(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号
特許第7650410号
(P7650410)

(45)発行日　令和7年3月24日(2025.3.24)

(24)登録日　令和7年3月13日(2025.3.13)

(51)国際特許分類

C08L 101/00 (2006.01)		C08L	101/00
C08K 3/01 (2018.01)		C08K	3/01
C08K 3/04 (2006.01)		C08K	3/04
C08K 3/20 (2006.01)		C08K	3/20
C08K 3/28 (2006.01)		C08K	3/28

FI

請求項の数　11　（全24頁）

(21)出願番号　特願2024-571208(P2024-571208)
(86)(22)出願日　令和6年9月27日(2024.9.27)
(86)国際出願番号　PCT/JP2024/034760
審査請求日　令和6年12月26日(2024.12.26)
(31)優先権主張番号　特願2023-219455(P2023-219455)
(32)優先日　令和5年12月26日(2023.12.26)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)
早期審査対象出願

(73)特許権者　000237422
富士高分子工業株式会社
愛知県名古屋市中村区名駅五丁目２１番１号ＦＵＪＩＰＯＬＹビル
(74)代理人　110000040
弁理士法人池内アンドパートナーズ
(72)発明者　後藤 舞
愛知県名古屋市守山区藪田町５１０ 富士高分子工業株式会社テクニカルセンター内
(72)発明者　神谷 優希
愛知県名古屋市守山区藪田町５１０ 富士高分子工業株式会社テクニカルセンター内
審査官　引 智子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　耐熱性樹脂組成物及びこれを用いた耐熱性樹脂シートとその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

熱硬化性樹脂からなるマトリックス樹脂と熱伝導性粒子と耐熱助剤を含む耐熱性樹脂組成物であって、

前記耐熱助剤はセルロース炭パウダーであり、

前記熱伝導性粒子は酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素及び水酸化アルミニウムからなる群から選ばれる少なくとも一つの無機粒子である

耐熱性樹脂組成物。

【請求項２】

前記セルロース炭パウダーは、竹炭パウダー、木炭パウダー、椰子殻炭パウダー、マングローブ炭パウダー、梅の実炭パウダー、梅種炭パウダー及びもみ殻炭パウダーからなる群から選ばれる少なくとも一つの炭パウダーである請求項１に記載の耐熱性樹脂組成物。

【請求項３】

前記セルロース炭パウダーは、体積基準による累積粒度分布のＤ５０（メジアン径）が０．０１～１５０μｍである請求項１に記載の耐熱性樹脂組成物。

【請求項４】

前記マトリックス樹脂１００質量部に対して０．１～２０質量部の前記セルロース炭パウダーを含む請求項１に記載の耐熱性樹脂組成物。

【請求項５】

前記熱硬化性樹脂からなるマトリックス樹脂は、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、フッ素ゴム、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、アクリル樹脂、フッ素樹脂および非反応性シリコーンオイルからなる群から選ばれる少なくとも一つの樹脂である請求項１に記載の耐熱性樹脂組成物。
【請求項６】
前記マトリックス樹脂１００質量部に対して５０～３，０００質量部の前記熱伝導性粒子を含む請求項１に記載の耐熱性樹脂組成物。
【請求項７】
前記熱伝導性粒子の少なくとも一部は、カップリング剤で表面処理されている請求項１に記載の耐熱性樹脂組成物。
【請求項８】
前記耐熱性樹脂組成物は、ＡＳＫＥＲ－Ｃ初期硬さに対して、１５０℃で１０００時間保持後の硬さ上昇率が１００％以下である請求項１に記載の耐熱性樹脂組成物。
【請求項９】
請求項１～８のいずれか１項に記載の耐熱性樹脂組成物を含み、シート状に成形されている耐熱性樹脂シート。
【請求項１０】
前記耐熱性樹脂シートの厚みは０．２～１０ｍｍの範囲である請求項９に記載の耐熱性樹脂シート。
【請求項１１】
請求項１～８のいずれか１項に記載の耐熱性樹脂組成物を真空脱泡し、圧延し、シート成形した後に加熱硬化させて耐熱性樹脂シートを得る工程を含む、耐熱性樹脂シートの製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、電気・電子部品等の発熱部と放熱体の間に介在させるのに好適な耐熱性樹脂組成物及びこれを用いた耐熱性樹脂シートとその製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年のＣＰＵ等の半導体の性能向上はめざましくそれに伴い発熱量も膨大になっている。そのため発熱するような電子部品には放熱体が取り付けられ、半導体と放熱部との密着性を改善する為に熱伝導性シートが使われている。機器の小型化、高性能化、高集積化に伴い熱伝導性シートには耐熱性が求められている一方、顔料を添加し、他社製品との差別化、あるいは製品間の差別化も求められている。ＷＯ２０１９－０２１８２６号にはシリコーン組成物に酸化鉄などを添加し、耐熱性を向上することが提案されている。本出願人は特開２０１８－１２３２００号公報において、耐熱性向上剤としてアセチレンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、グラフェン、ファーネスブラック等のカーボン粉を提案している。
【発明の概要】
【０００３】
本発明は、熱硬化性樹脂からなるマトリックス樹脂と耐熱助剤を含む耐熱性樹脂組成物であって、前記耐熱助剤はセルロース炭パウダーである耐熱性樹脂組成物に関する。
【図面の簡単な説明】
【０００４】
【図１】図１は本発明の一実施形態における耐熱性樹脂シートの使用方法を示す模式的断面図である。
【図２】図２Ａ－Ｂは本発明の一実施例における試料の熱伝導率の測定方法を示す模式的説明図である。
【図３】図３は本発明の一実施例で使用する竹炭パウダーの拡大ＳＥＭ写真（倍率１００

０倍）である。
【図４】図４は本発明の実施例と比較例の耐熱性樹脂シートを１５０℃の恒温槽で１０００時間まで保管した場合のＡＳＫＥＲ－Ｃ硬さの経時変化を表すグラフである。
【図５】図５は、本発明の実施例と比較例の耐熱性樹脂組成物の粘度の経時変化を表すグラフである。
【発明の詳細な説明】
【０００５】
しかし、従来の樹脂組成物及びこれを用いた樹脂シートに添加する顔料には、硫黄、銅、コバルト等の金属又はイオン成分が含まれていることが多い。これらの金属又はイオン成分を含むと、熱硬化性樹脂の硬化阻害を起こすことがあり、また、そのような金属又は成分を含む樹脂シートは半導体等に悪影響を与える問題もあった。
【０００６】
本発明は前記従来の問題を解決するため、熱硬化性樹脂の硬化阻害を起こすことがなく、また、半導体等に悪影響を与えることもない耐熱性樹脂組成物及びこれを用いた耐熱性樹脂シートとその製造方法を提供する。
【０００７】
本発明の耐熱性樹脂組成物は、熱硬化性樹脂からなるマトリックス樹脂と耐熱助剤を含む耐熱性樹脂組成物であって、前記耐熱助剤はセルロース炭パウダーであることを特徴とする。
【０００８】
本発明の耐熱性樹脂シートは、前記の耐熱性樹脂組成物を含み、シート状に成形されていることを特徴とする。
【０００９】
本発明の耐熱性樹脂シートの製造方法は、前記の耐熱性樹脂組成物を真空脱泡し、圧延し、シート成形した後に加熱硬化させて耐熱性樹脂シートを得る工程を含むことを特徴とする。
【００１０】
本発明の耐熱性樹脂組成物は、熱硬化性樹脂からなるマトリックス樹脂と耐熱助剤を含み、耐熱助剤はセルロース炭パウダーであることにより、熱硬化性樹脂の硬化阻害を起こすことがなく、また半導体等に悪影響を与えることもない耐熱性樹脂組成物及びこれを用いた耐熱性樹脂シートとその製造方法を提供できる。セルロース炭パウダーは天然のセルロースを高温で焼成して炭とし、粉砕したものであるから、硫黄、銅、コバルト等の金属又はイオン成分はほとんど含まれていない。そのためセルロース炭パウダーを含む耐熱性樹脂組成物を例えば１５０℃で長時間暴露しても、硬さが変化しにくいという耐熱性を有する。このような耐熱性樹脂組成物は、熱伝導性組成物およびこれを用いた熱伝導性シート、とくに熱伝導性粒子を含む放熱シート：ＴＩＭ（Ｔｈｅｒｍａｌ　Ｉｎｔｅｒｆａｃｅ　Ｍａｔｅｒｉａｌ）として有用である。放熱シートは、半導体等の発熱電子部品から放熱体に熱伝導するため、耐熱性が高いことは重要なためである。
【００１１】
［耐熱性樹脂組成物］
本発明の耐熱性樹脂組成物は、前記のように熱硬化性樹脂からなるマトリックス樹脂と耐熱助剤を含む。
＜マトリックス樹脂（Ａ成分）＞
本発明の熱硬化性樹脂からなるマトリックス樹脂は、例えば、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、フッ素ゴム、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、アクリル樹脂、フッ素樹脂、非反応性シリコーンオイル等である。このうち、耐熱性の高く、周辺への腐食性がないこと、系外に放出される副生成物が少ないことから、マトリックス樹脂としてはシリコーン樹脂、および非反応性シリコーンオイルが好ましい。シリコーン樹脂は、ゴム、ゲル、グリース、パテ、液状体などの形態であってもよい。
【００１２】

マトリックス樹脂としてシリコーン樹脂について説明する。シリコーン樹脂の一例として、付加硬化型シリコーン樹脂、過酸化物硬化型シリコーン樹脂、又は縮合型シリコーン樹脂が好ましい。これらは単独で使用してもよいし、混合して使用することもできる。各シリコーン樹脂について説明する。

【００１３】

一例として、前記マトリックス樹脂は、下記（Ａ１）成分および（Ａ２）を含むのが好ましい。

（Ａ１）ベースポリマー：一分子中にケイ素原子に結合したアルケニル基を２個以上含有するオルガノポリシロキサン

（Ａ２）架橋成分：１分子中に少なくとも２個のケイ素原子に結合した水素原子を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン

【００１４】

前記付加硬化型シリコーン樹脂は、前記（Ａ１）成分および（Ａ２）成分以外に反応基を持たないオルガノポリシロキサンを含んでもよい。例えば未反応シリコーンオイルであり、一例としてジメチルポリシロキサンがある。

【００１５】

以下、各成分について説明する。

＜＜ベースポリマー（Ａ１成分）＞＞

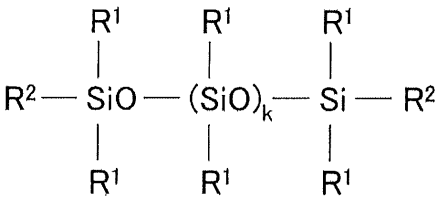
ベースポリマーは、一分子中にケイ素原子に結合したアルケニル基を２個以上含有するオルガノポリシロキサンである。前記オルガノポリシロキサンは本発明のマトリックス樹脂における主剤（ベースポリマー成分）である。このオルガノポリシロキサンは、アルケニル基として、ビニル基、アリル基等の炭素原子数２～８、特に２～６の、ケイ素原子に結合したアルケニル基を一分子中に２個有する。オルガノポリシロキサンの粘度は２５℃で１０～１，０００，０００ｍＰａ・ｓ、特に１００～１００，０００ｍＰａ・ｓであることが作業性、硬化性などから望ましい。

【００１６】

具体的には、下記一般式（Ｉ）で表される１分子中に分子鎖両末端のケイ素原子に結合したアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンを使用することができる。このオルガノポリシロキサンは側鎖がアルキル基で封鎖された直鎖状オルガノポリシロキサンである。オルガノポリシロキサンとしては、２５℃における粘度は１０～１，０００，０００ｍＰａ・ｓのものが作業性、硬化性などから望ましい。なお、この直鎖状オルガノポリシロキサンは少量の分岐状構造（三官能性シロキサン単位）を分子鎖中に含有するものであってもよい。

【００１７】

【化１】



（Ｉ）

【００１８】

式中、各R^1は互いに同一又は異なっていてもよく、脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換一価炭化水素基であり、

R^2はアルケニル基であり、

ｋは０又は正の整数である。

【００１９】

一般式（Ｉ）において、R^1の脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の一価炭化水素基としては、例えば、炭素原子数１～１０、特に１～６のものが好ましい。具体的には

、脂肪族不飽和結合を有さない非置換の一価炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシ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、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基；が挙げられる。脂肪族不飽和結合を有さない置換の一価炭化水素基としては、前記非置換の一価炭化水素基の水素原子の一部又は全部をフッ素、臭素、塩素等のハロゲン原子；シアノ基等で置換した基、例えばクロロメチル基、クロロプロピル基、ブロモエチル基、トリフロロプロピル基等のハロゲン置換アルキル基；シアノエチル基等が挙げられる。

【００２０】

一般式（Ｉ）において、R^2のアルケニル基としては、例えば炭素原子数２～６、特に２～３のものが好ましい。前記アルケニル基としては、具体的にはビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、イソブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられ、好ましくはビニル基である。

【００２１】

一般式（Ｉ）において、ｋは、０又は正の整数であり、好ましくは０≦ｋ≦１０，０００を満足する０又は正の整数、より好ましくは５≦ｋ≦２，０００、より好ましくは１０≦ｋ≦１，２００を満足する整数である。

【００２２】

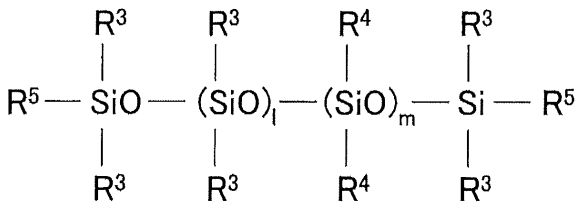
Ａ１成分のオルガノポリシロキサンとしては一分子中に例えばビニル基、アリル基等の炭素原子数２～８、特に２～６のケイ素原子に結合したアルケニル基を３個以上、通常、３～３０個、好ましくは、３～２０個程度有するオルガノポリシロキサンを併用しても良い。併用するオルガノポリシロキサンの分子構造は、直鎖状、環状、分岐状、三次元網状のいずれの分子構造のものであってもよい。併用するオルガノポリシロキサンは、好ましくは、主鎖がジオルガノシロキサン単位の繰り返しからなり、分子鎖両末端がトリオルガノシロキシ基で封鎖された、２５℃での粘度が１０～１，０００，０００ｍＰａ・ｓ、特に１００～１００，０００ｍＰａ・ｓの直鎖状オルガノポリシロキサンである。

【００２３】

一分子中にケイ素原子に結合したアルケニル基を２個以上含有するオルガノポリシロキサンにおいて、アルケニル基は分子のいずれかの部分に結合していればよい。例えば、分子鎖末端、あるいは分子鎖非末端（分子鎖途中）のケイ素原子に結合しているものを含んでも良い。なかでも下記一般式（ＩＩ）で表される、分子鎖両末端のケイ素原子上にそれぞれ１～３個のアルケニル基を有する直鎖状オルガノポリシロキサンであって、２５℃における粘度が１０～１，０００，０００ｍＰａ・ｓのものが作業性、硬化性などから望ましい。但し、この直鎖状オルガノポリシロキサンの分子鎖末端のケイ素原子に結合したアルケニル基が、両末端合計で１個または２個である場合には、分子鎖非末端（分子鎖途中）のケイ素原子に結合したアルケニル基を、例えばジオルガノシロキサン単位中の置換基としてする直鎖状オルガノポリシロキサンが好ましい。なお、この直鎖状オルガノポリシロキサンは少量の分岐状構造（三官能性シロキサン単位）を分子鎖中に含有するものであってもよい。

【００２４】

【化２】



（ＩＩ）

【００２５】

式中、各R^3は互いに同一又は異なっていてもよく、非置換又は置換一価炭化水素基であって、少なくとも１個がアルケニル基であり、
各R^4は互いに同一又は異なっていてもよく、脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換一価炭化水素基であり、
R^5はアルケニル基であり、
ｌ，ｍは互いにに独立して０又は正の整数である。

【００２６】

一般式（ＩＩ）において、R^3の一価炭化水素基としては、例えば、炭素原子数１～１０、特に１～６のものが好ましい。具体的には、非置換の一価炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシ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、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基；ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基、オクテニル基等のアルケニル基；が挙げられる。置換の一価炭化水素基としては、前記非置換の一価炭化水素基の基の水素原子の一部又は全部をフッ素、臭素、塩素等のハロゲン原子；シアノ基等で置換した基、例えばクロロメチル基、クロロプロピル基、ブロモエチル基、トリフロロプロピル基等のハロゲン置換アルキル基やシアノエチル基等が挙げられる。

【００２７】

一般式（ＩＩ）において、R^4の脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換一価炭化水素基としても、炭素原子数１～１０、特に１～６のものが好ましい。R^4の脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換一価炭化水素基としては、上記R^1の脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換一価炭化水素基の具体例と同様のものが例示できるが、但しアルケニル基は含まない。

【００２８】

一般式（ＩＩ）において、R^5のアルケニル基としては、例えば炭素数２～６、特に炭素数２～３のものが好ましく、具体的には前記式（Ｉ）のR^2と同じものが例示され、好ましくはビニル基である。

【００２９】

一般式（ＩＩ）において、ｌおよびｍは、互いに独立して、０又は正の整数であり、好ましくは$0<l+m\leqq10,000$を満足する０又は正の整数であり、より好ましくは$5\leqq l+m\leqq2,000$、さらに好ましくは$10\leqq l+m\leqq1,200$を満足し、かつ好ましくは$0<l/(l+m)\leqq0.2$、よい好ましくは、$0.0011\leqq l/(l+m)\leqq0.1$を満足する整数である。

【００３０】

＜＜架橋成分（Ａ２成分）＞＞

本発明のＡ２成分の架橋成分は、例えば、オルガノハイドロジェンポリシロキサンである。このオルガノハイドロジェンポリシロキサンは架橋剤として作用する。このオルガノハイドロジェンポリシロキサン中のＳｉＨ基とＡ１成分のオルガノポリシロキサン中のアルケニル基とが付加反応（ヒドロシリル化）することにより硬化物を形成する。前記オルガノハイドロジェンポリシロキサンは、一分子中にケイ素原子に結合した水素原子（即ち、ＳｉＨ基）を２個以上有するものであれば、架橋成分（Ａ２成分）として用いることができる。このオルガノハイドロジェンポリシロキサンの分子構造は、直鎖状、環状、分岐状、または三次元網状構造のいずれであってもよい。また、オルガノハイドロジェンポリシロキサンの一分子中のケイ素原子の数（即ち、重合度）が２～１，０００、特に２～３００程度のものを架橋成分（Ａ２成分）として好ましく使用することができる。

【００３１】

前記オルガノハイドロジェンポリシロキサンは、前記のようにＳｉＨ基を含む。前記オルガノハイドロジェンポリシロキサンにおいて、ＳｉＨ基の位置は特に制約はなく、分子

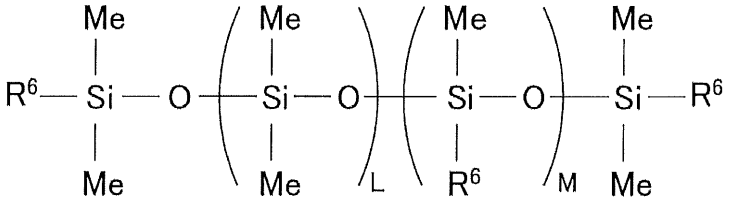
鎖の末端でも分子鎖非末端（分子鎖途中）でもよい。また、水素原子以外のケイ素原子に結合した有機基としては、前記一般式（Ｉ）のＲ^{1}と同様の脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換一価炭化水素基が挙げられる。

【００３２】

Ａ２成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては下記式（ＩＩＩ）のものが例示できる。

【００３３】

【化３】



（ＩＩＩ）

【００３４】

式中、

各Ｒ^{6}は互いに同一又は異なっていてもよく、アルキル基、フェニル基、エポキシ基、アクリロイル基、メタアクリロイル基、アルコキシ基、または水素原子であり、少なくとも２つは水素原子である。

Ｌは０～１，０００の整数、好ましくは０～３００の整数であり、

Ｍは１～２００の整数である。

【００３５】

前記架橋成分は、ベースポリマー成分（Ａ１）中のケイ素原子結合アルケニル基１モルに対して、１モル未満の量含まれるのが好ましい。

【００３６】

前記マトリックス樹脂としての非反応性シリコーンオイルについて説明する。前記非反応性シリコーンオイルは、２５℃における動粘度が例えば５０～３，０００mm^{2}／ｓ、好ましくは７０～２，５００mm^{2}／ｓである。粘度測定はブルックリンフィールド型回転粘度計ＳＰ　Ｎｏ．２を使用して測定する。動粘度が前記範囲であれば、オイルブリードは低く抑えられる。また耐熱性樹脂組成物が更に熱伝導性粒子を含む場合、その熱伝導性粒子の充填性も良好になる。前記非反応性シリコーンオイルは反応性基を有さないシリコーンポリマーであり、例えばジメチルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン等が挙げられる。

【００３７】

＜耐熱助剤（Ｄ成分）＞

本発明の耐熱助剤のセルロース炭パウダーは、竹炭パウダー、木炭パウダー、椰子殻炭パウダー、マングローブ炭パウダー、梅の実炭パウダー、梅種炭パウダー及びもみ殻炭パウダーからなる群から選ばれる少なくとも一つの炭パウダーであることが好ましい。中でも粒度が整ったものが入手しやすい竹炭パウダー、梅の実炭パウダー、梅種炭パウダー又は木炭パウダーが好ましい。これらのセルロース炭パウダーは天然の竹、木材を原料とし、高温で焼成されている。セルロース炭パウダーは、例えば１０００～１２００℃まで温度を上げて焼成し、窯だしした備長炭（叩くと金属音がするほど炭素化された炭（すみ）である。）を破砕し、所定の粒度に整えて得ることができる。従来の黒色顔料としては鉄黒（四酸化三鉄）、カーボンブラック等が使用され、赤色顔料はベンガラ（酸化第二鉄）などが使われていたが、これらの顔料は硫黄、銅、コバルト等の金属又はイオン成分を含む。そのため、熱硬化性樹脂の硬化阻害といった前記の問題があったが、本発明で使用するセルロース炭パウダーは金属又はイオン成分を含まないため、このような問題は生じない。また本発明の耐熱助剤は、セルロース炭パウダーであることから黒色顔料としての機能も発揮する。

【００３８】
前記耐熱助剤は、カップリング剤で表面処理されていてもよい。前記カップリング剤としては、例えばシランカップリング剤、具体的には式Ｒ（ＣＨ$_3$）$_a$Ｓｉ（ＯＲ’）$_{4-a}$（Ｒは炭素数１～２０の非置換または置換有機基であり、Ｒ’は炭素数１～４のアルキル基であり、ａは０もしくは１である）で示されるシラン化合物、もしくはその部分加水分解物が挙げられる。前記シラン化合物は、例えばメチルトリメトキシラン、エチルトリメトキシラン、プロピルトリメトキシラン、ブチルトリメトキシラン、ペンチルトリメトキシラン、ヘキシルトリメトキシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシラン、ヘキサデシルトリエトキシシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシシラン等のシラン化合物が挙げられる。前記シラン化合物は、一種又は二種以上混合して使用することができる。前記耐熱助剤１００質量部に対し、好ましくは０．１～５０質量部、より好ましくは０．５～３０質量部の前記シランカップリング剤で攪拌脱泡装置により表面処理されていてもよい。前記シランカップリング剤は、耐熱助剤の表面を被覆し（表面処理）、その結果、耐熱助剤がマトリックス樹脂に充填されやすくなる（可塑剤機能）からである。

【００３９】
前記セルロース炭パウダーは、体積基準による累積粒度分布のＤ５０（メジアン径）が０．０１～１５０μｍであるのが好ましく、より好ましくは０．０５～１３０μｍであり、さらに好ましくは０．１～１００μｍである。前記のメジアン径のセルロース炭パウダーであれば耐熱助剤及び黒色顔料として好適である。

【００４０】
前記セルロース炭パウダーは、前記耐熱性樹脂組成物に、マトリックス樹脂１００質量部に対して０．１～２０質量部、より好ましくは０．５～１５質量部、さらに好ましくは１～１０質量部含まれる。前記の含量であれば耐熱助剤及び黒色顔料としてセルロース炭パウダーは好適である。

【００４１】
＜熱伝導性粒子（Ｃ成分）＞
本発明の耐熱性樹脂組成物は、さらに熱伝導性粒子を含むことが好ましい。そのような耐熱性樹脂組成物は、熱伝導性組成物として有用だからである。熱伝導性粒子は、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、水酸化アルミニウム及び炭化ケイ素からなる群から選ばれる少なくとも一つの無機粒子であることが好ましく、酸化アルミニウム（アルミナ）および水酸化アルミニウムの組合せがより好ましい。これらの無機粒子は熱伝導性が高く、これを含む耐熱性樹脂組成物は放熱シート：ＴＩＭ（Ｔｈｅｒｍａｌ　Ｉｎｔｅｒｆａｃｅ　Ｍａｔｅｒｉａｌ）の材料として好適である。熱伝導性粒子の体積基準による累積粒度分布のＤ５０（メジアン径）は０．０１～１５０μｍが好ましく、より好ましくは０．０５～１３０μｍであり、さらに好ましくは０．１～１００μｍである。

【００４２】
熱伝導性粒子は平均粒子径が異なる複数種類の熱伝導性無機粒子を併用することができる。このようにすると、大きな粒子の間に小さな粒子径の熱伝導性無機粒子が埋まり、最密充填に近い状態で充填でき、耐熱性樹脂組成物の硬化物の熱伝導性が高くなるからである。また、このようにすると、耐熱性樹脂組成物の硬化物の可塑度は低く、成形加工性が良好な耐熱性樹脂組成物が得られるためである。またこのようにすると、耐熱性樹脂組成物の硬化物は、圧縮荷重が低く、パテ状のものより取り扱い性が良好な放熱シート：ＴＩＭ(Thermal Interface Material)へと成形することができる。

【００４３】
例えば、熱伝導性粒子は、前記熱伝導性粒子の合計を１００質量％としたとき、
Ｄ５０（メジアン径）が２０μｍ未満のアルミナを５０～９０質量％、

Ｄ５０（メジアン径）が２０μｍ以上の水酸化アルミニウムを１０～５０質量％含むのが好ましく、
Ｄ５０（メジアン径）が２０μｍ未満のアルミナを６０～８０質量％、
Ｄ５０（メジアン径）が２０μｍ以上の水酸化アルミニウムを２０～４０質量％含むのがより好ましい。

【００４４】

また、前記熱伝導性粒子は、前記耐熱性樹脂組成物に、マトリックス樹脂１００質量部に対して好ましくは５０～３，０００質量部、より好ましくは１００～２，０００質量部、さらに好ましくは２００～１，８００質量部含まれる。この添加量により、前記耐熱性樹脂組成物の熱伝導性を高くすることができ、そのような耐熱性樹脂組成物は、放熱シート：ＴＩＭ（Ｔｈｅｒｍａｌ　Ｉｎｔｅｒｆａｃｅ　Ｍａｔｅｒｉａｌ）または熱伝導性シートの材料として好適である。

【００４５】

前記熱伝導性粒子は、カップリング剤で表面処理されていてもよい。前記カップリング剤としては、例えば、式Ｒ（CH_3）$_a$Ｓｉ（ＯＲ’）$_{4-a}$（Ｒは炭素数１～２０の非置換または置換有機基であり、Ｒ’は炭素数１～４のアルキル基であり、ａは０もしくは１である）で示されるシラン化合物、もしくはその部分加水分解物が挙げられる。前記シラン化合物は、例えばメチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ペンチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシシラン、オクチルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシシラン、デシルトリエトキシシシラン、ドデシルトリメトキシシシラン、ドデシルトリエトキシシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシシラン、ヘキサデシルトリエトキシシシシラン、オクタデシルトリメトキシシシラン、オクタデシルトリエトキシシシシラン等のシラン化合物が挙げられる。前記シラン化合物は、一種又は二種以上混合して使用することができる。前記熱伝導性粒子１００質量部に対し、好ましくは０．１～９０質量部、より好ましくは０．５～８５質量部の前記シランカップリング剤で表面処理されていてもよい。前記シランカップリング剤は、熱伝導性粒子の表面を被覆し（表面処理）、その結果、熱伝導性粒子がマトリックス樹脂に充填されやすくなる（可塑剤機能）からである。

【００４６】

前記耐熱性樹脂組成物は、前記マトリックス樹脂１００質量部に対し、前記シランカップリング剤を好ましくは０．１～１０質量部、より好ましくは０．５～７質量部、更に含んでもよい。前記シランカップリング剤は、熱伝導性粒子及び／または耐熱助剤の表面を被覆し（表面処理）、その結果、熱伝導性粒子及び／または耐熱助剤がマトリックス樹脂に充填されやすくなる（可塑剤機能）。

【００４７】

＜硬化触媒（Ｂ成分）＞

本発明の耐熱性樹脂組成物は、更に硬化触媒を含んでもよい。

前記硬化触媒としてはヒドロシリル化反応に用いられる触媒を用いることができる。前記硬化触媒としては、例えば白金黒、塩化第２白金、塩化白金酸、塩化白金酸と一価アルコールとの反応物、塩化白金酸とオレフィン類やビニルシロキサンとの錯体、白金ビスアセトアセテート等の白金系触媒、パラジウム系触媒、ロジウム系触媒などの白金族金属触媒が挙げられる。なお、２液硬化型シリコーンポリマーには通常、白金族系金属触媒が含まれているが、好ましくは追加の白金族系金属触媒を本発明の耐熱性樹脂組成物に添加する。白金族系金属触媒を追加するのは、前記耐熱性樹脂組成物の硬化速度をコントロールするためである。

【００４８】

前記硬化触媒は、前記耐熱性樹脂組成物中、マトリックス樹脂（Ａ成分）１００質量部に対して例えば０．０１～１，０００質量部、好ましくは０．１～１００質量部、より好ましくは０．５～５０質量部含まれる。

【００４９】
＜その他添加剤＞
本発明の耐熱性樹脂組成物には、必要に応じて前記以外の成分を配合することができる。例えば前記耐熱性樹脂組成物には、酸化チタン、酸化セリウムなどの耐熱向上剤、難燃助剤などを添加してもよい。また、前記耐熱性樹脂組成物には、着色、調色の目的で有機或いは無機顔料を添加しても良い。また、前記耐熱性樹脂組成物には、前記のシランカップリング剤を添加してもよい。
【００５０】
＜耐熱性樹脂組成物の物性＞
前記耐熱性樹脂組成物は、ＡＳＫＥＲ－Ｃ初期硬さに対して、１５０℃、１０００時間後の硬さ上昇率が１００％以下であることが好ましく、より好ましくは１０～８０％であり、さらに好ましくは１０～５０％である。ＡＳＫＥＲ－Ｃ初期硬さに対して、１５０℃、１０００時間後の硬さ上昇率が低いほど、前記耐熱性樹脂組成物の耐熱性が高いことを示している。
【００５１】
本発明の耐熱性樹脂組成物は、加熱などにより硬化することができる。
【００５２】
前記耐熱性樹脂組成物のＡＳＫＥＲ－Ｃ硬さ（初期）は７５以下が好ましく、より好ましくは１０～７５、さらに好ましくは１５～７０である。このような耐熱性樹脂組成物は、発熱体及び放熱体（ヒートシンク）への追従性が良好となる。
【００５３】
前記耐熱性樹脂組成物の絶縁破壊電圧（ＪＩＳ　Ｋ６２４９）は、７～１６ｋＶ／ｍｍであるのが好ましい。このような耐熱性樹脂組成物は、電気的絶縁性の高い熱伝導性シートとすることができる。
【００５４】
前記耐熱性樹脂組成物の体積抵抗率（ＪＩＳ　Ｋ６２４９）は、10^{10}～10^{14}Ω・ｃｍであるのが好ましい。このような耐熱性樹脂組成物は、電気的絶縁性の高い熱伝導性シートとすることができる。
【００５５】
［耐熱性樹脂シート］
本発明の前記耐熱性樹脂組成物はシートに成形されていると汎用性が高く、ＴＩＭとして好適である。前記耐熱性樹脂組成物を含む耐熱性樹脂シートの厚みは０．２～１０ｍｍの範囲が好ましい。
【００５６】
前記耐熱性樹脂シートは、ＡＳＫＥＲ－Ｃ初期硬さに対して、１５０℃、１０００時間後の硬さ上昇率が１００％以下であることが好ましく、より好ましくは１０～８０％であり、さらに好ましくは１０～５０％である。ＡＳＫＥＲ－Ｃ初期硬さに対して、１５０℃、１０００時間後の硬さ上昇率が低いほど、前記耐熱性樹脂シートの耐熱性が高いことを示している。
【００５７】
前記耐熱性樹脂シートのＡＳＫＥＲ－Ｃ硬さ（初期）は７５以下が好ましく、より好ましくは１０～７５、さらに好ましくは１５～７０である。このような耐熱性樹脂シートは、発熱体及び放熱体（ヒートシンク）への追従性が良好となる。
【００５８】
前記耐熱性樹脂シートの熱伝導率は１Ｗ／ｍ・Ｋ以上が好ましく、より好ましくは１～２０Ｗ／ｍ・Ｋであり、さらに好ましくは２～２０Ｗ／ｍ・Ｋである。このような耐熱性樹脂シートは熱伝導率が高く、放熱シート：ＴＩＭ（Ｔｈｅｒｍａｌ　Ｉｎｔｅｒｆａｃｅ　Ｍａｔｅｒｉａｌ）または熱伝導性シートとして好適である。
【００５９】
［耐熱性樹脂シートの製造方法］

本発明の耐熱性樹脂シートの製造方法は、前記耐熱性樹脂組成物を真空脱泡し、圧延し、シート成形した後に加熱硬化させて耐熱性樹脂シートを得る工程を含む。真空脱泡は、前記耐熱性樹脂組成物を－０．０８～－０．１Ｐａの圧力に減圧し、５～１０分間程度置き、脱泡することにより行うことができる。前記圧延はロール圧延加工、プレス加工などが挙げられるが、連続生産が可能であることから、ロール圧延加工が好ましい。

【００６０】

得られた耐熱性樹脂シートは内部から外部まで実質的に均一組成のシートとなる。均一組成のシートは、ＴＩＭとして電気・電子部品に実装されたされた後も均一な物性を発揮することができる。ロール圧延加工では、一例として前記耐熱性樹脂組成物を２枚の合成樹脂フィルムで挟み、その上からロールで圧延する。前記耐熱性樹脂シートの加熱硬化条件は、温度９０～１２０℃、時間５～１８０分が好ましい。本明細書において、硬化と架橋は同じである。

【００６１】

以下図面を用いて説明する。以下の図面において、同一符号は同一物を示す。図１は本発明の一実施形態における耐熱性樹脂シートを放熱構造体１０に組み込んだ模式的断面図である。耐熱性樹脂シート１１ｂは、半導体素子等の電子部品１３の発する熱を放熱するものであり、ヒートスプレッダ１２の電子部品１３と対峙する主面１２ａに固定され、電子部品１３とヒートスプレッダ２との間に挟持される。また、耐熱性樹脂シート１１ａは、ヒートスプレッダ１２とヒートシンク１５との間に挟持される。そして、耐熱性樹脂シート１１ａ，１１ｂは、ヒートスプレッダ２とともに、電子部品１３の熱を放熱する放熱部材を構成する。ヒートスプレッダ１２は、例えば方形板状に形成され、電子部品１３と対峙する主面１２ａと、主面１２ａの外周に沿って立設された側壁１２ｂとを有する。ヒートスプレッダ２は、側壁１２ｂに囲まれた主面１２ａに耐熱性樹脂シート１１ｂが設けられ、また主面１２ａと反対側の他面１２ｃに耐熱性樹脂シート１１ａを介してヒートシンク１５が設けられる。電子部品１３は、例えば、ＢＧＡ等の半導体素子であり、配線基板１４へ実装されている。なおこの対応において耐熱性樹脂シートは、熱伝導性シートとして機能している。

【００６２】

本発明は、以下の態様を含む。

［項１］熱硬化性樹脂からなるマトリックス樹脂と耐熱助剤を含む耐熱性樹脂組成物であって、

前記耐熱助剤はセルロース炭パウダーである耐熱性樹脂組成物。

【００６３】

［項２］前記セルロース炭パウダーは、竹炭パウダー、木炭パウダー、椰子殻炭パウダー、マングローブ炭パウダー、梅の実炭パウダー、梅種炭パウダー及びもみ殻炭パウダーからなる群から選ばれる少なくとも一つの炭パウダーであり、好ましくは竹炭パウダー、梅の実炭パウダー又は木炭パウダーである項１に記載の耐熱性樹脂組成物。

【００６４】

［項３］前記セルロース炭パウダーは、体積基準による累積粒度分布のＤ５０(メジアン径）が０．０１～１５０μｍであり、好ましくは０．０５～１３０μｍであり、より好ましくは０．１～１００μｍである項１または２に記載の耐熱性樹脂組成物。

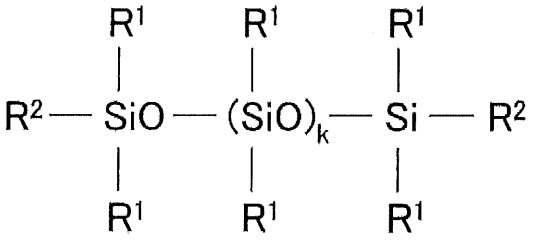
【００６５】

［項４］前記マトリックス樹脂１００質量部に対して０．１～２０質量部、好ましくは０．５～１５質量部、より好ましくは１～１０質量部の前記セルロース炭パウダーを含む項１～３のいずれか一項に記載の耐熱性樹脂組成物。

【００６６】

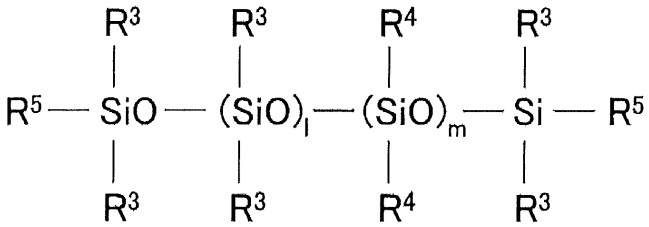
［項５］前記熱硬化性樹脂からなるマトリックス樹脂は、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、フッ素ゴム、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、アクリル樹脂、フッ素樹脂および非反応性シリコーンオイルからなる群から選ばれる少なくとも一つの樹脂であり、好ましくはシリコーン樹脂および非反応性シリコーンオイ

ルである項１～４のいずれか一項に記載の耐熱性樹脂組成物。
【００６７】
［項６］前記シリコーン樹脂は、ベースポリマー（Ａ１成分）と架橋成分（Ａ２）とを含む、項５に記載の耐熱性樹脂組成物。
【００６８】
［項７]前記ベースポリマー成分は、一分子中にケイ素原子に結合したアルケニル基を２個以上含有するオルガノポリシロキサンであり、好ましくはアルケニル基として、ビニル基、アリル基等の炭素原子数２～８、特に２～６の、ケイ素原子に結合したアルケニル基を一分子中に２個以上有するオルガノポリシロキサンであり、さらに好ましくは一般式（Ｉ）で表される１分子中に分子鎖両末端のケイ素原子に結合したアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンまたは一般式（ＩＩ）で表される、分子鎖両末端のケイ素原子上にそれぞれ１～３個のアルケニル基を有する直鎖状オルガノポリシロキサンである、項１～６のいずれか一項に記載の耐熱性樹脂組成物。
【００６９】
【化４】



（Ｉ）

【００７０】
式中、
各R^1は、互いに同一又は異なっていてもよく、脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換一価炭化水素基であり、
R^2はアルケニル基であり、
ｋは０又は正の整数である。
【００７１】
【化５】



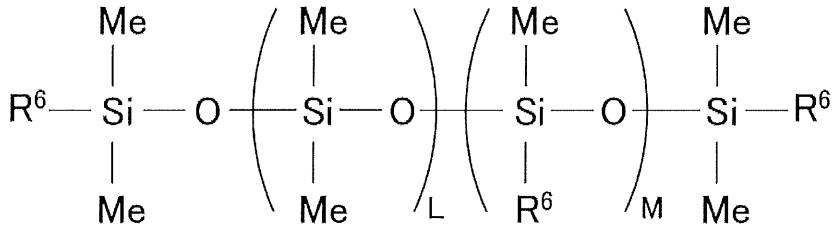
（ＩＩ）

【００７２】
式中、
各R^3は互いに同一又は異なっていてもよく、非置換又は置換一価炭化水素基であって、少なくとも１個がアルケニル基であり、
各R^4は互いに同一又は異なっていてもよく、脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換一価炭化水素基であり、
R^5はアルケニル基であり、
ｌ，ｍは互いに独立して、０又は正の整数である。
【００７３】
［項８］　前記架橋成分は、オルガノハイドロジェンポリシロキサンであり、好ましくは一分子中にケイ素原子に結合した水素原子（即ち、ＳｉＨ基）を２個以上有するオルガ

ノハイドロジェンポリシロキサンであり、さらに好ましくは一般式（ＩＩＩ）で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンである、項１～７のいずれか一項に記載の耐熱性樹脂組成物。

【００７４】

【化６】



（ＩＩＩ）

【００７５】

上記の式中、

各Ｒ^{6}は互いに同一又は異なっていてもよく、アルキル基、フェニル基、エポキシ基、アクリロイル基、メタアクリロイル基、アルコキシ基、または水素原子であり、少なくとも２つは水素原子である。

Ｌは０～１，０００の整数、好ましくは０～３００の整数であり、

Ｍは１～２００の整数である。

【００７６】

［項９］　前記耐熱性樹脂組成物は、更に硬化触媒を含み、前記硬化触媒は、ヒドロシリル化反応に用いられる触媒であり、好ましくは、白金黒、塩化第２白金、塩化白金酸、塩化白金酸と一価アルコールとの反応物、塩化白金酸とオレフィン類やビニルシロキサンとの錯体、白金とビニルジシロキサンとの錯体、白金ビスアセトアセテート等の白金系触媒、パラジウム系触媒、ロジウム系触媒などの白金族金属触媒である、項１～８のいずれか一項に記載の耐熱性樹脂組成物。

【００７７】

［項１０］前記耐熱性樹脂組成物中、マトリックス樹脂（Ａ成分）１００質量部に対して例えば０．０１～１，０００質量部、好ましくは０．１～１００質量部、より好ましくは０．５～５０質量部の前記硬化触媒を含む、項９に記載の耐熱性樹脂組成物。

【００７８】

［項１１］前記耐熱性樹脂組成物には更に熱伝導性粒子を含むのが好ましく、前記熱伝導性粒子は酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、水酸化アルミニウム及び炭化ケイ素からなる群から選ばれる少なくとも一つの無機粒子であるのがより好ましい、項１～１０のいずれか一項に記載の耐熱性樹脂組成物。

【００７９】

［項１２］前記熱伝導性粒子の体積基準による累積粒度分布のＤ５０（メジアン径）は０．０１～１５０μｍ、好ましくは０．０５～１３０μｍ、より好ましくは０．１～１００μｍである、項１１に記載の耐熱性樹脂組成物。

【００８０】

［項１３］前記熱伝導性粒子は、前記熱伝導性粒子の合計を１００質量％としたとき、

Ｄ５０（メジアン径）が２０μｍ未満のアルミナを５０～９０質量％、

Ｄ５０（メジアン径）が２０μｍ以上の水酸化アルミニウムを１０～５０質量％含むのが好ましく、

Ｄ５０（メジアン径）が２０μｍ未満のアルミナを６０～８０質量％、

Ｄ５０（メジアン径）が２０μｍ以上の水酸化アルミニウムを２０～４０質量％含むのがより好ましい、項１１または１２に記載の耐熱性樹脂組成物。

【００８１】

［項１４］前記マトリックス樹脂１００質量部に対して５０～３，０００質量部、好ましくは１００～２，０００質量部、より好ましくは２００～１，８００質量部の前記熱伝導性粒子を含む項１１～１３のいずれか一項に記載の耐熱性樹脂組成物。

【００８２】

［項１５］前記熱伝導性粒子の少なくとも一部は、カップリング剤で表面処理されている項１１～１４のいずれか一項に記載の耐熱性樹脂組成物。

【００８３】

［項１６］前記カップリング剤が、シランカップリング剤であり、好ましくは式Ｒ（ＣＨ$_3$）$_a$Ｓｉ（ＯＲ'）$_{4-a}$（Ｒは炭素数１～２０の非置換または置換有機基であり、Ｒ'は炭素数１～４のアルキル基であり、ａは０もしくは１である）で示されるシラン化合物、もしくはその部分加水分解物であり、より好ましくはメチルトリメトキシラン、エチルトリメトキシラン，プロピルトリメトキシラン、ブチルトリメトキシラン、ペンチルトリメトキシラン、ヘキシルトリメトキシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシラン、ヘキサデシルトリエトキシシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、またはオクタデシルトリエトキシシシランである、項１５に記載の耐熱性樹脂組成物。

【００８４】

［項１７］前記耐熱性樹脂組成物は、熱伝導性組成物である、項１１～１６のいずれか一項に記載の耐熱性樹脂組成物。

【００８５】

［項１８］前記耐熱助剤は、カップリング剤で表面処理されている項１～１６のいずれか一項に記載の耐熱性樹脂組成物。

【００８６】

［項１９］前記カップリング剤が、式Ｒ（ＣＨ$_3$）$_a$Ｓｉ（ＯＲ'）$_{4-a}$（Ｒは炭素数１～２０の非置換または置換有機基であり、Ｒ'は炭素数１～４のアルキル基であり、ａは０もしくは１である）で示されるシラン化合物、もしくはその部分加水分解物であり、好ましくはメチルトリメトキシラン、エチルトリメトキシラン，プロピルトリメトキシラン、ブチルトリメトキシラン、ペンチルトリメトキシラン、ヘキシルトリメトキシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシラン、ヘキサデシルトリエトキシシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、またはオクタデシルトリエトキシシシランである、項１８に記載の耐熱性樹脂組成物。

【００８７】

［項２０］ＡＳＫＥＲ－Ｃ初期硬さに対して、１５０℃で１０００時間保持後の硬さ上昇率が１００％以下、好ましくは１０～８０％、より好ましくは１０～５０％である、項１～１９のいずれか一項に記載の耐熱性樹脂組成物。

【００８８】

［項２１］ＡＳＫＥＲ－Ｃ硬さ（初期）が７５以下、好ましくは１０～７５、より好ましくは１５～７０である、項１～２０のいずれか一項に記載の耐熱性樹脂組成物。

【００８９】

［項２２］項１～２１のいずれか１項に記載の耐熱性樹脂組成物を含み、シート状に成形されている耐熱性樹脂シート。

【００９０】

［項２３］熱伝導率が１Ｗ／ｍ・Ｋ以上、好ましくは１～２０Ｗ／ｍ・Ｋ、より好ましくは２～２０Ｗ／ｍ・Ｋである項２２に記載の耐熱性樹脂シート。

【００９１】

［項２４］前記耐熱性樹脂シートの厚みは０．２～１０ｍｍの範囲である項２２または２３に記載の耐熱性樹脂シート。

【００９２】
［項２５］項１～２１のいずれか一項に記載の耐熱性樹脂組成物を含み、シート状に成形されている熱伝導性シート。
【００９３】
［項２６］熱伝導率が１Ｗ／ｍ・Ｋ以上、好ましくは１～２０Ｗ／ｍ・Ｋ、より好ましくは２～２０Ｗ／ｍ・Ｋである項２５に記載の熱伝導性シート。
【００９４】
［項２７］前記熱伝導性シートの厚みは０．２～１０ｍｍの範囲である項２５または２６に記載の熱伝導性シート。
【００９５】
［項２８］項１～２１のいずれか１項に記載の耐熱性樹脂組成物を真空脱泡し、圧延し、シート成形した後に加熱硬化させて耐熱性樹脂シートを得る工程を含む、耐熱性樹脂シートの製造方法。
【００９６】
［実施例］
以下実施例を用いて説明する。本発明は実施例に限定されるものではない。各種パラメーターについては下記記載の方法で測定した。
【００９７】
＜熱伝導率＞
耐熱性樹脂シートの熱伝導率は、ホットディスク（ＩＳＯ　２２００７－２：２００８準拠）により測定した。この熱伝導率測定装置１は図２Ａに示すように、ポリイミドフィルム製センサ２を２個の試料３ａ，３ｂで挟み、センサ２に定電力をかけ、一定発熱させてセンサ２の温度上昇値から熱特性を解析する。センサ２は先端４が直径７ｍｍであり、図２Ｂに示すように、電極の２重スパイラル構造となっており、下部に印加電流用電極５と抵抗値用電極（温度測定用電極）６が配置されている。熱伝導率は以下の式（数１）を用いて算出する。
【００９８】
【数１】

$$\lambda = \frac{Po \cdot D(\tau)}{\pi^{3/2} \cdot r} \cdot \frac{D(\tau)}{\Delta T(\tau)}$$

λ　：熱伝導率(W/m・K)
Po　：定電力(W)
r　：センサの半径(m)
τ　：$\sqrt{\alpha \cdot t/r^2}$
α　：試料の熱拡散率(m^2/s)
t　：測定時間(s)
$D(\tau)$　：無次元化されたτの関数
$\Delta T(\tau)$　：センサの温度上昇(K)

【００９９】
＜初期硬さ＞
初期硬さは、耐熱性樹脂組成物を調製した直後にＡＳＫＥＲ－Ｃ硬度計を用いて測定した。これを初期ＡＳＫＥＲ－Ｃ硬さ（Ａ）とする。
【０１００】

＜硬さ上昇率＞
１５０℃１０００時間後の硬さは、耐熱性樹脂組成物を１５０℃のオーブンに入れ、１０００時間保持後にＡＳＫＥＲ－Ｃ硬度計を用いて測定した。これを１５０℃１０００時間後の硬さ（Ｂ）とする。前記初期ＡＳＫＥＲ－Ｃ硬さ（Ａ）と１５０℃１０００時間後の硬さ（Ｂ）のデータから次式により硬さ上昇率を算出した。
硬さ上昇率＝［（Ｂ－Ａ）／Ａ］×１００
Ａ：初期ＡＳＫＥＲ－Ｃ硬さ
Ｂ：１５０℃１０００時間後の硬さ
【０１０１】
＜粘度＞
初期粘度は、調製した直後の耐熱性樹脂組成物（測定時厚み０．５ｍｍ）を、粘度粘弾性測定装置ＭＡＲＳＩＩＩ（ＨＡＡＫＥ社製）を用いて、回転速度１．０（１／ｓ）、２５℃で測定した。
１５０℃１０００ｈ（時間）後の粘度は、耐熱性樹脂組成物を１５０℃の恒温槽で１０００時間保管した後に、粘度粘弾性測定装置ＭＡＲＳＩＩＩ（ＨＡＡＫＥ社製）を用いて、回転速度１．０（１／ｓ）、２５℃で測定した。
得られた粘度値から以下の数式を用いて、１５０℃１０００ｈ後の粘度上昇率を算出した。
１５０℃１０００ｈ後の粘度上昇率＝［（Ｙ－Ｘ）／Ｘ］×１００
Ｘ：初期粘度
Ｙ：１５０℃１０００ｈ後の粘度
【０１０２】
［実施例１］
１．材料
（１）マトリックス樹脂（Ａ成分）：市販のポリオルガノシロキサンを含む２液型シリコーンポリマー（付加硬化型シリコーン）のＡ液とＢ液合計で１００ｇを使用した。一方の液（Ａ液）には、ベースポリマー成分（ポリオルガノシロキサン、Ａ成分のうちのＡ１成分）と白金族系金属触媒が含まれており、他方の液（Ｂ液）には、ベースポリマー成分（ポリオルガノシロキサン、Ａ成分のうちのＡ１成分）と架橋剤成分（Ａ成分のうちのＡ２成分）であるオルガノハイドロジェンポリシロキサンが含まれる。Ａ液とＢ液の比率は、質量比でＡ：Ｂ＝１００：１００である。この２液シリコーンポリマーは、室温で混合することにより付加硬化してシリコーン樹脂になる。
（２）硬化触媒（Ｂ成分）：市販の白金触媒を０．５ｇ使用した。
（３）熱伝導性粒子（Ｃ成分）：表１に記載の熱伝導性粒子を使用した。平均粒子径は、レーザー回折光散乱法による粒度分布測定において、体積基準による累積粒度分布のＤ５０（メジアン径）である。Ｄ５０（メジアン径）４．６μｍのアルミナ（Ｃ１）を５１２ｇ、Ｄ５０（メジアン径）４９μｍの水酸化アルミニウム（Ｃ２）を２３２ｇ使用した。メジアン径の測定器としては、例えば堀場製作所社製のレーザー回折／散乱式粒子分布測定装置ＬＡ－９５０Ｓ２がある。
（Ｃ１）：アルミナ（Ｄ５０＝４．６μｍ、そのうち８２質量％がシランカップリング剤（デシルトリメトキシシラン）で表面処理されている）
（Ｃ２）：水酸化アルミニウム（Ｄ５０＝４９μｍ）
（４）耐熱助剤（Ｄ成分）：市販の竹炭パウダー（サンコール株式会社製、商品名”京かぐや炭”、Ｄ５０（メジアン径）＝１．８μｍ）を７ｇ使用した。図３にこの竹炭パウダーの拡大ＳＥＭ写真（倍率１０００倍）を示す。
【０１０３】
２．耐熱性樹脂組成物
各材料について前記表１に示す量を計量し、それらを混合装置に入れて耐熱性樹脂組成物を得た。表１において各材料の数値は質量部（ｇ）を示す。この耐熱性樹脂組成物は－０．１Ｐａの減圧状態で５分間脱泡した。
【０１０４】

３．シート成形加工
離型処理をしたポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムで前記耐熱性樹脂組成物を挟み込み、等速ロールにて厚み２．０ｍｍのシート状に圧延成形し、１００℃で１０分間加熱硬化し、厚み２．０ｍｍの耐熱性樹脂シートを成形した。この耐熱性樹脂シートの熱伝導率は２．３Ｗ／ｍ・Ｋであった。
【０１０５】
［実施例２］
竹炭パウダーの添加量を３．５ｇとした以外は実施例１と同様にして耐熱性樹脂シートを得た。
【０１０６】
［実施例３］
竹炭パウダーの添加量を１．７５ｇとした以外は実施例１と同様にして耐熱性樹脂シートを得た。
【０１０７】
［実施例４］
Ｄ５０（メジアン径）１．８μｍの竹炭パウダーの代わりにＤ５０（メジアン径）５．０μｍの竹炭パウダーを用いた以外は実施例１と同様にして耐熱性樹脂シートを得た。
【０１０８】
［実施例５］
Ｄ５０（メジアン径）１．８μｍの竹炭パウダーの代わりにＤ５０（メジアン径）５．６μｍの梅種炭パウダー（株式会社ふる里食効研究所製、商品名”うめ種炭粉末”）を用いた以外は実施例２と同様にして耐熱性樹脂シートを得た。
【０１０９】
［比較例１］
耐熱助剤（Ｄ成分）を添加しない以外は実施例１と同様にして耐熱性樹脂シートを得た。
【０１１０】
［比較例２］
耐熱助剤（Ｄ成分）の代わりに従来の着色顔料である鉄黒（Ｄ５０（メジアン径）０．１７μｍ）を７ｇ添加した以外は実施例１と同様にして耐熱性樹脂シートを得た。
【０１１１】
耐熱性樹脂組成物の組成と得られた耐熱性樹脂組成物および耐熱性樹脂シートの各種パラメータ結果を表１及び表２に示す。また耐熱性樹脂シートを１５０℃の恒温槽で１０００時間まで保管した場合のＡＳＫＥＲ－Ｃ硬さの結果を表すグラフを図４に示す。
【０１１２】

【表１】

配合			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
(A)	マトリックス樹脂		100	100	100	100	100	100	100
(B)	白金触媒		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(C)	C1：アルミナ		512	512	512	512	512	512	512
	C2:水酸化アルミニウム		232	232	232	232	232	232	232
		粒径[μm]							
(D)	竹炭パウダー	1.8	7	3.5	1.75	—	—	—	—
		5.0	—	—	—	7	—	—	—
	梅種炭パウダー	5.6	—	—	—	—	3.5	—	—
	鉄黒	0.2	—	—	—	—	—	—	7
組成物合計（質量部）			851.5	848.0	846.3	851.5	848.0	844.5	851.5
(C)成分合計（質量部）			744	744	744	744	744	744	744
(D)成分（質量部）			7	3.5	1.75	7	3.5	0	7
初期硬さ(ASKER-C)			21	20	21	17	25	21	20
150°C1000h後の硬さ(ASKER-C)			28	28	30	20	31	64	54
150°C1000h後の硬さ上昇率			33%	40%	43%	18%	24%	205%	170%
熱伝導率(W/m・K)			2.3	2.4	2.5	2.3	2.4	2.4	2.4

【０１１３】

【表２】

150℃	曝露時間(h)	0	100	250	500	1000
ASKER-C硬さ	実施例1	21	23	22	23	28
	実施例2	20	26	23	24	28
	実施例3	21	25	23	27	30
	実施例4	17	15	14	16	20
	実施例5	25	27	26	27	31
	比較例1	21	34	47	52	64
	比較例2	20	28	31	38	54
上昇率[%]	実施例1	0%	10%	5%	10%	33%
	実施例2	0%	30%	15%	20%	40%
	実施例3	0%	19%	10%	29%	43%
	実施例4	0%	-12%	-18%	-6%	18%
	実施例5	0%	8%	4%	8%	24%
	比較例1	0%	62%	124%	148%	205%
	比較例2	0%	40%	55%	90%	170%

【０１１４】
表１～２及び図４からわかるように本発明の実施例１～５は、耐熱性樹脂シートを１５０℃の恒温槽で１０００時間保管した後のＡＳＫＥＲ－Ｃ硬さ上昇率がいずれも５０％以下であり、比較例１の２０５％、比較例２の１７０％と比較すると大幅に耐熱性が高いことが確認できた。
【０１１５】
［実施例６］
市販の竹炭パウダー（サンコール株式会社製、商品名”京かぐや炭”、Ｄ５０（メジアン径）＝１．８μｍ）とシランカップリング剤（デシルトリメトキシシラン）を竹炭パウダー：シランカップリング剤の質量比が１０：１になるように容器に入れ、遊星式攪拌脱泡装置で攪拌することより表面処理した。市販の竹炭パウダー（サンコール株式会社製、商品名”京かぐや炭”、Ｄ５０（メジアン径）＝１．８μｍ）７ｇの代わりにこの表面処理した竹炭パウダー１７ｇを用いた以外は実施例１と同様にして耐熱性樹脂シートを得た。得られた耐熱性樹脂シートは形状が保持され、かつＰＥＴフィルムをきれいに剥離でき、形状は保持されていた。従って、実施例６の耐熱性樹脂シートの硬化性が優れるという効果を示すことが確認できた。
【０１１６】
［実施例７］
１．材料
（１）マトリックス樹脂（Ａ成分）：市販のジメチルシリコーンオイル（２５℃における動粘度：１，８００mm^2／ｓ）１００ｇを使用した。
（２）硬化触媒（Ｂ成分）：使用しなかった。
（３）熱伝導性粒子（Ｃ成分）：表３に記載の熱伝導性粒子を使用した。平均粒子径は、レーザー回折光散乱法による粒度分布測定において、体積基準による累積粒度分布のＤ５０（メジアン径）である。Ｄ５０（メジアン径）４．６μｍのアルミナ（Ｃ１）を６１４．４ｇ、Ｄ５０（メジアン径）４９μｍの水酸化アルミニウム（Ｃ２）を２７８．４ｇ使用した。
メジアン径の測定器としては、例えば堀場製作所社製のレーザー回折／散乱式粒子分布測定装置ＬＡ－９５０Ｓ２がある。

（Ｃ１）：アルミナ（Ｄ５０＝４．６μｍ、そのうち８２質量％がシランカップリング剤（デシルトリメトキシシラン）で表面処理されている）
（Ｃ２）：水酸化アルミニウム（Ｄ５０＝４９μｍ）
（４）耐熱助剤（Ｄ成分）：市販の竹炭パウダー（サンコール株式会社製、商品名”京かぐや炭”、Ｄ５０（メジアン径）＝１．８μｍ）を３．５ｇ使用した。

【０１１７】

２．耐熱性樹脂組成物

各材料について表３に示す量を計量し、それらを混合装置に入れて耐熱性樹脂組成物を得た。表３において各材料の数値は質量部（ｇ）を示す。この耐熱性樹脂組成物は－０．１Ｐａの減圧状態で５分間脱泡した。

【０１１８】

［比較例３］

耐熱助剤（Ｄ成分）を用いない以外は実施例７と同様にして耐熱性樹脂組成物を得た。

【０１１９】

［比較例４］

耐熱助剤（Ｄ成分）の代わりに従来の着色顔料である鉄黒（Ｄ５０（メジアン径）＝０．２μｍ）を３．５ｇ添加した以外は実施例７と同様にして耐熱性樹脂組成物を得た。

【０１２０】

耐熱性樹脂組成物の組成と得られた耐熱性樹脂組成物の各種パラメータ結果を表３および表４に示す。また耐熱性樹脂組成物の粘度の経時変化を表すグラフを図５に示す。

【０１２１】

【表３】

配合			実施例７	比較例３	比較例４
(A)	マトリックス樹脂		100	100	100
(C)	C1：アルミナ		614.4	614.4	614.4
	C2:水酸化アルミニウム		278.4	278.4	278.4
		粒径[μm]			
(D)	竹炭パウダー	1.8	3.5	－	－
	鉄黒	0.2	－	－	3.5
組成物合計（質量部）			996.3	992.8	996.3
(C)成分合計（質量部）			892.8	892.8	892.8
(D)成分（質量部）			3.5	－	3.5
初期粘度[1/s]			1628	1513	1438
150°C1000h後の粘度[1/s]			1874	2309	2617
150°C1000h後の粘度上昇率			15%	53%	82%

【０１２２】

【表４】

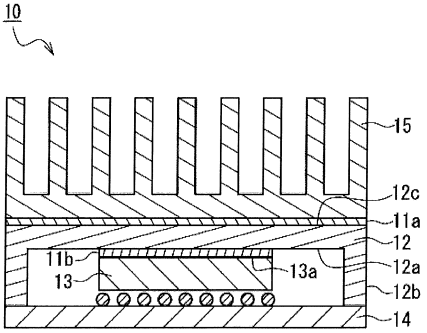
150℃	曝露時間(h)	0	100	250	500	1000
粘度[1/s]	実施例７	1628	1531	1631	1721	1874
	比較例３	1513	2218	2423	2278	2309
	比較例４	1438	2186	2423	2366	2617
粘度上昇率[%]	実施例７	0%	-6%	0%	6%	15%
	比較例３	0%	47%	60%	51%	53%
	比較例４	0%	52%	68%	65%	82%

【０１２３】
表３および表４ならびに図５に示すように、硬化されていない耐熱性樹脂組成物であっても、耐熱助剤（Ｄ）を含む実施例７は、１５０℃で１０００時間保管後の粘度上昇率を抑制できることが確認できた。すなわち本発明の耐熱性樹脂組成物は、高温での保管後にも粘度上昇率が抑制でき、耐熱性に優れることが確認できた。
【０１２４】
本発明の耐熱性樹脂組成物及び耐熱性樹脂シートは、電気・電子部品等の発熱部と放熱体の間に介在させる放熱シート：ＴＩＭ（Ｔｈｅｒｍａｌ　Ｉｎｔｅｒｆａｃｅ　Ｍａｔｅｒｉａｌ）または熱伝導性シートとして好適である。
【０１２５】
［符号の説明］
１　熱伝導率測定装置
２　センサ
３ａ，３ｂ　試料
４　センサの先端
５　印加電流用電極
６　抵抗値用電極（温度測定用電極）
１０　放熱構造体
１１ａ，１１ｂ　耐熱性樹脂シート
１２　ヒートスプレッダ
１３　電子部品
１４　配線基板
１５　ヒートシンク

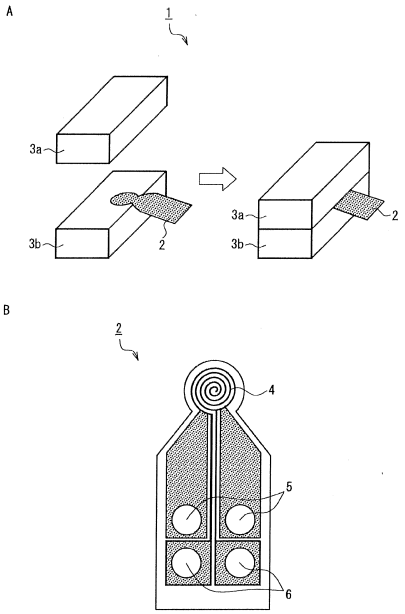
【要約】
熱硬化性樹脂の硬化阻害を起こすことがなく、また、半導体等に悪影響を与えることもない耐熱性樹脂組成物及びこれを用いた耐熱性樹脂シートとその製造方法を提供する。
前記耐熱性樹脂組成物は、熱硬化性樹脂からなるマトリックス樹脂と耐熱助剤を含み、前記耐熱助剤はセルロース炭パウダーである。

【図面】

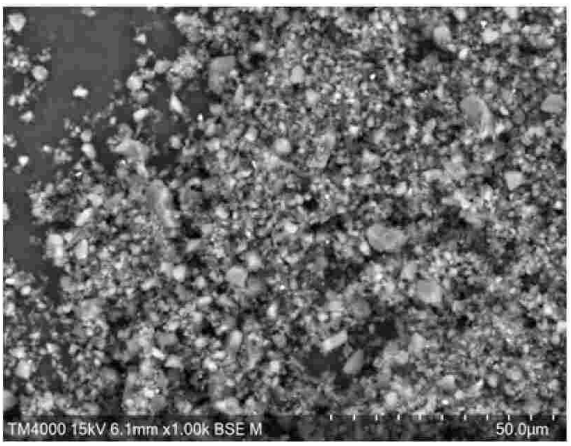
【図１】



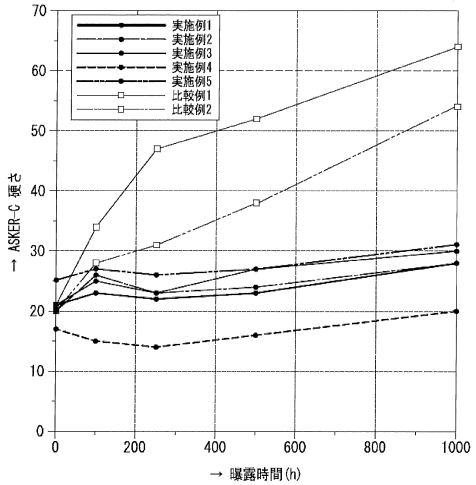
【図２】



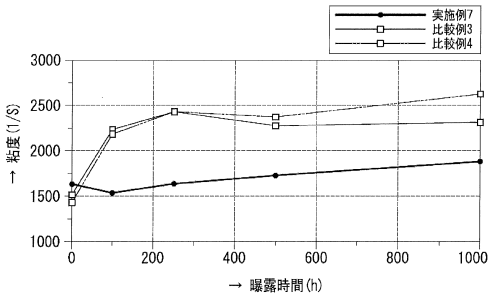
【図３】



【図４】



【図５】


実施例7
比較例3
比較例4
3000
2500
2000
1500
1000
0
200
400
600
800
1000
→ 粘度(1/S)
→ 曝露時間(h)

フロントページの続き

(56)参考文献　　中国特許出願公開第１１３５６３０８２（ＣＮ，Ａ）
中国特許出願公開第１０４６７２７８１（ＣＮ，Ａ）
特開２０１３－８６０４７（ＪＰ，Ａ）
(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｌ，Ｃ０８Ｋ，Ｂ２９Ｃ