

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 9 月 9 日(09.09.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/140020 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 83/07 (2006.01) *C08L 83/05* (2006.01)
C08K 3/08 (2006.01) *C09K 5/10* (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01) *C09K 5/14* (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/053689
- (22) 国際出願日: 2016 年 2 月 8 日(08.02.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-039908 2015 年 3 月 2 日(02.03.2015) JP
- (71) 出願人: 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 辻 謙一 (TSUJI Kenichi); 〒3790224 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内 Gunma (JP).
- (74) 代理人: 牛木 護 (USHIKI Mamoru); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目 1-4 番 1 号 郵政福祉琴平ビル 3 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: HEAT-CONDUCTING SILICONE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 熱伝導性シリコン組成物

(57) Abstract: Provided is a heat-conducting silicone composition capable of maintaining low thermal resistance without causing peeling of heat-radiating grease even under severe reliability test conditions. The present invention is a heat-conducting silicone composition comprising: (A) an organopolysiloxane that has at least two alkenyl groups in a single molecule and a dynamic viscosity at 25°C of 10-100,000 mm²/s; 100 parts by mass; (B) a hydrolyzable methyl polysiloxane with one trifunctional end: 50-130 parts by mass; (C) an aluminum powder in which the mean particle diameter is 7 μm to 16 μm; (D) a zinc oxide powder in which the mean particle diameter is not more than 2 μm; (E) an organohydrogen polysiloxane; (F) an organohydrogen polysiloxane other than component (E) and containing at least two hydrogen atoms bonded to silicon atoms in a single molecule; and (G) a platinum hydro-silylation reaction catalyst: effective dose. When a liquid, in which said composition is mixed with a two-fold volume of toluene and dispersed, is sieved, the residue at 250 mesh (63 μm sieve opening) is not more than 5 ppm and the residue at 440 mesh (32 μm sieve opening) is at least 200 ppm.

(57) 要約: 厳しい信頼性試験条件下においても放熱グリースの剥離が発生せず、低い熱抵抗を維持できる熱伝導性シリコン組成物の提供。(A) 1 分子中に少なくとも 2 個のアルケニル基を有する、25°C における動粘度が 10~100,000 mm²/s のオルガノポリシロキサン: 100 質量部、(B) 片末端 3 官能の加水分解性メチルポリシロキサン: 50~130 質量部、(C) 平均粒径が 7 μm 以上 16 μm 以下であるアルミニウム粉末、(D) 平均粒径が 2 μm 以下である酸化亜鉛粉末、(E) オルガノハイドロジェンポリシロキサン (F) 成分 (E) 以外の、1 分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子に結合した水素原子を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、及び (G) 白金系ヒドロシリル化反応触媒: 有効量を含有する熱伝導性シリコン組成物であって、該組成物を 2 倍量のトルエンと混合し分散させた液を篩がけした際に、250 メッシュ (63 μm 目開き) での残渣が 5 ppm 以下であり、440 メッシュ (32 μm 目開き) での残渣が 200 ppm 以上である熱伝導性シリコン組成物。

WO 2016/140020 A1

明 細 書

発明の名称：熱伝導性シリコン組成物

技術分野

[0001] 本発明は、大きなそりを生ずる発熱素子に実装した際に厳しいヒートサイクル試験環境下においても基材から剥離することなく好適な放熱性能を維持できる熱伝導性シリコン組成物に関する。

背景技術

[0002] L S I や I C チップ等の電子部品は使用中の発熱及びそれに伴う性能の低下が広く知られており、これを解決するための手段として様々な放熱技術が用いられている。例えば、発熱部の付近にヒートシンクなどの冷却部材を配置し、両者を密接させることで発熱部から冷却部材へと効率的な伝熱を促して発熱部の放熱を効率的に行うことが挙げられる。その際、発熱部と冷却部材との間に隙間があると、熱伝導性の低い空気が介在することにより、伝熱が効率的でなくなるため、発熱部の温度が十分に下がらなくなってしまう。このような現象を防止するため、発熱部と冷却部材の間の空気の介在を防ぐ目的で、熱伝導率がよく、部材の表面に追随性のある放熱材料、すなわち放熱シートや放熱グリースが用いられている（特許文献1～3）。この中でも放熱グリースは、実装時の厚みを薄くして使用することができるため、熱抵抗の観点から高い性能を発揮する。

[0003] そして、放熱性能を更に高めるため、放熱グリースの実装時の厚みを薄くすると共に、放熱グリースの熱伝導率を高めることで熱抵抗を低減させることが検討されてきた（特許文献4）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第2938428号公報

特許文献2：特許第2938429号公報

特許文献3：特許第3952184号公報

特許文献4：特開2005-330426号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、近年では半導体チップ自身が薄く、また大きくなってきたこと、基板がセラミック基板から有機樹脂基板に変更されつつあることなどによって、実装された放熱グリースにかかる応力が大きくなってきている。このような状況では、放熱グリースの実装時の厚みを薄くすると、 -55°C ～ 170°C などの厳しいヒートサイクル試験下では熱履歴によるチップの歪みに放熱グリースが追従できなくなって剥離してしまったり、最悪の場合チップの破損につながる可能性があるなど、製品としての信頼性に劣るという問題が生じる。

従って、本発明の目的は、 -55°C ～ 170°C のヒートサイクル試験のような厳しい信頼性試験条件下においても放熱グリースの剥離が発生せず、低い熱抵抗を維持できる熱伝導性シリコー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

[0006] 斯かる実情に鑑み本発明者は鋭意研究を行った結果、下記成分(A)～(G)を含有する熱伝導性シリコーン組成物において、適切な粒度分布のフィラーを用い、組成物の篩残渣を管理することで、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。

[0007] すなわち本発明は、次の熱伝導性シリコーン組成物及びこれを用いた放熱材料を提供するものである。

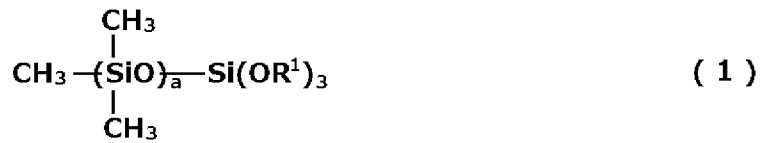
<1>

(A) 1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有する、 25°C における動粘度が $10\sim100$, $000\text{ mm}^2/\text{s}$ であるオルガノポリシロキサン、

(B) 一般式(1)

[0008]

[化1]



[0009] (式中、 R^1 は炭素原子数1～6のアルキル基であり、 a は5～100の整数である)

で表される片末端3官能の加水分解性メチルポリシロキサン：成分(A) 100質量部に対して50～130質量部、

(C) 平均粒径が7 μm 以上16 μm 以下であるアルミニウム粉末、

(D) 平均粒径が2 μm 以下である酸化亜鉛粉末、

[成分(C)と成分(D)の配合量は、質量比{成分(C)+成分(D)} / {成分(A)+成分(B)}が8.0～14.0となる量であって、成分(C)と成分(D)の質量比{成分(C)/成分(D)}が3.0～6.0となる量]

(E) 一般式(2)

[0010] [化2]



[0011] (式中、 R^2 は炭素原子数1～6のアルキル基であり、 b は5～100の整数である)

で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン、

(F) 成分(E)以外の、1分子中に少なくとも2個のケイ素原子に結合した水素原子を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン

[成分(E)と成分(F)の配合量は、{成分(E)と成分(F)のケイ素原子に結合した水素原子の合計個数} / {成分(A)のアルケニル基の個数}の値が0.5～1.5になる量であって、{成分(E)中のケイ素原子に結合した水素原子の個数} / {成分(F)中のケイ素原子に結合した水素原

子の個数} の比が0. 6～5. 0になる量]、及び

(G) 白金系ヒドロシリル化反応触媒：成分(A) に対し質量基準で白金原子として0. 1～500 ppm

を含む熱伝導性シリコーン組成物であって、該組成物を2倍量のトルエンと混合し分散させた液を篩がけした際に、250メッシュ(63 μm目開き)での残渣が5 ppm以下であり、440メッシュ(32 μm目開き)での残渣が200 ppm以上である熱伝導性シリコーン組成物。

[0012] <2>

更に、(H) アセチレン化合物、窒素化合物、有機りん化合物、オキシム化合物及び有機クロロ化合物より選択される反応制御剤：成分(A) に対して質量基準で0. 1～5%となる量、を含む<1>記載の熱伝導性シリコーン組成物。

[0013] <3>

<1>又は<2>に記載の熱伝導性シリコーン組成物からなる放熱材料。

<4>

<1>又は<2>に記載の熱伝導性シリコーン組成物を、室温で0. 15 MPaで15分間押圧し、150℃で90分間加熱硬化して得られる硬化物の厚みが室温で35～60 μmである請求項3記載の放熱材料。

発明の効果

[0014] 本発明の熱伝導性シリコーン組成物は、-55℃～170℃のヒートサイクル試験のような厳しい信頼性試験条件下においても放熱グリースの剥離が発生せず信頼性に優れ、かつ低い熱抵抗を維持できる。

発明を実施するための形態

[0015] 以下本発明を詳細に説明する。

[成分(A)]

成分(A) のオルガノポリシロキサンは、ケイ素原子に結合したアルケニル基を1分子中に少なくとも2個有するもので、直鎖状でも分岐状でもよく、またこれら2種以上の異なる粘度の混合物でもよい。

[0016] ケイ素原子に結合するアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、１－ブテニル基、１－ヘキセニル基等炭素原子数２～６のアルケニル基が例示されるが、合成のし易さ、コストの面からビニル基が好ましい。ケイ素原子に結合するアルケニル基は、オルガノポリシロキサンの分子鎖の末端、途中の何れに存在してもよいが、少なくとも１つは末端に存在することが好ましい。

[0017] ケイ素原子に結合する残余の有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、ドデシル基等のアルキル基；フェニル基等のアリール基；２－フェニルエチル基、２－フェニルプロピル基等のアラルキル基が例示され、更にクロロメチル基、３，３，３－トリフルオロプロピル基等のハロゲン原子置換炭化水素基も例示される。これらのうち、合成のし易さ、コストの面からメチル基が好ましい。

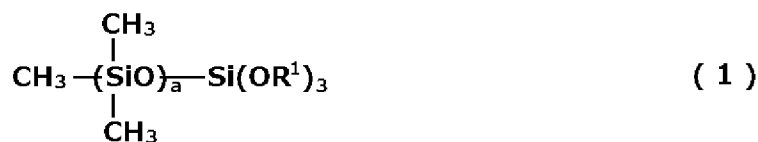
[0018] 成分（Ａ）の２５℃における動粘度は、１０～１００，０００ｍｍ^２/ｓの範囲、好ましくは１００～５０，０００ｍｍ^２/ｓである。なお、この動粘度はウベローデ型オストワルド粘度計で測定した値である。

成分（Ａ）は、本発明の熱伝導性シリコーン組成物中、２～１０質量％含有することが好ましく、３～８質量％含有することがより好ましい。

[0019] [成分（Ｂ）]

成分（Ｂ）は下記一般式（１）で表される片末端３官能の加水分解性メチルポリシロキサンである。

[0020] [化３]



[0021] 一般式（１）中、 R^1 は、炭素原子数１～６のアルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。また、一般式（１）中、 a は５より小さいと組成物のオイルブリードがひどくなり信頼

性が悪くなるおそれがある一方、100より大きいと充填材（成分（C）及び成分（D））との濡れ性が十分でなくなることがあるため、5～100の整数、好ましくは10～60の整数である。

[0022] 成分（B）の片末端3官能の加水分解性メチルポリシロキサン配合量は、成分（A）100質量部に対して50質量部より少ないと十分な濡れ性を発揮できなくなる一方、130質量部より多いと組成物のオイルブリードが激しくなり信頼性が悪くなるため、50～130質量部、好ましくは60～120質量部である。

[0023] [成分（C）]

成分（C）のアルミニウム粉末の形状は特に制限されるものではなく、例えば球状、不定形状等が挙げられ、事前に表面処理したものであってもよい。アルミニウム粉末の平均粒径は、7 μm より小さいと組成物の厚みが薄くなりすぎてしまい信頼性に劣る一方、16 μm よりも大きいと組成物の厚みが厚くなりすぎて熱抵抗が高くなり性能が低下してしまうおそれがあるため、7 μm ～16 μm の範囲であり、好ましくは7 μm ～14 μm の範囲である。

なお、本発明において、平均粒径は日機装（株）製マイクロトラックMT3300EXにより測定した体積基準の体積平均径である。

[0024] [成分（D）]

成分（D）の酸化亜鉛粉末の形状は特に制限されるものでなく、例えば球状、不定形状等が挙げられる。酸化亜鉛粉末の平均粒径は、2 μm より大きいと組成物への充填性が悪くなり組成物の粘度が上昇し伸展性の乏しいものになってしまうおそれがあるため、2 μm である。また、この平均粒径が0.1 μm より小さいと、得られる組成物への充填性が悪くなり組成物の粘度が上昇してしまうことがあるので、0.1～2 μm の範囲がよい。

[0025] 成分（C）と成分（D）の配合量は、質量比 {成分（C）と成分（D）の合計した配合量} / {成分（A）と成分（B）の合計した配合量} の値が8より小さいと組成物の熱伝導率が低くなり性能が低下する一方、14より大

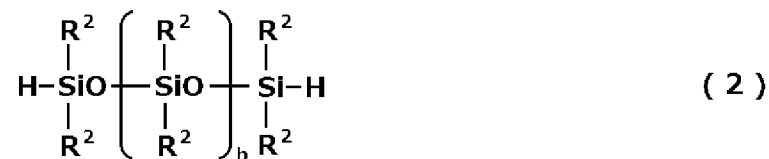
きいと組成物の粘度が上昇し伸展性が乏しくなるため、8.0～14.0の範囲、好ましくは8.0～13.5の範囲となる配合量が良い。

また、成分(C)と成分(D)の質量比{成分(C)/成分(D)}が3.0より小さいと組成物の厚みが薄くなりすぎてしまい信頼性に劣る一方、6.0よりも大きいと組成物の厚みが厚くなりすぎて熱抵抗が上昇するため、3.0～6.0の範囲がよく、好ましくは3.5～5.5の範囲が良い。

[0026] [成分(E)]

成分(E)は下記一般式(2)で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンである。

[0027] [化4]



[0028] 一般式(2)中、 R^2 としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等から選択されるアルキル基が挙げられ、これらのうち、合成のし易さ、コストの面からメチル基が好ましい。また、一般式(2)中、 b は5より小さいと成分(E)が揮発成分となるため電子部品の使用上好ましくなく、100より大きいと粘度が高くなり取り扱いが困難となるため5～100の範囲がよく、好ましくは5～80の範囲が良い。

[0029] [成分(F)]

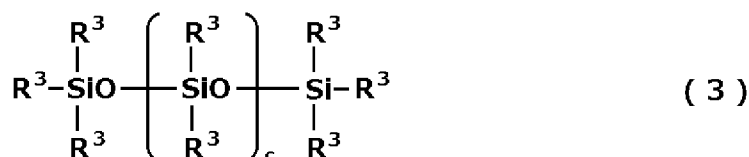
成分(F)は上記成分(E)以外のオルガノハイドロジェンポリシロキサンであり、架橋により組成物を網状化するためケイ素原子に結合した水素原子(即ち、 $\text{Si}-\text{H}$ 基)を1分子中に少なくとも2個有する。成分(F)のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、直鎖状、分岐状および環状のいずれであってもよく、またこれらの混合物であってもよい。

[0030] 成分(F)のケイ素原子に結合する残余の有機基としては、脂肪族不飽和炭化水素基以外の1価炭化水素基が挙げられる。特に、炭素原子数1～12、好ましくは1～10の、非置換又は置換の1価炭化水素基である。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、ドデシル基などのアルキル基；フェニル基などのアリール基；2-フェニルエチル基、2-フェニルプロピル基などのアラルキル基；クロロメチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン原子置換炭化水素基が例示され、また2-グリシドキシエチル基、3-グリシドキシプロピル基、4-グリシドキシブチル基などのエポキシ環含有有機基も例として挙げられる。

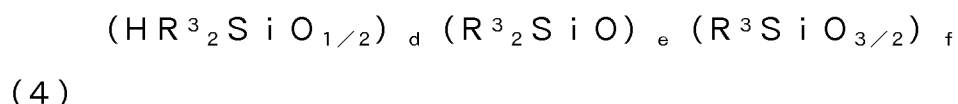
[0031] 成分（F）の直鎖状のオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、例えば、下記一般式（3）で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンが挙げられる。

[化5]



式（3）中、 R^3 は、水素原子又は脂肪族不飽和炭化水素基でない非置換若しくは置換の1価炭化水素基を示し、複数の R^3 はそれぞれ同一でも異なってもよく、少なくとも2個は水素原子である。脂肪族不飽和炭化水素基でない非置換若しくは置換の1価炭化水素基としては、上述した有機基が挙げられる。 c は0～1, 000の整数であることが好ましく、2～100の整数であることがより好ましい。

[0032] また、成分（F）の分岐状のオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、例えば、下記一般式（4）で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンが挙げられる。



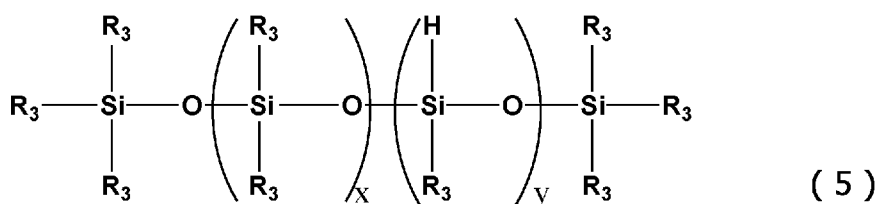
式（4）中、 R^3 は、脂肪族不飽和炭化水素基でない非置換若しくは置換の1価炭化水素基を示し、複数の R^3 はそれぞれ同一でも異なってもよく、具体的には上述した有機基が挙げられる。 d は0.005～0.3、 e は0.5～0.98、 f は0.01～0.12、かつ $d+e+f=1$ を満たす数

である。

中でも、1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも3個有し、かつ1分子中に $(R^3SiO_{3/2})$ 単位を少なくとも2個有する25℃における動粘度が $10\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $500\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であるオルガノハイドロジェンポリシロキサンが好ましい。

[0033] さらに、上記一般式(4)で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、例えば、下記一般式(5)で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンが好ましいものとして挙げられる。

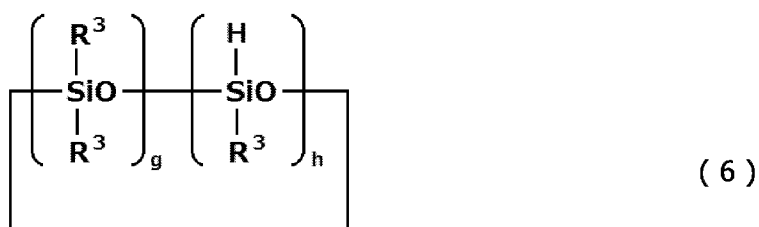
[化6]



式(5)中、 R^3 は、脂肪族不飽和炭化水素基でない非置換若しくは置換の1価炭化水素基を示し、複数の R^3 はそれぞれ同一でも異なってもよく、具体的には上述した有機基が挙げられる。 x は10～100の整数を示し、 y は2～20の整数を示す。

[0034] また、成分(F)の環状のオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、例えば、下記一般式(6)で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンが挙げられる。

[化7]



式(6)中、 R^3 は、脂肪族不飽和炭化水素基でない非置換若しくは置換の1価炭化水素基を示し、複数の R^3 はそれぞれ同一でも異なってもよく、具体的には上述した有機基が挙げられる。 g は0～5、 h は2～5の整数で

あり、 $g + h$ は3～7となるような組み合わせが好ましい。

[0035] 成分(E)と成分(F)の配合量は、{成分(E)と成分(F)のケイ素原子に結合した水素原子の合計個数} / {成分(A)のアルケニル基の個数} の値が0.5より小さいと十分に組成物を網状化できないためグリースがポンプアウトするおそれがある一方、1.5より大きいと組成物の架橋密度が高くなりすぎてしまい信頼性試験中に剥離するおそれがあるため、0.5～1.5の範囲となる量、好ましくは0.7～1.3の範囲となる量が良い。

また、{成分(E)中のケイ素原子に結合した水素原子の個数} / {成分(F)中のケイ素原子に結合した水素原子の個数} が0.6より小さいと組成物の架橋密度が高くなりすぎてしまい信頼性試験中に剥離してしまうおそれがある一方、5.0より大きいとグリースがポンプアウトするおそれがあるため、0.6～5.0の範囲が良い。

[0036] [成分(G)]

成分(G)の白金系ヒドロシリル化触媒は、成分(A)のアルケニル基と成分(E)及び成分(F)のSi-H基との間の付加反応の促進成分である。成分(G)は白金および白金化合物から選択される触媒であり、例えば白金の単体、塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-アルコール錯体、白金配位化合物等が挙げられる。成分(G)の配合量は、成分(A)に対し質量基準で白金原子として0.1～500ppmの範囲が好ましい。

[0037] [成分(H)]

また本発明には上記の必須成分(A)～(G)以外に必要なに応じて、成分(H)の反応制御剤を添加してもよい。

成分(H)の反応制御剤は、室温でのヒドロシリル化反応の進行を抑え、シェルフライフ、ポットライフを延長させるものである。反応制御剤としては、付加反応硬化型シリコン組成物に使用される従来公知のものを使用することができる。例えば、1-エチニル-1-シクロヘキサノール、3,5-ジメチル-1-ヘキシノー-3-オール等のアセチレン化合物；トリブチル

アミン、テトラメチルエチレンジアミン、ベンゾトリアゾール等の各種窒素化合物；トリフェニルホスフィン等の有機りん化合物；オキシム化合物；有機クロロ化合物等が挙げられる。

成分（H）の配合量は、成分（A）に対して質量基準で0.1～5%となる量がよい。また、反応制御剤は組成物への分散性を良くするためにトルエン等で希釈して使用してもよい。

[0038] 更に本発明には上記成分以外に必要なに応じて、劣化を防ぐために酸化防止剤等を入れてもよい。

[0039] 本発明の熱伝導性シリコーン組成物の製造方法は、従来の熱伝導性シリコーン組成物の製造方法に従えばよく、特に制限されるものではない。例えば、成分（A）～（G）及び必要に応じてその他の成分をトリミックス、ツウインミックス、プラネタリミキサー（いずれも井上製作所（株）製混合機の登録商標）、ウルトラミキサー（みずほ工業（株）製混合機の登録商標）、ハイビスディスパーミックス（特殊機化工業（株）製混合機の登録商標）等の混合機にて混合することで製造することができる。

[0040] 本発明の熱伝導性シリコーン組成物は、該組成物を2倍量のトルエンと混合し分散させた液を篩がけした際に、250メッシュ（63 μ m目開き）での残渣が5ppm以下であり、440メッシュ（32 μ m目開き）での残渣が200ppm以上である。

本発明の篩残渣試験は例えば以下の方法で行うことができる。

本発明の熱伝導性シリコーン組成物を2倍量のトルエンと混合し分散させた液を250メッシュ（63 μ m目開き）または440メッシュ（32 μ m目開き）に通し、洗浄用トルエンを用いてよく洗浄する。その後、メッシュ上に残った粗粒を乾燥機に入れて乾燥し、乾燥後の残渣を葉包紙にとり質量を測定し、組成物中の残渣の割合を算出する。

[0041] 250メッシュ（63 μ m目開き）の篩を用いた際の残渣が5ppmを超えると実使用時の厚みが厚くなりすぎ熱抵抗が高くなるため5ppm以下がよく、好ましくは2ppm以下がよい。また、440メッシュ（32 μ m目

開き)の篩を用いた際の残渣が200ppm未満であると実使用時の厚みが薄くなりすぎ信頼性試験中に基材から組成物の剥離が発生してしまうおそれがあるため200ppm以上がよい。440メッシュ(32 μ m目開き)の篩を用いた際の残渣の上限は20質量%以下が好ましく、より好ましくは15質量%以下が良い。20質量%を超えると下記条件による硬化の厚みが60 μ mを超える場合がある。250メッシュ(63 μ m目開き)での残渣が5ppm以下であり、440メッシュ(32 μ m目開き)での残渣が200ppm以上のものとするには、成分(A)と成分(B)を混合した際に、上記の残渣比率となるよう管理したフィラーを用いて所定の配合量とすればよい。

- [0042] 本発明の放熱材料は、本発明組成物をプレートに挟み込み、室温で0.15MPaで15分間押圧し、その状態で150℃で90分間加熱硬化し、室温に冷却し厚みを測定し、その厚さが35～60 μ mとなるものが好ましい。該厚さが35 μ mより薄いと信頼性試験中に組成物の剥離が発生してしまうおそれがある一方、60 μ mより厚いと熱抵抗が上昇して放熱特性が悪化するおそれがある。このような放熱材料とするには、上記残渣量を満足するように調整すればよく、該残渣量は当業者に知られた方法を用いて調整することができる。

実施例

- [0043] 以下、実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

評価方法、測定方法を以下に示す。

- [0044] [粘度]

熱伝導性シリコーン組成物の絶対粘度は、マルコム粘度計(タイプPC-1TL)を用いて25℃で測定した。

- [0045] [熱伝導率]

熱伝導性シリコーン組成物の熱伝導率は、各組成物を3cm厚の型に流し込み、キッチン用ラップをかぶせて京都電子工業(株)社製のModel

QTM-500で測定した。

[0046] 〔弾性率評価〕

直径2.5cmの2枚の平行プレート間に、熱伝導性シリコーン組成物を厚み2mmで塗布した。塗布したプレートを25℃から5℃/分にて昇温後、150℃において120分間温度を維持するようにプログラムを作成し、貯蔵弾性率 G' 及び損失弾性率 G'' の測定を行った。測定は、粘弾性測定装置（レオメトリック・サイエンティフィック社製、タイプRDA111）を用いて行い、昇温開始後7200秒後の数値を採用した。

[0047] 〔厚み及び熱抵抗測定〕

15mm×15mm×1mmのSiチップと15mm×15mm×1mmのNiプレートの間に、熱伝導性シリコーン組成物を挟み込み、室温で0.15MPaで15分間押圧し、その状態で150℃のオーブンで90分間加熱硬化させ、試験片を作製した。硬化後、室温に冷却し、試験片全体の厚みを測定し、SiチップとNiプレートの厚みを差し引くことで熱伝導性シリコーン組成物の厚みを測定した。

また、厚み測定に用いた試験片を用いて熱抵抗の測定を行った（初期値）。さらにその後、ヒートサイクル試験（-55℃～170℃、2,000サイクル）後の試験片の熱抵抗を初期値と同様に測定した。尚、この熱抵抗測定はナノフラッシュ（ニッチェ社製、LFA447）により行った。

[0048] 〔篩残渣試験〕

50gの熱伝導性シリコーン組成物を250mLのポリ瓶にとりトルエン100gと混合した後に2時間振とうを行い分散させた。分散液を250メッシュ（63μm目開き）または440メッシュ（32μm目開き）に通し、洗浄用トルエンを用いて洗い流し、そのメッシュを乾燥機に入れて乾燥させた。乾燥後にメッシュオンの残渣を葉包紙にとり篩残渣の質量を計量し、組成物中の篩残渣の割合を計算した。

[0049] 実施例及び比較例で使用した各成分を以下に記載する。ここで、動粘度はウベローデ型オストワルド粘度計（柴田科学社製）により25℃で測定した

値である。また、平均粒径はマイクロトラックMT3300EX（日機装（株）製）により測定した体積基準の体積平均径である。

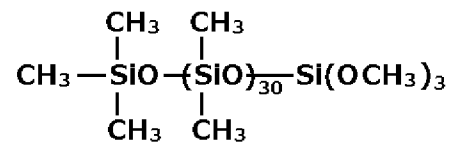
[0050] 成分（A）

A－1：両末端がジメチルビニルシリル基で封鎖され、25℃における動粘度が1000mm²/sのジメチルポリシロキサン

[0051] 成分（B）

B－1：下記式で表される片末端3官能の加水分解性メチルポリシロキサン

[0052] [化8]



[0053] 成分（C）

C－1：平均粒径12μmのアルミニウム粉末

C－2：平均粒径8μmのアルミニウム粉末

C－3（比較例用）：平均粒径17μmのアルミニウム粉末

C－4（比較例用）：平均粒径6μmのアルミニウム粉末

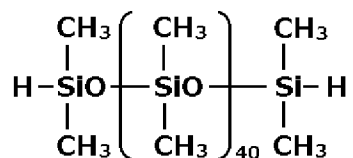
[0054] 成分（D）

D－1：平均粒径0.6μmの酸化亜鉛粉末

[0055] 成分（E）

E－1：下記式で表されるオルガノヒドロジェンポリシロキサン

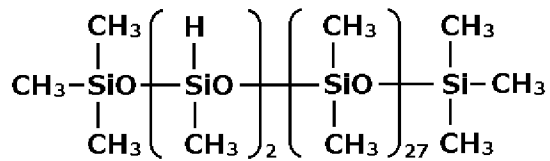
[化9]



[0056] 成分（F）

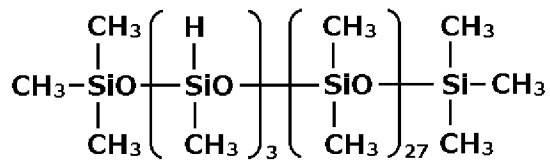
F－1：下記式で表されるオルガノヒドロジェンポリシロキサン

[化10]



F-2 : 下記式で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン

[化11]



[0057] 成分 (G)

G-1 : 白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体を上記A-1と同じジメチルポリシロキサンに溶解した溶液 (白金原子含有量 : 1 質量%)

[0058] 成分 (H)

H-1 : 1-エチニル-1-シクロヘキサノール

[0059] [実施例1~6、比較例1~8]

成分(A)~(H)を以下のように混合して、実施例1~6及び比較例1~8の組成物を得た。即ち、5リットルのプラネタリミキサー (井上製作所 (株) 製) に100質量部の成分(A)をとり、表1、2に示す配合量 (質量部) で成分(B)、(C)及び(D)を加え170℃で1時間混合した。常温になるまで冷却し、次に表1、2に示す配合量 (質量部) で成分(E)、(F)、(G)及び(H)を加えて均一になるように混合した。

得られた各組成物について、上記の試験を行った。

[0060]

[表1]

配合量 (質量部)	実施例					
	1	2	3	4	5	6
A-1	100	100	100	100	100	100
B-1	100	100	120	65	75	80
C-1	1610		2430		1440	
C-2		1750		1090		1520
C-3						
C-4						
D-1	350	430	450	310	350	430
成分(C)と成分(D)の合計 / 成分(A)と成分(B)の合計	9.8	10.9	13.1	8.5	10.2	10.9
成分(C)の質量 / 成分(D)の質量	4.6	4.1	5.4	3.5	4.1	3.5
E-1	9.2	15.5	14.5	13.1	9.3	13.6
F-1	7.1			4.2		
F-2		2.6	3.1		7.5	1.6
(成分(E)と成分(F)の合わせたSi-H)/ 成分(A)のSi-Vi(個数比)	1.0	1.1	1.1	1.0	1.3	0.9
(成分(E)のSi-H基) / (成分(F)のSi-H基)	1.0	3.2	2.5	2.4	0.7	4.5
G-1	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
H-1	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
評価結果						
粘度 (Pa・s)	198	233	426	133	208	197
熱伝導率 (W/mK)	4.3	4.5	5.7	3.7	4.4	4.5
貯蔵弾性率G' (Pa)	33420	21580	16890	32590	43160	21230
損失弾性率G'' (Pa)	28100	26790	28530	18730	29240	36770
440メッシュでの篩残渣 (ppm)	573	280	708	214	512	233
250メッシュでの篩残渣 (ppm)	0	0	1	0	0	0
厚み (μm)	46	39	58	37	47	39
熱抵抗 (mm ² ・K/W)	10.8	9.9	10.6	10.4	10.5	9.6
ヒートサイクル後の熱抵抗 (mm ² ・K/W)	11.6	10.9	11.5	10.8	11.0	10.2

[0061]

[表2]

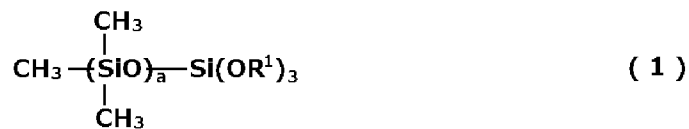
配合量 (質量部)	比較例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
A-1	100	100	100	100	100	100	100	100
B-1	100	100	120	65	75	80	100	100
C-1			2630		1650		1610	
C-2				960		1310		1750
C-3	1610							
C-4		1750						
D-1	350	430	490	270	260	450	350	430
成分(C)と成分(D)の合計 / 成分(A)と成分(B)の合計	9.8	10.9	14.2	7.1	10.9	9.8	9.8	10.9
成分(C)の質量 / 成分(D)の質量	4.6	4.1	5.4	3.5	6.3	2.9	4.6	4.1
E-1	9.2	15.5	14.5	13.1	9.3	13.6	6.1	18.5
F-1	7.1			4.2			9.5	
F-2		2.6	3.1		7.5	1.6		1.9
(成分(E)と成分(F)の合わせたSi-H) / 成分(A)のSi-Vi(個数比)	1.0	1.1	1.1	1.0	1.3	0.9	1.0	1.2
(成分(E)のSi-H基) / (成分(F)のSi-H基)	1.0	3.2	2.5	2.4	0.7	4.5	0.5	5.2
G-1	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
H-1	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
評価結果								
粘度 (Pa・s)	202	239	グリース状にならず	108	261	197	221	252
熱伝導率 (W/mK)	4.4	4.2		3.0	4.1	3.7	4.4	4.4
貯蔵弾性率G' (Pa)	33630	20370		33680	39280	19680	100420	8090
損失弾性率G'' (Pa)	27900	28920		17200	24030	25430	28100	46520
440メッシュでの篩残渣 (ppm)	1031	140		163	730	186	591	258
250メッシュでの篩残渣 (ppm)	8	0		0	4	0	0	0
厚み (μm)	72	29		34	64	28	48	38
熱抵抗 (mm ² ・K/W)	18.9	8.1		12.0	19.9	9.6	10.8	9.9
ヒートサイクル後の熱抵抗 (mm ² ・K/W)	19.8	20.2		18.8	20.2	18.4	21.3	19.2

請求の範囲

[請求項1] (A) 1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有する、25℃における動粘度が10～100,000 mm²/sであるオルガノポリシロキサン

(B) 一般式(1)

[化1]



(式中、R¹は炭素原子数1～6のアルキル基であり、aは5～100の整数である)

で表される片末端3官能の加水分解性メチルポリシロキサン：成分(

A) 100質量部に対して50～130質量部、

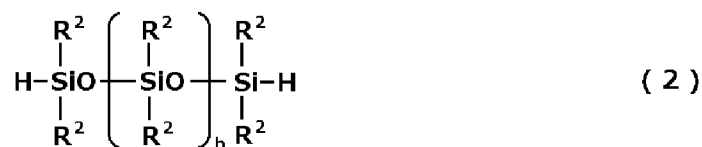
(C) 平均粒径が7 μm以上16 μm以下であるアルミニウム粉末、

(D) 平均粒径が2 μm以下である酸化亜鉛粉末、

[成分(C)と成分(D)の配合量は、質量比{成分(C)+成分(D)} / {成分(A)+成分(B)}が8.0～14.0となる量であって、成分(C)と成分(D)の質量比{成分(C)/成分(D)}が3.0～6.0となる量]

(E) 一般式(2)

[化2]



(式中、R²は炭素原子数1～6のアルキル基であり、bは5～100の整数である)

で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン、

(F) 成分(E)以外の、1分子中に少なくとも2個のケイ素原子に

結合した水素原子を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン
〔成分（E）と成分（F）の配合量は、{成分（E）と成分（F）の
ケイ素原子に結合した水素原子の合計個数} / {成分（A）のアルケ
ニル基の個数} の値が0.5～1.5になる量であって、{成分（E
）中のケイ素原子に結合した水素原子の個数} / {成分（F）中のケ
イ素原子に結合した水素原子の個数} の比が0.6～5.0になる量
〕、及び

（G）白金系ヒドロシリル化反応触媒：成分（A）に対し質量基準で
白金原子として0.1～500ppm

を含む熱伝導性シリコーン組成物であって、該組成物を2倍量のトル
エンと混合し分散させた液を篩がけした際に、250メッシュ（63
μm目開き）での残渣が5ppm以下であり、440メッシュ（32
μm目開き）での残渣が200ppm以上である熱伝導性シリコーン
組成物。

[請求項2] 更に、（H）アセチレン化合物、窒素化合物、有機りん化合物、オ
キシム化合物及び有機クロロ化合物より選択される反応制御剤：成分
（A）に対して質量基準で0.1～5%となる量、
を含む請求項1記載の熱伝導性シリコーン組成物。

[請求項3] 請求項1又は2に記載の熱伝導性シリコーン組成物からなる放熱材
料。

[請求項4] 請求項1又は2に記載の熱伝導性シリコーン組成物を、室温で0.
15MPaで15分間押圧し、150℃で90分間加熱硬化して得ら
れる硬化物の厚みが室温で35～60μmである請求項3記載の放熱
材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/053689

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L83/07(2006.01)i, C08K3/08(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08L83/04(2006.01)i, C08L83/05(2006.01)i, C09K5/10(2006.01)i, C09K5/14(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L83/07, C08K3/08, C08K3/22, C08L83/04, C08L83/05, C09K5/10, C09K5/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-325211 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 24 November 2005 (24.11.2005), claims 1 to 8; paragraphs [0064] to [0082] & US 2005/0256259 A1 claims 1 to 8; paragraphs [0071] to [0097] & KR 10-2006-0047809 A & TW 00I377225 B	1-4
A	JP 8-295737 A (International Business Machines Corp.), 12 November 1996 (12.11.1996), claims 1 to 52; paragraphs [0024], [0025] (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 February 2016 (23.02.16)

Date of mailing of the international search report
01 March 2016 (01.03.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/053689

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-221310 A (Momentive Performance Materials Japan L.L.C.), 01 October 2009 (01.10.2009), claims 1 to 9; paragraph [0066] (Family: none)	1-4
A	JP 2013-222836 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 28 October 2013 (28.10.2013), claims 1 to 9; paragraphs [0049], [0053], [0055] & CN 103378023 A & TW 201411321 A	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L83/07(2006.01)i, C08K3/08(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08L83/04(2006.01)i,
C08L83/05(2006.01)i, C09K5/10(2006.01)i, C09K5/14(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L83/07, C08K3/08, C08K3/22, C08L83/04, C08L83/05, C09K5/10, C09K5/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2005-325211 A (信越化学工業株式会社) 2005. 11. 24, [請求項 1]-[請求項 8], 段落[0064]-[0082] & US 2005/0256259 A1, 請求項 1-8, 段落[0071]-[0097] & KR 10-2006- 0047809 A & TW 00I377225 B	1-4
A	JP 8-295737 A (インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コー ポレイション) 1996. 11. 12, [請求項 1]-[請求項 52], 段落[0024], [0025] (ファミリーなし)	1-4

☑ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 02. 2016

国際調査報告の発送日

01. 03. 2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小森 勇

4 J

4770

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-221310 A (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) 2009. 10. 01, [請求項 1]-[請求項 9], 段落[0066] (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2013-222836 A (信越化学工業株式会社) 2013. 10. 28, [請求項 1]-[請求項 9], 段落[0049], [0053], [0055] & CN 103378023 A & TW 201411321 A	1-4