：1.0g
- ・ 測定ガス：ヘリウム、あるいは、アルゴン
- ・ パージ回数：10回
- ・ パージ処理充填圧力：135kPa
- ・ サイクル回数：10回
- ・ サイクル充填圧力：135kPa
- ・ 圧力平衡を終了するレート：0.05kPa/g/分

[0168] 3. 比表面積

中空シリカ粒子を230℃で減圧乾燥して水分を完全に除去し、試料とした。この試料について、マイクロメリテック社製の自動比表面積、細孔分布測定装置「トライスターII」にて、窒素ガスを用いて多点BET法比表面積測定した。

## [0169] 4. 真球度

日立ハイテク社製のS4800を用いて、加速電圧5kVで観察した中空シリカ粒子の走査型電子顕微鏡像（SEM像）を得て、SEM像から任意の100個の粒子について、それぞれの外接円の径（DL）と、内接円の径（DS）とを測定し、外接円の径（DL）に対する内接円の径（DS）の比（ $DS/DL$ ）を算出した平均値から真球度を求めた。

## [0170] 5. シリカ粒子分散液の粘度

中空シリカ粒子の固形分濃度を50体積%としたシリカ粒子分散液の粘度を以下により測定した。

中空シリカ粒子の100mlとメチルエチルケトン（MEK）100mlを250mlのポリビンに入れ、ミックスローターで30rpm、2時間攪拌した。ただし中空シリカ粒子の100mlは、中空シリカ焼成粒子の密度 $d$ （ $g/cm^3$ ）から求めた質量 $100 \times d$ （g）により調製した。得られた混合液を、湿式微粒子化装置（スギノマシン株式会社製のスターバーストミニ、型式番号：HJP-25001）にて、 $\phi 0.1$ mmのノズルから加圧圧力50MPaにて噴出させる操作を3回繰り返した。得られたスラリーを25℃に調整し、その粘度を、回転式レオメータ（例えば、アントンパール（Anton Paar）社製、モジュラーレオメーター Physica MCR-301）でせん断速度1rpmで30秒測定し、得られた30秒時点での粘度を求めた。

## [0171] &lt;試験例2&gt;

（評価サンプルA（樹脂フィルム）の作製）

例1～12のシリカ粒子分散液及び例13の中空シリカ粒子を用いて樹脂フィルムを作製した。

ビフェニル型エポキシ樹脂（エポキシ当量276、日本化薬（株）製「NC-3000」）25質量部をメチルエチルケトン（MEK）13質量部に攪拌しながら加熱溶解させた。室温にまで冷却後、そこへ活性エステル系硬化剤（DIC（株）製「HP8000-65T」、活性基当量223、不揮

発成分65質量%のトルエン溶液)32質量部を混合し、泡取り練太郎を用いて2000rpmで5分間混練し、硬化促進剤として4-ジメチルアミノピリジン(DMAP)0.9質量部、2-エチル-4-メチルイミダゾール(四国化成工業株式会社製「2E4MZ」)1.6質量部を混合し、ホモディスパーを用いて2000rpmで5分間混合した。そこへアルゴンガスを用いた乾式ピクノメーターによる密度測定により求めた粒子の密度をA( $\text{g}/\text{cm}^3$ )として、 $(30 \times A / 2.2)$ 質量部の粒子粉末となるよう、シリカ粒子分散液又は中空シリカ粒子を秤量して混合し、ホモディスパーを用いて2000rpmで5分間混合した。

[0172] 次に、離型処理された透明なポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(リンテック社製「PET5011 550」、厚み50 $\mu\text{m}$ )を用意した。このPETフィルムの離型処理面に、アプリケーションを用いて、得られたワニス乾燥後の厚みが40 $\mu\text{m}$ となるように塗工し、100 $^{\circ}\text{C}$ のギアオープン内で10分間乾燥したあと裁断し、縦200mm $\times$ 横200mm $\times$ 厚み40 $\mu\text{m}$ の樹脂フィルムの未硬化物(Bステージフィルム)を備えた未硬化積層フィルムを作製した。

得られた未硬化積層フィルムを、190 $^{\circ}\text{C}$ に設定したギアオープン内で90分加熱して樹脂フィルムの未硬化物を硬化させて、硬化フィルムを作製した。

[0173] (評価サンプルB(積層体)の作製)

(1) ラミネート工程

片面粗化銅箔(F0-WS、厚み18 $\mu\text{m}$ 、表面粗さ $R_z = 1.2 \mu\text{m}$ 、古河電気工業社製)を用意した。この銅箔に、名機製作所社製「バッチ式真空ラミネーターMVL P-500-11A」を用いて、上記で作製した未硬化積層フィルムを、未硬化樹脂フィルム(Bステージフィルム)の表面が銅箔粗化面に対向するようにラミネートして、銅箔/Bステージフィルム/PETフィルムからなる積層構造体を得た。ラミネートの条件は、30秒減圧して気圧を13hPa以下とし、その後30秒間、100 $^{\circ}\text{C}$ 及び圧力0.8

MPaでプレスする条件とした。

(2) フィルム剥離工程

積層構造体のPETフィルムを剥離した。

(3) 硬化工程

内部の温度が180℃のギアオープン内に積層板を30分間入れ、Bステージフィルムを硬化させて、絶縁層を形成した。

[0174] (評価)

1. 剥離強度の測定

評価サンプルBについて、銅箔側に1cm幅となるように短冊状に切込みを入れた。90°剥離試験機に基板をセットし、つかみ具で切込みの入った銅めっきの端部をつまみあげ、銅めっきを20mm剥離してピール強度(N/cm)を測定した。

[0175] 2. 塗膜の粒立ち

前記未硬化積層フィルムの外観を観察し、塗膜の粒立ちを評価した。評価基準は以下の通りである。なお、A、B評価を実用可能と判断した。

[評価基準]

A (良) : 粒立ちなし。

B (可) : 塗工後に微細な凹凸が見られた。

C (不可) : 塗工時に粗大粒子が付着することによるスジ引きが見られた

。

[0176] 上記の試験結果を表1に合わせて示す。

[0177]

[表1]

表1

	D50	Ar密度	He密度	BET 比表面積	真球度	分散液 作製の有無	粒子50体積% 分散液の粘度	剥離強度	塗膜の 粒立ち
	μm	g/cm <sup>3</sup>	g/cm <sup>3</sup>	m <sup>2</sup> /g			mPa·s	N/mm	
例 1	1	0.65	2.15	12	0.95	有	5,500	65	A
例 2	2	0.45	2.15	6	0.95	有	4,500	75	A
例 3	7	1.00	2.15	60	0.95	有	8,000	90	B
例 4	9	1.50	2.25	10	0.95	有	2,000	100	B
例 5	1	0.80	2.05	44	0.95	有	8,500	55	A
例 6	1	1.20	1.95	92	0.95	有	9,000	40	B
例 7	5	0.65	2.15	15	0.95	有	4,000	60	A
例 8	1	0.65	2.15	12	0.95	有	4,500	120	A
例 9	1	0.65	2.15	12	0.95	有	5,000	90	A
例 1 0	1	0.65	2.15	12	0.95	無	5,200	70	B
例 1 1	0.5	2.28	2.28	5	0.8	有	23,500	20	C
例 1 2	17	0.45	0.45	1.7	0.9	有	—	—	—
例 1 3	1	0.65	2.15	12	0.95	無	21,000	30	C

[0178] 表 1 より、例 1 ～ 1 0 は例 1 1、1 3 に比べて剥離強度が高く、接着力が強いことがわかった。また、例 1 ～ 1 0 は塗膜の粒立ちも良好であり、いずれも実用に適したものであった。

これに対し、例 1 1、1 3 は剥離強度が低く、塗膜の粒立ちも見られた。そして、例 1 2 は塗工し乾燥したところ。塗膜が手で触れると剥がれる状態であり、顕微鏡で観察したところ、粒子が割れて破片状となっていた。このため、それ以上の評価は不可能であった。

[0179] 本発明を詳細にまた特定の実施形態を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えられることは当業者にとって明らかである。本出願は、2022年5月9日出願の日本特許出願（特願2022-077092）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。



## 請求の範囲

- [請求項1] 中空シリカ粒子と溶媒を含み、前記中空シリカ粒子の平均粒子径が0.2～10 $\mu\text{m}$ の範囲にあるシリカ粒子分散液。
- [請求項2] 前記中空シリカ粒子は、アルゴンガスを用いた乾式ピクノメーターによる密度測定により求めた粒子の密度が0.35～2.00 $\text{g}/\text{cm}^3$ である、請求項1に記載のシリカ粒子分散液。
- [請求項3] 前記中空シリカ粒子は、ヘリウムガスを用いた乾式ピクノメーターによる密度測定により求めた粒子の密度が2.00～2.30 $\text{g}/\text{cm}^3$ である、請求項1又は2に記載のシリカ粒子分散液。
- [請求項4] 前記中空シリカ粒子は、BET比表面積が1～100 $\text{m}^2/\text{g}$ である、請求項1～3のいずれか1項に記載のシリカ粒子分散液。
- [請求項5] 前記中空シリカ粒子は、真球度が0.75～1.0である、請求項1～4のいずれか1項に記載のシリカ粒子分散液。
- [請求項6] さらに、ビニル基、フェニル基、フェニルアミノ基、炭素数4以上のアルキル基、メタクリル基及びエポキシ基からなる群から選択される少なくとも1つの基を有するシラン化合物を含有する、請求項1～5のいずれか1項に記載のシリカ粒子分散液。
- [請求項7] さらに、有機揺変剤を含有する、請求項1～6のいずれか1項に記載のシリカ粒子分散液。
- [請求項8] 前記溶媒は、水、炭化水素類、アルコール類、酢酸エステル類、ケトン類、セロソルブ類、グリコールエーテル類、塩化炭化水素類及び極性溶媒からなる群から選択される少なくとも1種を含む、請求項1～7のいずれか1項に記載のシリカ粒子分散液。
- [請求項9] 前記中空シリカ粒子の固形分濃度を50体積%としたときの25 $^{\circ}\text{C}$ における前記シリカ粒子分散液の粘度が20～20000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ である、請求項1～8のいずれか1項に記載のシリカ粒子分散液。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれか1項に記載のシリカ粒子分散液を含む樹脂組成物。

[請求項11] 溶媒と平均粒子径が0.2～10 $\mu$ mの範囲の中空シリカ粒子の粉末とを混合し、混合液を分散処理し、分級して中空シリカ粒子の凝集物を除去する、シリカ粒子分散液の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/016363

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C01B 33/145</i> (2006.01)i; <i>C08K 7/26</i> (2006.01)i; <i>C08K 3/36</i> (2006.01)i FI: C01B33/145; C08K3/36; C08K7/26		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B33/12-33/193; C08K7/26; C08K3/36		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2021/172293 A1 (AGC INC.) 02 September 2021 (2021-09-02) table 3, examples 7, 9, 14, 23, 27-29, paragraphs [0115]-[0134], [0162], [0176]-[0177]	1-5, 8-10
Y		6-7, 11
Y	JP 2008-137854 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 19 June 2008 (2008-06-19) paragraphs [0018], [0020]	6
Y	JP 8-141494 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 04 June 1996 (1996-06-04) paragraphs [0008]-[0010]	7
Y	JP 2014-037491 A (TAIYO HOLDINGS CO., LTD.) 27 February 2014 (2014-02-27) claims	7
Y	JP 2009-107857 A (GRANDEX CO., LTD.) 21 May 2009 (2009-05-21) paragraph [0079]	11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>12 June 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>20 June 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/016363

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2018/221406 A1 (JGC CATALYSTS & CHEMICALS LTD.) 06 December 2018 (2018-12-06)	1, 4-5, 7-8, 10
Y	table 2, examples 1-9, paragraphs [0023], [0047], [0071]-[0073]	6, 11
X	JP 2020-083736 A (KAO CORPORATION) 04 June 2020 (2020-06-04)	1, 4-6, 8, 10
Y	tables 1-2, examples 1-5, paragraphs [0073]-[0076]	7

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2023/016363**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2021/172293	A1	02 September 2021	US 2022/0411275 A1 table 3, examples 7, 9, 14, 23, 27-29, paragraphs [0217]- [0239], [0268], [0285]-[0286] EP 4112551 A1 CN 115210179 A KR 10-2022-0144808 A	
JP	2008-137854	A	19 June 2008	(Family: none)	
JP	8-141494	A	04 June 1996	(Family: none)	
JP	2014-037491	A	27 February 2014	(Family: none)	
JP	2009-107857	A	21 May 2009	(Family: none)	
WO	2018/221406	A1	06 December 2018	US 2020/0179244 A1 table 2, examples 1-9, paragraphs [0024], [0048], [0078]-[0079] EP 3632849 A1 CN 110603223 A CA 3063038 A1 KR 10-2020-0014744 A	
JP	2020-083736	A	04 June 2020	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01B 33/145(2006.01)i; C08K 7/26(2006.01)i; C08K 3/36(2006.01)i FI: C01B33/145; C08K3/36; C08K7/26		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C01B33/12-33/193; C08K7/26; C08K3/36 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2021/172293 A1 (AGC株式会社) 02.09.2021 (2021-09-02) 表3, 例7, 9, 14, 23, 27-29, 段落[0115]-[0134], [0162], [0176]-[0177]	1-5, 8-10
Y		6-7, 11
Y	JP 2008-137854 A (株式会社日本触媒) 19.06.2008 (2008-06-19) 段落[0018], [0020]	6
Y	JP 8-141494 A (積水化学工業株式会社) 04.06.1996 (1996-06-04) 段落[0008]-[0010]	7
Y	JP 2014-037491 A (太陽ホールディングス株式会社) 27.02.2014 (2014-02-27) 特許請求の範囲	7
Y	JP 2009-107857 A (グランデックス株式会社) 21.05.2009 (2009-05-21) 段落[0079]	11
X	WO 2018/221406 A1 (日揮触媒化成株式会社) 06.12.2018 (2018-12-06) 表2, 実施例1-9, 段落[0023], [0047], [0071]-[0073]	1, 4-5, 7-8, 10
Y		6, 11
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
12.06.2023	20.06.2023	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）  須藤 英輝 4G 1584  電話番号 03-3581-1101 内線 3465	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2020-083736 A (花王株式会社) 04.06.2020 (2020 - 06 - 04) 表1-2, 実施例1-5, 段落[0073]-[0076]	1, 4-6, 8, 10
Y		7

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/016363

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2021/172293	A1	02.09.2021	US 2022/0411275 A1 表3, 例7, 9, 14, 23, 27-29, 段落[0217]-[0239], [0268], [0285]-[0286] EP 4112551 A1 CN 115210179 A KR 10-2022-0144808 A	
JP	2008-137854	A	19.06.2008	(ファミリーなし)	
JP	8-141494	A	04.06.1996	(ファミリーなし)	
JP	2014-037491	A	27.02.2014	(ファミリーなし)	
JP	2009-107857	A	21.05.2009	(ファミリーなし)	
WO	2018/221406	A1	06.12.2018	US 2020/0179244 A1 表2, 実施例1-9, 段落 [0024], [0048], [0078]- [0079] EP 3632849 A1 CN 110603223 A CA 3063038 A1 KR 10-2020-0014744 A	
JP	2020-083736	A	04.06.2020	(ファミリーなし)	