

明 細 書

発明の名称：熱伝導性シリコーンゲル組成物

技術分野

[0001] 本発明は、電気・電子部品等の発熱部と放熱体の間に介在させるのに好適な熱伝導性シリコーンゲル組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年のCPU等の半導体の性能向上はめざましくそれに伴い発熱量も膨大になっている。そのため発熱するような電子部品には放熱体に取り付けられ、半導体と放熱体との密着性を改善する為に熱伝導性シリコーンゲルが使われている。従来の熱伝導性シリコーンのゲル状硬化物は、組成物中のアルケニル基とSi-H基の割合を偏らせることで未反応部分を残し、ゲル状の硬化物を実現していた。しかし、アルケニル基とSi-H基の割合を偏らせてゲル状の硬化物とすると、原料の未反応オイルが硬化物に残ってしまい、オイルブリードの原因となっていた。特許文献1には、1分子中にケイ素原子に結合したアルケニル基を1個以上有するオルガノポリシロキサンと、1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を2個以上有するオルガノヒドロジェンポリシロキサンと、白金系触媒及び熱伝導性充填剤を含有する放熱材が提案されている。特許文献2には、一分子中にアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンと、熱伝導性充填剤と、一分子中に平均で1個以上3個未満の、ケイ素原子に直接結合した水素原子を有するオルガノヒドロジェンポリシロキサンと、白金族系硬化触媒を含有する組成物を硬化・成形してなる熱伝導性シリコーンゴム成形物が提案されている。特許文献3には、1分子中にケイ素原子に結合したアルケニル基を平均0.1～2個有するオルガノポリシロキサンと、1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を2個以上有するオルガノヒドロジェンポリシロキサンと、白金系触媒と熱伝導性充填剤を含む付加反応硬化型シリコーンゲル組成物を硬化した放熱材が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2008-184549号公報

特許文献2：特開2008-160126号公報

特許文献3：特許第4993611号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかし、従来の熱伝導性シリコーンゲル組成物は、いまだオイルブリードが多いという問題があった。

[0005] 本発明は前記従来の問題を解決するため、ゲル状硬化物でありながら、低オイルブリードである熱伝導性シリコーンゲル組成物を提供する。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の熱伝導性シリコーンゲル組成物は、下記A～Fを含む成分を硬化させたことを特徴とする。

A 1分子中に2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン

B 1分子中に2個のSi-H基を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン

C 1分子中にSi-H基を3個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン

D 下記D1及びD2から選ばれる少なくとも一つの化合物

D1 1分子中に1個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン

D2 1分子中に1個のSi-H基を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン

E 白金触媒

F 熱伝導性充填剤を前記A～E全量100vol%としたときに100～600vol%

発明の効果

[0007] 本発明の熱伝導性シリコーンゲル組成物は、前記A～Fを含む成分を硬化させたことにより、ゲル状硬化物でありながら、低オイルブリードである熱伝導性シリコーンゲル組成物を提供できる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図1 A－Bは本発明の一実施例における試料の熱伝導率の測定方法を示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明は、1分子中に1個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン及び1分子中に1個のSi－H基を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンから選ばれる少なくとも一つの化合物を分子量調整剤として使用することで、未反応のアルケニル基およびSi－H基を極力無くすよう硬化させてもゲル状となり、かつオイルブリードの少ないシリコーンゲル硬化物を与える低オイルブリード性放熱性シリコーンゲルを実現できる。硬化物からオイルブリードが発生すると、周囲の部材が汚染される原因となりうる。これにより、部材に不具合が発生する可能性がある。したがって、低オイルブリード性放熱性シリコーンゲルとすれば、このような問題は解消される。

[0010] より具体的には、下記A～Fを含む成分を硬化させた熱伝導性シリコーンゲル組成物である。

A 1分子中に2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン

B 1分子中に2個のSi－H基を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン

C 1分子中にSi－H基を3個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン

D 下記D1及びD2から選ばれる少なくとも一つの化合物

D1 1分子中に1個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン

D2 1分子中に1個のSi－H基を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン

E 白金触媒

F 熱伝導性充填剤を前記A～E全量100vol%としたときに100～600vol%

[0011] D成分を添加することで硬化反応後のシリコーンゲルの分子量を小さくすることができる。D成分は反応点を1つしか持たないため、例えば2つの反応基を有するポリマーにD成分が二つ反応すると、その分子はそれ以上分子量を増やすことが出来なくなる。また、分子量が大きくなりすぎると、硬化物が硬くなってしまうため、硬化物の硬さを下げるためにD成分を添加する。従来技術では、原料の未反応部分を残すことで分子量が大きくなりすぎないように調整していたが、本発明はD成分で調整している。

[0012] 本発明の熱伝導性シリコーンゲル用組成物は、A s k e r C硬さ60以下が好ましく、より好ましくは40以下であり、さらに好ましくは10～25である。硬さが低すぎると放熱材の強度が低くなり、取り扱い性が悪くなる。硬さが高すぎるとシートの密着性が悪くなり、放熱性能が低下する。加えて、硬さが高すぎると放熱材を圧縮する際に周辺部材に応力が掛かり過ぎてしまい、部材が変形しやすくなる。

また、本発明の熱伝導性シリコーンゲル用組成物は、幅25mm、長さ25mm、厚さ3.0mmの成形物をポリテトラフルオロエチレン（PTFE）ろ紙で挟み、厚さが1.8mmになるよう圧縮し、80℃雰囲気下、24時間放置した際のオイルブリード率が、0.5wt%以下であるのが好ましく、より好ましくは0.45wt%以下である。0.5wt%よりも高いと、使用時に組成物からオイルブリードが発生しやすい。

[0013] 前記A～D成分は、A成分を100重量部としたとき、下記が好ましい。

B 1～300重量部

C 0.1～20重量部

D 0.1～50重量部

ただし、A～D成分全体のSi-H基とアルケニル基の割合は、Si-H基／アルケニル基＝0.5～2.0であるのが好ましい。より好ましくは0.7～1.5である。これより小さい、もしくは大きいと、原料の未反応オ

ルが硬化物中に残ってしまい、オイルブリードの原因となる。

[0014] 以下、各成分について説明する。

(1) A成分

本発明のA成分は、1分子中に2個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、本発明のシリコーンゲル組成物における主剤（ベースポリマー成分）である。このオルガノポリシロキサンは、アルケニル基として、ビニル基、アリル基等の炭素原子数2～8、特に2～6の、ケイ素原子に結合したアルケニル基を一分子中に2個有する。このオルガノポリシロキサンは直鎖状であってもよいし、少量の分岐状構造（三官能性シロキサン単位）を分子鎖中に含有するものであってもよい。アルケニル基の位置としては分子鎖の両末端が望ましい。粘度は25℃で10～100,000mm²/s、特に100～10,000mm²/sであることが作業性、硬化性などから望ましい。粘度はメーカーカタログ等に記載されているが、ウベローデ粘度計により測定した25℃における動粘度である。

[0015] A成分中のアルケニル基以外の置換基は同一又は異種の脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換一価炭化水素基であり、例えば、炭素原子数1～10、特に1～6のものが好ましく、具体的には、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、シクロヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシ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、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基、並びに、これらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素、臭素、塩素等のハロゲン原子、シアノ基等で置換したもの、例えばクロロメチル基、クロロプロピル基、ブromoエチル基、トリフロロプロピル基等のハロゲン置換アルキル基、シアノエチル基等が挙げられる。

[0016] A成分中のアルケニル基は、例えば炭素原子数2～6、特に2～3のものが好ましく、具体的にはビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、イソブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等

が挙げられ、好ましくはビニル基である。

[0017] (2) B成分

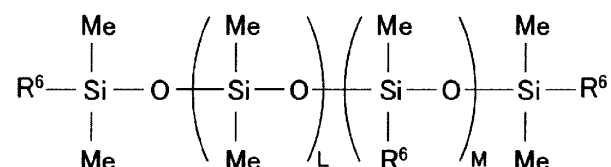
本発明のB成分は1分子中に2個のSi-H基を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンであり、分子構造は直鎖状であることが望ましく、Si-H基の位置としては分子鎖の両末端が望ましい。一分子中のケイ素原子の数(即ち、重合度)は2~1,000、特に2~300程度のものを使用することができる。

[0018] (3) C成分

本発明のC成分は1分子中にSi-H基を3個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンであり、分子構造は直鎖状であってもよいし、少量の分岐状構造(三官能性シロキサン単位)を分子鎖中に含有するものであってもよい。

[0019] C成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては下記構造のものが例示できる。

[0020] [化1]



[0021] 上記の式中、R⁶は互いに同一又は異種の水素、アルキル基、フェニル基、エポキシ基、アクリロイル基、メタアクリロイル基、アルコキシ基であり、少なくとも3つは水素である。Lは0~1,000の整数、特に0~300の整数であり、Mは1~200の整数である。

[0022] (4) D成分

本発明のD成分は、下記D1及びD2から選ばれる少なくとも一つの化合物である。

[0023] (5) D1成分

本発明の成分は1分子中に1個のアルケニル基を有するオルガノポリシロ

キサンである。付加反応可能な反応基として、ビニル基、アリル基等の炭素原子数2～8、特に2～6の、ケイ素原子に結合したアルケニル基を一分子中に1個有し、それ以外のケイ素原子は一価の炭化水素基で封鎖されているオルガノポリシロキサンであり、分子構造は直鎖状であってもよいし、少量の分岐状構造（三官能性シロキサン単位）を分子鎖中に含有するものであってもよい。粘度は25℃で10～100,000mm²/s、特に100～10,000mm²/sであることが作業性、硬化性などから望ましい。D1成分は反応基を1個しか持たないため、硬化物の分子量を低く抑えることが出来る。これにより、未反応部分を極力残さずに柔らかい硬化物が得られる。

[0024] (6) D2成分

本発明のD2成分は1分子中に1個のSi-H基を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンである。付加反応可能な反応基としてSi-H基を一分子中に1個有し、それ以外のケイ素原子は一価の炭化水素基で封鎖されているオルガノハイドロジェンポリシロキサンであり、分子構造は直鎖状であってもよいし、少量の分岐状構造（三官能性シロキサン単位）を分子鎖中に含有するものであってもよい。粘度は25℃で10～100,000mm²/s、特に100～10,000mm²/sであることが作業性、硬化性などから望ましい。D2成分は反応基を1個しか持たないため、硬化物の分子量を低く抑えることが出来る。これにより、未反応部分を極力残さずに柔らかい硬化物が得られる。

[0025] D1及びD2成分中の一価の炭化水素基としては、例えば、炭素原子数1～10、特に1～6のものが好ましく、具体的には、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、シクロヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシ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、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基、並びに、これらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素、臭素、塩素等のハロゲン原子、シアノ基等で置換したもの、

例えばクロロメチル基、クロロプロピル基、ブromoエチル基、トリフロロプロピル基等のハロゲン置換アルキル基、シアノエチル基等が挙げられる。

[0026] (7) 触媒成分 (E 成分)

E 成分は、本組成物の硬化を促進させる触媒成分である。E 成分としては、ヒドロシリル化反応に用いられる触媒を用いることができる。例えば白金黒、塩化第2白金酸、塩化白金酸、塩化白金酸と一価アルコールとの反応物、塩化白金酸とオレフィン類やビニルシロキサンとの錯体、白金ビスアセトアセテート等の白金系触媒、パラジウム系触媒、ロジウム系触媒などの白金族金属触媒が挙げられる。E 成分の配合量は、硬化に必要な量であればよく、所望の硬化速度などに応じて適宜調整することができる。本組成物中のアルケニル基含有成分に対して金属原子重量として0.01～1,000ppm添加するのが好ましい。

[0027] (8) F 成分の熱伝導性粒子は、アルミナ、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、水酸化アルミニウム、親水性ヒュームドシリカ以外のシリカなどの無機粒子が好ましい。これらの無機粒子は、単独でも複数種類組み合わせで添加してもよい。熱伝導性粒子の形状は球状、鱗片状、多面体状等様々なものを使用できる。熱伝導性粒子の比表面積は0.06～15m²/gの範囲が好ましい。比表面積はBET比表面積であり、測定方法はJIS R1626にしたがう。平均粒子径を用いる場合は、0.1～100μmの範囲が好ましい。粒子径の測定はレーザー回折光散乱法により、体積基準による累積粒度分布のD50（メジアン径）を測定する。この測定器としては、例えば堀場製作所社製のレーザー回折／散乱式粒子分布測定装置LA-950S2がある。

[0028] 熱伝導性粒子は平均粒子径が異なる少なくとも2つの無機粒子を併用してもよい。このようにすると大きな粒子径の間に小さな粒子径の熱伝導性無機粒子が埋まり、最密充填に近い状態で充填でき、熱伝導性が高くなるからである。前記平均粒子径が異なる少なくとも2つの無機粒子は、平均粒子径が10μm以下の粒子と10μmを超える粒子の組み合わせが好ましい。

- [0029] 本発明で使用する熱伝導性粒子は一部または全部がシランカップリング剤で表面処理されていてもよい。シランカップリング剤は予め熱伝導性粒子と混合して前処理してもよく、マトリックス樹脂と熱伝導性粒子を混合する際に添加してもよい（インテグラルブレンド法）。インテグラルブレンド法の場合には、熱伝導性粒子100重量部に対し、シランカップリング剤を0.01～10重量部添加するのが好ましい。表面処理することで、熱伝導性充填剤がマトリックス樹脂に充填しやすくなるとともに、白金触媒が熱伝導性充填剤に吸着されにくくなり、これにより硬化阻害が起こりにくくなる。
- [0030] 熱伝導性粒子は、 $R_aSi(O R')_{4-a}$ （Rは炭素数1～20の非置換または置換有機基、好ましくは、Rは炭素数8～12の非置換または置換有機基、R'は炭素数1～4のアルキル基、aは0もしくは1）で示されるアルコキシシラン化合物、もしくはその部分加水分解物、もしくはアルコキシ基含有シリコーンなどのシランカップリング剤で表面処理されていてもよい。前記のアルコキシシラン化合物（以下単に「シラン」という。）は、一例としてメチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ペンチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシラン、ヘキサデシルトリエトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン等のシラン化合物がある。前記シラン化合物は、一種又は二種以上混合して使用することができる。表面処理剤として、アルコキシシランと片末端シラノールシロキサンを併用してもよい。ここでいう表面処理とは共有結合のほか吸着なども含む。
- [0031] 本発明の組成物には、必要に応じて前記以外の成分を配合することができる。例えばベンガラ、酸化チタン、酸化セリウムなどの耐熱向上剤、難燃剤、難燃助剤などを添加してもよい。着色、調色の目的で有機或いは無機粒子

顔料を添加しても良い。

実施例

[0032] 以下実施例を用いて説明する。本発明は実施例に限定されるものではない。
。各種パラメーターについては下記の方法で測定した。

[0033] <オイルブリード率>

熱伝導性シリコーンゲル用組成物のオイルブリード率は、幅25mm、長さ25mm、厚さ3.0mmの成形物をPTFEろ紙で挟み、厚さが1.8mmになるよう圧縮し、80℃雰囲気下、24時間放置してPTFEろ紙に吸着したオイルをブリードオイルとし、下記式により算出した。

オイルブリード率 = (試験後ろ紙重量 - 試験前ろ紙重量) ÷ 試験前シリコーンゲル重量 × 100

<硬さ>

JIS K 7312 準拠のアスカーゴム硬度計C型を用いて測定した。

<熱伝導率>

熱伝導性シリコーンゲルシートの熱伝導率は、ホットディスク (ISO/CD 22007-2 準拠) により測定した。この熱伝導率測定装置1は図1Aに示すように、ポリイミドフィルム製センサ2を2個の試料3a, 3bで挟み、センサ2に定電力をかけ、一定発熱させてセンサ2の温度上昇値から熱特性を解析する。センサ2は先端4が直径7mmであり、図1Bに示すように、電極の2重スパイラル構造となっており、下部に印加電流用電極5と抵抗値用電極 (温度測定用電極) 6が配置されている。熱伝導率は以下の式 (数1) で算出する。

[数1]

$$\lambda = \frac{P_o \cdot D(\tau)}{\pi^{3/2} \cdot r} \cdot \frac{D(\tau)}{\Delta T(\tau)}$$

λ : 熱伝導率 (W/m・K)

P_o : 定電力 (W)

r : センサの半径 (m)

τ : $\sqrt{\alpha \cdot t / r^2}$

α : 試料の熱拡散率 (m²/s)

t : 測定時間 (s)

$D(\tau)$: 無次元化された τ の関数

$\Delta T(\tau)$: センサの温度上昇 (K)

<粘度>

粘度はメーカーカタログ等に記載されているが、ウベローデ粘度計により測定した 25℃における動粘度である。

[0034] (実施例 1～4、比較例 1)

1. 原料成分

(1) A成分として動粘度が 350 mm²/s であり 1 分子中に 2 個のビニル基を有するオルガノポリシロキサン：ダウ・東レ社製、商品名”RBL-9117”を使用した。

(2) B成分として 1 分子中に 2 個の Si-H 基を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：KCC社製、商品名”HP12”を使用した。

(3) C成分として 1 分子中に Si-H 基を 3 個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：エルケムシリコーンズ社製、商品名”BSFLD626V30H2.5”を使用した。

(4) D1成分として動粘度が 100 mm²/s であり 1 分子中に 1 個のビニル基を有するオルガノポリシロキサン：Gelest社製、商品名”MCR-V21”を使用した。

(5) D 2成分として動粘度が $1\text{ mm}^2/\text{s}$ であり1分子中に1個のSi-H基を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン: Gelest社製、商品名"SI8721.0"を使用した。

(6) E成分の白金触媒として、ダウ・東レ社製の商品名"SRX212"を使用した。

(7) 硬化遅延剤として、エチニルシクロヘキサノールを使用した。

(8) F成分の熱伝導性充填剤を表1に示すとおり使用した。

なお、F成分の平均粒子径 $2.1\text{ }\mu\text{m}$ のアルミナは、アルミナ100重量部当たり1.1重量部のデシルトリメトキシシランで表面処理したものを使用した。

2. 混合・成形・硬化方法

上記A-F成分を混合し、PETフィルムに挟んで厚さ 3.0 mm に圧延することでシート成形し、温度 100°C で10分間硬化した。

以上のようにして得た硬化シートを評価した。

[0035]

[表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
A 成分 (g)		67.86	67.86	68.07	78.06	92.2
B 成分 (g)		6.77	6.77	6.47	5.85	5.53
C 成分 (g)		0.79	0.79	0.79	0.49	2.31
D 1 成分 (g)		24.59	24.59	24.66	—	—
D 2 成分 (g)		—	—	—	15.61	—
E 成分、白金触媒 (g)		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
硬化遅延剤 (g)		0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
F 成分 熱伝導性 充填剤 (g)	破砕状アルミナ 平均粒子径 $2.1\mu\text{m}$	550	—	—	—	—
	球状アルミナ 平均粒子径 $2.0\mu\text{m}$	—	150	20	150	150
	球状アルミナ 平均粒子径 $35\mu\text{m}$	—	—	—	—	—
	球状アルミナ 平均粒子径 $75\mu\text{m}$	—	400	—	400	400
	六方晶窒化ホウ素 平均粒子径 $30\mu\text{m}$	—	—	100	—	—
硬さ (Asker C)		14	20	14	17	22
オイルブリード率 (wt%)		0.22	0.45	0.44	0.35	0.99
熱伝導率 (W/m·K)		1.4	1.4	1.4	1.4	1.4

[0036] 以上の結果から、実施例 1～4 はゲル状硬化物でありながら、低オイルブリードの熱伝導性シリコーンゲル組成物であることが確認できた。

産業上の利用可能性

[0037] 本発明の熱伝導性シリコーンゲル組成物は、電気・電子部品等の発熱部と放熱体の間に介在させるのに好適である。

符号の説明

- [0038] 1 熱伝導率測定装置
 2 センサ
 3 a, 3 b 試料
 4 センサの先端
 5 印加電流用電極

6 抵抗値用電極（温度測定用電極）