

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4803365号
(P4803365)

(45) 発行日 平成23年10月26日 (2011.10.26)

(24) 登録日 平成23年8月19日 (2011.8.19)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 L 83/07 (2006.01)

C O 8 L 83/07

C O 8 L 83/05 (2006.01)

C O 8 L 83/05

C O 8 K 3/00 (2006.01)

C O 8 K 3/00

C O 8 K 5/54 (2006.01)

C O 8 K 5/54

B 3 2 B 27/00 (2006.01)

B 3 2 B 27/00

1 O 1

請求項の数 4 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-44694 (P2006-44694)
 (22) 出願日 平成18年2月22日 (2006.2.22)
 (65) 公開番号 特開2007-224102 (P2007-224102A)
 (43) 公開日 平成19年9月6日 (2007.9.6)
 審査請求日 平成20年1月25日 (2008.1.25)

(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 100079304
 弁理士 小島 隆司
 (74) 代理人 100114513
 弁理士 重松 沙織
 (74) 代理人 100120721
 弁理士 小林 克成
 (74) 代理人 100124590
 弁理士 石川 武史
 (72) 発明者 朝稲 雅弥
 群馬県碓氷郡松井田町大字人見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

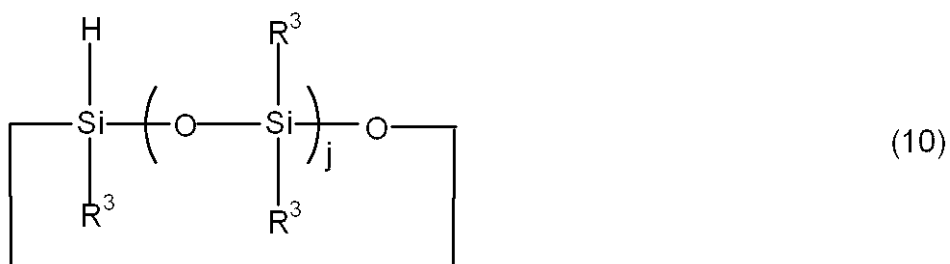
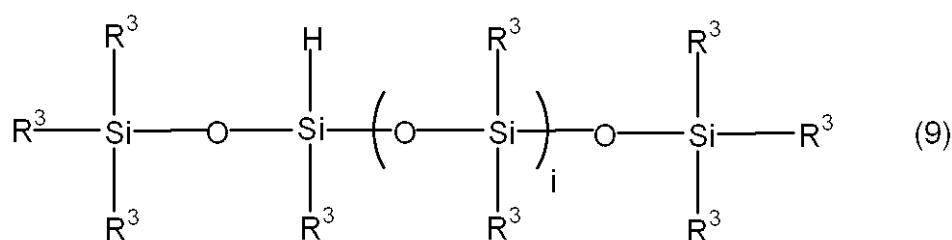
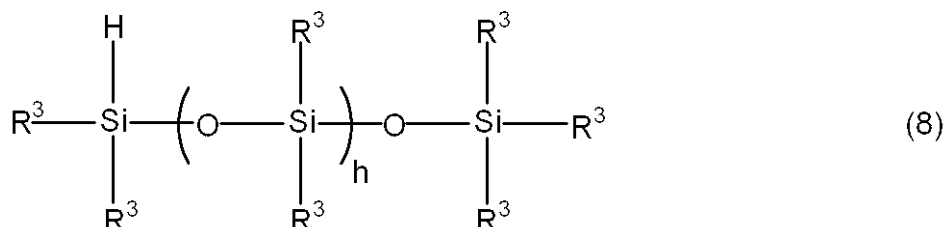
(54) 【発明の名称】 熱伝導性シリコン組成物、熱伝導性シリコン成形体及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

- (a) 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) 熱伝導性充填剤： 300～5,000質量部、
 (c) ケイ素原子に直接結合した水素原子を分子中に平均で2個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン： (a)成分中のアルケニル基に対する(c)成分中のケイ素原子に直接結合した水素原子がモル比で0.6～10.0となる量、
 (d) 白金族系付加反応触媒： 白金元素の量で0.1～1,000ppm、
 (e) 下記式(7)～(10)

【化 1】



(式中、 R^3 はメチル基、エチル基、プロピル基、クロロメチル基、2 - プロモエチル基、3, 3, 3 - トリフルオロプロピル基、シアノエチル基、フェニル基、クロロフェニル基、フルオロフェニル基から選ばれる基、 h が0又は1、 i は0又は1、 j は1 ~ 6の正数である。)

で示されるいずれかのアルケニル基が付加可能なケイ素原子に直接結合した水素原子を分子中に一つ持つ揮発性化合物： (c) 成分中のケイ素原子に直接結合した水素原子に対する (e) 成分中のケイ素原子に直接結合した水素原子がモル比で0.01 ~ 2.0に相当する量

を構成成分とすることを特徴とする熱伝導性シリコーン組成物であって、該組成物を基材に積層し、外側表面が外部に露呈、開放され、空気にさらされている開放状態、内側表面が上記基材に接触していることで空気に直接触れられていない閉鎖状態にある未硬化シリコーン体を加熱硬化することにより、上記開放状態の外側表面にスキン硬化層が形成されることを特徴とする熱伝導性シリコーン組成物。

【請求項 2】

熱伝導性充填剤が、金属、酸化物、窒化物、ケイ化物及び人工ダイヤモンドから選ばれる1種又は2種以上であることを特徴とする請求項1記載の熱伝導性シリコーン組成物。

【請求項 3】

10

20

30

40

50

請求項 1 又は 2 記載の熱伝導性シリコン組成物を基材に積層し、外側表面が外部に露呈、開放され、空気にさらされている開放状態、内側表面が上記基材に接触していることで空気に直接触れられていない閉鎖状態にある未硬化シリコン体を加熱硬化することにより得られる、上記開放状態の外側表面にスキン硬化層が形成されることを特徴とする熱伝導性シリコン成形体。

【請求項 4】

請求項 1 又は 2 記載の熱伝導性シリコン組成物を基材に積層し、外側表面が外部に露呈、開放され、空気にさらされている開放状態、内側表面が上記基材に接触していることで空気に直接触れられていない閉鎖状態にある未硬化シリコン体を 60 ~ 200 で 1 ~ 30 分加熱硬化することにより、上記開放状態の外側表面にスキン硬化層が形成されると共に、上記内側表面部に上記スキン硬化層より低硬度の低硬度層が形成されたシリコン伝熱体を形成することを特徴とする熱伝導性シリコン成形体の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子部品等の放熱のために、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等の放熱部材との間に介装する熱伝達材料として有効な熱伝導性シリコン組成物、熱伝導性シリコン成形体及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

20

電子機器に使用される CPU、ドライバ IC やメモリー等の電子部品は、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、動作中の電子部品等の温度上昇を抑制するための多くの放熱方法及びそれに使用する放熱部材が提案されている。

【0003】

従来、電子機器等の発熱部材においては、動作中の部材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等の放熱部材が使用されている。

【0004】

30

ここで、発熱部材から発生する熱を放熱部材に効率よく伝えるために、柔軟性を有するシートを発熱部材と放熱部材との間に介装させ、このシートを介して発熱部材から放熱部材への熱伝導を実現している。

【0005】

その際、発熱部材及び放熱部材とシートとの密着度を高くすることにより、接触熱抵抗が低くなり放熱の効率は高くなる。このシートの硬度が高い場合、発熱部材及び放熱部材との密着度を上げ接触熱抵抗を低くするためには、シート及び両部材に掛ける応力を高くする必要があり、そうするとこれら両部材に悪影響を及ぼす可能性がある。

【0006】

シートの硬度を低くすることにより、それほど応力をかけずとも発熱部材及び放熱部材とシートとの密着度を高くすることが可能である。しかしながら、シートの硬度が低くなることにより、取り扱いの際にシートが伸びてしまう、シート表面の粘着性が大きくなり、取り扱いが困難になる等の不具合が指摘されている。

40

【0007】

これらを解決するため、高硬度のシート上に低硬度シートを成形する等の複合化が行われてきた。これにより取り扱い性が良好で、低応力で高い密着度を得ることが可能となった。しかしながら、製造の際の工程が複雑かつ長くなり、シートの収率悪化、コストアップといった問題点があった。

【0008】

なお、本発明に関連する公知文献としては下記のものがある。

50

【特許文献1】特開2002-33427号公報

【特許文献2】特開2002-261206号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、電子部品等の発熱部材（被放熱物）と放熱部材との間に設置されて、密着性及び取り扱い性が良好な熱伝達材料として有効な熱伝導性シリコン組成物、熱伝導性シリコン成形体及びその製造方法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】

10

【0010】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、（a）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）熱伝導性充填剤、（c）ケイ素原子に直接結合した水素原子（Si-H基）を分子中に平均で2個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、（d）白金族系付加反応触媒、及び（e）アルケニル基が付加可能なケイ素原子に直接結合した水素原子（Si-H基）を分子中に一つ持つ揮発性化合物を含有してなるシリコン組成物を基材に積層することで、基材に接触する内側表面と外部に露呈、開放された外側表面とを有する未硬化シリコン体を形成し、これを加熱硬化させるといふ、いわばワンステップで外側表面部にスキン硬化層が形成され、内側表面部にこのスキン硬化層より硬化程度が低く、低硬度層が形成されたシリコン伝熱体を得られ、このシリコン伝熱体が、電子部品等の発熱部材（被放熱物）と放熱部材との間に設置されて、熱伝導性が良好で、密着性及び取り扱い性に優れた熱伝導部材となり得ることを見出し、本発明をなすに至った。

20

【0011】

即ち、本発明は下記熱伝導性シリコン組成物、熱伝導性シリコン成形体及びその製造方法を提供する。

〔1〕（a）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）熱伝導性充填剤： 300～5,000質量部、

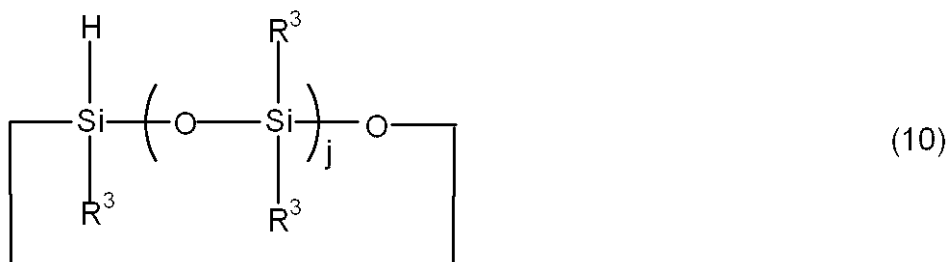
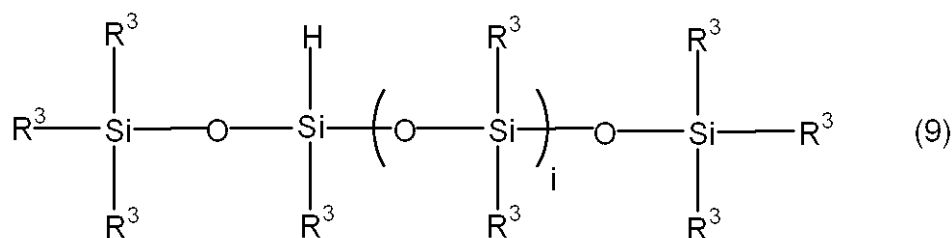
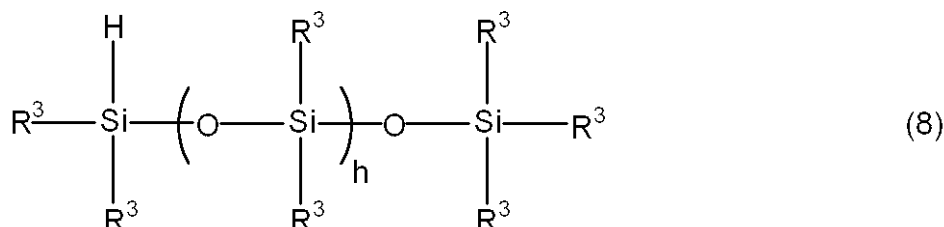
（c）ケイ素原子に直接結合した水素原子を分子中に平均で2個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン： （a）成分中のアルケニル基に対する（c）成分中のケイ素原子に直接結合した水素原子がモル比で0.6～10.0となる量、

30

（d）白金族系付加反応触媒： 白金元素の量で0.1～1,000ppm、

（e）下記式（7）～（10）

【化 7】



(式中、 R^3 はメチル基、エチル基、プロピル基、クロロメチル基、2 - 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、フェニル基、クロロフェニル基、フルオロフェニル基から選ばれる基、 h が0又は1、 i は0又は1、 j は1 ~ 6の正数である。)

で示されるいずれかのアルケニル基が付加可能なケイ素原子に直接結合した水素原子を分子中に一つ持つ揮発性化合物： (c) 成分中のケイ素原子に直接結合した水素原子に対する (e) 成分中のケイ素原子に直接結合した水素原子がモル比で0.01 ~ 2.0に相当する量

を構成成分とすることを特徴とする熱伝導性シリコーン組成物であって、該組成物を基材に積層し、外側表面が外部に露呈、開放され、空気にさらされている開放状態、内側表面が上記基材に接触していることで空気に直接触れられていない閉鎖状態にある未硬化シリコーン体を加熱硬化することにより、上記開放状態の外側表面にスキン硬化層が形成されることを特徴とする熱伝導性シリコーン組成物。

[2] 熱伝導性充填剤が、金属、酸化物、窒化物、ケイ化物及び人工ダイヤモンドから選ばれる1種又は2種以上であることを特徴とする[1]記載の熱伝導性シリコーン組成物。

[3] 上記[1]又は[2]記載の熱伝導性シリコーン組成物を基材に積層し、外側表面

10

20

30

40

50

が外部に露呈、開放され、空気にさらされている開放状態、内側表面が上記基材に接触していることで空気に直接触れられていない閉鎖状態にある未硬化シリコーン体を加熱硬化することにより得られる、上記開放状態の外側表面にスキン硬化層が形成されることを特徴とする熱伝導性シリコーン成形体。

〔４〕上記〔１〕又は〔２〕記載の熱伝導性シリコーン組成物を基材に積層し、外側表面が外部に露呈、開放され、空気にさらされている開放状態、内側表面が上記基材に接触していることで空気に直接触れられていない閉鎖状態にある未硬化シリコーン体を $60 \sim 200$ で $1 \sim 30$ 分加熱硬化することにより、上記開放状態の外側表面にスキン硬化層が形成されると共に、上記内側表面部に上記スキン硬化層より低硬度の低硬度層が形成されたシリコーン伝熱体を形成することを特徴とする熱伝導性シリコーン成形体の製造方法。

10

【発明の効果】

【００１２】

本発明によれば、電子部品等の発熱部材（被放熱物）と放熱部材との間に設置されて、熱伝導性が良好で、密着性及び取り扱い性に優れた熱伝導部材を容易に提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１３】

以下、本発明について詳細に説明する。

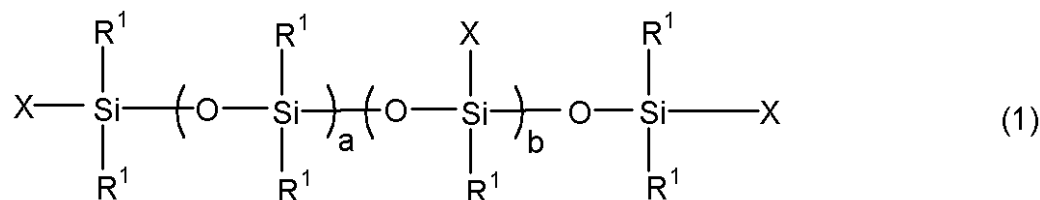
本発明に用いられる（ａ）成分のオルガノポリシロキサンは１分子中に少なくとも２個のアルケニル基を有するもので、通常は、主鎖部分が基本的にジオルガノシロキサン単位の繰り返しからなるものが好ましい。

20

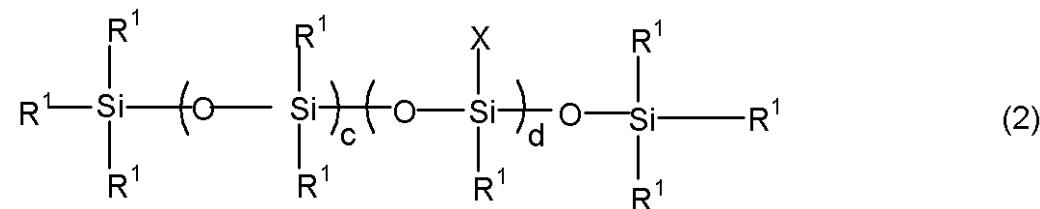
【００１４】

（ａ）成分として具体的には、下記一般式（１）、（２）又は（３）で表されるものが挙げられる。

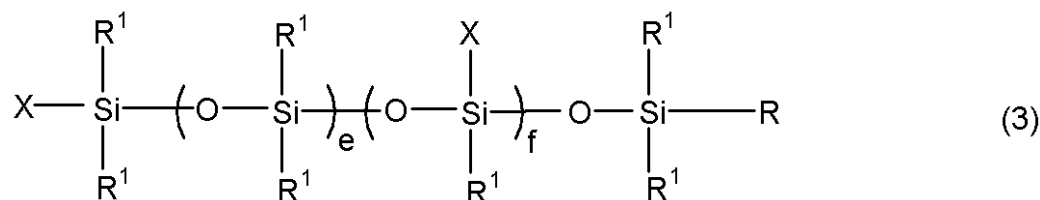
【化１】



30



40



（式中、Xはアルケニル基、 R^1 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価炭化水素基であり、RはX又は R^1 を示し、a、b、cは０又は正数、dは２以上の正数、eは０又は正数、fは１以上の正数である。）

50

【 0 0 1 5 】

上記式中、 R^1 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に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の炭素原子数が1~10、特に炭素原子数が1~6のものが挙げられ、これらの中でも好ましくは、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、 R^1 は全てが同一であっても、異なってもよい。

10

【 0 0 1 6 】

Xはアルケニル基である。分子中のXが全て同一である必要はない。

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、特にビニル基が好ましい。

20

【 0 0 1 7 】

式中、a、c、eは0又は正数であるが、a、c、eは10~100,000の範囲が好ましく、より好ましくは50~200,000の範囲であり、更に好ましくは100~1,000,000の範囲である。また、bは0又は正数であるが、 $0 \leq b / (a + b) \leq 0.5$ 、好ましくは $0 \leq b / (a + b) \leq 0.2$ 、更に好ましくは $0 \leq b / (a + b) \leq 0.1$ である。

式中、dは2以上の正数であるが、 $0 < d / (c + d) \leq 0.5$ であることが好ましく、より好ましくは $0 < d / (c + d) \leq 0.2$ であり、更に好ましくは $0 < d / (c + d) \leq 0.1$ である。

30

式中、fは1以上の正数であるが、 $0 < f / (e + f) \leq 0.5$ であることが好ましく、より好ましくは $0 < f / (e + f) \leq 0.2$ であり、更に好ましくは $0 < f / (e + f) \leq 0.1$ である。

【 0 0 1 8 】

このオルガノポリシロキサンは、1種単独で使用しても、複数の異なるものを併用しても構わない。

【 0 0 1 9 】

本発明に用いられる(b)成分の熱伝導性充填剤は、非磁性の銅、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、窒化ホウ素等の金属窒化物、人工ダイヤモンドあるいは炭化ケイ素等、一般に熱伝導性充填剤とされる物質を用いることができる。

40

【 0 0 2 0 】

これら熱伝導性充填剤は、平均粒径が0.1~100 μ m、望ましくは0.5~50 μ m、更に望ましくは0.5~30 μ mのものを用いることができる。これら充填剤は1種単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。また、平均粒径の異なる粒子を2種以上用いることも可能である。

【 0 0 2 1 】

熱伝導性充填剤の配合量は、(a)成分100質量部に対して300~5,000質量

50

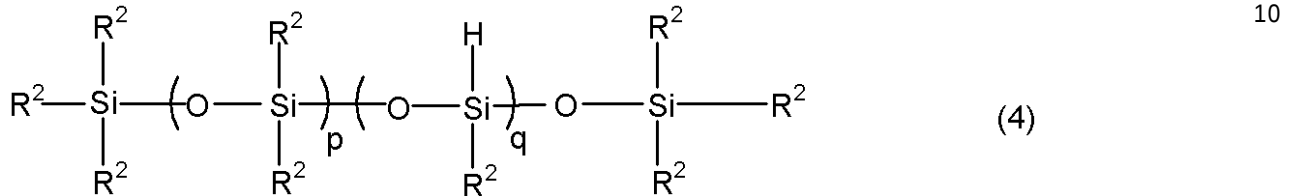
部、好ましくは500～3,000質量部である。熱伝導性充填剤の配合量が多すぎると、硬化後に所望の軟らかさを得ることが困難になり、そのために必要な密着性を得ることができなくなる。少なすぎると所望の熱伝導性を得ることができない。

【0022】

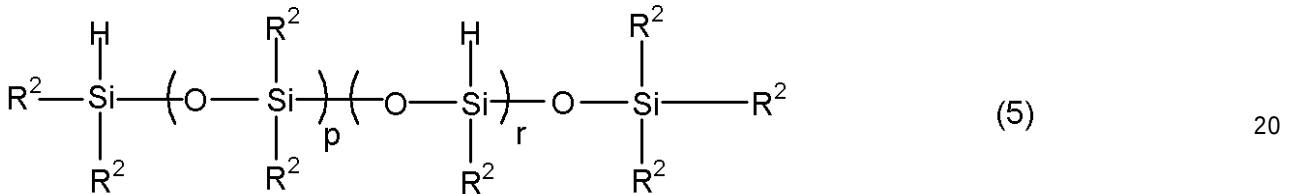
本発明に用いられる(c)成分であるオルガノハイドロジェンポリシロキサンは分子中にSi-H基を平均で2個以上有するものであり、好ましくは平均構造式で以下のように表される単一又は混合物である。

【0023】

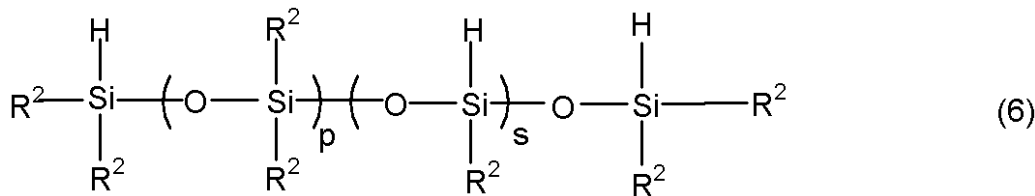
【化2】



10



20



30

(式中、 R^2 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価炭化水素基であり、 p 、 s は0又は正数、また、 q は2以上の正数、 r は1以上の正数である。)

【0024】

式(4)～(6)中、 R^2 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、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-プロモエチル基、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、プロモエチル基、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。又、 R^2 は全てが同一であることを限定するものではない。式(4)～(6)中の p は0又は正数であるが、好ましくは0～1,000、更

40

50

に好ましくは1～100である。qは2以上の正数、好ましくは2～30、更に好ましくは2～10、rは1以上の正数、好ましくは1～30、更に好ましくは1～10、sは0又は正数、好ましくは1～30、更に好ましくは1～10である。

【0025】

(c)成分の配合量は、(a)成分中のアルケニル基に対する(c)成分中のケイ素原子に直接結合した水素原子のモル比(Si-H/アルケニル基)が0.6～10.0となる量であり、好ましくは0.7～5.0となる量である。0.6未満であると組成物の硬化が不十分となり、10.0を超えると成形時に発泡してしまう。

【0026】

本発明に用いられる(d)成分の白金族系付加反応触媒は、(a)成分中のアルケニル基と、(c)成分中のSi-H基との付加反応を促進するための触媒であり、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、 $H_2PtCl_4 \cdot nH_2O$ 、 $H_2PtCl_6 \cdot nH_2O$ 、 $NaHPtCl_6 \cdot nH_2O$ 、 $KHPtCl_6 \cdot nH_2O$ 、 $Na_2PtCl_6 \cdot nH_2O$ 、 $K_2PtCl_4 \cdot nH_2O$ 、 $PtCl_4 \cdot nH_2O$ 、 $PtCl_2$ 、 $Na_2HPtCl_4 \cdot nH_2O$ (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(特許文献2参照)、塩化白金酸とオレフィンとのコンプレックス、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等が挙げられる。

【0027】

(d)成分の使用量は、所謂触媒量でよく、通常、成分(a)に対する白金族金属元素の質量換算で、0.1～1,000ppm、好ましくは0.5～500ppm、より好ましくは1.0～200ppm程度がよい。0.1ppm未満では硬化が不十分となり、1,000ppmを超えると経済的に不利である。

【0028】

(e)成分のアルケニル基が付加可能なケイ素原子に直接結合した水素原子(Si-H基)を分子中に一つ持つ揮発性化合物は、組成物を加熱成形する際に成形物表面から揮発するものであればよいが、シラン化合物、低分子シロキサン化合物から選ばれることが好ましい。また、加熱時の温度(特に150℃)で蒸気圧が1.33kPa(10mmHg)以上を示すことが好ましく、更には6.67kPa(50mmHg)以上を示すことが好ましい。

【0029】

揮発性化合物がシラン又は低分子シロキサンである場合、以下の一般式で示される化合物を用いることができる。

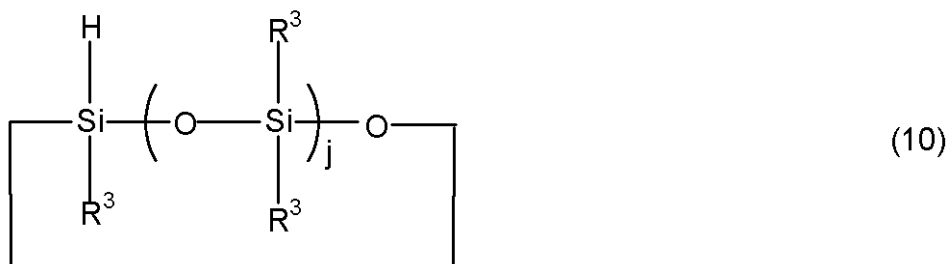
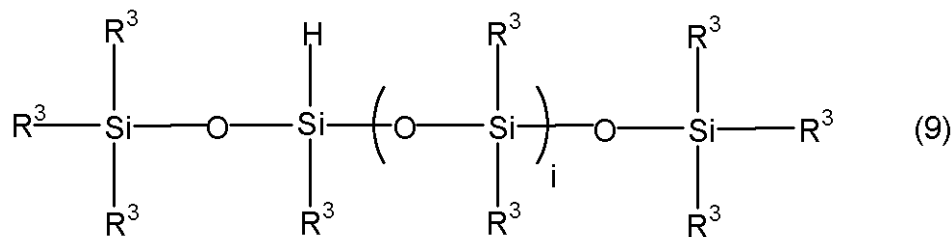
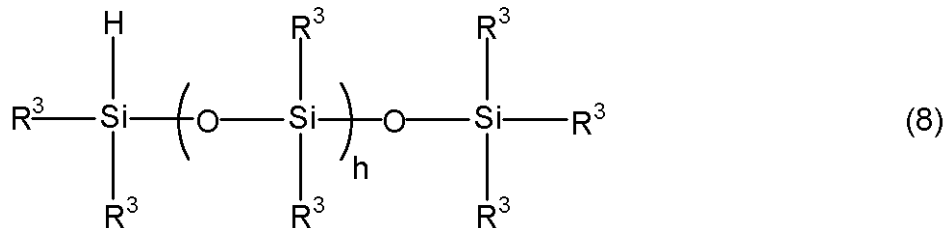
【0030】

10

20

30

【化 3】



(式中、 R^3 は脂肪族不飽和結合を含有しない非置換又は置換の1価炭化水素基であり、 h は0又は正数であり、 i は0又は正数であり、 j は2以上の正数である。)

【0031】

式(7)～(10)中、 R^3 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、プロモエ

10

20

30

40

50

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^3 は全てが同一であることを限定するものではない。

【0032】

式(8)中の h は0又は正数であり、好ましくは0又は1、更に好ましくは0であり、式(9)中の i は0又は正数であり、望ましくは0又は1、更に望ましくは0であり、式(10)中の j は1以上の正数であり、望ましくは1~6、更に望ましくは2~4である。

【0033】

(e)成分の配合量は、(c)成分中のケイ素原子に直接結合した水素原子(Si-H基)に対する(e)成分中のケイ素原子に直接結合した水素原子(Si-H基)がモル比[(e)成分のSi-H/(c)成分のSi-H]で0.01~2.0に相当する量であり、望ましくは0.05~1.0、更に望ましくは0.1~0.5である。2.0より多くなると、加熱しても硬化しなくなり、0.01未満ではシート全体が硬くなってしまう。

【0034】

本発明のシリコン組成物には、この他に、硬化反応を適当な時間に調整するための制御剤、熱伝導性充填剤の表面処理剤、着色のための顔料・染料、難燃性付与剤、内添離型剤等、機能を向上させるための様々な添加剤を本発明の目的を損なわない範囲で添加することが可能である。

【0035】

(a)~(e)成分及びその他の任意成分を混練することにより所望のシリコン組成物を得ることができる。混練には、プラネタリミキサ、品川式万能攪拌機、ミックスマラー、ニーダー、二本ロール、三本ロール等、粉体と液体とを混練せしめる際に用いられるミキサを用いることができる。

【0036】

このようにして得られる本発明の熱伝導性シリコン組成物は、フィルム等の基材上にコーティングする等して基材に積層し、外側表面が外部に露呈、開放され、空気にさらされている開放状態、内側表面が上記基材に接触していることにより空気に直接触れられていない閉鎖状態にある未硬化シリコン体を形成する。そして、この状態で加熱することにより、上記(e)成分の揮発性化合物が上記未硬化シリコン体をその外側表面の開放面から揮発するように拡散し、該外側表面近傍でケイ素原子に直接結合した水素原子(Si-H基)の量が増大して上記(a)成分のオルガノポリシロキサンのアルケニル基と速やかにかつ十分量で付加反応が生じて表面が硬化し、硬くなって粘着感が実質的にないか又は少ないスキン硬化層が外表面部に形成される一方、この外表面部より内部、特に上記基材に接触している内表面部は、未硬化乃至半硬化状態で、少なくとも上記外表面部より硬化程度が低く、このため上記スキン硬化層より低硬度で軟らかいゴム状態の緩衝層が形成された、シリコン伝熱体を得られる。

【0037】

ここで、基材として用いられるこのシリコン伝熱体と剥離可能なフィルムとしては、プラスチックフィルムや金属フィルムが例示されるが、例えば、PET(ポリエチレンテレフタレート)フィルム、フッ素樹脂フィルム、ポリエステルフィルム等のプラスチックフィルムが好ましく、特に未硬化シリコン体の加熱硬化温度(通常80~160程度)での耐熱性を有するプラスチックフィルムが好ましい。

【0038】

この基材(フィルム)は、熱伝導部材の使用時に剥離するが、この使用直前まで熱伝導部材に付着された状態で該部材を取り扱うことができるので、この基材(フィルム)に面するシリコン伝熱体の内表面部が軟らかかったり、粘着性があったとしても、取り扱い性がよいものである。なお、このフィルム厚さは、10~500 μ m、特に50~200

10

20

30

40

50

μmが好ましい。

【0039】

また、上記未硬化シリコーン体、及びこれを硬化させて得られるシリコーン伝熱体は、シート状であることが好ましく、この場合、このシート体の厚さは、0.1～10.0mm、特に0.3～5.0mmとすることが、取り扱い性及び伝熱特性の点より好ましい。

【0040】

なお、上記シリコーン組成物を基材にコーティングする方法としては、コンマコート、グラビアコート、バーコート、ナイフコート等を用いることができる。

【0041】

加熱する手段は、熱風、赤外線照射、マイクロ波等あらゆる加熱手段を用いることができる。成形時の加熱温度は、60～200とすることが好ましく、より好ましくは80～160であり、加熱時間は1～30分とすることが好ましく、より好ましくは3～15分である。加熱温度が高すぎると発泡する場合があります、低すぎると開放側表面の粘着感が強すぎてしまう場合がある。一方、加熱時間が短いと十分な表面硬化が起こらない場合があります、長すぎると経済的に不利となる。

【0042】

なお、上記スキン硬化層の厚さ、硬度、緩衝層の硬度とスキン硬化層との硬度差は、(a)成分のアルケニル基量と、(c)、(e)成分のSi-H基の量、これらSi-H基量との割合や、加熱温度、時間を選定することにより、コントロールすることができる。

【0043】

このようにして得られる熱伝導部材(上記基材を除去した後のシリコーン伝熱体)は、発熱性電子部品(発熱部材乃至被放熱物)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間に介装して用いた場合、被放熱物及び放熱部材に低応力で密着し、熱抵抗も小さくなるため、より良好な放熱特性を示すものである。即ち、一面のスキン層が形成され、強靱さを有しているため、取り扱い性が良好である上、スキン層より内部側、特に内側表面部の緩衝層が軟らかく形成されているので、被放熱物と放熱部材との間に、その変位や段差等にも十分確実に追従し、密着よく配置することができる。特に、軟らかい側が発熱部材に接触し、スキン層のある側が放熱部材に接触するように用いることが好ましい。

【実施例】

【0044】

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、下記例において、粘度はオストワルド法により測定した25における値を示し、平均粒径はマイクロトラックにより測定した値を示す。また、下記式においてMeはメチル基を示す。

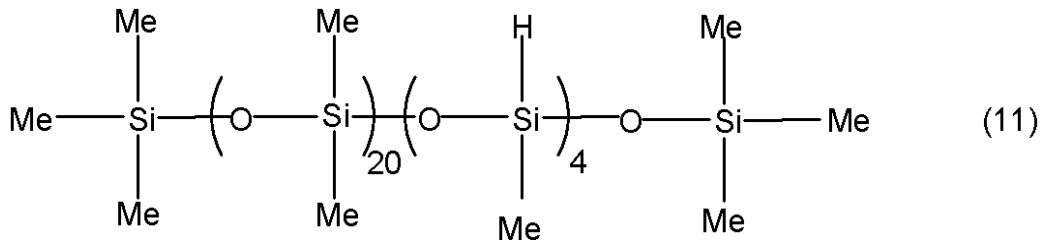
【0045】

[実施例1]

10,000mm²/sの粘度を持ち、両末端にビニル基を持つジメチルオルガノポリシロキサン100質量部、4μmの平均粒径をもつアルミナ500質量部を品川式万能攪拌機に仕込み、60分間混合せしめた後、塩化白金酸の2-エチル-ヘキサノール溶液(白金量で2質量%)を0.2質量部、エチニルシクロヘキサノールのトルエン溶液(50質量%)を0.1質量部、ペンタメチルハイドロジェンジシロキサンを0.5質量部、オルガノハイドロジェンポリシロキサン(式11)を5.0質量部、を順に添加し、各物質の添加後にその都度混合を5分に行い、最後に-650mmHgの減圧条件下で5分間混合せしめて組成物aを得た。この組成物aを、PETフィルム上に厚さ1.0mmとなるように塗布し、150の雰囲気下に10分放置し、シート状に成形し、シートAを得た。

【0046】

【化 4】



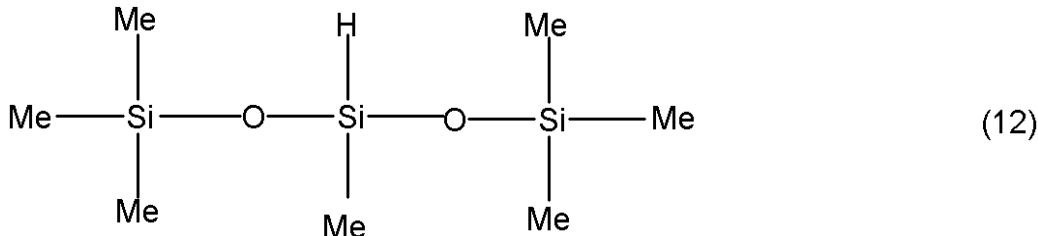
【 0 0 4 7 】

[実施例 2]

10,000 mm²/s の粘度を持ち、両末端にビニル基を持つジメチルオルガノポリシロキサン 100 質量部、4 μm の平均粒径をもつアルミナ 500 質量部を品川式万能攪拌機に仕込み、60 分間混合せしめた後、塩化白金酸の 2 - エチル - ヘキサノール溶液（白金量で 2 質量％）を 0.2 質量部、エチニルシクロヘキサノールのトルエン溶液（50 質量％）を 0.1 質量部、式（12）で表されるヘプタメチルハイドロジェントリシロキサンを 0.7 質量部、オルガノハイドロジェンポリシロキサン（式 11）を 5.0 質量部、を順に添加し、各物質の添加後にその都度混合を 5 分行い、最後に - 650 mmHg の減圧条件下で 5 分間混合せしめて組成物 b を得た。この組成物 b を、PET フィルム上に厚さ 1.0 mm となるように塗布し、150 の雰囲気下に 10 分放置し、シート状に成形し、シート B を得た。

【 0 0 4 8 】

【化 5】



【 0 0 4 9 】

[比較例 1]

10,000 mm²/s の粘度を持ち、両末端にビニル基を持つジメチルオルガノポリシロキサン 100 質量部、4 μm の平均粒径をもつアルミナ 500 質量部を品川式万能攪拌機に仕込み、60 分間混合せしめた後、塩化白金酸の 2 - エチル - ヘキサノール溶液（白金量で 2 質量％）を 0.2 質量部、エチニルシクロヘキサノールのトルエン溶液（50 質量％）を 0.1 質量部、オルガノハイドロジェンポリシロキサン（式 11）を 5.0 質量部、を順に添加し、各物質の添加後にその都度混合を 5 分行い、最後に - 650 mmHg の減圧条件下で 5 分間混合せしめて組成物 c を得た。この組成物 c を、PET フィルム上に厚さ 1.0 mm となるように塗布し、150 の雰囲気下に 10 分放置し、シート状に成形し、シート C を得た。

【 0 0 5 0 】

[比較例 2]

10,000 mm²/s の粘度を持ち、両末端にビニル基を持つジメチルオルガノポリシロキサン 100 質量部、4 μm の平均粒径をもつアルミナ 500 質量部を品川式万能攪拌機に仕込み、60 分間混合せしめた後、塩化白金酸の 2 - エチル - ヘキサノール溶液（白金量で 2 質量％）を 0.2 質量部、エチニルシクロヘキサノールのトルエン溶液（50 質量％）を 0.1 質量部、オルガノハイドロジェンポリシロキサン（式 11）を 2.0 質量部、を順に添加し、各物質の添加後にその都度混合を 5 分行い、最後に - 650 mmHg の減圧条件下で 5 分間混合せしめて組成物 d を得た。この組成物 d を、PET フィルム上に厚さ 1.0 mm となるように塗布し、150 の雰囲気下に 10 分放置し、シート状

に成形し、シートDを得た。

【0051】

〔比較例3〕

組成物cを、PETフィルム上に厚さ0.10mmとなるように塗布し、150の雰囲気下に10分放置し、シート状に成形し、シートC'を得た。このシートC'上に、組成物dを厚さ0.9mmとなるように塗布し、150の雰囲気下に10分放置し、シート状に成形し、シートEを得た。

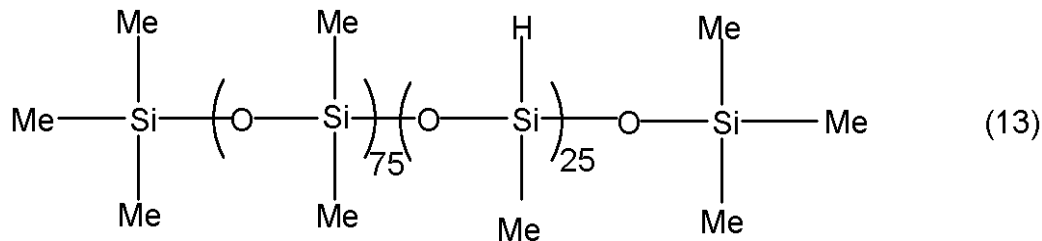
【0052】

〔比較例4〕

シートDの開放側表面にオルガノハイドロジェンポリシロキサン(式13)を5g/m²塗布し、150の雰囲気下に10分放置し、シートFを得た。

【0053】

【化6】



【0054】

これら成形したシートA～Fの表面の粘着感と取り扱い性を確認した。

【0055】

更に、これらシートA～FをTO-3P型トランジスタの形に模したモデルヒーターと、ヒートシンクの間に設置し、29.4kPaの荷重をかけ、モデルヒーターに28Wの電力を印加した。電力印加開始10分後のモデルヒーターの温度T1()とヒートシンクの温度T2()から以下の計算式により各組成物の熱抵抗を計算した。

$$\text{熱抵抗} = (T1 - T2) / 28$$

【0056】

本発明によって、取り扱い性良好、低応力、かつ、熱特性の良好なシートを、1つの成形工程で成形することが可能になった。

【0057】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
シート	シートA	シートB	シートC	シートD	シートE	シートF
表面 (開放側)	粘着感少	粘着感少	粘着感少	粘着感多	粘着感多	粘着感少
表面 (PET側)	粘着感多	粘着感多	粘着感少	粘着感多	粘着感少	粘着感多
取り扱い性	良好	良好	良好	つまむ と変形	良好	良好
熱抵抗 (℃/W)	1.09	1.25	2.07	1.08	1.20	1.25
成形工程数	1	1	1	1	2	2

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 L 23/373 (2006.01) H 0 1 L 23/36 M

審査官 吉備永 秀彦

(56)参考文献 特開2004-168920(JP,A)
特開平04-023865(JP,A)
特開昭50-124953(JP,A)
特開昭64-022967(JP,A)
特開2005-206733(JP,A)
特開2006-182888(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 6
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
H 0 1 L 2 3 / 3 4 - 2 3 / 4 6
B 3 2 B 1 / 0 0 - 3 5 / 0 0