明　細　書

発明の名称 ：

ガリウム含有アルミナ粒子、並びに、これを含むスラリー組成物及び樹脂複合組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ガリウム含有アルミナ粒子、特に、誘導結合プラズマ質量分析法（ＩＣＰ－ＭＳ）で測定したガリウムの含有量が特定の範囲にあるアルミナ粒子、並びに、当該アルミナ粒子を含むスラリー組成物及び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。（このようなフィラーと樹脂の混合物を、樹脂組成物または樹脂複合組成物と称することもある。）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。また樹脂としては放熱シートや放熱接着剤であれば、シリコーン樹脂が、半導体封止材についてはエポキシ樹脂が一般的に使用されている。

[0004] 一般に、熱伝導性無機フィラーは対称性のよい結晶構造（アルミナであれば、α、θ相）を有する粒子ほど、格子の不完全性に伴う散乱が小さくなるというという理由から熱伝導率が高くなることが知られている（例えば、非特許文献１）。一方で、α、θ相含有量が高いと表面形状の平滑性が失われる(例えば、特許文献１)。また、α相は硬度が高いことから、多く含むことによる磨耗特性の悪化が報告されている（例えば、特許文献２）。例えば、放熱シート製造時におけるフィラーと樹脂の混錬工程において、混錬設備の摩耗等の問題が起こり得る。（例えば、特許文献１、２）。そのため、熱伝導性無機フィラーにおいて熱伝導率及び表面形状の平滑性を併せ持つための材料設計が重要な技術課題であった。

[0005] 特許文献２では、水酸化アルミニウム粉末又は水酸化アルミニウム粉末のスラリーを強力な分散機能を有するフィード管から火炎中に噴霧し、球状アルミナ粉末を得ることが開示されている。この手法により、球状アルミナ粉末の主結晶相がδとαからなり、金型摩耗特性を改善できることが開示されている。しかし、特許文献１によれば、この手法で得られた球状アルミナ粒子では、平均球形度０．９０以上の粒子であっても水酸化アルミニウム原料由来の表面凹凸があり、改善の余地があったとされている。

[0006] また、特許文献１では、アルミナ原料として水酸化アルミニウム又はアルミナを特定のフィード量で供給し、２０５０～２３００℃で溶融後、ドライアイスで急冷処理し、球状アルミナを得ることが開示されている。この手法により、Ｘ線回折においてδ相ピーク強度θ相ピーク強度の比、（δ相ピーク強度／θ相ピーク強度）が１．０以上となり表面形状をコントロールした高流動性の球状アルミナ粉末が得られることが開示されている。しかし、アルミナ原料を火炎溶融する製造工程において高温の溶融炉内に低温のドライアイスを供給して急速な冷却処理を行うため、製造装置への負荷が大きく工業的な安定生産が難しいと考えられる。また、表面形状のコントロール、金型摩耗特性についても、改善の余地があると考えられる。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２０１１－１０２２１５号公報

特許文献2：特開２００１－１９４２５号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1：キッテル固体物理学入門 第５版

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 上記のように、アルミナ粒子の熱伝導率が高く、かつ優れた表面形状の平滑性も併せ持つための材料設計の試みはなされてきたが、その効果は十分でなく、さらなる改善が必要であった。また、工業上の安定生産の観点からも、製造装置に過度な負荷をかけない製造方法が求められる。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、アルミナ粒子について詳細な検討を行い、アルミナ粒子におけるガリウムの含有量を特定の範囲に制御することで、特に熱伝導率が高く、かつ優れた表面形状の平滑性も併せ持つことを知見した。また、本手法により、これらの特性の制御を製造装置に過度な負荷をかけずに達成できることを知見した。

[0011] 特定の理論に拘束されることは望まないが、X線回折法（ＸＲＤ）により測定されリートベルト法で解析したα結晶相、θ結晶相及びδ結晶相の存在比を制御し、特にθ結晶相を一定量とすることで表面形状の平滑性が高まることが考えられる。

[0012] 本発明は、上記の知見に基づいて前述の課題を解決しようとするものであり、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]

平均粒径が０．５～３０．０μmであり、誘導結合プラズマ質量分析法（ＩＣＰ－ＭＳ）で測定したガリウムの含有量が１．０～６０．０ｐｐｍである

ことを特徴とする、ガリウム含有アルミナ粒子。

[２]

X線回折法（ＸＲＤ）により測定されリートベルト法で解析したα結晶相、θ結晶相及びδ結晶相の存在比が、（α＋θ）／δ≧２．０で表される、[１]に記載のガリウム含有アルミナ粒子。

[３]

X線回折法（ＸＲＤ）により測定されリートベルト法で解析したθ結晶相及びδ結晶相の存在比が、θ／δ≧２．０で表される、[１]または[２]に記載のガリウム含有アルミナ粒子。

[４]

円形度が０．９０以上である、[１]～[３]のいずれか１項に記載のガリウム含有アルミナ粒子。

[５]

[１]～[４]のいずれか１項に記載のガリウム含有アルミナ粒子を含有していることを特徴とする、スラリー組成物。

[６]

非晶質球状アルミナ粒子、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、タルク、マイカ、カオリン、酸化カルシウム、酸化亜鉛、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、アルカリ土類塩基性炭酸塩（炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等）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]に記載のスラリー組成物。

[７]

[１]～[４]のいずれか１項に記載のガリウム含有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。

[８]

非晶質球状アルミナ粒子、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、タルク、マイカ、カオリン、酸化カルシウム、酸化亜鉛、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、アルカリ土類塩基性炭酸塩（炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等）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] 本発明のアルミナ粒子におけるガリウムの含有量を特定の範囲に制御されたガリウム含有アルミナ粒子は、特に熱伝導率に優れ、かつ、表面形状の平滑性を高いレベルで併せ持つ。

また、前記ガリウム含有アルミナ粒子は、これらの特性の制御を製造装置に過度な負荷をかけずに達成できる点で、工業上の安定生産性に極めて優れる。

また、アルミナ粒子におけるガリウムの含有量を制御することで、簡便に熱伝導率及び表面形状の平滑性のバランスを制御することができる。つまり、熱伝導率の要求レベルは、その用途によって異なるし、混錬設備等の耐摩耗性の要求レベルは、その設備によって異なるところ、これらの所望の要求特性に応じて前記バランスを制御することができる。

なお、上記の効果は、前記ガリウム含有アルミナ粒子を放熱シート、放熱接着剤、半導体封止材等、熱伝導性が求められる製品用のフィラーとして用いた場合に、非常に有用な効果である。

発明を実施するための形態

[0014] （誘導結合プラズマ質量分析法（ＩＣＰ－ＭＳ）で測定したガリウムの含有量が１．０～６０．０ｐｐｍ）

本発明の一実施態様によって提供される、アルミナ粒子は、

誘導結合プラズマ質量分析法（ＩＣＰ－ＭＳ）で測定したガリウムの含有量が１．０～６０．０ｐｐｍであること、を特徴とする。好ましい上限は４０．０、より好ましくは３０．０、さらに好ましくは２０．０、さらに好ま

しくは１０．０ｐｐｍであってもよい。好ましい下限は２．０、より好ましくは３．０ｐｐｍであってもよい。

[0015] アルミナ粒子中に含まれるガリウム量を上記範囲に制御することによって優れた熱伝導性を有しながら低い磨耗性を兼ね備えることが可能となる。

[0016] 詳細は明らかではないが、ガリウム量が１．０ｐｐｍ未満であると、アルミナ粒子の製造時、例えば、アルミナ原料の溶融後の冷却工程において、結晶化に伴う表面凹凸の発生が顕著となる。アルミナ粒子の冷却は表面から起こると考えられるため、表面から結晶化が起こる。その結果、表面の凹凸が顕著となり、アルミナ粒子表面の平滑性が著しく低下すると考えられる。すなわち、Ｇａ含有量が１．０ｐｐｍ未満である場合、対称性が高く、結晶化時に晶癖に由来する表面凹凸が際立ちやすいα相、θ相の含有量が大きくなることで、冷却結晶化時の粒子表面凹凸が顕著となる。そのため、アルミナ粒子と樹脂との混錬工程において、アルミナ粒子表面の凹凸（低い平滑性に起因する）が混錬設備を摩耗させる、いわゆる設備摩耗の原因となる。また、樹脂組成物の流動性が著しく低下する。

[0017] ガリウム量が６０．０ｐｐｍを超えるとα相、θ相の含有量が低下することによって熱伝導性が低下する傾向にあり、特に優れた熱伝導性と良好な磨耗性（設備に対する磨耗性が低い）を両立することが困難となると考えられる。

[0018] つまり、アルミナ粒子におけるＧａ含有量を適切な範囲に制御することで、α相、δ相、θ相の存在比率が適切に制御され、その結果、特に優れた熱伝導性及び低い摩耗性を両立させることができる。

[0019] 上記特性（設備摩耗の問題が起こりにくく、かつ、熱伝導性に優れる）をあわせもつには、従来は、粒子製造時の冷却工程において、ドライアイスで急冷する等、大変だった。本発明では、驚くべきことに、Ｇａ含有量を制御することで、上記特性（設備摩耗の問題が起こりにくく、かつ、熱伝導性に優れる）をあわせもつ粒子を創出した。

[0020] ［Ｇａ含有量の測定方法］

Ｇａ含有量の測定方法は、極微量成分（ｐｐｍオーダー）の定量性が確保できるＩＣＰ－ＭＳを用いる。ＩＣＰ－ＭＳで測定するには、試料を溶解して溶液とする必要があるが、アルミナは溶解しにくい物質なので加圧酸分解法などで溶解する。その後、その溶液をＩＣＰ－ＭＳで分析すればよい。

[0021]（平均粒径が０．５以上３０．０μｍ以下）

本発明の一実施態様である、アルミナ粒子は、平均粒径が０．５～３０．０μｍ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、当該アルミナ粒子を含む組成物、典型的にはスラリー組成物及び樹脂複合組成物等の潤滑性（流動性）が低下することがあり、好ましくない。平均粒径が１０．０μｍを超えると、当該アルミナ粒子を含む組成物、典型的にはスラリー組成物及び樹脂複合組成物等において、他の成分との混和性が低下することがある。アルミナ粒子の平均粒径は、それが含まれる組成物で所望される用途や性状に応じて適宜調整可能である。そのため、平均粒径の下限は１．０μｍでもよく、３．０μｍでもよい。また、平均粒径の上限は２０．０μｍでもよく、１５．０μｍでもよく、１０．０μｍでもよい。なお、本発明の一実施態様によるアルミナ粒子は、溶射法に基づいて、製造することができる。溶射法では、使用する原料の粒径を調整することで、溶射後のアルミナ粒子の粒径を調整することができる。

[0022] 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する、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、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。本発明の一実施態様では、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、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。

[0023]（X線回折法（ＸＲＤ）により測定されリートベルト法で解析したα結晶相、

θ結晶相及びδ結晶相の存在比が、（α＋θ）／δ≧２で表される）

本発明の一実施態様である、アルミナ粒子は、X線回折法（ＸＲＤ）により測定されリートベルト法で解析したα結晶相、θ結晶相及びδ結晶相の存在比が、（α＋θ）／δ≧２で表されるものでもよい。（α＋θ）／δの上限は、１０．０以下または未満であってもよく、好ましくは８．０以下または未満であってもよい。（α＋θ）／δの下限は、好ましくは３．０以上または超であり、より好ましくは４．０以上または超であり、さらに好ましくは５．０以上または超であってもよい。

[0024] α結晶相、θ結晶相及びδ結晶相の存在比を上記の範囲に制御することで、α相、δ相、θ相の存在比率が適切に制御され、その結果、特に優れた熱伝導性及び低い摩耗性を両立させることができる。

[0025] ［α相、θ相、δ相の定量方法］

アルミナ粒子のα相、θ相、δ相の定量は粒子のＸ線回折データをリートベルト解析することによって行う。アルミナ粒子のＸ線回折測定はＢｒｕｋｅｒ社の粉末Ｘ線回折測定装置「Ｂｒｕｋｅｒ　Ｄ２ＰＨＡＳＥＲ」を用いて測定する。得られたＸ線回折パターンをリートベルト法にて解析し、各相の定量を行い、（α＋θ）／δ、θ／δを算出する。解析にあたっては、ＰＤＦ－４　２０２０のデータベース（α：０４－００４－２８５２、θ：０１－０８６－１４１０、δ：０４－０２１－８０９８）を参照した。その他、測定条件は下記の通りである。

＜測定条件＞

光源：Ｃｕ　Ｋα（＝０．１５４１ｎｍ）

走査範囲：１０～９０°

走査速度：０．０２°／ｓ

また、リートベルト解析において解析の信頼性の指標として用いられる信頼性因子Ｒｗｐ値はいずれも１０％未満となるようにする。

[0026] （X線回折法（ＸＲＤ）により測定されリートベルト法で解析したθ結晶相及びδ結晶相の存在比が、θ／δ≧２で表される）

本発明の一実施態様である、アルミナ粒子は、X線回折法（ＸＲＤ）により測定されリートベルト法で解析したα結晶相、θ結晶相及びδ結晶相の存在比が、θ／δ≧２で表されるものでもよい。θ／δの上限は、１０．０以下または未満であってもよく、好ましくは８．０以下または未満であり、さらに好ましくは６．０以下または未満であってもよい。θ／δの下限は、好ましくは３．０以上または超であり、より好ましくは４．０以上または超であり、さらに好ましくは５．０以上または超であってもよい。

[0027] α結晶相、θ結晶相及びδ結晶相の存在比を上記の範囲に制御することで、α相、δ相、θ相の存在比率が適切に制御され、その結果、さらに、優れた熱伝導性及び低い摩耗性を両立させることができる。なお、θ相、δ相は上述の定量方法によって定量される。

[0028]（円形度が０．９０以上）

本発明の一実施態様によるアルミナ粒子は、溶射法に基づいて、製造することができる。溶射法では、時間当たりの火炎への原料投入量や燃料ガス種によって、得られるアルミナ粒子の形状を調整することができ、球状のアルミナ粒子を得ることができる。

[0029] 球状であるとは、粒子の形状が、完全に球体であるものだけでなく、概ね球体であるものを含む。具体的には、以下の手順で、球状であるかどうかを判定する。まず、粒子を二次元画像として撮影する。二次元画像の形状（すなわち円形または概ね円形）に着目し、その円形度（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、その平均値を算出する。円形度の平均値が０．９０以上であるものを、球状とみなす。

[0030] 球状アルミナ粒子は、円形度が０．９０以上であってもよい。

球状粒子の円形度が高いほど、当該アルミナ粒子を含む組成物、典型的にはスラリー組成物及び樹脂複合組成物等の摩耗性を低くすること、あるいは潤滑性（流動性）を高くすることができ、ひいては優れた使用感（質感）を得ることができる。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以上であってもよく、０．９４以上であってもよく、０．９５以上であってもよいであってもよい。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０．９７以下としてもよい。

[0031] [円形度の測定方法]

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二次元画像を得る。当該二次元画像について円形度（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、その平均値をその粒子の円形度とする。

[0032] （ガリウム含有アルミナ粒子を含有するスラリー組成物）

本発明の一実施態様によって、ガリウム含有アルミナ粒子を含有するスラリー組成物が提供される。アルミナ粒子と分散媒とを含む組成物を用いて、スラリー組成物を得ることができる。スラリー組成物は、後述する樹脂複合組成物等に用いることができる。本発明の一実施態様によるスラリー組成物は、摩耗性を低くあるいは潤滑性（流動性）を高くすることができ、また、流動性に優れた樹脂複合組成物を得ることができる。

[0033] 前記スラリー組成物における分散媒は、スラリー組成物の用途に応じて水又は公知の有機溶剤を適宜調整できる。複数の分散媒を併用してもよい。典型的には、分散媒は液体であり、水や有機溶剤などが挙げられる。有機溶剤としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン等のアルカン系溶剤、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール系溶剤、アセトン、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のケトン系溶剤、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族系溶剤が挙げられる。好ましくは、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のケトン系溶剤である。

[0034] 前記スラリー組成物を製造する場合、例えば、ガリウム含有アルミナ粒子及び分散媒の他に、公知の分散剤、顔料、香料、防腐剤、精製水、界面活性

剤等を必要により配合し、混錬等の公知の方法で複合化してもよい。

[0035] 前記スラリー組成物における分散剤は、スラリー組成物の用途に応じて水又は公知の有機溶剤を適宜調整できる。複数の分散剤を併用してもよい。

[0036] 分散剤は、例えば、ノニオン型分散剤及びカチオン型分散剤から選択される少なくとも一種を含む分散剤が挙げられる。

[0037] ノニオン型分散剤としては、特に限定はなく、公知のものを用いることができる。例えば、ポリオキシエチレン鎖を有する高分子化合物等が挙げられる。ポリオキシエチレン鎖を有する高分子化合物としては、例えば、アルキルポリオキシエチレンエーテル、アルキルポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンエーテル、アルキルポリオキシプロピレン・ポリオキシエチレンエーテル、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンエーテル（ポリオキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー）、脂肪酸ポリオキシエチレンエステル、脂肪酸ポリオキシエチレンソルビタンエステル、脂肪酸ポリオキシエチレンソルビトールエステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル、ポリオキシエチレンひまし油（硬化ひまし油）、アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物等が挙げられる。アルキルポリオキシエチレンエーテルとしては、例えば、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オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。脂肪酸ポリオキシエチレンソルビタンエステルとしては、例えば、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート等が挙げられる。

[0038] カチオン型分散剤としては、特に限定はなく、公知のものを用いることができる。例えば、アルキルアミン塩、アシルアミン塩、第四級アンモニウム塩、アミド結合又はエステル結合又はエーテル結合を有するアンモニウム塩、イミダゾリン、イミダゾリウム塩、アミン誘導体等が挙げられる。カチオ

ン型分散剤は低分子化合物でも高分子化合物でもよいが、アルミナ粒子の分散性の観点からは、高分子化合物が好ましい。このような高分子系分散剤としては、例えば、ポリエチレンイミン、アミノアルキル（メタ）アクリレート共重合体、ポリビニルイミダゾリン、ポリビニルピリジン誘導体、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド等が挙げられる。ポリビニルピリジン誘導体としては、ビニルピリジンと（メタ）アクリル酸との共重合体、ビニルピリジンと（メタ）アクリル酸とオキシエチレン基含有高分子化合物との共重合体等が挙げられる。ビニルピリジンと（メタ）アクリル酸とオキシエチレン基含有高分子化合物との共重合体としては、例えば、ビニルピリジンと（メタ）アクリル酸の共重合体とポリオキシエチレンとの共重合体等が挙げられる。このうち、アルミナ粒子の分散性の観点からは、アミン型高分子分散剤が好ましい。

[0039] また、分散剤は、公知の表面処理剤が挙げられる。表面処理剤を含有することで、スラリー組成物におけるアルミナ粒子と分散媒との分散性や、樹脂複合組成物における樹脂との分散性または親和性が向上する。例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、ビニル基、エテニル基、プロペニル基等のアルケニル基、フェニル基、アミノ基、フェニルアミノ基、アクリル基、メタクリル基、エポキシ基、スチリル基から選ばれる、少なくとも１種類以上の官能基を有する化合物、シランカップリング剤、シラザンが挙げられる。より好ましくは、ＳｉＨ、ＳｉＯＨ、ＳｉＯＲ（Ｒは炭化水素基）を有するシランカップリング剤及びヘキサメチレンジシラザン島のシラザンである。

[0040] シランカップリング剤としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－フェニル－３－アミノプロピルトリメトキシシランが挙げられる。アルコキシシラン化合物としてはヘキシルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、フ

ェニルトリエトキシシランが挙げられる。シラザン化合物はヘキサメチルジシラザン、トリメチルシランが挙げられる。反応性に優れるという観点ではシラザン化合物がより好ましい。より好ましくはヘキサメチルジシラザン、トリメチルシランである。

[0041] 前記スラリー組成物におけるガリウム含有アルミナ粒子の含有量（後述する「無機フィラー」又は「その他のフィラー」を含む場合は、これらを合わせた含有量）は、スラリー組成物の用途に応じて適宜調整できる。典型的には、本発明の一実施態様のガリウム含有アルミナ粒子の効果を発現させるという観点で、５０～９５ｗｔ％である。より好ましい下限は５５ｗｔ％であり、より好ましくは６０ｗｔ％、より好ましくは６５ｗｔ％、より好ましくは７０ｗｔ％である。より好ましい上限は９３ｗｔ％であり、より好ましくは９０ｗｔ％、より好ましくは８５ｗｔ％である。

[0042] （無機フィラー）

また、前記スラリー組成物、および後述する樹脂複合組成物を製造する場合、本発明の一態様であるガリウム含有アルミナ粒子の他に、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、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、タルク、マイカ、カオリン、酸化カルシウム、酸化亜鉛、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、アルカリ土類塩基性炭酸塩（炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等）が挙げられる。前記無機フィラーの配合比は、スラリー組成物または樹脂複合組成物の用途に応じて適宜調整できる。典型的には、本発明の一実施態様のガリウム含有アルミナ粒子の効果を発現させるという観点で、（ガリウム含有アルミナ粒子の配合重量）：（他の無機フィラーの配合重量）＝５：９５～９０：１０であってもよい。

[0043] （ガリウム含有アルミナ粒子を含有する樹脂複合組成物）

本発明の一実施態様によって、ガリウム含有アルミナ粒子を含有する樹脂複合組成物が提供される。ガリウム含有アルミナ粒子と樹脂とを含む組成物

を用いて、樹脂複合組成物を得ることができる。

[0044] 例えば、ガリウム含有アルミナ粒子を用いて、半導体封止材（特に固形封止材）、層間絶縁フィルム等の樹脂複合組成物を得ることができる。さらには、これらの樹脂複合体組成物を硬化させることで、封止材（硬化体）、半導体パッケージ用基板等の樹脂複合体を得ることができる。半導体封止材、層間絶縁フィルム、放熱シート、放熱グリース等の用途においても、本発明の一実施態様であるガリウム含有アルミナ粒子を使用することで、熱伝導性に優れる樹脂複合組成物とすることができるため、好適に使用することができる。

[0045] 前記樹脂複合組成物を製造する場合、例えば、ガリウム含有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。

[0046] また、前記樹脂複合組成物を製造する場合、ガリウム含有アルミナ粒子及び樹脂の他に、前述の無機フィラーを配合してもよい。樹脂複合組成物（またはスラリー組成物）に配合する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、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であってもよい。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、本発明の一実施態様のガリウム含有アルミナ粒子の効果を発現させるという観点で、（ガリウム含有アルミナ粒子の配合重量）：（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。

[0047] さらに、前記樹脂複合組成物を硬化して樹脂複合体を製造する場合、例えば、樹脂複合組成物に熱を加えて溶融して、用途に応じた形状に加工し、溶融時よりも高い熱を加えて完全に硬化させる。この場合、トランスファーモールド法等の公知の方法を使用することができる。

[0048] 例えば、パッケージ用基板や層間絶縁フィルム等の半導体関連材料を製造

する場合には、樹脂複合組成物に使用する樹脂として、公知の樹脂が適用できるが、エポキシ樹脂を採用することが好ましい。エポキシ樹脂は、特に限定されないが、例えば、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、フェノキシ型エポキシ樹脂等を用いることができる。これらの中の１種類を単独で用いることもできるし、異なる分子量を有する２種類以上を併用することもできる。これらの中でも、硬化性、耐熱性等の観点から、１分子中にエポキシ基を２個以上有するエポキシ樹脂が好ましい。具体的には、ビフェニル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノール類とアルデヒド類のノボラック樹脂をエポキシ化したもの、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ及びビスフェノールＳ等のグリシジルエーテル、フタル酸やダイマー酸等の多塩基酸とエポクロ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。

[0049] また、半導体封止材用複合材料以外の用途、例えば、プリント基板用のプリプレグ、各種エンジニアプラスチック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。

[0050] 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。

[0051] 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。

[0052] 本発明の一実施態様のガリウム含有アルミナ粒子の、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、ガリウム含有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、ガリウム含有アルミナ粒子の表面処理に関わらず複合材料においてガリウム含有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。なお、前述の「他のフィラー」を併用する場合、前記樹脂複合組成物における好ましい添加量はガリウム含有アルミナ粒子及び「他のフィラー」の合計量である。

[0053] 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。

[0054] 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。

[0055] また、樹脂複合組成物を用いて、放熱シート、放熱グリース等を得ることができる。

[0056] 前記放熱シートを得る際には、ガリウム含有アルミナ粒子と、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。

[0057] 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。

[0058] 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。

[0059] 前記放熱グリースを得る際には、ガリウム含有アルミナ粒子と、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、放熱グリースに使用する樹脂は基油ともいう。

[0060] 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。

[0061] 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。

[0062] ［アルミナ粒子の製造方法］

本発明の一実施態様であるガリウム含有アルミナ粒子は、特に製造方法が限定されるものではなく、以下の製造方法によって製造することできる。当該製造方法は、上述したガリウム含有アルミナ粒子を好適に製造できる方法であり、以下の工程を含むことができる。

（１）アルミナ、ベーマイト、または水酸化アルミニウム等の少なくとも一つを火炎中に投入して溶融させた後、冷却することでアルミナ粒子を製造する工程、ならびに

（２）前記アルミナ粒子を製造する工程の後に篩等を用いて分級する工程

[0063] （１）のアルミナ粒子を製造する工程は、アルミナ粒子の原料（以下、単に「原料」ともいう。）を火炎中に投入して溶融させた後、冷却する工程である。これらの原料は、キャリアガス中に浮遊させた状態で火炎中に投入することができる。キャリアガスとしては、空気、酸素、プロパンガスなどが採用できる。

[0064] 火炎の形成は耐熱炉内にて行うことが好ましい。耐熱炉の上部にて火炎を形成し、その火炎中に原料を供給して、溶融されるアルミナ粒子材料が重力

により沈降していくのを耐熱炉の下方から回収することが好ましい。原料が耐熱炉中の下方には火炎を形成しないようにすることで、下方に沈降したアルミナ粒子材料は冷却されて粒子化する。

[0065] この耐熱炉の上部の原料が供給され溶融される火炎が存在する領域を溶融領域、耐熱炉の下部の溶融したアルミナ粒子が冷却される領域を冷却領域と呼ぶことができる。

[0066] 火炎の形成方法としては特に限定しないが、燃料（プロパン、ＬＰＧ、ＬＮＧ、水素、アンモニアなどの公知の燃料）と助燃ガス(空気や酸素)を、それぞれバーナを通じて溶融領域に供給したり、燃料、助燃ガスの混合物を、バーナを通じて溶融領域に供給したり、原料、燃料、助燃ガスの混合物を、バーナを通じて溶融領域に供給して火炎を形成したりすることができる。特に、火炎の最高温度を高め、耐熱炉内の温度勾配を大きくする観点から、燃料、助燃ガスの混合物もしくは原料、燃料、助燃ガスの混合物が溶融領域に供給される火炎の形成方法が好ましい。

[0067] なお、溶融領域において、原料粒子に対して、溶融に十分な熱量を加えることができれば、球状化しない異形状粒子の量を減らすこともできる。これにより、アルミナ粒子のかさ比重を調整することができる。また、時間当たりの火炎への投入量や燃料ガス種によって円形度、かさ比重を調整することもできる。また使用する原料粉末の粒径を調整することで、溶射後のアルミナ粒子の粒径を調整することができる。

[0068] アルミナ粒子の原料はアルミナ、ベーマイト、または水酸化アルミニウム等の少なくとも一つであってもよい。これらの原料が火炎中に投入されるとき、アルミナはアルミナのままであり、ベーマイトまたは水酸化アルミニウムは酸化または脱水反応によりアルミナが形成される。

[0069] 冷却領域において、冷媒を用いてもよい。冷媒は特に制限されるものではないが、アルミナ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。

[0070] （２）の分級する工程では、アルミナ粒子を製造する工程で得られたアルミナ粒子を所定の目開きを持つ篩等を用いて、好適に分級できる。必要に応じてサイクロン等によって粗粒・微粒に分離する前処理または後処理を加えてもよい。この工程により、所望の粒径、粒度分布、比表面積、かさ比重を得ることができる。

[0071] 本発明の一実施態様であるガリウム含有アルミナ粒子は上記（１）の工程において本発明で規定するＧａの含有量を有するアルミナ粒子が得られている状態であればよい。

[0072] 例えば、アルミナ粒子の原料において本発明の一実施態様において規定するＧａの含有量を有しておいていてもよく、また、原料を火炎中に投入する際、酸化ガリウム、水酸化ガリウムなどのＧａ源を併せて投入してもよい。

実施例

[0073] 以下の実施例・比較例を通じて、本発明の一実施態様について説明する。ただし、本発明の一実施態様は、以下の実施例に限定して解釈されるものではない。

[0074] ＬＰＧと酸素によって形成される火炎中に、所定量のガリウムを含有するアルミナ粒子原料を投入し、つまり溶射により、アルミナ粒子を製造した。投入するアルミナ粒子原料の粒径を制御することで、アルミナ粒子の平均粒径を調整し、さらに、火炎形成条件、原料粒度、原料供給量、分級条件などを調整して表１に示す物性値を有するガリウム含有アルミナ粒子を製造した。得られたアルミナ粒子の物性値を表１に示す。

[0075] [表1]

表１　アルミナ粒子の物性値

		実施例１	実施例２	実施例３	比較例１	比較例２	比較例3
平均粒径[um]		4.6	2.5	5.1	2.1	0.5	0.8
Ga含有量[ppm]		50	50	5	310	85	130
結晶相	$(\alpha+\theta)/\delta$	4.6	3.2	6.4	0.3	0.7	0.2
（リートベルト法）	θ/δ	2.9	2.6	4.4	0.2	0.7	0.2
熱伝導性		◎	◎	◎	△	○	△
耐摩耗性(硬度)		○	○	△	◎	○	◎

[0076] 各物性値の測定方法を以下に記す。

[0077] ［平均粒径］

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）を測定した。

[0078] ［Ｇａ含有量の測定方法］

Ｇａ含有量は、ＩＣＰ－ＭＳ法にて測定した。アルミナを溶解するため、試料は加圧酸分解法によって溶解して溶液とした。その後、ＩＣＰ－ＭＳにてＧａ量を測定して含有量を求めた。

[0079] ［α相、θ相、δ相の定量方法］

実施例、比較例に記載のアルミナ粒子のα相、θ相、δ相の定量は粒子のＸ線回折データをリートベルト解析することによって行った。アルミナ粒子のＸ線回折測定はＢｒｕｋｅｒ社の粉末Ｘ線回折測定装置「Ｂｒｕｋｅｒ Ｄ２ＰＨＡＳＥＲ」を用いて測定した。得られたＸ線回折パターンをリートベルト法にて解析し、各相の定量を行い、（α＋θ）／δ、θ／δを算出した。解析にあたっては、ＰＤＦ－４　２０２０のデータベース（α：０４－００４－２８５２、θ：０１－０８６－１４１０、δ：０４－０２１－８０９８）を参照した。その他、測定条件は下記の通りである。

＜測定条件＞

光源：Ｃｕ　Ｋα（＝０．１５４１ｎｍ）

走査範囲：１０～９０°

走査速度：０．０２°／ｓ

また、リートベルト解析において解析の信頼性の指標として用いられる信頼性因子Ｒｗｐ値はいずれも１０％未満であった。

[0080] ［熱伝導性の評価方法］

実施例、比較例に記載のアルミナ粒子と三菱ケミカル製ビフェニル系エポキシ樹脂「ＹＸ－４０００Ｈ」、硬化剤として四国化成工業株式会社製の「２－エチル－４－メチルイミダゾール」を質量比８０：１５：５の割合にて金属皿に秤量し、１７５℃に設定したホットプレートの上で加熱しながら混合物が一様になるまで混錬した。そのまま５時間保持し、厚さ５ｍｍの板状

樹脂複合組成物を作製した。２５℃の恒温槽中にて冷却した板状樹脂組成物を１００℃に加熱したホットプレートの上に乗せ、ホットプレートに触れていない面が８０℃に達するまでの時間で熱伝導性を評価した。８０℃に達するまでの時間が最も短いグループを◎、次いで短いグループを〇、次いで短いグループを△、最も長いグループを×とした。◎は特に熱伝導性に優れるといえる。また、産業上は〇～△であれば熱伝導性に十分優れるといえる。

[0081] ［組成物硬度の測定方法］

実施例、比較例に記載のアルミナ粒子と三菱ケミカル製ビフェニル系エポキシ樹脂「ＹＸ－４０００Ｈ」を質量比４：１の割合にて金属皿に秤量し、１７５℃に設定したホットプレートの上で加熱しながら混合物が一様になるまで混錬した。混合物を２５℃の恒温槽中にて冷却し、厚さ５ｍｍの板状樹脂複合組成物を作製した。アスカー硬度計ＴＹＰＥ　Ｅにて板状樹脂組成物の硬度を測定し、摩耗性の評価に用いた。硬度が最も低いグループを◎、次いで低いグループを〇、次いで低いグループを△、最も高いグループを×とした。◎は特に設備摩耗性が低く、産業上優れるといえる。また、産業上は〇～△であれば熱伝導性に十分優れるといえる。

[0082] ［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した。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。

産業上の利用可能性

[0083] 本発明の一実施態様のアルミナ粒子は、熱伝導率に優れ、かつ表面形状の平滑性を高いレベルで併せ持つ。本発明の一実施態様では、アルミナ粒子を含むスラリー組成物、及び樹脂複合組成物も提供され、アルミナ粒子の有する性質に応じて、優れた熱伝導性や耐摩耗性（設備の摩耗が少ない）等の効果を得ることができる。

請求の範囲

[請求項1] 平均粒径が０．５～３０．０μｍであり、誘導結合プラズマ質量分析法（ＩＣＰ－ＭＳ）で測定したガリウムの含有量が１．０～６０．０ｐｐｍであることを特徴とする、ガリウム含有アルミナ粒子。

[請求項2] Ｘ線回折法（ＸＲＤ）により測定されリートベルト法で解析したα結晶相、θ結晶相及びδ結晶相の存在比が、（α＋θ）／δ≧２．０で表される、請求項１に記載のガリウム含有アルミナ粒子。

[請求項3] Ｘ線回折法（ＸＲＤ）により測定されリートベルト法で解析したθ結晶相及びδ結晶相の存在比が、θ／δ≧２．０で表される、請求項１に記載のガリウム含有アルミナ粒子。

[請求項4] 円形度が０．９０以上である、請求項１に記載のガリウム含有アルミナ粒子。

[請求項5] 請求項１～４のいずれか１項に記載のガリウム含有アルミナ粒子を含有していることを特徴とする、スラリー組成物。

[請求項6] 非晶質球状アルミナ粒子、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、タルク、マイカ、カオリン、酸化カルシウム、酸化亜鉛、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、アルカリ土類塩基性炭酸塩（炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム）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に記載のスラリー組成物。

[請求項7] 請求項１～４のいずれか１項に記載のガリウム含有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8] 非晶質球状アルミナ粒子、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、タルク、マイカ、カオリン、酸化カルシウム、酸化亜鉛、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、アルカリ土類塩基性炭酸塩（炭酸カルシウム、炭酸

マグネシウム）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。