

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7033047号

(P7033047)

(45)発行日 令和4年3月9日(2022.3.9)

(24)登録日 令和4年3月1日(2022.3.1)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 L 83/07 (2006.01)

C 0 8 L 83/07

C 0 8 L 83/05 (2006.01)

C 0 8 L 83/05

C 0 8 K 3/22 (2006.01)

C 0 8 K 3/22

C 0 8 K 5/5415(2006.01)

C 0 8 K 5/5415

C 0 8 L 83/04 (2006.01)

C 0 8 L 83/04

請求項の数 5 (全17頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2018-201872(P2018-201872)

(22)出願日 平成30年10月26日(2018.10.26)

(65)公開番号 特開2020-66713(P2020-66713A)

(43)公開日 令和2年4月30日(2020.4.30)

審査請求日 令和2年10月23日(2020.10.23)

(73)特許権者 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目4番1号

(74)代理人 100102532

弁理士 好宮 幹夫

(74)代理人 100194881

弁理士 小林 俊弘

(72)発明者 塚田 淳一

群馬県安中市松井田町人見1番地10

信越化学工業株式会社 シリコン電子

材料技術研究所内

(72)発明者 石原 靖久

群馬県安中市松井田町人見1番地10

信越化学工業株式会社 シリコン電子

材料技術研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱伝導性シリコン組成物及びその硬化物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱伝導性シリコン組成物であって、

(A) 成分として、1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン：100質量部、

(B) 成分として、ケイ素原子に直接結合した水素原子を少なくとも2個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：ケイ素原子に直接結合した水素原子のモル数が(A)成分由来のアルケニル基のモル数の0.1～5.0倍量となる量、

(C) 成分として、水酸化アルミニウムを50質量%以上含有し、かつ、前記水酸化アルミニウムが、

(C-1) 平均粒径0.1μm以上40μm未満の水酸化アルミニウムの25～35質量%、及び

(C-2) 平均粒径40μm以上100μm以下の水酸化アルミニウムの65～75質量%で構成される混合物である熱伝導性充填材：2,800～4,000質量部、

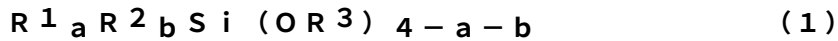
(D) 成分として、白金族金属系硬化触媒：(A)成分に対して白金族金属元素の質量換算で0.1～1,000ppm

を含有するものであることを特徴とする熱伝導性シリコン組成物。

【請求項2】

更に、(E)成分として、

(E-1) 成分：下記一般式(1)

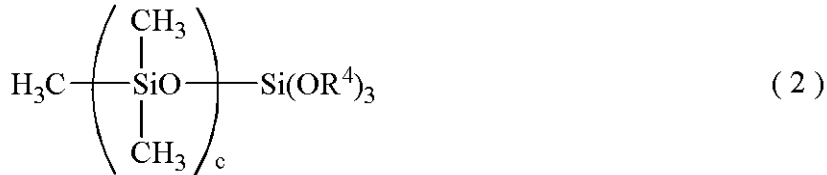


(式中、 R^1 は独立に炭素原子数6～15のアルキル基であり、 R^2 は独立に非置換又は置換の炭素原子数1～10の1価炭化水素基であり、 R^3 は独立に炭素原子数1～6のアルキル基であり、 a は1～3の整数、 b は0～2の整数であり、但し $a+b$ は1～3の整数である。)

で表されるアルコキシシラン化合物、及び

(E-2)成分：下記一般式(2)

【化1】



10

(式中、 R^4 は独立に炭素原子数1～6のアルキル基であり、 c は5～100の整数である。)

で表される分子鎖片末端がトリアルコキシシリル基で封鎖されたジメチルポリシロキサン of いずれか一方又は両方を(A)成分100質量部に対し100～300質量部含有するものであることを特徴とする請求項1に記載の熱伝導性シリコン組成物。

【請求項3】

20

更に、(F)成分として：下記一般式(3)

【化2】



(式中、 R^5 は独立に炭素原子数1～10の脂肪族不飽和結合を含まない1価炭化水素基、 d は5～2,000の整数である。)

30

で表される25℃における動粘度が10～100,000 mm^2/s のオルガノポリシロキサンを含有するものであることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の熱伝導性シリコン組成物。

【請求項4】

25℃における絶対粘度が800 $Pa \cdot s$ 以下のものであることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の熱伝導性シリコン組成物。

【請求項5】

請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の熱伝導性シリコン組成物の硬化物であることを特徴とする熱伝導性シリコン硬化物。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱伝導性シリコン組成物及びその硬化物に関する。

【背景技術】

【0002】

パーソナルコンピュータ、デジタルビデオディスク、携帯電話等の電子機器に使用されるCPU、ドライバICやメモリー等のLSIチップは、高性能化・高速化・小型化・高集積化に伴い、それ自身が大量の熱を発生するようになり、その熱によるチップの温度上昇はチップの動作不良、破壊を引き起こす。そのため、動作中のチップの温度上昇を抑制するための多くの熱放散方法及びそれに使用する熱放散部材が提案されている。

50

【0003】

従来、電子機器等においては、動作中のチップの温度上昇を抑えるために、アルミニウムや銅等の熱伝導率の高い金属板を用いたヒートシンクが使用されている。このヒートシンクは、そのチップが発生する熱を伝導し、その熱を外気との温度差によって表面から放出する。

チップから発生する熱をヒートシンクに効率よく伝えるために、ヒートシンクをチップに密着させる必要があるが、各チップの高さの違いや組み付け加工による公差があるため、柔軟性を有するシートや、グリースをチップとヒートシンクとの間に介装させ、このシート又はグリースを介してチップからヒートシンクへの熱伝導を実現している。

シートはグリースに比べ、取り扱い性に優れており、熱伝導性シリコンゴム等で形成された熱伝導シート（熱伝導性シリコンゴムシート）は様々な分野に用いられている。

10

【0004】

特許文献1には、シリコンゴム等の合成ゴム100質量部に酸化ベリリウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛から選ばれる少なくとも1種以上の金属酸化物を100～800質量部配合した絶縁性組成物が開示されている。

また、絶縁性を必要としない場所に用いられる放熱材料として、特許文献2には、付加硬化型シリコンゴム組成物にシリカ及び銀、金、ケイ素等の熱伝導性粉末を60～500質量部配合した組成物が開示されている。

【0005】

しかし、これらの熱伝導性材料は、いずれも熱伝導率が低く、また、熱伝導性を向上させるために熱伝導性充填材を多量に高充填すると、液状シリコンゴム組成物の場合は流動性が低下し、ミラブルタイプのシリコンゴム組成物の場合は可塑性が増加して、いずれも成形加工性が非常に悪くなるという問題があった。

20

【0006】

そこで、これを解決する方法として、特許文献3には、平均粒径5 μ m以下のアルミナ粒子10～30質量%と、残部が単一粒子の平均粒径10 μ m以上であり、かつカッティングエッジを有しない形状である球状コランダム粒子からなるアルミナを充填する高熱伝導性ゴム・プラスチック組成物が開示されている。また、特許文献4には、平均重合度6,000～12,000のゴム状のオルガノポリシロキサンと平均重合度200～2,000のオイル状のオルガノポリシロキサンを併用したベースと球状酸化アルミニウム粉末500～1,200質量部からなる熱伝導性シリコンゴム組成物が開示されている。

30

【0007】

シリコン組成物の熱伝導率を上げるためには、ポリマーに対して熱伝導性充填材をより高充填する方法が一般的である。しかしながら、熱伝導性充填材は、酸化アルミニウム（比重3.9）や、酸化亜鉛（比重5.6）に代表されるように、その比重がシリコンポリマーと比較して大きいので、充填量を増やせば増やすほど組成物の比重が大きくなる傾向がある。

【0008】

近年、リチウムイオンバッテリーが搭載される電気自動車はさらなる長距離走行を実現するために、車体全体の軽量化が課題となっている。また、人が直接身に着けるモバイル機器・ウェアブル機器においてもその重量は無視できない点となる。特許文献5では比重の小さな水酸化アルミニウム（比重2.42）をシリコンポリマーに充填した比重2.0のシリコン組成物が開示されているが、熱伝導率が1.5W/m・K程度と低く、昨今の大容量化したデバイスから発生する熱を冷却するためには能力の不足が否めない。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【文献】特開昭47-32400号公報

特開昭56-100849号公報

特開平1-69661号公報

50

特開平 4-328163 号公報

特開 2011-89079 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、熱伝導性と軽量性を備えた熱伝導性樹脂成形体（熱伝導性シリコン硬化物）を与える熱伝導性シリコン組成物及びその硬化物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

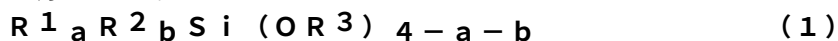
上記課題を解決するために、本発明では、熱伝導性シリコン組成物であって、（A）成分として、1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン：100質量部、（B）成分として、ケイ素原子に直接結合した水素原子を少なくとも2個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：ケイ素原子に直接結合した水素原子のモル数が（A）成分由来のアルケニル基のモル数の0.1～5.0倍量となる量、（C）成分として、水酸化アルミニウムを50質量%以上含有し、かつ、前記水酸化アルミニウムが、（C-1）平均粒径0.1μm以上40μm未満の水酸化アルミニウムの25～35質量%、及び（C-2）平均粒径40μm以上100μm以下の水酸化アルミニウムの65～75質量%で構成される混合物である熱伝導性充填材：2,800～4,000質量部、（D）成分として、白金族金属系硬化触媒：（A）成分に対して白金族金属元素の質量換算で0.1～1,000ppmを含有するものであることを特徴とする熱伝導性シリコン組成物を提供する。

【0012】

このような熱伝導性シリコン組成物であれば、熱伝導性と軽量性を備えた熱伝導性樹脂成形体（熱伝導性シリコン硬化物）を与えることができる。

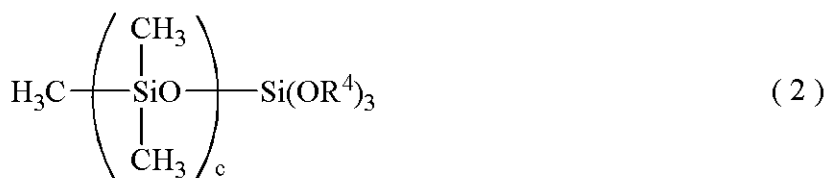
【0013】

前記熱伝導性シリコン組成物は、更に、（E）成分として、（E-1）下記一般式（1）で表されるアルコキシシラン化合物、及び（E-2）下記一般式（2）で表される分子鎖片末端がトリアルコキシシリル基で封鎖されたジメチルポリシロキサンのいずれか一方又は両方を（A）成分100質量部に対し100～300質量部含有するものであることが好ましい。



（式中、 R^1 は独立に炭素原子数6～15のアルキル基であり、 R^2 は独立に非置換又は置換の炭素原子数1～10の1価炭化水素基であり、 R^3 は独立に炭素原子数1～6のアルキル基であり、 a は1～3の整数、 b は0～2の整数であり、但し $a+b$ は1～3の整数である。）

【化1】



（式中、 R^4 は独立に炭素原子数1～6のアルキル基であり、 c は5～100の整数である。）

【0014】

このような熱伝導性シリコン組成物であれば、より優れた熱伝導性と軽量性を備えた熱伝導性樹脂成形体（熱伝導性シリコン硬化物）を与えることができる。

【0015】

前記熱伝導性シリコン組成物は、更に、（F）成分：下記一般式（3）で表される25

10

20

30

40

50

℃における動粘度が $10 \sim 100,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ のオルガノポリシロキサンを含有するものであることが好ましい。

【化2】



(式中、 R^5 は独立に炭素原子数 $1 \sim 10$ の脂肪族不飽和結合を含まない1価炭化水素基、 d は $5 \sim 2,000$ の整数である。)

【0016】

このような(F)成分であれば、上記熱伝導性シリコーン組成物に適度な粘度や可塑性等を付与することができる。

【0017】

また、前記熱伝導性シリコーン組成物は、 25°C における絶対粘度が $800 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下のものであることが好ましい。

【0018】

このような熱伝導性シリコーン組成物であれば、成形性に優れる。

【0019】

また、本発明は、熱伝導性シリコーン組成物の硬化物である熱伝導性シリコーン硬化物を提供する。

【0020】

このような熱伝導性シリコーン硬化物であれば、熱伝導性と軽量性に優れる。

【発明の効果】

【0021】

以上のように、本発明の熱伝導性シリコーン組成物であれば、特定のオルガノポリシロキサン、ハイドロジェンポリシロキサン、熱伝導性充填材を含むシリコーン組成物の配合を巧みに調整して、前記熱伝導性充填材を基材に高充填することで、熱伝導率 $2.8 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上かつ比重 2.4 以下の高い熱伝導性と軽量性を備えた熱伝導性シリコーン硬化物を与える熱伝導性シリコーン組成物を提供することができる。このような熱伝導性シリコーン硬化物は、特に熱伝導による電子部品の冷却のために、発熱性電子部品の熱境界面とヒートシンク又は回路基板などの放熱部材との界面に介在させる熱伝達材料として有用である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

上述のように、高い熱伝導性と軽量性を備えた熱伝導性シリコーン硬化物(熱伝導性樹脂成形体)及び該硬化物を与える熱伝導性シリコーン組成物の開発が求められていた。

【0023】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、特定のオルガノポリシロキサン、ハイドロジェンポリシロキサン、熱伝導性充填材を含むシリコーン組成物の配合を巧みに調整して、前記熱伝導性充填材を基材に高充填することで熱伝導率 $2.8 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上かつ比重 2.4 以下の高い熱伝導性と軽量性を備えた熱伝導性シリコーン硬化物を得ることができることを見出し、本発明を完成させた。

【0024】

即ち、本発明は、熱伝導性シリコーン組成物であって、

(A)成分として、1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン：100質量部、

(B)成分として、ケイ素原子に直接結合した水素原子を少なくとも2個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：ケイ素原子に直接結合した水素原子のモル数が(A)成

10

20

30

40

50

分由来のアルケニル基のモル数の0.1～5.0倍量となる量、

(C) 成分として、水酸化アルミニウムを50質量%以上含有し、かつ、前記水酸化アルミニウムが、

(C-1) 平均粒径0.1 μm以上40 μm未満の水酸化アルミニウムの25～35質量%、及び

(C-2) 平均粒径40 μm以上100 μm以下のアルケニル基の水酸化アルミニウムの65～75質量%で構成される混合物である熱伝導性充填材：2,800～4,000質量部、

(D) 成分として、白金族金属系硬化触媒：(A) 成分に対して白金族金属元素の質量換算で0.1～1,000 ppm

を含有するものであることを特徴とする熱伝導性シリコーン組成物。
である。

【0025】

以下、本発明について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0026】

本発明の熱伝導性シリコーン組成物は、

(A) 成分としての1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン、

(B) 成分としてのケイ素原子に直接結合した水素原子を少なくとも2個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、

(C) 成分としての水酸化アルミニウムを50質量%以上含有し、かつ、前記水酸化アルミニウムが、平均粒径0.1 μm以上40 μm未満の水酸化アルミニウムの25～35質量%、及び平均粒径40 μm以上100 μm以下のアルケニル基の水酸化アルミニウムの65～75質量%で構成される混合物である熱伝導性充填材、

(D) 成分としての白金族金属系硬化触媒
を必須成分として含有する。以下、上記成分について説明する。

【0027】

〔(A) 成分：アルケニル基含有オルガノポリシロキサン〕

(A) 成分であるアルケニル基含有オルガノポリシロキサンは、ケイ素原子に結合したアルケニル基を1分子中に少なくとも2個有するオルガノポリシロキサンであり、本発明の組成物の主剤となるものである。通常は主鎖部分が基本的にジオルガノシロキサン単位の繰り返しからなるのが一般的であるが、これは分子構造の一部に分枝状の構造を含んだものであってもよく、また環状体であってもよいが、硬化物の機械的強度等、物性の点から直鎖状のジオルガノポリシロキサンが好ましい。

【0028】

ケイ素原子に結合するアルケニル基以外の官能基としては、非置換又は置換の1価炭化水素基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基などのアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ビフェニリル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、メチルベンジル基等のアラルキル基、並びにこれらの基の炭素原子が結合している水素原子の一部又は全部が、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子、シアノ基などで置換された基、例えば、クロロメチル基、2-ブロモエチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、クロロフェニル基、フルオロフェニル基、シアノエチル基、3,3,4,4,5,5,6,6-オクタフルオロヘキシル基等が挙げられ、代表的なものは炭素原子数が1～10、特に代表的なものは炭素原子数が1～6のものであり、好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、クロロメチル基、ブロモエチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、シアノエチル基等の炭素原子数1～3の非置換又は置換のアルキル基及びフェニル基、クロロフェニル基、フルオロフェニル基等の非置換又は置換のフェニル基である。また、ケイ素原子に結合したアルケニル

10

20

30

40

50

基以外の官能基は全てが同一であることに限定されない。

【0029】

また、アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等の通常炭素原子数2～8程度のものが挙げられ、中でもビニル基、アリル基等の低級アルケニル基が好ましく、特に好ましくはビニル基である。なお、アルケニル基は、1分子中に2個以上存在することが必要であるが、得られる硬化物の柔軟性がよいものとするため、分子鎖末端のケイ素原子にのみ結合して存在することが好ましい。

【0030】

このオルガノポリシロキサンの25℃における動粘度は、好ましくは10～100,000mm²/s、特に好ましくは500～50,000mm²/sの範囲である。10mm²/s以上であれば、得られる組成物の保存安定性が良くなり、また100,000mm²/s以下であれば、得られる組成物の伸展性が良くなる。なお、動粘度はオストワルド粘度計を用いて測定した場合の値である。

【0031】

この(A)成分のオルガノポリシロキサンは、1種単独でも、粘度等が異なる2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0032】

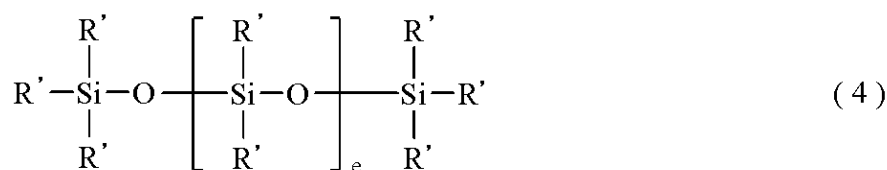
[(B)成分：オルガノハイドロジェンポリシロキサン]

(B)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、1分子中に少なくとも2個、好ましくは2～100個のケイ素原子に直接結合した水素原子(Si-H基)を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンであり、(A)成分の架橋剤として作用する成分である。即ち、(B)成分中のSi-H基が(A)成分中のアルケニル基に、後述の(D)成分の白金族金属系硬化触媒により促進されるヒドロシリル化反応により付加して、架橋構造を有する3次元網目構造を与える。なお、(B)成分中のSi-H基の数が2個未満の場合、硬化しない。

【0033】

オルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、下記平均構造式(4)で示されるものが用いられるが、これに限定されるものではない。

【化3】



(式中、R'は独立に脂肪族不飽和結合を含有しない非置換又は置換の1価炭化水素基あるいは水素原子であるが、少なくとも2個は水素原子であり、eは1以上の整数である。)

【0034】

式(4)中、R'の水素以外の脂肪族不飽和結合を含有しない非置換又は置換の1価炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基などのアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ピフェニリル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、メチルベンジル基等のアラルキル基、並びにこれらの基に炭素原子が結合している水素原子の一部又は全部が、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子、シアノ基などで置換された基、例えば、クロロメチル基、2-ブロモエチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、クロロフェニル基、フルオロフェニル基、シアノエチル基、3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオロヘキシル

基等が挙げられ、代表的なものは炭素原子数が1～10、特に代表的なものは炭素原子数が1～6のものであり、好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、クロロメチル基、ブromoエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、シアノエチル基等の炭素原子数1～3の非置換又は置換のアルキル基及びフェニル基、クロロフェニル基、フルオロフェニル基等の非置換又は置換のフェニル基である。また、R'は全てが同一であることに限定されない。

【0035】

(B)成分の添加量は、(B)成分由来のSi-H基が(A)成分由来のアルケニル基1モルに対して0.1～5.0モルとなる量(すなわち、ケイ素原子に直接結合した水素原子のモル数が(A)成分由来のアルケニル基のモル数の0.1～5.0倍量となる量)、好ましくは0.3～2.0モル、更に好ましくは0.5～1.0モルとなる量である。(B)成分由来のSi-H基の量が(A)成分由来のアルケニル基1モルに対して0.1モル未満であると硬化しない、又は硬化物の強度が不十分で成形体としての形状を保持できず取り扱えない場合がある。また5.0モルを超えると硬化物の柔軟性がなくなり、硬化物が脆くなるおそれがある。

【0036】

[(C)成分：熱伝導性充填材]

(C)成分である熱伝導性充填材は、水酸化アルミニウム又は水酸化アルミニウムと他の熱伝導性充填材から構成される。この場合、水酸化アルミニウムは、軽量化の観点から熱伝導性充填材総量の50質量%以上含有することが必要であり、好ましくは75質量%以上、更に好ましくは80質量%以上であり、100質量%が最も好適である。50質量%未満だと、比重が2.4(水酸化アルミニウムの比重と同程度)を超えてしまい軽量性が損なわれる。

【0037】

水酸化アルミニウムは、安価で比重が2.42とアルミナに比べてかなり小さく、シリコーン組成物の熱伝導性充填材の沈降を抑えられ、また機器の軽量化にも貢献し、更にモース硬度が3でアルミナに比べて非常に軟らかく、反応釜や攪拌羽根の磨耗が抑えられ、難燃効果、絶縁効果のある熱伝導性充填材として有用である。しかしながら、水酸化アルミニウムはアルミナに比べて熱伝導率が低いので、水酸化アルミニウムを用いてシリコーン熱伝導性組成物及び硬化物の熱伝導率を上げるためには水酸化アルミニウムを高充填しなければならないのにも拘わらず、高充填が非常に難しい。それ故に、これまで熱伝導性充填材の総質量部の50質量%以上が水酸化アルミニウムで占められている熱伝導性シリコーン硬化物で熱伝導率2.6W/m・K以上を達成するのは困難とされてきた。本発明は、特定のオルガノポリシロキサン、ハイドロジェンポリシロキサン、熱伝導性充填材を含むシリコーン組成物の配合を巧みに調整して、前記熱伝導性充填材を基材に高充填することで上記従来技術の問題点を克服し、高い熱伝導性と軽量性を備えた熱伝導性シリコーン硬化物を与える熱伝導性シリコーン組成物を提供するものである。

【0038】

また、(C)成分に含まれる50質量%以上が水酸化アルミニウムで構成され、かつ、前記水酸化アルミニウムが、

(C-1)平均粒径0.1μm以上40μm未満の水酸化アルミニウム：25～35質量%、及び

(C-2)平均粒径40μm以上100μm以下の水酸化アルミニウム：65～75質量%で構成される混合物であることが必要である。このように粒径の異なる水酸化アルミニウムを主成分とする粒子を巧みに組み合わせること、すなわち、平均粒径0.1μm以上40μm未満の小粒径粒子と40μm以上100μm以下の大粒径粒子の配合比率を巧みに組み合わせることで、大粒径粒子同士の隙間を小粒径粒子が補填する形で基材に高充填することが可能となる。一方、上記(C-1)及び(C-2)成分の水酸化アルミニウムの平均粒径が上記範囲外であったり、(C-1)及び(C-2)成分の構成割合が上記範囲外であると、熱伝導率2.8W/m・K以上かつ比重2.4以下の高い熱伝導性と軽量性

10

20

30

40

50

を備えた熱伝導性シリコン硬化物を与える熱伝導性シリコン組成物を調製することができない。

なお、上記平均粒径は、日機装（株）製の粒度分析計であるマイクロトラックMT3300EXにより測定した体積基準の累積平均粒径（メディアン径）の値である。

【0039】

（C-1）成分の小粒径水酸化アルミニウム（フィラー）は、（C-2）成分の大粒径水酸化アルミニウムと組み合わせることで、組成物の熱伝導率及び流動性を向上させ、またフィラーの沈降を防ぐ。平均粒径は $0.1\mu\text{m}$ 以上 $40\mu\text{m}$ 未満であり、 $1\sim 30\mu\text{m}$ であることが好ましい。平均粒径が上記範囲外であると、（C-2）成分と組み合わせることによる組成物の熱伝導率及び流動性の向上と、フィラーの沈降防止の効果が得られない。（C-1）成分の水酸化アルミニウムとしては1種又は2種以上を複合して用いてもよい。

10

（C-1）成分の配合量は、（C）成分に含まれる水酸化アルミニウムの25～35質量%であり、好ましくは27～33質量%である。質量割合が上記範囲外であると、（C-2）成分と組み合わせることによる組成物の熱伝導率及び流動性の向上と、フィラーの沈降防止の効果が得られない。

【0040】

（C-2）成分の大粒径水酸化アルミニウム（フィラー）は、熱伝導率を優位に向上させることができる。大粒径水酸化アルミニウムの平均粒径は $40\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下であり、 $45\sim 90\mu\text{m}$ であることが好ましい。平均粒径が上記範囲外であると、熱伝導性を向上させる効果が低くなり、また、組成物粘度が上昇したり、加工性が悪くなったりする。（C-2）成分の水酸化アルミニウムとしては1種又は2種以上を複合して用いてもよい。

20

（C-2）成分の配合量は、（C）成分に含まれる水酸化アルミニウムの65～75質量%であり、好ましくは67～73質量%である。質量割合が上記範囲外であると、熱伝導性を向上させる効果が低くなり、また、組成物粘度が上昇したり、加工性が悪くなったりする。

【0041】

このように、平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $40\mu\text{m}$ 未満の水酸化アルミニウム（C-1）と、平均粒径が $40\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下の水酸化アルミニウム（C-2）とを上記特定割合で配合した水酸化アルミニウムを50質量%以上含有する（C）成分を用いることで、上記した本発明の効果が確実に発揮される。

30

【0042】

前記他の熱伝導性充填材としては、特に限定されないが、例えば、非磁性の銅やアルミニウム等の金属、アルミナ、シリカ、マグネシア、ベンガラ、ベリリア、チタニア、ジルコニア等の金属酸化物、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化硼素等の金属窒化物、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物、人工ダイヤモンドあるいは炭化ケイ素等の一般に熱伝導性充填材とされる物質を用いることができる。また、粒径は $0.1\sim 200\mu\text{m}$ を用いることができ、1種又は2種以上を複合して用いてもよい。

【0043】

（C）成分の配合量（水酸化アルミニウム又は水酸化アルミニウムと他の熱伝導性充填材の合計配合量）は、（A）成分100質量部に対して2,800～4,000質量部であることが必要であり、好ましくは3,000～3,500質量部である。この配合量が2,800質量部未満の場合には、得られる組成物の熱伝導率が悪く4,000質量部を超える場合には、混練作業性が悪化し、さらに硬化物が著しく脆くなる。

40

【0044】

〔（D）成分：白金族金属系硬化触媒〕

（D）成分の白金族金属系硬化触媒は、（A）成分由来のアルケニル基と、（B）成分由来のSi-H基の付加反応を促進するための触媒であれば特に限定されないが、ヒドロシリル化反応に用いられる触媒として周知の触媒が挙げられる。その具体例としては、例え

50

ば、白金（白金黒を含む）、ロジウム、パラジウム等の白金族金属単体、 $\text{H}_2\text{PtCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaHPtCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KHPtCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{PtCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{PtCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 PtCl_2 、 $\text{Na}_2\text{HPtCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （但し、式中、 n は0～6の整数であり、好ましくは0又は6である。）等の塩化白金、塩化白金酸及び塩化白金酸塩、アルコール変性塩化白金酸（米国特許第3,220,972号明細書参照）、塩化白金酸とオレフィンとのコンプレックス（米国特許第3,159,601号明細書、同第3,159,662号明細書、同第3,775,452号明細書参照）、白金黒、パラジウム等の白金族金属をアルミナ、シリカ、カーボン等の担体に担持させたもの、ロジウム-オレフィンコンプレックス、クロロトリス（トリフェニルフォスフィン）ロジウム（ウィルキンソン触媒）、塩化白金、塩化白金酸又は塩化白金酸塩とビニル基含有シロキサン、特にビニル基含有環状シロキサンとのコンプレックスなどが挙げられる。

【0045】

（D）成分の使用量は、（A）成分に対する白金族金属元素の質量換算で0.1～1,000ppmである。0.1ppm未満では十分な触媒活性が得られず、1,000ppmを超えても付加反応を促進する効果は向上せず、コストアップになるうえ、硬化物に触媒が残留するため絶縁性が低下するおそれがある。

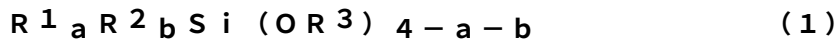
【0046】

〔（E）成分：表面処理剤〕

本発明の組成物には、組成物調製時に（C）成分である熱伝導性充填材を疎水化処理し、（A）成分であるオルガノポリシロキサンとの濡れ性を向上させ、（C）成分である熱伝導性充填材を（A）成分からなるマトリックス中に均一に分散させることを目的として、（E）成分の表面処理剤を配合することができる。該（E）成分としては、特に下記に示す（E-1）成分及び（E-2）成分が好ましい。

【0047】

（E-1）成分：下記一般式（1）



（式中、 R^1 は独立に炭素原子数6～15のアルキル基であり、 R^2 は独立に非置換又は置換の炭素原子数1～10の1価炭化水素基であり、 R^3 は独立に炭素原子数1～6のアルキル基であり、 a は1～3の整数、 b は0～2の整数であり、但し $a+b$ は1～3の整数である。）

で表されるアルコキシシラン化合物である。

【0048】

上記一般式（1）において、 R^1 で表されるアルキル基としては、例えば、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基等が挙げられる。この R^1 で表されるアルキル基の炭素原子数が6～15の範囲を満たすと（A）成分の濡れ性が十分に向上し、取り扱い性がよく、組成物の低温特性が良好なものとなる。

R^2 で表される非置換又は置換の1価炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基などのアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ビフェニリル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、メチルベンジル基等のアラルキル基、並びにこれらの基に炭素原子が結合している水素原子の一部又は全部が、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子、シアノ基などで置換された基、例えば、クロロメチル基、2-ブロモエチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、クロロフェニル基、フルオロフェニル基、シアノエチル基、3,3,4,4,5,5,6,6-ノナフルオロヘキシル基等が挙げられ、代表的なものは炭素原子数が1～10、特に代表的なものは炭素原子数が1～6のものであり、好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、クロロメチル基、ブロモエチル基、3,3,3-トリフルオ

10

20

30

40

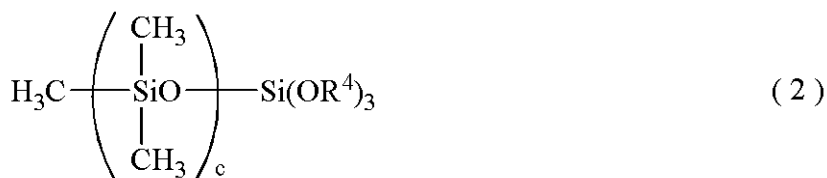
50

ロプロピル基、シアノエチル基等の炭素原子数 1～3 の非置換又は置換のアルキル基及びフェニル基、クロロフェニル基、フルオロフェニル基等の非置換又は置換のフェニル基が挙げられる。R³としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等が挙げられる。また、a は 1～3 の整数、b は 0～2 の整数であり、但し a + b は 1～3 の整数であれば特に限定されないが、a が 1、b が 0 であることが好ましい。

【0049】

(E-2) 成分：下記一般式 (2)

【化4】



10

(式中、R⁴は独立に炭素原子数 1～6 のアルキル基であり、c は 5～100、好ましくは 5～70、特に 10～50 の整数である。)

で表される分子鎖片末端がトリアルコキシシリル基で封鎖されたジメチルポリシロキサンである。

上記一般式 (2) において、R⁴で表されるアルキル基は、上記一般式 (1) 中の R³で表されるアルキル基と同種のものである。

20

【0050】

(E) 成分の表面処理剤として、(E-1) 成分と (E-2) 成分のいずれか一方でも両者を組み合わせて配合してもよい。この場合、(E) 成分としては、(A) 成分 100 質量部に対して 100～300 質量部が好ましく、特に 150～250 質量部であることが好ましい。本成分が 100 質量部以上であれば、熱伝導性充填材を基材に十分に充填することが容易になり、300 質量部以下であれば、オイル分離を誘発することはない。

【0051】

[(F) 成分：特性付与剤]

(F) 成分として、下記一般式 (3)

【化5】



30

(式中、R⁵は独立に炭素原子数 1～10 の脂肪族不飽和結合を含まない 1 価炭化水素基、d は 5～2,000 の整数である。)

で表される 25℃における動粘度が 10～100,000 mm²/s のオルガノポリシロキサンを添加することができる。(F) 成分は、熱伝導性シリコン組成物の粘度調整剤や可塑剤等の特性付与を目的として適宜用いられるものであるが、これらに限定されるものではない。これらは、1 種単独で用いても、2 種以上を併用してもよい。

40

【0052】

上記 R⁵は独立に非置換又は置換の炭素原子数 1～10 の 1 価炭化水素基である。R⁵としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基などのアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ピフェニリル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、メチルベンジル基等のアラルキル基、並びにこれらの基に炭素原子

50

が結合している水素原子の一部又は全部が、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子、シアノ基などで置換された基、例えば、クロロメチル基、2-ブロモエチル基、3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、クロロフェニル基、フルオロフェニル基、シアノエチル基、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシル基等が挙げられ、代表的なものは炭素原子数が1~10、特に代表的なものは炭素原子数が1~6のものであり、好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、クロロメチル基、ブロモエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、シアノエチル基等の炭素原子数1~3の非置換又は置換のアルキル基及びフェニル基、クロロフェニル基、フルオロフェニル基等の非置換又は置換のフェニル基が挙げられるが、特にメチル基、フェニル基が好ましい。

10

上記dは要求される粘度の観点から、好ましくは5~2,000の整数で、特に好ましくは10~1,000の整数である。

【0053】

また、25℃における動粘度は、好ましくは10~100,000mm²/sであり、特に100~10,000mm²/sであることが好ましい。動粘度が10mm²/s以上であれば、得られる組成物の硬化物がオイルブリードを発生し難くなる。動粘度が100,000mm²/s以下であれば、得られる熱伝導性シリコン組成物の柔軟性が好適なものとなる。

【0054】

(F)成分を本発明の熱伝導性シリコン組成物に添加するときは、その添加量は特に限定されないが、(A)成分100質量部に対して、好ましくは0.1~100質量部である。該添加量がこの範囲にあると、硬化前の熱伝導性シリコン組成物に良好な流動性、作業性を維持し易く、また(C)成分の熱伝導性充填材を該組成物に充填するのが容易である。

20

【0055】

[(G)成分：反応制御剤]

(G)成分として付加反応制御剤を使用することができる。付加反応制御剤は、通常の付加反応硬化型シリコン組成物に用いられる公知の付加反応制御剤を全て用いることができる。例えば、1-エチニル-1-ヘキサノール、3-ブチン-1-オールなどのアセチレン化合物や各種窒素化合物、有機リン化合物、オキシム化合物、有機クロロ化合物等が挙げられる。(G)成分を配合する場合の使用量としては、(A)成分100質量部に対して0.01~1質量部が好ましく、0.1~0.8質量部がより好ましい。このような配合量であれば、十分に硬化反応が進み、成形効率が損なわれることがない。

30

【0056】

[その他の成分]

本発明の熱伝導性シリコン組成物には、必要に応じて、更に他の成分を配合してもよい。例えば、酸化鉄、酸化セリウム等の耐熱性向上剤；シリカ等の粘度調整剤；着色剤；離型剤等の任意成分を配合することができる。

【0057】

[組成物の粘度]

熱伝導性シリコン組成物の絶対粘度（以下、単に「粘度」ということもある。）は、25℃において800Pa・s以下が好ましく、より好ましくは400Pa・s以下、更に好ましくは200Pa・s以下である。なお、この粘度はB型粘度計による測定に基づく。

40

【0058】

[熱伝導性シリコン硬化物及びその製造方法]

本発明の熱伝導性シリコン硬化物（熱伝導性樹脂成形体）は、上記熱伝導性シリコン組成物の硬化物である。熱伝導性シリコン組成物を硬化（成形）する硬化条件としては、公知の付加反応硬化型シリコンゴム組成物と同様でよく、例えば、常温でも十分硬化するが、必要に応じて加熱してもよい。好ましくは100~120℃で8~12分で付加硬化させるのがよい。このような本発明の硬化物（成形体）は熱伝導性に優れる。

50

【0059】

〔成形体の熱伝導率〕

本発明における成形体の熱伝導率は、ホットディスク法により測定した25℃における測定値が2.8 W/m・K以上であることが好ましい。熱伝導率が2.8 W/m・K以上であると、発熱量の大きい発熱体への適用が可能となる。なお、このような熱伝導率は、熱伝導性充填材の種類や粒径の組み合わせを調整することにより、調整することができる。

【0060】

〔成形体の硬度〕

本発明における成形体の硬度は、アスカ-C硬度計で測定した25℃における測定値で60以下が好ましく、より好ましくは30以下、更に好ましくは20以下、特に10以下であることが好ましい。硬度が60以下であれば、被放熱体の形状に沿うように変形し、被放熱体に応力をかけることなく良好な放熱特性を示すことが容易になる。なお、このような硬度は、(A)成分と(B)成分の比率を変えて、架橋密度を調整することにより、調整することができる。

【実施例】

【0061】

以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、動粘度は25℃においてオストワルド粘度計により測定した。また、平均粒径は日機装(株)製の粒度分析計であるマイクロトラックMT3300EXにより測定した体積基準の累積平均粒径(メディアン径)の値である。得られた熱伝導性シリコン組成物の25℃における絶対粘度は、B型粘度計により測定した。

【0062】

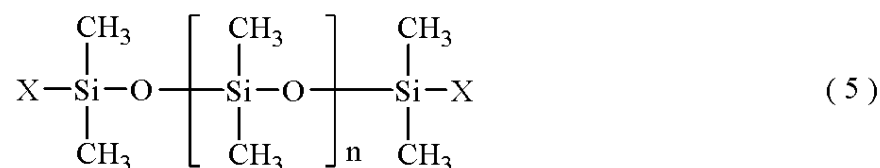
〔組成物の調製〕

下記実施例及び比較例に用いられている(A)～(G)成分を下記に示す。

(A)成分：

下記式(5)で示されるオルガノポリシロキサン

〔化6〕



(Xはビニル基であり、nは下記粘度を与える数である。)

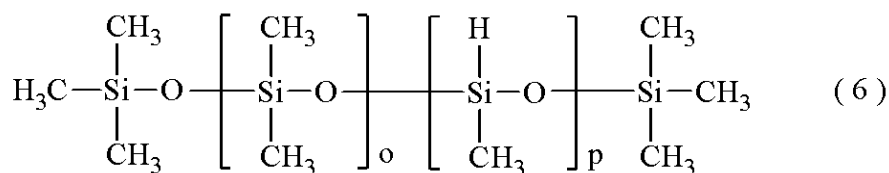
動粘度：600 mm²/s

【0063】

(B)成分：

下記式(6)で示されるハイドロジェンポリシロキサン。

〔化7〕



(平均重合度：o = 28、p = 2)

【0064】

(C)成分：

平均粒径が下記の通りである水酸化アルミニウム及び球状酸化アルミニウム。

(C-1) 平均粒径が1 μmの水酸化アルミニウム

(C-2) 平均粒径が50 μmの水酸化アルミニウム

(C-3) 平均粒径が90 μmの球状酸化アルミニウム

(D) 成分：

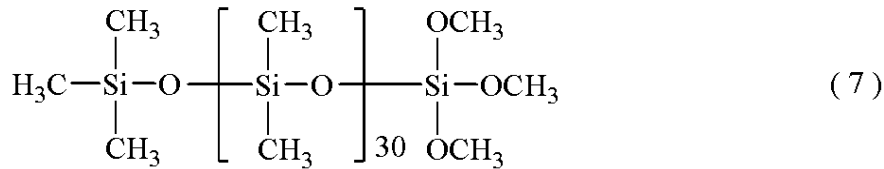
5質量%塩化白金酸2-エチルヘキサノール溶液

【0065】

(E) 成分：(E-2) 成分

下記式(7)で示される平均重合度が30の片末端がトリメトキシシリル基で封鎖されたジメチルポリシロキサン。

【化8】



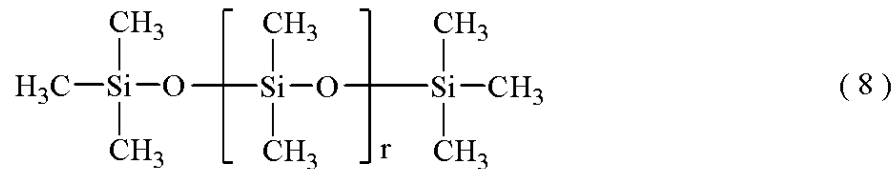
10

【0066】

(F) 成分

可塑剤として、下記式(8)で示されるジメチルポリシロキサン。

【化9】



20

(r = 80)

【0067】

(G) 成分：

付加反応制御剤として、エチルメチリデンカルビノール。

【0068】

(A)、(C)、(E)、(F)成分を下記表1、2の実施例1～8及び比較例1～6に示す所定の量で加え、プラネタリーミキサーで60分間混練した。

そこに(D)成分、(G)成分を下記表1、2に示す所定の量で加え、更にセパレータとの離型を促す内添離型剤を有効量加え、30分間混練した。

そこに更に(B)成分を下記表1、2に示す所定の量で加え、30分間混練し、実施例1～8及び比較例1、3、4の組成物を得た。一方、比較例2、5、6では混練が困難となり、組成物を得ることができなかった。このため、比較例2、5、6については下記評価を行っていない。

【0069】

〔成形方法〕

得られた組成物を60 mm×60 mm×6 mmの金型に流し込み、プレス成形機を用い、120℃、10分間で成形した。

〔評価方法〕

熱伝導率：

下記実施例1～8及び比較例1、3、4で得られた組成物を120℃、10分間の条件で6 mm厚のシート状に硬化させ、そのシートを2枚用いて、熱伝導率計(商品名：TPA-501、京都電子工業(株)製)により該シートの熱伝導率を測定した。

硬度：

下記実施例1～8及び比較例1、3、4で得られた組成物を上記と同様に6 mm厚のシート状に硬化させ、そのシートを2枚重ねてアスカ-C硬度計で測定した。

30

40

50

比重（密度）：

水中置換法を用いて測定した。

【 0 0 7 0 】

【実施例 1 ～ 8 及び比較例 1 ～ 6 】

表 1 及び表 2 に示すように、実施例 1 ～ 8 及び比較例 1 ， 3 ， 4 において（ A ） ～ （ F ）成分を所定の量を用いて組成物を調製し硬化させ、上記評価方法に従って熱伝導率、硬度、比重を測定した。

【 0 0 7 1 】

【表 1 】

成分（質量部）		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
（ A ）		100	100	100	100	100	100	100	100
（ B ）		17	17	17	17	17	17	17	17
（ C ）	（ C - 1 ）	1000	900	1100	1000	1000	1000	1000	1000
	（ C - 2 ）	2200	1900	2400	2000	1200	2200	2200	2200
	（ C - 3 ）	0	0	0	600	1500	0	0	0
（ C ）成分の合計量		3200	2800	3500	3600	3700	3200	3200	3200
（ D ）		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
（ E ）		200	200	200	200	200	100	200	300
（ F ）		56	56	56	68	89	200	100	0
（ G ）		0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43
熱伝導率 （ W / m ・ K ）		3.12	2.84	3.41	3.18	3.29	2.83	2.98	2.86
比重		2.07	1.98	2.16	2.19	2.34	2.10	2.06	2.05
シート硬度 （ Asker C ）		20	18	25	21	20	18	25	15
組成物の粘度 （ Pa ・ s ）		125	100	165	150	102	109	101	116

【 0 0 7 2 】

10

20

30

40

50

【表 2】

成分（質量部）		比較例					
		1	2	3	4	5	6
(A)		100	100	100	100	100	100
(B)		17	17	17	17	17	17
(C)	(C-1)	800	1700	1000	1000	3200	0
	(C-2)	1800	3800	800	0	0	3200
	(C-3)	0	0	2100	2200	0	0
(C) 成分の合計量		2600	5500	3900	3200	3200	3200
(D)		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
(E)		0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43
(F)		200	300	200	200	200	200
(G)		56	56	56	56	56	56
熱伝導率 (W/m・K)		2.54	組成物 混練不可	3.97	3.65	組成物 混練不可	組成物 混練不可
比重		2.04		2.47	2.56		
シート硬度 (Asker C)		15		19	25		
組成物の粘度 (Pa・s)		84		110	620		

10

20

【0073】

比較例 1 のように熱伝導性充填材の総質量部が少ない場合、熱伝導率が低下してしまい、比較例 2 のように反対に多すぎる場合は組成物作製のための混練が困難となる。また、比較例 3, 4 のように水酸化アルミニウムの割合が 50 % を下回る割合で構成される熱伝導性充填材を使用した場合、熱伝導率は高くなるものの比重が 2.4 を超えてしまい軽量性が損なわれる。さらに比較例 5, 6 のように単一の粒径で熱伝導性充填材を構成した場合、粒子が基材に充填されず組成物自体を得ることが出来ない。

【0074】

これに対し、実施例のように、(A) ~ (D) 成分を本発明の範囲内となる比率で配合した場合、熱伝導率 2.8 W/m・K 以上かつ比重 2.4 以下の高い熱伝導性と軽量性を備えた熱伝導性シリコン硬化物を与える熱伝導性シリコン組成物を容易に調製することができる。特に、粒径の異なる水酸化アルミニウムを巧みに組み合わせること、すなわち、平均粒径 0.1 μm 以上 40 μm 未満の小粒径水酸化アルミニウムと 40 μm 以上 100 μm 以下の大粒径水酸化アルミニウムの配合比率を巧みに組み合わせることで、これを基材に高充填することが容易となる。

【0075】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 0 8 L 83/06 (2006.01)

F I

C 0 8 L 83/06

(72)発明者 廣中 裕也

群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

審査官 佐藤 玲奈

(56)参考文献

特開2011-089079 (JP, A)

特開2011-178821 (JP, A)

特開2013-189498 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 0 8 K 3/00-13/08

C 0 8 L 1/00-101/14