

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6866877号
(P6866877)

(45) 発行日 令和3年4月28日(2021.4.28)

(24) 登録日 令和3年4月12日(2021.4.12)

(51) Int. Cl.	F I	
CO8L 83/06 (2006.01)	CO8L	83/06
CO8L 83/04 (2006.01)	CO8L	83/04
CO8K 3/22 (2006.01)	CO8K	3/22
CO8K 5/5419 (2006.01)	CO8K	5/5419

請求項の数 7 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2018-104399 (P2018-104399)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成30年5月31日 (2018.5.31)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2019-210305 (P2019-210305A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	令和1年12月12日 (2019.12.12)	(74) 代理人	110002240
審査請求日	令和2年5月27日 (2020.5.27)		特許業務法人英明国際特許事務所
		(72) 発明者	岩田 充弘
			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	尾立 信広

最終頁に続く

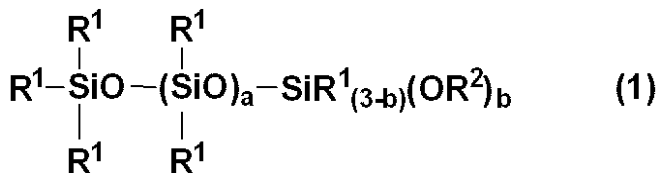
(54) 【発明の名称】 低熱抵抗シリコン組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 下記一般式(1) :

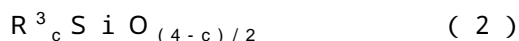
【化1】



(式中、R¹はそれぞれ独立に非置換または置換の炭素原子数1~18の一価炭化水素基であり、R²はそれぞれ独立にアルキル基、アルコキシアルキル基、アルケニル基またはアシル基であり、aは5~100の整数であり、bは1~3の整数である。)

で表され、25における動粘度が10~10,000mm²/sのオルガノポリシロキサン：5~99質量部、

(B) 下記平均組成式(2) :



(式中、R³はそれぞれ独立に非置換または置換の炭素原子数1~18の一価炭化水素基であり、cは1.8~2.2の数である。)

で表され、25における動粘度が10~100,000mm²/sのオルガノポリシロ

キサン：95～1質量部、

(但し、(A)成分と(B)成分の合計量は100質量部となる量である。)

(C)8面以上の多面体からなる六方最密格子結晶構造を有する - 酸化アルミニウムであって、前記六方最密格子の六方格子面に平行な最大粒子径をD、六方格子面に垂直な粒子径をHとしたとき、D/H比が0.3以上30以下である粒子形状を有し、平均粒子径が0.3～5μmであり、かつレーザー回折型粒度分布で10μm以上における粗粒子の含有割合が(C)成分全体の1質量%以下であって、純度が99%以上である - 酸化アルミニウム粉末、

(D)平均粒子径0.01μm以上3μm未満であり、かつレーザー回折型粒度分布で10μm以上における粗粒子の含有割合が(D)成分全体の1質量%以下である、球状および/または不定形状の酸化亜鉛粉末、

(但し、(C)成分と(D)成分の配合割合は質量比で5:5～9.5:0.5であり、(C)成分と(D)成分の合計量は組成物全体の65～80体積%である。)

を含有するシリコン組成物であって、

該組成物の熱伝導率がISO 22007-2準拠のホットディスク法において、2W/m・K以上4W/m・K未満であり、かつ25℃における粘度がスパイラル粘度計による回転数10rpm測定時において、5～800Pa・sであることを特徴とする、低熱抵抗シリコン組成物。

【請求項2】

レーザーフラッシュ法で測定した25℃における熱抵抗が6mm²・K/W以下である請求項1に記載の低熱抵抗シリコン組成物。

【請求項3】

130℃/85%RH雰囲気下で96時間放置後において、レーザーフラッシュ法で測定した25℃における熱抵抗が6mm²・K/W以下である請求項1または2に記載の低熱抵抗シリコン組成物。

【請求項4】

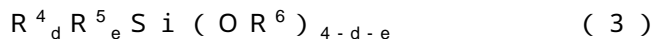
200℃×100時間熱劣化後、25℃における粘度がスパイラル粘度計による回転数10rpm測定時において、1,000Pa・s以下である請求項1～3のいずれか1項に記載の低熱抵抗シリコン組成物。

【請求項5】

更に、(E)前記(A)および(B)成分を分散または溶解できる揮発性溶剤：前記(A)成分と(B)成分の合計量100質量部に対して100質量部以下を含む請求項1～4のいずれか1項に記載の低熱抵抗シリコン組成物。

【請求項6】

更に、(F)下記一般式(3)：



(式中、R⁴はそれぞれ独立に炭素原子数9～15のアルキル基であり、R⁵はそれぞれ独立に非置換または置換の炭素原子数1～8の一価炭化水素基であり、R⁶はそれぞれ独立に炭素原子数1～6のアルキル基であり、dは1～3の整数であり、eは0～2の整数であり、ただし、d+eは1～3の整数である。)

で表されるアルコキシシラン：前記(A)成分と(B)成分の合計量100質量部に対して0.1～50質量部

を含有し、(C)成分と(D)成分が(F)成分で表面処理されたものである請求項1～5のいずれか1項に記載の低熱抵抗シリコン組成物。

【請求項7】

体積抵抗率が1×10⁹Ω・cm以上である請求項1～6のいずれか1項に記載の低熱抵抗シリコン組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

30

40

50

本発明は、優れた絶縁性と熱伝導性を付与するために熱伝導性充填剤を高充填した場合であっても、流動性を保ち、取扱い性が良好で、更に高温または高温高湿条件下における耐久性・信頼性に優れた低熱抵抗シリコン組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

電子部品の多くは使用中に熱を発生するので、その電子部品を適切に機能させるためには、その電子部品から熱を取り除くことが必要である。特にパーソナルコンピュータに使用されているCPU等の集積回路素子は、動作周波数の高速化により発熱量が増大しており、熱対策が重要な問題となっている。

【0003】

この熱を除去する手段として多くの方法が提案されている。特に発熱量の多い電子部品では、電子部品とヒートシンク等の部材との間に熱伝導性グリース組成物や熱伝導性シートなどの熱伝導性材料を介在させて熱を逃がす方法が提案されているが、特に仕様厚みが大きく異なる箇所の放熱には満足のいくものではなかった(特許文献1、特許文献2参照)。

【0004】

また、このような熱伝導性材料としては、シリコンオイルをベースとし、酸化亜鉛やアルミナ粉末を配合した放熱グリース組成物が提案されているが、200 での耐熱性が不満足であった(特許文献3、特許文献4参照)。

【0005】

熱伝導性を向上させるため、窒化アルミニウム粉末を用いた熱伝導性材料として、上記特許文献1には、液状オルガノシリコンキャリア、シリカファイバー、デンドライト状酸化亜鉛、薄片状窒化アルミニウム、及び薄片状窒化ホウ素から選択される少なくとも1種からなる揺変性熱伝導材料が提案されている。特許文献5には、特定のオルガノポリシロキサンに一定粒径範囲の球状六方晶系窒化アルミニウム粉末を配合して得たシリコングリース組成物が提案されている。特許文献6には、粒径の細かい窒化アルミニウム粉末と粒径の粗い窒化アルミニウム粉末とを組み合わせた熱伝導性シリコングリース組成物が提案されている。特許文献7には、窒化アルミニウム粉末と酸化亜鉛粉末とを組み合わせた熱伝導性シリコングリース組成物が提案されている。特許文献8には、オルガノシランで表面処理した窒化アルミニウム粉末を用いた熱伝導性グリース組成物が提案されているが、いずれも耐久性・信頼性の観点で不満足であった。特許文献9には、シリコン樹脂、ダイヤモンド、酸化亜鉛および分散剤を含む熱伝導性シリコン組成物が提案されているが、特に耐熱後特性が不満足であった。なお、窒化アルミニウムの熱伝導率は70 ~ 270 W / (m · K) であり、ダイヤモンドの熱伝導率はこれより高く900 ~ 2,000 W / (m · K) である。

【0006】

また、金属は熱伝導率の高い材料であり、電子部品の絶縁を必要としない箇所には使用可能である。特許文献10には、シリコンオイル等の基油に金属アルミニウム粉末を混合して得た熱伝導性グリース組成物が提案されているが、絶縁性が無いことから不満足であった。

【0007】

また、いずれの熱伝導性材料や熱伝導性グリース組成物も、最近ではCPU等の集積回路素子の発熱量には不十分なものとなってきている。

【0008】

マクスウェルやブラッゲマンの理論式からもわかるように、シリコンオイルに熱伝導性充填剤を配合して得た材料の熱伝導率は、熱伝導性充填剤の容積分率が0.6以下では該熱伝導性充填剤の熱伝導率にはほとんど依存しない。容積分率が0.6を超えて初めて熱伝導性充填剤の熱伝導率への影響が出てくる。つまり、熱伝導性グリース組成物の熱伝導性を上げるには、まずはいかに熱伝導性充填剤を高充填するかが重要であり、いかに熱伝導性の高い充填剤を用いることができるかが重要である。しかし、高充填により熱伝導

10

20

30

40

50

性グリース組成物の流動性が低下して、塗布性（ディスペンス性、スクリーンプリント性）等の作業性が悪くなり、実用上使用できなくなる問題がある。更には流動性が低下することで、電子部品やヒートシンク表面の微細な凹凸に追従できず、接触熱抵抗が大きくなる問題がある。

【0009】

これまでに、高充填を達成し、かつ流動性の良好な熱伝導性材料を得ることを目的として、熱伝導性充填剤の表面を処理して分散性を大きく向上させるアルコキシ基含有オルガノポリシロキサンを熱伝導性材料に配合する検討もなされている（特許文献11、特許文献12参照）。しかしながら、これら処理剤は高温高湿下において加水分解等により変質し、熱伝導性材料の性能劣化を誘発するという欠点があった。

10

【0010】

そこで、高温高湿下でも熱伝導性材料の性能劣化を抑制した熱伝導性シリコーングリース組成物が提案されているが、熱伝導性充填剤の平均粒径の規定はあるものの、熱伝導性充填剤の形状、水酸基量、並びに粗粒の規定がなく、特に絶縁性が求められる用途には満足いくものではなかった（特許文献13）。

【0011】

特許第5755977号公報（特許文献14）においては、特定の平均球形度、特定の水酸基量、および平均粒子径が10～50 μm で規定された球状酸化アルミニウム粉末と、平均粒子径が0.3～1 μm で規定された酸化アルミニウム粉末を配合し、それぞれの酸化アルミニウムの配合割合と体積比が規定された高熱伝導性樹脂組成物が提案されているが、球状酸化アルミニウム粉末の平均粒子径が最大で50 μm との記載はあるものの、粗粒径の範囲や含有量に関する規定がなく、高熱伝導性樹脂組成物を50 μm 以下の薄膜に適用しようとした場合、熱抵抗的に不十分な問題があった。

20

【0012】

また、再公表2002-092693号公報（特許文献15）においては、平均粒径が0.1～100 μm であるアルミナ粉末を使用した熱伝導性シリコーン組成物が提案されているものの、具体的な熱伝導率や粘度の規定はされていない。更に、平均粒径が5～50 μm （ただし5 μm を含まない）の球状アルミナ粉末と、平均粒径が0.1～5 μm の球状もしくは不定形状のアルミナ粉末の混合物を用いてもよく、それぞれの酸化アルミニウムの配合割合と重量比が規定された熱伝導性シリコーン組成物が提案されているものの、平均粒径が大きい球状アルミナの平均球形度や水酸基量の規定がなく、更に粗粒径の範囲や含有量に関する規定もなく、これも特許文献14と同様、熱抵抗的に不十分な問題があった。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】特開昭56-28264号公報

【特許文献2】特開昭61-157587号公報

【特許文献3】特公昭52-33272号公報

【特許文献4】特公昭59-52195号公報

40

【特許文献5】特開平2-153995号公報

【特許文献6】特開平3-14873号公報

【特許文献7】特開平10-110179号公報

【特許文献8】特開2000-63872号公報

【特許文献9】特開2002-30217号公報

【特許文献10】特開2000-63873号公報

【特許文献11】特開2004-262972号公報

【特許文献12】特開2005-162975号公報

【特許文献13】特許第4933094号公報

【特許文献14】特許第5755977号公報

50

【特許文献15】再公表2002-092693号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、絶縁性と高熱伝導性を有し、かつ優れた流動性を保つため、作業性が良好であり、更には微細な凹凸に追従し、接触熱抵抗を低減させることにより、放熱性能に優れた低熱抵抗シリコン組成物を提供することを目的とする。更に、本発明は、放熱性能および作業性に優れた該低熱抵抗シリコン組成物の高温または高温高湿条件における耐久性を高め、実装時における信頼性を向上させることを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、平均粒子径と粗粒含有量が規定された多面体形状を有する - 酸化アルミニウムを含む以下に示す低熱抵抗シリコン組成物が、優れた絶縁性と熱伝導性を有するとともに、良好な流動性を有し、その結果、接触熱抵抗を低減でき、優れた放熱効果を発揮すること、更に該組成物が、高温または高温高湿下における耐久性にも非常に優れていることを見出し、本発明をなすに至ったものである。

【0016】

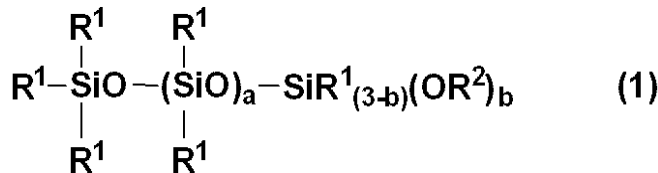
即ち、本発明は、下記低熱抵抗シリコン組成物を提供する。

20

〔1〕

(A) 下記一般式(1)：

【化1】



(式中、 R^1 はそれぞれ独立に非置換または置換の炭素原子数1～18の一価炭化水素基であり、 R^2 はそれぞれ独立にアルキル基、アルコキシアルキル基、アルケニル基またはアシル基であり、 a は5～100の整数であり、 b は1～3の整数である。)

30

で表され、25における動粘度が $10 \sim 10,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ のオルガノポリシロキサン：5～99質量部、

(B) 下記平均組成式(2)：



(式中、 R^3 はそれぞれ独立に非置換または置換の炭素原子数1～18の一価炭化水素基であり、 c は1.8～2.2の数である。)

で表され、25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：95～1質量部、

40

(但し、(A)成分と(B)成分の合計量は100質量部となる量である。)

(C) 8面以上の多面体からなる六方最密格子結晶構造を有する - 酸化アルミニウムであって、前記六方最密格子の六方格子面に平行な最大粒子径を D 、六方格子面に垂直な粒子径を H としたとき、 D/H 比が0.3以上3.0以下である粒子形状を有し、平均粒子径が $0.3 \sim 5 \mu\text{m}$ であり、かつレーザー回折型粒度分布で $10 \mu\text{m}$ 以上における粗粒子の含有割合が(C)成分全体の1質量%以下であって、純度が99%以上である - 酸化アルミニウム粉末、

(D) 平均粒子径 $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $3 \mu\text{m}$ 未満であり、かつレーザー回折型粒度分布で $10 \mu\text{m}$ 以上における粗粒子の含有割合が(D)成分全体の1質量%以下である、球状および/または不定形状の酸化亜鉛粉末、

50

(但し、(C)成分と(D)成分の配合割合は質量比で5 : 5 ~ 9 . 5 : 0 . 5であり、(C)成分と(D)成分の合計量は組成物全体の65 ~ 80体積%である。)

を含有するシリコン組成物であって、

該組成物の熱伝導率がISO 22007-2準拠のホットディスク法において、2 W / m · K以上4 W / m · K未満であり、かつ25 における粘度がスパイラル粘度計による回転数10 rpm測定時において、5 ~ 800 Pa · sであることを特徴とする、低熱抵抗シリコン組成物。

{ 2 }

レーザーフラッシュ法で測定した25 における熱抵抗が6 mm² · K / W以下である

{ 1 }に記載の低熱抵抗シリコン組成物。

10

{ 3 }

130 / 85%RH雰囲気下で96時間放置後において、レーザーフラッシュ法で測定した25 における熱抵抗が6 mm² · K / W以下である{ 1 }または{ 2 }に記載の低熱抵抗シリコン組成物。

{ 4 }

200 × 100時間熱劣化後、25 における粘度がスパイラル粘度計による回転数10 rpm測定時において、1,000 Pa · s以下である{ 1 } ~ { 3 }のいずれかに記載の低熱抵抗シリコン組成物。

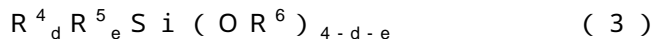
{ 5 }

更に、(E)前記(A)および(B)成分を分散または溶解できる揮発性溶剤：前記(A)成分と(B)成分の合計量100質量部に対して100質量部以下を含む{ 1 } ~ { 4 }のいずれかに記載の低熱抵抗シリコン組成物。

20

{ 6 }

更に、(F)下記一般式(3)：



(式中、R⁴はそれぞれ独立に炭素原子数9 ~ 15のアルキル基であり、R⁵はそれぞれ独立に非置換または置換の炭素原子数1 ~ 8の一価炭化水素基であり、R⁶はそれぞれ独立に炭素原子数1 ~ 6のアルキル基であり、dは1 ~ 3の整数であり、eは0 ~ 2の整数であり、ただし、d + eは1 ~ 3の整数である。)

で表されるアルコキシシラン：前記(A)成分と(B)成分の合計量100質量部に対して0.1 ~ 50質量部

30

を含有し、(C)成分と(D)成分が(F)成分で表面処理されたものである{ 1 } ~ { 5 }のいずれかに記載の低熱抵抗シリコン組成物。

{ 7 }

体積抵抗率が1 × 10⁹ · cm以上である{ 1 } ~ { 6 }のいずれかに記載の低熱抵抗シリコン組成物。

【発明の効果】

【0017】

本発明の低熱抵抗シリコン組成物は、絶縁性を有しながら熱伝導性が良好であり、更に良好な流動性が保たれることで作業性に優れる。また、発熱性電子部品および放熱部品との密着性にも優れているため、接触熱抵抗を低減することが可能となる。すなわち、本発明の低熱抵抗シリコン組成物を発熱性電子部品と放熱部品との間に介在させることにより、発熱性電子部品から発生する熱を効率よく放熱部品へ放散させることができる。更に、本発明の低熱抵抗シリコン組成物は、高温または高温高湿下における耐久性にも優れており、例えば、一般の電源、電子機器等の放熱、パーソナルコンピューター、デジタルビデオディスクドライブ等の電子機器に用いられるLSI、CPU等の集積回路素子の放熱に用いられた際に、非常に良好な信頼性を付与することができる。従って、本発明の低熱抵抗シリコン組成物により、発熱性電子部品やそれを用いた電子機器等の安定性や寿命を大幅に改善することができる。

40

【発明を実施するための形態】

50

【 0 0 1 8 】

以下、本発明を詳細に説明する。

【 0 0 1 9 】

本発明の低熱抵抗シリコーン組成物は、

(A) 下記式 (1) で表されるオルガノポリシロキサン

(B) 下記式 (2) で表されるオルガノポリシロキサン

(C) 特定の酸化アルミニウム粉末

(D) 特定の酸化亜鉛粉末

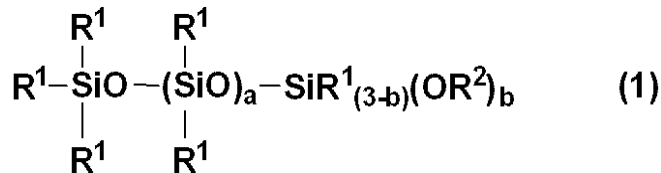
を含有し、特定の熱伝導率及び粘度を有するものである。

【 0 0 2 0 】

[(A) 成分]

(A) 成分は、下記一般式 (1) :

【化 2】



(式中、 R^1 はそれぞれ独立に非置換または置換の炭素原子数 1 ~ 18 の一価炭化水素基であり、 R^2 はそれぞれ独立にアルキル基、アルコキシアルキル基、アルケニル基またはアシル基であり、 a は 5 ~ 100 の整数であり、 b は 1 ~ 3 の整数である。)

で表され、25 における動粘度が $10 \sim 10,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ のオルガノポリシロキサンである。

【 0 0 2 1 】

(A) 成分は、低熱抵抗シリコーン組成物を得るために (C) 成分と (D) 成分の熱伝導性充填剤を本発明組成物に高充填しても、該組成物の流動性を保ち、該組成物に良好な取扱い性を付与するものである。(A) 成分は 1 種単独で使用しても、2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 2 2 】

上記 R^1 は、それぞれ独立に非置換または置換の炭素原子数 1 ~ 18、特に 1 ~ 10 の一価炭化水素基であり、その例としては、直鎖状アルキル基、分岐鎖状アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン化アルキル基などが挙げられる。直鎖状アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、オクチル基等が挙げられる。分岐鎖状アルキル基としては、例えば、イソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられる。環状アルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基等が挙げられる。アリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基等が挙げられる。アラルキル基としては、例えば、2-フェニルエチル基、2-メチル-2-フェニルエチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としては、例えば、3,3,3-トリフルオロプロピル基、2-(ノナフルオロブチル)エチル基、2-(ヘプタデカフルオロオクチル)エチル基等が挙げられる。 R^1 は好ましくはメチル基、フェニル基である。

【 0 0 2 3 】

上記 R^2 は、それぞれ独立に炭素原子数 1 ~ 18、特に 1 ~ 10 のアルキル基、アルコキシアルキル基、アルケニル基、またはアシル基である。アルキル基としては、例えば、 R^1 について例示したのと同様の直鎖状アルキル基、分岐鎖状アルキル基、環状アルキル基等が挙げられる。アルケニル基としては、例えば、 R^1 について例示したのと同様のものが挙げられる。アルコキシアルキル基としては、例えば、メトキシエチル基、メトキシプロピル基等が挙げられる。アシル基としては、例えば、アセチル基、オクタノイル基等

10

20

30

40

50

が挙げられる。R²はアルキル基であることが好ましく、特にメチル基、エチル基であることが好ましい。

【0024】

aは5～100の整数であり、好ましくは5～50の整数であり、より好ましくは5～30の整数である。bは1～3の整数であり、好ましくは3である。

【0025】

(A)成分の25における動粘度は、通常、10～10,000mm²/sであり、特に10～5,000mm²/sであることが好ましい。該動粘度が10mm²/sより低いと、得られる低熱抵抗シリコン組成物からオイルブリードが発生する。該動粘度が10,000mm²/sより大きいと、得られる低熱抵抗シリコン組成物の流動性が乏しくなる。なお、本発明において、(A)成分の動粘度はオストワルド粘度計による25における値である。

10

【0026】

(A)成分を本発明の組成物に添加する量は、5～99質量部の範囲であり、15～85質量部の範囲であることが好ましい(但し、(A)成分と後述する(B)成分の合計量は100質量部となる量である)。該添加量がこの範囲内にあると、本発明組成物は良好な流動性、作業性を維持しやすく、また、後述する(C)成分と(D)成分の熱伝導性充填剤を該組成物に高充填するのが容易である。

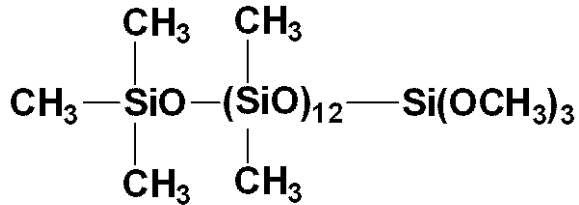
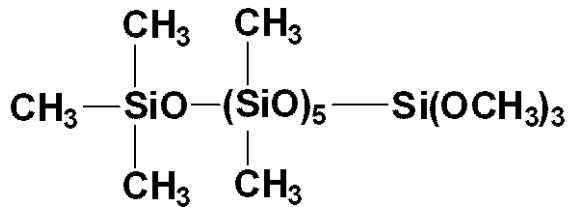
なお、(A)成分は5質量部未満であると、(C)成分と(D)成分の熱伝導性充填剤を該組成物に高充填できなくなる。99質量部を超えると、経時で(A)成分がオイルブ

20

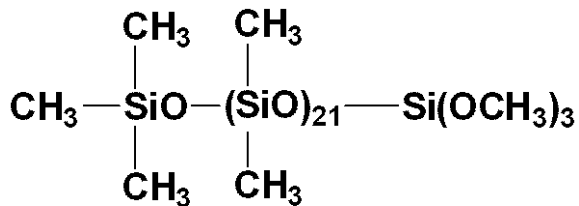
【0027】

(A)成分の好適な具体例としては、下記のことを挙げるができる。

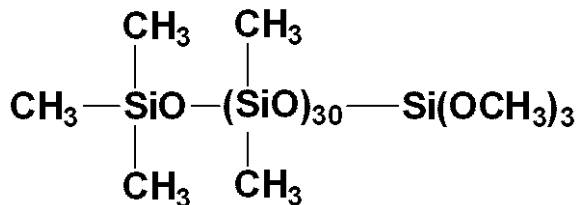
【化3】



10



20



【0028】

30

〔(B)成分〕

本発明の組成物には、(B)成分として、下記平均組成式(2)：



(式中、 R^3 はそれぞれ独立に非置換または置換の炭素原子数1~18の一価炭化水素基であり、 c は1.8~2.2の数である。)

で表される25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添加する。

【0029】

(B)成分は、本発明の低熱抵抗シリコーン組成物の粘度調整剤、粘着性付与剤等の特性付与を目的として用いられ、1種単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

40

【0030】

上記 R^3 は、それぞれ独立に非置換または置換の炭素原子数1~18、特に1~10の一価炭化水素基である。 R^3 としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；2-フェニルエチル基、2-メチル-2-フェニルエチル基等のアラルキル基；3,3,3-トリフロロプロピル基、2-(パーフロロブチル)エチル基、2-(パーフロロオクチル)エチル基、 p -クロロフェニル基等のハロゲン化炭化水素基などが挙げられるが、特にメチル基、フェニル基、炭素数6~18のアルキル基が好ましく、より好ましくはメチル基、

50

フェニル基である。

【0031】

上記cは、低熱抵抗シリコン組成物として本発明組成物に要求される稠度の観点から、1.8~2.2の数であり、特に好ましくは1.9~2.1の数である。

【0032】

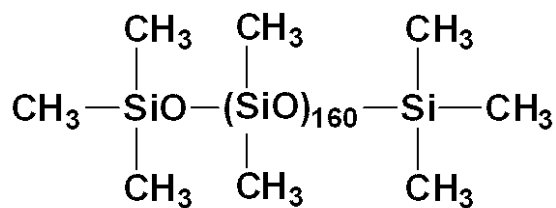
また、(B)成分の25における動粘度は、通常、10~100,000mm²/sであり、特に10~10,000mm²/sであることが好ましい。該動粘度が10mm²/sより低いと、得られる低熱抵抗シリコン組成物からの液分離やオイルブリードが発生する。該動粘度が100,000mm²/sより大きいと、得られる低熱抵抗シリコン組成物の流動性が乏しくなることから作業性が悪くなる問題がある。なお、(B)成分の動粘度もオストワルド粘度計による25における値である。

10

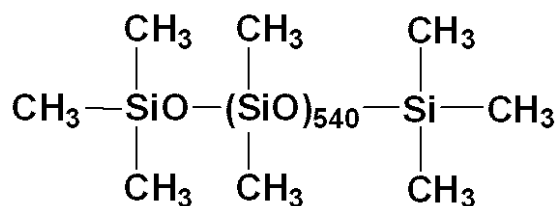
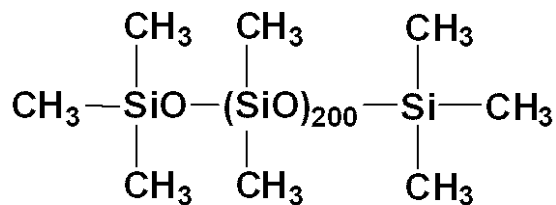
【0033】

(B)成分の具体例としては、例えば、

【化4】



20



30

などが挙げられる。

【0034】

(B)成分を本発明の組成物に添加する量は、1~95質量部の範囲であり、15~85質量部の範囲であることが好ましい(但し、前述の(A)成分と(B)成分の合計量は100質量部となる量である)。該添加量がこの範囲内にあると、本発明組成物は良好な流動性、作業性を維持しやすく、また、後述する(C)成分と(D)成分の熱伝導性充填剤を該組成物に高充填するのが容易である。

40

なお、(B)成分は1質量部未満であると、経時で(A)成分のオイルブリードが生じ、95質量部を超えると、(C)成分と(D)成分の熱伝導性充填剤を該組成物に高充填できなくなる。

【0035】

[(C)成分]

本発明で使用される(C)成分は、8面以上の多面体からなる六方最密格子結晶構造を有する酸化アルミニウムであって、前記六方最密格子の六方格子面に平行な最大粒子

50

径をD、六方格子面に垂直な粒子径をHとしたとき、D/H比が0.3以上30以下である粒子形状を有し、平均粒子径が0.3～5 μmであり、かつレーザー回折型粒度分布で10 μm以上における粗粒子の含有割合が(C)成分全体の1質量%以下であって、純度が99%以上である - 酸化アルミニウム粉末である。

【0036】

(C)成分の酸化アルミニウムは、8面以上の多面体からなる六方最密格子結晶構造を有するものであるが、8面体～20面体のものが好ましく、実質的に8面および/または16面から構成された結晶構造を有する - 酸化アルミニウムであることが好ましい。結晶構造は下記画像回折装置で確認することができる。

【0037】

本発明における(C)成分の粒子の形状は、六方最密格子構造を有する - 酸化アルミニウム粉末の六方格子面に平行な最大粒子径をD、六方格子面に垂直な粒子径をHとしたとき、D/H比が0.3以上30以下の範囲となるものである。D/H比は、走査型電子顕微鏡にて撮影した粒子像を画像解析装置、例えばJ E O L社製商品名「J S M - 7500F」に取り込み、次のようにして測定することができる。すなわち、写真から粒子の六方格子面に平行な最大粒子径をD、六方格子面に垂直な粒子径をHとして測定する。このようにして得られた任意の粒子10個のD/H比を求め、その平均値をD/Hとする。本発明においては、D/H比は好ましくは0.3～5の範囲である。

【0038】

なお、(C)成分のD/H比が0.3未満であると樹脂への充填性が悪くなり、粒子同士の接触が少なくなり、粒子間接触熱抵抗の増大により熱抵抗が高くなる。また、(C)成分のD/H比が30を超えると粒子同士の接触が著しくなり、本組成物表面の凹凸が大きくなって界面熱抵抗が増大し、熱抵抗が高くなる。

【0039】

(C)成分の平均粒子径(一次粒子径および/または二次粒子径)は体積基準で0.3～5 μmであり、0.4～4 μmであることが好ましい。該平均粒子径がこの範囲内にあると、(C)成分のかさ密度が大きくなりやすく、比表面積は小さくなりやすいので、本発明の低熱抵抗シリコン組成物中に(C)成分を高充填しやすい。平均粒子径が0.3 μmよりも小さい場合は、樹脂への充填性が悪くなり、粘度が著しく高くなる。一方、平均粒子径が5 μm以上と大きすぎると、オイル分離が容易に進行する可能性があるため、経時で熱抵抗が悪化する。

【0040】

(C)成分は、レーザー回折型粒度分布で10 μm以上における粗粒子の含有割合が(C)成分全体の1質量%以下であれば、所望される熱抵抗と高熱伝導性が両立できる。一方、10 μm以上における粗粒子の含有割合が(C)成分全体の1質量%を超えると、20 μm以下の厚みとならない場合があり、かつ所望する熱抵抗が達成できない傾向となる。このような粗粒子の含有割合は好ましくは(C)成分全体の0.5質量%以下である。

【0041】

なお、本発明における(C)成分の体積基準の平均粒子径は、例えば島津製作所製「レーザー回折式粒度分布測定装置SALD-2300」を用いて測定することができる。評価サンプルは、ガラスビーカーに50 ccの純水と測定する熱伝導性粉末を5 g添加して、スパチュラを用いて攪拌し、その後超音波洗浄機で10分間、分散処理を行う。分散処理を行った熱伝導性材料の粉末の溶液をスポイトにて、装置のサンプル部に一滴ずつ添加して、吸光度が測定可能になるまで安定するのを待つ。このようにして吸光度が安定になった時点で測定を行う。レーザー回折式粒度分布測定装置では、センサで検出した粒子による回折/散乱光の光強度分布のデータから粒度分布を計算する。平均粒子径は測定される粒子径の値に相対粒子量(差分%)を掛けて、相対粒子量の合計(100%)で割って求められる。なお、平均粒子径は粒子の平均直径である。例えば、(C)成分の10 μm以上の粗粒子の含有割合も全体の粒度分布から容易に確認することができる。

【0042】

10

20

30

40

50

(C)成分の純度は99%以上であり、好ましくは99.5%以上である。純度がこれより低いと熱抵抗が高くなる方向となる。なお、本発明において、(C)成分の純度はJIS K 1410に基づいた原子吸光分光分析法により測定した値である。

【0043】

(C)成分の粒子は、8面以上の多面体形状を有する六方最密格子結晶構造を有し、上述したD/H比が所定範囲にあるものであって、平均粒子径が0.3~5 μ mであり、かつレーザー回折型粒度分布で10 μ m以上における粗粒子の含有割合が全体の1質量%以下である、純度が99%以上の酸化アルミニウム粉末であれば1種を単独で使用しても良いし、本発明の効果を損なわない範囲で平均粒子径が異なる2種類以上の複数種を併用しても良い。なお、(C)成分の配合割合は後述するとおりである。

10

【0044】

[(D)成分]

(D)成分は、平均粒子径0.01 μ m以上3 μ m未満であり、かつレーザー回折型粒度分布で10 μ m以上における粗粒子の含有割合が全体の1質量%以下である、球状および/または不定形状の酸化亜鉛粉末である。

【0045】

(D)成分の酸化亜鉛粉末は、本発明の低熱抵抗シリコン組成物において熱伝導性充填剤として機能する。(D)成分は、1種単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

【0046】

(D)成分の平均粒子径は、体積基準で0.01 μ m以上3 μ m未満であり、好ましくは0.01~2 μ m、より好ましくは0.01~1 μ m、更に好ましくは0.01~0.5 μ mの範囲内である。該平均粒子径がこの範囲内にあると、(D)成分のかさ密度が大きくなりやすく、比表面積は小さくなりやすいので、本発明の低熱抵抗シリコン組成物中に(D)成分を高充填しやすい。なお、平均粒子径が0.01 μ mよりも小さい場合は、樹脂への充填性が悪くなり、粘度が著しく高くなる。一方、平均粒子径が3 μ m以上と大きすぎると、オイル分離が容易に進行する。

20

【0047】

(D)成分は、レーザー回折型粒度分布で10 μ m以上における粗粒子の含有割合が(D)成分全体の1質量%以下、好ましくは0.2質量%以下であれば、所望される熱抵抗と高熱伝導性が両立できる。一方、10 μ m以上の粗粒子の含有割合が全体の1質量%を超えると、20 μ m以下の厚みとならない場合があり、かつ所望する熱抵抗が達成できなくなる。

30

【0048】

なお、(D)成分の平均粒子径及び粗粒子の含有割合の測定方法は、(C)成分と同様である。

【0049】

(D)成分の形状としては、球状および/または不定形状である。本発明の(D)成分においては、球状以外のものが不定形状であり、例えば、棒状、針状、円盤状であっても、本発明の効果を損なわなければ特に限定されない。(D)成分は、球状または不定形状のものだけでも、これらを組み合わせ用いても良い。なお、(D)成分が球状とは、平均球形度が好ましくは0.8以上、より好ましくは0.9以上であることをいう。

40

【0050】

なお、(D)成分の平均球形度は、走査型電子顕微鏡にて撮影した粒子像を画像解析装置、例えばJEOL社製商品名「JSM-7500F」に取り込み、次のようにして測定することができる。すなわち、写真から粒子の投影面積(X)と周囲長(Z)を測定する。周囲長(Z)に対応する真円の面積を(Y)とすると、その粒子の球形度はX/Yとして表示できる。そこで、試料粒子の周囲長(Z)と同一の周囲長をもつ真円を想定すると、 $Z = 2r$ 、 $Y = \pi r^2$ (rは半径である。)であるから、 $Y = \pi (Z/2)^2$ となり、個々の粒子の球形度は、球形度 = $X/Y = X \times 4 / Z^2$ として算出することができる。

50

る。このようにして得られた任意の粒子100個の球形度を求め、その平均値を平均球形度とした。

【0051】

なお、(D)成分の純度は99.5%以上が好ましく、PbやCdなどの不純物の観点から特に99.8%以上が好ましい。純度の測定方法は(C)成分について述べた方法と同様である。

【0052】

本発明の低熱抵抗シリコン組成物中、(C)成分の粒子結晶構造が8面以上の多面体形状を有する六方最密格子であり、六方格子面に平行な最大粒子径をD、六方格子面に垂直な粒子径をHとしたとき、D/H比が0.3以上30以下であって、平均粒子径が0.3~5 μ mであり、かつレーザー回折型粒度分布で10 μ m以上における粗粒子の含有割合が(C)成分全体の1質量%以下であって、純度が99%以上である - 酸化アルミニウム粉末と、(D)成分の平均粒子径0.01 μ m以上3 μ m未満であり、かつレーザー回折型粒度分布で10 μ m以上における粗粒子の含有割合が(D)成分全体の1質量%以下である、球状および/または不定形状酸化亜鉛粉末の割合は、質量比で5:5~9.5:0.5であり、更に質量比で6:4~9:1の配合割合の範囲のものが好ましい。(C)成分の割合が質量比で5より小さくなるとフィラーの充填性が悪くなる。反対に(C)成分の割合が質量比で9.5より大きくなると、フィラーが緻密に充填しづらくなり、熱伝導性が減少する。

【0053】

本発明の低熱抵抗シリコン組成物中の(C)成分と(D)成分の熱伝導性フィラーの合計含有率は、組成物全体の65~80体積%であり、特に70~80体積%であることが望ましい。熱伝導性フィラーの含有率が65体積%未満では該シリコン組成物の熱伝導性が不十分となり、また80体積%を超えると、熱伝導性フィラーの充填が困難となる。

【0054】

[(E)成分]

本発明の組成物には、更に、(E)成分として、(A)および(B)成分を分散あるいは溶解できる揮発性溶剤を添加することができる。本発明組成物が(A)および(B)成分に加え、後述する(F)成分を更に含む場合は、(F)成分も分散あるいは溶解できる揮発性溶剤であることが好ましい。(E)成分は、(A)および(B)成分ならびに場合により(F)成分を溶解あるいは分散できる限り、如何なる溶剤でもよい。(E)成分は1種単独でも2種以上を組み合わせても使用することができる。

【0055】

熱伝導性シリコン組成物の熱伝導率は、基本的に熱伝導性充填剤の充填率に相関するため、熱伝導性充填剤を多く充填すればするほど熱伝導率はより向上する。しかし、当然ながら熱伝導性充填剤の充填量を上げると、熱伝導性シリコン組成物そのものの粘度が上がりやすく、剪断作用が加えられた際の該組成物のダイラタンシーも強くなりやすい。特にスクリーンプリントにおいては、熱伝導性シリコン組成物をスキージングする際、熱伝導性シリコン組成物にダイラタンシーが強くと発現すると、熱伝導性シリコン組成物の流動性が一時的に強く抑制されるため、スクリーンマスクおよびスクリーンメッシュを熱伝導性シリコン組成物が通り抜けられず、極端に塗布性が悪化することがある。このように、従来は、熱伝導性充填剤が高充填された高熱伝導性シリコン組成物をヒートシンク等にスクリーンプリントで容易に且つ均一に薄く設置することが困難であった。本発明の低熱抵抗シリコン組成物は、高い充填率で(C)成分と(D)成分の熱伝導性充填剤を含んでいても、(E)成分の揮発性溶剤を含む場合、粘度が急激に下がりやすくなり、ダイラタンシーも発現し難くなるため、塗布性が良好となりやすく、ヒートシンク等にスクリーンプリントで容易に塗布することができる。塗布後は、含有している(E)成分を常温あるいは積極的に加熱して揮発させることが容易である。よって、本発明においては、熱伝導性充填剤が高充填された低熱抵抗シリコン組成物をヒートシンク等にス

10

20

30

40

50

クリーンプリントで容易に且つ均一に薄く設置することができる。

【0056】

(E)成分の沸点は80～260の範囲内であることが好ましい。該沸点がこの範囲内にあると、得られた組成物の塗布作業中に該組成物から(E)成分が急激に揮発するのを防ぎやすいため、該組成物の粘度が上昇するのを抑えやすく、該組成物の塗布性を十分に確保しやすい。また、該組成物の塗布作業後は、(E)成分が該組成物中に残存しにくいので、放熱特性が向上しやすい。

【0057】

(E)成分の具体例としては、トルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、ブタノール、イソプロパノール(IPA)、イソパラフィン系溶剤などが挙げられ、中でも、安全面、健康面および作業性の点から、イソパラフィン系溶剤が好ましく、沸点80～260のイソパラフィン系溶剤が特に好ましい。

【0058】

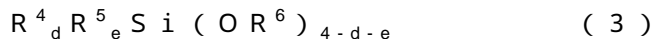
(E)成分を本発明の組成物に添加する場合、その添加量は、(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対して、好ましくは100質量部以下、より好ましくは75質量部以下である。該添加量がこの範囲内にあると、(C)成分と(D)成分が急速に沈降するのを抑えやすくなるため、該組成物の保存性が向上しやすい。(E)成分の添加量の下限値は特に制限されないが、本発明の低熱抵抗シリコン組成物の塗布性の観点から、1質量部以上、特に5質量部以上であることが好ましい。

【0059】

[(F)成分]

本発明の組成物には、更に、(F)アルコキシシランを添加することができる。

(F)成分は、下記一般式(3)：



(式中、 R^4 はそれぞれ独立に炭素原子数9～15のアルキル基であり、 R^5 はそれぞれ独立に非置換または置換の炭素原子数1～8の一価炭化水素基であり、 R^6 はそれぞれ独立に炭素原子数1～6のアルキル基であり、dは1～3の整数であり、eは0～2の整数であり、ただし、d+eは1～3の整数である。)

で表されるアルコキシシランである。

【0060】

(F)成分は、ウェッター成分でもあり、かつ(A)成分の高温高湿下における変質を防ぐ添加剤でもある。(C)成分と(D)成分の熱伝導性充填剤の表面を(F)成分で処理することにより、更に(A)成分の(C)成分と(D)成分に対する濡れ性をよくすることができる。結果として、(F)成分は、(C)成分と(D)成分の高充填化を補助する。また、(F)成分は、(A)成分と併用されることで、高温高湿下における水蒸気と(A)成分との接触を抑制するように働く。その結果、(F)成分は、高温高湿条件における加水分解等を原因とした(A)成分の変質によって本発明の低熱抵抗シリコン組成物の性能が劣化するのを防止する。(F)成分は1種単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

【0061】

上記 R^4 は、それぞれ独立に炭素原子数9～15のアルキル基であり、その具体例としては、ノニル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基などが挙げられる。該炭素原子数が9より小さいと、熱伝導性充填剤((C)成分と(D)成分)との濡れ性が不十分となりやすく、15より大きいと、(F)成分が常温で固化しやすいのでその取扱いが不便になりやすいうえ、得られる組成物の耐熱性および難燃性が低下しやすい場合がある。

【0062】

上記 R^5 は、それぞれ独立に非置換または置換の炭素原子数1～8の飽和または不飽和の一価炭化水素基であり、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキ

10

20

30

40

50

シル基、オクチル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；2-フェニルエチル基、2-メチル-2-フェニルエチル基等のアラルキル基；3,3,3-トリフルオロプロピル基、2-(ノナフルオロブチル)エチル基、p-クロロフェニル基等のハロゲン化炭化水素基などが挙げられ、特にメチル基、エチル基が好ましい。

【0063】

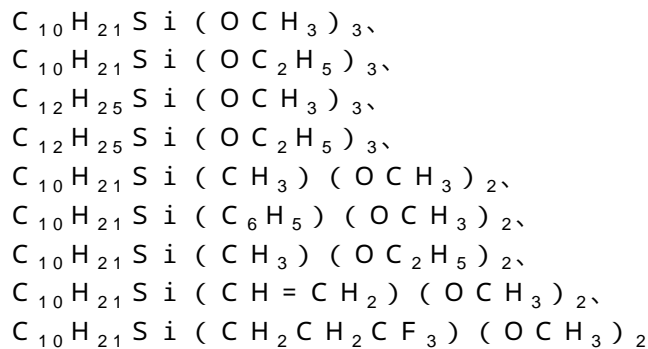
上記R⁶は、それぞれ独立に炭素原子数1~6のアルキル基であり、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などが挙げられ、特にメチル基、エチル基が好ましい。

【0064】

上記dは、通常、1~3の整数であるが、特に好ましくは1である。上記eは0~2の整数である。ただし、d+eは1~3の整数である。

【0065】

(F)成分の具体例としては、



などが挙げられる。

【0066】

(F)成分を添加する場合、その添加量は、(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対して、通常、0.1~50質量部、好ましくは1~20質量部である。該添加量がこの範囲内にあると、添加量に応じてウェッター効果および耐高温高湿効果が増大しやすく、経済的である。一方、(F)成分にはやや揮発性があるので、(F)成分を含む低熱抵抗シリコン組成物を開放系で放置しておく、該組成物から(F)成分が蒸発して該組成物が徐々に硬くなっていく場合がある。しかし、該添加量がこの範囲内にあると、このような現象を防ぎやすい。

【0067】

(F)成分で(C)および(D)成分を表面処理する場合の処理方法としては、流体ノズルを用いた噴霧方式、せん断力のある攪拌方式、ボールミル、ミキサー等の乾式法、水系または有機溶剤系等の湿式法を採用することができる。攪拌式は、球状酸化アルミニウム粉末の破壊が起こらない程度に行うことが肝要である。乾式法における系内温度または処理後の乾燥温度は、表面処理剤の種類に応じ、表面処理剤の揮発や分解しない領域で適宜決定されるが、80~180である。また、(A)、(B)成分と共に(C)、(D)成分を加熱混合後、冷却し、これに(F)成分を添加混合する方法を採用することもできる。

【0068】

[その他の添加剤]

本発明の低熱抵抗シリコン組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、任意成分として、通常使用される添加剤、充填剤等を更に添加することができる。具体的には、フッ素変性シリコン界面活性剤；着色剤としてカーボンブラック、二酸化チタン、ベンガラ等；難燃性付与剤として白金触媒、酸化鉄、酸化チタン、酸化セリウム等の金属酸化物；金属水酸化物などを添加してもよい。更に、熱伝導性充填剤の高温時での沈降防止剤として、沈降性シリカ、焼成シリカ等の微粉末シリカ、チキソ性向上剤などを添加することも任意である。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 9 】

[組成物の調製]

本発明の低熱抵抗シリコン組成物は、前述した成分をドウミキサー（ニーダー）、ゲートミキサー、プラネタリーミキサーなどの混合機器を用いて混合することによって調製される。このようにして得られた該組成物は、大幅な熱伝導率の向上と良好な作業性、耐久性、信頼性を有する。

【 0 0 7 0 】

[熱伝導率]

本発明の低熱抵抗シリコン組成物の 25 における熱伝導率は、ISO 22007 - 2 準拠のホットディスク法において、 $2 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上 $4 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 未満であり、好ましくは $2.5 \sim 3.5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ である。これより小さすぎると所望される発熱電子部品の熱特性が悪くなり、大きすぎると組成物の塗布性が困難となる。本発明における組成物の熱伝導率測定には、例えば京都電子社製商品名「TPS 2500 S」を用いて測定することができる。

10

【 0 0 7 1 】

[粘度]

本発明の低熱抵抗シリコン組成物の 25 における粘度は、スパイラル粘度計による回転数 10 rpm 測定時において、 $5 \sim 800 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、より好ましくは $5 \sim 750 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であり、更に好ましくは $5 \sim 500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下である。該粘度がこの範囲内にあると、得られる組成物は、流動性が良好となりやすいためディスペンス性、スクリーンプリント性などの作業性が向上しやすく、該組成物を基材に薄く塗布することが容易になりやすい。本発明の組成物の粘度は、例えばマルコム社製商品名「タイプ PC - 10 AA」を用いて測定することができる。

20

【 0 0 7 2 】

また、本発明の低熱抵抗シリコン組成物は、200 で 100 時間乾燥機を用いて熱劣化させた後、上記と同様に 25 において測定した粘度が、 $1,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $700 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下、更に好ましくは $500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下である。このような非硬化型でチキソ性を有することで発熱電子部品の信頼性を確保することができる。

【 0 0 7 3 】

[熱抵抗]

本発明の低熱抵抗シリコン組成物のレーザーフラッシュ法で測定した 25 における熱抵抗は、 $6 \text{ mm}^2 \cdot \text{K/W}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $5 \text{ mm}^2 \cdot \text{K/W}$ 以下である。

30

【 0 0 7 4 】

また、本発明の低熱抵抗シリコン組成物は、130 / 85% RH 雰囲気下で 96 時間放置後において、レーザーフラッシュ法で測定した 25 における熱抵抗が、 $6 \text{ mm}^2 \cdot \text{K/W}$ 以下であることが好ましく、特に $5 \text{ mm}^2 \cdot \text{K/W}$ 以下であることが好ましい。該熱抵抗がこの範囲内にあると、本発明組成物は、発熱量の大きい発熱体に適用した場合でも、該発熱体から発生する熱を効率よく放熱部品へ放散させることができる。なお、レーザーフラッシュ法による熱抵抗の測定は、ASTM E 1461 に準拠して行うことができる。

40

【 0 0 7 5 】

[体積抵抗率]

本発明の低熱抵抗シリコン組成物は、JIS K 6911 に準拠した方法により測定した体積抵抗率が $1 \times 10^9 \cdot \text{cm}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{10} \cdot \text{cm}$ 以上である。この範囲内であれば、本発明の組成物は、絶縁性を確保することができる。

【 0 0 7 6 】

[組成物の用途]

50

本発明の低熱抵抗シリコン組成物は、発熱体や放熱体に塗布される。発熱体としては、例えば、一般の電源；電源用パワートランジスタ、パワーモジュール、サーミスタ、熱電対、温度センサ等の電子機器；LSI、CPU等の集積回路素子等の発熱性電子部品などが挙げられる。放熱体としては、例えば、ヒートスプレッド、ヒートシンク等の放熱部品；ヒートパイプ、放熱板などが挙げられる。塗布は、例えば、スクリーンプリントによって行うことができる。スクリーンプリントは、例えば、メタルマスクもしくはスクリーンメッシュを用いて行うことができる。本発明の組成物を発熱体および放熱体の間に介在させて塗布することにより、該発熱体から該放熱体へ効率よく熱を伝導させることができるので、該発熱体から効果的に熱を取り除くことができる。

【実施例】

10

【0077】

以下、実施例および比較例を示して本発明を更に詳述するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0078】

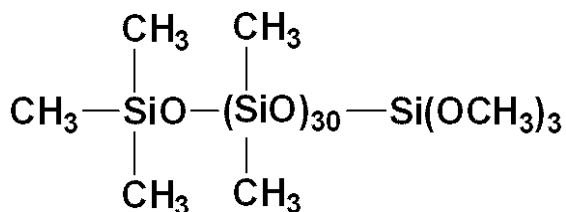
[実施例1～5，比較例1～5]

まず、本発明の組成物を調製するために以下の各成分を用意した。

(A) ケイ素原子に結合したアルコキシ基を有するオルガノポリシロキサン

A-1：下記式で表される動粘度が $30\text{ mm}^2/\text{s}$ のオルガノポリシロキサン

【化5】



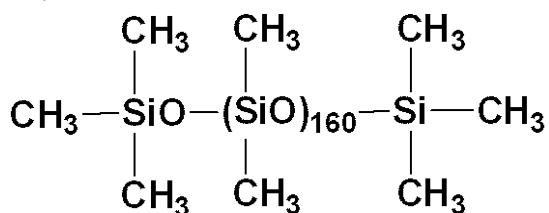
20

【0079】

(B) オルガノポリシロキサン

B-1：下記式で表される動粘度が $500\text{ mm}^2/\text{s}$ のオルガノポリシロキサン

【化6】



30

【0080】

(C) 酸化アルミニウム粉末

【表 1】

種別	平均粒子径 (μm)	結晶形状	D/H	純度 (%)	粗粒含有率 (質量%)
C-1	3.5	多面体状(8面体と16面体の混合物)、六方最密格子	0.8	99.99	0.3
C-2	0.48	多面体状(8面体と16面体の混合物)、六方最密格子	1.0	99.99	0
C-3 (比較例)	4.1	多面体状(8面体と16面体の混合物)、六方最密格子	0.8	99.99	1.3
C-4 (比較例)	5.5	多面体状(8面体と16面体の混合物)、六方最密格子	1.5	99.99	0.8
C-5 (比較例)	0.25	多面体状(8面体と16面体の混合物)、六方最密格子	1.3	99.99	0
C-6 (比較例)	3.2	球状	—	99.94	0.5
C-7 (比較例)	4.2	球状	—	99.88	1.9

10

【0081】

20

なお、ここで示した平均粒子径は、レーザー回折型粒度分布で得られた粒度分布全体から算出した。また、粗粒含有率はレーザー回折型粒度分布で得られた粒度分布全体に対する $10\mu\text{m}$ 以上の粗粒子の含有割合である。

【0082】

(D) 酸化亜鉛粉末

(D-1) 不定形酸化亜鉛粉末(平均粒子径 $0.27\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 以上の粗粒含有率は 0.1 質量%)

ここで示した平均粒子径は、レーザー回折型粒度分布で得られた粒度分布全体から算出した。また、粗粒含有率はレーザー回折型粒度分布で得られた粒度分布全体に対する $10\mu\text{m}$ の粗粒子の含有割合である。

30

【0083】

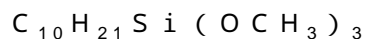
(E)(A-1)、(B-1)および(F-1)成分を分散あるいは溶解できる揮発性溶剤

E-1: アイソゾール(登録商標)400(商品名、イソパラフィン系溶剤、沸点 $210-254$ 、日本石油化学株式会社製)

【0084】

[(F)アルコキシシラン]

F-1: 下記式で表されるアルコキシシラン



【0085】

40

[製造方法]

(A)~(D)成分、更に必要により(E)および(F)成分を以下のとおりに混合して実施例1~5および比較例1~5の組成物を得た。即ち、表2に示す組成比(質量部)で5リットルプラネタリーミキサー(井上製作所株式会社製)に(A)~(D)成分を量り取り、 150 で1時間、 30mmHg 以下の条件で減圧混合した。その後、得られた混合物を常温まで冷却混合した。(E)成分と(F)成分を添加する場合には、冷却した混合物に(E)成分と(F)成分を表2に示す配合量で加えて均一になるように混合した。

【0086】

[試験方法]

50

得られた組成物の特性を下記の試験方法で測定した。結果を表2に示した。

【0087】

〔粘度測定〕

得られた組成物を25の恒温室に24時間放置後、粘度計（商品名：スパイラル粘度計PC-10AA、株式会社マルコム製）を使用して回転数10rpmでの粘度を測定した。

【0088】

〔熱劣化後の粘度測定〕

得られた組成物を200で100時間乾燥機を用いて熱劣化させた後、25の恒温室に24時間放置後、上記と同様に測定した。

10

【0089】

〔熱伝導率測定〕

得られた組成物をキッチン用ラップで泡等が入らないように包んだものを2個用意し、その試料を京都電子工業株式会社製の熱伝導率計（商品名：TPS-2500S）のセンサに挟み込んで25における該組成物の熱伝導率を測定した。

【0090】

〔体積抵抗率測定〕

JIS K 6911に基づき、二重リング電極法で測定するために試料厚みが1mmとなるよう試験片を作製し、500Vを電極間に印加し、1分後の体積抵抗率を測定した。

20

【0091】

〔厚み、熱抵抗の測定試験片作製〕

直径12.6mm、厚み1mmの円形アルミニウム板2枚で厚み40μmの組成物を挟み込み、0.15MPaの圧力を25で60分間かけて試験片を作製した。

【0092】

〔厚み測定〕

試験片の厚みをマイクロメータ（株式会社ミットヨ製）で測定し、予め測定してあったアルミニウム板2枚分の厚みを差し引いて、該組成物の厚みを算出した。

【0093】

〔熱抵抗の測定〕

上記試験片を用いて、該組成物の熱抵抗（単位： $\text{mm}^2 \cdot \text{K} / \text{W}$ ）をレーザーフラッシュ法に基づく熱抵抗測定器（ネッチ社製、キセノンフラッシュアナライザー；LFA447 NanoFlash）により25において測定した。

30

【0094】

〔高温高湿下放置後の熱抵抗の測定〕

熱抵抗測定後の上記試験片を130 / 85%RH雰囲気下で96時間放置した後、再度、該組成物の熱抵抗（単位： $\text{mm}^2 \cdot \text{K} / \text{W}$ ）を同熱抵抗測定器により測定した。

【0095】

【表 2】

配合量 (質量部)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
A-1	30	30	30	30	70	30	30	70	30	30
B-1	70	70	70	70	30	70	70	30	70	70
C-1	1050	1058	1050	1050	630					
C-2		118								
C-3						1050				
C-4							1050			
C-5								630		
C-6									1050	
C-7										1050
D-1	300	336	300	300	180	300	300	180	300	300
E-1			15	15						
F-1				1						
ファイバーボリューム(体積%)	76.0	78.0	72.7	72.5	65.5	76.0	76.0	65.5	76.0	76.0
C/D質量比	7.78/ 2.22	7.78/ 2.22	7.78/ 2.22	7.78/ 2.22	7.78/ 2.22	7.78/ 2.22	7.78/ 2.22	7.78/ 2.22	7.78/ 2.22	7.78/ 2.22
粘度(Pa・s)	446	691	77	69	215	413	401	812	756	648
200℃×100h後粘度 (Pa・s)	461	779	298	279	229	428	424	測定 不可	測定 不可	779
熱伝導率(W/m・K)	3.4	3.6	2.7	2.6	2.2	3.5	3.6	2.1	3.2	3.7
体積抵抗率 (Ω・cm)	2.4× 10 ¹⁰	2.9× 10 ¹⁰	3.8× 10 ¹⁰	4.1× 10 ¹⁰	8.9× 10 ¹⁰	3.7× 10 ¹⁰	2.5× 10 ¹⁰	5.5× 10 ¹⁰	2.9× 10 ¹⁰	2.7× 10 ¹⁰
厚み(μm)	12	12	10	10	11	20	13	8	11	21
組成物の熱抵抗 (mm ² ・K/W)	3.5	3.3	3.7	3.9	4.5	5.7	3.6	3.6	3.5	5.3
高温高湿下放置後 の熱抵抗(mm ² ・K/W)	3.8	3.8	4.1	4.4	4.9	6.3	6.1	4.2	4.3	6.2

10

20

30

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2007-177001(JP,A)
国際公開第2018/079215(WO,A1)
特開2016-044213(JP,A)
特開2005-330426(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00 - 101/14
C08K 3/00 - 13/08
C10M 101/00 - 177/00
C09J 9/00 - 201/10