

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6959950号
(P6959950)

(45) 発行日 令和3年11月5日 (2021.11.5)

(24) 登録日 令和3年10月12日 (2021.10.12)

(51) Int. Cl. F I
C O 8 L 83/04 (2006.01) C O 8 L 83/04
C O 8 K 3/22 (2006.01) C O 8 K 3/22
C O 8 K 3/28 (2006.01) C O 8 K 3/28

請求項の数 4 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2019-38421 (P2019-38421)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成31年3月4日 (2019.3.4)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2020-143178 (P2020-143178A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	令和2年9月10日 (2020.9.10)	(74) 代理人	100102532
審査請求日	令和3年2月19日 (2021.2.19)		弁理士 好宮 幹夫
		(74) 代理人	100194881
			弁理士 小林 俊弘
		(72) 発明者	北沢 啓太
			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	戸谷 亘
			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】 非硬化型熱伝導性シリコン組成物

(57) 【特許請求の範囲】

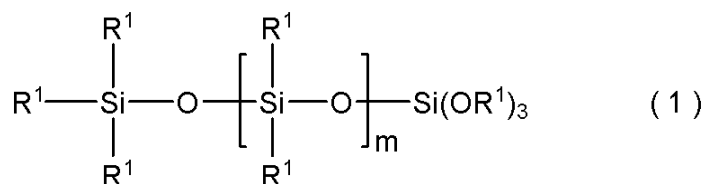
【請求項1】

非硬化型熱伝導性シリコン組成物であって、

(A) 25 での動粘度が $1,000,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であるオルガノポリシロキサン: (A) 成分と (B) 成分の合計に対し 5 ~ 20 質量%、

(B) 下記一般式 (1) で表される加水分解性オルガノポリシロキサン化合物: (A) 成分と (B) 成分の合計に対し 80 ~ 95 質量%、

【化1】

(式中、 R^1 は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 10 の 1 価炭化水素基を表し、それぞれの R^1 は同一であっても異なってもよい。 m は 5 ~ 100 の整数である。)

(C) 金属、金属酸化物、金属水酸化物、金属窒化物、金属炭化物、及び炭素の同素体からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の熱伝導性充填剤: 組成物全体に対し 10 ~ 95 質量%となる量

を必須成分として含有し、前記 (A) 成分と前記 (B) 成分の混合物の分子量分布 $M_w /$

M n が 1 0 以上のものであることを特徴とする非硬化型熱伝導性シリコーン組成物。

【請求項 2】

前記 (A) 成分のオルガノポリシロキサン の 2 5 での動粘度が、 1 0 , 0 0 0 , 0 0 0 m m ² / s 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の非硬化型熱伝導性シリコーン組成物。

【請求項 3】

前記加水分解性オルガノポリシロキサン化合物が、前記一般式 (1) における m が 1 0 ~ 6 0 の範囲のものであることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の非硬化型熱伝導性シリコーン組成物。

【請求項 4】

前記熱伝導性充填剤の熱伝導率が、 1 0 W / m ・ K 以上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 項に記載の非硬化型熱伝導性シリコーン組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

本発明は非硬化型熱伝導性シリコーン組成物に関する。

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

L S I や I C チップ等の電子部品は、使用中の発熱及びそれによる性能の低下が広く知られており、これを解決するための手段として様々な放熱技術が用いられている。一般的な放熱技術としては、発熱部の付近に冷却部材を配置し、両者を密接させたくて冷却部材から効率的に除熱することにより放熱を行う技術が挙げられる。

【 0 0 0 3 】

その際、発熱部材と冷却部材との間に隙間があると、熱伝導性の悪い空気が介在することにより熱伝導率が低下し、発熱部材の温度が十分に下がらなくなってしまう。このような空気の介在を防ぎ、熱伝導率を向上させるため、熱伝導率がよく、部材の表面に追従性のある放熱材料、例えば放熱グリースや放熱シートが用いられている (特許文献 1 ~ 1 1) 。

【 0 0 0 4 】

例えば、特許文献 9 には、特定構造を有するオルガノポリシロキサンと、特定の置換基を有するアルコキシシランと、熱伝導性充填剤とを含有してなる熱伝導性シリコーングリース組成物が開示されており、該組成物は熱伝導性が良好であり、かつ流動性が良好であり作業性に優れることが記載されている。また、特許文献 1 0 及び特許文献 1 1 には、粘着性と熱伝導性を有するシートが開示され、付加硬化型のシリコーンゴム組成物に、熱伝導性充填剤と脂肪族不飽和炭化水素基を有さないシリコーンレジンとを配合した熱伝導性組成物が開示されている。特許文献 1 0 及び特許文献 1 1 には、薄膜状態で適度な粘着性と良好な熱伝導性を有する熱伝導性硬化物が提供できることが開示されている。

【 0 0 0 5 】

実際に L S I や I C チップ等の半導体パッケージの熱対策としては、薄く圧縮可能で低熱抵抗を達成できる放熱グリースが、放熱性能の観点から好適である。放熱グリースは所望の厚みに圧縮後に硬化させることができる「硬化型」と、硬化せずにグリース状を保つ「非硬化型」の 2 つに大別することができる。

【 0 0 0 6 】

「硬化型」の放熱グリースは所望の厚みに圧縮後に硬化させることで、発熱部の発熱と冷却を反復する熱履歴による膨張・収縮に起因する放熱グリースの流れ出し (ポンピングアウト) を発生しづらくし、半導体パッケージの信頼性を高めることができるが、実用上不利な特徴も存在する。

【 0 0 0 7 】

例えば、半導体パッケージの熱対策として付加硬化型の放熱グリースが過去に多く提案されている (例えば特許文献 1 2) 。しかしそれらのほとんどは室温での保存性に乏しく

10

20

30

40

50

、冷凍もしくは冷蔵保存が必須であるため、製品管理が困難である場合がある。また硬化させる際には一定時間の加熱が必要であるため工程の煩雑化・長期化による生産効率の低下を招いてしまい、更に加熱工程による環境負荷の観点からも好ましいとは言えない。

【 0 0 0 8 】

また、縮合硬化型の放熱グリースも「硬化型」のひとつとして挙げられる（例えば特許文献 1 3）。縮合硬化型の放熱グリースは空気中の湿気によって増粘・硬化するため、湿気が遮断されていれば室温での輸送・保存が可能であり、製品管理は比較的容易である。縮合硬化型の放熱グリースは一定量の湿気が存在していれば加熱工程を要さずとも硬化反応を進行させることができるという利点を有するが、硬化反応の際に低沸点の脱離成分が生ずるため、臭気や脱離成分による電子部品の汚染といった点で大きな課題を残している。

10

【 0 0 0 9 】

一方で、「非硬化型」の放熱グリースは一般に室温下で輸送・保存が可能であるなど、取扱いの容易さが特長であるが、先述のポンピングアウトが発生しやすいという課題がある。「非硬化型」の放熱グリースにおいてポンピングアウトを低減するための方策としてはグリースの粘度を高めることが効果的であるが、背反として塗布作業性の低下が課題となる。

【 0 0 1 0 】

上述したように、半導体パッケージの信頼性を高めるためには「硬化型」の放熱グリースの使用が好ましいものの、厳密な温度管理や煩雑な硬化プロセスを要する、環境負荷を与えといった観点で好ましいものとは言い難い。

20

【 0 0 1 1 】

一方「非硬化型」の放熱グリースは取扱いが容易であり環境負荷も小さいもののポンピングアウトが発生しやすく、半導体パッケージの信頼性を担保するためには高粘度化が必要であり、その結果塗布作業性が犠牲になる課題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 1 2 】

【特許文献 1】特許第 2 9 3 8 4 2 8 号公報

【特許文献 2】特許第 2 9 3 8 4 2 9 号公報

30

【特許文献 3】特許第 3 5 8 0 3 6 6 号公報

【特許文献 4】特許第 3 9 5 2 1 8 4 号公報

【特許文献 5】特許第 4 5 7 2 2 4 3 号公報

【特許文献 6】特許第 4 6 5 6 3 4 0 号公報

【特許文献 7】特許第 4 9 1 3 8 7 4 号公報

【特許文献 8】特許第 4 9 1 7 3 8 0 号公報

【特許文献 9】特許第 4 9 3 3 0 9 4 号公報

【特許文献 10】特開 2 0 0 8 - 2 6 0 7 9 8 号公報

【特許文献 11】特開 2 0 0 9 - 2 0 9 1 6 5 号公報

【特許文献 12】特開 2 0 1 4 - 0 8 0 5 4 6 号公報

40

【特許文献 13】特許第 5 3 6 5 5 7 2 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 3 】

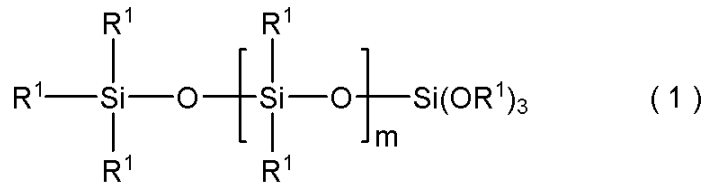
本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、熱伝導性充填剤を多量に含有する「非硬化型」の放熱グリースでありながらも適切な粘度を保つことで塗布作業性に優れ、なおかつ耐ポンピングアウト性が良好である熱伝導性シリコン組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 4 】

50

上記課題を解決するため、本発明では、非硬化型熱伝導性シリコーン組成物であって、
 (A) 25 での動粘度が $1,000,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であるオルガノポリシロキサン：
 (A) 成分と (B) 成分の合計に対し $5 \sim 20$ 質量%、
 (B) 下記一般式 (1) で表される加水分解性オルガノポリシロキサン化合物：
 (A) 成分と (B) 成分の合計に対し $80 \sim 95$ 質量%、
 【化 1】



10

(式中、 R^1 は置換基を有していてもよい炭素数 $1 \sim 10$ の 1 価炭化水素基を表し、それぞれの R^1 は同一であっても異なってもよい。 m は $5 \sim 100$ の整数である。)
 (C) 金属、金属酸化物、金属水酸化物、金属窒化物、金属炭化物、及び炭素の同素体からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の熱伝導性充填剤：組成物全体に対し $10 \sim 95$ 質量%となる量
 を必須成分として含有し、前記 (A) 成分と前記 (B) 成分の混合物の分子量分布 M_w / M_n が 1.0 以上のものであることを特徴とする非硬化型熱伝導性シリコーン組成物を提供する。

20

【0015】

本発明の非硬化型熱伝導性シリコーン組成物であれば、熱伝導性充填剤を多量に含有する「非硬化型」の放熱グリースでありながらも適切な粘度を保つため、優れた塗布作業性と耐ポンピングアウト性が両立可能である。

【0016】

この場合、前記 (A) 成分のオルガノポリシロキサンの 25 での動粘度が、 $10,000,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であることが好ましい。

【0017】

このような非硬化型熱伝導性シリコーン組成物であれば、発熱と冷却を繰り返す熱履歴による膨張・収縮に起因してポンピングアウトが引き起こされ難くなる。

30

【0018】

また、本発明では、前記加水分解性オルガノポリシロキサン化合物が、前記一般式 (1) における m が $10 \sim 60$ の範囲のものであることが好ましい。

【0019】

このような非硬化型熱伝導性シリコーン組成物であれば、より優れた塗布作業性と耐ポンピングアウト性が両立可能である。

【0020】

さらに本発明では、前記熱伝導性充填剤の熱伝導率が、 $10 \text{ W}/\text{m} \cdot \text{K}$ 以上のものであることが好ましい。

【0021】

40

このような非硬化型熱伝導性シリコーン組成物であれば、確実に熱伝導性に優れたものとなる。

【発明の効果】

【0022】

以上のように、本発明の熱伝導性シリコーン組成物は、熱伝導性充填剤を多量に含有する「非硬化型」の放熱グリースでありながらも適切な粘度を保つため、優れた塗布作業性と耐ポンピングアウト性が両立可能である。すなわち、近年の半導体装置の発熱量増加や大型化、構造複雑化に対応可能な熱伝導性シリコーン組成物を提供可能である。

【発明を実施するための形態】

【0023】

50

上述のように、熱伝導性充填剤を多量に含有する「非硬化型」の放熱グリースでありながらも適切な粘度を保つことで塗布作業性に優れ、なおかつ耐ポンピングアウト性が良好である熱伝導性シリコン組成物の開発が求められていた。

【0024】

本発明者は、上記目的を達成するために鋭意研究を行った結果、特定範囲の動粘度を有するオルガノポリシロキサン、加水分解性オルガノシラン化合物を配合し、それら混合物の分子量分布を制御し、そこに熱伝導性充填剤を配合することで、熱伝導性充填剤を多量に含有する「非硬化型」の放熱グリースでありながらも適切な粘度を保つことで塗布作業性に優れ、なおかつ耐ポンピングアウト性が良好である熱伝導性シリコン組成物が得られることを見出し、本発明を完成した。

10

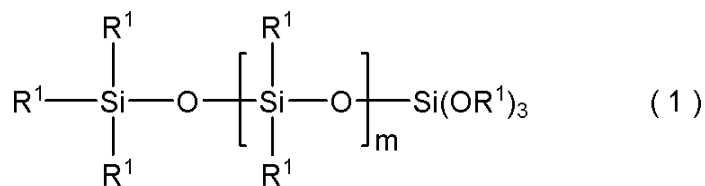
【0025】

即ち、本発明は、非硬化型熱伝導性シリコン組成物であって、

(A) 25 での動粘度が $1,000,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であるオルガノポリシロキサン： (A) 成分と (B) 成分の合計に対し $5 \sim 20$ 質量%、

(B) 下記一般式 (1) で表される加水分解性オルガノポリシロキサン化合物： (A) 成分と (B) 成分の合計に対し $80 \sim 95$ 質量%、

【化2】



20

(式中、 R^1 は置換基を有していてもよい炭素数 $1 \sim 10$ の1価炭化水素基を表し、それぞれの R^1 は同一であっても異なってもよい。 m は $5 \sim 100$ の整数である。)

(C) 金属、金属酸化物、金属水酸化物、金属窒化物、金属炭化物、及び炭素の同素体からなる群より選ばれる少なくとも1種の熱伝導性充填剤： 組成物全体に対し $10 \sim 95$ 質量%となる量

を必須成分として含有し、前記 (A) 成分と前記 (B) 成分の混合物の分子量分布 M_w / M_n が 10 以上のものであることを特徴とする非硬化型熱伝導性シリコン組成物である。

30

【0026】

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。

【0027】

[非硬化型熱伝導性シリコン組成物]

本発明は、熱伝導性充填剤を多量に含有しても適切な粘度を保ち、かつ信頼性が良好である非硬化型熱伝導性シリコン組成物に関する。

本発明の非硬化型熱伝導性シリコン組成物は、(A) 25 での動粘度が $1,000,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であるオルガノポリシロキサン、(B) 加水分解性オルガノポリシロキサン化合物、及び、(C) 熱伝導性充填剤を必須成分として含有し、前記 (A) 成分と前記 (B) 成分の混合物の分子量分布 M_w / M_n が 10 以上のものであることを特徴とする。

40

以下、上記必須成分としての (A) ~ (C) 成分、及び、その他の任意成分について詳細に説明する。なお、以下において、「非硬化型熱伝導性シリコン組成物」を単に「熱伝導性シリコン組成物」ともいう。

【0028】

(A) 成分

(A) 成分は、25 での動粘度が $1,000,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であるオルガノポリシロキサンである。その化学構造は特に限定されるものではないが、例えば、メチルポリシロキサン等の反応性を有さないオルガノポリシロキサンや、分子内に2つ以上の脂

50

肪族不飽和炭化水素基を有するオルガノポリシロキサン、分子内に2つ以上のケイ素原子に結合した水素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、分子内に2つ以上の加水分解性基を有する加水分解性オルガノポリシロキサン等が挙げられ、1種単独でも2種以上を混合して使用してもよい。

【0029】

またその分子構造は特に限定されず、直鎖状構造、分岐鎖状構造、一部分岐状構造又は環状構造を有する直鎖状構造等が挙げられる。特に、主鎖がジオルガノシロキサン単位の繰り返しからなり、分子鎖両末端がトリオルガノシロキシ基で封鎖された直鎖状構造を有するのが好ましい。該直鎖状構造を有するオルガノポリシロキサンは、部分的に分岐状構造、又は環状構造を有していてもよい。

10

【0030】

(A)成分の動粘度は、25において1,000,000mm²/s以上であり、好ましくは10,000,000mm²/s以上、さらに好ましくは15,000,000mm²/s以上である。1,000,000mm²/s未満では、発熱部の発熱と冷却を反復する熱履歴による膨張・収縮に起因してポンピングアウトを引き起こすおそれがある。

【0031】

(A)成分を配合する場合、その配合量は、(A)成分と(B)成分との合計量に対し5~20質量%であり、10~15質量%が好ましい。前記配合量が5質量%未満であるか又は20質量%を超えると、優れた塗布作業性と耐ポンピングアウト性とを両立することができない。また、熱伝導性シリコン組成物を適切な粘度範囲にすることが困難になる。

20

【0032】

本発明の(A)成分の動粘度 η_A (25)を直接測定することは困難であるため、(A)成分の動粘度 η_A は下記のフローで導出したものである。

【0033】

[1](A)成分1.0g/100mLのトルエン溶液を調製し、下式の比粘度 η_{sp} (25)を導出する。但し η_0 は上記トルエン溶液の粘度、 η_0 はトルエンの粘度である。

$$\eta_{sp} = (\eta / \eta_0) - 1$$

30

[2] η_{sp} を下式(Hugginsの関係式)に代入し、固有粘度 $[\eta]$ を導出する。但し K' はHuggins定数である。

$$\eta_{sp} = [\eta] + K' [\eta]^2$$

[3] $[\eta]$ を下式(A.Kolrlovの式)に代入し、分子量Mを導出する。

$$[\eta] = 2.15 \times 10^{-4} M^{0.65}$$

[4]Mを下式(A.J.Barryの式)に代入し、(A)成分の動粘度 η_A を導出する。

40

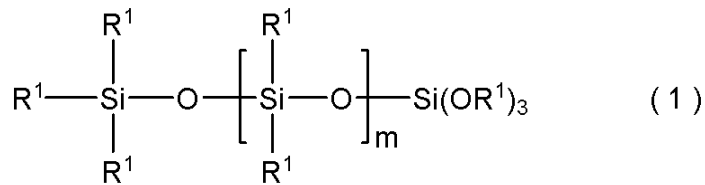
$$\log \eta_A = 1.00 + 0.0123 M^{0.5}$$

【0034】

(B)成分

(B)成分は、下記一般式(1)で表される加水分解性オルガノポリシロキサン化合物である。(B)成分の加水分解性オルガノポリシロキサン化合物は、熱伝導性充填剤表面を処理するために用いるものであり、充填剤の高充填化を補助する役割を担う。

【化 3】



(式中、 R^1 は置換基を有していてもよい炭素数1～10の1価炭化水素基を表し、それぞれの R^1 は同一であっても異なってもよい。 m は5～100の整数である。)

【0035】

10

上記式(1)中の R^1 は置換基を有していてもよい炭素数1～10の1価炭化水素基であり、好ましくは置換基を有してもよい1価飽和脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい1価不飽和脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい1価芳香族炭化水素基(芳香族ヘテロ環を含む)が挙げられ、より好ましくは置換基を有してもよい1価飽和脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい1価芳香族炭化水素基、特に好ましくは置換基を有してもよい1価飽和脂肪族炭化水素基である。

【0036】

置換基を有してもよい1価飽和脂肪族炭化水素基として、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等の直鎖アルキル基、イソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等の分岐鎖アルキル基、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、クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、プロモプロピル基等のハロゲン置換アルキル基などの、炭素数1～10、好ましくは炭素数1～8、さらに好ましくは炭素数1～6のものである。

20

【0037】

置換基を有してもよい1価不飽和脂肪族炭化水素基として、具体的には、エチニル基、1-メチルエチニル基、2-プロペニル基等のアルケニル基、エチニル基、2-プロピニル基等のアルキニル基などの、炭素数2～10、好ましくは炭素数2～8、さらに好ましくは炭素数2～6のものである。

【0038】

30

置換基を有してもよい1価芳香族炭化水素基として、具体的には、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、2-フェニルエチル基等のアラルキル基、トリフルオロトリル基、クロロベンジル基等のハロゲン置換アリール基などの、炭素数6～10、好ましくは炭素数6～8、さらに好ましくは炭素数6のものである。

【0039】

R^1 としては、これらの中でも、メチル基、エチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、フェニル基が好ましく、さらに好ましくはメチル基、エチル基、フェニル基であり、特に好ましくはメチル基である。

【0040】

m は5～100の整数であり、好ましくは5～80の整数、さらに好ましくは10～60の整数である。 m の値が5より小さいと、シリコーン組成物由来のオイルブリードがひどくなり、耐ポンピングアウト性が低下するおそれがある。また、 m の値が100より大きいと、充填剤との濡れ性が十分でなくなることで組成物の粘度が上昇し、塗布作業性が悪化するおそれがある。

40

【0041】

(B)成分を配合する場合、その配合量は、(A)成分と(B)成分との合計量に対し80～95質量%であり、85～90質量%が好ましい。前記配合量が80質量%未満であるか又は95質量%を超えると、優れた塗布作業性と耐ポンピングアウト性とを両立することができない。また、熱伝導性シリコーン組成物を適切な粘度範囲にすることが困難になる。

50

【0042】

また、本発明の（A）成分と（B）成分の混合物の分子量分布 M_w / M_n は10以上であり、好ましくは13以上、より好ましくは15以上である。分子量分布 M_w / M_n が10未満であると、熱伝導性シリコン組成物の粘度の増大を招き、塗布作業性を低下させるおそれがある。また発熱部の発熱と冷却を反復する熱履歴による流れ出しが起こりやすくなることで、耐ポンピングアウト性が悪化するおそれがある。本発明の（A）成分と（B）成分の混合物の分子量分布 M_w / M_n を10以上とするためには、（A）成分の項で述べた通り、25での動粘度が $1,000,000 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以上であるオルガノポリシロキサンを適切な量配合することで達成することができる。

【0043】

10

（C）成分

（C）成分は、金属、金属酸化物、金属水酸化物、金属窒化物、金属炭化物、及び炭素の同素体からなる群より選ばれる1種以上の熱伝導性充填剤である。例えば、アルミニウム、銀、銅、金属ケイ素、アルミナ、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、酸化セリウム、酸化鉄、水酸化アルミニウム、水酸化セリウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、炭化ケイ素、ダイヤモンド、グラファイト、カーボンナノチューブ、グラフェン等が挙げられる。これらは1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせる用いることができ、例えば2種の熱伝導性充填剤を組み合わせる場合には、大粒子成分と小粒子成分といった粒径の異なる熱伝導性充填剤を組み合わせることで、充填性を向上することができる。

20

【0044】

この場合、大粒子成分の平均粒径は、好ましくは $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲、より好ましくは $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲、特に $10 \sim 45 \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。 $0.1 \mu\text{m}$ 以上であれば得られる組成物の粘度が高くなりすぎることはなく、伸展性の乏しいものとなるおそれもなく、 $100 \mu\text{m}$ 以下であれば得られる組成物が不均一となるおそれがない。

【0045】

また、小粒子成分の平均粒径は、好ましくは $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 未満の範囲、より好ましくは $0.1 \sim 4 \mu\text{m}$ の範囲がよい。 $0.01 \mu\text{m}$ 以上であれば得られる組成物の粘度が高くなりすぎることもなく、伸展性の乏しいものとなるおそれもなく、 $10 \mu\text{m}$ 以下であれば得られる組成物が不均一となるおそれがない。

30

【0046】

大粒子成分と小粒子成分の割合は特に限定されず、 $9:1 \sim 1:9$ （質量比）の範囲が好ましい。また、大粒子成分及び小粒子成分の形状は、球状、不定形状、針状等、特に限定されるものではない。

【0047】

なお、平均粒径は、例えば、レーザー光回折法による粒度分布測定における体積基準の平均値（又はメジアン径）として求めることができる。

【0048】

（C）成分の配合量は、組成物全体に対し $10 \sim 95$ 質量％であり、 $20 \sim 90$ 質量％が好ましく、 $30 \sim 88$ 質量％がより好ましく、 $50 \sim 85$ 質量％とすることもできる。 95 質量％より多いと、組成物が伸展性の乏しいものとなるし、 10 質量％より少ないと熱伝導性に乏しいものとなる。

40

【0049】

さらに、（C）成分（熱伝導性充填剤）の熱伝導率は $10 \text{ W} / \text{m} \cdot \text{K}$ 以上であることが好ましく、 $20 \text{ W} / \text{m} \cdot \text{K}$ 以上であることがより好ましい。（C）成分の熱伝導率が $10 \text{ W} / \text{m} \cdot \text{K}$ 以上であると、組成物は熱伝導性に優れたものとなる。

【0050】

その他の成分

本発明の熱伝導性シリコン組成物は、組成物の劣化を防ぐために、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール等の、従来公知の酸化防止剤を必要に応じて含有し

50

てもよい。さらに、染料、顔料、難燃剤、沈降防止剤、又はチクソ性向上剤等を、必要に応じて配合することができる。

【0051】

熱伝導性シリコーン組成物を作製する工程

本発明における熱伝導性シリコーン組成物の製造方法について説明する。本発明におけるシリコーン組成物の製造方法は特に限定されるものではないが、上述の(A)～(C)成分を、例えば、トリミックス、ツウィンミックス、プラネタリーミキサー（いずれも(株)井上製作所製混合機の登録商標）、ウルトラミキサー（みずほ工業(株)製混合機の登録商標）、ハイビスディスパーミックス（特殊機化工業(株)製混合機の登録商標）等の混合機等を用いて混合する方法が挙げられる。

10

【0052】

また本発明の熱伝導性シリコーン組成物は、加熱しながら混合してもよい。加熱条件は特に制限されるものでないが、温度は通常25～220、好ましくは40～200、特に好ましくは50～200であり、時間は通常3分～24時間、好ましくは5分～12時間、特に好ましくは10分～6時間である。また加熱時に脱気を行ってもよい。

【0053】

本発明の熱伝導性シリコーン組成物は、25にて測定される絶対粘度が、好ましくは100～1,000 Pa・s、より好ましくは150～800 Pa・s、さらに好ましくは200～600 Pa・sである。絶対粘度が、100 Pa・s以上であれば、保存時に経時で熱伝導性充填剤が沈降するなどがなく、作業性が良好になる。また、耐ポンピングアウト性も良好になる。また絶対粘度が1,000 Pa・s以下であれば、塗布作業性が悪化するおそれはない。

20

【0054】

また本発明の熱伝導性シリコーン組成物は通常、0.5～10 W/m・Kの熱伝導率を有することができる。

【0055】

なお、本発明において、熱伝導性シリコーン組成物の絶対粘度は、回転粘度計により測定した25における値であり、熱伝導率は、ホットディスク法により測定した値である。

【実施例】

30

【0056】

以下、実施例及び比較例を示し、本発明をより詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお(A)成分の動粘度は上述のフローで決定した値であり、その他成分はウベローデ型オストワルド粘度計による25の値を示す。

【0057】

[熱伝導性シリコーン組成物の調製]

初めに、本発明の熱伝導性シリコーン組成物を調製するため以下の各成分を用意した。

【0058】

(A)成分

A-1：両末端がトリメチルシリル基で封鎖され、25における動粘度が15,000,000 mm²/sのジメチルポリシロキサン

40

A-2：両末端がトリメチルシリル基で封鎖され、25における動粘度が1,500,000 mm²/sのジメチルポリシロキサン

A-3（比較用）：両末端がトリメチルシリル基で封鎖され、25における動粘度が100,000 mm²/sのジメチルポリシロキサン

A-4（比較用）：両末端がトリメチルシリル基で封鎖され、25における動粘度が30,000 mm²/sのジメチルポリシロキサン

A-5（比較用）：両末端がトリメチルシリル基で封鎖され、25における動粘度が10,000 mm²/sのジメチルポリシロキサン

A-6（比較用）：両末端がトリメチルシリル基で封鎖され、25における動粘度が5

50

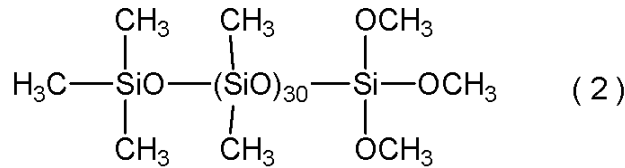
, 0 0 0 m m² / s のジメチルポリシロキサン

【 0 0 5 9 】

(B) 成分

B - 1 : 下記式 (2) で示される片末端トリメトキシシリル基封鎖ジメチルポリシロキサン

【 化 4 】



10

【 0 0 6 0 】

(C) 成分

C - 1 : 平均粒径 1 . 0 μ m の窒化アルミニウム粉末 (熱伝導率 1 8 0 W / m · K)

C - 2 : 平均粒径 0 . 5 μ m の酸化亜鉛粉末 (熱伝導率 2 5 W / m · K)

C - 3 : 平均粒径 1 0 μ m の酸化アルミニウム粉末 (熱伝導率 2 0 W / m · K)

【 0 0 6 1 】

[実施例 1 ~ 7、比較例 1 ~ 6]

熱伝導性シリコーン組成物の調製

20

上記 (A) ~ (C) 成分を、下記表 1 ~ 2 に示す配合量で、下記に示す方法で配合してシリコーン組成物を調製した。

5 リットルのプラネタリーミキサー ((株) 井上製作所製) に、(A)、(B)、(C) 成分を加えて減圧下 1 7 0 で 1 時間混合し、シリコーン組成物を調製した。

上記方法で得られた各シリコーン組成物について、下記の方法に従い、粘度、熱伝導率を測定し、耐ポンピングアウト性を評価した。また (A) 成分と (B) 成分の混合物の分子量分布 M w / M n は、トルエンを溶媒とした G P C 分析により導出した。結果を表 1 及び表 2 に示す。

【 0 0 6 2 】

[粘度]

30

各シリコーン組成物の絶対粘度を、マルコム粘度計 (タイプ P C - 1 T) を用いて 2 5 で測定した (ロータ A で 1 0 r p m、ズリ速度 6 [1 / s])。

【 0 0 6 3 】

[熱伝導率]

各シリコーン組成物をキッチンラップで包み、熱伝導率を京都電子工業 (株) 製 T P S - 2 5 0 0 S で測定した。

【 0 0 6 4 】

[耐ポンピングアウト性]

各組成物 0 . 1 m l をガラス板ではさみ、1 . 8 k g f (1 7 . 6 5 N) のクリップを二つ用いて 1 5 分間圧縮した。この時点での組成物の面積を とする。これを - 6 5 / 3 0 分と 1 5 0 / 3 0 分とを反復する冷熱衝撃試験機に垂直置きし、5 0 0 サイクル後に取り出した。この時点での面積を とし、式 / を定量した。また面積 のうち、組成物が存在しない領域の面積 (=) を画像処理により定量し、式 / を定量した。すなわち、 / の値及び / の値が小さいほど耐ポンピングアウト性に優れると評価する。

40

【 0 0 6 5 】

【表 1】

		実施例						
		1	2	3	4	5	6	7
組成	A-1(質量部)	20		13	23	20	20	20
	A-2(質量部)		35					
	A-3(質量部)							
	A-4(質量部)							
	A-5(質量部)							
	A-6(質量部)							
	B-1(質量部)	180	165	187	177	180	180	180
	C-1(質量部)	1000	1000	1000	1000			
	C-2(質量部)					1000	600	1000
	C-3(質量部)						1400	1400
	(A)成分と(B)成分の混合物の分子量分布 Mw/Mn	15.9	10.8	14.1	17.6	15.9	15.9	15.9
評価結果	絶対粘度(Pa・s)	290	320	140	350	190	250	200
	熱伝導率(W/m・K)	2.0	1.9	1.9	2.0	1.3	3.1	3.3
	耐ポンピングアウト性 (β/α)	1.7	2.0	2.2	1.3	1.8	1.5	1.4
	耐ポンピングアウト性 (γ/β)	0.06	0.07	0.18	0.05	0.10	0.09	0.11

【0066】

【表 2】

		比較例					
		1	2	3	4	5	6
組成	A-1(質量部)						45
	A-2(質量部)					8	
	A-3(質量部)	65					
	A-4(質量部)		89				
	A-5(質量部)			121			
	A-6(質量部)				150		
	B-1(質量部)	135	111	79	50	192	155
	C-1(質量部)	1000	1000	1000	1000	1000	1000
	C-2(質量部)						
	C-3(質量部)						
	(A)成分と(B)成分の混合物の分子量分布 Mw/Mn	9.0	7.3	6.0	3.9	3.2	ペースト状にならない
評価結果	絶対粘度(Pa・s)	390	440	490	600	120	
	熱伝導率(W/m・K)	1.9	1.9	1.9	1.8	1.8	
	耐ポンピングアウト性 (β/α)	2.6	2.7	3.0	3.2	2.8	
	耐ポンピングアウト性 (γ/β)	0.43	0.55	0.62	0.75	0.31	

10

20

30

40

50

【0067】

表1～2の結果より、本発明の要件を満たす実施例1～7のシリコーン組成物では、適切な粘度を有しながらも、耐ポンピングアウト性の指標となる η/ρ の値及び η の値が小さく、熱履歴による膨張・収縮に起因するシリコーン組成物の流れ出し（ポンピングアウト）が発生しづらいことが明らかである。すなわち、本発明のシリコーン組成物では、優れた塗布作業性と耐ポンピングアウト性が両立可能である。一方、比較例1～6のシリコーン組成物では、適切な粘度を有さない、または、耐ポンピングアウト性の指標となる η/ρ の値及び η の値が大きい、またはその両方であり、優れた塗布作業性と耐ポンピングアウト性の両立が不可能である。

【0068】

10

従って、本発明の熱伝導性シリコーン組成物は、熱伝導性充填剤を多量に含有する「非硬化型」の放熱グリースでありながらも適切な粘度を保つため、優れた塗布作業性と耐ポンピングアウト性が両立可能である。すなわち、近年の半導体装置の発熱量増加や大型化、構造複雑化に対応可能な熱伝導性シリコーン組成物を提供可能である。

【0069】

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。

フロントページの続き

審査官 西山 義之

(56)参考文献 特開 2 0 1 0 - 1 5 0 3 9 9 (J P , A)
特開 2 0 1 5 - 1 4 0 3 9 5 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 9 / 0 3 9 4 6 8 (W O , A 1)
特開 2 0 0 5 - 1 5 4 6 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8