

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4545246号  
(P4545246)

(45) 発行日 平成22年9月15日(2010.9.15)

(24) 登録日 平成22年7月9日(2010.7.9)

(51) Int.Cl. F I  
**C08J 5/12 (2006.01)** C O 8 J 5/12 C F H  
**B29C 39/10 (2006.01)** B 2 9 C 39/10

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平11-154914	(73) 特許権者	000003296
(22) 出願日	平成11年6月2日(1999.6.2)		電気化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2000-345040(P2000-345040A)		東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号
(43) 公開日	平成12年12月12日(2000.12.12)		日本橋三井タワー
審査請求日	平成18年2月21日(2006.2.21)	(72) 発明者	池田 和義
			福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株
			式会社 大牟田工場内
		(72) 発明者	椎葉 満
			福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株
			式会社 大牟田工場内
		(72) 発明者	川崎 卓
			福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株
			式会社 大牟田工場内
		審査官	吉備永 秀彦
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱伝導性シリコン成形体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱伝導性フィラーを含有してなる第一のシリコン組成物を原料として用い、金型に射出充填することにより、棒状体の複数本がそれらの底部の枠体に支持されてなるコア材が集合したコア材群を成形し、それを硬化させた後に型枠に入れ、熱伝導性フィラーを含有した又は含有しない未硬化の第二のシリコン組成物をコア材とコア材の間及び/又はコア材と型枠の間に充填し、型枠を脱型する前に第二のシリコン組成物を硬化させ、棒状体全体の合計断面積に対する棒状体以外の断面積の比(棒状体以外の断面積/棒状体全体の合計断面積)が0.2~1.0、一本の棒状体の断面積が2~300mm<sup>2</sup>であ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

【請求項2】

熱伝導性フィラーを含有してなる第一のシリコン組成物を原料として用い、金型に射出充填することにより、棒状体の複数本がそれらの底部の枠体に支持されてなる、コア材が集合したコア材群および当該コア材群の棒状体の長手方向の外周に型枠として機能する外壁を有するコア材を成形し、熱伝導性フィラーを含有した又は含有しない未硬化の第二のシリコン組成物をコア材とコア材の間に充填し、第二のシリコン組成物を硬化させ、棒状体全体の合計断面積に対する棒状体以外の断面積の比(棒状体以外の断面積/棒状体全体の合計断面積)が0.2~1.0、一本の棒状体の断面積が2~300mm<sup>2</sup>であ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。

【請求項3】

20

第二のシリコーン組成物の硬化物の熱伝導率が第一のシリコーン組成物の硬化物の熱伝導率よりも小さくなるような原料を用いることを特徴とする請求項1又は2記載の熱伝導性シリコーン成形体の製造方法。

【請求項4】

熱伝導性シリコーン成形体を幅0.1～5mmに切断することを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の熱伝導性シリコーン成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子機器の放熱部材を製造するのに好適な高熱伝導性シリコーン成形体の製造方法に関する。

10

【0002】

【従来の技術】

電子機器においては、使用時に発生する熱をどのように除去するかが重要な課題であり、それを解決するため、従来よりIC、LSI、CPU、MPU等の半導体素子は、熱伝導性シート等の放熱部材を介して放熱フィンや放熱板等のヒートシンクに取り付けられている。熱伝導性シートとしては、シリコーンに窒化ホウ素(BN)等の熱伝導性フィラーを分散含有させたものが広く使用されており、また最近では、その柔軟性を例えばアスカーク硬度で50以下までに柔らかくした高柔軟性放熱スパーサーも使用されるようになってきている。

20

【0003】

今日、このような放熱部材においては、更なる熱伝導性の向上が要求されており、それをBNの充填率を高めることによって対応しているが、その反面、シートの機械的強度が低下するので、充填率を高める方法には限界がある。

【0004】

BNは鱗片状粒子であり、その熱伝導率は面方向では約110W/m・K、面方向に対して垂直な方向では約2W/m・K程度であり、面方向の熱伝導性は数十倍大きいことが知られている。従って、BN粒子の面方向を熱の伝達方向であるシートの厚み方向と同じにする(すなわち、BN粒子をシート厚み方向に立たせる)ことによって、熱伝導性が飛躍的に向上することが期待される。しかしながら、従来のカレンダーロール法、ドクターブレード法等の成形方法では、シート成形時にBN粒子の配向が起こり、図3のように鱗片状粒子の面方向がシート面方向と同一となってしまう、BN粒子の面方向の優れた熱伝導性を活かされないままとなっていた。

30

【0005】

このような問題を解決するため、特公平6-12643号公報には、BN粒子をランダムに配向させることが提案されているが、この場合であってもシート面方向に配向したBN粒子も依然として多く存在しているので、十分であるとはいえない。

【0006】

そこで、シート厚み方向に配向しているBN粒子の割合を、シート面方向に配向している割合よりも多くさせる方法として、特公平6-38460号公報が提案されている。この方法は、BN粒子の充填されたシリコーン固化物を成型機でまずブロック化し、次いでそれを垂直方向にスライスしてシート化するものである。ブロック寸法が大きくなると成型金型の側面ではBN粒子が配向するが、内側ではBN粒子がランダムに配向するので、熱伝導性の十分な向上は望めない。

40

【0007】

BN粒子を内側まで十分に配向させるためには、BN粒子を含有するシリコーン組成物を小さな断面積で棒状に押し出すことが必要であり、成形された棒状体を複数本集結させ、それをそのまま又は他のシリコーン組成物と複合化することによって、良好な放熱性を有する放熱部材を得ることができる。

【0008】

50

そして、このような棒状体の集結物を利用した放熱部材の製造方法として、本出願人は、先に特願平10-367159号明細書を提案した。この方法は、押し出し成形された棒状体の複数本を、自重とガイドローラーにより集結させるものであるが、均一な集結体を得るにはかなり高度な技術が必要である。また、押し出し成形された各棒状体の間でBN粒子の配向状態に差を生じ易いという問題があった。そこで、棒状体の1本を適宜長さに切断しそれを容器に入れて積み重ね、集結させることも考えられるが、積み重ね形状や大きさに制約がある他、生産性の点で問題がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記に鑑みてなされたものであり、その目的は、放熱部材を製造するのに好適な高熱伝導性シリコン成形体を効率良く製造する方法を提供することである。

10

【0010】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は、熱伝導性フィラーを含有してなる第一のシリコン組成物を原料として用い、金型に射出充填することにより、棒状体の複数本がそれらの底部の枠体に支持されてなるコア材が集合したコア材群を成形し、それを硬化させた後に型枠に入れ、熱伝導性フィラーを含有した又は含有しない未硬化の第二のシリコン組成物をコア材とコア材の間及び/又はコア材と型枠の間に充填し、型枠を脱型する前に第二のシリコン組成物を硬化させ、棒状体全体の合計断面積に対する棒状体以外の断面積の比（棒状体以外の断面積/棒状体全体の合計断面積）が0.2～1.0、一本の棒状体の断面積が2～30

20

0mm<sup>2</sup>であ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である。

また、熱伝導性フィラーを含有してなる第一のシリコン組成物を原料として用い、金型に射出充填することにより、棒状体の複数本がそれらの底部の枠体に支持されてなる、コア材が集合したコア材群および当該コア材群の棒状体の長手方向の外周に型枠として機能する外壁を有するコア材を成形し、熱伝導性フィラーを含有した又は含有しない未硬化の第二のシリコン組成物をコア材とコア材の間に充填し、第二のシリコン組成物を硬化させ、棒状体全体の合計断面積に対する棒状体以外の断面積の比（棒状体以外の断面積/棒状体全体の合計断面積）が0.2～1.0、一本の棒状体の断面積が2～300mm<sup>2</sup>であ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である。

特に、第二のシリコン組成物の硬化物の熱伝導率が第一のシリコン組成物の硬化物の熱伝導率よりも小さくなるような原料を用いるものである。更に、上記高熱伝導性シリコン成形体の製造方法において、得られた熱伝導性シリコン成形体を幅0.1～5mmに切断することを特徴とするものである。

30

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、更に詳しく本発明について説明する。

【0012】

本発明においては、まず、熱伝導性フィラーを含有してなる第一のシリコン組成物を用いて、棒状体の複数本が枠体に支持されてなるコア材を成形する。コア材の一例の斜視図を図1に示した。図1において、1はコア材、2は枠体、3は棒状体である。コア材は、更に棒状体の周囲に第一のシリコン組成物による外壁（図示なし）を形成させ、後記の第二のシリコン組成物を充填する際の型枠として機能させることもでき、生産性を更に高めることができる。枠体2と棒状体3の形状については、全く自由であり、その断面形状をあげれば、三角形、四角形、六角形、台形等の多角形、円形、楕円形などである。また、枠体2は、板状、網目状のいずれであってもよい。本発明によれば、特に複雑な形状が精度良く成形することができる。

40

【0013】

第一のシリコン組成物は、熱伝導性フィラーを含有したシリコン組成物であり、その配合の一例を示せば、液状シリコン40～65体積%、熱伝導性フィラー35～60体積%である。更に、シリコンの硬化剤、硬化促進剤、難燃剤等の成分を配合することも

50

できる。

【0014】

コア材は、第一のシリコン組成物を射出成形することによって、好適に製造することができる。

【0015】

射出成形に用いられる金型は、複数の棒状空孔を有するものであればよく、特別なものである必要はない。第一のシリコン組成物は、好ましくは150 ~ 170 に加熱された金型に射出されてコア材が形成される。コア材は、金型温度を調整することによって、その硬化度合を調節することができる。本発明においては、金型が加熱されていることが望ましいが、加熱されていなくてもよい。本発明で成形されたコア材1の枠体2は、当業界ではランナと呼ばれていることもある。

10

【0016】

次いで、硬化前又は硬化後のコア材は、樹脂製等の型枠に入れられ、その空間部に第二のシリコン組成物が充填される。上記のようにコア材がその周囲に外壁を形成させたものを用いた場合は、それを型枠としても機能させることができるので、新たな型枠は必要でない。第二のシリコン組成物の充填に際しては、真空や超音波等による振動を利用することができる。

【0017】

第一のシリコン組成物と第二のシリコン組成物は、同じものであってもよく、また異なったものであってもよい。本発明においては、硬化物の熱伝導率が異なるもの、特に第二のシリコン組成物の熱伝導率が第一のシリコン組成物のそれよりも小さいものであることが好ましい。第二のシリコン組成物には、熱伝導性フィラーを含有させないことが望ましい場合がある。

20

【0018】

その後、型枠を使用して第二のシリコン組成物を充填した場合は、それを脱型前にコア材と第二のシリコン組成物との複合体を硬化させ、必要であればコア材1の枠体2及び/又はコア材の型枠として機能させた外壁の部分を切除し、本発明の熱伝導性シリコン成形体とする。更に、これを幅0.1 ~ 5 mmに切断して放熱部材に適した厚みとすることもできる。図2には、本発明によって製造された熱伝導性シリコン成形体の一例の斜視図を示した。4は熱伝導性フィラー、5は熱伝導性シリコン成形体である。

30

【0019】

本発明においては、棒状体全体の合計断面積に対する棒状体以外の断面積の比(棒状体以外の断面積/棒状体全体の合計断面積)が0.2 ~ 1.0とすることが好ましい。また、一本の棒状体の断面積が2 ~ 300 mm<sup>2</sup>とすることが好ましい。これによって、熱伝導性フィラーがBN粉末である場合、第一のシリコン組成物が金型の狭い流路を通過する際にBN粒子を一定方向に配向させることができ、熱伝導性シリコン成形体の厚み方向に配向しているBN粒子の割合を多くすることが容易となる。

【0020】

また、第二のシリコン組成物は、コア材の全空間又はコア材の収納された型枠の全空間に充填されていなくてもよい。部分的に空隙状態となっても何ら問題はなく、用途によってはこのような構造が好都合なこともある。本発明においては、コア材の部分が伝熱の主要部となることから、第二のシリコン組成物の硬化物の部分は柔軟性に富むものほど、締め付け又は圧縮時に生じるコア材の変形を吸収でき、発熱体表面への密着性が増すので、良好な熱伝導性が得られる。

40

【0021】

更には、コア材と第二のシリコン組成物の硬化物との硬度差は、アスカーC硬度で5以上あることが好ましい。この硬度差は、第二のシリコン組成物の熱伝導性フィラー充填量、シリコンの種類及び架橋密度などによって調整することができる。

【0022】

本発明で製造される熱伝導性シリコン成形体の形状については制約はなく、用途に応じ

50

て適切な形状が選択される。シート状ないしは矩形状のものは、熱伝導性シートや高柔軟性放熱スパーサー等の電子機器の放熱部材として使用される。

【0023】

本発明で製造される熱伝導性シリコン成形体の熱抵抗は  $0.5 / W \cdot mm$  以下であることが好ましい。また、第一のシリコン組成物中にBN粉末を含む熱伝導性シリコン成形体では、厚み方向にX線を照射して得られたX線回折図において、100面(a軸)に対する002面(c軸)のピーク比( $002 / 100$ )が1以下であることが好ましい。

【0024】

本発明で使用される第一のシリコン組成物又は第二のシリコン組成物を調合する際に用いられるシリコン原料としては、付加反応型液状シリコンゴム、過酸化物を加硫に用いる熱加硫型ミラブルタイプのシリコンゴム等をあげることがことができる。電子機器の放熱部材では、発熱電子部品の発熱面とヒートシンク面との密着性が要求されるため、付加反応型液状シリコンゴムが望ましい。その具体例としては、一分子中にビニル基とH-Si基の両方を有する一液性のシリコンや、末端又は側鎖にビニル基を有するオルガノポリシロキサンと末端又は側鎖に2個以上のH-Si基を有するオルガノポリシロキサンとの二液性のシリコンなどがあり、市販品としては、東レダウコーニング社製、商品名「SE-1885」等がある。シリコン硬化物の柔軟性は、シリコンの架橋密度や熱伝導性フィラーの充填量などによって調整することができる。

【0025】

本発明で使用される熱伝導性フィラーは、窒化ホウ素(BN)粉末単独又はBN粉末と他の熱伝導性フィラーとの混合粉末である。BNは、鱗片状粒子の面方向(a軸)と垂直方向(c軸)とでは熱伝導性が数十倍程度異なっているが、本発明によってその面方向の高熱伝導性を都合よく利用することができる。

【0026】

BN粒子の厚み(c軸方向)は、 $0.1 \mu m$ 以上であることが好ましく、 $0.1 \mu m$ を未満では、シリコンに分散させる際に粒子が破壊する恐れがある。また、BN粒子のアスペクト比(縦/横比)はできるだけ大きい方が熱伝導性を向上させる点で好ましく、20以上が好ましい。

【0027】

このようなBN粉末は、例えば粗製BN粉末をアルカリ金属又はアルカリ土類金属のほう酸塩の存在下、窒素雰囲気中、 $2000 \times 3 \sim 7$ 時間加熱処理してBN結晶を十分に発達させ、粉碎後、必要に応じて硝酸等の強酸によって精製することによって製造することができる。

【0028】

BN以外の熱伝導性フィラーとしては、絶縁性が必要な場合には、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、アルミナ、マグネシア等のセラミックス粉末が用いられ、また絶縁性を問わない場合には、これらのセラミックス粉末の他に、アルミニウム、銅、銀、金等の金属粉末や、炭化珪素粉末、炭素粉末等が使用される。

【0029】

熱伝導性フィラーの形状は、破碎形状、球状、繊維状、針状、鱗片状などいずれでもよく、また粒度は、平均粒径 $1 \sim 100 \mu m$ 程度のものが使用される。

【0030】

第一のシリコン組成物及び第二のシリコン組成物の調合は、ロールミル、ニーダー、パンバリーミキサー等を用いて行うことができる。また、その硬化は、遠赤外線炉、熱風炉等を用いて行われる。

【0031】

【実施例】

以下、実施例と比較例をあげて更に具体的に本発明を説明する。

【0032】

## 実施例 1

コア材を成形するため、ミラブル型シリコーンゴム（東芝シリコーン社製、商品名「TSE2913U」）に、平均粒子径 $15\ \mu\text{m}$ 、平均粒子厚み $1\ \mu\text{m}$ のBN粉末（市販品）を表1に示す割合で配合し、ミキサーで混合した後、更にシリコーンゴム用加硫剤（2、4-ジクロロパーオキシド）、シリコーンゴム用難燃付与剤（白金含有イソプロピルアルコール）、分散剤（日本ユニカー社製、商品名「A-173」）をそれぞれ少量添加して第一のシリコーン組成物を調合した。

## 【0033】

次いで、160 に加熱された直径3mmで深さ50mmの孔が縦に30列、横に30列設けられた金型に、上記第一のシリコーン組成物を射出充填した後、硬化させた。得られたコア材は、棒状体全体の合計断面積が79%、棒状体以外の部分の断面積が21%のものであった。また、コア材の平面形状は、90×90mm程度、棒状体同士の空間の平面形状、各辺が湾曲した菱形ないしは三角形であった。

10

## 【0034】

次に、コア材をフッ素樹脂製の型枠に入れ、全ての空間部に、A液（ビニル基を有するオルガノポリシロキサン）とB液（H-Si基を有するオルガノポリシロキサン）の二液性の付加反応型液状シリコーン（東レダウコーニング社製、商品名「SE-1885」）を1対1の混合比からなる第二のシリコーン組成物を流し込み、真空で5分間処理した後、熱風乾燥機で120、5時間加硫硬化させた。その後、これを型枠から取り出し、幅1mmに切断して、図2に示される本発明による熱伝導性シリコーン成形体を製造した。

20

## 【0035】

## 実施例 2

ミラブル型シリコーンゴムのかわりに、A液（ビニル基を有するオルガノポリシロキサン）対B液（H-Si基を有するオルガノポリシロキサン）の混合比を表1に示す割合とした二液性の付加反応型液状シリコーン（東レダウコーニング社製、商品名「SE-1885」）を第一のシリコーン組成物として用い、コア材を形成したこと以外は、実施例1と同様にして熱伝導性シリコーン成形体を製造した。

## 【0036】

## 実施例 3

直径3mmで深さ50mmの孔が縦に30列、横に30列設けられた金型のかわりに、直径3mmで深さ50mmの孔が縦に30列、横に30列設けられ、しかも棒状体の周囲に外壁が形成されるような金型を用いて型枠機能を有するコア材を成形し、第二のシリコーン組成物を充填する際にフッ素樹脂製型枠を使用しなかったこと以外は、実施例1に準じて熱伝導性シリコーン成形体を製造した。

30

## 【0037】

## 比較例 1～2

深さ1mm、開口部90×90mmの金型に、実施例1又は実施例2で使用された第一のシリコーン組成物を充填し硬化させて、図3に示されるようなシリコーン成形体を製造した。

## 【0038】

上記で得られたシリコーン成形体について、厚み方向の熱抵抗と、棒状体全体の合計断面積に対する棒状体以外の断面積の比（棒状体以外の断面積/棒状体全体の合計断面積）を測定した。それらの結果を表1に示す。

40

## 【0039】

## (1) 熱抵抗

シリコーン成形体をTO-3形状に切断し、これをTO-3型の銅製ヒーターケースと銅板との間にはさみ、締付けトルク5kgf-cmにてセットした後、銅製ヒーターケースに電力15Wをかけて4分間保持し、銅製ヒーターケースと銅板との温度差を測定し、式、熱抵抗（ $\text{ } / \text{W} \cdot \text{mm}$ ）= { 温度差（ $\text{ } / \text{W}$ ） } / シート厚（mm）、により算出した。

50

## (2) 断面積の比

シリコン成形体の棒状体全体の合計断面積と棒状体以外の断面積を顕微鏡で測定し、両者の比を算出した。

【0040】

【表1】

	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
第一のシリコン組成物 [成分組成：体積%]					
シリコンゴム	60	—	60	60	—
シリコンA液	—	22.5	—	—	22.5
シリコンB液	—	22.5	—	—	22.5
窒化ホウ素粉末	40	55	40	40	55
第二のシリコン組成物 [成分組成：体積%]					
シリコンA液	50	50	50	—	—
シリコンB液	50	50	50	—	—
シリコン成形体厚み (mm)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
熱抵抗 (°C/W・mm)	0.36	0.20	0.37	1.34	0.88
断面積の比	0.3	0.3	0.3	—	—
コア材の型枠機能の有無	無	無	有	無	無

【0041】

表1より、本発明の実施例によって製造された熱伝導性シリコン成形体は、比較例1～2に比べて、熱伝導性が大幅に向上していることがわかる。

【0042】

次に、実施例で製造された本発明の熱伝導性シリコン成形体を放熱部材となし、ボールグッドアレイ式のSRAMとヒートシンクの間荷重をかけて介在させたところ良く密着し、作動時の温度上昇の少ない高信頼性の電子機器をつくることができた。

【0043】

【発明の効果】

本発明によれば、高熱伝導性のシリコン成形体を効率良く製造することができる。本発明によって製造された熱伝導性シリコン成形体は、熱伝導性シート、柔軟性放熱スペーサー等の電子機器の放熱部材として好適なものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で使用されるコア材の一例を示す斜視図

【図2】本発明によって製造された熱伝導性シリコン成形体の一例を示す斜視図

【図3】従来の熱伝導性シートの厚み方向における断面図

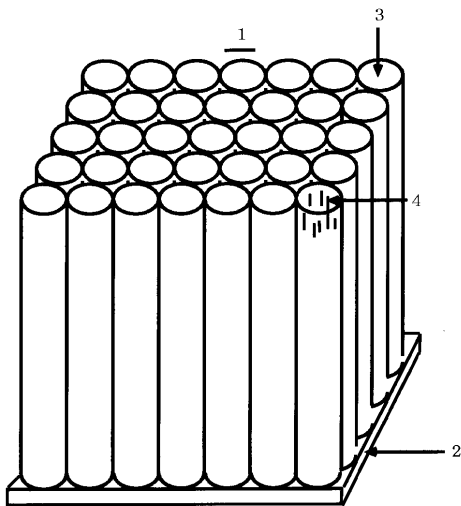
【符号の説明】

1 コア材

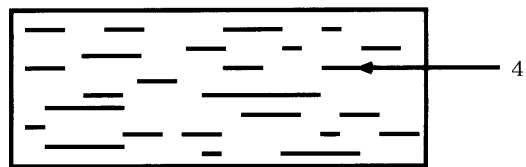
2 コア材の枠体

- 3 コア材の棒状体
- 4 熱伝導性フィラー
- 5 熱伝導性シリコン成形体

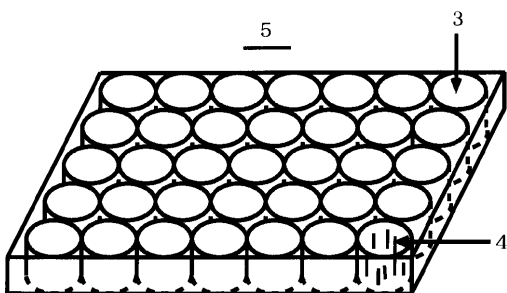
【図1】



【図3】



【図2】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平03-151658(JP,A)  
特開平05-259671(JP,A)  
特開昭62-154410(JP,A)  
特開2000-344919(JP,A)  
特開2000-185328(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00-101/16  
C08K 3/00- 13/08  
C08J 3/00- 7/18  
B29C 33/00- 51/44