

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年12月23日(23.12.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/154186 A1

(51) 国際特許分類:

C01B 33/18 (2006.01) C09K 3/10 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) H01L 23/29 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01) H01L 23/31 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/060914

(22) 国際出願日: 2009年6月16日(16.06.2009)

(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 2008-161673 2008年6月20日(20.06.2008) JP

(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): 西 泰久(NISHI, Yasuhisa) [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). 佐々木 修治(SASAKI, Syuji) [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). 村田 弘(MURATA, Hiroshi) [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).

(74) 代理人: 正林 真之, 外(SHOBAYASHI, Masayuki et al.); 〒1700013 東京都豊島区東池袋1丁目25番8号 タカセビル本館 Tokyo (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, CL, 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, PE, 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.

(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, MK, 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(条約第21条(3))

(54) Title: AMORPHOUS SILICEOUS POWDER, PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF, RESIN COMPOSITION, AND SEMICONDUCTOR ENCAPSULATION MATERIAL

(54) 発明の名称: 非晶質シリカ質粉末、その製造方法、樹脂組成物、及び半導体封止材

(57) Abstract: A semiconductor encapsulation material which exhibits a low viscosity and further improved moldability in encapsulation even when highly loaded with an inorganic filler; an amorphous siliceous powder suitable for the preparation of a resin composition useful as the encapsulation material; and a process for the production of the amorphous siliceous powder. An amorphous siliceous powder having a content of Si and Al of 99.5mass% or above in terms of oxides, wherein the Al content in the particle size region of 15μm to less than 70μm is 100 to 30000ppm in terms of oxides; the Al content in the particle size region of 3μm to less than 15μm is 100 to 7000ppm in terms of oxides; and the Al content in the whole particle size region is 100 to 25000ppm in terms of oxides. It is preferable that the (A)/(B) ratio of the Al content (A) in the particle size region of 15μm to less than 70μm to the Al content (B) in the particle size region of 3μm to less than 15μm be 1.0 to 20.

(57) 要約: 本発明の課題は、無機質充填材を高充填しても、封止時の粘度が低く、成形性を更に向上させた半導体封止材を提供する。またそのような樹脂組成物を調製するのに好適な非晶質シリカ質粉末と、非晶質シリカ質粉末の製造方法を提供することである。Si及びAlの酸化物換算の含有率が99.5質量%以上の非晶質シリカ質粉末において、15μm以上70μm未満の粒度域のAl含有量が酸化物換算で100~30000ppm、3μm以上15μm未満の粒度域のAl含有量が酸化物換算で100~7000ppmであり、全粒度域のAl含有量が酸化物換算で100~25000ppmである。3μm以上15μm未満の粒度域のAl含有量(B)に対する15μm以上70μm未満の粒度域のAl含有量(A)の比(A)/(B)は1.0~20であることが好ましい。

WO 2009/154186 A1

明 細 書

発明の名称：

非晶質シリカ質粉末、その製造方法、樹脂組成物、及び半導体封止材 技術分野

[0001] 本発明は、非晶質シリカ質粉末、その製造方法及びその用途に関する。

背景技術

[0002] 近年、地球環境保全への意識の高まりから、半導体素子の封止に用いられる半導体封止材には、環境負荷の大きいアンチモン化合物や臭素化エポキシ樹脂などの有害な難燃剤を使用せずに難燃性を付与すること、鉛を含有しない鉛フリーハンダへの耐熱性を付与することなどが求められている。半導体封止材は主に、エポキシ樹脂、フェノール樹脂硬化剤、硬化促進剤、無機質充填材などから構成されるが、上記のような要求特性を満たすために、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などに芳香環を多く含む難燃性、耐熱性の高い構造のものを適用する方法、無機質充填材を高充填する方法などがとられ、半導体封止材の封止時の粘度が上昇する傾向にある。

[0003] 一方、電子機器の小型軽量化、高性能化の要求に対応して、半導体の内部構造は、素子の薄型化、金線の小径化、ロングスパン化、配線ピッチの高密度化が急速に進展している。このような半導体を、高粘度化した半導体封止材を用いて封止すると、金線変形、金線切断、半導体素子の傾斜、狭隙未充填などの不良を増大させる結果となる。このため、半導体封止材には、難燃性を付与しつつ、封止時の粘度を低下させ、成形不良を低減することが強く求められている。

[0004] これらの要求を満たすべく、半導体封止材に使用するエポキシ樹脂やフェノール樹脂硬化剤を改良する手法などによって、低粘度化を図り、成形性を向上させるといった手法がとられている（特許文献 1、2）。また、硬化促進剤側からの改良としては、エポキシ樹脂の硬化開始温度を上昇させる目的で、硬化性を抑制する成分を用いて反応性の基質を保護する、いわゆる潜在

化と呼ばれる手法がとられている（特許文献3、4）。無機質充填材側からの改良としては、高充填しても封止材の粘度が上昇しないように、粒度分布を調整する方法などがとられている（特許文献5、6）。しかしながら、これらの手法では低粘度効果、成形性向上効果は十分ではなく、無機質充填材を高充填でき、かつ封止時の粘度を低下させ、成形性を更に向上させた半導体封止材は未だない。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2007-231159号公報
特許文献2：特開2007-262385号公報
特許文献3：特開2006-225630号公報
特許文献4：特開2002-284859号公報
特許文献5：特開2005-239892号公報
特許文献6：WO／2007／132771号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明の目的は、無機質充填材を高充填しても、封止時の粘度が低く、成形性を更に向上させた樹脂組成物、特に半導体封止材を提供することであり、その調製に好適な非晶質シリカ質粉末を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明は、 $15\mu\text{m}$ 以上 $70\mu\text{m}$ 未満の粒度域のA含有量が酸化物換算で $100\sim30000\text{ppm}$ 、 $3\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 未満の粒度域のA含有量が酸化物換算で $100\sim7000\text{ppm}$ であり、全粒度域のA含有量が酸化物換算で $100\sim25000\text{ppm}$ である、Si及びAの酸化物換算の含有率が99.5質量%以上の非晶質シリカ質粉末である。本発明においては、 $3\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 未満の粒度域のA含有量（B）に対する $15\mu\text{m}$ 以上 $70\mu\text{m}$ 未満の粒度域のA含有量（A）の比（A）／（B）が1.

0～20であることが好ましい。また、頻度粒度分布において少なくとも二つの山を持つ多峰性の粒度分布を有し、第一の山の極大値が15～70 μ mの粒度域内、第二の山の極大値が3～10 μ mの粒度域内にあり、平均粒子径が5～50 μ mであることが好ましい。

[0008] さらに、本発明は、可燃ガスと助燃ガスとによって形成された高温火炎中に、AⅠ源物質を含む原料シリカ質粉末を噴射して製造する非晶質シリカ質粉末の製造方法であって、AⅠ源物質のAⅠ含有量が酸化物換算で100～30000ppmである平均粒子径が15～70 μ mの原料シリカ質粉末と、AⅠ源物質のAⅠ含有量が酸化物換算で100～7000ppmである平均粒子径が3～10 μ mの原料シリカ質粉末を別々のバーナーから噴射することを特徴とする本発明の非晶質シリカ質粉末の製造方法である。

[0009] さらに、本発明は、本発明の非晶質シリカ質粉末と、樹脂とを含有してなる樹脂組成物である。樹脂組成物に用いる樹脂としては、エポキシ樹脂が好ましい。さらに、本発明は、これらの樹脂組成物を用いた半導体封止材である。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、流動性、粘度特性、成形性に優れた樹脂組成物、特に半導体封止材を提供することができる。また、そのような樹脂組成物を調製するのに好適な非晶質シリカ質粉末を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の非晶質シリカ質粉末は、15 μ m以上70 μ m未満の粒度域のAⅠ含有量が酸化物換算で100～30000ppm、3 μ m以上15 μ m未満の粒度域のAⅠ含有量が酸化物換算で100～7000ppmであり、全粒度域のAⅠ含有量が酸化物換算で100～25000ppmである。各粒度域、及び全粒度域のAⅠ含有量を上述の範囲にすることにより、流動性、粘度特性、成形性に優れた封止材を調製することが可能となる。

[0012] 本発明による効果の発現理由を説明すれば以下のとおりである。すなわち、シリカの構造中、例えば—O—Si—O—AⅠ—O—Si—O—のように

、S i の位置にA l が置換すると、S i の配位数とA l の配位数との違いから、その点が強力な固体酸点となる。半導体封止材には、非晶質シリカ質粉末以外に、エポキシ樹脂、フェノール樹脂硬化剤、硬化促進剤が使用される。半導体封止材を一般的な熱硬化温度（成形温度）150℃～200℃程度に加熱すると、硬化促進剤によりフェノール樹脂硬化剤のプロトンが引き抜かれ、エポキシ樹脂とフェノール樹脂硬化剤とのアニオン重合連鎖反応が進行し、封止材が熱硬化していく。本発明の非晶質シリカ質粉末を使用した場合、加熱により、固体酸点に配位していたプロトンが放出される。このプロトンはアニオン重合末端に結合し、重合連鎖反応が一時停止する結果、封止材における熱硬化反応が遅延するという現象が起こる。すなわち、本発明の非晶質シリカ質粉末により、封止材中の樹脂の熱硬化反応が遅延させることが可能となり、成型時の流動性、粘度特性に優れた封止材を調製することができる。

[0013] 15 μm以上70 μm未満の粒度域のA l 含有量が酸化物換算で100 ppm未満であると、固体酸点の形成量が少なくなるために、樹脂の熱硬化反応が遅延させる効果が不十分となる。一方、A l 含有量が酸化物換算で30000 ppmを超えると、非晶質シリカ質粉末表面がほぼ完全にA l₂O₃で覆われる状態となるため、やはり固体酸点の形成量が少なくなり、樹脂の熱硬化反応が遅延させる効果が不十分となる。15 μm以上70 μm未満の粒度域の好ましいA l 含有量は酸化物換算で500～20000 ppm、さらに好ましくは1000～15000 ppmである。

[0014] 3 μm以上15 μm未満の粒度域のA l 含有量が酸化物換算で100 ppm未満であると、固体酸点の形成量が少なくなるために、樹脂の熱硬化反応が遅延させる効果が不十分となる。一方、7000 ppmを超えると、非晶質シリカ質粉末表面に配位したエポキシ鎖の数が増えるため、非晶質シリカ質粉末の転がり抵抗が大きくなり、成型時の流動性、粘度特性が悪化する。なお、15 μm以上70 μm未満の粒度域においても非晶質シリカ質粉末表面にエポキシ鎖が配位するが、粒子自体の質量が大きいため、エポキシ鎖

の配位による転がり抵抗の影響を無視することが出来るのに対し、 $3\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 未満の粒度域においては、粒子の質量が小さいためにエポキシ鎖の配位による転がり抵抗の影響を大きく受ける。すなわち、エポキシ鎖の配位による転がり抵抗の増大の影響よりも、固体酸形成による樹脂の熱硬化反応を遅延させる効果がより大きく発現するように、 $3\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 未満の粒度域においては、 Al 含有量を酸化物換算で $100\sim7000\text{ppm}$ にすることが重要である。 $3\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 未満の粒度域の好ましい Al 含有量は酸化物換算で $200\sim5000\text{ppm}$ 、さらに好ましくは $350\sim3000\text{ppm}$ である。

[0015] 全粒度域の Al 含有量が酸化物換算で 100ppm 未満であると、固体酸点の形成量が少なくなるために、樹脂の熱硬化反応を遅延させる効果が不十分となる。 25000ppm を超えると、樹脂等に高充填させたときに増粘し、流動性と成形性が悪化する。更に、樹脂との混合時に使用するニーダー、ロールや、成型時に用いる金型の磨耗も激しくなるので好ましくない。全粒度域の好ましい Al 含有量は $300\sim18000\text{ppm}$ 、さらに好ましくは $500\sim12000\text{ppm}$ である。

[0016] 本発明の非晶質シリカ質粉末は、 Si 及び Al の酸化物換算の含有率が 99.5 質量%以上である。 Si 及び Al の酸化物換算の含有率が 99.5 質量%未満、すなわち、 SiO_2 及び Al_2O_3 以外の含有率が 0.5 質量%を超えると、半導体封止材とした際に、必要でない不純物となる物質が増えてしまうため、好ましくない。例えば不純物の一部がイオンとなり溶出し成形性に悪影響を与えるおそれがある。 Si 及び Al の酸化物換算の含有率は、好ましくは 99.6 質量%以上、さらに好ましくは 99.7 質量%以上である。

[0017] 本発明の非晶質シリカ質粉末の Al 、及び Si の酸化物換算の含有率は、例えば蛍光X線分析法で測定することが出来る。すなわち、非晶質シリカ質粉末 1g に四ホウ酸リチウム 5g 及び剥離剤（ 50% 臭化リチウム水溶液） $30\mu\text{l}$ を加えて、 1100°C で 20 分間溶融し、ガラスビードを作成する

。これを蛍光X線装置（例えば理学電機工業社製「Primus 2」）を用いて測定し、 SiO_2 又は Al_2O_3 の標準試料から作成した検量線からそれぞれの含有率の定量を行った。X線管球としてロジウム（Rh）を使用し、直径30mmの照射径、3.0kWの出力で測定を行った。なお、各粒度域のAl含有量を測定する際は、目開き70 μm の篩、目開き15 μm の篩を用いた篩い操作、及び孔径3 μm のメンブランフィルターを用いたろ過操作の組合せによって15 μm 以上70 μm 未満の粒度域、及び、3 μm 以上15 μm 未満の粒度域の非晶質シリカ質粉末を回収し、それぞれの粒度域における定量を行った。

[0018] 本発明の非晶質シリカ質粉末は、3 μm 以上15 μm 未満の粒度域のAl含有量（B）に対する15 μm 以上70 μm 未満の粒度域のAl含有量（A）の比、 $(A)/(B)$ が1.0～2.0であることがより好ましい。 $(A)/(B)$ が1.0未満であると15 μm 以上70 μm 未満の粒度域のAl含有量よりも3 μm 以上15 μm 未満の粒度域のAl含有量の方が多いことを意味し、この場合、上述した3 μm 以上15 μm 未満の粒度域の粒子のエポキシ鎖の配位による転がり抵抗の増大の影響が顕著となり好ましくない。 $(A)/(B)$ が2.0を超えると、15 μm 以上70 μm 未満の粒度域のAl含有量の方が3 μm 以上15 μm 未満の粒度域のAl含有量よりも2.0倍を超えて多くなることを意味し、各粒度域の固体酸点の偏析により、半導体封止材とした際の非晶質シリカ質粉末の分散性が悪くなり、成形性を悪化させるおそれがあるため好ましくない。好ましい $(A)/(B)$ 比は1.5～1.7、さらに好ましくは2.0～1.5である。

[0019] 本発明の非晶質シリカ質粉末は、頻度粒度分布において少なくとも二つの山を持つ多峰性の粒度分布を有するものであることがより好ましい。すなわち、レーザー回折散乱式粒度分布測定機（「モデルLS-230」（ベックマンコールター社製））にて測定された粒度において、少なくとも二つの山を持つ多峰性の粒度分布を有し、第一の山の極大値が15～70 μm の粒度域内、第二の山の極大値が3～10 μm の粒度域内にあることが好ましい。

これによって、非晶質シリカ質粉末の密充填構造の形成が容易となり、成型時の流動性、粘度特性を向上することが更に容易となる。また、本発明の非晶質シリカ質粉末は、平均粒子径が $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましい。平均粒子径が $5 \mu\text{m}$ 未満であると成形性が悪化するので好ましくない。一方、 $50 \mu\text{m}$ を超えると半導体チップの損傷、ワイヤー切断、金型ゲート部詰まりなどを起こす恐れが高くなる。好ましい平均粒子径は $8 \sim 40 \mu\text{m}$ 、特に $10 \sim 35 \mu\text{m}$ である。また、最大粒子径は、 $213 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、更に好ましくは $134 \mu\text{m}$ 以下である。

[0020] レーザー回折散乱式粒度分布測定用試料の調製は、媒体に水を用い、PIDS (Polarization Intensity Differential Scattering) 濃度を45～55質量%に調整し、200W出力の超音波ホモジナイザーに1分間かけて行った。粒度分布の解析は $0.04 \sim 2000 \mu\text{m}$ の範囲を粒子径チャンネルが $\log(\mu\text{m}) = 0.04$ の幅で116分割にして行った。水の屈折率には1.33を用い、非晶質シリカ質粉末の屈折率には1.46を用いた。測定した粒度分布において、累積質量が50%となる粒子径が平均粒子径、累積質量が100%となる粒子径が最大粒子径である。

[0021] 本発明の非晶質シリカ質粉末は、下記方法で測定された非晶質率が95%以上であることが好ましい。非晶質率は、粉末X線回折装置（例えばRIGAKU社製商品名「モデルMini Flex」）を用い、 $\text{CuK}\alpha$ 線の 2θ が $26^\circ \sim 27.5^\circ$ の範囲においてX線回折分析を行い、特定回折ピークの強度比から測定した。シリカ粉末の場合、結晶質シリカは、 26.7° に主ピークが存在するが、非晶質シリカではピークは存在しない。非晶質シリカと結晶質シリカが混在していると、結晶質シリカの割合に応じた 26.7° のピーク高さが得られるので、結晶質シリカ標準試料のX線強度に対する試料のX線強度の比から、結晶質シリカ混在比（試料のX線回折強度／結晶質シリカのX線回折強度）を算出し、式、非晶質率（%）＝（1－結晶質シリカ混在比）×100から非晶質率を求める。

[0022] 本発明の非晶質シリカ質粉末の平均球形度は0.80以上であることが好ましい。これによって、半導体封止材中の転がり抵抗が小さくなり、流動性、成形性を向上させることができる。平均球形度は、実体顕微鏡（例えばニコン社製商品名「モデルSMZ-10型」）等にて撮影した粒子像を画像解析装置（例えばマウンテック社製商品名「MacView」）に取り込み、写真から粒子の投影面積（A）と周囲長（PM）から測定する。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粒子200個の球形度を求め、その平均値を平均球形度とした。球形度の上記以外の測定方法として、粒子像分析装置（例えばシスメックス社製商品名「モデルFPIA-3000」）にて定量的に自動計測された個々の粒子の円形度を用い、式、 $球形度=(円形度)^2$ に基づいて換算して求めることも挙げられる。

[0023] 次に、本発明の非晶質シリカ質粉末の製造方法について説明する。本発明の製造方法は、可燃ガスと助燃ガスとによって形成された高温火炎中に、AⅠ源物質を含む原料シリカ質粉末を噴射して製造する非晶質シリカ質粉末の製造方法であって、AⅠ源物質のAⅠ含有量が酸化物換算で100～3000ppmである平均粒子径が15～70 μm の原料シリカ質粉末と、AⅠ源物質のAⅠ含有量が酸化物換算で100～7000ppmである平均粒子径が3～10 μm の原料シリカ質粉末を別々のバーナーから噴射することを特徴とする非晶質シリカ質粉末の製造方法である。本発明の製造方法で得られる非晶質シリカ質粉末の平均粒子径とAⅠ源物質のAⅠ含有量は、原料シリカ質粉末の平均粒子径、及びAⅠ含有量と、ほぼ同程度となる。そのため、原料シリカ質粉末の平均粒子径とAⅠ源物質のAⅠ含有量は上述した範囲を逸脱すると、本発明の非晶質シリカ質粉末を製造することが困難となる。また、平均粒子径が15～70 μm 及び3～10 μm の原料シリカ質粉末が

上述した範囲のAⅠ含有量のAⅠ源物質を含んでいても、それらを同じバーナーから噴射すると、AⅠ源物質の拡散により、 $15\mu\text{m}$ 以上 $70\mu\text{m}$ 未満の粒度域のAⅠ含有量が酸化物換算で $100\sim30000\text{ppm}$ 、 $3\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 未満の粒度域のAⅠ含有量が酸化物換算で $100\sim7000\text{ppm}$ である本発明の非晶質シリカ質粉末の要件を満足することが困難となる。

[0024] 原料シリカ質粉末には、高純度珪石、高純度珪砂、石英、水晶など天然に産出するシリカ含有鉱物の粉末や、沈降シリカ、シリカゲルなど合成法により製造された高純度シリカ粉末などを使用することができるが、コストや入手のしやすさを考慮すると、珪石粉末が最も好ましい。珪石粉末は、振動ミル、ボールミルなどの粉砕機で粉砕された、様々な粒子径のものが市販されており、所望の平均粒子径の珪石粉末を適宜選択すればよい。

[0025] 本発明においては、AⅠ源物質が酸化アルミニウム粉末であることが好ましい。AⅠ源物質としては、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、アルミニウム有機化合物などが挙げられるが、酸化アルミニウムが原料シリカ質粉末の融点と近いため、バーナーから噴射した際に原料シリカ質粉末の表面に融着しやすく、不純物含有率も少ないため最も好ましい。また、酸化アルミニウム粉末の平均粒子径は $0.01\sim10\mu\text{m}$ であることが好ましい。平均粒子径が $0.01\mu\text{m}$ 未満だと粉末が凝集しやすく、シリカ質粉末と融着した際の組成が不均質になる傾向にあり、同様に $10\mu\text{m}$ を超えてもシリカ質粉末と融着した際の組成が不均質になる。好ましい平均粒子径の範囲は、 $0.03\sim8\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.05\sim5\mu\text{m}$ である。

[0026] 可燃ガスと助燃ガスとによって形成された高温火炎中に、AⅠ源物質を含む原料シリカ質粉末を噴射して製造する装置としては、例えばバーナーを備えた炉体に捕集装置が接続されたものが使用される。炉体は、開放型または密閉型、あるいは縦型、横型のいずれであっても良い。捕集装置には、重力沈降室、サイクロン、バッグフィルター、電気集塵機等の一つ以上が設けられ、その捕集条件を調整することによって、製造した非晶質シリカ質粉末を

捕集することができる。その一例を示せば、特開平 1 1 - 5 7 4 5 1 号公報、特開平 1 1 - 7 1 1 0 7 号公報などである。

[0027] 本発明の樹脂組成物は、本発明の非晶質シリカ質粉末と、樹脂とを含有してなる樹脂組成物である。樹脂組成物中の非晶質シリカ質粉末の含有率は 10 ~ 95 質量%であり、さらに好ましくは 30 ~ 90 質量%である。

[0028] 樹脂としては、エポキシ樹脂、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）樹脂等を使用することができる。

[0029] これらの中、半導体封止材を調製するためには、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。それを例示すれば、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。

[0030] 本発明の樹脂組成物は、エポキシ樹脂の硬化剤、又はエポキシ樹脂の硬化剤とエポキシ樹脂の硬化促進剤を含むものである。エポキシ樹脂の硬化剤としては、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ゲルシノール等の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等をあげることができる。エポキシ樹脂と硬化剤との反応を促進させるために、上記した例えば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の硬化促進剤を使用することができる。

[0031] 本発明の樹脂組成物には、更に以下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、シリコーンゴム、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、シリコー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ーン、エポキシシリコーン、アルコキシシリコー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、難燃助剤として、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 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、更には離型剤として、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。

[0032] 本発明の樹脂組成物は、上記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り混練したものを冷却後、粉碎することによって製造することができる。

[0033] 本発明の半導体封止材は、樹脂組成物がエポキシ樹脂を含有してなるものであり、エポキシ樹脂の硬化剤とエポキシ樹脂の硬化促進剤とを含む組成物からなるものである。本発明の半導体封止材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法、真空印刷モールド法等の常套の成形手段が採用される。

実施例

[0034] 実施例 1～28 比較例 1～12

平均粒子径の異なる種々の原料シリカ質粉末（珪石粉末）を準備し、種々の種類及び量のAⅠ源物質を添加して混合した後に、特開平11-57451号公報に記載された装置に、2本バーナーを配置させた装置を用いて、一方のバーナーからは平均粒子径が $10\sim72\mu m$ の原料シリカ質粉末（原料1）、もう一方のバーナーからは平均粒子径が $2\sim16\mu m$ の原料シリカ質粉末（原料2）を噴射し、火炎中で熔融、球状化处理して、種々の非晶質シリカ質粉末を製造した。なお、非晶質シリカ質粉末の $15\mu m$ 以上 $70\mu m$ 未満の粒度域のAⅠ含有量、 $3\mu m$ 以上 $15\mu m$ 未満の粒度域のAⅠ含有量、全粒度域のAⅠ含有量の調整は、各粒度域の原料シリカ質粉末に添加するAⅠ源物質の量、種々の平均粒子径の原料シリカ質粉末の火炎への供給量を調整することによって行った。また、非晶質シリカ質粉末の平均粒子径及び

粒度分布の調整は、それぞれの原料シリカ質粉末の平均粒子径、火炎への供給量を調整することによって、平均球形度、非晶質率は原料シリカ質粉末の火炎への供給量や火炎温度などによって行った。なお、火炎の形成には、LPG、酸素ガスを用い、原料粉末をバーナーまで搬送するキャリアガスにも酸素ガスを使用した。それらの条件と、得られた非晶質シリカ質粉末の特性を表1～6に示す。

[0035] 得られた非晶質シリカ質粉末の非晶質率はいずれも99%以上、平均球形度は0.80以上であった。これらの非晶質シリカ質粉末の半導体封止材の充填材としての特性を評価するため、表1～6に示した配合割合で、各成分を配合し、ヘンシェルミキサーにてドライブレンドした後、同方向噛み合い二軸押出混練機（スクリー径 $D=25\text{ mm}$ 、 $L/D=10.2$ 、パドル回転数 $50\sim120\text{ rpm}$ 、吐出量 3.0 kg/Hr 、混練物温度 $98\sim100^{\circ}\text{C}$ ）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、粉碎して半導体封止材を製造し、粘度特性（キュラストメータートルク）、成形性（ワイヤー変形率）及び流動性（スパイラルフロー）を以下に従って評価した。それらの結果を表1～表3に示した。エポキシ樹脂としては、エポキシ樹脂1：ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂（日本化薬社製NC-3000P）、エポキシ樹脂2：ビフェニル型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン社製YX-4000H）を使用した。フェノール樹脂としては、フェノール樹脂1：ビフェニルアラルキル樹脂（日本化薬社製：MEH-7851SS）、フェノール樹脂2：フェノールアラルキル樹脂（三井化学社製ミレックスXLC-4L）を使用した。カップリング剤としては、カップリング剤1：エポキシシラン（信越化学工業社製：KBM-403）、カップリング剤2：フェニルアミノシラン（信越化学工業社製：KBM-573）を使用した。硬化促進剤としては、硬化促進剤1：トリフェニルホスフィン（北興化学工業社製：TPP）、硬化促進剤2：テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート（北興化学工業社製：TPP-K）を使用した。また、離型剤としてカルナバワックス（クラリアント社製）を使

用した。

[0036] (1) 粘度特性 (キュラストメータートルク)

上記で得られた半導体封止材の粘度特性を次のようにして測定した。キュラストメーター (例えば J S R トレーディング社製商品名「キュラストメーター モデル 3 P - S 型」) を用い、半導体封止材を 1 1 0 °C に加熱した際の 3 0 秒後のトルクを粘度指数とした。この値が小さいほど、粘度特性が良好であることを示す。

[0037] (2) 成形性 (ワイヤー変形率)

上記で得られた半導体封止材の成形性をつぎのようにして測定した。B G A 用基板に、ダイアタッチフィルムを介して、サイズ 8 mm × 8 mm × 0.3 mm の模擬半導体素子を 2 枚重ね、金ワイヤーで接続した後、各半導体封止材を使用し、トランスファー成形機を用いて、パッケージサイズ 3 8 mm × 3 8 mm × 1.0 mm に成形後、1 7 5 °C で 8 時間養生して、B G A 型半導体を作製した。半導体の金ワイヤーの部分を軟 X 線透過装置で観察し、金ワイヤー変形率を測定した。金ワイヤー変形率は、封止前のワイヤー最短距離 X および、封止後のワイヤーの最大変位量 Y を測定し、 $(Y/X) \times 100$ (%) として求めた。この値は 1 2 本の金ワイヤー変形率の平均値とした。なお、金ワイヤーの径は直径 3 0 μ m、平均長さは 5 mm である。トランスファー成形条件は、金型温度 1 7 5 °C、成形圧力 7.4 MP a、保圧時間 9 0 秒とした。この値が小さいほど、ワイヤー変形量が小さく、成形性が良好であることを示す。

[0038] (3) 流動性 (スパイラルフロー)

EMMI - I - 6 6 (E p o x y M o l d i n g M a t e r i a l I n s t i t u t e ; S o c i e t y o f P l a s t i c I n d u s t r y) 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、各半導体封止材のスパイラルフロー値を測定した。なお、トランスファー成形条件は、金型温度 1 7 5 °C、成形圧力 7.4 MP a、保圧時間 1 2 0 秒とした。この値が大きいほど、流動性が良好であることを示す。

す。

[0039] [表1]

項 目		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
原料シリカ質粉末	Al源物質の種類	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
	Al源物質の平均粒子径(μm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	原料1の平均粒子径(μm)	42	42	42	42	42	42	42
	原料2の平均粒子径(μm)	4	4	4	4	4	4	4
	原料1の酸化物換算Al量(ppm)	3650	130	410	560	930	1190	8710
	原料2の酸化物換算Al量(ppm)	510	130	200	260	360	450	1960
	原料1と原料2の噴射バーナー	別々	別々	別々	別々	別々	別々	別々
溶融条件	火炎形成LPG流量(m ³ /Hr)	16	16	16	16	16	16	16
	火炎形成酸素流量(m ³ /Hr)	96	96	96	96	96	96	96
	原料1の火炎への供給量(kg/Hr)	15	15	15	15	15	15	15
	原料2の火炎への供給量(kg/Hr)	8	8	8	8	8	8	8
非晶質シリカ質粉末	15 μm以上70 μm未満の粒度域の酸化物換算Al量(ppm)	3610	130	370	520	900	1080	8600
	3 μm以上15 μm未満の粒度域の酸化物換算Al量(ppm)	490	110	190	260	340	390	1850
	全粒度域の酸化物換算Al量(ppm)	2730	130	250	340	480	590	6330
	Si及びAlの酸化物換算の含有率(質量%)	99.8	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.7
	Al含有量比(A)/(B)	7.4	1.2	1.9	2.0	2.6	2.8	4.6
	第一の山の極大値(μm)	44	48	44	44	44	48	44
	第二の山の極大値(μm)	5	5	5	6	5	6	6
	平均粒子径(μm)	31	33	31	33	32	33	32
	最大粒子径(μm)	194	213	213	194	177	177	134
	非晶質率(%)	99.7	99.9	99.9	99.8	99.6	99.7	99.8
	平均球形状(—)	0.92	0.92	0.91	0.90	0.92	0.90	0.90
半導体封止材の配合割合	エポキシ樹脂1(質量%)	—	—	—	—	—	—	—
	エポキシ樹脂2(質量%)	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7
	フェノール樹脂1(質量%)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
	フェノール樹脂2(質量%)	—	—	—	—	—	—	—
	カップリング剤1(質量%)	—	—	—	—	—	—	—
	カップリング剤2(質量%)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	硬化促進剤1(質量%)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	硬化促進剤2(質量%)	—	—	—	—	—	—	—
	離型剤(質量%)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	非晶質シリカ率粉末(質量%)	87.4	87.4	87.4	87.4	87.4	87.4	87.4
キュラストメータ・トルク(N・m)		3.7	4.5	4.6	4.3	4.2	3.9	3.8
ワイヤ変形率(%)		0	2	2	1	1	0	0
スパイラルフロー(cm)		130	121	120	125	124	133	129

[0040] [表2]

項 目		実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
原料シリカ質粉末	Al源物質の種類	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
	Al源物質の平均粒子径(μm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	原料1の平均粒子径(μm)	42	42	42	42	42	42	10
	原料2の平均粒子径(μm)	4	4	4	4	4	4	2
	原料1の酸化物換算Al量(ppm)	14920	15960	19880	23220	29730	3650	3490
	原料2の酸化物換算Al量(ppm)	2870	3330	4880	5170	6790	510	1210
	原料1と原料2の噴射バーナー	別々	別々	別々	別々	別々	別々	別々
溶融条件	火炎形成LPG流量(m ³ /Hr)	16	16	16	16	16	12	14
	火炎形成酸素流量(m ³ /Hr)	96	96	96	96	96	72	84
	原料1の火炎への供給量(kg/Hr)	15	15	15	15	15	24	7
	原料2の火炎への供給量(kg/Hr)	8	8	8	8	8	13	16
非晶質シリカ質粉末	15 μm以上70 μm未満の粒度域の酸化物換算Al量(ppm)	14890	15680	19100	22450	28700	3670	3510
	3 μm以上15 μm未満の粒度域の酸化物換算Al量(ppm)	2880	3160	4820	5220	6830	530	1320
	全粒度域の酸化物換算Al量(ppm)	11780	12470	16480	18080	23450	2800	2070
	Si及びAlの酸化物換算の含有率(質量%)	99.8	99.8	99.8	99.8	99.7	99.9	99.9
	Al含有量比(A)/(B)	5.2	4.5	4.0	4.3	4.2	6.9	2.7
	第一の山の極大値(μm)	44	48	44	44	44	48	12
	第二の山の極大値(μm)	7	5	6	5	7	7	2
	平均粒子径(μm)	33	32	32	31	31	35	4
	最大粒子径(μm)	161	194	161	134	194	213	58
	非晶質率(%)	99.7	99.7	99.6	99.5	99.5	99.5	99.9
	平均球形状(—)	0.90	0.91	0.92	0.90	0.92	0.83	0.92
半導体封止材の配合割合	エポキシ樹脂1(質量%)	—	—	—	—	—	—	—
	エポキシ樹脂2(質量%)	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7
	フェノール樹脂1(質量%)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
	フェノール樹脂2(質量%)	—	—	—	—	—	—	—
	カップリング剤1(質量%)	—	—	—	—	—	—	—
	カップリング剤2(質量%)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	硬化促進剤1(質量%)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	硬化促進剤2(質量%)	—	—	—	—	—	—	—
	離型剤(質量%)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	非晶質シリカ率粉末(質量%)	87.4	87.4	87.4	87.4	87.4	87.4	87.4
キュラストメータ・トルク(N・m)		3.6	4.3	4.2	4.4	4.5	4.0	4.2
ワイヤ変形率(%)		1	1	1	2	1	1	1
スパイラルフロー(cm)		128	125	123	117	118	125	116

[0041] [表3]

項 目		実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21
原料シリカ質粉末	Al源物質の種類	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al(OH) ₃
	Al源物質の平均粒子径(μm)	0.5	0.5	0.5	0.5	12	0.03	0.5
	原料1の平均粒子径(μm)	42	50	15	62	42	42	42
	原料2の平均粒子径(μm)	4	16	3	12	4	4	4
	原料1の酸化物換算Al量(ppm)	8710	12070	9590	26770	4810	4950	8480
	原料2の酸化物換算Al量(ppm)	420	620	420	1260	350	1110	3130
	原料1と原料2の噴射バーナー	別々	別々	別々	別々	別々	別々	別々
溶融条件	火炎形成LPG流量(m ³ /Hr)	16	16	14	18	16	16	16
	火炎形成酸素流量(m ³ /Hr)	96	96	84	108	96	96	96
	原料1の火炎への供給量(kg/Hr)	15	15	15	14	15	15	15
	原料2の火炎への供給量(kg/Hr)	8	8	8	9	8	8	8
非晶質シリカ質粉末	15μm以上70μm未満の粒度域の酸化物換算Al量(ppm)	8530	10440	9360	24520	4730	4750	8150
	3μm以上15μm未満の粒度域の酸化物換算Al量(ppm)	410	950	500	1570	360	1240	3190
	全粒度域の酸化物換算Al量(ppm)	5790	6980	6510	15930	2320	3630	6710
	Si及びAlの酸化物換算の含有率(質量%)	99.7	99.7	99.8	99.9	99.8	99.8	99.8
	Al含有量比(A)/(B)	21	11	19	16	13	3.8	2.6
	第一の山の極大値(μm)	44	53	16	63	48	44	48
	第二の山の極大値(μm)	5	16	3	13	6	5	6
	平均粒子径(μm)	31	39	11	43	32	30	33
	最大粒子径(μm)	194	213	70	234	194	161	194
	非晶質率(%)	99.8	99.8	99.8	99.7	99.8	99.8	99.7
	平均球形度(—)	0.91	0.89	0.89	0.88	0.88	0.90	0.90
	エポキシ樹脂1(質量%)	—	—	—	—	—	—	—
半導体封止材の配合割合	エポキシ樹脂2(質量%)	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7
	フェノール樹脂1(質量%)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
	フェノール樹脂2(質量%)	—	—	—	—	—	—	—
	カップリング剤1(質量%)	—	—	—	—	—	—	—
	カップリング剤2(質量%)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	硬化促進剤1(質量%)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	硬化促進剤2(質量%)	—	—	—	—	—	—	—
	離型剤(質量%)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	非晶質シリカ率粉末(質量%)	87.4	87.4	87.4	87.4	87.4	87.4	87.4
	キュラストメータートルク(N・m)	4.4	4.2	3.9	4.3	4.4	4.1	4.2
ワイヤー変形率(%)		1	2	1	2	1	1	0
スパイラルブロー(cm)		123	120	129	116	122	128	125

[0042] [表4]

項 目		実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28
原料シリカ質粉末	Al源物質の種類	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
	Al源物質の平均粒子径(μm)	10	8	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	原料1の平均粒子径(μm)	72	42	42	42	15	15	30
	原料2の平均粒子径(μm)	7	4	4	4	3	3	5
	原料1の酸化物換算Al量(ppm)	1360	1090	3650	410	13940	5920	28110
	原料2の酸化物換算Al量(ppm)	200	1770	510	200	5300	4300	5030
	原料1と原料2の噴射バーナー	別々	別々	別々	別々	別々	別々	別々
溶融条件	火炎形成LPG流量(m ³ /Hr)	18	16	16	16	14	14	16
	火炎形成酸素流量(m ³ /Hr)	108	96	96	96	84	84	96
	原料1の火炎への供給量(kg/Hr)	16	15	15	15	12	10	16
	原料2の火炎への供給量(kg/Hr)	7	8	8	8	11	13	7
非晶質シリカ質粉末	15μm以上70μm未満の粒度域の酸化物換算Al量(ppm)	1330	1180	3610	370	13380	5780	27330
	3μm以上15μm未満の粒度域の酸化物換算Al量(ppm)	210	1650	490	190	5510	4310	5380
	全粒度域の酸化物換算Al量(ppm)	1020	1410	2730	250	9770	5610	21140
	Si及び(Al)の酸化物換算の含有率(質量%)	99.9	99.9	99.8	99.9	99.8	99.9	99.8
	Al含有量比(A)/(B)	6.3	0.7	7.4	1.9	2.4	1.3	5.1
	第一の山の極大値(μm)	76	44	44	44	15	15	31
	第二の山の極大値(μm)	9	7	5	5	3	3	6
	平均粒子径(μm)	54	32	31	31	9	7	24
	最大粒子径(μm)	234	213	194	213	70	70	111
	非晶質率(%)	99.5	99.7	99.7	99.9	99.8	99.8	99.7
	平均球形度(—)	0.86	0.90	0.92	0.91	0.93	0.90	0.92
	エポキシ樹脂1(質量%)	—	—	6.7	6.7	—	1.2	—
半導体封止材の配合割合	エポキシ樹脂2(質量%)	5.7	5.7	—	—	5.3	4.3	5.7
	フェノール樹脂1(質量%)	6.0	6.0	—	6.0	—	—	6.0
	フェノール樹脂2(質量%)	—	—	5.3	—	5.1	5.1	—
	カップリング剤1(質量%)	—	—	0.4	0.4	—	—	0.4
	カップリング剤2(質量%)	0.4	0.4	—	—	0.4	0.4	—
	硬化促進剤1(質量%)	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2
	硬化促進剤2(質量%)	—	—	—	0.2	—	—	—
	離型剤(質量%)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	非晶質シリカ率粉末(質量%)	87.4	87.4	87.1	86.3	88.7	88.5	87.4
	キュラストメータートルク(N・m)	4.7	4.4	3.5	4.3	4.5	4.4	4.3
ワイヤー変形率(%)		2	2	0	2	1	1	1
スパイラルブロー(cm)		114	119	133	122	118	123	122

[0043]

[表5]

項 目		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
原料シリカ質粉末	Al源物質の種類	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
	Al源物質の平均粒子径(μm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	8
	原料1の平均粒子径(μm)	12	12	12	12	12	72	10
	原料2の平均粒子径(μm)	4	4	4	4	4	7	2
	原料1の酸化物換算Al量(ppm)	70	34140	14870	8510	90	70	430
	原料2の酸化物換算Al量(ppm)	70	7360	2700	7360	120	60	80
	原料1と原料2の噴射バーナー	別々	別々	同一	別々	別々	別々	別々
溶融条件	火炎形成LPG流量(m ³ /Hr)	16	16	16	16	16	18	14
	火炎形成酸素流量(m ³ /Hr)	96	96	96	96	96	108	84
	原料1の火炎への供給量(kg/Hr)	15	15	15	15	15	16	7
	原料2の火炎への供給量(kg/Hr)	8	8	8	8	8	7	16
非晶質シリカ質粉末	15μm以上70μm未満の粒度域の酸化物換算Al量(ppm)	70	31810	12080	8410	80	60	410
	3μm以上15μm未満の粒度域の酸化物換算Al量(ppm)	60	7190	11210	7390	130	70	70
	全粒度域の酸化物換算Al量(ppm)	70	25910	11980	8250	110	60	170
	Si及びAlの酸化物換算の含有率(質量%)	99.9	99.7	99.8	99.7	99.9	99.9	99.9
	Al含有量比(A)/(B)	1.2	4.4	1.1	1.1	0.6	0.9	5.9
	第一の山の極大値(μm)	44	48	48	44	44	76	12
	第二の山の極大値(μm)	5	6	8	6	4	8	2
	平均粒子径(μm)	31	33	33	32	30	52	4
	最大粒子径(μm)	194	177	213	194	177	234	58
	非晶質率(%)	99.7	99.3	99.7	99.8	99.7	99.6	99.8
	平均球形状(—)	0.90	0.88	0.90	0.91	0.89	0.88	0.91
半導体封止材の配合割合	エポキシ樹脂1(質量%)	—	—	—	—	—	—	—
	エポキシ樹脂2(質量%)	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7
	フェノール樹脂1(質量%)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
	フェノール樹脂2(質量%)							
	カップリング剤1(質量%)							
	カップリング剤2(質量%)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	硬化促進剤1(質量%)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	硬化促進剤2(質量%)							
	離型剤(質量%)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	非晶質シリカ質粉末(質量%)	87.4	87.4	87.4	87.4	87.4	87.4	87.4
キュラストメータートルク(N・m)		7.0	6.8	7.2	6.0	6.7	7.2	5.6
ワイヤー変形率(%)		5	7	8	4	5	7	5
スパイラルフィート(cm)		101	98	112	118	105	90	107

[0044]

[表6]

項 目		比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
原料シリカ質粉末	Al源物質の種類	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
	Al源物質の平均粒子径(μm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	原料1の平均粒子径(μm)	15	42	42	42	50
	原料2の平均粒子径(μm)	3	4	4	4	16
	原料1の酸化物換算Al量(ppm)	33890	29730	34140	14870	35900
	原料2の酸化物換算Al量(ppm)	1560	6790	7360	2700	1210
溶融条件	原料1と原料2の噴射バーナー	別々	別々	別々	同一	別々
	火花形成LPG流量(m ³ /11r)	14	16	16	16	16
	火花形成酸素流量(m ³ /11r)	84	96	96	96	96
	原料1の火花への供給量(kg/11r)	14	15	15	15	15
非晶質シリカ質粉末	原料2の火花への供給量(kg/11r)	9	8	8	8	8
	15μm以上70μm未満の粒度域の酸化物換算Al量(ppm)	32110	27900	31810	12080	33140
	3μm以上15μm未満の粒度域の酸化物換算Al量(ppm)	1910	6910	7190	11210	1610
	全粒度域の酸化物換算Al量(ppm)	21370	23050	25910	11980	22870
	Si及びAlの酸化物換算の含有率(質量%)	99.7	98.1	99.7	99.8	99.7
	Al含有量比(A)/(B)	17	4.0	4.4	1.1	21
	第一の山の極大値(μm)	15	44	48	48	51
	第二の山の極大値(μm)	3	5	6	8	16
	平均粒子径(μm)	10	31	33	33	38
	最大粒子径(μm)	70	213	177	213	213
半導体封止材の配合割合	非晶質率(%)	99.8	99.7	99.3	99.7	99.8
	平均球形状(—)	0.90	0.91	0.88	0.90	0.90
	エポキシ樹脂1(質量%)	6.7	6.8	6.7	—	—
	エポキシ樹脂2(質量%)	—	—	—	5.3	5.3
	フェノール樹脂1(質量%)	—	6.0	—	—	—
	フェノール樹脂2(質量%)	5.3	—	5.3	5.1	5.1
	カップリング剤1(質量%)	—	—	0.4	—	0.4
	カップリング剤2(質量%)	0.4	0.4	—	0.4	—
	硬化促進剤1(質量%)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	硬化促進剤2(質量%)	—	—	—	—	—
キュラストレータートルク(N・m)	離型剤(質量%)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	非晶質シリカ率粉末(質量%)	87.1	86.3	87.1	88.7	88.7
ワイヤー変形率(%)		7.0	6.1	6.9	6.7	6.3
スパイラルフロー(cm)		6	4	5	7	7
		110	117	105	110	103

[0045] 実施例と比較例の対比から明らかなように、本発明の非晶質シリカ質粉末によれば、比較例よりも流動性、粘度特性、成形性に優れた樹脂組成物、特に半導体封止材を調製することができる。

産業上の利用可能性

[0046] 本発明の非晶質シリカ質粉末は、自動車、携帯電子機器、パソコン、家庭電化製品等に使用される半導体封止材、半導体が搭載される積層板などの充填材として使用される。また、本発明の樹脂組成物は、半導体封止材の他に、ガラス織布、ガラス不織布、その他有機基材に含浸硬化させてなる例えばプリント基板用のプリプレグや、各種エンジニアプラスチック等として使用できる。

請求の範囲

- [請求項1] 15 μm 以上70 μm 未満の粒度域のA I 含有量が酸化物換算で100～30000 ppm、3 μm 以上15 μm 未満の粒度域のA I 含有量が酸化物換算で100～7000 ppmであり、全粒度域のA I 含有量が酸化物換算で100～25000 ppmである、Si 及びA I の酸化物換算の含有率が99.5質量%以上の非晶質シリカ質粉末。
- [請求項2] 3 μm 以上15 μm 未満の粒度域のA I 含有量 (B) に対する15 μm 以上70 μm 未満の粒度域のA I 含有量 (A) の比 (A) / (B) が1.0～2.0である請求項1に記載の非晶質シリカ質粉末。
- [請求項3] 頻度粒度分布において少なくとも二つの山を持つ多峰性の粒度分布を有し、第一の山の極大値が15～70 μm の粒度域内、第二の山の極大値が3～10 μm の粒度域内にあり、平均粒子径が5～50 μm である請求項1又は2に記載の非晶質シリカ質粉末。
- [請求項4] 可燃ガスと助燃ガスとによって形成された高温火炎中に、A I 源物質を含む原料シリカ質粉末を噴射して製造する非晶質シリカ質粉末の製造方法であって、A I 源物質のA I 含有量が酸化物換算で100～30000 ppmである平均粒子径が15～70 μm の原料シリカ質粉末と、A I 源物質のA I 含有量が酸化物換算で100～7000 ppmである平均粒子径が3～10 μm の原料シリカ質粉末を別々のバーナーから噴射する請求項1～3のいずれか一項に記載の非晶質シリカ質粉末の製造方法。
- [請求項5] 請求項1～3のいずれか一項に記載の非晶質シリカ質粉末と、樹脂とを含有してなる樹脂組成物。
- [請求項6] 樹脂がエポキシ樹脂である請求項5に記載の樹脂組成物。
- [請求項7] 請求項5又は6に記載の樹脂組成物を用いた半導体封止材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/060914

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B33/18(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, C09K3/10(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(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)

C01B33/00-33/193, C08K3/36, C08L63/00, C08L101/00, C09K3/10, H01L23/29, H01L23/31

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2007/132771 A1 (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 22 November, 2007 (22.11.07), Claims; Par. No. [0019] & EP 2022758 A1	1-3, 5-7 4
A	JP 2005-239892 A (Nitto Denko Corp.), 08 September, 2005 (08.09.05), Claim 1 (Family: none)	1-7
A	JP 2-227451 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 10 September, 1990 (10.09.90), Claims (Family: none)	1-7

☒ 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
03 September, 2009 (03.09.09)

Date of mailing of the international search report
15 September, 2009 (15.09.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/060914

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-059343 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 26 February, 2004 (26.02.04), Par. Nos. [0032], [0033] (Family: none)	1-7
A	WO 2007/125891 A1 (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 08 November, 2007 (08.11.07), Par. No. [0005]; table 1 & US 2009/0030134 A1	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/060914

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 is not novel and has therefore no special technical features. Thus, the inventions of claim 1-7 do not satisfy the requirement of unity of invention. Main invention is the invention of claims 1-3, 5-7.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest
the

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01B33/18(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, C09K3/10(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(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. C01B33/00-33/193, C08K3/36, C08L63/00, C08L101/00, C09K3/10, H01L23/29, H01L23/31

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 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)

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 請求項の番号
X A A A	WO 2007/132771 A1（電気化学工業株式会社）2007. 11. 22, 請求の範囲、段落【0019】 & EP 2022758 A1 JP 2005-239892 A（日東電工株式会社）2005. 09. 08, 【請求項1】（ファミリーなし） JP 2-227451 A（電気化学工業株式会社）1990. 09. 10, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1 - 3, 5 - 7 4 1 - 7 1 - 7

☒ 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

0 3 . 0 9 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 9 . 2 0 0 9

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100-8915

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）

西山 義之

4 G

4 0 3 5

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 請求項の番号
A	JP 2004-059343 A (電気化学工業株式会社) 2004.02.26, 段落【0032】、【0033】 (ファミリーなし)	1 - 7
A	WO 2007/125891 A1 (電気化学工業株式会社) 2007.11.08, 段落【0005】、表1 & US 2009/0030134 A1	1 - 7

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は新規性が認められず、特別な技術的特徴を有さない。したがって、請求項1－7に係る発明は、発明の単一性の要件を満たしていない。なお、請求項1－3，5－7に係る発明が主発明である。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。