(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
2022年1月20日(20.01.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/014129 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 23/373 (2006.01) *C08K 3/22* (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01) *C08K 3/28* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/017796

(22) 国際出願日： 2021年5月11日(11.05.2021)

(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 2020-121569 2020年7月15日(15.07.2020) JP

(71) 出願人: 昭和電工株式会社 (**SHOWA DENKO K.K.**) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目１３番９号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 行武 初 (**YUKUTAKE, Hajime**); 〒2218517 神奈川県横浜市神奈川区恵比須町８番地 昭和電工株式会社内 Kanagawa (JP). 御法川 直樹 (**MINORIKAWA, Naoki**); 〒2218517 神奈川県横浜市神奈川区恵比須町８番地 昭和電工株式会社内 Kanagawa (JP). 舟橋 一 (**FUNAHASHI, Hajime**); 〒2218517 神奈川県横浜市神奈川区恵比須町８番地 昭和電工株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人大谷特許事務所 (**OHTANI PATENT OFFICE**); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号 虎ノ門ＥＳビル７階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2022/014129 A1

(54) **Title:** THERMALLY CONDUCTIVE COMPOSITION AND CURED PRODUCT THEREOF

(54) 発明の名称： 熱伝導組成物及びその硬化物

(57) **Abstract:** This thermally conductive composition comprises a liquid resin, a thermally conductive powder, and a dispersant, wherein the liquid resin has a viscosity of 10-2,000 mPa·s at 25°C, the dispersant is acrylic silicone, and at least one among the liquid resin and the thermally conductive powder has an alkyl group having at least 4 carbon atoms.

(57) 要約：液状樹脂と、熱伝導性粉末と、分散剤とを含む組成物であって、 前記液状樹脂は、２５℃における粘度が１０ｍＰａ・ｓ以上２０００ｍＰａ・ｓ以下であり、 前記分散剤がアクリルシリコーンであり、 前記液状樹脂および前記熱伝導性粉末の少なくとも１種が炭素数４以上のアルキル基を有する熱伝導組成物。

明　細　書

発明の名称 ： 熱伝導組成物及びその硬化物

技術分野

[0001]　本発明は、熱伝導組成物及びその硬化物に関する。

背景技術

[0002]　近年、電子機器、部品の高性能化、小型化に伴い、電子機器等から発生する熱量が大きくなり、効率的に熱を逃がすための手法が盛んに研究されている。特に、発熱源からヒートシンクへ効率的に熱を逃がすために、その間に介在させる熱伝導材料は高い熱伝導性および絶縁性が求められる。一般に熱伝導材料は、樹脂等のマトリックスに熱伝導性を付与する粉末が充填された組成物からなる。熱伝導性の粉末としては、アルミナ等の金属酸化物、窒化アルミニウム等の金属窒化物が用いられるが、これらの粉末を樹脂マトリックス中に高充填させるために各種分散剤及び表面処理剤の検討が行われている。

[0003]　例えば、特許文献１には、シリコーンゴムに、アルキル基を有する特定のシランカップリング剤で表面処理を施した熱伝導性無機フィラーを分散させてなる熱伝導性シリコーンゴム組成物が開示されている。また、特許文献２には、熱硬化性シリコーン樹脂、無機フィラー及び特定の構造を有する分散剤を含むシリコーン樹脂組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平１１－２０９６１８号公報

特許文献2：国際公開第２０１７／００２４７４号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005]　熱伝導性の粉末を樹脂中に高充填し、高い熱伝導性を有する樹脂組成物を得るために、前記特許文献１及び２に示すように、シランカップリング剤及

びシロキサン構造を有する分散剤を用いる例が多数報告されている。しかしながら、より高い熱伝導性を有する組成物を作製しようとする場合、組成物の柔軟性が失われたり、基材に塗布することが難しくなるといった課題があった。

[0006] 本発明は、前記課題を解決するためになされたものであり、柔軟性に優れ、かつ熱伝導性に優れる熱伝導組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、前記課題を解決するべく鋭意検討した結果、下記の発明により前記課題を解決できることを見出した。

[0008] すなわち、本願発明は、以下に関する。

［１］液状樹脂と、熱伝導性粉末と、分散剤とを含む組成物であって、前記液状樹脂は、２５℃における粘度が１０ｍＰａ・ｓ以上２０００ｍＰａ・ｓ以下であり、前記分散剤がアクリルシリコーンであり、前記液状樹脂および前記熱伝導性粉末の少なくとも１種が炭素数４以上のアルキル基を有する熱伝導組成物。

［２］前記液状樹脂がシリコーン樹脂である上記［１］に記載の熱伝導組成物。

［３］前記シリコーン樹脂がアルキル変性シリコーンオイルである上記［２］に記載の熱伝導組成物。

［４］前記熱伝導性粉末が金属窒化物と金属酸化物とからなる上記［１］～［３］のいずれかに記載の熱伝導組成物。

［５］前記金属酸化物がアルミナである上記［４］に記載の熱伝導組成物。

［６］前記金属窒化物が窒化アルミニウムであり、該窒化アルミニウムは表面に珪素含有酸化物被膜を有する上記［４］に記載の熱伝導組成物。

［７］熱伝導組成物全量に対して、前記液状樹脂の含有量が、１．０質量％以上２０．０質量以下であり、前記熱伝導性粉末の含有量が、７５．０質量％以上９８．０質量％以下であり、前記アクリルシリコーンの含有量が、０．１質量％以上２．０質量％以下である、上記［１］～［６］のいずれかに

記載の熱伝導組成物。

［８］前記液状樹脂と、アクリルシリコーンとの含有比率〔液状樹脂／アクリルシリコーン〕が、質量比で８５／１５～９８／２である上記［１］～［７］のいずれかに記載の熱伝導組成物。

［９］上記［１］～［８］のいずれかに記載の熱伝導組成物の硬化物。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、柔軟性に優れ、かつ熱伝導性に優れる熱伝導組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明について、一実施形態を参照しながら詳細に説明する。

＜熱伝導組成物＞

本実施形態の熱伝導組成物は、液状樹脂と、熱伝導性粉末と、分散剤とを含む組成物であって、前記液状樹脂は、２５℃における粘度が１０ｍＰａ・ｓ以上２０００ｍＰａ・ｓ以下であり、前記分散剤がアクリルシリコーンであり、前記液状樹脂および前記熱伝導性粉末の少なくとも１種が炭素数４以上のアルキル基を有する。これにより、柔軟性に優れ、かつ熱伝導性に優れた熱伝導組成物とすることができる。

[0011]（液状樹脂）

本実施形態で用いる液状樹脂は、２５℃における粘度が１０ｍＰａ・ｓ以上２０００ｍＰａ・ｓ以下である。ここで、液状樹脂とは、室温（２５℃）で液状又は流動性を有する樹脂を意味する。

前記粘度が１０ｍＰａ・ｓ以上であれば熱安定性に優れ、２０００ｍＰａ・ｓ以下であれば熱伝導性粉末を高充填できる。このような観点から、前記粘度は、好ましくは２０ｍＰａ・ｓ以上１０００ｍＰａ・ｓ以下であり、より好ましくは２０ｍＰａ・ｓ以上６００ｍＰａ以下であり、さらに好ましくは３０ｍＰａ・ｓ以上４００ｍＰａ以下であり、よりさらに好ましくは、３０ｍＰａ・ｓ以上２００ｍＰａ・ｓ以下である。

なお、液状樹脂の２５℃における粘度は、ＪＩＳ　Ｚ８８０３：２０１１

に準拠して、回転粘度計（例えば、東機産業（株）製、商品名:ＴＶＢ－１０、ロータＮｏ．３）を用いて回転速度２０ｒｐｍの条件で測定することができる。

[0012] 液状樹脂は、後述する熱伝導性粉末が炭素数４以上のアルキル基を有さない場合、柔軟性を高める観点から、炭素数４以上のアルキル基を有する。液状樹脂が有するアルキル基の炭素数は、柔軟性を高める観点から、好ましくは６以上であり、より好ましくは８以上である。前記炭素数の上限値としては、好ましくは３０であり、より好ましくは１８である。なお、熱伝導性粉末が炭素数４以上のアルキル基を有する場合にあっては、液状樹脂は炭素数４以上のアルキル基を有しても良く、有しなくても良い。

[0013] 液状樹脂は、２５℃における粘度が前記範囲内であれば特に限定されず、例えば、シリコーン樹脂（後述するアクリルシリコーンを除く）、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、不飽和ポリエステル、フッ素樹脂、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル等が挙げられる。中でも、耐熱性及び耐寒性が良好で、幅広い温度領域で使用できるという観点から、シリコーン樹脂が好ましい。これらの樹脂は単独で、または２種以上を混合して使用してもよい。

[0014] シリコーン樹脂としては、特に限定されず、オルガノポリシロキサン構造を主鎖とする樹脂が挙げられ、硬化型シリコーン樹脂、非硬化型シリコーン樹脂がある。硬化型シリコーン樹脂としては、付加反応硬化型シリコーン樹脂、縮合反応硬化型シリコーン樹脂、有機過酸化物硬化型シリコーン樹脂などがあり、柔軟性を高める観点から、付加反応硬化型シリコーン樹脂が好ましい。硬化型シリコーン樹脂は、熱伝導性粉末を充填したものを放熱シート及び放熱ゲルとして使用できる。非硬化型シリコーン樹脂とは、ベースポリマーがアルケニル基のような硬化性官能基を持たないオルガノポリシロキサンを言い、非反応性シリコーンオイルとも呼ばれる。最も一般的なものとしてジメチルシリコーンオイルが挙げられ、熱伝導性粉末を充填したものを放熱グリース及び放熱パテとして使用できる。

なお、本明細書において、シリコーンオイルとは、シリコーン樹脂のうち、比較的重合度が低く、常温（２５℃）で油状であるのものを意味する。

[0015] シリコーン樹脂は、アルケニル基に代表される硬化性官能基以外の官能基を有していてもよい。後述する熱伝導性粉末が炭素数４以上のアルキル基を有する場合、シリコーン樹脂としては、例えば、メチルフェニルシリコーン樹脂、フェニルシリコーン樹脂等を用いることができる。シリコーン樹脂は、柔軟性を高める観点から、炭素数４以上のアルキル基を有していてもよく、アルキル変性シリコーンオイルであってもよい。ここで、アルキル変性シリコーンオイルとは、ジメチルシリコーンオイルのメチル基の一部を炭素数４以上のアルキル基で置換したシリコーンオイルを意味する。アルキル基の炭素数は、柔軟性を高める観点から、好ましくは６以上であり、より好ましくは８以上である。前記炭素数の上限値としては、好ましくは３０であり、より好ましくは１８である。

なお、アルキル変性シリコーンオイルは、硬化性官能基を有していてもよい。

[0016] シリコーン樹脂は、市販品として入手することができる。例えば、硬化型シリコーン樹脂の市販品としては、ＤＯＷＳＩＬ™ ＥＧ－３１００（ダウ・東レ（株）製）等が挙げられる。また、非硬化型シリコーン樹脂において、ジメチルシリコーンオイルの市販品としては、ＫＦ－９６－１００ｃｓ（信越化学工業（株）製）、ＥＬＥＭＥＮＴ１４ＰＤＭＳ１００－Ｊ（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズジャパン合同会社製）等が挙げられ、アルキル変性シリコーンオイルの市販品としては、ＫＦ－４００３（信越化学工業（株）製）、Ｘ－２２－７３２２（信越化学工業（株）製）等が挙げられる。

[0017] 前記液状樹脂の含有量は、本実施形態の熱伝導組成物全量に対して好ましくは１．０質量％以上２０．０質量％以下であり、より好ましくは２．０質量％以上１０．０質量％以下である。前記液状樹脂の含有量が１．０質量％以上であると熱伝導性粉末を液状樹脂で練り合わせることができ、２０．０

質量％以下であると熱伝導材料として使用できる熱伝導性能を付与することができる。

[0018]（熱伝導性粉末）

本実施形態で用いる熱伝導性粉末は、電子部品等から発生した熱を系外に伝熱させる機能を有する粉末であり、例えば、金属、金属窒化物、金属酸化物、金属炭化物、金属水酸化物等が挙げられる。熱伝導性粉末は単独で、または２種以上を混合して使用してもよい。

熱伝導性粉末は、高熱伝導性及び絶縁性の観点から、金属窒化物、金属酸化物が好ましく、特に、金属窒化物と金属酸化物とからなることが好ましい。

金属窒化物としては、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素等が挙げられる。中でも、熱伝導性が高く、樹脂への充填性が高いという観点から、窒化アルミニウムが好ましい。

金属酸化物としては、酸化亜鉛、アルミナ、酸化マグネシウム、二酸化ケイ素、酸化鉄等が挙げられる。中でも、熱伝導性が高く、多様な粒度がラインナップされており、金属窒化物との組み合わせの自由度が高いという観点から、アルミナが好ましい。

[0019] 熱伝導性粉末は、前記液状樹脂が炭素数４以上のアルキル基を有さない場合、柔軟性を高める観点から、炭素数４以上のアルキル基を有する。熱伝導性粉末が有するアルキル基の炭素数は、柔軟性を高める観点から、好ましくは６以上であり、より好ましくは８以上である。前記炭素数の上限値としては、好ましくは２０であり、より好ましくは１６である。

熱伝導性粉末に炭素数４以上のアルキル基を導入する方は、該熱伝導性粉末の種類等により適宜選択することができる。例えば、熱伝導性粉末が金属酸化物の場合、カップリング剤を用いることにより、金属酸化物の表面に炭素数４以上のアルキル基を導入することができる。

[0020] 熱伝導性粉末のレーザー回折散乱法による粒度分布における累積体積５０％での粒子径（以下、Ｄ５０と表記する。）は、熱伝導材料の厚みの調整、

及び液状樹脂に熱伝導性粉末を混練する際のハンドリング性の観点から、好ましくは０．２μｍ以上２００μｍ以下であり、より好ましくは０．５μｍ以上１００μｍ以下であり、さらに好ましくは１．０μｍ以上５０μｍ以下である。

なお、熱伝導性粉末のＤ５０は、粒度分析測定装置により測定することができ、具体的には実施例に記載の方法により測定することができる。

[0021]〔窒化アルミニウム〕

窒化アルミニウムは、市販品など公知のものを使用することができる。窒化アルミニウムは、どのような製法で得られたものでもよく、例えば、金属アルミニウム粉と窒素又はアンモニアとを直接反応させる直接窒化法、アルミナを炭素還元しながら窒素又はアンモニア雰囲気下で加熱して同時に窒化反応を行う還元窒化法で得られたものでもよい。

[0022] 窒化アルミニウムの形状は、特に限定されず、例えば、無定形（破砕状）、球形、楕円状、板状（鱗片状）などが挙げられる。

また、窒化アルミニウムのレーザー回折散乱法による粒度分布における累積体積５０％での粒子径（Ｄ５０）は、好ましくは０．２μｍ以上２００μｍ以下であり、より好ましくは１０μｍ以上１００μｍ以下であり、さらに好ましくは１０μｍ以上５０μｍ以下である。

[0023] 窒化アルミニウムは、その表面に珪素含有酸化物被膜を有することが耐湿性向上の観点から好ましい。珪素含有酸化物被膜は、窒化アルミニウムの表面の一部を覆っていてもよく、全部を覆っていてもよいが、窒化アルミニウムの表面の全部を覆っていることが好ましい。

窒化アルミニウムは熱伝導性に優れるため、表面に珪素含有酸化物被膜を有する窒化アルミニウム（以下、珪素含有酸化物被覆窒化アルミニウムともいう）も熱伝導性に優れる。

珪素含有酸化物被膜および珪素含有酸化物被覆窒化アルミニウム粒子の「珪素含有酸化物」としては、シリカ、並びに珪素およびアルミニウムを含む酸化物が挙げられる。

[0024] 珪素含有酸化物被覆窒化アルミニウムは、窒化アルミニウムの表面を覆う珪素含有酸化物被膜のＬＥＩＳ分析による被覆率が、好ましくは７０％以上１００％以下であり、より好ましくは７０％以上９５％以下であり、さらに好ましくは７２％以上９０％以下であり、特に好ましくは７４％以上８５％以下である。前記被覆率が７０％以上１００％以下であると、より耐湿性に優れる。また、９５％を超えると熱伝導率が低下する場合がある。

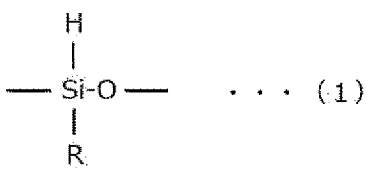
[0025] 窒化アルミニウムの表面を覆う珪素含有酸化物被膜（SiO_2）のＬＥＩＳ（Ｌｏｗ　Ｅｎｅｒｇｙ　Ｉｏｎ　Ｓｃａｔｔｅｒｉｎｇ）分析による被覆率（％）は、下記式で求められる。

（S_{Al}（ＡｌＮ）－S_{Al}（ＡｌＮ＋SiO_2））／S_{Al}（ＡｌＮ）×１００

上記式中、S_{Al}（ＡｌＮ）は、窒化アルミニウムのＡｌピークの面積であり、S_{Al}（ＡｌＮ＋SiO_2）は、珪素含有酸化物被覆窒化アルミニウムのＡｌピークの面積である。Ａｌピークの面積は、イオン源と希ガスとをプローブにする測定方法である低エネルギーイオン散乱（ＬＥＩＳ）による分析から求めることができる。ＬＥＩＳは、数ｋｅＶの希ガスを入射イオンとする分析手法で、最表面の組成分析を可能とする評価手法である（参考文献：Ｔｈｅ　ＴＲＣ　Ｎｅｗｓ　２０１６１０－０４（Ｏｃｔｏｂｅｒ２０１６））。

[0026] 窒化アルミニウムの表面に珪素含有酸化物被膜を形成する方法としては、例えば、窒化アルミニウムの表面を、下記式（１）で表される構造を含むシロキサン化合物により覆う第１工程と、シロキサン化合物により覆われた窒化アルミニウムを３００℃以上８００℃以下の温度で加熱する第２工程とを有する方法が挙げられる。

[0027] [化1]



・・・（1）

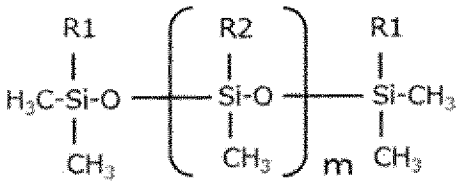
[0028] 式（１）中、Ｒは炭素数が４以下のアルキル基である。

[0029] 式（１）で表される構造は、Ｓｉ－Ｈ結合を有するハイドロジェンシロキサン構造単位である。式（１）中、Ｒは炭素数が４以下のアルキル基、すなわち、メチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基であり、好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基又はｔ－ブチル基であり、より好ましくはメチル基である。

[0030] 前記シロキサン化合物としては、式（１）で表される構造を繰り返し単位として含むオリゴマー又はポリマーが好ましい。また、前記シロキサン化合物は、直鎖状、分岐鎖状又は環状のいずれであってもよい。前記シロキサン化合物の重量平均分子量は、均一な膜厚の珪素含有酸化物被膜の形成容易性の観点から、好ましくは１００～２０００であり、より好ましくは１５０～１０００であり、さらに好ましくは１８０～５００である。なお、前記重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）によるポリスチレン換算値とする。

[0031] 前記シロキサン化合物としては、下記式（２）で表される化合物及び／又は下記式（３）で表される化合物が好適に用いられる。

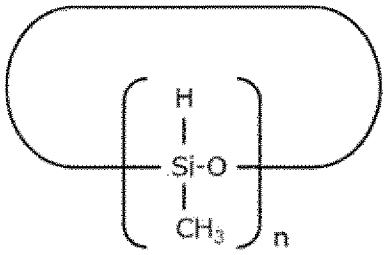
[0032] [化2]



・・・（２）

[0033] 式（２）中、Ｒ１及びＲ２は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基であり、Ｒ１及びＲ２の少なくともいずれかは水素原子である。ｍは０～１０の整数であり、好ましくは１～５、より好ましくは１である。

[0034] [化3]



・・・（３）

[0035] 式（３）中、ｎは３～６の整数であり、好ましくは３～５、より好ましくは４である。

[0036] 前記シロキサン化合物としては、良好な珪素含有酸化物被膜の形成容易性の観点から、特に、式（３）においてｎが４である環状ハイドロジェンシロキサンオリゴマーが好ましい。

[0037] 第１工程では、前記窒化アルミニウムの表面を、前記式（１）で示される構造を含むシロキサン化合物により覆う。

第１工程では、上記窒化アルミニウムの表面を、前記式（１）で示される構造を含むシロキサン化合物により覆うことができれば、特に方法は限定されない。第１工程の方法としては、一般的な粉体混合装置を用いて、原料の窒化アルミニウムを撹拌しながら前記シロキサン化合物を噴霧などで添加して、乾式混合することで被覆する乾式混合法などが挙げられる。

前記粉体混合装置としては、例えば、ヘンシェルミキサー（日本コークス工業（株）製）、容器回転型のＶブレンダー、ダブルコーン型ブレンダーなど、混合羽根を有するリボンブレンダー、スクリュー型ブレンダー、密閉型ロータリーキルン、マグネットカップリングを用いた密閉容器の撹拌子による撹拌などが挙げられる。温度条件は、特に限定されないが、好ましくは１０℃以上２００℃以下であり、より好ましくは２０℃以上１５０℃以下であり、さらに好ましくは４０℃以上１００℃以下の範囲である。

[0038] また、前記シロキサン化合物の蒸気単独もしくは窒素ガスなどの不活性ガスとの混合ガスを、静置した窒化アルミニウム表面に付着又は蒸着させる気相吸着法を用いることもできる。温度条件は、特に限定されないが、好ましくは１０℃以上２００℃以下であり、より好ましくは２０℃以上１５０℃以下であり、さらに好ましくは４０℃以上１００℃以下の範囲である。さらに必要な場合には、系内を加圧あるいは減圧させることもできる。この場合に使用できる装置としては、密閉系、且つ、系内の気体を容易に置換できる装置が好ましく、例えば、ガラス容器、デシケーター、ＣＶＤ装置などを使用できる。

[0039] 前記シロキサン化合物の第１工程での使用量は、特に限定されない。第１工程で得られる、前記シロキサン化合物により覆われた窒化アルミニウムにおいて、前記シロキサン化合物の被覆量が、窒化アルミニウムのＢＥＴ法から求めた比表面積（m^2／ｇ）から算出した表面積１m^2当たり０．１ｍｇ以上１．０ｍｇ以下であることが好ましく、より好ましくは０．２ｍｇ以上０．８ｍｇ以下の範囲であり、さらに好ましくは０．３ｍｇ以上０．６ｍｇ以下の範囲である。前記シロキサン化合物の被覆量が前記範囲内であると均一な膜厚の珪素含有酸化物被膜を有する窒化アルミニウムを得ることができる。

なお、前記窒化アルミニウムのＢＥＴ法から求めた比表面積（m^2／ｇ）から算出した表面積１m^2当たりの、前記シロキサン化合物の被覆量は、シロキサン化合物で被覆する前後の窒化アルミニウムの質量差を、窒化アルミニウムのＢＥＴ法から求めた比表面積（m^2／ｇ）から算出した表面積（m^2）で除すことで求めることができる。

[0040] なお、ＢＥＴ法から求める比表面積は、ガス流動法による窒素吸着ＢＥＴ１点法から測定することができる。評価装置としては、Ｍｏｕｎｔｅｃｈ社製Ｍａｃｓｏｒｂ　ＨＭ　ｍｏｄｅｌ－１２１０を用いることができる。

[0041] 第２工程では、第１工程で得られたシロキサン化合物により覆われた窒化アルミニウムを、３００℃以上８００℃以下の温度で加熱する。これにより、窒化アルミニウム表面に珪素含有酸化物被膜を形成することができる。加熱温度は、より好ましくは４００℃以上であり、さらに好ましくは５００℃以上である。

[0042] 加熱時間は、十分な反応時間を確保し、また、良好な珪素含有酸化物被膜の形成を効率的に行う観点から、３０分以上６時間以下が好ましく、より好ましくは４５分以上４時間以下であり、さらに好ましくは１時間以上２時間以下の範囲である。

前記加熱処理時の雰囲気は、酸素ガスを含む雰囲気下、例えば大気中（空気中）で行うことが好ましい。

[0043] 第２工程の熱処理後に、珪素含有酸化物被覆窒化アルミニウム粒子同士が、部分的に融着することがあるが、このような場合には、例えば、ローラーミル、ハンマーミル、ジェットミル、ボールミル等の一般的な粉砕機を用いて解砕し、固着及び凝集のない珪素含有酸化物被覆窒化アルミニウムを得ることができる。

[0044] また、第２工程終了後に、さらに、第１工程及び第２工程を順に行ってもよい。すなわち、第１工程及び第２工程を順に行う工程を、繰り返し実行してもよい。

[0045] 〔アルミナ〕

アルミナは、熱伝導性を有し且つ耐湿性に優れる。アルミナは、α－アルミナ（α－Al_2O_3）が好ましい。α－アルミナ以外に、γ－アルミナ、θ－アルミナ、δ－アルミナ等が含まれていてもよい。

アルミナは、市販品など公知のものを使用することができる。市販品など公知のアルミナは、粒径及び形状などの種類が豊富で最適なものを選択でき、また、安価である。

アルミナの製法は、どのような製法で得られたものでもよく、例えば、アンモニウムミョウバンの熱分解法、アンモニウムアルミニウム炭酸塩の熱分解法、アルミニウムの水中火花放電法、気相酸化法、及びアルミニウムアルコキシドの加水分解法などで得られたものでもよい。

[0046] アルミナの形状は、特に限定されず、例えば、無定形（破砕状）、球形、丸み状、多面体状などが挙げられる。

また、アルミナのレーザー回折散乱法による粒度分布における累積体積５０％での粒子径（Ｄ５０）は、特に限定されないが、０．１μｍ以上５０μｍ以下であることが好ましい。

[0047] 例えば、アルミナの場合は、柔軟性を高める観点から、炭素数４以上のアルキル基を有していてもよい。アルミナに炭素数４以上のアルキル基を導入する方法としては、例えば、シランカップリング剤でアルミナの表面処理をする方法が挙げられる。シランカップリング剤は、炭素数４以上のアルキル

基を有すれば特に限定されず、例えば、ブチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシラン等が挙げられる。中でも、組成物の柔軟性を高める観点から、オクチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシランが好ましく、デシルトリメトキシシランがより好ましい。

シランカップリング剤は単独で、または２種以上を混合して使用してもよい。

[0048] シランカップリング剤の使用量は、アルミナ１００質量部に対して好ましくは０．０１質量部以上１０質量部以下であり、より好ましくは０．０２質量部以上５質量部以下である。シランカップリング剤を前記範囲内で使用することにより、アルミナの表面処理を十分に行うことができる。

[0049] アルミナのシランカップリング剤処理の代表的な方法としては、一般的な粉体混合装置を用いて、原料のアルミナを撹拌しながら前記シランカップリング剤を噴霧などで添加して、乾式混合する方法がある。

前記粉体混合装置としては、例えば、ヘンシェルミキサー（日本コークス工業（株）製）、スパルタンリューザー（ダルトン（株）製）が挙げられる。

[0050] 前記アルミナのシランカップリング剤処理では混合後、温度１００～１４０℃で１～５時間加熱処理を行うことが好ましく、温度１１０～１３０℃で２～４時間加熱処理を行うことがより好ましい。

[0051] 例えば、熱伝導性粉末が、窒化アルミニウムとアルミナとの混合物の場合には、前記窒化アルミニウムとアルミナとの質量比〔窒化アルミニウム／アルミナ〕は、液状樹脂への熱伝導性粉末の充填性を高める観点から、好ましくは２０～８０／８０～２０であり、より好ましくは３０～７０／７０～３０である。

[0052] 前記熱伝導性粉末中に含まれる窒化アルミニウム及びアルミナの合計含有量は、組成物の熱伝導性を高める観点から、好ましくは９０質量％以上であ

り、より好ましくは９５質量％以上であり、特に好ましくは１００質量％である。

[0053] 前記熱伝導性粉末は、粒径の異なるものを用いてもよい。例えば、粒径の小さいアルミナ（例えばＤ５０が０．１μｍ以上５０μｍ以下）とアルミナよりも粒径の大きい窒化アルミニウム（例えばＤ５０が１０μｍ以上１００μｍ以下）とで構成することにより、熱伝導組成物中の熱伝導性粉末充填量（質量％）を多くすることができるため、熱伝導組成物の熱伝導率をより高くすることができる。

[0054] 前記熱伝導性粉末の含有量は、本実施形態の熱伝導組成物全量に対して好ましくは７５．０質量％以上９８．０質量％以下であり、より好ましくは８５．０質量％以上９６．０質量％以下である。前記熱伝導性粉末の含有量が７５．０質量％以上であると組成物の熱伝導性を高めることができ、９８．０質量％以下であると熱伝導性粉末を液状樹脂で練り合わせることができる。

[0055]（分散剤）

本実施形態で用いる分散剤はアクリルシリコーンであり、熱伝導性粉末の分散性を高める機能を有する。アクリルシリコーンとしては、例えば、ポリジメチルシロキサン構造〔－（（CH_3）$_2$ＳｉＯ）$_p$－；ｐは１以上の整数〕を少なくとも１個有する（メタ）アクリル酸エステル、及び（メタ）アクリル酸アルキルエステルをモノマーとして共重合し得られる共重合体が挙げられる。ここで、（メタ）アクリル酸エステルとは、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを意味する。

前記（メタ）アクリル酸エステルの具体例としてメタクリル酸ジメチコン等が挙げられる。また、（メタ）アクリル酸アルキルエステルの具体例としてメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸トリデシル等が挙げられる。

[0056] 前記（メタ）アクリル酸エステルが有するポリジメチルシロキサン構造は、珪素原子数が３～１００個からなるものが好ましく、より好ましくは３～

５０個からなるものであり、さらに好ましくは３～３０個からなるものである。また、（メタ）アクリル酸アルキルエステルが有するアルキル鎖は炭素原子数が１～１５個からなるものが好ましく、より好ましくは１～１２個からなるものであり、さらに好ましくは１～９個からなるものである。

[0057] 本実施形態で用いるアクリルシリコーンは、これらの成分のみからなる二元共重合体に限らず、さらにビニルメチルエーテル（メタ）アクリレート等のビニル基を含有するモノマー、（メタ）アクリル酸等のカルボキシル基を含有するモノマー等から選択される３種以上のモノマーを共重合させた多元共重合体でもよい。例えば、エステル残基のアルキル基の種類、シロキサン部分を含むアルキル基の種類、さらにアクリレート及びメタクリレートなどを複数種任意に組み合わせて重合させ使用することもできる。

アクリルシリコーンの具体例としては、東亞合成（株）製のサイマック（登録商標）ＵＳ－３５０、信越化学工業（株）製のＫＰ－５４１、ＫＰ－５７４、及びＫＰ－５７８等を挙げることができる。

[0058] アクリルシリコーンの分子量は特に限定されるものではないが、ＧＰＣ（ゲル浸透クロマトグラフィー）測定によるポリスチレン換算の重量平均分子量は、好ましくは１０，０００以上３００，０００以下であり、より好ましくは５０，０００以上２５０，０００以下であり、さらに好ましくは１００，０００以上２００，０００以下である。重量平均分子量が１０，０００以上であると熱伝導性粉末の液状樹脂への分散性を高めることができ、３００，０００以下であると粘度が下がり混練しやすくなる。

[0059] アクリルシリコーンがカルボキシ基を有するモノマー単位をも含む場合、その酸価は好ましくは３ｍｇＫＯＨ／ｇ以上９５ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であり、より好ましくは３ｍｇＫＯＨ／ｇ以上７０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であり、さらに好ましくは３ｍｇＫＯＨ／ｇ以上５０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下である。アクリルシリコーンの酸化が前記範囲内であると熱伝導性粉末を液状樹脂中に分散させやすくすることができる。

なお、酸価はＪＩＳ　Ｋ２５０１：２００３に準拠して測定することがで

きる。具体的には、５ｇ／Ｌの濃度の試料のエタノール溶液を調製し、０．１ｍｏｌ／Ｌの濃度の水酸化カリウムの２－プロパノール溶液を用いて電位差滴定により求めることができる。なお、アクリルシリコーンがカルボキシル基を有しない場合には、酸価の値はほぼ０ｍｇＫＯＨ／ｇとなる。

[0060] アクリルシリコーンがポリアルコキシシリル構造を有するモノマー単位をも含む場合、粘度及び分散性の観点から、ポリアルコキシシリル構造のモル数は、アクリルシリコーン１分子当たり好ましくは３～３０モルであり、より好ましくは３～２０モルであり、さらに好ましくは５～１５モルである。

なお、ポリアルコキシシリル構造のモル数は、ＧＰＣ及び^{1}Ｈ、^{13}Ｃ、^{29}Ｓｉの各ＮＭＲ（核磁気共鳴）を組み合わせることによって算出することができる。

[0061] アクリルシリコーンを合成する際のモノマーの重合方法については特に制限されないが、重合度を制御しやすいという点からリビングアニオン重合、リビングラジカル重合が好ましい。これらの重合法は成長活性種が安定なアニオン又はラジカルである重合法であり、活性種が安定であるため、モノマーが消費された後でも成長末端は安定であり、モノマーを追加すると再び重合が開始されるため、重合度が制御しやすいという利点がある。

[0062] アクリルシリコーンの２５℃における粘度は、液状樹脂と同等レベルの流動性を確保する観点から、好ましくは１０ｍＰａ・ｓ以上２０００ｍＰａ・ｓ以下であり、より好ましくは２０ｍＰａ・ｓ以上１０００ｍＰａ・ｓ以下である。

なお、アクリルシリコーンの２５℃における粘度は、ＪＩＳ　Ｚ８８０３：２０１１に準拠して、回転粘度計（例えば、東機産業（株）製、商品名：ＴＶＢ－１０、ロータＮｏ．３）を用いて回転速度２０ｒｐｍの条件で測定することができる。

[0063] 前記液状樹脂と、アクリルシリコーンとの含有比率〔液状樹脂／アクリルシリコーン〕は、質量比で好ましくは８５／１５～９８／２であり、より好ましくは８８／１２～９４／６である。前記含有比率が８５／１５以上であ

ると耐熱性の低下を抑制することができ、９８／２以下であると熱伝導性粉末を液状樹脂に高充填することができる。

[0064] アクリルシリコーンの含有量は、本実施形態の熱伝導組成物全量に対して好ましくは０．１質量％以上２．０質量％以下であり、より好ましくは０．２質量％以上１．０質量％以下である。アクリルシリコーンの含有量が０．１質量％以上であると熱伝導性粉末の分散性を高めることができ、２．０質量％以下であると高温下での揮発分を抑制することができる。

[0065] 本実施形態の熱伝導組成物は、以上の各成分の他に、本発明の効果を阻害しない範囲で、可撓性付与剤、無機イオン捕捉剤、顔料、染料、希釈剤、反応促進剤などの添加剤を必要に応じて配合することができる。

[0066] 本実施形態の熱伝導組成物中、液状樹脂、熱伝導性粉末、及びアクリルシリコーンの合計含有量は、好ましくは８０～１００質量％であり、より好ましくは９０～１００質量％であり、さらに好ましくは９５～１００質量％である。

前記液状樹脂の含有量は、本実施形態の熱伝導組成物全量に対して好ましくは１．０質量％以上２０．０質量％以下であり、この範囲内であれば、熱伝導性能をより高めることができる。

前記熱伝導性粉末の含有量は、本実施形態の熱伝導組成物全量に対して好ましくは７５．０質量％以上９８．０質量％以下であり、前記熱伝導性粉末の含有量が７５．０質量％以上であると組成物の熱伝導性をより高めることができ、９８．０質量％以下であると熱伝導性粉末を液状樹脂で練り合わせることができる。

アクリルシリコーンの含有量は、本実施形態の熱伝導組成物全量に対して好ましくは０．１質量％以上２．０質量％以下であり、アクリルシリコーンの含有量が０．１質量％以上であると熱伝導性粉末の分散性を高めることができ、２．０質量％以下であると高温下での揮発分を抑制することができる。

[0067] 本実施形態の熱伝導組成物は、前記液状樹脂、熱伝導性粉末、アクリルシ

リコーン及び必要に応じて配合される各種添加剤を一括又は分割して、分散・溶解装置へ供給し、必要に応じて加熱しながら混合、溶解、混練することで得ることができる。分散・溶解装置としては、例えば、らいかい器、プラネタリーミキサー、自転・公転ミキサー、ニーダー、ロールミル等が挙げられる。

[0068] 本実施形態の熱伝導組成物の稠度は、好ましくは２６０以上３５０以下であり、より好ましくは２６５以上３４０以下である。

なお、本明細書において稠度とは、熱伝導組成物の柔軟性を示す指標であり、値が大きい程、熱伝導組成物が柔らかいことを示す。熱伝導組成物の稠度が前記範囲内であると該熱伝導組成物は柔軟性に優れる。

前記稠度は、ＪＩＳ　Ｋ２２２０：２０１３に準拠した方法で測定することができ、具体的には実施例に記載の方法により測定することができる。

[0069] 本実施形態の熱伝導組成物は、粘度が好ましく１００Ｐａ・ｓ以上１０００Ｐａ・ｓ以下であり、より好ましくは１５０Ｐａ・ｓ以上８００Ｐａ・ｓ以下であり、さらに好ましくは２００Ｐａ・ｓ以上５００ａ・ｓ以下である。

前記粘度は、フロー粘度計を用いてＪＩＳ　Ｋ７２１０：２０１４に準拠した方法で測定することができ、具体的には実施例に記載の方法により測定することができる。

[0070] 本実施形態の熱伝導組成物の熱伝導率は、好ましくは４．０Ｗ／ｍ・Ｋ以上であり、より好ましくは５．０Ｗ／ｍ・Ｋ以上であり、さらに好ましくは６．０Ｗ／ｍ・Ｋ以上である。

なお、前記熱伝導率は、ＩＳＯ２２００７－２に準拠するホットディスク法により測定することができ、具体的には実施例に記載の方法により測定することができる。

[0071] 本実施形態の熱伝導組成物は、柔軟性に優れ、かつ熱伝導性に優れることから、電子機器、パソコン、自動車用のＥＣＵ及び電池など、発熱性の電子部品に好適に用いることができる。

[0072] ［硬化物］

液状樹脂が硬化型である場合、架橋剤及び金属触媒などの硬化剤を加えて前記熱伝導組成物を作製し、室温（２５℃）、加熱、または湿気により硬化させることで硬化物を得ることができる。例えば、液状樹脂が硬化型シリコーン樹脂の中で柔軟密着性に優れ、気泡などの原因物質となり得る副生成物が生成しない特徴を持つ、付加反応硬化型シリコーン樹脂の場合、ベースポリマーであるアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンと架橋剤であるＳｉ-Ｈ基を有するオルガノポリシロキサンと白金触媒に代表される硬化剤とを用いて前記熱伝導組成物を作製し、室温（２５℃）または加熱により反応させることでシリコーン樹脂硬化物を得ることができる。前記熱伝導組成物を加熱により硬化させる場合、該加熱は、温度５０℃以上１５０℃以下で、５分間以上２時間以下の条件で行うことが好ましく、温度６０℃以上１２０℃以下で、１０分間以上１時間以下の条件で行うことがより好ましい。このようにして得られる硬化物は、前記熱伝導組成物からなるため熱伝導性に優れる。

[0073] 本実施形態の熱伝導組成物の硬化物は、柔軟性の観点から、アスカーＣ硬度が好ましくは５以上５０以下であり、より好ましくは８以上４８以下であり、さらに好ましくは１０以上４５以下である。

なお、前記アスカーＣ硬度は、アスカーＣ　硬度計を用いて、ＪＩＳ　Ｋ７３１２：１９９６の硬さ試験（タイプＣ）に準拠した方法で測定することができ、具体的には実施例に記載の方法により測定することができる。

実施例

[0074] 次に実施例により、本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

[0075] ［合成例１：珪素含有酸化物被覆窒化アルミニウムの作製］

第１工程は、板厚２０ｍｍのアクリル樹脂製で内寸法が２６０ｍｍ×２６０ｍｍ×１００ｍｍであり、貫通孔を有する仕切りで上下二段に分けられた構造の真空デシケーターを使用して、窒化アルミニウムの表面被覆を行った

。真空デシケーターの上段に、Ｄ５０が４２μｍ、ＢＥＴ法から求めた比表面積が０．０８ｍ^2／ｇの球状の窒化アルミニウム（ＦＡＮ－ｆ５０－Ａ１、古河電子（株）製）３０ｇをステンレストレーに均一に広げて静置した。次に、真空デシケーターの下段には、式（３）においてｎ＝４であるシロキサン化合物（環状メチルハイドロジェンシロキサン４量体：東京化成工業（株）製）を１０ｇ、ガラス製シャーレに入れて静置した。その後、真空デシケーターを閉じ、８０℃のオーブンで３０時間の加熱を行った。なお、反応により発生する水素ガスは、真空デシケーターに付随する開放弁から逃がすなどの安全対策を取って操作を行った。第１工程を終了した後、デシケーターから取り出したサンプルをアルミナ製のるつぼに入れ、大気中で、サンプルを６５０℃、１．５時間の条件で第２工程の熱処理を行うことで珪素含有酸化物被覆窒化アルミニウムを得た。

なお、窒化アルミニウムのＢＥＴ法から求めた比表面積は、Ｍｏｕｎｔｅｃｈ社製Ｍａｃｓｏｒｂ　ＨＭ　ｍｏｄｅｌ－１２１０を用いて測定した。なお、吸着ガスとして、Ｈｅ７０体積％と$N_2$３０体積％の混合ガスを用いた。

[0076] ［アルミナの表面処理］

（１）処理１：アルミナ表面処理品１

表面処理剤としてＫＢＭ-３１０３Ｃ（デシルトリメトキシシラン、信越化学工業（株）製、最小被覆面積：２９７ｍ^2／ｇ）　１．０ｇを溶媒(エタノール／水＝９／１）　９．０ｇに溶かし、加水分解液を調製した。

容器にアルミナ　ＡＡ－１８（住友化学（株）製、Ｄ５０＝２０μｍ、比表面積：０．１５ｍ^2／ｇ）　１００ｇを投入し、下記式（Ｉ）で算出されるデシルトリメトキシシラン量に相当する加水分解液をスポイトで加え、自転・公転ミキサー（（株）シンキー製、ＡＲＥ－３１０）で、回転数２０００ｒｐｍ、２０秒間の撹拌混合を３回繰り返した。得られた混合物をステンレスバットに入れ、熱風オーブンで温度１２０℃、２時間の加熱処理を行い、アルミナ　ＡＡ－１８の表面処理品（アルミナ表面処理品１）を得た。

[0077] [数1]

$$\text{表面処理剤の量(g)} = \frac{\text{アルミナの比表面積(m}^2\text{/g)} \times \text{アルミナの量(g)}}{\text{表面処理剤の最小被覆面積(m}^2\text{/g)}} \quad (\text{I})$$

[0078] （２）処理２：アルミナ表面処理品２

表面処理剤としてＫＢＭ-３０３３（プロピルトリメトキシシラン、信越化学工業（株）製、最小被覆面積：４７５ｍ^2／ｇ）　１．０ｇを溶媒(エタノール／水＝９／１）　９．０ｇに溶かし、加水分解液を調製した。

容器にアルミナ　ＡＡ－１８（住友化学（株）製、Ｄ５０＝２０μｍ、比表面積：０．１５ｍ^2／ｇ）　１００ｇを投入し、前記式（Ｉ）で算出されるプロピルトリメトキシシラン量に相当する加水分解液をスポイトで加え、自転・公転ミキサー（（株）シンキー製）で、回転数２０００ｒｐｍ、２０秒間の撹拌混合を３回繰り返した。得られた混合物をステンレスバットに入れ、熱風オーブンで温度１２０℃、２時間の加熱処理を行い、アルミナ　ＡＡ－１８の表面処理品（アルミナ表面処理品２）を得た。

[0079] （３）処理３：アルミナ表面処理品３

アルミナとして　ＡＡ－１８の代わりに、ＡＡ－５（住友化学（株）製、Ｄ５０＝６μｍ、比表面積：０．２８ｍ^2／ｇ）を用い、前記式（Ｉ）で算出されるデシルトリメトキシシラン量に相当する量の加水分解液を用いたこと以外は、前記処理１と同様にして、アルミナ　ＡＡ－５の表面処理品（アルミナ表面処理品３）を得た。

[0080] （４）処理４：アルミナ表面処理品４

アルミナとして　ＡＡ－１８の代わりに、ＡＡ－５（住友化学（株）製、Ｄ５０＝６μｍ、比表面積：０．２８ｍ^2／ｇ）を用い、前記式（Ｉ）で算出されるプロピルトリメトキシシラン量に相当する量の加水分解液を用いたこと以外は、前記処理２と同様にして、アルミナ　ＡＡ－５の表面処理品（アルミナ表面処理品４）を得た。

[0081] （５）処理５：アルミナ表面処理品５

表面処理剤としてＫＢＭ-３１０３Ｃ（デシルトリメトキシシラン、信越化

学工業（株）製、最小被覆面積：２９７ｍ^2／ｇ）　４．０ｇを溶媒(エタノール／水＝９／１）　６．０ｇに溶かし、加水分解液を調製した。

容器にアルミナＡＫＰ－２０（住友化学（株）製、Ｄ５０＝０．５μｍ、比表面積：４．３２ｍ^2／ｇ）１００ｇを投入し、前記式（Ｉ）で算出されるデシルトリメトキシシラン量に相当する加水分解液をスポイトで加え、自転・公転ミキサー（（株）シンキー製、ＡＲＥ－３１０）で、回転数２０００ｒｐｍ、２０秒間の撹拌混合を３回繰り返した。得られた混合物をステンレスバットに入れ、熱風オーブンで温度１２０℃、２時間の加熱処理を行い、アルミナ　ＡＫＰ－２０の表面処理品（アルミナ表面処理品５）を得た。

[0082] （６）処理６：アルミナ表面処理品６

表面処理剤としてＫＢＭ-３０３３（プロピルトリメトキシシラン、信越化学工業（株）製、最小被覆面積：４７５ｍ^2／ｇ）　４．０ｇを溶媒(エタノール／水＝９／１）　６．０ｇに溶かし、加水分解液を調製した。

容器にアルミナ　ＡＫＰ－２０（住友化学（株）製、Ｄ５０＝０．５μｍ、比表面積：４．３２ｍ^2／ｇ）　１００ｇを投入し、前記式（Ｉ）で算出されるプロピルトリメトキシシラン量に相当する加水分解液をスポイトで加え、自転・公転ミキサー（（株）シンキー製）で、回転数２０００ｒｐｍ、２０秒間の撹拌混合を３回繰り返した。得られた混合物をステンレスバットに入れ、熱風オーブンで温度１２０℃、２時間の加熱処理を行い、アルミナＡＫＰ－２０の表面処理品（アルミナ表面処理品６）を得た。

[0083] （実施例１～５、及び比較例１～９）

表１及び表２に記載の種類及び配合量の各成分をポリエチレン容器に量り取り、自転・公転ミキサー（（株）シンキー製）に投入して、回転数２０００ｒｐｍ、２０秒間の撹拌混合を３回繰り返し、各実施例及び比較例の熱伝導組成物を得た。なお、表１及び表２中の空欄は配合なしを表す。

[0084] （実施例６、７、及び比較例１０～１５）

表３に記載の種類及び配合量の各成分をポリエチレン容器に量り取り、自転・公転ミキサー（（株）シンキー製）に投入して、回転数２０００ｒｐｍ

、２０秒間の撹拌混合を３回繰り返し、各実施例及び比較例の熱伝導組成物を得た。なお、表３中の空欄は配合なしを表す。

シリコーン離型処理を施した厚み０．１ｍｍのポリエステルフィルム上に、脱泡した熱伝導組成物を載せ、そのうえから厚み０．１ｍｍのポリエステルフィルムを空気の混入がないように被せ、圧延ロールにて成形し、１００℃で１５分間硬化させ、さらに一日室温（２３℃）で放置後、厚み２．０ｍｍのシートを得た。

[0085] 熱伝導組成物の調製に使用した表１～表３に記載の各成分の詳細は以下のとおりである。

[0086] ＜液状樹脂＞

（非硬化型シリコーン樹脂）

・ＫＦ－９６－１００ｃｓ：ジメチルシリコーンオイル、信越化学工業（株）製、粘度（２５℃）＝１００ｍＰａ・ｓ

・ＫＦ－４００３：アルキル変性シリコーンオイル（炭素数８のアルキル基を有する）、信越化学工業（株）製、粘度（２５℃）＝４０ｍＰａ・ｓ

（硬化型シリコーン樹脂）

・ＤＯＷＳＩＬ™ ＥＧ－３１００：ビニル基含有ジメチルシリコーン樹脂（架橋剤及び白金触媒を含む）、ダウ・東レ（株）製、粘度（２５℃）＝３２０ｍＰａ・ｓ

[0087] ＜分散剤＞

・ＫＰ－５７８：アクリルシリコーン〔（アクリレーツ／アクリル酸エチルヘキシル／メタクリル酸ジメチコン）コポリマー〕、信越化学工業（株）製、粘度（２５℃）＝１８０ｍＰａ・ｓ

[0088] ＜熱伝導性粉末＞

（窒化アルミニウム）

・ＦＡＮ－ｆ５０－Ａ１：古河電子（株）製、Ｄ５０＝４２μｍ、比表面積（ＢＥＴ法）＝０．０８m^2／ｇ、

・ＦＡＮ－ｆ５０－Ａ１　珪素含有酸化物被覆：合成例１で製造した珪素含

有酸化物被覆窒化アルミニウム、Ｄ５０＝４５μｍ

[0089]（アルミナ）

・ＡＡ－１８：住友化学（株）製、Ｄ５０＝２０μｍ、

・アルミナ表面処理品１：処理１で得られたＡＡ－１８の表面処理品

・アルミナ表面処理品２：処理２で得られたＡＡ－１８の表面処理品

・ＡＡ－５：住友化学（株）製、Ｄ５０＝６μｍ

・アルミナ表面処理品３：処理３で得られたＡＡ－５の表面処理品

・アルミナ表面処理品４：処理４で得られたＡＡ－５の表面処理品

・ＡＫＰ－２０：住友化学（株）製、Ｄ５０＝０．５μｍ

・アルミナ表面処理品５：処理５で得られたＡＫＰ－２０の表面処理品

・アルミナ表面処理品６：処理６で得られたＡＫＰ－２０の表面処理品

[0090]＜その他の成分＞

（硬化触媒）

・ＸＣ８６－２５０：白金触媒、モメンティブ社製

（架橋剤）

・ＴＳＦ－４８４：ハイドロジェンシロキサン、モメンティブ社製

[0091] なお、熱伝導性粉末のＤ５０は、レーザー回折式粒度分布測定装置(マイクロトラック・ベル（株）製、商品名:ＭＴ３３００ＥＸII)を用いて測定した粒度分布において積算体積が５０％となる粒径（５０％粒径Ｄ５０）から求めた。

[0092]＜評価項目＞

（１）稠度

ＪＩＳ　Ｋ２２２０：２０１３に準拠して、１／４スケールで下記手順により稠度を求めた。

黄銅製の試料容器に熱伝導組成物を入れ、表面を平らにした後、２５℃で、１／４円すいを前記熱伝導組成物に落下させ５秒間侵入した深さを測定し、下記式より稠度を算出した。

稠度＝３．７５×（侵入深さ（ｍｍ）×１０）＋２４

[0093] （２）熱伝導率

（実施例１～５、及び比較例１～９）

稠度測定と同様の黄銅製の試料容器に前記熱伝導組成物を入れたものを２個準備し、表面をラップで覆って、ＩＳＯ２２００７－２に準拠するホットディスク法測定装置（京都電子工業（株）製、ＴＰＳ－２５００）のプローブを上下から挟み込む形でセットし、熱伝導率の測定を実施した。

（実施例６、７、及び比較例１０～１５）

得られた厚み２．０ｍｍのシートを幅２０ｍｍ×長さ３０ｍｍで短冊状に切り出し、それを３枚重ねてブロックを作ったものを２個準備し、表面をラップで覆って、ＩＳＯ２２００７－２に準拠するホットディスク法測定装置（京都電子工業（株）製、ＴＰＳ－２５００）のプローブを上下から挟み込む形でセットし、熱伝導率の測定を実施した。

[0094] （３）フロー粘度

ＪＩＳ　Ｋ７２１０：２０１４に準拠して、フロー粘度計（ＧＦＴ－１００ＥＸ、（株）島津製作所製）を用いて、温度３０℃、ダイ穴径（直径）１．０ｍｍ、試験力４０（重り７．８ｋｇ）の条件で測定した。

[0095] （４）アスカーＣ硬度

得られた厚み２．０ｍｍのシートを幅２０ｍｍ×長さ３０ｍｍで短冊状に切り出し、それを３枚重ねてブロックをつくり、測定サンプルとした。アスカーＣ　硬度計（アスカー　Ｃゴム硬度計、高分子計器（株）製）を用いて、ＪＩＳ　Ｋ７３１２：１９９６の硬さ試験（タイプＣ）に準拠して前記測定サンプルのアスカーＣ硬度を測定した。

[0096]

[表1]

表1

			実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
組成物[質量%]	液状樹脂	ジメチルシリコーンオイル	KF-96-100cs	5.4	5.4	5.4	5.9	5.9	5.9	5.4	5.4
	分散剤	アクリルシリコーン	KP-578	0.5	0.5	0.5				0.5	0.5
	熱伝導性粉末	窒化アルミニウム	FAN-f50-A1	47.1		47.1	47.1	47.1		47.1	
			FAN-f50-A1 珪素含有酸化物被覆		47.1				47.1		47.1
		アルミナ	AA-18			9.4	9.4				
			アルミナ表面処理品1	9.4	9.4			9.4	9.4		
			アルミナ表面処理品2							9.4	9.4
			AA-5			18.8	18.8				
			アルミナ表面処理品3	18.8	18.8			18.8	18.8		
			アルミナ表面処理品4							18.8	18.8
			AKP-20			18.8	18.8				
			アルミナ表面処理品5	18.8	18.8			18.8	18.8		
			アルミナ表面処理品6							18.8	18.8
評価	稠度			275	271	238	205	218	219	226	234
	熱伝導率 [W/m・K]			6.8	6.7	7.1	7.3	6.8	6.8	6.7	6.8

[0097] [表2]

表2

				実施例3	実施例4	実施例5	比較例7	比較例8	比較例9
組成物[質量%]	液状樹脂	アルキル変性シリコーンオイル	KF-4003	5.4	5.4	5.4	5.9	5.9	5.9
	分散剤	アクリルシリコーン	KP-578	0.5	0.5	0.5			
	熱伝導性粉末	窒化アルミニウム	FAN-f50-A1	47.1	47.1		47.1	47.1	
			FAN-f50-A1 珪素含有酸化物被覆			47.1			47.1
		アルミナ	AA-18	9.4			9.4		
			アルミナ表面処理品1		9.4	9.4		9.4	9.4
			AA-5	18.8			18.8		
			アルミナ表面処理品3		18.8	18.8		18.8	18.8
			AKP-20	18.8			18.8		
			アルミナ表面処理品5		18.8	18.8		18.8	18.8
評価	稠度			294	295	292	259	257	254
	熱伝導率 [W/m・K]			6.9	6.4	6.3	6.9	6.5	6.4

[0098] 表１及び表２より、炭素数４以上のアルキル基を有する液状樹脂及び／又

は熱伝導性粉末として、デシルトリメトキシシランで表面処理したアルミナを用いた実施例１～５は、いずれも稠度が２７０以上と高く、かつ熱伝導率は６．０Ｗ／ｍ・Ｋ以上と高いことがわかる。

[0099]

[表3]

表3

			実施例6	実施例7	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15
組成物[質量%]	液状樹脂	ビニル基含有ジメチルシリコーン樹脂 EG-3100	5.4	5.4	5.2	5.7	5.9	5.9	5.4	5.4
	硬化触媒	白金触媒 XC86-250			0.1	0.1				
	架橋剤	ハイドロジェンシロキサン TSF-484			0.1	0.1				
	分散剤	アクリルシリコーン KP-578	0.5	0.5	0.5				0.5	0.5
	熱伝導性粉末	窒化アルミニウム FAN-f50-A1	47.1		47.1	47.1	47.1		47.1	
		珪素含有酸化物被覆 FAN-f50-A1		47.1				47.1		47.1
		アルミナ AA-18			9.4	9.4				
		アルミナ表面処理品1	9.4	9.4			9.4	9.4		
		アルミナ表面処理品2							9.4	9.4
		AA-5			18.8	18.8				
		アルミナ表面処理品3	18.8	18.8			18.8	18.8		
		アルミナ表面処理品4							18.8	18.8
		AKP-20			18.8	18.8				
		アルミナ表面処理品5	18.8	18.8			18.8	18.8		
		アルミナ表面処理品6							18.8	18.8
評価	粘度 [Pa・s]		350	350	3020	9210	460	640	2850	4740
	アスカーC硬度 [−]		17	43	91	88	53	66	61	66
	熱伝導率 [W/m・K]		7.0	6.9	7.3	7.1	6.9	7.1	6.7	6.7

[0100] 表３より、炭素数４以上のアルキル基を有する液状樹脂及び／又は熱伝導性粉末として、デシルトリメトキシシランで表面処理したアルミナを用いた実施例６及び７は、いずれも熱伝導組成物の粘度が３５０Ｐａ・ｓと低く、その硬化物のアスカーＣ硬度が５０以下であり柔軟性に優れ、かつ熱伝導率は６．０Ｗ／ｍ・Ｋ以上と高いことがわかる。

請求の範囲

[請求項1] 液状樹脂と、熱伝導性粉末と、分散剤とを含む組成物であって、

前記液状樹脂は、２５℃における粘度が１０ｍＰａ・ｓ以上２０００ｍＰａ・ｓ以下であり、

前記分散剤がアクリルシリコーンであり、

前記液状樹脂および前記熱伝導性粉末の少なくとも１種が炭素数４以上のアルキル基を有する熱伝導組成物。

[請求項2] 前記液状樹脂がシリコーン樹脂である請求項１に記載の熱伝導組成物。

[請求項3] 前記シリコーン樹脂がアルキル変性シリコーンオイルである請求項２に記載の熱伝導組成物。

[請求項4] 前記熱伝導性粉末が金属窒化物と金属酸化物とからなる請求項１～３のいずれか１項に記載の熱伝導組成物。

[請求項5] 前記金属酸化物がアルミナである請求項４に記載の熱伝導組成物。

[請求項6] 前記金属窒化物が窒化アルミニウムであり、該窒化アルミニウムは表面に珪素含有酸化物被膜を有する請求項４に記載の熱伝導組成物。

[請求項7] 熱伝導組成物全量に対して、前記液状樹脂の含有量が、１．０質量％以上２０．０質量以下であり、前記熱伝導性粉末の含有量が、７５．０質量％以上９８．０質量％以下であり、前記アクリルシリコーンの含有量が、０．１質量％以上２．０質量％以下である、請求項１～６のいずれか１項に記載の熱伝導組成物。

[請求項8] 前記液状樹脂と、前記アクリルシリコーンとの含有比率〔液状樹脂／アクリルシリコーン〕が、質量比で８５／１５～９８／２である請求項１～７のいずれか１項に記載の熱伝導組成物。

[請求項9] 請求項１～８のいずれか１項に記載の熱伝導組成物の硬化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/017796

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 23/373(2006.01)i; ***C08L 83/04***(2006.01)i; ***C08K 3/22***(2006.01)i; ***C08K 3/28***(2006.01)i
FI: C08L83/04; C08K3/28; C08K3/22; H01L23/36 M

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)

H01L23/373; C08L83/04; C08K3/22; C08K3/28

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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.
Y	WO 2017/002474 A1 (SHOWA DENKO KK) 05 January 2017 (2017-01-05) claims, examples	1-9
Y	JP 11-209618 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS, LTD.) 03 August 1999 (1999-08-03) claims, examples, paragraph [0007]	1-9
Y	JP 2020-73626 A (SHOWA DENKO KK) 14 May 2020 (2020-05-14) claims, examples	1-9
Y	WO 2017/051738 A1 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 30 March 2017 (2017-03-30) claim 2, example 2, comparative examples 1, 2	1-9

☐ 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	Date of mailing of the international search report
28 June 2021	**06 July 2021**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/017796

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2017/002474 A1	05 January 2017	US 2018/0179383 A1 claims, examples EP 3318605 A1 KR 10-2018-0008766 A CN 107849354 A	
JP 11-209618 A	03 August 1999	(Family: none)	
JP 2020-73626 A	14 May 2020	(Family: none)	
WO 2017/051738 A1	30 March 2017	US 2018/0291249 A1 claim 2, example 2, comparative examples 1, 2 EP 3354707 A1 CN 108026437 A KR 10-2018-0061242 A JP 2017-61613 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/017796

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01L 23/373(2006.01)i; C08L 83/04(2006.01)i; C08K 3/22(2006.01)i; C08K 3/28(2006.01)i
FI: C08L83/04; C08K3/28; C08K3/22; H01L23/36 M

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（ＩＰＣ））

H01L23/373; C08L83/04; C08K3/22; C08K3/28

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１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
Y	WO 2017/002474 A1 (昭和電工株式会社) 05.01.2017 (2017-01-05) 請求の範囲、実施例	1-9
Y	JP 11-209618 A (松下電工株式会社) 03.08.1999 (1999-08-03) 特許請求の範囲、実施例、[0007]	1-9
Y	JP 2020-73626 A (昭和電工株式会社) 14.05.2020 (2020-05-14) 特許請求の範囲、実施例	1-9
Y	WO 2017/051738 A1 (信越化学工業株式会社) 30.03.2017 (2017-03-30) 請求項２、実施例２、比較例１、２	1-9

☐ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
28.06.2021	06.07.2021

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
堀　洋樹 4J 3034
電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/017796

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2017/002474 A1	05.01.2017	US 2018/0179383 A1 請求の範囲、実施例 EP 3318605 A1 KR 10-2018-0008766 A CN 107849354 A	
JP 11-209618 A	03.08.1999	（ファミリーなし）	
JP 2020-73626 A	14.05.2020	（ファミリーなし）	
WO 2017/051738 A1	30.03.2017	US 2018/0291249 A1 請求項２、実施例２、比較例１、２ EP 3354707 A1 CN 108026437 A KR 10-2018-0061242 A JP 2017-61613 A	