

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6791815号
(P6791815)

(45) 発行日 令和2年11月25日 (2020. 11. 25)

(24) 登録日 令和2年11月9日 (2020. 11. 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	5/54	(2006. 01)	C O 8 K	5/54
C O 8 K	9/06	(2006. 01)	C O 8 K	9/06

請求項の数 3 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2017-139058 (P2017-139058)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成29年7月18日 (2017. 7. 18)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2019-19227 (P2019-19227A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	平成31年2月7日 (2019. 2. 7)	(74) 代理人	100085545
審査請求日	令和1年6月20日 (2019. 6. 20)		弁理士 松井 光夫
		(74) 代理人	100118599
			弁理士 村上 博司
		(74) 代理人	100160738
			弁理士 加藤 由加里
		(72) 発明者	稲福 健一
			群馬県安中市松井田町人見1番地10 信
			越化学工業株式会社 シリコン電子材料
			技術研究所内
		審査官	小森 勇

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱伝導性シリコン樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記 (A) ~ (D) 成分

(A) ケイ素原子に結合するアルケニル基を一分子中に 2 個以上有するオルガノポリシロキサン、

(B) ケイ素原子に結合する水素原子を一分子中に 2 個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：前記 (A) 成分中のアルケニル基の個数に対する (B) 成分中のケイ素原子に結合する水素原子の個数の比が 0.1 ~ 4 となる量、

(C) アルミナ、シリカ、酸化亜鉛、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、及び炭化ケイ素から選ばれる少なくとも 1 種である、熱伝導性充填剤 組成物全体の質量に対する 5 0 ~ 98 質量%、及び

(D) 白金族金属系触媒 触媒量

を含有し、前記熱伝導性充填剤は、表面がプラズマ処理されており、該充填剤表面における水に対する接触角 75°以下を有することを特徴とする、熱伝導性シリコン樹脂組成物。

【請求項 2】

プラズマ処理後の (C) 成分表面が (E) シランカップリング剤で処理されている、請求項 1 記載の熱伝導性シリコン樹脂組成物。

【請求項 3】

さらに (E) シランカップリング剤を含有する、請求項 1 記載の熱伝導性シリコン樹脂

10

20

脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は熱伝導性充填剤を含有した熱伝導性シリコーン樹脂に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、パワートランジスタ、CPU、GPUといった発熱性部品は、熱の発生により性能が低下するため、これらを設置する場合には、ヒートシンクを取り付けて熱を放散している。このとき、発熱性部品とヒートシンクとの間に、シリコーン樹脂に熱伝導性充填材

10

【0003】

近年、半導体部品の小型化、高性能化により、発熱性部品の発熱量が増大しており、さらなる放熱性能の向上が求められている。シリコーン樹脂単体では熱伝導率が低いため、熱伝導性の充填剤を樹脂に混合することにより高い熱伝導率を得るという手法が広く取られている。

【0004】

しかし、充填剤を混合することで樹脂の粘度が著しく増大し、作業性が悪化したり、混合する量に上限が有るという問題がある。これは樹脂と充填剤との親和性が低いことが原因

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開平11-209618号公報

【特許文献2】特開2010-29830号公報

【特許文献3】特開2011-98313号公報

【特許文献4】特開2017-12970号公報

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、充填剤の表面をシランカップリング剤で処理する方法において、充填剤表面に吸着水や有機物の汚れがあると充填剤表面の官能基とシランカップリング剤との反応が阻害される問題がある。また、充填剤表面の官能基そのものの反応性が低いと、シランカップリング剤との反応が不十分になり、樹脂との親和性が十分に付与されないという問題もある。このように、充填剤と樹脂との親和性には未だ問題点があり、親和性をさらに向上することが要求されている。

【0007】

本発明は上記問題に鑑み、シリコーン樹脂と熱伝導性充填剤の親和性を向上し、これらの混合を容易とする事を目的とする。また、熱伝導性充填剤を多量に含むシリコーン樹脂組成物の粘度上昇を抑制すること、さらには高い熱伝導性を有する硬化物を与えることを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記特許文献2～4には、充填剤として使用されるアルミナやカーボン、アルミニウム、窒化ホウ素、炭化ケイ素、及び窒化アルミニウムなどの粉体にプラズマを接触させることによって表面改質を行うことが記載されている。本発明者らは、これら特許文献に記載されるように熱伝導性充填剤の表面をプラズマ処理し、充填剤表面の水に対する接触角75°以下とすることにより、シリコーン樹脂と熱伝導性充填剤との親和性を高めることが

50

できること、該熱伝導性充填剤を配合すれば、多量であってもシリコーン組成物の粘度上昇を抑制できることを見出した。

【0009】

即ち、本発明は、下記(A)～(D)成分

(A)ケイ素原子に結合するアルケニル基を一分子中に2個以上有するオルガノポリシロキサン、

(B)ケイ素原子に結合する水素原子を一分子中に2個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：前記(A)成分中のアルケニル基の個数に対する(B)成分中のケイ素原子に結合する水素原子の個数の比が0.1～4となる量、

(C)アルミナ、シリカ、酸化亜鉛、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、及び炭化ケイ素から選ばれる少なくとも1種である、熱伝導性充填剤 組成物全体の質量に対する50～98質量%、及び

(D)白金族金属系触媒 触媒量
を含有し、前記熱伝導性充填剤は、表面がプラズマ処理されており、該充填剤表面における水に対する接触角75°以下を有することを特徴とする、熱伝導性シリコーン樹脂組成物を提供する。

更に好ましくは、該プラズマ処理後の熱伝導性充填剤表面が(E)シランカップリング剤で処理されている上記熱伝導性シリコーン樹脂組成物を提供する。

あるいは、本発明は、上記(A)～(D)成分に加えて(E)シランカップリング剤を含む上記熱伝導性シリコーン樹脂組成物を提供する。

本発明における熱伝導性充填剤は、特に、表面をシランカップリング剤、界面活性剤などの表面処理剤によって処理されていない無機粉体である。

【発明の効果】

【0010】

本発明の熱伝導性シリコーン樹脂組成物によれば、充填剤表面の水に対する接触角75°以下とすることにより、シリコーン樹脂と熱伝導性充填剤との親和性を高めることができ、充填剤の配合量が多量であってもシリコーン樹脂組成物の粘度を下げることができ、作業性を改善することができる。更には、シリコーン樹脂と充填剤の親和性が向上することにより、充填剤の添加量を増やすことが可能となり、高熱伝導率を有するシリコーン樹脂組成物を提供できる。

【0011】

本発明における充填剤表面の水に対する接触角75°以下は、好ましくは熱伝導性充填剤表面をプラズマ処理することで得られる。更には、該プラズマ処理後の熱伝導性充填剤表面が(E)シランカップリング剤で処理されていることが好ましい。プラズマ処理された熱伝導性充填剤の表面は清浄され、活性化されているため、シランカップリング剤は、プラズマ処理された熱伝導性充填剤表面にある官能基と反応しやすくなる。これにより、熱伝導性充填剤とシリコーン樹脂との親和性を更に向上することができ、より低粘度化されたシリコーン樹脂組成物を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明について、より詳細に説明する。

【0013】

[(A)アルケニル基含有オルガノポリシロキサン]

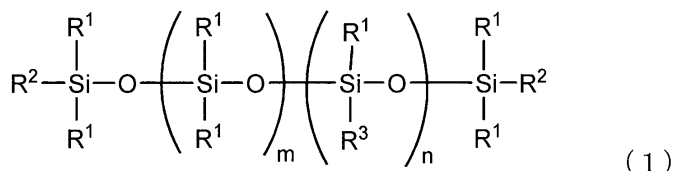
(A)成分は、一分子中に2個以上のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンであり、組成物のベースポリマーである。(A)成分は、従来公知のアルケニル基含有オルガノポリシロキサンであればよい。一般的には、主鎖部分が基本的にジオルガノシロキサン単位の繰り返しからなり、両末端がトリオルガノシロキシ基で封鎖された直鎖状のものであるが、分子の一部に分岐状の構造を含んでいてもよく、また分子全体が環状であってもよい。特に、硬化物の機械的強度等の物性の点から、直鎖状のジオルガノポリシロキ

サンが好ましい。(A)成分は、一分子中に2個以上のアルケニル基を有するものであるが、アルケニル基は、分子鎖の末端のみに存在していても、或いは分子鎖の2個以上の末端及び分子鎖の途中に存在していてもよい。少なくとも分子鎖の2個の末端には存在していることが好ましい。

【0014】

(A)成分としては、例えば、下記一般式(1)

【化1】



10

で示されるオルガノポリシロキサンが挙げられる。

【0015】

上記式中、 R^1 は互いに独立して、脂肪族不飽和結合を含有しない、非置換又は置換の1価炭化水素基であり、 R^2 は、互いに独立に、 R^1 で示される基又は炭素数2～8のアルケニル基または炭素数3～8のシクロアルケニル基であり、 R^3 は炭素数2～8のアルケニル基または炭素数3～8のシクロアルケニル基であり、 m 及び n はそれぞれ独立して0以上の整数であり、但し、 $10 \leq m+n \leq 100$ かつ $0 \leq n/(m+n) \leq 0.2$ である。

20

【0016】

上記 R^1 としては、炭素原子数が1～10、特に1～6のものが好ましい。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、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシ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、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ビフェニリル基等のアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、メチルベンジル基等のアラルキル基；並びにこれらの基の炭素原子に結合した水素原子の少なくとも一部がフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子、シアノ基等で置換された基、例えば、クロロメチル基、2-ブロモエチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、クロロフェニル基、フルオロフェニル基、シアノエチル基、3,3,4,4,4-ペンタフルオロブチル基、3,3,4,4,4-ペンタフルオロペンチル基、3,3,4,4,4-ペンタフルオロヘキシル基等の、ハロゲン置換アルキル基、シアノ置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基などが挙げられる。 R^1 は、より好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、クロロメチル基、プロモエチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、及びシアノエチル基等の炭素原子数1～3の非置換又は置換のアルキル基；及びフェニル基、クロロフェニル基、及びフルオロフェニル基等の非置換又は置換のフェニル基である。特にメチル基が好ましい。

30

40

【0017】

R^3 としては、例えば、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基及びヘキセニル基等のアルケニル基、及びシクロヘキセニル基等のシクロアルケニル基が挙げられ、中でも、炭素数2～3のアルケニル基が好ましく、ビニル基及びアリル基が好ましい。 R^2 としては、該 R^3 及び上記 R^1 の為に例示した基が挙げられる。アルケニル基は末端にあっても、側鎖にあってもよいが、好ましくは R^2 がアルケニル基であるのがよい。

【0018】

一般式(1)において、 m は0以上の整数であり、 n は0以上の整数である。但し、 m 及び n は、 $10 \leq m+n \leq 100$ かつ $0 \leq n/(m+n) \leq 0.2$ を満たし、好ま

50

しくは $50 \leq m+n \leq 2,000$ かつ $0 \leq n/(m+n) \leq 0.05$ を満たす。

【0019】

(A) 成分は 23 における粘度、 $100 \sim 1,000,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ を有することが好ましく、特に $100 \sim 10,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ を有することが好ましい。該粘度がこの範囲内にあると、得られるシリコーン樹脂組成物の取り扱いが容易である。なお、本発明において粘度は、JIS K 7117-1:1999 記載の方法に従って回転粘度計によって 23 にて測定された値である。

【0020】

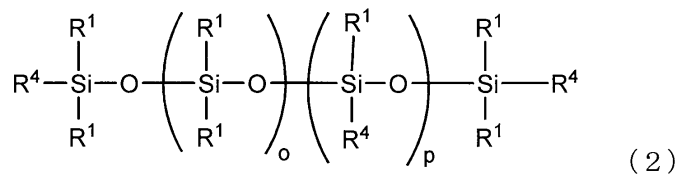
[(B) オルガノヒドロジェンポリシロキサン]

(B) 成分はオルガノヒドロジェンポリシロキサンであり硬化剤として機能する。該シロキサンは、一分子中に少なくとも2個、好ましくは3個以上のケイ素原子結合水素原子(即ち、Si-H基)を有するのがよく、前記(A)成分中のアルケニル基と付加反応して硬化物を与える。該(B)成分の配合量は、前記(A)成分中のアルケニル基の個数に対し(B)成分中のケイ素原子に結合する水素原子の個数比が $0.1 \sim 4$ となる量であり、好ましくは $0.5 \sim 3.5$ となる量であり、より好ましくは $1 \sim 3$ となる量であるのがよい。(B)成分は、従来公知のオルガノヒドロジェンポリシロキサンであればよく、直鎖状、分岐状、環状、或いは三次元網状のいずれの構造でもよい。

【0021】

(B)成分としては、例えば、下記一般式(2)

【化2】



で示されるオルガノヒドロジェンポリシロキサンが挙げられる。

上記式中、 R^1 は上述の通りであり、 R^4 は水素原子又は R^1 で示される基であり、但し、少なくとも2個以上の R^4 が水素原子であり、 o 及び p はそれぞれ独立して0以上の整数であり、但し、 $1 \leq o+p \leq 100$ である。

【0022】

このようなオルガノヒドロジェンポリシロキサンとしては、例えば、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3,5,7-テトラメチルテトラシクロシロキサン、1,3,5,7,8-ペンタメチルペンタシクロシロキサン等のシロキサンオリゴマー；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、分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端シラノール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メチルヒドロジェンポリシロキサン、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・ジフェニルシロキサン・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・ジフェニルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体等のポリシロキサン；及び $\text{R}^1_2(\text{H})\text{SiO}_{1/2}$ 単位と $\text{SiO}_{4/2}$ 単位からなり、任意的に $\text{R}^1_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位、 $\text{R}^1_2\text{SiO}_{2/2}$ 単位、 $\text{R}^1(\text{H})\text{SiO}_{2/2}$ 単位、 $\text{HSiO}_{3/2}$ 単位又は $\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$ 単位を含

み得るシリコーンレジン（但し、式中、 R^1 は前記と同様のものである）等が挙げられる。

【0023】

（B）成分の量は、（A）成分中のアルケニル基の個数に対するケイ素原子に結合する水素原子の個数比が0.1～4となる量であり、好ましくは0.5～3.5となる量であり、より好ましくは1～3となる量である。（B）成分の量が上記下限値未満であると、得られる組成物の硬化を十分に行うことができない。また、上記上限値を超えると、得られる組成物が硬化不良を起こしたり、残存する（B）成分のSiH基含有化合物が経時で脱水素反応をおこしたりするため、好ましくない。

【0024】

〔（C）熱伝導性充填剤〕

本発明の熱伝導性シリコーン樹脂組成物は、熱伝導性充填剤の表面における水に対する接触角が75°以下、好ましくは72°以下、さらに好ましくは65°以下、最も好ましくは60°以下であることを特徴とする。これにより、シリコーン樹脂との親和性を向上し、組成物の粘度を下げる事が出来る。該水接触角は、例えば熱伝導性充填剤表面をプラズマ処理することにより得られる。充填剤表面をプラズマ処理すると、表面に付着した有機物などが除去され、さらに処理後表面には活性な水酸基が多く存在するため、親水性が上がり、水接触角が低くなる。また、上記水接触角を有する熱伝導性充填剤は、多量に配合しても組成物の粘度上昇を抑制することができる。そのため、組成物に含有させる充填剤量を増やすことができ、高熱伝導化を可能にする。

【0025】

熱伝導性充填剤は樹脂組成物の硬化物に熱伝導性を付与する成分である。このような熱伝導性充填剤としては、熱伝導率0.4W/m・K以上、特に4W/m・K以上を有するものが好ましい。例えば、アルミナ粉、シリカ粉、酸化亜鉛粉、窒化ホウ素粉、窒化アルミニウム粉、窒化ケイ素粉、炭化ケイ素粉等のセラミックス系フィラー；アルミ粉、銅粉、ニッケル粉等の金属粉等が挙げられる。これらは1種単独であっても2種以上の併用であってもよい。また、熱伝導性充填剤は、平均粒径0.1μm～50μmを有するのが好ましく、0.1μm～20μmを有するのがさらに好ましい。なお、本発明における平均粒径は、レーザー光回折法による粒度分布測定における累積質量平均値 D_{50} （又はメジアン径）として求めることができる。また、本発明における熱伝導性充填剤は、特に、表面をシランカップリング剤や界面活性剤等で表面処理されていない無機粒子である。

【0026】

〔粉体の接触角測定方法〕

本発明における、充填剤表面上の水に対する接触角とは、充填剤をガラス板上に均一に塗布したときの「JIS R 3257：1999 基板ガラス表面のぬれ性試験方法」に準拠して測定される値である。詳細には両面粘着テープをガラス板上に貼付し、剥離紙を剥がして粘着面を露出させたのち、被測定粉体を該粘着面上に散布する。散布した粉体のうち、粘着面に付着しなかった余分な粉体をエアブローにて除去する。この散布と除去の操作を3回繰り返して、粘着テープ上に均一に被測定粉体を付着させる。付着面に対して前記JIS規格に記載の静滴法によって接触角を測定する。

【0027】

本発明の熱伝導性充填剤は、表面の水に対する接触角75°以下であることが特徴である。一般的な熱伝導性充填剤は、表面の水に対する接触角が75°より大きい。特に後述するプラズマ処理により、熱伝導性充填剤の表面水接触角を75°以下にすることができる。プラズマ処理が不十分であると充填剤の水に対する接触角が75°より大きくなる。このような充填剤はシリコーン樹脂との親和性に劣り、該充填剤を含むシリコーン樹脂組成物は粘度が十分に低下せず、作業性の改善に至らない。

【0028】

熱伝導性充填剤は、真空下あるいは大気圧下でプラズマによって処理される。プラズマ処理の手法については、広く工業的に使用されているプラズマ発生装置を用いることがで

10

20

30

40

50

きる。これらは主にヘリウムや窒素などの不活性ガスを導入しながら発生させる大気圧プラズマ発生装置と、真空下でガスを導入して発生させる真空プラズマ発生装置がある。

【0029】

例えば、前記〔粉体の接触角測定方法〕記載の方法によってガラス板上の粘着テープ上に均一に付着された熱伝導性充填剤を、プラズマを発生させるチャンバー内に投入し、プラズマ処理を行う。あるいは熱伝導性充填剤を、プラズマを発生させるチャンバー内に投入し、均一に攪拌しながらプラズマ処理を行う。プラズマ処理条件は適宜設定されればよい。

【0030】

大気圧プラズマの利点としては、インラインで処理が可能で生産性が高く、真空ポンプを必要とせず装置が簡便であることが挙げられる。一方、真空プラズマの利点としては、プラズマの安定生成が比較的容易であり、また、様々なガス種を導入することが可能であることが挙げられる。

【0031】

(C)成分の量は、本発明のシリコーン樹脂組成物の全体量に対して50～98質量%、好ましくは60～95質量%、より好ましくは75～90質量%である。2種以上の充填剤を使用する場合は、充填剤の合計量が該範囲内であればよい。また、該(C)成分は、組成物全体の体積を100%としたとき、体積分率60%以上であることが好ましい。

【0032】

〔(D)白金族金属触媒〕

(D)成分は、(A)成分中のアルケニル基と(B)成分中のSiH基との付加反応(ヒドロシリル化反応)を促進するための白金族金属系触媒であり、周知のヒドロシリル化反応用触媒が使用できる。具体例としては、例えば、白金(白金黒を含む)、ロジウム、パラジウム等の白金族金属単体； $H_2PtCl_4 \cdot nH_2O$ 、 $H_2PtCl_6 \cdot nH_2O$ 、 $NaHPtCl_6 \cdot nH_2O$ 、 $KHPtCl_6 \cdot nH_2O$ 、 $Na_2PtCl_6 \cdot nH_2O$ 、 $K_2PtCl_4 \cdot nH_2O$ 、 $PtCl_4 \cdot nH_2O$ 、 $PtCl_2$ 、及び $Na_2HPtCl_4 \cdot nH_2O$ (但し、式中、nは0～6の整数であり、好ましくは0又は6である)等の塩化白金、塩化白金酸及び塩化白金酸塩；アルコール変性塩化白金酸(米国特許第3,220,972号明細書参照)；塩化白金酸とオレフィンとのコンプレックス(米国特許第3,159,601号明細書、同第3,159,662号明細書及び同第3,775,452号明細書参照)；白金黒及びパラジウム等の白金族金属をアルミナ、シリカ及びカーボン等の担体に担持させたもの；ロジウム-オレフィンコンプレックス；クロロトリス(トリフェニルフォスフィン)ロジウム(ウィルキンソン触媒)；塩化白金、塩化白金酸又は塩化白金酸塩とビニル基含有シロキサン、特にビニル基含有環状シロキサンのコンプレックス等が挙げられる。

【0033】

(D)成分の量は、所謂触媒量でよい。触媒量とは上記(A)成分と(B)成分との付加反応を進行させるための有効量である。通常、(A)成分及び(B)成分の合計量に対し、白金族金属の質量換算で0.1～1,000ppm、特に0.5～500ppm程度である。

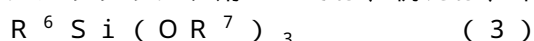
【0034】

〔(E)シランカップリング剤〕

(E)成分はシランカップリング剤である。本発明の(C)熱伝導性充填剤の表面を該シランカップリング剤で処理することで、シリコーン樹脂を熱伝導性樹脂の親和性をより向上させる。(E)成分で充填剤の表面を処理することにより、熱伝導性シリコーン樹脂組成物の粘度をさらに下げ、取扱いを容易にすることができる。また、充填剤の配合量を増やすことができるため、より熱伝導率の高いシリコーン樹脂組成物を提供できる。

【0035】

シランカップリング剤としては、例えば、下記一般式(3)：



10

20

30

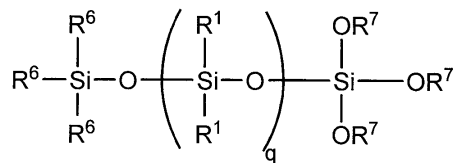
40

50

(ここで、 R^6 は炭素数 1 ~ 10 の脂肪族飽和あるいは不飽和アルキル基、エポキシ基、アクリル基、または芳香族炭化水素基であり、 R^7 はメチル基又はエチル基である)で表される化合物や、

下記一般式 (4) :

【化 3】



(4)

10

(ここで、 R^1 、 R^6 、及び R^7 は前記と同様であり、 q は1, 000以下の整数であり、好ましくは1~100の整数である)で表される化合物が挙げられる。

【0036】

シランカップリング剤の量は、充填剤100質量部に対し0.1質量部~5質量部である。上記下限値未満ではシランカップリング剤の機能を十分に発現することができず、上記上限値超では過剰のシランカップリング剤が残存し、硬化後の物性に悪影響を与え得る。

20

【0037】

シランカップリング剤により熱伝導性充填剤を表面処理する方法としては、例えば、プラズマ処理後の熱伝導性充填剤(C)を予めシランカップリング剤で表面処理しておくのがよい。表面処理には、公知の湿式処理法又は乾式処理法を使用することができる。表面処理法としてより詳細には、前記の式(3)又は式(4)で表される化合物を適当な溶媒に溶解又は分散した後、この溶液又は分散液に無機粉末を混合し、加熱・乾燥する方法が挙げられる。前記溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン等が挙げられる。加熱・乾燥の条件は、例えば、80~200で0.5~10時間程度でよい。また上記(A)アルケニル基含有オルガノポリシロキサン、(C)熱伝導性充填剤、及び(E)シランカップリング剤を混合することにより、シランカップリング剤で処理された熱伝導性充填剤を含むベース樹脂を予め調製することもできる。また、上述した(A)~(D)成分と(E)成分を同時に混合してもよい。

30

【0038】

[その他の成分]

本発明の樹脂組成物は、接着性を付与する目的で、必要に応じて接着助剤を添加することができる。接着助剤としては、例えば、一分子中にケイ素原子に結合した水素原子(Si-H基)、ケイ素原子に結合したアルケニル基(例えばSi-CH=CH₂基)、アルコキシシリル基(例えばトリメトキシシリル基)、及びエポキシ基(例えばグリシドキシプロピル基、3,4-エポキシシクロヘキシルエチル基)から選ばれる少なくとも2種の官能性基、好ましくは2種又は3種の官能性基を有する直鎖状又は環状のケイ素原子数4~50個、好ましくは4~20個程度のオルガノシロキサンオリゴマー、オルガノオキシシリル変性イソシアヌレート化合物及び/又はその加水分解縮合物(オルガノシロキサン変性イソシアヌレート化合物)等が挙げられる。また、前記(E)シランカップリング剤として挙げた上記式(3)または(4)で示される化合物を接着助剤として用いることもできる。例えば、(C)熱伝導性充填剤を上記(A)アルケニル基含有オルガノポリシロキサン及び任意で上記(E)シランカップリング剤と混合してベース樹脂を調製した後に、該ベース樹脂と上記(B)及び(D)成分と接着助剤とを混合して、シリコーン樹脂組成物を得る。接着助剤は上記(E)シランカップリング剤と同じ化合物であってもよいが、ベース樹脂を調製した後に添加されるので表面処理剤としては機能しない。接着助剤の添加量は、(A)成分100質量部に対し、0.1~5質量部であることが好ましく、0.

40

50

1 ~ 1 質量部であることがより好ましい。尚、接着助剤がアルケニル基又は S i H 基を有する場合、組成物全体としてのアルケニル基の個数に対する S i H 基の個数比が上述した範囲を満たすように調整されればよい。

【 0 0 3 9 】

本発明の熱伝導性シリコーン樹脂組成物は、上記した各成分を均一に混合することにより調製される。調製方法は従来公知の方法に従えばよい。組成物の硬化条件は、特に制限されるものでない。例えば、60 ~ 150 、好ましくは80 ~ 150 で、30秒 ~ 30分、好ましくは1 ~ 20分であるのがよい。硬化物の厚さは特に制限されないが、硬化物の厚みが厚すぎると熱伝導性が損なわれるおそれがあるため好ましくない。所望の熱伝導性を確保するために特に好ましい硬化物の厚さは20 ~ 500 μm 、特に30 ~ 300 μm 、さらに特に30 ~ 200 μm である。

10

【 0 0 4 0 】

本発明の熱伝導性シリコーン樹脂組成物は、23 において測定される粘度が好ましくは100 Pa $\cdot$ s 以下、より好ましくは10 ~ 50 Pa $\cdot$ s を有することができる。但し、当該粘度に制限されるものではない。熱伝導性充填剤を高配合すれば粘度が100 Pa $\cdot$ s 超を有することもあるが、従来の熱伝導性充填剤を配合する場合に比べて粘度の上昇を抑制することができる。上記粘度は J I S K 7 1 1 7 - 1 : 1 9 9 9 記載の方法に従って回転粘度計（ブルックフィールド社製 デジタル粘度計 D V - I I + P r o ）により測定される。

【 0 0 4 1 】

20

本発明の熱伝導性シリコーン樹脂組成物から得られる硬化物は、熱伝導率1 . 5 W / m K 以上、特に熱伝導率2 . 0 W / m K 以上、好ましくは3 . 0 W / m K 以上を有することができる。熱伝導率の上限は特に制限されるものでない。熱伝導率が上記下限値よりも低いと、十分な熱伝導性を発揮することができない。尚、本発明における熱伝導率は、非定常法（たとえばレーザーフラッシュ法 J I S R 1 6 1 1 : 2 0 1 0 ）により測定することができる。特に、本発明の熱伝導性シリコーン樹脂組成物は充填剤を高配合することで3 . 0 W / m K 以上という高い熱伝導率を有する硬化物を与えることができる。

【 0 0 4 2 】

本発明のシリコーン樹脂組成物の使用態様としては、例えば、該組成物を発熱する部材に塗布し、その上にヒートスプレッダーを密着させた後に加熱硬化させることにより、発生する熱を効果的に外部へ逃がすことができるようになる。

30

【実施例】

【 0 0 4 3 】

以下、実施例及び比較例を示し、本発明をより詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、以下において、粘度は J I S K 7 1 1 7 - 1 : 1 9 9 9 記載の方法に従って回転粘度計（ブルックフィールド社製 デジタル粘度計 D V - I I + P r o ）により測定された23 における粘度である。また、熱伝導率は J I S R 1 6 1 1 : 2 0 1 0 記載の方法に従って、熱伝導率計（N E T Z S C H 社製 L F A 4 4 7 ）により測定された値である。

【 0 0 4 4 】

40

[調製例 1]

（C）成分としてアルミナ粉末 A O - 4 1 R （アドマテックス社製、平均粒径10 μm ）を、プラズマ処理装置として P L A S M A D U R M （ラウンドサイエンス社製）を用いて、大気圧下で H e ; 2 L / m i n 、 N ₂ ; 0 . 2 L / m i n 、出力300 W でプラズマ処理を行った。プラズマ処理時間が15分であるアルミナ粉末を、アルミナ粉末1とする。プラズマ処理時間が30分であるアルミナ粉末を、アルミナ粉末2とする。プラズマ処理時間が60分であるアルミナ粉末を、アルミナ粉末3とする。また、比較例ではプラズマ処理を行わないアルミナ粉末（アルミナ粉末4）を使用した。

アルミナ粉末1 ~ 4 の水に対する接触角は、各アルミナ粉末をガラス板上に均一に塗布し、「 J I S R 3 2 5 7 : 1 9 9 9 基板ガラス表面のぬれ性試験方法」に準拠して測

50

定された。測定方法の詳細は上述した通りである。

【 0 0 4 5 】

[実施例 1]

[ベース樹脂の調製]

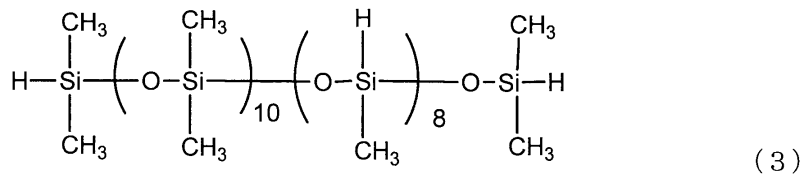
(A) 成分として粘度が 1 , 0 0 0 m P a ・ s で分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基によって封鎖されたポリジメチルシロキサン 1 k g と、(C) 成分としてアルミナ粉末 1 を 5 k g を、プラネタリーミキサーを用いて混合することにより、ベース樹脂を作成した。

[シリコーン樹脂組成物の調製]

上記で得たベース樹脂 6 0 0 g 、(B) 成分として下記平均式 (3)

10

【 化 4 】



で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサン 2 . 4 g ((A) 成分のアルケニル基の個数に対する (B) 成分の S i H 基の個数比 : 3 . 0) 、(D) 成分として白金のビニルシロキサン錯体 (白金濃度 1 質量 %) 0 . 6 g 、硬化抑制剤としてエチニルシクロヘキサノール 0 . 6 g 、接着助剤として 2 , 4 , 6 , 8 - テトラメチル - 2 - [3 - (オキシラニルメトキシ) プロピル] - シクロテトラシロキサン 0 . 5 g を混合し、シリコーン樹脂組成物 1 を得た。

20

【 0 0 4 6 】

[実施例 2 、 3 、 及び比較例 1]

実施例 2 では、実施例 1 におけるアルミナ粉末 1 をアルミナ粉末 2 に替えた他は実施例 1 を繰り返して、シリコーン樹脂組成物 2 を得た。

実施例 3 では、実施例 1 におけるアルミナ粉末 1 をアルミナ粉末 3 に替えた他は実施例 1 を繰り返して、シリコーン樹脂組成物 3 を得た。

30

比較例 1 では、実施例 1 におけるアルミナ粉末 1 をアルミナ粉末 4 に替えた他は実施例 1 を繰り返して、シリコーン樹脂組成物 4 を得た。

【 0 0 4 7 】

実施例 1 ~ 3 、 及び比較例 1 で得られたシリコーン樹脂組成物 1 ~ 4 各々の粘度を測定した。結果を下記表 1 に示す。

【 0 0 4 8 】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
アルミナ粉末	1	2	3	4
プラズマ処理時間 (分)	15	30	60	無し
アルミナ粉末の 水接触角 (°)	75	72	55	85
粘度 (Pa・s)	38.3	37.5	34.4	39.2

10

【0049】

表 1 に示すように、実施例 1 ～ 3 の組成物は特定の水接触角を有するアルミナ粉末を含有することで、接触角が大きいアルミナ粉末を含有する組成物に比べて、粘度が低減された。

また、表 1 に示すようにプラズマ処理時間を調整することで (C) 成分の水接触角をより低下させることができる。接触角が 72° であった実施例 2 の組成物は、比較例 1 の組成物に対して粘度が 4 % 低下した。また、接触角が 55° であった実施例 3 の組成物は、比較例 1 の組成物に対して粘度が 12 % 低下した。

20

【0050】

[実施例 4]

上記実施例 1 における [ベース樹脂の調製] において、さらに (E) 成分として、 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_3\text{Si}(\text{OMe})_3$ で表されるシランカップリング剤 10 g を加えた他は実施例 1 における [ベース樹脂の調製] を繰り返してベース樹脂を調整した。該ベース樹脂 600 g を用いた他は実施例 1 における [シリコーン樹脂組成物の調製] を繰り返して、シリコーン樹脂組成物 5 を得た。

【0051】

30

[実施例 5、6 及び比較例 2]

実施例 4 におけるアルミナ粉末 1 を、アルミナ粉末 2、3、及び 4 に各々変えた他は実施例 4 を繰り返して、シリコーン樹脂組成物 6 ～ 8 を得た。

【0052】

実施例 4 ～ 6、及び比較例 2 で得られたシリコーン樹脂組成物 5 ～ 8 各々の粘度を測定した。結果を下記表 2 に示す。

【0053】

【表 2】

	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 2
アルミナ粉末	1	2	3	4
プラズマ処理時間 (分)	15	30	60	無し
アルミナ粉末の 水接触角 (°)	75	72	55	85
粘度 (Pa・s)	22.9	20.5	19.1	29.4

10

【0054】

表 2 に示すように、実施例 4～6 は、特定の水接触角を有するアルミナ粉末を含有することで、接触角が大きいアルミナ粉末を含有する組成物に比べて、粘度が低減された。さらには、表 1 に記載の結果との対比からわかるように、プラズマ処理されたアルミナ粉末の表面がさらにシランカップリング剤で処理されることにより、粘度の低減をより大きく

20

することができる。これは、プラズマ処理されたアルミナ粉末の表面は清浄であり、また活性化されているため、シランカップリング剤による表面処理が効果的に行われたことを示す。

【0055】

[実施例 7]

(A) 成分として粘度が 1, 000 mPa・s で分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基によって封鎖されたポリジメチルシロキサン 1 kg と、(C) 成分としてアルミナ粉末 3 を 20 kg、(E) 成分として、 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_3\text{OSi}(\text{OMe})_3$ で表されるシランカップリング剤 10 g を、プラネタリーミキサーを用いて混合することにより、ベース樹脂を作成した。

30

上記で得たベース樹脂 2, 100 g、(B) 成分として前記平均式 (3) で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサン 2.4 g ((A) 成分のアルケニル基の個数に対する (B) 成分の SiH 基の個数比: 3.0)、(D) 成分として白金のビニルシロキサン錯体 (白金濃度 1 質量%) 0.6 g、硬化抑制剤としてエチルシクロヘキサノール 0.6 g、接着助剤として 2, 4, 6, 8 - テトラメチル - 2 - [3 - (オキシラニルメトキシ) プロピル] - シクロテトラシロキサン 0.5 g を混合し、シリコーン樹脂組成物 9 を得た。

【0056】

[比較例 3]

(A) 成分として粘度が 1, 000 mPa・s で分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基によって封鎖されたポリジメチルシロキサン 1 kg と、(C) 成分としてアルミナ粉末 4 を 20 kg、(E) 成分として、 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_3\text{OSi}(\text{OMe})_3$ で表されるシランカップリング剤 10 g を、プラネタリーミキサーを用いて混合することにより、ベース樹脂を作成した。

40

上記で得たベース樹脂 2, 100 g、(B) 成分として前記平均式 (3) で表されるメチルヒドロジェンポリシロキサン 2.4 g ((A) 成分のアルケニル基の個数に対する (B) 成分の SiH 基の個数比: 3.0)、(D) 成分として白金のビニルシロキサン錯体 (白金濃度 1 質量%) 0.6 g、硬化抑制剤としてエチルシクロヘキサノール 0.6 g、接着助剤として 2, 4, 6, 8 - テトラメチル - 2 - [3 - (オキシラニルメトキシ) プロピル] - シクロテトラシロキサン 0.5 g を混合し、シリコーン樹脂組成物 10 を得

50

た。

【 0 0 5 7 】

上記シリコーン樹脂組成物 10 を硬化して厚さ 2 mm のシート状硬化物を得るために、120 に加熱した金型で加圧成型を試みたところ、シリコーン樹脂組成物 10 では粘度が高すぎて値を測定できず、成形することもできなかった。

【 0 0 5 8 】

シリコーン樹脂組成物 9 を 120 に加熱した金型で加圧成型し、厚さ 2 mm を有するシート状硬化物を得た。該硬化物に 150 のオーブンで 4 時間熱処理を施した後、熱伝導率を測定した。結果を下記表 3 に示す。

【 0 0 5 9 】

10

【表 3】

	実施例 7	比較例 3
アルミナ粉末	3	4
プラズマ処理時間 (分)	60	無し
アルミナ粉末の 水接触角 (°)	55	85
粘度 (Pa・s)	650	-
熱伝導率 (W/m・K)	3.5	-

20

【 0 0 6 0 】

表 3 に示す通り、本発明の熱伝導性シリコーン樹脂組成物は充填剤を高配合しても粘度の上昇を抑制することができ、3.0 W/mK 以上という高い熱伝導率を有する硬化物を与えることができる。

30

【産業上の利用可能性】

【 0 0 6 1 】

本発明によれば、特定の水接触角を有する熱伝導性充填剤を含有することで、粘度が低く取扱いのしやすい熱伝導性シリコーン樹脂組成物が得られる。また、該熱伝導性充填の表面がシランカップリング剤で処理されていることにより、熱伝導性シリコーン樹脂組成物の粘度を更に低減することができる。さらには、熱伝導性充填剤を高配合することが可能になり、熱伝導率の高い硬化物を提供することができる。本発明の熱伝導性樹脂シリコーン樹脂組成物は、発熱性部品とヒートシンクとの間に設置される放熱部材として好適である。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2 0 1 5 - 7 1 6 6 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 L 8 3 / 0 7

C 0 8 K 5 / 5 4

C 0 8 K 9 / 0 6

C 0 8 L 8 3 / 0 5