

(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
2014年6月19日(19.06.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/092196 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 83/14 (2006.01) *C08L 83/07* (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01) *H01L 23/373* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/083541
- (22) 国際出願日: 2013年12月10日(10.12.2013)
- (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 2012-270803 2012年12月11日(11.12.2012) JP
- (71) 出願人: 東レ・ダウコーニング株式会社(DOW CORNING TORAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 児島 和彦(KOJIMA, Kazuhiko); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸2番2東レ・ダウコーニング株式会社内 Chiba (JP). 大川 直(OKAWA, Tadashi); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸2番2東レ・ダウコーニング株式会社内 Chiba (JP). 須藤 通孝(SUTO, Michitaka); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸2番2東レ・ダウコーニング株式会社内 Chiba (JP). 古川 晴彦(FURUKAWA, Haruhiko); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸2番2東レ・ダウコーニング株式会社内 Chiba (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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, 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: HIGH-REFRACTIVE INDEX HEAT-CONDUCTIVE COMPOSITION OF EXCEPTIONAL TRANSPARENCE, HEAT-CONDUCTIVE GREASE COMPRISING SAME, CURED HEAT-CONDUCTIVE MATERIAL, THERMAL-SOFTENING HEAT-CONDUCTIVE COMPOSITION, AND APPLICATIONS FOR SAME

(54) 発明の名称: 透明性に優れた高屈折率熱伝導性組成物、それからなる熱伝導性グリース、熱伝導性硬化物、熱軟化性熱伝導性組成物およびその用途

(57) Abstract: Provided are a heat-conductive composition containing (A) 100 mass parts of an organosilicon compound having a refractive index of 1.550 or above at 25°C and (B) 10-2,000 mass parts of a heat-conductive filler; a heat-conductive grease comprising the heat-conductive composition; a cured heat-conductive material, preferably a heat-conductive gel or heat-conductive rubber, obtained by curing of the heat-conductive composition; and a thermal-softening heat-conductive composition comprising the heat-conductive composition. Further provided is an optical material, a heat-conductive for use in a semiconductor device, or a semiconductor device, that includes the heat-conductive composition or cured form thereof. The heat-conductive composition or cured form thereof has exceptional transparency and heat-conductivity and a high refractive index, and can be utilized as a heat-conductive material in various applications.

(57) 要約: (A) 25°Cにおける屈折率が1.550以上である有機ケイ素化合物 100質量部、(B) 熱伝導性充填剤 10~2000質量部を含有してなる熱伝導性組成物、該熱伝導性組成物からなる熱伝導性グリース、該熱伝導性組成物を硬化させてなり、好適には熱伝導性ゲルまたは熱伝導性ゴムである熱伝導性硬化物、該熱伝導性組成物からなる熱軟化性の熱伝導性組成物。さらに、該熱伝導性組成物またはその硬化物を含む、光学材料、半導体装置用熱伝導性部材または光半導体装置。本組成物またはその硬化物は、透明性及び熱伝導性に優れ、かつ高屈折率であり、様々な用途の熱伝導性材料として利用することができる。



WO 2014/092196 A1

明 細 書

透明性に優れた高屈折率熱伝導性組成物、それからなる熱伝導性グリース、
熱伝導性硬化物、熱軟化性熱伝導性組成物およびその用途

技術分野

- 5 本発明は、高屈折率の有機ケイ素化合物からなるマトリックス材を有し、組成物またはその硬化物の透明性および熱伝導率に優れた熱伝導性組成物に関するものである。さらに、本発明は、当該熱伝導性組成物の用途に関するものである。

背景技術

- 10 近年液晶パネルディスプレイ等に用いるLEDバックライトやLED照明に対して、高輝度で且つ低消費電力であることへの要求が高まっており、光透過性と熱伝導率をより高くした光学材料が求められている。特に高輝度タイプの発光ダイオードにおいては、発光素子から発生する熱量が大きく、従来のリードフレームや基板による放熱経路だけでは放熱要求に応えることが困難であり、新たな放熱経路として、発光面、レンズまたは発光素子の封止剤等からの放熱が広く検討
15 されている。

- しかしながら、これらの放熱経路は、発光素子からの透光面でもあるため、LEDの輝度を損なわず、且つ低消費電力を維持するためには、放熱材には優れた放熱特性に加えて透明性が求められる。しかしながら、公知の放熱材は、カーボンブラック、シリカ等の熱伝導性充填剤を用いた場合、透明性に劣るという問題
20 があった。

これらの課題を解決するため、樹脂材料からなるマトリックス材と熱伝導性充填材を用い、マトリックス材の屈折率と熱伝導性充填材の屈折率との差の絶対値を0に近づけることにより、光透過性と熱伝導性とを兼ね備えた放熱材を得ることが提案されている（特許文献1～4参照）。

- 25 しかしながら、これらの技術は、マトリックス材の屈折率と熱伝導性充填材の屈折率との差により透明性を実現するため、特に、高屈折率の熱伝導性充填剤を選択しようとした場合、それに適したマトリックス材を具体的に提供することが

できず、発明を実施することが実質的に困難であるという問題があった。例えば、特許文献1～3には、水酸化アルミニウム等の屈折率が1.55を超える熱伝導性充填剤が明細書中に例示されているが、屈折率の差を0.01未満にするためには、マトリックス材の屈折率が1.54以上の材料を選択する必要があるが、そのような材料を具体的に開示していない。このため、これらの文献に開示された発明は、実質的に、シリカやクリスタバライト等の、公知のシリコン材料や有機透明樹脂に屈折率の近い熱伝導性充填剤でしか実施できないという問題があった。

一方、シリカ等の熱伝導性充填剤の表面処理や、樹脂分散剤の使用によって、熱伝導性充填剤を微細に分散することによって高い光透過性と熱伝導性とを兼ね備えた放熱材を得ることが提案されている（特許文献5～6参照）。しかしながら、これらの方法に用いるシリカやハイドロタルサイト等はいずれも屈折率が1.55以下であり、高屈折率のマトリックス材に用いた場合、発明の目的である透明性が損なわれるという問題があった。

結果、従来公知の光透過性と熱伝導性に優れた放熱材は、いずれも比較的低屈折率の材料にならざるを得ず、高輝度タイプの発光ダイオード等に当該放熱材を適用した場合、光取出し効率の低下等、輝度や発光効率への悪影響を回避することができなかった。

先行技術文献

特許文献

- 20 特許文献1： 特開2010-248311号公報
特許文献2： 特開2012-083548号公報
特許文献3： 特開2012-082314号公報
特許文献4： 特開2011-144360号公報
特許文献5： 国際公開特許 WO2012/093602号公報
25 特許文献6： 国際公開特許 WO2011/111414号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

本発明の目的は、組成物またはその硬化物の透明性および熱伝導率に優れ、かつ高屈折率であり、様々な用途の熱伝導性材料として利用することができる、熱伝導性組成物を提供することである。また、本発明の目的は、該熱伝導性組成物からなる熱伝導性グリース、該熱伝導性組成物を硬化させてなり、好適には熱伝導性ゲルまたは熱伝導性ゴムである熱伝導性硬化物、該熱伝導性組成物からなる熱軟化性の熱伝導性組成物を提供することである。同様に、本発明の目的は、該熱伝導性組成物またはその硬化物を含む、光学材料、半導体装置用熱伝導性部材または光半導体装置を提供することである。

課題を解決するための手段

- 10 本発明者らは、上記課題を解決するため、鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明の目的は、(A) 25℃における屈折率が1.550以上である有機ケイ素化合物 100質量部、(B) 熱伝導性充填剤 10～2000質量部を含有してなる熱伝導性組成物により達成される。特に、前記の成分(A)が、25℃における屈折率が1.550～1.750である有機ケイ素化合物で
- 15 あり、前記の成分(B)が、25℃における屈折率が1.500～1.800である熱伝導性充填剤 20～1000質量部であり、かつ、該有機ケイ素化合物からなるマトリックス材と熱伝導性充填剤の屈折率の差が絶対値で0.050以下である熱伝導性組成物により、より好適に達成される。特に、成分(A)である高屈折率の有機ケイ素化合物は、ナフチル基等の縮合多環芳香族基または縮合多環
- 20 芳香族基含有基を有する特定のオルガノポリシロキサン、特定のポリオルガノメタロシロキサン、高極性基等を含有する高屈折率の有機ケイ素化合物から選択される1種類以上を含んでなることが好ましく、成分(B)である熱伝導性充填剤は、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、およびベーマイトから選ばれる1種類以上の熱伝導性充填剤であることが好ましい。
- 25 また、本発明の目的は、該熱伝導性組成物からなる熱伝導性グリース、該熱伝導性組成物を硬化させてなり、好適には熱伝導性ゲルまたは熱伝導性ゴムである熱伝導性硬化物、該熱伝導性組成物からなる熱軟化性の熱伝導性組成物により好適に達成される。さらに、該熱伝導性組成物またはその硬化物を含む、光学材料

、半導体装置用熱伝導性部材または光半導体装置により、好適に達成される。

すなわち、上記目的は、

[1] (A) 25℃における屈折率が1.550以上である有機ケイ素化合物
100質量部、

5 (B) 熱伝導性充填剤 10～2000質量部を含有してなる熱伝導性組成物。

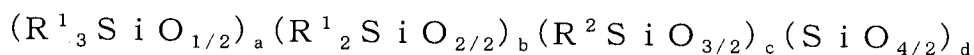
[2] (A1) 25℃における屈折率が1.550～1.750である有機ケイ
素化合物 100質量部、

(B1) 25℃における屈折率が1.500～1.800である熱伝導性充填剤
20～500質量部

10 を含有してなり、成分(A1)からなるマトリックス材と成分(B1)の屈折率
の差が絶対値で0.050以下である、[1]に記載の熱伝導性組成物。

[3] 前記の成分(A)または成分(A1)である有機ケイ素化合物が、下記
(A1-1)～(A1-3)で示される有機ケイ素化合物を1種類以上含んでな
ることを特徴とする、[1]または[2]に記載の熱伝導性組成物。

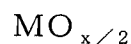
15 (A1-1) 平均単位式：



(式中、 R^1 は、アルキル基、アルケニル基、フェニル基、水素原子、または水酸
基であり、 R^2 はフェニル基または縮合多環芳香族基もしくは縮合多環芳香族基含
有基であり、 a 、 b 、 c 、および d は、それぞれ、 $0.01 \leq a \leq 0.8$ 、 $0 \leq b$
20 ≤ 0.5 、 $0.2 \leq c \leq 0.9$ 、 $0 \leq d < 0.2$ 、かつ、 $a + b + c + d = 1$ を満た
す数である。)

で表されるオルガノポリシロキサン、

(A1-2) 一般式(1)：



25 (式中、 M は周期律表2A族、2B族、4A族、5A族の原子であり、 x は M の
価数である。)

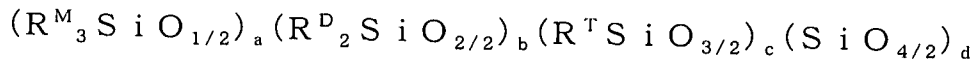
で表されるメタロキシ単位、および一般式(2)：



(式中、 R^4 はアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、または水素原子であり、 a は $0 < a \leq 3$ を満たす数である。)

で表されるオルガノシロキサン単位から少なくともとなるポリオルガノメタロシロキサン、

5 (A1-3) 下記平均構造式：



(式中、 R^M 、 R^D および R^T は、各々独立に、

一価炭化水素基、水素原子、水酸基、アルコキシ基、 $-Z-(Q)_n$ で示される
($n+1$) 価の官能基(Z)を介してもしくは直接にケイ素原子に結合した、高

10 極性官能基、水酸基含有基、ケイ素原子含有加水分解性基もしくはそれらの金属塩誘導体から選択される官能基(Q)を有する基、または、他のシロキサン単位の Si 原子に結合した2価の官能基であり、

全ての R^M 、 R^D および R^T のうち、一価炭化水素基であるものの50モル%以上がフェニル基またはナフチル基であり、

15 分子中に、少なくとも1の $-Z-(Q)_n$ で示される基を含む。 n は1以上の数であり、 $a \sim d$ は、各々0または正の数であり、 $a+b+c+d$ は2~1000の範囲の数である。)

で表わされる有機ケイ素化合物。

20 [4] 熱伝導性組成物またはその硬化物が、0.2mmの厚さにおける波長600nmの光透過率が65%以上である、[1]~[3]のいずれかに記載の熱伝導性組成物。

[5] 前記の成分(B)または成分(B1)が、金属水酸化物、金属炭酸塩、および金属酸化物の水和物から選ばれる1種類以上の熱伝導性充填剤である、[1]~[4]のいずれかに記載の熱伝導性組成物。

25 [6] 前記の成分(B)または成分(B1)が、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、およびベーマイトから選ばれる1種類以上の熱伝導性充填剤である、[1]~[5]のいずれかに記載の熱伝導性組成物。

[7] 熱伝導性グリースである、[1]~[6]のいずれかに記載の熱伝導性

組成物。

〔８〕 熱伝導性組成物が、硬化して、熱伝導性ゲルまたは熱伝導性ゴムを形成することを特徴とする、〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の熱伝導性組成物。

〔９〕 前記の成分（Ａ）または成分（Ａ１）である有機ケイ素化合物を含む熱伝導性組成物が２５℃で固体状であり、熱伝導組成物の熱軟化温度が４０～１１５℃の範囲であることを特徴とする、〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の熱伝導性組成物。

〔１０〕 〔８〕に記載の熱伝導性組成物を硬化させてなる熱伝導性硬化物。

〔１１〕 ２５℃において、シート状である、〔９〕に記載の熱伝導性組成物または〔１０〕に記載の熱伝導性硬化物。

〔１２〕 〔１〕～〔９〕のいずれかに記載の熱伝導性組成物または〔１０〕～〔１１〕に記載の熱伝導性硬化物を含む光学材料。

〔１３〕 〔１〕～〔９〕のいずれかに記載の熱伝導性組成物または〔１０〕～〔１１〕に記載の熱伝導性硬化物を含む半導体装置用熱伝導性部材。

〔１４〕 〔１〕～〔９〕のいずれかに記載の熱伝導性組成物または〔１０〕～〔１１〕に記載の熱伝導性硬化物を含む光半導体装置。

により達成される。

発明の効果

本発明により、組成物またはその硬化物の透明性および熱伝導率に優れ、かつ高屈折率であり、様々な用途の熱伝導性材料として利用することができる、熱伝導性組成物を提供することができる。また、本発明により、該熱伝導性組成物からなる熱伝導性グリース、該熱伝導性組成物を硬化させてなり、好適には熱伝導性ゲルまたは熱伝導性ゴムである熱伝導性硬化物、該熱伝導性組成物からなる熱軟化性の熱伝導性組成物を提供することができる。同様に、本発明により、該熱伝導性組成物またはその硬化物を含む、光学材料、半導体装置用熱伝導性部材または光半導体装置を提供することができる。

発明を実施するための形態

本発明に係る熱伝導性組成物は、

(A) 25℃における屈折率が1.550以上である有機ケイ素化合物 100質量部、

(B) 熱伝導性充填剤 10～2000質量部

- 5 を含有してなることを特徴とする。詳細には、かかる熱伝導性組成物は高分子マトリックス材である成分(A)中に(B)熱伝導性充填剤が分散した構造であり、該組成物は硬化性、非硬化性のグリース状または熱軟化性を有する組成物のいずれであっても良い。以下、各成分について説明する。

- 成分(A)は、単独または複数の成分、あるいはその反応物からなる高屈折率
10 の有機ケイ素化合物からなる高分子マトリックス材であり、25℃における屈折率が1.550以上、好適には、屈折率が1.550～1.750であり、より好適には屈折率が1.555～1.700であり、最も好適には、屈折率が1.560～1.680の範囲である。なお、成分(A)の屈折率は、成分(A)が非硬化性であれば有機ケイ素化合物を25℃において、波長590nmで測定した値であり
15 、成分(A)が硬化性であれば、その有機ケイ素化合物からなる硬化物(＝反応物)を25℃において、波長590nmで測定した値である。

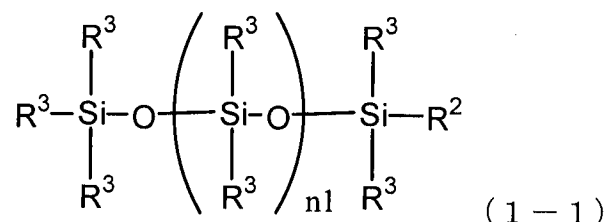
- 成分(A)の屈折率が前記下限未満では、熱伝導性充填剤との屈折率の差を最小化する方法でも、添加する熱伝導性充填剤の表面処理による方法でも、高屈折率かつ高透明性の熱伝導性組成物または熱伝導性部材を得ることはできない。これは、熱伝導性充填剤との屈折率の差を最小化する方法では、透明にする原理上、マトリックス材の屈折率とかけ離れた屈折率の熱伝導性充填剤を使用すると透明性が損なわれ、高透明かつ高屈折率の組成物は得ることができない。同様に、
20 添加する熱伝導性充填剤を表面処理等によって微細分散させることで透明組成物を得ようとした場合であっても、得られる熱伝導性組成物または熱伝導性部材のマトリックス材が低屈折率であるため、組成物全体として高屈折率を実現することは、原理的に困難である。
25

成分(A)である有機ケイ素化合物は、好適には、(A1) 25℃における屈折率が1.550～1.750である有機ケイ素化合物であるが、当該屈折率を有

する有機ケイ素化合物であれば特にその種類は制限されるものではなく、下記構造式で示されるオルガノポリシロキサンであって、ケイ素原子に結合した一価有機基の40モル%以上がフェニル基またはナフチル基等の縮合多環芳香族基もしくは縮合多環芳香族基含有基であり、残りがメチル基等であるものが例示できる

- 5 。例えば、トリメチルペンタフェニルトリシロキサン（屈折率1.580）等のフェニルシロキサン類またはナフチルシロキサン類は、本発明の成分（A）の範囲に包含される。

構造式（1-1）：



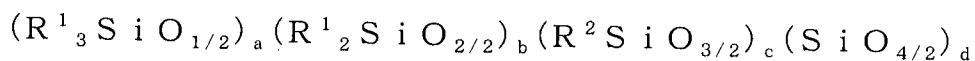
- 10 式中、 R^3 は、アルキル基、フッ化アルキル基、アルケニル基、フェニル基、アラルキル基、水素原子、水酸基または縮合多環芳香族基もしくは縮合多環芳香族基含有基から選択される基であり、このうちモル比で少なくとも40%がフェニル基または縮合多環芳香族基もしくは縮合多環芳香族基含有基であり、 $n1$ は0
- 15 ～1000の範囲の数である。工業的に好適には、 R^3 は、メチル基、ビニル基、フェニル基、水素原子、水酸基またはナフチル基であり、このうちモル比で少なくとも50%がフェニル基またはナフチル基であることが好ましい。また、成分（A）が非反応性のオルガノポリシロキサンであるときは、フェニル基または縮合多環芳香族基もしくは縮合多環芳香族基含有基以外の基はメチル基であることが好ましい。一方、成分（A）が反応性のオルガノポリシロキサンであるときは
- 20 、フェニル基または縮合多環芳香族基もしくは縮合多環芳香族基含有基以外の基として、アルケニル基、水素原子または水酸基から選ばれる基を少なくとも1個有することが好ましい。

- しかしながら、成分（A）である有機ケイ素化合物として特に好適には、下記（A1-1）～（A1-3）で示される有機ケイ素化合物を少なくとも1種類以上含んでなるものである。これらは、ナフチル基等の縮合多環芳香族基または縮
- 25

合多環芳香族基含有基を有する特定のオルガノポリシロキサン、特定のポリオル
 ガノメタロシロキサン、高極性基等を含む特定の有機ケイ素化合物から選択
 される１種類以上であり、フェニルシロキサン類に比べて、マトリックス材の屈
 折率をより高く設計することが可能であり、さらに、グリース、硬化性組成物、
 5 熱軟化性を有するいわゆるフェーズチェンジ放熱材料として様々な用途の熱伝導
 性材料として利用できる利点がある。これら、(A 1-1) ~ (A 1-3) で示
 される有機ケイ素化合物は、単独で熱伝導性組成物の(A)成分として用いても
 良く、２種類以上を混合して用いても良く、他の反応性有機ケイ素化合物（例え
 ば、オルガノハイドロジェンポリシロキサン）との反応物として(A)成分を構
 10 成しても良い。

まず、下記(A 1-1)で示される有機ケイ素化合物は、ナフチル基等の縮合
 多環芳香族基または縮合多環芳香族基含有基を有するレジン構造のオルガノポリ
 シロキサンであり、本出願人が日本国特許出願 2011-151312号で提
 案した硬化性シリコン組成物の主たる成分と同様にして製造することができる
 15 。かかる有機ケイ素化合物は、ヒドロシリル化反応により硬化して熱伝導性部材
 となる硬化物の主剤として用いても良く、硬化させることなく、熱伝導性グリー
 スまたは熱軟化性の熱伝導性組成物の主剤として用いても良い。また、かかるレ
 ジン構造のオルガノポリシロキサンを使用した熱伝導組成物は、熱軟化温度が4
 0 ~ 115℃の範囲であるため、熱軟化性を有する熱伝導性組成物(=フェーズ
 20 チェンジマテリアル)が容易に実現できる利点がある。

(A 1-1) 平均単位式：



上記の式中、 R^1 は、アルキル基、アルケニル基、フェニル基、または水素原子
 である。 R^1 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基
 25 が例示され、好ましくは、メチル基である。 R^1 のアルケニル基としては、ビニル
 基、アリル基、ブテニル基が例示され、好ましくは、ビニル基である。

式中、 R^2 は、フェニル基または縮合多環芳香族基もしくは縮合多環芳香族基含
 有基である。 R^2 の縮合多環芳香族基としては、ナフチル基、アントラセニル基、

フェナントリル基、ピレニル基、およびこれらの縮合多環芳香族基の水素原子をメチル基、エチル基等のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子で置換した基が例示され、好ましくは、ナフチル基である。 R^2 の縮合多環芳香族基含有基としては、ナフチルエチル基、
5 ナフチルプロピル基、アントラセニルエチル基、フェナントリルエチル基、ピレニルエチル基等の縮合多環芳香族基含有アルキル基、およびこれらの縮合多環芳香族基の水素原子をメチル基、エチル基等のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子で置換した基が例示される。

- 10 なお、式（A 1－1）で示される有機ケイ素化合物はヒドロシリル化反応により硬化可能な官能基を分子中に有することが好ましく、一分子中の少なくとも1個の R^1 はアルケニル基または水素原子であることが好ましい。また、 R^1 全体に占めるフェニル基の比率を高めることで、（A 1－1）で示される有機ケイ素化合物の屈折率を高めることができる。同様に、フェニル基または縮合多環芳香族
15 基もしくは縮合多環芳香族基含有基が結合した $R^2SiO_{3/2}$ の比率である c を高めることで、（A 1－1）で示される有機ケイ素化合物の屈折率を高めることができる。

- また、式中、 a 、 b 、 c 、および d は、それぞれ、 $0.01 \leq a \leq 0.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.2 \leq c \leq 0.9$ 、 $0 \leq d < 0.2$ 、かつ、 $a + b + c + d = 1$ を満たす数であり、好ましくは、 $0.05 \leq a \leq 0.7$ 、 $0 \leq b \leq 0.4$ 、 $0.3 \leq c \leq 0.9$ 、 $0 \leq d < 0.2$ 、かつ、 $a + b + c + d = 1$ を満たす数であり、特に好ましくは、 $0.1 \leq a \leq 0.6$ 、 $0 \leq b \leq 0.3$ 、 $0.4 \leq c \leq 0.9$ 、 $0 \leq d < 0.2$ 、かつ、 $a + b + c + d = 1$ を満たす数である。これは、 a が上記範囲の下限未満であると、得られるオルガノポリシロキサンが液体状から固体状に変化し、取
25 扱作業性が低下するからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、（A 1－1）で示される有機ケイ素化合物を硬化させた場合の硬化物の透明性が低下する場合がある。また、 b が上記範囲の上限を超えると、（A 1－1）で示される有機ケイ素化合物を硬化させた場合の硬化物にべたつきが生じるようになるからであ

る。また、 c が上記範囲の下限未満であると、(A1-1)で示される有機ケイ素化合物を用いた組成物または該有機ケイ素化合物を硬化させた場合の硬化物の屈折率が著しく低下し、本発明の目的に反する結果となる。一方、 c が上記範囲の上限を超えると、(A1-1)で示される有機ケイ素化合物を硬化させた場合の硬化物が硬く、脆くなりすぎる場合がある。

ここで、(A)成分がヒドロシリル化反応により得られる硬化物からなるマトリックス材である場合、(A1-1)成分および架橋剤を含んでなる硬化物の25℃における屈折率が1.550以上であることが必要である。ここで、(A1-1)成分は未硬化の状態で屈折率が1.550以上であるものを用いることができるが、架橋剤の選択等により、硬化反応によって得られる有機ケイ素化合物からなるマトリックス材の屈折率が、硬化前より増加する場合には、(A1-1)成分として屈折率が1.550未満であるもの、例えば、屈折率1.530以上の成分を使用してもよい。さらに、(A1-1)成分として屈折率が1.550未満であるものを用いる場合には、架橋剤として、少なくとも1以上のヒドロシリル化反応性官能基と、少なくとも1以上のフェニル、縮合多環芳香族基等を分子中に含むものを用いることが特に望ましい。その際、(A1-1)成分は、未硬化の状態で屈折率が1.550に近い方がより好ましく、屈折率が1.535以上、より好適には1.540以上の成分の使用が好ましい。また、前記の(A1-1)成分を用いて得られる硬化物の屈折率は、1.550～1.750であることが好ましく、特に、屈折率が1.570～1.650の範囲であることが好ましい。

前記の(A1-1)で示される有機ケイ素化合物が未硬化の状態で直接マトリックス材となる場合、(A1-1)成分は未硬化の状態で25℃における屈折率が1.550以上であることが必要である。その際、(A1-1)成分は、未硬化の状態で屈折率が1.550～1.750であることが好ましく、特に、屈折率が1.570～1.650の範囲であることが好ましい。かかる高屈折率の前記の(A1-1)で示される有機ケイ素化合物は、式中、 $0.1 \leq a \leq 0.5$ 、 $b = 0$ 、 $0.5 \leq c \leq 0.9$ 、 $d = 0$ 、かつ、 $a + b + c + d = 1$ を満たす数である場合、特に好適に得ることができる。

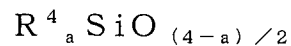
次に、下記式（A 1－2）で定義される有機ケイ素化合物は、ポリオルガノメ
タロシロキサンであり、本出願人らが米国仮出願番号 No. 61/666,031
およびその優先権に基づく国際特許出願で提案した成分と同様にして製造するこ
とができる。かかる有機ケイ素化合物は、メタロキシ単位を有するため、屈折率
5 1.600を超える高屈折率のマトリックス材料が比較的容易に得られる利点がある。
かかるポリオルガノメタロシロキサンは、ヒドロシリル化反応により硬化
して熱伝導性部材となる硬化物の主剤として用いても良く、硬化させることなく、
熱伝導性グリースまたは熱軟化性の熱伝導性組成物の主剤として用いても良い。

（A 1－2）一般式（1）：



（式中、Mは周期律表 2 A 族、2 B 族、4 A 族、5 A 族の原子であり、xはMの
価数である。）

で表されるメタロキシ単位、および一般式（2）：



15 （式中、 R^4 はアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、または水
素原子であり、aは $0 < a \leq 3$ を満たす数である。）

で表されるオルガノシロキサン単位から少なくともなるポリオルガノメタロシロ
キサン

20 以下、（A 1－2）で表わされるポリオルガノメタロシロキサンについて詳細
に説明する。

当該ポリオルガノメタロシロキサンは、一般式（1）： $\text{MO}_{x/2}$ で表されるメ
タロキシ単位および一般式（2）： $\text{R}^4_a \text{SiO}_{(4-a)/2}$ で表されるオルガノシロ
キサン単位から少なくともなるものである。好適には、Mは周期律表 2 A 族、2
B 族、4 A 族、5 A 族から選ばれる 2 種類以上の異なる原子であり、得られるポ
25 リオルガノメタロシロキサンの屈折率、耐湿性および耐熱性を改善する見地から、
周期律表 4 A 族または 5 A 族の原子と、周期律表 2 A 族または 2 B 族の原子を
少なくとも 1 種ずつ含むことが特に好ましい。

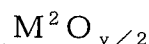
一般式（1）で表されるメタロキシ単位は、金属原子Mを含み、得られるポリ

オルガノメタロシロキサンの特性を改善する成分である。具体的には、周期律表 4 A 族または 5 A 族の原子が含まれる場合には、得られるポリオルガノメタロシロキサンの屈折率が上昇する。また、周期律表 2 A 族または 2 B 族の原子が含まれる場合には、ポリオルガノメタロシロキサンの耐熱性および耐湿性が改善される。さらに、周期律表 4 A 族または 5 A 族の原子と、周期律表 2 A 族または 2 B 族の原子を少なくとも 1 種ずつ含む場合には、得られるポリオルガノメタロシロキサンの屈折率、耐湿性および耐熱性が期待される。

従って、式 (A 1-2) で定義される有機ケイ素化合物は、より好適には、一般式 (1-1) :



(式中、 M^1 は周期律表 4 A 族または 5 A 族の原子であり、 x は M^1 の価数である。) で表されるメタロキシ単位、
一般式 (1-2) :



15 (式中、 M^2 は周期律表 2 A 族または 2 B 族の原子であり、 y は M^2 の価数である。) で表されるメタロキシ単位、および
一般式 (2) :



(式中、 R^4 はアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、または水素原子であり、 a は $0 < a \leq 3$ を満たす数である。) で表されるオルガノシロキサン単位から少なくともなるポリオルガノメタロシロキサンである。

すなわち、好適には、(A 1-2) で表わされるポリオルガノメタロシロキサンは、一般式 (1-1) : $M^1 O_{x/2}$ で表されるメタロキシ単位、一般式 (1-2) : $M^2 O_{y/2}$ で表されるメタロキシ単位、および一般式 (2) : $R^4_a SiO_{(4-a)/2}$ で表されるオルガノシロキサン単位から少なくともなるものである。

一般式 (1-1) で表されるメタロキシ単位は、該ポリオルガノメタロシロキサンの屈折率を上げる単位である。一般式 (1-1) 中、 M^1 は周期律表 4 A 族ま

たは5 A族の原子であり、具体的には、T i、Z r、H f等の4 A族の原子、またはV、N b、T a等の5 A族の原子から選択される原子であり、好ましくは、T i、Z rである。また、一般式(1)中、xはM¹の価数を表し、原子の種類によって異なり、1~7の整数である。例えば、T iの価数は3または4であり、

5 Z rやH fの価数は4である。

一般式(1-2)で表されるメタロキシ単位は、該ポリオルガノメタロシロキサンの耐熱性、耐湿性を向上させる単位である。一般式(1-2)中、M²は周期律表2 A族または2 B族の原子であり、具体的には、C a、S r、B a等の2 A族の原子、または、Z n、C d、H g等の2 B族の原子から選択される原子であり、耐熱性が優れることから、好ましくは、Z n、C a、B aであり、特に好ましくは、Z nである。また、一般式(2)中、yはM²の価数を表し、原子の種類によって異なり、1~7の整数である。例えば、Z n、C a、B aの価数は2である。

一般式(2)で表されるオルガノシロキシ単位は、該ポリオルガノメタロシロキサンの耐熱性、耐湿性、有機ポリマーへの相溶性を向上させる単位である。一般式(3)中、R⁴はアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、または水素原子である。R⁴のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が例示され、好ましくは、メチル基である。R⁴のアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基が例示され、好ましくはビニル基である

20 R⁴のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ピレニル基、およびこれらのアリール基の水素原子をメチル基、エチル基等のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子で置換したアリール基が例示され、好ましくは、フェニル基、ナフチル基である。R⁴のアラルキル基としては、ナフチルエチル基、
25 ナフチルプロピル基、アントラセニルエチル基、フェナントリルエチル基、ピレニルエチル基、およびこれらのアラルキル基の水素原子をメチル基、エチル基等のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子で置換したアラルキル基が例示される。本発明のポリオルガノ

メタロシロキサンを、ヒドロシリル化反応性とすることができることから、一分子中、少なくとも1個の R^4 はアルケニル基または水素原子であることが好ましい。

また、一般式(2)中、 a は、 $0 < a \leq 3$ を満たす数であり、ポリオルガノメタロシロキサンの屈折率が大きくなり、有機ポリマーへの相溶性が向上することから、好ましくは、 $1 < a \leq 3$ を満たす数である。

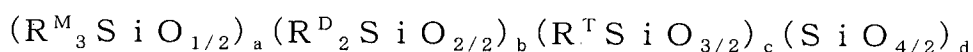
該ポリオルガノメタロシロキサンにおいて、一般式(1-1)で表されるメタロキシ単位、一般式(1-2)で表されるメタロキシ単位、および一般式(2)で表されるシロキサン単位のそれぞれの含有量は、一般式(1-1)で表されるメタロキシ単位と一般式(2)で表されるシロキサン単位の含有量の比が0.01 : 1 ~ 19 : 1の範囲内であることが好ましく、特に、0.5 : 1 ~ 10 : 1の範囲内であることが好ましい。また、一般式(1-2)で表されるメタロキシ単位と一般式(2)で表されるシロキサン単位の含有量の比が0.01 : 1 ~ 19 : 1の範囲内であることが好ましく、特に、0.10 : 1 ~ 10 : 1の範囲内であることが好ましい。これは、一般式(1-1)で表されるメタロキシ単位の含有量が、上記範囲の下限以下であると、ポリオルガノメタロシロキサンの屈折率が低下するからであり、一方、上記範囲の上限以上であると、ポリオルガノメタロシロキサンの有機ポリマーへの相溶性が低下するからである。また、一般式(1-2)で表されるメタロキシ単位の含有量が、上記範囲の下限以下であると、ポリオルガノメタロシロキサンの耐熱性、耐湿性が低下するからであり、一方、上記範囲の上限以上であると、ポリオルガノメタロシロキサンの屈折率が低下し、有機ポリマーへの相溶性が低下するからである。

前記の(A1-2)で示される有機ケイ素化合物またはそれを硬化させてなる硬化物からなるマトリックス材は、25℃における屈折率が1.550 ~ 1.750であることが好ましく、屈折率が1.560 ~ 1.700の範囲であることが好ましい。特に、(A1-2)で示される有機ケイ素化合物はメタロキシ単位を有するので、屈折率が1.600 ~ 1.700の高屈折率のマトリックス材を得られる。かかる高屈折率の前記の(A1-2)で示される有機ケイ素化合物は、一般式(1-1)で表されるメタロキシ単位、一般式(1-2)で表されるメタロキ

シ単位および一般式(2)で表されるシロキサン単位のそれぞれの含有量の範囲が、1~10:0.10~10:1の範囲にある場合、特に好適に得ることができる。その際、一般式(1)で表されるメタロキシ単位中の M^1 はTiまたはZrであり、一般式(2)で表されるメタロキシ単位中の M^2 はZn、CaまたはBaであり、一般式(3)の R^4 の少なくとも40モル%以上がフェニル基またはナフチル基であることが特に好ましい。また、(A1-2)で示される有機ケイ素化合物がヒドロシリル化反応性である場合、一分子中、少なくとも1個の R^4 はアルケニル基または水素原子であることが好ましい。

また、下記(A1-3)で定義される有機ケイ素化合物は、 $-Z-(Q)_n$ で示される $(n+1)$ 価の官能基(Z)を介してもしくは直接にケイ素原子に結合した、高極性官能基、水酸基含有基、ケイ素原子含有加水分解性基もしくはそれらの金属塩誘導体から選択される官能基(Q)を有する基を有し、かつ、前記ケイ素原子が、さらに、他のシロキサン単位中の酸素原子($-O-$)に結合した構造を有することを特徴とする。このような有機ケイ素化合物は、本出願人らが日本国特許出願2012-208701号で提案した成分と同様にして製造することができる。

(A1-3) 下記平均構造式で表わされる、 $(n+1)$ 価の官能基(n は1以上の数)を介して、または直接にケイ素原子に結合した、高極性官能基、水酸基含有基、ケイ素原子含有加水分解性基またはそれらの金属塩誘導体から選択される官能基を有し、かつ、前記ケイ素原子が、さらに、他のシロキサン単位中の酸素原子($-O-$)に結合した構造を有する有機ケイ素化合物。



式中、 R^M 、 R^D および R^T は、各々独立に、

一価炭化水素基、水素原子、水酸基、アルコキシ基、 $-Z-(Q)_n$ で示される $(n+1)$ 価の官能基を介してもしくは直接にケイ素原子に結合した、高極性官能基、水酸基含有基、ケイ素原子含有加水分解性基もしくはそれらの金属塩誘導体から選択される官能基(Q)を有する基、または、他のシロキサン単位のSi原子に結合した2価の官能基である。ここで、一価炭化水素基は、好適には、独

立に炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数2～10のアルケニル基または炭素原子数6～22のアリール基、アラルキル基であり、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*s*-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、シクロペンチル、ヘキシル等の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキル基；ビニル基、プロペニル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキセニル基等のアルケニル基；フェニル基、ナフチル基が例示される。工業的に好適には、一価炭化水素基は、メチル基、ビニル基、ヘキセニル基、フェニル基またはナフチル基である。他のシロキサン単位のSi原子に結合した2価の官能基は、炭素数2～20のアルキレン基または炭素数8～22のアラルキレン基が例示される。屈折率1.55以上の有機ケイ素化合物を与えるため、全ての R^M 、 R^D および R^T のうち、一価炭化水素基であるものの少なくとも50モル%以上がフェニル基またはナフチル基であり、好適には、一価炭化水素基であるものの少なくとも60モル%以上がフェニル基またはナフチル基であることが望ましい。

式中、*a*～*d*は、各々0または正の数であり、*a* + *b* + *c* + *d*は2～1000の範囲の数である。ここで、*a* + *b* + *c* + *d*は2～500であることが好ましく、2～100であることがより好ましい。また、光学用微細部材の表面を、その分散性の改善等の目的で後処理するために使用する場合、*a* + *b* + *c* + *d*は、3～500であることがより好ましく、5～200の範囲がさらに好ましく、7～100の範囲が特に好ましい。その際、上記の平均構造式中の、上記官能基(Q)を有するケイ素原子の数(*x*) (ただし、官能基(Q)中のケイ素原子を除く)は、前記の*a* + *b* + *c* + *d*の1/3以下の数であることが好ましく、表面改質の観点から、1/5以下の数であることがより好ましく、1/10以下の数であることがさらに好ましく、1/20以下の数であることが特に好ましい。

全ての R^M 、 R^D および R^T のうち、少なくとも1つは(*n* + 1)価の官能基を介してもしくは直接にケイ素原子に結合した、高極性官能基、水酸基含有基、ケイ素原子含有加水分解性基もしくはそれらの金属塩誘導体から選択される官能基(Q)を有する基である。当該官能基は、熱伝導性充填剤または他の光学材料の表面と相互作用することにより、その表面の特性を改質することができる。かか

る表面との相互作用は、官能基の極性に由来する材料表面との相互作用もしくは結合反応、末端水酸基に由来する水素結合の形成、または加水分解性官能基による材料表面との結合反応であり、少量の使用であっても優れた表面改質効果が実現される利点がある。特に、かかる官能基（Q）を有する有機ケイ素化合物の使用により、熱伝導性充填剤等の表面を改質してマトリクス材中への分散性を改善
5 することができ、さらに、当該有機ケイ素化合物自身が高屈折率であるため、マトリックス材の屈折率を1.55以上の高屈折率で維持できる利点がある。

式中、 $-Z-$ は $(n+1)$ 価の官能基であり、当該官能基中に、窒素、酸素、リン、および硫黄から選ばれるヘテロ原子、2価以上のアリーレン基、2価以上のアルケニレン基、2価以上のアルキニレン基、(ポリ)シロキサン単位、シルアルキレン単位等を含んでいてもよい直鎖若しくは分岐のアルキレン基であって、
10 アルキレン部分またはアルキレン部分以外の部分でケイ素原子または高極性官能基、水酸基含有基、ケイ素原子含有加水分解性基またはそれらの金属塩誘導体から選択される官能基（Q）が結合している2価以上の炭化水素基であることが好ましい。好適には、 $(n+1)$ 価の官能基は2～4価の官能基であり、特に好適には、2価の官能基である。 $-Z-$ として最も好適には、炭素原子数2～20のアルキレン基である。

上記のQは、高極性官能基、水酸基含有基、ケイ素原子含有加水分解性基またはそれらの金属塩誘導体から選択される官能基である。

20 高極性官能基は、具体的にはヘテロ原子（O，S，N，P等）を含む極性の官能基であり、熱伝導性充填剤等の基材表面の反応性官能基（親水基含む）と相互作用して、当該有機ケイ素化合物を基材表面に結合または配向させ、表面改質に寄与する。このような高極性官能基として、ポリオキシアルキレン基、シアノ基、アミノ基、イミノ基、4級アンモニウム基、カルボキシル基、エステル基、アシル基、カルボニル基、チオール基、チオエーテル基、スルホン基、硫酸水素基、
25 スルホニル基、アルデヒド基、エポキシ基、アミド基、ウレア基、イソシアネート基、リン酸基、オキシリン酸基、無水カルボン酸基等を有する官能基が例示できる。好適には、これらの高極性官能基は、アミン類、カルボン酸類、エステ

ル類、アミド類、アミノ酸類、ペプチド類、有機リン化合物、スルホン酸、チオカルボン酸、アルデヒド類、エポキシ系化合物、イソシアネート系化合物、カルボン酸無水物から誘導される官能基である。

水酸基含有基は、シラノール基、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基またはポリエーテル性水酸基を有する親水性官能基であり、熱伝導性充填剤等の表面と脱水縮合したり、1以上の水素結合を形成することにより、当該有機ケイ素化合物を基材表面に結合または配向させ、表面改質に寄与する。具体的には、ケイ素原子に結合したシラノール基、一価または多価アルコール性水酸基、糖アルコール性水酸基、フェノール性水酸基、末端にOH基を有するポリオキシアルキレン基が例示される。好適には、これらは、ヒドロキシシラン類、一価または多価アルコール類、フェノール類、ポリエーテル系化合物、(ポリ)グリセリン化合物、(ポリ)グリシジルエーテル系化合物、親水性糖類から誘導されてなる官能基である。

ケイ素原子含有加水分解性基は、ケイ素原子に結合した1個以上の加水分解性基を有する官能基であり、ケイ素原子に直結した1価の加水分解性原子（水と反応することでシラノール基を生成する原子）及びケイ素原子に直結した1価の加水分解性基（水と反応することでシラノール基を生成する基）の少なくとも一方を有するシリル基である限り特に限定されない。このようなケイ素原子含有加水分解性基は、加水分解してシラノール基を生成し、このシラノール基は、熱伝導性充填剤等の基材表面（M）と脱水縮合して、 $\text{Si}-\text{O}-\text{M}$ （基材表面）なる化学結合を形成する。このケイ素原子含有加水分解性基は、本発明の有機ケイ素化合物中に1個のみ存在しても2個以上存在してもよく、2個以上存在する場合は同種であっても異種であってもよい。

好適には、ケイ素原子含有加水分解性基は、 $-\text{SiR}^f\text{X}_{3-f}$ で表わされるケイ素原子含有加水分解性基が例示できる。式中、 R^f はアルキル基またはアリール基であり、Xはアルコキシ基、アリールオキシ基、アルケノキシ基、アシロキシ基、オキシム基、アミノ基、アミド基、メルカプト基、アミノキシ基およびハロゲン原子から選択される加水分解性基であり、fは0～2の数である。より具体

的には、Xはメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基等のアルコキシ基；イソプロペノキシ基等のアルケノキシ基；アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアシロキシ基；メチルエチルケトオキシム基等のオキシム基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のアミノ基；N-エチルアセトアミド基等のアミド基；メルカプト基；アミノキシ基およびハロゲン原子から選択される加水分解性基であり、炭素原子数1～4のアルコキシ基、(イソ)プロペノキシ基、または塩素であることが好ましい。

また、R⁵はメチル基またはフェニル基であることが好ましい。これらのケイ素原子含有加水分解性基は、具体的には、トリクロロシリル基、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、メチルジメトキシシリル基、ジメチルメトキシシリル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

上記の高極性官能基、水酸基含有基、ケイ素原子含有加水分解性基の金属塩誘導体は、アルコール性水酸基、カルボキシル基等の有機酸基、シラノール基、リン酸基、スルホン基等の-OH基の一部が金属と塩構造を形成している官能基であり、特に、ナトリウム等のアルカリ金属塩、マグネシウム等のアルカリ土類金属塩、アルミニウム塩等が好適に例示される。これらの金属塩誘導体においては、官能基中の-O⁻部分が、熱伝導性充填剤等の基材表面と静電的に相互作用したり、水素結合を形成したりして、当該有機ケイ素化合物を基材表面に結合または配向させ、表面改質に寄与する。

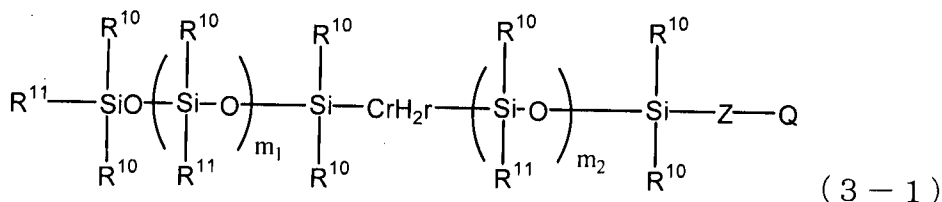
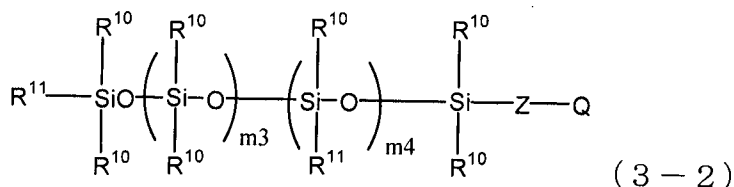
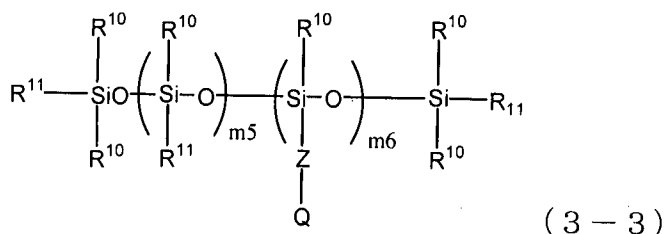
特に好適には、前記の官能基(Q)はカルボキシル基、アルデヒド基、リン酸基、チオール基、スルホ基、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基、アミノ基、エステル基、アミド基、ポリオキシアルキレン基、 $-SiR^5_fX_{3-f}$ で表わされるケイ素原子含有加水分解性基(式中、R⁵はアルキル基またはアリール基であり、Xはアルコキシ基、アリールオキシ基、アルケノキシ基、アシロキシ基、ケトキシメート基およびハロゲン原子から選択される加水分解性基であり、fは0～2の数である。)またはそれらの金属塩誘導体から選択される基である。特に、本発明に係る有機ケイ素化合物を、熱伝導性充填剤、蛍光体微粒子、金属酸化物微粒子、金属微粒子、ナノ結晶構造および量子ドットから選ばれる1以上の

基材の表面を、その分散性の改善等の目的で後処理するために使用する場合、カルボキシル基、一価または多価アルコール性水酸基、ポリオキシアルキレン基、 $-SiR^5_fX_{3-f}$ で表わされるケイ素原子含有加水分解性基が好適に用いられる。

当該有機ケイ素化合物が、分子中に 1 以上の縮合反応性の官能基またはヒドロシリル化反応性の官能基を有する場合、所望により、硬化性組成物の主剤の全部または一部として用いることができる。具体的には、硬化性の熱伝導性組成物として、分子中に 1 以上の縮合反応性の官能基またはヒドロシリル化反応性の官能基を有する前記の有機ケイ素化合物、架橋剤となる反応性シリコーン、基材および硬化反応触媒を添加し、in-situ で熱伝導性充填剤の表面を処理する方法（インテグラルブレンド法）の後、組成物全体を硬化させることができる。特に、本発明に係る有機ケイ素化合物はシリコーン系材料に対する配合安定性に優れるため、上記の硬化反応により、硬化物中の基材の分散性および熱的安定性に優れ、かつ、全体が均一で高屈折率の熱伝導性の硬化物を与えることができる利点がある。

例えば、基材、分子中に 1 以上のアルケニル基またはアシロキシ基を有する前記の有機ケイ素化合物、分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン、およびヒドロシリル化反応用触媒を均一に混合することにより、本発明に係る有機ケイ素化合物により表面処理された基材を含む熱伝導性組成物を調製し、当該組成物を加熱等により硬化させることは、本願発明の好適な実施形態に包含される。

以上のような本発明に係る有機ケイ素化合物として、以下の構造式（3-1）～（3-3）で示される直鎖状または分岐鎖状のシロキサン結合またはシルアルキレン結合からなる、本質的に疎水性の主鎖シロキサン構造を有し、側鎖（シルアルキレン結合等を介して分岐した構造を含む）または末端のケイ素原子に（ $n+1$ ）価の官能基を介してもしくは直接にケイ素原子に結合した、高極性官能基、水酸基含有基、ケイ素原子含有加水分解性基もしくはそれらの金属塩誘導体から選択される官能基（Q）を有する有機ケイ素化合物が例示できる。



上式中、 $-\text{Z}-\text{Q}$ は前記通りの基であり、 R^{10} は、各々独立に、メチル基、フェニル基またはナフチル基であり、 R^{11} は、各々独立に水素原子、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数2～22のアルケニル基、フェニル基、ナフチル基および $-\text{Z}-\text{Q}$ で示される基から選ばれる一価官能基である。

式(3-1)において、 m_1 、 m_2 は各々1以上の数であり、 m_1+m_2 は2～400の範囲の数であることが好ましく、 m_1 が2～200の範囲の数であり、 m_2 が1～100の範囲の数であることが特に好ましい。式(3-1)において、 r は1～20の範囲の数であり、2～12の範囲の数であることが好ましい。また、ヒドロシリル化反応硬化性のシリコーン樹脂への配合安定性を改善する目的で、 R^{11} で示される官能基の1個以上が炭素原子数2～22のアルケニル基または水素原子であることが特に好ましい。さらに、有機ケイ素化合物の屈折率を高める目的で、全ての R^{10} および R^{11} の少なくとも50モル%以上が、フェニル基またはナフチル基であることが好ましい。また、 $-\text{Z}-\text{Q}$ で示される基が結合したケイ素原子数は、式(3-1)で示される有機ケイ素化合物中のケイ素原子の数(ただし、官能基(Q)中のケイ素原子を除く)の $1/3$ 以下の数であることが好ましく、基材の表面改質の観点から、 $1/5$ 以下の数であることがより好ましい。

式(3-2)において、 m_3 、 m_4 は各々0以上の数であり、 $m_3 + m_4$ は0
～400の範囲の数であることが好ましく、 m_3 が2～300の範囲の数であり
、 m_4 が0～100の範囲の数であることが特に好ましい。また、ヒドロシリル
化反応硬化性のシリコーン樹脂への配合安定性を改善する目的で、 R^{11} で示され
5 る官能基の1個以上が炭素原子数2～22のアルケニル基または水素原子である
ことが特に好ましい。さらに、有機ケイ素化合物の屈折率を高める目的で、全て
の R^{10} および R^{11} の少なくとも50モル%以上が、フェニル基またはナフチル基
であることが好ましい。また、 $-Z-Q$ で示される基が結合したケイ素原子数は
、式(3-2)で示される有機ケイ素化合物中のケイ素原子の数(ただし、官能
10 基(Q)中のケイ素原子を除く)の $1/3$ 以下の数であることが好ましく、基材
の表面改質の観点から、 $1/5$ 以下の数であることがより好ましい。

式(3-3)において、 m_5 は0以上の数であり、 m_6 は1以上の数であり、
 $m_5 + m_6$ は1～400の範囲の数であることが好ましく、 m_5 が0～300の
範囲の数であり、 m_4 が1～10の範囲の数であることが特に好ましい。また、
15 ヒドロシリル化反応硬化性のシリコーン樹脂への配合安定性を改善する目的で、
 R^{11} で示される官能基の1個以上が炭素原子数2～22のアルケニル基または水
素原子であることが特に好ましい。さらに、有機ケイ素化合物の屈折率を高める
目的で、全ての R^{10} および R^{11} の少なくとも50モル%以上が、フェニル基また
はナフチル基であることが好ましい。また、 $-Z-Q$ で示される基が結合したケ
20 イ素原子数は、式(3-3)で示される有機ケイ素化合物中のケイ素原子の数(こ
ただし、官能基(Q)中のケイ素原子を除く)の $1/3$ 以下の数であることが好
ましく、基材の表面改質の観点から、 $1/5$ 以下の数であることがより好ましい。

前記の(A1-3)で示される有機ケイ素化合物またはそれを硬化させてなる
硬化物からなるマトリックス材は、25℃における屈折率が1.550～1.75
25 0であることが好ましく、屈折率が1.560～1.650の範囲であることが好
ましい。特に、(A1-2)で示される有機ケイ素化合物はケイ素原子に結合し
た一価炭化水素基の50モル%以上がフェニル基またはナフチル基なので、屈折
率が1.550～1.650の高屈折率のマトリックス材を得られる。かかる高屈

折率の前記の (A 1 - 3) で示される有機ケイ素化合物は、特に、前記の構造式 (3 - 1) ~ (3 - 3) で表わされるものであり、特に、Qとしてトリアルコキシシリル基を有し、Zが炭素原子数2~12のアルキレン基であるものが特に好適である。その際、全てのR¹⁰およびR¹¹の50~80モル%以上が、フェニル基またはナフチル基であり、R¹¹で示される官能基の1個以上が炭素原子数2~22のアルケニル基または水素原子であることが特に好ましい。

ここで、(A)成分がヒドロシリル化反応により得られる硬化物からなるマトリックス材である場合、(A 1 - 3)成分および架橋剤を含んでなる硬化物の25℃における屈折率が1.550以上であることが必要である。ここで、(A 1 - 3)成分は未硬化の状態で屈折率が1.550以上であるものを用いることができるが、架橋剤の選択等により、硬化反応によって得られる有機ケイ素化合物からなるマトリックス材の屈折率が、硬化前より増加する場合には、(A 1 - 3)成分として屈折率が1.550未満であるもの、例えば、屈折率1.530以上の成分を使用してもよい。さらに、(A 1 - 3)成分として屈折率が1.550未満であるものを用いる場合には、架橋剤として、少なくとも1以上のヒドロシリル化反応性官能基と、少なくとも1以上のフェニル、縮合多環芳香族基等を分子中に含むものを用いることが特に望ましい。その際、(A 1 - 3)成分は、未硬化の状態で屈折率が1.550に近い方がより好ましく、屈折率が1.535以上、より好適には1.540以上の成分の使用が好ましい。また、前記の (A 1 - 3) 成分を用いて得られる硬化物の屈折率は、1.550~1.750であることが好ましく、特に、屈折率が1.560~1.650の範囲であることが好ましい。

成分(A)である有機ケイ素化合物は、前記の (A 1 - 1) ~ (A 1 - 3) で示される有機ケイ素化合物を1種類以上含んでなるものが好ましいが、所望によりヒドロシリル化反応により硬化させる見地から、さらに、(A 2) 1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン、(A 3) 1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンまたはこれらの混合物を含有することが好ましい。なお、これらの成分(A 2) または成分(A 3) はその屈折率が1.550以上であることが好ましいが、屈

折率が1.550未満であっても用いることができる。しかしながら、これらを前記の屈折率1.550以上の有機ケイ素化合物と混合して得られる混合物または当該組成物を硬化させてなる硬化物は、全体として本発明のマトリックス材である成分(A)を構成する。従って、当該混合物または混合物を反応させてなる硬化物の25℃における屈折率は1.550以上であることが必要であり、好適には、その屈折率が1.550~1.750であり、より好適には屈折率が1.555~1.680であり、最も好適には、屈折率が1.560~1.650の範囲である。

成分(A2)は、一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンであり、特に限定されない。成分(A2)中のアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基が例示され、好ましくは、ビニル基またはヘキセニル基である。成分(A2)中のアルケニル基以外のケイ素原子に結合する基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が例示され、好ましくは、メチル基、フェニル基である。このような成分(A2)の分子構造としては、直鎖状、分岐状、環状、網状、一部分岐を有する直鎖状が例示される。

このような成分(A2)のオルガノポリシロキサンとしては、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、一般式： $R'_3SiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と一般式：

$R'_2R''SiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $SiO_{4/2}$ で表されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、一般式： $R'_2R''SiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $SiO_{4/2}$ で表されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、一般式： $R'R''SiO_{2/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $R'SiO_{3/2}$ で表されるシロキサン単位または一般式： $R''SiO_{3/2}$ で表されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、およびこれらのオルガノポリシロキサンの二種以上の混合物が例示される。なお、式中の R' は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基である。また、式中の R'' はアルケニル基であり、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基が例示される。

成分(A3)のオルガノポリシロキサンは、ケイ素原子結合水素原子を有するものであれば特に限定されない。成分(A3)中のケイ素原子結合水素原子の結合位置としては、分子鎖末端および／または分子鎖側鎖が例示される。成分(A3)中のケイ素原子に結合するその他の基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が例示され、好ましくは、メチル基、フェニル基である。このような成分(A3)の分子構造としては、直鎖状、分岐状、環状、網状、一部分岐を有する直鎖状が例示される。

このような成分(A3)のオルガノポリシロキサンとしては、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端

- ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルフェニルポリシロキサン、一般式： $R'_3SiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と一
- 5 般式： $R'_2HSiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $SiO_{4/2}$ で表されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、一般式： $R'_2HSiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $SiO_{4/2}$ で表されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、一般式： $R'HSiO_{2/2}$ で表されるシロキサン単位と一般式： $R'SiO_{3/2}$ で表されるシロキサン単位または式： $HSiO_{3/2}$
- 10 $/2$ で表されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、およびこれらのオルガノポリシロキサンの二種以上の混合物が例示される。なお、式中の R' は前記と同様の基である。

成分(A2)または成分(A3)を含む混合物または当該混合物を硬化させてなる硬化物の屈折率は1.55以上であることが必要であり、成分(A2)または

15 成分(A3)は、分子中に1以上のフェニル基を有することが特に好ましい。また、本発明に係る熱伝導性組成物のマトリックス材の屈折率を高める見地からは、成分(A2)または成分(A3)は、分子中に1以上のフェニル基、縮合多環芳香族基等を含むことが好ましく、分子中に複数のフェニル基またはナフチル基を有することが特に好適である。

- 20 本発明に係る熱伝導性組成物のマトリックス材は、必ずしも硬化性組成物またはそれを反応させてなる硬化物に限定されるものではないが、成分(A2)または成分(A3)を含む混合物をヒドロシリル化反応により硬化させる場合、成分(C)はヒドロシリル化反応用触媒を含むことが好ましい。

ヒドロシリル化反応用触媒は、白金系触媒、ロジウム系触媒、パラジウム系触

25 媒が例示され、本組成物の硬化を著しく促進できることから白金系触媒が好ましい。この白金系触媒としては、白金微粉末、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金-アルケニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体、白金-カルボニル錯体が例示され、好ましくは、白金-アルケニルシロキサン錯体である。

本発明に係る熱伝導性組成物を、ヒドロシリル化反応硬化性組成物として設計する場合、上記組成物中のアルケニル基に対して、ケイ素原子結合水素原子がモル比で0.1～5となる範囲内の量であり、特に、0.5～2となる範囲内の量であることが好ましい。

- 5 また、上記のヒドロシリル化反応硬化性組成物において、成分（C）であるヒドロシリル化反应用触媒の含有量は上記組成物の硬化を促進する量であれば特に限定されないが、具体的には、上記組成物に対して、質量単位で、成分（C）中の触媒金属が0.01～500 ppmの範囲内となる量、さらには、0.01～100 ppmの範囲内となる量、特に、0.01～50 ppmの範囲内となる量で
10 あることが好ましい。

- 成分（B）は、単独または複数の成分からなる熱伝導性充填剤であり、本発明に係る熱伝導性組成物、それを硬化させてなる硬化物またはそれからなる熱伝導性材料に、優れた熱伝導特性を付与する成分である。かかる熱伝導性充填剤としては、無機物や有機物からなる充填剤を用いることができる。特に、熱伝導率が
15 高いことから無機物充填剤を用いることが好ましいが、光を透過しない金属製の無機物充填剤またはカーボンブラック、黒鉛等は、透明性が求められる用途には用いないことが好ましい。

- 本発明は、成分（A）として、屈折率が1.55以上のマトリックス材である有機ケイ素化合物を用いることにより、組成物またはその硬化物の透明性および熱
20 伝導率に優れ、かつ高屈折率である熱伝導性組成物を提供するものであるから、熱伝導性充填剤としての無機質充填剤は、その屈折率が1.500～1.800であることが好ましく、特に、屈折率1.550～1.700の無機質充填剤を用いることが好ましい。

- 熱伝導特性および透明化のための屈折率調整の見地から、本発明に係る熱伝導
25 性組成物において好適な熱伝導性充填剤は、金属水酸化物、金属炭酸塩、および金属酸化物の水和物から選ばれる1種類以上の熱伝導性充填剤である。特に、屈折率1.550～1.700の範囲では、本発明に係る屈折率1.550以上の有機ケイ素化合物からなるマトリックス材との屈折率の差を小さく設計することが容

易であるから、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、およびベーマイトから選ばれる 1 種類以上の熱伝導性充填剤の使用が特に好ましい。これらの熱伝導性充填剤は、屈折率が 1.570 ~ 1.650 の範囲であり、前記の有機ケイ素化合物からなる高屈折率のマトリックス材に対して、屈折率の

5 差を最小化でき、高屈折率を維持し、透明性および熱伝導性に優れた熱伝導性組成物を与えることができる。水酸化アルミニウム等の金属水酸化物は、8 W/m · K 程度の熱伝導率を有すると予想されており、これらを配合することにより、組成物の熱伝導性を十分に高めることができる。また、透明性に影響を与えない範囲で、アルミナ、酸化亜鉛、酸化マグネシウム等の金属酸化物；窒化ホウ素、

10 窒化アルミニウム等の金属窒化物；炭化ホウ素、炭化ケイ素等の金属炭化物；アルミニウム、銅、ニッケル等の金属を併用して使用することも可能である。

熱伝導性充填剤の屈折率は、異方性が小さいほど好ましく、より好ましくは屈折率の異方性が無いこと、即ち、屈折率が等方性であることが好ましい。熱伝導性充填剤の屈折率が等方性であれば、熱伝導性充填剤の方向によらず成分 (A)

15 である有機ケイ素化合物からなるマトリックス材と熱伝導性充填剤の屈折率との差を小さくすることにより、熱伝導性組成物の透明性をさらに改善することが容易になる。

熱伝導性充填剤の形状は、特に限定されるものではなく、球状、鱗片状、多面体状、不定形形状、棒状、板状、紡錘状、フレーク状、繊維状、針状などがあり

20 どの形状を用いてもよい。また、添加する熱伝導性充填剤の形状は一種類のみにする必要はなく二種以上の形状の混合物にしてもよい。

熱伝導性充填剤はその表面を表面処理剤で表面処理したものであってもよい。表面処理剤としては、例えば、シランカップリング剤（アルコキシシランまたは、アルキルアルコキシシラン等）、シラザン、脂肪酸、脂肪酸エステル、アルコール、アルキルチオールが挙げられるがこれらに限定されるものではなく、分散性、耐薬品性、耐水性、耐熱性等の改質の目的に合わせて、公知の表面処理剤および表面処理方法を適宜選択することができる。特に、疎水化処理されたフィラーを用いると、オルガノポリシロキサン組成物中に高充填率でフィラーを分散させ

25

ることができ、組成物の粘度の増大が抑制され、取り扱い性が向上する利点がある。これらの表面処理剤は、その目的に応じ、単独で又は2種以上組み合わせてもよい。

熱伝導性充填剤の疎水化に用いる表面処理剤として、有機チタン化合物、有機
5 ケイ素化合物、有機ジルコニウム化合物、有機アルミニウム化合物及び有機リン
化合物からなる群から選択される少なくとも1種の表面処理剤を使用することが
好ましい。特に、有機ケイ素化合物として、アルコキシシラン、アルキルアルコ
キシシラン、シラザン、シロキサン、カルボシラン等の低分子量の有機ケイ素化
10 合物、並びに、ポリシラン、ポリシラザン、ポリシロキサン、ポリカルボシラン
等の有機ケイ素ポリマー又はオリゴマーが例示される。

熱伝導性充填剤の平均粒径は、限定されないが、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であることが好
ましい。平均粒径が小さい熱伝導性充填剤は比表面積が大きいため、平均粒径が
大きい熱伝導性充填剤と比較して配合した組成物の粘度が高くなり易く、熱伝導
性充填剤を高充填し難くなる。より好ましい熱伝導性充填剤の平均粒径は $1\ \mu\text{m}$
15 以上であり、平均粒径が $1\sim 100\ \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $1\sim 50\ \mu\text{m}$ の範囲
が特に好ましい。熱伝導性充填剤は、その目的に応じ2種類以上の粒子径を有す
るものを組み合わせて使用することも可能である。例えば、2種類の粒子径を組
み合わせる場合、一方の粒子径が $1\sim 10\ \mu\text{m}$ であり、もう一方の粒子径が $5\sim$
 $100\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。特に、平均粒径の大きい熱伝導性充填剤と平
20 均粒径の小さい熱伝導性充填剤とを最密充填理論分布曲線に従う比率で組み合わ
せることが好ましく、これにより充填効率が向上して低粘度化及び高熱伝導化が
可能になる利点がある。

透明性の見地から、成分(A)からなるマトリックス材と(B)熱伝導性充填
剤の屈折率の差が絶対値で 0.05 以下であることが好ましく、特に、屈折率の差
25 が絶対値で 0.03 以下であることがより好ましく、絶対値で $0.00\sim 0.02$ の
範囲であることが最も好ましい。このようにすれば、マトリックス材中
で熱伝導性充填剤が光を散乱することを抑制し、高屈折率かつ透明性の高い透明
熱伝導性組成物を実現することができる。そしてこの透明熱伝導性組成物あるい

は硬化物は、屈折率、透明性および熱伝導性に優れた熱伝導性材料として用いることができる。

本発明に係る熱伝導性組成物またはその硬化物はその透明性に優れ、0.2 mmの厚さにおける可視光（波長600 nm）の光透過率が65%以上であるものを容易に得ることができる。好適には、波長600 nmの光透過率は75%以上であり、特に80%以上であることが好ましい。上記の成分（A）からなるマトリックス材と（B）熱伝導性充填剤の屈折率の差が絶対値で0.00～0.02の範囲である場合、比較的容易に上記の光透過率が90%以上の熱伝導性組成物またはその硬化物を得られる点で極めて有用である。また、本発明に使用される有機ケイ素化合物と熱伝導性充填剤は、屈折率の温度依存係数が異なるため、測定温度により屈折率差が異なり、透過率も異なる。所望の温度での透過率を向上させるために、所望温度での屈折率差を小さくする手法を取ることも可能である。

本発明に係る熱伝導性組成物は、（A）成分 100質量部に対して、（B）成分 10～2000質量部を含有してなるものであり、好適には、（B）成分が20～1500質量部の範囲であり、より好適には、25～1000質量部の範囲であり、特に好適には、30～750質量部の範囲である。（B）成分の含有量が前記下限未満では、熱伝導率が十分ではなく、特に、0.2 W/m・K以上の熱伝導性が得られない場合がある。一方、（B）成分の含有量が前記上限を超えると、熱伝導性組成物の粘度が上昇し、取り扱いや成形が困難になるばかりでなく、粘度の上昇により気泡が入り易くなり、透明性が損なわれる場合がある。

（B）成分の含有量が本発明の範囲にある場合、高屈折率、高透明性に加えて、0.3～3.0 W/m・Kの優れた熱伝導特性を備えた組成物またはそれからなる熱伝導性硬化物を容易に得ることができる。

本発明に係る透明熱伝導性組成物には、その接着性を向上させるための接着付与剤を含有してもよい。この接着付与剤としては、トリアリルイソシアヌレート、トリメタクリルイソシアヌレート、トリアリルイソシアヌレートの1～2個のアリル基に1～2個のトリメトキシシリル基等のアルコキシシリル基が付加したアルコキシシリル置換・トリアリルイソシアヌレート及びその加水分解縮合物で

- あるシロキサン変性物（誘導体）のほか、ケイ素原子に結合したアルコキシ基を
一分子中に少なくとも 1 個有する有機ケイ素化合物が好ましい。このアルコキシ
基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、メトキシエ
トキシ基が例示され、特に、メトキシ基が好ましい。また、この有機ケイ素化
5 物のケイ素原子に結合するアルコキシ基以外の基としては、アルキル基、アルケ
ニル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン化アルキル基等の置換もしくは非
置換の一価炭化水素基；3-グリシドキシプロピル基、4-グリシドキシブチル
基等のグリシドキシアルキル基；2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基
、3-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピル基等のエポキシシクロヘキシル
10 アルキル基；4-オキシラニルブチル基、8-オキシラニルオクチル基等のオキ
シラニルアルキル基等のエポキシ基含有一価有機基；3-メタクリロキシプロピ
ル基等のアクリル基含有一価有機基；水素原子が例示される。この有機ケイ素化
合物はケイ素原子結合アルケニル基またはケイ素原子結合水素原子を有すること
が好ましい。また、各種の基材に対して良好な接着性を付与できることから、こ
15 の有機ケイ素化合物は一分子中に少なくとも 1 個のエポキシ基含有一価有機基を
有するものであることが好ましい。このような有機ケイ素化合物としては、オル
ガノシラン化合物、オルガノシロキサンオリゴマー、アルキルシリケートが例示
される。このオルガノシロキサンオリゴマーあるいはアルキルシリケートの分子
構造としては、直鎖状、一部分枝を有する直鎖状、分枝鎖状、環状、網状が例示
20 され、特に、直鎖状、分枝鎖状、網状であることが好ましい。このような有機ケ
イ素化合物としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,
4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシブ
ロピルトリメトキシシラン等のシラン化合物；一分子中にケイ素原子結合アルケ
ニル基もしくはケイ素原子結合水素原子、およびケイ素原子結合アルコキシ基を
25 それぞれ少なくとも 1 個ずつ有するシロキサン化合物、ケイ素原子結合アルコキ
シ基を少なくとも 1 個有するシラン化合物またはシロキサン化合物と一分子中に
ケイ素原子結合ヒドロキシ基とケイ素原子結合アルケニル基をそれぞれ少なくと
も 1 個ずつ有するシロキサン化合物との混合物、メチルポリシリケート、エチル

ポリシリケート、エポキシ基含有エチルポリシリケートが例示される。

本組成物において、この接着付与剤の含有量は限定されないが、本発明に係る透明熱伝導性組成物が熱伝導性グリースまたはヒドロシリル化反応により硬化する場合、組成物全体の 100 質量部に対して 0.01～10 質量部の範囲内である
5 ことが好ましい。

また、本発明に係る透明熱伝導性組成物がヒドロシリル化反応により硬化する場合、必要な保存性を与える任意の成分として、2-メチルー3-ブチン-2-オール、3,5-ジメチルー1-ヘキシン-3-オール、2-フェニルー3-ブチン-2-オール等のアルキンアルコール；3-メチルー3-ペンテン-1-イン
10 、3,5-ジメチルー3-ヘキセン-1-イン等のエンイン化合物；1,3,5,7-テトラメチルー1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラメチルー1,3,5,7-テトラヘキセニルシクロテトラシロキサン、ベンゾトリアゾール等の反応抑制剤を含有してもよい。

本組成物において、この反応抑制剤の含有量は限定されないが、組成物全体の
15 100 質量部に対して、0.0001～5 質量部の範囲内であることが好ましい。

本発明に係る透明熱伝導性組成物がヒドロシリル化反応により硬化する場合、LED 素子封止用、特に青色 LED、白色 LED、紫外 LED 等の素子封止用として極めて有用である。そのため、本発明の目的に反しない限り、各種公知の蛍光体粉末等を添加することができる。具体的には、蛍光体微粒子、金属微粒子、
20 ナノ結晶構造および量子ドットから選ばれる 1 以上の光学用微細部材を含有することができる。また、本発明の目的に反しない範囲で、その他の金属酸化物微粒子を含むものであってもよいが、屈折率がマトリックス材または熱伝導性充填剤と大きく異なる金属酸化物微粒子等を大量に配合すると、特に透明性および屈折率
25 の一部または全部は、前記の成分（A1-3）またはシランカップリング剤等により表面処理されたものであることが特に好ましい。

特に、本発明組成物は、本発明に係る透明熱伝導性組成物がヒドロシリル化反応により硬化する場合、蛍光体微粒子を含有することが好ましい。この蛍光体と

しては、例えば、発光ダイオード（LED）に広く利用されている、酸化物系蛍光体、酸窒化物系蛍光体、窒化物系蛍光体、硫化物系蛍光体、酸硫化物系蛍光体等からなる黄色、赤色、緑色、青色発光蛍光体が挙げられる。酸化物系蛍光体としては、セリウムイオンを包含するイットリウム、アルミニウム、ガーネット系のYAG系緑色～黄色発光蛍光体、セリウムイオンを包含するテルビウム、アルミニウム、ガーネット系のTAG系黄色発光蛍光体、および、セリウムやユーロピウムイオンを包含するシリケート系緑色～黄色発光蛍光体が例示される。酸窒化物系蛍光体としては、ユーロピウムイオンを包含するケイ素、アルミニウム、酸素、窒素系のサイアロン系赤色～緑色発光蛍光体が例示される。窒化物系蛍光体としては、ユーロピウムイオンを包含するカルシウム、ストロンチウム、アルミニウム、ケイ素、窒素系のカズン系赤色発光蛍光体が例示される。硫化物系としては、銅イオンやアルミニウムイオンを包含するZnS系緑色発光蛍光体が例示される。酸硫化物系蛍光体としては、ユーロピウムイオンを包含するY₂O₂S系赤色発光蛍光体が例示される。これらの蛍光材は、1種もしくは2種以上の混合物を用いてもよい。

本発明に係る透明熱伝導性組成物は、熱伝導性グリースの調製や硬化性組成物の成形、取り扱い等の所望により、有機溶剤を含むものであっても良い。有機溶剤は、（A）成分である屈折率が1.55以上である有機ケイ素化合物を分散又は溶解する沸点80～360℃のものであれば特に制限はなく、例えば、トルエン、キシレン、イソパラフィンが挙げられる。なお、揮発性溶剤の沸点は、好ましくは260～360℃の範囲である。揮発性溶剤の沸点が前記下限未満であると、揮発が速くなりすぎて作業中に組成物の粘度が上昇する場合がある。一方、沸点が前記上限を超えると透明熱伝導性組成物が熱伝導性グリースである場合、溶剤が残存しやすくなり、ボイドが発生する等して熱特性が低下する場合がある。

本発明に係る熱伝導性組成物は、所望により、使用する熱伝導性充填剤の表面に存在する酸化膜を除去し、より熱伝導性充填剤の特性を向上させるために、フラックス成分を付加的に用いることが有効である。フラックス成分は大きく分けて、無機系、有機系、樹脂系の3つに分けられる。無機系としては正リン酸、塩

酸、臭化水素酸、弗酸等の無機酸系、塩化亜鉛、塩化第一スズ、塩化アンモニウム、弗化アンモニウム、弗化ナトリウム、塩化亜鉛/塩化アンモニウム=75/25等の無機酸系等がある。有機系の具体例としては、蟻酸、酢酸、オレイン酸、ステアリン酸、アジピン酸、乳酸、グルタミン酸等の有機酸系、蟻酸アンモニウム、メチルアミン乳酸塩等の有機酸塩系、エチレンジアミン等のアミン系、メチルアミン塩酸塩、ブチルアミン臭化水素酸塩、エチレンジアミン塩酸塩、トリエタノールアミン塩酸塩、塩酸アニリン等のアミンハロゲン化水素酸塩系等がある。

5 樹脂系としては、ロジン、活性ロジン等がある。フラックスの配合量は、マトリックス材である成分(A)100質量部に対して0.05~40質量部の範囲で

10 あることが好ましく、より好ましくは0.1~30質量部である。

本発明に係る熱伝導性組成物には、任意成分として通常シリコン系組成物に使用される添加剤または充填剤等を本発明の目的を損なわない範囲で更に用いることができる。例えば、酸化防止剤としてBHT、ビタミンB等、公知の変色防止剤、例えば、有機リン系変色防止剤等、ヒンダードアミンのような光劣化防止

15 剤等、反応性希釈剤としてビニルエーテル類、ビニルアミド類、エポキシ樹脂、オキセタン類、アリルフタレート類、アジピン酸ビニル等、熱伝導性充填剤の高温時での沈降防止剤として、沈降性或いは焼成シリカなどの微粉末、難燃性向上剤、チクソ性向上剤、加工性向上剤としてプロセスオイル等を添加してもよい。

本発明に係る熱伝導性組成物は、前記の各成分を機械力を用いて均一に混合することによって容易に得ることができる。各成分の混合処理に用いる装置は特に制限されるものではないが、ホモミキサー、パドルミキサー、ヘンシェルミキサー、ラインミキサー、ホモディスパー、プロペラ攪拌機、真空式練合機、ホモジナイザー、ニーダー、ディゾルバー、高速ディスパーザー、サンドミル、ロールミル、ボールミル、チューブミル、コニカルミル、振動ボールミル、ハイスイングボールミル、ジェットミル、アトライター、ダイノミル、GPミル、湿式微粒化装置

20 (スギノマシン製、アルティマイザーなど)、超音波分散機(超音波ホモジナイザー)、ビーズミル、バンバリーミキサー、石臼式ミル、砥石方式の粉碎機が例示できる。

25

本発明に係る熱伝導性組成物は、所望の形態の熱伝導性材料として利用することができる。特に、本発明に係る熱伝導性組成物は、熱伝導性グリース、熱伝導性硬化物または熱軟化性を有する熱伝導性組成物（＝フェーズチェンジマテリアル）として有用であるので、以下、これらについて説明する。

- 5 本発明に係る熱伝導性組成物は、高い透明性および高屈折率を有する熱伝導性グリースとして有用である。かかる熱伝導性グリースは、マトリックス材である有機ケイ素化合物がヒドロシリル化反応等により硬化するものであっても良く、非硬化性の混合物であっても良いが、マトリックス材である有機ケイ素化合物がヒドロシリル化反応硬化性の官能基を有する有機ケイ素化合物であることが好ま
- 10 しく、25℃における屈折率が1.550～1.750であり、分子中にアルケニル基またはケイ素原子結合水素原子を有する有機ケイ素化合物、その架橋剤である前記の（A2）成分または（A3）成分であるオルガノポリシロキサンを含有してなることが特に好ましい。

- 熱伝導性グリースは、塗工時には所望の形態を取ることができるが、キャスト
- 15 してシート状やフィルム状に成形することもできる。また、ディスプレイの表面や照明の光源表面に熱伝導性組成物を塗布したり、発熱体を含む電子部品等の隙間に熱伝導性組成物を流し込んだりした後、この熱伝導性組成物を硬化させて透明性に優れかつ高屈折率を有する熱伝導性成形体を形成することができる。かかる半導体装置用熱伝導性部材は、光半導体に限らず、例えば、意匠性あるいは内部
- 20 の視認性が要求される半導体装置の放熱材料として広く利用可能である。

- 本発明に係る熱伝導性組成物は、ヒドロシリル化反応等により硬化して、高い透明性および高屈折率を有する熱伝導性硬化物を与えることができる。かかる硬化物は、完全硬化によって熱伝導性ゴムを形成するものでも、半硬化によって熱伝導性ゲルを形成するものであっても良い。硬化系は限定されるものではないが、
- 25 マトリックス材である有機ケイ素化合物がヒドロシリル化反応等により硬化するものが好ましく、25℃における屈折率が1.550～1.750であり、分子中にアルケニル基またはケイ素原子結合水素原子を有する有機ケイ素化合物、その架橋剤である前記の（A2）成分または（A3）成分であるオルガノポリシロ

キサン、前記のヒドロシリル化反応触媒および反応抑制剤を含有する熱伝導性組成物であることが好ましい。また、所望により、該組成物は有機溶剤を含むものであっても良い。

上記の硬化性熱伝導性組成物は、熱伝導性グリース同様、キャストしてシート
5 状やフィルム状に成形することもできるが、特に、光半導体素子の封止に用いる光学材料としても好適に使用できる。特に、本発明に係る熱伝導性組成物を硬化させてなる光半導体の封止材、レンズ等の光学材料は透明性に優れかつ高屈折率を有するため、光半導体の発光効率、光取出し効率を損なわず、高輝度の光半導体装置の放熱特性を改善できる利点がある。この場合、封止方法としては、光半
10 導体の種類に応じた常法が採用されるが、本発明の硬化性熱伝導性組成物の硬化条件は、室温から200℃程度までの温度範囲で、数十秒から数日間程度の時間範囲とすることができるが、好ましくは80～180℃の温度範囲で1分程度から10時間程度であることが好ましい。

なお、本発明の熱伝導性組成物からなる光学材料の用途は特に限定されないが
15 、例えば、発光ダイオード、フォトランジスタ、フォトダイオード、CCD、太陽電池モジュール、EPROM、フォトカプラなどが挙げられ、特に発光ダイオードに有効に用いられる。

また、本発明の熱伝導性組成物は、前記の通り、シート状又はフィルム状に成形して用ることができる。シート状又はフィルム状に成形する方法としては、混
20 合後の熱伝導性組成物を押し出し成型、カレンダー成型、ロール成型、プレス成型、或いは溶剤に溶解させた後塗工すること等により成型することができる。なお、このシート及びフィルムの厚さは特に制限されるものではないが、0.02～2mm、特に0.03～1mm、中でも0.1～0.4mmであることが好ましい。また、使用前に離型シート等をはりあわせておくこともできる。

25 本発明の熱伝導性組成物は、熱軟化性を有する熱伝導性組成物（＝フェーズチェンジマテリアル）としても有用である。具体的には、本発明の有機ケイ素化合物を含有する熱伝導性組成物が、25℃で固体状であり、40～115℃の範囲で熱軟化、低粘度化、または融解して、少なくとも表面が流動化するように、有

機ケイ素化合物を選択することで、達成可能である。

かかるマトリックス材である有機ケイ素化合物は、特に制限されるものではないが、ヒドロシリル化反応により得られた熱伝導性ゲルに常温では固形ないしペースト状で加熱すると液体になる化合物を添加することで得られるほか、前記の

- 5 (A1-1) で示されるナフチル基等の縮合多環芳香族基または縮合多環芳香族基含有基を有するレジン構造のオルガノポリシロキサンをマトリックス材の主成分に用いることで容易に熱軟化性を有する熱伝導性組成物を得ることができる。ここで言う熱軟化点は、有機化合物を含有する熱伝導性組成物の熱軟化点であり、有機ケイ素化合物の熱軟化点は25℃以下であっても良い。

- 10 本発明に係る熱軟化性を有する熱伝導性組成物は、透明性に優れかつ高屈折率を有するため、光半導体装置等に用いても、発光効率や輝度、光取出し効率を損なうことがなく、発熱体と放熱体の間に熱軟化性熱伝導性組成物を介在させることができる。該熱軟化性熱伝導性組成物は、高輝度LED等の電子部品動作時の発熱により、低粘度化、軟化又は融解して少なくとも表面が流動化することによ
- 15 って電子部品と放熱部品との間に実質的に空隙なく充填される電子部品と放熱部品との界面接触熱抵抗が低減され、その放熱効率が著しく改善される利点がある。

実施例

- 以下、実施例および比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。なお、下記組成式において、Viはビニル
- 20 基、Meはメチル基、Phはフェニル基、Npはナフチル基を示す。また、各有機ケイ素化合物の構造は、 ^{13}C および ^{29}Si -NMRを用いて同定した。また、その重量平均分子量および分散度はゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、ポリスチレン標準で同定した。

- 以下、実施例等に係る液状物または硬化物の屈折率、透過率、熱伝導度の測定
- 25 方法を示す。

[液状物の屈折率]

液状物の屈折率は、25℃、590nmで測定した。

[硬化物の屈折率]

硬化性シリコン組成物の屈折率は、25℃でプリズムカップラー法を用いて測定した。なお、測定には403nm、473nm、633nm、及び847nmのレーザー光源を用い、590nmでの屈折率を推定した。

[透過率]

- 5 透過率は、0.2mmの厚さにおける波長600nmの光の透過率を示す。特に明記していない場合は、25℃での透過率を示す。

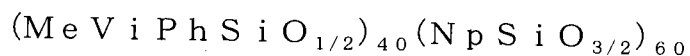
[熱伝導度]

熱伝導度は、Thermal Conductive Analyzer T Ci (C-THERM Technologies 製)を用いて測定した。

- 10 [参考例1：ナフチル基含有オルガノポリシロキサン合成]

- 反応容器に、1-ナフチルトリメトキシシラン 10g (40.3mmol)、
1,3-ジビニル-1,3-ジフェニルジメチルジシロキサン 4.2g (13.5
mmol)、およびトルエン 20gを投入し、予め混合した後、水 2.2g (
122.1mmol)、およびメタノール 10gを投入し、攪拌下、トリフルオ
15 ロメタンスルホン酸 0.069g (0.46mmol)を投入し、2時間加熱還
流を行った。その後、85℃になるまで加熱常圧留去を行い、この温度で1時間
反応させた。次いで、水酸化カリウム 0.06g (1.1mmol)を投入し、
反応温度が120℃になるまで加熱常圧留去を行い、この温度で1時間反応させ
た。室温まで冷却し、酢酸 0.09g (1.5mmol)を投入し、中和反応を
20 行った。生成した塩を濾別した後、得られた透明な溶液から低沸点物を加熱減圧
除去し、粘度が1万Pa・sを超える無色透明な粘稠液体 10.3g (収率：9
0.4%)を得た。

NMR分析の結果、この粘稠液体は、平均単位式：



- 25 で表されるオルガノポリシロキサンであることがわかった。このオルガノポリシ
ロキサンの重量平均分子量 (Mw) は1,000であり、分散度 (Mw/Mn) は
1.08であり、屈折率は1.622であった。

[参考例2：ポリオルガノメタロシロキサンの合成]

テトライソプロポキシチタニウム 49.3 g (0.173 mol)、エタノール 15 g、トルエン 45 g、および酢酸亜鉛二水和物 10.01 g (0.046 mol) を混合し、さらにジフェニルジメトキシシラン 24.1 g (0.099 mol) を添加した。その後、0.1 N の希塩酸 11.5 g とエタノール 64.0 g の混合液をゆっくり滴下し、滴下終了後、室温で1時間攪拌した。次いで、1時間加熱還流した。溶媒を加熱減圧留去し、屈折率1.670で無色の固体 33.5 g (収率92%) を得た。

この固体をNMRによりアルコキシシリル基の反応率を測定したところ、99.4 mol % であり、 $\text{TiO}_{4/2} : \text{ZnO}_{2/2} : \text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2} = 0.55 : 0.15 : 0.30 (= 1.83 : 0.50 : 1)$ からなるポリオルガノメタロシロキサンであることがわかった。

このポリオルガノメタロシロキサンの50重量%トルエン溶液に、それぞれ、表1に示した仕込み組成(モル比)となるように、ビニルジメチルシラノールを添加し、80℃で3時間加熱した。

次いで、溶媒を加熱減圧留去することにより、表1に示すポリオルガノメタロシロキサン(1)、(2)を調製した。

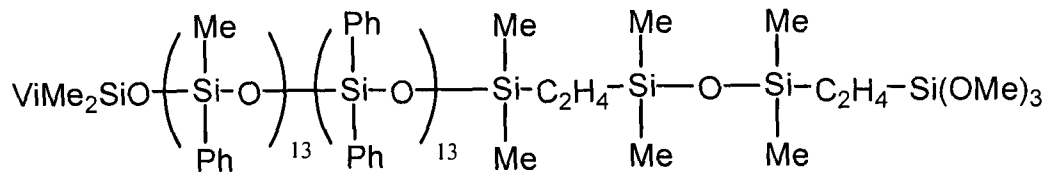
[表1]

ポリオルガノメタロシロキサン	(1)	(2)
$\text{TiO}_{4/2}$ 単位	0.55	0.55
$\text{ZnO}_{2/2}$ 単位	0.15	0.15
$\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}$ 単位	0.3	0.3
$\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2}$ 単位	0.19	0.1
屈折率	1.614	1.636

[参考例3：シルエチレンシリコーン(1)の合成]

平均構造式： $\text{ViMe}_2\text{Si}(\text{OSiMePh})_{13}(\text{OSiPh}_2)_{13}\text{OSiMe}_2\text{Vi}$ で示される両末端ビニルジメチルシロキシ基封鎖フェニルメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体 20 g (4.3ミリモル) 及び白金と1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサンの錯体を白金金属量が反応混合物全量に対して質量単位で2 ppmになる量を混合した。加熱して90℃にした後、1.21 g (4.3ミリモル) の、平均構造式： $\text{HMe}_2\text{SiOSiMe}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OMe})_3$ で示される化合物を滴下した。100℃で0.5

時間攪拌後、一部をサンプリングしてIR分析したところ、SiH基が完全に消費されたことがわかった。低沸点物を加熱減圧除去し、下記平均構造のシルエチレンシリコーン(1) 20.7 gを



- 5 無色透明液体として得た(収率97.6%)。屈折率は1.576であった。

[実施例1-8：熱伝導性グリース]

- 表2に示した組成(表中、数字は質量部)で、 $(\text{ViPhMeSiO}_{1/2})_{40}(\text{NpSiO}_{3/2})_{60}$ 、 $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{Ph}_2\text{SiO})\text{SiMe}_2\text{H}$ 、及び水酸化アルミニウム(粒子径30ミクロン、比重2.42)もしくは水酸化マグネシウム(粒子径3ミクロン、比重2.36)を均一に混
10 合し、グリースを得た。得られたグリースのマトリックス材の屈折率、フィラーの屈折率およびグリースの透過率とその熱伝導率の測定結果を表2に示した。

[表2]

組成(質量部)	実施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
$(\text{ViPhMeSiO}_{1/2})_{40}(\text{NpSiO}_{3/2})_{60}$	41.8	36.0	28.7	21.3	17.9	41.8	36.0	28.7
$\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{Ph}_2\text{SiO})\text{SiMe}_2\text{H}$	16.4	14.0	11.1	8.3	7.0	16.4	14.0	11.1
水酸化アルミニウム	41.8	50.0	60.2	70.4	75.1	—	—	—
水酸化マグネシウム	—	—	—	—	—	41.8	50.0	60.2
<測定値>								
マトリックス材の屈折率	1.586	1.586	1.586	1.586	1.586	1.586	1.586	1.586
フィラーの屈折率	1.580	1.580	1.580	1.580	1.580	1.570	1.570	1.570
透過率(%)	100	100	100	100	100	100	100	99
熱伝導率(W/mK)	0.37	0.53	0.71	1.25	1.57	0.50	0.68	0.82

[実施例9-13、比較例1：熱伝導性フィルム]

- 表3に示した組成(表中、数字は質量部)で、 $(\text{ViPhMeSiO}_{1/2})_{40}(\text{NpSiO}_{3/2})_{60}$ 、 $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{Ph}_2\text{SiO})\text{SiMe}_2\text{H}$ 、及び水酸化アルミニウム(粒子径30ミクロン、比重2.42)を均一に混合した。次いで、白金の1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体を白金金属が固形分に対して質量単位で2ppmになる量を混合して、
15 実施例9-13に係る硬化性オルガノポリシロキサン組成物を調製した。なお、

すべての組成物において、ヒドロシリル化反応に係る組成物中のケイ素原子結合ビニル基に対するケイ素原子結合水素原子のモル比（=SiH/Vi比）は1.0である。

また、表3に示した組成で、水酸化アルミニウムを加えない以外は、実施例9
5 -13と同様にして、比較例1に係る硬化性オルガノポリシロキサン組成物を調製した。

これらの硬化性オルガノポリシロキサン組成物を70℃で1時間加熱後、次いで150℃で2時間加熱することで、硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物としてフィルムを得た。得られたフィルム（硬化物）のマトリックス材の屈折率、フィラーの屈折率およびフィルムの透過率とその熱伝導率の測定結果を表3に示した。結果、実施例に係るフィルムは透明性と熱伝導率に優れるのに対し、放熱フィラーを配合していない比較例1のフィルムは特に実施例9のフィルムに比して、光透過率は殆ど変わらないが、明らかに熱伝導率に劣るものである。

[表3]

組成（質量部）	実施例					比較例1
	9	10	11	12	13	
$(\text{ViPhMeSiO}_{1/2})_{40}(\text{NpSiO}_{3/2})_{60}$	41.8	36.0	28.7	21.3	17.9	71.9
$\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{Ph}_2\text{SiO})\text{SiMe}_2\text{H}$	16.4	14.0	11.1	8.3	7.0	28.1
水酸化アルミニウム	41.8	50.0	60.2	70.4	75.1	—
<測定値>						
マトリックス材の屈折率	1.601	1.601	1.601	1.601	1.601	1.601
フィラーの屈折率	1.580	1.580	1.580	1.580	1.580	—
組成物中のSiH/Vi比	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
透過率（%）	99	97	93	85	80	100
熱伝導率（W/mK）	0.37	0.53	0.71	1.25	1.57	0.16

[実施例14：高温下で高透明性を呈する熱伝導性フィルム]

表4に示した組成で、 $(\text{ViPhMeSiO}_{1/2})_{40}(\text{NpSiO}_{3/2})_{60}$ 、 $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{Ph}_2\text{SiO})\text{SiMe}_2\text{H}$ 、及び水酸化マグネシウム（粒子径3ミクロン、比重2.36）を均一に混合した。次いで、白金の1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体を白金金属が固形分に対して質量単位で2ppmになる量を混合して硬化性オルガノポリシロキサン組成物を調製した。当該組成物において、ヒドロシリル化反応に係る組成物中のケイ素原子結合ビニル基に対するケイ素原子結合水素原子のモル比（=SiH/V

i 比) は 1.0 である。

当該硬化性オルガノポリシロキサン組成物を 70℃で 1 時間加熱後、次いで 150℃で 2 時間加熱することで、硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物としてフィルムを得た。得られたフィルム (硬化物) のマトリックス材の屈折率 (25℃)、フィラーの屈折率 (25℃) および当該フィルムの 25℃、100℃、150℃、および 200℃における透過率および熱伝導率を測定した結果を表 4 に示した。表 4 に示した通り、200℃におけるフィルムの透過率は 96% に達しており、当該フィルムは特に高温下における透明性に著しく優れるものである。

10 [表 4]

組成 (質量部)	実施例 14
$(\text{ViPhMeSiO}_{1/2})_{40}(\text{NpSiO}_{3/2})_{60}$	36.0
$\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{Ph}_2\text{SiO})\text{SiMe}_2\text{H}$	14.0
水酸化マグネシウム	50.0
<測定値>	
マトリックス材の屈折率	1.601
フィラーの屈折率	1.570
SiH/Vi 比	1.0
透過率 (%)	
25℃	78
100℃	88
150℃	93
200℃	96
熱伝導率 (W/mK)	0.50

[実施例 15：熱軟化性オルガノポリシロキサン組成物]

表 5 に示した組成で、 $(\text{ViPhMeSiO}_{1/2})_{40}(\text{NpSiO}_{3/2})_{60}$ とベーマイト (粒子径 2 ミクロン、比重 3.07) を均一に混合し、熱軟化性オルガノポリシロキサン組成物を調製した。得られた熱軟化性オルガノポリシロキサン組成物のマトリックス材の屈折率 (25℃)、フィラーの屈折率 (25℃) および当該組成物の 25℃における透過率と熱伝導率を測定した。また、得られた組成物は 60～80℃で表面に流動性に持つため、優れた透明性および熱伝導性に加えて、加熱により流動する特性を有する。

[表 5]

組成 (質量部)	実施例 1 5
$(\text{ViPhMeSiO}_{1/2})_{40}(\text{NpSiO}_{3/2})_{60}$	50
ベーマイト	50
<測定値>	
マトリックスの屈折率	1.621
フィラーの屈折率	1.650
組成物の軟化点 (°C)	60-80
透過率 (%)	82
熱伝導率 (W/mK)	0.42

[実施例 1 6、1 7：ポリオルガノメタロシロキサンを用いてなる熱伝導性フィルム]

表 6 に示した組成で、 $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{75}$ 、 $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{Ph}_2\text{SiO})_{2.5}\text{SiMe}_2\text{H}$ 、および参考例 2 で得たポリオルガノメタロシロキサンを混合後、トルエンに希釈し、20%溶液を調製後、水酸化アルミニウム（粒子径 30 ミクロン、比重 2.42）を添加した。次いで、白金の 1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体を白金金属が固形分に対して質量単位で 2 ppm になる量を混合して硬化性オルガノポリシロキサン組成物のトルエン溶液を調製した。当該組成物において、ヒドロシリル化反応に係る組成物中のケイ素原子結合ビニル基に対するケイ素原子結合水素原子のモル比（= SiH/Vi 比）は 1.0 である。

当該硬化性オルガノポリシロキサン組成物（トルエン溶液）を 70°C で 1 時間加熱することで溶媒を除去し、次いで 150°C で 2 時間加熱することで、硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物としてフィルムを得た。得られたフィルム（硬化物）のマトリックス材の屈折率（25°C）、フィラーの屈折率（25°C）および当該フィルムの透過率および熱伝導率を測定した結果を表 6 に示した。

[表 6]

組成 (質量部)	実施例 1 6	実施例 1 7
$(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{75}$	8.5	12.5
$\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{Ph}_2\text{SiO})_{2.5}\text{SiMe}_2\text{H}$	16.5	15
ポリオルガノメタロシロキサン (1)	25	0
ポリオルガノメタロシロキサン (2)	0	22.5
水酸化アルミニウム	50	50
<測定値>		
マトリックス材の屈折率	1.581	1.587
フィラーの屈折率	1.580	1.580
SiH/Vi比	1.0	1.0
透過率 (%)	74	72
熱伝導率 (W/mK)	0.50	0.50

[実施例 1 8 - 2 0 : シルエチレンシリコーンを用いてなる熱伝導性グリース]

表 7 に示した組成で、参考例 3 で得たシルエチレンシリコーン (1) と水酸化アルミニウム (粒子径 3 0 ミクロン、比重 2.42) を均一に混合し、グリースを
 5 得た。得られたグリースのマトリックス材の屈折率、フィラーの屈折率およびグリースの透過率とその熱伝導率の測定結果を表 7 に示した。

[表 7]

組成 (質量部)	実施例 1 8	実施例 1 9	実施例 2 0
シルエチレンシリコーン (1)	50	33.4	25
水酸化アルミニウム	50	66.6	75
<測定値>			
マトリックス材の屈折率	1.576	1.576	1.576
フィラーの屈折率	1.580	1.580	1.580
透過率 (%)	100	96	92
熱伝導率 (W/mK)	0.30	1.05	1.60

[実施例 2 1 : 硬化前の屈折率が 1.55 未満の有機ケイ素化合物を主剤とする熱伝導性フィルム]

10 表 8 に示した組成で、 $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{75}$ 、 $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{Ph}_2\text{SiO})_{2.5}\text{SiMe}_2\text{H}$ 、及び水酸化マグネシウム (粒子径 3 ミクロン、比重 2.36) を均一に混合した。次いで、白金の 1, 3 - ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体を白金金属が固形分に対して質量単位で 2 p p m になる量を混合して硬化性オルガノポリシロキサン組成物を調製した。当該組成物において、ヒドロシリル化反応に係る組成物中のケ

イ素原子結合ビニル基に対するケイ素原子結合水素原子のモル比（= SiH/Vi比）は1.0である。また、硬化前の $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{75}$ で示される有機ケイ素化合物の屈折率は1.540であった。

- この硬化性オルガノポリシロキサン組成物を70℃で1時間加熱後、次いで1550℃で2時間加熱することで、硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物としてフィルムを得た。得られたフィルム（硬化物）のマトリックス材の屈折率（25℃）、フィラーの屈折率（25℃）および当該フィルムの透過率および熱伝導率を測定した結果を表8に示した。ここに示す通り、屈折率1.550未満の有機ケイ素化合物を硬化前の原料に用いても、硬化後に屈折率1.550以上のマトリックス材である有機ケイ素化合物を形成する原料成分であれば、本発明のマトリックス材として利用することができ、高い透明性および熱伝導率を達成することができる。

[表8]

組成（質量部）	実施例21
$(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{75}$	30.25
$\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{Ph}_2\text{SiO})_{2.5}\text{SiMe}_2\text{H}$	19.75
水酸化マグネシウム	50
<測定値>	
マトリックス材の屈折率	1.570
フィラーの屈折率	1.570
透過率（%）	99
熱伝導率（W/mK）	0.50

[比較例2, 3：マトリックス材の屈折率が1.55未満である熱伝導性グリース]

- 表9に示した組成で、ジメチルシリコーン（粘度300cS）とアルミナ（粒子径12ミクロン、比重3.98）または水酸化アルミニウム（粒子径30ミクロン、比重2.42）を混合し、グリースを得た。得られたグリースのマトリックス材の屈折率、フィラーの屈折率およびグリースの透過率とその熱伝導率の測定結果を表9に示した。これらのグリースでは、マトリックス材の屈折率が1.55未満（=1.403）であり、マトリックス材とフィラーの屈折率差がそれぞれ0.357、0.177であるために、グリースの透過率は25%以下となり、透明な熱伝導性材料を得ることはできなかった。

[表 9]

組成 (質量部)	比較例 2	比較例 3
ジメチルシリコーン (粘度 300 c s)	33.4	33.4
アルミナ	66.6	-
水酸化アルミニウム	-	66.6
<測定値>		
マトリックス材の屈折率	1.403	1.403
フィラーの屈折率	1.760	1.580
透過率 (%)	6	24
熱伝導率 (W/mK)	0.92	0.98

産業上の利用可能性

5 以上のように、本発明に係る有機ケイ素化合物を用いることで、屈折率が 1.550 以上、特に、1.600 以上のマトリックス材を容易に設計でき、高屈折率の熱伝導性充填剤との屈折率差を最小化することができる。従って、本発明に係る有機ケイ素化合物またはそれを硬化させてなるマトリックス材を用いれば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の屈折率 1.580, 1.570 の熱伝導性充填剤だけでなく、アルミナやベーマイトのような高屈折率 (1.600 以上) の熱伝導性充填剤を選択しても、透明な熱伝導性材料 (グリース、フィルム、熱

10 軟化性組成物等) を設計できる利点がある。

請求の範囲

[請求項 1]

(A) 25℃における屈折率が1.550以上である有機ケイ素化合物 100質量部、

- 5 (B) 熱伝導性充填剤 10～2000質量部
を含有してなる熱伝導性組成物。

[請求項 2]

(A1) 25℃における屈折率が1.550～1.750である有機ケイ素化合物 100質量部、

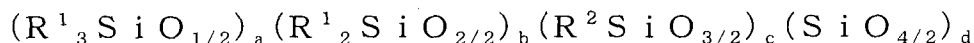
- 10 (B1) 25℃における屈折率が1.500～1.800である熱伝導性充填剤
20～500質量部

を含有してなり、成分(A1)からなるマトリックス材と成分(B1)の屈折率の差が絶対値で0.050以下である、請求項1に記載の熱伝導性組成物。

[請求項 3]

- 15 成分(A)または成分(A1)である有機ケイ素化合物が、下記(A1-1)～(A1-3)で示される有機ケイ素化合物を1種類以上含んでなることを特徴とする、請求項1または2に記載の熱伝導性組成物。

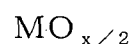
(A1-1) 平均単位式：



- 20 (式中、 R^1 は、アルキル基、アルケニル基、フェニル基、水素原子、または水酸基であり、 R^2 はフェニル基または縮合多環芳香族基もしくは縮合多環芳香族基含有基であり、 a 、 b 、 c 、および d は、それぞれ、 $0.01 \leq a \leq 0.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0.2 \leq c \leq 0.9$ 、 $0 \leq d < 0.2$ 、かつ、 $a + b + c + d = 1$ を満たす数である。)

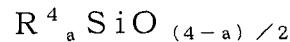
- 25 で表されるオルガノポリシロキサン、

(A1-2) 一般式(1)：



(式中、Mは周期律表 2 A 族、2 B 族、4 A 族、5 A 族の原子であり、x はMの価数である。)

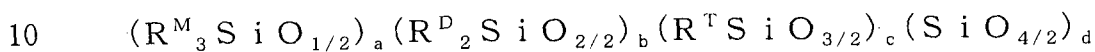
で表されるメタロキシ単位、および一般式 (2) :



- 5 (式中、 R^4 はアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、または水素原子であり、a は $0 < a \leq 3$ を満たす数である。)

で表されるオルガノシロキサン単位から少なくともなるポリオルガノメタロシロキサン、

(A 1 - 3) 下記平均構造式 :



(式中、 R^M 、 R^D および R^T は、各々独立に、

一価炭化水素基、水素原子、水酸基、アルコキシ基、 $-Z-(Q)_n$ で示される

(n + 1) 価の官能基 (Z) を介してもしくは直接にケイ素原子に結合した、高極性官能基、水酸基含有基、ケイ素原子含有加水分解性基もしくはそれらの金属

- 15 塩誘導体から選択される官能基 (Q) を有する基、または、他のシロキサン単位の Si 原子に結合した 2 価の官能基であり、

全ての R^M 、 R^D および R^T のうち、一価炭化水素基であるものの 50 モル%以上がフェニル基またはナフチル基であり、

分子中に、少なくとも 1 の $-Z-(Q)_n$ で示される基を含む。n は 1 以上の数

- 20 であり、a ~ d は、各々 0 または正の数であり、a + b + c + d は 2 ~ 1000 の範囲の数である。)

で表わされる有機ケイ素化合物。

[請求項 4]

熱伝導性組成物またはその硬化物が、0.2 mm の厚さにおける波長 600 nm

- 25 の光透過率が 65 % 以上である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の熱伝導性組成物。

[請求項 5]

成分 (B) または成分 (B 1) が、金属水酸化物、金属炭酸塩、および金属酸

化物の水和物から選ばれる 1 種類以上の熱伝導性充填剤である、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の熱伝導性組成物。

[請求項 6]

成分 (B) または成分 (B 1) が、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、およびベーマイトから選ばれる 1 種類以上の熱伝導性充填剤である、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の熱伝導性組成物。

[請求項 7]

熱伝導性グリースである、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の熱伝導性組成物。

[請求項 8]

10 熱伝導性組成物が、硬化して、熱伝導性ゲルまたは熱伝導性ゴムを形成することを特徴とする、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の熱伝導性組成物。

[請求項 9]

成分 (A) または成分 (A 1) である有機ケイ素化合物を含む熱伝導性組成物が 25℃で固体状であり、熱伝導組成物の熱軟化温度が 40 ～ 115℃の範囲であることを特徴とする、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の熱伝導性組成物。

[請求項 10]

請求項 8 に記載の熱伝導性組成物を硬化させてなる熱伝導性硬化物。

[請求項 11]

25℃において、シート状である、請求項 9 に記載の熱伝導性組成物または請求項 10 に記載の熱伝導性硬化物。

[請求項 12]

請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の熱伝導性組成物または請求項 10 ～ 11 のいずれかに記載の熱伝導性硬化物を含む光学材料。

[請求項 13]

25 請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の熱伝導性組成物または請求項 10 ～ 11 のいずれかに記載の熱伝導性硬化物を含む半導体装置用熱伝導性部材。

[請求項 14]

請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の熱伝導性組成物または請求項 10 ～ 11 のいずれかに記載の熱伝導性硬化物を含む光半導体装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/083541

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L83/14(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08L83/07(2006.01)i, H01L23/373(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)

C08L83/14, C08K3/22, C08L83/07, H01L23/373

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 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 6-345970 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 20 December 1994 (20.12.1994), claims; examples (Family: none)	1-14
X	JP 2007-070603 A (Sony Corp.), 22 March 2007 (22.03.2007), claims; paragraph [0035]; examples 1 to 3; table 1 & US 2007/0036962 A1	1-14
X	JP 2007-051053 A (Sony Corp.), 01 March 2007 (01.03.2007), claims; paragraph [0014]; examples (Family: none)	1-14

☒ 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
09 January, 2014 (09.01.14)

Date of mailing of the international search report
18 February, 2014 (18.02.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/083541

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 2010-248311 A (Polymatech Co., Ltd.), 04 November 2010 (04.11.2010), (Family: none)	1-14
A	JP 2012-082314 A (Polymatech Co., Ltd.), 26 April 2012 (26.04.2012), (Family: none)	1-14
A	JP 2012-083548 A (Polymatech Co., Ltd.), 26 April 2012 (26.04.2012), (Family: none)	1-14
A	JP 2011-144360 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 28 July 2011 (28.07.2011), & US 2011/0140289 A1 & EP 2336230 A1 & CN 102153863 A & KR 10-2011-0068867 A & TW 201137042 A	1-14
A	JP 2012-229316 A (Nitto Denko Corp.), 22 November 2012 (22.11.2012), (Family: none)	1-14
A	JP 2012-229317 A (Nitto Denko Corp.), 22 November 2012 (22.11.2012), (Family: none)	1-14
P, A	WO 2013/005858 A1 (Dow Corning Toray Co., Ltd.), 10 January 2013 (10.01.2013), & TW 201307483 A	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L83/14(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08L83/07(2006.01)i, H01L23/373(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. C08L83/14, C08K3/22, C08L83/07, H01L23/373

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 6-345970 A（信越化学工業株式会社）1994. 12. 20, 特許請求の範囲、実施例 （ファミリーなし）	1 - 1 4
X	JP 2007-070603 A（ソニー株式会社）2007. 03. 22, 特許請求の範囲、【0035】、実施例 1 - 3、表 1 & US 2007/0036962 A1	1 - 1 4

☒ 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 9 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

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

特許庁審査官（権限のある職員）

安田 周史

4 J

3 4 4 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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
X	JP 2007-051053 A (ソニー株式会社) 2007. 03. 01, 特許請求の範囲、【0014】、実施例 (ファミリーなし)	1 - 1 4
A	JP 2010-248311 A (ポリマテック株式会社) 2010. 11. 04, (ファミリーなし)	1 - 1 4
A	JP 2012-082314 A (ポリマテック株式会社) 2012. 04. 26, (ファミリーなし)	1 - 1 4
A	JP 2012-083548 A (ポリマテック株式会社) 2012. 04. 26, (ファミリーなし)	1 - 1 4
A	JP 2011-144360 A (信越化学工業株式会社) 2011. 07. 28, & US 2011/0140289 A1 & EP 2336230 A1 & CN 102153863 A & KR 10-2011-0068867 A & TW 201137042 A	1 - 1 4
A	JP 2012-229316 A (日東電工株式会社) 2012. 11. 22, (ファミリーなし)	1 - 1 4
A	JP 2012-229317 A (日東電工株式会社) 2012. 11. 22, (ファミリーなし)	1 - 1 4
P, A	WO 2013/005858 A1 (東レ・ダウコーニング株式会社) 2013. 01. 10, & TW 201307483 A	1 - 1 4