明　細　書

発明の名称 ：

球状アルミナ粒子混合物、およびこれを含む樹脂複合組成物

技術分野

[0001]　本発明は、球状アルミナ粒子混合物、特に、高い熱伝導率と流動性を兼ね備えた球状アルミナ粒子混合物および当該球状アルミナ粒子混合物を含む樹脂複合組成物及び樹脂複合体に関する。

背景技術

[0002]　近年、携帯電話などの電子機器の高機能化、高速化によって、電子機器内部の電子部品から発せられる熱量が増大している。電子機器の正常な動作のために、発せられる熱を効率よく外部へ放散させることが重要な課題となっている。熱放散のために多用されているのが放熱シートや放熱接着剤と呼ばれるものである。これらは発熱体と放熱フィンの間に貼り付け或いは塗布し圧着することで発熱体と放熱フィンとの隙間をなくし、効率よく熱を発散することができる。また電子部品の内部にある、半導体自体も同様の高機能化、高速化による発熱が著しく、半導体を保護する封止材についても熱放散性を付与することが求められている。

[0003]　一般に放熱シートや放熱接着剤、半導体封止材は熱伝導性無機フィラーと樹脂とで構成されている。熱伝導性無機フィラー、例えばアルミナフィラー等は、複数の粒子径を組み合わせて粒度分布を形成する。粒度分布を形成することで、フィラー粒子同士の隙間（空隙率）が減少することで流動性や熱伝導率が向上することが知られている。

[0004]　特許文献１～３では、複数の粒子径を組み合わせて粒度分布を有する、アルミナ等の無機粒子組成物について開示されている。典型的な例では、粒度分布が、微小な数μｍから粗大な数百μｍの範囲にわたって広がっている。

[0005]　一方で、近年放熱シートや接着剤を挟み込む隙間が小さくなっている。また半導体も微細化が進んでおり、半導体と外部を接続する配線間隔が狭くな

っている。そのため、粗大粒子を含むフィラー混合物を放熱シートや接着剤のフィラーとして使用すると、目的の厚みに圧縮することができなくなることがある。またそのような粗大なフィラー混合物が封止材用として用いられると、配線の隙間をフィラーが通過できず半導体内部の構造を破壊してしまう恐れがある。したがって、フィラー自身の小粒径化が求められている。

[0006] 特許文献４は、最大粒径を数μｍ以下である球状非晶質シリカ粉末を開示し、当該シリカ粉末が高充填性、低粘度特性、高浸透性を満たすと述べている。

[0007] しかしながら、非晶質シリカは熱伝導率が非常に低いため昨今のパワー半導体の封止や高集積化したＩＣチップの放熱用途には不適である。また特許文献４に記載されている粒度分布では、樹脂と混錬した際のコンパウンドの粘性が上昇してしまい、各種成形が困難になるという問題点もある。

[0008] 特許文献５では、フィラーとして所定のアルミナ粒子を含むアルミナ粉末を用いることを提案している。より具体的には、アルミナ粒子が所定の粒度分布を有すること、所定の粒子径と水分量を有すること等を規定している。これにより、適当な樹脂組成物の流動性が得られ、また半導体封止時にワイヤーの変形を抑制できると記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特許第７３２５６７０号公報

特許文献2：国際公開第２０２０／１５３５０５号

特許文献3：国際公開第２０２２／０７１１４０号

特許文献4：特許第４１１２４７０号公報

特許文献5：国際公開第２０２１／２００４８５号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 上記の特許文献１～３のように、流動性や熱伝導率を向上させるために、

粒子組成物の粒度分布を制御することが検討されている。加えて、半導体技術は日々進化しており、それに伴って半導体からの放熱量が増大し、また、小型化も進んでいる。そのため、特許文献４のように、最大粒径を制限することも検討されている。また、特許文献５のように、粒度分布に加えて、含水量等を制御して適当な流動性を得るという提案もある。しかしながら、さらに、放熱性と流動性の高い材料が求められている。

[0011] そこで本発明は、半導体等の小型化に対応できるよう、粒度分布における最大粒子径を制限した上で、樹脂と混錬した際にできる樹脂組成物の熱伝導率を向上させ、且つ粘性を抑える（流動性を高める）ことができる球状アルミナ粒子混合物およびそれを含む樹脂組成物の提供を課題とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明は、前述の課題を解決するため、鋭意検討の結果なされたものであり、その要旨とするところは特許請求の範囲に記載した通りの以下内容である。

［１］

レーザー回折散乱法による平均粒径（Ｄ５０）が０．５μｍ以上１０．０μｍ以下であり、

湿式粒度試験法によって測定された粒度分布において、２５．０μｍ以上の粒子が０．０４重量％以下であること、

比表面積が０．３０ｍ^2／ｇ以上２．００ｍ^2／ｇ以下であること、

円形度が０．８５以上であること、及び、

α化率が５０％未満であることを特徴とする、球状アルミナ粒子混合物。

［２］

コールターカウンターにより検出された１μｍ以上３０μｍ以下の粒子個数のうち、

１０μｍ以上の粒子個数頻度１００ｐｐｍ以下である、［１］に記載の球状アルミナ粒子混合物。

［３］

カールフィッシャー電量測定法による水分量が２０ｐｐｍ未満である、［１］または［２］に記載の球状アルミナ粒子混合物。

［４］

平均粒径（Ｄ５０）が７．０μｍ以上１０．０μｍ以下であり、かつ円形度が０．８５以上である球状アルミナ粒子（ａ）、及び

平均粒径（Ｄ５０）が２．４μｍ以上６．０μｍ以下であり、かつ円形度が０．８５以上である球状アルミナ粒子（ｂ）、

を含有し、

球状アルミナ粒子（ａ）を５０重量％以上９５重量％以下、及び

球状アルミナ粒子（ｂ）を５重量％以上４５重量％以下

含有し、

球状アルミナ粒子（ａ）、及び球状アルミナ粒子（ｂ）の合計が９０重量％以上である、

［１］～［３］のいずれか１項に記載の球状アルミナ粒子混合物。

［５］

平均粒径（Ｄ５０）が２．４μｍ以上６．０μｍ以下であり、かつ円形度が０．８５以上である球状アルミナ粒子（ｂ）、及び

平均粒径（Ｄ５０）が０．４μｍ以上２．２μｍ以下であり、かつ円形度が０．８５以上である球状アルミナ粒子（ｃ）

を含有し、

球状アルミナ粒子（ｂ）を５０重量％以上９０重量％以下及び

球状アルミナ粒子（ｃ）を５重量％以上２０重量％以下含有し、

球状アルミナ粒子（ｂ）及び球状アルミナ粒子（ｃ）の合計が９０重量％以上である、

［１］～［４］のいずれか１項に記載の球状アルミナ粒子混合物。

［６］

平均粒径（Ｄ５０）が７．０μｍ以上１０．０μｍ以下であり、かつ円形度が０．８５以上である球状アルミナ粒子（ａ）、

平均粒径（Ｄ５０）が２．４μｍ以上６．０μｍ以下であり、かつ円形度が０．８５以上である球状アルミナ粒子（ｂ）、及び

平均粒径（Ｄ５０）が０．４μｍ以上２．２μｍ以下であり、かつ円形度が０．８５以上である球状アルミナ粒子（ｃ）

を含有し、

球状アルミナ粒子（ａ）を５０重量％以上９０重量％以下、

球状アルミナ粒子（ｂ）を５重量％以上２０重量％以下及び

球状アルミナ粒子（ｃ）を５重量％以上３０重量％以下含有し、

球状アルミナ粒子（ａ）、球状アルミナ粒子（ｂ）及び球状アルミナ粒子（ｃ）の合計が９０重量％以上である、

［１］～［５］のいずれか１項に記載の球状アルミナ粒子混合物。

［７］

樹脂中に、［１］～［６］のいずれか１項に記載された球状アルミナ粒子混合物を含有することを特徴とする、樹脂複合組成物。

［８］

非晶質球状アルミナ粒子、結晶質球状シリカ粒子、アルミナ粒子、チタニア粒子、マグネシア粒子、窒化アルミニウム粒子、窒化ホウ素粒子、チタン酸バリウム粒子、チタン酸カルシウム粒子、カーボンファイバーから選ばれる、少なくとも１種類以上の無機フィラーをさらに含有する、［７］に記載の樹脂複合組成物。

発明の効果

[0013] 本発明の一実施態様によれば、半導体等の小型化に対応できるよう、粒度分布における最大粒子径を制限した上で、樹脂と混錬した際にできる樹脂組成物の熱伝導率を向上させ、且つ粘性を抑える（流動性を高める）ことができる球状アルミナ粒子混合物およびそれを含む樹脂組成物が提供される。さらに、本発明の一実施態様によって、良好な色相指数を有する球状アルミナ粒子およびそれを含む樹脂組成物が提供され、これらを含む製品の意匠性や視認性の向上に資することができる。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明の一実施態様によって提供される、球状アルミナ粒子混合物は、

レーザー回折散乱法による平均粒径（Ｄ５０）が０．５μｍ以上１０．０μｍ以下であり、

湿式粒度試験法によって測定された粒度分布において、２５．０μｍ以上の粒子が０．０４重量％以下であること、

比表面積が０．３０ｍ^2／ｇ以上２．００ｍ^2／ｇ以下であること、

円形度が０．８５以上であること、及び、

α化率が５０％未満であることを特徴とする。

[0015] （球状アルミナ粒子混合物）

本実施態様における球状アルミナ粒子混合物は、複数の粒径の球状アルミナ粒子を混合して含有するものであり、以下に説明する特性を有する。

[0016] （レーザー回折散乱法による平均粒径（Ｄ５０）が０．５μｍ以上１０．０μｍ以下）

本発明の一実施態様である、球状アルミナ粒子混合物は、平均粒径が０．５μｍ以上～１０．０μｍ以下である。平均粒径が０．５μｍ未満であると、粒子の凝集性が大きくなり、フィラーとして用いたときなどに樹脂組成物の流動性が著しく低下するため、好ましくない。平均粒径が１０．０μｍを超えると、小型化・薄型化の進んだ半導体パッケージ等において、実装基板とチップとの狭小部に粒子が引っかかってしまい、封止材の流動性が悪くなって成型性が低下することがある。

[0017] ＜平均粒径（Ｄ５０）の測定＞

ここで、平均粒径とは、平均粒子径（Ｄ５０）を指し、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を意味する。なお、レーザー回折散乱式粒度分布測定法は、球状アルミナ粒子混合物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

「Ｍａｓｔｅｒｓｉｚｅｒ３０００」（Ｍａｌｖｅｒｎ社製）を用いる。なお、球状アルミナ粒子混合物の原料となるアルミナ粒子についても、同様にその平均粒子径を求めることができる。

[0018] （湿式粒度試験法によって測定された粒度分布において、２５．０μｍ以上の粒子が０．０４重量％以下）

本一実施態様による、球状アルミナ粒子混合物は、２５．０μｍ以上の粒子が０．０４重量％以下である。以下でその理由を説明する。

[0019] 球状アルミナ粒子混合物は、概して、樹脂と混合されて、半導体封止材としても用いられることがある。封止される半導体素子は多くのワイヤーが高密度に配線されていることがあり、その配線どうしの間隔は狭隘なことがある。球状アルミナ粒子混合物が、粒度分布において、２５．０μｍ以上の粒子が０．０４重量％超である場合、配線どうしの狭隘な間隔に、回り込めないおそれがある。なお、ここでの重量割合は、球状アルミナ粒子混合物の全体を基準、すなわち１００重量％、とするものである。２０．０μｍ以上の粒子が０．０４重量％以下であることが、より好ましい。

[0020] 同様に、球状アルミナ粒子混合物は、概して、樹脂と混合されて、放熱シートや放熱接着剤などの放熱部材に用いられることがある。こうした放熱部材は圧力などで圧縮されることによって、熱を別の部材へ伝わりやすくするように使用されることがある。球状アルミナ粒子混合物が、粒度分布において、２５．０μｍ以上の粒子が０．０４重量％超である場合、圧縮した際に２５．０μｍ以上の粗大粒子によって圧縮が阻害される恐れがある。

[0021] したがって、本一実施態様による、球状アルミナ粒子混合物は、配線どうしの狭隘な間隔にも廻り込むことができるように、あるいは、放熱部材が十分に圧縮できるように、２５．０μｍ以上の粒子が０．０４重量％以下である。または、実質的に、２５．０μｍ以上に分布を持たない。なお、配線間隔や圧縮する厚み等の使用環境に応じて、粒度分布の最大値を適宜調整してもよく、例えば、粒度分布の最大値を、２０．０μｍとしてもよく、１９．０μｍとしてもよく、１８．０μｍとしてもよい。言い換えると、粒度分布

において、２０．０μｍ以上の粒子が０．０４重量％以下であってもよく、１９．０μｍ以上の粒子が０．０４重量％以下であってもよく、１８．０μｍ以上の粒子が０．０４重量％以下であってもよい。

[0022] ＜湿式粒度試験法＞

湿式粒度試験法について説明する。当該試験法では、容器に試験対象の球状アルミナ粒子混合物１０ｇと水を加え、超音波を用いて球状粒子を十分に分散させスラリーを作成する。スラリーを試験篩の網の上に移して、篩分けを行う。試験篩の網の上に残った粒子を適当な容器にとり、ホットプレートなどを用いて試料を蒸発乾固させ、残渣の重量を測定し、試験対象の球状アルミナ粒子混合物１０ｇ中の篩分けされた粒子重量の割合を算出する。

[0023] （α化率が５０．０％未満であること）

アルミナは結晶系によって熱伝導性に差のあることが知られており、α－アルミナは最も熱伝導率の高い結晶である。従って、α－アルミナを多く含むアルミナ粉末を用いることによって絶縁性樹脂組成物の熱伝導性を向上させることができる。この点で、球状アルミナ粒子混合物自体のα化率（アルミナ粒子混合物に含まれる結晶のうち、α－アルミナの占める割合）が高いほど、当該アルミナ粒子混合物の熱伝導性は高くなり、好ましい。

[0024] 一方で、α－アルミナは出発材料を高温処理して、結晶成長させることにより得られ、例えば水酸化アルミニウムまたはアルミナを高温で加熱することによって得ることが一般的である。加熱方法は、炉内での焼成、高温熱水による加熱等により行うことができる。また、所望の粒径を有するα粒子を効率的に得る観点から、加熱後の粗大化したα粒子を粉砕または解砕することが一般的である。そのため、粒径の小さいαアルミナ粒子は、円形度の低い、非球状粒子であることが多い。言い換えると、粒径の小さいαアルミナ粒子から所定の円形度を有する球状粒子だけを、選択して収集することは、困難であり、それを実現しようとするには高いコストを負担する必要がある。

[0025] 本発明者らは、α化率に加えて、球状アルミナ粒子混合物自体の比表面積

や円形度等を特定の範囲に制御することにより、所望する熱伝導性と優れた流動性を得ることができることを見出した。

[0026] α化率の上限値に関しては、球状アルミナ粒子混合物の比表面積や粒子表面の凹凸（または円形度）を制御し樹脂との親和性を向上させる観点から、５０．０％未満とすることが好ましい。これにより、当該球状アルミナ粒子混合物を混合した樹脂組成物が十分に高い熱伝導性を得ることができる。また、所望の熱伝導率が得られるように、α化率を適宜調整してもよく、例えば、α化率の上限値を、４５％以下または未満、としてもよく、４０％以下または未満、としてもよく、３８％以下または未満としてもよく、３６％以下または未満としてもよい。α化率の下限値に関して、２０％以上または超としてもよく、３０％以上または超としてもよい。なお、所望のα化率に適宜調整する場合は、混合する球状アルミナ粒子のα化率を事前に測定し、測定されたα化率と配合比を用いて計算することで所望のα化率に調整することが可能である。

[0027] ＜α化率の測定＞

α化率は、粉末Ｘ線回折装置を用いて測定する。得られた回折ピークの積分面積を求め、その合計に対してαアルミナ由来の回折ピーク面積の割合をリートベルト法によって解析する。具体的にはＢｒｕｋｅｒ社製のＤ２ＰＨＡＳＥＲを用いてＸ線回折パターンを２θが１０°から９０°の範囲で取得する。取得したパターンをＢｒｕｋｅｒ社製のＤＩＦＦＲＡＣ．ＴＯＰＡＳを用いてリートベルト法にてα化率を算出する。算出の際にはαアルミナ、δアルミナ、θアルミナの３種類の結晶相のみが存在すると仮定して解析し、αアルミナの含有率を算出する。

[0028] （比表面積が０．３０m^2／ｇ以上２．００m^2／ｇ以下）

球状アルミナ粒子混合物は、ＢＥＴ法により測定された比表面積が０．３０m^2／ｇ以上２．００m^2／ｇ以下である。

[0029] 球状粒子の比表面積が０．３０m^2／ｇ未満であると、粒子が最密充填構造を形成しにくくなるために、当該粒子を含む封止材の流動性が低下すること

がある。一方、球状粒子の比表面積が２．００ｍ^2／ｇ超であると、粒子間の凝集傾向が増して封止材の流動性が低下することがある。好ましい上限は０．９０ｍ^2／ｇである。

[0030] ＜ＢＥＴ法＞

比表面積はＢＥＴ法にて測定する。典型的には、以下の手順で比表面積を測定する。

約５ｇの試料を測り採り、２５０℃で５分真空乾燥する。ついで、自動比表面積測定装置（マウンテック社製、Ｍａｃｓｏｒｂ）に試料をセットし、純窒素及び窒素－ヘリウム混合ガス（混合比率窒素３０％、Ｈｅ７０％）を用いて７７Ｋの測定温度で相対圧Ｐ／Ｐ０が０．２９１の値の窒素ガス吸着量を測定し、１点法にてＢＥＴ比表面積を算出する。

[0031] （円形度が０．８５以上）

本実施態様における球状アルミナ粒子混合物は、球状である。球状とは、球状アルミナ粒子混合物としての円形度が０．８５以上であることを意味する。好ましくは０．９以上である。アルミナ粒子混合物の円形度が０．８５未満であると、当該アルミナ粒子混合物と樹脂とを混錬してできた成型体の硬度や液状混錬物の粘度が大きく悪化してしまうことがあるためである。角状粒子のような円形度の低い粒子は真球粒子に比べて粒子表面に平面が生じやすい。そのため粒子同士が接触したときに、真球粒子が点接触なのに対して、角状粒子のような円形度の低い粒子は面接触が形成され、摩擦が生じやすい。そのため粒子が流動しようとすると摩擦の大きい角状粒子は動きにくく、成型体の硬度や粘度が悪化してしまう。これらの不都合は、円形度は高いほど、生じにくくなる。そのため、円形度は高いほど好ましく、０．９０以上であってもよく、さらに０．９１以上であってもよい。一方で、円形度は理論的には、１．０が上限となるが、円形度を１．０にすることは現実的には困難である。また、球状アルミナ粒子混合物の比表面積や粒子表面の凹凸を制御し樹脂との親和性を向上させる観点から、円形度の上限について、０．９９以下、０．９８以下、０．９７以下としてもよい。球状アルミナ粒

子混合物、（または球状アルミナ粒子混合物を構成する球状アルミナ粒子）の円形度は溶射（火炎溶融法）等を用いて調整することができる。具体的には火炎の温度をアルミナの融点以上に保つことによって調整することができる。アルミナの融点以下の温度になるとアルミナ原料が溶融しなくなり、円形度が悪化する。火炎の温度は使用する燃料ガスの流量などによって調整することができる。なお、球状アルミナ粒子混合物を構成する、それぞれの球状アルミナ粒子はいずれの粒径の粒子も円形度が０．８５以上であるアルミナ粒子であることが好ましく、０．９以上であるアルミナ粒子であることがより好ましい。

[0032] ＜円形度の測定＞

円形度の測定は電子顕微鏡や光学顕微鏡と画像解析装置を用いて測定することができる。例えばシスメックス社製ＦＰＩＡ等である。これら装置を用いて粒子の円形度（面積相当円の周囲長／粒子の投映像の周囲長）を測定する。１００個以上の粒子について円形度を測定し、その平均値をその粉末の円形度とする。

[0033] （コールターカウンターにより検出された１μｍ以上３０μｍ以下の粒子個数のうち、１０μｍ以上の粒子個数頻度１００ｐｐｍ以下）

本発明の一実施態様では、球状アルミナ粒子混合物は、コールターカウンターにより検出された１μｍ以上３０μｍ以下の粒子個数のうち、１０μｍ以上の粒子個数頻度１００ｐｐｍ以下であってもよい。

[0034] コールターカウンターは、詳細は後述するが、コールター原理と呼ばれる電気抵抗法によって粒子を測定しており、光学的測定法において見られる粒子の表面形態、内部構造、屈折率、色等の誤差がなく、高い測定精密度が得られる。特に、この方法によって得られた粒子サイズは個数分布（個／ｍｌ及び個／ｇ）で表わすことができ、精密な粒度分布の管理が可能となる。

[0035] １００ｐｐｍ以下とは、例えば、１μｍ以上３０μｍ以下の粒子が１０万個であるとき、その内１０μｍ以上の粒子が１０個以下の場合である。１０μｍ以上の粗大粒子の個数頻度が１００ｐｐｍを超えると、そのような粗大

粒子が実装基板とチップとの狭小部での詰まりを生じ、流動性が低下し、その結果、当該粒子を充填した半導体製品での不良率が上がるおそれがある。

[0036] １０μｍ以上の粗大粒子の個数頻度は、多いほど、流動性が向上するので好ましい。一方粗大粒子の個数が多くなると前述の通り半導体製品での不良率が向上してしまう。そのため、当該個数頻度は９０ｐｐｍ以下または未満、８０ｐｐｍ以下または未満、７０ｐｐｍ以下または未満、６０ｐｐｍ以下または未満、５０ｐｐｍ以下または未満、４０ｐｐｍ以下または未満、３０ｐｐｍ以下または未満、２０ｐｐｍ以下または未満、１８ｐｐｍ以下または未満、１６ｐｐｍ以下または未満、１４ｐｐｍ以下または未満、１２ｐｐｍ以下または未満、または１０ｐｐｍ以下または未満であってもよい。１０μｍ以上の粗大粒子の個数頻度は、０ｐｐｍであってもよいが、当該粗大粒子を完全にカット、すなわち０ｐｐｍにすることは、製造管理の負担が大きく困難な場合があるので、数ｐｐｍ、具体的には１ｐｐｍ以上としてもよく、２ｐｐｍ以上、３ｐｐｍ以上、４ｐｐｍ以上、または５ｐｐｍ以上としてもよい。実際の用途や目標歩留まりの許容範囲に応じて、当該個数頻度の下限を調整してもよい。

[0037] 所望の粒度分布を得るために、分級を行ってもよい。分級には、従来公知の方法を採用でき、例えば、所定の目開きを持つ篩及び／又は精密風力分級機を用いて粗粉側、微粉側をカットする方法を例示できる。分級管理において、コールターカウンターによる個数頻度を測定してもよく、精密な粒度分布の管理を行うことにより、球状アルミナ粒子混合物の優れた特性、例えば流動性に寄与することができる。

[0038] ＜コールターカウンターによる測定＞

コールターカウンターは、コールター原理と呼ばれる電気抵抗法によって粒子を測定しており、光学的測定法において見られる粒子の表面形態、内部構造、屈折率、色等の誤差がなく、高い測定精密度が得られる。特に、この方法によって得られた粒子サイズは個数分布（個／ｍｌ及び個／ｇ）で表わすことができ、精密な粒度分布の管理が可能となる。

[0039] 具体的には、２００ｍＬのガラスビーカーに試料である球状アルミナ粒子混合物、電解液１５０ｍＬをいれ、超音波ホモジナイザー（ＳＭＴ社製、ＵＬＴＲＡ　ＳＯＮＩＣ　ＨＯＭＯＧＥＮＩＺＥＲ　ＵＨ－３００）を用いて、３０秒間分散させる。さらにこの分散液を別のビーカーに用意した電解液に加え、濃度を調整する。濃度調整した分散液をコールターカウンター（ベックマンコールター社製、Ｍｕｌｔｉｓｉｚｅｒ３）によりアパチャー径５０μｍを用いて、球状アルミナ粒子混合物の個々の粒子径を測定する。このとき、１測定あたりの測定粒子数を約１０万個とし、同じサンプルについて３回測定を繰り返し測定する。そのうち、粒径が１０μｍ以上の粒子数を算出し、総測定個数に対する粗大粒子頻度（ｐｐｍ）とした。

[0040] （カールフィッシャー電量測定法による水分量が２０ｐｐｍ未満）

本発明の一実施態様では、球状アルミナ粒子混合物は、カールフィッシャー電量測定法（以下、単に「水分量」ともいう。）による水分量が２０ｐｐｍ未満であってもよい。

[0041] カールフィッシャー電量測定法は、詳細は後述するが、カールフィッシャー反応（ヨウ素と水が１モルずつ反応する）を利用して水を定量する公知の方法である。

[0042] カールフィッシャー電量測定法による水分量は、少ないほど、粒子の凝集が抑えられるため、樹脂にフィラーを混合した際の分散性が向上するので好ましい。そのため、当該水分量は２０ｐｐｍ未満であることが好ましく、より好ましくは１５ｐｐｍ以下、であり、さらに好ましくは１０ｐｐｍ以下であり、さらに好ましくは１０ｐｐｍ未満である。

[0043] ＜カールフィッシャー電量測定法＞

カールフィッシャー電量測定法は、カールフィッシャー反応（ヨウ素と水が１モルずつ反応する）を利用して水を定量する公知の方法である。電量滴定法では、電解セル陽極液のヨウ素イオンを電気分解させてヨウ素を発生させる。ヨウ素は電気量に比例して生成し、ヨウ素と水は１：１で反応するため、滴定に要した電気量から水分量を求めることができる。

[0044] 具体的な例としては、球状アルミナ粒子混合物を、電量測定法用のカールフィッシャー水分計（日東精工アナリテック社製、ＣＡ－２００（測定装置）、ＶＡ－１２２（気化装置））にセットし、２５℃から５００℃まで昇温して５００℃で保持し、水分の発生が見られなくなったことを確認する。その後さらに昇温し５００℃以上９００℃以下で発生した水分量を測定する。

[0045] （球状アルミナ粒子混合物の配合）

球状アルミナ粒子混合物は、異なる平均粒径を有する球状アルミナ粒子を配合して、得ることができる。配合される球状アルミナ粒子の性状（比表面積、α化率等）に応じて、配合比を適宜調整することによって、球状アルミナ粒子混合物自体の所望の性状を得ることができる。

[0046] 配合される球状アルミナ粒子として、以下の平均粒径を有する球状アルミナ粒子（ａ）～（ｃ）を用いることができる。

球状アルミナ粒子（ａ）：平均粒径（Ｄ５０）が７．０μｍ以上１０．０μｍ以下であり、かつ円形度が０．８５以上である球状アルミナ粒子。

球状アルミナ粒子（ｂ）：平均粒径（Ｄ５０）が２．４μｍ以上６．０μｍ以下であり、かつ円形度が０．８５以上である球状アルミナ粒子。

球状アルミナ粒子（ｃ）：平均粒径（Ｄ５０）が０．４μｍ以上２．２μｍ以下であり、かつ円形度が０．８５以上である球状アルミナ粒子。

平均粒径が大きい順に、球状アルミナ粒子（ａ）～（ｃ）を分類することができる。球状アルミナ粒子（ａ）～（ｃ）は、便宜的に、それぞれ、大粒子（または粗粉）、中粒子（または中粉）、微粒子（または微粉）、と称することもある。

[0047] ＜平均粒径の測定＞

アルミナ粒子の平均粒子径の測定は、レーザー回折／散乱法によって行った。装置はＭａｌｖｅｒｎ社製ＭＳ３０００を用い、水を分散媒として測定した。本明細書で言う平均粒径は、特に断りのない限り、メジアン径と呼ばれるもので、レーザー回折法等の方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（Ｄ５０）とする。

[0048] 球状アルミナ粒子混合物は、上記の球状アルミナ粒子（ａ）～（ｃ）からなる群から選ばれる少なくとも２種類以上を含有することが好ましい。球状アルミナ粒子（ａ）～（ｃ）は、互いに平均粒径が異なっており、平均粒径の大きい粒子間の間隙に平均粒径の小さい粒子が入り込むことができ、当該間隙の熱伝導性が向上する。これは、熱が、間隙すなわち空間ではなく、入り込んだ小さい粒子を介して、伝えることができるためである。

[0049] また、球状アルミナ粒子（ａ）～（ｃ）は、いずれも円形度が０．８５以上であるため、これらを配合して得られる球状アルミナ粒子混合物も、０．８５以上の円形度を得ることができる。円形度が０．８５以上であることにより、上述のように、当該アルミナ粒子混合物と樹脂とを混錬してできた成型体の硬度や液状混錬物の粘度が大きく悪化することを回避することができる。

[0050] 球状アルミナ粒子（ａ）～（ｃ）は、球状アルミナ粒子混合物自体の所望の性状を得ることができるように、適宜その配合比（組成比）を調整することができる。典型的な配合比として、以下の配合比（組成比）１～３を用いてもよい。

[0051] 配合比１：

球状アルミナ粒子（ａ）を５０重量％以上９５重量％以下、及び

球状アルミナ粒子（ｂ）を５重量％以上４５重量％以下

含有し、かつ、

球状アルミナ粒子（ａ）、及び球状アルミナ粒子（ｂ）の合計が９０重量％以上とする。

好ましくは、球状アルミナ粒子（ａ）、及び球状アルミナ粒子（ｂ）の合計が９５質量％以上、より好ましくは、９８質量％以上、さらに好ましくは１００質量％である。

所望の性状を得ることができるように、球状アルミナ粒子（ａ）を５５重量％以上、または６０重量％以上としてもよく、８５重量％以下、または８０重量％以下としてもよく；

球状アルミナ粒子（ｂ）を１０重量％以上、２０重量％以上、または３０重量％以上としてもよく、３５重量％以下、または３０重量％以下としてもよい。

[0052] 配合比２：

球状アルミナ粒子（ｂ）を５０重量％以上９０重量％以下及び

球状アルミナ粒子（ｃ）を５重量％以上２０重量％以下で含有し、かつ、

球状アルミナ粒子（ｂ）及び球状アルミナ粒子（ｃ）の合計が９０重量％以上とする。

好ましくは、球状アルミナ粒子（ｂ）及び球状アルミナ粒子（ｃ）の合計が９５質量％以上、より好ましくは、９８質量％以上、さらに好ましくは１００質量％である。

所望の性状を得ることができるように、球状アルミナ粒子（ｂ）を５５重量％以上、または６０重量％以上としてもよく、８５重量％以下、または８０重量％以下としてもよく；

球状アルミナ粒子（ｃ）を１０重量％以上、または１２重量％以上としてもよく、１８重量％以下、または１６重量％以下としてもよい。

[0053] 配合比３：

球状アルミナ粒子（ａ）を５０重量％以上９０重量％以下、

球状アルミナ粒子（ｂ）を５重量％以上２０重量％以下及び

球状アルミナ粒子（ｃ）を５重量％以上３０重量％以下で含有し、かつ、

球状アルミナ粒子（ａ）、球状アルミナ粒子（ｂ）及び球状アルミナ粒子（ｃ）の合計が９０重量％以上とする。

好ましくは、球状アルミナ粒子（ａ）、球状アルミナ粒子（ｂ）及び球状アルミナ粒子（ｃ）の合計が９５質量％以上、より好ましくは、９８質量％以上、さらに好ましくは１００質量％である。

所望の性状を得ることができるように、球状アルミナ粒子（ａ）を５５重量％以上、または６０重量％以上としてもよく、８５重量％以下、または８０重量％以下としてもよく；

球状アルミナ粒子（ｂ）を１０重量％以上、または１２重量％以上としてもよく、１８重量％以下、または１５重量％以下としてもよく；
球状アルミナ粒子（ｃ）を１０重量％以上、１２重量％以上または１５重量％以上としてもよく、２５重量％以下、または２０重量％以下としてもよい。

[0054] 上記の配合比１～３で配合された球状アルミナ粒子混合物は、所望する比表面積等の性状を得ることができる。より詳しくは、球状アルミナ粒子混合物自体の比表面積等は、０．３０ｍ^2／ｇ以上２．００ｍ^2／ｇ以下であり、好ましくは０．９０ｍ^2／ｇ以下である。

[0055] 上記の配合比１～３について以下に各粒子の配合効果を示す。

[0056] アルミナ球状粒子（ａ）の配合比率はフィラー中を熱が伝わるような熱伝達パスを形成する効果と粘度を下げる２つの効果が本発明者らによって確認されている。これはアルミナ球状粒子（ａ）の配合比率が少ないと相対的に小さな粒子の量が増え、小さな粒子同士の接触による熱伝達パスが形成され、熱伝導率が低下してしまうためである。さらに比表面積が不必要に増大し、粘度が悪化する要因となる。またアルミナ球状粒子（ａ）の配合比率が過剰となると相対的に小粒子の配合量が少なくなり、フィラー同士間の大きな隙間が形成されやすく、当該隙間に樹脂が取り込まれることによって粘度が悪化する要因となる。

[0057] アルミナ球状粒子（ｂ）の配合比率は大粒子同士の大きな隙間を埋め、フィラー同士の接触点が増え、熱伝導率が向上する効果がある。アルミナ球状粒子（ｂ）は比表面積がアルミナ球状粒子（ｃ）に比べて、小さいため配合量を多くしてもほとんど粘度に悪影響を及ぼさない。しかし、ある一定以上配合されると、大型のアルミナ球状粒子（ａ）間の隙間はほとんど埋め尽くされ、余剰の中型のアルミナ球状粒子（ｂ）が比表面積を増大させ粘度を悪化させる。

[0058] アルミナ球状粒子（ｃ）は球状アルミナ粒子混合物自体の比表面積を調整し、小さな隙間を埋めることによって、粘度を下げる効果がある。しかし、

先に記したように配合比率を多くしすぎると、比表面積が大きくなりすぎることで粘度が悪化してしまう要因となる。

[0059] なお、前記配合比１～３において、それぞれの球状アルミナ粒子（ａ）～（ｃ）の配合効果、又は、配合比１～３で配合された球状アルミナ混合物の性状を損なわない程度に、配合比１～３を構成する組成以外の粒子（以下、「その他粒子」という。）を含んでもよい。

前記その他粒子としては、公知の無機粒子を使用することができ、$CaCO_3$、$BaSO_4$、タルク、マイカ、カオリンクレイ、ウラストナイト、セピオライト、ハイドロタルサイト、モンモリロナイト、チタン酸カリウム、ホウ酸アルミニウム、シリカ、酸化チタン、酸化亜鉛、アルミナ、酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、カーボンブラック、黒鉛が挙げられる。好ましくは、樹脂複合体とした際に優れた寸法安定性又は熱伝導性が期待される、シリカ、酸化亜鉛、アルミナ、酸化マグネシウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウムであり、より好ましくは、アルミナである。

[0060] その他粒子の配合量は、球状アルミナ混合物の性状を損なわないという観点から、球状アルミナ混合物の１０重量％以下、または１０重量％未満が好ましく、より好ましくは５重量％未満、さらに好ましくは２重量％未満、さらに好ましくは０重量％である。

[0061] その他粒子の平均粒径Ｄ５０は、球状アルミナ混合物の性状を損なわない範囲であれば限定しないが、好ましくは、０．１～１５０μｍである。

[0062] （球状アルミナ粒子の原料）

球状アルミナ粒子の原料はアルミナ粉末や水酸化アルミニウム粉末等を使用する。また金属アルミニウムを用いてもよい。

[0063] （球状アルミナ粒子の製造方法）

球状アルミナ粒子は、火炎溶融法又はＶＭＣ法により製造することができる。

火炎溶融法は、公知の溶射方法の一種であり、原料粒子を火炎中に噴射し

て、前記原料を球状化する。このとき、時間当たりの火炎への投入量や燃料ガス種によって平均球形度を調整することができる。また使用する原料粉末の粒径を調整することで、球状アルミナ粒子の粒径を調整することができる。α－アルミナの含有率は溶融炉内の温度を高く保つことで含有率を向上することができる。溶融炉内の温度はα－アルミナの結晶成長を促す観点から、１２００℃以上が好ましい。また固化した直後の球状粒子を空気や水などの冷媒によって急冷することによって、含有率を下げることができる。冷媒は特に制限されるものではないが、球状粒子の純度を低下させないという観点から、空気や不純物としてナトリウムイオンや塩素イオンなどを含まない蒸留水やイオン交換水が望ましい。

[0064] ＶＭＣ法は、酸素を含む雰囲気中でバーナーにより化学炎を形成し、この化学炎中に金属粉末を粉塵雲が形成される程度の量投入し、爆燃を起こして球状の酸化物粒子を得る方法である。ＶＭＣ法（爆燃法）により、アルミニウムなどの金属材料と酸素とを反応してアルミナなどの金属酸化物を得ることができる。

[0065] 球状化したアルミナ粒子は必要に応じてサイクロン等によって粗粒・微粒に分離することができる。このようにして得られた球状アルミナ粒子を所定の目開きを持つ篩によるか、或いは風力分級機などを用いて、１０．０μｍ以上の粒子を取り除くこと、および所望の平均粒径の粒子を分級することが可能である。使用する網の目開きは１０．０μｍ以下のものであれば特に制限はない。

[0066] （混合）

複数の粒径の球状アルミナ粒子を混合して、球状アルミナ粒子混合物を得ることができる。混合方法についてはロッキングミキサーやＶ型混合器、エアブレンダーなど公知の方法によって混合する。混合の際に、球状アルミナ粒子の円形度を低下して、球状アルミナ粒子混合物の所望の円形度が得られないことを、回避するために、混合条件を適宜調整してもよい。典型的には、混合時間および混合密度等を調整してもよい。

[0067] 球状アルミナ粒子混合物それ自身の熱伝導率及び流動性（粘度）の測定は困難である。そこで、熱伝導率については、所定の条件で、当該球状アルミナ粒子混合物を樹脂と混合して得られた樹脂組成物の熱伝導率を測定し、それらの測定結果に基づいて、当該球状アルミナ粒子混合物の熱伝導率を評価する。また、流動性（粘度）についても、所定の条件で、当該球状アルミナ粒子混合物を樹脂と混合して得られた樹脂組成物の流動性（粘度）を測定し、それらの測定結果に基づいて、当該球状アルミナ粒子混合物の流動性（粘度）を評価する。

[0068] ＜熱伝導率の測定＞

より具体的には、以下の手順で、熱伝導率を測定する。球状アルミナ粒子混合物を９２質量部と、シリコーン樹脂Ａ（東レダウコーニング社製ＣＹ－５２－２７６Ａ）を４質量部と、シリコーン樹脂Ｂ（東レダウコーニング社製ＣＹ－５２－２７６Ｂ）を４質量部とを真空混錬機によって混合し、得られた樹脂組成物を金型に流し込み、任意の厚みになるように加熱加圧成型する。成形条件は圧力６Ｍｐａ、１２０℃の温度で、１時間加熱する。加熱後、成型したシートを金型から取り出し、１４０℃の乾燥機で後加熱する。後加熱したシートを冷却する。作成したシートを２０ｍｍ角に切り出し、ＡＳＴＭ－Ｄ５４７０法を用いて圧力１．２５ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の条件で熱伝導率を測定する。

本実施態様に係る球状アルミナ粒子混合物を用いた例では、フィラーが最大充填量である場合、熱伝導率の下限は２．４０Ｗ／ｍ・Ｋであってもよく、２．６０Ｗ／ｍ・Ｋであってもよく、２．８０Ｗ／ｍ・Ｋであってもよく、３．００Ｗ／ｍ・Ｋであってもよく、３．１０Ｗ／ｍ・Ｋであってもよく、３．２０Ｗ／ｍ・Ｋであってもよく、３．３０Ｗ／ｍ・Ｋであってもよく、３．４０Ｗ／ｍ・Ｋであってもよく、３．５０Ｗ／ｍ・Ｋであってもよい。一方、熱伝導率の上限は８．００Ｗ／ｍ・Ｋであってもよく、４．００Ｗ／ｍ・Ｋであってもよく、３．５０Ｗ／ｍ・Ｋであってもよい。

また、フィラーの最大充填量が９１ｗｔ％である場合、熱伝導率の下限が

２．９Ｗ／ｍｋであってもよく、好ましくは３．０Ｗ／ｍｋであってもよい。一方熱伝導率の上限は３．５Ｗ／ｍｋであってもよい。

[0069] ＜最大フィラー充填量＞

最大フィラー充填量は、以下の要領で求められる。

所与の割合で配合された球状アルミナ粒子混合物とシリコーン樹脂Ａ（東レダウコーニング社製ＣＹ－５２－２７６Ａ）を任意の配合で真空混錬し、混錬物の中に混錬されていないフィラー（球状アルミナ粒子混合物）が残っていないか、目視確認を行う。目視確認の結果、フィラーが残っていなければフィラーが樹脂に充填できたものとみなし、充填できなくなるまで、フィラーの配合量を増やしていくことで、最大フィラー充填量を求める。最大フィラー充填量が高いものほど少ない樹脂に多くのフィラーを充填できるため、充填性のよいフィラーであるといえる。

[0070] ＜フローレートの測定＞

以下の手順で、フローレートを測定する。球状アルミナ粒子混合物を８７質量部と、エポキシ樹脂（エピコート８０１Ｎ）を１３質量部とを混錬機によって混合し、得られた樹脂組成物をウォータバスにて６０分冷却させたのち、島津製作所製フローテスターＣＦＴ－５００Ｄによって測定する。混練した試料１０ｍｌ程度を温度は２８．５℃に設定し、径２．０ｍｍ、長さ７５．０ｍｍのダイから押し出す。押し出し荷重は５０．０ｋｇｆとし、試料の約５０％程度を押し出した時点から７５％押し出し完了までの間の排出速度（ｍｌ／ｓｅｃ）を測定する。

本実施態様に係る球状アルミナ粒子混合物を用いた例では、フローレートの下限が０．２ｍｌ／ｓｅｃであってもよく、好ましくは０．４０ｍｌ／ｓｅｃであってもよい。一方、上限は１．０ｍｌ／ｓであってもよい。これはフローレートが低すぎると、封止材料として用いた場合に封止不良の原因となる。また接着剤やグリースなどの液状放熱材として用いた場合も流動性が不足することによって作業性悪化の原因となる。一方フローレートが高すぎると封止材料として用いた場合に金型の隙間から材料が漏れ、バリの発生原

因となる。液状放熱材として用いた場合も塗布対象から漏れ出てしまい作業性が悪化する。

[0071] （色相指数（Ｌ＊値）／（Ｃ＊値）が１００以上３００以下）

本発明の一実施態様による、球状アルミナ粒子混合物は、１００以上３００以下の色相指数であることが好ましい。これにより、球状アルミナ粒子混合物を含む製品の意匠性や視認性の向上に資することができる。

[0072] 色相指数は、明度（Ｌ＊）の値及び彩度（Ｃ＊）の値の比、（Ｌ＊値）／（Ｃ＊値）として定義される。明度（Ｌ＊）の値及び彩度（Ｃ＊）の値は、ＪＩＳ　Ｚ８７２９に準拠して求められる。Ｌ＊値及びＣ＊値は、Ｌ＊ａ＊ｂ＊表色系（ＣＩＥ　１９７６）による、被測定物の色を表すのに用いられる指標である。この表色系では、Ｌ＊値は明度を表し、Ｃ＊値は彩度を表し、ａ＊値及びｂ＊値を用いて、式$(a^2+b^2)^{1/2}$で表わされる。

[0073] 明度Ｌ＊値は、その数値が増加するに従い被測定物質の色相において白色度が増すことを意味し、その数値が低下するに従い黒色度が増すことを意味する。彩度Ｃ＊値は、この値が大きいほど被測定物の色が鮮やかであることを意味する。一方、Ｃ＊値が小さい場合は、色味の無い無彩色に近いことを意味する。

[0074] 彩度Ｃ＊値は、ａ＊値及びｂ＊値を用いて表わされる。ａ＊値及びｂ＊値は、クロマティクネス指数と呼ばれ、色の方向を表す。ａ＊値は０を基準とし、数値がマイナスになる場合は被測定物質の色相において緑色度が増すことを意味し、数値がプラスになる場合は赤色度が増すことを意味する。また、ｂ＊値は０を基準とし、数値がマイナスになる場合は被測定物質の色相において青色度が増すことを意味し、プラスになる場合は黄色度が増すことを意味する。なお、ａ＊値及びｂ＊値ともに０の場合は、色味がない無彩色となる。そして、Ｃ＊値は彩度を表し、式$(a^2+b^2)^{1/2}$で表わされる。

[0075] 本発明の一実施態様による、アルミナ粒子混合物は、色相指数（Ｌ＊値）／（Ｃ＊値）が１００以上３００以下であることが好ましい。これは、概して、明度Ｌ＊値が高く、彩度Ｃ＊値が低いことに相当する。明度（Ｌ＊）が

高いほど、白色度や光輝性が高くなり、アルミナ粒子混合物を含む製品の意匠性や視認性の向上に資することができる。一方で、彩度（Ｃ＊）が低いほど、最終製品に含まれる着色顔料の色味を邪魔しないという効果も得られる。

[0076] 色相指数（Ｌ＊値）／（Ｃ＊値）は、アルミナ粒子混合物を含む製品で所望される意匠性や視認性に応じて、適宜調整してもよく、例えば、色相指数（Ｌ＊値）／（Ｃ＊値）の上限値を、２５０以下または未満、としてもよく、２００以下または未満としてもよい。色相指数（Ｌ＊値）／（Ｃ＊値）の下限値に関して、１３０以上または超としてもよく、１６０以上または超としてもよい。なお、所望の色相指数（Ｌ＊値）／（Ｃ＊値）に適宜調整する場合は、混合する球状アルミナ粒子の色相指数（Ｌ＊値）／（Ｃ＊値）を事前に測定し、配合比を調整することで所望の色相指数（Ｌ＊値）／（Ｃ＊値）に調整することが可能である。

[0077] ＜明度（Ｌ＊）及び彩度（Ｃ＊）の測定方法＞

明度（Ｌ＊）及び彩度（Ｃ＊）は、白色度計（日本電色、ＮＷ－１２）を用いて測定する。具体的には、明度（Ｌ＊）値、ａ*値、ｂ*値を測定し、彩度（Ｃ＊）は（a^2+b^2）$^{1/2}$で算出する。

[0078] （球状アルミナ粒子混合物を含有する樹脂複合組成物）

本発明の一態様によって、球状アルミナ粒子混合物を含有する樹脂複合組成物が提供される。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。

[0079] 球状アルミナ粒子混合物と樹脂とを含むスラリー組成物を用いて、半導体封止材、層間絶縁フィルム等（放熱シートや放熱接着剤を含む）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。

[0080] 前記樹脂複合組成物を製造する場合、例えば、球状アルミナ粒子混合物及

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、混錬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。

[0081] また、前記樹脂複合組成物を製造する場合、本発明の一態様である球状アルミナ粒子混合物及び樹脂の他に、他の無機フィラーを配合してもよい、前記無機フィラーとしては、非晶質球状アルミナ粒子、結晶質球状シリカ粒子、アルミナ粒子、チタニア粒子、マグネシア粒子、窒化アルミニウム粒子、窒化ホウ素粒子、チタン酸バリウム粒子、チタン酸カルシウム粒子、カーボンファイバーが挙げられる。前記無機フィラーの配合比は、樹脂複合組成物の用途に応じて適宜調整できるが、本発明の球状アルミナ粒子混合物の効果を発現させるという観点で、（球状アルミナ粒子混合物の配合重量）：（他の無機フィラーの配合重量）＝９５：５～６０：４０であることが好ましい。

[0082] さらに、前記樹脂複合組成物を硬化して樹脂複合体を製造する場合、例えば、樹脂複合組成物に熱を加えて溶融して、用途に応じた形状に加工し、溶融時よりも高い熱を加えて完全に硬化させることができる。この場合、トランスファーモールド法やコンプレッションモールド法等の公知の方法を使用することができる。

[0083] 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ル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。

[0084] 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ス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。

[0085] 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。

[0086] 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。

[0087] 本発明の球状アルミナ粒子混合物の、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、アルミナ粒子混合物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、アルミナ粒子混合物の表面処理に関わらず複合材料においてアルミナ粒子混合物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。

[0088] また樹脂のほかに、添加材、例えばシランカップリング剤、硬化剤、着色剤、硬化遅延材等の公知の添加剤を使用することができる。

[0089] 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。

[0090] 球状アルミナ粒子混合物と樹脂とを含むスラリー組成物を用いて、放熱シート、放熱接着剤（または放熱グリースと称することもある）等を得ることができる。

[0091] 前記放熱シートを得る際には、球状アルミナ粒子混合物と、樹脂のほかに、添加剤を適宜配合し、混錬等の公知の方法で複合化する。得られた複合体を公知の方法で、シート状に成型する。

[0092] 例えば、放熱シート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、具体的にシリコーン樹脂、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（アクリロニトリルーアクリルゴム・スチレン）樹脂、ＡＥＳ（アクリロニトリル・エチレン・プロピレン・ジエンゴムースチレン）樹脂が挙げられる。中でもシリコーン樹脂を用いることが好ましい。シリコーン樹脂は特に限定されないが、例えば、過酸化物硬化型、付加硬化型、縮合硬化型、紫外線硬化型等を用いることができる。

[0093] また樹脂のほかに、添加材、例えばシランカップリング剤、硬化剤、着色剤、硬化遅延材等の公知の添加剤を使用することができる。

[0094] 前記放熱接着剤または放熱グリースを得る際には、球状アルミナ粒子混合物と、樹脂のほかに、添加剤を適宜配合し、混錬等の公知の方法で複合化する。ここで、放熱接着剤または放熱グリースに使用する樹脂は基油ともいう。

[0095] 例えば、放熱接着剤または放熱グリース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、公知の樹脂ができるが、具体的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（アクリロニトリルーアクリルゴム・スチレン）樹脂、ＡＥＳ（アクリロニトリル・エチレン・プロピレン・ジエンゴムースチレン）樹脂、鉱油、合成炭化水素油、エステル油、ポリグリコール油、シリコーン油、フッ素油が挙げられる。

[0096] また樹脂のほかに、添加材、例えばシランカップリング剤、着色剤、増ちょう剤等の公知の添加剤を使用することができる。増ちょう剤は、カルシウム石けん、リチウム石けん、アルミニウム石けん、カルシウムコンプレックス、アルミニウムコンプレックス、リチウムコンプレックス、バリウムコン

プレックス、ベントナイト、ウレア、ＰＴＦＥ、ナトリウムテレフタラメート、シリカゲル、有機化ベントナイト等の公知のものを使用できる。

実施例

[0097] 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。

[0098]（実施例１～実施例１４、比較例Ａ～Ｇ）

ＬＰＧと酸素によって形成される高温火炎中に、アルミナ粒子原料を投入し、球状化処理を行った。投入するアルミナ粒子原料の粒径を制御することで、球状アルミナ粒子を製造した。さらに溶融炉内の温度を１２００℃以上にした後、冷却速度を制御し、所定のα化率を有する球状アルミナ粒子を得た。得られた球状アルミナ粒子は、サイクロンで粗粒と微粒に分離し、粗粒、微粒どちらも任意の目開きの篩にかけ、篩下のみ回収することで表１にある球状アルミナ粒子を得た。得られた球状アルミナ粒子と一部の実施例で使用するシリカ微粉の物性は表１にまとめた。表１にある球状アルミナ粒子及びシリカ微粉を表２にある配合率で混合し、実施例１～１４および比較例Ａ～Ｇの球状アルミナ粒子混合物を得た。

[0099] 表２に、得られた球状アルミナ粒子混合物の物性値を示す。なお、実施例１～実施例１４のいずれも、カールフィッシャー電量測定法による水分量は２０ｐｐｍ未満であった。また、実施例１～実施例１４のいずれも、フィラー充填量が８８ｗｔ％における熱伝導率は１．７～２．０Ｗ／ｍ・Ｋであった。また、それぞれのフィラー充填量が最大充填時における熱伝導率は２．４～３．０Ｗ／ｍ・Ｋであった。

[0100] 各物性値の測定方法を以下に記す。

[0101]（平均粒径Ｄ５０）

レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置「Ｍａｓｔｅｒｓｉｚｅｒ３０００」（Ｍａｌｖｅｒｎ社製）を用いて、平均粒子径（Ｄ５０）を測定する。

[0102] （比表面積）

比表面積はＢＥＴ法にて測定する。具体的には、以下の手順で比表面積を

測定する。

約５ｇの試料を測り採り、２５０℃で５分真空乾燥する。ついで、自動比表面積測定装置（マウンテック社製、Ｍａｃｓｏｒｂ）に試料をセットし、純窒素及び窒素－ヘリウム混合ガス（混合比率窒素３０％、Ｈｅ７０％）を用いて７７Ｋの測定温度で相対圧Ｐ／Ｐ０が０．２９１の値の窒素ガス吸着量を測定し、１点法にてＢＥＴ比表面積を算出する。

[0103] （湿式粒度試験法によって測定された粒度分布）

湿式粒度試験法では、容器に試験対象の球状アルミナ粒子１０ｇと水を加え、超音波を用いて球状粒子を十分に分散させスラリーを作成する。スラリーを試験篩の網の上に移して、篩分けを行う。試験篩の網の上に残った粒子を適当な容器にとり、ホットプレートなどを用いて試料を蒸発乾固させ、残渣の重量を測定し、試験対象の球状アルミナ粒子混合物１０ｇ中の篩分けされた粒子重量の割合を算出する。

[0104] （コールターカウンター法による測定）

２００ｍＬのガラスビーカーに試料である球状アルミナ粒子混合物、電解液１５０ｍＬをいれ、超音波ホモジナイザー（ＳＭＴ社製、ＵＬＴＲＡ　ＳＯＮＩＣ　ＨＯＭＯＧＥＮＩＺＥＲ　ＵＨ－３００）を用いて、３０秒間分散させる。さらにこの分散液を別のビーカーに用意した電解液に加え、濃度を調整する。濃度調整した分散液をコールターカウンター（ベックマンコールター社製、Ｍｕｌｔｉｓｉｚｅｒ３）によりアパチャー径５０μｍを用いて、球状アルミナ粒子の個々の粒子径を測定する。このとき、１測定あたりの測定粒子数を約１０万個とし、同じサンプルについて３回測定を繰り返し測定する。そのうち、粒径が１０μｍ以上の粒子数を算出し、総測定個数に対する粗大粒子頻度（ｐｐｍ）とした。

[0105] （α化率）

α化率は、粉末Ｘ線回折装置を用いて測定する。得られた回折ピークの積分面積を求め、その合計に対してαアルミナ由来の回折ピーク面積の割合をリートベルト法によって解析する。具体的にはＢｒｕｋｅｒ社製のＤ２ＰＨ

ＡＳＥＲを用いてＸ線回折パターンを２θが１０°から９０°の範囲で取得する。取得したパターンをＢｒｕｋｅｒ社製のＤＩＦＦＲＡＣ．ＴＯＰＡＳを用いてリートベルト法にてα化率を算出する。算出の際にはαアルミナ、δアルミナ、θアルミナの３種類の結晶相のみが存在すると仮定して解析し、αアルミナの含有率を算出する。

[0106] （円形度）

円形度は、電子顕微鏡や光学顕微鏡と画像解析装置を用いて測定する。本実施例、比較例では、シスメックス社製ＦＰＩＡを用いた。これら装置を用いて粒子の円形度（相当円の周囲長／粒子の投映像の周囲長）を測定する。１００個以上の粒子について円形度を測定し、その平均値をその粉末の円形度とする。

[0107] ＜フローレートの測定＞

以下の手順で、フローレートを測定する。球状アルミナ粒子混合物を８７質量部と、エポキシ樹脂（エピコート８０１Ｎ）を１３質量部とを混錬機によって混合し、得られた樹脂組成物をウォータバスにて６０分冷却させたのち、島津製作所製フローテスターCFT-500Dによって測定した。混練した試料10ml程度を温度は28.5℃に設定し、径2.0mm、長さ75.0mmのダイから押し出した。押し出し荷重は50.0kgfとし、試料の約50%程度を押し出した時点から75%押し出し完了までの間の排出速度（ml/sec）を測定する。

[0108] ＜熱伝導率の測定＞

以下の手順で、熱伝導率を測定する。球状アルミナ粒子混合物を９２質量部と、シリコーン樹脂Ａ（東レダウコーニング社製ＣＹ－５２－２７６Ａ）を４質量部と、シリコーン樹脂Ｂ（東レダウコーニング社製ＣＹ－５２－２７６Ｂ）を４質量部とを真空混錬機によって混合し、得られた樹脂組成物を金型に流し込み、任意の厚みになるように加熱加圧成型する。成形条件は圧力６ＭＰａ、１２０℃の温度で、１時間加熱する。加熱後、成型したシートを金型から取り出し、１４０℃の乾燥機で後加熱する。後加熱したシートを冷却する。作成したシートを２０ｍｍ角に切り出し、ＡＳＴＭ－Ｄ５４７０

法を用いて圧力１．２５ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の条件で熱伝導率を測定する。

[0109] ＜カールフィッシャー電量測定法による水分量の測定＞

以下の手順で、カールフィッシャー電量測定法による水分量を測定する。球状アルミナ粒子混合物０．５～１．０ｇを、電量測定法用のカールフィッシャー水分計（日東精工アナリテック社製、ＣＡ－２００（測定装置）、ＶＡ－１２２（気化装置））にセットし、２５℃から５００℃まで昇温して５００℃で保持し、水分の発生が見られなくなったことを確認する。その後さらに昇温し５００℃以上９００℃以下で発生した水分量を測定する。

[0110] 本発明の範囲内の球状アルミナ粒子混合物は、湿式粒度試験法によって測定された粒度分布において、２５．０μｍ以上の粒子が０．０４重量％以下である。その上で、当該球状アルミナ粒子混合物では、良好な流動性と熱伝導性が得られることを確認した。さらに、当該球状アルミナ粒子混合物では、良好な色相指数が得られることを確認した。

[0111] [表1]

表１　球状アルミナ粒子とシリカ微粉の物性

素材名	平均粒径	比表面積	円形度	α化率
	μｍ	m^2/g	－	%
粗粉1	8.1	0.46	0.96	50.4
粗粉2	19.7	0.31	0.93	49.7
中粉1	4.9	0.66	0.95	43.5
中粉2	3.6	0.78	0.96	32.1
中粉3	2.7	1.15	0.91	2.5
微粉1	1.9	1.70	0.91	1.6
微粉2	1.0	3.08	0.91	0.6
微粉3	1.2	3.24	0.92	0.6
シリカ微粉	2.1	8.00	0.98	0

[0112]

[表2]

表2 球状アルミナ粒子混合物の物性

		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	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
粗粉1		70%	80%	68%	60%	63%	56%	64%	95%	85%	70%			75%	50%
粗粉2															
中粉1						10%	20%	20%		5%					
中粉2												85%	85%		
中粉3		30%	20%	29%	40%	27%	24%	16%	5%	10%	10%			25%	20%
微粉1												15%			
微粉2															
微粉3											20%		15%		20%
シリカ微粉				3%											10%
平均粒径D50	μm	7.1	8.1	6.9	4.8	6.0	5.8	6.5	7.6	7.6	5.2	3.3	3.3	7.4	2.7
比表面積	m^2/g	0.71	0.62	0.89	0.88	0.71	0.78	0.72	0.52	0.54	1.10	0.97	1.16	0.62	1.84
湿式粒度試験法で25um以上の粒子の割合	重量%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
湿式粒度試験法で20um以上の粒子の割合	重量%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	–	–
コールターカウンター法で10um以上の粒子の割合	ppm	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0	30	–	–
α化率	%	36.6	39.4	33.9	32.1	33.1	35.4	37.7	43.5	41.7	40.6	23.3	22.5	48.9	36.9
円形度	–	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.96	0.96
フローレート	ml/s	0.84	0.74	0.96	0.82	0.69	0.75	0.69	0.54	0.61	0.72	0.45	0.52	0.89	0.96
最大充填量	wt%	90.0	90.0	90.0	90.0	91.5	91.0	91.0	90.0	91.0	92.0	88.0	89.0	91.0	91.5
最大充填量時の熱伝導率	W/mK	2.8	2.8	2.8	2.8	3.3	3.0	2.9	2.6	3.0	3.4	2.4	2.6	3.5	3.1
色相指数(L/c)	–	163.5	195.6	133.5	164	163.7	163.5	133.5	139.6	139.4	244.8	122.4	122.5	162.8	114.3

[0113]

[表3]

表2(つづき) 球状アルミナ粒子混合物の物性

		比較例A	比較例B	比較例C	比較例D	比較例E	比較例F	比較例G
粗粉1		100%	50%		97%	45%		65%
粗粉2				95%				
中粉1					3%	55%	45%	20%
中粉2								
中粉3			10%	5%				
微粉1								
微粉2								
微粉3			30%				55%	
シリカ微粉			10%					15%
平均粒径D50	μm	8.5	2.0	15.8	8.5	6.9	2.1	6.2
比表面積	m^2/g	0.48	2.03	0.26	0.47	0.57	2.15	1.63
湿式粒度試験法で25um以上の粒子の割合	重量%	0	0.33	0	0	0	0	0
湿式粒度試験法で20um以上の粒子の割合	重量%	0	–	8.85	–	–	–	–
コールターカウンター法で10um以上の粒子の割合	ppm	–	–	–	–	–	–	–
α化率	%	51.0	35.2	44.0	56.7	54.2	30.5	54.1
円形度	–	0.94	0.96	0.97	0.95	0.96	0.96	0.95
フローレート	ml/s	測定不可	0.91	0.86	0.43	0.42	0.39	0.52
最大充填量	wt%	82.0	92.0	87.0	85.0	87.0	90.0	85.0
最大充填量時の熱伝導率	W/mK	1.3	2.5	2.3	2.0	2.1	2.5	1.8
色相指数(L/c)	–	121.6	135.5	191.6	152.9	325.7	161.3	135.3

産業上の利用可能性

[0114] 本発明の球状アルミナ粒子混合物およびこれを含む樹脂複合組成物は、良好な流動性と熱伝導性、さらに良好な色相指数を示すことができる。当該球

状アルミナ粒子混合物およびこれを含む樹脂複合組成物は、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、放熱シート、放熱接着剤等として使用することも可能である。

請求の範囲

[請求項1] レーザー回折散乱法による平均粒径（Ｄ５０）が０．５μｍ以上１０．０μｍ以下であり、

湿式粒度試験法によって測定された粒度分布において、２５．０μｍ以上の粒子が０．０４重量％以下であること、

比表面積が０．３０ｍ^2／ｇ以上２．００ｍ^2／ｇ以下であること、

円形度が０．８５以上であること、及び、

α化率が５０．０％未満であることを特徴とする、球状アルミナ粒子混合物。

[請求項2] コールターカウンターにより検出された１μｍ以上３０μｍ以下の粒子個数のうち、

１０μｍ以上の粒子個数頻度１００ｐｐｍ以下である、請求項１に記載の球状アルミナ粒子混合物。

[請求項3] カールフィッシャー電量測定法による水分量が２０ｐｐｍ未満である、請求項１に記載の球状アルミナ粒子混合物。

[請求項4] 平均粒径（Ｄ５０）が７．０μｍ以上１０．０μｍ以下であり、かつ円形度が０．８５以上である球状アルミナ粒子（ａ）、及び

平均粒径（Ｄ５０）が２．４μｍ以上６．０μｍ以下であり、かつ円形度が０．８５以上である球状アルミナ粒子（ｂ）、

を含有し、

球状アルミナ粒子（ａ）を５０重量％以上９５重量％以下、及び

球状アルミナ粒子（ｂ）を５重量％以上４５重量％以下

含有し、

球状アルミナ粒子（ａ）、及び球状アルミナ粒子（ｂ）の合計が９０重量％以上である、

請求項１に記載の球状アルミナ粒子混合物。

[請求項5] 平均粒径（Ｄ５０）が２．４μｍ以上６．０μｍ以下であり、かつ

円形度が０．８５以上である球状アルミナ粒子（ｂ）、及び

平均粒径（Ｄ５０）が０．４μｍ以上２．２μｍ以下であり、かつ円形度が０．８５以上である球状アルミナ粒子（ｃ）

を含有し、

球状アルミナ粒子（ｂ）を５０重量％以上９０重量％以下及び

球状アルミナ粒子（ｃ）を５重量％以上２０重量％以下含有し、

球状アルミナ粒子（ｂ）及び球状アルミナ粒子（ｃ）の合計が９０重量％以上である、

請求項１に記載の球状アルミナ粒子混合物。

[請求項6] 平均粒径（Ｄ５０）が７．０μｍ以上１０．０μｍ以下であり、かつ円形度が０．８５以上である球状アルミナ粒子（ａ）、

平均粒径（Ｄ５０）が２．４μｍ以上６．０μｍ以下であり、かつ円形度が０．８５以上である球状アルミナ粒子（ｂ）、及び

平均粒径（Ｄ５０）が０．４μｍ以上２．２μｍ以下であり、かつ円形度が０．８５以上である球状アルミナ粒子（ｃ）

を含有し、

球状アルミナ粒子（ａ）を５０重量％以上９０重量％以下、

球状アルミナ粒子（ｂ）を５重量％以上２０重量％以下及び

球状アルミナ粒子（ｃ）を５重量％以上３０重量％以下含有し、

球状アルミナ粒子（ａ）、球状アルミナ粒子（ｂ）及び球状アルミナ粒子（ｃ）の合計が９０重量％以上である、

請求項１に記載の球状アルミナ粒子混合物。

[請求項7] 樹脂中に、請求項１～６のいずれか１項に記載された球状アルミナ粒子混合物を含有することを特徴とする、樹脂複合組成物。

[請求項8] 非晶質球状アルミナ粒子、結晶質球状シリカ粒子、アルミナ粒子、チタニア粒子、マグネシア粒子、窒化アルミニウム粒子、窒化ホウ素粒子、チタン酸バリウム粒子、チタン酸カルシウム粒子、カーボンファイバーから選ばれる、少なくとも１種類以上の無機フィラーをさら

に含有する、請求項７に記載の樹脂複合組成物。