

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4131620号
(P4131620)

(45) 発行日 平成20年8月13日 (2008. 8. 13)

(24) 登録日 平成20年6月6日 (2008. 6. 6)

(51) Int. Cl.

F I

C O 1 B 13/14 (2006. 01)

C O 1 B 13/14 Z

C O 1 B 33/18 (2006. 01)

C O 1 B 33/18 Z

C O 8 K 7/18 (2006. 01)

C O 8 K 7/18

C O 8 L 101/00 (2006. 01)

C O 8 L 101/00

H O 1 L 23/29 (2006. 01)

H O 1 L 23/30

R

請求項の数 5 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-175164 (P2001-175164)
 (22) 出願日 平成13年6月11日 (2001. 6. 11)
 (65) 公開番号 特開2002-362910 (P2002-362910A)
 (43) 公開日 平成14年12月18日 (2002. 12. 18)
 審査請求日 平成13年6月11日 (2001. 6. 11)

前置審査

(73) 特許権者 000003296
 電気化学工業株式会社
 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号
 日本橋三井タワー
 (72) 発明者 飯塚 慶至
 福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株
 式会社 大牟田工場内
 (72) 発明者 内藤 栄俊
 福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株
 式会社 大牟田工場内
 (72) 発明者 善場 研也
 福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株
 式会社 大牟田工場内

審査官 後藤 政博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリカ粉末及びその用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

平均粒子径が $0.39 \sim 0.52 \mu\text{m}$ 、 $0.1 \mu\text{m}$ 下粒子の含有率が $2.6 \sim 3.6\%$ 、
 粒子径の変動係数が $45 \sim 134.6\%$ であることを特徴とするシリカ粉末。

【請求項2】

シリカ粉末が溶融化率 95% 以上の非晶質シリカであることを特徴とする請求項1記載のシリカ粉末。

【請求項3】

請求項1又は2記載のシリカ粉末と母体フィラーとを含有してなることを特徴とする充填材。

【請求項4】

請求項3記載の充填材を含有してなることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項5】

請求項4記載の樹脂組成物からなることを特徴とする半導体封止材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はシリカ粉末及びその用途に関する。

【0002】

【従来の技術】

近時、半導体産業においては、半導体の高集積化が進むにつれ、半導体チップの封止材の高性能化が求められ、特に電気絶縁性、低膨張率などの機能が要求されている。これらの要求を満たすため、合成樹脂、特にエポキシ樹脂に無機質粒子、特に金属酸化物微粉末をフィラーとして充填した半導体封止材（以下、単に「封止材」という。）が一般的に用いられている。そして、この金属酸化物微粉末が球状の形状を持ったものであると、高充填することができることが知られている。

【0003】

このように封止材に用いられる球状無機質粒子は、例えば金属微粒子を火炎中に投じて酸化反応させながら球状化する方法、金属アルコラートを特定の条件でゾルゲル法により析出させ球状化する方法、不定形の粒子を粉碎機の中で粒子の角を取り疑似球状化する方法、酸化物粉末を高温火炎中で熔融又は軟化により球状化する方法等が知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、樹脂組成物中にフィラーを高充填させた場合、球状無機質粒子であっても封止材の流動性が低下し、様々な成形性不良を引き起こすという問題がある。

【0005】

そこで、フィラーの高充填域で封止時の成形性（流動性）を損なわせないようにした技術としては、例えば、ロジックラム線図で表示した直線の勾配を0.6～0.95とし粒度分布を広くする方法（特開平6-80863号公報）、ワーデルの球形度で0.7～1.0とし、より球形度を高くする方法（特開平3-66151号公報）、更には封止材の流動性を高めるため、平均粒子径0.1～1μm程度の球状微小粉末を少量添加する方法（特開平5-239321号公報）等が提案されている。

【0006】

これらの中でも、球状微小粉末を少量添加する方法は、フィラーの高充填域においても封止材の流動特性やバリ特性が飛躍的に改善できるため、最近注目を浴びている。このような球状の微小粉末は、主として金属粉末を火炎中に投じて酸化反応させながら球状化する方法によって製造することができ、市販品として「アドマファインSO-25R」、「アドマファインSO-C2」（アドマテックス社製、商品名）などがある。しかしながら、このような球状微小粉末添加による流動性改善効果は、封止材のエポキシ樹脂の種類によって異なり、その管理が容易でない問題がある。

【0007】

本発明は、上記に鑑みてなされたものであり、母体フィラーに添加する無機質球状粒子の粒度分布に着目し、封止材の流動特性、及びバリ特性といった成形性に与える影響について鋭意研究した結果、ある特定の粒子径分布を持つことでバリの低減効果及び流動性助長効果が大きくなることを突き止め、本発明を提案するに至ったものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は以下のとおりである。

（請求項1）平均粒子径が0.39～0.52μm、0.1μm下粒子の含有率が2.6～3.6%、粒子径の変動係数が45～134.6%であることを特徴とするシリカ粉末。

（請求項2）シリカ粉末が熔融化率95%以上の非晶質シリカであることを特徴とする請求項1記載のシリカ粉末。

（請求項3）請求項1又は2記載のシリカ粉末と母体フィラーとを含有してなることを特徴とする充填材。

（請求項4）請求項3記載の充填材を含有してなることを特徴とする樹脂組成物。

（請求項5）請求項4記載の樹脂組成物からなることを特徴とする封止材。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、更に詳しく本発明について説明する。

【0010】

本発明のシリカ粉末は、無機質充填材（以下、「母体フィラー」という。）に少量含有させることを目的とした特定の性状を有する微小粉末である。すなわち、本発明のシリカ粉末は、その特定性状を有する作用により、これを適用した封止材に対して、高充填域では得られない高流動性とバリ特性を同時に満足することができ、樹脂組成物、特に封止材を調整する場合の自由度を拡大させることができるものである。

【0011】

本発明のシリカ粉末の第1条件は、平均粒子径が $0.39 \sim 0.52 \mu\text{m}$ である。平均粒子径が $0.38 \mu\text{m}$ 未満では流動性助長効果が低減し、 $0.52 \mu\text{m}$ 超ではバリ低減効果が低減する。

10

【0012】

本発明のシリカ粉末の第2条件は、 $0.1 \mu\text{m}$ 下粒子の含有率が1～5%である。 $1 \mu\text{m}$ 未満の粒子成分は母体フィラーに少量配合させた時の流動性及びバリ特性の向上効果があり、特に $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 領域を多く含むことが好ましい。これによって、母体フィラーの最密充填が向上し、流動性及びバリ特性を向上させることができる。ただし、 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の粒子のみで構成された粉末は、凝集し易く、他の充填材に少量添加した際に十分に混合せず、流動性及びバリ特性の向上が不十分となるので、 $0.1 \mu\text{m}$ 下粒子は2.6～3.6%含有させる。この粒子の含有率が2.6%未満ではバリ特性が十分でなく、3.6%超ではバリ特性が悪くなる他、流動性助長効果が低減する。

【0013】

また、本発明のシリカ粉末の第3条件は、次式で定義される粒子径の変動係数が45～134.6%である。変動係数が45%未満であるとバリ止め効果が十分でなく、134.6%超であると流動性助長効果が低減する。

20

$$\text{変動係数}(\%) = (\text{標準偏差} / \text{平均粒径}) \times 100$$

なお、標準偏差には、本発明の球状金属氧化物微粉末の粒度分布の粒子サイズを対数に変換し、粒子径幅を $\log(\mu\text{m}) = 0.04$ の幅でヒストグラム表示した際の標準偏差を用いた。

【0014】

本発明のシリカ粉末の粒度分布は、レーザー回折・光散乱法による粒度測定に基づく値であり、コールター粒度測定器（モデルLS-230；コールターベックマン社製）にて測定した。溶媒には水を用い、前処理として、1分間、ホモジナイザを用いて200Wの出力をかけて分散処理させた。また、PIDS（Polarization Intensity Differential Scattering）濃度を45～55%として測定した。なお、水の屈折率値には1.33を用い、粉の屈折率値については粉の材質の屈折率を考慮した。たとえば、非晶質シリカについては屈折率値を1.50として測定した。

30

【0015】

本発明のシリカ粉末は、通常、母体フィラーと共に使用され、その母体フィラーとしては、結晶性シリカ、溶融シリカ、アルミナ、チタニア、窒化珪素、窒化アルミニウム、炭化珪素、タルク、炭酸カルシウム等の無機質粉末である。母体フィラーの平均粒子径は5～100 μm 程度のものが使用され、その粒度構成及び形状については特に制約はない。

40

【0016】

本発明のシリカ粉末は、母体フィラーに内割りで1～20質量%、特に3～15質量%混合される。1質量%未満であると、樹脂組成物、特に封止材の成形性が不十分となり、20質量%超であると、逆に流動性が低下することがある。

【0017】

本発明のシリカ粉末と母体フィラーとを含む充填材は、樹脂組成物に80～95質量%含有させることが好ましい。具体的には、樹脂組成物の用途が封止材である場合、（A）エポキシ樹脂、（B）エポキシ樹脂の硬化剤、及び（C）充填材としたとき、（A）、（B）及び（C）の合計量に対し（C）が80～95質量%であることが好ましい。（C）

50

成分が 80 質量% よりも少なくなると、封止材の破壊靱性値と曲げ強度が小さくなり、吸水率の上昇や耐はんだリフロー性が低下する。一方、95 質量% 超であると、良好な流動性を保持することが困難となり、成形性が悪化する危険がある。

【0018】

本発明で使用される樹脂としては、エポキシ樹脂、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、全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、ポリカーボネイト、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）樹脂等をあげることができる。

10

【0019】

これらの中、封止材用樹脂としては、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。その具体例をあげれば、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 などのグリシジルエーテル、フタル酸やダイマー酸など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などのハロゲンを導入したエポキシ樹脂等である。中でも、耐湿性や耐ハンダリフロー性の点からは、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスヒドロキシビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格のエポキシ樹脂等が好適である。

20

【0020】

エポキシ樹脂の硬化剤については、エポキシ樹脂と反応して硬化させるものであれば特に限定されず、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール、クロロフェノール、*t*-ブチルフェノール、ノニルフェノール、イソプロピルフェノール、オクチルフェノール等の群から選ばれた 1 種又は 2 種以上の混合物をホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド又はパラキシレンとともに酸化触媒下で反応させて得られるノボラック型樹脂、ポリパラヒドロキシスチレン樹脂、ビスフェノール A やビスフェノール S 等のビスフェノール化合物、ピロガロールやフロログルシノール等の 3 官能フェノール類、無水マレイン酸、無水フタル酸や無水ピロメリット酸等の酸無水物、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等の芳香族アミンなどがあげることができる。

30

【0021】

本発明の樹脂組成物には、次の成分を必要に応じて配合することができる。すなわち、低応力化剤として、シリコンゴム、ポリサルファイドゴム、アクリル系ゴム、ブタジエン系ゴム、スチレン系ブロックコポリマーや飽和型エラストマー等のゴム状物質、各種熱可塑性樹脂、シリコン樹脂等の樹脂状物質、更にはエポキシ樹脂、フェノール樹脂の一部又は全部をアミノシリコン、エポキシシリコン、アルコキシシリコンなどで変性した樹脂など、シランカップリング剤として、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(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、表面処理剤として、Zr キレート、チタネ-トカップリング剤、アルミニウム系カップリング剤など、難燃助剤として、Sb₂O₃、Sb₂O₄

40

50

、Sb₂O₅など、難燃剤として、ハロゲン化エポキシ樹脂やリン化合物など、着色剤として、カーボンブラック、酸化鉄、染料、顔料などである。更には、ワックス等の離型剤を添加することができる。その具体例をあげれば、天然ワックス類、合成ワックス類、直鎖脂肪酸の金属塩、酸アミド類、エステル類、パラフィンなどである

【0022】

とくに、高い耐湿信頼性や高温放置安定性が要求される場合には、各種イオントラップ剤の添加が有効である。イオントラップ剤の具体例としては、協和化学社製商品名「DHF-4A」、「KW-2000」、「KW-2100」や東亜合成化学工業社製商品名「IXE-600」などである。

【0023】

本発明の樹脂組成物には、エポキシ樹脂と硬化剤との反応を促進させるために硬化促進剤を配合することができる。その硬化促進剤としては、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7、トリフェニルホスフィン、ベンジルジメチルアミン、2-メチルイミダゾール等がある。

【0024】

本発明の樹脂組成物は、上記諸材料をブレンダーやミキサーで混合した後、加熱ロール、ニーダー、1軸又は2軸押出機、バンバリーミキサーなどによって熔融混練し、冷却後に粉碎することによって製造することができる。

【0025】

本発明の樹脂組成物を用いて、半導体を封止するには、トランスファーモールド、マルチプランジャー等の公知の成形法を採用すればよく、これによって耐熱性、強度、耐湿性、熱伝導等の特性を付与させることができ、しかも充填材の充填率が高いのにもかかわらず流動性が良好となる。

【0026】

本発明のシリカ粉末は、封止材の用途である場合、溶融化率95%以上の非晶質シリカであることが特に好ましい。

【0027】

溶融化率は、粉末X線回折装置(例えば、RIGAKU社製「Mini Flex」)を用い、CuK α 線の2 θ が26°~27.5°の範囲において試料のX線回折分析を行い、特定回折ピークの強度比から測定することができる。すなわち、結晶シリカは、26.7°に主ピークが存在するが、溶融シリカではこの位置には存在しない。溶融シリカと結晶シリカが混在していると、それらの割合に応じた26.7°のピーク高さが得られるので、結晶シリカ標準試料のX線強度に対する試料のX線強度の比から、結晶シリカ混在率(試料のX線強度/結晶シリカのX線強度)を算出し、式、溶融化率(%)=(1-結晶シリカ混在率) $\times$ 100、から溶融化率を求めることができる。

【0028】

本発明のシリカ粉末は、本発明で規定する特性を有していれば、どのような方法で製造されたものであってもよいが、以下に示す方法により好適に製造することができる。すなわち、高温火災の形成ないしは高温火災の形成と共にシリカ質原料粉末を高温火災中に噴射することのできる溶融炉と、溶融処理物の捕集系とからなる公知の設備にて、炉内温度分布及び炉内圧力条件、風量条件等を調整することで製造することができる。なお、捕集系には、重力沈降室、サイクロン、バグフィルター、電気集塵装置等を採用することができる。

【0029】

本発明のシリカ粉末は、捕集系内でのオンライン分級で得ることが可能であるが、球状粉として捕集した後、回転翼を有した分級機等の公知の方法でオフライン分級で得ることも可能である。

【0030】

また、高温火災を形成するための燃料ガスとしては、プロパン、ブタン、プロピレン、アセチレン、水素等が使用され、また助燃ガスとしては、酸素が一般的に使用される。

【0031】

【実施例】

以下、実施例、比較例をあげて更に具体的に本発明を説明する。

【0032】

実施例 1 ~ 5 比較例 1 ~ 15

無機質原料粉末として天然珪石粉末（平均粒径：5 μm ）を用いた。この原料をキャリアガスとして酸素 25 Nm^3/hr にて各バーナーに搬送した、各バーナーは燃料ガスとして LPG：10 Nm^3/hr 、助燃ガスとして酸素：25 Nm^3/hr で火炎を形成し、その火炎中に 50 kg/hr で原料粉末を噴射して球状化处理を行い、その熔融品の分級処理及び分級されたものの混合処理によってシリカ粉末 A ~ V（但し、記号 I、K は除外）を得た。これらの粉体 A ~ V について、流動性助長効果及びバリ特性を評価した。実施例の結果を表 1 に、比較例の結果を表 2 に示した。また、これらの粉体 A ~ V の熔融化率は全て 98% 以上であった。

10

【0033】

流動性評価

粉体 A ~ V を表 3 に示す配合で各材料と共にドライブレンドした後、これをロール表面温度 100 のミキシングロールを用い、5 分間混練・冷却・粉碎した後、スパイラルフローの測定を行った。測定は、スパイラルフロー金型を用い、EMMI-66 (Epoxy Molding Material Institute ; Society of Plastic Industry) に準拠して行った。成形温度は 175、成形圧力は 7.4 MPa、成形時間は 90 秒である。

20

【0034】

バリ特性評価

バリの測定は 2 μm 、5 μm 、10 μm 、30 μm のスリットを持つバリ測定用金型を用い、成形温度は 175、成形圧力は 7.4 MPa で成形した際にスリットに流れ出た樹脂をノギスで測定し、それぞれのスリットで測定された値を平均しバリ長さとした。

【0035】

流動性の助長効果は、式 $SF2/SF1 \times 100 [\%]$ （但し、SF1 は粉体 A ~ V を配合しない母体フィラー（シリカ質粉末）のみのスパイラルフロー値、SF2 は母体フィラーに粉体 A ~ V を配合した時のスパイラルフロー値である。）により算出した。また、バリ長さは、式 $BR2/BR1 \times 100 [\%]$ （但し、BR1 は粉体 A ~ V を配合しない母体フィラーのみの各スリットのバリ長さの平均値、BR2 は母体フィラーに粉体 A ~ V を配合した時の値である。）により算出した。

30

【0036】

参考例 1

市販の高純度シリカ微粒粉末「アドマファイン SO-C2」（アドマテックス社製）の流動性助長効果の試験結果を表 2 に示した。

【0037】

【表 1】

		粉体名	平均 粒子径 (μm)	標準 偏差 (μm)	変動 係数 (%)	0.1 μm 下粒子 含有率 (%)	バリ長さ (%) (BR2/BR1 $\times 100$)		流動特性 (%) (SF2/SF1 $\times 100$)	
							配合1	配合2	配合1	配合2
実施例	1	D	0.39	0.35	89.7	3.6	25	6	140	135
	2	E	0.40	0.18	45.0	2.6	25	7	145	140
	3	F	0.52	0.70	134.6	3.6	25	6	141	133
	4	G	0.51	0.57	111.8	3.0	23	7	141	134
	5	H	0.52	0.48	92.3	2.6	22	7	148	140

10

【 0 0 3 8 】

【表 2】

		粉体名	平均 粒子径 (μm)	標準 偏差 (μm)	変動 係数 (%)	0.1 μm 下粒子 含有率 (%)	バリ長さ (%) (BR2/BR1 $\times 100$)		流動特性 (%) (SF2/SF1 $\times 100$)	
							配合1	配合2	配合1	配合2
比較例	1	Q	0.22	0.30	136.4	15.3	46	19	102	90
	2	R	0.96	0.40	41.7	0.3	41	17	135	110
	3	S	0.82	1.30	158.5	3.2	35	14	131	106
	4	T	0.29	0.10	34.5	3.5	44	14	106	94
	5	U	0.14	0.08	57.1	42.0	54	27	95	85
	6	V	1.30	1.84	141.5	1.1	38	15	125	102
	7	A	0.24	0.22	91.7	4.8	29	9	124	121
	8	B	0.26	0.17	65.4	4.2	28	8	129	125
	9	J	0.52	0.25	48.1	1.6	26	9	150	142
	10	L	0.65	0.51	78.5	1.8	27	10	158	147
	11	M	0.67	0.45	67.2	1.5	26	9	153	146
	12	N	0.86	0.49	57.0	1.1	26	9	150	143
	13	O	0.94	1.10	117.0	1.6	29	10	143	138
	14	P	0.94	0.88	93.6	1.2	28	10	141	136
	15	C	0.38	0.42	110.5	4.1	26	7	136	129
参考例	1	SOC2	0.82	0.52	63.1	<0.1	32	13	143	114

20

30

40

【 0 0 3 9 】

【表 3】

材料の種類			配合割合(質量%)	
			配合1	配合2
充填材	母体フィラー	球状シリカ粉(平均粒径:24.2 μ m) (電気化学工業製「FB-600X」)	76.7	84.8
	粉体	表1、2記載のA~V	8.6	9.5
エポキシ樹脂	A	4,4'-ビス(2,3-エポキシプロキシ)- 3,3',5,5'-テトラメチルビフェニル型 (油化シェル製「YX-4000H」)	-	3.2
	B	オルトクレゾールノボラック型 (日本化薬製「EOCN-1020」)	8.9	-
硬化材		フェノールノボラック樹脂 (群栄化学製「PSM-4261」)	4.1	1.7
硬化促進材		トリフェニルホスフィン(北興化学製)	0.3	0.1
離型剤		エステルワックス	1.2	0.5
着色剤		カーボンブラック	0.2	0.1
シランカップリング剤		γ -アミノプロピルトリエトキシシラン	0.3	0.4

10

20

【0040】

表1~3から明らかなように、本発明のシリカ粉末の配合された樹脂組成物は、充填材の高充填域において、樹脂の種類にかかわらず、その流動性が33%以上助長されていることが分かる。また同時に、バリ長さも25%以下に低減されていることが分かる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I

H 0 1 L 23/31 (2006.01)

(56)参考文献 特開 2 0 0 1 - 0 2 6 4 1 7 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 1 7 9 4 0 9 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 2 0 6 7 1 1 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 1 9 9 7 1 3 (J P , A)
特開平 0 8 - 0 1 2 3 0 5 (J P , A)
特開平 0 6 - 1 9 1 8 2 7 (J P , A)
特開平 0 6 - 0 8 7 6 0 8 (J P , A)
特開平 0 1 - 2 6 6 1 5 2 (J P , A)
特開平 0 1 - 2 6 3 1 3 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C01B 13/14

C01B 33/00 - 33/193