

(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2009-203373

(P2009-203373A)

(43) 公開日 平成21年9月10日(2009.9.10)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 83/07 (2006.01)		C O 8 L 83/07	4 J O O 2
C O 8 L 83/05 (2006.01)		C O 8 L 83/05	
C O 8 L 83/06 (2006.01)		C O 8 L 83/06	
C O 8 K 3/00 (2006.01)		C O 8 K 3/00	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2008-47956 (P2008-47956)	(71) 出願人	000221111
(22) 出願日	平成20年2月28日 (2008.2.28)		モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社
			東京都港区赤坂五丁目2番20号
		(74) 代理人	100077849
			弁理士 須山 佐一
		(72) 発明者	大畠 弘二
			東京都港区赤坂五丁目2番20号 モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社内
		(72) 発明者	田村 長
			東京都港区赤坂五丁目2番20号 モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社内
			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】

【課題】熱伝導性充填剤の配合量を増しても柔軟性を失うことなく、かつ優れた熱伝導性を併せ持つ硬化性のシリコン組成物を提供する。

【解決手段】(A) 1分子中にケイ素原子結合アルケニル基を平均0.6個以上2個未満有し、23における粘度が0.01~0.5Pa・sのポリオルガノシロキサン100重量部と、(B) 熱伝導性充填剤200~5000重量部と、(C) 1分子中にケイ素原子結合水素原子を平均3個以上有するポリオルガノハイドロジェンシロキサンを、前記(A)成分中のアルケニル基1個に対して水素原子が0.2~2個となる量と、(D) 1分子中にケイ素原子結合加水分解性基(アルコキシ基)を1個有し、かつアルケニル基を含有しないポリオルガノシロキサン10~80重量部、および(E)白金系触媒の触媒量をそれぞれ含有する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 1 分子中にケイ素原子に結合したアルケニル基を平均して 0.6 個以上 2 個未満有し、23 における粘度が 0.01 ~ 0.5 Pa・s であるポリオルガノシロキサン 100 重量部と、

(B) 熱伝導性充填剤 200 ~ 5000 重量部と、

(C) 1 分子中にケイ素原子に結合した水素原子を平均して 3 個以上有するポリオルガノヒドロジェンシロキサンを、前記 (A) 成分中のアルケニル基 1 個に対して、本成分中のケイ素原子に結合した水素原子が 0.2 ~ 2 個となる量と、

(D) 1 分子中にケイ素原子に結合した加水分解性基であるアルコキシ基を 1 個有し、かつアルケニル基を含有しないポリオルガノシロキサン 10 ~ 80 重量部、および

10

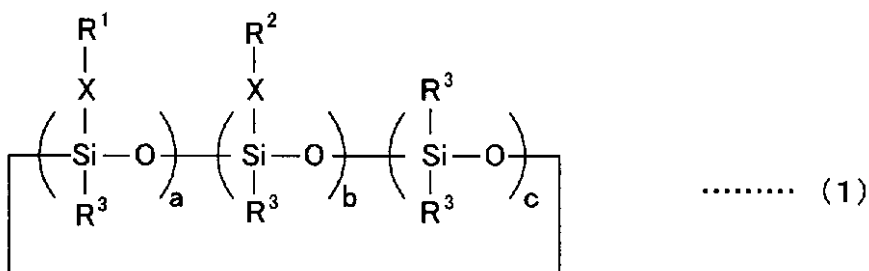
(E) 白金系触媒の触媒量

を含有す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】

前記 (D) 成分は、下記一般式 (1) :

【化 1】

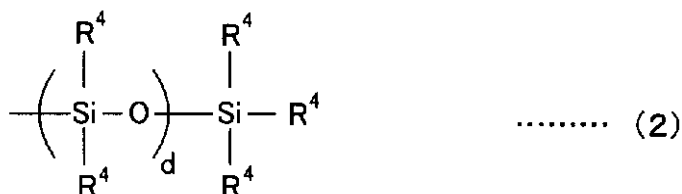


20

(式中、 R^1 は炭素原子数 1 ~ 4 のアルコキシ基を含有するシリル基を有する 1 価の炭化水素基、 R^2 は下記一般式 (2) で表されるシロキサン、または炭素原子数 6 ~ 18 の 1 価の炭化水素基、 R^3 は独立に炭素原子数 1 ~ 6 の 1 価の炭化水素基または水素原子、 X は独立に炭素原子数 2 ~ 10 の 2 価の炭化水素基、 a は 1、 b は 1 以上の整数、 c は 0 以上の整数、 $a + b + c$ は 4 ~ 20 の整数である。) で表されるアルコキシ基含有シリル基を有する環状シロキサン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。

30

【化 2】



40

(式中、 R^4 は独立に炭素原子数 1 ~ 12 の 1 価の炭化水素基、 d は 2 ~ 500 の整数である。)

【請求項 3】

前記 (B) 成分が、金属粉体、金属酸化物、窒化物、ケイ化物および人工ダイヤモンドから選ばれる充填剤の少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の熱伝導性シリコーン組成物。

【請求項 4】

ゲル状、あるいは表面のみ硬化して内部は未硬化の硬化物を形成することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載の熱伝導性シリコーン組成物。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、柔軟性に優れ良好な熱伝導性を有する、ゲル状あるいは表面のみ硬化して内部は未硬化（粘土状）の硬化物を得ることができる熱伝導性シリコン組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から電子部品の多くには、使用時の温度上昇による損傷や性能低下を防止するために、ヒートシンク等の放熱部材が広く用いられており、電子部品から発生する熱を放熱部材に効率よく伝導させるため、一般に電子部品と放熱部材の間には熱伝導性材料が介在されている。

10

【0003】

熱伝導性材料としては、放熱シートや放熱グリースが知られている。一般に、放熱シートは手軽にマウントできるメリットはあるが、発熱性電子部品であるCPUや放熱フィン等の表面にはミクロ的に多数の凹凸があるため、それらの被着面へ確実に密着することが難しい。そのため、放熱部材と放熱シートとの間等に空気層が介在し、その結果放熱効果を十分に発揮できないという不都合がある。

【0004】

これに対して、放熱グリースはその性状が液体に近く、放熱シートに比べて発熱性電子部品や放熱部材表面の凹凸に影響されることなく、両者に密着して界面熱抵抗を小さくすることができるという利点があるが、他の部品を汚したり、長時間使用するとオイルの流出がある等の問題があった。

20

【0005】

そのような理由から、液状シリコンゴム組成物をベース成分とし、接着性付与剤等を配合したポッティング用の熱伝導性シリコン組成物が提示されている（例えば特許文献1参照）。

【0006】

しかしながら、特許文献1に記載された熱伝導性シリコン組成物においては、熱伝導性を付与する充填剤の配合量が少ないため、熱伝導性が十分ではなかった。そして、熱伝導性を向上させるために充填剤の配合量を増すと、硬化後の組成物が硬く極めて脆くなり、CPU等の基材から剥がれてしまう結果、界面の熱抵抗が上昇する等の問題があった。近年の電子部品の高集積化、高速化に伴う発熱量のさらなる増大により、熱伝導性に優れたシリコン組成物が求められているが、従来の組成物ではこのような要求に十分にえられるものではなかった。

30

【特許文献1】特開平08-208993号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、熱伝導性充填剤の配合量を増しても柔軟性を失うことがなく、かつ優れた熱伝導性を併せ持つ硬化性のシリコン組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

40

【0008】

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、（A）1分子中に含有させるケイ素原子結合アルケニル基数が所定の範囲にあるポリオルガノシロキサンをベース成分とし、これに架橋剤である（C）ポリオルガノハイドロジェンシロキサンと、（D）ケイ素原子に結合した加水分解性基（アルコキシ基）を有するポリオルガノシロキサンを配合することによって、（B）熱伝導性充填剤の配合量を増加させることができ、その結果十分な熱伝導性を有しかつ柔軟性に優れた熱伝導性シリコン組成物が得られることを見出した。

【0009】

すなわち、本発明の熱伝導性シリコン組成物は、（A）1分子中にケイ素原子に結合

50

したアルケニル基を平均して0.6個以上2個未満有し、23における粘度が0.01~0.5 Pa・sであるポリオルガノシロキサン100重量部と、(B)熱伝導性充填剤200~5000重量部と、(C)1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を平均して3個以上有するポリオルガノハイドロジェンシロキサンを、前記(A)成分中のアルケニル基1個に対して、本成分中のケイ素原子に結合した水素原子が0.2~2個となる量と、(D)1分子中にケイ素原子に結合した加水分解性基であるアルコキシ基を1個有し、かつアルケニル基を含有しないポリオルガノシロキサン10~80重量部、および(E)白金系触媒の触媒量を含有することを特徴としている。

【発明の効果】

【0010】

上記構成により、良好な熱伝導性を有しかつ柔軟性に優れた硬化物を形成する熱伝導性シリコーン組成物を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明の熱伝導性シリコーン組成物について詳細に説明する。

【0012】

〔(A)成分〕

(A)成分のアルケニル基含有ポリオルガノシロキサンは、1分子中にケイ素原子に結合したアルケニル基を(A)成分全体の平均で0.6個以上2個未満有するものである。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペテニル基、ヘキセニル基等の炭素原子数2~6の基が挙げられ、好ましくはビニル基である。

【0013】

1分子中のアルケニル基の数が(A)成分全体の平均で0.6個より少ないと、架橋に参与しない(A)成分(ポリオルガノシロキサン)の量が増加するため、加熱反応後においても硬化物が得られず、未硬化のまま(粘土状)となる。また、アルケニル基の数が平均2個以上の場合には、硬化物が硬さ80以上のゴム状となり、柔らかなゲル状にならない。そのため、発熱性電子部品や放熱部材の表面への密着性が不十分となり好ましくない。

【0014】

(A)成分であるアルケニル基含有ポリオルガノシロキサンにおいて、ケイ素原子に結合した前記アルケニル基以外の有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基のようなアルキル基、フェニル基のようなアリール基、 α -フェニルエチル基、 α -フェニルプロピル基のようなアラルキル基、およびクロロメチル基、シアノエチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基のような置換炭化水素基が例示される。合成が容易なこと、未硬化の状態で取り扱いやすいこと、並びにゲル状物の耐熱性や物理的性質の点から、メチル基であることが好ましい。耐寒性を要求される場合は、全有機基の8モル%までフェニル基を導入することが好ましく、特に高い耐熱性、耐放射線性を要求される場合は、全有機基の50モル%までフェニル基を導入することが好ましい。

【0015】

(A)成分であるアルケニル基含有ポリオルガノシロキサンのシロキサン骨格は、得られるゲル状物に適度の柔らかさを与えることから、実質的に直鎖状であることが好ましいが、少量の分岐が存在してもよい。また、少量の環状ポリオルガノシロキサンが共存していても差し支えないが、環状ポリオルガノシロキサンがケイ素原子結合アルケニル基を有する場合、その反応性は低く、ゲル状物の形成に寄与しないことになる。

【0016】

(A)ポリオルガノシロキサン中のアルケニル基は、分子骨格の中間のケイ素原子および末端のケイ素原子のいずれに結合していてもよいが、反応速度や反応によりゲル状物を形成する効果の点から、分子末端のケイ素原子に結合していることが好ましい。(A)成分の粘度は、成分全体として23において0.01~0.5 Pa・s、好ましくは0.

10

20

30

40

50

0.3 ~ 0.3 Pa・s とする。(A) 成分の粘度が 0.01 Pa・s よりも低いと、加熱反応後にゲル状物を得ることが難しい。また、粘度が 0.5 Pa・s を超えると、後述する(B) 成分を配合した後の粘度上昇が大きく、作業性が悪くなる。

【0017】

(A) 成分であるケイ素原子結合アルケニル基(以下、単にアルケニル基と記す。)を平均で 0.6 個以上 2 個未満有するポリオルガノシロキサンを得るには、例えば、両末端にアルケニル基を有するポリオルガノシロキサンと、アルケニル基を含有しない直鎖状ないし分岐状のポリオルガノシロキサンを、前記したアルケニル基の平均個数を満足させるように、かつ前述の粘度範囲を実現する平均分子量となるように配合し、硫酸、塩酸、活性白土等の酸触媒、または水酸化カリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム等のアルカリ触媒の存在下に、常法によりシロキサンの切断、平衡化を行う。この場合、原料の一部として、環状ポリシロキサン特にビニル基を含有しない環状ポリシロキサンを併用してもよい。平衡化の後、常法により触媒を除去し、減圧下で加熱し、副生する低分子ポリオルガノシロキサンないし未反応の低分子ポリオルガノシロキサンを除去することにより精製される。

10

【0018】

さらに、このような方法により得られた 1 分子中に 1 個未満(例えば 0.5 個)のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサンと、両末端にアルケニル基を有するポリオルガノシロキサンとを混合し調製しても良い。またさらに、アルケニル基数が平均で 1 個以上 2 個未満のものを得るには、片側末端にアルケニル基を有するポリオルガノシロキサンと、両末端にアルケニル基を有するポリオルガノシロキサンとを単に混合してもよい。すなわち、アルケニル基含有数の異なる複数種類のものを混合し、1 分子当たり平均して 0.6 個以上 2 個未満のアルケニル基を有するようにすることができる。

20

【0019】

[(B) 成分]

(B) 成分は、本発明の組成物に熱伝導性を付与するための熱伝導性充填剤であり、金属粉体、金属酸化物、窒化物、ケイ化物、人工ダイヤモンド等が挙げられる。より具体的には、アルミナ(酸化アルミニウム)、酸化亜鉛、シリカ(酸化ケイ素)、酸化マグネシウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、金属粉体、炭化ケイ素、ダイヤモンド、水酸化アルミニウム、カーボン等が例示される。1 種を単独でまたは 2 種以上を混合して用いることができる。

30

【0020】

(B) 成分の平均粒径は、50 μ m 以下、より好ましくは 0.1 ~ 40 μ m である。平均粒径が 50 μ m を超えると、分散性が悪くなり、組成物を放置しておく(B)熱伝導性充填剤が沈降しやすくなる。また、(B)成分である熱伝導性充填剤の形状は、球状、不定形状のいずれでもよい。なお、平均粒径は、レーザ回折法により測定した値である。

【0021】

(B) 成分の配合量は、前記(A) 成分 100 重量部に対して、200 ~ 5000 重量部、好ましくは 800 ~ 4000 重量部である。200 重量部未満であると、硬化後のゲル状物において所望の高い熱伝導率が得られない。一方、5000 重量部を超えると、組成物の流動性が低下して作業性が悪化し易くなる。なお、平均粒径の異なる 2 種類以上の熱伝導性充填剤を併用することにより、充填剤の粒子を組成物中に細密に充填することができ、より高配合が可能となる。

40

【0022】

[(C) 成分]

(C) 成分のポリオルガノハイドロジェンシロキサンは架橋剤であり、1 分子中にケイ素原子に結合した水素原子を平均して 3 個以上有する。この水素原子は、分子鎖末端のケイ素原子に結合していても、分子鎖中間のケイ素原子に結合していても、両者に結合していてもよい。

【0023】

50

(C)成分としては、一般式：

$R^5_p H_q SiO_{[4-(p+q)]/2}$
で示されるものが用いられる。

【0024】

式中、 R^5 は、脂肪族不飽和結合を除く、同一または異なる置換または非置換の1価の炭化水素基である。 R^5 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、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基のようなアルキル基；フェニル基、トリル基のようなアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基のようなアラルキル基；およびこれらの基の水素原子の一部または全部がフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子やシアノ基で置換されているもの、例えばクロロメチル基、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。合成のし易さ、コストの点から、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基等の炭素原子数1～4のアルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

10

【0025】

p、qは、それぞれ、 $0 \leq p \leq 2$ 、 $0 < q \leq 2$ 、 $0.5 < p+q \leq 3$ を満足する正数であり、好ましくは $0 \leq p \leq 1.9$ 、 $0.01 \leq q \leq 1.0$ 、 $0.6 \leq p+q \leq 2.8$ を満足する正数である。

【0026】

(C)成分の分子構造としては、直鎖状、分岐鎖状、環状あるいは三次元網目状のいずれであってもよく、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することもできる。例えば、1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を2個有するポリオルガノハイドロジェンシロキサンと、1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を4個以上有するポリオルガノハイドロジェンシロキサンとを混合し調製してもよい。すなわち、ケイ素原子結合水素原子の含有数の異なる複数種類のものを混合し、1分子当たり平均して3個以上の水素原子を有するようにすることができる。(C)成分の23における粘度は、 $0.001 \sim 1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、好ましくは $0.01 \sim 0.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である。

20

【0027】

(C)成分の配合量は、(A)成分のアルケニル基1個に対して、(C)成分のケイ素原子に結合した水素原子が $0.2 \sim 2$ 個となる量であり、好ましくは $0.4 \sim 1.5$ 個となる量である。ケイ素原子に結合した水素原子が 0.2 個未満では、硬化物の十分な架橋が得られず、所望の硬化性を得ることが難しい。一方、2個を超えると、硬化物全体としてゴム状の弾性体になりやすく、柔軟性に優れたゲル状物を得ることができない。

30

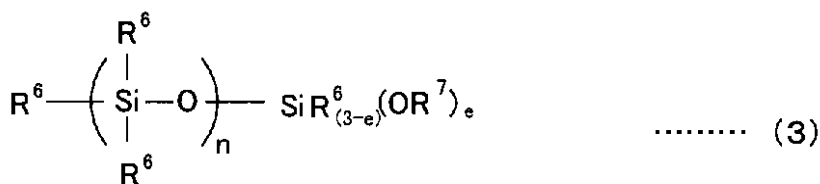
【0028】

[(D)成分]

(D)成分であるポリオルガノシロキサンは、(B)成分である熱伝導性充填剤を高充填しても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り、1分子中にケイ素原子に結合した加水分解性基であるアルコキシ基を1個有し、かつアルケニル基を含有しない加水分解性基含有ポリオルガノシロキサンである。下記一般式(3)：

【化3】

40



(式中、 R^6 は非置換または置換の1価炭化水素基であり、各々の R^6 は同一でも異なってもよい。また、 R^7 はアルキル基である。 n は $5 \sim 100$ の整数であり、 e は $1 \sim 3$ の整数である。)で表され、23における粘度が $0.03 \sim 0.50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ のポリ

50

オルガノシロキサンが用いられる。１種を単独で使用しても２種以上を併用してもよい。

【００２９】

R⁶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)エチル基が挙げられる。R⁶は好ましくはメチル基、フェニル基である。

10

【００３０】

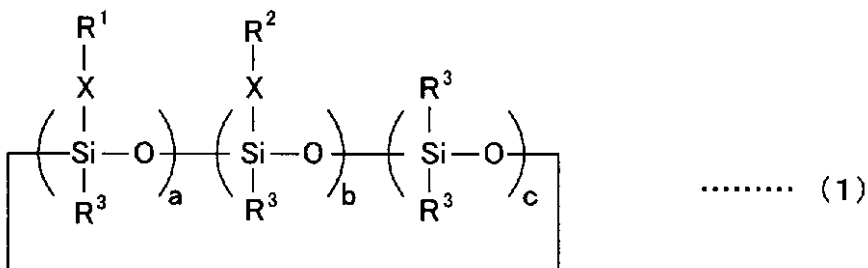
R⁷はアルキル基であり、例えばR⁶について例示したものと同様の直鎖状アルキル基、分岐鎖状アルキル基、環状アルキル基が挙げられる。各々のR⁷は独立しており、すなわち各R⁷は同一でも異なってもよく、特にメチル基、エチル基であることが好ましい。nは5～100の整数である。eは1～3の整数であり、好ましくは3である。

【００３１】

本発明において、(D)成分である加水分解性基含有ポリオルガノシロキサンは、下記一般式(1)：

20

【化４】



30

で表されるアルコキシ基含有シリル基を有する環状シロキサンとすることができる。

【００３２】

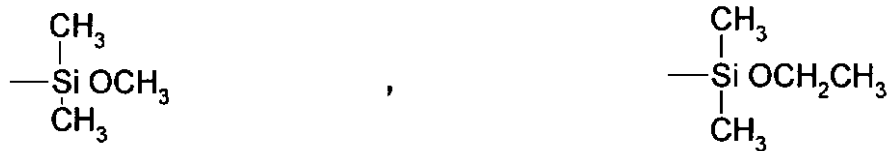
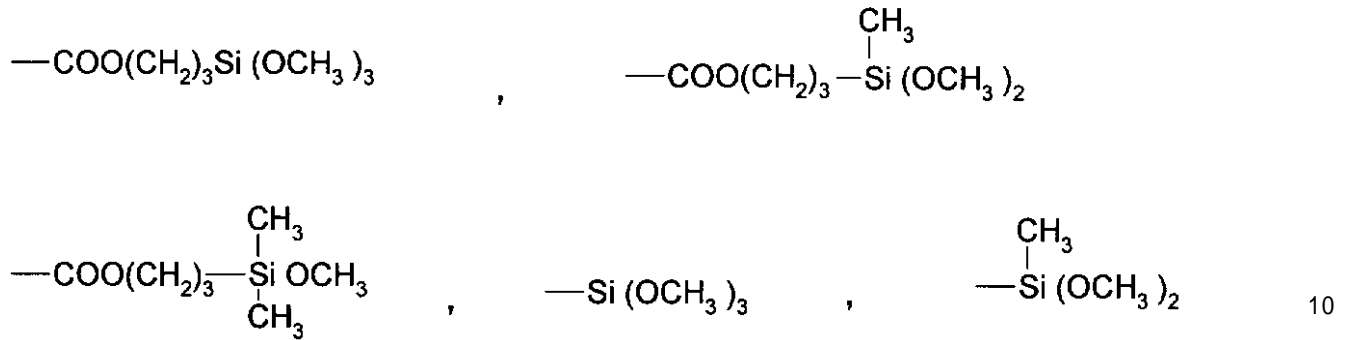
この加水分解性基含有ポリオルガノシロキサンは、前記(B)成分である熱伝導性充填剤の表面処理剤(ウェッター)としての働きを有する。このような加水分解性基含有ポリオルガノシロキサンを製造するには、例えば、水素基を含有する環状シロキサンと、片末端にビニル基を有するシロキサン、およびビニル基と加水分解性基をそれぞれ含有するシラン化合物とを付加反応させることにより、容易に得ることができるという利点がある。

【００３３】

前記一般式(1)において、R¹は炭素原子数1～4のアルコキシ基含有シリル基を有する加水分解性の１価の炭化水素基であり、より具体的には以下の構造を有するものが例示される。

40

【化5】



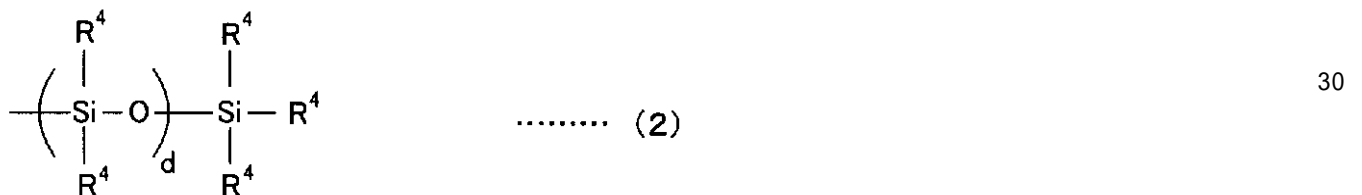
20



【0034】

R² は下記一般式(2)で表されるシロキサン、または炭素原子数6～18の1価の炭化水素基である。

【化6】



【0035】

ここで、dの数は2～500の範囲、好ましくは4～400である。2より小さいと、(B)熱伝導性充填剤を配合しても組成物の流動性に対する効果が少なくなり、したがって高配合が期待できなくなる。500を超えると、それ自体の粘度も高くなるため、(B)熱伝導性充填剤を配合してもやはり組成物の流動性に対する効果が少なくなる。また、R⁴は炭素原子数1～12の1価の炭化水素基であり、アルキル基、パーフルオロアルキル基、アリール基等が挙げられる。各々のR⁴は同一でも異なってもよいが、合成が容易であることからメチル基であることが好ましい。また、R²が長鎖アルキル基の場合、炭素原子数6～18、好ましくは6～14の範囲である。炭素原子数が6より小さいと、(B)熱伝導性充填剤を配合しても組成物の流動性に対する効果が少なくなり、したがって高配合が期待できなくなる。炭素原子数が18を超えると、固体を呈するため、取り扱いが不便になり、それ自体を均一に分散させることが困難になる。

40

【0036】

また、このようなR¹およびR²と環状シロキサン部とを結合するXは、炭素原子数2～10の2価の炭化水素基であり、—CH₂CH₂—、—CH₂CH₂CH₂—、—CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂—、—CH₂CH(CH₃)—、—CH₂CH(CH₃)CH₂—

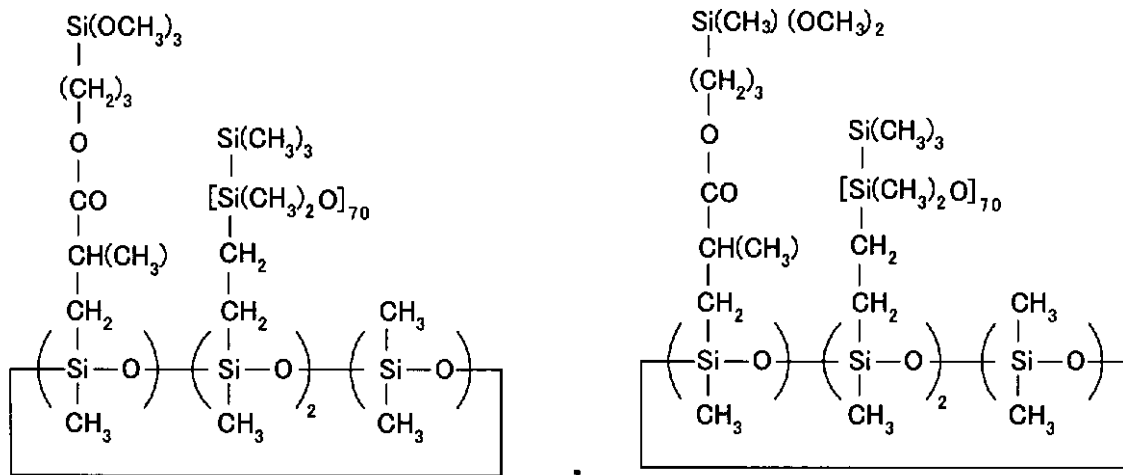
50

3) CH_2 - のようなアルキレン基が例示される。さらに、 R^3 は炭素原子数 1 ~ 6 の 1 価の炭化水素基または水素原子である。各々の R^3 は独立であり各 R^3 は同一でも異なっているてもよいが、合成が容易であることがら、メチル基、水素基であることが好ましい。 a は 1、 b は 1 以上の整数、好ましくは 1 または 2 である。 c は 0 以上の整数、好ましくは 0 または 1 である。 $a + b + c$ の和は、4 ~ 20 の整数であるが、合成が容易であることから 4 であることが好ましい。

【0037】

このような加水分解性基含有ポリオルガノシロキサンとしては、下記化合物を挙げることができるが、これに限定されるものではない。

【化7】



10

20

【0038】

(D) 成分である加水分解性基含有ポリオルガノシロキサンの配合量は、(A) 成分 100 重量部に対して 10 ~ 80 重量部、より好ましくは 20 ~ 60 重量部である。10 重量部未満である場合には、(B) 成分である熱伝導性充填剤の表面処理効果が少なくなり、高配合ができなくなる。また、80 重量部を超えると、硬化後の硬化物から本成分が染み出し、周辺部を汚染するため好ましくない。

30

【0039】

[(E) 成分]

(E) 成分としては、ヒドロシリル化反応に用いる触媒として周知の白金系触媒を使用することができる。白金系触媒としては、例えば白金黒、塩化第二白金、塩化白金酸、塩化白金酸と一価アルコールとの反応物、塩化白金酸とオレフィン類やビニルシロキサンとの錯体、白金ビスアセトアセテート等が挙げられる。

【0040】

(E) 成分の配合量は、組成物の硬化に必要な量であればよく、所望の硬化速度等に応じて適宜調整することができる。通常、組成物の合計量に対して、白金元素に換算して 0.01 ~ 100 ppm の範囲とすることが好ましい。配合量が 0.01 ppm 未満であると、組成物が十分に硬化しにくくなり、一方 100 ppm を超える量を配合しても組成物の硬化速度が顕著に向上しにくい。

40

【0041】

[その他任意成分]

本発明の熱伝導性シリコーン組成物は、上記 (A) ~ (E) の各成分を基本成分とし、これらに必要なに応じて本発明の目的を損なわない範囲で、補強性シリカ、難燃性付与剤、耐熱性向上剤、可塑剤、着色剤、接着性付与剤等を添加してもよい。

【0042】

[熱伝導性シリコーン組成物の製造方法]

本発明の熱伝導性シリコーン組成物を製造する場合において、各成分の添加順序は特に限

50

定されるものではないが、例えば、ベースポリマーである（Ａ）成分と（Ｂ）成分である熱伝導性充填剤、およびウェッター成分である（Ｄ）加水分解性基含有ポリオルガノシロキサンを、後述する混練機で混練した後、（Ｅ）成分である白金系触媒と（Ｃ）成分である架橋剤、および必要に応じてその他の任意成分を添加して混練することが好ましい。混練機としては、周知の装置を使用することができ、必要に応じて加熱手段および冷却手段を備えたプラネタリーミキサー、３本ロール、ニーダー、品川ミキサー等が挙げられる。これらを単独でまたは組み合わせて使用することができる。

【００４３】

本発明の熱伝導性シリコーン組成物の粘度は、２３において５０～５００Pa・sであることが好ましい。粘度が５００Pa・sを超えると、例えばシリンジ等に組成物を収容して発熱性電子部品と放熱部材との間隙に注入する際に吐出し難くなり、作業性の低下を招きやすい。一方、５０Pa・s未満であると、塗布時に液ダレを起こしやすい。

10

【００４４】

本発明の熱伝導性シリコーン組成物の硬化方法としては、該組成物を室温で放置する方法や、５０～２００の温度で加熱する方法が挙げられる。迅速に硬化させる観点から、加熱する方法を採ることが好ましい。得られる硬化物はゲル状、あるいは表面のみが硬化しており内部は未硬化（粘土状）を呈し、極めて柔らかく柔軟性に優れている。そして、このゲル状物は熱伝導性に優れており、発熱性電子部品や放熱フィンのような放熱部材の形状に沿うように変形するため、これらに応力をかけることなく、良好な放熱特性を示す。

20

【００４５】

また、硬化物の２３における熱伝導率（熱線法で測定）は、 $2.0\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上、好ましくは $3.0\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上である。熱伝導率が $2.0\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 未満であると、熱伝導性能が不十分になる場合があり用途が限定されやすい。

【００４６】

このように本発明の熱伝導性シリコーン組成物において、（Ｂ）成分である熱伝導性充填剤を高充填しても極めて柔軟性に優れたシリコーンゲル硬化物を得ることができるため、熱伝導性が高くかつ放熱部材への塗布や設置の作業性に優れている。したがって、発熱性電子部品と放熱部材との間に介在される熱伝導性材料として好適している。

30

【００４７】

次に、本発明の熱伝導性シリコーン組成物を用いた半導体装置について図面を参照して説明する。図１は、半導体装置の構成を模式的に示す断面図である。

【００４８】

半導体装置１は、配線基板２に実装されたＣＰＵ３等の発熱性電子部品とヒートシンク４等の放熱部材との間に、上述した熱伝導性シリコーン組成物のゲル状硬化物５を介在させてなる。ゲル状硬化物５の厚さは、５～３００μmであることが好ましい。厚さが５μmより薄いと、押圧の僅かなずれによりＣＰＵ３とヒートシンク４との間に隙間が生じるおそれがある。一方、３００μmより厚いと、熱抵抗が大きくなり、放熱効果が悪化し易い。

40

【００４９】

このような半導体装置１は、配線基板２に実装されたＣＰＵ３に、例えばシリンジで熱伝導性シリコーン組成物を５～３００μmの厚みで塗布し、加熱硬化させた後、ヒートシンク４と配線基板２とをクランプ６等で押圧することによって得られる。

【実施例】

【００５０】

本発明の熱伝導性シリコーン組成物を実施例により詳細に説明する。実施例および比較例で得られた熱伝導性シリコーン組成物は、以下に示すようにして評価した。実施例１～３では、加熱硬化させることにより、ゲル状あるいは表面のみが硬化し内部は未硬化（粘土状）の硬化物が得られたので、針入度を測定した。これに対して、比較例１，２ではゴム状の硬化物が得られたので、硬さの測定を行なった。比較例３，４では未硬化の状態の

50

ままで粘土状を呈していたので、針入度および硬さの測定を行なうことができなかった。これらの結果を表 1 に示した。なお、表 1 に示した特性は 2 3 において測定した値であり、平均粒径はレーザ回折法により測定した値である。

【 0 0 5 1 】

[粘度]

(A - 1) ~ (A - 4) を混合した (A) 成分全体としての粘度は、2 3 において回転粘度計を用いて測定した。

【 0 0 5 2 】

[針入度]

実施例 1 ~ 3 で得られたシリコン組成物 4 0 m l を、容量 5 0 m l の耐熱ガラス製ビーカーに採り、1 2 5 の熱風乾燥機中で 1 時間加熱して硬化させることにより、ゲル状物 (シリコンゲル) を得た。このゲル状物を室温に冷却した後、A S T M D 1 4 0 3 に拠り 1 / 4 コーンを用いて針入度を測定した。

【 0 0 5 3 】

[硬さ]

比較例 1 ~ 4 で得られたシリコン組成物を注型し、1 2 5 の熱風乾燥機中で 1 時間加熱して硬化させることにより、厚さ 6 m m のシート状の硬化物を作製した。このシートの硬さを、J I S K 6 2 5 3 に拠りタイプ A デュロメータを用いて測定した。

【 0 0 5 4 】

[熱伝導率]

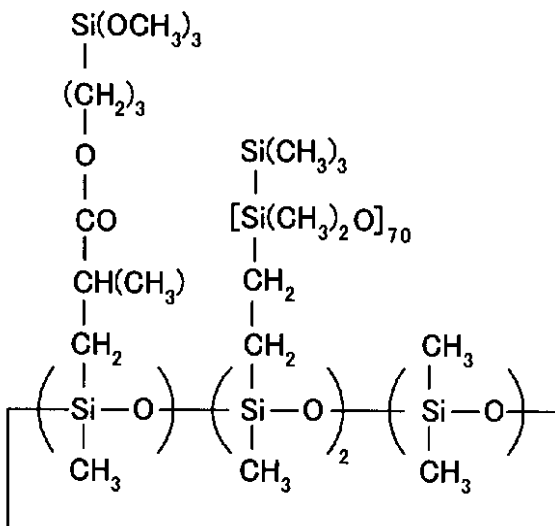
実施例 1 ~ 3 および比較例 1 , 2 で得られたシリコン組成物を深さ 2 . 5 c m の型に流し込み、1 2 5 の熱風乾燥機中で 1 時間加熱して硬化させた。硬化物を室温に冷却した後、熱線法に従い、京都電子工業 (株) 社製の熱伝導率計 (商品名 : Q T M - 5 0 0) を用いて熱伝導率を測定した。

【 0 0 5 5 】

実施例 1

(A - 1) 2 3 における粘度が 0 . 1 P a ・ s であり、1 分子中に平均して 0 . 5 個のビニル基を有するポリジメチルシロキサン 9 0 重量部、(A - 3) 2 3 における粘度が 0 . 0 3 P a ・ s であり、1 分子中に平均して 2 個のビニル基を有するポリジメチルポリシロキサン 1 0 重量部、(B - 1) 平均粒径 1 0 μ m の丸み状のアルミニウム粉 5 8 0 重量部、(B - 2) 平均粒径 0 . 5 μ m の丸み状の酸化亜鉛粉 6 7 0 重量部、および (D) 下記式 :

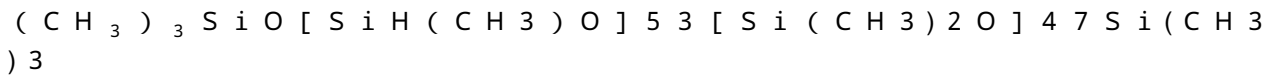
【 化 8 】



で表される加水分解性基含有ポリオルガノシロキサン 3 0 重量部を、プラネタリーミキサーで 1 5 0 に加熱して 1 2 0 分間混練した後、3 0 まで冷却した。

【 0 0 5 6 】

次いで、(E)塩化白金酸のビニルシロキサン錯体化合物(白金量2.0重量%)2重量部(白金量として5ppm)と、(C)23における粘度が0.1Pa・sであり、下記式：



で表されるポリオルガノハイドロジェンシロキサン(Si-H基の含有量7.8mmol/g)2.4重量部をさらに添加し均一に混練して、熱伝導性シリコン組成物を得た。この組成物の特性を測定し、結果を表1に示した。

【 0 0 5 7 】

実施例 2

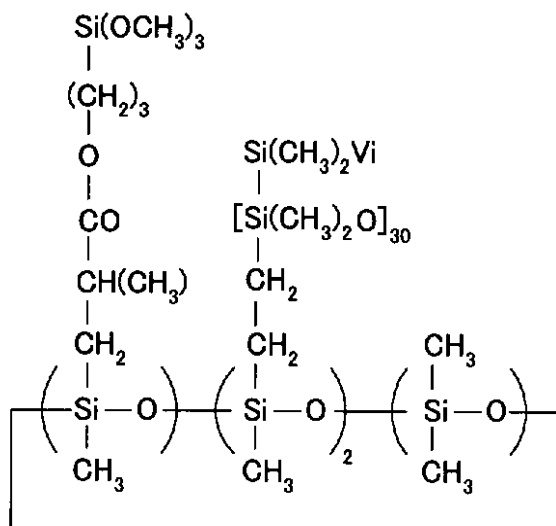
(C)成分であるポリオルガノハイドロジェンシロキサンの配合量を1.5重量部とした以外は、実施例1と同様にして、熱伝導性シリコン組成物を得た。この組成物の特性を測定し、結果を表1に示した。

【 0 0 5 8 】

実施例 3

(A-1)23における粘度が0.1Pa・sであり、1分子中に平均して0.5個のビニル基を有するポリジメチルシロキサン70重量部、(A-4)下記式：

【化9】



で表される、ビニル基(式中、Viで示す。)を有するポリオルガノシロキサン30重量部、(B-1)平均粒径10μmの丸み状のアルミニウム粉610重量部、(B-2)平均粒径0.5μmの丸み状の酸化亜鉛粉710重量部、および実施例1と同様の(D)加水分解性基含有ポリオルガノシロキサン30重量部を、プラネタリーミキサーで150に加熱して120分間混練した後、30まで冷却した。

【 0 0 5 9 】

次いで、(E)塩化白金酸のビニルシロキサン錯体化合物(白金量2.0重量%)2重量部(白金量として5ppm)と、(C)23における粘度が0.1Pa・sのポリオルガノハイドロジェンシロキサン(Si-H基の含有量7.8mmol/g)4.1重量部をさらに添加し均一に混練して、熱伝導性シリコン組成物を得た。この組成物の特性を測定し、結果を表1に示した。

【 0 0 6 0 】

比較例 1

実施例1の(A-1)23における粘度が0.1Pa・sで1分子中に平均して0.5個のビニル基を有するポリジメチルポリシロキサン90重量部の代わりに、(A-2)23における粘度が0.1Pa・sで1分子中に平均して2個のビニル基を有するポリジ

メチルシロキサン 90 重量部を使用した。また、実施例 1 の (C) 成分であるポリオルガノハイドロジェンポリシロキサンの配合量を 5.9 重量部とした。それ以外は実施例 1 と同様に、熱伝導性シリコーン組成物を得た。この組成物の特性を測定し、結果を表 1 に示した。

【0061】

比較例 2

実施例 1 の (A-1) 23 における粘度が 0.1 Pa・s で 1 分子中に平均して 0.5 個のビニル基を有するポリジメチルポリシロキサン 90 重量部の代わりに、(A-2) 23 における粘度が 0.1 Pa・s で 1 分子中に平均して 2 個のビニル基を有するポリジメチルシロキサン 90 重量部を使用した。また、実施例 1 の (C) 成分であるポリオルガノハイドロジェンポリシロキサンの配合量を 3.6 重量部とした。それ以外は実施例 1 と同様に、熱伝導性シリコーン組成物を得た。この組成物の特性を測定し、結果を表 1 に示した。

10

【0062】

比較例 3

実施例 1 の (A-1) 23 における粘度が 0.1 Pa・s で 1 分子中に平均して 0.5 個のビニル基を有するポリジメチルポリシロキサン 90 重量部の代わりに、(A-2) 23 における粘度が 0.1 Pa・s で 1 分子中に平均して 2 個のビニル基を有するポリジメチルシロキサン 90 重量部を使用した。また、実施例 1 の (C) 成分であるポリオルガノハイドロジェンポリシロキサンの配合量を 3.2 重量部とした。それ以外は実施例 1 と同様に、熱伝導性シリコーン組成物を得た。この組成物の特性を測定し、結果を表 1 に示した。

20

【0063】

比較例 4

実施例 1 の (A-1) 23 における粘度が 0.1 Pa・s で 1 分子中に平均して 0.5 個のビニル基を有するポリジメチルポリシロキサンの配合量を 100 重量部とし、(A-3) 23 における粘度が 0.03 Pa・s で 1 分子中に平均して 2 個のビニル基を有するポリジメチルシロキサンの配合量を 0 重量部とした。また、(C) 成分であるポリオルガノハイドロジェンポリシロキサンの配合量を 1.3 重量部とした。それ以外は実施例 1 と同様に、熱伝導性シリコーン組成物を得た。この組成物の特性を測定し、結果を表 1 に示した。

30

【0064】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
(A)成分 0.1Pa.s)	90	90	70	90	90	90	100
(A-2)成分:平均2個のビニル基を有するポリジメチルシロキサン(粘度0.1Pa.s)				90	90	90	
(A-3)成分:平均2個のビニル基を有するポリジメチルシロキサン(粘度0.03Pa.s)	10	10	30	10	10	10	
(A-4)成分:ビニル基含有ポリオルガノロキサン							
(B)成分							
(B-1)成分:平均粒径10 μ mのアルミニウム粉	580	580	610	580	580	580	580
(B-2)成分:平均粒径0.5 μ mの酸化亜鉛粉	670	670	710	670	670	670	670
(C)成分							
側鎖に53mol%水素基を有するポリメチルハイドロジェンシロキサン	2.4	1.5	4.1	5.9	3.6	3.2	1.3
(D)成分							
加水分解性基含有シロキサン	30	30	30	30	30	30	30
(E)成分							
白金系化合物(白金元素換算)							
(A)成分の1分子当たりのビニル基(個)	5ppm	5ppm	5ppm	5ppm	5ppm	5ppm	5ppm
H/Vi	0.8	0.8	1.0	2	2	2	0.5
(A-1)~(A-4)を混合した(A)成分全体としての粘度 (Pa.s)	1.3	0.8	1.3	1.3	0.8	0.7	1.3
硬さ(タイプA)	0.09	0.09	0.08	0.09	0.09	0.09	0.1
針入度	-	-	-	90	80	未硬化(粘土状)	未硬化(粘土状)
熱伝導率(W/mK)	20	60 *1	15	-	-	-	-
	4	4.1	4.1	3.9	4.1	-	-

*1 ; 表面のみ硬化し、内部は未硬化の粘土状

【 0 0 6 5 】

表 1 から明らかなように、実施例 1 ~ 3 で得られたシリコーン組成物は、(B) 成分で

10

20

30

40

50

ある熱伝導性充填剤が高い配合比率で充填されているが、硬化後の組成物（シリコーンゲル）が、針入度 15 ～ 60 と柔軟性を失うことがない。また、熱伝導率が $4 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以上と高く、優れた熱伝導性を有している。

【図面の簡単な説明】

【0066】

【図1】本発明の熱伝導シリコーン組成物を適用した半導体装置の一例を示す断面図。

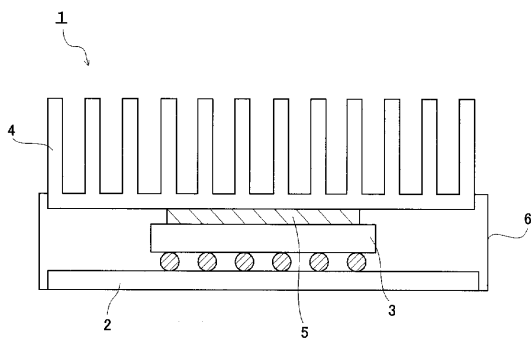
【符号の説明】

【0067】

1 ... 半導体装置、2 ... 配線基板、3 ... CPU、4 ... ヒートシンク、5 ... 熱伝導性シリコーン組成物、6 ... クランプ。

10

【図1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4J002 CP02Y CP04X CP13W DA006 DA066 DD087 DE046 DE076 DE106 DE146
DF016 DJ006 DJ016 DK006 EE047 FD14Y FD157 GQ00