

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第6603777号
(P6603777)

(45) 発行日 令和1年11月6日(2019.11.6)

(24) 登録日 令和1年10月18日(2019.10.18)

(51) Int.Cl.		F I
CO1F	7/02	(2006.01)
CO9C	3/12	(2006.01)
CO8L	83/04	(2006.01)
CO8K	3/22	(2006.01)
CO8K	9/06	(2006.01)

請求項の数 7 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2018-200341 (P2018-200341)	(73) 特許権者	501402730
(22) 出願日	平成30年10月24日(2018.10.24)		株式会社アドマテックス
審査請求日	平成30年10月24日(2018.10.24)		愛知県みよし市黒笹町丸根1099番地2 O
早期審査対象出願		(74) 代理人	110000604 特許業務法人 共立
		(72) 発明者	野口 真宜 愛知県みよし市黒笹町丸根1099番地2 O 株式会社アドマテックス内
		(72) 発明者	倉木 優 愛知県みよし市黒笹町丸根1099番地2 O 株式会社アドマテックス内
		(72) 発明者	中村 展歩 愛知県みよし市黒笹町丸根1099番地2 O 株式会社アドマテックス内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面処理済金属酸化物粒子材料、その製造方法、及び電子材料用樹脂組成物、並びにシリコーン樹脂材料用のフィラー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルミナからなる金属酸化物粒子材料と、
前記金属酸化物粒子材料を表面処理する、一般式(1)： $(RO)_3SiO-(SiR_2-O)_n-SiR_3$ （一般式(1)中、Rは炭素数1~4のアルキル基からそれぞれ独立して選択することができる。nは10以上200以下である）で表されるポリオルガノシロキサン化合物とを有し、

樹脂材料と混合可能な状態である表面処理済金属酸化物粒子材料。

【請求項2】

前記金属酸化物粒子材料は、体積平均粒径が0.1μm以上200μm以下であり、
前記ポリオルガノシロキサン化合物の量は、前記金属酸化物粒子材料の質量を基準として、0.05%以上3.0%以下である請求項1に記載の表面処理済金属酸化物粒子材料。

10

【請求項3】

ビニル基、若しくは炭素数1~3のアルキル基をもつシラン化合物、又は、オルガノシラザンからなる第2表面処理剤にて更に表面処理されている請求項1又は2に記載の表面処理済金属酸化物粒子材料。

【請求項4】

体積平均粒径が0.1μm以上200μm以下であってアルミナからなる金属酸化物粒子材料に対して、前記金属酸化物粒子材料の質量を基準として、0.05%以上3.0%

20

以下であり、一般式(1)： $(RO)_3SiO-(SiR_2-O)_n-SiR_3$ （一般式(1)中、Rは炭素数1～4のアルキル基からそれぞれ独立して選択することができる。nは10以上200以下である。）で表されるポリオルガノシロキサン化合物を混合して混合物を得る混合工程と、

前記混合物を5以上100以下の温度で1時間以上168時間以下保持して反応させる表面処理工程と、

を有する樹脂材料と混合可能な状態の粒子を製造する表面処理済金属酸化物粒子材料の製造方法。

【請求項5】

体積平均粒径が0.1μm以上200μm以下である金属酸化物粒子材料に対して、前記金属酸化物粒子材料の質量を基準として、0.05%以上3.0%以下であり、一般式(1)： $(RO)_3SiO-(SiR_2-O)_n-SiR_3$ （一般式(1)中、Rは炭素数1～4のアルキル基からそれぞれ独立して選択することができる。nは10以上200以下である。）で表されるポリオルガノシロキサン化合物を混合して混合物を得る混合工程と、

前記混合物を5以上100以下の温度で1時間以上168時間以下保持して反応させる表面処理工程と、

を有し、

更に、ビニル基、若しくは炭素数1～3のアルキル基をもつシラン化合物、又は、オルガノシラザンからなる第2表面処理剤にて前記金属酸化物粒子材料を表面処理する第2表面処理工程を有する表面処理済金属酸化物粒子材料の製造方法。

【請求項6】

請求項1～3の何れか1項に記載の表面処理済金属酸化物粒子材料と、

前記表面処理済金属酸化物粒子材料を分散するシリコーン樹脂材料と、

を有する電子材料用樹脂組成物。

【請求項7】

金属酸化物粒子材料と、

前記金属酸化物粒子材料と直接結合している、一般式(1)： $(RO)_3SiO-(SiR_2-O)_n-SiR_3$ （一般式(1)中、Rは炭素数1～4のアルキル基からそれぞれ独立して選択することができる。nは10以上200以下である）で表されるポリオルガノシロキサン化合物とを有し、

前記金属酸化物粒子材料は、体積平均粒径が0.1μm以上200μm以下であり、

前記ポリオルガノシロキサン化合物の量は、前記金属酸化物粒子材料の質量を基準として、0.05%以上3.0%以下であり、

ビニル基、若しくは炭素数1～3のアルキル基をもつシラン化合物、又は、オルガノシラザンからなる第2表面処理剤にて更に表面処理されていてもよい、

表面処理済金属酸化物粒子材料からなるシリコーン樹脂材料用のフィラー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、表面処理済金属酸化物粒子材料、その製造方法、及び電子材料用樹脂組成物、並びにシリコーン樹脂材料用のフィラーに関する。

【背景技術】

【0002】

電子基板や半導体封止材には、物理的特性、熱的特性を向上するために無機物粒子をフィラーとして樹脂材料中に含有させた樹脂組成物が汎用されている。特に熱的特性に着目して採用され、半導体素子にヒートシンクなどを固定する際に用いる熱伝導材料(TIM)が知られている(特許文献1など)。

【0003】

樹脂組成物の物理的特性及び熱的特性を向上するためにはフィラーの含有量を多くする

10

20

30

40

50

ことが求められるが、樹脂材料中へのフィラーの混合量には限度がある。樹脂材料中に大量のフィラーを含有させるためには、樹脂材料中にフィラーを含有させたときの粘度を低く保つことが必要である。

【0004】

従来より、樹脂材料中にフィラーを含有させたときの粘度を低下させるためにフィラーに種々の表面処理が行われてきた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2017-210518号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ところで樹脂組成物を適用する電子材料、電子部品として、高周波回路に採用されるものが多くなっている。高周波回路に樹脂組成物を用いる場合、誘電率及び誘電正接を小さくすることが求められる。

【0007】

本発明は上記実情に鑑み完成したものであり、樹脂材料中に混合した場合の粘度が低く且つ誘電率や誘電正接を小さくできるフィラーなどへの応用が期待できる表面処理済金属酸化物粒子材料、その製造方法、及びその表面処理済金属酸化物粒子材料をフィラーとして採用した電子材料用樹脂組成物、並びにシリコン樹脂材料用のフィラーを提供することを解決すべき課題とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決する目的で本発明者らが鋭意検討を行った結果、一般式(1)： $(RO)_3SiO-(SiR_2-O)_n-SiR_3$ （一般式(1)中、Rは炭素数1~4のアルキル基からそれぞれ独立して選択することができる。nは10以上200以下である）で表されるポリオルガノシロキサン化合物にて表面処理を行った金属酸化物粒子材料が樹脂材料中で粘度が低く、且つ誘電率や誘電正接が小さくできるとの知見を得、その知見に基づき以下の発明を完成した。

30

【0009】

(1)上記課題を解決する表面処理済金属酸化物粒子材料は、金属酸化物粒子材料と、前記金属酸化物粒子材料を表面処理する、一般式(1)： $(RO)_3SiO-(SiR_2-O)_n-SiR_3$ （一般式(1)中、Rは炭素数1~4のアルキル基からそれぞれ独立して選択することができる。nは10以上200以下である）で表されるポリオルガノシロキサン化合物とを有する。

【0010】

特に、前記金属酸化物粒子材料は、体積平均粒径が0.1μm以上200μm以下であり、

前記ポリオルガノシロキサン化合物の量は、前記金属酸化物粒子材料の質量を基準として、0.05%以上3.0%以下であることが好ましい。

40

更に、ビニル基、若しくは炭素数1~3のアルキル基をもつシラン化合物、又は、オルガノシラザンからなる第2表面処理剤にて更に表面処理されていることができる。

【0011】

(2)上記課題を解決する本発明の表面処理済金属酸化物粒子材料の製造方法は、体積平均粒径が0.1μm以上200μm以下である金属酸化物粒子材料に対して、前記金属酸化物粒子材料の質量を基準として、0.05%以上3.0%以下であり、一般式(1)： $(RO)_3SiO-(SiR_2-O)_n-SiR_3$ （一般式(1)中、Rは炭素数1~4のアルキル基からそれぞれ独立して選択することができる。nは10以上200以下である。）で表されるポリオルガノシロキサン化合物を混合して混合物を得る混合工程と、

50

前記混合物を5以上100以下の温度で1時間以上168時間以下保持して反応させる表面処理工程とを有する。

更に、ビニル基、若しくは炭素数1～3のアルキル基をもつシラン化合物、又は、オルガノシラザンにて表面処理する第2表面処理工程を有することができる。

【0012】

(3)上記課題を解決する本発明の電子材料用樹脂組成物は、前述した本発明の表面処理済金属酸化物粒子材料と、前記表面処理済金属酸化物粒子材料を分散するシリコーン樹脂材料とを有する。

【発明の効果】

【0013】

本発明の表面処理済金属酸化物粒子材料は、上述の構成を有することにより、樹脂材料中に含有させて得られる樹脂組成物の粘度を抑制でき、且つ、その樹脂組成物の誘電率や誘電正接を抑制することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】実施例における各試験試料の粘度のシアレート依存性を示すグラフである。

【図2】実施例における各試験試料の粘度のシアレート依存性を示すグラフである。

【図3】実施例における各試験試料の粘度のシアレート依存性を示すグラフである。

【図4】実施例における各試験試料の粘度のシアレート依存性を示すグラフである。

【図5】実施例における各試験試料の粘度の処理剤添加量依存性を示すグラフ図である。

【図6】実施例における各試験試料の粘度のシアレート依存性を示すグラフである。

【図7】実施例における各試験試料の粘度の処理剤添加量依存性を示すグラフである。

【図8】実施例における各試験試料の粘度のシアレート依存性を示すグラフである。

【図9】実施例における各試験試料の粘度の処理剤添加量依存性を示すグラフである。

【図10】実施例における各試験試料の粘度のシアレート依存性を示すグラフである。

【図11】実施例における各試験試料の粘度の処理剤添加量依存性を示すグラフである。

【図12】実施例における各試験試料の粘度のシアレート依存性を示すグラフである。

【図13】実施例における各試験試料の粘度の重合度(n)依存性を示すグラフである。

【図14】実施例における各試験試料の粘度のシアレート依存性を示すグラフである。

【図15】実施例における各試験試料の粘度のシアレート依存性を示すグラフである。

【図16】実施例における各試験試料の粘度を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明の表面処理済金属酸化物粒子材料及びその製造方法、並びに電子材料用樹脂組成物について以下実施形態に基づき詳細に説明を行う。

【0016】

(表面処理済金属酸化物粒子材料)

本実施形態の表面処理済金属酸化物粒子材料は、金属酸化物粒子材料とポリオルガノシロキサン化合物とを有する。ポリオルガノシロキサン化合物は金属酸化物粒子材料の表面に作用して表面処理する化合物である。

【0017】

金属酸化物粒子材料は、金属の酸化物からなる粒子材料である。金属酸化物としては特に限定しないがアルミナ、シリカ、ジルコニア、マグネシア、チタニア、酸化亜鉛、酸化鉄、更には複数の金属を含む複合酸化物や複数種類の金属酸化物の混合物などが挙げられる。特にアルミナが熱伝導性の高さや物理的・化学的安定性の高さの観点などから好ましい。

【0018】

金属酸化物粒子材料は、体積平均粒径が10μm以上であることが好ましい。特に45μm以上、70μm以上、100μm以上とすることが好ましい。更に、粒径が体積平均粒径の半分の値以下の粒子を含有しないことが好ましい。厚膜TIM向けでは、粒径が大

10

20

30

40

50

きい方が異材界面による接触熱抵抗を低減することが可能で、熱伝導性を向上する観点からは好ましい。体積平均粒径の測定はレーザー回折・散乱法にて行うことができる。

【0019】

また、金属酸化物粒子材料は、体積平均粒径が30 μm以下であることが好ましい。特に10 μm以下、3 μm以下、0.2 μm以下とすることが好ましい。更に、粒径が体積平均粒径の倍の値以上の粒子（粗粒）を含有しないことが好ましい。電子材料・電子部品としては自身の大きさや内部の配線幅が小さくなってきており、そこに採用するためには小さくすることが求められる。本実施形態の表面処理済金属酸化物粒子材料は、これらの粒径の上限下限を任意に組み合わせて粒度分布を決定することができる。

【0020】

ポリオルガノシロキサン化合物は上述の一般式(1)に開示の化合物である。Rとしては炭素数3以下であることが好ましく、炭素数が1又は2であることがより好ましく、炭素数が1であることが最も好ましい。nについては、10超であることが好ましく、30以上であることがより好ましく、60以上であることが更に好ましい。nの値については、異なる化合物の混合物であっても良い。nの値の上限としては200、100が例示できる。

【0021】

ポリオルガノシロキサン化合物の量は、金属酸化物粒子材料の質量を基準として、0.05%以上3.0%以下であることが好ましい。下限値としては、0.05%、0.10%が例示できる。これらの量以上の量で金属酸化物粒子材料の表面を処理することで十分な粘度低下作用が発現できる。上限値としては、2.0%、2.5%、3.0%が例示できる。これらの量以下の量で金属酸化物粒子材料の表面を十分に処理することが可能である。

【0022】

ポリオルガノシロキサン化合物は、金属酸化物粒子材料の表面に存在する反応性官能基（例えばOH基）と反応するため、反応性官能基の量に相当する量に対応する量で処理することで全ての反応性官能基に反応させることができる。過剰な量のポリオルガノシロキサン化合物は、金属酸化物粒子材料の表面に物理的に付着する。そのため、ポリオルガノシロキサン化合物の量としては簡易的に金属酸化物粒子材料の質量を基準として決定する方法の他、金属酸化物粒子材料の表面に存在する反応性官能基の量に対応して決定することができる。

【0023】

反応性官能基に対応する量としては、全ての反応性官能基に反応できる量、反応性官能基の90%、80%と反応できる量が選択できる。反応性官能基を残存させることにより、その後他の表面処理剤にて別の目的での表面処理を行うことができる。例えば疎水性を向上するためにヘキサメチルジシラザンなどのオルガノシラザンにて処理したり、ビニル基やアルキル基をもつシラン化合物からなる第2表面処理剤にて表面処理を行うことができる（オルガノシロキサン化合物にて表面する前でも後でもどちらでも行うことができる）。更に反応性官能基に対応する量を超えた量のポリオルガノシロキサン化合物にて表面処理を行うこともできる。

【0024】

（表面処理済金属酸化物粒子材料の製造方法）

本実施形態の表面処理済金属酸化物粒子材料の製造方法は、混合工程と表面処理工程とを有する。

混合工程は金属酸化物粒子材料とポリオルガノシロキサン化合物とを混合する工程である。混合比については前述した比率が採用できるため説明を省略する。金属酸化物粒子材料については前述した表面処理済金属酸化物粒子材料にて説明した金属酸化物粒子材料に対して体積平均粒径を限定した以外は同じものである。

【0025】

金属酸化物粒子材料は、混合工程に供する前に乾燥工程を行うことができる。乾燥工程

10

20

30

40

50

は存在する水などの極性溶媒を除去する工程であり、特に限定しない。例えば、加熱する工程（常温（25）以上、50、75、100、125、150、200、300などの温度を採用できる。）、減圧する工程、非極性溶媒に浸漬後乾燥する工程、更にはそれらの組み合わせなどが例示できる。ポリオルガノシロキサン化合物についても水分などの極性溶媒を減らす工程を経ることが好ましい。なお、ポリオルガノシロキサン化合物については前述した通りである。

【0026】

混合工程は、金属酸化物粒子材料の表面にポリオルガノシロキサン化合物を接触させる工程である。なお、混合する際に金属酸化物粒子材料の表面処理が進行するため、混合工程と表面処理工程とは重複して行われるものと推測できる。ポリオルガノシロキサン化合物はできるだけ均一に金属酸化物粒子材料の表面に接触するような工程を採用することが好ましい。

10

【0027】

例えば、金属酸化物粒子材料とポリオルガノシロキサン化合物とを混合した後、攪拌することで均一に混合することができる。更にポリオルガノシロキサン化合物を適正な溶媒に分散した状態で混合することで更に均一に混合することが可能である。適正な溶媒としてはヘキサン、ヘプタン、THF（テトラヒドロフラン）、トルエン、キシレンなどの非極性溶媒を採用することができる。

【0028】

ポリオルガノシロキサン化合物は少しずつ混合していくことができる。その場合に混合しながら反応を進行させることもできる。また、ポリオルガノシロキサン化合物は添加量の全量を一度に混合したり、少しずつ混合したりするほか、2つ以上に分割して逐次混合することもできる。

20

【0029】

表面処理工程は、混合工程にて得られた混合物を5以上100以下の温度で1時間以上168時間以下保持して反応させる工程である。ここでいう反応とは一般式(1)のポリオルガノシロキサン化合物が有する官能基が金属酸化物粒子材料の表面に有する官能基（反応性官能基）と反応することを意味する。前述の混合工程においても表面処理工程における反応が進行していることがあるため、表面処理工程と混合工程とは同時に進行する場合もある。

30

【0030】

表面処理工程を行う温度としては特に限定されず、下限値として20、30、40、50、60、70、80、90、100などが採用できる。温度を上昇させることにより表面処理を速やかに進行することができる。温度の上限値としても特に限定されず、下限値と同様の20、30、40、50、60、70、80、90、100が採用できる。温度の上限値と下限値の組み合わせは許容できる表面処理時間、必要な表面処理時間、許容できる加熱費用などの要因により好ましい範囲が異なっており任意に組み合わせ設定できる。

【0031】

更に表面処理工程は、一度に完了させる必要は無く、2段階以上に分けて反応を完了させても良い。例えば、混合したポリオルガノシロキサン化合物の一部が反応する条件を採用後、他の工程を行い、その後に残りのポリオルガノシロキサン化合物を反応させても良い。また、ポリオルガノシロキサン化合物の混合を一度に全部行わない場合には、ポリオルガノシロキサン化合物を少しずつ混合する毎に表面処理工程を行うこともできる。また、後述する第2表面処理工程と同時に表面処理工程を行うことも可能である。

40

【0032】

第2表面処理工程は、第2表面処理剤にて金属酸化物粒子材料を表面処理する工程である。第2表面処理剤にて行う表面処理は、前述の混合工程及び表面処理工程が終わった後に独立して行うことができるほか、混合工程の前から表面処理工程が完了するまでの間どの時点で行っても良い。例えば第2表面処理剤は、金属酸化物粒子材料の表面に存在す

50

る反応性官能基にも反応しうる化合物であるが、ポリオルガノシロキサン化合物が反応する前に表面処理を行うことで金属酸化物粒子材料の表面に強固に結合を生成することができる。

【0033】

例えば、第2表面処理工程は、ポリオルガノシロキサン化合物を金属酸化物粒子材料表面の反応性官能基の全部に反応させた後に行っても良いし、ポリオルガノシロキサン化合物を金属酸化物粒子材料表面の反応性官能基の一部に反応させた後に行っても良いし、ポリオルガノシロキサン化合物にて表面処理する前に行っても良い。また、表面処理工程を行うときに途中で中断した後、第2表面処理工程を行い、その後、表面処理工程を再開しても良い。

10

【0034】

第2表面処理剤としては、ビニル基、若しくは炭素数1～3のアルキル基をもつシラン化合物、又は、オルガノシラザンである。オルガノシラザンとしてはヘキサメチルジシラザンが例示できる。

【0035】

(電子材料用樹脂組成物)

本実施形態の電子材料用樹脂材料は、上述した本実施形態の表面処理済金属酸化物粒子材料と樹脂材料とを有する。本実施形態の電子材料用樹脂組成物は、電子部品を配置する基板、半導体の封止材、半導体素子とヒートシンクとを接続する伝熱材料などに用いることができる。

20

【0036】

表面処理済金属酸化物粒子材料と樹脂材料との混合比は特に限定しないが、表面処理済金属酸化物粒子材料を多くする方が好ましい。表面処理済金属酸化物粒子材料の混合量は、得られた電子材料用樹脂組成物の粘度により決定することが好ましい。粘度が低い方が微細な隙間などへの充填を充分に行うことが可能になるため、必要な粘度以下になるように混合量を決定することが好ましい。

【0037】

樹脂材料としては特に限定しないが、シリコーン樹脂を含有することが好ましい。シリコーン樹脂としては種々の重合度のものが採用でき、液状、固体状、反応により固体化するものなどが採用可能である。

30

【実施例】

【0038】

以下本発明の表面処理済金属酸化物粒子材料及びその製造方法、並びに電子材料用樹脂組成物について実施例に基づき説明を行う。

【0039】

(試験1：ポリオルガノシロキサン化合物の効果の確認)

・試験例1-1

金属酸化物粒子材料としてのアルミナ粒子(アドマテックス製：AO-509：体積平均粒径7～13 μm ：比表面積1.0 cm^2/g ～1.8 cm^2/g)を表面処理した表面処理済金属酸化物粒子材料85質量部を、樹脂材料としてのシリコーン樹脂(信越化学工業製：KE-106：二液型RTVゴム)15質量部中に分散した樹脂組成物を調製し本試験例の試験試料とした。

40

【0040】

金属酸化物粒子材料の表面処理は、金属酸化物粒子材料の質量を基準として0.5%の一般式(1)のポリオルガノシロキサン化合物(Rは全てメチル基、nは30)にて行った。表面処理は、金属酸化物粒子材料とポリオルガノシロキサン化合物とを混合した後、60 $^{\circ}\text{C}$ で8時間加熱後、12時間静置することで行った。ポリオルガノシロキサン化合物の混合量は、金属酸化物粒子材料の表面に存在する反応性官能基としてのOH基と全て反応できる程度の量である。

【0041】

50

・試験例 1 - 2

金属酸化物粒子材料を表面処理を行わずにそのまま使用した以外は、試験例 1 - 1 と同様に樹脂組成物を調製し本試験例の試験試料とした。

【0042】

・粘度測定

試験例 1 - 1 及び 1 - 2 の試験試料について粘度を測定した。粘度測定は、T A I n s t r u m e n t 製のレオメーター「A R E S G 2」を用いて行った。樹脂組成物を下側から 75 mm のステージ、上側から 25 mm の平行プレートで特定の厚さになるように挟み、下部のステージを回転させ、シアレート 0.01 s^{-1} から 100 s^{-1} までの範囲の粘度を測定した。

10

【0043】

粘度特性を測定する際の樹脂組成物の厚さは、体積平均粒径の 10 倍の値が 0.1 mm 以下の場合、 0.1 mm とし、体積平均粒径の 10 倍の値が 0.1 mm 以上の場合、体積平均粒径の 10 倍の値を厚さとする。結果を図 1 に示す。

【0044】

図 1 より明らかなように、試験例 1 - 1 の粘度は試験例 1 - 2 の粘度の 5 分の 1 程度にまで低下できることが分かった。

【0045】

・試験例 1 - 3

試験例 1 - 1 における表面処理済金属酸化物粒子材料を 90.5 質量部と、樹脂材料 9.5 質量部とを混合して樹脂組成物を調製し本試験例の試験試料とした。この混合比は、試験例 1 - 2 の試験試料と同程度の粘度（シアレート 0.05 s^{-1} における粘度）になるようにした値である。試験例 1 - 3 の試験試料における粘度測定の結果を図 1 に合わせて示す。試験例 1 - 3 の試験試料は、シアレート 0.05 s^{-1} においては試験例 1 - 2 の試験試料と同程度の粘度であるが、それより低いシアレートにおいては粘度が全体的に低かった。

20

【0046】

・熱伝導率測定

試験例 1 - 2 及び 1 - 3 の試験試料について熱伝導率を測定した。熱伝導率の測定はそれぞれの試験試料を硬化した硬化物を $20 \text{ mm} \times$ 高さ 30 mm の試験片に切り出した後、ホットディスク法で、京都電子工業株式会社製「T P S 2500S」を用いて測定した。その結果、熱伝導率は、試験例 1 - 2 が $1.518 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ （密度 2.69 g/cm^3 ：平均値）、試験例 1 - 3 が $2.578 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ （密度 2.92 g/cm^3 ：平均値）となり、表面処理済金属酸化物粒子材料を用いた試験例 1 - 3 の試験試料が、金属酸化物粒子材料をそのまま用いた試験例 1 - 2 の試験試料よりも 70% 以上も高い熱伝導率を示すことが明らかになった。これは粘度の低下効果が高く、表面処理済金属酸化物粒子材料を大量に含有させることができたからであると推測される。

30

【0047】

（試験 2：ポリオルガノシロキサン化合物の混合量による粘度の変化）

・試験例 2 - 1 ~ 2 - 3

金属酸化物粒子材料として A O - 509 に代えて A O - 502（アドマテックス製：アルミナ：体積平均粒径 $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ ：比表面積 $6.5 \sim 9.0 \text{ cm}^2/\text{g}$ ）を用い、ポリオルガノシロキサン化合物の混合量を 1.0%（試験例 2 - 1）、1.5%（試験例 2 - 2）、2.5%（試験例 2 - 3）とした以外は試験例 1 - 1 と同様の方法により表面処理済金属酸化物粒子材料を調製した。

40

【0048】

この表面処理済金属酸化物粒子材料 63.5 質量部、樹脂材料（K E - 106）36.5 質量部を混合して得られた樹脂組成物を本試験例の試験試料とした。

【0049】

・試験例 2 - 4

50

試験例 2 - 1 で用いた金属酸化物粒子材料 63.5 質量部、樹脂材料 36.5 質量部とを混合して得られた樹脂組成物を本試験例の試験試料とした。

【 0 0 5 0 】

・粘度測定

試験例 2 - 1 ~ 2 - 4 の試験試料について試験 1 と同様に粘度を測定した。結果を図 2 に示す。図 2 より明らかなように、表面処理に用いたポリオルガノシロキサン化合物の量が多くなるにつれて粘度が低下することが分かった。ただし、試験例 2 - 2 及び 2 - 3 の試験試料の粘度がほぼ同等であることからポリオルガノシロキサン化合物の量は 1.5 % で飽和していることが推察された。

【 0 0 5 1 】

・試験例 2 - 5

試験例 2 - 2 における表面処理済金属酸化物粒子材料を 76.9 質量部と、樹脂材料 23.1 質量部とを混合して樹脂組成物を調製し本試験例の試験試料とした。この混合比は、試験例 2 - 4 の試験試料と同程度の粘度（シアレート 0.05 s⁻¹ における粘度）になるようにした値である。

【 0 0 5 2 】

・熱伝導率測定

試験例 2 - 4 及び 2 - 5 の試験試料について試験 1 と同様に試験片を作成して熱伝導率を測定した。その結果、熱伝導率は、試験例 2 - 4 が 0.521 W/m・K（密度 1.92 g/cm³；平均値）、試験例 2 - 5 が 0.756 W/m・K（密度 2.23 g/cm³；平均値）となり、表面処理済金属酸化物粒子材料を用いた試験例 2 - 5 の試験試料が、金属酸化物粒子材料をそのまま用いた試験例 2 - 4 の試験試料よりも 45 % 以上も高い熱伝導率を示すことが明らかになった。これは粘度の低下効果が高く、表面処理済金属酸化物粒子材料を大量に含有させることができたからであると推測される。

【 0 0 5 3 】

（試験 3：ポリオルガノシロキサン化合物の化学構造の検討）

・試験例 3 - 1

試験例 1 - 1 と同様の方法にて表面処理済金属酸化物粒子材料を調製して得られた表面処理済金属酸化物粒子材料を 85 質量部、樹脂材料を 15 質量部を混合して本試験例の試験試料とした。

【 0 0 5 4 】

・試験例 3 - 2

ポリオルガノシロキサン化合物に代えて、 $\text{Me}_3\text{SiO} - (\text{SiMe}_2 - \text{O})_p - (\text{SiMeX} - \text{O})_q - (\text{SiMeY} - \text{O})_r - \text{SiMe}_3$ （式中、X は、 $-\text{R}^1 - (\text{SiMe}_2 - \text{O})_a - \text{SiMe}_3$ ；Y は、 $-\text{R}^2 - \text{Si}(\text{OEt})_3$ ； R^1 及び R^2 はアルキレン基；分子量は約 5000）を用いた以外は試験例 3 - 1 と同様にして樹脂組成物を調製し本試験例の試験試料とした。

【 0 0 5 5 】

・試験例 3 - 3

ポリオルガノシロキサン化合物に代えて、 $(\text{MeO})_3\text{SiO} - (\text{SiMe}(\text{OMe}) - \text{O} - \text{SiMe}(\text{OMe}))_n - \text{O} - \text{Si}(\text{OMe})_3$ （分子量は約 2430）を用いた以外は試験例 3 - 1 と同様にして樹脂組成物を調製し本試験例の試験試料とした。

【 0 0 5 6 】

・試験例 3 - 4

表面処理済金属酸化物粒子材料に代えて、金属酸化物粒子材料をそのまま使用した以外は試験例 3 - 1 と同様に樹脂組成物を調製し本試験例の試験試料とした。

【 0 0 5 7 】

・粘度測定及び熱的安定性の評価

試験 1 と同様の方法で試験例 3 - 1 ~ 3 - 4 の試験試料について粘度を測定した。図 3 に結果を示す。試験例 3 - 3 の試験試料については粘度が非常に高く測定できなかった。

10

20

30

40

50

図3より明らかなように、試験例3-1及び3-2については、表面処理を行っていない試験例3-4よりも大幅に粘度が低下することが分かった。

【0058】

試験例3-1及び3-2の試験試料について熱的安定性を評価した。熱的安定性の評価は、RIGAKU社製 THERMO PLUSシリーズ TG-DTA TG8120を用いて、25 の環境下から250 まで昇温した際の表面処理剤の重量の減少率を求めることで行った。昇温速度は5 /minで、100、150、200、250 でそれぞれ1時間温度をキープした。その結果、試験例3-1に使用した表面処理剤の測定開始時の重量は14.660mgで、測定終了後の重量は13.752mgであった。減少した重量は0.90756mgのため、重量減少率は6.2%である。試験例3-2に使用した表面処理剤の測定開始時の重量は18.490mgで、測定終了後の重量は12.726mgであった、減少した重量は5.764mgのため、重量減少率は31%である。試験例3-1の表面処理剤は重量減少率が10%以下の値を示しており、試験例3-2の表面処理剤と比べて熱的安定性が高いことが分かった。これは試験例3-2にて用いた表面処理剤の化学構造における主鎖中にアルキレン基が存在することから、そのアルキレン基が熱により分解することに由来するものと推測できる。

10

【0059】

(試験4)

金属酸化物粒子材料としてアルミナから構成された粒子材料を採用した。体積平均粒径は、3 μ m、10 μ m、70 μ m、100 μ mのものを採用した。これらの金属酸化物粒子材料に対して、ポリオルガノシロキサン化合物(試験例1-1のもの)を種々の混合量として表面処理を行い、それぞれの比率で樹脂材料と混合した樹脂組成物について試験1に記載した方法で粘度を測定した。また、それぞれの粒径毎に、ポリオルガノシロキサン化合物の混合量と、シェアレート0.05 s⁻¹における粘度とをプロットした。それぞれ結果を図4~図11に示す。

20

【0060】

図4及び図5より明らかなように、粒径が3 μ mではポリオルガノシロキサン化合物の混合量が0.25%、0.5%と増加するにつれて粘度が低下することが分かった。特に0.25%の添加での粘度低下に比べて0.5%添加での粘度低下が顕著であった。

【0061】

図6及び図7、図8及び図9、並びに、図10及び図11より明らかなように、粒径が10 μ m、70 μ m、及び100 μ mではポリオルガノシロキサン化合物の混合量が0.1%以上であればどれも同等の粘度を示しており0.1%前後の混合量により金属酸化物粒子材料の表面を十分に改質できることが分かった。なお、粒径が100 μ mでは0.1%から0.5%にかけての粘度が0%及び1.0%の場合と比べて低下しており、この添加量での粘度低下効果があることが示唆された(図10)。

30

【0062】

(試験5：表面処理剤の化学構造)

・試験例5-1

ポリオルガノシロキサン化合物として一般式(1)におけるnが10のものを採用した以外は、試験例1-1と同様にして樹脂組成物を調製し本試験例の試験試料とした。

40

【0063】

・試験例5-2

試験例1-1と同様にして樹脂組成物を調製し本試験例の試験試料とした(一般式(1)におけるnが30)。

【0064】

・試験例5-3

ポリオルガノシロキサン化合物として一般式(1)におけるnが60のものを採用した以外は、試験例1-1と同様にして樹脂組成物を調製し本試験例の試験試料とした。

【0065】

50

・試験例 5 - 4

試験例 1 - 2 の試験試料を本試験例の試験試料とした。

【 0 0 6 6 】

・試験例 5 - 5

$(RO)_3SiO-(SiR_2-O-)_n-Si(OR)_3$ を表面処理剤として用いた以外は試験例 1 - 1 と同様の方法にて樹脂組成物を調製し本試験例の試験試料とした。

【 0 0 6 7 】

・粘度測定

試験 1 と同様に粘度を測定した。結果を図 1 2 に示す。また、それぞれの試験例毎に、 n の値と、シェアレート $0.05 s^{-1}$ における粘度とをプロットし図 1 3 に示す。

10

【 0 0 6 8 】

図 1 2 及び図 1 3 より明らかなように、 n の値が大きくなるにつれて粘度が低下することが分かった。また、試験例 5 - 1 のポリオルガノシロキサン化合物の片末端が $-SiMe_3$ であるところ、その部分を $-Si(OMe)_3$ にて置換した試験例 5 - 5 の試験試料では試験例 5 - 1 と比較して粘度が数倍になることが分かった。両末端とも反応性がある $-Si(OMe)_3$ にすることにより複数粒子間を接続することになって絡み合い発生による粘度上昇が生起するものと推測できる。

【 0 0 6 9 】

(試験 6 : 表面処理剤及び第 2 表面処理剤の検討)

金属酸化物粒子材料として試験例 1 - 1 にて採用したアルミナ粒子、表 1 に記載の第 1 回目の表面処理剤 (1.5 質量%) 及び第 2 回目の表面処理剤 (処理量はアルミナ粒子の比表面積からアルミナを二層処理する量を算出) の順で試験例 1 - 1 の方法にて反応させたものについて比誘電率と誘電正接を測定した。結果を表 1 に示す。比誘電率と誘電正接との測定は、ネットワークアナライザー (キーサイト社製、E5071C) と空洞共振器摂動法を用いて、1 GHz における比誘電率、誘電正接として測定した。この測定は ASTM D 2520 (JIS C 2565) に準拠して行った。

20

【 0 0 7 0 】

【表 1】

	1 回目の表面処理剤	2 回目の表面処理剤	誘電率 (F/m)	誘電正接
試験例 6 - 1	一般式 (1)	-	12.4	0.0029
試験例 6 - 2	一般式 (1)	ビニルシラン	12.3	0.0031
試験例 6 - 3	ビニルシラン	-	11.5	0.0039
試験例 6 - 4	一般式 (1)	メタクリルシラン	12.4	0.0095
試験例 6 - 5	メタクリルシラン	-	12.0	0.0116
試験例 6 - 6	HMD S	-	12.4	0.0146
試験例 6 - 7	ヒドロシリル基含有シリコーン	-	12.4	0.0040
試験例 6 - 8	-	-	12.6	0.0186

30

【 0 0 7 1 】

表 1 より明らかなように、誘電率は全ての試験例について $12 F/m$ 前後であり、シリカの誘電率 (3.7 ~ 3.9) と比較すると十分に高い。また、試験例 6 - 1 ~ 6 - 3 及び 6 - 7 が誘電正接が低かった。従って、表面処理剤としては一般式 (1) のポリオルガノシロキサン化合物、ビニルシラン、及び両者を併用することが好ましいことが分かった。なお、一般式 (1) のポリオルガノシロキサン化合物はビニルシランと比較して熱的安定性に優れていることを確認した。上記のことから誘電率は高い値を維持しつつ、誘電正接が低い材料であることが分かる。

40

【 0 0 7 2 】

(試験 7 : 金属酸化物粒子材料の粒径の検討)

金属酸化物粒子材料として表 2 に示す体積平均粒径をもつアルミナ粒子を試験 6 と同様にしてそれぞれ誘電率と誘電正接を測定した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 3 】

50

試験例 7 - 1 及び 7 - 4 は純度が 99.8%、試験例 7 - 2 及び 7 - 5 は純度が 99.9%、試験例 7 - 3 及び 7 - 6 は純度が 99.99% である。試験例 7 - 7 ~ 7 - 11 については純度が 99.0% である。

【0074】

【表 2】

	体積平均粒径 (μm)	誘電率 (F/m)	誘電正接
試験例 7 - 1	0.2	11.7	0.0155
試験例 7 - 2	0.2	11.5	0.0165
試験例 7 - 3	0.2	11.9	0.0169
試験例 7 - 4	10	11.7	0.0041
試験例 7 - 5	10	11.4	0.0034
試験例 7 - 6	10	12.8	0.0089
試験例 7 - 7	3	10.4	0.0016
試験例 7 - 8	10	10.9	0.0008
試験例 7 - 9	45	10.9	0.0005
試験例 7 - 10	70	11.0	0.0006
試験例 7 - 11	100	11.2	0.0006

【0075】

表 2 より明らかなように、試験例 7 - 1 ~ 7 - 6 の結果から誘電率及び誘電正接は純度による影響は無いことが分かった。また粒径が小さいほど誘電正接が大きくなることが分かった。これは粒径が小さい粒子の方が比表面積が大きく、吸着水量も比例して多くなり、その吸着水に起因することが原因と考えている。空気中の水分が粒子に吸着する（細孔に取り込まれる）速度は非常に早く、800 程の高温で焼成して吸着水を除去した場合でも、空気中に取り出すとすぐに空気中の水分が吸着する。今回、それぞれポリオルガノシロキサン化合物による表面処理により誘電正接が低下していることを確認しているが、ポリオルガノシロキサン化合物により水分の吸着が抑制された結果であると推測できる。

【0076】

(試験 8)

・試験例 8 - 1 ~ 8 - 3

試験例 1 - 1 及び 1 - 2 の樹脂組成物をそれぞれ試験例 8 - 1 及び 8 - 2 の試験試料とした。

【0077】

金属酸化物粒子材料、ポリオルガノシロキサン化合物、樹脂材料を一度に混合（インテグラルブレンド）して得られた樹脂組成物を試験例 8 - 3 の試験試料とした。

【0078】

・粘度測定

試験 1 と同様の方法で粘度を測定した。結果を図 14 に示す。図 14 より明らかなように、試験例 8 - 1 のように、金属酸化物粒子材料を予めポリオルガノシロキサン化合物によって表面処理することにより、一度に混合して得られる樹脂組成物と比べて粘度を低下できることが明らかになった。

【0079】

(試験 9)

試験例 6 - 9（表面処理無）を試験例 9 - 1、試験例 6 - 1（一般式（1）にて処理）を試験例 9 - 2、試験例 6 - 3（ビニルシランにて処理）を試験例 9 - 3、試験例 6 - 7（ヒドロシリル基含有シリコンにて処理）を試験例 9 - 4、そして試験例 6 - 5 の樹脂組成物を試験例 9 - 5 として、それぞれ試験 1 の方法にて粘度を測定した。結果を図 15 に示す。また、それらの試験試料についてシアレート 0.05 s^{-1} における粘度の値を図 16 に示す。

【0080】

図 15 及び 16 より明らかなように、試験例 9 - 2（一般式（1）のポリオルガノシロキサン化合物）、試験例 9 - 3（ビニルシラン）の樹脂組成物の粘度が表面処理を行って

いない試験例 9 - 1 と比べて低下できることが分かった。また、試験例 9 - 5 (メタクリルシラン処理) については表面処理を行っていない試験例 9 - 1 よりも粘度が上昇してしまっ

【要約】

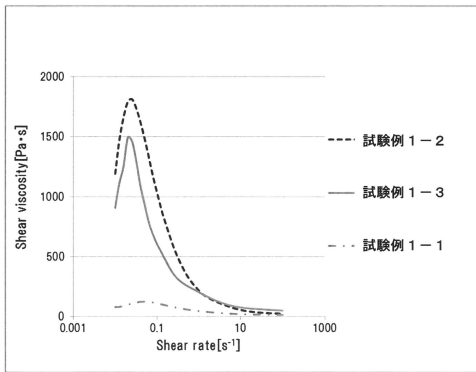
【課題】樹脂材料中に混合した場合の粘度が低く且つ誘電率や誘電正接を小さくできるフィラーを提供すること。

【解決手段】金属酸化物粒子材料と、前記金属酸化物粒子材料を表面処理する、一般式(1) : (RO)₃Si - (SiR₂ - O -)_n - SiR₃ (一般式(1)中、Rは炭素数1~4のアルキル基からそれぞれ独立して選択することができる。nは10以上200以下である)で表されるポリオルガノシロキサン化合物とを有するフィラーである。このフィラーを樹脂中に含有させた樹脂組成物が電子材料用に好適である。

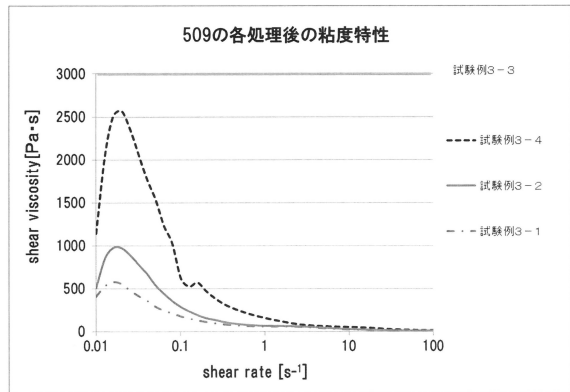
10

【選択図】なし

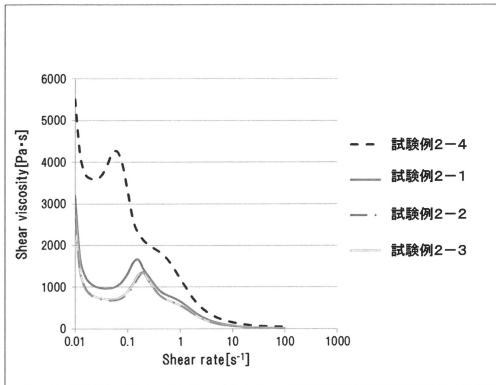
【図 1】



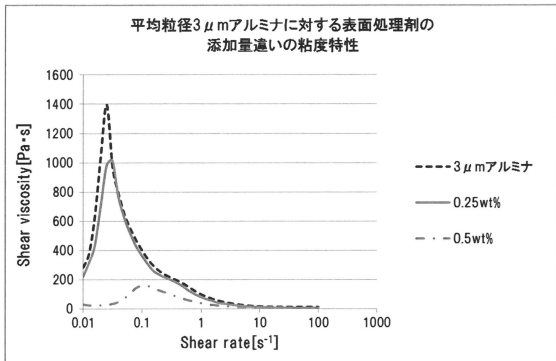
【図 3】



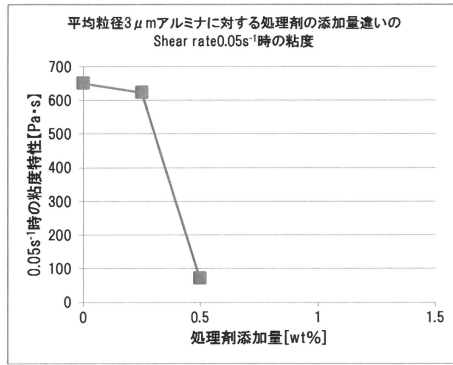
【図 2】



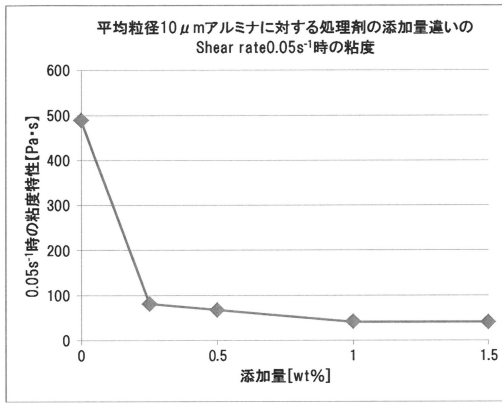
【図 4】



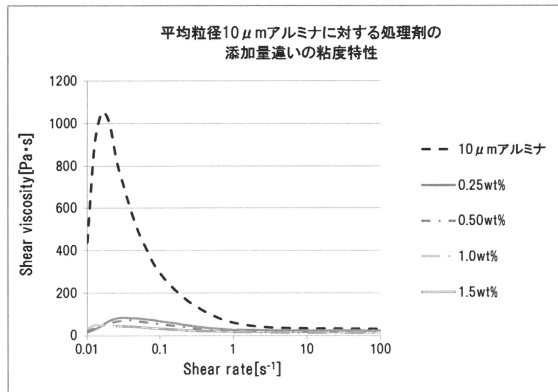
【 図 5 】



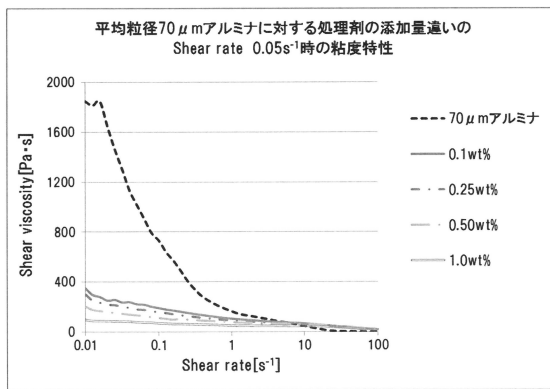
【 図 7 】



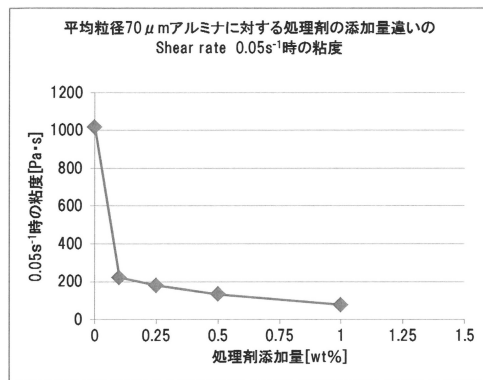
【 図 6 】



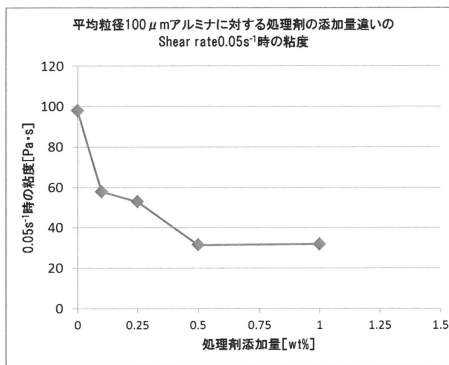
【 図 8 】



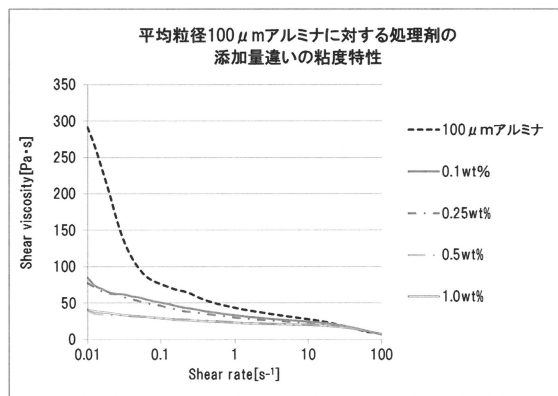
【 図 9 】



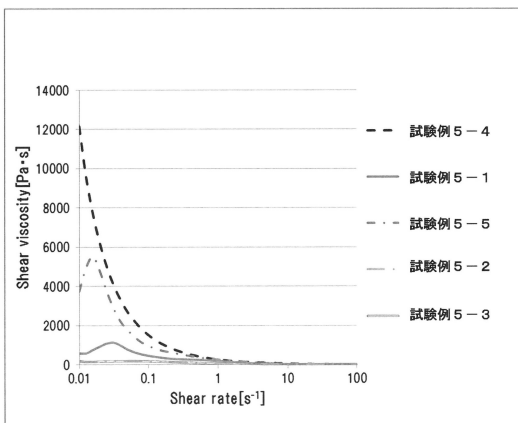
【 図 1 1 】



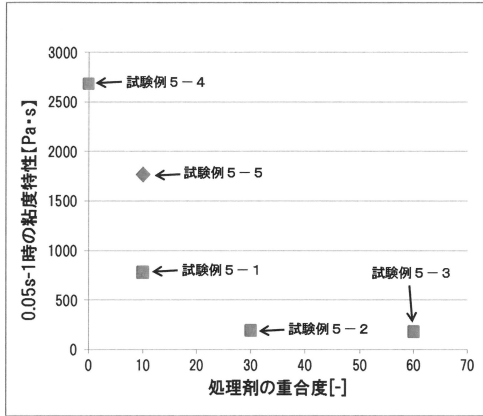
【 図 1 0 】



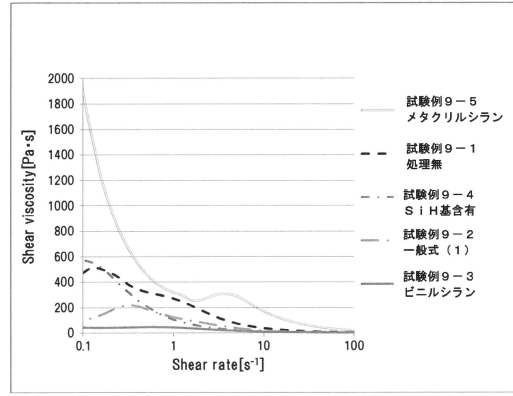
【 図 1 2 】



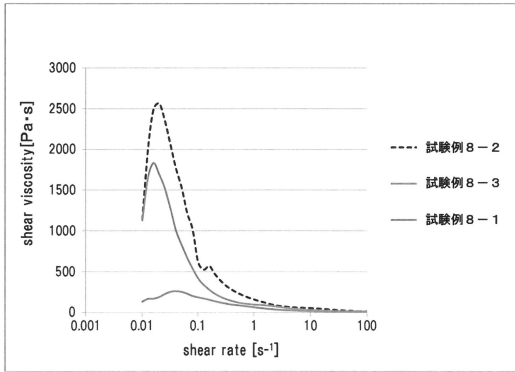
【 図 1 3 】



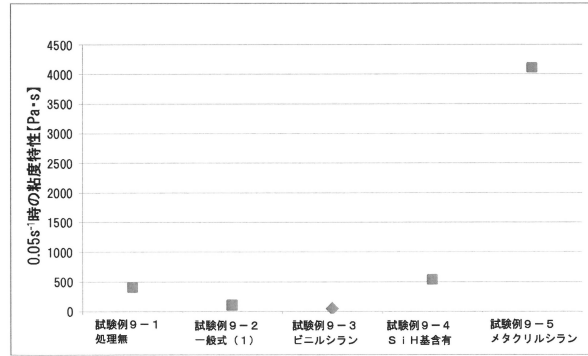
【 図 1 5 】



【 図 1 4 】



【 図 1 6 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 C 1/00 (2006.01) C 0 9 C 1/00

(72)発明者 大川内 義徳
愛知県みよし市黒笹町丸根1099番地20 株式会社アドマテックス内

審査官 岡田 隆介

(56)参考文献 特開2014-218564(JP,A)
特開2017-105659(JP,A)
特開2011-021192(JP,A)
特開2011-190153(JP,A)
特開平05-001237(JP,A)
三好化成株式会社,"三好化成 製品情報 表面処理粉体 その他の処理",2017年
化学大事典編集委員会,化学大事典2,共立出版株式会社,2006年 7月15日,第39版,
p.193

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C 0 1 F 1 / 0 0 - 1 7 / 0 0
C 0 1 B 3 3 / 0 0 - 3 3 / 1 9 3
C 0 1 G 1 / 0 0 - 2 3 / 0 8
C 0 1 G 2 5 / 0 0 - 4 7 / 0 0
C 0 1 G 4 9 / 0 0 - 9 9 / 0 0
C 0 9 C 1 / 0 0 - 3 / 1 2
C 0 9 D 1 5 / 0 0 - 1 7 / 0 0
C 0 8 G 7 7 / 0 0 - 7 7 / 6 2
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
C 0 9 C 1 / 4 0
J S T P l u s (J D r e a m I I I)
J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)
J S T C h i n a (J D r e a m I I I)