

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5534837号
(P5534837)

(45) 発行日 平成26年7月2日 (2014.7.2)

(24) 登録日 平成26年5月9日 (2014.5.9)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 83/07 (2006.01)

C O 8 L 83/07

C O 8 L 83/05 (2006.01)

C O 8 L 83/05

C O 8 K 5/5415 (2006.01)

C O 8 K 5/5415

C O 8 K 5/5425 (2006.01)

C O 8 K 5/5425

C O 8 K 3/00 (2006.01)

C O 8 K 3/00

請求項の数 3 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-16719 (P2010-16719)
 (22) 出願日 平成22年1月28日 (2010.1.28)
 (65) 公開番号 特開2011-153252 (P2011-153252A)
 (43) 公開日 平成23年8月11日 (2011.8.11)
 審査請求日 平成25年1月9日 (2013.1.9)

(73) 特許権者 000110077
 東レ・ダウコーニング株式会社
 東京都千代田区大手町一丁目5番1号
 (72) 発明者 小玉 春美
 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ
 コーニング株式会社内
 (72) 発明者 大西 正之
 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ
 コーニング株式会社内
 (72) 発明者 阪口 良
 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ
 コーニング株式会社内
 (72) 発明者 中吉 和己
 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ
 コーニング株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱伝導性シリコンゴム組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を有し、ケイ素原子結合の水酸基およびアルコキシ基を有さない、4量体～20量体の環状シロキサンの含有量が質量単位で1,000ppm以下であるオルガノポリシロキサン 100質量部、

(B) 一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有し、ケイ素原子結合のアルケニル基、水酸基およびアルコキシ基を有さないオルガノポリシロキサン{(A)成分中のアルケニル基1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.5～10モルとなる量}、

(C) (i) 沸点が100 以上であるケイ素原子結合アルコキシ基を有する有機ケイ素化合物と(ii) 一分子中に少なくとも1個のケイ素原子結合アルケニル基を有し、ケイ素原子結合水酸基を有するジオルガノシロキサンオリゴマーの混合物、または前記(i)成分と(ii)成分との縮合反応物である接着性付与剤 少なくとも0.05質量部、

(D) 熱伝導性充填剤 100～2,000質量部、および

(E) ヒドロシリル化反応用触媒 触媒量

からなり、上記(B)成分および上記(C)成分の合計量が、上記(A)成分、上記(B)成分および上記(C)成分の合計量に対して0.5～10質量%であり、
 上記(D)成分が、(A)成分と(D)成分の混合物中にメチルトリメトキシシランを配合して(D)成分の表面を処理する方法により表面処理されている、熱伝導性シリコンゴム組成物。

10

20

【請求項 2】

(D) 成分が、金属系粉末、金属酸化物系粉末、または金属窒化物系粉末である、請求項 1 記載の熱伝導性シリコンゴム組成物。

【請求項 3】

(D) 成分が、銀粉末、アルミニウム粉末、酸化アルミニウム粉末、酸化亜鉛粉末、または窒化アルミニウム粉末である、請求項 1 記載の熱伝導性シリコンゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱伝導性シリコンゴム組成物に関する。

10

【背景技術】

【0002】

近年、トランジスタ、IC、メモリー素子等の電子部品を搭載したプリント回路基板やハイブリッドICの高密度・高集積化にともなって、これらを効率よく放熱するために各種の熱伝導性シリコンゴム組成物が使用されている。このような熱伝導性シリコンゴム組成物としては、ビニル基含有オルガノポリシロキサン、オルガノハイドロジェンポリシロキサン、アルミナ、石英粉末、マグネシア、窒化ホウ素、炭化ケイ素から選択される熱伝導性充填剤、アミノシラン、エポキシシラン、アルキルチタネートから選択される接着性付与剤、および白金系触媒からなる熱伝導性シリコンゴム組成物（特許文献 1 参照）、一分子中に脂肪族不飽和基を少なくとも 0.1 モル% 含有するオルガノポリシロキサン、一分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも 2 個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、平均粒子径が 10 ~ 50 μm である球状アルミナ微粉末と平均粒子径が 10 μm 未満である球状または非球状のアルミナ微粉末、および白金または白金系化合物からなる熱伝導性シリコンゴム組成物（特許文献 2 参照）、アルケニル基含有オルガノポリシロキサン、オルガノハイドロジェンポリシロキサン、平均粒子径が 0.1 ~ 5 μm である無定形アルミナ微粉末と平均粒子径が 5 ~ 50 μm である球状アルミナ微粉末、および白金系触媒からなる熱伝導性シリコンゴム組成物（特許文献 3 参照）、一分子中にアルケニル基を平均して 0.5 個以上含んでいるアルケニル基含有オルガノポリシロキサン、一分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも 2 個含んでなるオルガノハイドロジェンポリシロキサン、平均粒子径が 50 μm 以下であり、長短径比が 1.0 ~ 1.4 である高純度のアルミナ微粉末、および白金系触媒からなる熱伝導性シリコンゴム組成物（特許文献 4 参照）が提案されている。

20

30

【0003】

しかし、このような熱伝導性シリコンゴム組成物は、硬化途上で該組成物から揮発する低沸分や該組成物からブリードアウトするオイル分により、周囲の基材を汚染するという問題がある。

【0004】

このため、特許文献 5 では、一分子中に 2 個の SiH 基を有するオルガノポリシロキサンによって鎖長延長され、且つ、分子鎖両末端にアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン、一分子中に 2 個以上の SiH 基を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、および白金族金属系触媒を含有し、且つ重合度が 20 以下の低分子シロキサン成分のそれぞれの含有量が 100 ppm 以下に抑制され、窒化ホウ素、酸化アルミニウム等の熱伝導性充填剤を含有してもよいシリコンゴム組成物が提案され、また、特許文献 6 では、一分子中に 2 個以上のケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン、100 × 1 時間の加熱減量が 5 重量% 以下である、一分子中に 2 個以上のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン、ケイ素原子結合アルコキシ基を有し、且つケイ素原子結合水素原子を有しない接着性付与剤、および白金系触媒からなり、アルミナを含有してもよいシリコンゴム組成物が提案されている。

40

【0005】

しかし、このようなシリコンゴム組成物といえども、硬化途上で該組成物からブリー

50

ドアウトするオイル分を減少させるには十分ではないという問題がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開昭61-157569号公報

【特許文献2】特開昭63-251466号公報

【特許文献3】特開平02-041362号公報

【特許文献4】特開平05-105814号公報

【特許文献5】特開平04-311764号公報

【特許文献6】特開2005-175119号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、硬化途上で熱伝導性シリコーンゴム組成物から揮発する低沸分や該組成物からブリードアウトするオイル分が少ない熱伝導性シリコーンゴム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】

【0008】

本発明の熱伝導性シリコーンゴム組成物は、

(A) 一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を有し、ケイ素原子結合の水酸基およびアルコキシ基を有さない、4量体～20量体の環状シロキサンの含有量が質量単位で1,000ppm以下であるオルガノポリシロキサン 100質量部、

20

(B) 一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有し、ケイ素原子結合のアルケニル基、水酸基およびアルコキシ基を有さないオルガノポリシロキサン{(A)成分中のアルケニル基1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.5～10モルとなる量}、

(C) 接着性付与剤

少なくとも0.05質量部、

(D) 熱伝導性充填剤

100～2,000質量部、および

(E) ヒドロシリル化反応用触媒

触媒量

からなり、上記(B)成分および上記(C)成分の合計量が、上記(A)成分、上記(B)成分および上記(C)成分の合計量に対して0.5～10質量%であることを特徴とする。

30

【発明の効果】

【0009】

本発明の熱伝導性シリコーンゴム組成物は、硬化途上で該組成物から揮発する低沸分や該組成物からブリードアウトするオイル分が少ないという特徴がある。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】熱伝導性シリコーンゴム組成物のオイルブリード性を評価するための試験体の斜視図である。

40

【発明を実施するための形態】

【0011】

(A)成分のオルガノポリシロキサンは本組成物の主剤であり、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を有し、ケイ素原子結合水酸基およびアルコキシ基を有さないものである。(A)成分中のケイ素原子結合アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基が挙げられ、特に、ビニル基が好ましい。(A)成分中のアルケニル基以外のケイ素原子結合有機基としては、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、ヘプチ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、フェネチル基等のアラルキル基；クロロメチル基、3-クロロブ

50

ロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が挙げられ、特に、メチル基、フェニル基が好ましい。このような(A)成分の分子構造は限定されず、例えば、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、分岐鎖状が挙げられ、特に、直鎖状が好ましい。

【0012】

(A)成分の25における粘度は限定されないが、10~500,000 mPa・sの範囲内であることが好ましく、特に、50~100,000 mPa・sの範囲内であることが好ましい。これは、(A)成分の粘度が上記範囲の下限以上であると、得られるシリコーンゴムの物理的特性が良好となるからであり、一方、上記範囲の上限以下であると、得られる組成物の取扱作業性が向上するからである。

10

【0013】

また、(A)成分は4量体~20量体の環状シロキサン含有量が質量単位で1,000 ppm以下であることが必要であり、好ましくは、500 ppm以下である。これは、(A)成分中の4量体~20量体の環状シロキサンの含有量が上記範囲の上限以下であると、得られる組成物の硬化途上で、該組成物から揮発する低沸分をより減少することができるからである。このような環状シロキサンとしては、例えば、環状ジメチルシロキサンオリゴマー、環状メチルビニルシロキサンオリゴマー、環状メチルフェニルシロキサンオリゴマー、環状ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合オリゴマーが挙げられる。(A)成分中の4量体~20量体の環状シロキサンの含有量はガスクロマトグラフィー等の分析により測定可能である。

20

【0014】

このような(A)成分のオルガノポリシロキサンとしては、例えば、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、式： $R^1_3SiO_{1/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $R^1_2R^2SiO_{1/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $R^1_2SiO_{2/2}$ で示されるシロキサン単位と少量の式： $SiO_{4/2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、式： $R^1_2R^2SiO_{1/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $R^1_2SiO_{2/2}$ で示されるシロキサン単位と少量の式： $SiO_{4/2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、式： $R^1R^2SiO_{2/2}$ で示されるシロキサン単位と少量の式： $R^1SiO_{3/2}$ で示されるシロキサン単位もしくは式： $R^2SiO_{3/2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、および、これらのオルガノポリシロキサンの二種以上の混合物が挙げられる。上式中、 R^1 はアルケニル基以外の一価炭化水素基であり、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、ヘプチ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、フェネチル基等のアラルキル基；クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が挙げられる。また、上式中、 R^2 はアルケニル基であり、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基が挙げられる。

30

40

【0015】

(B)成分のオルガノポリシロキサンは本組成物の架橋剤であり、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有し、ケイ素原子結合のアルケニル基、水酸基およびアルコキシ基を有さないものである。(B)成分中のケイ素原子結合有機基としては、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、ヘプチル

50

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、フェネチル基等のアラルキル基；クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3,3-トリフロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が挙げられ、特に、メチル基、フェニル基が好ましい。このような(B)成分の分子構造は限定されず、例えば、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、分岐鎖状が挙げられ、特に、直鎖状が好ましい。

【0016】

(B)成分の25における粘度は限定されないが、1~500,000 mPa・sの範囲内であることが好ましく、特に、5~100,000 mPa・sの範囲内であることが好ましい。これは、(B)成分の粘度が上記範囲の下限以上であると、得られるシリコーンゴムの物理的特性が良好となるからであり、一方、上記範囲の上限以下であると、得られる組成物の取扱作業性が良好となるからである。

10

【0017】

このような(B)成分のオルガノポリシロキサンとしては、例えば、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖メチルフェニルポリシロキサン、式： $R^1_3SiO_{1/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $R^1_2HSiO_{1/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $SiO_{4/2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、式： $R^1_2HSiO_{1/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $SiO_{4/2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、式： $R^1HSiO_{2/2}$ で示されるシロキサン単位と式： $R^1SiO_{3/2}$ で示されるシロキサン単位もしくは式： $HSiO_{3/2}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、およびこれらのオルガノポリシロキサンの二種以上の混合物が挙げられる。上式中、 R^1 はアルケニル基以外の一価炭化水素基であり、前記と同様の基が例示される。

20

【0018】

(B)成分の含有量は、(A)成分中のアルケニル基1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.5~10モルの範囲内となる量であり、好ましくは、0.5~5モルの範囲内となる量であり、さらに好ましくは、0.5~3モルの範囲内となる量である。これは、(B)成分の含有量が上記範囲の下限以上であると、得られる組成物の硬化を十分に行うことができるようになるからであり、一方、上記範囲の上限以下であると、得られるシリコーンゴムの物理的特性の経時的変化を抑制することができるからである。

30

【0019】

(C)成分は本組成物に接着性を付与するための接着性付与剤である。この(C)成分は限定されないが、ケイ素原子結合アルコキシ基を有する有機ケイ素化合物であることが好ましい。(C)成分中のケイ素原子結合アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基が挙げられ、特に、メトキシ基が好ましい。また、(C)成分中のケイ素原子結合有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基、ヘキセニル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；3,3,3-トリフロロプロピル基、3-クロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基；3-グリシドキシピロピル基、3-メタクリロキシプロピル基、3-アミノプロピル基、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル基等の官能性有機基；トリメトキシシリルエチル基、メチルジメトキシシリルエチル基等のアルコキシシリルアルキル基；ケイ素原子結合水素原子が挙げられる。

40

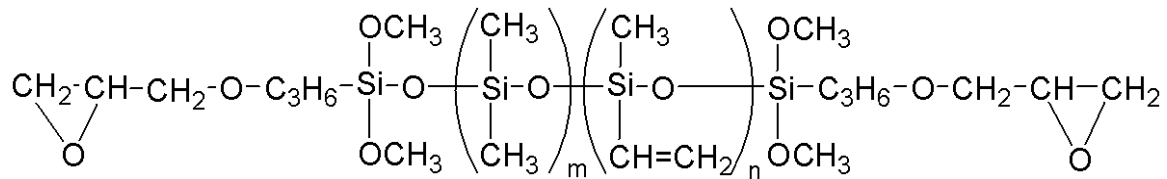
【0020】

このような(C)成分としては、3-グリシドキシピロピルトリメトキシシラン、3-

50

グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアルコキシシランの一種もしくは二種以上からなる部分加水分解縮合物；メチルポリシリケート、エチルポリシリケート、一般式：

【化1】

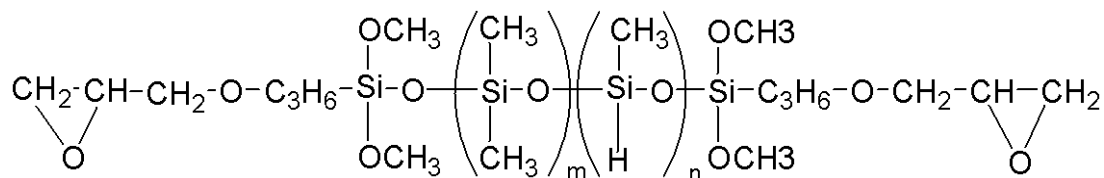


10

(式中、mは0以上の整数であり、nは1以上の整数である。)

で示されるオルガノシロキサンオリゴマー；一般式：

【化2】

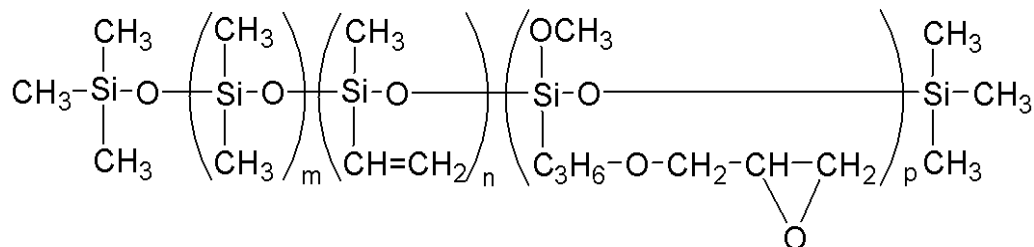


(式中、mは0以上の整数であり、nは1以上の整数である。)

20

で示されるオルガノシロキサンオリゴマー；一般式：

【化3】

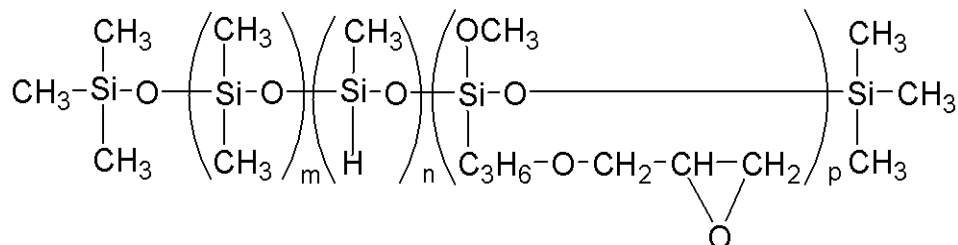


(式中、mは0以上の整数であり、nおよびpはそれぞれ1以上の整数である。)

30

で示されるオルガノシロキサンオリゴマー；一般式：

【化4】

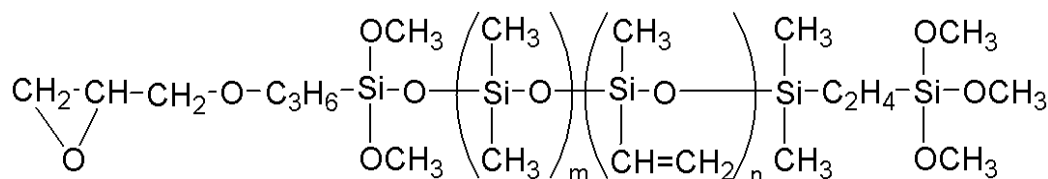


(式中、mは0以上の整数であり、nおよびpはそれぞれ1以上の整数である。)

40

で示されるオルガノシロキサンオリゴマー；一般式：

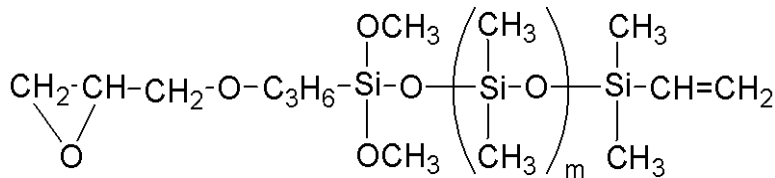
【化5】



(式中、mは0以上の整数であり、nは1以上の整数である。)

で示されるオルガノシロキサンオリゴマー；一般式：

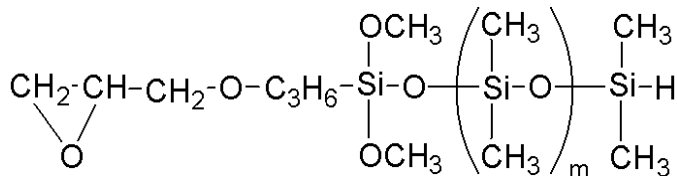
【化 6】



(式中、mは0以上の整数である。)

で示されるオルガノシロキサンオリゴマー；一般式：

【化 7】



(式中、mは0以上の整数である。)

で示されるオルガノシロキサンオリゴマーが挙げられる。

【0021】

(C)成分としては、特に、(i)沸点が100以上であるケイ素原子結合アルコキシ基を有する有機ケイ素化合物と(ii)一分子中に少なくとも1個のケイ素原子結合アルケニル基を有し、ケイ素原子結合水酸基を有するジオルガノシロキサンオリゴマーの混合物、または前記(i)成分と(ii)成分との縮合反応物であることが好ましい。

【0022】

(i)成分は沸点、すなわち、1気圧における沸点(標準沸点)が100以上であるが、これは、沸点が100以上であると、得られる組成物の硬化途上で、該組成物から揮発する低沸分をより減少することができるからである。このような(i)成分としては、例えば、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランが挙げられる。

【0023】

また、(ii)成分はケイ素原子結合水酸基(シラノール基)を有するジオルガノシロキサンオリゴマーであり、該シラノール基の含有量が多くとも9質量%であることが好ましい。これはその含有量が9質量%以下であると、得られる組成物の接着性が良好となるからである。このような(ii)成分としては、例えば、分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルビニルシロキサンオリゴマー、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合オリゴマー、分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合オリゴマーが挙げられる。

【0024】

(C)成分は、上記(i)成分と上記(ii)成分の混合物であってもよく、また、それらを縮合反応してなる反応物であってもよい。上記(i)成分と上記(ii)成分を縮合反応する方法は限定されないが、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の塩基性触媒の存在下で反応を行うことが好ましい。

【0025】

(C)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対して少なくとも0.05質量部であり、好ましくは、少なくとも0.1質量部である。これは、(C)成分の含有量が、上記範囲の下限以上であると、得られる組成物の接着性が良好となるからである。

【0026】

また、本組成物において、上記(B)成分と上記(C)成分の合計量が、上記(A)成分、上記(B)成分および上記(C)成分の合計量に対して0.5~10質量%の範囲内

10

20

30

40

50

であることが必要であり、好ましくは、0.5～7質量%の範囲内であり、より好ましくは、0.5～3質量%の範囲内である。これは、上記(A)成分、上記(B)成分および上記(C)成分の合計量に対する上記(B)成分と上記(C)成分の合計量が上記範囲の下限以上であると、得られる組成物の接着性や硬化性が良好となり、一方、上記範囲の上限以下であると、得られる組成物の硬化途上で、該組成物から揮発する低沸分や該組成物からブリードアウトするオイル分を抑制することができるからである。

【0027】

(D)成分は本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る。このような(D)成分としては、例えば、金、銀、銅、アルミニウム、ニッケル、真鍮、形状記憶合金、半田等の金属系粉末；セラミック、ガラス、石英、有機樹脂等の粉末表面に、金、銀、ニッケル、銅等の金属を蒸着またはメッキした粉末；酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ベリリウム、酸化クロム、酸化亜鉛、酸化チタン、結晶性シリカ等の金属酸化物系粉末；窒化ホウ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム等の金属窒化物系粉末；炭化ホウ素、炭化チタン、炭化ケイ素等の金属炭化物系粉末；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物系粉末；カーボンナノチューブ、カーボンマイクロファイバー、ダイヤモンド、グラファイト等の炭素系粉末；およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。特に、(D)成分は、金属系粉末、金属酸化物系粉末、または金属窒化物系粉末が好ましく、具体的には、銀粉末、アルミニウム粉末、酸化アルミニウム粉末、酸化亜鉛粉末、または窒化アルミニウム粉末が好ましい。なお、本組成物に電気絶縁性が求められる場合には、金属酸化物系粉末、または金属窒化物系粉末が好ましく、特に、酸化アルミニウム粉末、酸化亜鉛粉末、または窒化アルミニウム粉末が好ましい。

【0028】

(D)成分の形状は特に限定されないが、例えば、球状、針状、円盤状、棒状、不定形状が挙げられ、好ましくは、球状、不定形状である。また、(D)成分の平均粒子径は限定されないが、好ましくは、0.01～100μmの範囲内であり、さらに好ましくは、0.01～50μmの範囲内である。

【0029】

また、本組成物において、(D)成分はケイ素系表面処理剤により表面処理されていることが好ましい。このケイ素系表面処理剤としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアルコキシシラン；メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルモノクロロシラン等のクロロシラン；ヘキサメチルジシラザン、ヘキサメチルシクロトリシラザン等のシラザン；分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサンオリゴマー、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体オリゴマー、分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルビニルシロキサンオリゴマー、分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルフェニルシロキサンオリゴマー等のシロキサンオリゴマーが挙げられる。

【0030】

これらの表面処理方法としては、例えば、(D)成分とケイ素系表面処理剤を直接混合して処理する方法(乾式処理方法)、ケイ素系表面処理剤をトルエン、メタノール、ヘプタン等の有機溶剤と共に(D)成分と混合して処理する方法(湿式処理方法)、(A)成分とケイ素系表面処理剤との混合物中に(D)成分を配合するか、または、(A)成分と(D)成分の混合物中にケイ素系表面処理剤を配合して(D)成分の表面を処理する方法(in-situ処理方法)が挙げられる。

【0031】

(D)成分の含有量は(A)成分100重量部に対して100～2,000質量部の範囲内であり、好ましくは、200～1,600質量部の範囲内である。これは、(D)成分の含有量が上記範囲の下限以上であると、得られるシリコーンゴムの熱伝導性が良好と

10

20

30

40

50

なるからであり、一方、上記範囲の上限以下であると、得られる組成物の取扱作業性が良好となるからである。

【 0 0 3 2 】

(E) 成分は本組成物の硬化を促進するためのヒドロシリル化反応用触媒である。(E) 成分としては、例えば、白金微粉末、白金黒、白金担持シリカ微粉末、白金担持活性炭、塩化白金酸、四塩化白金、塩化白金酸のアルコール溶液、白金とオレフィンとの錯体、白金とジビニルテトラメチルジシロキサン等のアルケニルシロキサンとの錯体等の白金系触媒；テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム等のパラジウム系触媒；ロジウム系触媒、および、これらの金属系触媒を含有してなるポリスチレン樹脂、ナイロン樹脂、ポリカーボネート樹脂、シリコン樹脂等の粒子径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満の熱可塑性樹脂粉末が挙げられる。

10

【 0 0 3 3 】

(E) 成分含有量は触媒量であり、例えば、(A) 成分に対して(E) 成分中の金属原子が質量単位で $0.1 \sim 500\text{ ppm}$ の範囲内となる量であることが好ましく、特に、 $1 \sim 50\text{ ppm}$ の範囲内となる量であることが好ましい。これは、(E) 成分の含有量が上記範囲の下限以上であると、得られる組成物の硬化性が良好となるからであり、一方、上記範囲の上限以下であっても、得られる組成物の硬化には十分であるからである。

【 0 0 3 4 】

本組成物は上記(A) 成分～(E) 成分を均一に混合することにより調製される。本組成物には、その他任意の成分として、例えば、ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、二酸化チタン、カーボンブラック、ガラス繊維、および、これらの無機質充填剤をオルガノアルコキシシラン、オルガノクロロシラン、オルガノシラザン等の有機ケイ素化合物により表面処理してなる無機質充填剤が挙げられる。

20

【 0 0 3 5 】

また、本組成物の取扱作業性を向上させるため、硬化抑制剤を含有することが好ましい。この硬化抑制剤としては、例えば、2 - メチル - 3 - ブチン - 2 - オール、3, 5 - ジメチル - 1 - ヘキシン - 3 - オール、2 - フェニル - 3 - ブチン - 2 - オール等のアルキンアルコール；3 - メチル - 3 - ペンテン - 1 - イン、3, 5 - ジメチル - 3 - ヘキセン - 1 - イン等のエンイン化合物；ベンゾトリアゾールが挙げられる。これらの硬化抑制剤の含有量は、(A) 成分に対して質量単位で $10 \sim 50,000\text{ ppm}$ の範囲内であることが好ましい。

30

【実施例】

【 0 0 3 6 】

本発明の熱伝導性シリコンゴム組成物を実施例により詳細に説明する。なお、実施例中の粘度は 25 において測定した値である。また、熱伝導性シリコンゴム組成物を硬化して得られるシリコンゴムの特性を次のようにして評価した。

【 0 0 3 7 】

[熱伝導率]

熱伝導性シリコンゴム組成物を 150°C で 1 時間加熱してシリコンゴムブロック ($10\text{ cm} \times 5\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$) を作製した。このシリコンゴムの熱伝導率を、迅速熱伝導率計 QTM - 500 (京都電子工業株式会社製) を用いて測定した。

40

【 0 0 3 8 】

[オルガノポリシロキサン中の 4 量体～ 20 量体の環状シロキサンの含有量]

オルガノポリシロキサン中の 4 量体～ 20 量体の環状シロキサンをアセトンにより抽出した後、その抽出量をガスクロマトグラフの FID 法により測定した。この抽出量から、オルガノポリシロキサン中の環状シロキサンの含有量を求めた。

【 0 0 3 9 】

[硬さ]

JIS K 6253 -1997「加硫ゴム及び熱可塑性ゴムの硬さ試験方法」で規定の方法に従い、上記で作製したシリコンゴムの硬さをタイプ A デュロメータにより測定した

50

。

【0040】

[引張りせん断接着強さ]

熱伝導性シリコンゴム組成物の引張りせん断接着強さを J I S K 6850 : 1999「接着剤 - 剛性被着材の引張りせん断接着強さ試験方法」で規定の方法に従い測定した。

すなわち、100 mm × 20 mm × 1.6 mm のアルミニウム製被着材を用いて、シリコンゴム組成物からなる接着層が 10 mm × 20 mm × 1 mm となるように調整し、これを 150 で 1 時間加熱して前記組成物を硬化してなる試験片を作製した。この試験片の引張りせん断接着強さを引張り速度 50 mm / 分で測定した。また、その際の、接着材の破壊の様式を J I S K 6866 : 1999「接着剤 - 主要破壊様式の名称」に従い、観察した。

10

また、この試験片を 85 / 85 % R H の雰囲気下で 250 時間静置した後、上記と同様に引張りせん断接着強さの測定、および破壊の様式を観察した。

【0041】

[加熱減量]

アルミ製カップに約 5 g の熱伝導性シリコンゴム組成物を探り、該組成物の質量を小数点以下第 4 位までの精秤した後、このアルミ製カップを 150 の熱風循環式オーブン中で 1 時間加熱して、該組成物を硬化させる。その後、室温で 30 分間放冷し、シリコンゴムの質量を小数点以下第 4 位までの精秤し、加熱減量 (質量 %) を求める。

【0042】

20

[しみ出し量 (オイルブリード量)]

熱伝導性シリコンゴム組成物の硬化途上のオイル成分のしみ出し (オイルブリード) を図 1 に示した試験体で評価した。すなわち、すりガラス板 A 上に熱伝導性シリコンゴム組成物を 0.1 cc 載せ、他のすりガラス板 C で該組成物の厚さが 1 mm となるように挟みこみ、試験体を作製した。この試験体を室温で 2 時間で静置した後、150 の熱風循環式オーブンで 1 時間加熱することにより、該組成物を硬化させた。得られたシリコンゴム B の周囲からガラス板上にしみだしたオイル分 D のしみだし幅 a を測定し、その面積を求めた。

【0043】

[実施例 1]

30

ロスミキサーにより、粘度 2,000 m P a · s 、4 量体 ~ 20 量体の環状シロキサンの含有量 200 p p m の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン 100 質量部、メチルトリメトキシシラン 4.3 質量部、および平均粒子径 2.7 μ m の不定形状酸化アルミニウム微粒子 330 質量部を室温で混合した。その後、減圧下、150 で 1 時間加熱混合してシリコンゴムベースを調製した。

【0044】

次に、上記シリコンゴムベースに、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (沸点 290) と粘度 20 m P a · s 、シラノール基の含有量 7 質量 % の分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合オリゴマーを予め質量比 1 : 1 で混合して調製した接着性付与剤 0.7 質量部、粘度 5 m P a · s の分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体 1.9 質量部 (シリコンゴムベースに含まれている上記ジメチルポリシロキサン中のビニル基 1 モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 1.4 モルとなる量) 、2 - フェニル - 3 - ブチン - 2 - オール 0.1 質量部、および白金の 1,3 - ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体 (シリコンゴムベースに含まれている上記ジメチルポリシロキサンに対して、本成分中の白金金属が質量単位で 30 p p m となる量) を添加し、室温で均一に混合して熱伝導性シリコンゴム組成物を調製した。なお、この熱伝導性シリコンゴム組成物中の上記ジメチルポリシロキサン、上記ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体および上記接着性付与剤の合計量に対する、上記ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体および上記接着性付与剤の合

40

50

計量の割合が2.4質量%である。この熱伝導性シリコーンゴム組成物及び熱伝導性シリコーンゴムの特性を表1に示した。

【0045】

[実施例2]

ロスミキサーにより、粘度2,000 mPa・s、4量体～20量体の環状シロキサン
の含有量200 ppmの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキ
サン100質量部、メチルトリメトキシシラン3.7質量部、および平均粒子径2.7 μm
の不定形状酸化アルミニウム微粒子270質量部を室温で混合した。その後、減圧下、1
50 で1時間加熱混合してシリコーンゴムベースを調製した。

【0046】

次に、上記シリコーンゴムベースに、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(沸点290)と粘度20 mPa・s、シラノール基の含有量7質量%の分子鎖両末端シ
ラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合オリゴマーを予め質
量比1:1で混合して調製した接着性付与剤0.6質量部、粘度5 mPa・sの分子鎖両
末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共
重合体1.9質量部(シリコーンゴムベースに含まれている上記ジメチルポリシロキサン
中のビニル基1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が1.4モルとなる量
)、2-フェニル-3-ブチン-2-オール0.1質量部、および白金の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体(シリコーンゴムベースに含まれている
上記ジメチルポリシロキサンに対して、本成分中の白金金属が質量単位で30 ppmとな
る量)を添加し、室温で均一に混合して熱伝導性シリコーンゴム組成物を調製した。なお
、この熱伝導性シリコーンゴム組成物中の上記ジメチルポリシロキサン、上記ジメチルシ
ロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体および上記接着性付与剤の合計量に
対する、上記ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体および上記
接着性付与剤の合計量の割合が2.4質量%である。この熱伝導性シリコーンゴム組成物
及び熱伝導性シリコーンゴムの特性を表1に示した。

【0047】

[実施例3]

ロスミキサーにより、粘度2,000 mPa・s、4量体～20量体の環状シロキサン
の含有量200 ppmの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキ
サン100質量部、メチルトリメトキシシラン4.3質量部、および平均粒子径2.7 μ
mの不定形状酸化アルミニウム微粒子330質量部を室温で混合した。その後、減圧下、
150 で1時間加熱混合してシリコーンゴムベースを調製した。

【0048】

次に、上記シリコーンゴムベースに、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(沸点290)と粘度20 mPa・s、シラノール基の含有量7質量%の分子鎖両末端シ
ラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合オリゴマーを予め質
量比1:1で混合して調製した接着性付与剤0.2質量部、粘度5 mPa・sの分子鎖両
末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン0.6質量部(シリ
コーンゴムベースに含まれている上記ジメチルポリシロキサン中のビニル基1モルに対
して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が1.1モルとなる量)、2-フェニル-3-ブ
チン-2-オール0.1質量部、および白金の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメ
チルジシロキサン錯体(シリコーンゴムベースに含まれている上記ジメチルポリシロキ
サンに対して、本成分中の白金金属が質量単位で30 ppmとなる量)を添加し、室温で均
一に混合して熱伝導性シリコーンゴム組成物を調製した。なお、この熱伝導性シリコー
ンゴム組成物中の上記ジメチルポリシロキサン、上記メチルハイドロジェンポリシロキサン
および上記接着性付与剤の合計量に対する、上記メチルハイドロジェンポリシロキサンお
よび上記接着性付与剤の合計量の割合が0.8質量%である。この熱伝導性シリコーン
ゴム組成物及び熱伝導性シリコーンゴムの特性を表1に示した。

【0049】

10

20

30

40

50

[比較例 1]

ロスミキサーにより、粘度 2,000 mPa・s、4 量体～20 量体の環状シロキサン
の含有量 200 ppm の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサ
ン 46 質量部、粘度 400 mPa・s、4 量体～20 量体の環状シロキサンの含有量 2
00 ppm の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン 54 質
量部、メチルトリメトキシシラン 13.5 質量部、および平均粒子径 3.6 μm の不定形状
酸化アルミニウム微粒子 1,230 質量部を室温で混合した。その後、減圧下、150
で 1 時間加熱混合してシリコーンゴムベースを調製した。

【 0050 】

次に、上記シリコーンゴムベースに、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (10
沸点 290) 1 質量部と 3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (7 hPa に
おける沸点 107) 1 質量部、粘度 20 mPa・s の分子鎖両末端ジメチルハイドロジ
ェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体 14
.8 質量部 (シリコーンゴムベースに含まれている上記ジメチルポリシロキサン混合物中
のビニル基 1 モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 1.5 モルとなる量)
、2 - フェニル - 3 - ブチン - 2 - オール 0.1 質量部、および白金の 1,3 - ジビニル -
1,1,3,3 - テトラメチルジシロキサン錯体 (シリコーンゴムベースに含まれている上
記ジメチルポリシロキサン混合物に対して、本成分中の白金金属が質量単位で 35 ppm
となる量) を添加し、室温で均一に混合して熱伝導性シリコーンゴム組成物を調製した。
なお、この熱伝導性シリコーンゴム組成物中の上記ジメチルポリシロキサン混合物、上記 20
ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体および上記接着性付与剤
の合計量に対する、上記ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体
および上記接着性付与剤の合計量の割合が 14.4 質量% である。この熱伝導性シリコー
ンゴム組成物及び熱伝導性シリコーンゴムの特性を表 1 に示した。

【 0051 】

[比較例 2]

ロスミキサーにより、粘度 9,000 mPa・s、4 量体～20 量体の環状シロキサン
の含有量 10 ppm の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサ
ン 70 質量部、粘度 2,000 mPa・s、4 量体～20 量体の環状シロキサンの含有量
13,000 ppm の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサ 30
ン 30 質量部、メチルトリメトキシシラン 4 質量部、および平均粒子径 2.7 μm の不定
形状酸化アルミニウム微粒子 310 質量部を室温で混合した。その後、減圧下、150
で 1 時間加熱混合してシリコーンゴムベースを調製した。

【 0052 】

次に、上記シリコーンゴムベースに、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (40
沸点 290) と粘度 20 mPa・s、シラノール基の含有量 7 質量% の分子鎖両末端シ
ラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合オリゴマーを質量比
1 : 1 で塩基性触媒により予め縮合反応して調製した接着性付与剤 5.2 質量部、粘度 5
mPa・s の分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・
メチルハイドロジェンシロキサン共重合体 13 質量部 (シリコーンゴムベースに含まれて 40
いる上記ジメチルポリシロキサン混合物中のビニル基 1 モルに対して、本成分中のケイ素
原子結合水素原子が 4.9 モルとなる量) 、および白金の 1,3 - ジビニル - 1,1,3,3 -
テトラメチルジシロキサン錯体 (シリコーンゴムベースに含まれている上記ジメチルポ
リシロキサン混合物に対して、本成分中の白金金属が質量単位で 30 ppm となる量) を
添加し、室温で均一に混合して熱伝導性シリコーンゴム組成物を調製した。なお、この熱
伝導性シリコーンゴム組成物中の上記ジメチルポリシロキサン混合物、上記ジメチルシロ
キサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体および上記接着性付与剤の合計量に対
する、上記ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体および上記接
着性付与剤の合計量の割合が 15.4 質量% である。この熱伝導性シリコーンゴム組成物
及び熱伝導性シリコーンゴムの特性を表 1 に示した。 50

【 0 0 5 3 】

[比較例 3]

ロスミキサーにより、粘度 2,000 mPa・s、4 量体 ~ 20 量体の環状シロキサン
の含有量 220 ppm の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキ
サン 100 質量部、メチルトリメトキシシラン 3.7 質量部、および平均粒子径 2.7 μm
の不定形状酸化アルミニウム微粒子 280 質量部を室温で混合した。その後、減圧下、1
50 で 1 時間加熱混合してシリコーンゴムベースを調製した。

【 0 0 5 4 】

次に、上記シリコーンゴムベースに、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (10
沸点 290) と粘度 20 mPa・s、シラノール基の含有量 7 質量 % の分子鎖両末端シ
ラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合オリゴマーを予め質
量比 1 : 1 で混合して調製した接着性付与剤 0.04 質量部、粘度 20 mPa・s の分子
鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン 0.4 質量部 (20
シリコーンゴムベースに含まれている上記ジメチルポリシロキサン中のビニル基 1 モルに
対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 0.6 モルとなる量)、2 - フェニル - 3
- ブチン - 2 - オール 0.1 質量部、および白金の 1,3 - ジビニル - 1,1,3,3 - テト
ラメチルジシロキサン錯体 (シリコーンゴムベースに含まれている上記ジメチルポリシロ
キサンに対して、本成分中の白金金属が質量単位で 30 ppm となる量) を添加し、室温
で均一に混合して熱伝導性シリコーンゴム組成物を調製した。なお、この熱伝導性シリ
コーンゴム組成物中の上記ジメチルポリシロキサン、上記メチルハイドロジェンポリシロキ
サンおよび上記接着性付与剤の合計量に対する、上記メチルハイドロジェンポリシロキ
サンおよび上記接着性付与剤の合計量の割合が 0.4 質量 % である。この熱伝導性シリ
コーンゴム組成物及び熱伝導性シリコーンゴムの特性を表 1 に示した。

【 0 0 5 5 】

【表 1】

区 分 項 目	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
熱伝導率 (W/m・K)	1.1	0.9	1.1	3.5	0.9	0.9
硬度	77	70	78	90	78	52
初期の せん断接着強さ (N/cm ²)	328	282	283	270	303	73
破壊の様式	CF	CF	CF	CF	CF	CF
高温高湿試験後の せん断接着強さ (N/cm ²)	348	—	—	—	347	—
破壊の様式	CF	—	—	—	CF	AF
加熱減量 (質量%)	0.075	0.086	0.029	0.135	0.370	0.024
しみ出し量 (mm ²)	16.5	16.5	16.5	46.0	34.5	16.5

【産業上の利用可能性】

【 0 0 5 6 】

本発明の熱伝導性シリコーンゴム組成物は、硬化途上で揮発する低沸分やブリードアウトするオイル分が少ないので、電気・電子部品の放熱接着剤、例えば、トランジスター、

ＩＣ、メモリー素子等の電子部品を登載したプリント回路基板やハイブリッドＩＣのポッティング材や接着剤、半導体素子の接着剤、エンジンマウントの接着・シール剤として好適である。

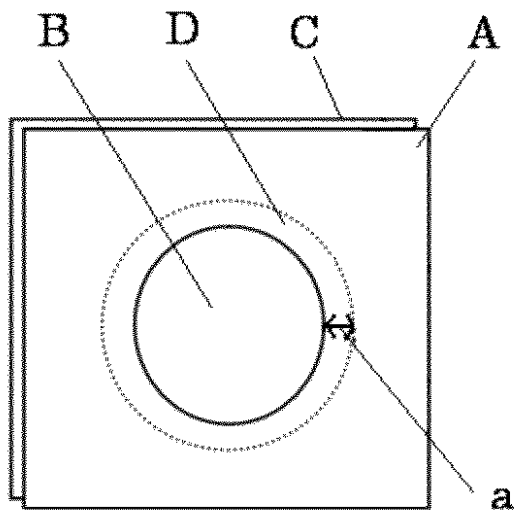
【符号の説明】

【 ０ ０ ５ ７ 】

- A すりガラス
- B シリコンゴム
- C すりガラス
- D オイル分
- a オイルの滲み出し幅

10

【 図 １ 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 K 9/06 (2006.01) C 0 8 K 9/06

審査官 小森 勇

(56)参考文献 国際公開第 2 0 0 7 / 0 3 2 4 8 1 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 L 8 3 / 0 7
C 0 8 K 3 / 0 0
C 0 8 K 5 / 5 4 1 5
C 0 8 K 5 / 5 4 2 5
C 0 8 K 9 / 0 6
C 0 8 L 8 3 / 0 5