

## 明 細 書

発明の名称：

球状シリカ粒子、これを含有している樹脂複合組成物、および、これを製造する方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、球状シリカ粒子、特にコールターカウンターにより検出された  $1\text{ }\mu\text{m}$  以上  $30\text{ }\mu\text{m}$  以下の粒子のうち、 $3\text{ }\mu\text{m}$  以上の粒子の個数頻度が  $300\text{ ppm}$  以上  $50000\text{ ppm}$  以下であり、 $5\text{ }\mu\text{m}$  以上の粒子の個数頻度が  $100\text{ ppm}$  以下であり、BET法により測定された比表面積が  $5.0\text{ m}^2/\text{g}$  以上  $20\text{ m}^2/\text{g}$  以下であることにより、流動性に優れた球状シリカ粒子、これを含有している樹脂複合組成物、および、これを製造する方法に関する。

### 背景技術

[0002] ICやCPUなどの半導体パッケージの小型化、薄型化が進んでおり、これに伴いボンディングワイヤの細径化、狭ピッチ化へのニーズが高まっている。一方、半導体素子の高性能化に伴う発熱量の増大により、半導体パッケージの放熱性の向上がより重要となっている。半導体パッケージに用いられる封止材料に対するニーズも、狭小部への充填性を高めるため、より高流動の封止材が求められるとともに、高熱伝導化が要求されている。半導体パッケージの封止材として、エポキシ樹脂にシリカ粒子をフィラーとして充填した樹脂複合組成物が用いられているが、近年高流動へのニーズが高まったことから、フィラーとして用いられるシリカ粒子に球状粒子が多く用いられている。この球状のシリカ粒子を用いることにより、従来の破碎状のシリカ粒子に比べて、封止材の流動性を著しく向上することが可能となった。

[0003] しかしながら、封止材の高熱伝導化のニーズが高まるに伴い、樹脂に比べて熱伝導率が高いフィラーの充填率を高くして、封止材の熱伝導率を高くすることが必要となっている。また、封止材の強度を高めるとともに熱膨張率

を低くすることを目的とした場合もフィラーの充填率を上げることが必要となる。しかしながら、フィラーの充填率を上げると流動性が低下してしまうため、粒度分布を最適化するなどの試みがなされている。また、フィラー粒子の空間充填率を上げるために数種類の粒度分布をもつ粒子を配合する方法が一般に用いられている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2022-037681号公報

特許文献2：特開2007-015884号公報

特許文献3：特開2022-90679号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] このように、封止材となる樹脂複合組成物またはそのフィラーに関して、流動性もしくは充填性、放熱性（熱伝導性）、または強度等の種々の観点で検討されている。

[0006] 例えば、特許文献1は、樹脂複合組成物の高い流動性を得るために、樹脂複合組成物に含まれる非晶質シリカ粉末の粒子径分布およびその比表面積を適切に調整することを提案している。より具体的には、粒子径頻度分布において最頻径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲内にあり、 $0.50 \mu\text{m}$ 未満の粒子径の粒子の頻度が $1.0\%$ 以上であり、かつ、 $1 \sim 12 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有することを特徴とする非晶質シリカ粉末を開示している。

[0007] また、特許文献2は、原料粉末を火災中に溶射して球状化する球状無機質微粉末の製造方法に関するものであり、得られる粉末（粒子）が粗大化することを抑制し、所望の粒径範囲となる方法を提案する。より具体的には、特定の平均粒径の無機質原料粉末に分散系表面処理剤を混合した上で、溶射することにより、原料粉末の凝集による溶射時の粒子の増大化を防止できることを開示している。

[0008] また、特許文献3は、ゾルゲル法によって球状シリカ粒子を形成させた後、当該球状シリカ粒子を焼成し、さらに焼成物を解砕する工程を有する球状シリカ粉末を開示している。

[0009] しかしながら、封止材となる樹脂複合組成物またはそのフィラーに関して、さらなる特性の向上が求められている。特に、最近の半導体パッケージの小型化に伴い、封止材に使われるフィラーの小粒径化が求められている一方で、フィラーの小粒径化による流動性の低下が問題になっている。

[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、流動性に優れた球状シリカ粒子、それを含む樹脂複合組成物、およびその製造方法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、球状シリカ粒子の粒度分布において、粗大粒子を精密にカットすることによって、より具体的には特定の粒径以上を有する粗大粒子を個数レベルで制限することにより、上記の課題が解決されることを見出した。

[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。

[0013] [1] コールターカウンターにより検出された $1\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下の粒子のうち、 $3\mu\text{m}$ 以上の粒子の個数頻度が $300\text{ppm}$ 以上 $50000\text{ppm}$ 以下であり、 $5\mu\text{m}$ 以上の粒子の個数頻度が $100\text{ppm}$ 以下であり、BET法により測定された比表面積が $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とする球状シリカ粒子。

[2] レーザー回折散乱法によるD50が $0.4$ 以上 $3.0\mu\text{m}$ 以下である[1]に記載の球状シリカ粒子。

[3] 円形度が $0.85$ 以上である[1]または[2]に記載の球状シリカ粒子。

[4] コールターカウンターにより検出された $1\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下の粒子個数のうち、 $1\sim 2\mu\text{m}$ の粒子個数頻度をA、 $2\sim 30\mu\text{m}$ の粒子個数頻度をBとすると、 $B/A$ が $0.002$ 以上 $0.20$ 以下である[1]～[

3] のいずれか 1 項に記載の球状シリカ粒子。

[5] コールターカウンターにより検出された  $1\ \mu\text{m}$  以上  $30\ \mu\text{m}$  以下の粒子のうち、 $10\ \mu\text{m}$  以上の粒子が  $10\ \text{ppm}$  未満である [1] ~ [4] のいずれか 1 項に記載の球状シリカ粒子。

[6] [1] ~ [5] のいずれか 1 項に記載の球状シリカ粒子を含有していることを特徴とする樹脂複合組成物。

[7] 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、[6] に記載の樹脂複合組成物。

[8] 天然珪石を火炎中に投入して熔融させた後、冷却することで球状化する工程ならびに前記球状化する工程の後に分級機及び/又は篩を併用して分級する工程を有することを特徴とする、コールターカウンターにより検出された  $1\ \mu\text{m}$  以上  $30\ \mu\text{m}$  以下の粒子のうち、 $3\ \mu\text{m}$  以上の粒子の個数頻度が  $300\ \text{ppm}$  以上  $50000\ \text{ppm}$  以下であり、 $5\ \mu\text{m}$  以上の粒子の個数頻度が  $100\ \text{ppm}$  以下であり、BET 法により測定された比表面積が  $5.0\ \text{m}^2/\text{g}$  以上  $20\ \text{m}^2/\text{g}$  以下である、[1] ~ [5] のいずれか 1 項に記載の球状シリカ粒子の製造方法。

### 発明の効果

[0014] 本発明による球状シリカ粒子およびこれを含む樹脂複合組成物は、球状シリカ粒子の粒度分布、特に  $3\ \mu\text{m}$  以上の粒子の個数頻度及び  $5\ \mu\text{m}$  以上の粒子の個数頻度を特定の領域に制御されている。そのため、流動性に優れており、すなわち狭部充填性にも優れている。その結果、半導体製品、特に、ウェハレベルパッケージ (WLP) 等、最近の小型または薄型半導体製品における、不良率を低下することができる。また、本発明による球状シリカ粒子の製造方法により、前記の球状シリカ粒子を得ることができる。

### 発明を実施するための形態

- [0015] 本発明による、球状シリカ粒子は、  
コールターカウンターにより検出された  $1\ \mu\text{m}$  以上  $30\ \mu\text{m}$  以下の粒子のうち、 $3\ \mu\text{m}$  以上の粒子の個数頻度が  $300\ \text{ppm}$  以上  $50000\ \text{ppm}$  以下であり、 $5\ \mu\text{m}$  以上の粒子の個数頻度が  $100\ \text{ppm}$  以下であり、BET法により測定された比表面積が  $5.0\ \text{m}^2/\text{g}$  以上  $20\ \text{m}^2/\text{g}$  以下であることを特徴とする。
- [0016] 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。
- [0017]  $200\ \text{mL}$  のガラスビーカーに球状シリカ粒子、電解液  $150\ \text{mL}$  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、Multisizer 3）によりアパチャー径  $50\ \mu\text{m}$  を用いて、球状シリカ粒子の個々の粒子径を測定した。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した。コールターカウンターにより検出された  $1\ \mu\text{m}$  以上  $30\ \mu\text{m}$  以下の粒子のうち、粒径が3および  $5\ \mu\text{m}$  以上の粒子数を算出し、総測定個数に対するそれぞれの粗大粒子頻度（ppm）とした。
- [0018] このコールターカウンターによる測定により、当該球状シリカ粒子の  $1\ \mu\text{m}$  以上  $30\ \mu\text{m}$  以下の総測定個数に対する  $3\ \mu\text{m}$  以上の粒子の個数頻度が  $300\ \text{ppm}$  以上  $50000\ \text{ppm}$  以下であり、 $5\ \mu\text{m}$  以上の粗大粒子の個数頻度（割合）が  $100\ \text{ppm}$  以下である。 $100\ \text{ppm}$  以下とは、例えば、 $1\ \mu\text{m}$  以上  $30\ \mu\text{m}$  以下の粒子が10万個であるとき、その内  $5\ \mu\text{m}$  以上の粒子が10個以下の場合である。 $5\ \mu\text{m}$  以上の粗大粒子の個数頻度が  $100$

ppm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、流動性が低下すること、その結果、当該粒子を充填した半導体製品での不良率を低下することができることを、本発明者らが見出した。

[0019] 5  $\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子の個数頻度は、少ないほど、流動性が向上するので好ましい。そのため、当該個数頻度は90 ppm以下、80 ppm以下、70 ppm以下、60 ppm以下、または50 ppm以下であってもよい。5  $\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子の個数頻度は、0 ppm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0 ppm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1 ppm以上としてもよく、5 ppm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く、例えば、10 ppm以上、20 ppm以上、または30 ppm以上としてもよい。

[0020] 一方、3  $\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子の個数頻度は、樹脂複合組成物としての流動性を適切に担保するために制御する必要がある。個数頻度が300 ppm未満であると、3  $\mu\text{m}$ 未満の比表面積が大きい粒子が多くなり粘度が上昇するため流動性が低下する。一方個数頻度が50000 ppmを超えると、5  $\mu\text{m}$ 以上の粒子の混入を防ぐのが難しく実装基板とチップとの狭小部での詰まりを生じ、流動性が低下する。当該個数頻度の好ましい上限は、30000 ppmであり、より好ましくは20000 ppmである。また、当該個数頻度の好ましい下限は、500 ppmであり、より好ましくは1000 ppmであり、さらに好ましくは2000 ppmである。

[0021] また、コールターカウンターにより検出された1  $\mu\text{m}$ 以上30  $\mu\text{m}$ 以下の粒子のうち、10  $\mu\text{m}$ 以上の粒子の個数頻度が10 ppm未満であることが好ましい。10  $\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子の個数頻度は、少ないほど、流動性が向上するので好ましい。10  $\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子の個数頻度が10 ppm以上であると、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、流動性が低下する。より好ましくは5 ppm未満であり、さらに好ま

しくは1 ppm未満であり、さらに好ましくは0.1 ppm未満であり、最も好ましくはゼロである。

[0022] また、コールターカウンターにより検出された1  $\mu\text{m}$ 以上30  $\mu\text{m}$ 以下の粒子個数のうち、1～2  $\mu\text{m}$ の粒子個数頻度をA、2～30  $\mu\text{m}$ の粒子個数頻度をBとすると、 $B/A$ が0.002以上0.20以下であることが好ましい。これは、2～30  $\mu\text{m}$ の粒子に対して1～2  $\mu\text{m}$ の粒子を過剰に含有することが好ましいことを意味するが表面積の大きい1～2  $\mu\text{m}$ の粒子が多すぎると流動性が悪化する。この範囲とすることで、樹脂複合組成物としての流動性を適切に担保し、かつ、フィラーの充填（配合）効果が十分発現する。 $B/A$ のより好ましい下限は0.01であり、より好ましくは0.03であり、より好ましくは0.05であり、さらに好ましくは0.10である。一方、 $B/A$ のより好ましい上限は0.19である。

[0023] 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、湿式分級、乾式分級のいずれでもよい。また、重力場分級、慣性力場分級、遠心力場分級のいずれでもよい。遠心力場分級の場合、自由渦型によるものでも強制渦型によるものでもよい。好ましくは、例えば、精密風力分級機（「空気分級機」ともいう。）を用いて粗粉側、微粉側をカットする方法を例示できる。ただし、本発明では、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おり、精密な粒度分布の管理を行うことにより、球状シリカ粒子の優れた特性、例えば流動性に寄与することができる。

[0024] 本発明の球状シリカ粒子は、結晶化度に依らず発明の効果を発現する。ただし、非晶質シリカは結晶質シリカよりも熱膨張率が低いため、樹脂組成物の熱膨張率をより効果的に下げるには、結晶化度が20%以下であることが好ましい。より好ましくは10%以下であり、さらに好ましくは5%以下である。さらに好ましくは1%以下である。さらに好ましくは0.1%以下である。

ここで、「結晶化度」とは、球状シリカ粒子における非晶質と結晶質シリ

力の存在割合のことをいう。結晶化度はXRDで求めることができる。XRDで測定では、結晶質ピークの積分強度の和（ $I_c$ ）と非晶質のハロー部分の積分強度（ $I_a$ ）から、以下の式で計算することにより結晶相の割合を求めることができる。

$$X（結晶相割合）= I_c / (I_c + I_a) \times 100 \quad (\%)$$

本発明では、 $2\theta = 10^\circ \sim 90^\circ$  の範囲でXRD測定を実施した。当該 $2\theta$ 測定範囲に現れる結晶質ピーク強度の和と、 $2\theta = 22^\circ$  付近に出現するブロードな非晶質に起因するハロー部分の積分強度から結晶相割合を求めた。

本発明では、X線回折装置「D2 PHASER」（ブルカー社製）を用いた。

[0025] 本発明の球状シリカ粒子は、溶射法などの方法により作製することができる。溶射法では、粉碎して所望の粒径に調整した天然シリカ粉末を、火炎中を通過させることにより、粒子が融解し、粒子の形状は表面張力により球状となる。このような溶射法によって、円形度0.80以上、好ましくは0.85以上の球状シリカ粒子を作製することができる。また、金属を燃焼することによっても得られる。例えば、珪素粉末、シリコン粉末等の金属粉末混合物をキャリアガスとともに酸素を含む雰囲気中で化学炎を形成し、この化学炎中に目的とするシリカ( $SiO_2$ )の微粒子を得ることができる。なお、上記の結晶化度は、球状シリカ粒子の製造工程における熱処理（粒子の融解、冷却等）条件により制御することができる。

[0026] なお、球状シリカ粒子は、所望の性状が得られる範囲で、他の無機充填材と混合して用いてもよい。ここで他の無機充填材とは、アルミナ粉末、マグネシア粉末、チタニア粉末等のように種類が異なるもののほか、粒度分布が異なるものも含む。他の無機充填剤の種類については後述する。

[0027] 本発明の一実施態様では、球状シリカ粒子は、レーザー回折散乱法によるD50が0.4以上3.0  $\mu m$ 以下、であってもよい。

- [0028] 球状シリカ粒子の粒度分布は、レーザー回折散乱法によって粒度測定をすることもでき、粒度分布測定機としては、例えば「Mastersizer 3000」（Malvern社製）にて測定することができる。測定に際しては、溶媒である水の屈折率には1.33を用い、粉末の屈折率については粉末の材質の屈折率を考慮する。たとえば、非晶質シリカについては屈折率を1.54として測定する。
- [0029] D50（メジアン径）とは球状シリカ粒子の累積粒度分布において、累積体積が50%粒子径のことである。なおD100（最大粒径）とは、球状シリカ粒子の累積粒度分布において、累積体積が100%粒子径のことである。
- [0030] D50が0.4未満であると、粒子の粒径が小さく、当該粒子を含む封止材の粘度が高くなりすぎることがある。一方、D50が3.0 $\mu\text{m}$ 超であると、保存中あるいは充填、硬化中に粒子が沈降してしまう問題や、5 $\mu\text{m}$ 以上の粒子の混入が多くなり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。より好ましい下限は1.0 $\mu\text{m}$ である。一方、より好ましい上限は2.0 $\mu\text{m}$ である。
- [0031] 本発明による、球状シリカ粒子は、BET法により測定された比表面積が5 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上20 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下である。
- [0032] 球状シリカ粒子の比表面積は、BET法により測定することもでき、比表面積測定機として、マウンテック社製商品名「マックスープ モデルHM-1208」を用いて測定する。
- [0033] 球状シリカ粒子の比表面積が5 $\text{m}^2/\text{g}$ 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。好ましくは、比表面積は、6 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上であってもよく、7 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上であってもよい。一方、球状シリカ粒子の比表面積が20 $\text{m}^2/\text{g}$ 超であると、粒子間の凝集傾向が増して同様に封止材の流動性が低下することがある。好ましくは、比表面積は、15 $\text{m}^2/\text{g}$ 以下であってもよく、12 $\text{m}^2$

／g以下であってもよい。

- [0034] 本発明の一実施態様では、球状シリカ粒子は、円形度が0.85以上であってもよい。

球状シリカ粒子の円形度が高いほど、当該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、0.90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。

- [0035] 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。

- [0036] 本発明の一実施態様では、球状シリカ粒子を含有する樹脂複合組成物が提供される。さらには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について、以下に説明する。

- [0037] 球状シリカ粒子と樹脂とを含むスラリー組成物を用いて、半導体封止材（特に固形封止材）、層間絶縁フィルム等の樹脂複合組成物を得ることができる。さらには、これらの樹脂複合体組成物を硬化させることで、封止材（硬化体）、半導体パッケージ用基板等の樹脂複合体を得ることができる。

- [0038] 前記樹脂複合組成物を製造する場合、例えば、球状シリカ粒子及び樹脂の他に、硬化剤、硬化促進剤、難燃剤、シランカップリング剤等を必要により配合し、混練等の公知の方法で複合化することができる。そして、ペレット状、フィルム状等、用途に応じて成型することができる。

- [0039] また、前記樹脂複合組成物を製造する場合、球状シリカ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、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、本発明の球状シリカ粒子の効果を発現させるという観点で、（球状シリカ粒子の配合重量）：（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。

[0040] 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。

[0041] 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、 $\beta$ -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

ー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。

[0042] 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。

[0043] 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。

[0044] 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。

[0045] 球状シリカ粒子の、樹脂複合組成物における添加量は、耐熱性、熱膨張率の観点から、多いことが好ましいが、通常、70質量%以上95質量%以下、好ましくは80質量%以上95質量%以下、更に好ましくは85質量%以上95質量%以下であるのが適当である。これは、球状シリカ粒子の配合量

が少なすぎると、封止材料の強度向上や熱膨張抑制などの効果が得られにくいためであり、また逆に多すぎると、球状シリカ粒子の表面処理に関わらず複合材料において球状シリカ粒子の凝集による偏析が起きやすく、複合材料の粘度も大きくなりすぎるなどの問題から、封止材料として実用が困難となるためである。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球状アルミナ粒子及び「他のフィラー」の合計量である。

[0046] 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。

[0047] 球状シリカ粒子を含む樹脂複合組成物の流動性（狭小部流動性）は、一例として、以下の手順で測定される。

溝の深さが10  $\mu\text{m}$ 以下のスリットを有する測定用金型を取り付けたトランスファー成形機を用い、各球状シリカ粒子を含む樹脂複合組成物がスリットへ流れた長さを測定する。なお、トランスファー成形条件は、金型温度175℃、成形圧力7MPa、及び保圧時間180秒とする。この長さが大きいほど、流動性が良好であることを示す。

[0048] なお、流動性測定のための樹脂複合組成物は、球状シリカ粒子を所定の条件の樹脂と混合比率で調製され、一例として、ビフェニル系エポキシ樹脂（YX4000H（三菱ケミカル社製）と球状シリカ粒子を25：75（重量％）の比率で混合し、さらに硬化剤、硬化促進剤、離型剤、エポキシ系シランカップリング剤を添加することで調製される。

[0049] 本発明の一実施態様である、球状シリカ粒子の製造方法は、天然珪石を火炎中に投入して溶融させた後、冷却することで球状化する工程ならびに前記球状化する工程の後に分級機（例えば精密風力分級機）及び／又は篩を併用して分級する工程を有する。当該製造方法により、コールターカウンターにより検出された1  $\mu\text{m}$ 以上30  $\mu\text{m}$ 以下の粒子のうち、3  $\mu\text{m}$ 以上の粒子の個数頻度が300ppm以上5000ppm以下であり、5  $\mu\text{m}$ 以上の粒子の個数頻度が100ppm以下であり、BET法により測定された比表面

積が  $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$  以上  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  以下である球状シリカ粒子を製造することができる。

### 実施例

[0050] 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。

[0051] (実施例 1～6、比較例 1～4)

天然珪石を粉碎、その粉碎物を LPG と酸素との燃焼により形成される高温火炎中に供給し、溶融・球状化処理を行って、球状シリカ粒子を得た。火炎形成条件、原料粒度、原料供給量、分級条件、混合条件などを調整して表 1 に示す種々の粉体を製造した。具体的には、粒度分布の調整は原料粒度の調整と球状化処理後の粉体の多段篩分け操作、分級操作によって行い、最終工程として精密風力分級機を使用して分級した。コールターカウンターにより検出された  $1 \mu\text{m}$  以上  $30 \mu\text{m}$  以下の粒子のうち  $5 \mu\text{m}$  以上の粒子の個数頻度、レーザー回折散乱法による D50 (またはモード径)、BET 法により測定された比表面積、円形度、コールターカウンターによる個数頻度の比  $B/A$  ( $1 \sim 2 \mu\text{m}$  の粒子個数頻度を A、 $2 \sim 30 \mu\text{m}$  の粒子個数頻度を B とする)、

コールターカウンターによる  $10 \mu\text{m}$  以上の粒子の個数頻度、等の調整は、上記操作で得られた数種類の粉末の混合量を調整することにより行った。たとえば、個数頻度やその比の調整は、個数頻度が既知の粒子を適当な割合で混合することにより行い、比表面積の調整は種々の粒径、比表面積を有する超微粉を添加することにより行い、円形度の制御は火炎形成条件、原料供給量を調整することにより行った。

[0052] 表 1 に、用いた球状シリカ粒子の物性値を示す。

[0053]

[表1]

表 1

| 項目                                    | 単位                | 実施例 1            | 実施例 2            | 実施例 3       | 実施例 4            | 実施例 5       | 実施例 6       | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 |
|---------------------------------------|-------------------|------------------|------------------|-------------|------------------|-------------|-------------|-------|-------|-------|-------|
| D50                                   | μm                | 1.5              | 1.8              | 0.5         | 2.2              | 0.9         | 0.4         | 2.2   | 2.2   | 0.4   | 2.5   |
| D100                                  | μm                | 4.0              | 5.2              | 1.5         | 5.3              | 3.9         | 1.4         | 8.7   | 7.6   | 1.8   | 5.6   |
| 比表面積                                  | m <sup>2</sup> /g | 11.6             | 7.9              | 16.6        | 6.6              | 8.6         | 18.5        | 8     | 7.1   | 18.2  | 5.3   |
| コルターカウンター<br>(1~30μmの粒子測定)による<br>個数頻度 | 3μm以上             | 3139             | 13337            | 309         | 29873            | 2108        | 410         | 42909 | 42367 | 225   | 59319 |
|                                       | 5μm以上             | 0                | 27               | 33          | 25               | 52          | 10          | 2095  | 1555  | 18    | 56    |
|                                       | 10μm以上            | 0                | 0                | 0           | 0                | 0           | 0           | 859   | 0     | 0     | 0     |
|                                       | A=1~2μm           | 88.5             | 85.7             | 99.6        | 83.6             | 97.7        | 99.9        | 81.4  | 80.7  | 99.7  | 84.7  |
|                                       | B=2~30μm          | 11.5             | 14.3             | 0.4         | 16.4             | 2.3         | 0.1         | 18.6  | 19.3  | 0.3   | 15.3  |
| 円形度                                   |                   | 0.13             | 0.17             | 0.004       | 0.196            | 0.024       | 0.001       | 0.23  | 0.24  | 0.003 | 0.181 |
| 真比重                                   | g/cm <sup>3</sup> | 0.95             | 0.95             | 0.96        | 0.93             | 0.95        | 0.96        | 0.96  | 0.95  | 0.96  | 0.93  |
| 流動性                                   |                   | ○<br>(Excellent) | ○<br>(Excellent) | △<br>(Good) | ○<br>(Excellent) | △<br>(Good) | △<br>(Good) | ×     | ×     | ×     | ×     |

[0054] 各物性値の測定方法を以下に記す。

[0055] (コールターカウンター法による測定)

200 mL のガラスビーカーに球状シリカ粒子、電解液 150 mL をいれ、超音波ホモジナイザー (SMT 社製、ULTRA SONIC HOMO GEN I Z E R U H - 3 0 0) 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、M u l t i s i z e r 3) によりアパチャー径 50  $\mu$ m を用いて、球状シリカ粒子の個々の粒子径を測定した。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した。そのうち、粒径が 3 および 5  $\mu$ m 以上の粒子数を算出し、総測定個数に対するそれぞれの粗大粒子頻度 (p p m) とした。同様に、粒径が 1 ~ 2  $\mu$ m の粒子個数頻度 A、粒径が 2 ~ 30  $\mu$ m の粒子個数頻度 B、および粒径が 10  $\mu$ m 以上の粒子個数頻度も測定した。

[0056] (レーザー回折散乱法による D 5 0)

粒度分布測定機としては、「M a s t e r s i z e r 3 0 0 0」 (M a l v e r n 社製) にて測定した。測定に際しては、溶媒である水の屈折率には 1.33 を用い、粉末の屈折率については粉末の材質の屈折率を考慮する。たとえば、非晶質シリカについては屈折率を 1.54 として測定する。

[0057] (比表面積)

ガス吸着法により測定した吸着等温線に B E T 理論を適用して、比表面積 (B E T 値) を求めた (B E T 法)。比表面積測定機として、マウンテック社製商品名「マックスソープ モデル H M - 1 2 0 8」を用いて測定した。

[0058] (円形度)

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 F P I A 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。

[0059] (流動性(狭部流動性)) 溝の深さが $10\mu\text{m}$ 以下のスリットを有する測定用金型を取り付けたトランスファー成形機を用い、各球状シリカ粒子を含む樹脂複合組成物がスリットへ流れた長さを測定する。なお、トランスファー成形条件は、金型温度 $175^{\circ}\text{C}$ 、成形圧力 $7\text{MPa}$ 、及び保圧時間 $180$ 秒とする。この長さが大きいほど、流動性が良好であることを示し、長さが大きい( $2.5\text{cm}$ 以上)場合に○(Excellent)、 $1.5\text{cm}$ 以上 $2.5\text{cm}$ 未満の場合に△(Good)、小さい( $1.5\text{cm}$ 未満)場合に×(Not Good)と記載した。

[0060] なお、流動性測定のための樹脂複合組成物は、ビフェニル系エポキシ樹脂(YX4000H(三菱ケミカル社製)と球状シリカ粒子を $25:75$ (重量%)の比率で混合し、さらに硬化剤、硬化促進剤、離型剤、エポキシ系シランカップリング剤を添加することで調製される。

[0061] (真比重)

連続自動粉体真密度測定装置(セイシン企業社製、商品名;AUTOTRUE DENSER MAT-7000)を用いて、ピクノメーター法(液相置換法)によるシリカ粒子の真比重の測定を行った。

[0062] 実施例1~6、比較例1~4のシリカ粒子をそれぞれ含む樹脂複合組成物を用意し、上記の流動性(狭部流動性)の測定を行った。測定結果を表1に示す。本発明の範囲内の球状シリカ粒子において、○(Excellent)または△(Good)の良好な流動性が得られることを確認した。

### 産業上の利用可能性

[0063] 本発明の球状シリカ粒子およびこれを含む樹脂複合組成物は、良好な流動性を示し、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。また、本発明による球状シリカ粒子の製造方法により、前記の球状シリカ粒子を得ることができる。

### 請求の範囲

- [請求項1]        コールターカウンターにより検出された  $1\ \mu\text{m}$  以上  $30\ \mu\text{m}$  以下の粒子のうち、 $3\ \mu\text{m}$  以上の粒子の個数頻度が  $300\ \text{ppm}$  以上  $50000\ \text{ppm}$  以下であり、 $5\ \mu\text{m}$  以上の粒子の個数頻度が  $100\ \text{ppm}$  以下であり、BET法により測定された比表面積が  $5.0\ \text{m}^2/\text{g}$  以上  $20\ \text{m}^2/\text{g}$  以下であることを特徴とする、球状シリカ粒子。
- [請求項2]        レーザー回折散乱法によるD50が  $0.4$  以上  $3.0\ \mu\text{m}$  以下である、請求項1に記載の球状シリカ粒子。
- [請求項3]        円形度が  $0.85$  以上である、請求項1に記載の、球状シリカ粒子。
- [請求項4]        コールターカウンターにより検出された  $1\ \mu\text{m}$  以上  $30\ \mu\text{m}$  以下の粒子個数のうち、 $1\sim 2\ \mu\text{m}$  の粒子個数頻度をA、 $2\sim 30\ \mu\text{m}$  の粒子個数頻度をBとすると、 $B/A$  が  $0.002$  以上  $0.20$  以下である請求項1に記載の、球状シリカ粒子。
- [請求項5]        コールターカウンターにより検出された  $1\ \mu\text{m}$  以上  $30\ \mu\text{m}$  以下の粒子のうち、 $10\ \mu\text{m}$  以上の粒子が  $10\ \text{ppm}$  未満である請求項1に記載の、球状シリカ粒子。
- [請求項6]        請求項1～5のいずれか1項に記載の球状シリカ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7]        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6に記載の樹脂複合組成物。
- [請求項8]        天然珪石を火炎中に投入して熔融させた後、冷却することで球状化する工程ならびに前記球状化する工程の後に分級機及び/又は篩を併用して分級する工程を有することを特徴とする、コールターカウンターにより検出された  $1\ \mu\text{m}$  以上  $30\ \mu\text{m}$  以下の粒子のうち、 $3\ \mu\text{m}$  以

上の粒子の個数頻度が300 ppm以上50000 ppm以下であり、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子の個数頻度が100 ppm以下であり、BET法により測定された比表面積が $5.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である球状シリカ粒子の製造方法。