

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6885866号
(P6885866)

(45) 発行日 令和3年6月16日(2021.6.16)

(24) 登録日 令和3年5月17日(2021.5.17)

(51) Int.Cl.		F I
CO8L 83/04	(2006.01)	CO8L 83/04
CO8K 3/00	(2018.01)	CO8K 3/00
CO8K 5/54	(2006.01)	CO8K 5/54

請求項の数 13 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2017-518607 (P2017-518607)	(73) 特許権者	516381895 インクロン オサケユキチュア
(86) (22) 出願日	平成27年6月22日 (2015.6.22)		INKRON OY
(65) 公表番号	特表2017-518434 (P2017-518434A)		フィンランド国 02630 エスポー
(43) 公表日	平成29年7月6日 (2017.7.6)		クトヤンティエ 2 ビー
(86) 国際出願番号	PCT/FI2015/050455	(74) 代理人	100147485 弁理士 杉村 憲司
(87) 国際公開番号	W02015/193556	(74) 代理人	100174001 弁理士 結城 仁美
(87) 国際公開日	平成27年12月23日 (2015.12.23)	(74) 代理人	100179866 弁理士 加藤 正樹
審査請求日	平成30年6月19日 (2018.6.19)	(72) 発明者	ヤルウコー ヘイッキネン
(31) 優先権主張番号	20145601		フィンランド国 02630 エスポー
(32) 優先日	平成26年6月19日 (2014.6.19)		クトヤンティエ 2 ビー インクロン
(33) 優先権主張国・地域又は機関	フィンランド (FI)		オサケユキチュア内
(31) 優先権主張番号	62/014,138		最終頁に続く
(32) 優先日	平成26年6月19日 (2014.6.19)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		

(54) 【発明の名称】 シロキサンポリマー及び粒子を有する組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

組成物であって、

a) アルキル基又はアリール基をその上に有する、及び b) 架橋性官能基をその上に有する、 $[-Si-O-Si-O]_n$ 繰返し骨格を有するシロキサンポリマーと、

粒子とを含み、

前記粒子が、100ミクロン未満の平均粒子径を有し、

前記粒子が、以下の(i)、(ii)、(iii)もしくは(iv)のいずれか、またはその組合せであり、

(i) 金、銀、銅、白金、パラジウム、インジウム、鉄、ニッケル、アルミニウム、コバルト、ストロンチウム、亜鉛、モリブデン、チタン、タングステンから選択される金属粒子、

(ii) 炭化鉄、炭化ケイ素、炭化コバルト、炭化タングステン、炭化チタン又は炭化モリブデンから選択される炭化物粒子；

(iii) 窒化アルミニウム、窒化タンタル、窒化ホウ素、窒化チタン、窒化銅、窒化モリブデン、窒化タングステン、窒化鉄、窒化インジウムまたは窒化ガリウムから選択される窒化物粒子；

(iv) グラファイト、グラフェン、ダイヤモンド、カーボンナノチューブ、カーボンブラック、及びカーボンナノバッドから選択される粒子、

前記シロキサンポリマーの架橋性官能基が、エポキシ基又はアクリレート基であり、

前記シロキサンポリマーが $400 \sim 200,000 \text{ g/mol}$ の分子量を有し、かつ、
 -OH 基を実質的に含まず、
 5 rpm 粘度計及び 25°C で $500 \sim 500,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ の粘度を有する、
 組成物。

【請求項 2】

2 週間後の室温での粘度の増加が 25 % 未満である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

溶媒の非存在下で前記分子量及び前記粘度を有する、請求項 1 または 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記粒子が、20 マイクロメートル未満の平均粒子径を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の組成物。

10

【請求項 5】

第 1 のカップリング剤および第 2 のカップリング剤から選択される 1 種以上をさらに含み、

前記第 1 のカップリング剤が、架橋性官能基を有するシランモノマー、又はその分子量 2000 g/mol 未満のオリゴマーであり、

前記第 2 のカップリング剤が、前記第 1 のカップリング剤の架橋性官能基とは異なる架橋性官能基を有する第 2 のシランモノマー、又はその分子量 2000 g/mol 未満のオリゴマーである、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の組成物。

20

【請求項 6】

熱又は光の適用時に前記シロキサンポリマーの架橋性官能基と反応する酸触媒をさらに含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 7】

前記組成物中の前記粒子の熔融温度が、前記シロキサンポリマー中の架橋性官能基が活性化される温度よりも低い、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 8】

熱又は UV 光の適用時に前記架橋性官能基と反応することができる触媒をさらに含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 9】

前記組成物が、添加された溶媒の非存在下で 25°C で 5 rpm 粘度計で $1000 \sim 100000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ の粘度を有する、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の組成物。

30

【請求項 10】

前記粒子が、(i i) 炭化鉄、炭化ケイ素、炭化コバルト、炭化タングステン、炭化チタン又は炭化モリブデンから選択される炭化物粒子である、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 11】

前記粒子が、(i i i) 窒化アルミニウム、窒化タンタル、窒化ホウ素、窒化チタン、窒化銅、窒化モリブデン、窒化タングステン、窒化鉄、窒化インジウムまたは窒化ガリウム から選択される窒化物粒子である、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の組成物。

40

【請求項 12】

前記粒子が、(i v) グラファイト、グラフェン、ダイヤモンド、カーボンナノチューブ、カーボンブラック、及びカーボンナノバッドから選択される粒子である、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 13】

150°C の温度に 30 分間暴露した場合、前記組成物の質量損失は 2 % 未満である、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

本発明は、シロキサン材料及びフィラー材料の組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

米国特許出願公開 2009258216 は、 $0.26\ \mu\text{m} \sim 4\ \mu\text{m}$ の範囲の平均粒子径を有する粒子と混合されるシロキサン組成物の製造方法を開示している。

【0003】

背景技術はまた、Jin, J らのOrganic Electronic, 2012, 13巻, 53-57ページ及び国際公開第2008046142号に記載されている。

【0004】

既知の組成物を1つの成分の接着剤として使用する場合、早期の架橋を避けるために、低温で出荷及び貯蔵する必要がある。実質的な重合又は他の望ましくない反応が起こることなく、室温で出荷及び貯蔵することができる組成物を有することが望ましいであろう。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】米国特許出願公開2009258216

【特許文献2】国際公開第2008046142号

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】Jin, J et al., Silica nanoparticle-embedded sol-gel organic/inorganic hybrid nanocomposite for transparent OLED encapsulation. Organic Electronic, 2012, Vol. 13, pp. 53-57

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、当該技術分野の問題の少なくとも一部を除去することである。

【0008】

本発明の目的は、シロキサンポリマー材料を製造するための新規な製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

組成物は、その上にアルキル基又はアリール基及びその上に架橋性官能基を有する $[-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}]_n$ 繰り返し骨格を有するシロキサンポリマーを有する。組成物の一部として、 $100\ \mu\text{m}$ 未満の平均粒子径を有する粒子があり、粒子は、金属、半金属又はセラミック粒子又は他の適切な粒子である。シロキサンポリマーは、 $400 \sim 200,000\ \text{g/mol}$ 、特に $300 \sim 10,000\ \text{g/mol}$ の分子量を有する。シロキサンポリマー及び組み合わされた粒子を有する組成物は、 $5\ \text{rpm}$ で $500 \sim 500,000\ \text{mPa}\cdot\text{sec}$ 、特に例えば 25 で $5\ \text{rpm}$ で、粘度計で測定した場合、 $1000 \sim 75,000\ \text{mPa}\cdot\text{sec}$ の粘度を有する。

【0010】

一実施形態では、生成物は、塩基触媒の存在下でシラノール及びアルコキシシランを重合させて粘性の透明なシロキサン材料を形成するステップと； 100 ミクロン 未満の平均粒子径を有する粒子を提供するステップと；カップリング剤を溶媒中でシロキサンポリマーと混合するステップと；乾燥により溶媒を除去するステップと；シロキサンポリマーの組成物、粒子及びカップリング剤を容器に入れるステップを含む方法により得られる。

【0011】

本組成物は、接着剤、封入剤、はんだ又は半導体パッケージ等の他の層などの広範囲の領域で使用することができる。

10

20

30

40

50

【0012】

本組成物は、一成分接着剤として出荷され、実質的な重合又は他の望ましくない反応が起こることなく、室温で保存することができる。

【0013】

例示的な実施形態は、添付の図面と併せて以下の詳細な説明からより明確に理解されるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】図1は、シロキサンポリマー及び粒子組成物を製造する一例の説明である。

【図2】図2は、熱誘導重合中のシロキサンポリマーの質量変化を示す図である。

【図3】図3は、堆積及び重合後のシロキサン材料の熱安定性を示す。

【発明を実施するための形態】

【0015】

様々な例示的な実施形態は、いくつかの例示的な実施形態が示されている添付の図面を参照して、以下により完全に記載される。しかしながら、本発明の概念は、多くの異なる形態で具体化されてもよく、本明細書に記載された例示的な実施形態に限定されると解釈されるべきではない。むしろ、これらの例示的な実施形態は、この説明が完全かつ完全であり、本発明の概念の範囲を当業者に完全に伝えるように提供される。図面において、層及び領域のサイズ及び相対的なサイズは、明確にするために誇張されている場合がある。

【0016】

ある要素又は層が別の要素又は層の「上に」ある、「接続されている」又は「結合している」と言及されている場合、その他の要素又は層に直接的に上にあるか、接続されているか、結合していてもよく、または要素又は層が間に存在してもよい。対照的に、要素が他の要素又は層に「直接的に」、「直接接続されて」又は「直接結合されている」と言及される場合、介在する要素又は層は存在しない。全体を通して同じ参照番号は同様の要素を指す。本明細書で使用される場合、用語「及び/又は」は、1つ又は複数の関連する列挙された項目のいずれか及びすべての組み合わせを含む。

【0017】

また、第1、第2、第3等の用語は、様々な要素、構成要素、領域、層及び/又はセクションを記述するために本明細書で使用されるが、これらの要素、構成要素、領域、層及び/またはセクションは、これらの用語によって制限されるものではない。これらの用語は、ある要素、構成要素、領域、層、又はセクションを他の要素、構成要素、領域、層又はセクションと区別するためにのみ使用される。したがって、以下に説明する第1の要素、構成要素、領域、層又はセクションは、本発明の概念から逸脱することなく、第2の要素、構成要素、領域、層又はセクションと呼ぶことができる。

【0018】

本明細書で使用される用語は、特定の実施形態のみを説明するためのものであり、限定することを意図するものではない。本明細書で使用されるように、単数形「a」、「an」及び「the」は、文脈がそうでないことを明確に示さない限り、複数形も含むことが意図される。本明細書で使用される場合、用語「含む」及び/又は「含む」又は「含む」及び/又は「含む」は、記載された特徴、領域、整数、ステップ、操作、要素、および/または構成要素の存在を特定するが、1つ以上の他の特徴、領域、整数、ステップ、操作、要素、構成要素、及び/又はそれらのグループの存在又は追加を排除するものではないことを理解されたい。

【0019】

さらに、図に示すように、「下部」又は「下部」及び「上部」又は「上部」等の相対用語を、1つの要素と別の要素の関係を説明するために使用することができる。相対的な用語は、図面に描かれている向きに加えて、装置の異なる向きを包含することが意図されていることが理解されるであろう。例えば、図の1つの装置がひっくり返された場合、他の要素の「下」側にがあると記載された要素は、その他の要素の「上」側に向けられる。した

10

20

30

40

50

がって、例示的な用語「より低い」は、図の特定の向きに応じて、「下」及び「上」の向きの両方を包含することができる。同様に、図の1つの装置がひっくり返された場合、他の要素の「下」又は「下」に記載された要素は、その他の要素の「上」に向けられる。したがって、「下」又は「下」の例示的な用語は、上及び下の両方の方向を含むことができる。

【0020】

本明細書で使用するように、単数形の「a」、「an」及び「the」は、文脈上他に明確に指示しない限り、複数の指示対象を含むことに留意されたい。本明細書で使用される場合、用語「含む」及び/又は「含む」は、記載された特徴、ステップ、操作、要素及び/又は構成要素の存在を特定するが、1つ以上の他の特徴、ステップ、操作、要素、構成要素、及び/又はそれらのグループの追加を排除しない。

10

【0021】

他に定義されない限り、本明細書で使用される全ての用語（技術用語及び科学用語を含む）は、本発明が属する技術分野の当業者によって一般的に理解されるのと同じ意味を有する。一般的に使用される辞書に定義された用語などの用語は、関連する技術及び本開示の文脈における意味と整合する意味を有すると解釈されるべきであり、本明細書で明示的にそのように定義されない限り、理想化された又は過度に形式的な意味で解釈されるべきではない。

【0022】

モノマー及びポリマーのための以下の式で使用される小文字は、特に整数を表す。

20

【0023】

シロキサンポリマー及び粒状材料、任意に触媒及びカップリング剤（組成物の後の加熱又はUV重合を助けるため）、ならびに安定化剤、酸化防止剤、分散剤、界面活性剤等を有する組成物が、粘性材料として提供される。組成物は、適用及び最終重合の容易さのために、溶媒を必要とせず、適切な粘度を有する。シロキサン-粒子組成物は、ダイ取付接着剤、好ましくは熱伝導特性を有するもの、又は半導体パッケージ内の封入剤又は他の層、例えば熱伝導性であるが電気的に絶縁性である光学的に透過性の層として使用することができる。もちろん、選択されたシロキサン及び粒子に応じて、多種多様な特性（密度、CTE、熱伝導率、電気伝導率、光透過率等）が可能である。

【0024】

図1を参照すると、組成物が製造され、(100)においてシロキサンポリマーが提供される。好ましくは、ポリマーは、アリール（又はアルキル）置換基及び架橋性官能基を有する酸化ケイ素骨格を有する。図1の(102)では、フィラー材料がシロキサンポリマーと混合される。フィラー材料は、好ましくは、100ミクロン以下、好ましくは10ミクロン以下の平均粒子径を有する粒子を含む粒状材料である。(104)において、触媒が添加され、触媒は熱又はUV光（又は他の活性化方法）が組成物に提供されるとき、シロキサンポリマー中の架橋性官能基と反応性である。(106)では、単量体（又はオリゴマー）カップリング剤、好ましくはシロキサンポリマーの場合と同様に熱又は光の適用時に反応性である架橋性官能基を有する。最後に、(108)において、組成物の最終用途に応じて、安定化剤、酸化防止剤、分散剤、接着促進剤、可塑剤、軟化剤及び他の潜在的成分等の追加の材料が添加される。溶媒を添加することができるが、好ましい実施形態では、組成物は溶媒を含まず、後で使用又は輸送するために光学的に不透明な容器に貯蔵された粘性流体である。

30

40

【0025】

上述のように、本明細書に開示されるように製造される組成物は、シロキサンポリマーを含む。シロキサンポリマーを製造するために、化学式 $S_i R^1_a R^2_{4-a}$ （式中、 a は1～3であり、 R^1 は反応性基であり、 R^2 はアルキル基又はアリール基である）を有する第1の化合物が提供される。化学式 $S_i R^3_b R^4_c R^5_{4-(b+c)}$ （式中、 R^3 は架橋性官能基であり、 R^4 は反応性基であり、 R^5 はアルキル又はアリール基であり

50

、 $b = 1 \sim 2$ であり、 $c = 1 \sim (4 - b)$ である) を有する第 2 の化合物も提供される。任意の第 3 の化合物が、第 1 及び第 2 の化合物と一緒に重合されるように提供される。第 3 の化合物は、化学式 $S i R^g_f R^{10}_g$ (式中、 R^g が反応性基であり、 $f = 1 \sim 4$ であり、 R^{10} がアルキル基又はアリール基であり、 $g = 4 - f$ である) を有することができる。第 1、第 2 及び第 3 の化合物は、任意の順序で提供することができ、上記モノマーの代わりにこれらの化合物のオリゴマー部分重合形態を提供することができる。

【0026】

第 1、第 2 及び第 3 の化合物、および以下で記載される任意の化合物は、このような化合物が複数のアリール基又はアルキル基などの単一のタイプの 2 以上の「R」基又は複数の反応性基又は複数の架橋反応性基を有する場合、複数の R 基は、それぞれの存在で同じであるか又は異なっているように独立して選択される。例えば、第 1 の化合物が $S i R^1_2 R^2_2$ である場合、複数の R^1 基は、互いに同一又は異なるように独立して選択される。同様に、複数の R^2 基は、互いに同じ又は異なるように独立して選択される。他に明記されていない限り、本明細書に記載の他の化合物についても同様である。

10

【0027】

触媒もまた提供される。触媒は、塩基触媒又は後述するように、他の触媒であってもよい。提供される触媒は、第 1 及び第 2 の化合物と一緒に重合させることができるべきである。上記のように、化合物及び触媒の添加の順序は、任意の所望の順序であり得る。一緒に提供される種々の成分は、重合して所望の分子量及び粘度を有するシロキサンポリマー材料を生成する。重合後、カップリング剤、触媒、安定化剤、接着促進剤等の他の任意成分と一緒に、微粒子、ナノ粒子又は他の所望の粒子などの粒子が添加される。組成物の成分の組み合わせは、任意の所望の順序で行うことができる。

20

【0028】

より具体的には、一例において、シロキサンポリマーは、第 1 及び第 2 の化合物を重合することによって製造され、第 1 の化合物は、化学式 $S i R^1_a R^2_{4-a}$ を有し、式中、

a は $1 \sim 3$ であり、

R^1 は反応性基であり、

R^2 はアルキル基又はアリール基であり、

第 2 の化合物は、化学式 $S i R^3_b R^4_c R^5_{4-(b+c)}$ を有し、

30

式中、

R^3 は架橋性官能基であり、

R^4 は反応性基であり、

R^5 はアルキル基又はアリール基であり、

$b = 1 \sim 2$ 、 $c = 1 \sim (4 - b)$ である。

【0029】

第 1 の化合物は、化合物中のケイ素に結合した $1 \sim 3$ 個のアルキル基又はアリール基 (R^2) を有することができる。異なるアルキル基の組み合わせ、異なるアリール基の組み合わせ、又はアルキル基とアリール基の両方の組み合わせが可能である。アルキル基の場合、アルキルは好ましくは $1 \sim 18$ 個、より好ましくは $1 \sim 14$ 個、特に好ましくは $1 \sim 12$ 個の炭素原子を有する。 $1 \sim 6$ 個の炭素 (例えば、 $2 \sim 6$ 個の炭素原子) などのより短いアルキル基が想定される。アルキル基は、1 つ以上、好ましくは 2 つの $C1 \sim C6$ アルキル基で位又は位で分岐していてもよい。特に、アルキル基は、メチル及びハロゲンから選択される $1 \sim 3$ 個の置換基を有していてもよい、 $1 \sim 6$ 個の炭素原子を含む低級アルキルである。メチル、エチル、 n -プロピル、 i -プロピル、 n -ブチル、 i -ブチル及び t -ブチルが特に好ましい。シクロヘキシル、アダマンチル、ノルボルネン又はノルボルニルのような環状アルキル基も可能である。

40

【0030】

R^2 がアリール基である場合、アリール基は、環上のハロゲン、アルキル又はアルケニルから選択される $1 \sim 5$ 個の置換基を任意に有するフェニルであってもよく、又は環構造

50

上にハロゲン、アルキル又はアルケニルから選択される1～11個の置換基を任意に有するナフチルであってもよく、置換基は任意にフッ素化されている（過フッ素化又は部分フッ素化を含む）。アリール基が多芳香族基である場合、多芳香族基は、例えば、1～8個の置換基を有していてもよい、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、テトラセンでもよく、又は1～12個の炭素を有するアルキル、アルケニル、アルキニルによってケイ素原子から任意に「離れて」いてもよい。フェニル等の単一環構造もこのようにしてケイ素原子から離れていてもよい。

【0031】

シロキサンポリマーは、重合反応、好ましくは第1と第2の化合物の間の塩基触媒重合反応を実施することによって製造される。以下に示すように、任意の追加の化合物を重合反応の一部として含めることができる。

10

【0032】

第1の化合物は、ヒドロキシル、ハロゲン、アルコキシ、カルボキシル、アミン又はアシルオキシ基等の任意の適切な反応性基R¹を有することができる。例えば、第1の化合物の反応性基が-OH基である場合、第1の化合物のより具体的な例は、ジフェニルシランジオール、ジメチルシランジオール、ジイソプロピルシランジオール、ジ-n-プロピルシランジオール、ジ-n-ブチルシランジオール、ジ-t-ブチルシランジオール、ジ-イソブチルシランジオール、フェニルメチルシランジオール及びジシクロヘキシルシランジオールが挙げられる。

【0033】

20

第2の化合物は、ヒドロキシル、ハロゲン、アルコキシ、カルボキシル、アミン又はアシルオキシ基等の任意の適切な反応性基R⁴を有することができ、第1の化合物の反応性基と同じでも異なってもよい。一例では、反応性基は、第1又は第2の化合物（又はシロキサンポリマーを形成するために重合反応に関与する任意の化合物、例えば第3の化合物等）のいずれにおいても-Hではなく、結果として生じるシロキサンポリマー中のSiに直接結合したH基が存在しないか、又は実質的に存在しない。基R⁵は、第2の化合物中に存在する場合、独立して、第1の化合物中の基R²のようなアルキル基又はアリール基である。アルキル又はアリール基R⁵は、第1の化合物の基R²と同じであっても異なってもよい。

【0034】

30

第2の化合物の架橋反応性基R³は、酸、塩基、ラジカル又は熱触媒反応によって架橋することができる任意の官能基であり得る。これらの官能基は、例えば、任意のエポキシド、オキセタン、アクリレート、アルケニル、アルキニル又はチオール基であり得る。

【0035】

エポキシド基の場合、それは、酸、塩基及び熱触媒反応を用いて架橋することができる3つの環原子を有する環状エーテルであり得る。これらのエポキシド含有架橋基の例は、グリシドキシプロピル基及び(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基である。

【0036】

オキセタン基の場合、それは、酸、塩基及び熱触媒反応を用いて架橋することができる4つの環原子を有する環状エーテルであり得る。このようなオキセタン含有シランの例は、3-(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)プロピルトリエトキシシラン、3-(3-メチル-3-オキセタニルメトキシ)プロピルトリエトキシシラン、3-(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)プロピルトリメトキシシラン又は3-(3-メチル-3-オキセタニルメトキシ)プロピルトリメトキシシランを挙げることができる。

40

【0037】

アルケニル基の場合、そのような基は、好ましくは2～18個、より好ましくは2～14個、特に好ましくは2～12個の炭素原子を有することができる。エチレン性、すなわち二重結合で結合した2個の炭素原子は、好ましくは分子中のSi原子に対して2位以上に位置する。分岐アルケニルは、好ましくは、1つ以上、好ましくは2つの、C₁～C₆アルキル、アルケニル又はアルキニル基、任意にフッ素化または過フッ素化アルキル、ア

50

ルケニルまたはアルキニル基を有し 位又は 位で分岐している。

【 0 0 3 8 】

アルキニル基の場合、好ましくは 2 ~ 1 8 個、より好ましくは 2 ~ 1 4 個、特に好ましくは 2 ~ 1 2 個の炭素原子を有することができる。エチリン基、すなわち三重結合で結合した 2 個の炭素原子は、好ましくは分子中の Si 又は M 原子に対して 2 位以上に位置する。分岐アルキニルは、好ましくは 1 つ以上、好ましくは 2 つの C 1 ~ C 6 アルキル、アルケニル又はアルキニル基、任意に過フッ素化アルキル、アルケニル又はアルキニル基を有しアルファ又はベータ位で分岐している。

【 0 0 3 9 】

チオール基の場合、炭素結合スルフヒドリル基を含む任意の有機硫黄化合物であればよい。チオール含有シランの例は、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン及び 3 - メルカプトプロピルトリエトキシシランである。

10

【 0 0 4 0 】

第 2 の化合物の反応性基は、アルコキシ基であってもよい。アルコキシ基のアルキル残基は、直鎖であっても分岐鎖であってもよい。好ましくは、アルコキシ基は、メトキシ、エトキシ、プロポキシ及び t - ブトキシ基等の炭素原子数 1 ~ 6 の低級アルコキシ基を含む。第 2 の化合物の特定の例は、2 - (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、2 - (3 , 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリエトキシシラン、3 - (トリメトキシシリル) プロピルメタクリレート、3 - (トリメトキシシリル) プロピルアクリレート、(3 - グリシドキシプロピル) トリメトキシシラン、又は 3 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のシランである。

20

【 0 0 4 1 】

第 3 の化合物は、重合される第 1 及び第 2 の化合物と一緒に提供されてもよい。第 3 の化合物は、化学式 $S i R^9_f R^{10}_g$ 式中、

R^9 は反応性基であり、

$f = 1 \sim 4$ であり、

R^{10} はアルキル又はアリアル基であり、

$g = 4 - f$ である。

30

【 0 0 4 2 】

このような例の 1 つはテトラメトキシシランである。他の例としては、フェニルメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、プロピルエチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランが挙げられる。

【 0 0 4 3 】

第 1 及び第 2 の化合物の重合は、酸触媒を用いて行うことができるが、塩基触媒が好ましい。第 1 の化合物と第 2 の化合物との間の塩基触媒重合において使用される塩基触媒は、任意の適切な塩基性化合物であり得る。これらの塩基性化合物の例は、トリエチルアミンのような任意のアミン及び水酸化バリウム、水酸化バリウム - 水和物、水酸化バリウム八水和物等の任意のバリウム水酸化物である。他の塩基性触媒としては、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、アンモニア、過塩素酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、イミダゾール又は n - ブチルアミンが挙げられる。1 つの特定の例において、塩基触媒は $B a (O H)_2$ である。塩基触媒は、第 1 及び第 2 の化合物一揃に対して、0 . 5 重量 % 未満で、又は 0 . 1 重量 % 未満等のより低い量で提供することができる。

40

【 0 0 4 4 】

重合は、溶融相又は液体媒体中で行うことができる。温度は約 2 0 ~ 2 0 0 、典型的

50

には約25～160、特に約40～120の範囲である。一般に、重合は周囲圧力で行われ、最高温度は使用される溶媒の沸点によって設定される。重合は還流条件で行うことができる。他の圧力及び温度も可能である。第1の化合物と第2の化合物のモル比は、95：5～5：95、特に90：10～10：90、好ましくは80：20～20：80であることができる。好ましい例では、第1の化合物と第2の化合物（又は第2の化合物に加えて重合反応に關与する（以下参照）他の化合物）のモル比は、少なくとも40：60、さらには45：55又はそれ以上である。

【0045】

一例では、第1の化合物は反応性基として-OH基を有し、第2の化合物は反応性基としてアルコキシ基を有する。好ましくは、添加される第1の化合物の量に対する-OH基の総数は、反応性基（例えば、第2の化合物のアルコキシ基）の総数以下であり、好ましくは、第2の化合物（又は第2の化合物に加えてアルコキシ基を有する任意の他の化合物、例えば重合反応に關与する添加されたテトラメトキシシラン又は他の第3の化合物）の反応性基の総数よりも少ない。アルコキシ基がヒドロキシル基の数を上回ると、-OH基の全て又は実質的に全てが反応し、アルコキシシランがメトキシシランであればメタノールが、アルコキシシランがエトキシシランであればエタノールが、シロキサンから除去される。第1の化合物の-OH基の数と第2の化合物の反応性基（好ましくは-OH基以外）の数とは実質的に同じであることができるが、第2の化合物の反応性基の総数は、第1の化合物の-OH基を10%以上、好ましくは25%以上上回ることが好ましい。いくつかの実施形態では、第2の化合物の反応性基の数は、第1の化合物の-OH基の数を40%以上、又は60%以上、75%以上、又は100%以上上回る。選択された化合物に依存する重合反応のメタノール、エタノール又は他の副生成物は、重合後に除去され、好ましくは乾燥室で蒸発される。

【0046】

得られたシロキサンポリマーは、所望の（重量平均）分子量、例えば500～100,000 g/molを有する。分子量は、この範囲の下限側（500～10,000 g/mol、又はより好ましくは500～8,000 g/molなど）でもよいし、又はオルガノシロキサン材料は、この範囲の上限側（10,000～100,000 g/mol、より好ましくは15,000～50,000 g/mol等）に分子量を有してもよい。低分子量のポリマーオルガノシロキサン材料を、より高分子量のオルガノシロキサン材料と混合することが望ましい場合がある。

【0047】

得られたポリマーの組成は、最終硬化後に良好な接着を達成するようにさらに調節することができる。この接着は、ポリマーと混合されるフィラー又はポリマーが適用される基材のいずれかにあり得る。良好な接着を達成するために、良好な接着特性を有するシランがポリマー製造中に使用される。ヒドロキシル基、エポキシ基、カルボン酸基、無水物基又はアミン基のような極性基を有する化合物は、種々の基材に対して良好な接着特性を有するシランの例である。

【0048】

得られたシロキサンポリマーは、ポリマーの所望の最終用途に応じて追加の構成要素と組み合わせることができる。好ましくは、シロキサンポリマーは、100ミクロン未満、好ましくは50ミクロン未満、20ミクロン未満の平均粒子径を有する粒子を有する粒子状フィラー等のフィラーと組み合わせて組成物を形成する。追加の成分は、触媒、硬化剤、1つ以上のカップリング剤、分散剤、酸化防止剤、安定剤、接着促進剤及び/又はシロキサン材料の所望の最終用途に応じた他の所望の成分等、組成物の一部であってもよい。一例では、酸化表面をその金属形態へ還元することができる還元剤が含まれる。還元剤は、それらが表面酸化を有する金属粒子である場合、粒子から酸化を除去し、及び/又は金属結合パッド又は酸化された他の金属もしくは導電性領域などから酸化を除去して、シロキサン粒子材料とそれが堆積又は付着される表面との間の電氣的接続を向上させることができる。還元剤又は安定化剤としては、エチレングリコール、D-グルコース、ポリ

10

20

30

40

50

エチレンオキシド、グリセロール、1,2-プロピレングリコール、N,N-ジメチルホルムアミド、ポリアクリル酸ナトリウム(PSA)、ポリアクリル酸を有するシクロデキストリン、ジヒドロキシベンゼン、ポリビニルアルコール、1,2-プロピレングリコール、ヒドラジン、硫酸ヒドラジン、水素化ホウ素ナトリウム、アスコルビン酸、ヒドロキノン類、没食子酸、ピロガロール、グリオキサール、アセトアルデヒド、グルタルアルデヒド、脂肪族ジアルデヒド類、パラホルムアルデヒド、スズ粉末、亜鉛粉末、ギ酸などを挙げられる。例えば、Irganox(以下に述べるような)などの抗酸化剤またはジアジン誘導体などの安定化剤を添加することもできる。

【0049】

架橋シリコン又は非シリコン系樹脂及びオリゴマーは、シロキサンポリマーの間の架橋を高めるために使用することができる。追加された架橋オリゴマー又は樹脂の機能は、シロキサンポリマーの機能によって選択される。例えば、エポキシ系アルコキシシランが、シロキサンポリマーの重合の間に使用された場合、エポキシ官能性オリゴマー又は樹脂を使用することができる。エポキシオリゴマー又は樹脂は、任意のジ、トリ、テトラ又はより高い官能性のエポキシオリゴマー又は樹脂であり得る。これらのエポキシオリゴマー又は樹脂の例としては、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン-1,3-ビス-2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ビスグリシドキシプロピル、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル 3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、1,4-シクロヘキサジメタノール ジグリシジルエーテル、ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、ジグリシジル 1,2-シクロヘキサンカルボキシレート等が挙げられる。

【0050】

最終配合物に添加される硬化剤は、シロキサンポリマー中の官能基の硬化プロセスを開始及び/又は促進することができる任意の化合物である。これらの硬化剤は、熱及び/又はUV活性化されることができる(例えば、重合反応が熱活性化される場合は熱酸、又はUV活性化される場合には光開始剤)。上述したように、シロキサンポリマーの架橋性は、エポキシド、オキセタン、アクリレート、アルケニル又はアルキニル基であることが好ましい。硬化剤は、シロキサンポリマーの架橋性基に基づいて選択される。

【0051】

一実施形態では、エポキシ及びオキセタン基のための硬化剤は、ブロックまたは減少した活性を示す第1級および/または第2級アミンなどの窒素含有硬化剤から選択することができる。定義「ブロックまたは減少した活性を示す第1級および/または第2級アミン」は、化学的又は物理的ブロッキングのため樹脂成分と反応することができないまたは非常に低い反応性のみを有するが、高温でのその溶解により、鞘またはコーティングの除去により、圧力または超音波または他のエネルギータイプの存在の作用により、アミンの解放後それらの反応性を再生して、樹脂成分の硬化反応を開始することができるアミンを意味する。

【0052】

熱活性化可能な硬化剤の例としては、少なくとも1つの有機ボラン又はボランと少なくとも1つのアミンとの錯体が挙げられる。アミンは、有機ボラン及び/又はボランを錯化し、必要に応じて分解して有機ボラン又はボランを遊離させることができる任意のタイプのアミンであり得る。アミンは、様々な構造、例えば任意の第1級アミン又は第2級アミン又は第1級アミン及び/又は第2級アミンを含有するポリアミンを含むことができる。有機ボランは、アルキルボランから選択することができる。これらの熱的に好ましいボランの例は、三フッ化ホウ素である。適切なアミン/(有機)ボラン錯体は、King Industries、Air Products、及びATO-Tech等の商業的供給元から入手可能である。

【0053】

エポキシ基のための他の熱活性化硬化剤は、高温で強酸を放出してエポキシの架橋反応

を触媒することができる熱酸発生剤である。これらの熱酸発生剤は、例えば、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 CF_3SO_3^- 及び $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}^-$ のタイプの錯アニオンを有するスルホニウム及びヨードニウム塩のような任意のオニウム塩であり得る。これらの熱酸発生剤の市販品としては、King Industries製のK-PURE CXC-1612及びK-PURE CXC-1614が挙げられる。

【0054】

さらに、エポキシ及び/又はオキセタン含有ポリマーに関して、例えば、無水物、アミン、イミダゾール、チオールカルボン酸、フェノール、ジシアンジアミド、ウレア、ヒドラジン、アミノ-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、第4級アンモニウム塩、第4級ホスホニウム塩、トリ-アリールスルホニウム塩、ジアリールヨードニウム塩、ジアゾニウム塩等の、接着剤配合物の硬化に関与するか又は硬化を促進するように設計された硬化剤、共硬化剤、触媒、開始剤または他の添加剤を使用することができる。

10

【0055】

アクリレート、アルケニル及びアルキニル架橋性基について、硬化剤は、熱活性化又はUV活性化のいずれでもよい。熱活性化の例は、過酸化物及びアゾ化合物である。過酸化物は、不安定な酸素-酸素単結合を有する化合物であり、これは均等開裂によって反応性ラジカルに容易に分割される。アゾ化合物は、窒素ガスと2つの有機ラジカルに分解することができるR-N=N-R官能基を有する。これらの場合の両方において、ラジカルはアクリレート、アルケニル及びアルキニル結合の重合を触媒することができる。過酸化物及びアゾ化合物の例は、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,2-ビス(tert-ブチルペルオキシ)ブタン、t-ブチルペルアセテート、2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)-2,5-ジメチル-3-ヘキシン、ジクミルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、ジ-tert-アミルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、4,4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)、2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)ジヒドロクロリド、ジフェニルジアゼイン、ジエチルアゾジカルボキシレート及び1,1'-アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)を挙げることができる。

20

【0056】

光開始剤は、光に暴露されるとフリーラジカルに分解し、したがって、アクリレート、アルケニル及びアルキニル化合物の重合を促進することができる化合物である。これらの光開始剤の市販品は、BASF製のイルガキュア149、イルガキュア184、イルガキュア369、イルガキュア500、イルガキュア651、イルガキュア784、イルガキュア819、イルガキュア907、イルガキュア1700、イルガキュア1800、イルガキュア1850、イルガキュア2959、イルガキュア1173、イルガキュア4265である。

30

【0057】

硬化剤を系に組み込む1つの方法は、硬化剤又は硬化剤として作用することができる官能基をシランモノマーに結合させることである。従って、硬化剤は、シロキサンポリマーの硬化を促進する。シランモノマーに結合したこれらの種類の硬化剤の例は、-イミダゾリルプロピルトリエトキシシラン、-イミダゾリルプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-(トリエトキシシリル)プロピルコハク酸無水物、3-(トリメトキシシリル)プロピルコハク酸無水物、3-アミノプロピルトリメトキシシランおよび3-アミノプロピルトリエトキシシランが挙げられる。

40

【0058】

接着促進剤は、組成物の一部であってもよく、硬化生成物と、生成物が塗布される表面との間の接着性を高めることができる任意の適切な化合物であり得る。最も一般的に使用される接着促進剤は、アルコキシシラン及び1~3個の官能基を有する官能性シランである。ダイ取付製品に使用される接着促進剤の例は、オクチルトリエトキシシラン、メルカプトプロピルトリエトキシシラン、シアノプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-

50

エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、3-(トリメトキシシリル)プロピルメタクリレート、3-(トリメトキシシリル)プロピルアクリレート、(3-グリシジルオキシプロピル)トリメトキシシラン、又は3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン及び3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランである。

【0059】

形成される重合シロキサンは、[Si-O-Si-O]_n 繰返し骨格を有し、ケイ素含有出発物質に応じた有機官能基を有する。しかしながら、[Si-O-Si-C]_n又は[Si-O-Me-O]_n(Meは金属である)骨格を達成することも可能である。

10

【0060】

[Si-O-Si-C]骨格を得るために、式 $R^2_{3-a}R^1_aSiR^1_1SiR^1_bR^2_{3-b}$ を有する化学物質、又は $1000g/mol$ 未満の分子量を有するそれらのオリゴマーを上述したように、第1、第2及び第3の化合物又はこれらの任意の組み合わせと一緒に重合させることができ、
式中、

aは1~3であり、

bは1~3であり、

R^1_1 は上記のような反応基であり、

R^2 は、アルキル、アルケニル、アルキニル、アルコール、カルボン酸、ジカルボン酸、アリール、ポリアリール、多環式アルキル、ヘテロ環式脂肪族、ヘテロ環式芳香族基であり、

20

R^1_1 は独立してアルキル基又はアリール基である。

【0061】

これらの化合物の例は、1,2-ビス(ジメチルヒドロキシルシリル)エタン、1,2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1,2-ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、1,2-ビス(メトキシジメチルシリル)エタン、1,2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1,3-ビス(ジメチルヒドロキシルシリル)プロパン、1,3-ビス(トリメトキシシリル)プロパン、1,3-ビス(ジメトキシメチルシリル)プロパン、1,3-ビス(メトキシジメチルシリル)プロパン、1,3-ビス(トリエトキシシリル)プロパン、1,4-ビス(ジメチルヒドロキシルシリル)ブタン、1,4-ビス(トリメトキシシリル)ブタン、1,4-ビス(ジメトキシメチルシリル)ブタン、1,4-ビス(メトキシジメチルシリル)ブタン、1,4-ビス(トリエトキシシリル)ブタン、1,5-ビス(ジメチルヒドロキシルシリル)ペンタン、1,5-ビス(トリメトキシシリル)ペンタン、1,5-ビス(ジメトキシメチルシリル)ペンタン、1,5-ビス(メトキシジメチルシリル)ペンタン、1,5-ビス(トリエトキシシリル)ペンタン、1,6-ビス(ジメチルヒドロキシルシリル)ヘキサン、1,6-ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン、1,6-ビス(ジメトキシメチルシリル)ヘキサン、1,6-ビス(メトキシジメチルシリル)ヘキサン、1,6-ビス(トリエトキシシリル)ヘキサン、1,4-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、ビス(トリメトキシシリル)ナフタレン、ビス(トリメトキシシリル)アントラセン、ビス(トリメトキシシリル)フェナントレン、ビス(トリメトキシシリル)ノルボルネン、1,4-ビス(ジメチルヒドロキシシリル)ベンゼン、1,4-ビス(メトキシジメチルシリル)ベンゼン、及び1,4-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼンが挙げられる。

30

40

【0062】

[Si-O-Si-C]骨格を得るための一実施形態では、式 $R^5_{3-(c+d)}R^4_dR^3_cSiR^1_1SiR^3_eR^4_fR^5_{3-(e+f)}$ を有する化合物または $1000g/mol$ 未満の分子量を有するそれらのオリゴマーを上述したように、第1、第2及び第3の化合物又はこれらの任意の組み合わせと一緒に重合させ、

50

式中、

R^3 は架橋性官能基であり、

R^4 は反応性基であり、

R^5 はアルキル、アルケニル、アルキニル、アルコール、カルボン酸、ジカルボン酸、アリール、ポリアリール基、多環式アルキル、ヘテロ環式脂肪族、ヘテロ環式芳香族基であり、

$R^{1,2}$ は独立してアルキル基又はアリール基であり、

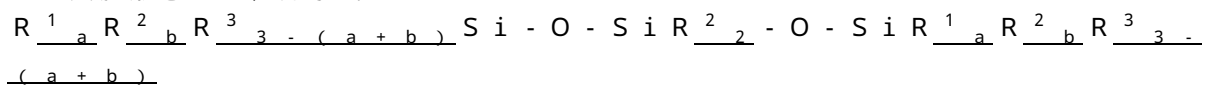
$c = 1 \sim 2$ 、 $d = 1 \sim (3 - c)$ 、 $e = 1 \sim 2$ 、 $f = 1 \sim (3 - e)$ である。

【0063】

これらの化合物の例は、1, 2 - ビス(エテニルジメトキシシリル)エタン、1, 2 - ビス(エチニルジメトキシシリル)エタン、1, 2 - ビス(エチニルジメトキシ)エタン、1, 2 - ビス(3 - グリシドキシプロピルジメトキシシリル)エタン、1, 2 - ビス[2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチルジメトキシシリル]エタン、1, 2 - ビス(プロピルメタクリル化メトキシシリル)エタン、1, 4 - ビス(エテニルジメトキシシリル)ベンゼン、1, 4 - ビス(エチニルジメトキシシリル)ベンゼン、1, 4 - ビス(エチニルジメトキシシリル)ベンゼン、1, 4 - ビス(3 - グリシドキシプロピルジメトキシシリル)ベンゼン、1, 4 - ビス[2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチルジメトキシシリル]ベンゼン、1, 4 - ビス(プロピルメタクリル化ジメトキシシリル)ベンゼンである。

【0064】

—実施形態では、分子式



を有するシロキサンモノマーを先に言及したシランと重合させるか、又は最終配合物に添加剤として添加し、

式中

R^1 は上で説明したような反応性基であり、

R^2 は、上で説明したようなアルキル又はアリールであり、

R^3 は上で説明したような架橋性官能基であり、

$a = 0 \sim 3$ 、 $b = 0 \sim 3$ である。

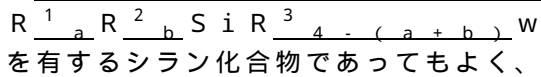
【0065】

これらの化合物の例は、1, 1, 5, 5 - テトラメトキシ - 1, 5 - ジメチル - 3, 3 - ジフェニルトリシロキサン、1, 1, 5, 5 - テトラメトキシ - 1, 3, 3, 5 - テトラフェニルトリシロキサン、1, 1, 5, 5 - テトラエトキシ - 3, 3 - ジフェニルトリシロキサン、1, 1, 5, 5 - テトラメトキシ - 1, 5 - ジビニル - 3, 3 - ジフェニルトリシロキサン、1, 1, 5, 5 - テトラメトキシ - 1, 5 - ジメチル - 3, 3 - ジイソプロピルトリシロキサン、1, 1, 1, 5, 5, 5 - ヘキサメトキシ - 3, 3 - ジフェニルトリシロキサン、1, 5 - ジメチル - 1, 5 - ジエトキシ - 3, 3 - ジフェニルトリシロキサン、1, 5 - ビス(メルカプトプロピル) - 1, 1, 5, 5 - テトラメトキシ - 3, 3 - ジフェニルトリシロキサン、1, 5 - ジビニル - 1, 1, 5, 5 - テトラメトキシ - 3 - フェニル - 3 - メチルトリシロキサン、1, 5 - ジビニル - 1, 1, 5, 5 - テトラメトキシ - 3 - シクロヘキシル - 3 - メチルトリシロキサン、1, 1, 7, 7 - テトラメトキシ - 1, 7 - ジビニル - 3, 3, 5, 5 - テトラメチルテトラシロキサン、1, 1, 5, 5 - テトラメトキシ - 3, 3 - ジメチルトリシロキサン、1, 1, 7, 7 - テトラエトキシ - 3, 3, 5, 5 - テトラメチルテトラシロキサン、1, 1, 5, 5 - テトラエトキシ - 3, 3 - ジメチルトリシロキサン、1, 1, 5, 5 - テトラメトキシ - 1, 5 - [2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチル] - 3, 3 - ジフェニルトリシロキサン、1, 1, 5, 5 - テトラメトキシ - 1, 5 - (3 - グリシドキシプロピル) - 3, 3 - ジフェニルトリシロキサン、1, 5 - ジメチル - 1, 5 - ジメトキシ - 1, 5 - [2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチル] - 3, 3 - ジフェニルトリシロキサン、1

、5 - ジメチル - 1 , 5 - ジメトキシ - 1 , 5 - (3 - グリシドキシプロピル) - 3 , 3 - ジフェニルトリシロキサンを挙げることができる。

【 0 0 6 6 】

(上記のようなシロキサン材料の重合後に) 組成物に添加される添加剤は、式



を有するシラン化合物であってもよく、

式中、

R^1 はヒドロキシル、アルコキシ又はアセチルオキシのような反応性基であり、

R^2 はアルキル又はアリール基であり、

R^3 は、エポキシ、オキセタン、アルケニル、アクリレート又はアルキニル基のような架橋性化合物であり、

a = 0 ~ 1、b = 0 ~ 1である。

【 0 0 6 7 】

このような添加剤の例は、トリ - (3 - グリシドキシプロピル) フェニルシラン、トリ - [2 - (3 , 4 - エポキシシクロヘキシル) エチル] フェニルシラン、トリ - (3 - メタクリロキシプロピル) フェニルシラン、トリ - (3 - アクリロキシプロピル) フェニルシラン、テトラ - (3 - グリシドキシプロピル) シラン、テトラ - [2 - (3 , 4 - エポキシシクロヘキシル) エチル] シラン、テトラ - (3 - メタクリロキシプロピル) シラン、テトラ - (3 - アクリロキシプロピル) シラン、トリ - (3 - グリシドキシプロピル) p - トリルシラン、トリ - [2 - (3 , 4 - エポキシシクロヘキシル) エチル] p - トリルシラン、トリ - (3 - メタクリロキシプロピル) p - トリルシラン、トリ - (3 - アクリロキシプロピル) p - トリルシラン、トリ - (3 - グリシドキシプロピル) ヒドロキシルシラン、トリ - [2 - (3 , 4 - エポキシシクロヘキシル) エチル] ヒドロキシルシラン、トリ - (3 - メタクリロキシプロピル) ヒドロキシルシラン、トリ - (3 - アクリロキシプロピル) ヒドロキシルシランである。

【 0 0 6 8 】

添加剤は、主ポリマーマトリックスと反応してもよいし反応しなくてもよい。したがって、可塑剤、軟化剤、又はシリコーンのようなマトリックス改質剤として作用する任意の有機又はシリコーンポリマーとすることができる。添加剤は、 SiO_x 、 TiO_x 、 AlO_x 、 TaO_x 、 HfO_x 、 ZrO_x 、 SnO_x 、ポリシラザン等の無機重縮合物であってもよい。

【 0 0 6 9 】

粒状フィラーは、これらに限定されないが、カーボンブラック、グラファイト、グラフェン、金、銀、銅、白金、パラジウム、ニッケル、アルミニウム、銀メッキ銅、銀メッキアルミニウム、ピスマス、スズ、ピスマススズ合金、銀メッキ繊維、ニッケルメッキ銅、銀およびニッケルメッキ銅、金メッキ銅、金及びニッケルメッキ銅などの導電性材料であってもよいし、又はポリアクリレート、ポリスチレン又はシリコーンなどの金、銀 - 金、銀、ニッケル、スズ、白金、チタンメッキポリマーなどでもよい。フィラーは、シリコン、n型又はp型ドーブシリコン、 GaN 、 $InGaN$ 、 $GaAs$ 、 InP 、 SiC 等の半導体材料であってもよいが、これらに限定されない。さらに、フィラーは、量子ドット又は表面プラズモン粒子又は燐光体粒子であってもよい。 Ge 、 GaP 、 $InAs$ 、 $CdSe$ 、 ZnO 、 $ZnSe$ 、 TiO_2 、 ZnS 、 CdS 、 $CdTe$ 等の他の半導体粒子又は量子ドットも可能である。

【 0 0 7 0 】

フィラーは、金、銀、銅、白金、パラジウム、インジウム、鉄、ニッケル、アルミニウム、炭素、コバルト、ストロンチウム、亜鉛、モリブデン、チタン、タングステン、銀メッキ銅、銀メッキアルミニウム、ピスマス、スズ、ピスマス - スズ合金、銀メッキ繊維、又はこれらの合金又はこれらの組み合わせからなる群から選択される任意の適当な金属または半金属粒子である粒子であってもよい。遷移金属粒子である金属粒子 (初期の遷移金属または遅い遷移金属)、半金属およびメタロイドが想定される。ヒ素、アンチモン、テ

10

20

30

40

50

ルル、ゲルマニウム、シリコン、及びビスマス等の半金属又はメタロイド粒子が想定される。

【0071】

あるいは、シリカ、石英、アルミナ、窒化アルミニウム、シリカで被覆された窒化アルミニウム、硫酸バリウム、アルミナ三水和物、窒化ホウ素等などの電氣的に非導電性の材料であってもよい。フィラーは粒子又はフレークの形態であってもよく、マイクロサイズでもナノサイズでもよい。フィラーは、金属又は半金属の窒化物、酸窒化物、炭化物及びオキシ炭化物であるセラミック化合物粒子を含むことができる。特に、フィラーは、ケイ素、亜鉛、アルミニウム、イットリウム、イッテルビウム、タンゲステン、チタンシリコン、チタン、アンチモン、サマリウム、ニッケル、ニッケルコバルト、モリブデン、マグネシウム、マンガン、ランタニド、鉄、インジウムスズ、銅、コバルトアルミニウム、クロム、セシウム又はカルシウムの酸化物であるセラミック粒子でもよい。

10

【0072】

炭素を含み、カーボンブラック、グラファイト、グラフェン、ダイヤモンド、炭窒化ケイ素、炭窒化チタン、カーボンナノ粒子及びカーボンナノチューブから選択される粒子も可能である。フィラーの粒子は、炭化鉄、炭化ケイ素、炭化コバルト、炭化タンゲステン、炭化ホウ素、炭化ジルコニウム、炭化クロム、炭化チタン又は炭化モリブデンなどの炭化物粒子であってもよい。粒子は、窒化アルミニウム、窒化タンタル、窒化ホウ素、窒化チタン、窒化銅、窒化モリブデン、窒化タンゲステン、窒化鉄、窒化ケイ素、窒化インジウム、窒化ガリウム又は窒化炭素などの窒化物粒子であってもよい。

20

【0073】

最終用途に応じて、任意の適切なサイズの粒子を使用することができる。多くの場合、100ミクロン未満、好ましくは50未満又は20ミクロン未満の平均粒子径を有する小粒子が使用される。サブミクロン粒子、1ミクロン未満のものなど、又は例えば1~500nm、200nm未満など、1~100nmなど、又はさらに10nm未満も想定される。他の例では、5~50nm、又は15~75nm、100nm未満、又は50~500nmの平均粒子径を有する粒子が提供される。細長くない粒子、例えば、実質的に球形または四角い、または平らな円盤状の外観（滑らかなエッジまたは粗いエッジを有する）を有するフレークが可能であり、アスペクト比が5:1以上、又は10:1以上であるものなど、細長いウィスカー、シリンダー、ワイヤ及び他の細長い粒子も可能である。ナノワイヤ及びナノチューブなどの非常に高いアスペクト比を有する非常に細長い粒子も可能である。ナノワイヤ又はナノチューブの高アスペクト比は、25:1以上、50:1以上、又は100:1以上であってもよい。ナノワイヤ又はナノチューブの平均粒子径は、センチメートルまでの長さなど長さが非常に長いため、最小寸法（幅又は直径）を基準とする。本明細書で使用される「平均粒子径」という用語は、粒子の50体積%がその値よりも小さい直径を有する累積体積分布曲線のD50値を指す。

30

【0074】

粒子は、本明細書の他の箇所で述べたような粒子の混合物であってもよく、200nmより大きい平均粒子径を有する第1の粒子群は、200nmより小さい平均粒子径を有する第2の粒子群と一緒に提供され、例えば第1の群は500nmより大きい平均粒子径を有し、第2の群は100nmより小さい平均粒子径を有する（例えば、第1の群の平均粒子径は1ミクロンより大きく、第2の群の粒子径は50nmより小さく、又はさらには25nm未満である）。より小さい粒子は、より大きな粒子よりも低い融点を有し、プラスミクロンサイズを有する同じ物質の粒子又は塊よりも低い温度で溶融又は焼結する。一例では、より小さい粒子は1ミクロン未満の平均粒子径を有し、同じ材料のバルク温度より低い温度で溶融又は焼結する。選択された粒子材料及び平均粒子径に応じて、溶融及び焼結温度は異なる。

40

【0075】

一例として、非常に小さな銀ナノ粒子は、120 未満で融解し、より低い温度で焼結することができる。このように、所望であれば、より小さい粒子は、シロキサンポリマー

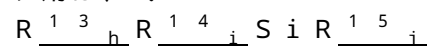
50

材料の完全架橋及び硬化の前に大きな粒子と一緒に結合する溶融又は焼結粒子のウェブを形成するように、ポリマー硬化温度以下の溶融又は焼結温度を有することができる。一例では、より小さい粒子は、130 未満の温度、例えば120 未満、又はさらには110 未満でより大きい粒子と溶融又は焼結され、一方、シロキサン材料はより高い温度、例えば110 未満の実質的な焼結又は溶融などより高い温度で実質的な架橋を経るが、110 より高い温度で実質的な重合を経る（又は120 （又は130 ）未満の実質的な焼結又は溶融、120 （又は130 ）より高い実質的な重合）。シロキサン材料の実質的な重合に先立ち、より小さい粒子の焼結又は溶融は、硬化した層の最終的な導電性を高める形成された金属「格子」のより大きな相互接続性を可能にする。より小さい粒子の実質的な焼結または溶融の前の実質的な重合は、形成された金属「格子」の量を減少させ、最終的な硬化層の導電率を低下させる。もちろん、より小さい平均粒子サイズの粒子のみ、例えば、サブミクロンサイズを提供することも可能であり、これは、同じバルク材料（又は、例えば、平均粒子径が1ミクロンを超える同じ粒子）と比較して、より低い焼結及び融点の利点を依然として達成することができる。

10

【0076】

フィラー及びシロキサンポリマーとの結合を高めるために、カップリング剤を使用することができる。このカップリング剤は、フィラーとポリマーとの間の接着力を増大させ、したがって最終製品の熱伝導率及び/又は電気伝導率を高めることができる。カップリング剤は、式



を有する任意のシランモノマーとすることができ、

式中、

R^{13} は、ハロゲン、ヒドロキシル、アルコキシ、アセチル又はアセチルオキシのような反応性基であり、

R^{14} はアルキル基又はアリール基であり、

R^{15} は、エポキシ、無水物、シアノ、オキセタン、アミン、チオール、アリル、アルケニル又はアルキニルを含む官能基であり、

$h = 0 \sim 4$ 、 $i = 0 \sim 4$ 、 $j = 0 \sim 4$ 、 $h + i + j = 4$ である。

【0077】

カップリング剤は、最終生成物が調製されるときにフィラー、シロキサンポリマー、硬化剤及び添加剤と直接混合されてもよいし、又はそれらが粒子と混合される前にフィラー粒子はカップリング剤で処理してもよい。

30

【0078】

最終配合で粒子を使用する前に粒子をカップリング剤で処理する場合、アルコール溶液からの沈着、水溶液からの沈着、フィラーへのバルク沈着及び無水液相沈着のような異なる方法を用いることができる。アルコール溶液からの沈着では、アルコール/水溶液が調製され、溶液のpHはわずかに酸性（pH 4.5 ~ 5.5）に調整される。この溶液にシランを加え、数分間混合して部分的に加水分解させる。次に、フィラー粒子を添加し、その溶液を室温から還流温度まで種々の時間混合する。混合後、粒子をろ過し、エタノールでリンスし、オープン中で乾燥させてカップリング剤で表面処理された粒子を得る。水溶液からの沈着は、アルコール溶液からの沈着と同様であるが、アルコールの代わりに、純水が溶媒として使用される。官能化されたアミンを使用しない場合は、酸によりpHを再び調節する。粒子を水/シラン混合物と混合した後、粒子をろ過し、すすぎ、乾燥させる。

40

【0079】

バルクデポジション法とは、シランカップリング剤を水やpH調整を用いずに、溶媒と混合する方法である。フィラー粒子は、スプレーコーティングのような異なる方法を用いてシランアルコール溶液でコーティングされ、次いでオープン中で乾燥される。

【0080】

無水液相沈着では、シランをトルエン、テトラヒドロフラン又は炭化水素のような有機

50

溶媒と混合し、フィラー粒子をこの溶液中で還流させ、余分な溶媒を真空又はろ過によって除去する。その後、オープン中で粒子を乾燥させることもできるが、時には、還流条件下で粒子とフィラーとの間の直接反応のために必要でない。

【0081】

このようなシランカップリング剤の例は、ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、(N-トリメトキシシリルプロピル)ポリエチレンイミン、トリメトキシシリルプロピルジエチレントリアミン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、1-トリメトキシシリル-2(p,m-クロロメチル)フェニルエタン、2-(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、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]テトラスルフィド、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、2-(ジフェニルホスフィノ)エチルトリエトキシシラン、1,3-ジビニルテトラメチルジシラザン、ヘキサメチルジシラザン、3-(N-スチリルメチル-2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、N-(トリエトキシシリルプロピル)ウレア、1,3-ジビニルテトラメチルジシラザン、ビニルトリエトキシシラン及びビニルトリメトキシシランである。

10

20

【0082】

添加される粒子のタイプに応じて、シロキサン-粒子硬化最終生成物は、最終的な熱又はUV硬化後の熱伝導率が0.5ワット/メートルケルビン(W/(m·K))より大きい熱伝導率を有するなど、熱伝導性である層または膜となり得る。選択された粒子のタイプに応じて、より高い熱伝導率の材料が可能である。シロキサン組成物中の金属粒子は、2.0W/(m·K)より大きい、例えば4.0W/(m·K)より大きい、又はさらに10.0W/(m·K)より大きい熱伝導率を有する硬化最終膜となり得る。最終的な用途に応じて、50.0W/(m·K)より大きい、又はさらに100.0W/(m·K)より大きい等、はるかに高い熱伝導率が望ましい場合がある。しかし、他の用途では、所望であれば、熱伝導率の低い材料になるように粒子を選択することができる。

30

【0083】

また、所望であれば、最終硬化生成物は、 1×10^{-3} ・m未満、好ましくは 1×10^{-5} ・m未満、より好ましくは 1×10^{-7} ・m等の低い電気抵抗率を有することができる。また、堆積された薄膜のシート抵抗は、好ましくは100000未満、より好ましくは10000未満である。しかしながら、材料の所望の最終用途の数多くは、高い電気抵抗率を有することがある。

【0084】

いくつかの場合、特に組成物が光学特性を必要とする装置に適用される場合、場合によっては最終硬化シロキサンが光学的吸収特性を有することが望ましいかもしれないが、材料は望ましくは可視スペクトル(又は最終装置が動作するスペクトル)の光に対して高透過性であるか、又は可視スペクトル(又は装置を動作させるスペクトル)の光に対して高反射性であることが望ましい。透明材料の例として、厚さ1~50ミクロンの最終硬化層は、それに垂直に入射する可視光の少なくとも85%を透過するか、好ましくは少なくとも90%、より好ましくは少なくとも92.5%、最も好ましくは少なくとも95%透過する。

40

【0085】

反射層の一例として、最終硬化層は、その上に入射する光の少なくとも85%を反射することができる、好ましくはその上に90°の角度で入射する光の少なくとも95%を反射する。

50

【0086】

本発明の材料はまた、安定剤及び/又は酸化防止剤を含有してもよい。これらの化合物は、熱、光、又は原料からの残留触媒等によって誘発された酸素との反応によって引き起こされる分解から材料を保護するために添加される。

【0087】

本明細書に含まれる適用可能な安定剤又は酸化防止剤の中には、高分子量ヒンダードフェノール及び硫黄とリン含有フェノールなどの多官能性フェノールがある。ヒンダードフェノールは当業者に周知であり、そのフェノール性ヒドロキシル基のすぐ近くに立体的に高い基を有するフェノール化合物として特徴付けることができる。特に、tert-ブチル基は、一般に、フェノール性ヒドロキシル基に対してオルト位の少なくとも1つでベンゼン環に置換されている。これらの立体的に高い置換基がヒドロキシル基の近くに存在すると、その伸長頻度が遅くなり、それに応じてその反応性が低下する。この障害はフェノール化合物にその安定化特性を提供する。代表的なヒンダードフェノールには、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-ベンゼン; ペンタエリスリチルテトラキス-3(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート; n-オクタデシル-3(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート; 4, 4'-メチレンビス(2, 6-tert-ブチル-フェノール); 4, 4'-チオビス(6-tert-ブチル-o-クレゾール); 2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール; 6-(4-ヒドロキシフェノキシ)-2, 4-ビス(n-オクチル-チオ)-1, 3, 5トリアジン; ジ-n-オクチルチオ)エチル 3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンゾエート; ソルビトールヘキサ[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-フェニル)-プロピオネート]が挙げられる。酸化防止剤の市販の例は、例えばBASF社製のIrganox 1035、Irganox 1010、Irganox 1076、Irganox 1098、Irganox 3114、Irganox PS800、Irganox PS802、Irgafos 168である。

【0088】

シロキサンポリマーとフィラーとの間の重量比は、生成物の最終用途に応じて100:0~5:95の間である。シロキサンポリマーと架橋シリコン又は非シリコン系樹脂又はオリゴマーとの間の比は、100:0~75:25の間である。シロキサンポリマー量から計算した硬化剤の量は0.1~20%である。配合物の総量に基づく接着促進剤の量は、0~10%である。配合物の総重量に基づく抗酸化剤の量は、0~5%である。

【0089】

シロキサン-粒子組成物は、様々な分野で使用することができる。それは、半導体パッケージングにおけるはんだパンプなどはんだ付け、印刷エレクトロニクス、OLEDの低仕事関数陰極インク、ITO置換インク、金属メッシュ及び他の電極、高解像度光起電ペースト、LMO陰極ペースト、光電池、パワーエレクトロニクス及びEMI、タッチセンサ及び他のディスプレイ、熱又はUV硬化性封入剤又は誘電体の代わりに、エレクトロニクス又はオプトエレクトロニクスパッケージング、LED及びOLEDのフロントエンド及びバックエンド処理、3D、光起電性及びディスプレイメタライゼーションにおける接着剤又は封入剤として使用することができる。

【0090】

硬化機構及び触媒の活性化のタイプに応じて、最終配合物は、通常、材料をより高い温度に加熱することによって硬化される。例えば、熱酸発生剤が使用される場合、材料は特定の時間オープン中に置かれる。UV光などの電磁放射線による硬化も可能である。

【0091】

第1及び第2の化合物の重合から形成されるシロキサンポリマーの分子量は、約300~10,000g/mol、好ましくは約400~5000g/mol、より好ましくは約500~2000g/molである。ポリマーは、好ましくは100ミクロン未満、より好ましくは50ミクロン未満、又はさらには20ミクロン未満の平均粒子径を有する、

10

20

30

40

50

任意の所望のサイズの粒子と組み合わせられる。シロキサンポリマーは10～90重量%で添加され、粒子は1～90重量%で添加される。シロキサン材料の最終用途が光学的透明性を必要とする場合、粒子は、より低い重量パーセント、例えば1～20重量%で添加されたセラミック粒子であってもよい。シロキサン材料が、半導体パッケージ等の導電性が所望される場合に使用される場合、粒子は、60～95重量%で添加された金属粒子であってもよい。

【0092】

第1及び第2の化合物の重合を行い、粒子を混合して50～100,000 mPa·sec、好ましくは1000～75,000 mPa·sec、より好ましくは5000～50,000 mPa·sの粘度を有する粘性流体を形成する。粘度は、ブルックフィールド又はコール・パーマー(Cole-Parmer)粘度計などの粘度計で測定することができ、これは流体試料中の円盤又は円柱を回転させ、誘起された運動に対する粘性抵抗に打ち勝つために必要なトルクを測定する。回転は、1～30 rpm、好ましくは5 rpm等の任意の所望の速度であり得、好ましくは測定される材料は25である。

10

【0093】

重合後、任意の追加の所望の成分、例えば粒子、カップリング剤、硬化剤等を組成物に添加することができる。組成物は、容器内の粘性材料として顧客に出荷され、冷蔵または冷却の必要がなく、常温で出荷されてもよい。最終製品として、材料は、典型的には熱硬化又はUV硬化されて、固体硬化ポリマーシロキサン層を形成する、上記の様々な用途で適用することができる。

20

【0094】

本明細書に開示される組成物は、好ましくは、実質的な溶媒を含まない。硬化剤又は他の添加剤を重合した粘性材料と混合するために、溶剤を一時的に添加することができる。このような場合には、例えば、硬化剤を溶剤と混合して流体材料を形成し、次いで、それが粘性シロキサンポリマーと混合される。しかしながら、実質的に溶媒を含まない組成物が顧客に出荷され、後で顧客の装置に塗布されることが望ましいので、一時的に添加された溶媒は乾燥チャンバ内で除去される。しかし、組成物は実質的に溶媒を含まないが、乾燥プロセス中に除去することができなかつた微量の溶媒が残っていることがある。この溶媒除去は、最終硬化プロセスの間の収縮を減少させるとともに、デバイスの寿命中の経時的な収縮を最小限に抑えることによって、本明細書に開示された組成物の堆積を助け、ならびにデバイスの寿命の間の材料の熱安定性を助ける。

30

【0095】

組成物の最終用途、組成物の所望の粘度、及び含まれる粒子を知ることにより、シロキサンポリマー(出発化合物、分子量、粘度等)を微調整して、粒子及び他の成分を有する組成物の場合には、その後の顧客への送達のために所望の最終特性が達成される。組成物の安定性のために、製造から顧客が最終使用までの1週間、又は1ヶ月の期間後でさえも、分子量又は粘度の実質的な変化なしに周囲温度で組成物を輸送することが可能である。

【実施例】

【0096】

以下のシロキサンポリマーの例は、説明のためのものであり、本発明を限定するものではない。

40

【0097】

シロキサンポリマーの粘度をブルックフィールド粘度計(スピンドル14)によって測定した。ポリマーの分子量は、Agilent GPCにより測定した。

【0098】

シロキサンポリマー i :

攪拌棒及び還流冷却器を備えた500 mL丸底フラスコに、ジフェニルシランジオール(60 g、45 mol%)、2-(3,4-エポキシクロヘキシル)エチル]トリメトキシシラン(55.67 g、36.7 mol%)及びテトラメトキシシラン(17.20 g、18.3 mol%)を充填した。フラスコを窒素雰囲気下で80に加熱し、メタノ

50

ール 1 mL に溶解した水酸化バリウム一水和物 0.08 g をシラン混合物に滴下した。ジフェニルシランジオールがアルコキシシランと反応した間、シラン混合物を 80 で 30 分間攪拌した。30 分後、形成されたメタノールを真空下で蒸発させた。シロキサンポリマーは、1000 mPa s の粘度及び 1100 の Mw を有する。

【0099】

シロキサンポリマー ii :

攪拌棒及び還流冷却器を備えた 250 mL 丸底フラスコに、ジフェニルシランジオール (30 g、45 mol%)、2 - (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 (28.1 g、37 mol%) 及びジメチルジメトキシシラン (6.67 g、18 mol%) を充填した。フラスコを窒素雰囲気下で 80 に加熱し、メタノール 1 mL に溶解した水酸化バリウム一水和物 0.035 g をシランの混合物に滴下した。ジフェニルシランジオールがアルコキシシランと反応した間、シラン混合物を 80 で 30 分間攪拌した。30 分後、形成されたメタノールを真空下で蒸発させた。シロキサンポリマーは、2750 mPa s の粘度及び 896 の Mw を有する。

10

【0100】

シロキサンポリマー iii :

攪拌棒及び還流冷却器を備えた 250 mL 丸底フラスコに、ジフェニルシランジオール (24.5 g、50 mol%)、2 - (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 (18.64 g、33.4 mol%) 及びテトラメトキシシラン (5.75 g、16.7 mol%) を充填した。フラスコを窒素雰囲気下で 80 に加熱し、メタノール 1 mL に溶解した水酸化バリウム一水和物 0.026 g をシランの混合物に滴下した。ジフェニルシランジオールがアルコキシシランと反応した間、シラン混合物を 80 で 30 分間攪拌した。30 分後、形成されたメタノールを真空下で蒸発させた。シロキサンポリマーは 7313 mPa s の粘度及び 1328 の Mw を有する。

20

【0101】

シロキサンポリマー iv :

攪拌棒及び還流冷却器を備えた 250 mL 丸底フラスコに、ジフェニルシランジオール (15 g、50 mol%)、2 - (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 (13.29 g、38.9 mol%) 及びビス(トリメトキシシリル)エタン (4.17 g、11.1 mol%) を充填した。フラスコを窒素雰囲気下で 80 に加熱し、メタノール 1 mL に溶解した水酸化バリウム一水和物 0.0175 g をシランの混合物に滴下した。ジフェニルシランジオールがアルコキシシランと反応した間、シラン混合物を 80 で 30 分間攪拌した。30 分後、形成されたメタノールを真空下で蒸発させた。シロキサンポリマーは、1788 mPa s の粘度及び 1590 の Mw を有していた。

30

【0102】

シロキサンポリマー v :

攪拌棒及び還流冷却器を備えた 250 mL 丸底フラスコに、ジフェニルシランジオール (15 g、45 mol%)、2 - (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 (13.29 g、35 mol%) 及びビニルトリメトキシシラン (4.57 g、20 mol%) を充填した。フラスコを窒素雰囲気下で 80 に加熱し、メタノール 1 mL に溶解した水酸化バリウム一水和物 0.018 g をシランの混合物に滴下した。ジフェニルシランジオールがアルコキシシランと反応した間、シラン混合物を 80 で 30 分間攪拌した。30 分後、形成されたメタノールを真空下で蒸発させた。シロキサンポリマーは、1087 mPa s 及び 1004 の Mw の粘度を有していた。

40

【0103】

シロキサンポリマー vi :

攪拌棒及び還流冷却器を備えた 250 mL 丸底フラスコに、ジイソプロピルシランジオール (20.05 g、55.55 mol%)、2 - (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 (20.0 g、33.33 mol%) 及びビス(トリメトキシシリル)エタン (7.3 g、11.11 mol%) を充填した。フラスコを窒素雰囲気

50

下で80 に加熱し、1 mLのメタノールに溶解した0.025 gの水酸化バリウム水和物をシランの混合物に滴下した。ジイソプロピルシランジオールがアルコキシシランと反応した間、シラン混合物を80 で30分間攪拌した。30分後、形成されたメタノールを真空下で蒸発させた。シロキサンポリマーは150 mPa sの粘度及び781のMwを有していた。

【0104】

シロキサンポリマー v i i :

攪拌棒及び還流冷却器を備えた250 mL丸底フラスコに、ジイソブチルシランジオール(18.6 g、60 mol%)及び2-(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(17.32 g、40 mol%)を充填した。フラスコを窒素雰囲気下で80 に加熱し、1 mLのメタノールに溶解した0.019 gの水酸化バリウム水和物をシランの混合物に滴下した。ジイソブチルシランジオールがアルコキシシランと反応した間、シラン混合物を80 で30分間攪拌した。30分後、形成されたメタノールを真空下で蒸発させた。シロキサンポリマーは75 mPa sの粘度及び710のMwを有していた。

10

【0105】

組成物例:

以下の組成物の例は、例示のために与えられたものであり、本発明を限定するものではない。

20

【0106】

組成物例1、銀充填接着剤:シロキサンポリマー(18.3 g、18.3%)、4 μmの平均サイズ(D50)を有する銀フレーク(81 g、81%)、3-メタクリレートプロピルトリメトキシシラン(0.5 g、0.5%)およびKing Industries K-PURE CXC-1612熱酸発生剤(0.2%)を高せん断ミキサーで混合した。

【0107】

組成物例2、アルミナ充填接着剤:シロキサンポリマー(44.55 g、44.45%)、平均サイズ(D50)0.9 μmの酸化アルミニウム(53 g、53%)、3-メタクリレートプロピルトリメトキシシラン(1 g、1%)、イルガノックス1173(1 g、1%)及びKing Industries K-PURE CXC-1612熱酸発生剤(0.45 g、0.45%)を3本のロールミルを用いて一緒に混合した。

30

【0108】

組成物例3、BN充填接着剤:シロキサンポリマー(60 g、60%)、平均サイズ(D50)15 μmの窒化ホウ素小板(35 g、35%)、イルガノックス1173(1.3 g、1.3%)、2-(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(3.4 g、3.4%)及びキングインダストリーズK-PURE CXC-1612熱酸発生剤(0.3 g、0.3%)を3本のロールミルを用いて一緒に混合した。

【0109】

組成物例4、半透明材料:シロキサンポリマー(92.5 g、92.5%)、平均サイズ(D50)0.007 μmのフュームドシリカ(5 g、5%)、Irganox 1173(2 g、2%)及びKing Industries K-PURE CXC-1612熱酸発生剤(0.5 g、0.5%)を3本のロールミルを用いて一緒に混合した。

40

【0110】

組成物例5、ダイヤモンド充填:シロキサンポリマー(97.5 g、97.5%)、平均サイズ(D50)0.500マイクロメートルのサブミクロンメートルダイヤモンド(18 g、18%)、Irganox 1173(2 g、2%)及びKing Industries K-PURE CXC-1612熱酸発生剤(0.5 g、0.5%)を3本のロールミルを用いて一緒に混合した。

50

【0111】

開示された方法及び材料を考慮して、安定な組成物が形成される。組成物は、その上にアルキル基又はアリール基及びその上に架橋性官能基を有する $[-Si-O-Si-O]_n$ 繰り返し骨格シロキサンポリマーである一部分と、シロキサン材料と混合された粒子である別の部分を有してもよく、粒子は、金属、半金属、半導体又はセラミック粒子などの任意の好適な粒子である。顧客に出荷される組成物は、 $300 \sim 10,000 \text{ g/mol}$ の分子量及び5 rpm粘度計で $1000 \sim 75,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ の粘度を有することができる。

【0112】

粘性（又は液体）シロキサンポリマーは、 $-OH$ 基を実質的に含まず、したがって貯蔵寿命を延長し、必要に応じて周囲温度で保存又は出荷することを可能にする。好ましくは、シロキサン材料は、FTIR分析から検出可能な $-OH$ ピークを有さない。形成されたシロキサン材料の増大した安定性によって、使用前の貯蔵を可能にし、貯蔵中の粘度（架橋）の最小限の増加、例えば2週間の期間にわたって25%未満、好ましくは15%未満、より好ましくは室温で保存された2週間にわたって10%未満である。また、保管、出荷、及びその後の顧客による適用は、溶媒の不在下で（溶媒を除去するための乾燥後に残っている可能性のある微量残渣を除く）すべて実行することができ、最終生成物中で後に形成される層における溶媒捕捉の問題、重合中の収縮、装置使用中の時間の経過による質量損失等を回避する。好ましくは、100より大きな熱又はUV光を加えることなく、輸送及び貯蔵中に実質的な架橋は起こらない。

【0113】

シロキサンポリマー、粒子、及びカップリング剤、接着促進剤等の他の可能な添加剤を有する、本明細書に開示される組成物は、室温で一成分接着剤として出荷することができる。典型的には、一成分接着剤が -40 で出荷されるか、又は成分が別々に（二成分接着剤）出荷され、購入者は異なる成分と一緒に混合しなければならず、典型的には24時間又は48時間以内に接着を行う。典型的には、一成分接着剤は、複数の成分を混合することを伴わなくてもよいが、 $-40 \sim$ 室温で行う場合、接着は24時間又は48時間以内に行うのが好ましい。対照的に、本明細書に開示された組成物は、一成分接着剤として出荷され、室温で出荷及び貯蔵することができ、例えば、実質的な重合又は他の望ましくない反応が起こることなく、室温で2週間貯蔵及び輸送することができる。

【0114】

組成物が堆積および重合されると、例えば、熱又は紫外線の照射、非常に小さい収縮又は質量の減少が観察される。図2において、x軸は時間（分）であり、左側のy軸は出発質量の%での層の質量であり、右側のy軸は摂氏温度である。図2に見られるように、本明細書に開示されるシロキサン粒子混合物は、 150 まで急速に加熱され、次いで約30分間 150 で保持される。この例では、シロキサン粒子は、フェニル基及びエポキシ基を有する $Si-O$ 骨格を有し、粒子は銀粒子である。この時間の間、熱硬化後の質量損失は1%未満である。望ましくは、質量損失は典型的には4%未満であり、一般に2%未満であるが、多くの場合、硬化前と硬化後のシロキサン粒子組成物の質量の差は1%未満である。硬化温度は一般に 175 未満であるが、より高い硬化温度が可能である。典型的には、硬化温度は 160 以下、より典型的には 150 以下である。しかし、 125 以下などのより低い硬化温度が可能である。

【0115】

図3に示すように、上述した組成物が、接着剤、熱伝導層、封入剤、パターン化された導電層、パターン化された誘電体層、透明層、光反射層等として使用されるかどうかにかかわらず、一旦、組成物が堆積および重合、必要に応じて硬化されると、シロキサン粒子層又は塊は熱的に非常に安定である。一例として、加熱又はUV重合による硬化後のインサイチュー材料を 600 まで昇温速度 10 /分で加熱すると、 4.0% 未満、好ましくは 2.0% 未満、例えば 1.0% 未満の質量損失が 200 と 300 の両方で観測される（通常、 200 では 0.5% 未満の質量損失が観察され、図3の例では 200 で

10

20

30

40

50

0.2%未満の質量損失が観察される)。300 では、図3の例では1%未満の又は特に0.6%未満の質量損失が観察される。同様の結果が重合した材料を200又は300で1時間単に加熱するだけで観察することができる。重合した堆積材料を375以上で少なくとも1時間加熱することにより、1%未満の質量損失の結果が可能である。図3に示すように、500を超える温度であっても、5%以下の質量損失が観察される。そのような熱的に安定な材料、特に、低温（例えば、30分間の硬化/焼成時間で175未満、好ましくは150未満、又は130未満）で堆積させることができる、またはUV光により重合させることができる、本明細書に開示されるものは望ましい。

【0116】

上記は例示的な実施形態を例示するものであり、本発明を限定するものとして解釈されるべきではない。いくつかの例示的な実施形態について説明したが、当業者であれば、新規な教示及び利点から実質的に逸脱することなく、多くの変更が例示的な実施形態において可能であることを容易に理解するであろう。したがって、そのような変更のすべては、特許請求の範囲に規定される本発明の範囲内に含まれることが意図される。したがって、前述は、様々な例示的な実施形態を例示するものであり、開示された特定の実施形態に限定されるものと解釈されるべきではなく、開示された実施形態に対する変更及び他の実施形態が、添付の特許請求の範囲の範囲内である。

10

【図1】

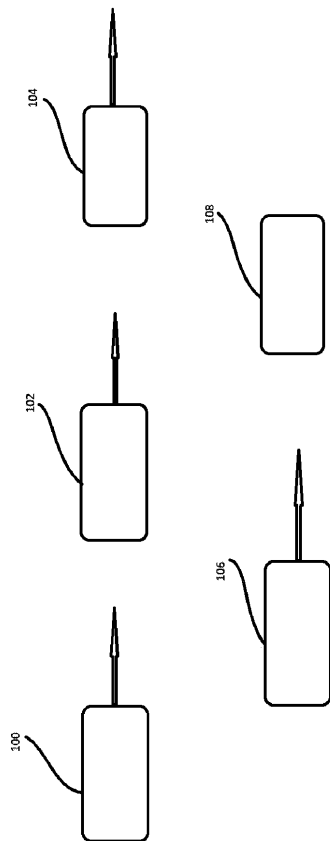
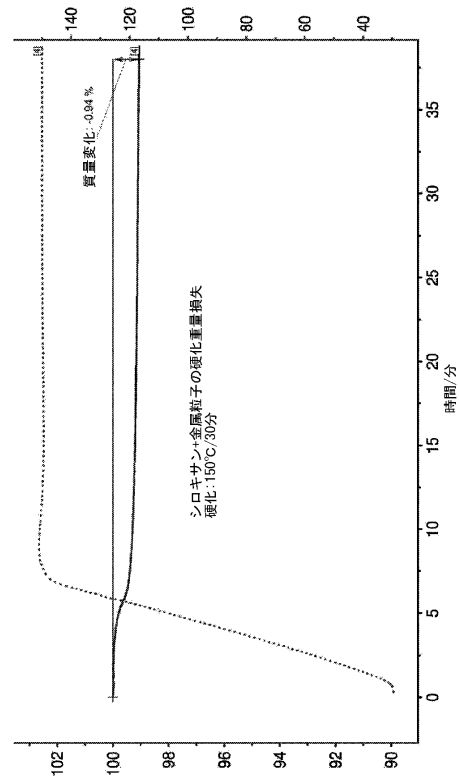
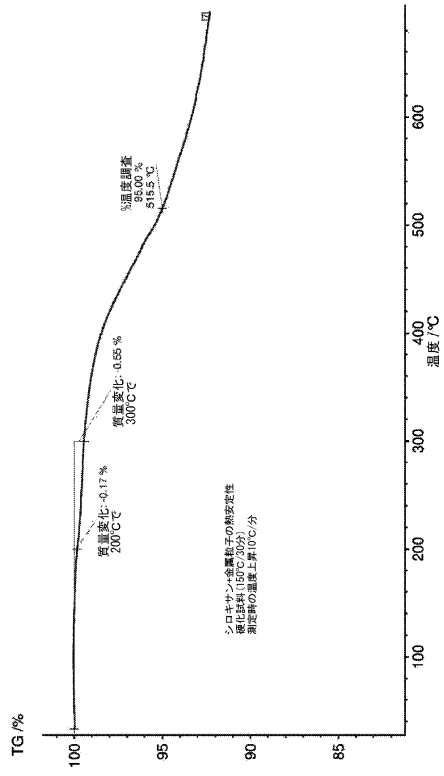


Fig. 1

【図2】



【 図 3 】



フロントページの続き

(72)発明者 ユハ ランタラ

フィンランド国 02630 エスポー クトヤンティエ 2 ビー インクロン オサケユキチ
ユア内

審査官 内田 靖恵

(56)参考文献 特開2008-189917(JP, A)

特開2010-037538(JP, A)

特開2008-056761(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 83/04 - 83/12

C08K 3/00 - 3/28

C08K 5/54 - 5/549

C08G 77/04 - 77/46

C08G 59/00 - 59/72