

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6902193号
(P6902193)

(45) 発行日 令和3年7月14日(2021.7.14)

(24) 登録日 令和3年6月23日(2021.6.23)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 K 9/04 (2006.01)

C O 8 K 9/04

C O 8 G 59/32 (2006.01)

C O 8 G 59/32

C O 8 L 63/00 (2006.01)

C O 8 L 63/00

C

C O 9 K 5/14 (2006.01)

C O 9 K 5/14

E

H O 1 L 23/373 (2006.01)

H O 1 L 23/36

M

請求項の数 19 (全 38 頁)

(21) 出願番号 特願2018-503362 (P2018-503362)

(86) (22) 出願日 平成29年2月28日(2017.2.28)

(86) 国際出願番号 PCT/JP2017/008029

(87) 国際公開番号 W02017/150589

(87) 国際公開日 平成29年9月8日(2017.9.8)

審査請求日 令和2年1月29日(2020.1.29)

(31) 優先権主張番号 特願2016-40525 (P2016-40525)

(32) 優先日 平成28年3月2日(2016.3.2)

(33) 優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(73) 特許権者 311002067

J N C株式会社

東京都千代田区大手町二丁目2番1号

(73) 特許権者 517132810

地方独立行政法人大阪産業技術研究所

大阪府和泉市あゆみ野2丁目7番1号

(74) 代理人 100097320

弁理士 宮川 貞二

(74) 代理人 100155192

弁理士 金子 美代子

(74) 代理人 100131820

弁理士 金井 俊幸

(74) 代理人 100215049

弁理士 石川 貴志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 放熱部材用組成物、放熱部材、電子機器、放熱部材の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1のカップリング剤の一端と結合した熱伝導性の第1の無機フィラーと；

第2のカップリング剤の一端と結合した熱伝導性の第2の無機フィラーと；を含み、
硬化処理により、前記第1のカップリング剤の他端と前記第2のカップリング剤の他端がそれぞれ2官能
以上のシルセスキオキサンに結合することを特徴とする、または、前記第1のカップリング剤と前記第2のカップリング剤の少なくとも1つがその構造中
にシルセスキオキサンを含み、前記第1のカップリング剤の他端と前記第2のカップリン
グ剤の他端が互いに結合することを特徴とする、

放熱部材用組成物。

【請求項2】

前記第1の無機フィラーと前記第2の無機フィラーが、窒化物、金属酸化物、珪酸塩化
合物、または炭素材料である、

請求項1に記載の放熱部材用組成物。

【請求項3】

前記第1の無機フィラーと前記第2の無機フィラーが、窒化ホウ素、窒化アルミニウム
、炭化ホウ素、窒化炭素ホウ素、黒鉛、炭素繊維、カーボンナノチューブ、アルミナ、コ
ーディエライトから選ばれる少なくとも一つである、

請求項1または請求項2に記載の放熱部材用組成物。

【請求項 4】

前記第 1 の無機フィラーおよび前記第 2 の無機フィラーと異なる熱膨張率を持つ第 3 の無機フィラー；をさらに含む、

請求項 1 ～ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載の放熱部材用組成物。

【請求項 5】

前記第 1 の無機フィラーおよび前記第 2 の無機フィラーに結合していない、有機化合物または高分子化合物；をさらに含む、

請求項 1 ～ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載の放熱部材用組成物。

【請求項 6】

前記 2 官能以上のシルセスキオキサンが、オキシラニル、オキシラニレン、無水コハク酸、無水フタル酸、もしくは 3, 4 - エポキシシクロヘキシルを有するシルセスキオキサンである、

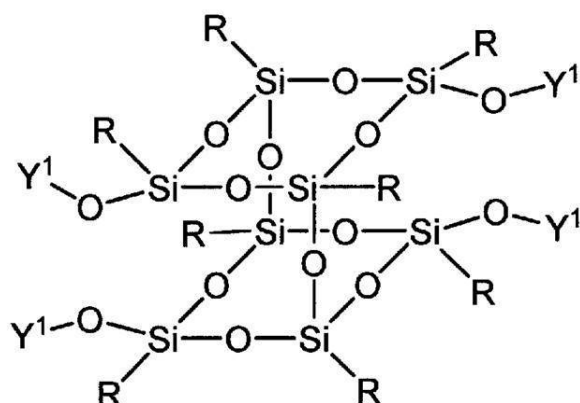
請求項 1 ～ 請求項 5 のいずれか 1 項に記載の放熱部材用組成物。

【請求項 7】

前記 2 官能以上のシルセスキオキサンが、式 (1) および式 (2) のそれぞれで表される化合物の群から選択される化合物である、

請求項 6 に記載の放熱部材用組成物。

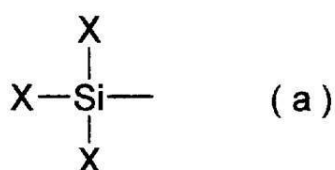
【化 1】



(1)

[ここに、Rは独立して、炭素数 1 ～ 45 のアルキル、炭素数 4 ～ 8 のシクロアルキル、アリール、またはアリールアルキルであり；炭素数 1 ～ 45 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく；アリールおよびアリールアルキル中のベンゼン環において、任意の水素はハロゲンまたは炭素数 1 ～ 10 のアルキルで置き換えられてもよく；この炭素数 1 ～ 10 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく；アリールアルキル中のアルキレンにおいて、炭素原子の数は 1 ～ 10 であり、そして任意の $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよく；そして、 Y^1 はそれぞれ独立して式 (a) で表される基である。]

【化 2】



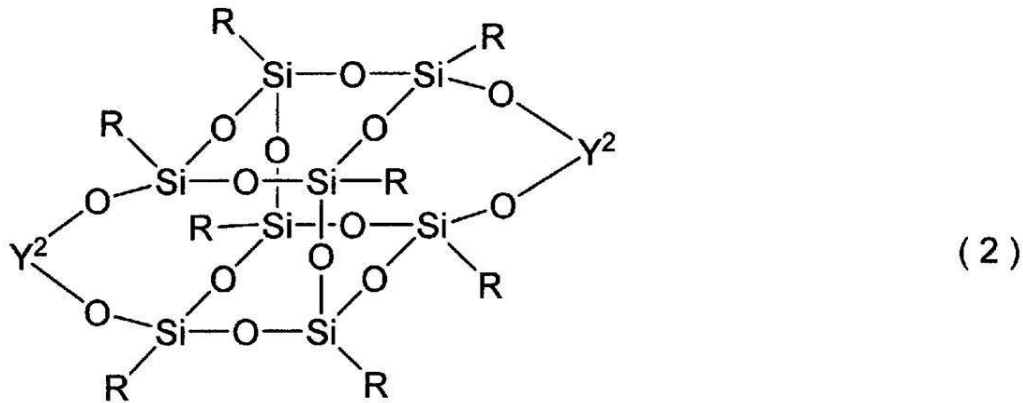
(a)

[ここに、Xは独立して、シクロペンチル、シクロヘキシル、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして 1 つの $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられてもよい炭素数 1 ～ 10 のアルキル、任意の水素がハロゲンもしくは炭素数 1 ～ 10 のアルキルで置き換えら

れてもよいフェニル、任意の水素がハロゲンもしくは炭素数 1 ~ 10 のアルキルで置き換えられてもよいフェニルと炭素数 1 ~ 4 のアルキレンとで構成されるフェニルアルキル、またはオキシラニル、オキシラニレン、無水コハク酸、無水フタル酸、もしくは 3 , 4 - エポキシシクロヘキシルを有する基であり ; フェニルの置換基である炭素数 1 ~ 10 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の - C H ₂ - は - O - で置き換えられてもよく ; フェニルアルキルのアルキレンにおいて、1 つの - C H ₂ - は - O - で置き換えられてもよく ; そして、X の少なくとも 1 つはオキシラニル、オキシラニレン、無水コハク酸、無水フタル酸、または 3 , 4 - エポキシシクロヘキシルを有する基である。]

【化 3】

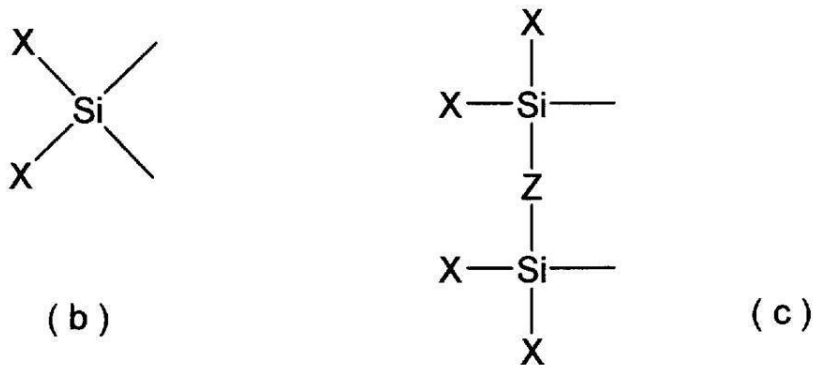
10



20

[ここに、R は式 (1) における R と同じ意味を有し、Y ² は式 (b) で表される基または式 (c) で表される基である。]

【化 4】



30

[ここに、式 (b) および式 (c) のそれぞれにおいて、X は式 (a) における X と同じ意味を有し、そして式 (c) における Z は - O - 、 - C H ₂ - または単結合である。]

【請求項 8】

式 (1) および式 (2) において、R が独立して、シクロヘキシル、任意の水素がハロゲンもしくは炭素数 1 ~ 4 のアルキルで置き換えられてもよいフェニル、または任意の水素がハロゲンもしくは炭素数 1 ~ 4 のアルキルで置き換えられてもよいフェニルと炭素数 1 ~ 4 のアルキレンとで構成されるフェニルアルキルであり ;

40

フェニルの置換基である炭素数 1 ~ 4 のアルキルにおいて、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして 1 つの - C H ₂ - が - O - で置き換えられてもよく ;

X が独立して、炭素数 1 ~ 4 のアルキル、炭素数 1 ~ 4 のフッ素化アルキル、シクロペンチル、シクロヘキシル、任意の水素がハロゲンもしくは炭素数 1 ~ 4 のアルキルで置き換えられてもよいフェニル、任意の水素がハロゲンもしくは炭素数 1 ~ 4 のアルキルで置き換えられてもよいフェニルと炭素数 1 ~ 4 のアルキレンとで構成されるフェニルアルキル、またはオキシラニル、オキシラニレン、無水コハク酸、無水フタル酸、もしくは 3 ,

50

4 - エポキシシクロヘキシルを有する基であり、フェニルの置換基である炭素数 1 ~ 4 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の - C H₂ - は - O - で置き換えられてもよく；そして、

式 (a)、式 (b) および式 (c) のそれぞれにおいて、X の少なくとも 1 つがオキシラニル、オキシラニレン、無水コハク酸、無水フタル酸、または 3 , 4 - エポキシシクロヘキシルを有する基である、

請求項 7 に記載の放熱部材用組成物。

【請求項 9】

式 (1) および式 (2) において、R がシクロヘキシル、任意の水素がハロゲンもしくは炭素数 1 ~ 4 のアルキルで置き換えられてもよいフェニル、または任意の水素がハロゲンもしくは炭素数 1 ~ 4 のアルキルで置き換えられてもよいフェニルと炭素数 1 ~ 4 のアルキレンとで構成されるフェニルアルキルであり；

フェニルの置換基である炭素数 1 ~ 4 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、そして 1 つの - C H₂ - が - O - で置き換えられてもよく；

式 (a)、式 (b) および式 (c) のそれぞれにおいて、X の 1 つがオキシラニル、オキシラニレン、無水コハク酸、無水フタル酸、または 3 , 4 - エポキシシクロヘキシルを有する基であって、残りの X が炭素数 1 ~ 4 のアルキル、炭素数 1 ~ 4 のフッ素化アルキル、シクロペンチル、シクロヘキシル、任意の水素がハロゲンもしくは炭素数 1 ~ 4 のアルキルで置き換えられてもよいフェニル、任意の水素がハロゲンもしくは炭素数 1 ~ 4 のアルキルで置き換えられてもよいフェニルと炭素数 1 ~ 4 のアルキレンとで構成されるフェニルアルキルであり；

フェニルの置換基である炭素数 1 ~ 4 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の - C H₂ - は - O - で置き換えられてもよい、

請求項 7 または請求項 8 に記載の放熱部材用組成物。

【請求項 10】

式 (1) および式 (2) において、R がシクロヘキシルまたはフェニルであり；

式 (a)、式 (b) および式 (c) のそれぞれにおいて、X の 1 つがオキシラニル、オキシラニレン、無水コハク酸、無水フタル酸、または 3 , 4 - エポキシシクロヘキシルを有する基であり、そして残りの X がメチル、エチル、*t* - ブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルまたはフェニルである、

請求項 7 ~ 請求項 9 のいずれか 1 項に記載の放熱部材用組成物。

【請求項 11】

式 (1) および式 (2) において、R がフェニルであり；

式 (a)、式 (b) および式 (c) のそれぞれにおいて、X の 1 つがオキシラニル、オキシラニレン、無水コハク酸、無水フタル酸、または 3 , 4 - エポキシシクロヘキシルを有する基であり、そして残りの X がメチルまたはフェニルである、

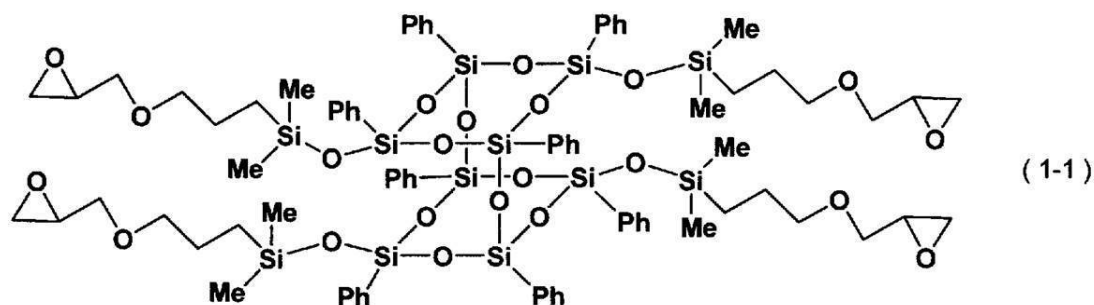
請求項 7 ~ 請求項 10 のいずれか 1 項に記載の放熱部材用組成物。

【請求項 12】

前記 2 官能以上のシルセスキオキサンが、式 (1 - 1) で表される化合物である、

請求項 6 ~ 請求項 11 のいずれか 1 項に記載の放熱部材用組成物。ここで、式 (1 - 1) において、Me はメチルを示し、Ph はフェニルを示す。

【化 5】



10

20

30

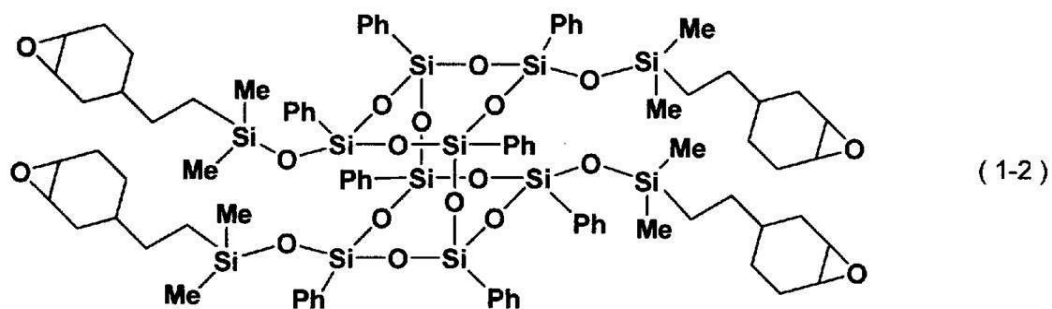
40

50

【請求項 1 3】

前記 2 官能以上のシルセスキオキサンが、式 (1 - 2) で表される化合物である、
請求項 6 ~ 請求項 1 1 のいずれか 1 項に記載の放熱部材用組成物。ここで、式 (1 - 2)
において、Me はメチルを示し、Ph はフェニルを示す。

【化 6】

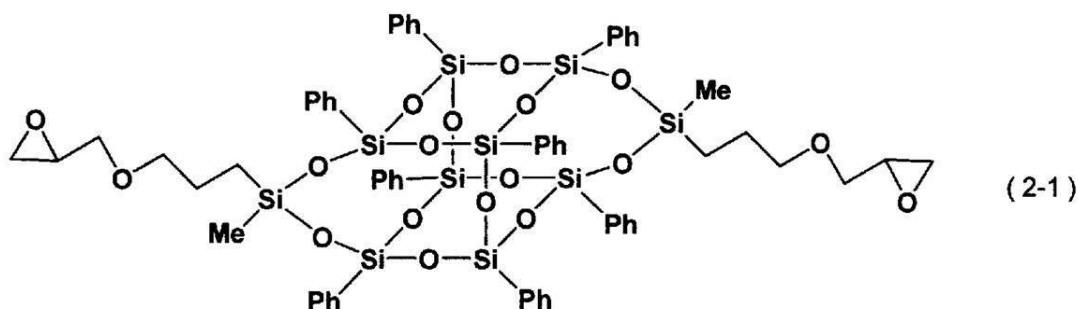


10

【請求項 1 4】

前記 2 官能以上のシルセスキオキサンが、式 (2 - 1) で表される化合物である、
請求項 6 ~ 請求項 1 1 のいずれか 1 項に記載の放熱部材用組成物。ここで、式 (2 - 1)
において、Me はメチルを示し、Ph はフェニルを示す。

【化 7】

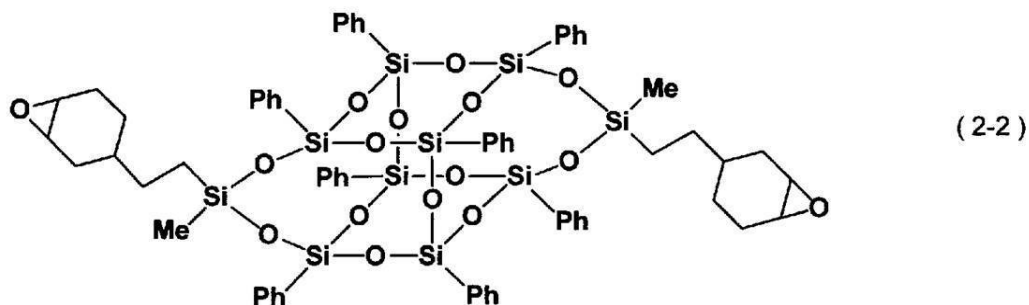


20

【請求項 1 5】

前記 2 官能以上のシルセスキオキサンが、式 (2 - 2) で表される化合物である、
請求項 6 ~ 請求項 1 1 のいずれか 1 項に記載の放熱部材用組成物。ここで、式 (2 - 2)
において、Me はメチルを示し、Ph はフェニルを示す。

【化 8】

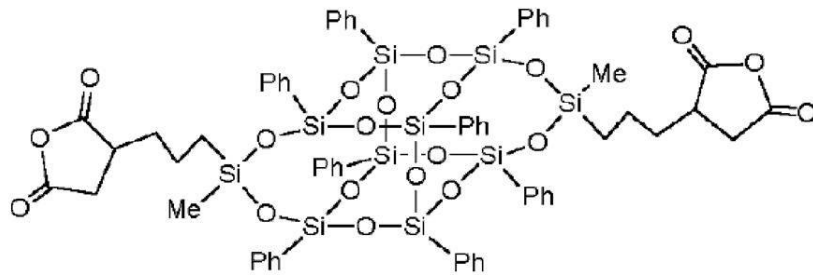


40

【請求項 1 6】

前記 2 官能以上のシルセスキオキサンが、式 (3 - 1) で表される化合物である、
請求項 6 ~ 請求項 1 1 のいずれか 1 項に記載の放熱部材用組成物。ここで、式 (3 - 1)
において、Me はメチルを示し、Ph はフェニルを示す。

【化 9】



(3-1)

【請求項 17】

請求項 1 ~ 請求項 16 のいずれか 1 項に記載の放熱部材用組成物が硬化した、放熱部材。

10

【請求項 18】

請求項 17 に記載の放熱部材と；
発熱部を有する電子デバイスと；を備え、
前記放熱部材が前記発熱部に接触するように前記電子デバイスに配置された、
電子機器。

【請求項 19】

熱伝導性の第 1 の無機フィラーを、第 1 のカップリング剤の一端と結合させる工程と；
熱伝導性の第 2 の無機フィラーを、第 2 のカップリング剤の一端と結合させる工程と；
を備え、さらに、
前記第 1 のカップリング剤の他端と前記第 2 のカップリング剤の他端をそれぞれ 2 官能以上のシルセスキオキサンに結合させる工程；または、
前記第 1 のカップリング剤と前記第 2 のカップリング剤の少なくとも 1 つがその構造中にシルセスキオキサンを含み、前記第 1 のカップリング剤の他端と前記第 2 のカップリング剤の他端を互いに結合させる工程；を備える、
放熱部材用組成物の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、電子基板等の電子機器に用いる放熱部材を形成可能な組成物に関する。特に、樹脂の持つ加工性と極めて高い耐熱性を併せ持ち、さらに電子機器内部に生じた熱を効率よく伝導、伝達することにより放熱できる放熱部材に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電車、ハイブリッド自動車や電気自動車などの電力制御用の半導体素子などにおいて、ワイドギャップ半導体の利用などにより、その動作温度が上昇している。特に注目されている炭化ケイ素 (SiC) 半導体などでは、動作温度が 200 以上になるため、そのパッケージ材料には、250 以上の高耐熱性が求められている。さらに、動作温度の上昇により、パッケージ内に使用されている材料間の熱膨張率の差により熱歪が発生し、配線の剥離などによる寿命の低下も問題になっている。

40

【0003】

このような耐熱問題を解決する方法としては、窒化アルミニウムや窒化ケイ素などの高熱伝導性セラミックス基板や、熱伝導率を向上させるための無機フィラーと複合化させた高耐熱の有機樹脂やシリコン樹脂が開発され、特にオキサジンなどの高耐熱樹脂や、高耐熱シリコン樹脂の開発が進んでいる。特許文献 1 には、耐熱性に優れたポリベンゾオキサジン変性ビスマレイミド樹脂が開示されている。しかしながら、これらの化合物も十分な耐熱性と耐久性を示すものはまだ実用化されておらず、そのため、さらに高耐熱な材料の開発が行われている。

50

【 0 0 0 4 】

部材の耐熱問題を解消するためのもう一つの方法として、熱伝導率を向上させて温度ムラを減らし、結果として局所的な高温を減少させることが挙げられる。また熱伝導率が高いと接触している部品の温度が上がりにくいという効果も見込まれる。樹脂成分の高熱伝導化には、一般的に、分子の主鎖に環状構造を多く導入することが検討されている。また、これらの樹脂の熱伝導率を向上させるには分子鎖の直線性が高いほうがよいといわれている。環状の構造が多く、直線性のよい化合物としては、液晶化合物が考えられる。

特許文献 2 には、樹脂の熱伝導率を向上させる方法として、両末端に重合基を持つ液晶化合物を含む液晶組成物を配向制御添加剤やラビング処理法などにより配向制御し、配向状態を保った状態で重合することにより、高熱伝導性の樹脂フィルムを得られる方法が開示されている。

10

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 5 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 1 2 - 9 7 2 0 7 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 6 - 2 6 5 5 2 7 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

上記のとおり、高温で使用される半導体デバイスの基板には、耐熱性と熱伝導率の高い材料が望まれている。

20

そこで本発明は、耐熱性が高く熱伝導率も高い放熱部材を形成可能な組成物を提供することを課題とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 7 】

本発明者らは、有機材料と無機材料の複合化において、樹脂に無機材料を添加するのではなく、無機材料同士をつなげるような態様、すなわち、カップリング剤と 2 官能以上のシルセスキオキサンで無機材料を直接結合させることにより（図 2 参照）、または、シルセスキオキサンから合成されたカップリング剤で無機材料同士を直接結合させることにより（図 3 参照）、耐熱性（ガラス転移温度および分解温度）が概ね 3 5 0 以上と極めて高く、熱伝導率が高い放熱部材を形成できることを見出し、本発明を完成させた。

30

【 0 0 0 8 】

本発明の第 1 の態様に係る放熱部材用組成物は、第 1 のカップリング剤の一端と結合した熱伝導性の第 1 の無機フィラーと；第 2 のカップリング剤の一端と結合した熱伝導性の第 2 の無機フィラーと；を含み、

例えば図 2 に示すように、硬化処理により、前記第 1 のカップリング剤 1 1 の他端と前記第 2 のカップリング剤 1 2 の他端がそれぞれ 2 官能以上のシルセスキオキサン 2 1 に結合することを特徴とする、または、

前記第 1 のカップリング剤と前記第 2 のカップリング剤の少なくとも 1 つがその構造中にシルセスキオキサンを含み、例えば図 3 に示すように、前記第 1 のカップリング剤 1 3 の他端と前記第 2 のカップリング剤 1 2 の他端が互いに結合することを特徴とする、放熱部材用組成物である。「一端」および「他端」とは、分子の形状の縁または端であればよく、分子の長辺の両端であってもなくてもよい。

40

このように構成すると、無機フィラー同士をカップリング剤およびシルセスキオキサンを介して直接結合させて放熱部材を形成することができる。そのため、直接的に、熱伝導の主要要素であるフォノンを伝播することができ、硬化後の放熱部材は極めて高い熱伝導性と、極めて高い耐熱性を有することができる。

【 0 0 0 9 】

本発明の第 2 の態様に係る放熱部材用組成物は、上記本発明の第 1 の態様に係る放熱部材用組成物において、前記第 1 の無機フィラーと前記第 2 の無機フィラーは、窒化物、金

50

属酸化物、珪酸塩化合物、または炭素材料である。

このように構成すると、放熱部材は、無機フィラーとして、より好ましい化合物を含有することができる。

【 0 0 1 0 】

本発明の第 3 の態様に係る放熱部材用組成物は、上記本発明の第 1 の態様または第 2 の態様に係る放熱部材用組成物において、前記第 1 の無機フィラーと前記第 2 の無機フィラーが、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、炭化ホウ素、窒化炭素ホウ素、黒鉛、炭素繊維、カーボンナノチューブ、アルミナ、コーディエライトから選ばれる少なくとも一つである。

このように構成すると、無機フィラーの熱伝導率が高く、熱膨張率が非常に小さいかまたは負である放熱部材が得られる。

【 0 0 1 1 】

本発明の第 4 の態様に係る放熱部材用組成物は、上記本発明の第 1 の態様～第 3 の態様のいずれか 1 の態様に係る放熱部材用組成物において、前記第 1 の無機フィラーおよび前記第 2 の無機フィラーと異なる熱膨張率を持つ第 3 の無機フィラー；をさらに含む。

このように構成すると、前記第 1 の無機フィラーと前記第 2 の無機フィラーが 2 次元の板状または 1 次元の線状である場合、それらだけを複合化させると、複合化した放熱部材用組成物の物性も大きな異方性が生じる。第 3 の無機フィラーを加えることにより、第 1、第 2 の無機フィラーの配向性が緩和し、異方性が少なくなる利点がある。さらに、第 1、第 2 の無機フィラーの熱膨張率が非常に小さいか負であるとき、熱膨張率が正の第 3 の無機フィラーを加えることにより、その混合比率によって熱膨張率を負から正により精密に制御することが可能になる。第 3 の無機フィラーに使用する無機フィラーに制約はないが、熱伝導率が高い物であることが望ましい。

【 0 0 1 2 】

本発明の第 5 の態様に係る放熱部材用組成物は、上記本発明の第 1 の態様～第 4 の態様のいずれか 1 の態様に係る放熱部材用組成物において、前記第 1 の無機フィラーおよび前記第 2 の無機フィラーに結合していない、有機化合物または高分子化合物；をさらに含む。

このように構成すると、第 1、第 2 の無機フィラーを直接接続して硬化させた放熱部材では、熱伝導率を向上させるためにフィラーの粒径を大きくするにつれて、それにあわせて空隙率が高くなる。その空隙を結合していない化合物で満たすことにより、熱伝導率や水蒸気遮断性能などを向上させることができる。

【 0 0 1 3 】

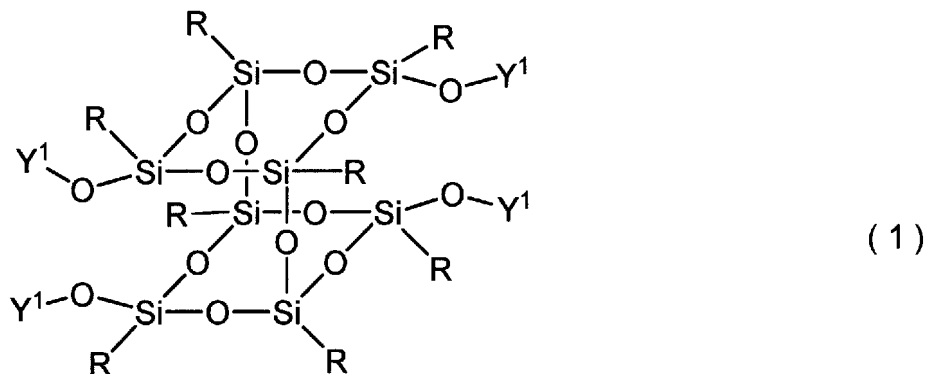
本発明の第 6 の態様に係る放熱部材用組成物は、上記本発明の第 1 の態様～第 5 の態様のいずれか 1 の態様に係る放熱部材用組成物において、前記 2 官能以上のシルセスキオキサンが、オキシラニル、オキシラニレン、無水コハク酸、無水フタル酸、もしくは 3, 4 - エポキシシクロヘキシルを有するシルセスキオキサンである。

このように構成すると、シルセスキオキサンが熱硬化性であり、フィラーの量に影響を受けずに硬化させることができ、さらに耐熱性に優れる。また分子構造は、対称性、直線性を有するため、フォノンの伝導に有利であると考えられる。シルセスキオキサンの骨格は耐熱性の観点から 2 次元構造または 3 次元構造を持つことが好ましく、ラダー型、かご型、ダブルデッカー型であることが、さらに好ましい。

【 0 0 1 4 】

本発明の第 7 の態様に係る放熱部材用組成物は、上記本発明の第 6 の態様に係る放熱部材用組成物において、前記 2 官能以上のシルセスキオキサンが、式 (1) および式 (2) のそれぞれで表される化合物の群から選択される化合物である。

【化 1】

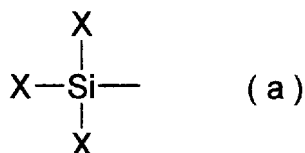


10

[ここに、Rは独立して、炭素数1～45のアルキル、炭素数4～8のシクロアルキル、アリール、またはアリールアルキルであり；炭素数1～45のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく；アリールおよびアリールアルキル中のベンゼン環において、任意の水素はハロゲンまたは炭素数1～10のアルキルで置き換えられてもよく；この炭素数1～10のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよく；アリールアルキル中のアルキレンにおいて、炭素原子の数は1～10であり、そして任意の $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよく；そして、 Y^1 はそれぞれ独立して式(a)で表される基である。]

20

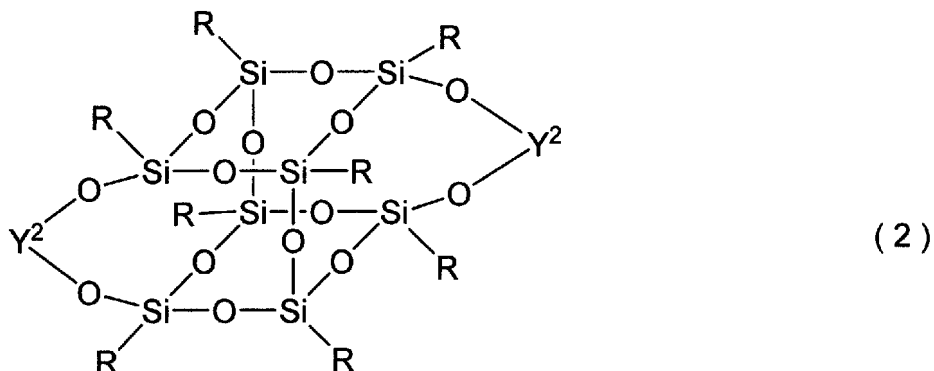
【化 2】



[ここに、Xは独立して、シクロペンチル、シクロヘキシル、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして1つの $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられてもよい炭素数1～10のアルキル、任意の水素がハロゲンもしくは炭素数1～10のアルキルで置き換えられてもよいフェニル、任意の水素がハロゲンもしくは炭素数1～10のアルキルで置き換えられてもよいフェニルと炭素数1～4のアルキレンとで構成されるフェニルアルキル、またはオキシラニル、オキシラニレン、無水コハク酸、無水フタル酸、もしくは3,4-エポキシシクロヘキシルを有する基であり；フェニルの置換基である炭素数1～10のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよく；フェニルアルキルのアルキレンにおいて、1つの $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよく；そして、Xの少なくとも1つはオキシラニル、オキシラニレン、無水コハク酸、無水フタル酸、または3,4-エポキシシクロヘキシルを有する基である。]

30

【化 3】

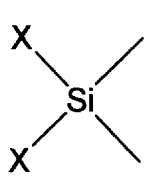


40

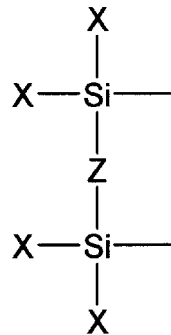
50

[ここに、Rは式(1)におけるRと同じ意味を有し、Y²は式(b)で表される基または式(c)で表される基である。]

【化4】



(b)



(c)

10

[ここに、式(b)および式(c)のそれぞれにおいて、Xは式(a)におけるXと同じ意味を有し、そして式(c)におけるZは-O-、-CH₂-または単結合である。]

このように構成すると、無機フィラー同士がカップリング剤と耐熱性の高いシルセスキオキサンで直接的に結合されるので、高分子のようにガラス転移が発現せず、熱分解もし難く、熱をカップリング剤とシルセスキオキサンを伝って直接フォノン振動により伝達できる複合部材が形成できる。

【0015】

本発明の第8の態様に係る放熱部材用組成物は、上記本発明の第6の態様または第7の態様に係る放熱部材用組成物において、式(1)および式(2)中、Rが独立して、シクロヘキシル、任意の水素がハロゲンもしくは炭素数1~4のアルキルで置き換えられてもよいフェニル、または任意の水素がハロゲンもしくは炭素数1~4のアルキルで置き換えられてもよいフェニルと炭素数1~4のアルキレンとで構成されるフェニルアルキルであり；

20

フェニルの置換基である炭素数1~4のアルキルにおいて、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして1つの-CH₂-が-O-で置き換えられてもよく；

Xが独立して、炭素数1~4のアルキル、炭素数1~4のフッ素化アルキル、シクロペンチル、シクロヘキシル、任意の水素がハロゲンもしくは炭素数1~4のアルキルで置き換えられてもよいフェニル、任意の水素がハロゲンもしくは炭素数1~4のアルキルで置き換えられてもよいフェニルと炭素数1~4のアルキレンとで構成されるフェニルアルキル、またはオキシラニル、オキシラニレン、無水コハク酸、もしくは3,4-エポキシシクロヘキシルを有する基であり、フェニルの置換基である炭素数1~4のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の-CH₂-は-O-で置き換えられてもよく；そして、

30

式(a)、式(b)および式(c)のそれぞれにおいて、Xの少なくとも1つがオキシラニル、オキシラニレン、無水コハク酸、無水フタル酸、または3,4-エポキシシクロヘキシルを有する基である。

このように構成すると、放熱部材用組成物は、シルセスキオキサンとして、より好ましい化合物を含有することができる。これらの化合物は、分子の直線性がより高くなり、フォノンの伝導により有利であると考えられる。

40

【0016】

本発明の第9の態様に係る放熱部材用組成物は、上記本発明の第6の態様~第8の態様のいずれか1の態様に係る放熱部材用組成物において、式(1)および式(2)中、Rがシクロヘキシル、任意の水素がハロゲンもしくは炭素数1~4のアルキルで置き換えられてもよいフェニル、または任意の水素がハロゲンもしくは炭素数1~4のアルキルで置き換えられてもよいフェニルと炭素数1~4のアルキレンとで構成されるフェニルアルキルであり；

フェニルの置換基である炭素数1~4のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、そして1つの-CH₂-が-O-で置き換えられてもよく；

50

式 (a)、式 (b) および式 (c) のそれぞれにおいて、X の 1 つがオキシラニル、オキシラニレン、無水コハク酸、無水フタル酸、または 3, 4 - エポキシシクロヘキシルを有する基であって、残りの X が炭素数 1 ~ 4 のアルキル、炭素数 1 ~ 4 のフッ素化アルキル、シクロペンチル、シクロヘキシル、任意の水素がハロゲンもしくは炭素数 1 ~ 4 のアルキルで置き換えられてもよいフェニル、任意の水素がハロゲンもしくは炭素数 1 ~ 4 のアルキルで置き換えられてもよいフェニルと炭素数 1 ~ 4 のアルキレンとで構成されるフェニルアルキルであり；

フェニルの置換基である炭素数 1 ~ 4 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の - CH₂ - は - O - で置き換えられてもよい。

このように構成すると、放熱部材用組成物は、シルセスキオキサンとして、より好ましい化合物を含有することができる。これらの化合物は、分子の直線性がより高くなり、フォノンの伝導により有利であると考えられる。

【0017】

本発明の第 10 の態様に係る放熱部材用組成物は、上記本発明の第 6 の態様 ~ 第 9 の態様のいずれか 1 の態様に係る放熱部材用組成物において、式 (1) および式 (2) 中、R がシクロヘキシルまたはフェニルであり；

式 (a)、式 (b) および式 (c) のそれぞれにおいて、X の 1 つがオキシラニル、オキシラニレン、無水コハク酸、無水フタル酸、または 3, 4 - エポキシシクロヘキシルを有する基であり、そして残りの X がメチル、エチル、*t* - ブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルまたはフェニルである。

このように構成すると、放熱部材用組成物は、シルセスキオキサンとして、より好ましい化合物を含有することができる。これらの化合物は、分子の直線性がより高くなり、フォノンの伝導により有利であると考えられる。

【0018】

本発明の第 11 の態様に係る放熱部材用組成物は、上記本発明の第 6 の態様 ~ 第 10 の態様のいずれか 1 の態様に係る放熱部材用組成物において、式 (1) および式 (2) 中、R がフェニルであり；

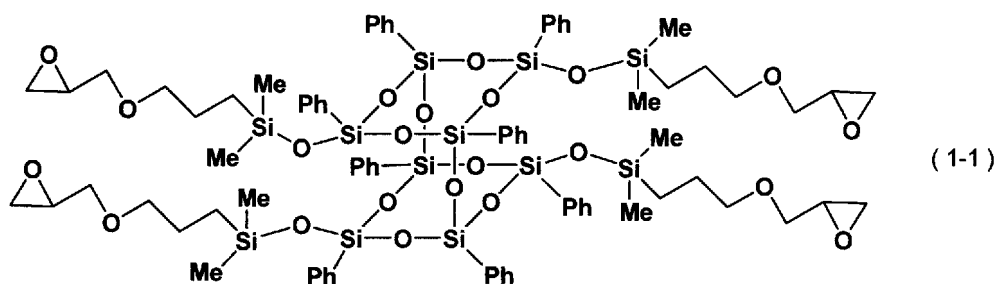
式 (a)、式 (b) および式 (c) のそれぞれにおいて、X の 1 つがオキシラニル、オキシラニレン、無水コハク酸、無水フタル酸、または 3, 4 - エポキシシクロヘキシルを有する基であり、そして残りの X がメチルまたはフェニルである。

このように構成すると、放熱部材用組成物は、シルセスキオキサンとして、より好ましい化合物を含有することができる。これらの化合物は、分子の直線性がより高くなり、フォノンの伝導により有利であると考えられる。

【0019】

本発明の第 12 の態様に係る放熱部材用組成物は、上記本発明の第 6 の態様 ~ 第 11 の態様のいずれか 1 の態様に係る放熱部材用組成物において、前記 2 官能以上のシルセスキオキサンが、式 (1 - 1) で表される化合物である。式 (1 - 1) において、Me はメチルを示し、Ph はフェニルを示す。

【化 5】

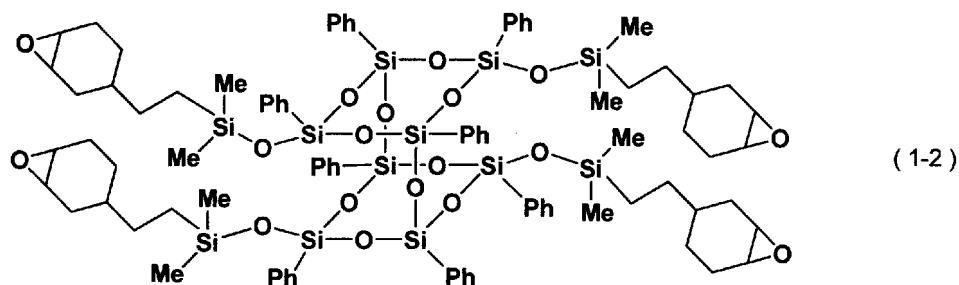


このように構成すると、放熱部材用組成物は、シルセスキオキサンとして特に好ましい化合物を含有することができる。これらの化合物は、物性、作り易さ、または扱い易さに優れるため好ましい。

【 0 0 2 0 】

本発明の第 1 3 の態様に係る放熱部材用組成物は、上記本発明の第 6 の態様～第 1 1 の態様のいずれか 1 の態様に係る放熱部材用組成物において、前記 2 官能以上のシルセスキオキサンが、式 (1 - 2) で表される化合物である。式 (1 - 2) において、Me はメチルを示し、Ph はフェニルを示す。

【化 6】



10

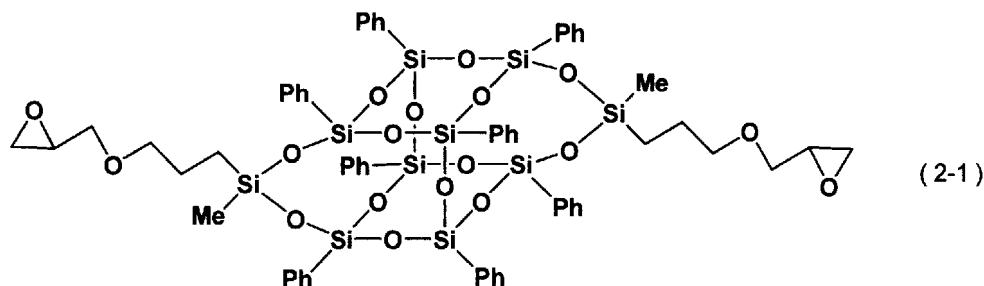
このように構成すると、放熱部材用組成物は、シルセスキオキサンとして特に好ましい化合物を含有することができる。これらの化合物は、物性、作り易さ、または扱い易さに優れるため好ましい。

【 0 0 2 1 】

本発明の第 1 4 の態様に係る放熱部材用組成物は、上記本発明の第 6 の態様～第 1 1 の態様のいずれか 1 の態様に係る放熱部材用組成物において、前記 2 官能以上のシルセスキオキサンが、式 (2 - 1) で表される化合物である。式 (2 - 1) において、Me はメチルを示し、Ph はフェニルを示す。

20

【化 7】



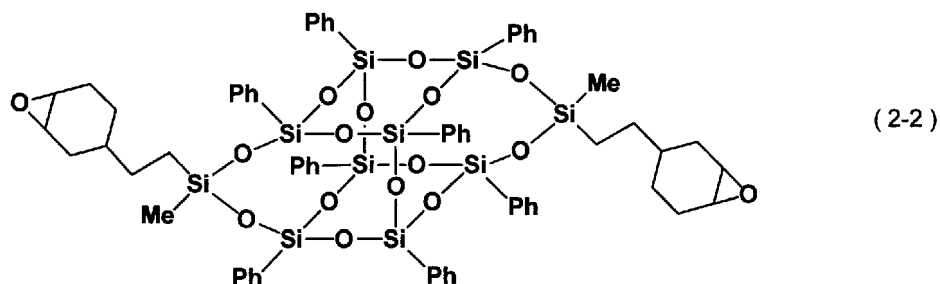
30

このように構成すると、放熱部材用組成物は、シルセスキオキサンとして特に好ましい化合物を含有することができる。これらの化合物は、物性、作り易さ、または扱い易さに優れるため好ましい。

【 0 0 2 2 】

本発明の第 1 5 の態様に係る放熱部材用組成物は、上記本発明の第 6 の態様～第 1 1 の態様のいずれか 1 の態様に係る放熱部材用組成物において、前記 2 官能以上のシルセスキオキサンが、式 (2 - 2) で表される化合物である。式 (2 - 2) において、Me はメチルを示し、Ph はフェニルを示す。

【化 8】



40

このように構成すると、放熱部材用組成物は、シルセスキオキサンとして特に好ましい化合物を含有することができる。これらの化合物は、物性、作り易さ、または扱い易さに

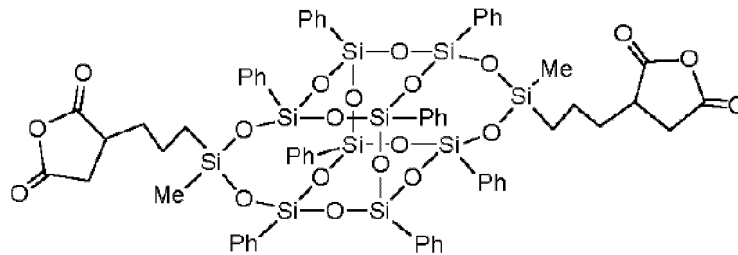
50

優れるため好ましい。

【 0 0 2 3 】

本発明の第 1 6 の態様に係る放熱部材用組成物は、上記本発明の第 6 の態様～第 1 1 の態様のいずれか 1 の態様に係る放熱部材用組成物において、前記 2 官能以上のシルセスキオキサンが、式 (3 - 1) で表される化合物である。式 (3 - 1) において、Me はメチルを示し、Ph はフェニルを示す。

【 化 9 】



10

このように構成すると、放熱部材用組成物は、シルセスキオキサンとして特に好ましい化合物を含有することができる。これらの化合物は、物性、作り易さ、または扱い易さに優れるため好ましい。

【 0 0 2 4 】

本発明の第 1 7 の態様に係る放熱部材は、上記本発明の第 1 の態様～第 1 6 の態様のいずれか 1 の態様に係る放熱部材用組成物が硬化した、放熱部材である。

20

このように構成すると、放熱部材は、無機フィラー間に結合を有し、この結合が通常の樹脂のように分子振動や相変化を起こさないため熱膨張の直線性が高く、さらに高い熱伝導性を有することができる。

【 0 0 2 5 】

本発明の第 1 8 の態様に係る電子機器は、上記本発明の第 1 7 の態様に係る放熱部材と；発熱部を有する電子デバイスと；を備え、前記放熱部材が前記発熱部に接触するように前記電子デバイスに配置された、電子機器である。

このように構成すると、放熱部材が、耐熱性がよく熱膨張率を高温まで制御できるため、電子機器に生じ得る熱歪を抑制することができる。

30

【 0 0 2 6 】

本発明の第 1 9 の態様に係る放熱部材の製造方法は、熱伝導性の第 1 の無機フィラーを、第 1 のカップリング剤の一端と結合させる工程と；熱伝導性の第 2 の無機フィラーを、第 2 のカップリング剤の一端と結合させる工程と；を備え、

前記第 1 のカップリング剤の他端と前記第 2 のカップリング剤の他端をそれぞれ 2 官能以上のシルセスキオキサンに結合させる工程；または、

前記第 1 のカップリング剤と前記第 2 のカップリング剤の少なくとも 1 つがその構造中にシルセスキオキサンを含み、前記第 1 のカップリング剤の他端と前記第 2 のカップリング剤の他端を互いに結合させる工程；をさらに備える。

40

このように構成すると、無機フィラー同士がカップリング剤とシルセスキオキサンで結合した放熱部材となる。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 7 】

本発明の放熱部材用組成物から形成された放熱部材は、極めて高い熱伝導性と耐熱性を有する。さらに、熱膨張率の制御性、化学的安定性、硬度および機械的強度などの優れた特性をも有する。当該放熱部材は、例えば、放熱基板、放熱板（面状ヒートシンク）、放熱シート、放熱塗膜、放熱接着剤などに適している。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 8 】

50

【図 1】本発明の放熱部材において、無機フィラー同士の結合を窒化ホウ素を例として示す概念図である。

【図 2】放熱部材用組成物の硬化処理により、第 1 のカップリング剤 1 1 に結合したシルセスキオキサン 2 1 の他端が、第 2 のカップリング剤 1 2 の他端と結合することを示す概念図である。

【図 3】低熱膨張部材用組成物の硬化処理により、第 1 のカップリング剤 1 1 の他端が、第 2 のカップリング剤 1 2 の他端と結合することを示す概念図である。

【図 4】実施例 1 の熱膨張率の測定結果を示すグラフである。

【図 5】実施例 2 の熱膨張率の測定結果を示すグラフである。

【図 6】実施例 3 の熱膨張率の測定結果を示すグラフである。

【図 7】実施例 4 の熱膨張率の測定結果を示すグラフである。

【図 8】実施例 5 の熱膨張率の測定結果を示すグラフである。

【図 9】比較例 1（低温側）の熱膨張率の測定結果を示すグラフである。

【図 10】比較例 1（高温側）の熱膨張率の測定結果を示すグラフである。

【図 11】窒素雰囲気中の T G / D T G を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0029】

この出願は、日本国で 2016 年 3 月 2 日に出願された特願 2016 - 040525 号に基づいており、その内容は本出願の内容として、その一部を形成する。本発明は以下の詳細な説明によりさらに完全に理解できるであろう。本発明のさらなる応用範囲は、以下の詳細な説明により明らかとなる。しかしながら、詳細な説明および特定の事例は、本発明の望ましい実施の形態であり、説明の目的のためにのみ記載されているものである。この詳細な説明から、種々の変更、改変が、本発明の精神と範囲内で、当業者にとって明らかであるからである。出願人は、記載された実施の形態のいずれをも公衆に献上する意図はなく、改変、代替案のうち、特許請求の範囲内に文言上含まれないかもしれないものも、均等論下での発明の一部とする。

【0030】

以下、図面を参照して本発明の実施の形態について説明する。なお、各図において互いに同一または相当する部分には同一あるいは類似の符号を付し、重複した説明は省略する。また、本発明は、以下の実施の形態に制限されるものではない。

【0031】

本発明で用いる用語について説明する。式 (1) で表わされる化合物を化合物 (1) と表記することがある。他の式で表される化合物についても同様に簡略化して称することがある。「任意の A は B または C で置き換えられてもよい」という表現は、少なくとも 1 つの A が B で置き換えられる場合および少なくとも 1 つの A が C で置き換えられる場合に加えて、少なくとも 1 つの A が B で置き換えられると同時に、その他の A の少なくとも 1 つが C で置き換えられる場合があることを意味する。本明細書に記載される化学式において、Me はメチルであり、そして Ph はフェニルである。実施例においては、電子天秤の表示データを質量単位である g (グラム) を用いて示した。重量 % や重量比はこのような数値に基づくデータである。

【0032】

[放熱部材用組成物]

本発明の放熱部材用組成物は、硬化させることにより、無機フィラー同士をカップリング剤および 2 官能以上のシルセスキオキサンで直接結合させて放熱部材を形成できる組成物である。図 1 は無機フィラーとしての窒化ホウ素を用いた場合の例である。窒化ホウ素 (h - BN) をカップリング剤で処理すると、窒化ホウ素は粒子の平面に反応基がないため、その周囲のみにカップリング剤が結合する。カップリング剤で処理された窒化ホウ素は、2 官能以上のシルセスキオキサンとの結合を形成できる。したがって、窒化ホウ素に結合したカップリング剤の他端と、窒化ホウ素に結合したカップリング剤にさらに結合したシルセスキオキサンの他端とを結合させることにより (図 2 参照)、窒化ホウ素同士を

図 1 のように互いに結合させる。

このように、無機フィラー同士をカップリング剤およびシルセスキオキサンで結合させることにより、直接的にフォノンを伝播することができるので、硬化後の放熱部材は極めて高い熱伝導性を有し、無機成分の熱膨張率を直接反映させた複合材の作製が可能になる。

【 0 0 3 3 】

本発明の第 1 の実施の形態に係る放熱部材用組成物は、例えば図 2 に示すように、第 1 のカップリング剤 1 1 の一端と結合した熱伝導性の第 1 の無機フィラー 1 と；カップリング剤 1 2 の一端と結合した熱伝導性の第 2 の無機フィラー 2 とを含む。さらに、第 1 のカップリング剤 1 1 の他端には、シルセスキオキサン 2 1 の一端が結合している。しかし、第 2 のカップリング剤 1 2 の他端には、シルセスキオキサン 2 1 の他端が結合していない。

10

図 2 に示すように、放熱部材用組成物を硬化させると、第 2 のカップリング剤 1 2 の他端が、シルセスキオキサン 2 1 の他端と結合する。このようにして、無機フィラー間の結合が形成される。なお、このような無機フィラー間の結合を実現することが本発明では重要であり、シランカップリング剤を無機フィラーに結合させる前に、あらかじめシランカップリング剤と 2 官能以上のシルセスキオキサンとを有機合成技術を用いて反応させておいても良い。

【 0 0 3 4 】

< 2 官能以上のシルセスキオキサン >

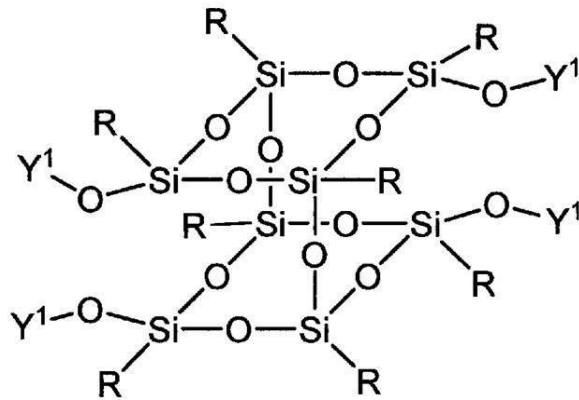
20

2 官能以上のシルセスキオキサンは、オキシラニル、オキシラニレン、無水コハク酸、無水フタル酸、または 3 , 4 - エポキシシクロヘキシルを有するかご型構造のシルセスキオキサンの少なくとも 1 つである。このかご型構造は、複数の環状シロキサンが閉じた空間を形成している構造であり、その閉じた空間の形状は特に限定されない。さらに本発明では、かご型構造の少なくとも 1 箇所以上が塞がれていない構造を有するシルセスキオキサン（例えばダブルデッカー型）やラダー型も包含する。

【 0 0 3 5 】

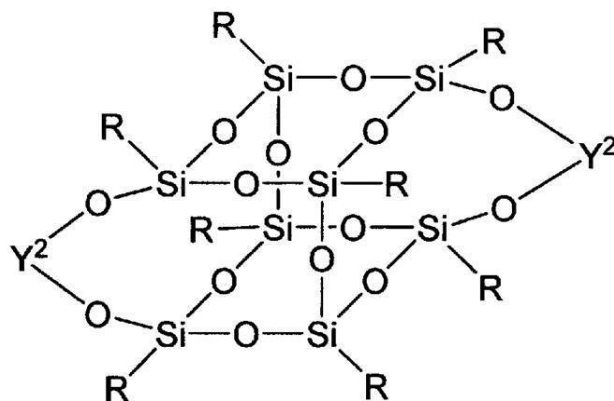
このような構造のシルセスキオキサンの具体例として、化合物（ 1 ）および化合物（ 2 ）を示すことができる。

【化 10】



(1)

10



(2)

20

【0036】

式(1)および式(2)において、Rは炭素数1～45のアルキル、炭素数4～8のシクロアルキル、アリールおよびアリールアルキルから独立して選択される基である。即ち、式(1)および式(2)のそれぞれにおいて、8つのRは異なる2つ以上の基で構成されてもよいが、すべてが同じ基であることが好ましい。この炭素数1～45のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよいが、隣接した $-CH_2-$ がともに $-O-$ で置き換えられることはない。このアルキルの好ましい炭素数は1～10である。

30

【0037】

Rが炭素数4～8のシクロアルキルであるとき、架橋構造の基であってもよい。シクロアルキルの好ましい例はシクロペンチルおよびシクロヘキシルであり、シクロヘキシルがより好ましい。

【0038】

Rがアリールまたはアリールアルキルであるとき、これらの基中のベンゼン環において、任意の水素はハロゲンまたは炭素数1～10のアルキルで置き換えられてもよい。ハロゲンの例はフッ素、塩素および臭素である。この炭素数1～10のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよいが、隣接した $-CH_2-$ がともに $-O-$ で置き換えられることはない。このアルキルの好ましい炭素数は1～4である。アリールアルキル中のアルキレンにおいて、その炭素原子の数は1～10であり、そして任意の $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよいが、隣接した $-CH_2-$ がともに $-O-$ で置き換えられることはない。このアルキレンの好ましい炭素数は1～4である。

40

【0039】

このようなアリールの例は、フェニル、ハロゲン化フェニル、4-メチルフェニル、4-エチルフェニル、4-ブチルフェニル、4-オクチルフェニル、2,4-ジメチルフェ

50

ニル、4 - メトキシフェニル、4 - ブトキシフェニル、4 - トリフルオロメチルフェニル、4 - トリフルオロメトキシフェニル、3 - クロロ - 4 - メチルフェニル、3 , 5 - ジクロロ - 4 - メチルフェニル、および 2 , 3 - ジフルオロ - 4 - メトキシフェニルである。これらのうちで、フェニルが特に好ましい。

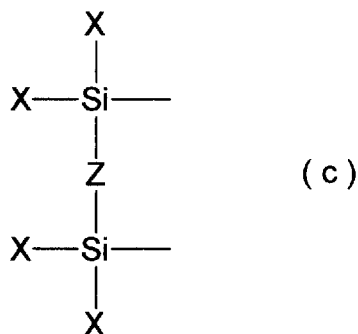
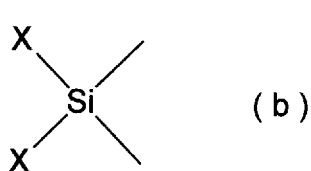
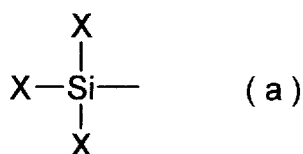
【 0 0 4 0 】

前記のようなアリーールアルキルの例は、フェニルメチル、フェニルエチル、3 - フェニルプロピル、4 - フェニルブチル、4 - クロロフェニルメチル、4 - フルオロフェニルメチル、2 - (4 - フルオロフェニル) プロピル、2 - (4 - クロロフェニル) エチル、4 - メチルフェニルメチル、2 - (4 - メチルフェニル) エチル、2 - (2 , 5 ジメチルフェニル) エチル、4 - トリフルオロメチルフェニルメチル、2 - (4 - トリフルオロメチルフェニル) エチル、2 - (4 - エテニルフェニル) エチル、4 - メトキシフェニルメチル、4 - エトキシフェニルメチル、2 - (4 - メトキシフェニル) エチル、3 - (4 - メトキシフェニル) プロピル、2 - クロロ - 4 - メチルフェニルメチル、および 2 , 5 - ジクロロ - 4 - メチルフェニルメチルである。

【 0 0 4 1 】

式 (1) における Y^1 は式 (a) で表される基であり、式 (2) における Y^2 は式 (b) または式 (c) で表される基である。製造コストを考慮するとき、式 (2) における 2 つの Y^2 は同一の基であることが好ましいが、異なる基であっても構わない。

【 化 1 1 】



【 0 0 4 2 】

式 (a) 、式 (b) および式 (c) のそれぞれにおいて、X は独立してシクロペンチル、シクロヘキシル、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして 1 つの - CH₂ - が - O - で置き換えられてもよい炭素数 1 ~ 10 のアルキル、任意の水素がハロゲンもしくは炭素数 1 ~ 10 のアルキルで置き換えられてもよいフェニル、任意の水素がハロゲンもしくは炭素数 1 ~ 10 のアルキルで置き換えられてもよいフェニルと炭素数 1 ~ 4 のアルキレンとで構成されるフェニルアルキル、またはオキシラニル、オキシラニレン、無水コハク酸、無水フタル酸、もしくは 3 , 4 - エポキシシクロヘキシルを有する基である。このとき、フェニルの置換基である炭素数 1 ~ 10 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の - CH₂ - は - O - で置き換えられてもよく、フェニルアルキルのアルキレンにおける 1 つの - CH₂ - は - O - で置き換えられてもよい。そして、式 (a) 、式 (b) および式 (c) のそれぞれにおいて、X の少なくとも 1 つはオキシラニル、オキシラニレン、無水コハク酸、無水フタル酸、または 3 , 4 - エポキシシクロヘキシルを有する基である。

【 0 0 4 3 】

そして、式 (a) 、式 (b) および式 (c) のそれぞれにおいて、X の 1 つがオキシラニル、オキシラニレン、無水コハク酸、無水フタル酸、または 3 , 4 - エポキシシクロヘ

キシルを有する基であって、残りのXがシクロペンチル、シクロヘキシル、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして1つの $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられてもよい炭素数1～10のアルキル、任意の水素がハロゲンまたは炭素数1～10のアルキルで置き換えられてもよいフェニル、および任意の水素がハロゲンまたは炭素数1～10のアルキルで置き換えられてもよいフェニルと炭素数1～4のアルキレンとで構成されるフェニルアルキルから選択される基であることが好ましい。

【0044】

式(1)および式(2)の好ましい範囲は、RとXに関して次のように示される。即ち、Rが独立して、シクロヘキシル、任意の水素がハロゲンもしくは炭素数1～4のアルキルで置き換えられてもよいフェニル、または任意の水素がハロゲンもしくは炭素数1～4のアルキルで置き換えられてもよいフェニルと炭素数1～4のアルキレンとで構成されるフェニルアルキルであり；フェニルの置換基である炭素数1～4のアルキルにおいて、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして1つの $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられてもよく；Xが独立して、炭素数1～4のアルキル、炭素数1～4のフッ素化アルキル、シクロペンチル、シクロヘキシル、任意の水素がハロゲンもしくは炭素数1～4のアルキルで置き換えられてもよいフェニル、任意の水素がハロゲンもしくは炭素数1～4のアルキルで置き換えられてもよいフェニルと炭素数1～4のアルキレンとで構成されるフェニルアルキル、またはオキシラニル、オキシラニレン、無水コハク酸、無水フタル酸、もしくは3,4-エポキシシクロヘキシルを有する基であり；フェニルの置換基である炭素数1～4のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよく；そして、式(a)、式(b)および式(c)のそれぞれにおいて、Xの少なくとも1つはオキシラニル、オキシラニレン、無水コハク酸、無水フタル酸、または3,4-エポキシシクロヘキシルを有する基である。

【0045】

式(1)および式(2)のより好ましい範囲は、RとXに関して次のように示される。即ち、Rがシクロヘキシル、任意の水素がハロゲンもしくは炭素数1～4のアルキルで置き換えられてもよいフェニル、または任意の水素がハロゲンもしくは炭素数1～4のアルキルで置き換えられてもよいフェニルと炭素数1～4のアルキレンとで構成されるフェニルアルキルであり；フェニルの置換基である炭素数1～4のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、そして1つの $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられてもよく；式(a)、式(b)および式(c)のそれぞれにおいて、Xの1つがオキシラニル、オキシラニレン、無水コハク酸、無水フタル酸、または3,4-エポキシシクロヘキシルを有する基であって、残りのXが炭素数1～4のアルキル、炭素数1～4のフッ素化アルキル、シクロペンチル、シクロヘキシル、任意の水素がハロゲンもしくは炭素数1～4のアルキルで置き換えられてもよいフェニル、任意の水素がハロゲンもしくは炭素数1～4のアルキルで置き換えられてもよいフェニルと炭素数1～4のアルキレンとで構成されるフェニルアルキルであり；フェニルの置換基である炭素数1～4のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよい。

【0046】

式(1)および式(2)のさらに好ましい範囲は、RとXに関して次のように示される。即ち、Rがシクロヘキシルまたはフェニルであり；式(a)、式(b)および式(c)のそれぞれにおいて、Xの1つがオキシラニル、無水コハク酸、無水フタル酸、または3,4-エポキシシクロヘキシルを有する基であり、そして残りのXがメチル、エチル、t-ブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルまたはフェニルである。

【0047】

式(1)および式(2)の特に好ましい範囲は、RとXに関して次のように示される。即ち、Rがフェニルであり；式(a)、式(b)および式(c)のそれぞれにおいて、Xの1つがオキシラニル、無水コハク酸、無水フタル酸、または3,4-エポキシシクロヘキシルを有する基であり、そして残りのXがメチルまたはフェニルである。

【 0 0 4 8 】

オキシラニル、オキシラニレン、無水コハク酸、無水フタル酸、または 3 , 4 - エポキシシクロヘキシルを有する基の好ましい例を次に示す。

【 化 1 2 】



10

これらの式において、 R^2 および R^4 は炭素数 1 ~ 6 のアルキレンである。このアルキレンにおける 1 つの $-CH_2-$ は $-O-$ または 1 , 4 - フェニレンで置き換えられてもよい。そして、 R^3 は水素または炭素数 1 ~ 6 のアルキルである。

【 0 0 4 9 】

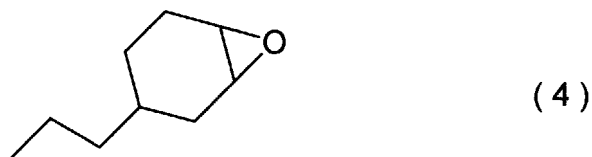
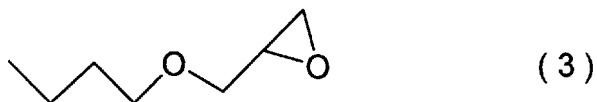
これらのうち、オキシラニル、無水コハク酸、無水フタル酸、および 3 , 4 - エポキシシクロヘキシルのいずれか 1 つを有する基がより好ましい。

【 0 0 5 0 】

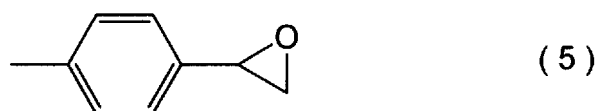
X の特に好ましい例は、式 (3) 、式 (4) および式 (5) のそれぞれで示される基である。

20

【 化 1 3 】



30

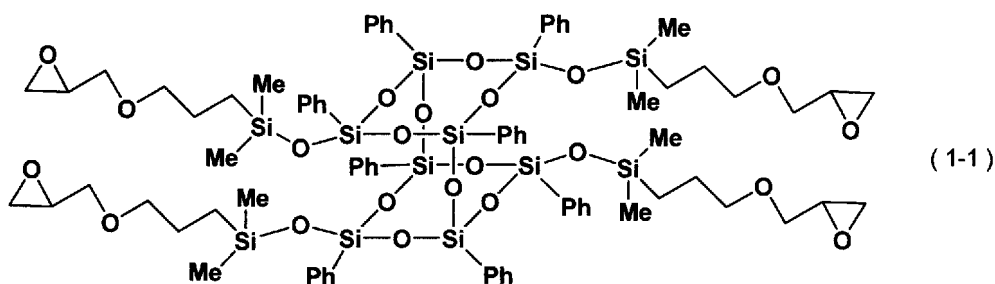


【 0 0 5 1 】

化合物 (1) および化合物 (2) の具体例を次に示す。

式 (1 - 1) ~ (3 - 1) において、Me はメチルを示し、Ph はフェニルを示す。

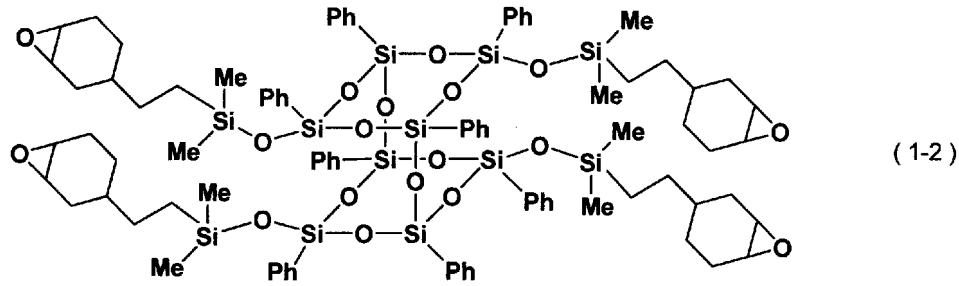
【 化 1 4 】



40

【 0 0 5 2 】

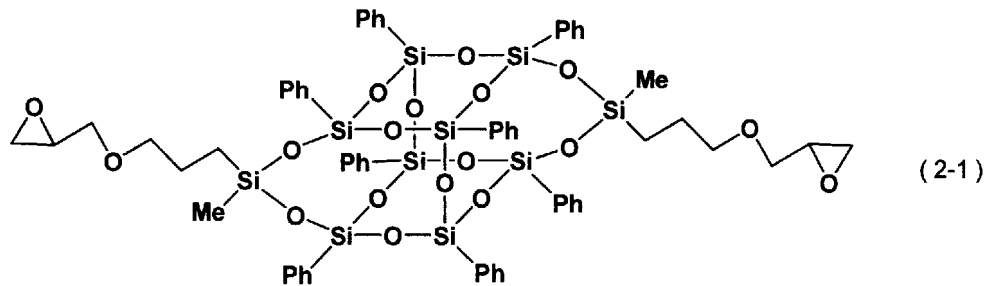
【化 15】



【 0 0 5 3 】

10

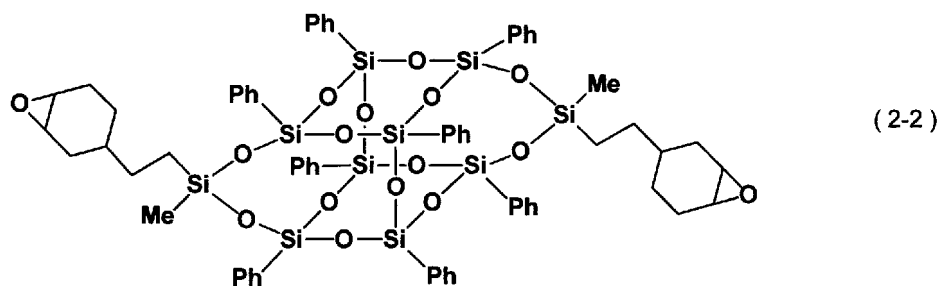
【化 16】



【 0 0 5 4 】

20

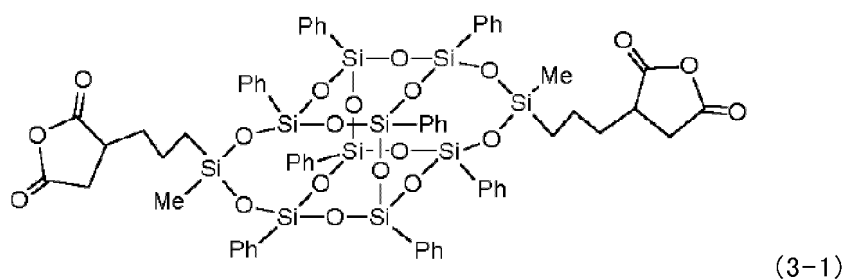
【化 17】



【 0 0 5 5 】

30

【化 18】



【 0 0 5 6 】

40

これらのシルセスキオキサンは、特許第 5 0 1 3 1 2 7 号公報、特許第 5 4 0 8 5 9 7 号公報、特許第 4 3 7 9 1 2 0 号公報、特許第 4 4 8 3 3 4 4 号公報を参照することにより容易に得ることができる。

【 0 0 5 7 】

本発明に用いるシルセスキオキサンは、カップリング剤との結合を形成するため 2 官能以上の官能基を有することが好ましく、3 官能以上、また 4 官能以上である場合を含む。さらに、シルセスキオキサンの長辺の両端に官能基を有する化合物が直線的な結合を形成できるため好ましい。

シルセスキオキサンとカップリング剤との結合を形成する官能基の組合せとしては、例えば、オキシラニルとアミノ、ビニル同士、メタクリロキシ同士、カルボキシまたはカル

50

ボン酸無水物残基とアミン、イミダゾールとオキシラニル等の組合せを挙げることができるが、これらに限られない。耐熱性の高い組合せがより好ましい。

【0058】

<無機フィラー>

第1の無機フィラー、および第2の無機フィラーとしては、窒化物、炭化物、炭素材料、金属酸化物、ケイ酸塩鉱物等を挙げることができる。第1の無機フィラーおよび第2の無機フィラーは、同一であってもよく異なったものでもよい。

具体的には、第1の無機フィラー、第2の無機フィラーには、高熱伝導性で熱膨張率が非常に小さいか負である無機フィラーとして、窒化ホウ素、炭化ホウ素、窒化炭素ホウ素、黒鉛、炭素繊維、カーボンナノチューブを挙げることができる。または、アルミナ、シリカ、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化鉄、フェライト、ムライト、コーディエライト、窒化珪素、および炭化珪素を挙げることができる。

または、第1または第2の無機フィラーのどちらか一方に下記の熱伝導率が高く熱膨張率が正である無機フィラーを用いてもよい。

第3の無機フィラーとしては、熱伝導率が高い、熱膨張率が正、または第1、第2の無機フィラーよりもサイズが小さい等、アルミナ、シリカ、窒化ホウ素、炭化ホウ素、炭化珪素、窒化アルミニウム、窒化珪素、ダイヤモンド、カーボンナノチューブ、黒鉛、グラフェン、珪素、ペリリア、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化珪素、酸化銅、酸化チタン、酸化セリウム、酸化イットリウム、酸化錫、酸化ホルミニウム、酸化ビスマス、酸化コバルト、酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、金、銀、銅、白金、鉄、錫、鉛、ニッケル、アルミニウム、マグネシウム、タングステン、モリブデン、ステンレスなどの無機充填材および金属充填材を挙げることができる。

シルセスキオキサン構造はこれら無機フィラーの間を効率よく直接結合できる形状及び長さを持っていることが望ましい。無機フィラーの種類、形状、大きさ、添加量などは、目的に応じて適宜選択できる。得られる放熱部材が絶縁性を必要とする場合、所望の絶縁性が保たれれば導電性を有する無機フィラーであっても構わない。無機フィラーの形状としては、板状、球状、無定形、繊維状、棒状、筒状などが挙げられる。

【0059】

好ましくは、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化珪素、炭化珪素、黒鉛、炭素繊維、カーボンナノチューブである。特に六方晶系の窒化ホウ素(h-BN)や黒鉛が好ましい。窒化ホウ素、黒鉛は平面方向の熱伝導率が非常に高く、窒化ホウ素は誘電率も低く、絶縁性も高いため好ましい。例えば、板状結晶の窒化ホウ素を用いると、成型および硬化時に、原料のフローや圧力によって、板状構造が金型に沿って配向され易いため好ましい。

【0060】

無機フィラーの平均粒径は、0.1~200 μm であることが好ましい。より好ましくは、1~100 μm である。0.1 μm 以上であると熱伝導率がよく、200 μm 以下であると充填率を上げることができる。

なお、本明細書において平均粒径とは、レーザー回折・散乱法による粒度分布測定に基づく。すなわち、フランク・カウチ回折理論およびミーの散乱理論による解析を利用して、湿式法により、粉体のある粒子径から2つに分けたとき、大きい側と小さい側が等量(体積基準)となる径をメジアン径とした。

無機フィラーとカップリング剤およびシルセスキオキサンの割合は、使用する無機フィラーと結合させるカップリング剤の量に依存する。第1、第2の無機フィラーとして用いられる化合物(例えば窒化ホウ素)は、前述のように表面に反応基がなく、側面にのみ反応基が存在する。その少ない反応基にできるだけ多くのカップリング剤を結合させ、その反応基の数と同数か少し多い有機化合物を結合させることが好ましい。無機フィラーへのカップリング剤の反応量は、主に無機フィラーの大きさや使用するカップリング剤の反応性により変化する。例えば、無機フィラーが大きくなるほど、無機フィラーの側面の面積比が減少するので修飾量は少ない。できるだけ多くのカップリング剤を反応させたいが、粒子を小さくすると生成物の熱伝導率が低くなるので、バランスをとることが好ましい。

硬化物である放熱部材中のシランカップリング剤とシルセスキオキサンと、無機成分との体積比率は、5 : 95 ~ 30 : 70 の範囲になることが望ましく、さらに望ましくは10 : 90 ~ 25 : 75 になることが望ましい。無機成分とは、シランカップリング剤処理などを行う前の無機原料のことである。

【0061】

<カップリング剤>

無機フィラーに結合させるカップリング剤は、2官能以上のシルセスキオキサンが有する官能基がオキシラニルや酸無水物等である場合は、それらの官能基と反応することが好ましいので、アミン系反応基を末端に持つものが好ましい。例えば、JNC(株)製では、サイラエース(登録商標)S310、S320、S330、S360、信越化学工業(株)製では、KBM903、KBE903などが挙げられる。

10

なお、2官能以上のシルセスキオキサンの末端がアミンであった場合には、オキシラニル等を末端に持つカップリング剤が好ましい。例えば、JNC(株)製では、サイラエース(登録商標)S510、S530などが挙げられる。なお、カップリング剤による無機フィラーの修飾は、多ければ多いほど結合が増えるため好ましい。

第1のカップリング剤と第2のカップリング剤は、同一であってもよく異なったものでよい。

【0062】

第1の無機フィラーは、カップリング剤で処理した後さらに2官能以上のシルセスキオキサンで表面修飾したものをを用いる。例えば、シランカップリング剤で処理された無機フィラー(カップリング剤と結合した無機フィラー)の、当該カップリング剤にさらに2官能以上のシルセスキオキサンを結合させることにより、無機フィラーをシルセスキオキサンで表面修飾する。シルセスキオキサンで表面修飾された第1の無機フィラーは、図2に示すように、シルセスキオキサンおよびカップリングで第2の無機フィラーとの結合を形成でき、この結合が熱伝導に著しく寄与する。

20

なお、第1の無機フィラーは、あらかじめ2官能以上のシルセスキオキサンと結合させたカップリング剤でカップリング処理したものをを用いてもよい。

2官能以上のシルセスキオキサンは、上記式(1)、(2)で示す2官能以上のシルセスキオキサンが好ましい。しかし、それ以外のシルセスキオキサンであってもよい。シルセスキオキサンが多環であると耐熱性が高くなり、直線性が高いと無機フィラー間の熱による伸びや揺らぎが少なく、さらに熱のフォノン伝導を効率よく伝えることができるため望ましい。なお、シルセスキオキサン等による表面修飾は、少なすぎるとフィラー間を結合する分子が少なすぎるため強度が低くなり、多すぎるとガラス転移温度が発現するなど樹脂の性質が強くなる。したがって、求められる特性によって、表面修飾量は適宜調整することが望ましい。

30

【0063】

<その他の構成要素>

放熱部材用組成物は、さらに第1の無機フィラーおよび第2の無機フィラーに結合していない、すなわち結合に寄与していない有機化合物(例えば重合性化合物または高分子化合物)を含んでいてもよく、重合開始剤や溶媒等を含んでいてもよい。

40

【0064】

<結合していない重合性化合物>

放熱部材用組成物は、無機フィラーに結合していないシルセスキオキサン(この場合、必ずしも2官能以上でなくてもよい)を構成要素としてもよい。このようなシルセスキオキサンとしては、無機フィラーの熱硬化を妨げず、加熱により蒸発やブリードアウトがないものが好ましい。または、無機フィラーに結合していない他の重合性化合物を構成要素としてもよい。この重合性化合物は、液晶性を有しない化合物と液晶性を有する化合物とに分類される。液晶性を有しない重合性化合物としては、ビニル誘導体、スチレン誘導体、(メタ)アクリル酸誘導体、ソルビン酸誘導体、フマル酸誘導体、イタコン酸誘導体、などが挙げられる。含有量は、まず結合していない化合物を含まない、放熱部材用組成物

50

を作製し、その空隙率を測定して、その空隙を埋められる量の化合物を添加することが望ましい。

【0065】

<結合していない高分子化合物>

放熱部材用組成物は、無機フィラーに結合していない高分子化合物を構成要素としてもよい。このような高分子化合物としては、膜形成性および機械的強度を低下させない化合物が好ましい。この高分子化合物は、無機フィラー、カップリング剤、およびシルセスキオキサンと反応しない高分子化合物であればよく、例えばシルセスキオキサンがオキシラニルでシランカップリング剤がアミノを持つ場合は、ポリオレフィン系樹脂、ポリビニル系樹脂、シリコーン樹脂、ワックスなどが挙げられる。含有量は、まず結合していない高

10

【0066】

<非重合性の液晶性化合物>

放熱部材用組成物は、重合性基を有しない液晶性化合物を構成要素としてもよい。このような非重合性の液晶性化合物の例は、液晶性化合物のデータベースであるリクリスト (LiqCryst, LCI Publisher GmbH, Hamburg, Germany) などに記載されている。非重合性の液晶性化合物を含有する該組成物を重合させることによって、例えば、化合物(1)(2)と液晶性化合物との複合材 (composite materials) を得ることができる。このような複合材では、高分子網目中に非重合性の液晶性化合物が存在している。よって、使用する

20

【0067】

<重合開始剤>

放熱部材用組成物は重合開始剤を構成要素としてもよい。重合開始剤は、該組成物の構成要素および重合方法に応じて、例えば光ラジカル重合開始剤、光カチオン重合開始剤、熱ラジカル重合開始剤などを用いればよい。特に無機フィラーが紫外線を吸収してしまうので、熱ラジカル重合開始剤が好ましい。

30

熱ラジカル重合用の好ましい開始剤としては、例えば、過酸化ベンゾイル、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシド (DTBPO)、*t*-ブチルパーオキシジイソブチレート、過酸化ラウロイル、2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル (MAIB)、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル (ACN) などが挙げられる。

【0068】

<溶媒>

放熱部材用組成物は溶媒を含有してもよい。重合させる必要がある構成要素を該組成物中に含む場合、重合は溶媒中で行っても、無溶媒で行ってもよい。溶媒を含有する該組成物を基板上に、例えばスピンコート法などにより塗布した後、溶媒を除去してから光重合させてもよい。または、光硬化後適当な温度に加熱して熱硬化により後処理を行ってもよい。

40

好ましい溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、テトラヒドロフラン、 γ -ブチロラクトン、*N*-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、PGMEAなどが挙げられる。上記溶媒は1種単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

なお、重合時の溶媒の使用割合を限定することにはあまり意味がなく、重合効率、溶媒コスト、エネルギーコストなどを考慮して、個々のケースごとに決定すればよい。

50

【 0 0 6 9 】

< その他 >

放熱部材用組成物には、取扱いを容易にするために、安定剤を添加してもよい。このような安定剤としては、公知のものを制限なく使用でき、例えば、ハイドロキノン、4 - エトキシフェノールおよび3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシトルエン (B H T) などが挙げられる。

さらに、放熱部材用組成物の粘度や色を調整するために添加剤 (酸化物等) を添加してもよい。例えば、白色にするための酸化チタン、黒色にするためのカーボンブラック、粘度を調整するためのシリカの微粉末を挙げることができる。また、機械的強度をさらに増すために添加剤を添加してもよい。例えば、ガラスファイバー、カーボンファイバー、カーボンナノチューブなどの無機繊維やクロス、または高分子添加剤として、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミドなどの繊維または長分子を挙げることができる。

10

【 0 0 7 0 】

< 製造方法 >

以下、放熱部材用組成物を製造する方法、および該組成物から放熱部材を製造する方法について具体的に説明する。

(1) カップリング処理を施す

無機フィラーにカップリング処理を施し、カップリング剤の一端と無機フィラーを結合させたものを第2の無機フィラーとする。カップリング処理は、公知の方法を用いることができる。

20

一例として、まず無機フィラーとカップリング剤を溶媒に加える。スターラー等を用いて攪拌したのち、乾燥する。溶媒乾燥後に、真空乾燥機等を用いて、真空条件下で加熱処理をする。この無機フィラーに溶媒を加えて、超音波処理により粉碎する。遠心分離機を用いてこの溶液を分離精製する。上澄みを捨てたのち、溶媒を加えて同様の操作を数回行う。オープンを用いて精製後のカップリング処理を施した無機フィラーを乾燥させる。

(2) シルセスキオキサンで修飾する

カップリング処理を施した無機フィラー (上記第2の無機フィラーと同じであってもよく、異なってもよい) の、カップリング剤の他端に2官能以上のシルセスキオキサンを結合させる。このようにシルセスキオキサンで修飾した無機フィラーを第1の無機フィラーとする。

30

一例として、カップリング処理された無機フィラーと2官能以上のシルセスキオキサンを、メノウ乳鉢等を用いて混合したのち、2本ロール等を用いて混練する。その後、超音波処理および遠心分離によって分離精製する。

(3) 混合する

第1の無機フィラーと第2の無機フィラーを、例えば無機フィラーのみの重量が重量比で1 : 1になるように量り取り、メノウ乳鉢等で混合する。その後2本ロール等を用いて混合し、放熱部材用組成物を得る。

第1の無機フィラーと第2の無機フィラーの混合割合は、第1の無機フィラーと第2の無機フィラー間の結合を形成する結合基がそれぞれアミン : エポキシの場合、無機フィラーのみの重量は例えば、1 : 1 ~ 1 : 30であることが好ましく、より好ましくは1 : 3 ~ 1 : 20である。混合割合は、第1の無機フィラーと第2の無機フィラー間の結合を形成する末端の結合基の数により決定し、例えば2級アミンであれば2個のオキシラニルと反応できるため、オキシラニル側に比べて少量で良く、オキシラニル側は開環してしまっている可能性もありエポキシ当量から計算される量を多めに使用することが好ましい。

40

(4) 放熱部材を製造する

一例として、放熱部材用組成物を用いて、放熱部材としてのフィルムを製造する方法を説明する。放熱部材用組成物を、圧縮成形機を用いて加熱板中にはさみ、圧縮成形により配向・硬化成形する。さらに、オープン等を用いて後硬化を行い、本発明の放熱部材を得る。なお、圧縮成形時の圧力は、50 ~ 200 k g f / c m ² が好ましく、より好ましく

50

は $70 \sim 180 \text{ kgf/cm}^2$ である。硬化時の圧力は基本的には高い方が好ましい。しかし、金型の流動性や、目的とする物性（どちら向きの熱伝導率を重視するかなど）によって適宜変更し、適切な圧力を加えることが好ましい。

【0071】

以下、溶媒を含有する放熱部材用組成物を用いて、放熱部材としてのフィルムを製造する方法について具体的に説明する。

まず、基板上に該組成物を塗布し、溶媒を乾燥除去して膜厚の均一な塗膜層を形成する。塗布方法としては、例えば、スピンコート、ロールコート、カテンコート、フローコート、プリント、マイクログラビアコート、グラビアコート、ワイヤーバーコート、ディップコート、スプレーコート、メニスカスコート法などが挙げられる。

溶媒の乾燥除去は、例えば、室温での風乾、ホットプレートでの乾燥、乾燥炉での乾燥、温風や熱風の吹き付けなどにより行うことができる。溶媒除去の条件は特に限定されず、溶媒がおおむね除去され、塗膜層の流動性がなくなるまで乾燥すればよい。

【0072】

上記基板としては、例えば、銅、アルミニウム、鉄、などの金属基板；シリコン、窒化ケイ素、窒化ガリウム、酸化亜鉛などの無機半導体基板；アルカリガラス、ホウ珪酸ガラス、フリントガラスなどのガラス基板、アルミナ、窒化アルミニウムなどの無機絶縁基板；ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン、ポリケトンサルファイド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサイド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリアリレート、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、ポリプロピレン、セルロース、トリアセチルセルロースもしくはその部分鹸化物、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ノルボルネン樹脂などのプラスチックフィルム基板などが挙げられる。

【0073】

上記フィルム基板は、一軸延伸フィルムでも、二軸延伸フィルムであってもよい。上記フィルム基板は、事前に鹸化处理、コロナ処理、プラズマ処理などの表面処理を施してもよい。なお、これらのフィルム基板には、上記放熱部材用組成物に含まれる溶媒に侵されないような保護層を形成してもよい。保護層として用いられる材料としては、例えばポリビニルアルコールが挙げられる。さらに、保護層と基板の密着性を高めるためにアンカーコート層を形成させてもよい。このようなアンカーコート層は保護層と基板の密着性を高めるものであれば、無機系および有機系のいずれの材料であってもよい。

【0074】

以上、無機フィラー同士の結合を、カップリング処理された無機フィラーと、カップリング処理されさらにシルセスキオキサンで修飾された無機フィラーで構成する場合を説明した。具体的には、例えば、第2の無機フィラーをアミノを有するシランカップリング剤でカップリング処理する。第1の無機フィラーをアミノを有するシランカップリング剤でカップリング処理した後、アミノと、両末端にエポキシを有する2官能以上のシルセスキオキサンの一端と結合させる。最後に第2の無機フィラー側のアミノと、第1の無機フィラー側のシルセスキオキサンが有するエポキシの他方とを結合させる（図2参照）。なお、無機フィラー側がエポキシを有し、シルセスキオキサン側がエポキシを有する組合せであってもよい。

【0075】

他の方法として、あらかじめ2官能以上のシルセスキオキサンで修飾したカップリング剤を用いることもできる。例えば、第2の無機フィラーをアミノを有するシランカップリング剤でカップリング処理する。次に、ビニルを有するシランカップリング剤を、末端にビニルとエポキシをそれぞれ有するシルセスキオキサンで修飾した後、修飾したシランカップリング剤で第1の無機フィラーをカップリング処理する。最後に第2の無機フィラー側のアミノと、第1の無機フィラー側のシルセスキオキサンが有するエポキシとを結合さ

せる。

【 0 0 7 6 】

または、他の方法として、カップリング剤で処理した第 1、第 2 の無機フィラーと、カップリング剤の修飾量から計算した 2 官能以上のシルセスキオキサンを混合しプレスしてもよい。加圧したまま加温することにより、まずシルセスキオキサンが流動性を有し無機フィラーの隙間に染み込む。さらに加温することにより、シルセスキオキサンがカップリング剤と結合し、第 1 の無機フィラーと第 2 の無機フィラー間の結合を形成できる（すなわち硬化する）。

【 0 0 7 7 】

本発明の放熱部材用組成物は、例えば、図 3 に示すように、第 1 のカップリング剤 1 3 の一端と結合した第 1 の無機フィラー 1 と；第 2 のカップリング剤 1 2 の一端と結合した第 2 の無機フィラー 2 とを含む組成物であってもよい。第 1 のカップリング剤 1 3 の他端と、第 2 のカップリング剤 1 2 の他端は、結合していない。

図 3 に示すように、放熱部材用組成物を硬化させると、第 1 のカップリング剤 1 3 の他端が、第 2 のカップリング剤 1 2 の他端と結合する。

このように、カップリング剤同士の結合により、無機フィラー間の結合を形成してもよい。例えば、第 1 の無機フィラーをアミノを有するシランカップリング剤でカップリング処理する。第 2 の無機フィラーをエポキシを有するシランカップリング剤でカップリング処理する。最後に第 1 の無機フィラー側のアミノと第 2 の無機フィラー側のエポキシとを結合させる。このように、第 1 の無機フィラーに結合したカップリング剤と第 2 の無機フィラーに結合したカップリング剤は、カップリング剤同士を結合させる官能基をそれぞれ有する。第 1 の無機フィラー側の官能基と第 2 の無機フィラー側の官能基は、カップリング剤同士の結合が可能になる限り、異なるものの組合せでもよく、同一のものの組合せでもよい。

カップリング剤同士の結合を形成する官能基の組合せとしては、例えば、オキシラニルとアミノ、ビニル同士、メタクリロキシ同士、カルボキシまたはカルボン酸無水物残基とアミノ、イミダゾールとオキシラニル等の組合せを挙げることができるが、これらに限られない。耐熱性の高い組合せがより好ましい。

【 0 0 7 8 】

カップリング剤同士の結合により無機フィラー間に結合を形成する態様では、カップリング剤の少なくともどちらか一方がその構造中にシルセスキオキサンを含むことが好ましい。

【 0 0 7 9 】

< 構造中にシルセスキオキサンを含むシランカップリング剤の製造方法 >

(1) 2 官能以上のシルセスキオキサンを得る

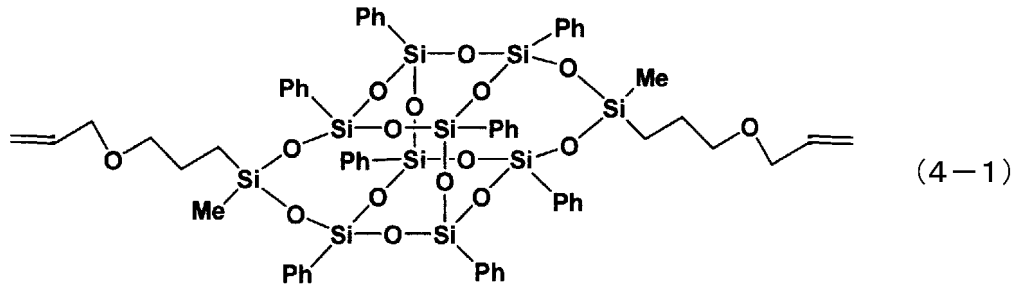
2 官能以上のシルセスキオキサンを得る。2 官能以上のシルセスキオキサンは、両末端に官能基を有するものが好ましい。上記式 (1)、(2) で示す 2 官能以上のシルセスキオキサンであってもよい。シルセスキオキサンの長辺の両端に官能基を有すると、カップリング剤による直線的な結合 (架橋) を形成できるため好ましい。

例えば、両末端にビニル基を有する下記式 (4 - 1) を挙げることができる。

2 官能以上のシルセスキオキサンは、合成してもよく市販品を購入してもよい。

式 (4 - 1) において、Me はメチルを示し、Ph はフェニルを示す。

【化 19】



【0080】

10

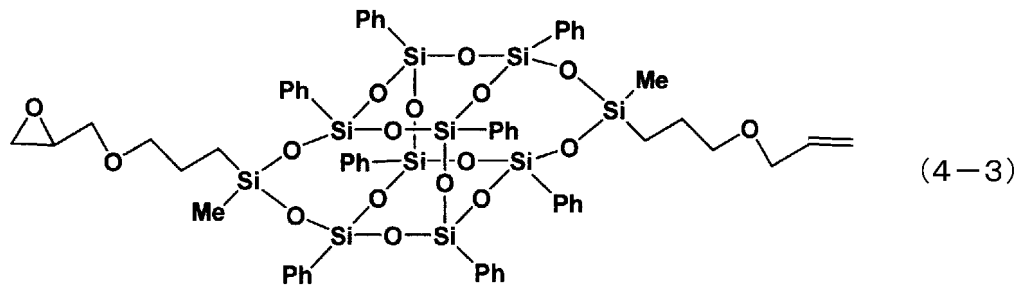
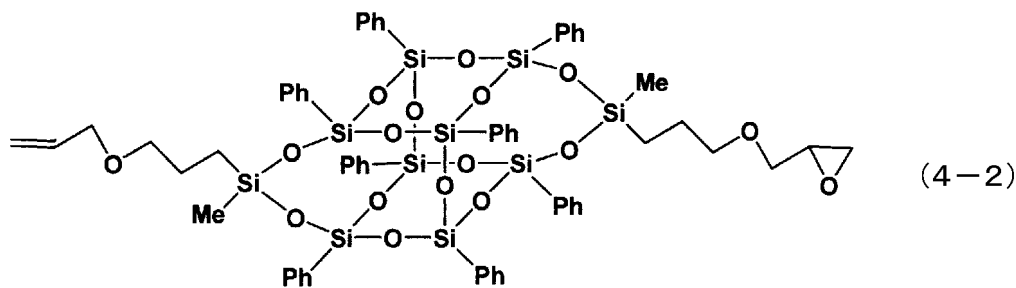
(2) シルセスキオキサンのどちらか1の末端に重合性基を導入する

例えば、重合性基としてエポキシを導入する場合を説明する。上記式(4-1)の両末端にエポキシを導入(エポキシ化)し下記式(4-4)を生成する反応において、当該反応を途中で止めることにより、中間生成物として、どちらか1の末端にエポキシを有する下記式(4-2)、(4-3)を得ることができる。生成した下記式(4-2)(4-3)は、溶媒に溶解し、分離機を用いて分離した後、溶媒を除去することにより得ることができる。このように、中間生成物を取り出すことにより、どちらか1の末端に所望の重合性基を導入させる。

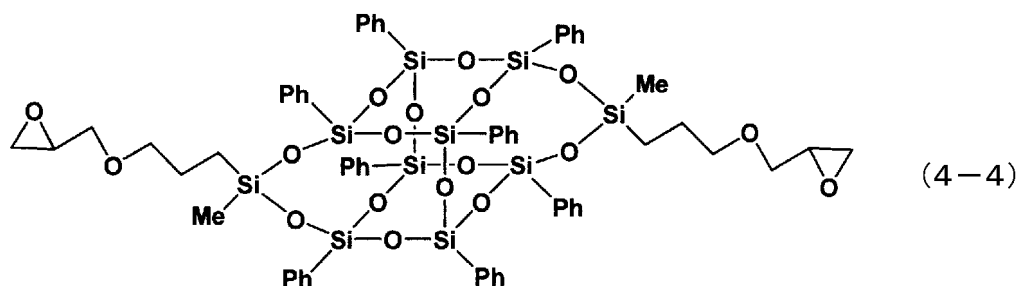
式(4-2)~(4-4)において、Meはメチルを示し、Phはフェニルを示す。

【化 20】

20



30



40

【0081】

中間生成物を取り出す溶媒は、生成した中間生成物を溶解できる溶媒であればよい。例えば、酢酸エチル、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、テトラヒドロフラン、γ-ブチロラクトン、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、PGMEAなどが挙げられる。上記溶媒は1種単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。なお、溶媒の使用割合を限

50

定することにはあまり意味がなく、溶解度、溶媒コスト、エネルギーコストなどを考慮して、個々のケースごとに決定すればよい。

【 0 0 8 2 】

(3) シルセスキオキサンの未反応の末端に S i を導入する

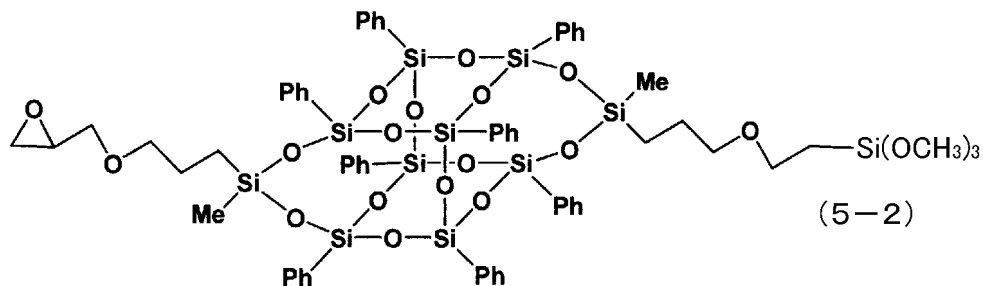
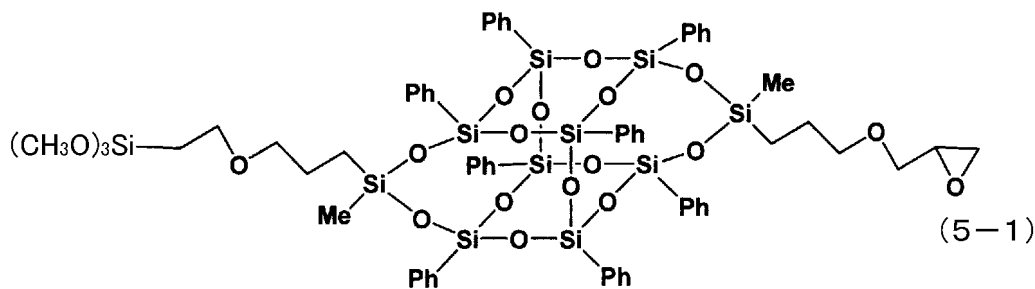
シルセスキオキサンの未反応の末端にアルコキシを有するケイ素化合物を結合させる。

例えば、上記式 (4 - 2)、(4 - 3) の未反応の官能基 (ビニル) 側にトリメトキシシリルを導入する。下記式 (5 - 1)、(5 - 2) を参照。なお、S i の導入はトリエトキシシリルの導入であってもよい。しかし、メトキシシランとエトキシシランでは、反応性が高いメトキシシランの方が好ましい。

また、一部のメトキシもしくはエトキシは炭素数 1 ~ 8 の直鎖もしくは分岐したアルキルで置換されてもよい。例えばメチル、エチル、n - プロピル、i - プロピル、n - ブチル、s - ブチル、t - ブチル、n - オクチルなどの基が挙げられる。

式 (5 - 1)、(5 - 2) において、M e はメチルを示し、P h はフェニルを示す。

【 化 2 1 】



【 0 0 8 3 】

上記の構造中にシルセスキオキサンを含むシランカップリング剤の製造方法では、一例として、両末端にビニルを有するシルセスキオキサンに対し、まず一方の末端のビニルをエポキシ化し、次に他方の未反応のビニルに S i を導入することにより製造したが、製造方法はこれに限られない。シルセスキオキサンの両末端は、重合性基と S i を導入できるものであればビニルに限られない。

また、上記のような長鎖の化合物にヒドロシリル化反応を用いて S i を導入してもよいが、長鎖の化合物を、まず左半分と右半分で別々に合成し、左半分にはヒドロシリル化反応を用いて S i を導入し、右半分には重合性基を導入した後に、左半分と右半分をつなぐことにより、構造中にシルセスキオキサンを含むシランカップリング剤を合成してもよい。

【 0 0 8 4 】

このように、カップリング剤およびシルセスキオキサンを適宜選択することにより、第 1 の無機フィラーと第 2 の無機フィラーを繋ぐことができ、本発明の放熱部材用組成物から極めて高い熱伝導性と熱膨張率の制御性を有する放熱部材を得ることができる。なお、上記の官能基は例示であり、本発明の効果をえられる限り上記の官能基に限られない。

【 0 0 8 5 】

[放熱部材]

本発明の第 2 の実施の形態に係る放熱部材は、放熱部材用組成物を硬化させ、用途に応

10

20

30

40

50

じて成形したものである。この硬化物は、高い熱伝導性を有するとともに、熱膨張率が負かまたは非常に小さい正にすることができ、耐熱性、化学的安定性、硬度および機械的強度などに優れている。なお、前記機械的強度とは、ヤング率、引っ張り強度、引き裂き強度、曲げ強度、曲げ弾性率、衝撃強度などである。放熱部材は、放熱板、放熱シート、放熱フィルム、放熱接着材、放熱成形品などに有用である。

【0086】

熱重合により放熱部材用組成物を硬化させる前硬化の条件としては、熱硬化温度が、室温～350、好ましくは室温～250、より好ましくは50～200の範囲であり、硬化時間は、5秒～10時間、好ましくは1分～5時間、より好ましくは5分～1時間の範囲である。重合後は、応力ひずみなど抑制するために徐冷することが好ましい。また、再加熱処理を行い、ひずみなどを緩和させてもよい。

10

【0087】

放熱部材は、シート、フィルム、薄膜、繊維、成形体などの形状で使用する。好ましい形状は、板、シート、フィルムおよび薄膜である。なお、本明細書におけるシートの膜厚は1mm以上であり、フィルムの膜厚は5μm以上、好ましくは10～500μm、より好ましくは20～300μmであり、薄膜の膜厚は5μm未満である。膜厚は、用途に応じて適宜変更すればよい。放熱部材用組成物は、そのまま接着剤や充填剤として使用することもできる。

20

【0088】

[電子機器]

本発明の第3の実施の形態に係る電子機器は、上記第2の実施の形態に係る放熱部材と、発熱部または冷却部を有する電子デバイスとを備える。放熱部材は、前記発熱部に接触するように電子デバイスに配置されてもよい。放熱部材の形状は、放熱電子基板、放熱板、放熱シート、放熱フィルム、放熱接着材、放熱成形品などのいずれであってもよい。または、放熱部材は、金型などを使用して3次元構造に成型し、精密機械の熱膨張が問題となる部品に使用してもよい。

例えば、電子デバイスとして、半導体モジュールを挙げることができる。低熱膨張部材は、低熱膨張性に加え、高熱伝導性、高耐熱性、高絶縁性を有する。そのため、半導体素子の中でも高電力のためより効率的な放熱機構を必要とする絶縁ゲートバイポーラトランジスタ(Insulated Gate Bipolar Transistor、IGBT)に特に有効である。IGBTは半導体素子の一つで、MOSFETをゲート部に組み込んだバイポーラトランジスタであり、電力制御の用途で使用する。IGBTを備えた電子機器には、大電力インバータの主変換素子、無停電電源装置、交流電動機の可変電圧可変周波数制御装置、鉄道車両の制御装置、ハイブリッドカー、エレクトリックカーなどの電動輸送機器、IH調理器などを挙げることができる。

30

【0089】

以上、本発明をカップリング処理した第2の無機フィラーと、カップリング処理後さらにシルセスキオキサンで修飾した第1の無機フィラーとを結合させて、無機フィラー間に結合を形成し、低い熱膨張性と、高い熱伝導性と耐熱性を有する放熱部材を得るとして説明したが、本発明はこれに限られない。当然に、カップリング処理後さらにシルセスキオキサンで修飾した第2の無機フィラーと、カップリング処理した第1の無機フィラーとを結合させて、無機フィラー間に結合を形成させてもよい。

40

さらには、カップリング処理後さらにシルセスキオキサンで修飾した無機フィラーのみを用いて、適切な重合開始剤等によりシルセスキオキサン同士を結合させて、無機フィラー間に結合を形成してもよい。

すなわち、本発明は、無機材料と有機化合物の複合化において、無機材料間に有機化合物で結合を形成し、熱伝導性を著しく向上させ、さらに耐熱性を向上させたものである。

【実施例】

50

【 0 0 9 0 】

以下に、実施例を用いて、本発明を詳細に説明する。しかし本発明は、以下の実施例に記載された内容に限定されるものではない。

【 0 0 9 1 】

本発明の実施例に用いた、放熱部材を構成する材料は次のとおりである。

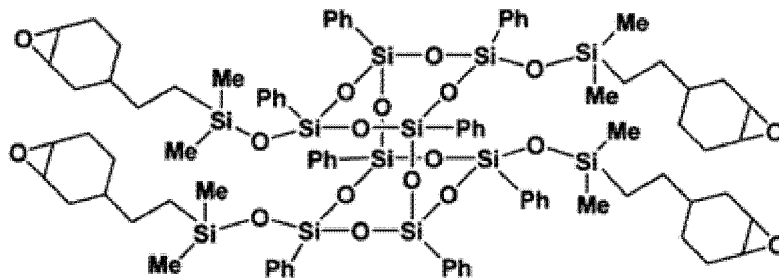
【 0 0 9 2 】

< 重合性シルセスキオキサン化合物 >

- ・シルセスキオキサン 1：下記式（ 6 - 1 ）で示される化合物（ J N C （株）製）
該化合物は、特許第 5 0 1 3 1 2 7 号公報に記載の方法で合成することができる。
式（ 6 - 1 ）において、Me はメチルを示し、Ph はフェニルを示す。

10

【 化 2 2 】



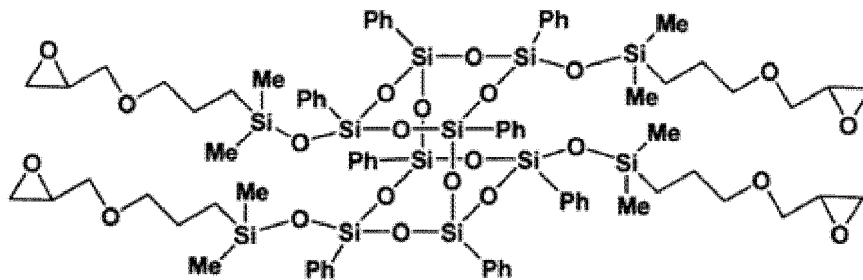
(6 - 1)

20

【 0 0 9 3 】

- ・シルセスキオキサン 2：下記式（ 6 - 2 ）で示される化合物（ J N C （株）製）
該化合物は、特許第 5 4 0 8 5 9 7 号公報に記載の方法で合成することができる。
式（ 6 - 2 ）において、Me はメチルを示し、Ph はフェニルを示す。

【 化 2 3 】



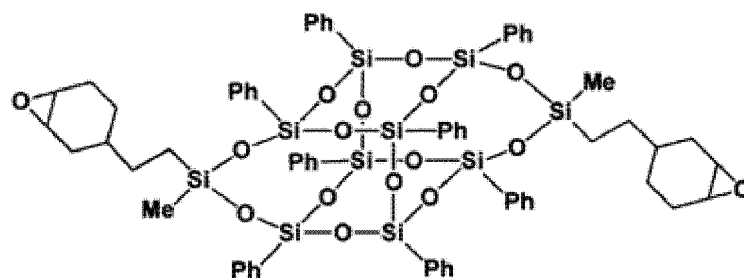
(6 - 2)

30

【 0 0 9 4 】

- ・シルセスキオキサン 3：下記式（ 6 - 3 ）で示される化合物（ J N C （株）製）
該化合物は、特許第 5 4 0 8 5 9 7 号公報に記載の方法で合成することができる。
式（ 6 - 3 ）において、Me はメチルを示し、Ph はフェニルを示す。

【 化 2 4 】



(6 - 3)

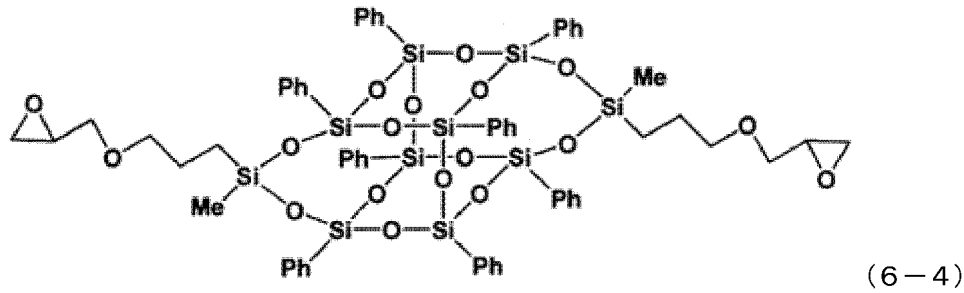
40

【 0 0 9 5 】

- ・シルセスキオキサン 4：下記式（ 6 - 4 ）で示される化合物（ J N C （株）製）
該化合物は、特許第 4 3 7 9 1 2 0 号公報に記載の方法で合成することができる。
式（ 6 - 4 ）において、Me はメチルを示し、Ph はフェニルを示す。

50

【化 2 5】

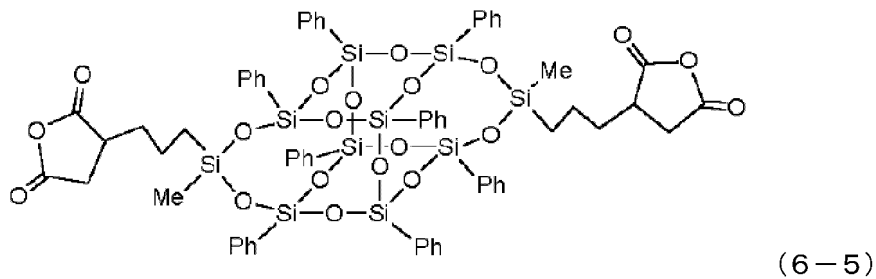


【 0 0 9 6】

10

- ・シルセスキオキササン 5：下記式（6-5）で示される化合物（JNC（株）製）
該化合物は、特許第 4 4 8 3 3 4 4 号公報に記載の方法で合成することができる。
式（6-5）において、Me はメチルを示し、Ph はフェニルを示す。

【化 2 6】



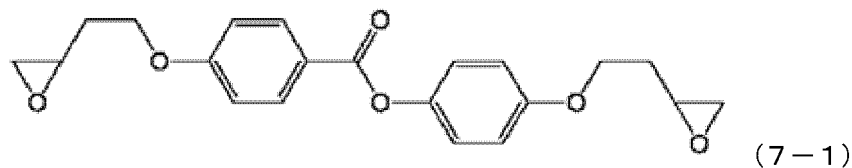
20

【 0 0 9 7】

< 重合性液晶化合物 >

- ・液晶性エポキシ化合物：下記式（7-1）で示される化合物（JNC（株）製）
該化合物は、特許第 5 0 8 4 1 4 8 号公報に記載の方法で合成することができる。

【化 2 7】



30

【 0 0 9 8】

< 無機フィラー >

- ・窒化ホウ素：h-BN 粒子（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン（合）製、（商品名）PolarTherm PTX-25）

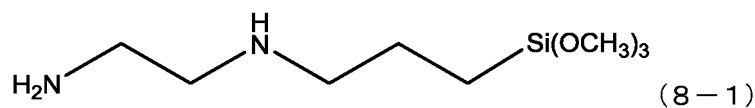
【 0 0 9 9】

< シランカップリング剤 >

- ・シランカップリング剤 1：下記式（8-1）で示される N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン（JNC（株）製、（商品名）S320）

40

【化 2 8】



- ・シランカップリング剤 2：下記式（8-2）で示される 3-アミノプロピルトリメトキシシラン（信越化学（株）製、（商品名）KBM-903）

【化 2 9】



50

【 0 1 0 0 】

< 硬化剤 >

- ・アミン系硬化剤：4，4'-ジアミノ-1，2-ジフェニルエタン（JNC（株）製）

【 0 1 0 1 】

[実施例 1]

< 放熱部材の調製 >

以下に、放熱部材の調製例を示す。

- ・カップリング剤処理窒化ホウ素粒子の準備

窒化ホウ素粒子（PTX25、以下BNと略記）5.0gとシランカップリング剤1を0.75gをトルエン（無水）50mLに加え、スターラーを用いて750rpmで1時間攪拌し、得られた混合物を40℃で5時間、室温で19時間乾燥した。さらに、溶媒乾燥後に125℃に設定した真空乾燥機を用いて真空条件下で5時間加熱処理した。

このカップリング剤で修飾したBN粒子をサンプル管に移してTHF（ナカライテスク（株）製）50mLを加えたのち、超音波処理（BRANSON（株）製MODEL450）により粉碎した。さらに、この溶液を遠心分離機（日立工機（株）製CT6E）を用いて6000rpmで10分間分離精製した。上澄み液を捨てたのち、アセトンを50mL加えて同様の操作を二回行った。精製後の修飾BN粒子を60℃のオーブン中で24時間乾燥した。得られた粒子を、第2の無機フィラー（BN）とした。

【 0 1 0 2 】

第2の無機フィラーとシルセスキオキサン1（式（6-1）で示される化合物）を、それぞれ2.00gと3.00g（BNの配合比が27体積%）薬包紙上に測り取り、乳鉢を用いて混合したのち、2本ロール（日東反応機（株）製HR-3）を用いて120℃で10分混練した。その後、超音波処理および遠心分離によって分離精製し、未反応成分を取り除いたシルセスキオキサン1修飾BN粒子を得た。この粒子を、第1の無機フィラーとした。

【 0 1 0 3 】

第1の無機フィラーおよび第2の無機フィラーのシランカップリング剤またはシルセスキオキサン1のBNに対する被覆量は、熱重量/示差熱測定装置（セイコーインスツル（株）（現・（株）日立ハイテック）製EXSTAR TG/DTA5200）を用いて、その600℃における加熱減量から算出した。

【 0 1 0 4 】

- ・第1の無機フィラーと第2の無機フィラーとの混合

作製した第2の無機フィラーを0.0346gと第1の無機フィラーを0.691gとを測り取り、メノウ乳鉢で混合したのち、2本ロールを用いて55℃で10分間混合した。

【 0 1 0 5 】

< 成型および硬化 >

得られた混合物を酸化されないように金枠を用いてステンレス製板中にはさみ、150℃に設定した圧縮成形機（（株）神藤金属工業所製F-37）を用いて9.8MPaまで加圧し、15分間加熱状態を続けることで、配向処理と前硬化を行った。すなわちステンレス板の間を混合物が広がる際に、BNは板状粒子であるため、粒子とステンレス板が平行になるように配向させた。試料の厚みが約200μmになるように、金枠と試料の量を調整した。

【 0 1 0 6 】

< 後硬化 >

得られた前硬化済みの試料を、真空オーブンをういて80℃で1時間、150℃で3時間硬化を行い、得られた試料の熱膨張率と熱伝導率を求めた。

【 0 1 0 7 】

- ・熱膨張率の評価

得られた試料から、5×20mmの試験片を切り出し、熱膨張率（現・（株）日立ハイ

10

20

30

40

50

テク製 TMA 7000 型熱機械的分析装置で測定した。)を、室温 ~ 250 の範囲で求めた。温度の範囲は、測定する試料の耐熱性により適宜調整した。

【0108】

・熱伝導率および熱拡散率の評価

熱伝導率は、予め放熱部材の比熱(セイコーインスツル(株)(現・(株)日立ハイテック)製 DSC 型入力補償型示差走査熱量測定装置 EXSTAR 6000 で測定した。)と比重(メトラー・トレド製比重計 AG 204 密度測定キットにより測定した。)を求めておき、その値をアルバック理工(株)製 TC 7000 熱拡散率測定装置により求めた熱拡散率を掛け合わせるにより熱伝導率を求めた。なお、厚み方向の熱拡散率は、試料を、カーボンスプレーを用いて黒化処理し、標準のサンプルホルダーを用いて測定した。また、平面方向の熱拡散率は、レーザーを照射するスポットと、赤外線を検出するスポットの間を 5 mm 離すアダプターを作製し、試料にレーザーが照射されて赤外線が出るまでの時間と、その距離から算出した。

10

【0109】

[実施例 2]

シルセスキオキサン 2 をシルセスキオキサン 1 の代わりに使用したほかは、実施例 1 と同様に試料を作製し、測定を行った。

【0110】

[実施例 3]

シルセスキオキサン 3 をシルセスキオキサン 1 の代わりに使用したほかは、実施例 1 と同様に試料を作製し、測定を行った。

20

【0111】

[実施例 4]

シルセスキオキサン 4 をシルセスキオキサン 1 の代わりに使用したほかは、実施例 1 と同様に試料を作製し、測定を行った。

【0112】

[実施例 5]

実施例 1 における第 2 の無機フィラーと同様に作製した、第 2 の無機フィラーと、シルセスキオキサン 5 (式(6-5)で示される化合物)を、それぞれ 2.00 g と 3.00 g 薬包紙上に測り取り、乳鉢を用いて混合したのち、2 本ロールを用いて 160 で 10 分混練した。その後、超音波処理および遠心分離によって分離精製し、未反応成分を取り除いたシルセスキオキサン 5 修飾 BN 粒子を得た。この粒子を、第 1 の無機フィラーとした。予備実験の結果、エポキシに比べコハク酸無水物の方が反応に必要な温度が高かったため、これらのフィラーを用いて、前硬化時間を 20 分に延長し、後硬化温度を 185 に変更した以外は実施例 1 と同様に試料を作製し、測定を行った。

30

【0113】

[比較例 1]

BN 5.0 g とシランカップリング剤 2 (KBM 903) 0.75 g をトルエン(無水) 50 mL に加え、スターラーを用いて 750 rpm で 1 時間攪拌し、得られた混合物を 40 で 5 時間、室温で 19 時間乾燥した。さらに、溶媒乾燥後に 125 に設定した真空乾燥機を用いて真空条件下で 5 時間加熱処理した。さらに、この BN 粒子を、実施例 1 の第 2 の無機フィラーと同様に精製し乾燥した。

40

【0114】

・ジアミンとの混合

作製したシランカップリング剤 2 修飾 BN 粒子と液晶性エポキシ化合物(7-1)と、アミン系硬化剤を、樹脂成分(液晶性エポキシ成分 + ジアミン成分)が 15 体積%になるように薬包紙上に量り取り、乳鉢を用いて混合したのち、2 本ロール(日東反応機(株)製 HR-3)を用いて 120 で 10 分混練した。混合物を実施例 1 と同様にステンレス板に挟み、加熱プレスにより重合及び成形した。

【0115】

50

実施例 1 ～ 5、比較例 1 の熱膨張率の測定結果を図 4 ～ 図 10 にまとめる。

【0116】

通常の高熱伝導性フィラーをエポキシ樹脂と硬化剤に分散させる方法では、例えば、比較例 1 のように、ガラス転移温度の前後で熱膨張率が大きく変化する。比較例 1 では、耐熱性と熱膨張性に優れた液晶性エポキシ化合物を使用しているが、通常のビスフェノール型エポキシ化合物とシリカの複合材では、その熱膨張率は $50 \times 10^{-6} / K$ 程度で、耐熱温度も 120 程度といわれている。それに比べて、本発明の重合基を持つシルセスキオキサンをシランカップリング剤で BN に直接結合させた場合では、明確なガラス転移点が認められず、温度に対する熱膨張率の変化が非常に小さい。また、熱膨張率自体も非常に小さい特徴を持つ。特に実施例 1 と実施例 3 では直線的に変化しているが、これは重合基が脂環のエポキシであり、実施例 2 および 4 のグリシジルエーテルに比べ熱による揺らぎが小さいためと考えられる。また実施例 5 は、実施例 3 や実施例 4 と同じ、かご型のシルセスキオキサンであるのかかわらず、それらの熱膨張率の測定結果に比べて、グラフの直線性が高い。これはエポキシとアミンの結合に比べ、無水コハク酸とアミンが反応してできたイミド結合のほうが耐熱性が高いためと考えられる。したがって耐熱性が特に求められる用途では、イミド結合や、他にもマレイミドなど耐熱性の高い結合を使用することが望ましいことがわかる。

【0117】

本発明の有機無機ハイブリッド材が、本当に 250 度でも使用できるかを、シランカップリング剤の被覆量を求める場合と同じ熱重量 / 示差熱測定装置を用いて確認した。その TMA 結果を図 11 に示す。

【0118】

図 11 より、TG 曲線では、350 度で重量減少が始まることわかる。室温からの直線的で僅かな傾きは、ベースラインのズレによるものである。本発明の有機無機ハイブリッド材は有機成分が非常に少なく、その分解による減少量は僅かであるため、ベースラインの傾きが顕著に見えてしまう。一方、DTA 曲線では 150 度付近で小さなピークが認められるが、重量変化が殆どないことと、エポキシの重合やこのシルセスキオキサンの融点が 150 度付近であることから、未反応のシルセスキオキサンの反応によるものと思われる。これは、今回の試料作製条件を、液晶性エポキシ化合物を使用する場合と同じ条件としたためであり、より高温で硬化するなど最適化が進めば、このピークは解消されると思われる。一方、350 度付近で複合材の分解と思われるピークが現れる。したがって、本発明の有機無機ハイブリッド材は酸素に触れない条件では 350 度まで使用できるとわれ、非常に耐熱性が高いことがわかる。

【0119】

実施例 1 ～ 5、比較例 1 の熱伝導率の測定結果を表 1 にまとめる。

【0120】

【表 1】

表 1: 実施例 1 ～ 5、比較例 1

	平面方向の熱伝導率 (W/mK)	厚み方向の熱伝導率 (W/mK)
実施例 1	58.3	8.5
実施例 2	45.4	7.5
実施例 3	32.3	5.3
実施例 4	30.9	5.8
実施例 5	48.1	6.8
比較例 1	32.4	1.7

【0121】

表 1 からは、脂環エポキシとグリシジルエーテルの比較では、脂環エポキシの方が熱伝導率が高いこと、ダブルデッカー型とかご型のシルセスキオキサンでは、ダブルデッカー型のシルセスキオキサンの方が熱伝導率が高いことがわかる。これは、脂環の方がエーテ

ルよりも剛直でフォノン振動を伝えやすいこと、かご型のシルセスキオキサンは、かご全体を振動させる必要があるため、ダブルデッカー型のシルセスキオキサンに比べフォノン伝導が伝わりにくいためと考えられる。また、実施例 1 においても、全てのエポキシがシランカップリング剤のアミンと結合しているかは、立体障害を考慮すると、全ての分子が 4 箇所全て結合しているとは考えにくい。ダブルデッカー型において、官能基のうち 2 箇所のみで結合している場合は、フォノンの伝達経路はダブルデッカー型の特徴を全て発揮しておらず、ラダー型のシルセスキオキサンに近い。このことから、耐熱性を重視しない場合には、ラダー型の使用も好ましいと考えられる。かご型かつグリシジルエーテルの場合を除き、液晶性エポキシ化合物を使用した場合に比べ熱伝導率は同等か同等以上であり、本発明の有機無機ハイブリッド材は、耐熱性が高く熱伝導率も高い材料であることがわかる。一方、実施例 5 は、かご型のシルセスキオキサンであるにもかかわらず、ダブルデッカー型のシルセスキオキサンと遜色のない高い熱伝導率を示している。これは、結合部位が剛直で、フォノン伝導が伝わりやすいためであると考えられる。

10

【0122】

本明細書中で引用する刊行物、特許出願および特許を含むすべての文献を、各文献を個々に具体的に示し、参照して組み込むのと、また、その内容のすべてをここで述べるのと同じ程度で、参照してここに組み込む。

【0123】

本発明の説明に関連して（特に以下の請求項に関連して）用いられる名詞および同様な指示語の使用は、本明細書中で特に指摘したり、明らかに文脈と矛盾したりしない限り、単数および複数の両方に及ぶものと解釈される。語句「備える」、「有する」、「含む」および「包含する」は、特に断りのない限り、オープンエンドターム（すなわち「～を含むが限定しない」という意味）として解釈される。本明細書中の数値範囲の具陳は、本明細書中で特に指摘しない限り、単にその範囲内に該当する各値を個々に言及するための略記法としての役割を果たすことだけを意図しており、各値は、本明細書中で個々に列挙されたかのように、明細書に組み込まれる。本明細書中で説明されるすべての方法は、本明細書中で特に指摘したり、明らかに文脈と矛盾したりしない限り、あらゆる適切な順番で行うことができる。本明細書中で使用するあらゆる例または例示的な言い回し（例えば「など」）は、特に主張しない限り、単に本発明をよりよく説明することだけを意図し、本発明の範囲に対する制限を設けるものではない。明細書中のいかなる言い回しも、本発明の実施に不可欠である、請求項に記載されていない要素を示すものとは解釈されないものとする。

20

30

【0124】

本明細書中では、本発明を実施するため本発明者が知っている最良の形態を含め、本発明の好ましい実施の形態について説明している。当業者にとっては、上記説明を読んだ上で、これらの好ましい実施の形態の変形が明らかとなろう。本発明者は、熟練者が適宜このような変形を適用することを予期しており、本明細書中で具体的に説明される以外の方法で本発明が実施されることを予定している。従って本発明は、準拠法で許されているように、本明細書に添付された請求項に記載の内容の変更および均等物をすべて含む。さらに、本明細書中で特に指摘したり、明らかに文脈と矛盾したりしない限り、すべての変形における上記要素のいずれの組合せも本発明に包含される。

40

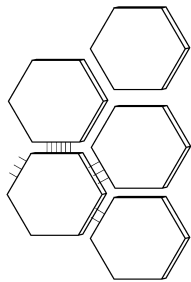
【符号の説明】

【0125】

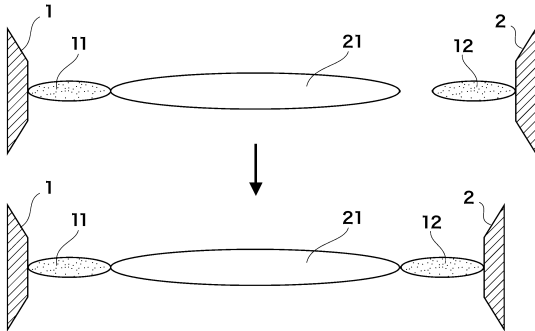
- 1 第 1 の無機フィラー
- 2 第 2 の無機フィラー
- 11 第 1 のシランカップリング剤
- 12 第 2 のシランカップリング剤
- 13 第 1 のシランカップリング剤、シルセスキオキサンを含有するシランカップリング剤
- 21 シルセスキオキサン

50

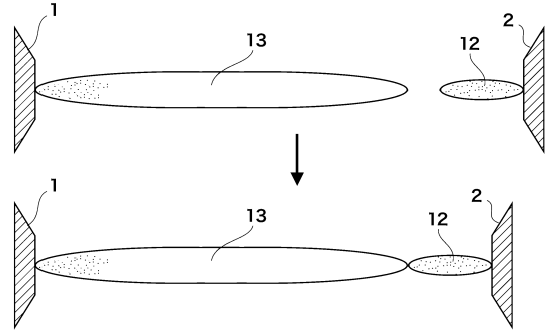
【図 1】



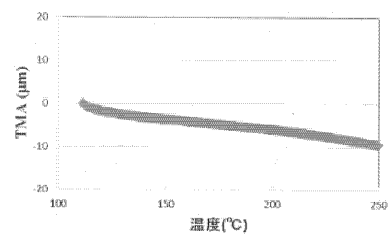
【図 2】



【図 3】

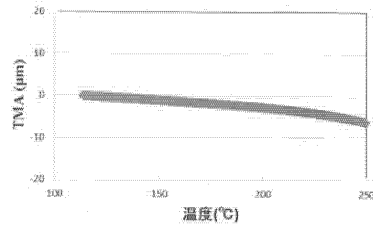


【図 4】



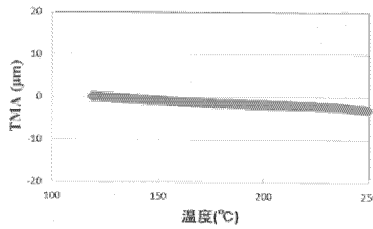
実施例 1

【図 5】



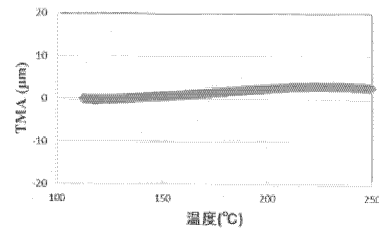
実施例 2

【図 6】



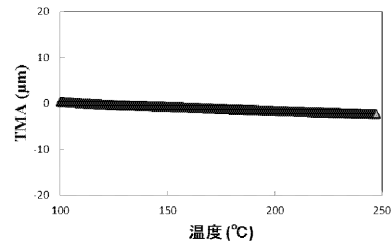
実施例 3

【図 7】



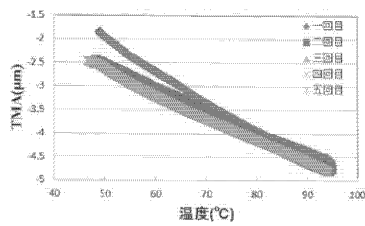
実施例 4

【図 8】



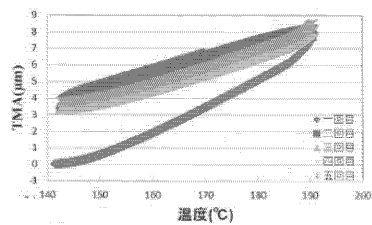
実施例 5

【図 9】



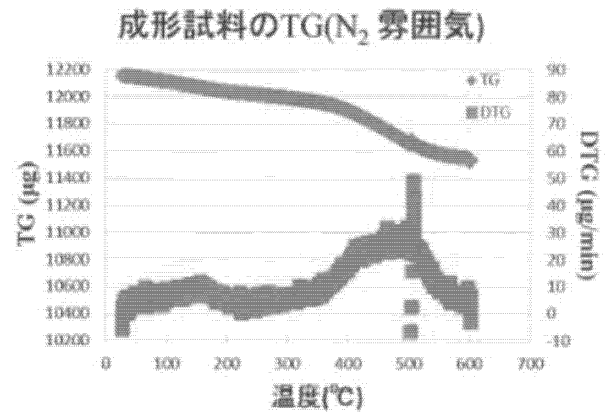
比較例 1 (低温側)

【図 10】



比較例 1 (高温側)

【図 11】



フロントページの続き

- (74)代理人 100100398
弁理士 柴田 茂夫
- (72)発明者 藤原 武
千葉県市原市五井海岸 5 番地の 1 J N C 石油化学株式会社 市原研究所内
- (72)発明者 服部 貴之
千葉県市原市五井海岸 5 番地の 1 J N C 石油化学株式会社 市原研究所内
- (72)発明者 稲垣 順一
千葉県市原市五井海岸 5 番地の 1 J N C 石油化学株式会社 市原研究所内
- (72)発明者 國信 隆史
千葉県市原市五井海岸 5 番地の 1 J N C 石油化学株式会社 市原研究所内
- (72)発明者 滝沢 和宏
千葉県市原市五井海岸 5 番地の 1 J N C 石油化学株式会社 市原研究所内
- (72)発明者 上利 泰幸
大阪府大阪市城東区森之宮 1 丁目 6 番 5 0 号 地方独立行政法人大阪産業技術研究所内
- (72)発明者 平野 寛
大阪府大阪市城東区森之宮 1 丁目 6 番 5 0 号 地方独立行政法人大阪産業技術研究所内
- (72)発明者 門多 丈治
大阪府大阪市城東区森之宮 1 丁目 6 番 5 0 号 地方独立行政法人大阪産業技術研究所内
- (72)発明者 岡田 哲周
大阪府大阪市城東区森之宮 1 丁目 6 番 5 0 号 地方独立行政法人大阪産業技術研究所内

審査官 土橋 敬介

- (56)参考文献 特開 2 0 0 9 - 0 1 3 2 9 4 (J P , A)
特開 2 0 1 0 - 1 1 6 5 4 3 (J P , A)
特開 2 0 1 2 - 1 5 3 8 4 6 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 2 6 5 5 2 7 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 5 / 1 7 0 7 4 4 (W O , A 1)
米国特許出願公開第 2 0 1 2 / 0 2 0 5 3 1 5 (U S , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 K 9 / 0 4
C 0 8 G 5 9 / 3 2
C 0 8 L 6 3 / 0 0
C 0 9 K 5 / 1 4
H 0 1 L 2 3 / 3 7 3