

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2009年2月5日 (05.02.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/017170 A1

(51) 国際特許分類:

C01F 7/02 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01)

内 Fukuoka (JP). 江崎 寿 (ESAKI, Hisashi) [JP/JP]; 〒8368510 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 Fukuoka (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2008/063698

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町 17 番地 S I A 神田スクエア 4 階 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日:

2008年7月30日 (30.07.2008)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2007-199405 2007年7月31日 (31.07.2007) JP

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 電気化学工業株式会社 (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田中 孝明 (TANAKA, Takaaki) [JP/JP]; 〒8368510 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 Fukuoka (JP). 國友 修 (KUNITOMO, Osamu) [JP/JP]; 〒8368510 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 Fukuoka (JP). 水本 貴久 (MIZUMOTO, Takahisa) [JP/JP]; 〒8368510 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

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(54) Title: ALUMINA POWDER, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(54) 発明の名称: アルミナ粉末、その製造方法及びそれを用いた組成物

(57) Abstract: An alumina powder having further improved reliability concerning moisture resistance; a process for producing the powder; and a composition containing the powder, especially an encapsulating material for semiconductors. The alumina powder in a 100-hour ultrapure-water extraction test at 150°C has an Na⁺ amount of 20 ppm or smaller. Alternatively, the alumina powder is one which in a 100-hour ultrapure-water extraction test at 150°C has a total amount of Li⁺, Na⁺, and K⁺ of 20 ppm or smaller, and which includes particles having an average particle diameter smaller than 45 μm, these particles having an average roundness of 0.95 or higher, and has an average particle diameter of 100 μm or smaller. The process for alumina powder production is characterized by heat-treating pulverized fused alumina in a flame. The composition comprises a resin or rubber which contains either of these alumina powders.(57) 要約: 耐湿信頼性を更に向上させたアルミナ粉末と、その製造方法と、それを用いた組成物、特に半導体封止材を提供する。150°Cで100時間の超純水抽出試験におけるNa⁺の量が20ppm以下のアルミナ粉末、あるいは150°Cで100時間の超純水抽出試験におけるLi⁺、Na⁺、K⁺の総量が20ppm以下であり、平均粒子径が45μm未満の粒子の平均円形度が0.95以上であり、平均粒子径が100μm以下のアルミナ粉末。また、電融アルミナ粉砕物を火炎中で熱処理することとを特徴とするアルミナ粉末の製造方法。さらに、上記のようなアルミナ粉末を含有する樹脂又はゴムの組成物、特に半導体封止材。

WO 2009/017170 A1

明 細 書

アルミナ粉末、その製造方法及びそれを用いた組成物

技術分野

[0001] 本発明は耐湿信頼性の高いアルミナ粉末、その製造方法及び該アルミナ粉末を用いた組成物の用途に関する。

背景技術

[0002] 近年、IC等の発熱性電子部品の高機能化と高速化の進展に伴い、それが搭載された電子機器の発熱量が増大しており、半導体封止材に対しても高い放熱特性が求められている。半導体封止材の放熱特性を高めるには、熱伝導性の高いアルミナ粉末をゴム又は樹脂に含有させればよいが、通常のバイヤー法アルミナ粉末には Na^+ が多量に存在するので半導体封止材の耐湿信頼性を著しく損なわせた。

[0003] これを解決するため、アルミナ粉末をイオン交換樹脂の存在下で水洗し、イオン性不純物を除去することが提案された(特許文献1参照)。その実施例には、95°Cで100時間の超純水抽出試験による Na^+ の量が2ppmになったと記載されている。しかし、車輛などの半導体封止材には一段と高い信頼性が要求されており、150°Cで100時間のさらに厳しい超純水抽出試験において、 Na^+ の溶出量の少ないアルミナ粉末が求められている。特許文献1に記載の例では、このような過酷な抽出試験条件における Na^+ の溶出量は30ppm程度となる。

特許文献1:特開2005-281063号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明の目的は、耐湿信頼性を更に改善したアルミナ粉末と、その製造方法及びそれを用いた組成物、特に半導体封止材を提供することである。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者等は上記課題を解決すべく検討したところ、電融アルミナ粉碎物を火炎処理し、好ましくは火炎処理物を水洗することによって、耐湿信頼性を更に改善したアルミナ粉末の提供が達成できることを見出した。

すなわち、本発明は以下の要旨を有するものである。

[0006] 本発明は、以下の方法で測定された Na^+ の量が20ppm以下のアルミナ粉末である。

[Na^+ の量の測定方法]

アルミナ粉末と超純水を質量比1:2の割合でステンレス製の耐圧密閉容器に封入し、温度150°Cの雰囲気中で100時間静置してから、20°Cで30分間放冷した後、セルロースフィルターを用い濾過し、その濾液中の Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ の量を原子吸光分光光度計にて測定したときの Na^+ の量(Na^+ の溶出量)である。なお、超純水にはADVANTEC社製の商品名「RFD250NB」を用い、原子吸光分光光度計には島津製作所社製の商品名「AA-6800」を用いた。

[0007] また、本発明は、上記方法で測定された Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ の総量が20ppm以下であり、平均粒子径が45 μm 未満の粒子の平均円形度0.95以上、特に0.97以上であり、平均粒子径が100 μm 以下、特に10~95 μm であるアルミナ粉末である。

[0008] また、本発明のアルミナ粉末においては、化学分析によるアルカリ金属の含有量が、 R_2O (RはLi、Na、Kを表す。)換算で1質量%以下(0質量%を含む)であることが好ましい。また、平均粒子径が45~200 μm の粒子の平均円形度が0.95以上であることが好ましい。

[0009] また、本発明は、電融アルミナ粉砕物を火炎中で熱処理することを特徴とするアルミナ粉末の製造方法である。本発明においては、火炎処理物を水洗することが好ましい。

また、化学分析によるアルカリ金属の含有量が R_2O (RはLi、Na、Kを表す。)換算で3質量%以下(0質量%を含む)の電融アルミナ粉砕物を火炎処理することが好ましい。

[0010] また、本発明は、本発明のアルミナ粉末をゴム又は樹脂に含有させてなる組成物、特に本発明のアルミナ粉末をエポキシ樹脂に含有させてなる半導体封止材である。

発明の効果

[0011] 本発明のアルミナ粉末の製造方法によれば、耐湿信頼性の高いアルミナ粉末が得られ、例えばアルミニウム配線を有する半導体素子を、140°C、3気圧の水蒸気雰囲気

気に曝しても350時間以上断線しない組成物、特に半導体封止材の製造が可能となる。

発明を実施するための最良の形態

- [0012] アルミナ粉末の Na^+ の量(溶出量)が20ppmを超えると著しく耐湿信頼性が低下する。 Na^+ の量は少ないほど好適であり、特に10ppm以下が好ましい。このようなアルミナ粉末は、電融アルミナ粉砕物を火炎処理することによって製造できる。より高い耐湿信頼性を実現するためには、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ の総量が20ppm以下であることが好ましい。
- [0013] アルミナ粉末中の Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ の含有量(溶出量)は、電融アルミナ粉砕物中のそれらの含有率によって増減できる。電融アルミナ粉砕物中の Na^+ の含有量は、例えば原料となるバイヤー法アルミナ粉末を硫酸水溶液(例えば濃度15質量%)に浸漬(例えば24時間)させることによって低減できる。また、バイヤー法アルミナ粉末をアーク炉で熔融する際に Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O を添加することによって Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ の含有量を増加させることができる。
- [0014] アルミナ粉末の平均粒子径は、用途に応じて種々選択される。後記する本発明の製造方法によれば、平均粒子径が $100\mu\text{m}$ 以下、特に $10\sim 95\mu\text{m}$ のアルミナ粉末を容易に製造することができる。平均粒子径は、電融アルミナ粉砕物の平均粒子径によって増減できる。平均粒子径が $100\mu\text{m}$ 以下であると、球状化させやすいという点で好ましい。平均粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下では、火炎投入時に粒子を均一に分散させることが難しく、粒子を高度に球状化させることが難しい。粒子を高度に球状化させるという点からは、平均粒子径が $10\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。
- [0015] 平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定機シーラスグラニュロメーター(CILAS社製、「モデル920」)を用いて測定した。平均粒子径 $25\sim 45\mu\text{m}$ の粒子についてはサンプル2g、 $45\sim 120\mu\text{m}$ の粒子についてはサンプル4gを秤量し、直接シーラスグラニュロメーターのサンプル導入部に投入する。シーラスグラニュロメーター粒度分布測定の設定は、屈折率に水(1.330)とアルミナ(1.768)を用い、ポンプ回転数は60rpmで行った。

アルミナ粉末中の化学分析によるアルカリ金属の含有量を増やすとアルミナの融点

を下げることができる。アルカリ金属の含有量が、 R_2O (RはLi、Na、Kを表す。)換算で1質量%を超えると粒子同士の合着が進み円形度が低下する。より高い円形度を達成するためには、 R_2O 換算で好ましくは0.8~1質量%である。

- [0016] 樹脂又はゴムにアルミナ粉末を高充填するには、平均粒子径が $45\mu m$ 未満のアルミナ粉末の平均円形度は0.95以上が好ましく、特に0.97以上が好ましい。なかでも、平均粒子径が $45\sim 200\mu m$ のアルミナ粉末の平均円形度が0.95以上とすることによって、組成物の流動性を更に高めることができる。

アルミナ粉末の平均円形度は、火炎形成に用いる燃料ガス(例えばLPG)量、電融アルミナ粉砕物中の Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ の含有率によって増減させることができる。平均粒子径が $45\sim 200\mu m$ の粒子の平均円形度を高めるには、電融アルミナ粉砕物の化学分析によるアルカリ金属の含有量が、 R_2O 換算で3質量%以下(0質量%を含む)に調整しておくことが容易となる。電融アルミナ粉砕物の化学分析によるアルカリ金属の含有量は、 R_2O 換算で、3質量%以下が好ましい。

- [0017] 化学分析によるアルカリ金属の R_2O (RはLi、Na、Kを表す。)換算量は、試料に対して4.5モル/リットルの硫酸15mlを加え、内壁が四フッ化エチレンでコーティングされたステンレス製耐圧密閉容器に封入し、温度 $230^{\circ}C$ に保たれた電気乾燥機(例えばヤマト科学社製、商品名「DS-44」)内で17時間保持後、水で100mlに定容し、サンプルを調製した後、その濾液を原子吸光分光光度計(例えば島津製作所社製、商品名「AA-6800」)で分析することによって測定する。この化学分析法は、電融アルミナ粉砕物中に含有されるアルカリ金属の含有量に相当する R_2O (RはLi、Na、Kを表す。)換算量の測定にも適用される。

- [0018] 平均円形度は、Sysmex社製のフロー式粒子像解析装置「FPIA-3000」を用いて測定する。すなわち、200mlビーカーにアルミナ粉末40gを計量し、イオン交換水を100ml入れて攪拌した後、超音波洗浄器(例えばアズワン社製、商品名「超音波洗浄器強力型VS-150」)で3分間分散し、スラリーとする。次いで、受け皿を取り付けたJIS $45\mu m$ 篩に前記のビーカー内のスラリーを入れた後、300mlのイオン交換水を篩の上から加え、その後、粒子径に応じて以下のように測定する。なお、平均円形度は、フロー式粒子像解析装置「FPIA-3000」が、一個の粒子投影像の周囲長

と粒子投影像の面積に相当する円の周囲長を解析し、下式により円形度を求め、36000個当たりの平均値を自動算出する。

$$\text{円形度} = (\text{粒子投影像の周囲長}) / (\text{粒子投影像の面積に相当する円の周囲長})$$

以下に、各平均粒子径における平均円形度の測定方法を示す。

[0019] [平均粒子径が45～200 μm の粒子の平均円形度]

5mlの容器に篩上の粒子を0.15～0.20g計量し、プロピレングリコール25質量%水溶液を5ml加えた後、超音波洗浄器で10秒間分散させる。これをフロー式粒子像解析装置「FPIA-3000」に全量入れ、(トータルカウント数36000個、繰返し測定回数1回)方式で測定し、粒子範囲を45～200 μm (円相当径/個数基準)として解析する。

[0020] [平均粒子径が45 μm 未満の粒子の平均円形度]

前記の受け皿の中で沈降したスラリーを攪拌棒で攪拌してから、その0.5mlを5mlの容器に採取し、プロピレングリコール25質量%水溶液を5ml加えた後、超音波洗浄器で10秒間分散させる。これをフロー式粒子像解析装置「FPIA-3000」に全量入れ、HPFモード/定量カウント(トータルカウント数36000個、繰返し測定回数1回)方式で測定し、粒子範囲を1.5～45 μm (円相当径/個数基準)として解析する。

[0021] 本発明のアルミナ粉末の製造方法は、原料粉末として、バイヤー法アルミナ粉末の代わりに電融アルミナ粉砕物を用いたこと以外は、常法(例えば特開平11-57451号公報)の火炎処理法と同じである。

概説すれば、電融アルミナ粉砕物を火炎に噴射し、得られた球状化物を排ガスと共にブローアーによってサイクロン、バグフィルター等の捕集装置に搬送し分級・捕集する。サイクロン品とバグフィルター品等を適宜混合して所望粒度のアルミナ粉末にする。火炎の形成は、水素、天然ガス、アセチレンガス、プロパンガス、ブタン等の燃料ガスと、空気、酸素等の助燃ガスとを、炉体に設定された燃焼バーナーから噴射して行う。

[0022] 電融アルミナ粉砕物とはバイヤー法仮焼アルミナの溶融固化物の粉砕物のことである。その平均粒子径は、所望するアルミナ粉末の平均粒子径に応じ、例えば平均粒子径が200 μm 以下の範囲内で適宜選択される。

[0023] アルミナ粉末の平均粒子径が $45\sim 200\ \mu\text{m}$ 粒子の平均円形度を0.95以上にするには、電融アルミナ破砕物中の化学分析によるアルカリ金属の含有量を R_2O 換算(R はLi、Na、Kを表す。)で3質量%以下(0質量%を含む)に調整しておくことが好ましい。 R_2O 換算の含有量が3質量%を超えると、アルミナの融点が下がるので平均粒子径が $45\ \mu\text{m}$ 以上の粒子の合着が生じ平均円形度0.95以上の実現が困難となり、しかも、上記のような過酷条件(150°C で100時間の超純水抽出試験)での Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ の総量が20ppmを超える。アルカリ金属の電融アルミナ破砕物中の含有量の下限は、 R_2O 換算で500ppmであることが好ましい。

[0024] 本発明の製造方法においては、電融アルミナ破砕物中の R_2O 量によってアルミナ粉末中のそれらの量を増減させることができる。

本発明においては、電融アルミナ破砕物の火炎処理物を水洗して Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ を、特に Na^+ を除去(低減も含む。以下同じ。)すれば更に本発明のアルミナ粉末の製造が容易となる。水洗には、原子吸光分光光度計において、 Li^+ 成分、 Na^+ 成分、及び K^+ 成分が未検出であるpHが3～7の超純水を用いることが好ましい。このような超純水は、純水製造装置(例えばADVANTEC社製、商品名「RFD250NB」)で製造されたイオン交換水に、例えば塩酸、酢酸、硫酸等の酸を添加し、pHを調整することによって製造することができる。pHが7を超えると、アルミナ粉末からの Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ の除去効率が低下する。pHが3未満であっても除去効率は大きく変わらないが、pH調整に用いた酸成分が残留する恐れがある。水洗に用いる超純水の好ましいpHの範囲は、3～6である。

[0025] 水洗は、電融アルミナ破砕物の火炎処理物の水スラリーを調製し攪拌して行う。攪拌装置としては、ローター・ステーターシステム(槽の中心に固定棒が設置され、その周りを攪拌用ローターが回転する仕組みの攪拌装置)のような高い剪断能力を有するものが好ましい。その一例を示せば、アシザワ・ファインテック社製の商品名「スターディスパーサーRSV175」である。攪拌中に超音波を付与することは更に好ましい。

[0026] スラリーのアルミナ粉末濃度は攪拌装置の摩耗と生産性の観点から45～60質量%であることが好ましく、45～50質量%がより好ましい。またより多くのアルカリ金属イオンを水洗水の中に抽出させ、除去するという観点からスラリー温度は $80\sim 95^\circ\text{C}$ で

あることが好ましい。攪拌時間は1～3時間程度である。その後、スラリーはフィルタープレスで脱水処理され、乾燥されてアルミナ粉末となる。乾燥時間は温度120～180℃で12～60時間程度である。乾燥機は通常の棚段乾燥機で十分である。

[0027] 本発明の組成物は、本発明のアルミナ粉末をゴム又は樹脂に含有させたものである。本発明の組成物は、各材料の所定量をブレンダーやヘンシェルミキサー等によりブレンドした後、加熱ロール、ニーダー、一軸又は二軸押し出し機等によって混練し冷却した後、粉砕することによって製造することができる。アルミナ粉末の含有率は用途によって異なり、その一例をあげれば40～90体積%である。

本発明のアルミナ粉末をエポキシ樹脂に含有させたものは半導体封止材として好適である。半導体封止材の本発明のアルミナ粉末の含有率は70～90体積%であることが好ましく、75～85体積%がより好ましい。半導体の封止方法としては、トランスファーモールド、マルチプランジャーなどを採用することができる。

[0028] 本発明の組成物に用いるゴムを例示すれば、シリコーンゴム、ウレタンゴム、アクリルゴム、エチレンプロピレンゴム、ウレタンゴム、エチレン酢酸ビニル共重合体などである。なかでも、シリコーンゴム、ウレタンゴム、アクリルゴムが好ましく用いられる。

また、本発明の組成物に用いる樹脂を例示すれば、エポキシ樹脂、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、ポリカーボネート、マレイミド変性樹脂、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)樹脂などである。なかでも、エポキシ樹脂、フッ素樹脂、ポリフェニレンスルフィドが好ましく用いられる。

実施例

[0029] 次に、実施例及び比較例により本発明をより具体的に説明するが、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。

[0030] 実施例1～26、比較例1～3

[電融アルミナ粉砕物の製造]

バイヤー法仮焼アルミナ粉末「S」(Na^+ を Na_2O 換算で0.5質量%含有)をアーク炉で溶融・冷却・粉砕して、電融アルミナ粉砕物「C」、及び「D」を製造した。電融アルミナ粉砕物「C」、及び「D」の製造分けは粉砕時間を調整して行った。

バイヤー法仮焼アルミナ粉末「S」の500kgを硫酸水溶液(濃度15質量%)、0.25 m^3 に24時間浸漬した後、水洗・乾燥してからアーク炉で溶融・冷却・粉砕して、電融アルミナ粉砕物「A」、「B」及び「Q」を製造した。電融アルミナ粉砕物「A」、「B」及び「Q」の製造分けは粉砕時間を調整して行った。

[0031] また、バイヤー法仮焼アルミナ粉末「S」に、 Na_2O 、 K_2O 又は Li_2O を添加したこと以外は、電融アルミナ粉砕物「A」の製造と同様にして電融アルミナ粉砕物を製造した。電融アルミナ粉砕物「E」、「F」、「K」、「L」及び「R」は Na_2O を添加して、電融アルミナ粉砕物「G」、「H」、「O」及び「P」は K_2O を添加して、また電融アルミナ粉砕物「I」、「J」、「M」及び「N」は Li_2O を添加して製造した。これらの製造分けは粉砕時間を調整して行った。

[0032] 電融アルミナ粉砕物の平均粒子径及び化学分析によるアルカリ金属の含有量である R_2O (RはLi、Na、Kを表す)換算量は、上記に従い測定した。それらの結果を表1に示す。

[0033] [電融アルミナ粉砕物の火炎処理(アルミナ粉末の製造)]

電融アルミナ粉砕物(比較例1は、バイヤー法仮焼アルミナ粉末を使用した。)の火炎処理は特開2001-199719号公報の図1に示す製造装置を用いて行った。燃料ガス(LPG)と助燃ガス(O_2 ガス)の噴射量を表2のようにして火炎を形成した。電融アルミナ粉砕物又はバイヤー法仮焼アルミナ粉末は、その30kg/Hrを酸素ガス20N m^3 /Hrに同伴させノズルから火炎中に噴射し、得られたアルミナ粉末をバグフィルターから回収した。

[0034] [アルミナ粉末の水洗処理]

実施例23及び24を除き、実施例1~22、25、26、及び比較例1~3ではアルミナ粉末を以下のようにして水洗処理した。すなわち、アルミナ粉末と、原子吸光分光光度計測定において Li^+ 成分、 Na^+ 成分、及び K^+ 成分が未検出であるPHが7のイオン交換水とを混合して、アルミナ粉末濃度が40質量%の水スラリーを調製し、攪拌混

合装置(アシザワ・ファインテック社製、商品名「スターディスパーサーRSV175」)を用いて1時間攪拌した後、フィルタープレスで脱水処理をした。ケーキの含水率は全て20質量%以下であった。このケーキを棚段乾燥機にて150℃で48時間乾燥してアルミナ粉末を製造した。なお、水洗処理は、実施例19～22及び比較例2、3では水スラリーの温度を5℃にして行い、それ以外では85℃にして行った。

[0035] アルミナ粉末の平均円形度、150℃で100時間の超純水抽出試験における Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ の量、及び化学分析によるアルカリ金属の含有量である R_2O (RはLi、Na、K)換算量は、上記方法に従って測定した。それらの結果を表2及び表3に示す。

[0036] つぎに、表4に示される配合物30体積部とアルミナ粉末70体積部を混合してエポキシ樹脂組成物を調製し、その耐湿信頼性と流動性を以下に従い評価した。それらの結果を表2及び表3に示す。

[0037] [耐湿信頼性]

アルミニウム配線を有する16ピンモニターICをトランスファー成形し、硬化後260℃のハンダ浴に10秒間浸漬した後、140℃、3気圧の水蒸気雰囲気中で30V印加して、アルミニウム配線のオープン不良(断線)、又は成形物を超音波探査映像装置でモニタリングし、成形物にクラックが発生した個数の合計が試料個数(20個)の50%(10個)になるまでの時間を測定し、表2及び表3に示した。時間が長いほど、耐湿信頼性が高いことを示す。

[0038] [流動性]

スパイラルフロー金型を用い、EMMI-66(Epoxy Molding Material Institute; Society of Plastic Industry)に準拠したスパイラルフロー測定用金型を取り付けたトランスファー成形機を用いて、二軸押出混練機で加熱混練して調製した半導体封止材料のスパイラルフロー値を測定した。トランスファー成形条件は、金型温度175℃、成形圧力7.4MPa、保圧時間90秒とした。

スパイラルフロー値が、長ければ長いほど高い流動性を持つことを示す。

[0039] [表1]

記号	原料の種類	平均粒子径 (μm)	R ₂ O換算量 (質量%)			
			Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	合計
A	電融アルミナ粉砕物	35.2	0.000	0.020	0.001	0.021
B	電融アルミナ粉砕物	98.3	0.000	0.023	0.001	0.024
C	電融アルミナ粉砕物	34.6	0.000	0.585	0.001	0.586
D	電融アルミナ粉砕物	96.5	0.000	0.529	0.001	0.530
E	電融アルミナ粉砕物	42.1	0.000	2.960	0.002	2.962
F	電融アルミナ粉砕物	95.7	0.000	2.830	0.001	2.831
G	電融アルミナ粉砕物	29.6	0.000	0.550	2.380	2.930
H	電融アルミナ粉砕物	93.1	0.000	0.539	2.170	2.709
I	電融アルミナ粉砕物	30.1	2.290	0.575	0.001	2.866
J	電融アルミナ粉砕物	96.3	2.360	0.533	0.002	2.895
K	電融アルミナ粉砕物	26.4	0.000	3.620	0.001	3.621
L	電融アルミナ粉砕物	99.6	0.000	3.540	0.001	3.541
M	電融アルミナ粉砕物	37.5	3.750	0.526	0.002	4.278
N	電融アルミナ粉砕物	95.8	3.680	0.537	0.001	4.218
O	電融アルミナ粉砕物	32.3	0.000	0.542	5.060	5.602
P	電融アルミナ粉砕物	97.9	0.000	0.539	5.090	5.629
Q	電融アルミナ粉砕物	131	0.000	0.020	0.001	0.021
R	電融アルミナ粉砕物	118	0.000	2.850	0.002	2.852
S	仮焼アルミナ粉末	41.9	0.000	0.551	0.001	0.552

[0040] [表2]

	原料の種類の記号	ガス噴射量 (Nm ³ /Hr)		製造されたアルミナ粉末						
		LPG	O ₂	平均 粒子径 (μm)	平均円形度		化学分析によるR ₂ O換算量(質量%)			
					45~200 μm の粒子	45 μm 未満 の粒子	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	合計
実施例1	A	20	100	33.8	0.95	0.97	0.000	0.009	0.000	0.009
実施例2	B	35	175	90.4	0.96	0.98	0.000	0.006	0.000	0.006
実施例3	C	20	100	33.0	0.97	0.98	0.000	0.173	0.000	0.173
実施例4	D	35	175	87.3	0.97	0.98	0.000	0.149	0.000	0.149
実施例5	E	20	100	39.6	0.98	1.00	0.000	0.823	0.001	0.824
実施例6	F	35	175	86.1	0.98	0.99	0.000	0.770	0.000	0.770
実施例7	G	20	100	28.1	0.98	0.99	0.000	0.156	0.803	0.959
実施例8	H	35	175	82.9	0.98	0.99	0.000	0.149	0.785	0.934
実施例9	I	20	100	28.3	0.98	0.99	0.616	0.201	0.001	0.818
実施例10	J	35	175	86.7	0.98	1.00	0.460	0.183	0.000	0.643
実施例11	K	20	100	24.8	0.86	0.93	0.000	1.276	0.000	1.28
実施例12	L	35	175	94.9	0.81	0.89	0.000	1.319	0.000	1.32
実施例13	M	20	100	35.1	0.84	0.91	0.998	0.188	0.001	1.187
実施例14	N	35	175	83.9	0.80	0.92	0.875	0.166	0.000	1.041
実施例15	O	20	100	30.5	0.85	0.92	0.000	0.200	1.985	2.185
実施例16	P	35	175	86.2	0.82	0.91	0.000	0.170	1.619	1.789
実施例17	Q	35	175	108.3	0.89	0.95	0.000	0.199	0.000	0.199
実施例18	R	35	175	112.7	0.85	0.90	0.000	1.496	0.002	1.498
実施例19	G	20	100	28.1	0.98	0.99	0.000	0.157	0.805	0.962
実施例20	H	35	175	82.9	0.98	0.99	0.000	0.151	0.787	0.938
実施例21	I	20	100	28.3	0.98	0.99	0.617	0.203	0.001	0.821
実施例22	J	35	175	86.7	0.98	1.00	0.463	0.184	0.000	0.647
実施例23	A	20	100	36.2	0.96	0.98	0.000	0.011	0.000	0.011
実施例24	B	35	175	95.3	0.96	0.97	0.000	0.007	0.000	0.007
実施例25	C	20	100	33.6	0.84	0.91	0.000	0.189	0.000	0.189
実施例26	D	35	175	86.8	0.86	0.87	0.000	0.163	0.000	0.163
比較例1	S	20	100	39.4	0.95	0.97	0.000	0.143	0.000	0.143
比較例2	E	20	100	39.6	0.98	1.00	0.000	0.823	0.001	0.824
比較例3	F	35	175	86.1	0.98	0.99	0.000	0.773	0.000	0.773

[0041] [表3]

	原料の種類 の記号	製造されたアルミナ粉末					耐湿信頼 性 (時間)	スパイラル フロー (cm)
		水洗温度 (°C)	150°Cで100時間の超純水抽出試験 によるアルカリ金属の量(ppm)					
			Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	合計		
実施例1	A	85	0.0	1.3	0.0	1.3	1036	71.6
実施例2	B	85	0.0	1.0	0.0	1.0	1109	80.3
実施例3	C	85	0.0	3.6	0.0	3.6	803	72.3
実施例4	D	85	0.0	3.0	0.0	3.0	824	81.3
実施例5	E	85	0.0	18.2	0.0	18.2	539	74.8
実施例6	F	85	0.0	16.3	0.0	16.3	582	83.0
実施例7	G	85	0.0	3.9	15.3	19.2	645	74.3
実施例8	H	85	0.0	3.4	14.3	17.7	663	83.3
実施例9	I	85	12.7	4.3	0.0	17.0	519	74.5
実施例10	J	85	9.3	3.8	0.0	13.1	543	84.1
実施例11	K	85	0.0	19.3	0.0	19.3	476	59.7
実施例12	L	85	0.0	17.9	0.0	17.9	502	58.5
実施例13	M	85	21.3	4.2	0.0	25.5	376	56.9
実施例14	N	85	17.9	3.8	0.0	21.7	387	59.6
実施例15	O	85	0.0	4.6	26.5	31.1	479	58.2
実施例16	P	85	0.0	3.7	22.6	26.3	496	62.3
実施例17	Q	85	0.0	4.2	0.0	4.2	793	62.1
実施例18	R	85	0.0	19.7	0.0	19.7	354	62.3
実施例19	G	5	0.0	3.9	18.3	22.2	602	74.5
実施例20	H	5	0.0	4.7	16.4	21.1	586	83.1
実施例21	I	5	19.7	6.5	0.0	26.2	323	74.4
実施例22	J	5	16.3	5.9	0.0	22.2	369	83.5
実施例23	A	水洗なし	0.0	16.3	0.0	16.3	513	70.6
実施例24	B	水洗なし	0.0	13.7	0.0	13.7	532	79.8
実施例25	C	85	0.0	4.8	0.0	4.8	769	54.3
実施例26	D	85	0.0	3.7	0.0	3.7	804	65.2
比較例1	S	85	0.0	35.4	0.0	35.4	142	69.6
比較例2	E	5	0.0	24.2	0.0	24.2	193	74.9
比較例3	F	5	0.0	22.3	0.0	22.3	187	83.0

[0042] [表4]

材料の種類	品 種	配合割合(質量%)
エポキシ樹脂	オルトクレゾールノボラック型 (日本化薬社製「EOCN-1020」)	63. 8
硬化剤	フェノールノボラック樹脂 (群栄化学社製「PMS-4261」)	32. 1
硬化促進剤	トリフェニルホスフィン (北興化学社製)	0. 6
離形剤	モンタン酸エステル (クラリアンドジャパン社製「WaxEflakes」)	3. 5
シランカップリング剤	オルガノシラン (信越化学工業社製「KBM-403」)	アルミナ粉末100質量部 に対して0. 5質量部

[0043] 表1～3から明らかなように、本発明のアルミナ粉末は比較例に比べて、150℃で100時間の一段と厳しい超純水抽出試験において、 Na^+ の量の少ないものであり、それを用いて製造された組成物(半導体封止材)の耐湿信頼性が著しく向上した。

産業上の利用可能性

[0044] 本発明のアルミナ粉末は、ゴム又は樹脂組成物の充填材として使用され、該アルミナ粉末を含む組成物は、自動車、携帯電子機器、産業用機器、家庭用電化製品等のモールドイングコンパウンドや放熱シート等に用いられる。特に、本発明の半導体封止材は、グラフィックチップ等の放熱特性が重要とされる用途で使用されるなど、産業上有用である。

なお、2007年7月31日に出願された日本特許出願2007-199405号の明細書、特許請求の範囲、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

- [1] 以下の方法で測定された Na^+ の量が20ppm以下であることを特徴とするアルミナ粉末。
- [Na⁺の量の測定方法]
- アルミナ粉末と超純水を質量比1:2の割合でステンレス製の耐圧密閉容器に封入し、温度150℃の雰囲気中で100時間静置してから、20℃で30分間放冷した後、セルロースフィルターを用いて濾過し、その濾液中の Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ の量を原子吸光分光光度計にて測定したときの Na^+ の量。
- [2] 請求項1に記載の方法で測定された Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ の総量が20ppm以下であり、平均粒子径が45 μm 未満の粒子の平均円形度が0.95以上、平均粒子径が100 μm 以下であることを特徴とするアルミナ粉末。
- [3] 化学分析によるアルカリ金属の含有量が、 R_2O (RはLi、Na、Kを表す。)換算で1質量% (0質量%を含む) 以下である請求項1又は2に記載のアルミナ粉末。
- [4] 平均粒子径が45～200 μm の粒子の平均円形度が0.95以上である請求項1～3のいずれかに記載のアルミナ粉末。
- [5] 電融アルミナ粉砕物を火炎中で熱処理することを特徴とするアルミナ粉末の製造方法。
- [6] 電融アルミナ粉砕物を火炎中で熱処理した後、水洗する請求項5に記載の製造方法。
- [7] 化学分析によるアルカリ金属の含有量が、 R_2O (RはLi、Na、Kを表す。)換算で3質量%以下 (0質量%を含む) の電融アルミナ粉砕物を用いる請求項5又は6に記載の製造方法。
- [8] 請求項1～4のいずれかに記載のアルミナ粉末をゴム又は樹脂に含有させてなることを特徴とする組成物。
- [9] 前記樹脂がエポキシ樹脂である請求項8に記載の組成物。
- [10] 請求項9に記載の組成物を用いてなることを特徴とする半導体封止材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/063698

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01F7/02(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08L21/00(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01F1/00-17/00, C08K3/22, C08L21/00, C08L63/00, C08L101/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-281063 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 13 October, 2005 (13.10.05), Claims; Par. Nos. [0002] to [0003], [0006], [0014] to [0021], [0028] to [0041] (Family: none)	1-10
X	JP 2002-348116 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 04 December, 2002 (04.12.02), Claims; Par. Nos. [0001], [0010] to [0018], [0023] to [0056] & US 2005/0035230 A1 & WO 2002/098796 A1 & CN 1463251 A	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 August, 2008 (29.08.08)

Date of mailing of the international search report
09 September, 2008 (09.09.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/063698

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-348115 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 04 December, 2002 (04.12.02), Claims; Par. Nos. [0001], [0010] to [0016], [0020] to [0043] & US 2004/0009120 A1 & WO 2002/098795 A1 & CN 1463250 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01F7/02(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08L21/00(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01F1/00-17/00, C08K3/22, C08L21/00, C08L63/00, C08L101/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2005-281063 A (電気化学工業株式会社) 2005. 10. 13, 特許請求の範囲、【0002】～【0003】、【0006】、【0014】～【0021】、【0028】～【0041】 (ファミリーなし)	1 - 1 0
X	JP 2002-348116 A (昭和電工株式会社) 2002. 12. 04, 特許請求の範囲、【0001】、【0010】～【0018】、【0023】～【0056】 & US 2005/0035230 A1 & WO 2002/098796 A1 & CN 1463251 A	1 - 1 0

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 9 . 0 8 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

0 9 . 0 9 . 2 0 0 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

廣野 知子

4 G

9 2 6 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-348115 A (昭和電工株式会社) 2002. 12. 04, 特許請求の範囲、【0001】、【0010】～【0016】、【0020】～【0043】 & US 2004/0009120 A1 & WO 2002/098795 A1 & CN 1463250 A	1 - 10