

# 高機能微粉球状フィラー商品技術開発 (微粉アルミナフィラー, 高機能シリカフィラー)

## Development of High-performance Fine Powder Spherical Filler Product Technology (Fine Powder Alumina Filler, High-performance Silica Filler)

田中 将元*	阿江 正徳	沼尾 竜太郎	坂下 良介
Masamoto TANAKA	Masanori AE	Ryutaro NUMAO	Ryousuke SAKASHITA
佐川 祐輝	千田 徹志	中林 正史	
Yuuki SAGAWA	Tetsushi CHIDA	Masashi NAKABAYASHI	

### 抄 録

日鉄ケミカル&マテリアル(株)マイクロン事業部は、同事業部の前身である(株)マイクロン(旧新日本製鉄(株)と旧播磨耐火煉瓦(株)の合弁会社)による、世界初の火炎熔融法を用いた球状シリカ粒子開発の成功を機に、1985年から球状セラミックスフィラー事業を推進してきた。日鉄ケミカル&マテリアルは球状フィラーのパイオニアとして、半導体封止材や注型材等に好適な高機能球状フィラーを提供しており、本論文では現在の汎用品ラインナップの製品特徴や当該用途を分級網目毎に紹介した。半導体デバイスの急激な進化発展に伴い、半導体封止材に求められる球状フィラー特性は従来の主要特性である高密度充填特性や高流動特性に加えて、高熱伝導特性や高周波対応低誘電特性等の新たな機能を要求されている。当該顧客要求における高熱伝導特性に対応するため、基本的な熱マネジメントアプローチを検討した。日鉄ケミカル&マテリアルが開発した微粉球状アルミナフィラー AX1M の高熱伝導化・高機能化に対する基本的な取り組み方の検証から、更なる高機能化への展開指針を本論文で示した。また、高機能シリカ商品開発の取り組みとして、石英の熱伝導率と熱膨張率に注目して球状非晶質シリカの石英化に取り組み、Ca添加量と熱処理温度が石英およびクリストバライトへの相転移割合に及ぼす影響を整理し、限られた条件で石英率を増大できることを本論文で報告した。

### Abstract

The Micron Div. of Nippon Steel Chemical & Material Co., Ltd., in which the division's predecessor was led by Micron Co., Ltd. (a joint venture between the former Nippon Steel Corporation and the former Harima Refractories Co., Ltd.), has been promoting the spherical filler business since 1985, based on the world's first successful development of flame-fused spherical fillers. As a pioneer in the spherical filler business, the Micron Div. of Nippon Steel Chemical & Material provides high-performance spherical fillers suitable for semiconductor encapsulants, casting materials, etc. This paper introduces the product features of the current general-purpose product line-up and the relevant applications, by classified mesh. With the rapid evolution and development of semiconductor devices, the spherical filler properties for semiconductor encapsulants are now required to have new functions such as high thermal conductivity and low dielectric properties for high frequencies, in addition to the conventional key properties of high density filling and high flow properties. A basic thermal management approach was investigated to address the high thermal conductivity properties in the relevant customer requirements. From the verification of the basic approach to the high thermal conductivity and high functionality of the fine spherical alumina filler AX1M developed by the Micron Div. of Nippon Steel Chemical & Material, this paper presents the development guidelines for further high functionality. In addition, as an effort to develop high-performance silica products, we focused on the thermal conductivity and thermal expansion coefficient of quartz to convert spherical amorphous silica to quartz, organized the effects of the Ca addition amount and heat treatment temperature on the phase transition ratio to quartz and cristobalite, and reported in this paper that the quartz ratio can be increased under limited conditions.

\* 日鉄ケミカル&マテリアル(株) マイクロン事業部 商品開発グループ 工学博士 兵庫県姫路市広畑区富士町1 〒671-1123

## 1. 緒 言

近年、半導体デバイスにおける封止材の高機能商品技術開発の進捗は著しく、従来封止材における半導体デバイス環境保護および膨張寸法整合という本来のフィラー（高物性や高機能、あるいはコストダウンを実現するために添加される充填剤の総称で、様々な複合化材料の鍵となる素材）要求特性に加えて、超狭ギャップでの高流動特性や半導体デバイスの超高速高機能化に対応するための高熱伝導化や高周波対応が求められている。それらの高機能化を可能とする材料が高機能微粉球状フィラー（微粉アルミナフィラー、高機能シリカフィラー）である。本論文では、当該高機能微粉球状フィラーの商品技術開発（微粉アルミナフィラー、高機能シリカフィラー）を詳述すると共に、そもそもの球状フィラー商品開発は、いつ、誰によって世界で初めてなされたかを明確に示した。当該商品のパイオニアである日鉄ケミカル&マテリアル(株)マイクロン事業部は、更なる高機能球状フィラー商品開発をどのように進めるべきかに関して模索状況にあり、その開発指針に関して本論文で言及する。

半導体封止樹脂に添加されているシリカフィラーは、半導体黎明期から1985年までは、破碎シリカフィラーが使用されていた。当該破碎シリカフィラーの機能は、半導体シリコンチップと封止樹脂との熱膨張係数（CTE：Coefficient of Thermal Expansion）差を緩和させ、半導体デバイスの寸法精度を高めることを主目的とし、加えて破碎シリカを添加することにより高価な樹脂の使用量を低減させる、即ちコスト低減材としての機能も果たしていた。しかしながら、破碎シリカを樹脂に混練添加した場合、開発当初の1985年頃においては最大で50%程度しか樹脂に充填することができなかった。それに比して(株)マイクロンが開発した火炎溶融球状シリカフィラーは、当時においても70~80%程度の充填率を達成することが可能となり、画期的な技術ブレイクスルーであったことは周知の通りである。その後の球状フィラー製品の各種品質改善により、足元においては90%レベルの高充填率を達成しており、フィラー添加した樹脂組成物の材料物性向上の主因子として最も重要な機能を発現している。

また、従来からの主用途の一つである半導体封止材料用途では、半導体チップと封止樹脂の熱膨張差から生じる応力緩和（寸法精度改善）が主な要求特性であったが、近年においてはチップの高機能高密度化に伴いチップ自体の発熱が問題となり、熱マネジメントが重要課題として顕在化している。加えて、スマートフォンでは大容量情報伝達のため、半導体チップ等の通信周波数の高周波化が必須となることからフィラー材料にも新たな高周波対応機能が求められている。日鉄ケミカル&マテリアル マイクロン事業部ではこれらの新たな要求に対応するため、各種取り組みを

鋭意推進中であり、本論文ではその一部を示す。

## 2. 日鉄ケミカル&マテリアル マイクロン事業部 (旧マイクロン) のフィラーについて

1978年に旧新日本製鐵(株)と旧播磨耐火煉瓦(株)の2社共同で、製鉄所の各炉（コークス炉、転炉、取鍋等）溶損部熱間補修（耐火物原料を溶射肉盛り）の研究を実施した。その共同研究において、播磨耐火煉瓦の研究開発グループが溶射時の飛散粒子が“球状”であることを発見した。これが球状フィラー開発のトリガーとなり、当該球状フィラーをマイクロビーズと命名し、新たなフィラー商品技術の世界を創出してきた。1980年に上記発見を踏まえ、新日本製鐵グループとして“マイクロビーズの開発”に着手した。「球状セラミックス粒子の製造方法」特許出願（1980年12月）<sup>1)4)</sup>。

1982年には大型実験プラント（5t/月）が設置され、シリカ、アルミナ、ジルコン、ムライト、スピネル等の球状化実験を実施した。並行して球状化試作品を需要家に提供し用途探索を実施した結果、シリカ球状微粒子は“半導体集積回路の樹脂封止材用フィラー”として、それまで使用されていた高純度の珪石破砕品や溶融石英破砕品に替わって、“球状”であることから更に優れて使用可能であることが判明した。当時の樹脂封止材は、樹脂が約70%、フィラーが約30%であった。球状品を使用すれば、充填率向上でコストダウン、流動性アップで作業性効率化、高品質化、金型摩耗現象等のメリットを発現することを封止樹脂メーカーに提案した。旧新日本製鐵と旧播磨耐火煉瓦共同で、製法特許、用途特許として計6件を出願した<sup>5)11)</sup>。

現日鉄ケミカル&マテリアル マイクロン事業部は、シリカ・アルミナの球状微粒子の製造販売を目的として、新日本製鐵（現日本製鉄(株)）と播磨耐火煉瓦（現黒崎播磨(株)）の共同出資により、1985年に新日本製鐵グループ（現日本製鉄グループ）新素材事業の魁として設立されたマイクロンを母体としている。火炎溶融球状フィラーの主要用途である半導体封止材料分野では、世界初の球状シリカフィラーメーカーとして高い評価を得ている。これらの製造技術や営業実績を事業基盤として発展を続け、今日ではシリカ球状微粒子、アルミナ球状微粒子を世界規模で多分野に供給している。

### 2.1 球状フィラー製品の製造方法および特徴

図1に球状シリカフィラーの製造方法を示す。高純度の珪石を粉碎したシリカ原料を溶射バーナー中に分散投入し、高温領域で溶融状態となったシリカは、液体が表面積最小になるように作用する物理現象により球状化した後に低温領域で凝固し、球状シリカ粒子が得られる。このように得られた球状シリカ粒子は、サイクロンや篩等の分級工程を経て製品化される。

上述したように球状化されたことにより、高充填化、高流動化が可能となり(図2参照)、半導体封止材用途では高充填化の効果によって、破碎シリカでは達成不可能な高強度、高熱伝導率、低熱膨張を併せ持つ高機能封止材の製造が可能となった。このような機能をより有効に発現させるために最適な粒度分布の製品を提供できるよう、様々な粒度分布の製品ラインナップを取り揃えている。

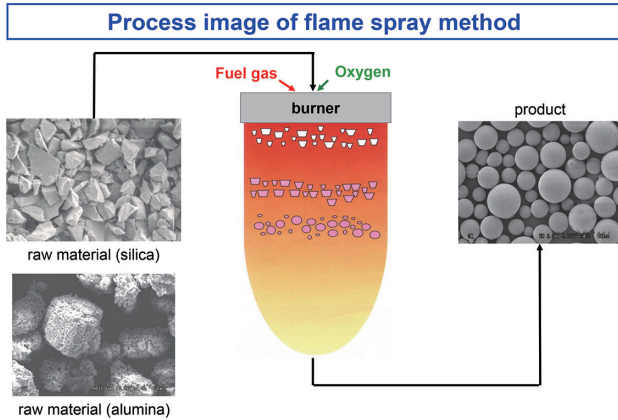


図1 火炎溶融プロセスの概観図  
Overview diagram of the flame spray process

## 2.2 マイクロン事業部の球状フィラー商品群 (シリカフィラー&アルミナフィラー)

日鉄ケミカル&マテリアル マイクロン事業部で提供している代表的製品ラインナップ(シリカ&アルミナ)を表1に示す。球状シリカフィラーは、石英原石をボールミルで所定サイズをターゲットに粉碎した原料を使用するため、得られる製品の粒度分布にはある程度の広がりを持つ。

球状シリカフィラーにおいては、この分布を有効に活用して高充填化を達成している。一方で、充填する際にある所定サイズ以上のフィラーの存在が問題になる場合があるため、篩やサイクロン等の分級工程を付加することにより、用途と目的に適したユーザーフレンドリーな分級網目(以下、分級網目をトップカットと称する)の球状フィラーを提供している。

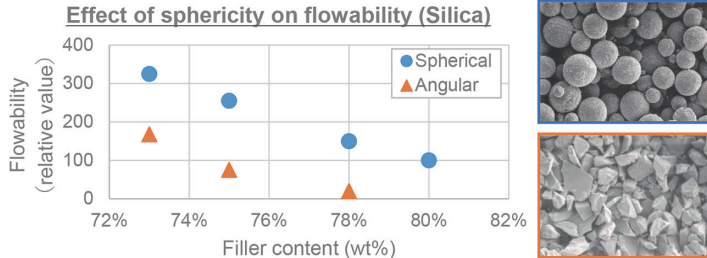
以下に日鉄ケミカル&マテリアル マイクロン事業部のトップカットを切り口とした球状シリカ製品ラインナップを示す。

## 2.3 トップカット別の球状シリカ製品ラインナップ

### 1) 75 $\mu$ m カットグレード(表2)

汎用球状シリカフィラー商品であり、注型材用途、寸法

## High Sphericity



## Optimization of particle size distribution

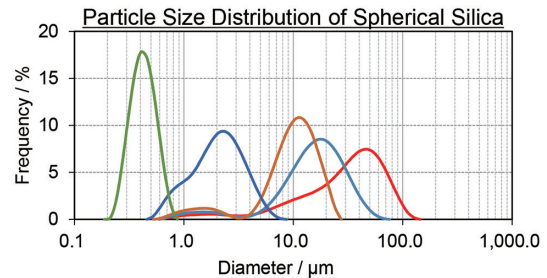


図2 シリカフィラーの球状化によるフィラー充填率および流動性の向上および球状シリカフィラーの粒度分布例(図中の5種類の線は微小径から大径における代表的球状シリカフィラー製品の粒度分布を示す)

Improvement of filler filling ratio and flowability by spheroidization of silica filler and examples of particle size distribution of spherical silica filler

(The five lines in the figure show the particle size distribution of typical spherical silica filler products in the fine to large diameter range.)

表1 日鉄ケミカル & マテリアル マイクロン事業部の球状フィラー製品ラインナップ (シリカ & アルミナ)  
Spherical filler product lineup (silica & alumina) of the Micron Div. of Nippon Steel Chemical & Material Co., Ltd.

Silica								Alumina							
Product name	D50 $\mu$ m	S.S.A $m^2/g$	Roundness	Na+ ppm	Cl- ppm	SiO <sub>2</sub> %	Mesh $\mu$ m	Product name	D50 $\mu$ m	S.S.A $m^2/g$	EC $\mu S/cm$	Na+ ppm	Cl- ppm	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Mesh $\mu$ m
S140	28	1.7	0.90	0.3	0.2	99.9	72	AZ2-75	3	1.3	7	4	8.0	99.9	75
S210	28	1.8	0.92	0.3	0.2	99.9	72	AZ4-75	5	0.6	6	3	1.5	99.9	75
S3030	26	2.2	0.94	0.2	0.3	99.9	75	AZ10-75	11	0.3	4	3	1.0	99.9	75
S430	20	3.0	0.93	0.2	0.2	99.9	72	AZ35-125	37	0.2	5	6	0.4	99.9	125
SC70	17	1.0	0.97	0.3	0.1	99.9	50	AZ75-150	75	0.2	10	10	0.5	99.9	150
SP60	2	7.6	0.98	0.8	0.1	99.0	-	AX1M	1	3.2	77	170	10.0	99.9	-

D50: Particle size corresponding to 50% cumulative frequency in the particle size distribution.

S.S.A: specific surface area

表 2 代表的 75 μm カット品における製品仕様  
Product specifications for typical 75 μm cut products

Item	Unit	S140	S210	S3030	S430	S4070	S4060P
D50	μm	27.9	28.8	26.2	20.1	28.4	19.9
Wet sieve 75 μm on	%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Specific surface area	m <sup>2</sup> /g	1.7	1.8	2.2	3.0	2.3	3.3
Roundness (Range)	-	0.90 (45-75 μm)	0.92 (45-75 μm)	0.94 (45-75 μm)	0.93 (45-75 μm)	0.94 (45-75 μm)	0.94 (45-75 μm)
Extract impurities							
Na+	ppm	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2
Cl-	ppm	0.2	0.2	0.3	0.2	0.1	0.1
Flowability (Q-value)	mL/s	0.40	0.53	0.75	0.76	0.82	0.93

表 3 代表的 53 μm カット品と 45 μm カット品における製品仕様

Product specifications for typical 53 μm cut products and typical 45 μm cut products

Item	Unit	53 μm-cut	53 μm-cut	53 μm-cut	45 μm-cut
		ST3050-50	S3030-50	S4140-53P	S4140-45P
D50	μm	9.7	19.6	16.9	14.3
Wet sieve					
53 μm on	%	0.0	0.0	0.0	-
45 μm on	%	-	-	-	0.0
Specific surface area	m <sup>2</sup> /g	2.9	3.4	3.5	3.8
Roundness (Range)	-	0.96 (10-53 μm)	0.95 (10-53 μm)	0.97 (10-53 μm)	0.97 (10-45 μm)
Extract impurities					
Na+	ppm	0.1	0.1	0.1	0.1
Cl-	ppm	0.4	0.4	0.1	0.1
Flowability (Q-value)	mL/s	0.53	0.65	0.80	0.72

表 4 代表的 32 μm カット品と 20 μm カット品における製品仕様

Product specifications for typical 32 μm cut products and typical 20 μm cut products

Item	Unit	32 μm-cut	20 μm-cut	20 μm-cut	20 μm-cut
		ST7011-3	ST3050-20	ST7011-2	ST7030-20
D50	μm	12.3	8.5	9.6	7.5
Wet sieve					
32 μm on	%	0.0	-	-	-
20 μm on	%	-	0.1	0.0	0.0
Specific surface area	m <sup>2</sup> /g	3.3	2.8	3.5	3.0
Roundness (Range)	-	0.98 (10-32 μm)	0.97 (10-20 μm)	0.99 (10-20 μm)	0.97 (10-20 μm)
Extract impurities					
Na+	ppm	0.1	0.1	0.1	0.1
Cl-	ppm	0.1	0.1	0.2	0.1
Flowability (Q-value)	mL/s	0.54	0.37	0.42	0.37

精度を要求される樹脂組成物製品で使用されている球状シリカ製品群である。原料や溶融条件の調整により用途やコストに合わせた様々なラインナップを保有している。

2) 53・45 μm カットグレード (表 3)

汎用半導体デバイスや高信頼性と耐久性を要求される車載半導体デバイスで使用されている球状シリカ製品群である。

3) 32・20 μm カットグレード (表 4)

モールドアンダーフィル工法に使用される封止材に適した製品群であり、BGA (Ball Grid Array) 実装や CSP (Chip Scale Package) 実装等の高密度実装半導体デバイスで使用されデバイスの小型化に貢献している。日鉄ケミカル&マテリアル マイクロン事業部の本グレードの特徴として、所定サイズより大きい粗粒は除去しつつも全体的な粒径を大きく保つことで、流動性と狭部充填性を両立できる設計としている。

2.4 マイクロン事業部のアルミナフィラー製品の特長

日鉄ケミカル&マテリアル マイクロン事業部のアルミナフィラーは D50=1 μm (以下、φ1 μm と称する) から φ150 μm と幅広い粒子径とトップカットの組み合わせによって、様々な用途に対応した製品ラインナップが特長である (表 5)。代表的な製品用途としてその熱伝導性を生かし、Thermal Interface Material 材 (以下 TIM 材) と呼ばれる、放熱シート、放熱グリース、放熱接着剤等の熱伝導フィラーに用いられている。

以下に一般的な日鉄ケミカル&マテリアル マイクロン事業部の製品ラインナップである AY シリーズについて図 3 に示す。

上記ラインナップの AY75-150 や AY35-125 といった大粒径フィラーは熱伝導の中心的役割を担うフィラーとして、TIM 材に多量充填されている。特に AY75-150 に関しては放熱シートに多く用いられ、大きな粒子径によって放熱シートの熱伝導率向上に大きく寄与している。

一方 AY10-75 や AY4-75, AY2-75 といった小粒径フィ

表5 球状アルミナフィラーの特性  
Characteristics of spherical alumina filler

Grade	AY series					AZ series				
Product name	AY2-75	AY4-75	AY10-75	AY35-125	AY75-150	AZ2-75	AZ4-75	AZ10-75	AZ35-125	AZ75-150
Particle size (D50) $\mu\text{m}$	2.5	4.5	10.5	37.0	75.0	2.5	5.5	10.5	37.0	75.0
Specific surface area $\text{m}^2/\text{g}$	1.3	0.6	0.3	0.2	0.2	1.3	0.6	0.3	0.2	0.2
Electric conductivity $\mu\text{S}/\text{cm}$	35	12	30	20	50	7	6	4	5	10
Free Na <sup>+</sup> ppm	80	30	50	30	80	4	3	3	6	10
Free Cl <sup>-</sup> ppm	13.5	1.5	0.8	0.5	0.5	8.0	1.5	1.0	0.4	0.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> wt%	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9
Sieving size $\mu\text{m}$	75			125	150	75			125	150

\* The data mentioned above are not the specifications, but the typical value.

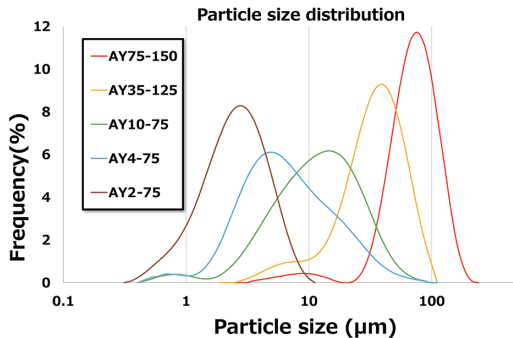


図3 球状アルミナフィラー (AY シリーズ) の粒度分布  
Particle size distribution of spherical alumina filler (AY series)

ラーは単独で用いられる場合には液状TIM材である放熱グリースや放熱接着剤のフィラーとして用いられている。また先ほどの大粒径フィラーと混合され、各種TIM材に充填されている。小さな粒子を混合することで、大きな粒子の隙間が小さな粒子で充填され、充填率が向上し、熱伝導率の向上が可能となるためである。

上記のような粒子同士を組み合わせることは一般的に実施されており、各TIM材需要家が独自の知見を保有していることが多い。日鉄ケミカル&マテリアル マイクロン事業部では、このような知見を持たない需要家に対して、独自に検証・開発した組み合わせ製品の提案も行っている。

日鉄ケミカル&マテリアル マイクロン事業部では上記の一般ラインナップに加えて、表面Naイオン量を制御したAZシリーズを有している。アルミナはバイヤー法と呼ばれる方法で精製した水酸化アルミニウムを原料としており、工程由来で多量のNaイオンが含有される。NaイオンはTIM材で用いられる樹脂に対して硬化不良等の悪影響を及ぼすと言われている。そのような課題を解決するため、Naイオン低減工程によって表面のNaイオン量を低減したのがAZシリーズである。

AZシリーズは主に高信頼性が求められる用途に使用され、主に車載用放熱シートのフィラーとして用いられている。

加えて日鉄ケミカル&マテリアル マイクロン事業部では多彩なトップカットによるカスタマイズも行っている。特

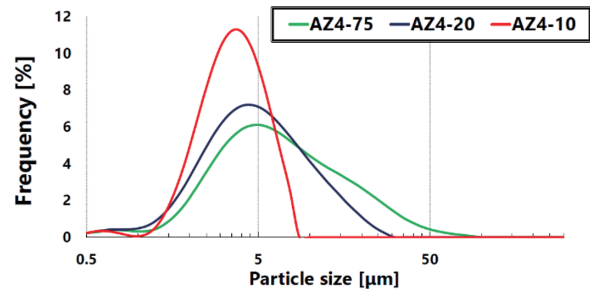


図4 球状アルミナフィラーの低トップカット品における粒度分布

Particle size distribution of spherical alumina filler in low top cut products

長的であるのは、低トップカット品と呼ばれる、篩網で粗粒除去した20 $\mu\text{m}$ カット品や風力分級機により高精度に粗粒を除去した10 $\mu\text{m}$ カット品である。以下に低トップカット品の粒度分布例を図4に示す。

これらの製品は粗大粒子コンタミが許されないような用途、例えばフィルム等に用いられている。また近年では発生する熱を効率的に逃がすため、薄肉化可能な低BLT (Bond Line Thickness) 材のフィラーとして用いられている。これは圧縮時に粗大粒子が存在すると圧縮が阻害されるため、日鉄ケミカル&マテリアル マイクロン事業部の高精度分級技術によって粗大粒子が除去された低トップカット品が適していると需要家から評価されているためである。

日鉄ケミカル&マテリアル マイクロン事業部のアルミナフィラーは上記のように、TIM材用フィラーとして用いられているが、半導体封止材用フィラーとしての使用も増えている。近年ICチップの高集積化に伴い、発熱量が増え、従来のシリカ粒子を使用した封止材では十分な放熱性の確保が困難となったためである。封止材用フィラーには粒子の組み合わせ技術、低Na化、粗粒カット技術を組み合わせ、製品を開発・供給している。

## 2.5 球状フィラーの適用領域拡大

日鉄ケミカル&マテリアル マイクロン事業部が1985年に球状フィラーのパイオニアとして製品化した高機能球状フィラーが半導体封止材用途での高機能化に多大な貢献を

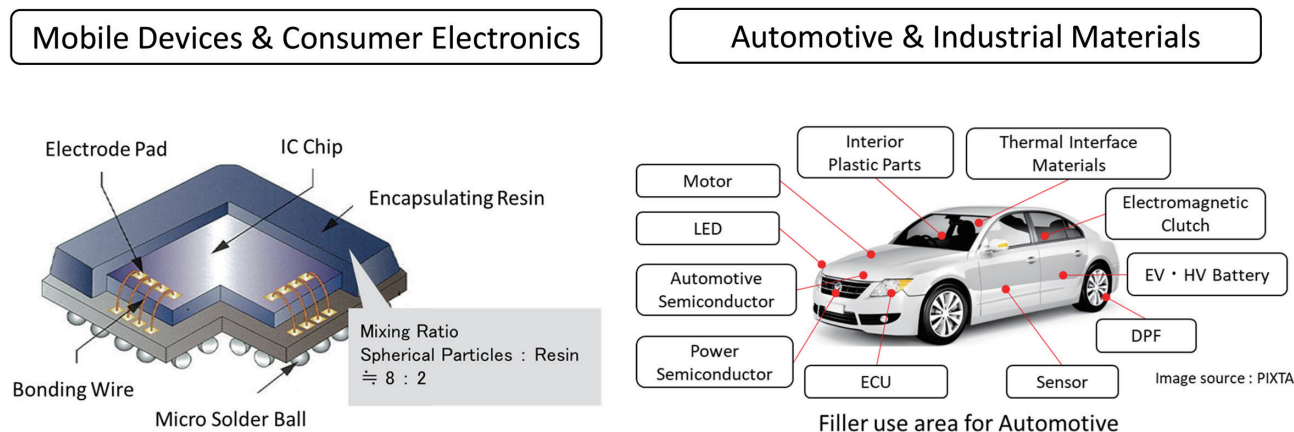


図5 球状フィラーの適用領域  
Application areas of the spherical filler

してきたことに関しては疑義無きである。近年においては、更なる高機能フィラー展開へと転進している。具体的には、シリカフィラーの低誘電材料特性を生かした高周波対応用途や、球状アルミナフィラーの高充填且つ高熱伝導特性を生かした用途拡大が、高信頼性を要求される車載用途やEV用途で急速に広がっている(図5)。当該用途での更なる高機能化を加速化するためにも、日鉄ケミカル&マテリアル マイクロン事業部は高品質微粉フィラーや必要要求特性を発現する粒度分布商品確立(トップカット, ボトムカット)を更に研ぎ澄ます商品技術開発および改善を鋭意推進している。

### 3. 微粉アルミナフィラー

#### 3.1 微粉アルミナフィラー AX1M について

近年において半導体デバイスおよび当該デバイス周辺における熱マネジメント、特に放熱対策の重要性が高まっている。その主因はスマートフォンの5G化等の高速通信デバイスでは大容量高速処理が必要とされており、加えて自動車分野でも運転支援システム・自動運転において大容量高速処理が必要とされている。また、地球環境温暖化の観点から電気自動車への積極転換推進に伴いEV電池・パワー半導体が急増している。当該領域で使用される半導体デバイスの高密度実装化伸展により発熱量・発熱密度が増大するため、熱暴走・熱劣化・熱応力による破壊等のリスクが高まっており、熱マネジメントは最も重要な技術課題として位置づけられている。

熱マネジメントにおいて自動的に機能を発現し活用されている放熱フィラーとしては、①低ソーダアルミナ、②球状・丸み状・多面体アルミナ、③窒化アルミ、④窒化ホウ素、⑤炭素繊維等がある。熱伝導率の高いフィラーは価格も高い傾向にある。放熱フィラー材料において、球状アルミナはコストと性能のバランスが最も優れていることから熱マネジメントにおける主役として位置づけられている。図6に示すように日鉄ケミカル&マテリアル マイクロン事

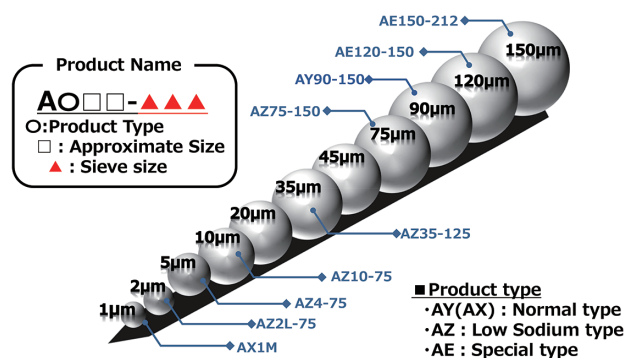


図6 球状アルミナフィラーにおける粒度サイズのラインナップ  
Particle size lineup in spherical alumina filler

業部では、φ1µm からφ150µm までの幅広い球状アルミナフィラー製品ラインナップを有する。特にφ1µm の微小径アルミナフィラーとφ150µm の大粒径アルミナフィラーは日鉄ケミカル&マテリアル マイクロン事業部独自のラインナップである。

熱マネジメントにおいて特に球状アルミナは、ECU等の各種車載用途や基地局向けなどの幅広い用途のTIM(熱伝導材料)で不可欠な放熱フィラーである。日鉄ケミカル&マテリアル マイクロン事業部では、熱マネジメントにおける球状アルミナベースの放熱特性を更に優れた特性に改善することを可能とするφ1µm クラスの微粉アルミフィラー(AX1M)を開発したので、当該材料の発現特性を詳述すると共に、高熱伝導化を達成する際の微粉フィラーの果たしている機能に関して議論する。

#### 3.2 フィラーと樹脂混練物における高熱伝導化のアプローチ考察

放熱シート、放熱ギャップフィラー、放熱グリース、封止樹脂等のフィラーと樹脂を混練した樹脂組成物の高熱伝導化においては、以下の3つのアプローチが考えられる。

- 1) 樹脂組成物に使用する樹脂の高熱伝導化
- 2) 樹脂組成物に使用するフィラー材料の高熱伝導化

### 3) 樹脂組成物に使用するフィラー材料の粒度分布の最適化による高充填化

この場合においてフィラーサイズ分布を多峰分布にすることにより高充填化を達成し、高熱伝導化が可能になることは広く知られており、日鉄ケミカル&マテリアル マイクロン事業部でも顧客要請に応じて複数種類のフィラーを混合した多峰分布フィラーをオールインワン品として提供している。

上述取り組みアプローチを放熱シートで実践し、非常に高い 20 W/mK を達成した竹澤等<sup>12,13)</sup>の取り組みから、日鉄ケミカル&マテリアル マイクロン事業部のアルミナフィラー開発の方向性を検証する。

竹澤等の 10 W/mK および 20 W/mK クラスの高熱伝導シートは、当該特許解析<sup>14,16)</sup>から以下の取り組みにより達成されている。高熱伝導達成の主因は、自己配列型のメソゲン基をエポキシ樹脂中に導入し、熱伝導率を 0.45 W/mK まで飛躍的に向上させた新規開発樹脂の活用である(一般的なエポキシ樹脂の熱伝導率は 0.21 W/mK である)。メソゲン骨格を有するエポキシ樹脂をベースに各種改善および添加フィラーの工夫により、高熱伝導樹脂シート開発を達成している。図 7 に微粉フィラーの高機能発現メカニズム

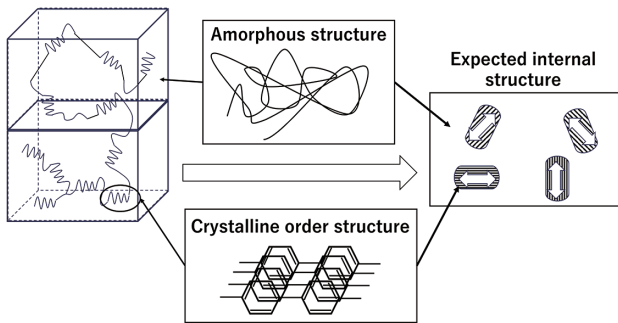


図 7 微粉フィラーの高機能発現のメカニズム (高熱伝導エポキシ樹脂におけるメソゲン骨格および海島構造に、サブミクロン球状フィラーが入ることによって高機能を発現)

Mechanism of high functionality of fine powder filler (High functionality is achieved by submicron spherical filler in the mesogen skeleton & sea-island structure of high thermal conductivity epoxy resin.)

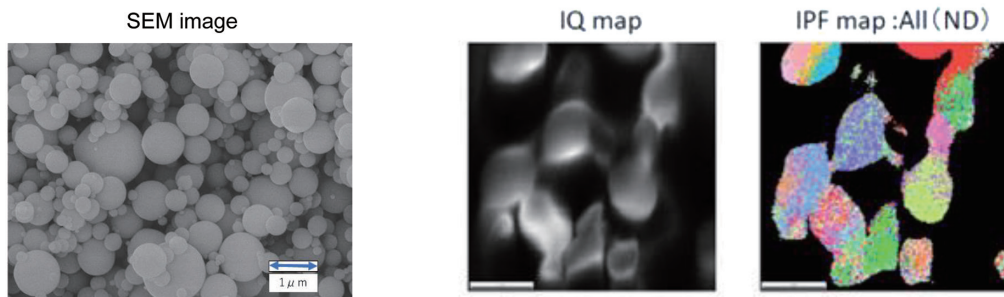


図 8 AX1M の外観 SEM 像および断面 EBSD 測定結果例  
AX1M はシングルもしくは 2 グレイン程度で結晶を構成  
SEM image of AX1M and cross-sectional EBSD results  
AX1M crystals consist of a single grain or two grains.

を示す。

更に添加フィラー材料種やフィラーサイズ分布およびフィラー混合比率の最適化にもチャレンジしている。ベースとして、マトリックス樹脂はメソゲン骨格を有するエポキシ樹脂、サブミクロンの  $\alpha$ -アルミナ ( $\phi 0.4 \mu\text{m} \rightarrow \phi 0.15 \mu\text{m}$ ) によりアルミナ材料で 10 W/mK 達成している。更に、上記ベースから主熱伝導フィラー種を  $\alpha$ -アルミナより高熱伝導な窒化ホウ素に変更することで 20 W/mK を達成している。つまり、このような高熱伝導率の実現は 1) メソゲン骨格の導入によるエポキシ樹脂の高熱伝導化、2) 主熱伝導フィラーの材料種変更によるフィラー材料の高熱伝導化、3) サブミクロンアルミナの活用による粒度分布の最適、の 3 点を組み合わせることにより達成されたと結論づけられる。

当該メカニズム解析から、幅広い球状アルミナ商品ラインナップを備えている日鉄ケミカル&マテリアル マイクロン事業部として、球状アルミナを基軸に据えた商品技術開発では、今後更に必要となる微粉球状アルミナフィラー商品開発をターゲットとした。一方で、当該高熱伝導エポキシ樹脂や窒化ホウ素は非常に高価であることが課題と考え、アルミナフィラー商品開発においては安価で使いやすいアルミナフィラー商品開発もスコープとした。そのようなコンセプトの下で、高機能微粉アルミナフィラー AX1M の商品開発および当該機能発現最大化を推進した。

### 3.3 日鉄ケミカル&マテリアル マイクロン事業部のアルミナフィラー AX1M について

上述コンセプトに基づき、従来日鉄ケミカル&マテリアル マイクロン事業部におけるアルミナフィラーとして最小サイズであった  $\phi 2 \mu\text{m}$  の半減をターゲットとし、 $\phi 1 \mu\text{m}$  の商品開発を実施した。開発した AX1M は火炎溶融プロセスでは安定量産が厳しかった  $\phi 2 \mu\text{m}$  を下回るため、投入原料への特殊前処理や火炎投入における分散投入プロセスの新たな技術確立により、 $\phi 1 \mu\text{m}$  を達成した。

開発した AX1M の SEM (Scanning Electron Microscope) 画像および EBSD (Electron BackScatter Diffraction) 測定結果を図 8 に示す。結晶粒サイズが  $\phi 1 \mu\text{m}$  であることから、

AX1Mはシングル結晶もしくはごく少数の結晶粒から構成されている。AX1Mの優れた熱伝導特性の発現メカニズムとして、結晶粒界が少ないことによる粒界熱フォノン散乱影響低減による優れた熱伝導特性発現は理に適っており、当該特性活用を積極的に推進する。

優れた粒界散乱低減による熱伝導特性に加えて、AX1Mのフィラーサイズが $\phi 1\mu\text{m}$ になったことにより、従来の $\phi 2\mu\text{m}$ 品と比して全く異なる機能を発現することが明らかになった。その一例として、 $\phi 10\mu\text{m}$ と $\phi 2\mu\text{m}$ を組み合わせた樹脂組成物と $\phi 10\mu\text{m}$ と $\phi 1\mu\text{m}$ を組み合わせた樹脂組成物の粘度特性を図9示す。AX1Mを添加することにより、劇的に粘度特性が改善される。それをよりビジュアルに示した例が、スプーンから垂れ流れる状況写真である(図10)。

次にコストの観点から最も重要と考えられるAX1Mの添加使用量と粘度の関係について調査した。AX1M添加による低粘度化はどの程度の添加レベルから発現するかを図11に示す。当該実験データから明らかのように、AX1Mを3%から5%程度添加することで、優れた低粘度特性を発現することが明らかになった。極少量のAX1M添加による優れた低粘度特性を新たなフィラー機能として提案することが可能になった。更に、図11はAX1Mを添加した場合におけるせん断ひずみ条件を変化させた場合の流動性(粘度)測定結果である。同測定は、球状アルミナ粒子混合物とエポキシ樹脂を混合し、得られた樹脂組成物をレオメータで測定した。同測定条件は、せん断ひずみ0.1%(Shear 0.1%)と、せん断ひずみ10%(Shear 10%)の2条件で回転粘度を測定した。この結果から、幅広いせん断ひずみ条件下においても添加したAX1Mが低粘度特性を発現することが明らかである。

また、開発したAX1Mの熱伝導シミュレーション結果を図12示す。微粉アルミナフィラーとして $\phi 2\mu\text{m}$ を使用した場合の熱伝導率が $7.2\text{W/mK}$ であるのに対して、 $\phi 1\mu\text{m}$ のAX1Mを使用することにより $8.7\text{W/mK}$ へと大幅に熱伝導率が向上することを示した。 $\phi 1\mu\text{m}$ の球状アルミナフィラーAX1Mは、優れた流動性と低粘度特性を発現することに加えて、優れた熱伝導特性発現に寄与する可能性を今後積極的に発信し、当該微粉アルミナフィラーの新たな活用用途を開拓する。

#### 4. 高機能シリカフィラー

##### 4.1 シリカの結晶構造と物性

半導体封止材のフィラーとして信頼性の高いシリカが使用されてきた。特に溶射法で製造されたシリカは、球形度が高く、シリカフィラーの充填率を向上させることで高機能な封止材が実現できるため、多く利用されている。溶射法で製造された球状シリカは非晶質であるが、シリカには石英、トリディマイト、クリストバライトの常圧安定相やコーサイトなどの高圧安定相など多くの結晶構造が存在

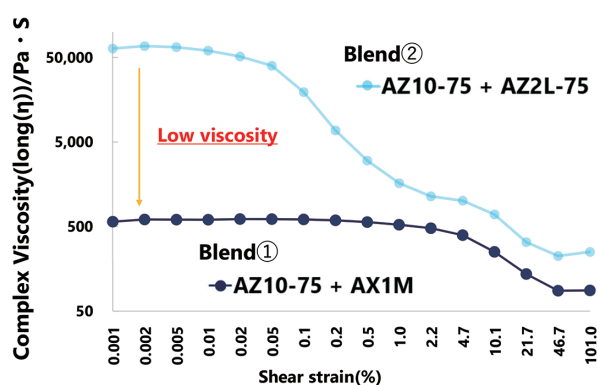


図9 微粉球状アルミナフィラー AX1Mを添加した樹脂組成物の粘度特性  
Viscosity characteristics of resin compositions with fine spherical alumina filler AX1M

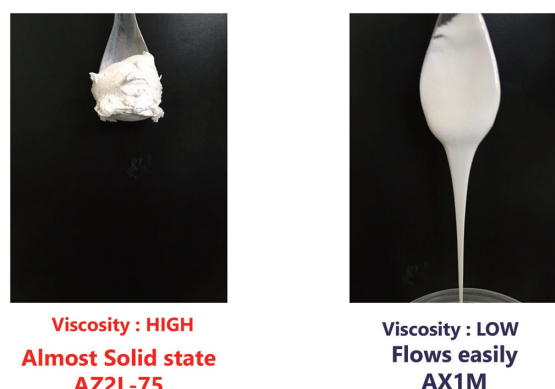


図10 微粉球状アルミナフィラー AX1Mの添加による樹脂流動性の変化  
Change in resin flowability with the addition of fine spherical alumina filler AX1M

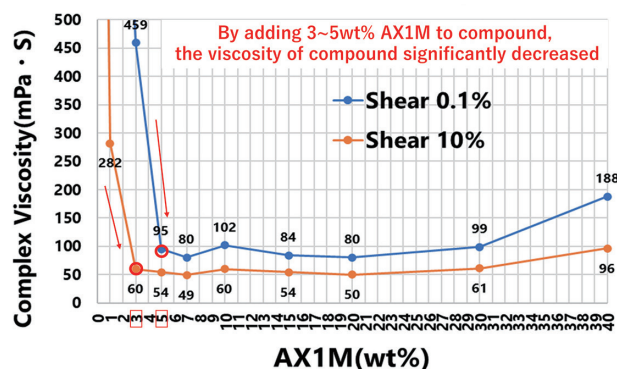


図11 微粉球状アルミナフィラー AX1Mの添加量が樹脂組成物の粘度に及ぼす影響  
Effect of the amount of fine spherical alumina filler AX1M added on the viscosity of resin compositions

し<sup>17)</sup>、平衡状態図では石英が常温常圧で安定相とされている<sup>18,19)</sup>。しかしながら、非晶質シリカの結晶化では、高温でクリストバライトが生成することが一般に知られており、また、アルカリ金属を添加した場合には、熱処理温度やアルカリ金属の成分および添加量により、石英、トリディマイト、クリストバライトが生成することが報告されてい

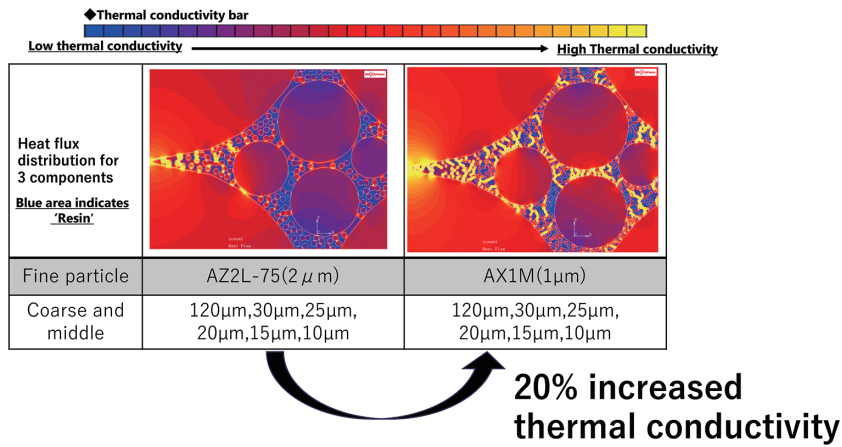


図 12 微粉球状アルミナフィラー AX1M の熱伝導シミュレーション  
Simulation of thermal conductivity of fine spherical alumina filler AX1M

表 6 シリカの結晶系と物性値  
Silica crystal system and physical properties

Property	Quartz	Cristobalite	Amorphous silica
Crystal system [Low/High]	Trigonal/Hexagonal	Tetragonal/Cubic	–
Phase transition temperatures (°C) [Low↔High]	570	220	–
Density (g/cm <sup>3</sup> )	2.65	2.33	2.21
Thermal conductivity (W/mK) [Horizontal/Vertical]	10.7/6.2	10	1.38
Thermal expansion coefficient (ppm) [Horizontal/Vertical]	8.0/13.4	20–34	0.52

る<sup>20)</sup>。一方で、アルカリ金属を添加して結晶化した場合、低温でも粒子の焼結や軟化が起り、球状を保ったまま結晶化することは困難である。また、アルカリ金属は、IC配線の腐食の原因となるため、封止材で使用することは好ましくない。そこで、アルカリ土類金属の中でSiと化合物を生成しにくく、結晶化促進の効果がある元素としてCaに着目した。また、シリカの結晶構造と特性を表6に示す。

結晶質シリカは非晶質シリカより熱伝導率や熱膨張率が高いため、アルミナフィラーが使えない用途での放熱特性向上や熱膨張制御に利用可能である。しかし、クリストバライトは220℃で相転移が生じ、半導体の実装時におけるリフロー温度で熱膨張が懸念されるため好ましくない。一方、石英は相転移温度が570℃と十分高いため実用温度での相転移の心配がない。そこで溶射法で製造した非晶質の球状シリカ粒子から熱処理によって球状石英粒子の開発を検討した。

#### 4.2 石英相の生成条件 (不純物と熱処理), 実験方法および石英結晶化の検討

D50が2.2μmであり、不純物としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を0.8mass%含有する、溶射法で製造した球状非晶質シリカ粒子にCa源としてCa(OH)<sub>2</sub>をCaO換算で各0.2~4.0mass%添加して混合した。その後、るつぽに混合粉を30g入れて電気炉を用いて大気中で加熱した。昇温および降温速度は10℃/min、保持時間は60minとした。熱処理した混合粉はXRD (X-Ray Diffraction)にて結晶相を測定した。

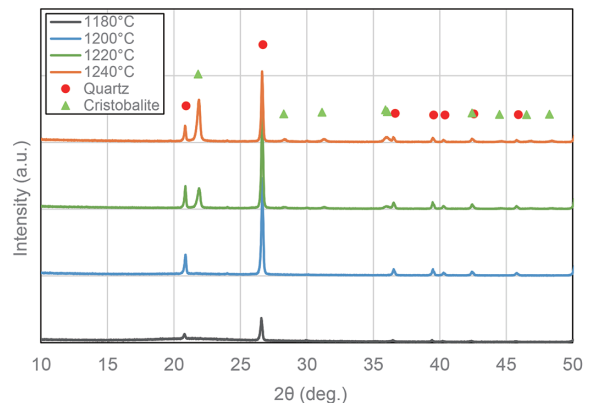


図 13 各熱処理温度におけるシリカの結晶化  
Crystallization of silica at each heat treatment temperature

CaO相当で1.1mass%添加した非晶質シリカを1180~1250℃の各温度で熱処理を行い、室温に冷却した後に測定したXRDパターンを図13に示す。

Ca添加と熱処理により生成する結晶相は石英とクリストバライトであった。1180℃の熱処理で少量の石英が生成し、1200~1220℃では多くの石英が得られた。また、1200℃以上の熱処理ではクリストバライトの生成が確認され、熱処理温度の上昇に伴いクリストバライト量が増加した。

XRDパターンからリートベルト解析により各結晶質量を定量化した。はじめに、石英の生成量についてCaOの含有量および熱処理温度で整理した結果を図14に示す。

添加量が0.2mass%CaOでは石英の生成は確認できず、0.5mass%CaOは1250℃の熱処理で20%以上の石英が生成

した。更に 1.1mass%CaO では、1200~1220℃の熱処理で 80%以上の石英が生成した。2.0~4.0mass%CaO は 1200~1220℃の熱処理で 60%以上の石英が生成するものの 1.1mass%CaO の添加条件より石英の生成量は減少した。CaO の添加量が増加するにしたがって石英生成量のピークが鋭くなっており、多くの石英を得るためには CaO の添加量を増加させる必要があるが、必要以上に添加すると適正な熱処理温度範囲が狭まることがわかる。

次に、クリストバライトの生成量について CaO の含有量および熱処理温度で整理した結果を図 15 に示す。

添加量が 0.2mass%CaO ではクリストバライトの生成は確認できず、本試験の熱処理条件では結晶化が進まなかった。0.5mass%CaO は 1300℃の熱処理で 2%程度のクリストバライトが生成した。更に 1.1mass%CaO は 1200℃以上の熱処理で温度の上昇に伴いクリストバライトも増加した。2.0~4.0mass%CaO においても 1200℃以上の熱処理で温度の上昇に伴いクリストバライトが増加し、その増加量は 1.1mass%CaO 添加したシリカよりも大きかった。必要以上に Ca を含有することでクリストバライトの生成を助長することがわかる。更に 2.0mass%以上 CaO を添加したシリカ

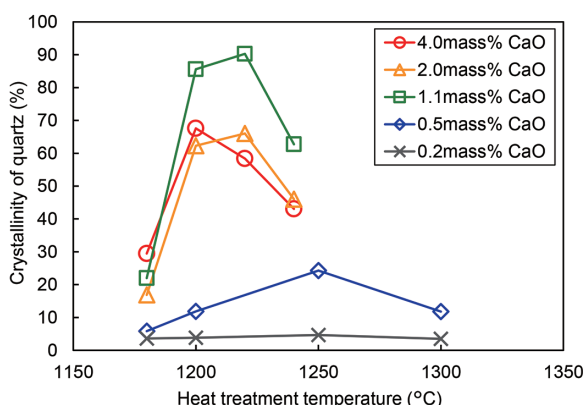


図 14 石英率に及ぼす結晶化熱処理温度の影響  
Effect of heat treatment temperature for crystallization on the crystallinity of quartz

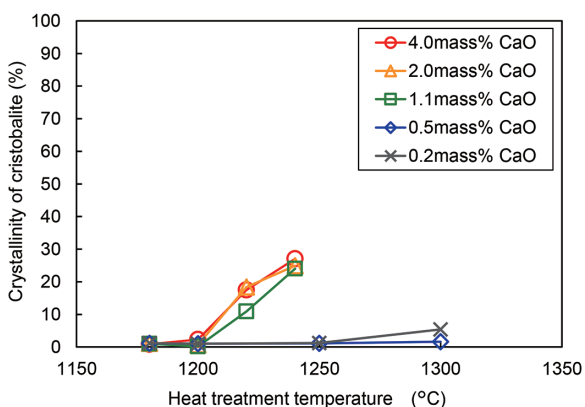


図 15 クリストバライト率に及ぼす結晶化熱処理温度の影響  
Effect of heat treatment temperature for crystallization on the crystallinity of cristobalite

では 1220℃より 1240℃の熱処理で石英量は減少する (図 14) がクリストバライトは増加することから、石英からクリストバライトへの相転移も生じていると考えられる。更に、この石英からクリストバライトへの相転移は Ca 添加量と共に増加することが推定されるため、多くの石英量を実現するためには適正な Ca 添加量と熱処理が必要であることを明らかにした。

### 4.3 石英相の結晶組織

非晶質シリカから石英への結晶構造変化の状況を把握するため EBSD 解析を実施した。EBSD は SEM に搭載された検出器で電子回折に伴って発生するパターンを読み取り、解析することで結晶構造を把握しマップ化することで結晶構造を可視化できる。しかしながら、シリカは非導電性であるため、チャージアップしやすく、結晶構造がビームで変化しやすいため測定が難しい。今回はこれらの課題を踏まえて、パターン読み取り可能な範囲で印加電圧と電流値を抑制することに注意を払って解析を実施した。1.1mass%CaO 相当を添加し石英結晶率 86%の粒子断面を EBSD 解析した結果を図 16 に示す。

SEM 像からは粒子断面に段差がみられ、IQ (Image Quality) マップの明るい部分が出っ張っている。IQ マップの明るい部分は EBSD の菊池パターンが鮮明であることを意味しているため、結晶質、すなわち石英であることを示している。石英は非晶質シリカより若干硬度が高いため、石英の部分が出っ張っているのは研磨時の摩耗が少なかったためと推定される。更に、IQ と IPF (Inverse Pole Figure) マップを重ねて表示した IQ+IPF マップをみると粒子ごとに結晶方位が同一であり、ほぼ単結晶の石英であるが、大きな粒子については石英と非晶質シリカの部位が存在している傾向にある。このことから、本製造方法で作製された石英粒子は、シリカの非晶質部分から結晶化する際に、添加した Ca が接触している部分から石英への結晶化が開始され、結晶が成長していくことで石英率が増加していると

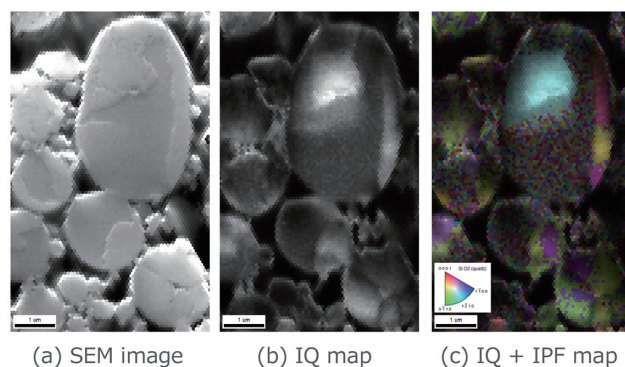


図 16 1200℃で熱処理した 1.1mass%CaO を含有するシリカの EBSD 解析  
EBSD analysis of silica with 1.1 mass%CaO heat-treated at 1200°C

考えられる。また、XRDの石英率に対してEBSDで石英と解析された割合は少ないが、これは前述したEBSD解析時の電子線照射により結晶構造が破壊されてしまったためと予想され、今回解析できた部分は電子線照射で破壊されなかった石英の一部であると想定される。

## 5. 結 言

### 5.1 微粉球状アルミナフィラー AX1Mに掛かる結言

日鉄ケミカル&マテリアル マイクロン事業部は、世界で初めての火炎溶融球状フィラー開発成功を踏まえて、球状フィラーのパイオニアとして1985年から同事業を開始し、半導体封止材や注型材料に高機能な球状フィラーを提供している。従来のフィラー要求特性であった高密度充填特性や高流動特性に加えて、近年は高放熱性等の新たな要求特性が顕在化している。当該要望に対応するため、微粉球状アルミナフィラー AX1M( $\phi 1\mu\text{m}$ )を開発し、その優れたフィラー特性を明らかにした。今後は更なる高機能化の高みとして、火炎溶融プロセスによるサブマイクロンクラスの微粉アルミナフィラーの量産化にチャレンジする。火炎溶融プロセスを活用することにより大幅な材料コストダウンが可能であり、既存用途領域のみならず、新たな用途活用場の拡張できるように商品技術開発を鋭意推進する。

### 5.2 高機能球状シリカフィラーに掛かる結言

半導体封止用フィラーとしての歴史が長く信頼性の高いシリカフィラー商品において、熱伝導率と熱膨張率の高機能化を実現するため、従来の球状非晶質シリカから球状石

英の開発に取り組んだ。Ca添加量と熱処理温度が石英およびクリストバライト率に及ぼす影響を整理し、限られた条件で石英率を増大できることを明らかにした。石英やクリストバライトなどシリカの各種結晶系における物性を活用し、新たな幅広い機能要求に応えられる商品展開を目指す。

## 参考文献

- 1) 日本国特許：特公昭 61-035145
- 2) 日本国特許：特公昭 60-026505/JP1411034
- 3) 日本国特許：特公昭 60-026505/JP1411034
- 4) 日本国特許：JP1640189
- 5) 日本国特許：JP1853603
- 6) 日本国特許：JP2122565
- 7) 日本国特許：JP2029247
- 8) 日本国特許：JP5116968
- 9) 日本国特許：JP5506883
- 10) 日本国特許：JP5036984
- 11) 日本国特許：JP5085050
- 12) 竹澤由高：日本ゴム協会誌. 81 (3), 33-38 (2008)
- 13) 竹澤由高：粉碎. (55), 32-37 (2012)
- 14) 日本国特許：JP5573842
- 15) 日本国特許：JP6222209
- 16) 日本国特許：JP5928477
- 17) 貫井昭彦：セラミックス. 20 (4), 266 (1985)
- 18) 平野真一 ほか：セラミックス. 14 (3), 279 (1979)
- 19) 桐山良一：セラミックス. 15 (11), 881 (1980)
- 20) 藤野茂：New Glass. 20 (1), 19 (2005)



田中将元 Masamoto TANAKA  
日鉄ケミカル&マテリアル(株)  
マイクロン事業部 商品開発グループ  
工学博士  
兵庫県姫路市広畑区富士町1 〒671-1123



佐川祐輝 Yuuki SAGAWA  
日鉄ケミカル&マテリアル(株)  
マイクロン事業部 商品開発グループ(東京在勤)  
マネジャー



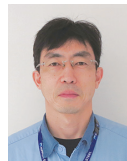
阿江正徳 Masanori AE  
日鉄ケミカル&マテリアル(株)  
姫路製造所 マイクロン製造部 部長



千田徹志 Tetsushi CHIDA  
日本製鉄(株)  
技術開発本部 先端技術研究所  
新材料研究部 先進材料研究室 研究第二課  
主幹研究員



沼尾竜太郎 Ryutaro NUMAO  
日鉄ケミカル&マテリアル(株)  
姫路製造所 マイクロン製造部  
生産技術グループ マネジャー



中林正史 Masashi NAKABAYASHI  
日本製鉄(株)  
技術開発本部 先端技術研究所  
新材料研究部 先進材料研究室 研究第二課  
課長



坂下良介 Ryouyuke SAKASHITA  
日鉄ケミカル&マテリアル(株)  
姫路製造所 マイクロン製造部  
マイクロン工場 生産班 マネジャー