

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
 【部門区分】第 3 部門第 3 区分
 【発行日】平成 18 年 3 月 23 日 (2006.3.23)

【公開番号】特開 2004-250665 (P2004-250665A)
 【公開日】平成 16 年 9 月 9 日 (2004.9.9)
 【年通号数】公開・登録公報 2004-035
 【出願番号】特願 2003-310797 (P2003-310797)
 【国際特許分類】

C 0 8 G 77/398 (2006.01)
C 0 8 G 79/00 (2006.01)
C 0 8 K 3/00 (2006.01)
C 0 8 K 5/057 (2006.01)
C 0 8 L 83/06 (2006.01)

【F I】

C 0 8 G 77/398
 C 0 8 G 79/00
 C 0 8 K 3/00
 C 0 8 K 5/057
 C 0 8 L 83/06

【手続補正書】

【提出日】平成 18 年 2 月 3 日 (2006.2.3)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属または半金属のアルコキシドと、重量平均分子量 15000 以上の片末端または両末端に金属または半金属のアルコキシドと反応可能な官能基を有するポリオルガノシロキサンと、良熱伝導材とを含むゾル液を基材に塗布し、加熱ゲル化せしめることによって得られる有機・無機ハイブリッド材料からなることを特徴とする耐熱性熱伝導性材料

【請求項 2】

上記有機・無機ハイブリッド材料は上記ポリオルガノシロキサンの片末端または両末端の金属または半金属のアルコキシドと反応可能な官能基と金属または半金属のアルコキシドとの加水分解を伴う縮合反応によって合成される請求項 1 に記載の耐熱性熱伝導性材料

【請求項 3】

上記金属アルコキシドの金属は、ホウ素、アルミニウム、ケイ素、チタン、バナジウム、マンガン、鉄、コバルト、亜鉛、ゲルマニウム、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、ランタン、セリウム、カドミウム、タンタル、タングステンのうちの一種または二種以上の金属である請求項 1 または請求項 2 に記載の耐熱性熱伝導性材料

【請求項 4】

該良熱伝導材は一種または二種以上の金属および / または金属酸化物および / または金属窒化物および / または金属炭化物の微粒子である請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載の耐熱性熱伝導性材料

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

【発明の名称】耐熱性熱伝導性材料

【技術分野】

【0001】

本発明は有機・無機ハイブリット材料からなる耐熱性熱伝導性材料に関するものである。

【背景技術】

【0002】

例えば半導体部品、電子写真用部品等には耐熱性熱伝導性材料が使用される。

従来、この種の耐熱性熱伝導性材料としては、耐熱性の面からシリコンゴムに良熱伝導材を充填したものが使用されている（例えば特許文献1～4参照）。

【0003】

【特許文献1】特公平6-71051号公報

【特許文献2】特許第2732792号公報

【特許文献3】特許第2755903号公報

【特許文献4】特許第2755904号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

シリコンゴムを基本とする高熱伝導材料は、フィラーを添加する際に高配合化が困難である。成形体の熱伝導度としては、 $5\text{ W/m}\cdot\text{K}$ が限界で、一般的に $3\text{ W/m}\cdot\text{K}$ である。また、耐熱的にも 180 以上の環境下での連続使用に課題を残している。ゲル状のものとしては、 $10\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上の高熱伝導材料も提案されているが、材料強度や耐熱特性に課題を有している。またフィラーを高配合した場合は、シートの硬度が上昇し、部材との密着性が悪化するため、放熱性材料として使用される際には放熱特性が悪化する。このように放熱性材料として用いられるシリコン材料においては、耐熱特性不足によって次世代素子への対応に課題がある上、上記理由による高熱伝導化が実現できていない。特に高熱伝導体によるインスタントON、省エネ化を実現するための耐熱特性を必要とする電子写真印刷装置に用いられる耐熱ローラ（定着ロール）は、フィラーを添加したシリコンゴムを基材としてフッ素樹脂を表層に設けた構造体であるが、フィラー添加量に制約があり、高熱伝導度が得られず、ロールが昇温されるまでに長時間を要し、インスタントONにおける課題となっている。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は上記課題を解決するための手段として、金属または半金属のアルコキシドと、重量平均分子量15000以上の片末端または両末端に金属または半金属のアルコキシドと反応可能な官能基を有するポリオルガノシロキサンと、良熱伝導材とを含むゾル液を基材に塗布し、加熱ゲル化せしめることによって得られる有機・無機ハイブリッド材料からなる耐熱性熱伝導性材料を提供するものである。

上記有機・無機ハイブリット材料は上記ポリオルガノシロキサンの片末端または両末端の金属または半金属のアルコキシドと反応可能な官能基と金属または半金属のアルコキシドとの加水分解を伴う縮合反応によって合成されることが望ましい。

上記縮合反応は 80 以上に加熱して上記ポリオルガノシロキサンを低粘度化した状態で行われることが望ましい。

上記金属アルコキシドの金属は、ホウ素、アルミニウム、ケイ素、チタン、バナジウム、マンガン、鉄、コバルト、ゲルマニウム、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、ランタン、セリウム、タンタル、タングステンのうち的一种または二種以上の金属であることが望ましい。

該有機・無機ハイブリット材料には良熱伝導材が混合されていることが望ましい。

該良熱伝導材は一種または二種以上の金属および／または金属酸化物および／または金属窒化物および／または金属炭化物の微粒子であることが望ましい。

【 0 0 0 6 】

〔作用〕

上記有機・無機ハイブリットからなる耐熱性熱伝導性材料は上記有機・無機ハイブリットの熱伝導性を向上せしめ、放熱性を付与するが、特に窒化ホウ素等のセラミック微粒子を添加すると、放熱性に優れた材料が得られる。

本発明を以下に詳細に説明する。

【発明の効果】

【 0 0 0 7 】

本発明の耐熱性熱伝導性材料にあつては、高熱伝導性フィラーを高配合した耐熱性導電部材を提供することが可能となる。該部材は低硬度で 2 0 0 以上の高い耐熱性を保有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 0 8 】

本発明の耐熱性熱伝導性材料は、金属または半金属のアルコキシドと、ポリオルガノシロキサンと、良熱伝導材とを含むゾル液を加熱ゲル化せしめることによって得られる有機・無機ハイブリット材料からなる。

〔金属または半金属のアルコキシド〕

本発明で使用される金属または半金属アルコキシドの金属または半金属の種類としては、ホウ素、アルミニウム、ケイ素、チタン、バナジウム、マンガン、鉄、コバルト、亜鉛、ゲルマニウム、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、ランタン、セリウム、カドミウム、タンタル、タングステン等のアルコキシドを形成し得る金属または半金属が挙げられるが、特に望ましい金属はチタン、ジルコニウム、ケイ素である。

またアルコキシドの種類としては特に限定されることなく、例えばメトキシド、エトキシド、プロポキシド、ブトキシド等が挙げられる。

上記金属または半金属アルコキシドはアセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸イソプロピル等のアセト酢酸エステル等の化学修飾剤によって化学修飾されることが望ましい。

【 0 0 0 9 】

〔ポリオルガノシロキサン〕

本発明のポリオルガノシロキサンとしては、例えば片末端または両末端シラノールポリジメチルシロキサンのような、片末端または両末端に金属または半金属のアルコキシドと反応可能な官能基を有するポリオルガノシロキサンを使用する。

上記ポリオルガノシロキサンは、耐熱性の点からみて重量平均分子量は 1 5 0 0 0 以上であるものが好ましい。

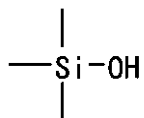
成形された有機・無機ハイブリットの使用状況が 2 0 0 以下の低温条件下では、重量平均分子量が 1 5 0 0 0 ~ 8 0 0 0 0 のポリオルガノシロキサンを使用することが望ましい。該オルガノシロキサンの重量平均分子量が 1 5 0 0 0 を超えると、高粘度となり合成が困難となるため、溶剤により希釈等する必要がある。

該オルガノシロキサンの重量平均分子量が 8 0 0 0 0 以上であると、ゾル液の粘度が高くなり過ぎて作業性が悪くなる。また該オルガノシロキサンの重量平均分子量が 1 5 0 0 0 以下であると、得られる有機・無機ハイブリット材料の耐熱性が劣る。

該ポリオルガノシロキサンの片末端または両末端に存する金属または半金属のアルコキシドと反応可能な官能基とは、例えば以下に示される官能基（化学式 1 ~ 化学式 1 3 ）である。なお化学式の R および R ' は、メチレン、アルキレン、アルキルを示す。

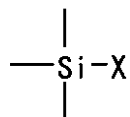
【 0 0 1 0 】

【化 1】



【 0 0 1 1 】

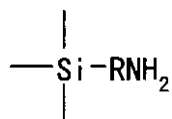
【化 2】



但し、X= - OCH₃、 - OC_{2H5}等のアルコキシル基、
- Cl、Br等のハロゲン原子

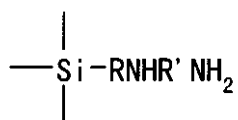
【 0 0 1 2 】

【化 3】



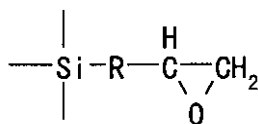
【 0 0 1 3 】

【化 4】



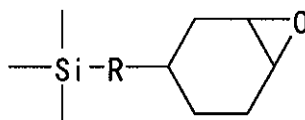
【 0 0 1 4 】

【化 5】



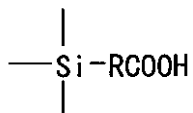
【 0 0 1 5 】

【化 6】



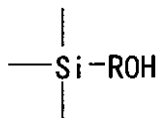
【 0 0 1 6 】

【化 7】



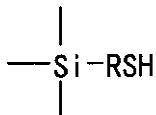
【 0 0 1 7 】

【化 8】



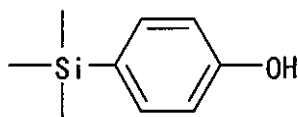
【 0 0 1 8 】

【化 9】



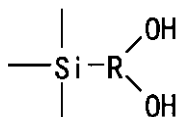
【 0 0 1 9 】

【化 1 0】



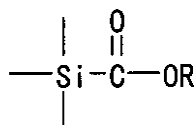
【 0 0 2 0 】

【化 1 1】



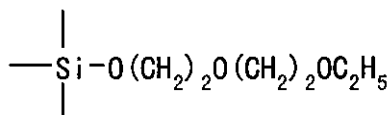
【 0 0 2 1 】

【化 1 2】



【 0 0 2 2 】

【化 1 3】



【 0 0 2 3 】

このような官能基を有するポリオルガノシロキサンは、金属または半金属アルコキシドと円滑に反応し易い。

【 0 0 2 4 】

〔良熱伝導材〕

本発明で使用される良熱伝導材としては、例えば、銅、アルミニウム、銀、ステンレス等の金属粉、酸化鉄、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ケイ素、酸化セリウム等の金属酸化物粉、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化クロム、窒化ケイ素、窒化タングステン、窒化マグネシウム、窒化モリブデン、窒化リチウム等の金属窒化物、炭化ケイ素、炭

化ジルコニウム、炭化タンタル、炭化チタン、炭化鉄、炭化ホウ素等の金属炭化物等の微粒子があり、通常粒度は $0.1\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ 程度である。

【0025】

〔有機・無機ハイブリット材料の製造〕

本発明の有機・無機ハイブリット材料は、上記ポリオルガノシロキサン¹の片末端または両末端の金属または半金属のアルコキシドと反応可能な官能基と金属または半金属のアルコキシドとの加水分解を伴う縮合反応によって合成される。該縮合反応は 80°C 以上に加熱して上記ポリオルガノシロキサン¹を低粘度化した状態で行われる。

有機・無機ハイブリット材料を製造するには、まず、所望の金属または半金属のアルコキシドの加水分解物と、上記ポリオルガノシロキサン¹の有機成分とを反応させ、有機・無機ハイブリットゾル液を調製する。該有機成分は、加水分解前のアルコキシドに対して配合してもよいし、加水分解したアルコキシドに対して配合してもよい。

具体的には、上記ポリオルガノシロキサン¹の溶液中に上記金属または半金属アルコキシドあるいは所望なれば上記化学修飾剤によって修飾された金属または半金属アルコキシドを滴下する。

上記ポリオルガノシロキサン¹溶液に使用する溶液としては、例えばメタノール、エタノール等の各種アルコールの他、アセトン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン等が一般的に使用される。

【0026】

なお上記ポリオルガノシロキサン¹溶液は、過剰に存在する水分や低分子量成分を除去するために加熱・蒸留処理することが望ましい。水分除去を行えば、ポリオルガノシロキサン¹溶液中に金属または半金属アルコキシドを添加した場合、該金属または半金属アルコキシドの残存水分による加水分解が防止出来、金属または半金属アルコキシドの滴下速度を早めて有機・無機ハイブリット材料の合成を短時間に行うことが出来、また低分子量成分残存による有機・無機ハイブリット材料のべたつき、機械的強度の劣化等の不具合を効果的に解消することが出来る。

【0027】

上記ポリオルガノシロキサン¹溶液は塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、酢酸等を添加して酸処理されることが望ましい。該酸は、通常、有機ケイ素化合物溶液のpHが4～7の範囲になるようにポリオルガノシロキサン¹溶液に添加される。

【0028】

ポリオルガノシロキサン¹溶液に加えられる金属アルコキシドを化学修飾剤によって化学修飾する場合、該化学修飾剤は金属アルコキシド1モルに対して1.5モル以下の量、望ましくは0.5モル以上の量で使用される。

【0029】

上記金属または半金属アルコキシドの上記ポリオルガノシロキサン¹に対する添加量は、通常モル比で1:0.1～1:10の範囲とする。また該金属または半金属アルコキシドに対して該ポリオルガノシロキサン¹は80体積%程度であることが望ましい。上記比率よりも金属または半金属成分が多いと該金属または半金属成分が粒塊を形成して、得られる有機・無機ハイブリット材料にうねりや気孔が形成され、またポリオルガノシロキサン¹が多いと無機成分によるシナジー効果が現れず、有機成分の特性に近づく。

【0030】

上記有機・無機ハイブリットゾル液には、上記良熱伝導性材が添加されても良い。該良熱伝導材の添加量は、通常、有機・無機ハイブリットに対して0.5～90質量%程度である。本発明の有機・無機ハイブリットゾル液は、フィラー分散性に優れるので、容易に該良熱伝導性材を均一に分散させることが出来る。

また上記良熱伝導材のうち数 μm 程度の粒子径を持つ微小粒子は、増粘剤としても作用するので、該ゾル液を増粘し、かつクソトロピックな粘度特性を与える。従って、厚い塗膜を容易に形成することが出来る。

なお上記有機・無機ハイブリットゾル液には、該良熱伝導材以外に、所望により、酸化

防止剤、紫外線吸収剤、防腐剤、粘度調節剤等の充填剤を添加してもよい。

以上のようにして得られる有機・無機ハイブリットゾル液は、白濁化することなく、かつポットライフの長いゾル液となる。

【0031】

上記有機・無機ハイブリットゾル液から有機・無機ハイブリットを製造するには、通常基材上に該ゾル液を塗布し加熱ゲル化せしめる。

該ゾル液は、注型成形、押出成形等によって形状化され、一定の雰囲気下にて焼成される。また芯型や基材となる部材表面に塗布され、加熱ゲル化することによって芯型や基材表面に所定形状の有機・無機ハイブリットを形成しうる。なお加熱条件は、通常60～450、20秒～8時間行われる。

【0032】

〔耐熱性熱伝導性材料〕

本発明の耐熱性熱伝導材料は、上記有機・無機ハイブリット材料からなるものである。本発明の耐熱性熱伝導性材料は、耐熱性、導電性、弾性、密着性に優れる。

以下に本発明を更に具体的に説明するための実施例を記載する。

【実施例】

【0033】

〔実施例1〕

両末端シラノールポリジメチルシロキサン(XF3905、重量平均分子量20000)0.35molを80で加熱処理して、各々のジメチルシロキサン溶液を調製した。一方、チタンテトライソプロトキシド1molとアセト酢酸エチル0.5molとを窒素雰囲気下で反応させて、アセト酢酸エチルで化学修飾されたチタンテトライソプロトキシドを調製した。上記ジメチルシロキサン溶液に、化学修飾されたチタンテトライソプロトキシドを滴下、混合してゾル液を調製した。

このゾル液に、窒化ホウ素(SP-2、電気化学工業(株)製)を20質量%、酸化ケイ素(R972、R200、RX200、R50、日本アエロジル(株)製)を3質量%添加し、プロペラ攪拌機によって混合した。

混合後、真空脱法し、その後ゾル液をポリテトラフルオロエチレン型に流し込み、120×4時間、200×4時間、275×30分の条件で焼成して熱伝導性シートを得た。該シートの厚みは0.6mmであった。得られたシートの弾性率および引張り強さを測定した。結果は表1に示した。

【0034】

〔表1〕

熱伝導性シート		1	2	3	4
窒化ホウ素	SP-2	20wt%	20wt%	20wt%	20wt%
二酸化ケイ素	R972	6wt%			
	R200		6wt%		
	RX200			6wt%	
	R50				6wt%
弾性率(N/mm ²)		2.00	2.76	1.93	1.61
引張り強さ(N/mm ²)		3.04	2.67	1.78	2.80

【0035】

〔比較例1〕

2液硬化のシリコーンゴムを金属板上にドクターブレードにてコートし、連続炉にてパ

ーオキサイド架橋を行ない、二次加硫の後0.3mm厚の絶縁膜を作製した。このものの絶縁特性を評価したところ、200℃にて 10^{-12} ・cm以下まで低下し、高温時での絶縁特性に問題を生じた。

シリコンゴム原料に上記アルミナを添加し、3本ロールを用いて混練した。得られたゴム原料を、Tダイを用いて押出しシート成形体を得た。このシートを連続炉にてパーオキサイド架橋を行ない、二次加硫の後熱伝導シートを作製した。なおアルミナは75質量%しか添加できなかった。

この被膜は熱伝導度で $1.4\text{ W/m}\cdot\text{K}$ で、耐熱特性も180℃と実施例1のシートよりも放熱性に劣る。

【産業上の利用可能性】

【0036】

本発明の有機・無機ハイブリット材料からなる耐熱性熱伝導性材料は、特に電子写真印刷装置で用いる耐熱ローラー、電気部材である耐熱性熱伝導部材、放熱材料等に応用される。

【手続補正3】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】全図

【補正方法】削除

【補正の内容】