

(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2010-100692

(P2010-100692A)

(43) 公開日 平成22年5月6日(2010.5.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 83/04 (2006.01)	C O 8 L 83/04	4 J O O 2
C O 8 K 3/04 (2006.01)	C O 8 K 3/04	
C O 8 K 3/36 (2006.01)	C O 8 K 3/36	
C O 8 L 83/07 (2006.01)	C O 8 L 83/07	
C O 8 K 3/08 (2006.01)	C O 8 K 3/08	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 15 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2008-271646 (P2008-271646)	(71) 出願人	000002060
(22) 出願日	平成20年10月22日 (2008.10.22)		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	100087631
			弁理士 滝田 清暉
		(74) 代理人	100136342
			弁理士 中村 成美
		(72) 発明者	櫻井 郁男
			群馬県安中市松井田町人見1-10 信越
			化学工業株式会社シリコン電子材料技術
			研究所
		(72) 発明者	橋本 毅
			群馬県安中市松井田町人見1-10 信越
			化学工業株式会社シリコン電子材料技術
			研究所
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 熱圧着用シリコンゴムシート

(57) 【要約】

【課題】 300℃以上という高温下における熱圧着耐久性に優れる上、高精度なフレキシブルプリント基板の成形や、液晶ディスプレイ等における、狭ピッチのリード電極同士の異方性導電膜を介する高精度な熱圧着に好適な、熱圧着用シリコンゴムシートを提供すること。

【解決手段】 下記(A)～(E)成分からなるシリコンゴム組成物をシート状に成形し硬化させてなる、23℃における切断時伸びが50～120%、タイプAデュロメーターで測定した硬さが65～75であると共に、熱伝導率が0.5～1.0W/mKであることを特徴とする熱圧着用シリコンゴムシート。

(A) 平均重合度が3000以上であるオルガノポリシロキサン：100質量部、(B) 金属、金属酸化物、金属窒化物及び金属炭化物から選択される少なくとも1種の熱伝導性粉末：50～250質量部、(C) カーボンブラック粉末：5～60質量部、(D) BET比表面積が50m²/g以上である微粉末補強性シリカ：0～40質量部であって、成分(C)と成分(D)の合計量が10～60質量部となる量、及び、(E) 硬化剤。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 平均重合度が 3000 以上であるオルガノポリシロキサン：100 質量部

(B) 金属、金属酸化物、金属窒化物及び金属炭化物から選択される少なくとも 1 種の熱伝導性粉末：50～250 質量部

(C) カーボンブラック粉末：5～60 質量部

(D) 0～40 質量部の BET 比表面積が $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上である補強性シリカ微粉末を、成分 (C) と成分 (D) の合計量が 10～60 質量部となる量、及び、

(E) 硬化剤

から成るシリコンゴム組成物をシート状に成形し硬化させてなるシリコンゴムシートであって、23℃における切断時伸びが 50～120%、タイプ A デュロメーターで測定した 23℃における硬さが 65～75 であると共に、熱伝導率が $0.5 \sim 1.0 \text{ W/mK}$ であることを特徴とする、熱圧着用シリコンゴムシート。

10

【請求項 2】

(A) 成分である平均重合度が 3000 以上であるオルガノポリシロキサンが、下記平均組成式 (1) で表される、一分子中に少なくとも平均 2 個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンからなる一種以上のオルガノポリシロキサン分子で構成されており、

(A) 成分のオルガノポリシロキサン分子に含有される全 R の 0.10～0.30 モル% がビニル基であり、この (A) 成分のオルガノポリシロキサン分子の全ビニル基量 P (モル%) に、(D) 成分の補強性シリカ粉末の質量部を 100 で除した数値 Q を加えた合計 (P+Q) の値が 0.20～0.50 となるように、前記 (A) 成分と (D) 成分の使用量を調整すると共に、(E) 成分の硬化剤が、一分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子と結合する水素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンと白金系触媒からなる、請求項 1 に記載された熱圧着用シリコンゴムシート；

20

$$\text{R}_n \text{SiO}_{(4-n)/2} \cdots (1)$$

但し、式 (1) 中における、n は 1.9～2.4 の正数、R は置換または非置換の一価炭化水素基を表し、各分子における R の 0.0001～10 モル% はビニル基であり、且つ、80 モル% 以上はメチル基である。

【請求項 3】

(B) 成分である熱伝導性粉末が、金属ケイ素粉末である、請求項 1 又は請求項 2 に記載された熱圧着用シリコンゴムシート。

30

【請求項 4】

金属ケイ素粉末が、平均粒径 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ の粉碎粉末である、請求項 3 に記載された熱圧着用シリコンゴムシート。

【請求項 5】

金属ケイ素粉末が、平均粒径 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ の球状粉末である、請求項 3 に記載された熱圧着用シリコンゴムシート。

【請求項 6】

金属ケイ素粉末の表面に強制酸化膜が形成されている、請求項 3～5 の何れかに記載された、熱圧着用シリコンゴムシート。

40

【請求項 7】

(B) 成分である熱伝導性粉末が、平均粒径 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ の結晶性二酸化ケイ素粉末である、請求項 1 又は 2 に記載された熱圧着用シリコンゴムシート。

【請求項 8】

厚さが $0.05 \sim 1 \text{ mm}$ の範囲である請求項 1～7 の何れかに記載された、熱圧着用シリコンゴムシート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱伝導性を有すると共に被圧着物に均一に圧力をかける目的で使用される熱

50

圧着用シリコーンゴムシートに関し、特に、耐熱性が良好であり、300℃以上で繰り返し圧着が行われても永久変形による劣化が小さく、機械的な破壊に対しても耐久性が良好であって切断時の伸びが適度に小さい上、適度な硬さ及び適度な熱伝導率を有し、液晶ディスプレイ等の電極の接続に用いる異方性導電膜の圧着に使用する熱圧着用シリコーンゴムシート、及び、積層板やフレキシブルプリント基板の成形に適応し得る、高精度の圧着が可能な熱圧着用シリコーンゴムシートに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話、携帯用コンピューター、コンピューター用モニター、ビデオカメラ、デジタルカメラ、ナビゲーションシステム、薄型テレビ等のディスプレイとして、液晶パネル、プラズマディスプレイパネルや有機ELパネルが広く普及している。また、最近では書き換え可能な媒体として電子ペーパーが普及し始めているが、これらの表示パネルにおいては、画像を駆動させるために、パネル側のリード電極と駆動用LSIが搭載されたフレキシブルプリント基板のリード電極とを、異方導電性接着剤を介して熱圧着し、電気的及び機械的に接続することが行われている。

10

【0003】

近年、特に液晶パネルを中心に、高精細化表示の技術が進んで来たことに伴ない、前記リード電極の狭ピッチ化が必要となってきた。しかしながら、異方導電性接着剤を用いたリード電極同士の接続工程においては、それぞれのリード電極成形時の寸法公差に加え、リード電極同士の位置合わせ誤差、フレキシブルプリント基板とパネルとの熱膨張率の違い、及び圧着時のリード電極同士の位置ずれなどが発生するために、狭ピッチ接続は容易なことではなかった。

20

【0004】

熱圧着用シリコーンゴムシートとしては、例えば、シリコーンゴムに窒化ホウ素を配合すると共にガラスクロスで補強したもの（特許文献1）、シリコーンゴムに窒化ホウ素と導電性物質を配合すると共にガラスクロスで補強して、帯電防止性をも付与したもの（特許文献2）、シリコーンゴムに、セラミックや金属などの良熱伝導性物質を配合したもの（特許文献3）等が知られている。しかしながらこれらの熱圧着用シリコーンゴムシートは、基本的に要求される耐熱性やクッション性等が最適化されていないため、これらのシリコーンゴムシートを狭ピッチ接続のために使用した場合には、良好な結果を得ることはできなかった。

30

【特許文献1】特開平5-198344号公報

【特許文献2】特開平6-36853号公報

【特許文献3】特開平6-289352号公報

【0005】

また、シリコーンゴムに、水分を除いた揮発分が0.5%以下であるカーボンブラックを配合して耐熱性を改良したもの（特許文献4）や、BET比表面積が100m²/g以上のカーボンブラックを配合することによって、耐熱性を更に改良した熱圧着用シリコーンゴムシート（特許文献5）が知られている。しかしながら、この熱圧着用シリコーンゴムシートは、耐熱性及び耐久性に極めて優れているものの、狭ピッチ接続に対応したシートとしての切断時の伸び、硬さ及び熱伝導率などが最適化されていないという欠点があった。このように、リード電極の狭ピッチ化に対応することのできる、耐熱性及び耐久性に優れた熱圧着用シリコーンゴムシートは未だ得られていない。

40

【特許文献4】特開平7-11010号公報

【特許文献5】特開2003-261769号公報

【0006】

そこで本発明者等は、耐熱性及び耐久性に優れるだけでなく、リード電極の狭ピッチ化に対応することもできる熱圧着用シリコーンゴムシートについて鋭意検討した。その結果、シリコーンゴムシートの、（1）室温における硬さ、（2）切断時の伸び、及び（3）熱伝導率の3つの特性が、リード電極の狭ピッチ化に対応するために極めて重要であるこ

50

と、及び、熱伝導性粉末として、金属ケイ素粉末及び／又は結晶性二酸化ケイ素粉末を用いることが好適であり、これらの粉末を使用した場合には、シリコンゴムシートの圧縮永久歪を小さくすることが可能となるため繰り返し圧着に基づく永久変形による劣化を小さくすることが容易となることが判明した。更に、上記の両粉末とも低比重であるためシートの比重を軽くすることもでき、シリコンゴムシートの取扱い性も良好になる。

【0007】

尚、金属ケイ素粉末を配合したシリコンとしては、窒化アルミニウムと金属ケイ素粉末を共充填してなる熱伝導性オルガノポリシロキサン組成物（特許文献6）、金属ケイ素を熱伝導性充填剤としてシリコンゴムに配合した熱伝導性シリコン組成物およびその成形体（特許文献7）、平均粒子径が100 μ m以下の金属珪素粉末を配合して、高熱伝導率と低圧縮永久歪を両立させた高熱伝導性シリコンゴム組成物（特許文献8）、平均粒子径が100 μ m以下の金属ケイ素粉末を配合した高熱伝導性熱定着ロール又は定着ベルト用シリコンゴム組成物、及び熱定着ロール又は定着ベルト（特許文献9）が知られているが、これらはいずれも熱圧着用シリコンゴムシートへの応用を考慮しておらず、熱圧着用シリコンゴムシートの用途に対する、硬度、伸び、及び熱伝導率についての最適化はなされていない。

【0008】

【特許文献6】特開平3-14873号公報

【特許文献7】特開2000-63670号公報

【特許文献8】特開2007-138100号公報

【特許文献9】特開2007-171946号公報

【0009】

更に、熱圧着用途を考慮して金属ケイ素粉末を配合したシリコンシートとしては、伝熱性電気絶縁剤として金属ケイ素粉末を配合した伝熱性弾性シート（特許文献10）が知られている。しかしながらこのシートは、熱圧着用途に対する硬度、伸び、及び熱伝導率の最適化がなされていないため、熱圧着シートとして使用する場合には問題があり、特に、狭ピッチ接続用のシートとして使用するには耐えられないものであった。

【特許文献10】特開2007-311628号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

即ち本発明の第1の目的は、300 $^{\circ}$ C以上という高温下における熱圧着耐久性に優れる上、液晶ディスプレイ等における、狭ピッチのリード電極同士を、異方性導電膜を介して圧着させる際に使用する、高精度な熱圧着に好適な熱圧着用シリコンゴムシートを提供することにある。

本発明の第2の目的は、積層板やフレキシブルプリント基板成形時に用いるクッションシートとして好適な、高精度な成形を実現することのできる熱圧着用シリコンゴムシートを提供することにある。

【0011】

本発明者等は、上記の諸目的を達成するために鋭意検討した結果、ベースポリマーである、重合度の高いいわゆるミラブル系のオルガノポリシロキサンに対して、熱伝導性粉末、カーボンブラック粉末及び硬化剤を一定割合で配合すると共に、23 $^{\circ}$ Cにおける切断時の伸びが50～120%、タイプAデュロメーターで測定した23 $^{\circ}$ Cにおける硬さが65～75、熱伝導率が0.5～1.0W/mKとなるように、必要に応じてBET比表面積が50m²/g以上である微粉末補強性シリカを一定量配合し、得られた組成物をシート状に成形した後硬化させた場合には、良好な結果を得ることが出来ることを見出し本発明に到達した。

【課題を解決するための手段】

【0012】

即ち本発明は、

- (A) 平均重合度が3000以上であるオルガノポリシロキサン：100質量部
- (B) 金属、金属酸化物、金属窒化物及び金属炭化物から選択される少なくとも1種の熱伝導性粉末：50～250質量部
- (C) カーボンブラック粉末：5～60質量部
- (D) 0～40質量部のBET比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である補強性シリカ微粉末を、成分(C)と成分(D)の合計量が10～60質量部となる量、及び
- (E) 硬化剤

からなるシリコンゴム組成物をシート状に成形した後硬化させてなるシリコンゴムシートであって、23℃における切断時伸びが50～120%、タイプAデュロメーターで測定した23℃における硬さが65～75であると共に、熱伝導率が $0.5\sim 1.0\text{ W/mK}$ であることを特徴とする熱圧着用シリコンゴムシートである。

【0013】

本発明においては、(A)成分である平均重合度が3000以上であるオルガノポリシロキサンが、下記平均組成式(1)で表される、一分子中に少なくとも平均2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンからなる一種以上のオルガノポリシロキサン分子で構成されており、(A)成分であるオルガノポリシロキサン分子が含有する全Rの0.10～0.30モル%がビニル基であり、この(A)成分のオルガノポリシロキサン分子の全ビニル基量P(モル%)に、(D)成分の補強性シリカ微粉末の質量部を100で除した数値Qを加えた合計の値が0.20～0.50となるように、前記(A)成分と(D)成分の使用量を調整すると共に、(E)成分の硬化剤が、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子と結合する水素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンと白金系触媒からなることが好ましい。

$$\text{R}_n\text{SiO}_{(4-n)/2} \cdots (1)$$

但し、式(1)中におけるnは1.9～2.4の正数、Rは置換または非置換の一価炭化水素基を表し、各分子が有するRの0.0001～10モル%はビニル基であり、且つ、80モル%以上はメチル基である。

【0014】

本発明においては、(B)成分である熱伝導性粉末が、金属ケイ素粉末であることが好ましく、特に、平均粒径が $1\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。その形状は、粉碎法により製造した、不定形のいわゆる粉碎粉や、アトマイズ法などにより製造した球状粉であることが好ましい。上記金属ケイ素粉末の表面には、強制酸化膜が形成されていても良い。更に、本発明における(B)成分である熱伝導性粉末が、平均粒径 $1\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ の結晶性二酸化ケイ素粉末である場合も、本発明の好ましい態様である。また、本発明の熱圧着用シリコンゴムシートの厚さは、 $0.05\sim 1\text{ mm}$ の範囲であることが好ましい。

【発明の効果】

【0015】

本発明のシリコンゴムシートは、熱圧着耐久性に優れるだけでなく、切断時の伸びが比較的小さく、適度な硬さと適度な熱伝導率を有するので、狭ピッチのリード電極同士を、異方性導電膜を介して高精度に熱圧着するために使用する熱圧着用シリコンゴムシートとして好適である。また、本発明のシリコンゴムシートを積層板やフレキシブルプリント基板成形時に用いるクッションシートとして使用した場合には、高精度な成形が可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

まず、本明細書において使用する、「平均粒径」及び「平均重合度」の用語の意味について説明する。

「平均粒径」：

カーボンブラックの平均粒径については、電子顕微鏡を用いて撮影した写真から一次粒子径を測定し、求めた粒子径を算術平均する、いわゆる電子顕微鏡法による平均粒径である。なお通常、カーボンブラックは一次粒子が凝集して二次粒子を形成しているが、こ

で言う平均粒径はその二次粒子の平均粒径ではなく、一次粒子の平均粒径を言う。

【0017】

熱伝導性粉末の平均粒径は、光回折／散乱法によって粒度分布を測定し、その小粒径側から積算した質量積算値が50%になるときの粒径を言う。具体的な測定は、例えば、日機装株式会社製の粒度分析計であるマイクロトラックなどによって行うことができる。

【0018】

「平均重合度」：

オルガノポリシロキサン等における、骨格をなすシロキサン結合を構成するケイ素原子数の平均値を意味する。

【0019】

次に、本発明に用いられる組成物について説明する。

[組成物]

液晶パネル等の表示パネルの高精細化に伴う、パネル側のリード電極と、画像を駆動させるための駆動用LSIが搭載されたフレキシブルプリント基板のアウトーリード電極の狭ピッチ化に対応する、狭ピッチリード電極同士の異方性導電膜による高精度な熱圧着接続においては、圧着時に際するリード電極同士の位置ずれを抑制することが重要である。

【0020】

上記熱圧着時のリード電極の位置ずれを抑制するために、本発明の熱圧着用シリコーンシートは、以下に示す(1)～(3)の特徴を有する。

(1) 23℃の室温における切断時の伸びが50～120%と比較的小さいことが必要であり、特に、60～110%であることが好ましい。基本的には、リード電極の位置ずれの観点から、伸びは小さいほうが良い。しかしながら、伸びが、50%未満ではシートの柔軟性に欠けるため、被圧着部に凹凸や段差があった場合に、局部的な応力を分散することが出来ないため切れ易くなったり、シートに対して折り曲げ方向の力がかかった場合に、シートが破断したりするという問題が発生する。

【0021】

(2) タイプAデュロメーターで測定した23℃の室温における硬さが、65～75であることが必要であり、特に、67～73であることが好ましい。この硬さは、リード電極の位置ずれ防止と共に、被圧着物の平面度、平坦度、或いは平行度の公差を補正して均一な圧力を伝達するためのクッション性を両立させるものである。

【0022】

(3) 23℃の室温における熱伝導率が0.5～1.0W/mKであることが必要であり、特に0.6～0.9W/mKであることが好ましい。熱圧着装置のヒートツールからの熱を異方性導電膜に伝えるためには、熱伝導率は高い方が好ましいが、熱伝導率が1.0W/mKよりも大きいと異方性導電膜に急激に熱が伝わり過ぎる。この場合には、硬化前の異方性導電膜の粘度が急激に下がり過ぎて接続電極間から流れ出し、電極の電氣的な接続が不十分になることがある。

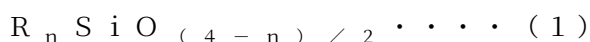
一方、0.5W/mKよりも低いと、異方性導電膜に熱が伝わり難いため、ヒートツールの温度を上げなくてはならない。ヒートツールの温度を上げるためには、熱圧着装置への負担が重くなる。また、より高温のヒートツールが熱圧着用シリコーンシートに接触するため、シリコーンシートの熱劣化が促進されることになる。さらには、高温のヒートツールが熱に弱い液晶パネルのカラーフィルターなどに輻射熱を与えるために問題を引き起こすこともある。

【0023】

次に、本発明に用いられる組成物における必須成分である(A)成分～(E)成分について説明する。

(A)成分：

本発明で使用する(A)成分である、平均重合度3000以上のオルガノポリシロキサンは、例えば、次の平均組成式(1)で表される。



10

20

30

40

50

但し、(1) 式中の n は 1.95 ~ 2.4 の正数、 R は置換または非置換の一価の炭化水素基を表す。

【0024】

R で表される置換または非置換の一価炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピ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、あるいは、これらの基の水素原子が部分的に塩素原子、フッ素原子などのハロゲン原子で置換されたハロゲン化炭化水素基等が例示される。

【0025】

(A) 成分のオルガノポリシロキサンとしては、主鎖がジメチルシロキサン単位からなるもの、あるいはこのオルガノポリシロキサンの主鎖にメチル基、ビニル基、フェニル基、トリフルオロプロピル基などの有機基を導入したものが好ましい。特に、前記有機基の 0.0001 ~ 10 モル % がビニル基であり、かつ 80 モル % 以上がメチル基であることが好ましい。また分子鎖末端がトリオルガノシリル基または水酸基で封鎖されたものが好ましい。このトリオルガノシリル基としては、トリメチルシリル基、ジメチルビニルシリル基、トリビニルシリル基などが例示される。

10

【0026】

(A) 成分のオルガノポリシロキサンとしては、一種だけを使用しても複数種を混合して使用しても良いが、前記 (1) 式で表される (A) 成分のオルガノポリシロキサン分子全体が有する、全 R の 0.10 ~ 0.30 モル % がビニル基であることが好ましい。また本発明においては、(1) 式で表される (A) 成分の平均重合度は 3000 以上であることが必要である。重合度が 3000 未満であると、硬化後の機械的強度が劣る。

20

【0027】

(B) 成分：

(B) 成分は、金属、金属酸化物、金属窒化物及び金属炭化物から選択される少なくとも 1 種の熱伝導性粉末であり、本発明のシリコンゴムシートに熱伝導性を付与する充填剤である。これらの具体例は、金属としては、銀、銅、鉄、金属ケイ素、ニッケル、アルミニウムなど、金属酸化物としては、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、二酸化珪素、酸化鉄など、金属窒化物としては、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化珪素など、金属炭化物としては、炭化珪素、炭化ホウ素などが例示される。

30

【0028】

上記の熱伝導性粉末の中でも、特に金属ケイ素粉末や結晶性二酸化ケイ素粉末が好適である。これらの粉末を使用することによって、圧縮成形歪を小さくすることが可能となり、繰り返し圧着によって生じる永久変形による劣化が小さくなるので、耐久性に優れた熱圧着用シリコンゴムシートの実現が可能となる。また、両粉末とも低比重であり、シートの比重を軽くすることができるので、熱圧着用シリコンゴムシートの取扱い性が良好になる。

【0029】

これらの粉末の形状は、球状、楕円状、扁平状、角張った不定形、丸みを帯びた不定形、針状などの何れでも良く、特に限定されるものではない。例えば、金属ケイ素の場合には、球状、粉碎による不定形などを例示することができる。

40

【0030】

また、熱伝導性粉末の純度は特に限定されるものではないが、熱伝導性を付与する観点から 50 % 以上であることが好ましく、特に 80 % 以上、さらに好ましくは 95 % 以上である。純度の高い金属ケイ素粉末は、表面の自然酸化膜に欠陥がなく高温熱安定性が良好となるが、特に、金属ケイ素粉末の表面に強制酸化膜を設けることが好ましい。強制酸化膜を設けることによって、シート成形時のオルガノポリシロキサンの架橋反応に悪影響を与える、金属ケイ素粉末表面の活性点を無くすることができる。

【0031】

本発明で使用する熱伝導性粉末の平均粒径は特に制限されるものではないが、0.1 ~

50

50 μm であることが好ましく、特に0.5～20 μm 、更に1～10 μm であることが最も好ましい。平均粒径が0.1 μm 未満では、相対的に粉末の比表面積が大きくなるために高充填が困難となり、熱伝導率が不十分になると共に、硬化後のゴムが硬くなりすぎる場合がある。一方、平均粒径が50 μm より大きいと、硬化後のゴムが脆くなると共に表面に凹凸ができ易くなるため好ましくない。

【0032】

本発明における（B）成分の配合量は、（A）成分100質量部に対して50～250質量部であることが必要であるが、特に70～200質量部の範囲で使用するものが好ましい。250質量部より多いと配合が困難になる上、成形加工性が悪くなる。また、50質量部より少ないと熱伝導率が十分でなくなる。

10

【0033】

（C）成分：

本発明で使用する（C）成分であるカーボンブラックは、シリコーンゴムシートの機械的強度、特に加熱時の機械的強度を向上させて耐熱性を向上させると共に、熱伝導性及び導電化することによる帯電防止性を付与するものである。

【0034】

カーボンブラックはその製造方法により、ファーネスブラック、チャンネルブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック等分類され、また、通常、硫黄等の不純物を含むものが多い。本発明においては、水以外の揮発分が0.5質量%以下のものを使用することが好ましい。特にアセチレンブラックは不純物が少ないので好適である。

20

【0035】

上記水以外の揮発分の測定方法は、JIS K 6221の“ゴム用カーボンブラック試験方法”に記載されている。具体的には、るつぼの中にカーボンブラックを規定量入れ、950℃で7分間加熱した後の揮発減量を測定する。

【0036】

（C）成分のカーボンブラックの平均粒径は、10～300 nmの範囲であることが好ましく、特に15～100 nmの範囲であることが好ましい。また、BET比表面積は20～300 m^2/g であることが好ましく、特に、30～200 m^2/g であることが好ましい。

【0037】

本発明における（C）成分の配合量は、（A）成分100質量部に対して5～60質量部であり、特に10～55質量部の範囲で使用するものが好ましい。5質量部未満では熱伝導性および耐熱圧着性の向上が不充分となり、また60質量部を超えると均一に配合することが困難になる上、得られる組成物の成形加工性が極めて悪くなる。

30

【0038】

（D）成分：

本発明で使用する（D）成分である、BET比表面積が50 m^2/g 以上である補強性シリカ微粉末は、シリコーンゴムの補強成分として使用される。この微粉末シリカは、親水性のものであっても疎水性のものであっても良いが、補強性効果の面から、BET比表面積が50～800 m^2/g であることが好ましく、特に100～500 m^2/g の微粉末シリカが好ましい。比表面積が50 m^2/g 未満では、補強効果を十分得ることができない。

40

【0039】

本発明における（D）成分の配合量は、（A）成分100質量部に対して0～40質量部であるが、5～35質量部であることがより好ましく、特に10～30質量部であることが好ましい。40質量部より多くなると、シリコーンゴム組成物の可塑性が高くなりすぎて成形性が悪くなったり、硬化後のゴムが硬くなりすぎる場合がある。

【0040】

尚本発明においては、成分（C）と成分（D）の合計量は、10～60質量部であることが必要であり。20～50質量部であることが好ましい。10質量部未満では得られた

50

シリコーンゴムの強度が不十分となり、また、60質量部を超えると均一に配合することが困難になる上、得られる組成物の可塑性が高くなりすぎるので、成形加工性が極めて悪くなる。

【0041】

(E) 成分：

本発明で使用する(E)成分である硬化剤は、通常シリコーンゴムの硬化に使用されている公知のものの中から適宜選択して使用することが出来る。このような硬化剤としては、例えば、

a) ラジカル反応に使用されるジ-tert-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジクミルパーオキシドなどの有機過酸化物；

10

b) (A)成分のオルガノポリシロキサンがアルケニル基を有する場合には、付加反応硬化剤として、ケイ素原子に結合した水素原子を1分子中に2個以上含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンと、白金、パラジウム等の白金族金属系触媒との組み合わせ；等が例示される。本発明においては、反応を制御し易いこと、反応残渣が残らないことなどの理由から、b)の付加反応硬化剤の方が好ましいが、必要に応じて両者を併用しても良い。これらの硬化剤の添加量は、通常のシリコーンゴムの場合と同様にすればよいが、一般的には次の通りである。

【0042】

硬化剤a)については、(A)成分のオルガノポリシロキサン100質量部当たり、0.1~20質量部使用する。

20

【0043】

硬化剤b)については、前記ケイ素原子に結合した水素原子を1分子中に2個以上含有するオルガノハイドロジェンシロキサンを、(A)成分のアルケニル基1モル当たり、該オルガノハイドロジェンシロキサンが有するケイ素原子に結合する水素原子が0.5~5モルとなる量とすると共に、白金族金属系触媒の量が、(A)成分に対して、金属分として0.1~1000ppm(質量基準)となる範囲。

【0044】

異方性導電膜を使用してリード電極同士を高い精度で狭ピッチ接続することができるように、本発明のシリコーンゴムシートの硬度及び伸びを制御するためには、シリコーン分子間の架橋の度合いと共に、充填粉末とシリコーン分子との間の相互作用を適当な範囲に制御する必要がある。シリコーン分子間の架橋度は付加反応の制御によって制御し易く、特に、重合度の高いミラブル系のシリコーンゴムの場合には、架橋に関与するビニル基の含有率を制御することにより制御可能である。また、シリコーンゴムの場合、シリコーン分子と充填粉末との間の相互作用としては、シリコーン分子と補強性シリカとの水素結合による擬似架橋による相互作用が大きいことが知られている。従って、付加反応による硬化を主な架橋反応とするシリコーンゴムの場合には、ビニル基の含有率と補強性シリカの配合量という二つの因子を最適な範囲に制御することによって、本発明のシリコーンゴムシートの硬度及び伸びを好適な範囲に調整することができる。

30

【0045】

具体的には、(A)成分のオルガノポリシロキサン全分子の側鎖に含有される、全R内の0.10~0.30モル%をビニル基とすると共に、この(A)成分であるオルガノポリシロキサン分子全体の側鎖全量中におけるビニル基のモル%値(P)に、(D)成分である補強性シリカ微粉末の(A)成分100質量部に対する質量部を100で除した数値(Q)を加えた合計(P+Q)が0.20~0.50となるように(A)成分と(D)成分を調整した後、付加反応させて硬化させることにより、本発明のシリコーンゴムシートの硬度及び伸びを好適な範囲に調整することができる。

40

【0046】

前記(P+Q)の合計値が0.20未満では、付加反応による架橋点と、補強性シリカ微粉末とシリコーン分子の水素結合による擬似架橋点の和が不十分であるため、伸びが大

50

きくなりすぎるだけでなく、硬さも不十分となる。逆に0.50を超えた場合には、架橋点と擬似架橋点の和が大きくなりすぎるために、伸びが小さくなりすぎてシートが脆くなり、耐久性が劣る上、硬くなりすぎてクッション性が不十分となる。

【0047】

その他の成分

本発明のシリコンゴム組成物には、必要に応じて更に、酸化セリウム、ベンガラ、酸化チタン等の耐熱付与剤、クレイ、炭酸カルシウム、けいそう土、二酸化チタン等の充填剤、低分子シロキサンエステル、シラノール等の分散剤、シランカップリング剤、チタンカップリング剤等の接着付与剤、難燃性を付与させる白金族金属系化合物、ゴムコンパウンドのグリーン強度を上げるテトラフルオロポリエチレン粒子などを添加してもよい。

10

【0048】

調製・加工

本発明に用いるシリコンゴム組成物は、使用する各成分を、二本ロールミル、ニーダー、バンバリーミキサー等の混合機を用いて混練りすればよいが、一般的には、硬化剤だけを使用する直前に添加すれば良いように、他の成分を予め混練しておくことが好ましい。

【0049】

本発明のシリコンゴムシートの成形方法としては、硬化剤までの全ての成分を配合したシリコンゴム組成物を、カレンダーあるいは押出し機で所定の厚さに分出してから硬化させる方法、液状のシリコンゴム組成物あるいはトルエン等の溶剤に溶解して液状化したシリコンゴム組成物を、フィルム上にコーティングしてから硬化させる方法等が挙げられる。

20

【0050】

このようにして成形、硬化させたシリコンゴムシートの厚さは0.05～1mmであり、特に0.1～0.8mmの範囲であることが好ましい。厚さが0.05mm未満ではクッション性が十分でなく、均一な圧力伝達が不可能になる。一方、1mmを超える厚さになると熱の伝わり方が悪くなる。

以下、本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。

【0051】

30

下記の例においては次の材料を使用した。

オルガノポリシロキサン：

(a-1) ジメチルシロキサン単位99.85モル%及びメチルビニルシロキサン単位0.15モル%からなる、平均重合度が8,000の、分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖されたメチルビニルポリシロキサン

(a-2) ジメチルシロキサン単位99.5モル%及びメチルビニルシロキサン単位0.5モル%からなる、平均重合度が8,000の、分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖されたメチルビニルポリシロキサン

【0052】

40

熱伝導性充填剤：

(b-1) 平均粒径が5 μ mの金属ケイ素粉碎粉末（表面に強制酸化処理をしたもの）

(b-2) 平均粒径が4 μ mの結晶性二酸化ケイ素粉碎粉末

(b-3) 平均粒径が4 μ mの酸化アルミニウム粉碎粉末

【0053】

カーボンブラック粉末：

(c-1) 平均粒径が35nm、水以外の揮発分が0.10質量%、BET比表面積が69m²/gのアセチレンブラック

補強性シリカ微粉末：

(d-1) BET比表面積が300m²/gの補強性シリカ微粉末（商品名：Aerossil 300、日本エアロジル株式会社製）

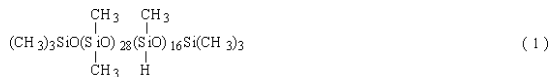
50

【0054】

硬化剤：

(e-1) 塩化白金酸のビニルシロキサン錯体（白金含有量1質量％）

(e-2) 下記式(1)で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサン



【0055】

その他の成分：

(f-1) ジメチルジメトキシシラン

(g-1) BET比表面積が140m²/gの酸化セリウム粉末

(h-1) エチニルシクロヘキサノール

【実施例1】

【0056】

(A)成分として、(a-1)60質量部と(a-2)40質量部からなるベース100質量部を用い、(D)成分として(d-1)20質量部、(D)成分の表面処理剤として、(f-1)3質量部及びイオン交換水1質量部を、ニーダーを用いて170℃で2時間加熱しながら配合・混練りして均一化した。

【0057】

得られたシリコンゴム組成物123質量部に対して、(B)成分として(b-1)を130質量部、(C)成分として(c-1)を10質量部、及び耐熱向上剤として(g-1)0.5質量部を加え、加圧ニーダーを用いて15分間配合・混練りして均一化した。

【0058】

得られたシリコンゴム組成物100質量部に対して、更に、(e-1)0.05質量部、白金触媒の制御剤である(h-1)0.025質量部、及び(e-2)0.7質量部を、順次二本ロールミルで混練りしながら上記の順序で添加し、硬化性シリコンゴム組成物(I)を調製した。

【0059】

カレンダー成形機を用いて得られたシリコンゴム組成物を厚さ0.25mmに分出ししてから、厚さ100μmのポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上に転写した。PETフィルムとの積層品の状態のまま150℃の加熱炉中を5分間通して、シート状のシリコンゴム組成物を硬化させた。得られたシート状組成物からPETフィルムを剥離し、200℃の乾燥機中で4時間熱処理して、厚さが0.25mmの熱圧着用シリコンゴムシートを作製した。

【実施例2】

【0060】

(A)成分として(a-2)を100質量部、(B)成分として(b-2)を140質量部、(C)成分として(c-1)を50質量部、及び、耐熱向上剤として(g-1)0.5質量部を加圧ニーダーを用いて配合し、15分間混練りして均一化した。得られたシリコンゴム組成物100質量部に対して、(e-1)を0.1質量部、白金触媒の制御剤である(h-1)を0.04質量部、及び(e-2)1.0質量部を添加し、二本ロールミルでよく混練りして硬化性シリコンゴム組成物(II)を調製し、実施例1の場合と同様に成形及び硬化させて、厚さが0.25mmのシリコンゴムシートを作製した。

【実施例3】

【0061】

実施例1において使用した(B)成分の代わりに(b-3)を220質量部使用したこと以外は、実施例1と同様にして、厚さ0.25mmのシリコンゴムシートを作製した。

。

10

20

30

40

50

【0062】

比較例 1.

(A) 成分として (a-2) を 100 質量部、(D) 成分として (d-1) を 30 質量部、(e-1) を 0.1 質量部、(h-1) を 0.04 質量部、及び (e-2) を 1.0 質量部使用したこと以外は実施例 1 と同様に、厚さ 0.25 mm のシリコンゴムシートを作製した。

【0063】

比較例 2

(A) 成分として、(a-2) の代わりに (a-1) を用いたこと以外は、実施例 2 と同様に、厚さ 0.25 mm のシリコンゴムシートを作製した。

10

【0064】

比較例 3

(A) 成分として、(a-1) 50 質量部及び (a-2) 50 質量部からなるベース 100 質量部を使用し、(D) 成分の表面処理剤として、(f-1) 3 質量部、及びイオン交換水 1 質量部を使用し、ニーダーを用いて 170℃ で 2 時間加熱しながら配合・混練りして均一化した。得られたシリコンゴム組成物 153 質量部に対して、(B) 成分として (b-1) を 320 質量部加え、加圧ニーダーを用いて 15 分間配合・混練りして均一化した。得られたシリコンゴム組成物 100 質量部に対して、(e-3) 0.8 質量部を二本ロールミルを用いて均一に混練りし、硬化性シリコンゴム組成物 (III) を調製し、一次加硫温度を 170℃ にしたこと以外は、実施例 1 と同様に成形、硬化させて、厚さ 0.25 mm のシリコンゴムシートを作製した。

20

【0065】

〔基本物性の評価〕

硬さ、引張り強さおよび切断時伸びを、JIS K 6249 の規定に準拠して測定した。但し、硬さについては、タイプ A デュロメーターを用いて作製したシートを、厚さが 6 mm 以上となるように重ねて測定した。引張り強さおよび切断時伸びは、ダンベル状 2 号形の試験片を使用して測定した。

また、熱伝導率は ASTM E 1530 の規定に準拠して測定した。

【0066】

〔100 回圧着後における厚さ減少率〕

30

圧着機のバックアップツール上にシリコンゴムシートのみをセットし、400℃ に加熱したヒートツールを用い、4 MPa の押し圧力で直接 10 秒間押圧する動作を、インターバルを 10 秒として連続 100 回行った。

〔(シートの初期厚さ) - (シートの 100 回圧着後の厚さ)] / シートの初期厚さを百分率で記載した数字を、100 回圧着後の厚さ減少率とした。

【0067】

〔狭ピッチ接続評価〕

図 1 に示すように、50 本の銅電極 1a が 32 μm ピッチ (線幅 16 μm、間隔 16 μm) で設けられた FPC (フレキシブルプリント配線板) と、同じく 50 本の ITO 電極 1b が 32 μm ピッチ (線幅 16 μm、間隔 16 μm) で設けられたガラス板 2b を、それぞれの銅電極 1a および ITO 電極 1b を設けた側の面が互いに向かい合うようにし、その間に厚さが 22 μm、幅 1.2 mm の ACF (異方性導電膜) 3 を挟んだ状態で、圧着機のバックアップツール 4 の上に設置した。次に、実施例 1 ~ 3、または比較例 1 ~ 3 で作製した熱圧着用シリコンゴムシート 5 を、上記の FPC 2a の上面に当たるように載置した。次いで、上記シリコンゴムシート 5 の上から、350℃ に加熱した加圧ツール 6 により、4 MPa の押し圧力で 10 秒間押圧した。このようにして FPC 2a とガラス板 2b 間で ACF 3 を圧着した後、銅電極 1a と ITO 電極 1b 間における電氣的導通を評価した。結果を表 1 に示した。

40

【0068】

〔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
配合組成(質量部)	a-1	60	—	60	—	100	50
	a-2	40	100	40	100	—	50
	b-1	130	—	—	130	—	320
	b-2	—	140	—	—	140	—
	b-3	—	—	220	—	—	—
	c-1	10	50	10	10	50	—
	d-1	20	—	20	30	—	50
	f-1	3	—	3	3	—	3
	g-1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	—
	イオン交換水	1	—	1	1	—	1
上記コンパウンド100質量部に対する配合組成(質量部)	e-1	0.06	0.1	0.05	0.1	0.1	—
	e-2	0.7	1	0.7	1	1	—
	e-3	—	—	—	—	—	0.8
	h-1	0.025	0.04	0.025	0.04	0.04	—
ビニル基+補強性シリカ合計(※)		0.95	0.25	0.95	0.55	0.08	0.66
成形方法		カレンダー	カレンダー	カレンダー	カレンダー	カレンダー	カレンダー
シートの厚さ		0.25mm	0.25mm	0.25mm	0.25mm	0.25mm	0.25mm
引張り強さ(MPa)		7.8	6.9	6.3	8.3	5.1	9.8
切断時伸び(%)		90	60	110	20	160	30
硬さ		70	72	70	77	62	79
熱伝導率(W/mK)		0.78	0.81	0.76	0.77	0.82	1.43
100回圧着後の厚さ減少率(%)		7	7	15	8	16	11
狭ピッチ接続評価	初期	OK	OK	OK	NG	NG	NG
	100回圧着後	OK	OK	NG	NG	NG	NG

※ ビニル基+補強性シリカ合計

(A)成分のオルガノポリシロキサン分子全体の側鎖の全量中のビニル基のモル%の数値に(D)成分の補強性シリカ粉末の(A)成分100質量部に対する質量部を100で除した数値を加えた合計の値

10

20

【0069】

実施例1～3で作製した本発明の熱圧着用シリコーンゴムシートの場合には、狭ピッチに対応した接続ができたが、比較例1のように、硬すぎる場合にはクッション性が十分でないために、電極間の導通が完全ではなかった。また、比較例1や3で得られたシートは非常に脆く、折り畳むとシートに割れが生じた。一方、比較例2の場合にはシートの伸びが大きすぎて、電極の位置ずれが生じたために導通不良が発生した。

【産業上の利用可能性】

【0070】

本発明の熱圧着用シリコーンゴムシートは300℃以上という高温下における熱圧着耐久性に優れ、300℃以上で繰り返し圧着が行われても永久変形による劣化が小さいだけでなく、機械的な破壊に対しても耐久性が良好であって切断時の伸びが適度に小さい上、適度な硬さ及び適度な熱伝導率を有するので、高精度なフレキシブルプリント基板の成形や、液晶ディスプレイ等における、狭ピッチのリード電極同士の異方性導電膜を介する高精度な熱圧着に好適である。

30

【図面の簡単な説明】

【0071】

【図1】本発明の熱圧着用シリコーンゴムシートを用いて、FPCで挟んだACFを熱圧着する方法を説明する模式図。

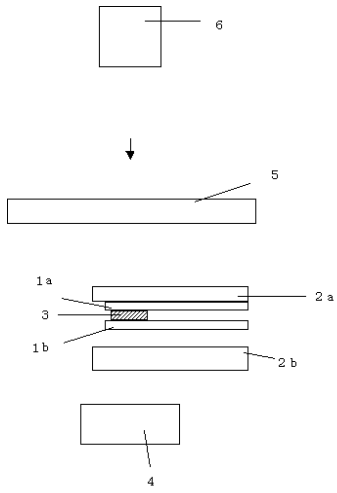
【符号の説明】

【0072】

40

- 1 a. 銅電極
- 1 b. ITO電極
- 2 a. フレキシブルプリント配線版
- 2 b. ガラス板
3. 異方性導電膜
4. バックアップツール(支持台)
5. 熱圧着用シリコーンゴムシート
6. 加熱・加圧ツール

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 0 8 K	3/22	(2006.01)	C 0 8 K 3/22
C 0 8 K	3/28	(2006.01)	C 0 8 K 3/28
C 0 8 K	3/16	(2006.01)	C 0 8 K 3/16
C 0 8 K	9/00	(2006.01)	C 0 8 K 9/00
C 0 8 L	83/05	(2006.01)	C 0 8 L 83/05

(72)発明者 堀田 昌克

群馬県安中市松井田町人見 1 - 1 0 信越化学工業株式会社シリコン電子材料技術研究所

F ターム (参考) 4J002 CP031 CP042 CP081 CP141 DA037 DA076 DA086 DA096 DA119 DD049
DE076 DE106 DE116 DE146 DF016 DJ006 DJ016 DJ018 DK006 EK039
EX009 FA016 FA086 FB076 FD016 FD018 FD107 FD117 FD142 FD149
GF00 GQ00