

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6699663号
(P6699663)

(45) 発行日 令和2年5月27日(2020.5.27)

(24) 登録日 令和2年5月7日(2020.5.7)

(51) Int. Cl.		F I	
CO9K	5/14 (2006.01)	CO9K	5/14 E
CO8G	77/52 (2006.01)	CO8G	77/52
CO8L	83/14 (2006.01)	CO8L	83/14
CO8K	3/00 (2018.01)	CO8K	3/00
HO1L	23/373 (2006.01)	HO1L	23/36 M

請求項の数 5 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2017-526220 (P2017-526220)
 (86) (22) 出願日 平成28年5月25日 (2016.5.25)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2016/065414
 (87) 国際公開番号 W02017/002489
 (87) 国際公開日 平成29年1月5日 (2017.1.5)
 審査請求日 平成29年11月16日 (2017.11.16)
 (31) 優先権主張番号 特願2015-130903 (P2015-130903)
 (32) 優先日 平成27年6月30日 (2015.6.30)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000002060
 信越化学工業株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
 (74) 代理人 110002240
 特許業務法人英明国際特許事務所
 (72) 発明者 打它 晃
 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 池野 正行
 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

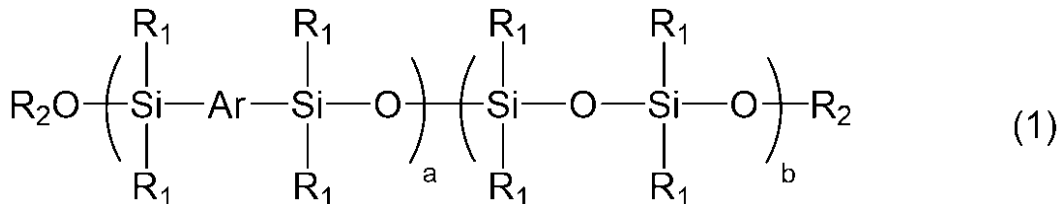
(54) 【発明の名称】 熱可塑性放熱材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

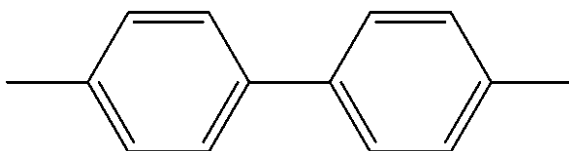
下記一般式(1)で表される、数平均分子量が1,000~500,000のメソゲン・ケイ素化合物(共)重合体からなる熱可塑性放熱材料。

【化1】



(式中、Arは下記式

【化2】



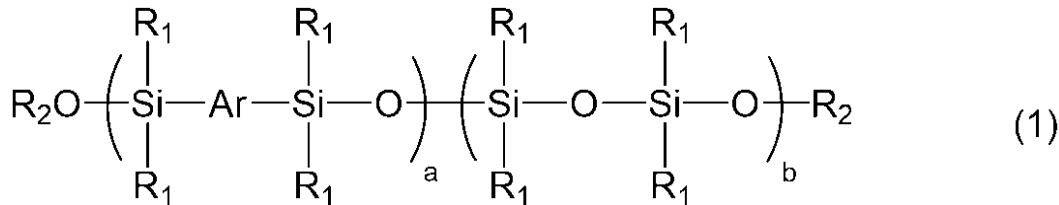
で示される構造のメソゲン基である。aは0.5~1の正数を示し、bは0又は0超過0.5以下の正数を示す(ただし、a、bはそれぞれ、分子中におけるそれぞれの繰り返し単位数の比率を表すものであり、a+b=1である。)。R₁は独立に炭素原子数1~8

の脂肪族不飽和結合を含まない1価炭化水素基であり、 R_2 は独立に水素原子、 $-Si(CH_3)_3$ 、 $-Si(CH_3)_2(OH)$ 、 $-Si(CH_3)_2(CH=CH_2)$ 又は $-Si(CH_3)_2(CH_2-CH=CH_2)$ である。))

【請求項2】

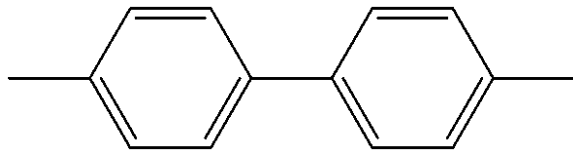
下記一般式(1)で表される、数平均分子量が1,000~500,000のメソゲン・ケイ素化合物(共)重合体100質量部に対して熱伝導性充填剤が100~1,500質量部含有されたメソゲン・ケイ素化合物(共)重合体組成物からなる熱可塑性放熱材料。

【化3】



(式中、Arは下記式

【化4】



で示される構造のメソゲン基である。aは0.5~1の正数を示し、bは0又は0超過0.5以下の正数を示す(ただし、a、bはそれぞれ、分子中におけるそれぞれの繰り返し単位数の比率を表すものであり、 $a + b = 1$ である。)。 R_1 は独立に炭素原子数1~8の脂肪族不飽和結合を含まない1価炭化水素基であり、 R_2 は独立に水素原子、 $-Si(CH_3)_3$ 、 $-Si(CH_3)_2(OH)$ 、 $-Si(CH_3)_2(CH=CH_2)$ 又は $-Si(CH_3)_2(CH_2-CH=CH_2)$ である。)

【請求項3】

メソゲン・ケイ素化合物(共)重合体組成物が、前記一般式(1)で表されるメソゲン・ケイ素化合物(共)重合体の融点 ± 50 の温度範囲で溶融し、流動性を持つものであることを特徴とする請求項2記載の熱可塑性放熱材料。

【請求項4】

メソゲン・ケイ素化合物(共)重合体組成物の熱伝導率が $1.61 \sim 1.0 W/m \cdot K$ であることを特徴とする請求項2又は3記載の熱可塑性放熱材料。

【請求項5】

メソゲン・ケイ素化合物(共)重合体単体での熱伝導率が $0.26 \sim 1.0 W/m \cdot K$ である請求項1~4のいずれか1項に記載の熱可塑性放熱材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高熱伝導性のメソゲン・ケイ素化合物(共)重合体からなる熱可塑性放熱材料、及び該(共)重合体を含有する組成物からなる熱可塑性放熱材料に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリジメチルシロキサン(PDMS)を主成分とするジメチルシリコーンゴム等のいわゆるシリコーン樹脂は、耐熱性、電気絶縁性、耐候性、柔軟性、気体透過性、耐薬品性など優れた性質を持ち、様々な工業用途に使用されている。これらの特性から、シリコーン樹脂は、電気電子部材の放熱材として使用されている(特許文献1:特開2015-71662号公報)。しかし、シリコーン樹脂は、熱伝導性に乏しく、強度も低いため、フィラーの高充填化や、化学架橋処理を実施する必要があった。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 3 】

一般に、ポリテトラメチル - p - シルフェニレンシロキサン (P T M P S) は、P D M S よりも耐熱性や機械的強度に優れ、熱可塑性を持つ結晶性高分子であることが知られている (特許文献 2 : 特開 2 0 1 0 - 2 5 3 7 7 4 号公報) 。従って、P T M P S のようなメソゲン・ケイ素化合物 (共) 重合体においていわゆるシリコン樹脂以上の耐熱性とその結晶性由来の高熱伝導性により放熱材への応用が期待されるが、実際にそれらを放熱材として用いた例はなかった。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 4 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 1 5 - 7 1 6 6 2 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 1 0 - 2 5 3 7 7 4 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 5 】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、例えば放熱材料、又は半導体装置及び電子部品のための樹脂材料として好適に使用することができる高熱伝導性のメソゲン・ケイ素化合物 (共) 重合体からなる放熱材料、及び該 (共) 重合体を含有する組成物からなる放熱材料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 0 6 】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、後述する組成式 (1) で表される、数平均分子量が 1 , 0 0 0 ~ 5 0 0 , 0 0 0 のメソゲン・ケイ素化合物 (共) 重合体が、熱伝導性に優れ、更に熱可塑性を持ち、成型性に優れることを発見し、該メソゲン・ケイ素化合物 (共) 重合体及びそれを含有する組成物が、放熱材料、特に半導体装置及び電子部品のための樹脂材料として好適に使用し得ることを見出し、本発明をなすに至った。

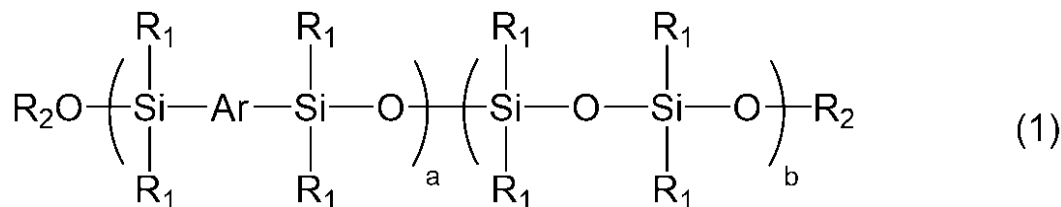
【 0 0 0 7 】

従って、本発明は、下記の高熱伝導性のメソゲン・ケイ素化合物 (共) 重合体からなる熱可塑性放熱材料、及び該 (共) 重合体を含有する組成物からなる熱可塑性放熱材料を提供する。

〔 1 〕

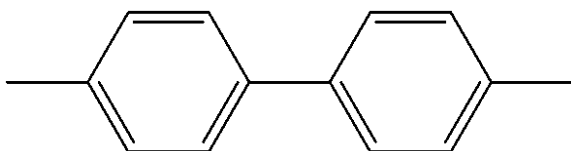
下記一般式 (1) で表される、数平均分子量が 1 , 0 0 0 ~ 5 0 0 , 0 0 0 のメソゲン・ケイ素化合物 (共) 重合体からなる熱可塑性放熱材料。

【 化 1 】



(式中、A r は下記式

【 化 2 】



で示される構造のメソゲン基である。a は 0 . 5 ~ 1 の正数を示し、b は 0 又は 0 超過 0 . 5 以下の正数を示す (ただし、a、b はそれぞれ、分子中におけるそれぞれの繰り返し単位数の比率を表すものであり、a + b = 1 である。) 。R₁ は独立に炭素原子数 1 ~ 8

10

20

30

40

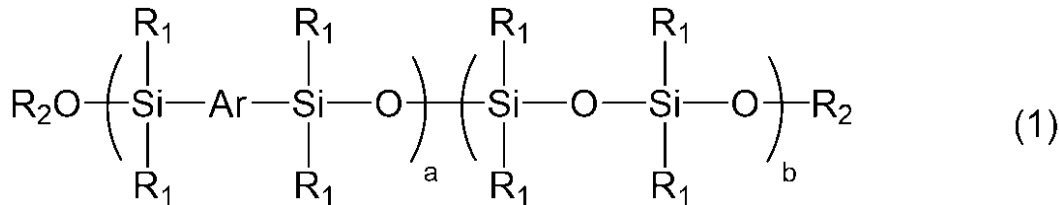
50

の脂肪族不飽和結合を含まない1価炭化水素基であり、 R_2 は独立に水素原子、 $-Si(CH_3)_3$ 、 $-Si(CH_3)_2(OH)$ 、 $-Si(CH_3)_2(CH=CH_2)$ 又は $-Si(CH_3)_2(CH_2-CH=CH_2)$ である。)〔2〕

〔2〕

下記一般式(1)で表される、数平均分子量が1,000~500,000のメソゲン・ケイ素化合物(共)重合体100質量部に対して熱伝導性充填剤が100~1,500質量部含有されたメソゲン・ケイ素化合物(共)重合体組成物からなる熱可塑性放熱材料。

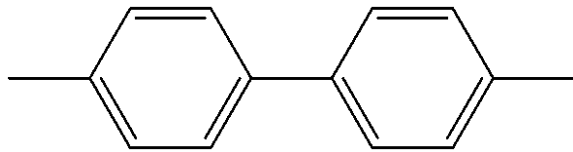
【化3】



10

(式中、Arは下記式

【化4】



20

で示される構造のメソゲン基である。 a は0.5~1の正数を示し、 b は0又は0超過0.5以下の正数を示す(ただし、 a 、 b はそれぞれ、分子中におけるそれぞれの繰り返し単位数の比率を表すものであり、 $a + b = 1$ である。)。 R_1 は独立に炭素原子数1~8の脂肪族不飽和結合を含まない1価炭化水素基であり、 R_2 は独立に水素原子、 $-Si(CH_3)_3$ 、 $-Si(CH_3)_2(OH)$ 、 $-Si(CH_3)_2(CH=CH_2)$ 又は $-Si(CH_3)_2(CH_2-CH=CH_2)$ である。)〔3〕

〔3〕

メソゲン・ケイ素化合物(共)重合体組成物が、前記一般式(1)で表されるメソゲン・ケイ素化合物(共)重合体の融点 ± 50 の温度範囲で溶融し、流動性を持つものであることを特徴とする〔2〕記載の熱可塑性放熱材料。

30

〔4〕

メソゲン・ケイ素化合物(共)重合体組成物の熱伝導率が1.61~10W/m·Kであることを特徴とする〔2〕又は〔3〕記載の熱可塑性放熱材料。

〔5〕

メソゲン・ケイ素化合物(共)重合体単体での熱伝導率が0.26~1.0W/m·Kである〔1〕~〔4〕のいずれかに記載の熱可塑性放熱材料。

【発明の効果】

【0008】

本発明の放熱材料は、熱伝導性に優れ、更に良好な熱可塑性を示し、成型性に優れることから、放熱材料、特に半導体装置及び電子部品のための樹脂材料として好適に用いることができる。

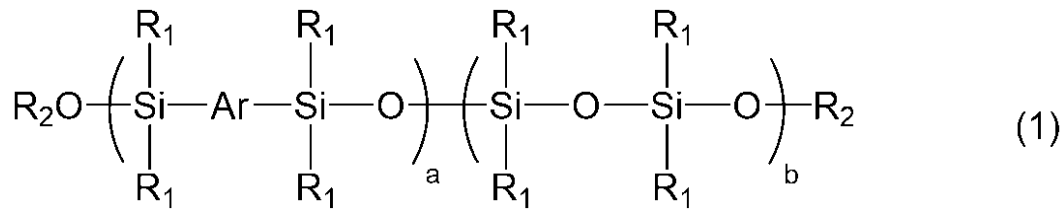
40

【発明を実施するための形態】

【0009】

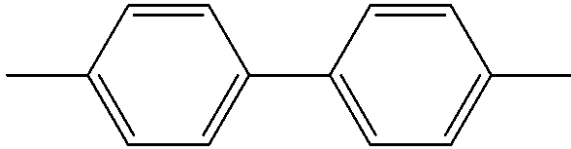
本発明の熱可塑性放熱材料は、下記一般式(1)で表される、数平均分子量が1,000~500,000のメソゲン・ケイ素化合物(共)重合体を含むものである。

【化5】



(式中、Arは下記式

【化6】



で示される構造のメソゲン基である。aは0.5~1の正数を示し、bは0又は0超過0.5以下の正数を示す(ただし、a、bはそれぞれ、分子中におけるそれぞれの繰り返し単位数の比率を表すものであり、 $a + b = 1$ である。)。R₁は独立に炭素原子数1~8の脂肪族不飽和結合を含まない1価炭化水素基であり、R₂は独立に水素原子、-Si(CH₃)₃、-Si(CH₃)₂(OH)、-Si(CH₃)₂(CH=CH₂)又は-Si(CH₃)₂(CH₂-CH=CH₂)である。)

【0010】

上記式(1)中、R₁は独立に炭素原子数1~8、特に炭素原子数1~6の、脂肪族不飽和結合を含まない1価炭化水素基であり、具体的には、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、オクチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基等が挙げられ、好ましくはメチル基である。

また、aは0.5~1、好ましくは0.7~1、より好ましくは0.8~1の正数を示し、bは0~0.5、好ましくは0~0.3、より好ましくは0~0.2の数(0又は正数)を示す(ただし、a、bはそれぞれ、分子中におけるそれぞれの繰り返し単位数の比率(モル比)を表すものであり、 $a + b = 1$ である。)

【0011】

また、一般式(1)のメソゲン・ケイ素化合物(共)重合体において、主鎖中のシラリレンシロキサン単位[-Si(R₁)₂-Ar-Si(R₁)₂O-]の繰り返し数又は重合度(これをa'とする)は、50~1,000、好ましくは50~800、より好ましくは80~600程度の整数であり、主鎖中のジシロキサン単位[-Si(R₁)₂O-Si(R₁)₂O-]の繰り返し数又は重合度(これをb'とする)は、0~1,000、好ましくは10~800、より好ましくは20~200程度の整数であり、主鎖全体の繰り返し単位数の合計又は重合度(これをa'+b'とする)は、50~2,000、好ましくは100~1,600、より好ましくは200~1,200程度の整数である。

【0012】

ここで、一般式(1)のメソゲン・ケイ素化合物(共)重合体中において、シラリレンシロキサン単位[-Si(R₁)₂-Ar-Si(R₁)₂O-]とジシロキサン単位[-Si(R₁)₂O-Si(R₁)₂O-]の配列はランダムである。

【0013】

本発明の放熱材料に用いられるメソゲン・ケイ素化合物(共)重合体は、テトラヒドロフランを展開溶媒としてゲルパーミエーションクロマトグラフィにて測定したポリスチレン換算の数平均分子量が1,000~500,000、好ましくは2,000~400,000、更に好ましくは3,000~300,000である(共)重合体である。重量平均分子量が小さすぎると樹脂が脆く、取扱いに難が出ることがあり、大きすぎると溶融時の粘度が上昇し、フィラーの充填が困難になる。

10

20

30

40

50

なお、上記ポリスチレン換算の数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ分析において、東ソー株式会社製のカラム：TSK gel Super H2500（1本）及びTSK gel Super HM-N（1本）、溶媒：テトラヒドロフラン、流量：0.6 mL/min、検出器：RI（40）、カラム温度40、注入量50 μL、サンプル濃度0.3質量%の条件にて測定することができる（以下、同じ）。

【0014】

本発明の放熱材料に用いられるメソゲン・ケイ素化合物（共）重合体は、熱伝導率が0.2 W/m・K以上であることが好ましく、0.2~1.0 W/m・Kであることがより好ましく、0.25~1.0 W/m・Kであることが更に好ましい。なお、熱伝導率は、6 mm厚のシートを2枚用いて（12 mm厚にて）ホットディスク法（TPA-501 10
京都電子工業製）によって測定することができる（以下、同じ）。

【0015】

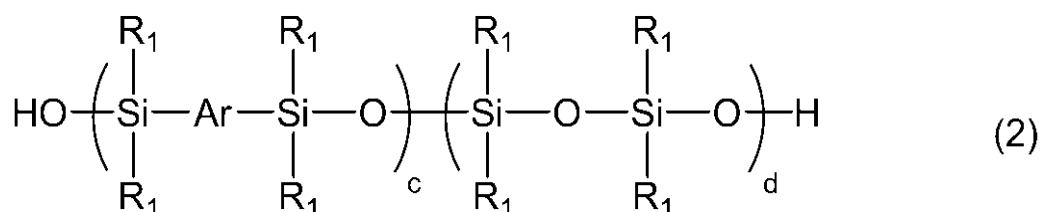
また、本発明の放熱材料に用いられるメソゲン・ケイ素化合物（共）重合体の融点は、50~250、特に80~230であることが好ましい。なお、融点は、示差走査熱量分析（DSC）によって測定される融解吸熱ピークのピークトップから求めることができる（DSC830 メトラートレド製）（以下、同じ）。

【0016】

本発明の一般式（1）で表されるメソゲン・ケイ素化合物（共）重合体において、R₂が水素原子であるもの（分子鎖両末端がシラノール基で封鎖されたもの）は、公知の方法により製造することができる。また、R₂が、-Si(CH₃)₃、-Si(CH₃)₂(OH)、-Si(CH₃)₂(CH=CH₂)及び-Si(CH₃)₂(CH₂-CH=CH₂) 20
であるもの（分子鎖両末端がシロキシ基で封鎖されたもの）の製造方法としては、公知の方法で製造される下記一般式（2）で表される分子鎖両末端がケイ素原子に結合した水酸基（シラノール基）で封鎖され主鎖中にアリーレン基を有するオルガノポリシロキサン化合物を出発原料として、これを分子鎖両末端トリオルガノシロキシ基又は分子鎖両末端ヒドロキシジオルガノシロキシ基で封鎖されたジシロキサン化合物又は直鎖状ジオルガノポリシロキサン（例えば、分子鎖両末端がビニルジメチルシロキシ基、アリルジメチルシロキシ基などのアルケニル基含有ジオルガノシロキシ基やトリメチルシロキシ基等のトリオルガノシロキシ基、ヒドロキシジメチルシロキシ基などのヒドロキシ基含有ジオルガノシロキシ基で封鎖されたジシロキサン化合物（例えば、ヘキサオルガノジシロキサン又は1,3-ジヒドロキシテトラオルガノジシロキサン）や重合度3以上の直鎖状ジメチルポリシロキサンなどの直鎖状ジオルガノポリシロキサン等の既存の末端シリル変性シリコンオイルなど）と混合し、酸性触媒下で平衡化反応（シロキサン結合の開裂/再結合化反応）することにより得ることができる。 30

【0017】

【化7】



【式中、Ar、R₁は式（1）のAr、R₁と同じである。cは0.5~1の正数を示し、dは0~0.5の数を示す（ただし、c、dはそれぞれ、分子中におけるそれぞれの繰り返し単位数の比率を表すものであり、c+d=1である。）】

【0018】

一般式（2）において、分子中のシルアリーレンシロキサン単位 [-Si(R₁)₂-Ar-Si(R₁)₂O-] の繰り返し単位数の比率を示すcは、0.5~1、好ましくは0.7~1、より好ましくは0.8~1程度の正数であり、分子中のジシロキサン単位 [-Si(R₁)₂O-Si(R₁)₂O-] の繰り返し単位数の比率を示すdは、0~0.5、 50

好ましくは0～0.3、より好ましくは0～0.2程度の数である。ただし、 $c + d = 1$ である。

【0019】

また、一般式(2)のメソゲン・ケイ素化合物(共)重合体において、主鎖中のシリアリーレンシロキサン単位 $[-Si(R_1)_2-Ar-Si(R_1)_2O-]$ の繰り返し数又は重合度(これを c' とする)は、50～1,000、好ましくは50～800、より好ましくは80～600程度の整数であり、主鎖中のジシロキサン単位 $[-Si(R_1)_2O-Si(R_1)_2O-]$ の繰り返し数又は重合度(これを d' とする)は、0～1,000、好ましくは10～800、より好ましくは20～200程度の整数であり、主鎖全体の繰り返し単位数の合計又は重合度(これを $c' + d'$ とする)は、50～2,000、好ましくは100～1,600、より好ましくは200～1,200程度の整数である。

10

【0020】

なお、一般式(2)の化合物中において、シリアリーレンシロキサン単位 $[-Si(R_1)_2-Ar-Si(R_1)_2O-]$ とジシロキサン単位 $[-Si(R_1)_2O-Si(R_1)_2O-]$ の配列はランダムである。

【0021】

式(2)で表される分子鎖両末端がシラノール基で封鎖され主鎖中にアリーレン基を有するオルガノポリシロキサン化合物は、テトラヒドロフランを展開溶媒としてゲルパーミエーションクロマトグラフィにて測定したポリスチレン換算の数平均分子量が好ましくは1,000～500,000、より好ましくは2,000～400,000、更に好ましくは3,000～300,000である。

20

【0022】

なお、式(2)で表される分子鎖両末端がシラノール基で封鎖され主鎖中にアリーレン基を有するオルガノポリシロキサン化合物が、本発明の式(1)で表されるメソゲン・ケイ素化合物(共)重合体の範囲内であれば、これをそのまま式(1)で表されるメソゲン・ケイ素化合物(共)重合体として用いることができる。

【0023】

一般式(2)で表される分子鎖両末端がシラノール基で封鎖され主鎖中にアリーレン基を有するオルガノポリシロキサン化合物は、例えば、1,4-ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンや4,4-ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ピフェニル等のシリアリーレン構造を有する化合物と、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジヒドロキシジシロキサン等の末端水酸基含有オルガノシロキサンとを、1:0～1:1、好ましくは1:0～1:0.4(モル比)程度の割合で、ジ-2-エチルヘキサン酸1,1,3,3-テトラメチルグアニジン等の重縮合触媒及び必要により有機溶媒の存在下、60～250、特に80～130にて4～48時間、特に8～32時間反応させることにより得ることができる。

30

【0024】

また、上記一般式(2)で表される分子鎖両末端がシラノール基で封鎖され主鎖中にアリーレン基を有するオルガノポリシロキサン化合物と反応させる分子鎖両末端トリオルガノシロキシ基又は分子鎖両末端ヒドロキシジオルガノシロキシ基で封鎖されたジシロキサン化合物又は直鎖状ジオルガノポリシロキサンとしては、例えば、分子鎖両末端がビニルジメチルシロキシ基 $(-OSi(CH_3)_2(CH=CH_2))$ アリルジメチルシロキシ基 $(-OSi(CH_3)_2(CH_2-CH=CH_2))$ 等のアルケニル基含有シロキシ基や、トリメチルシロキシ基 $(-OSi(CH_3)_3)$ 等のトリオルガノシロキシ基、ヒドロキシジメチルシロキシ基 $(-OSi(CH_3)_2(OH))$ 等のヒドロキシ基含有ジオルガノシロキシ基などで封鎖されたジシロキサン化合物や直鎖状ジメチルポリシロキサンなどの既存の末端シリル変性シリコーンオイル(重合度3以上の直鎖状ジオルガノポリシロキサン)などを用いることができる。

40

【0025】

分子鎖両末端トリオルガノシロキシ基封鎖又はヒドロキシジオルガノシロキシ基封鎖の

50

ジシロキサン化合物又は直鎖状ジオルガノポリシロキサンにおいて、ジオルガノシロキサン単位中のケイ素原子に結合する有機基としては、炭素原子数1～8の脂肪族不飽和結合を含まない1価炭化水素基であることが好ましく、上述した一般式(1)の R_1 で例示したものと同様のものを挙げることができ、中でもメチル基であることが好ましい。

【0026】

分子鎖両末端トリオルガノシロキシ基封鎖又はヒドロキシジオルガノシロキシ基封鎖の直鎖状ジオルガノポリシロキサンの重合度は3以上であれば特に限定されないが、通常、10～2,000、特に50～1,000、とりわけ100～500程度であることが好ましい。

【0027】

上記の分子鎖両末端トリオルガノシロキシ基封鎖又はヒドロキシジオルガノシロキシ基封鎖のジシロキサン化合物又は直鎖状ジオルガノポリシロキサン(末端シリル変性シリコンオイル)は、1種単独で用いても、重合度の異なる2種以上を用いてもよい。

【0028】

平衡化反応において、上記一般式(2)で表される分子鎖両末端がシラノール基で封鎖され主鎖中にアリーレン基を有するオルガノポリシロキサン化合物と分子鎖両末端トリオルガノシロキシ基封鎖又はヒドロキシジオルガノシロキシ基封鎖のジシロキサン化合物又は直鎖状ジオルガノポリシロキサンとの混合割合は、質量比で1:0.5～1:10、特に1:2～1:7.5程度であることが好ましい。分子鎖両末端トリオルガノシロキシ基封鎖又はヒドロキシジオルガノシロキシ基封鎖のジシロキサン化合物又は直鎖状ジオルガノポリシロキサンが少なすぎると比較的高価なアリーレン基を有するシラノール基封鎖オルガノポリシロキサンの使用量が増大し、製造コストが増加する場合があります、多すぎると主鎖中のアリーレン基導入量が低下し、目的とする上記一般式(1)で表される反応生成物の熱伝導性、機械的強度、熱可塑性などの特性が劣る場合がある。

【0029】

平衡化反応を促進するための酸性触媒としては、強酸であれば特に種類を問わないが、硫酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸などが好適に使用でき、使用量の少なさや後処理の容易さから特にトリフルオロメタンスルホン酸が好ましい。

また、酸性触媒の添加量は、一般式(2)で表される分子鎖両末端がシラノール基で封鎖され主鎖中にアリーレン基を有するオルガノポリシロキサン化合物と、ジシロキサン化合物又は分子鎖両末端トリオルガノシロキシ基封鎖又はヒドロキシジオルガノシロキシ基封鎖の直鎖状ジオルガノポリシロキサンとの合計質量に対して100～10,000ppmの範囲が望ましく、特に500～3,000ppmが望ましい。

【0030】

平衡化反応は、特に制限されないが、通常、80～150、特に100～130程度の加熱下で、通常、0.5～6時間、特に1～4時間程度の条件で行うことができる。この際、必要に応じて溶媒を添加することは任意である。溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系非極性溶媒などが挙げられる。

【0031】

このような一般式(2)で表される分子鎖両末端がシラノール基で封鎖され主鎖中にアリーレン基を有するオルガノポリシロキサン化合物と、ジシロキサン化合物又は分子鎖両末端トリオルガノシロキシ基封鎖又はヒドロキシジオルガノシロキシ基封鎖の直鎖状ジオルガノポリシロキサンとの平衡化反応により、上記一般式(1)で表されるメソゲン・ケイ素化合物(共)重合体において、 R_2 が $-Si(CH_3)_3$ 、 $-Si(CH_3)_2(OH)$ 、 $-Si(CH_3)_2(CH=CH_2)$ 又は $-Si(CH_3)_2(CH_2-CH=CH_2)$ であるものを、容易に、かつ定量的に高収率で製造することができる。

【0032】

本発明の放熱材料は、上記メソゲン・ケイ素化合物(共)重合体に熱伝導性充填剤が含まれたメソゲン・ケイ素化合物(共)重合体組成物を用いることもできる。

上記組成物に用いられる熱伝導性充填剤については汎用の熱伝導性充填剤が用いられる

10

20

30

40

50

が、例えば、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、窒化ホウ素、カーボン、及びこれらをシラン類、シラザン類、低重合度ポリシロキサン類等で表面処理した微粉末状の無機質充填剤やアルミニウム、銅、鉄、金、銀などの金属粉を使用することができる。更に経済性や熱伝導率の観点から酸化アルミニウムやアルミニウムが特に望ましい。

【0033】

熱伝導性充填剤の含有量は、上記メソゲン・ケイ素化合物（共）重合体100質量部に対して100～1,500質量部が好ましく、250～1,000質量部がより好ましい。配合量が少なすぎると目的の熱伝導率が得られない場合があり、多すぎると樹脂の物性が低下する場合がある。

10

【0034】

熱伝導性充填剤の充填方法としてはメソゲン・ケイ素化合物（共）重合体と熱伝導性充填剤をプラネタリーミキサーに仕込み、該メソゲン・ケイ素化合物（共）重合体の融点以上で30分程度混合することで目的組成物が得られる。

【0035】

メソゲン・ケイ素化合物（共）重合体組成物は、上述したメソゲン・ケイ素化合物（共）重合体の融点に対して、該融点 \pm 50、特に該融点 \pm 30の温度範囲で溶融し、流動性を持つものであることが好ましい。

更に、メソゲン・ケイ素化合物（共）重合体組成物の熱伝導率は、1W/m \cdot K以上、特に1～10W/m \cdot Kであることが好ましく、1.5～10W/m \cdot Kであることが更に好ましい。

20

【0036】

本発明の放熱材料は、特に半導体装置及び電子部品のための樹脂材料として好適に用いることができる。

【実施例】

【0037】

以下、合成例、実施例及び比較例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0038】

初めに本発明に用いるメソゲン・ケイ素化合物（共）重合体の原料となるモノマーの合成例を示す。これらのモノマーは既知の手法によって合成される。

30

[合成例1]

1,4-ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンの合成

還流管と1Lの滴下ロートを備えた5Lセパラブルフラスコに、テトラヒドロフラン500mL、メチルエチルケトン2,500mL、5質量%パラジウム担持カーボン7.8g、イオン交換水172.8gを仕込み、50まで昇温した。次に、滴下ロートに、1,4-ビス(ジメチルシリル)ベンゼン757.6g(商品名 シルフェニレンC、信越化学工業製)を仕込み、4時間かけて滴下を行った。滴下終了後、5時間熟成させ、触媒を濾過にて除去したのち、濾液を濃縮し、白色固体を得た。次に、ヘキサン3L、テトラヒドロフラン500mLの混合溶媒を用いて再結晶精製を行い、1,4-ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼン596.9gを得た(収率68%)。¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) 7.61(s, 4H), 1.95(brs, 2H), 0.41(s, 12H)

40

【0039】

[合成例2]

4,4'-ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ビフェニルの合成

還流管を備えた3Lナスフラスコに、マグネシウム48g、乾燥テトラヒドロフラン1L、数滴の1,2-ジプロモエタンを加え、窒素雰囲気下で加熱還流させた。次に、4,4'-ジプロモビフェニル250gを加え、1時間加熱還流し、グリニヤール試薬を調製した。これをジメチルクロロシラン170gとテトラヒドロフラン200mLが仕込まれ

50

た 3 L 四つ口フラスコに、氷浴下で 1 時間かけて移送滴下した。滴下終了後一晩室温で反応させ、桐山ロートで残渣を除いたのち 140 - 150 / 1 mmHg で蒸留精製し、4,4 - ビス(ジメチルシリル)ビフェニルを得た。

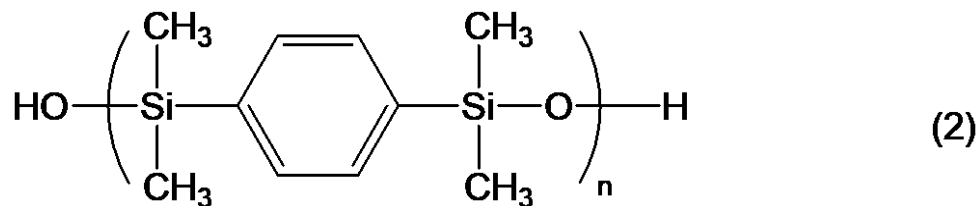
これを原料とし、上記 1,4 - ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンの合成法と同様に 4,4 - ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ビフェニル 130 g を得た(収率 47%)。¹H - NMR (400 MHz, CDCl₃) 7.68 (d, 4H), 7.60 (d, 4H), 1.76 (brs, 2H), 0.45 (s, 12H)

【0040】

[参考例 1]

ディーンスタークトラップを取り付けた 1 L ナスフラスコに、合成例 1 で得られた 1,4 - ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンを 100 g、ベンゼンを 800 mL、ジ - 2 - エチルヘキサン酸 1,1,3,3 - テトラメチルグアニジン を 4 g 加え、24 時間加熱還流した。その後、3 L のメタノールに溶液を滴下し、再沈殿精製することで、下記化学式(2)で表される、白色粉末の PTMPS (メソゲン・ケイ素化合物重合体) を 88 g 得た。収率 90%、数平均分子量 (Mn) = 80,000、多分散度 (PDI) = 1.7、熱伝導率 = 0.25 W/m·K、融点 (mp) = 125 であった。このポリマーをポリマー 1 とする。

【化 8】



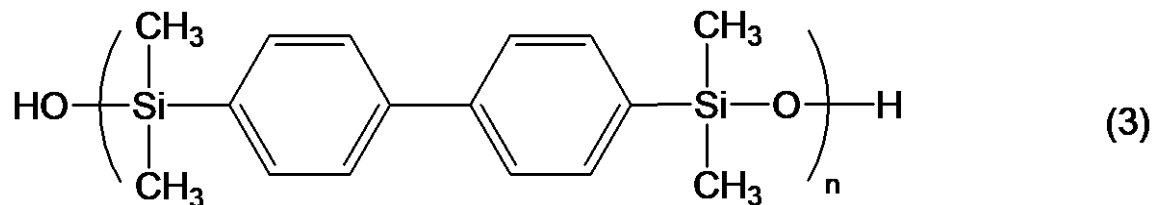
(式中、n は数平均分子量が上記範囲となる数である。)

【0041】

[実施例 1]

ディーンスタークトラップを取り付けた 1 L ナスフラスコに、合成例 2 で得られた 4,4 - ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ビフェニルを 100 g、ベンゼンを 800 mL、ジ - 2 - エチルヘキサン酸 1,1,3,3 - テトラメチルグアニジン を 4 g 加え、24 時間加熱還流した。その後、3 L のメタノールに溶液を滴下し、再沈殿精製することで、下記化学式(3)で表される、白色粉末の樹脂(メソゲン・ケイ素化合物重合体)を 76 g 得た。収率 79%、Mn = 5,000、PDI = 1.8、熱伝導率 = 0.35 W/m·K、mp = 210 であった。このポリマーをポリマー 2 とする。

【化 9】



(式中、n は数平均分子量が上記範囲となる数である。)

【0042】

[参考例 2]

ディーンスタークトラップを取り付けた 1 L ナスフラスコに、合成例 1 で得られた 1,4 - ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンを 80 g、1,1,3,3 - テトラメチル - 1,3 - ジヒドロキシジシロキサンを 14.67 g、ベンゼンを 800 mL、ジ - 2 - エチルヘキサン酸 1,1,3,3 - テトラメチルグアニジン を 4 g 加え、24 時間加熱還流した。その後、3 L のメタノールに溶液を滴下し、再沈殿精製することで、下記化学式(4)で表される、白色粉末の樹脂(メソゲン・ケイ素化合物共重合体)を 82 g 得た

10

20

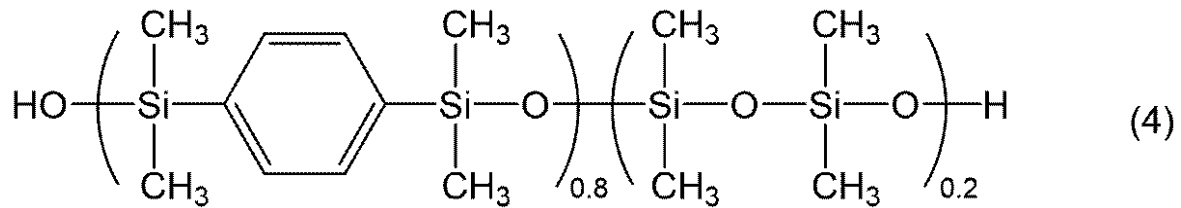
30

40

50

。収率 87%、 $M_n = 160,000$ 、 $PDI = 2.0$ 、熱伝導率 = $0.20 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 、 $mp = 90$ であった。このポリマーをポリマー 3 とする。

【化 10】

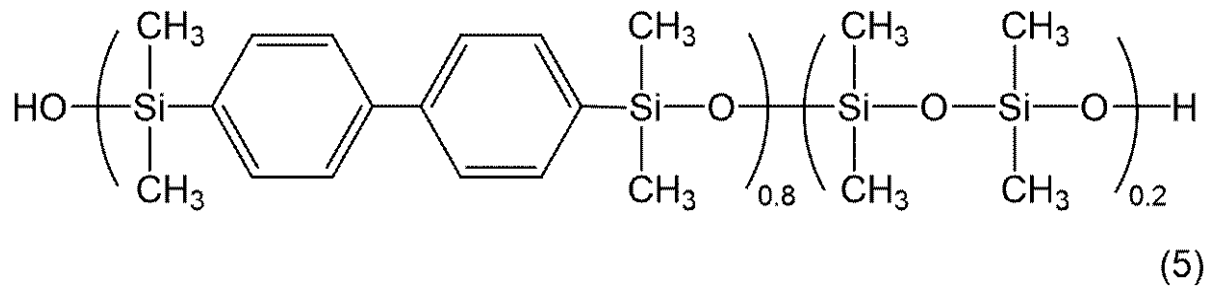


【0043】

[実施例 2]

ディーンスタークトラップを取り付けた 1 L ナスフラスコに、合成例 2 で得られた 4,4-ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ピフェニルを 106.9 g、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジヒドロキシジシロキサンを 14.67 g、ベンゼンを 800 mL、ジ-2-エチルヘキサン酸 1,1,3,3-テトラメチルグアニジン を 4 g 加え、24 時間加熱還流した。その後、3 L のメタノールに溶液を滴下し、再沈殿精製することで、下記化学式 (5) で表される、白色粉末の樹脂(メソゲン・ケイ素化合物共重合体)を 100 g 得た。収率 85%、 $M_n = 24,000$ 、 $PDI = 2.2$ 、熱伝導率 = $0.26 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 、 $mp = 140$ であった。このポリマーをポリマー 4 とする。

【化 11】



【0044】

[参考例 3]

前述のポリマー 1 50 g と球状アルミナ (DAW-0745 電気化学工業製) 185 g をプラネタリーミキサーに仕込み、180 で加熱混合し、60 mm × 60 mm × 6 mm の金型に流し込み、150、10 分間プレス成型することで組成物 1 を得た。熱伝導率は $1.58 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ であった。

【0045】

[実施例 3]

前述のポリマー 2 50 g と球状アルミナ (DAW-0745 電気化学工業製) 185 g をプラネタリーミキサーに仕込み、220 で加熱混合し、60 mm × 60 mm × 6 mm の金型に流し込み、220、10 分間プレス成型することで組成物 2 を得た。熱伝導率は $2.14 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ であった。

【0046】

[参考例 4]

前述のポリマー 3 50 g と球状アルミナ (DAW-0745 電気化学工業製) 185 g をプラネタリーミキサーに仕込み、180 で加熱混合し、60 mm × 60 mm × 6 mm の金型に流し込み、150、10 分間プレス成型することで組成物 3 を得た。熱伝導率は $1.28 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ であった。

【0047】

[実施例 4]

前述のポリマー 4 50 g と球状アルミナ (DAW-0745 電気化学工業製) 185 g をプラネタリーミキサーに仕込み、180 で加熱混合し、60 mm × 60 mm × 6

10

20

30

40

50

mmの金型に流し込み、150、10分間プレス成型することで組成物4を得た。熱伝導率は1.61W/m・Kであった。

【0048】

[比較例1]

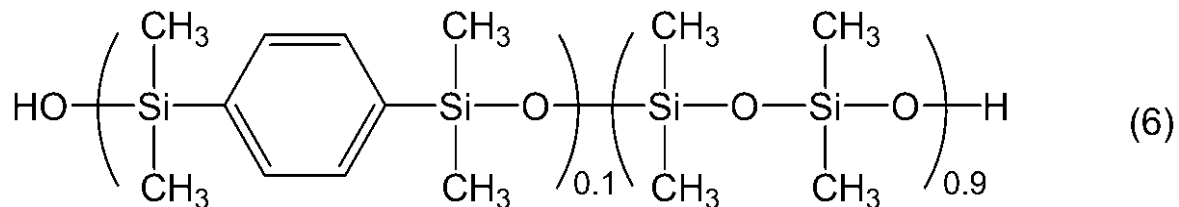
粘度1,000mPa・sの両末端アルケニル基封鎖ジメチルシリコンオイルを48g、ケイ素原子に直接結合した水素原子を4つ含むオルガノヒドロジェンポリシロキサンを1.96g(末端アルケニル基とSi-H基のモル比率が1:1)、球状アルミナ(DAW-0745 電気化学工業製)185gをプラネタリーミキサーに仕込み、室温で30分混合し、0.5質量%カールステット触媒トルエン溶液を0.05g添加し、更に5分混合した。これを、60mm×60mm×6mmの金型に流し込み、150、10分間プレス成型することで硬化物5を得た。熱伝導率は1.08W/m・Kであった。

【0049】

[比較例2]

ディーンスタークトラップを取り付けた1Lナスフラスコに、合成例1で得られた1,4-ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼンを20g、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジヒドロキシジシロキサンを80g、ベンゼンを800mL、ジ-2-エチルヘキサン酸1,1,3,3-テトラメチルグアニジン4gを加え、24時間加熱還流した。その後、3Lのメタノールに溶液を滴下し、再沈殿精製することで、下記化学式(6)で表される、高粘度の透明液体を68g得た。収率75%、Mn=240,000、PDI=2.5であった。この液体を-30まで冷却したが、固体とはならず、熱伝導率は測定できなかった。

【化12】



【0050】

上記参考例1~4、実施例1~4及び比較例1で得られたポリマー1~4、組成物1~4及び硬化物5を用いて、各種物性(硬さ、引張り強度、伸び)を評価した。また、組成物1~4及び硬化物5の融点を測定した。これらの結果を下記表1に示す。なお、各種物性に関しては、150、10分間プレス成型することで100mm×100mm×2mmのシートを作製し、自動硬度計と引張り試験機を用いて測定を行った。なお、物性測定の場合はJIS K 6249に準拠する。

【0051】

【表1】

	参考例 1	実施例 1	参考例 2	実施例 2	参考例 3	実施例 3	参考例 4	実施例 4	比較例 1
	ポリマー 1	ポリマー 2	ポリマー 3	ポリマー 4	組成物 1	組成物 2	組成物 3	組成物 4	硬化物 5
硬さ	D57	D65	D38	D52	D71	D78	D55	D69	A38
引張り強度:MPa	22	28	12	17	21	25	15	24	1
伸び:%	56	21	92	49	3	4	3	3	106
熱伝導率:W/m・K	0.25	0.35	0.20	0.26	1.58	2.14	1.28	1.61	1.08
融点:℃	125	210	90	140	130	210	92	150	なし

10

20

30

40

50

【0052】

これらの結果から、本発明に係るメソゲン・ケイ素化合物（共）重合体からなる熱可塑性放熱材料（参考例1, 2、実施例1, 2）の熱伝導率は0.35～0.20 W/m・Kと、従来の放熱材料として一般的に使用されているジメチルシリコン樹脂（文献値0.18 W/m・K）よりも優れており、機械的物性も優れていることがわかる。更に、本発明に係るメソゲン・ケイ素化合物（共）重合体（樹脂）及び熱伝導性充填剤（充填剤）を含有する組成物からなる熱可塑性放熱材料（参考例3, 4、実施例3, 4）は熱可塑性を持つことから、化学架橋が必要なジメチルシリコンゴム（比較例1）と比較して、成型性に優れる。樹脂と充填剤を含有する組成物からなる放熱材料（参考例3, 4、実施例3, 4）の熱伝導率は、樹脂の熱伝導率が大きくなると飛躍的に向上することが知られており、本発明の樹脂においても、充填剤添加後の熱伝導率が通常のジメチルシリコン樹脂と充填剤との組合せに比較して大幅に向上している。これらのことから、本発明のメソゲン・ケイ素化合物（共）重合体からなる熱可塑性放熱材料及び該（共）重合体と熱伝導性充填剤を含有する組成物からなる熱可塑性放熱材料は、放熱材料として好適であり、特に半導体装置及び電子部品のための放熱用の樹脂材料として好適に用いることができる。

フロントページの続き

- (72)発明者 松本 展明
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 増田 幸平
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 坂本 隆文
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 前田 孝泰

- (56)参考文献 特開昭63-230768(JP,A)
特開2012-049567(JP,A)
米国特許第05035927(US,A)
国際公開第2016/024516(WO,A1)
特開2015-160862(JP,A)
特開2014-080522(JP,A)
特開2015-078296(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 77/00 - 77/62
C08L 83/00 - 83/16
C08K 3/00 - 13/08
C09K 5/00 - 5/20
H01L 23/34 - 23/473
CAplus/REGISTRY(STN)