

明 細 書

発明の名称：

疎水性無機粒子、放熱部材用樹脂組成物および電子部品装置

技術分野

[0001] 本発明は、疎水性無機粒子、放熱部材用樹脂組成物および電子部品装置に関する。

背景技術

[0002] 従来、電子機器等において、シート、封止材等の種々の放熱用部材（以下、放熱部材とも呼ぶ。）が使用されている。このような放熱用部材としては、たとえば、無機充填材と、樹脂とを含んだ樹脂組成物を成形したものが使用されている。このような樹脂組成物には、成形性等の観点から高い流動性が求められている。

そこで、無機充填材の粒子表面をシランカップリング剤で表面処理する方法が提案されている（特許文献１）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：特開２００９－００７４０５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 前述したように、放熱用部材に使用される樹脂組成物に関しては高い流動性が求められるため、無機充填材の表面処理を行なうことで、樹脂組成物の流動性を高めることが行なわれている。

しかしながら、これまで、樹脂組成物の流動性を高めることはできたものの、樹脂組成物の熱伝導性の向上は実現し得なかった。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明によれば、

無機粒子を有機化合物が表面修飾した疎水性無機粒子であり、

下記の洗浄工程を実施した当該疎水性無機粒子について、下記の測定条件で重量減少率を算出し、下記の算出式で算出された表面処理前の無機粒子 1 nm^2 当たりの前記有機化合物の分子数が $1.7 \sim 20.0$ 個となる疎水性無機粒子が提供される。

(洗浄工程)

当該疎水性無機粒子 1 質量部に対して、200 質量部のエタノールを添加して、10 分間超音波洗浄を行ない、固液分離を行った後、乾燥する。

(測定条件)

・測定装置：TG-DTA (Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis)

・雰囲気：大気雰囲気

・測定温度：30℃から500℃まで昇温

・昇温速度：10℃/分

(算出式)

1 nm^2 当たりの有機化合物の分子数を N (個)

重量減少率 (%) を R

無機粒子の比表面積 S (m^2/g)

有機化合物の分子量 W (g)

とした場合、

$$N = (6.02 \times 10^{23} \times 10^{-18} \times R \times 1) / (W \times S \times (100 - R))$$

[0006] このような疎水性無機粒子を用いた樹脂組成物は流動性が高く、かつ、熱伝導率が向上したものとなり、優れた流動性と熱伝導性が両立したものとなる。

[0007] さらに、本発明によれば、上述した疎水性無機粒子と、樹脂とを含む放熱部材用樹脂組成物も提供できる。

また、本発明によれば、上述した放熱部材用樹脂組成物を備えた電子部品装置も提供できる。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、樹脂組成物の優れた流動性および優れた熱伝導性を両立させることができる疎水性無機粒子、この疎水性無機粒子を含む樹脂組成物が提供される。

図面の簡単な説明

[0009] 上述した目的、およびその他の目的、特徴および利点は、以下に述べる好適な実施の形態、およびそれに付随する以下の図面によってさらに明らかになる。

[0010] [図1]疎水性無機粒子、有機化合物、無機粒子のF T - I R（拡散反射法）の測定データを示す図である。

[図2]疎水性無機粒子の30～700℃でのF T - I R（拡散反射法）の測定データを示す図である。

[図3]無機粒子の体積基準粒度分布を示す図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。なお、すべての図面において、同様な構成要素には同一符号を付し、その詳細な説明は重複しないように適宜省略される。

また、本実施形態において、「放熱部材」とは、たとえば、優れた熱放散性が要求される半導体装置等の電子部品装置内において、放熱性が要求される部位に使用される部材である。このような部位としては、たとえば、半導体素子などの発熱する電子部品を封止する封止材、半導体パッケージを放熱フィン等の放熱材に接着する接着剤等が挙げられる。

はじめに、本実施形態の疎水性無機粒子の概要について説明する。特に断りがなければ、「～」は以上から以下を示す。

この疎水性無機粒子は、無機粒子を有機化合物で表面修飾した疎水性無機粒子である。

ここで、疎水性無機粒子および無機粒子は、それぞれ粒子群を意味する。

下記の洗浄工程を実施した当該疎水性無機粒子について、下記の測定条件

で重量減少率を算出し、下記の算出式で算出された表面処理前の無機粒子 1 nm^2 当たりの前記有機化合物の分子数が $1.7 \sim 20.0$ 個となる。

(洗浄工程)

当該疎水性無機粒子 1 質量部に対して、200 質量部のエタノールを添加して、10 分間超音波洗浄を行ない、固液分離を行った後、乾燥する。

(測定条件)

・測定装置：TG-DTA (Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis)

・雰囲気：大気雰囲気

・測定温度：30℃から500℃まで昇温

・昇温速度：10℃/分

(算出式)

1 nm^2 当たりの有機化合物の分子数を N (個)

重量減少率 (%) を R

無機粒子の比表面積 S (m^2/g)

有機化合物の分子量 W (g)

とした場合、

$$N = (6.02 \times 10^{23} \times 10^{-18} \times R) / (W \times S \times (100 - R))$$

このような疎水性無機粒子を用いた樹脂組成物は流動性が高く、かつ、熱伝導率が向上し、優れた流動性と熱伝導性とが両立できる。

[0012] 次に、疎水性無機粒子について詳細に説明する。

疎水性無機粒子は、無機粒子を有機化合物（有機修飾剤）で表面修飾したものである。無機粒子を有機化合物で修飾することで、疎水性が高まる。

疎水性無機粒子は、無機材料で構成された粒子核（表面修飾されていない粒子に該当するもの）を有機化合物で表面修飾した表面修飾粒子の粒子群で構成される。

[0013] 無機粒子は、熱伝導性粒子であることが好ましい。無機粒子は、無機材料で構成された粒子核の群であるが、この無機材料の粒子核は、シリカ（溶融

シリカ、結晶シリカ)、アルミナ、酸化亜鉛、窒化珪素、窒化アルミニウム、窒化ホウ素からなる群から選択されるいずれかの材料で構成されることが好ましい。

なかでも、樹脂組成物の流動性および熱伝導性を高める観点から、球状のアルミナを使用することが好ましい。

このような無機粒子を原料として使用するため、疎水性無機粒子の比重は、後述するヘキサン、水よりも大きい。

[0014] 有機化合物は、カルボキシル基、アミノ基、水酸基のいずれか1以上の官能基を有し、前記官能基を介して、無機材料で構成された粒子核の表面に化学結合していることが好ましい。このような官能基は、無機材料で構成された粒子核表面に多く存在する水酸基等と反応しやすく、このような官能基を有する有機化合物は、無機材料で構成された粒子核に化学結合しやすい。

また、有機化合物としては、5以上の炭素鎖で構成される疎水性部分を有するものが好ましい。有機化合物の炭素数は30以下であることが好ましい。また有機化合物がフェノール樹脂の場合には数平均分子量が2000以下、水酸基当量は70以上250以下であることが好ましい。

たとえば、有機化合物としては、グループ(i)～(v)に含まれる化合物から選択される1種以上を使用することができる。

(i) 炭素数(カルボン酸の場合は、カルボキシル基中の炭素を除く)が8以上の直鎖または分岐鎖を有する一塩基酸であるカルボン酸およびアミン

(ii) 炭素数(カルボン酸の場合は、カルボキシル基中の炭素を除く)が6以上の直鎖または分岐鎖を有する二塩基酸であるカルボン酸およびアミン

(iii) 炭素-炭素二重結合を含む直鎖または分岐鎖を有する一塩基酸であるカルボン酸およびアミン

(iv) 芳香環を含む一塩基酸または二塩基酸であるカルボン酸およびアミン

(v) 炭素数6以上のアルコールまたはフェノール化合物

ただし、グループ(i)には、グループ(iii)および(iv)に含まれるものは、含まれない。また、グループ(ii)には、グループ(iv)に含まれるも

のは、含まれない。

なお、無機材料で構成された粒子核一つに1種の有機化合物が化学結合してもよく、また、2種以上の有機化合物が化学結合してもよい。

このような有機化合物で表面修飾されている疎水性無機粒子を、樹脂組成物に含有させた場合、理由は定かではないが、疎水性無機粒子とマトリックス樹脂との界面での流動抵抗が低減され樹脂組成物の流動性をさらに向上させることができる。さらには、上述したような有機化合物で無機粒子を表面修飾することで、疎水性無機粒子とマトリックス樹脂の界面熱抵抗あるいは熱損失を低減することが出来るため、優れた流動性と熱伝導性を両立することが出来る。

[0015] たとえば、グループ (i) は、 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{COOH}$ (n は7～14の整数) および $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{NH}_2$ (n は7～14の整数) からなる。より具体的には、グループ (i) には、デカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、デシルアミン、ウンデシルアミン、トリデシルアミンが含まれる。

[0016] また、グループ (ii) は、たとえば、 $\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_n - \text{COOH}$ (n は6～12の整数) および $\text{NH}_2 - (\text{CH}_2)_n - \text{NH}_2$ (n は6～12の整数) から構成される。 $\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_n - \text{COOH}$ (n は6～12の整数) としては、スベリン酸、セバシン酸があげられる。

さらには、グループ (iii) は、炭素数 (カルボキシル基中の炭素を除く) が12以上30以下の不飽和脂肪酸、炭素数が12以上30以下の脂肪族アミンからなる。不飽和脂肪酸には、オレイン酸、リノール酸が含まれ、脂肪族アミンには、オレイルアミンが含まれる。

グループ (iv) は、たとえば、フタル酸、ヒドロキシ安息香酸、アニリン、トリイジン、ナフチルアミン、アニリン樹脂等の芳香族アミン類からなる。

グループ (v) は、たとえば、フェノール、クレゾール、ナフトール等のフェノール類、フェノール樹脂や前記グループ (i) (ii) (iii) のカルボキ

シル基やアミノ基が水酸基に置き換わったものからなる。前記グループ (i) (ii) (iii) のカルボキシル基やアミノ基が水酸基に置き換わったものとしては、 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{OH}$ (n は7～14の整数)、 $\text{OH} - (\text{CH}_2)_n - \text{OH}$ (n は6～12の整数)、オレイルアルコール、リノレイルアルコールがあげられる。

[0017] ここで、上記有機化合物には、従来公知のカップリング剤を含まないことが好ましい。シランカップリング剤のようにシラノール基を有するものである場合には、本発明の特徴である無機粒子等との相互作用が小さい可能性がある。

[0018] (疎水性無機粒子の物性)

以上のような疎水性無機粒子は、以下の物性を示す。

(物性1)

当該疎水性無機粒子1質量部に対して、200質量部のエタノールを添加して、10分間超音波洗浄を行ない、固液分離を行った後、乾燥する(洗浄工程)。固液分離には、遠心分離機を用いる。

その後、当該疎水性無機粒子0.1gを、ヘキサンと水とを体積比1:1で混合した混合液(25℃)40g(疎水性無機粒子の重量の400倍の重量の混合液)に分散させたときに、50質量%以上の疎水性無機粒子がヘキサンを含む相に移行する。

[0019] より具体的には、以下のような手順で疎水性無機粒子がヘキサンを含む相に移行しているかどうか判定する。

透明容器にヘキサンと水とを体積比1:1で混合した混合液40gを入れておき、前述した洗浄工程後の疎水性無機粒子0.1gを、添加する。その後、30秒間容器を振り、超音波洗浄器を用いて、疎水性無機粒子を、移行した溶媒中に分散させる。その後、2分間、容器を静置する。

ヘキサンは水よりも比重が小さいため、ヘキサンを含む相が容器の上部に形成され、ヘキサンを含まない水相が容器の下部に形成される。その後、スポイト等でヘキサンを含む相を取り出し、ヘキサンを含む相と水相とを分離

する。また、容器として分液ロートを使用して、前記水相を取り出してもよい。

次に、ヘキサンを含む相を乾燥させて、疎水性無機粒子を取り出し、その重量を測定する。これにより、ヘキサンを含む相に移行した疎水性無機粒子の割合を把握することができる。

通常、疎水性無機粒子は、ヘキサンおよび水よりも比重が大きいため、前述した容器中では、疎水性無機粒子は下方に沈殿すると考えられる。しかしながら、本実施形態では、疎水性無機粒子は非常に疎水性が高くヘキサンの親和性が高いため、ヘキサンを含む相中にとどまると考えられる。

そして、このような疎水性無機粒子を樹脂組成物に使用した場合、理由は定かではないが、疎水性無機粒子とマトリクス樹脂との界面での流動抵抗が低減され樹脂組成物の流動性がさらに向上することとなる。また、このような疎水性無機粒子を使用することで、マトリックス樹脂の界面熱抵抗あるいは熱損失を低減することが出来るため、優れた流動性と熱伝導性を両立することが出来る。

[0020] なかでも、前述した洗浄工程を実施した後、0.1 gの疎水性無機粒子をヘキサンと水とを体積比1:1で混合した混合液40 gに分散させたときに、80質量%以上、さらには85質量%以上の疎水性無機粒子がヘキサンを含む相に移行することが好ましい。上限値は特に限定されないが、たとえば、100質量%である。

80質量%以上がヘキサンを含む相に移行するような疎水性無機粒子を製造した場合には、単に有機化合物に表面修飾された疎水性粒子数が多いだけでなく、50質量%程度の疎水性無機粒子がヘキサンを含む相に移行する疎水性無機粒子に比べて、有機化合物の表面修飾状態が非常に良好な状態となっていると推測される。

このことは、後述する重量減少率から算出される無機粒子1 nm²当たりの有機化合物の分子数から、理解することができる。80質量%以上がヘキサンを含む相に移行するような疎水性無機粒子は、重量減少率から算出される

無機粒子 1 nm^2 当たりの有機化合物の分子数が理想的な個数となっていると推測される。

重量減少率から算出される無機粒子 1 nm^2 当たりの有機化合物の分子数が多い場合には、無機粒子に化学結合した有機化合物と他の有機化合物とが水素結合等の化学結合を介して多層構造等の何らかの過剰な状態となり、親水基が外側に向くような状態となっていると考えられる。

これに対し、重量減少率から算出される無機粒子 1 nm^2 当たりの有機化合物の分子数が理想的である場合には、無機粒子を表面修飾した有機化合物と他の有機化合物とが化学結合して、多層構造等の何らかの過剰な状態とならずに、無機材料で構成された粒子核に化学結合した有機化合物の疎水性の部分が無機材料で構成された粒子核の外側に向いているような状態となっており、有機化合物の表面修飾状態が非常に良好な状態となると理解することができる。

このような有機化合物の修飾状態が、樹脂組成物の流動性、熱伝導性に大きく影響を与えると考えられる。

[0021] なお、前述した洗浄工程を実施した後、疎水性無機粒子 0.1 g をヘキサンと水とを体積比 $1:1$ で混合した混合液 40 g に分散させたときに、ヘキサンと水との混在相が形成された場合、この混在相中に疎水性無機粒子の一部が存在することが好ましい。

このときには、 80 質量%以上、さらには、 85 質量%以上の疎水性無機粒子がヘキサンを含む相に移行することが好ましい。

[0022] 理由は明らかではないが、疎水性無機粒子をヘキサンと水とを体積比 $1:1$ で混合した混合液に分散させた場合、ヘキサンと水との混在層が形成されることがある。このとき、ヘキサンと水との混合液の水相（ヘキサンを含まない相）は、透明となる。たとえば、予め水を特定のセルに入れ、波長 600 nm で透過率を測定し $T1\%$ とする。次に、疎水性無機粒子を分散させたヘキサンと水との混合液から、水相（ヘキサンを含まない相）を抽出して、前述した特定のセルに入れ、波長 600 nm で透過率（ $T2\%$ ）を測定する。

そして、 $(T1 - T2) / T1$ が0以上、0.05以下となることが好ましい。

このように、疎水性無機粒子をヘキサンと水とを体積比1:1で混合した混合液に分散させた場合、ヘキサンと水との混在層が形成される場合には、理由は不明であるが、樹脂組成物の流動性、熱伝導性がより高まる。

[0023] なお、本発明の効果をより顕著に奏するには疎水性無機粒子の平均粒径(d_{50})は、0.1~100 μm であることが好ましく、0.1~10 μm がより好ましく、0.1~5 μm が最も好ましい。平均粒径は、レーザー回折・散乱法による粒子径分布測定方法に準じて(株)島津製作所製のレーザー回折式粒度分布測定装置SALD-7000(レーザー波長:405nm)等を用いて測定することができる。

[0024] (物性2)

疎水性無機粒子は、以下の物性を有することが好ましい。

下記の測定条件で測定された重量減少率から、下記の算出式で算出される表面処理前の無機粒子1nm²当たりの有機化合物の分子数が1.7~20.0個となる。

(測定条件)

・測定装置: TG-DTA (Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis)

・測定温度: 30℃から500℃まで昇温

・昇温速度: 10℃/分

(算出式)

無機粒子1nm²当たりの有機化合物の分子数をN(個)

重量減少率(%)をR

無機粒子の比表面積S(m²/g)

有機化合物の分子量W(g)

とした場合、

$$N = (6.02 \times 10^{23} \times 10^{-18} \times R \times 1) / (W \times S \times (100 - R))$$

(ただし疎水性無機粒子 1 g あたりの重量減少量 (g) = $R \times 1 / 100$ である。)

[0025] より具体的には、以下のようにして重量減少率 R (%) を測定する。

疎水性無機粒子 1 質量部に対して、200 質量部のエタノールを添加して、10 分間超音波洗浄を行ない、固液分離を行った後、乾燥する。その後、疎水性無機粒子を、40 mg サンプリングして、TG-DTA で、200 ml / min の空気気流下で、10℃/分の昇温速度で、30℃から500℃まで昇温した後の重量減少率 R (TG-DTA 測定前の重量に対する減少率) を測定する。

[0026] また、無機粒子の比表面積 S は、窒素吸着による BET 法で計測することができる。

[0027] 重量減少率 R から算出される無機粒子 1 nm² 当たりの有機化合物の分子数が 1.7 個以上である場合には、有機化合物により無機粒子表面が十分に修飾され、有機化合物の表面修飾状態が非常に良好な状態となる。そして、このような疎水性無機粒子を樹脂組成物に含有させた場合には、疎水性無機粒子とマトリックス樹脂の界面の状態が最適な状態で安定し、樹脂組成物の流動性を高めるとともに熱伝導性も高めることができる。

[0028] 一方、重量減少率 R から算出される無機粒子 1 nm² 当たりの有機化合物の分子数が 20.0 個以下である場合にも、有機化合物の表面修飾状態が非常に良好な状態となり、このような疎水性無機粒子を樹脂組成物に含有させた場合には、疎水性無機粒子とマトリックス樹脂の界面の状態が最適な状態で安定し、樹脂組成物の流動性を高めるとともに熱伝導性も高めることができる。

なお、重量減少率 R から算出される無機粒子 1 nm² 当たりの有機化合物の分子数が非常に多い場合には、無機粒子に化学結合した有機化合物と他の有機化合物とが水素結合等の化学結合を介して多層構造等の何らかの過剰な状態となり、親水基が外側に向くような状態となっていると考えられる。そして、過剰の有機化合物が疎水性無機粒子とマトリックス樹脂との界面の状態を

不安定にして流動性、熱伝導性への効果が得られにくい。

そこで、重量減少率Rから算出される無機粒子 1 nm^2 当たりの有機化合物の分子数を 20.0 個以下とすることが好ましい。

[0029] 以上のように、重量減少率Rから算出される無機粒子 1 nm^2 当たりの有機化合物の分子数が 1.7 ~ 20.0 個である場合には、この疎水性無機粒子を樹脂組成物に含有させた場合に、疎水性無機粒子とマトリックス樹脂の界面の状態が最適な状態で安定し、樹脂組成物の流動性を高めるとともに熱伝導性も高めることができる。

また、重量減少率Rから算出される無機粒子 1 nm^2 当たりの有機化合物の分子数は、2.0 ~ 10.0 個であることがより好ましい。

[0030] (製造方法)

次に、疎水性無機粒子の製造方法について説明する。

本実施形態では、高温高圧水を反応場として、無機粒子と、有機化合物とを反応させて疎水性無機粒子を製造する。

はじめに、無機粒子を用意する。たとえば、平均粒径 d_{50} が 0.1 ~ 100 μm である無機粒子を使用して、疎水性無機粒子を製造することが好ましい。そのため、疎水性無機粒子の平均粒径は凝集がない限りほぼ原料無機粒子と同じ 0.1 ~ 100 μm となる。

なお、粒度分布は、JIS M8100 粉塊混合物—サンプリング方法通則に準じて疎水性無機粒子を採取し、JIS R 1622—1995 ファインセラミック原料粒子径分布測定のための試料調整通則に準じて、疎水性無機粒子を測定用試料として調整し、JIS R 1629—1997 ファインセラミック原料のレーザー回折・散乱法による粒子径分布測定方法に準じて（株）島津製作所製のレーザー回折式粒度分布測定装置 SALD-7000（レーザー波長：405 nm）等を用いて測定することができる。

[0031] はじめに、水に無機粒子、有機化合物を添加する（以下これを混合物という）。

そして、密閉状態にて、前記混合物の温度を 250℃ 以上、500℃ 以下

とし、圧力を2 MPa以上、50 MPa以下、好ましくは2 MPa以上、45 MPa以下とする。この状態を一般的に超臨界または亜臨界状態と言う場合もある。

なお、混合物の温度は、到達温度にもよるが、たとえば、3分～10分かけて、室温（たとえば、25℃）から所定の温度（250℃～500℃）に達する。

その後、混合物にかかる圧力を2 MPa以上、40 MPa以下としながら、前記所定の温度を3～8分間、好ましくは3～5分間維持する。その後、冷却する。

ここで、長時間加熱してしまうと、有機化合物が分解してしまい、疎水性の高い疎水性無機粒子を得ることが困難となってしまう可能性があるため、所定の温度での加熱時間は前記のように設定すると好ましい。

混合物中の水が250℃以上、500℃以下、圧力が2 MPa以上、40 MPa以下となった状態で、無機粒子と、有機化合物とが化学結合することとなる。

上記反応の実施については、高温高压の反応場を提供し得る装置として当業者で公知の装置を使用すればよいが、例えばオートクレーブなどのバッチ式反応装置や、流通式反応装置を使用することができる。また反応が終了した後の後処理については、未反応の有機化合物等の疎水性無機粒子以外の反応残渣を洗浄する工程、固液分離により疎水性無機粒子を取り出す工程、乾燥工程、凝集を解砕する工程等を適宜実施することは本発明の効果を損なわない範囲において許容されるものである。

上記洗浄工程で使用する洗浄剤としては疎水性無機粒子に付着した有機化合物を洗浄し得るものであれば、何ら限定されるものではないが、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒等が好ましいものとして例示される。また洗浄には必要に応じて超音波を使用してもよい。さらに固液分離工程では、当業者に公知の濾過、遠心分離等の工

程を用いることができる。乾燥工程は、一般的な常圧加熱乾燥、真空乾燥、凍結真空乾燥等の手法を使用できる。

[0032] 無機粒子と有機化合物とが化学結合していることは、得られた疎水性無機粒子を T G - D T A (Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis)、F T - I R (フーリエ変換型赤外分光)、C P M A S (Cross Polarization Magic Angle Spinning) NMR、P S T M A S NMR等で計測することで確認することができる。

たとえば、T G - D T Aでは、以下のようにして、無機粒子と、有機化合物とが化学結合していることを理解することができる。

[0033] まず、得られた疎水性無機粒子 1 質量部に対して、200 質量部のエタノールを添加して、10 分間超音波洗浄を行ない、固液分離を行った後、乾燥する。これにより、疎水性無機粒子に未反応の有機化合物が付着していても、未反応の有機化合物は除去されることとなる。

その後、T G - D T Aの測定を行なうと、有機化合物由来の発熱ピークを観察することができる。無機粒子と、有機化合物とが化学結合していない場合には、エタノールで超音波洗浄した時に、有機化合物がエタノール中に溶解し、固液分離により有機化合物が除去されるため、T Gチャートにおいて重量減少が殆どみられず、かつD T Aチャートにおいても発熱ピークが検出されない。これに対し、発熱ピークがあらわれるのは、無機粒子と、有機化合物とが強固に結合、すなわち化学結合しているため、有機化合物が揮発せずに燃焼することとなる。

[0034] また、有機化合物のF T - I R (拡散反射法)の測定データと、疎水性無機粒子のF T - I R (拡散反射法)の測定データとを比較することでも、無機粒子と、有機化合物とが化学結合していることを確認することができる。

その例(室温での測定結果)を図1に示す。

5 c c 管型オートクレーブに、(株)アドマテックス製A O - 5 0 2 (平均粒径0.6 μ m、比表面積7.5 m²/g) 100 m g、純水2.5 c c、オレイン酸30 m gを仕込み、オートクレーブを密閉した。これを、振とう

式加熱攪拌装置（（株）AKICO製）に投入し、5分間かけて室温から400℃とし、400℃で振とうさせながら5分間加熱した。この時のオートクレーブ内圧は38MPaとなった。加熱終了後、冷水を用いてオートクレーブを急冷し、内容物を50ml遠沈管に取り出した。これにエタノール20mlを入れ、未反応のオレイン酸を洗い流すことを目的として、10分間超音波洗浄を行った。その後、冷却遠心機（（株）久保田製作所製3700）を用いて、10000G、20℃、20分間の条件で固液分離を行った。更に、この洗浄、固液分離を2回繰り返し、未反応のオレイン酸を洗い流した。これをシクロヘキサンに再分散し、真空凍結乾燥機（（株）アズワン製VFD-03）を用いて24時間乾燥し、疎水性無機粒子を得た。その後、得られた疎水性無機粒子1質量部に対して、200質量部のエタノールを添加して、10分間超音波洗浄を行ない、固液分離を行った後、乾燥した。この乾燥後の疎水性無機粒子のFT-IR（拡散反射法）の測定データを測定した。

図1に示すようにオレイン酸のデータでは、 1711 cm^{-1} の部分にピークが現れる。これは、オレイン酸が二量体化していることを示している。なお、オレイン酸が単量体で存在する場合には、 1760 cm^{-1} 付近にピークが現れる。

これに対し、疎水性無機粒子では、 1711 cm^{-1} の部分、 1760 cm^{-1} 付近にピークがなく、オレイン酸の状態では存在していないことがわかる。また、疎水性無機粒子では、 1574 cm^{-1} の部分にピークがあり、これは、 -COO- が存在していることを示している。

なお、アルキル鎖部分のピークは、オレイン酸の場合と、疎水性無機粒子の場合とで一致していた。

これに加え、さらには、FT-IR（拡散反射法）で温度を昇温させて、各温度でのスペクトルをK-M（Kubelka-Munk）変換した結果を見ても確認することができる。その例を図2に示す。

前述した疎水性無機粒子をFT-IRで30～700℃にて測定した。図

2に示すように、450℃以上で=C-H伸縮を示す3005 cm⁻¹の波数のピーク、C-H₃非対称伸縮を示す2955 cm⁻¹の波数のピーク、C-H₂非対称伸縮を示す2925 cm⁻¹の波数のピーク、C-H₂対称伸縮を示す2855 cm⁻¹の波数のピークが減少している。また、-COO⁻の存在を示す1574 cm⁻¹の波数のピークも450℃以上で減少している。

これにより、オレイン酸が450℃以上で脱離を開始していることがわかる。すなわち、オレイン酸と、無機粒子とが強固な結合、すなわち化学結合していると理解できる。

[0035] さらに、有機化合物単体の¹³C-CPMAS NMRと、疎水性無機粒子の¹³C-CPMAS NMR、¹³C-PSTMAS NMRとからも、無機粒子と、有機化合物とが化学結合していることを確認することができる。

[0036] (樹脂組成物)

次に、樹脂組成物について説明する。

樹脂組成物は、前述した疎水性無機粒子と、樹脂とを含む。

この樹脂組成物は、たとえば、放熱用部材に使用されるものであり半導体素子の封止材に使用される。そして、この樹脂組成物は放熱部材として電子部品装置に搭載される。

ここで、前述したように、本実施形態において、放熱部材とは、たとえば、優れた熱放散性が要求される半導体装置等の電子部品装置内において、放熱性が要求される部位に使用される部材である。このような部位としては、たとえば、半導体素子などの発熱する電子部品を封止する封止材、半導体パッケージを放熱フィン等の放熱材に接着する接着剤等が挙げられる。

本実施形態に係る樹脂組成物は、特に半導体素子などの発熱する電子部品を封止する封止材として好適に用いられる。

樹脂は、たとえば、熱硬化性樹脂を含む。熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、シアネートエステル樹脂、ユリア（尿素）樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビスマレイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ジアリル

フタレート樹脂、シリコン樹脂、ベンゾオキサジン環を有する樹脂等のいずれか1種以上を使用できる。

なお、硬化剤に該当する樹脂は、熱硬化性樹脂には含まない。

[0037] エポキシ樹脂は、1分子内にエポキシ基を2個以上有するモノマー、オリゴマー、ポリマー全般であり、その分子量、分子構造を特に限定するものではない。

エポキシ樹脂として、たとえば、ビフェニル型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、スチルベン型エポキシ樹脂、ハイドロキノン型エポキシ樹脂等の2官能性または結晶性エポキシ樹脂；

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂；

フェニレン骨格含有フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ビフェニレン骨格含有フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、フェニレン骨格含有ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂等のフェノールアラルキル型エポキシ樹脂；

トリフェノールメタン型エポキシ樹脂およびアルキル変性トリフェノールメタン型エポキシ樹脂等の3官能型エポキシ樹脂；

ジシクロペンタジエン変性フェノール型エポキシ樹脂、テルペン変性フェノール型エポキシ樹脂等の変性フェノール型エポキシ樹脂；

トリアジン核含有エポキシ樹脂等の複素環含有エポキシ樹脂等が挙げられる。これらは1種類を単独で用いても2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0038] シアネートエステル樹脂としては、たとえば、ハロゲン化シアン化合物とフェノール類とを反応させたものや、これを加熱等の方法でプレポリマー化したもの等を用いることができる。具体的な形態としてはたとえば、ノボラック型シアネート樹脂、ビスフェノールA型シアネート樹脂、ビスフェノールE型シアネート樹脂、テトラメチルビスフェノールF型シアネート樹脂等のビスフェノール型シアネート樹脂等を挙げることができる。これらを単独

または2種類以上組み合わせて使用することができる。

[0039] 樹脂組成物は、硬化剤を含んでもよく、硬化剤は、樹脂の種類に応じた適宜選択される。

たとえば、エポキシ樹脂に対する硬化剤としては、エポキシ樹脂と反応して硬化させるものであればよく、当業者に公知のものが使用でき、たとえば、ジエチレントリアミン(DETA)、トリエチレントリアミン(TETA)、メタキシレンジアミン(MXDA)などの脂肪族ポリアミン、ジアミノジフェニルメタン(DDM)、*m*-フェニレンジアミン(MPDA)、ジアニソジフェニルホルボン(DDS)などの芳香族ポリアミンのほか、ジシアニジアミド(DICY)、有機酸ジヒドразиドなどを含むポリアミン化合物

；
ヘキサヒドロ無水フタル酸(HHPA)、メチルテトラヒドロ無水フタル酸(MTHPA)などの脂環族酸無水物、無水トリメリット酸(TMA)、無水ピロメリット酸(PMDA)、ベンゾフェノントラカルボン酸(BTD A)などの芳香族酸無水物などを含む酸無水物；

フェニレン骨格含有フェノールアラルキル樹脂、フェニレン骨格含有ナフトールアラルキル樹脂等のフェノールアラルキル樹脂などのポリフェノール化合物およびビスフェノールAなどのビスフェノール化合物；
ポリサルファイト、チオエステル、チオエーテルなどのポリメルカプタン化合物；

イソシアネートプレポリマー、ブロッカ化イソシアネートなどのイソシアネート化合物；

カルボン酸含有ポリエステル樹脂などの有機酸類；
ベンジリジメチルアミン(BDMA)、2,4,6-トリジメチルアミノメチルフェノール(DMP-30)などの3級アミン化合物；
2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール(EM124)などのイミダゾール化合物；

B F 3 錯体などのルイス酸；

ノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂などのフェノール樹脂；

メチロール基含有尿素樹脂のような尿素樹脂；および

メチロール基含有メラミン樹脂のようなメラミン樹脂などが挙げられる。

[0040] これらの硬化剤の中でも特にフェノール系樹脂を用いることが好ましい。

本実施形態で用いられるフェノール系樹脂は、1分子内にフェノール性水酸基を2個以上有するモノマー、オリゴマー、ポリマー全般であり、その分子量、分子構造を特に限定するものではないが、たとえばフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂、テルペン変性フェノール樹脂、トリフェノールメタン型樹脂、フェノールアラルキル樹脂（フェニレン骨格、ビフェニレン骨格等を有する）等が挙げられ、これらは1種類を単独で用いても2種以上を併用しても差し支えない。

[0041] 各成分の配合量は、樹脂組成物の目的に応じて適宜設定されるが、たとえば、封止材に使用される場合には、疎水性無機粒子を含む無機充填材を組成物全体に対し、80質量%以上、95質量%以下とすることが好ましい。なかでも、85質量%以上、93質量%以下であることが好ましい。

無機充填材中の疎水性無機粒子の割合は、無機充填材全体に対して5～30質量%であることが好ましい。5質量%以上とすることで、樹脂組成物の流動性、熱伝導性の向上に寄与する粒子を一定量確保することができる。また、30質量%以下とすることが、本発明の効果を顕著に奏するため好ましい。

[0042] また疎水性無機粒子の比表面積は、特に限定するものではないが、表面処理前の無機粒子の比表面積に対し、好ましくはプラスマイナス30%以下、より好ましくはプラスマイナス25%以下、さらに好ましくはプラスマイナス20%以下変化し、例えば0.1～1 μ mの範囲にある極大点を含み、他の極大点を含まない粒径の範囲を疎水性無機粒子で構成する場合には、比表

面積は $3 \text{ (m}^2/\text{g)}$ 以上 $12 \text{ (m}^2/\text{g)}$ 以下となることが好ましい。ここで、疎水性無機粒子の比表面積は、窒素吸着による B E T 法により測定した値である。

さらには、無機充填材が体積基準粒度分布の極大点を複数有する場合、コストと樹脂組成物の流動性向上等の性能とのバランスの観点から、最も小さい極大点を含み、他の極大点を含まない粒径の範囲を、前述した疎水性無機粒子で構成することが好ましい。

たとえば、無機充填材が体積基準粒度分布の極大点を $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 、 $3 \sim 8 \mu\text{m}$ 、 $36 \sim 60 \mu\text{m}$ のそれぞれに有する場合には、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲にある極大点を含み、他の極大点を含まない粒径の範囲を、疎水性無機粒子で構成する。

たとえば、図 3 のような無機充填材が粒径分布を有する場合、丸で囲んだ $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲にあるものが疎水性無機粒子であることが好ましい。

このように、最も小さい極大点を含む粒径の範囲を疎水性無機粒子とすることで、樹脂組成物の粘度が低下して、流動性を確実に高めることができる。

[0043] また、樹脂組成物が封止材に使用される場合には、熱硬化性樹脂は、たとえば、 $1 \sim 15$ 質量%であることが好ましく、 $2 \sim 12$ 質量%であることがより好ましく、 $2 \sim 10$ 質量%であることがさらに好ましい。

さらには、硬化剤は、 $0.1 \sim 5$ 質量%であることが好ましい。

[0044] そして、以上のような樹脂組成物は流動性に優れるとともに熱伝導性にも優れたものとなる。

[0045] なお、樹脂組成物は、必要に応じて硬化促進剤、カルナバワックス等の天然ワックス、ポリエチレンワックス等の合成ワックス、ステアリン酸やステアリン酸亜鉛等の高級脂肪酸及びその金属塩類、パラフィン等の離型剤、カーボンブラック、ベンガラ等の着色剤；臭素化エポキシ樹脂、三酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、硼酸亜鉛、モリブデン酸亜鉛、フォスファゼン等の難燃剤；酸化ビスマス水和物等の無機イオン交換

体；シリコンオイル、シリコンゴム等の低応力化成分；酸化防止剤等の各種添加剤を含んでいてもよい。

また、シランカップリング剤を本願発明の効果を損なわない範囲で使用することは差し支えない。

[0046] なお、本発明は前述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる範囲での変形、改良等は本発明に含まれるものである。

実施例

[0047] 次に、本発明の実施例について説明する。

(実施例 1)

(疎水性無機粒子（表面修飾アルミナ 1）の製造)

5 c c 管型オートクレーブに、（株）アドマテックス製 A O - 5 0 2（平均粒径 0. 6 μ m、比表面積 7. 5 m²/g）1 0 0 m g、純水 2. 5 c c、ラウリン酸 3 0 m g を混合した後、仕込み、オートクレーブを密閉した。これを、振とう式加熱攪拌装置（（株）A K I C O 製）に投入し、室温から 5 分間かけて 4 0 0 °C とし、4 0 0 °C で振とうさせながら 5 分間加熱した。この時のオートクレーブ内圧は 3 8 M P a となった。加熱終了後、冷水を用いてオートクレーブを急冷し、内容物を 5 0 m l 遠沈管に取り出した。これにエタノール 2 0 m l を入れ、未反応のラウリン酸を洗い流すことを目的として、1 0 分間超音波洗浄を行った。その後、冷却遠心機（（株）久保田製作所製 3 7 0 0）を用いて、1 0 0 0 0 G、2 0 °C、2 0 分間の条件で固液分離を行った。更に、この洗浄、固液分離を 2 回繰り返す、未反応のラウリン酸を洗い流した。これをシクロヘキサンに再分散し、真空凍結乾燥機（（株）アズワン製 V F D - 0 3）を用いて 2 4 時間乾燥し、疎水性無機粒子を得た。得られた疎水性無機粒子を以下の方法で評価した。結果を表 1 に示す。なお、後述する実施例、比較例においても、同様の方法で評価を行なっている。

[0048] （評価方法）

(疎水性無機粒子のヘキサンを含む相への移行)

前記で得た疎水性無機粒子 1 質量部とエタノールを 200 質量部を混合し、超音波洗浄を 10 分間行った。その後、冷却遠心機（（株）久保田製作所製 3700）を用いて、10000 G、20℃、20 分間の条件で固液分離を行った。その後真空乾燥機を用いて 40℃で 24 時間乾燥した。

次に、容器にヘキサンと水とを体積比 1:1 で混合した混合液 40 g を入れておき、前述した超音波洗浄後の疎水性無機粒子 0.1 g を、添加した。その後、30 秒間容器を振り、超音波洗浄器を用いて、疎水性無機粒子を、移行した溶媒中に分散させた。その後、2 分間、容器を静置した。ヘキサンは水よりも比重が小さいため、ヘキサンを含む相が容器の上部に形成され、ヘキサンを含まない水相が容器の下部に形成された。その後、スポイト等でヘキサンを含む相を取り出し、ヘキサンを含む相（ヘキサン相およびヘキサンと水との混在相がある場合には混在相も含む）と水相とを分離した。

次に、ヘキサンを含む相を乾燥させて、疎水性無機粒子を取り出し、その重量を測定し、ヘキサンを含む相に移行した疎水性無機粒子の割合を算出した。

[0049]（疎水性無機粒子の重量減少率から算出される無機粒子 1 nm² 当たりの前記有機化合物の分子数）

（測定条件）

・測定装置：TG-DTA（Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis）

・測定温度：30℃から 500℃まで昇温

・昇温速度：10℃/分

（算出式）

無機粒子 1 nm² 当たりの有機化合物の分子数を N（個）

重量減少率（%）を R

無機粒子の比表面積 S（m²/g）

有機化合物の分子量 W（g）

とした場合、

$$N = (6.02 \times 10^{23} \times 10^{-18} \times R \times 1) / (W \times S \times (100 - R))$$

(ただし疎水性無機粒子 1 g あたりの重量減少量 (g) = $R \times 1 / 100$ である)

[0050] まず、重量減少率 R (%) を測定した。

前記で得た疎水性無機粒子 1 質量部とエタノールを 200 質量部を混合し、超音波洗浄を 10 分間行った。その後、冷却遠心機 ((株) 久保田製作所製 3700) を用いて、10000 G、20℃、20 分間の条件で固液分離を行った。その後真空乾燥機を用いて 40℃ で 24 時間乾燥した。その後、疎水性無機粒子を、40 mg サンプリングして、TG-DTA で、200 ml / min の空気気流下で、10℃ / 分の昇温速度で、30℃ から 500℃ まで昇温した後の重量減少率 R (TG-DTA 測定前の重量に対する減少率) を測定した。

さらに、無機粒子の比表面積 S は、窒素吸着による BET 法で計測した。

[0051] (樹脂組成物の製造)

エポキシ樹脂 1 (三菱化学社製 YX4000K) 4.50 質量部、硬化剤 1 (明和化成社製 MEH-7500) 2.15 質量部、球状アルミナ (電気化学工業社製 DAW-45 平均粒径 45 μm) 57.5 質量部、球状アルミナ (電気化学工業社製 DAW-05 平均粒径 5 μm) 25.0 質量部、前述した疎水性無機粒子 (表面修飾アルミナ 1) 10 質量部、シランカップリング剤 1 (信越化学社製 KBM-403) 0.20 質量部、硬化促進剤 1 (トリフェニルホスフィン) 0.15 質量部、カルナバワックス 0.20 質量部、カーボンブラック 0.30 質量部をミキサーに投入して、2 分間常温混合した。その後、二本ロールで約 3 分間加熱混練し、冷却後粉碎してエポキシ樹脂組成物とした。得られたエポキシ樹脂組成物を以下の方法で評価した。結果を表 1 に示す。なお、後述する実施例、比較例においても、同様の方法で評価を行なっている。

また、使用する疎水性無機粒子は実施例に基づいて必要量を予め準備した。

[0052] (樹脂組成物の熱伝導率)

低压トランスファー成形機を用い、金型温度 175℃、注入圧力 6.9 MPa、硬化時間 120 秒の条件で樹脂組成物を注入成形し、試験片 (10×10 mm、厚さ 1.0 mm) を作製し、175℃、2 時間で後硬化した。得られた試験片を NETZSCH 社製のキセノンフラッシュアナライザー LFA 447 を用いて熱拡散率を測定した。また、アルファーマラージュ (株) 製の電子比重計 SD-200L を用いて、熱伝導率測定に用いた試験片の比重を測定し、更に、(株) リガク製の示差走査熱量計 DSC 8230 を用いて、熱伝導率及び比重測定に用いた試験片の比熱を測定した。ここで測定した熱拡散率、比重及び比熱を用いて、熱伝導率を算出した。熱伝導率の単位は W/m・K である。

◎：熱伝導率が 6.0 W/m・K 以上

○：熱伝導率が 5.5 W/m・K 以上、5.9 W/m・K 以下

△：熱伝導率が 5.0 W/m・K 以上、5.4 W/m・K 以下

×：熱伝導率が 5.0 W/m・K 未満

[0053] (樹脂組成物のスパイラルフロー)

低压トランスファー成形機 (コータキ精機株式会社製、KTS-15) を用いて、EMMI-1-66 に準じたスパイラルフロー測定用の金型に、金型温度 175℃、注入圧力 6.9 MPa、保圧時間 120 秒の条件でエポキシ樹脂組成物を注入、硬化させ、流動長を測定した。単位は cm である。

◎：スパイラルフロー長が 110 cm 以上

○：スパイラルフロー長が 90 cm 以上、109 cm 以下

△：スパイラルフロー長が 70 cm 以上、89 cm 以下

×：スパイラルフロー長が 70 cm 未満

[0054] (粒度分布)

各粒子 (疎水性無機粒子の原料となる粒子、球状アルミナ等) の平均粒径は、JIS M8100 粉塊混合物—サンプリング方法通則に準じて無機充填材を採取し、JIS R 1622-1995 ファインセラミック原料粒子径

分布測定のための試料調整通則に準じて、無機充填材を測定用試料として調整し、JIS R 1629-1997フラインツク原料のレーザー一回折・散乱法による粒子径分布測定方法に準じて(株)島津製作所製のレーザー一回折式粒度分布測定装置SALD-7000(レーザー波長:405nm)等を用いて測定した。

[0055] (実施例2)

実施例1の疎水性無機粒子の製造において、有機化合物としてデシルアミンを使用して表面修飾アルミナ2を得た。他の点は実施例1と同様である。

[0056] (実施例3)

実施例1の疎水性無機粒子の製造において、有機化合物としてスベリン酸を使用して表面修飾アルミナ3を得た。他の点は実施例1と同様である。

[0057] (実施例4)

実施例1の疎水性無機粒子の製造において、有機化合物としてオレイン酸を使用して表面修飾アルミナ4を得た。その他の点は、実施例1の疎水性無機粒子の製造と同じである。

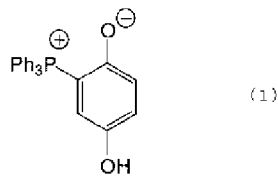
その後、以下のようにして樹脂組成物を得た。

(樹脂組成物の製造)

エポキシ樹脂1(三菱化学社製 YX4000K)4.40質量部、硬化剤1(明和化成社製 MEH-7500)2.10質量部、球状アルミナ(電気化学工業社製 DAW-45 平均粒径45 μ m)57.5質量部、球状アルミナ(電気化学工業社製 DAW-05 平均粒径5 μ m)25.0質量部、前述した疎水性無機粒子(表面修飾アルミナ4)1.0質量部、シリカゾリソグ剤2(信越化学社製 KBM-573)0.20質量部、硬化促進剤2(以下の式(1)に示す)0.3質量部、カルナバツクス0.20質量部、カーボンブラック0.30質量部をミキサーに投入して、2分間常温混合した。その後、二本ロールで約3分間加熱混練し、冷却後粉碎してエポキシ樹脂組成物とした。

[0058]

[化1]



[0059] (実施例 5)

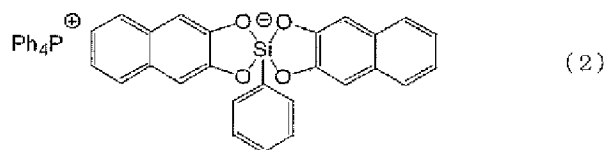
実施例 1 の疎水性無機粒子の製造において、有機化合物としてオレイン酸を使用するとともに、オレイン酸の使用量を 5 mg とした。これにより、表面修飾アルミナ 5 を得た。その他の点は、実施例 1 の疎水性無機粒子の製造と同じである。

その後、以下のようにして樹脂組成物を得た。

(樹脂組成物の製造)

エポキシ樹脂 1 (三菱化学社製 YX4000K) 4.33 質量部、硬化剤 1 (明和化成社製 MEH-7500) 2.07 質量部、球状アルミナ (電気化学工業社製 DAW-45 平均粒径 45 μm) 57.5 質量部、球状アルミナ (電気化学工業社製 DAW-05 平均粒径 5 μm) 25.0 質量部、前述した疎水性無機粒子 (表面修飾アルミナ 5) 10 質量部、シランカップリング剤 2 (信越化学社製 KBM-573) 0.20 質量部、硬化促進剤 3 (以下の式 (2) に示す) 0.4 質量部、カルナバワックス 0.20 質量部、カーボンブラック 0.30 質量部をミキサーに投入して、2 分間常温混合した。その後、二本ロールで約 3 分間加熱混練し、冷却後粉碎してエポキシ樹脂組成物とした。

[0060] [化2]



[0061] (実施例 6)

実施例 1 の疎水性無機粒子の製造において、有機化合物としてリノール酸

を使用した。これにより、表面修飾アルミナ6を得た。他の点は実施例1と同様である。

[0062] (実施例7)

実施例1の疎水性無機粒子の製造において、有機化合物としてオレイルアミンを使用した。これにより、表面修飾アルミナ7を得た。他の点は実施例1と同様である。

[0063] (実施例8)

実施例1の疎水性無機粒子の製造において、有機化合物としてテレフタル酸を使用した。これにより、表面修飾アルミナ8を得た。他の点は実施例1と同様である。

[0064] (実施例9)

実施例1の疎水性無機粒子の製造において、有機化合物としてヒドロキシ安息香酸を使用した。これにより、表面修飾アルミナ9を得た。他の点は実施例1と同様である。

[0065] (実施例10)

実施例1の疎水性無機粒子の製造において、有機化合物としてフェノールノボラック樹脂（住友ベークライト（株）製 商品名PR-HF-3）を使用した。これにより、表面修飾アルミナ10を得た。他の点は実施例1と同様である。

[0066] (実施例11)

実施例1の疎水性無機粒子の製造において、無機粒子として、アドマテックス製の商品名SO-E2である球状シリカ（平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ 、比表面積 $5.5\text{m}^2/\text{g}$ ）を使用した。有機化合物としてはオレイン酸を使用した。これにより、表面修飾シリカ1を得た。その他の点は、実施例1の疎水性無機粒子の製造と同じである。

その後、以下のようにして樹脂組成物を得た。

（樹脂組成物の製造）

エポキシ樹脂2（日本化薬社製 NC-3000）3.75質量部、硬化

剤 2（明和化成社製 MEH-7851SS）2.76 質量部、球状アルミナ（電気化学工業社製 DAW-45 平均粒径 $45\ \mu\text{m}$ ）57.5 質量部、球状アルミナ（電気化学工業社製 DAW-05 平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ ）25.0 質量部、前述した疎水性無機粒子（表面修飾シリカ 1）10 質量部、シランカップリング剤 2（信越化学社製 KBM-573）0.20 質量部、硬化促進剤 2（式（1）で示す）0.3 質量部、カルナバワックス 0.20 質量部、カーボンブラック 0.30 質量部をミキサーに投入して、2 分間常温混合した。その後、二本ロールで約 3 分間加熱混練し、冷却後粉碎してエポキシ樹脂組成物とした。

[0067]（実施例 12）

（疎水性無機粒子（表面修飾アルミナ 11）の製造）

5 cc 管型オートクレーブに、（株）アドマテックス製 AO-502（平均粒径 $0.6\ \mu\text{m}$ 、比表面積 $7.5\ \text{m}^2/\text{g}$ ）100 mg、純水 2.5 cc、スベリン酸 30 mg を混合した後、仕込み、オートクレーブを密閉した。これを、振とう式加熱攪拌装置（（株）AKICO 製）に投入し、室温から 5 分間かけて 300°C とし、 300°C で振とうさせながら 5 分間加熱した。この時のオートクレーブ内圧は $8.5\ \text{MPa}$ となった。加熱終了後、冷水を用いてオートクレーブを急冷し、内容物を 50 ml 遠沈管に取り出した。これにエタノール 20 ml（疎水性無機粒子 100 質量部に対し、20 質量%）を入れ、未反応のスベリン酸を洗い流すことを目的として、10 分間超音波洗浄を行った。その後、冷却遠心機（（株）久保田製作所製 3700）を用いて、10000 G、 20°C 、20 分間の条件で固液分離を行った。更に、この洗浄、固液分離を 2 回繰り返し、未反応のスベリン酸を洗い流した。これをシクロヘキサンに再分散し、真空凍結乾燥機（（株）アズワン製 VFD-03）を用いて 24 時間乾燥し、疎水性無機粒子を得た。

その後、表面修飾アルミナ 11 を使用する点以外は、実施例 1 と同様にして樹脂組成物を得た。

[0068]（比較例 1）

(疎水性無機粒子 (表面修飾アルミナ 12) の製造)

5 cc 管型オートクレーブに、(株) アドマテックス製 AO-502 (平均粒径 $0.6 \mu\text{m}$ 、比表面積 $7.5 \text{ m}^2/\text{g}$) 100 mg、純水 2.5 cc、アジピン酸 100 mg を仕込み、オートクレーブを密閉した。これを、予め 400°C に加熱した振とう式加熱攪拌装置 ((株) AKICO 製) に投入し、 400°C で振とうさせながら 20 分間加熱した。この時のオートクレーブ内圧は 3.8 MPa となった。加熱終了後、冷水を用いてオートクレーブを急冷し、内容物を 50 ml 遠沈管に取り出した。これにエタノール 20 ml を入れ、未反応のアジピン酸を洗い流すことを目的として、10 分間超音波洗浄を行った。その後、冷却遠心機 ((株) 久保田製作所製 3700) を用いて、10000 G、 20°C 、20 分間の条件で固液分離を行った。更に、この洗浄、固液分離を 2 回繰り返し、未反応のアジピン酸を洗い流した。これをシクロヘキサンに再分散し、真空凍結乾燥機 ((株) アズワン製 VFD-03) を用いて 24 時間乾燥し、疎水性無機粒子を得た。

表面修飾アルミナ 12 を使用する点以外は、実施例 1 と同様にして樹脂組成物を得た。

[0069] (比較例 2)

(疎水性無機粒子 (表面修飾アルミナ 13) の製造)

5 cc 管型オートクレーブに、(株) アドマテックス製 AO-502 (平均粒径 $0.6 \mu\text{m}$ 、比表面積 $7.5 \text{ m}^2/\text{g}$) 100 mg、純水 2.5 cc、テレフタル酸 2 mg を仕込み、オートクレーブを密閉した。実施例 1 と同様の加熱を行ない。加熱終了後、これを表面修飾アルミナ 1 と同様の方法でエタノール洗浄、固液分離及び凍結乾燥を行い、表面修飾アルミナ 13 を得た。

その後、実施例 1 と同様、樹脂組成物を製造した。

[0070] (比較例 3)

実施例 1 の疎水性無機粒子製造に用いた (株) アドマテックス製 AO-502 (平均粒径 $0.6 \mu\text{m}$ 、比表面積 $7.5 \text{ m}^2/\text{g}$) を、有機化合物で修飾

せずに、使用した。

具体的には、以下のものである。エポキシ樹脂 1（三菱化学社製 YX4000K）4.50 質量部、硬化剤 1（明和化成社製 MEH-7500）2.15 質量部、球状アルミナ（電気化学工業社製 DAW-45 平均粒径 $4.5\ \mu\text{m}$ ）57.5 質量部、球状アルミナ（電気化学工業社製 DAW-05 平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ ）25.0 質量部、（株）アドマテックス製 AO-502 10 質量部、シランカップリング剤 1（信越化学社製 KBM-403）0.20 質量部、硬化促進剤 1（トリフェニルホスフィン）0.15 質量部、カルナバワックス 0.20 質量部、カーボンブラック 0.30 質量部をミキサーに投入して、2 分間常温混合した。その後、二本ロール約 3 分間加熱混練し、冷却後粉碎してエポキシ樹脂組成物とした。

[0071]（比較例 4）

アドマテックス製の商品名 SO-E2 である球状シリカ（平均粒径 $0.5\ \mu\text{m}$ 、比表面積 $5.5\ \text{m}^2/\text{g}$ ）を、有機化合物で修飾せずに、使用した。

具体的には、以下のものである。

エポキシ樹脂 2（日本化薬社製 NC-3000）3.75 質量部、硬化剤 2（明和化成社製 MEH-7851SS）2.76 質量部、球状アルミナ（電気化学工業社製 DAW-45 平均粒径 $4.5\ \mu\text{m}$ ）57.5 質量部、球状アルミナ（電気化学工業社製 DAW-05 平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ ）25.0 質量部、前述した球状シリカ 10 質量部、シランカップリング剤 2（信越化学社製 KBM-573）0.20 質量部、硬化促進剤 2（式（1）で示す）0.3 質量部、カルナバワックス 0.20 質量部、カーボンブラック 0.30 質量部をミキサーに投入して、2 分間常温混合した。その後二本ロールを用いて約 3 分間加熱混練し、冷却後粉碎してエポキシ樹脂組成物とした。

[0072]（比較例 5）

（株）アドマテックス製 AO-502（平均粒径 $0.6\ \mu\text{m}$ 、比表面積 $7.5\ \text{m}^2/\text{g}$ ）10 g とオレイン酸 3 g をミキサーに投入して、2 分間、常温で混合した。得られた内容物から 130 mg をサンプリングして 50 ml 遠

沈管に投入した。これにエタノール 20 ml を入れ、未反応のオレイン酸を洗い流すことを目的として、10 分間超音波洗浄を行った。その後、冷却遠心機（（株）久保田製作所製 3700）を用いて、10000 G、20℃、20 分間の条件で固液分離を行った。更に、この洗浄、固液分離を 2 回繰り返し、未反応のオレイン酸を洗い流した。これをシクロヘキサンに再分散し、真空凍結乾燥機（（株）アズワン製 VFD-03）を用いて 24 時間乾燥し、表面修飾アルミナ 14 を得た。樹脂組成物の製造については表面修飾アルミナ 4 を表面修飾アルミナ 14 に変えた以外は実施例 4 と同様である。

[0073] （比較例 6）

（株）アドマテックス製 AO-502（平均粒径 0.6 μm 、比表面積 7.5 m^2/g ）10 g とシランカップリング剤 2（信越化学社製 KBM-573）1.5 g をミキサーに投入して、2 分間、常温で混合した。ここで得られた粒子にオレイン酸を 1.5 g 添加して、同様のミキサーで、2 分間、常温で混合した。得られた内容物から 130 mg をサンプリングして 50 ml 遠沈管に投入した。これにエタノール 20 ml を入れ、未反応のシランカップリング剤及びオレイン酸を洗い流すことを目的として、10 分間超音波洗浄を行った。その後、冷却遠心機（（株）久保田製作所製 3700）を用いて、10000 G、20℃、20 分間の条件で固液分離を行った。更に、この洗浄、固液分離を 2 回繰り返し、未反応のシランカップリング剤及びオレイン酸を洗い流した。これをシクロヘキサンに再分散し、真空凍結乾燥機（（株）アズワン製 VFD-03）を用いて 24 時間乾燥し、表面修飾アルミナ 15 を得た。樹脂組成物の製造については表面修飾アルミナ 4 を表面修飾アルミナ 15 に変えた以外は実施例 4 と同様である。

[0074] （結果）

実施例および比較例の結果を表 1 および 2 に示す。

[0075]

[表1]

表1			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	
疎水性無機粒子	有機化合物		ラウリン酸	デシルアミン	スベリン酸	オレイン酸	オレイン酸	リノール酸	オレイルアミン	テレフタル酸	トリキソ安息香酸	
	無機粒子100質量部に対する有機化合物量(質量部)		30	30	30	30	5	30	30	30	30	
樹脂組成物	(質量部)	品番	メーカー									
	エポキシ樹脂1	YX4000K	三菱化学	4.50	4.50	4.50	4.40	4.33	4.50	4.50	4.50	
	エポキシ樹脂2	NC3000	日本化学									
	硬化剤1	MEH-7500	明和化成	2.15	2.15	2.15	2.10	2.07	2.15	2.15	2.15	
	硬化剤2	MEH-7051SS	明和化成									
	球状アルミナ DAW-45	平均粒径45 μm	電気化学工業	57.50	57.50	57.50	57.50	57.50	57.50	57.50	57.50	
	球状アルミナ DAW-05	平均粒径5 μm	電気化学工業	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	
	表面修飾アルミナ1			10.00								
	表面修飾アルミナ2				10.00							
	表面修飾アルミナ3					10.00						
	表面修飾アルミナ4						10.00					
	表面修飾アルミナ5							10.00				
	表面修飾アルミナ6								10.00			
	表面修飾アルミナ7									10.00		
	表面修飾アルミナ8										10.00	
	表面修飾アルミナ9											
	表面修飾アルミナ10										10.00	
	表面修飾シリカ1											
	表面修飾アルミナ11											
	表面修飾アルミナ12											
	表面修飾アルミナ13											
	表面修飾アルミナ14											
	表面修飾アルミナ15											
	未修飾アルミナ AO-502	平均粒径0.6 μm	アドマテックス									
	未修飾シリカ	平均粒径0.5 μm	アドマテックス									
	シランカップリング剤1	KBM-403	信越化学	0.20	0.20	0.20			0.20	0.20	0.20	0.20
	シランカップリング剤2	KBM-573	信越化学				0.20	0.20				
	硬化促進剤1	トリフェニルホスフィン		0.15	0.15	0.15			0.15	0.15	0.15	0.15
	硬化促進剤2	一般式(1)					0.30					
	硬化促進剤3	一般式(2)						0.40				
	カルナバワックス			0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
	カーボンブラック			0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
評価結果	ヘキサンを含む相への移行率(%)		95	90	86	>99	>99	99	99	94	89	
	重量減少率R(%)		1.3	0.9	1.4	1.3	0.7	1.8	1.7	1.5	1.5	
	無機粒子の比表面積(m^2/g)		7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	
	無機粒子1 nm^2 当たりの有機化合物の分子数(個)		5.2	4.6	6.5	3.7	2.0	5.2	5.1	7.2	8.7	
	疎水性無機粒子の比表面積(m^2/g)		6.8	6.6	6.5	6.8	6.8	6.8	6.5	6.4	6.4	
	熱伝導率($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)		◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	
スパイラルフロー(cm)		○	○	○	◎	◎	○	○	○	○	○	

[0076] [表2]

表2

表2				実施例10	実施例11	実施例12	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	
疎水性無機粒子	有機化合物			フェノールブラック	オレイン酸	スベリン酸	アジピン酸	テレフタル酸	未処理	未処理	オレイン酸	KBM-573+オレイン酸	
	無機粒子100質量部に対する有機化合物量(質量部)			30	30	30	100	2			30	30	
樹脂組成物	(質量部)	品番	メーカー										
	エポキシ樹脂1	YX4000K	三菱化学	4.50		4.50	4.50	4.50	4.50		4.40	4.40	
	エポキシ樹脂2	NC3000	日本化薬		3.75					3.75			
	硬化剤1	MEH-7500	明和化成	2.15		2.15	2.15	2.15	2.15		2.10	2.10	
	硬化剤2	MEH-7851SS	明和化成		2.76					2.76			
	球状アルミナ DAW-45	平均粒径45 μm	電気化学工業	57.50	57.50	57.50	57.50	57.50	57.50	57.50	57.50	57.50	
	球状アルミナ DAW-05	平均粒径5 μm	電気化学工業	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	
	表面修飾アルミナ1												
	表面修飾アルミナ2												
	表面修飾アルミナ3												
	表面修飾アルミナ4												
	表面修飾アルミナ5												
	表面修飾アルミナ6												
	表面修飾アルミナ7												
	表面修飾アルミナ8												
	表面修飾アルミナ9												
	表面修飾アルミナ10			10.00									
	表面修飾シリカ1				10.00								
	表面修飾アルミナ11					10.00							
	表面修飾アルミナ12						10.00						
	表面修飾アルミナ13							10.00					
	表面修飾アルミナ14										10.00		
	表面修飾アルミナ15											10.00	
	未修飾アルミナ AO-502	平均粒径0.6 μm	アドマテックス							10.00			
	未修飾シリカ	平均粒径0.5 μm	アドマテックス								10.00		
	シランカップリング剤1	KBM-403	信越化学	0.20		0.20	0.20	0.20	0.20				
	シランカップリング剤2	KBM-573	信越化学		0.20						0.20	0.20	0.20
	硬化促進剤1	トリフェニルホスフィン		0.15		0.15	0.15	0.15	0.15				
	硬化促進剤2	一般式(1)			0.30						0.30	0.30	0.30
	硬化促進剤3	一般式(2)											
	カルナバワックス			0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
	カーボンブラック			0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
評価結果	ヘキサンを含む相への移行率(%)			87	>99	57	48	11	0	0	20	30	
	重量減少率R(%)			5.2	1.2	3.5	4.4	0.3	0	0	0.2	0.2	
	無機粒子の比表面積(m ² /g)			7.5	5.5	7.5	7.5	7.5	7.5	5.5	7.5	7.5	
	無機粒子1nm ² 当たりの有機化合物の分子数(個)			7.0	4.7	16.1	24.2	1.4	0.0	0.0	0.6	0.6	
	疎水性無機粒子の比表面積(m ² /g)			6.5	4.6	6.5	6.5	6.5	—	—	6.7	6.6	
	熱伝導率(W/m・K)			○	△	△	×	×	×	×	×	×	×
スパイラルフロー(°cm)			○	◎	○	△	×	×	○	△	△	△	

[0077] 疎水性無機粒子の重量減少率から算出される疎水性無機粒子 1 nm^2 当たりの有機化合物の分子数が $1.7 \sim 20.0$ 個である実施例 1-12 では、熱伝導率が高く、スパイラルフローの値も大きく、流動性が高いものとなった。

これに対し、疎水性無機粒子の重量減少率から算出される疎水性無機粒子 1 nm^2 当たりの有機化合物の分子数が 24.2 個である比較例 1 では、実施例 1-12 に比べて熱伝導性、スパイラルフローの値が劣るものとなった。

さらには、疎水性無機粒子の重量減少率から算出される疎水性無機粒子 1 nm^2 当たりの有機化合物の分子数が 1.4 個の比較例 2 でも、実施例 1-12 に比べて熱伝導性、スパイラルフローの値が劣るものとなった。

さらには、比較例 3-6 では、熱伝導率および流動性のバランスが悪かった。

なお、実施例 1-12 では、ヘキサンと水との混在相が形成されており、混在相中に一部の疎水性無機粒子が存在していた。

[0078] また、本発明の樹脂組成物を使用して製造したパワー半導体装置等の電子部品装置において、優れた充填性と高い放熱性を両立していることがわかった。

[0079] この出願は、2013年5月30日に提出された日本出願特願2013-114552号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

請求の範囲

[請求項1]

無機粒子を有機化合物が表面修飾した疎水性無機粒子であり、

下記の洗浄工程を実施した当該疎水性無機粒子について、下記の測定条件で重量減少率を算出し、下記の算出式で算出された表面処理前の無機粒子 1 nm^2 当たりの前記有機化合物の分子数が $1.7 \sim 20.0$ 個となる疎水性無機粒子。

(洗浄工程)

当該疎水性無機粒子 1 質量部に対して、200 質量部のエタノールを添加して、10 分間超音波洗浄を行ない、固液分離を行った後、乾燥する。

(測定条件)

- ・測定装置：TG-DTA (Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis)
- ・雰囲気：大気雰囲気
- ・測定温度：30℃から500℃まで昇温
- ・昇温速度：10℃/分

(算出式)

無機粒子 1 nm^2 当たりの有機化合物の分子数を N (個)

重量減少率 (%) を R

無機粒子の比表面積 S (m^2/g)

有機化合物の分子量 W (g)

とした場合、

$$N = (6.02 \times 10^{23} \times 10^{-18} \times R \times 1) / (W \times S \times (100 - R))$$

[請求項2]

請求項1に記載の疎水性無機粒子において、

前記有機化合物は、炭素数が5以上の炭素鎖を有する疎水性無機粒子。

[請求項3]

請求項1または2に記載の疎水性無機粒子において、

平均粒径 d_{50} が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ である疎水性無機粒子。

[請求項4] 請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の疎水性無機粒子において、
前記無機粒子は、シリカ、アルミナ、酸化亜鉛、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化珪素のいずれかで構成されている疎水性無機粒子。

[請求項5] 請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の疎水性無機粒子と、樹脂とを含む放熱部材用樹脂組成物。

[請求項6] 請求項 5 に記載の放熱部材用樹脂組成物において、
前記樹脂は熱硬化性樹脂を含む放熱部材用樹脂組成物。

[請求項7] 請求項 5 または 6 に記載の放熱部材用樹脂組成物を備える電子部品装置。