

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6972115号
(P6972115)

(45) 発行日 令和3年11月24日 (2021. 11. 24)

(24) 登録日 令和3年11月5日 (2021. 11. 5)

(51) Int. Cl.	F I
CO 1 G 23/00 (2006. 01)	CO 1 G 23/00 C
CO 1 B 33/18 (2006. 01)	CO 1 B 33/18
CO 1 F 7/02 (2006. 01)	CO 1 F 7/02

請求項の数 3 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2019-511215 (P2019-511215)	(73) 特許権者	000003296
(86) (22) 出願日	平成30年3月30日 (2018. 3. 30)		デンカ株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2018/013956		東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号
(87) 国際公開番号	W02018/186315	(74) 代理人	100207756
(87) 国際公開日	平成30年10月11日 (2018. 10. 11)		弁理士 田口 昌浩
審査請求日	令和2年10月26日 (2020. 10. 26)	(74) 代理人	100129746
(31) 優先権主張番号	特願2017-74575 (P2017-74575)		弁理士 虎山 滋郎
(32) 優先日	平成29年4月4日 (2017. 4. 4)	(74) 代理人	100135758
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		弁理士 伊藤 高志
		(74) 代理人	100154391
			弁理士 鈴木 康義
		(72) 発明者	佐々木 修治
			福岡県大牟田市新開町1
			大牟田工場内
			デンカ株式会社

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粉末混合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

球状チタン酸バリウム粒子と球状酸化物粒子から構成される平均粒子径が $2\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下の粉末混合物であって、前記球状酸化物粒子の平均粒子径が $0.05\ \mu\text{m}$ 以上 $1.5\ \mu\text{m}$ 以下であり、粉末混合物中に 0.02 質量% 以上 15 質量% 以下含まれることを特徴とする粉末混合物。

【請求項 2】

球状酸化物粒子が非晶質二酸化ケイ素粒子及び/又は酸化アルミニウム粒子であることを特徴とする請求項 1 に記載の粉末混合物。

【請求項 3】

粒子径 $2\ \mu\text{m}$ 以上の粒子が、以下の条件 (A)、(B) 及び (C) を満足することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の粉末混合物。

(A) 平均球形度が 0.80 以上である。(B) 球形度が 0.70 を超え 0.75 以下の粒子個数割合が 10.0% 以下である。(C) 球形度が 0.70 以下の粒子個数割合が 10.0% 以下である。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、粉末混合物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、情報の電子化やネットワーク化が大きく進展し、企業や個人の機密情報管理が重要となっている。これらの機密情報へのアクセス管理においては、本人認証機能が必要となり、現在、高度な認証機能が必要な分野には、指紋認証機能の普及が進んでいる。

【0003】

指紋認証には、光学型、感熱型、静電容量型などがあるが、スマートフォンやタブレットに代表されるモバイル端末においては、高信頼性、高解像度、小型化の観点から、静電容量型が多く採用されている。静電容量型は指紋の微妙な凹凸による静電容量の差を精度良く検知する必要があるが、指紋認証システムの静電容量を高める為に、指紋センサを保護する封止材の高誘電化が要望されている。一般的には、汎用感度レベルのセンサを精度良く検知する為には封止材の比誘電率として30以上が必要とされている。

10

【0004】

封止材の高誘電化の為には、封止材に充填する無機フィラーにチタン酸バリウムなどの高誘電材料を用い、かつ可能な限り高充填する必要があるが、従来のフィラーでは特性を十分に満足することが出来ない。例えば、特許文献1には、異なる粒子径のペロブスカイト型複合酸化物粒子を組み合わせることで樹脂へ高充填化する技術が開示されている。しかし、この方法では、造粒粉を粒子同士の融着が進行しない範囲で焼成されている為、粒子表面の凹凸が大きく、封止特性の向上が十分ではない。特許文献2には、原料粉体の一部を溶融後に熱処理を加え、球状で単結晶の誘電体セラミックス粒子を得る技術が開示されているが、粒度分布の制御はされていない為、封止特性は十分ではない。

20

【0005】

また、最近の半導体構造では、金ワイヤの細線化が進んでおり、封止時の半導体封止材の流動圧力により変形する、いわゆるワイヤ流れという不具合を起こし、半導体の不良率が増加する現象も問題となっている。一方で、ワイヤ流れ改善の為に封止材の粘度を低下させようとする、金型のエアーベント部から封止材が溢れ出る現象（バリの発生）が顕著になってしまう。その為、最先端の高誘電封止材にはワイヤ流れやバリといった不良を起さずに封止出来る特性が要求されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0006】

【特許文献1】特開2013-155071号公報

【特許文献2】特開2005-112665号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、ワイヤ流れ量、及びバリを低減させた高誘電樹脂組成物を調製することが出来る粉末混合物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

40

本発明者は、上記の目的を達成するべく鋭意研究を進めたところ、これを達成する粉末混合物を見いだした。本発明はかかる知見に基づくものであり、以下の要旨を有する。

(1) 球状チタン酸バリウム粒子と球状酸化物粒子から構成される平均粒子径が2 μ m以上30 μ m以下の粉末混合物であって、前記球状酸化物粒子の平均粒子径が0.05 μ m以上1.5 μ m以下であり、粉末混合物中に0.02質量%以上15質量%以下含まれることを特徴とする粉末混合物。

(2) 球状酸化物粒子が非晶質二酸化ケイ素粒子、及び/又は酸化アルミニウム粒子であることを特徴とする前記(1)に記載の粉末混合物。

(3) 粒子径2 μ m以上の粒子が、以下の条件(A)~(C)を満足することを特徴とする(1)又は(2)に記載の粉末混合物。

50

(A) 平均球形度が 0.80 以上である。

(B) 球形度が 0.70 を超え 0.75 以下の粒子個数割合が 10.0 % 以下である。

(C) 球形度が 0.70 以下の粒子個数割合が 10.0 % 以下である。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、ワイヤ流れ量、及びバリを低減させた高誘電樹脂組成物を調整することが出来る粉末混合物が提供される。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明を詳細に説明する。

10

本発明の粉末混合物は平均粒子径が $2\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下であることが必要である。平均粒子径が $2\mu\text{m}$ 未満であると、細かい粒子が多くなり過ぎ、樹脂に充填した際に、封止材の粘度が上昇し、ワイヤ流れ量が増加する。一方、平均粒子径が $30\mu\text{m}$ を超えると、粗粒子が多くなり過ぎ、これらの粗粒子がワイヤに衝突する頻度が増える為、やはりワイヤ流れ量が増加する。好ましい平均粒子径は $3\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $4\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下である。

【0011】

本発明の粉末混合物の平均粒子径は、レーザー回折光散乱法による質量基準の粒度測定に基づく値であり、マルバーン社製「マスターサイザー 3000、湿式分散ユニット：Hydro MV 装着」を用いて測定する。測定に際しては、溶媒には水を用い、前処理として 2 分間、株式会社トミー精工製「超音波発生器 UD-200 (微量チップ TP-040 装着)」を用いて 200W の出力をかけて分散処理する。分散処理後の試料粉末を、レーザー散乱強度が 10 ~ 15 % になるように分散ユニットに滴下する。分散ユニットスターラーの攪拌速度は 1750 rpm、超音波モードは無しとする。粒度分布の解析は粒子径 0.01 ~ $3500\mu\text{m}$ の範囲を 100 分割にして行う。水の屈折率には 1.33 を用い、粉末混合物の屈折率には粉末混合物の主構成粒子である球状チタン酸バリウム粒子の屈折率 2.40 を用いる。なお、測定した粒度分布において、累積質量が 50 % となる粒子が平均粒子径である。

20

【0012】

本発明の粉末混合物は、平均粒子径が $0.05\mu\text{m}$ 以上 $1.5\mu\text{m}$ 以下の球状酸化物粒子を 0.02 質量 % 以上 15 質量 % 以下含むことが必要である。球状酸化物粒子が主構成粒子となる球状チタン酸バリウム粒子の間隙に入り込むことで樹脂に充填した際に、封止材の粘度が低下し、ワイヤ流れ量を低減させることが出来る。また、粒子同士が密充填構造に近くなる為、バリも低減させることが出来る。球状酸化物粒子の平均粒子径が $0.05\mu\text{m}$ 未満であると細かい粒子が多くなり過ぎ、樹脂に充填した際に封止材の粘度が上昇し、ワイヤ流れ量が増加する。一方、平均粒子径が $1.5\mu\text{m}$ を超えると樹脂に充填した際に封止材のバリ低減効果が不十分となる。好ましい平均粒子径は $0.07\mu\text{m}$ 以上 $1.3\mu\text{m}$ 以下、より好ましい平均粒子径は $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下である。球状酸化物粒子の含有量が 0.02 質量 % 未満であると、球状チタン酸バリウム粒子の空隙に入り込む量が少なくなる為、樹脂に充填した際に封止材のバリ低減効果が不十分となる。一方、含有量が 15 質量 % を超えると球状酸化物粒子が過剰となり、球状チタン酸バリウム粒子の間隙に入りきれない粒子が多くなるため、樹脂に充填した際に、封止材の粘度が上昇し、ワイヤ流れ量が増加する。また、球状酸化物粒子の組成によっては、誘電性が悪化する可能性もある。好ましい球状酸化物粒子の含有量は 0.05 質量 % 以上 10 質量 % 以下、より好ましい球状酸化物粒子の含有量は 0.08 質量 % 以上 5 質量 % 以下である。

30

40

【0013】

本発明の粉末混合物に含まれる球状酸化物の組成について説明する。球状酸化物は、主構成粒子である球状チタン酸バリウム粒子よりも密度が低い方が、球状チタン酸バリウム粒子の間隙に球状酸化物粒子がより効率良く入り込むことができ、封止材として使用した際のワイヤ流れ量低減、及びバリ低減効果をより高めることが出来る。球状チタン酸バリ

50

ウム粒子より密度が低い酸化物の中でも、封止材として使用した際の絶縁性、耐湿安定性の観点から、球状酸化物は非晶質二酸化ケイ素粒子、及び/または酸化アルミニウム粒子であることが好ましい。非晶質二酸化ケイ素粒子と酸化アルミニウム粒子は、封止材として使用した際の特性によって使い分けることができ、具体的には低熱膨張率性を重視する場合は非晶質二酸化ケイ素粒子が好ましく、高熱伝導率特性を重視する場合には酸化アルミニウム粒子が好ましい。また、これらの特性調整の為、非晶質二酸化ケイ素粒子と酸化アルミニウム粒子の両方が含まれても良い。

【0014】

本発明の粉末混合物に含まれる球状酸化物粒子の含有量は以下の方法で測定する。粉末混合物を、重液を用いた比重分離により、球状チタン酸バリウム粒子と球状酸化物粒子に分離する。用いる重液は球状酸化物粒子の組成によって選択する。球状酸化物粒子が非晶質二酸化ケイ素粒子の場合は、重液はポリタングステン酸ナトリウム濃度80質量%の水溶液(密度: 2.7 g/cm^3)を用い、球状酸化物粒子が酸化アルミニウム粒子、または非晶質二酸化ケイ素粒子と酸化アルミニウム粒子の混合物の場合は、重液はクレリチ飽和水溶液(密度: 4.3 g/cm^3)を用いる。具体的には、まず、粉末混合物160gにそれぞれの重液1440gを加え、粉末混合物濃度が10質量%のスラリーを作製し、BRANSON社製「SONIFIER 450(破碎ホーン3/4' 'ソリッド型)」を用い、出力レベル8で2分間分散処理する。分散処理後のスラリー40gを株式会社サンプラテック製遠沈管「CT-500B」に移し、株式会社トミー精工製多本架冷却遠心機「EX-126」を用いて1500Gで30分間遠心分離を行って球状チタン酸バリウム粒子と球状酸化物粒子に分離させる。スラリー全量について遠心分離を行った後、上澄み液をアセトンで洗浄しながら回収し、120、24時間乾燥させる。乾燥後の質量を測定し、粉末混合物中の球状酸化物粒子の含有量を算出する。

【0015】

本発明の粉末混合物に含まれる球状酸化物粒子の平均粒子径は、上述した重液分離の上澄みから回収した球状酸化物粒子を用い、以下の方法で測定する。球状酸化物粒子をカーボンペーストで試料台に固定後、オスミウムコーティングを行い、日本電子株式会社製走査型電子顕微鏡「JSM-6301F型」で撮影した倍率5万倍、解像度 2048×1536 ピクセルの画像をパソコンに取り込む。この画像を、株式会社マウンテック製画像解析装置「MacView Ver. 4」を使用し、簡単取り込みツールを用いて粒子を認識させ、粒子の投影面積円相当径を測定する。それぞれ1000個の粒子の投影面積円相当径を測定した後に、上述の画像解析装置を用いて体積基準に基づいた粒度分布を自動解析し、累積体積50%の粒子径を算出して球状酸化物粒子の平均粒子径とする。

【0016】

本発明の粉末混合物に含まれる球状酸化物粒子の球状の程度としては粒子径 $0.05 \mu\text{m}$ 以上の粒子の平均球形度が0.85以上であることが好ましい。これにより、主構成粒子となる球状チタン酸バリウム粒子の間隙に入り込む際の摩擦抵抗を低下させることができ、封止材として使用した際のワイヤ流れ量低減効果を向上させることが出来る。

【0017】

本発明の粉末混合物に含まれる球状酸化物粒子の球形度は上述した重液分離の上澄み液から回収した球状酸化物粒子を用い、以下の方法で測定する。球状酸化物粒子とエタノールを混合して、球状酸化物粒子1質量%のスラリーを調整し、BRANSON社製「SONIFIER 450(破碎ホーン3/4' 'ソリッド型)」を用い、出力レベル8で2分間分散処理する。その分散スラリーを、スポイトでカーボンペースト塗布した試料台に滴下する。試料台に滴下した球状酸化物粒子が乾燥するまで大気中放置後、オスミウムコーティングを行い、日本電子株式会社製走査型電子顕微鏡「JSM-6301F型」で撮影した倍率5万倍、解像度 2048×1536 ピクセルの画像をパソコンに取り込む。この画像を、株式会社マウンテック製画像解析装置「MacView Ver. 4」を使用し、簡単取り込みツールを用いて粒子を認識させ、粒子の投影面積(A)と周囲長(PM)から球形度を測定する。周囲長(PM)に対応する真円の面積を(B)とすると、その粒

10

20

30

40

50

子の球形度は A/B となるので、試料の周囲長 (PM) と同一の周囲長を持つ真円 (半径 r) を想定すると、 $PM = 2\pi r$ 、 $B = \pi r^2$ であるから、 $B = \pi \times (PM/2\pi)^2$ となり、個々の粒子の球形度は、 $球形度 = A/B = A \times 4\pi / (PM)^2$ となる。このようにして得られた任意の投影面積円相当径 $0.05\mu m$ 以上の粒子 200 個の球形度を求め、その平均値を平均球形度とする。

【0018】

本発明の粉末混合物は粒子径 $2\mu m$ 以上の粒子の平均球形度が 0.80 以上であることが好ましい。粉末混合物中の $2\mu m$ 以上の粒子の平均球形度が高いほど、樹脂に充填した際に、封止材の粘度が低下し、封止時のワイヤ流れ量を低減することができる。また、平均球形度が極端に低い粒子は表面の凹凸が多くなること表しており、ワイヤ流れへの影響が顕著となる為、球形度 0.70 を超え 0.75 以下の粒子個数割合は 10.0% 以下、 0.70 以下の粒子個数割合は 10.0% 以下が好ましい。より好ましい粒子径 $2\mu m$ 以上の粒子の平均球形度は 0.83 以上である。また、球形度 0.70 を超え 0.75 以下の粒子個数割合は 8.0% 以下、 0.70 以下の粒子個数割合は 7.0% 以下であることがより好ましい。

【0019】

本発明の粉末混合物の球形度は、以下の方法で測定する。粉末混合物とエタノールを混合して、粉末混合物 1 質量%のスラリーを調整し、BRANSON社製「SONIFIER 450 (破碎ホーン 3/4" ソリッド型)」を用い、出力レベル 8 で 2 分間分散処理する。その分散スラリーを、スポイトでカーボンペースト塗布した試料台に滴下する。試料台に滴下した粉末混合物が乾燥するまで大気中静置後、オスミウムコーティングを行い、日本電子株式会社製走査型電子顕微鏡「JSM-6301F 型」で撮影した倍率 3000 倍、解像度 2048×1536 ピクセルの画像をパソコンに取り込む。この画像を、株式会社マウンテック製画像解析装置「MacView Ver. 4」を使用し、簡単取り込みツールを用いて粒子を認識させ、粒子の投影面積 (A) と周囲長 (PM) から球形度を測定する。周囲長 (PM) に対応する真円の面積を (B) とすると、その粒子の球形度は A/B となるので、試料の周囲長 (PM) と同一の周囲長を持つ真円 (半径 r) を想定すると、 $PM = 2\pi r$ 、 $B = \pi r^2$ であるから、 $B = \pi \times (PM/2\pi)^2$ となり、個々の粒子の球形度は、 $球形度 = A/B = A \times 4\pi / (PM)^2$ となる。このようにして得られた任意の投影面積円相当径 $2\mu m$ 以上の粒子 200 個の球形度を求め、その平均値を平均球形度とする。また、これらの粒子 200 個中の球形度 0.70 を超え 0.75 以下の粒子個数、あるいは 0.70 以下の粒子個数からそれぞれの粒子個数割合を計算する。

【0020】

本発明の粉末混合物の主構成粒子となる球状チタン酸バリウム粒子は、どのような方法で製造したものでも良いが、本発明で規定する平均粒子径、球形度を有する為には、チタン酸バリウムの融点以上の温度域が形成された場にチタン酸バリウム原料を噴射し、熔融軟化により球状化して製造したものが好ましい。

【0021】

本発明の粉末混合物に含まれる球状酸化物粒子は、本発明の平均粒子径を有するものであれば、どのような方法で製造したものでも良い。例示すれば、非晶質二酸化ケイ素粒子であれば、金属 Si を化学炎や電気炉等で形成された高温場に投じて酸化反応させながら球状化する方法、金属 Si 粒子スラリーを火炎中に噴霧して酸化反応させながら球状化する方法の他、コロイダルシリカと呼ばれる珪酸ナトリウム等の珪酸アルカリ金属塩を原料とし、中和やイオン交換により金属イオンを除去して製造する方法、又はテトラエトキシシラン等のアルコキシシランを原料とし、有機溶媒中で加水分解、及び縮合して製造する方法などが挙げられる。酸化アルミニウム粒子であれば、金属 Al を化学炎や電気炉等で形成された高温場に投じて酸化反応させながら球状化する方法、金属 Al 粒子スラリーを火炎中に噴霧して酸化反応させながら球状化する方法などが挙げられる。

【0022】

本発明の粉末混合物は必要に応じて表面処理することが出来る。表面処理剤を例示すれ

10

20

30

40

50

ば、 - グリシドキシプロピ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、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等のアミノシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチ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等の疎水性シラン化合物やメルカプトシランなど、Zrキレート、チタネートカップリング剤、アルミニウム系カップリング剤などである。

【 0 0 2 3 】

本発明の粉末混合物を用いて樹脂組成物を調製する際は、本発明の粉末混合物が単独で使用されるものとは限らず、例えば、本発明の粉末混合物に含まれる球状酸化物粒子よりも粒子径の大きい非晶質シリカ粉末やアルミナ粉末と併用して使用することも出来る。

10

【 0 0 2 4 】

本発明の粉末混合物の球状酸化物粒子を除いた粒子、すなわち、上述した重液分離の沈降物である球状チタン酸バリウム粒子の主結晶構造は、高誘電特性である正方晶であることが好ましい。

【 実施例 】

【 0 0 2 5 】

以下、本発明について、実施例及び比較例により、更に、詳細に説明する。

実施例 1 ~ 1 3、比較例 1 ~ 7

燃焼炉の頂部に内炎と外炎が形成できる二重管構造のLPG - 酸素混合型バーナーが設置され、下部にサイクロン、バグフィルターからなる捕集系ラインに直結される装置を用いて球状チタン酸バリウム粒子を製造した。火炎の形成は二重管バーナーの出口に数十個の細孔を設け、そこからLPG $5 \text{ m}^3 / \text{Hr}$ と酸素 $30 \text{ m}^3 / \text{Hr}$ の混合ガスを噴射することによって行い、バーナーの中心部から平均粒子径 $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ のチタン酸バリウム原料を $2 \sim 5 \text{ kg} / \text{Hr}$ の供給速度で、キャリア酸素 $1 \sim 5 \text{ m}^3 / \text{Hr}$ に同伴させ噴射した。平均粒子径の制御はチタン酸バリウム原料の平均粒子径の調整によって行った。具体的には、平均粒子径を大きくする場合は、チタン酸バリウム原料を大径化させ、平均粒子径を小さくする場合は、チタン酸バリウム原料を小径化させることで調整した。平均球形度の制御はチタン酸バリウム原料の供給速度の調整によって行った。球形度を高くする場合は、チタン酸バリウム原料の供給速度を低下させ、球形度を低くする場合はチタン酸バリウム原料の供給速度を増加させることで調整した。球形度 0.70 を超え、 0.75 以下の粒子個数割合、球形度 0.70 以下の粒子個数割合の制御はチタン酸バリウム原料を同伴させるキャリア酸素の調整によって行った。具体的には、球形度の低い粒子個数割合を多くする場合は、キャリア酸素の量を低下させ、球形度の低い粒子個数割合を少なくする場合は、キャリア酸素の量を増加させることで調整した。なお、本試験においては、サイクロン捕集品より回収した球状チタン酸バリウム粒子を使用した。

20

30

【 0 0 2 6 】

球状酸化物粒子についても燃焼炉の頂部に内炎と外炎が形成できる二重管構造のLPG - 酸素混合型バーナーが設置され、下部にサイクロン、バグフィルターからなる捕集系ラインに直結される装置を用いて製造した。上記バーナーの中心部には更にスラリー噴霧用の二流体ノズルが設置され、その中心部から、金属Si粉末(平均粒径 $25 \mu\text{m}$)、又は金属Al粉末(平均粒子径 $25 \mu\text{m}$)とメタノールからなるスラリーを $10 \text{ L} / \text{Hr}$ のフィード量で噴射した。二流体ノズルの外周部からは酸素を供給した。火炎の形成は二重管バーナーの出口に数十個の細孔を設け、そこからLPGと酸素の混合ガスを噴射することによって行った。二流体ノズルから噴射され火炎を通過して生成した球状酸化物粒子は、ブロワによって捕集ラインを空気輸送させ、バグフィルターで捕集した。なお、球状酸化物粒子の平均粒子径の調整は、LPG量を $1 \text{ m}^3 / \text{Hr} \sim 15 \text{ m}^3 / \text{Hr}$ の範囲、金属Si粉末又は金属Al粉末/メタノールスラリーの金属Si又は金属Al濃度を、 $10 \sim 70$ 質量%の範囲で調整することにより行った。具体的には、平均粒子径を大きくする場合にはLPG量を少なく、金属Si粉末又は金属Al粉末/メタノールスラリーの金属Si、又は金属Al濃度を高くし、平均粒子径を小さくする場合には、LPG量を多く、金属

40

50

Si 粉末又は金属 Al 粉末 / メタノールスラリーの金属 Si、又は金属 Al 濃度を低くすることで調整した。

【0027】

得られたシリカ球状チタン酸バリウム粒子と球状酸化物粒子を種々割合で配合し、粉末混合物 (A) ~ (T) を製造した。粉末混合物の物性を表 1、表 2 に示す。

【0028】

製造した粉末混合物の封止材としての特性を評価するため、粉末混合物 2685 g に対し、エポキシ樹脂としてビフェニル型エポキシ樹脂 (三菱化学株式会社製: YX-4000H) 156 g、フェノール樹脂としてフェノールアラルキル樹脂 (三井化学株式会社製: ミレックス XLC-4L) 136 g、カップリング剤としてエポキシシラン (信越化学工業株式会社製: KBM-403) 10 g、硬化促進剤としてトリフェニルホスフィン (北興化学工業株式会社製: TPP) 6 g、離型剤としてワックス (クラリアント社製 Licowax-E) 7 g を加え、ヘンシャルミキサー (三井三池化工機株式会社製「FM-10B 型」) にて 1000 rpm で 1 分間ドライブレンドした。その後、同方向噛み合い二軸押出混練機 (スクリュウ径 $D = 25 \text{ mm}$ 、 $L/D = 10.2$ 、パドル回転数 $60 \sim 130 \text{ rpm}$ 、吐出量 3.0 kg/Hr 、混練物温度 $98 \sim 100$) で加熱混練した。混練物 (吐出物) をプレス機にてプレスして冷却した後、粉碎して封止材を製造し、ワイヤ流れ量、バリ長さ、比誘電率を以下に従って評価した。それらの結果を表 3 及び表 4 に示す。

【0029】

(1) ワイヤ流れ量

BGA 用サブストレート基板にダイアタッチフィルムを介して、サイズ $8 \text{ mm} \times 8 \text{ mm} \times 0.3 \text{ mm}$ の TEG チップを置き、金ワイヤで 8ヶ所接続した後、上記の各封止材を使用し、トランスファー成形機を用いて、パッケージサイズ $38 \text{ mm} \times 38 \text{ mm} \times 1.0 \text{ mm}$ に成形後、ポストキュアし、模擬チップ封止体を 20 個作製した。金ワイヤの直径は $20 \mu\text{m}$ 、ピッチは $80 \mu\text{m}$ 、間隔は $60 \mu\text{m}$ とした。トランスファー成形条件は、金型温度 175 、成形圧力 7.5 MPa 、保圧時間 90 秒とし、ポストキュア条件は 175 、8 時間とした。これら 20 個の模擬チップ封止体について、金ワイヤ部分を軟 X 線透過装置で観察し、パッケージングにより金ワイヤが流された最大距離をそれぞれの封止体について測定し、20 個の封止対の金ワイヤの最大流れ距離の平均値をワイヤ流れ量とした。このワイヤ流れ量の値が小さいほど、低粘度であることを示す。具体的には、ワイヤ流れ量が $35 \mu\text{m}$ 未満であることが好ましい。

【0030】

(2) バリ長さ

$2 \mu\text{m}$ 、 $5 \mu\text{m}$ のスリット幅を持つバリ測定用金型を用い、成形温度 175 、成形圧力 7.5 MPa で成形した際にスリットに流れ出た封止材をノギスで測定し、それぞれのスリット幅のバリ長さを測定した。この各スリット幅のバリ長さの平均値が 4.0 mm 未満であることが好ましい。

【0031】

(3) 比誘電率

各封止材を、トランスファー成形機を用いて直径 100 mm 、厚さ 3 mm の円形状に成形後、ポストキュアし、封止材硬化体を作製した。トランスファー成形条件は、金型温度 175 、成形圧力 7.5 MPa 、保圧時間 90 秒とし、ポストキュア条件は 175 、8 時間とした。これらの封止材硬化体表面に藤倉化成株式会社製導電性ペースト「ドータイト D-550」を薄く塗布し、アジレント・テクノロジー株式会社製 LCR メータ「HP4284A」、及び安藤電気株式会社製測定用電極「SE-70」を用い、温度 20 、湿度 40% 、周波数 1 MHz で測定された静電容量から比誘電率を算出した。この比誘電率の値が大きいほど、誘電性が良好であることを示す。この比誘電率の値が 5.5 以上であることが好ましい。

【0032】

【表 1】

		実施例												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
粉末混合物物の記号		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
粉末混合物物の特性	平均粒子径(μm)	4	3	2	30	10	25	20	28	26	3	2	21	28
	平均粒子径(μm)	0.5	0.07	0.1	1.0	0.05	1.5	1.3	1.2	1.1	0.06	0.09	1.4	1.4
	含有量(質量%)	2	0.08	10	5	14	0.05	0.02	15	7	0.04	0.07	11	0.01
	組成	非晶質 二酸化ケイ素	非晶質 二酸化ケイ素	酸化 アルミニウム	酸化 アルミニウム	非晶質 二酸化ケイ素	非晶質 二酸化ケイ素	非晶質 二酸化ケイ素	酸化 アルミニウム	酸化 アルミニウム	非晶質 二酸化ケイ素	非晶質 二酸化ケイ素	酸化 アルミニウム	非晶質 二酸化ケイ素
	粒子径0.05μm以上の粒子の平均球形度(—)	0.92	0.87	0.90	0.93	0.85	0.94	0.92	0.92	0.91	0.86	0.87	0.92	0.93
	平均球形度(—)	0.85	0.84	0.83	0.83	0.83	0.82	0.81	0.82	0.80	0.80	0.81	0.79	0.80
粒子径2μm以上の粒子の球形度	球形度0.70を超え0.75以下の粒子個数割合(%)	7.5	8.0	8.5	8.0	8.5	8.5	9.5	8.0	9.0	10.0	9.5	9.0	10.5
	球形度0.70以下の粒子個数割合(%)	7.0	6.5	7.0	7.5	6.5	6.5	9.0	9.0	8.5	7.0	10.0	9.0	10.5

【 0 0 3 3 】

10

20

30

40

【表 2】

			比較例						
			1	2	3	4	5	6	7
粉末混合物の記号			N	O	P	Q	R	S	T
粉末混合物の特性	平均粒子径 (μm)		31	1	3	18	27	2	32
	球状酸化粒子	平均粒子径 (μm)	1.0	0.07	0.04	1.6	1.5	0.05	1.7
		含有量(質量%)	12	8	0.04	0.02	16	0.01	15
		組成	酸化アルミニウム	酸化アルミニウム	非晶質二酸化ケイ素	非晶質二酸化ケイ素	非晶質二酸化ケイ素	非晶質二酸化ケイ素	酸化アルミニウム
		粒子径0.05 μm 以上の粒子の平均球形度(—)	0.92	0.86	0.85	0.93	0.93	0.86	0.94
	粒子径2 μm 以上の粒子の球形度	平均球形度(—)	0.83	0.81	0.80	0.79	0.82	0.79	0.78
		球形度0.70を超え0.75以下の粒子個数割合(%)	9.5	9.0	10.5	10.0	8.0	10.5	10.0
		球形度0.70以下の粒子個数割合(%)	8.0	10.5	10.0	9.5	8.0	9.5	11.0

10

20

【0034】

【表 3】

			実施例												
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
粉末混合物の記号			A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
封止材特性	ワイヤ流れ量(μm)		17	21	25	24	29	22	24	28	29	28	27	31	32
	バリ長さ (mm)	スリット幅／2μm	2.3	2.2	2.2	2.4	2.5	3.6	3.5	2.9	3.0	3.3	3.1	3.2	3.9
		スリット幅／5μm	2.0	2.3	2.5	2.0	2.0	3.0	3.3	2.5	2.5	3.0	2.3	2.8	3.4
		平均	2.2	2.3	2.4	2.2	2.3	3.3	3.4	2.7	2.8	3.2	2.7	3.0	3.7
	比誘電率(—)		63	62	58	60	55	61	63	57	58	61	62	56	62

30

【0035】

【表 4】

			比較例						
			1	2	3	4	5	6	7
粉末混合物の記号			N	O	P	Q	R	S	T
封止材特性	ワイヤ流れ量 (μm)		36	38	37	26	36	39	43
	バリ長さ (mm)	スリット幅/2 μm	2.5	2.3	2.8	5.4	2.9	4.3	4.2
		スリット幅/5 μm	2.0	2.5	2.7	4.0	2.5	4.1	3.8
		平均	2.3	2.4	2.8	4.7	2.7	4.2	4.0
	比誘電率(—)		58	59	60	62	52	62	55

40

【0036】

実施例と比較例の対比から明らかなように、本発明によれば、ワイヤ流れ量、及びバリ

50

を低減した樹脂組成物を調製するのに好適な粉末混合物が得られた。また、指紋センサ保護用封止材として用いた際に、比誘電率 5.5 ~ 6.3 という結果が得られた。封止材で一般的に用いられる球状シリカや球状アルミナを同一処方で評価すると、球状シリカを充填した封止材の比誘電率は 3 ~ 4、球状アルミナを充填した封止材の比誘電率は 6 ~ 7 という結果であり、本発明の粉末混合物は、指紋センサ保護用封止材の調製に良好な特性を得ることが出来た。

【産業上の利用可能性】

【0037】

本発明の粉末混合物は、スマートフォンやタブレットに代表されるモバイル端末等に使
用される指紋認証センサ保護用の封止材の調製として利用される。

フロントページの続き

- (72)発明者 中村 祐三
福岡県大牟田市新開町1 デンカ株式会社 大牟田工場内
(72)発明者 市川 恒希
福岡県大牟田市新開町1 デンカ株式会社 大牟田工場内

審査官 森坂 英昭

- (56)参考文献 特開2017-057268(JP, A)
国際公開第2015/146816(WO, A1)
特開2017-024925(JP, A)
国際公開第2016/029666(WO, A1)
特開平05-301766(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01G 23/00
C01B 33/18
C01F 7/02