

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-18646

(P2010-18646A)

(43) 公開日 平成22年1月28日(2010.1.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 83/04 (2006.01)	CO8L 83/04	4 J O O 2
CO8K 3/00 (2006.01)	CO8K 3/00	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2008-177757 (P2008-177757)	(71) 出願人	000002060
(22) 出願日	平成20年7月8日(2008.7.8)		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	遠藤 晃洋
			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

(57) 【要約】

【解決手段】 (A) シリコン樹脂、

(B) 熱伝導性充填剤、

(C) これらを溶解もしくは分散しうる揮発性の溶剤

を含有する組成物からなり、動作することによって発熱して室温より高い温度となる発熱性電子部品と放熱部品との間に配置される放熱材料であって、該発熱性電子部品もしくは放熱部品に塗布される以前は室温状態で流動性のグリース状組成物であり、該発熱性電子部品もしくは放熱部品に塗布された後、組成物中の揮発性溶剤が揮発することにより非流動性の熱軟化性熱伝導性組成物となり、かつ電子部品動作時の発熱により低粘度化、軟化又は融解して少なくとも表面が流動化することによって上記電子部品と放熱部品との間に実質的に空隙なく充填される熱伝導性シリコン組成物。

【効果】本発明の熱伝導性シリコン組成物は、溶剤揮発前は室温で流動性を有するため、ディスペンスやスクリーンプリントによる量産効率が良好な塗布が可能である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (A) シリコン樹脂、
 (B) 熱伝導性充填剤、
 (C) これらを溶解もしくは分散しうる揮発性の溶剤

を含有する組成物からなり、動作することによって発熱して室温より高い温度となる発熱性電子部品と放熱部品との間に配置される放熱材料であって、該発熱性電子部品もしくは放熱部品に塗布される以前は室温状態で流動性のグリース状組成物であり、該発熱性電子部品もしくは放熱部品に塗布された後、組成物中の揮発性溶剤が揮発することにより非流動性の熱軟化性熱伝導性組成物となり、かつ電子部品動作時の発熱により低粘度化、軟化又は融解して少なくとも表面が流動化することによって上記電子部品と放熱部品との間に実質的に空隙なく充填されることを特徴とする熱伝導性シリコン組成物。

10

【請求項 2】

前記(A)成分が、 $R^1SiO_{3/2}$ 単位(式中、 R^1 は炭素原子数1~10の非置換又は置換の1価炭化水素である。)及び/又は SiO_2 単位を含んだ重合体からなる請求項1記載の熱伝導性シリコン組成物。

【請求項 3】

前記の重合体が更に $R^1_2SiO_{2/2}$ 単位(式中、 R^1 は炭素原子数1~10の非置換又は置換の1価炭化水素である。)を含む請求項2記載の熱伝導性シリコン組成物。

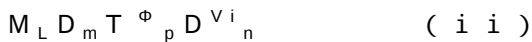
【請求項 4】

(A)成分が、下記式(i)~(iii)から選ばれる組成を有するシリコン樹脂である請求項1記載の熱伝導性シリコン組成物。

20



(ここで、Dはジメチルシロキサン単位($(CH_3)_2SiO$)、 T^{Φ} はフェニルシロキサン単位($(C_6H_5)SiO_{3/2}$)、 $D^{\vee i}$ はメチルビニルシロキサン単位($(CH_3)(CH_2=CH)SiO$)を表わし、 $(m+n)/p$ (モル比)=0.25~4.0、 $(m+n)/m$ (モル比)=1.0~4.0である。)



(ここで、Mはトリメチルシロキサン単位($(CH_3)_3SiO_{1/2}$)を表わし、D、 T^{Φ} 及び $D^{\vee i}$ は上記の通りであり、 $(m+n)/p$ (モル比)=0.25~4.0、 $(m+n)/m$ (モル比)=1.0~4.0、 $L/(m+n)$ (モル比)=0.001~0.1である。)

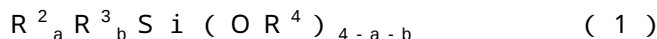
30



(ここで、Qは、 $SiO_{4/2}$ を表わし、M、D、及び $D^{\vee i}$ は上記の通りであり、 $(m+n)/q$ (モル比)=0.25~4.0、 $(m+n)/m$ (モル比)=1.0~4.0、 $L/(m+n)$ (モル比)=0.001~0.1である。)

【請求項 5】

更に、(D-1)下記一般式(1)：



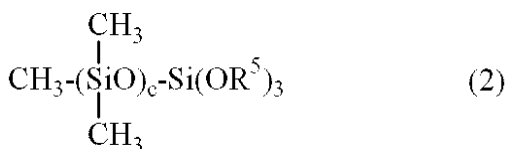
(式中、 R^2 は独立に炭素原子数6~15のアルキル基であり、 R^3 は独立に非置換又は置換の炭素原子数1~8の1価炭化水素基であり、 R^4 は独立に炭素原子数1~6のアルキル基であり、aは1~3の整数、bは0~2の整数であり、但し $a+b$ は1~3の整数である。)

40

で表されるアルコキシシラン化合物、及び/又は

(D-2)下記一般式(2)：

【化 1】



50

(式中、 R^5 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を(A)成分100容量部に対し0.01～50容量部の割合で含有する請求項1乃至4のいずれか1項記載の熱伝導性シリコン組成物。

【請求項6】

更に、(E)成分として25における粘度が0.01～100Pa・sであるオルガノポリシロキサンを含む請求項1乃至5のいずれか1項記載の熱伝導性シリコン組成物。

【請求項7】

溶剤揮発前の25における粘度が10～500Pa・sであることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項記載の熱伝導性シリコン組成物。

【請求項8】

溶剤揮発後の25における熱伝導率が0.5W/m・K以上であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれか1項記載の熱伝導性シリコン組成物。

【請求項9】

溶剤揮発後の80における粘度が10～ 1×10^5 Pa・sであることを特徴とする請求項1乃至8のいずれか1項記載の熱伝導性シリコン組成物。

【請求項10】

(C)成分の揮発性の溶剤が、沸点80～360のイソパラフィン系溶剤であることを特徴とする請求項1乃至9のいずれか1項記載の熱伝導性シリコン組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子部品の冷却のために発熱性電子部品とヒートシンク又は金属筐体等の放熱部品との間の熱境界面に介装する熱伝導性シリコン組成物に関する。特に、電子部品の作動温度範囲内の温度において流動化して熱境界面に対する密着性を向上させ、発熱性電子部品から放熱部品への熱伝達を改善する熱伝導性シリコン組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

テレビ、ビデオ、コンピューター、医療器具、事務機械、通信装置等、最近の電子機器の回路設計は複雑性を増しており、トランジスタ数十万個相当分を内包する集積回路が製造されるようになった。電子機器の小型化及び高性能化にともない、ますます縮小する面積に組み込まれるこれらの電子部品の個数が増大すると共に、電子部品自体の大きさも引き続き小型化している。このため、各電子部品から発生する熱が増加しており、この熱により故障又は機能不全が生じることから熱を効果的に放散させる実装技術が重要になっている。

【0003】

パーソナルコンピューター、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、メモリー等の電子部品において集積度の向上に伴い発生する熱を除去するため、多くの放熱方法及びそれに使用する放熱部品が提案されている。

【0004】

従来、電子機器等において電子部品の温度上昇を抑えるために、アルミニウム、銅、黄銅等、熱伝導率の高い金属を用いたヒートシンクに直接伝熱する方法がとられる。このヒートシンクは電子部品から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。電子部品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、ヒートシンクと電子部品とを空隙なく密着させる必要があり、柔軟性を有する低硬度熱伝導性シート又は熱伝導性グリースが電子部品とヒートシンクとの間に介装されている。

【0005】

しかし、低硬度熱伝導性シートは取扱い作業性には優れるが、厚さを薄くすることが難

10

20

30

40

50

しく、また、電子部品やヒートシンク表面の微細な凹凸に追従できないので接触熱抵抗が大きくなり、効率よく熱を伝導することができないという問題がある。

【0006】

一方、熱伝導性グリースは厚さを薄くできるので電子部品とヒートシンクの距離を小さくすることができ、更に表面の微細な凹凸を埋めることにより大幅に熱抵抗を低減させることができる。しかし、熱伝導性グリースは取扱い性が悪く周囲を汚染し、ヒートサイクルによりオイル分離やグリースの系外への流出（ポンピングアウト）が発生して熱特性が低下する問題がある。

【0007】

近年、低硬度熱伝導性シートを取扱い性の高さと熱伝導性グリースの熱抵抗の低さの両方の特性を有する熱伝導性部材として、室温では取扱い性のよい固体状であり、電子部品から発生する熱により軟化又は溶融する熱軟化性材料が多数提案されている。

【0008】

特表2000-509209号公報（特許文献1）では、アクリル系感圧粘着剤とαオレフィン系熱可塑性剤と熱伝導性充填剤からなる熱伝導性材料、あるいはパラフィン系蠟と熱伝導性充填剤からなる熱伝導性材料が提案されている。特開2000-336279号公報（特許文献2）では、熱可塑性樹脂、ワックス、熱伝導性フィラーからなる熱伝導性組成物が提案されている。特開2001-89756号公報（特許文献3）では、アクリル樹脂等のポリマーと、炭素原子数12～16のアルコール、石油ワックス等の低融点成分と熱伝導性充填剤からなる熱伝導性材料が提案されている。特開2002-121332号公報（特許文献4）では、ポリオレフィンと熱伝導性充填剤からなる熱軟化性放熱シートが提案されている。

しかし、これらはいずれも有機物をベースとしたもので、難燃性を指向した材料ではない。また、自動車等にこれら部材が組み込まれた場合には、高温による劣化が懸念される。

【0009】

一方、耐熱性、耐候性、難燃性に優れる材料として、シリコンが知られており、シリコンをベースにした同様の熱軟化性材料も多数提案されている。

特開2000-327917号公報（特許文献5）では、熱可塑性シリコン樹脂とワックス状変性シリコン樹脂と熱伝導性フィラーからなる組成物が提案されている。特開2001-291807号公報（特許文献6）では、シリコンゲル等のバインダ樹脂とワックスと熱伝導性充填剤からなる熱伝導性シートが提案されている。特開2002-234952号公報（特許文献7）では、シリコン等の高分子ゲルと、変性シリコン、ワックス等の、加熱すると液体になる化合物と、熱伝導性フィラーとからなる熱軟化放熱シートが提案されている。

【0010】

しかし、これらはシリコン以外にワックス等の有機物やシリコンを変性したワックスを用いているため、シリコン単品より難燃性、耐熱性に劣るという欠点があった。また、グリースの塗布がディスペンスやスクリーンプリントのように機械化・自動化が可能であり、かつ量産効率の高い方法で行われるのに対して、シート状の熱軟化性材料は設置の機械化・自動化が困難であり、量産効率に劣ることが問題となっていた。

【0011】

【特許文献1】特表2000-509209号公報

【特許文献2】特開2000-336279号公報

【特許文献3】特開2001-89756号公報

【特許文献4】特開2002-121332号公報

【特許文献5】特開2000-327917号公報

【特許文献6】特開2001-291807号公報

【特許文献7】特開2002-234952号公報

【発明の開示】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

上記問題に鑑み、本発明の目的は、ディスペンス塗布やスクリーンプリント等の量産効率の高い方法での塗布が可能であり、良好な熱伝導性を発揮し、発熱性電子部品及び放熱部品との密着性がよく、かつオイル分離やポンプアウト現象を起こさず、その結果、作業性、放熱性能、信頼性に優れる熱伝導性シリコン組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明に到達した。即ち、本発明は、下記の熱伝導性シリコン組成物を提供する。

10

請求項1：

- (A) シリコン樹脂、
- (B) 熱伝導性充填剤、
- (C) これらを溶解もしくは分散しうる揮発性の溶剤

を含有する組成物からなり、動作することによって発熱して室温より高い温度となる発熱性電子部品と放熱部品との間に配置される放熱材料であって、該発熱性電子部品もしくは放熱部品に塗布される以前は室温状態で流動性のグリース状組成物であり、該発熱性電子部品もしくは放熱部品に塗布された後、組成物中の揮発性溶剤が揮発することにより非流動性の熱軟化性熱伝導性組成物となり、かつ電子部品動作時の発熱により低粘度化、軟化又は融解して少なくとも表面が流動化することによって上記電子部品と放熱部品との間に

20

請求項2：

前記(A)成分が、 $R^1SiO_{3/2}$ 単位(式中、 R^1 は炭素原子数1～10の非置換又は置換の1価炭化水素である。)及び/又は SiO_2 単位を含んだ重合体からなる請求項1記載の熱伝導性シリコン組成物。

請求項3：

前記の重合体が更に $R^1_2SiO_{2/2}$ 単位(式中、 R^1 は炭素原子数1～10の非置換又は置換の1価炭化水素である。)を含む請求項2記載の熱伝導性シリコン組成物。

請求項4：

(A)成分が、下記式(i)～(iii)から選ばれる組成を有するシリコン樹脂である請求項1記載の熱伝導性シリコン組成物。

30



(ここで、Dはジメチルシロキサン単位($(CH_3)_2SiO$)、 T^{Φ} はフェニルシロキサン単位($(C_6H_5)SiO_{3/2}$)、 D^{Vi} はメチルビニルシロキサン単位($(CH_3)(CH_2=CH)SiO$)を表わし、 $(m+n)/p$ (モル比) $=0.25\sim4.0$ 、 $(m+n)/m$ (モル比) $=1.0\sim4.0$ である。)



(ここで、Mはトリメチルシロキサン単位($(CH_3)_3SiO_{1/2}$)を表わし、D、 T^{Φ} 及び D^{Vi} は上記の通りであり、 $(m+n)/p$ (モル比) $=0.25\sim4.0$ 、 $(m+n)/m$ (モル比) $=1.0\sim4.0$ 、 $L/(m+n)$ (モル比) $=0.001\sim0.1$ である。)

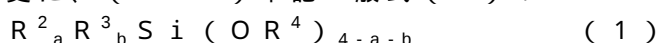
40



(ここで、Qは、 $SiO_{4/2}$ を表わし、M、D、及び D^{Vi} は上記の通りであり、 $(m+n)/q$ (モル比) $=0.25\sim4.0$ 、 $(m+n)/m$ (モル比) $=1.0\sim4.0$ 、 $L/(m+n)$ (モル比) $=0.001\sim0.1$ である。)

請求項5：

更に、(D-1)下記一般式(1)：



(式中、 R^2 は独立に炭素原子数6～15のアルキル基であり、 R^3 は独立に非置換又は置換の炭素原子数1～8の1価炭化水素基であり、 R^4 は独立に炭素原子数1～6のアルキ

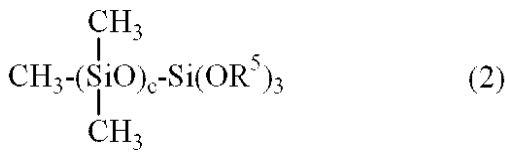
50

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 / 又は

(D - 2) 下記一般式 (2) :

【化 1】



(式中、 R^5 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を (A) 成分 100 容量部に対し 0.01 ~ 50 容量部の割合で含有する請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の熱伝導性シリコン組成物。

請求項 6 :

更に、(E) 成分として 25 における粘度が 0.01 ~ 100 Pa · s であるオルガノポリシロキサンを含む請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項記載の熱伝導性シリコン組成物。

請求項 7 :

溶剤揮発前の 25 における粘度が 10 ~ 500 Pa · s であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載の熱伝導性シリコン組成物。

請求項 8 :

溶剤揮発後の 25 における熱伝導率が 0.5 W / m · K 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項記載の熱伝導性シリコン組成物。

請求項 9 :

溶剤揮発後の 80 における粘度が 10 ~ 1×10^5 Pa · s であることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項記載の熱伝導性シリコン組成物。

請求項 10 :

(C) 成分の揮発性の溶剤が、沸点 80 ~ 360 のイソパラフィン系溶剤であることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項記載の熱伝導性シリコン組成物。

【0014】

なお、本発明において、上記 (C) 成分が揮発した後の熱伝導性シリコン組成物を熱軟化性熱伝導性組成物、あるいは単に熱伝導性組成物という場合がある。また、本発明において、容量部とはその質量を理論比重で割り算したものである。

【発明の効果】

【0015】

本発明の熱伝導性シリコン組成物は、溶剤揮発前は室温で流動性を有するため、ディスプレイやスクリーンプリントによる量産効率が良好な塗布が可能である。更に、放熱部品に塗布された後、溶剤が揮発することで室温において非流動性の熱軟化性熱伝導性組成物となるため、周囲環境への飛散による汚れが防がれる。本発明の熱伝導性組成物は熱伝導性が良好であり、電子部品動作時の発熱により低粘度化、軟化又は融解して少なくとも表面が流動化することによって上記電子部品と放熱部品との間に実質的に空隙なく充填されるため、発熱性電子部品及び放熱部品との密着性が良好となる。更に実質的な厚みも小さくできるので、結果として熱抵抗を著しく低減させることができる。よって、本発明の熱伝導性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。本発明の熱伝導性シリコン組成物は、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ることができる。本発明の熱伝導性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寿命を大幅に改善させることができる。

10

20

30

40

50

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明を詳細に説明する。

〔(A)成分〕

(A)成分は、シリコン樹脂であり、本発明の熱伝導性シリコン組成物のマトリックスを形成する。(A)成分としては、本発明の熱伝導性シリコン組成物から溶剤が揮発することによって形成させる熱軟化性熱伝導性組成物が、実質的に常温(例えば、25)で固体(非流動性)であって、一定温度以上、好ましくは40以上で、発熱性電子部品の発熱による最高到達温度以下、具体的には40~150程度、特に40~120程度の温度範囲において、熱軟化、低粘度化又は融解して流動化するものであればどのようなシリコン樹脂でもよい。(A)成分は、本発明における熱軟化性熱伝導性組成物が溶剤揮発後に熱軟化を起こす因子であり、該熱伝導性シリコン組成物に熱伝導性を付与する充填剤に加工性や作業性をあたえるバインダとしての役割も果たす。

10

【0017】

ここで、熱軟化、低粘度化又は融解する温度は熱軟化性熱伝導性組成物としての温度であり、シリコン樹脂自体は40未満に融点をもつものであってもよい。

(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。

【0018】

(A)成分は、上記の条件を満たすシリコン樹脂である限り、特に限定されない。(A)成分としては、例えば、 $R^1SiO_{3/2}$ 単位(以下、T単位と称する)及び/又は SiO_2 単位(以下、Q単位と称する)を含んだ重合体、及びこれらと $R^1_2SiO_{2/2}$ 単位(以下、D単位と称する)との共重合体等が挙げられる。これらの重合体又は共重合体に、更に、主鎖がD単位からなるオルガノポリシロキサン、例えば、シリコンオイルやシリコン生ゴムを添加してもよい。これらの中でも、主鎖がT単位とD単位からなるシリコン樹脂、又は主鎖がT単位からなるシリコン樹脂と、(E)成分として25における粘度が0.1~100Pa・sのオルガノポリシロキサンの組合せが好ましい。(A)成分のシリコン樹脂は、分子鎖の各末端が $R^1_3SiO_{1/2}$ 単位(以下、M単位と称する)で封鎖されていて非反応性であることが望ましい。なお、粘度は、JIS Z 8803に準拠した測定法により測定、算出される。

20

【0019】

ここで、上記 R^1 は、炭素原子数1~10の、好ましくは1~6の非置換又は置換の1価炭化水素基である。 R^1 の具体例としては、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、シクロヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチ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等のアラルキル基；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、シクロヘキシニル基、オクテニル基等のアルケニル基；及びこれらの炭化水素基中に存在する水素原子の一部又は全部をフッ素、酸素、塩素等のハロゲン原子、シアノ基等で置換した基、例えば、クロロメチル基、クロロプロピル基、プロモエチル基、トリフルオロプロピル基、シアノエチル基等が挙げられる。これらの中でも、特にメチル基、フェニル基及びビニル基が好ましい。

30

40

【0020】

(A)成分のシリコン樹脂について更に具体的に説明する。本発明で使用するシリコン樹脂は、室温で非流動性であるためにT単位及び/又はQ単位を含む必要がある。該シリコン樹脂の代表的な例としては、M単位とT単位との組み合わせ、D単位とT単位との組み合わせ、M単位とQ単位との組み合わせの1種又は2種以上で構成される。

【0021】

室温で固形時の脆さを改善してクラック等の破損を防止するために韌性を高めるには、T単位の導入が有効である。また、室温での韌性の向上にはD単位を用いることも有利である。そこで、好ましいシリコン樹脂の構造として、M単位/T単位/D単位の組み合

50

わせからなるシリコーン樹脂、及びM単位/Q単位/D単位の組み合わせからなるシリコーン樹脂が挙げられる。ここで、T単位の置換基(R^1)としては、メチル基及びフェニル基が好ましく、D単位の置換基としては、メチル基、フェニル基及びビニル基が好ましい。また、M単位/T単位/D単位の組み合わせからなるシリコーン樹脂では、T単位とD単位との比率は、モル比として10:90~90:10であることが好ましく、特に20:80~80:20とすることが好ましい。

【0022】

上記の通り、D単位の導入はシリコーン樹脂の固形時の靱性を高める上で有効である。一方、(A)成分のシリコーン樹脂が、例えばM単位とT単位からなる場合又はM単位とQ単位からなるシリコーン樹脂の場合には、これに、(E)成分として主鎖が主としてD単位からなり末端がM単位で封鎖された、25における粘度が0.01~100 Pa・sのオルガノポリシロキサンを混合することによって、固形時の靱性を高めその脆さを改良することができる。即ち、例えば(A)成分がT単位を含みD単位を含まないシリコーン樹脂である場合には、D単位を主成分とする上記オルガノポリシロキサン(E)を(A)成分に添加すれば、得られる組成物は靱性に優れた材料となり得る。この場合に、(A)成分のシリコーン樹脂と添加された前記オルガノポリシロキサンとの全体におけるT単位とD単位との比率は、やはり、10:90~90:10であることが好ましく、特に20:80~80:20とすることが好ましい。該オルガノポリシロキサンとしては1種単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

10

20

【0023】

該オルガノポリシロキサン(E)としては、例えば、オイル状及びガム状のジメチルポリシロキサン(シリコーンオイル及びシリコーン生ゴム)やそのフェニル変性、ポリエーテル変性、フェニルポリエーテル変性ポリシロキサン等が挙げられる。

【0024】

該オルガノポリシロキサン(E)を、本発明の熱軟化性熱伝導性組成物を構成する熱伝導性シリコーン組成物に添加する場合、その添加量は、(A)成分のシリコーン樹脂100容量部に対して、好ましくは1~100容量部、特に好ましくは2~50容量部である。該添加量がこの範囲内にあると、得られる熱軟化性熱伝導性組成物の靱性が改善されやすく、該組成物の形状保持性が維持しやすい。

30

【0025】

上記したように、(A)成分のシリコーン樹脂は、加熱時にある程度の粘度低下を発生させればよく、また熱伝導性充填剤のバインダとなり得ればよい。(A)成分の重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算で、好ましくは500~20000、特に好ましくは1000~10000である。該分子量がこの範囲内にあると、得られる組成物の熱軟化時の粘度を適切な範囲内で維持しやすいので、ヒートサイクルによるポンピングアウト(充填剤とベースシロキサンとの分離によるベースシロキサンの流出や、熱軟化した組成物の系外への流出)を防ぎやすく、電子部品と放熱部品との密着性を維持しやすい。なお、(A)成分は、本発明の熱軟化性熱伝導性組成物に柔軟性やタック性を付与するものが好適である。(A)成分としては、単一の分子量の重合体を使用してもよいが、分子量の異なる2種以上の重合体等を混合して使用してもよい。

40

【0026】

(A)成分の具体例としては、下記の通り、2官能性構造単位(D単位)及び3官能性構造単位(T単位)を特定組成で有するシリコーン樹脂を挙げることができる。

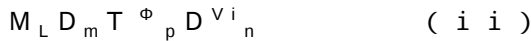
$$D_m T^{\Phi} p D^{\vee i}_n \quad (i)$$

(ここで、Dはジメチルシロキサン単位($(CH_3)_2SiO$)、 T^{Φ} はフェニルシロキサン単位($(C_6H_5)SiO_{3/2}$)、 $D^{\vee i}$ はメチルビニルシロキサン単位($(CH_3)(CH_2=CH)SiO$)を表わし、 $(m+n)/p$ (モル比)=0.25~4.0、 $(m+n)/m$ (モル比)=1.0~4.0である。)

【0027】

50

また、例えば、1官能性構造単位(M単位)、2官能性構造単位(D単位)及び3官能性構造単位(T単位)を特定組成で有するシリコーン樹脂を挙げることができる。



(ここで、Mはトリメチルシロキサン単位(即ち、 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$)を表わし、D、 T^p 及び D^{Vi} は上記の通りであり、 $(m+n)/p$ (モル比) $=0.25 \sim 4.0$ 、 $(m+n)/m$ (モル比) $=1.0 \sim 4.0$ 、 $L/(m+n)$ (モル比) $=0.001 \sim 0.1$ である。)

【0028】

更に、例えば、1官能性構造単位(M単位)、2官能性構造単位(D単位)及び4官能性構造単位(Q単位)を特定組成で有するシリコーン樹脂を挙げることができる。



(ここで、Qは、 $SiO_{4/2}$ を表わし、M、D、及び D^{Vi} は上記の通りであり、 $(m+n)/q$ (モル比) $=0.25 \sim 4.0$ 、 $(m+n)/m$ (モル比) $=1.0 \sim 4.0$ 、 $L/(m+n)$ (モル比) $=0.001 \sim 0.1$ である。)

【0029】

[(B)成分]

(B)成分である熱伝導性充填剤としては、金属粉末、金属酸化物粉末、セラミック粉末等が用いられ、具体的には、アルミニウム粉末、銅粉末、銀粉末、ニッケル粉末、金粉末、酸化アルミニウム粉末、酸化亜鉛粉末、酸化マグネシウム粉末、酸化鉄粉末、酸化チタン粉末、酸化ジルコニウム粉末、窒化アルミニウム粉末、窒化ホウ素粉末、窒化珪素粉末、ダイヤモンド粉末、カーボン粉末、フラーレン粉末、カーボングラファイト粉末等が挙げられるが、一般に熱伝導性充填剤とされる物質であれば如何なる充填剤でもよい。

【0030】

これら熱伝導性充填剤は、平均粒径が $0.1 \sim 100 \mu m$ 、望ましくは $0.5 \sim 50 \mu m$ のものを用いることができる。 $0.1 \mu m$ 未満であると混合充填時の粘度が高くなり、作業性に乏しくなることがある。また、溶剤揮発後に熱軟化性熱伝導性組成物として用いた場合にも加熱圧着時の粘性が高く、電子部品と放熱部品との間隙が大きくなり、これにより熱抵抗が高くなり、十分な放熱性能を発現することが難しくなることがある。 $100 \mu m$ を超える場合においては、作業上の粘度は低下するものの、やはり実際に熱軟化性熱伝導性組成物として用いた場合に、加熱圧着時の電子部品と放熱部品の間隙が $100 \mu m$ 以下の部分には圧着されず、やはり熱抵抗が高くなり、十分な放熱性能を発現することが難しくなることがある。従って、平均粒径は、上記 $0.1 \sim 100 \mu m$ の範囲が良好とされ、更には、 $0.5 \sim 50 \mu m$ のものが流動性と熱伝導性の両立には望ましいものとなる。

【0031】

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。なお、本発明において、平均粒径は体積平均粒径であり、マイクロトラック粒度分布測定装置MT3300EX(日機装株式会社)による測定値である。

【0032】

熱伝導性充填剤の配合量は、(A)成分100容量部に対して $50 \sim 1000$ 容量部、好ましくは $100 \sim 500$ 容量部である。熱伝導性充填剤の配合量が多すぎると本発明の熱伝導性シリコーン組成物の溶剤揮発前における流動性が失われ、塗布が困難となる。また、溶剤揮発後に満足な熱軟化が起こらない場合がある。また、配合量が少なすぎると所望の熱伝導性を得ることができない。

【0033】

[(C)成分]

(C)成分は、(A)成分及び(B)成分を分散あるいは溶解できる揮発性の溶剤である。本発明の熱伝導性シリコーン組成物が(A)及び(B)成分に加え、他の成分を更に含む場合は、他の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。(C

10

20

30

40

50

成分は、(A)及び(B)成分並びに場合により他の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。(C)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。

【0034】

熱軟化性熱伝導性組成物は室温において非流動性であり、基本的に室温環境においてディスペンスやスクリーンプリントによる量産効率の良好な塗布が不可能である。また、その熱伝導性は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、熱軟化性熱伝導性組成物の粘度が上がりやすく、高温化においてすらディスペンスやスクリーンプリントによる量産効率の良好な塗布は難しくなる。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。このように、従来は、熱伝導性充填剤が高充填された熱軟化性組成物をヒートシンク等の放熱体にディスペンスやスクリーンプリントで容易にかつ均一に薄く設置することが困難であった。一般的に熱軟化性組成物はシート成形された後、ヒートシンク等の放熱体に貼り付けられるが、機械化・自動化が難しいため、作業の効率化を図ることが困難であった。

【0035】

本発明の熱伝導性シリコン組成物は、溶剤揮発前は流動性を有するグリース状であるため、ヒートシンク等の放熱体にディスペンスもしくは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(C)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、本発明により、熱伝導性充填剤が高充填された熱伝導性シリコン組成物をヒートシンク等の放熱体にディスペンスもしくはスクリーンプリントで塗布し、その後(C)成分を揮発させることによって、熱軟化性熱伝導性組成物を容易にかつ均一に薄く設置することができる。なお、本発明の熱伝導性シリコン組成物は、放熱体の代わりに又は放熱体と共に発熱性電子部品等の発熱体にディスペンスもしくはスクリーンプリントで塗布するようにしてもよい。

【0036】

(C)成分の沸点は80～360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(C)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、(C)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。

【0037】

(C)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等が挙げられ、中でも、安全面、健康面及び作業性の点から、イソパラフィン系溶剤が好ましく、沸点80～360のイソパラフィン系溶剤が特に好ましい。

【0038】

(C)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100容量部に対して、好ましくは100容量部以下、より好ましくは50容量部以下である。該添加量がこの範囲内にあると、(B)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。その下限は適宜選定されるが、通常0.1容量部以上である。

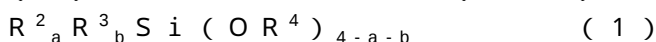
【0039】

[(D)成分]

本発明の熱伝導性シリコン組成物には、更に(B)成分の表面処理剤として下記(D)成分を配合することが好ましい。

・(D-1)アルコキシシラン化合物

(D)成分としては、例えば、(D-1)下記一般式(1)：



10

20

30

40

50

(式中、 R^2 は独立に炭素原子数6～15のアルキル基であり、 R^3 は独立に非置換又は置換の炭素原子数1～8の1価炭化水素基であり、 R^4 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が挙げられる。

【0040】

上記一般式(1)において、 R^2 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^2 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、(B)成分の濡れ性が十分に向上し、(B)成分を充填しやすい。また、熱伝導性シリコン組成物の取り扱い作業性がよく、組成物の低温特性が良好なものとなる。

10

【0041】

R^3 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、ヘキシル基、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-トリフロロプロピル基、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、p-クロロフェニル基等のハロゲン化炭化水素基等が挙げられる。これらの中では、特に、メチル基、エチル基が好ましい。

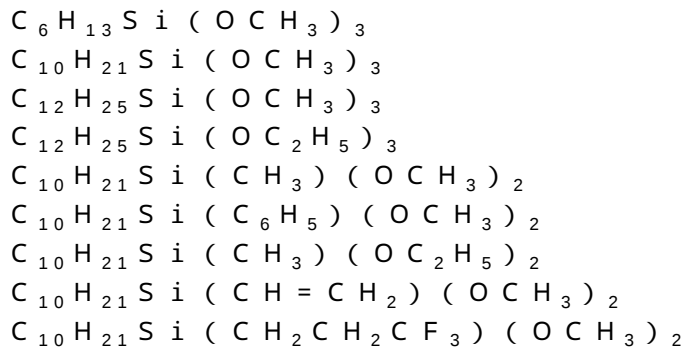
20

【0042】

R^4 で表される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、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基が挙げられる。これらの中では、特に、メチル基、エチル基が好ましい。

【0043】

この(D-1)成分の好適な具体例としては、下記のことを挙げることができる。



30

【0044】

なお、(D-1)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。また、(D-1)成分の配合量は、(A)成分100容量部に対して、好ましくは0.01～50容量部、より好ましくは0.1～30容量部である。この配合量が多すぎると、ウェッター効果が増大することがなく不経済であり、また揮発性があるので開放系で放置すると熱伝導性シリコン組成物及び溶剤揮発後の熱軟化性熱伝導性組成物が徐々に脆化することがある。

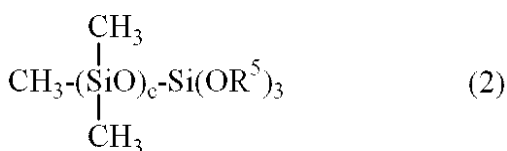
40

【0045】

・(D-2)ジメチルポリシロキサン

この(D-1)成分以外の(D)成分としては、例えば、(D-2)下記一般式(2)：

【化2】



50

(式中、 R^5 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が挙げられる。この(D-2)成分の配合により、(B)成分と(A)成分の濡れ性が向上する。

【0046】

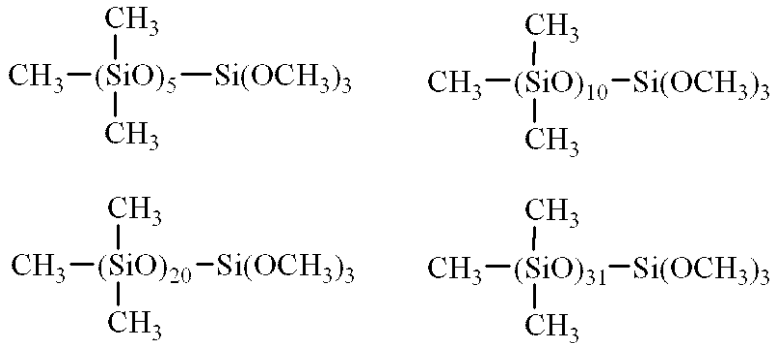
上記一般式(2)において、 R^5 で表されるアルキル基は、上記一般式(1)中の R^4 で表されるアルキル基と同様のものである。

【0047】

この(D-2)成分の好適な具体例としては、下記のことを挙げる事ができる。

10

【化3】



20

【0048】

なお、(D-2)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。また、(D-2)成分の配合量は、(A)成分100容量部に対して、好ましくは0.01～50容量部、より好ましくは0.1～30容量部である。この配合量が多すぎると、得られる硬化物の耐熱性や耐湿性が低下する傾向がある。

【0049】

(D)成分の表面処理剤として、これら(D-1)成分と(D-2)成分とを組み合わせ使用しても差し支えない。この場合、(D)成分の合計配合量は、(A)成分100容量部に対して0.02～50容量部であることが好ましい。

【0050】

30

[その他の添加剤]

本発明の熱伝導性シリコーン組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、任意成分として、合成ゴムに、通常、使用される添加剤又は充填剤等を更に添加することができる。具体的には、シリコーンオイル、フッ素変性シリコーン界面活性剤；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、又は金属水酸化物。更に、熱伝導性充填剤の沈降防止剤として、沈降性シリカ又は焼成シリカ等の微粉末シリカ、チクソ性向上剤等を添加することも任意である。なお、本発明組成物には、(A)成分を架橋・硬化させる架橋剤・硬化剤は含まない。

【0051】

40

[溶剤揮発前の粘度]

本発明における溶剤揮発前の熱伝導性シリコーン組成物の回転粘度計により測定される25における粘度は、10～500Pa・s、より好ましくは50～300Pa・sであることが好ましい。粘度が10Pa・s以下であると、(B)成分の沈降が起こりやすくなる。また、粘度が1000Pa・s以上であると、流動性が悪く、ディスペンス性、スクリーンプリント性など作業性が低下し、また基材に薄く塗布することも困難になる。

【0052】

[溶剤揮発後の熱伝導率]

溶剤揮発後の熱軟化性熱伝導性組成物25における熱伝導率は0.5W/m・K以上(例えば、0.5～10.0W/m・K)であることが好ましい。該熱伝導率がこの範囲

50

内にあると、電子部品とヒートシンク等の放熱部品等との熱伝導性を高く維持しやすく、十分な放熱性能が発揮されやすい。

【0053】

[溶剤揮発後の粘度]

溶剤揮発後の熱軟化性熱伝導性組成物の80における粘度は、好ましくは $10 \sim 1 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲内、より好ましくは $50 \sim 5 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲内である。該粘度がこの範囲内にあると、電子部品とヒートシンク等の放熱部品との間から該熱軟化性熱伝導性組成物が流出しにくく、また、電子部品と放熱部品との間隙を小さくしやすく、十分な放熱性能を発現しやすい。

【0054】

[組成物の調製]

本発明の熱伝導性シリコン組成物は、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等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。

【0055】

[組成物の用途]

本発明の熱伝導性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等が挙げられる。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、放熱板等が挙げられる。塗布は、例えば、シリンジからのディスペンス、もしくはスクリーンプリントによって容易に行うことができる。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や放熱体に塗布した後、溶剤を揮発させることで、発熱体及び放熱体の間に熱軟化性熱伝導性組成物を介在させることができる。該熱軟化性熱伝導性組成物が電子部品動作時の発熱により低粘度化、軟化又は融解することで電子部品と放熱部品との界面接触熱抵抗が低減されることから放熱性能に優れると共に、難燃性、耐熱性、耐候性等にも優れる。また、グリース状組成物に比べてポンピングアウトが起こりにくく、ヒートサイクル時の信頼性に優れている。

【実施例】

【0056】

以下、実施例及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。

【0057】

まず、本発明の組成物を形成する以下の各成分を用意した。

(A) 成分

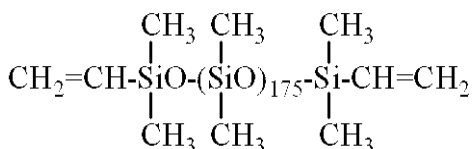
A-1: $\text{D}_{25} \text{T}^{\Phi} \text{D}^{\text{Vi}}_{20}$ (重量平均分子量: ポリスチレン換算で3300、軟化点: $40 \sim 50$)

(ここで、Dはジメチルシロキサン単位(即ち、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$)、 T^{Φ} はフェニルシロキサン単位(即ち、 $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{3/2}$)、 D^{Vi} はメチルビニルシロキサン単位(即ち、 $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$)を表わす。)

【0058】

A-2: 下記組成式で表されるオルガノポリシロキサン

【化4】



粘度 $0.6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$

【0059】

(B) 成分

- B - 1 : アルミニウム粉末 (平均粒径 : $25.1 \mu\text{m}$) 理論量 2.70
 B - 2 : アルミニウム粉末 (平均粒径 : $1.6 \mu\text{m}$) 理論比重 2.70
 B - 3 : 酸化亜鉛粉末 (平均粒径 : $0.7 \mu\text{m}$) 理論比重 5.67
 B - 4 : 酸化アルミニウム粉末 (平均粒径 : $10.1 \mu\text{m}$) 理論比重 3.98

【 0 0 6 0 】

(C) 成分

- C - 1 : アイソゾール 4 0 0 (イソパラフィン系溶剤、日本石油化学株式会社商品名)
 沸点 $210 - 254$
 C - 2 : IPソルベント 2 8 3 5 (イソパラフィン系溶剤、出光興産株式会社商品名)
 沸点 $270 - 350$

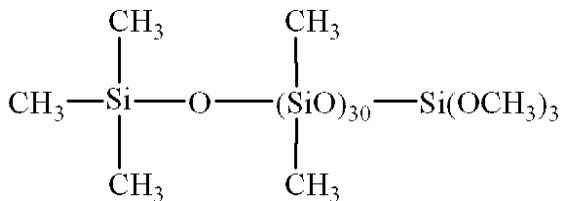
10

【 0 0 6 1 】

(D) 成分

- D - 1 : 構造式 : $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ で表されるオルガノシラン
 D - 2 : 下記構造式 :

【 化 5 】



20

で表される分子鎖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

(E) その他の添加剤 : シリコーンオイル

- E - 1 : 25 における粘度が $0.4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ のフェニル基含有シリコーンオイル (商品名 : KF - 5 4、信越化学工業株式会社製)

【 0 0 6 2 】

[実施例 1 ~ 3、比較例 1 ~ 3]

[熱伝導性シリコーン組成物の作製方法]

表 1 に示す組成比で、(A) 成分に (C) 成分を加え、更に場合によっては (D) 成分とその他の成分を加えて、プラネタリーミキサーに投入し、80 で30分攪拌・混合して均一溶液とした。次に、(B) 成分を表 1 に示す組成比で該均一溶液に投入し、室温で1時間攪拌・混合した。

30

【 0 0 6 3 】

[熱伝導性シリコーン組成物の塗布性評価]

3 cm 角に切り抜かれた厚さ $120 \mu\text{m}$ のメタルスクリーン用の SUS 板を用意し、スキージを用いて製造した熱伝導性シリコーン組成物をヒートシンクに塗布し、25 における塗布性を評価した。結果を表 1 に示す。

(評価基準)

- ; 一面均一に塗布できた。
 × ; 全く塗布できない。

40

【 0 0 6 4 】

[溶剤揮発後の熱軟化性熱伝導性組成物の熱伝導率]

2 枚の円板状の標準アルミニウムプレート (純度 : 99.99% 、直径 : 約 12.7 mm 、厚み : 約 1.0 mm) で溶剤揮発後の熱軟化性熱伝導性組成物を挟み、ドライヤーで加熱しながら押しつぶした。2 枚の標準アルミニウムプレートごと厚みを測定し、予め分かっている標準アルミニウムプレートの厚みを差し引くことによって、実質的な熱軟化性熱伝導性組成物の厚みを測定した。このような熱軟化性熱伝導性組成物の厚みが異なるサンプルをそれぞれ数点作製した。その後、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 (ネット社製、キセノン

50

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。それぞれ厚みの異なる熱抵抗値をプロットし、そこから得られた直線の傾きの逆数から熱伝導率を算出した。なお、厚さ測定には、マイクロメーター（株式会社ミットヨ製、型式番号：M820-25VA）を用いた。結果を表1に示す。

【0065】

[溶剤揮発後の熱軟化性熱伝導性組成物の粘度]

動的粘弾性測定装置RDA3（商品名、ティー・エイ・インスツルメント社製）を用いて溶剤揮発後の熱軟化性熱伝導性組成物の80における粘度を測定した。結果を表1に示す。

【0066】

【表1】

			実施例			比較例		
			1	2	3	1 ^{*1)}	2 ^{*2)}	3
組成比 (容量部)	(A)	A-1	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	—
		A-2	—	—	—	—	—	100.0
	(B)	B-1	166.7	148.1	—	166.7	—	166.7
		B-2	111.1	98.8	—	111.1	—	111.1
		B-3	30.9	26.5	35.3	30.9	—	30.9
		B-4	—	—	301.5	—	—	—
	(C)	C-1	30.0	30.0	—	—	—	30.0
		C-2	—	—	35.0	—	—	—
	(D)	D-1	6.0	—	7.5	6.0	—	6.0
		D-2	—	10.0	—	—	—	—
	(E)	E-1	20.0	—	20.0	—	20.0	10.0
熱伝導性シリコン組成物の粘度 (Pa・s)			115	182	163	流動性なく 測定不可	0.6	53
熱伝導性シリコン組成物の塗布性 評価			○	○	○	×	○	○
熱軟化性熱伝導性組成物の熱伝 導率(W/m・K)			3.2	3.3	3.0	4.0	0.2	3.1
熱軟化性熱伝導性組成物の粘度 (Pa・s)			2600	7600	6600	8900	評価に 至らず	室温で 流動

* 1) : 比較例 1 の組成物は、室温下、ミキサーで攪拌混合してもペースト状にならなかったため、80にて攪拌を行った。

* 2) : 比較例 2 の組成物はオイル分離が進行し、保存安定性が悪かった。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J002 CP031 CP032 CP033 CP082 CP142 DA016 DA026 DA076 DA086 DA096
DA116 DE076 DE096 DE106 DE116 DE136 DE146 DF016 DJ006 DK006
EX037 FD016 FD090 FD130 GQ00 HA05