

明 細 書

発明の名称：

球状アルミナ粒子、その製造方法、および、それを含有する樹脂複合組成物

技術分野

[0001] 本発明は、球状アルミナ粒子、特に表面残留Na濃度が低減され且つ凝集度が小さい球状アルミナ粒子、その製造方法、およびそれを含有する樹脂複合組成物に関する。

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上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は安価な水酸化アルミニウムや酸化アルミニウム(以下、アルミナ)、さらに高熱伝導を期待した炭化ケイ素や窒化ホウ素、窒化アルミニウムといった素材が使われている。特にアルミナは安価であり化学的に安定であることから、熱伝導性無機フィラーとしてよく用いられる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2012-21710号公報

特許文献2：特開2008-120673号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] アルミナの生産方法として、バイヤー法が広く知られている。バイヤー法では、ボーキサイトを苛性ソーダ（水酸化ナトリウム）で処理することにより、アルミニウムをアルミン酸ソーダとして溶解し、不純物の鉄、チタン、ケイ素などは赤泥として沈殿させる。これをろ別して、ろ液（アルミン酸ソーダ溶液）に含水アルミナ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の種子を入れて、数日攪拌することにより、液中に含水アルミナを沈殿させ、これを回収する。回収された含水アルミナをか焼することにより、高純度アルミナ Al_2O_3 を得ることができる。
- [0006] バイヤー法では、苛性ソーダ（水酸化ナトリウム）で処理をしているので、製品のアルミナは、ナトリウムが残留することがある。ナトリウムがフィルター表面に多量に存在すると、樹脂や空気中の水分と反応し水酸化物イオンを放出する。この水酸化物イオンはエポキシ樹脂に存在するエポキシ基と反応し樹脂同士の重合反応を阻害し硬化不良の原因になる。またエポキシ基と混練して作成された樹脂組成物中にナトリウムイオンやカリウムイオンが存在すると、耐電圧性が損なわれる。以上の点からナトリウムの量は少ない方が望ましい。そのナトリウムを除去または低減するために、アルミナは水洗処理を行った後に、乾燥処理が行われている。
- [0007] 特許文献1は、アルミナのような粉体を同一容器内で水洗、ろ過から乾燥まで効率的に行うことのできる装置について開示している。より詳しくは、容器内に圧縮気体を導入することで、容器内に攪拌羽根を必要とせずに、同一容器内で粉体を水洗、ろ過から乾燥まで行うことを提示している。また、乾燥速度を向上するために、電気や蒸気による加熱、マイクロ波の照射を用いること等を開示している。
- [0008] このように、水洗したアルミナスラリーを乾燥する際、加熱して乾燥することが多い。ただし、加熱乾燥処理における長時間の加熱によってアルミナ

内部に残留するナトリウムイオンが外部へ移動し、洗浄によって清浄化されたアルミナ表面へ溶出してしまう恐れがある。また、スラリーに含まれるアルミナ粒子の粒子径が小さいものほど、加熱乾燥することによって粒子同士が凝集し、乾燥物が強固な凝集塊になる。凝集塊になることで、粉末化のために解砕が必要となる。解砕に伴い、製品となるアルミナ粉末中に、解砕機からの異物が混入（コンタミ）する恐れがある。

[0009] また、特許文献2は、原料として微粒低ソーダ酸化アルミニウムを使用し最大粒子径が $7\mu\text{m}$ 以下、かつ平均粒子径が $0.2\sim 0.9\mu\text{m}$ の範囲である微粒球状酸化アルミニウム粉体を開示する。この粉体は、火炎中に原料粉体を導入する前に強力な解砕処理を実施し、凝集粒子を十分解砕・分散させた直後に連続的に火炎中に導入することで、粗粒がなく、平均粒子径 $1\mu\text{m}$ 未満の球状無機酸化物粉体が安定的に得られると開示する。しかし、特許文献1と同様に、解砕に伴い、製品となるアルミナ粉末中に、解砕機からの異物が混入（コンタミ）する恐れがある。なお、この粉体のナトリウム成分の濃度について開示はない。

[0010] 本発明は、上記の状況に鑑みてなされたものであり、その目的は、表面残留Na濃度が低く且つ凝集度が小さい球状アルミナ粒子、その製造方法、およびそれを含有する樹脂複合組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、所定の方法で水洗したアルミナスラリーを乾燥することによって、解砕を行わずともスラリーを直接乾燥、粉末化が可能であることを見出した。

[0012] 上記の知見に基づく、本発明の要旨は以下のとおりである。

[1] 平均粒径が $0.4\sim 1.9\mu\text{m}$ 、比表面積が $1.0\sim 5.0\text{m}^2/\text{g}$ 、表面残留Naが 20ppm 以下、含有 Na_2O が 1000ppm 以下、凝集度が 1.0% 以下、円形度が 0.9 以上である、球状アルミナ粒子。

[2] α 化率が 10.0% 以下であることを特徴とする[1]に記載の球状アルミナ粒子。

[0013] [3] 原料球状アルミナと水を混合して、前記原料球状アルミナを含む水スラリーを調製する水スラリー調製工程と、
前記水スラリーを乾燥する乾燥工程と、
を有する、球状アルミナ粒子の製造方法。

[4] 前記水スラリー調製工程の前に、前記原料球状アルミナを水洗浄する原料球状アルミナ洗浄工程、

を有する、[3]に記載の球状アルミナ粒子の製造方法。

[0014] [5] [1] または [2] に記載の球状アルミナ粒子を含有していることを特徴とする樹脂複合組成物。

[6] 非晶質球状シリカ粒子、結晶質球状シリカ粒子、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、[5]に記載の樹脂複合組成物。

発明の効果

[0015] 本発明により、表面残留Na濃度が低く且つ凝集度が小さい球状アルミナ粒子、およびそれを含有する樹脂複合組成物が得られる。当該球状アルミナ粒子は、表面残留Na濃度が低いので、フィラーとして用いた場合に、硬化不良や耐電圧性の喪失を回避することができる。また、凝集度が小さいために、解砕が不要であり、解砕による異物の混入（コンタミ）を回避することができる。さらに、本発明の一態様である製造方法により、当該球状アルミナ粒子を容易に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1] 図1は、従来の加熱乾燥の場合と、本実施態様の凍結乾燥の場合での、アルミナ粒子の状態を模式的に表した図である

発明を実施するための形態

[0017] [球状アルミナ粒子]

[0018] (平均粒径)

本発明の一実施態様である、球状アルミナ粒子は、平均粒径が $0.4 \sim 1.9 \mu\text{m}$ である。平均粒径が $0.4 \mu\text{m}$ 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 $1.9 \mu\text{m}$ 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、液状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。

[0019] ここで、平均粒径とは、平均粒子径 (D_{50}) 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 D_{50} 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「`Mastersizer 3000`」(Malvern社製)を用いる。なお、球状アルミナ粒子の原料についても、同様にその平均粒子径を求めることができる。

[0020] (比表面積)

本発明の一実施態様では、球状アルミナ粒子は、BET法により測定された比表面積が $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

[0021] 球状粒子の比表面積が $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、粒子が細密充填構造を形成しにくくなるために、当該粒子を含む液状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 $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 超であると、粒子間の凝集傾向が増して同様に液状封止材の流動性が低下することがある。

[0022] 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°C で5分真空乾燥した。ついで、自動比表面積測定装置(マウンテック社製、`Mac sorb`)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%、 He 70%)を

用いて 77 K の測定温度で相対圧 P/P_0 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。

[0023] (表面残留 Na)

本発明の一実施態様では、球状アルミナ粒子は、表面残留 Na が 20 ppm 以下である。ここでいう表面残留 Na とはアルミナ表面に付着残留している Na のことであり、イオンクロマトグラフによって測定した。

ナトリウムがフィラー表面、すなわちアルミナ表面に多量に存在すると、樹脂や空気中の水分と反応し水酸化物イオンを放出する。この水酸化物イオンはエポキシ樹脂に存在するエポキシ基と反応し樹脂同士の重合反応を阻害し硬化不良の原因になる。またエポキシ基と混練して作成された樹脂組成物中にナトリウムイオンやカリウムイオンが存在すると、耐電圧性が損なわれる。ナトリウムが 20 ppm 以下であれば、硬化不良や耐電圧性の喪失を回避することができる。上記の観点から、ナトリウムは低いほど好ましいが、完全に除去することはコスト負担が大きいので 0.1 ppm 以上とする。

表面に残留するナトリウムはイオンクロマトグラフにて測定する。典型的には、以下の手順で測定する。

遠沈管に試料 4 g と蒸留水 40 ml を加え、蓋をして十分に振って混合する。混合した後、遠心分離器を用いて試料と試料溶液に分離させる。試料溶液を分取しイオンクロマトグラフを用いて、ナトリウムイオンを分析する。イオンクロマトグラフには東亜医用電子製イオンクロマトグラフで測定した。

[0024] (含有 Na_2O)

本発明の一実施態様では、球状アルミナ粒子は、含有 Na_2O が 1000 ppm 以下である。

ここでいう含有 Na_2O はアルミナの表面及び内部に存在する Na 分の総量であり、原子吸光度計によって酸化物である Na_2O として定量化したものである。

Na_2O がアルミナ中に多量に存在するとアルミナ表面だけでなく内部にもナトリウムが存在しており、アルミナを加熱処理した際にナトリウム成分が

粒子表面に遊離してしまい、表面残留Naが高くなる恐れがある。含有Na₂Oが1000ppm以下であればナトリウム分が低く、粒子表面への遊離を減らすことができる。含有Na₂Oは低ければ低いほど好ましいが、完全に除去することは製造管理上困難なため、その下限値は50ppm以上としてもよい。

含有Na₂Oの測定方法は、アルミナ粒子が含有する酸化ナトリウムの量は、当業者に公知の元素分析法を用いればよく、例えば、原子吸光光度計により行い、酸化物換算をする。

[0025] (凝集度)

本発明の一実施態様では、球状アルミナ粒子は、凝集度が1.0%以下である。

ここでいう凝集度とは粒子が凝集しているかを指す指標であり、篩分けによる測定方法によって測定した。

アルミナの水洗スラリーを加熱乾燥することによって、粒子同士が凝集し大きな塊になってしまう。凝集することによって粒子同士を引き離すために解砕する必要がある。解砕することによって解砕装置との接触による設備摩耗やコストがかかってしまう。また粒子同士が凝集することによって樹脂への分散が不十分なために樹脂組成物の流動性や粘性が悪化する恐れもある。凝集度が1.0%以下であれば塊が少ないことを意味し、解砕作業が不要になることを意味する。上記の観点から凝集度は低ければ低いほど望ましいが、凝集を完全に防ぐことは困難なため、その下限値は0.0001%以上としてもよい。

凝集度の測定方法は以下のとおりである。

4. 75mm, 212μmの2種類の網目の標準ふるいを順番に重ねる。重ねる順番は212μmの網目の篩を一番下にし、その上に篩目が徐々に大きくなるように重ねる。一番上段の4.75mmの網目の篩の上に、試料を50gのせ、ふるい振とう機にセットする。使用したふるい振とう機はEndecotts社製OCTAGON200を用いた。ふるいをセットした後

、振とう篩機の設定を振幅5、振とう時間3分とした。振とう完了後、各ふるい網上に残っている粒子と212 μmの網目を通過した粒子の粒子重量を計測した。4. 75 mmの網目の網上粒子量をA g、212 μmの網目の網上粒子量をB g、212 μmの網目を通過した粒子量をC gとすると、（凝集度）= $A / (B + C) \times 100$ （%）と計算する。

[0026] （円形度）

本発明の一実施態様では、球状アルミナ粒子は、円形度が0.90以上である。

球状粒子の円形度が高いほど、当該アルミナ粒子を含む樹脂複合組成物の粘度を低下させ、成形性も向上させることができる。円形度は、0.91以上であってもよく、0.92以上であってもよく、0.93以上であってもよい。円形度の上限は理論的には1.0であるが、製造管理の観点から0.98以下、または0.95以下としてもよい。

[0027] 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（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。

[0028] （α化率）

本発明の一実施態様では、球状アルミナ粒子は、α化率が10.0%以下であってもよい。

ここで、α化率とは、結晶質相の内のα-アルミナ結晶の割合を指す。アルミナは結晶質となることが知られており、典型的な結晶質の形態としてα-アルミナ、θ-アルミナ、δ-アルミナが知られている。本発明の一実施形態である、球状アルミナ粒子は、詳細は後述するが、原料を火炎中に投入して熔融させた後、急冷する溶射法に基づいて、製造することができる。その場合、得られるアルミナは非晶質の割合を多くすることができ、容易に、α化率が10.0%以下の球状アルミナ粒子を得ることができる。α化率の上限は

、5.0%であってもよく、3.0%であってもよく、1.0%であってもよい。 α 化率の下限は、特に制限されるものではなく、0.0%であってもよいが、製造管理の負担の観点及び樹脂複合組成物としての熱伝導率特性の観点から、0.1%であってもよく、0.4%であってもよい。

[0029] 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B r u k e r社製のD 2 P H A S E R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B r u k e r社製のD I F F R A C . T O P A S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。

[0030] (純度)

アルミナ微子の酸化アルミニウムの純度が99.99%以上100.00%以下であることが好ましい。酸化アルミニウムの純度が99.99%より小さいと、アルミナ粒子が不定形形状になりやすい。

[0031] アルミナ微粒子の純度を測定する装置の具体例としては、高感度で不純物レベルの定量が可能なICP発光分析や、AES、SIMSのごとき分析装置が使用可能である。本実施例のアルミナ粒子中の不純物量測定はICP発光分析法および原子吸光法による分析を行った。なお、測定は、各金属酸化物について下記のJIS規格の測定方法に従って行った。

・ Fe_2O_3 (%) : 硫酸(1+3)加圧酸分解、ICP法

(JIS R 1649)

・ SiO_2 (%) : 炭酸ナトリウム-ほう酸融解、ICP法

(JIS H 1901)

・ Na_2O (%) : 硫酸(1+3)加圧酸分解、原子吸光光度法

(JIS R 1649)

また、アルミナ粒子の純度は下記式より算出した。尚、少数点以下第3位

を四捨五入した値と定義する。

$$\begin{aligned} [0032] \quad \text{アルミナ粒子の純度} [Al_2O_3 (\%)] = \\ 100 (\%) - [Fe_2O_3 (\%)] - [SiO_2 (\%)] - [Na_2O (\%)] \end{aligned}$$

[0033] [球状アルミナ粒子の製造方法]

本発明の一実施態様では、球状アルミナ粒子の製造方法が提供される。当該製造方法は、上述したアルミナ粒子を好適に製造できる方法であり、以下の工程を含む。

- (1) 原料アルミナの製造工程。
- (2) 原料アルミナを球状化し原料球状アルミナを製造する工程。
- (3) 原料球状アルミナと水を混合して、前記原料球状アルミナを含む水スラリーを調製する水スラリー調製工程、および
- (4) 前記水スラリーを乾燥する、乾燥工程。

[0034] (原料アルミナ)

原料アルミナの製造方法としては、アンモニウムアルミニウム炭酸塩の熱分解法、気相酸化法、爆燃法、バイヤー法、アルミニウムアルコキシドの加水分解法等を用いて製造される。

[0035] (原料球状アルミナ)

原料アルミナは、火炎溶融法によって球状化して、原料球状アルミナとすることができる。

火炎溶融法は、公知の溶射方法の一種であり、粒子を火炎中に噴射して、前記粒子を球状化する。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。また使用する粒子の粒径を調整することで、球状アルミナ粉末の粒径を調整することができる。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、不純物が少なく低活性の空気や窒素やアルゴン等の気体が望ましい。

また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アルミニウム粉末を粉塵雲が形成される程度の量投入し、爆燃を起こ

して球状のアルミナ粒子を得る爆燃法によって原料球状アルミナを製造してもよい。

[0036] (水スラリー)

上述の原料球状アルミナと水を混合して、原料球状アルミナを含む水スラリーを調製する。混合する水は、球状粒子の純度を低下させないという観点から、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。混合量は、スラリーの粘度等を考慮して適宜調整することができる。

[0037] (洗浄)

水スラリー調製工程の前に、前記原料球状アルミナを水洗浄する原料球状アルミナ洗浄工程を行ってもよい。洗浄水は、スラリー水と同様、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を用いてもよい。あるいは、洗浄によって除去したい対象に応じて、洗浄剤や界面活性剤等と用いて、洗浄を行ってもよい。洗浄の温度、回数、時間等の条件を適宜調整して、アルミナ粒子を所望の洗浄状態とすることができる。典型的には、所望の表面残留Na濃度および含有Na₂O濃度を得るようにすることができる。洗浄後はフィルターなどを用いて任意の粒子濃度になるまで脱水をおこなってもよい。脱水を行うことによって水中に溶解しているNa分や洗浄剤を洗い流すことで乾燥後の再付着を予防することができる。また洗浄後の原料球状アルミナにさらに水を加え、残留している不純物成分を水に溶解させてもよい。水を加えた場合は再び脱水を行うことで、アルミナ粒子表面に付着する不純物成分を洗い流すことができる。高純度化に加え、任意の粒子濃度に制御することで後工程の乾燥の効率を上げることができる。

[0038] (乾燥)

原料球状アルミナを含む水スラリーから球状アルミナを取り出すために、水分を乾燥除去させる。従来の乾燥は、静置したスラリーを長時間加熱することにより、スラリーから水分を蒸発させるものである。このとき、加熱が

進むにつれて、スラリー中の水分は蒸発して減少するので、スラリー中でアルミナ粒子どうしの距離が狭くなる。スラリーから水分が完全に離脱したときに、アルミナ粒子どうしは接触しており、強固な凝集体を形成することがある。さらに長時間スラリーを加熱することによって、スラリーに含まれる球状アルミナ粒子内部からナトリウム分が表面に移動し、粒子表面に遊離することがある。これに対して、本実施態様では、原料球状アルミナを含む水スラリーを気流加熱乾燥あるいは凍結乾燥する。

[0039] (凍結乾燥)

凍結乾燥では、水分が凍結によって固定化され、それに伴いアルミナ粒子も固定化される。凍結乾燥により、水分は昇華により、徐々に系（スラリー）から離脱していくが、アルミナ粒子は固定されているので、アルミナ粒子どうしの距離はある程度保たれ、接触や凝集が抑制される。つまり、乾燥が完了し、スラリーから水分が完全に離脱したときに、アルミナ粒子どうしの接触は最小限になり、凝集が生じにくい。図1は、従来の加熱乾燥の場合と、本実施態様の凍結乾燥の場合での、アルミナ粒子の状態を模式的に表した図である。このように、本実施態様の凍結乾燥を行った場合、得られるアルミナ粒子は凝集が抑えられており、アルミナ粒子の凝集塊を解砕する必要もない。一般に、凝集物の解砕にはミル等の解砕装置が用いられ、解砕装置からの異物混入（コンタミ）のおそれがある。しかしながら、本実施態様では、解砕する必要もないので、当然のことながら、解砕による異物混入（コンタミ）が抑制される。さらに加熱温度が低い（10～90℃、より好ましい上限は80℃）ため、粒子内部からのナトリウム分の染み出しが最低限に抑えられるため、乾燥後の粉末表面に遊離再付着するナトリウムは少なくなる。

[0040] (気流加熱乾燥)

気流加熱乾燥では、スラリーを100～300℃の高温の気流中に噴霧することによって水分のみを蒸発させることでスラリーから球状アルミナ粉末を取り出す方法である。スラリーを二流体ノズルのようなノズルで高温の気流

中に噴霧する。噴霧されたスラリーは気流中の分散効果によって微細な液滴になる。従来の加熱乾燥法に比べて、気流加熱乾燥法はノズルによってスラリーを液滴にしていることによって非常に大きな表面積を持つことになる。スラリーが受ける熱量は熱源とスラリーが接している表面積に比例しているため、液滴の水分は瞬く間に蒸発乾燥する。従来の加熱乾燥法に比べて乾燥時間が短い（0.01秒～10秒程度）ため、粒子内部からのナトリウム分の染み出しが最低限に抑えられるため、乾燥後の粉末に遊離再付着するナトリウムは少なくなる。さらに、球状アルミナ粉末は、気流中に噴霧されているので、球状アルミナ粉末どうしの凝集が抑えられており、アルミナ粒子の凝集塊を解砕する必要もない。

[0041] [樹脂複合組成物]

本発明の一実施態様によって、最終的に得られた球状アルミナ粒子と樹脂との複合組成物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。

[0042] 球状アルミナ粒子と樹脂とを含むスラリー組成物を用いて、半導体封止材（特に固形封止材）、層間絶縁フィルム等の樹脂複合組成物を得ることができる。さらには、これらの樹脂複合組成物を硬化させることで、封止材（硬化体）、半導体パッケージ用基板等の樹脂複合体を得ることができる。

[0043] 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。

[0044] また、前記樹脂複合組成物を製造する場合、球状アルミナ粒子及び樹脂の他に、他の無機フィラーを配合してもよい、前記無機フィラーとしては、非晶質球状シリカ粒子、結晶質球状シリカ粒子、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。

[0045] 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。

[0046] 例えば、パッケージ用基板や層間絶縁フィルム等の半導体関連材料を製造する場合には、樹脂複合組成物に使用する樹脂として、公知の樹脂が適用できるが、エポキシ樹脂を採用することが好ましい。エポキシ樹脂は、特に限定されないが、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、フェノキシ型エポキシ樹脂等を用いることができる。これらの中の1種類を単独で用いることもできるし、異なる分子量を有する2種類以上を併用することもできる。これらの中でも、硬化性、耐熱性等の観点から、1分子中にエポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂が好ましい。具体的には、ビフェニル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノール類とアルデヒド類のノボラック樹脂をエポキシ化したもの、ビスフェノールA、ビスフェノールF及びビスフェノールS等のグリシジルエーテル、フタル酸やダイマー酸等の多塩基酸とエポクロロヒドリンとの反応により得られるグリシジルエステル酸エポキシ樹脂、線状脂肪族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、アルキル変性多官能エポキシ樹脂、 β -ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、1,6-ジヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂、2,7-ジヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂、ビスヒドロキシビフェニル型エポキシ樹脂、更には難燃性を付与するために臭素等のハロゲンを導入したエポキシ樹脂等が挙げられる。これら1分子中にエポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂中でも特にビスフェノールA型エポキシ樹脂が好ましい。

[0047] 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。

[0048] 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。

[0049] 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。

[0050] 本発明の球状アルミナ粒子の、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、球状アルミナ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、球状アルミナ粒子の表面処理に関わらず複合材料において球状アルミナ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。

[0051] 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。

[0052] また、シランカップリング剤については、公知のカップリング剤を用いればよいが、エポキシ系官能基を有するものが好ましい。

[0053] 球状アルミナ粒子と樹脂とを含むスラリー組成物を用いて、放熱シート、放熱グリース等を得ることができる。

[0054] 前記放熱シートを得る際には、球状アルミナ粒子と、樹脂のほかに、添加剤を適宜配合し、混練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。

[0055] 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。中でもシリコン樹脂を用いることが好ましい。シリコ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。

[0056] 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。

[0057] 前記放熱グリースを得る際には、球状アルミナ粒子と、樹脂のほかに、添加剤を適宜配合し、混練等の公知の方法で複合化する。ここで、放熱グリースに使用する樹脂は基油ともいう。

[0058] 例えば、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、鉱油、合成炭化水素油、エステル油、ポリグリコール油、シリコン油、フッ素油が挙げられる。

[0059] 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

[0060] 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。

[0061] 表1に記載の原料球状アルミナ粒子（素材1～素材4）を用意し、それらを水と混合して、水スラリーとした。水スラリーを作成する際のイオン交換水と粒子の混合率は、素材1，2を使用する場合は水を1000Lに対し、粒子粉末を200kg混合した。素材3を使用する際はイオン交換水を1000Lに対し、粒子粉末を300kgとした。素材4を使用する際はイオン交換水を1000Lに対し、粒子粉末を200kgとした。水スラリーを20分～1時間程度混合攪拌した後、適当なフィルターを用いてろ過し、水分量を60～80wt%程度になるまでろ過した。

[0062] （実施例1～3）

調整したスラリーを－40℃の条件下で一度予備凍結した。その後装置内を真空脱気しながら、80℃で24時間凍結乾燥した。

[0063] (実施例4)

調整したスラリーを平岩鉄工所製ジェットターボドライヤーを用いて20℃で気流乾燥した。

[0064] (比較例1～3)

調整したスラリーを気流なしの状態でオープン内に静置し、加熱乾燥法により乾燥した。乾燥条件は230℃、40時間の条件で乾燥した。

[0065] (比較例4)

素材4を使用して調整したスラリーを実施例1と同様の条件にて凍結乾燥した。

[0066] (比較例5)

素材1を使用して調整したスラリーを-40℃の条件下で一度予備凍結した。その後装置内を真空脱気しながら、95℃で24時間凍結乾燥した。

[0067] (比較例6)

素材1を使用して調整したスラリーを平岩鉄工所製ジェットターボドライヤーを用いて350℃で気流乾燥した。

[0068] (実施例5)

実施例1で得られた球状アルミナ粒子と窒化アルミニウム粒子(D50=30μm)とを、(球状アルミナ粒子の配合重量):(窒化アルミニウム粒子の配合重量)=90:10となるように混合し、球状アルミナ粒子混合物Aを作製した。さらに、樹脂複合組成物における球状アルミナ粒子混合物Aの添加量が90質量%となるように、球状アルミナ粒子混合物Aとダウ東レ製シリコーン樹脂CY52-276A液とを混合し、シンキー製真空混練機「泡取り練太郎」にて真空混練し、樹脂複合組成物を得た。混練条件は予備混練15秒、真空混練90秒にて実施した。混練後、混練物が入ったプラスチック製容器を25℃に調整したウォーターバスに入れ1時間冷却した。この樹脂複合組成物10gを表面が平滑な鉄板にのせて水平方向に対して60°傾け樹脂複合組成物の流れ度合いを確認した。その結果、傾けて5時間後にこの樹脂複合組成物が15cm以上流れ、良好な流動性を示した。

[0069] (実施例6)

実施例2で得られた球状アルミナ粒子と窒化ホウ素粒子（ $D_{50}=20\mu m$ ）とを、（球状アルミナ粒子の配合重量）：（窒化ホウ素粒子の配合重量）＝90：10となるように混合し、球状アルミナ粒子混合物Bを作製した。さらに、樹脂複合組成物における球状アルミナ粒子混合物Bの添加量が90質量％となるように、球状アルミナ粒子混合物Bとダウ東レ製シリコーン樹脂CY52-276A液とを混合し、シンキー製真空混練機「泡取り練太郎」にて真空混練し、樹脂複合組成物を得た。混練条件は予備混練15秒、真空混練90秒にて実施した。混練後、混練物の入ったプラスチック製容器を25℃に調整したウォーターバスに入れ1時間冷却した。この樹脂複合組成物10gを表面が平滑な鉄板にのせて水平方向に対して60°傾け樹脂複合組成物の流れ度合いを確認した。その結果、傾けて5時間後にこの樹脂複合組成物が15cm以上流れ、良好な流動性を示した。

[0070] それぞれの条件で得られた（乾燥された）球状アルミナ粒子の物性値を、表2に示す。

[0071] [表1]

表1					
	単位	素材1	素材2	素材3	素材4
平均粒径	um	0.9	0.8	1.9	0.7
比表面積	m ² /g	3.2	3.3	1.6	3.4

[0072]

[表2]

	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
素材		素材1	素材2	素材3	素材1	素材1	素材2	素材3	素材4	素材1	素材1
乾燥様式		凍結乾燥	凍結乾燥	凍結乾燥	気流乾燥	加熱乾燥	加熱乾燥	加熱乾燥	凍結乾燥	凍結乾燥	気流乾燥
平均粒径	um	1.1	0.8	1.9	0.9	1	0.9	2	0.9	2.1	0.9
比表面積	m ² /g	3.24	3.4	1.6	3.5	3.1	3.3	1.5	3.7	3.1	3.6
円形度	—	0.913	0.941	0.923	0.91	0.931	0.952	0.914	0.94	0.924	0.913
α化率	%	0.73	0.54	9.4	0.77	0.68	0.58	9.73	0.92	0.75	0.86
表面残留Na	ppm	14.4	16.3	0.9	17.6	14.6	15	0.9	18.3	16.2	38.1
Na ₂ O	ppm	749	490	190	715	740	468	173	1342	730	681
凝集度	%	0.427	0.561	0.062	0.051	44.87	50.32	10.776	0.82	49.183	0.042

[0073] 各物性値の測定方法を以下に記す。

[0074] (レーザー回折散乱法による平均粒径)

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「Mastersizer 3000」(Malvern社製)を用いた。

[0075] (比表面積)

ガス吸着法により測定した吸着等温線にBET理論を適用して、比表面積(BET値)を求めた(BET法)。比表面積測定機として、マウンテック社製商品名「マックスorb モデルHM-1208」を用いて測定した。

[0076] (表面残留Na)

表面に付着するイオン性不純物量はイオンクロマトグラフを用いて測定することができる。遠沈管に試料4gと蒸留水40mlを加え、蓋をして十分に振って混合する。混合した後、遠心分離器を用いて試料と試料溶液に分離させる。試料溶液を分取しイオンクロマトグラフを用いて、ナトリウムイオンを分析する。イオンクロマトグラフには東亜医用電子製イオンクロマトグラフで測定した。

[0077] (含有Na₂O)

試料0.5gを加圧容器に入れ、硫酸(1+3)を10ml加え蓋をした後、加熱乾燥炉にて230℃の温度で16時間加熱する。加熱した溶液を放冷後、溶液を100mlにメスアップした後、原子吸光光度計にて測定した。なお、硫酸(1+3)とは、濃硫酸1に対して純水を体積比で3加えて希釈した溶液を指す。

[0078] (凝集度)

4. 75mm, 212μmの2種類の網目の標準ふるいを順番に重ねる。重ねる順番は212μmの網目の篩を一番下にし、その上に篩目が徐々に大きくなるように重ねる。一番上段の4. 75mmの網目の篩の上に、試料を50gのせ、ふるい振とう機にセットする。使用したふるい振とう機はEn

d e c o t t s社製O C T A G O N 2 0 0を用いた。ふるいをセットした後、振とう篩機の設定を振幅5、振とう時間3分とした。振とう完了後、各ふるい網上に残っている粒子と212 μmの網目を通過した粒子の粒子重量を計測した。4. 75 mmの網目の網上粒子量をA g、212 μmの網目の網上粒子量をB g、212 μmの網目を通過した粒子量をC gとすると、(凝集度) = $A / (B + C) \times 100$ (%) と計算する。

[0079] 上記の実施例を通じて、表面残留Na濃度が低く且つ凝集度が小さい球状アルミナ粒子、を得られることを確認した。また、当該球状アルミナ粒子を含有する樹脂複合組成物、を得られることを確認した。

産業上の利用可能性

[0080] 本発明の球状アルミナ粒子は、表面残留Na濃度が低いので、フィラーとして用いた場合に、硬化不良や耐電圧性の喪失を回避することができる。また、凝集度が小さいために、解砕が不要であり、解砕による異物の混入(コンタミ)を回避することができる。ゆえに、フィラーとして、小型化・薄型化された半導体パッケージ等に好適に利用できる。さらに、本発明の一態様である製造方法により、当該球状アルミナ粒子を容易に製造することができる。当該球状アルミナ粒子を含有する樹脂複合組成物は、良好な品質を示し、半導体封止用材に限定されず、他の用途にも用いることができる。具体的には、プリント基板用のプリプレグや、各種エンジニアリングプラスチック等として使用することも可能である。

請求の範囲

- [請求項1] 平均粒径が $0.4 \sim 1.9 \mu\text{m}$ 、比表面積が $1.0 \sim 5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、表面残留Naが 20 ppm 以下、含有 Na_2O が 1000 ppm 以下、凝集度が 1.0% 以下、円形度が 0.9 以上である、球状アルミナ粒子。
- [請求項2] α 化率が 10.0% 以下であることを特徴とする請求項1に記載の球状アルミナ粒子。
- [請求項3] 原料球状アルミナと水を混合して、前記原料球状アルミナを含む水スラリーを調製する水スラリー調製工程と、
前記水スラリーを乾燥する乾燥工程と、
を有する、球状アルミナ粒子の製造方法。
- [請求項4] 前記水スラリー調製工程の前に、前記原料球状アルミナを水洗浄する原料球状アルミナ洗浄工程、
を有する、請求項3に記載の球状アルミナ粒子の製造方法。
- [請求項5] 請求項1または2に記載の球状アルミナ粒子を含有していることを特徴とする樹脂複合組成物。
- [請求項6] 非晶質球状シリカ粒子、結晶質球状シリカ粒子、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5に記載の樹脂複合組成物。