

電子材料用途向けシリコーン-シリカハイブリッドの紹介

電子材料事業部
研究開発第一部 シリコーングループ
小川 雄史



1 はじめに

当社は、プルースターシリコーン社と共同で剥離紙用シリコーン樹脂『シリコロースTM』やエアバッグ用シリコーン樹脂『ブルーシルTM』（プルースターシリコーン社のトレードマーク）の開発を行い、国内顧客への販売を行っている。シリコーンは

一般に電子材料用途で広く使用されており、当社においても本分野で使われるシリコーンを目指し、当社既存のシリコーンとは異なるシリコーン-シリカハイブリッドタイプの製品を独自に開発し、展開を進めている。

2 特徴

シリコーン-シリカハイブリッドの構造を図-1に示す。ポリアルキルシロキサン(シリコーン)の両末端がアルコキシシラン部分縮合物で変性された構造を有しており、硬化前は無色透明の液状で、硬化するとアルコキシシラン同士が反応し、微細なシリカを形成し、シリコーンがシリカを介した網目構造となり、ゴム状となる。形成

されるシリカの大きさは数nmであるため無色透明であり、シリコーン由来の柔軟な硬化物となる。なお、硬化には硬化触媒を用いる。硬化の際には、アルコールが生成するが、アルコールはシリコーン内を透過するため発泡しないよう設計している。

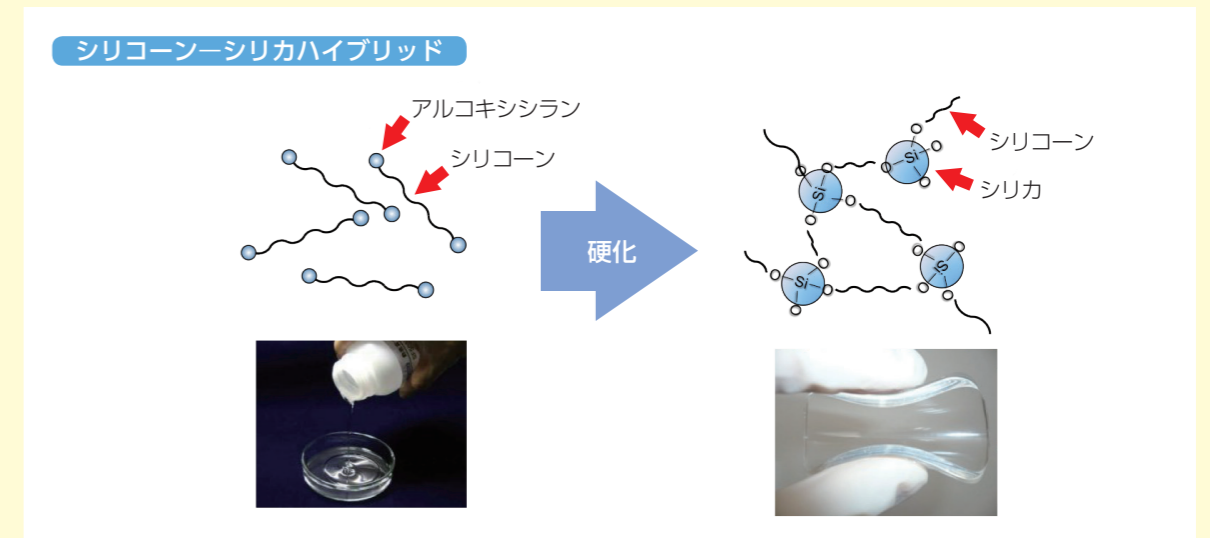


図-1 シリコーン-シリカハイブリッドの構造

熱硬化性シリコーンで多く用いられる付加硬化品の場合(図-2)には、架橋点が炭素-炭素結合となっており、シリコーン主鎖のシロキサン結合の本来の透明性、

耐候性、耐熱性よりも低くなるが、シリコーン-シリカハイブリッドではシリカが架橋点となるため、これらの性能の向上が期待できる。

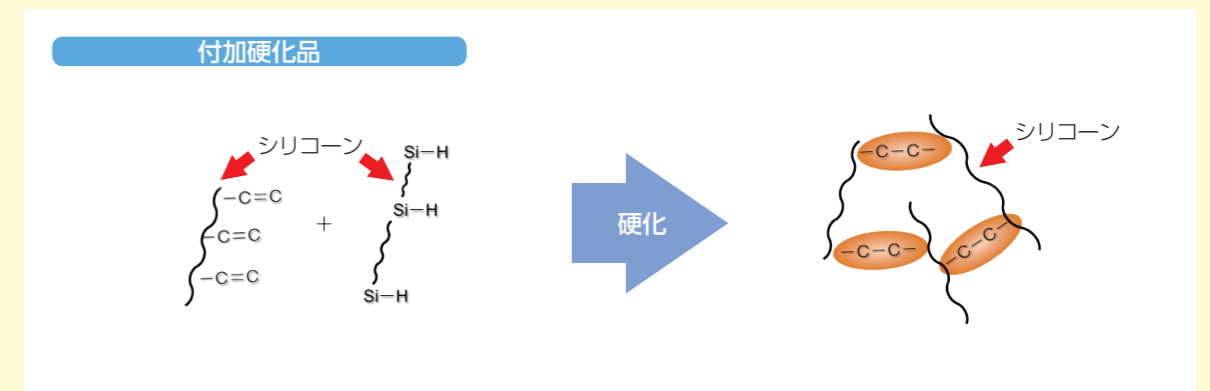


図-2 付加反応型シリコーンの構造

電子材料用途向け シリコンーシリカ ハイブリッドの紹介

電子材料事業部 研究開発第一部
シリコングループ
小川 雄史

表-1にシリコンーシリカハイブリッドの標準品であるコンポセランSLの特性を示すが、シリコンの鎖長(分子量)、シリコンのジアルキル種、アルコキシシランの種

類と量などを変更することで物性を自由に制御することができる。例えば、アルコキシシラン量を多くすれば硬化後のシリカ率が増え、硬化物を硬くすることができる。

コンポセラン	シリコン種	粘度 (mPa·s)	有効成分 (wt%)	シリカ率 (wt%)	デュロメーター 硬度	特徴
SL401	ジメチル	4,000	100	1	A28	低硬度
SL402	ジメチル	3,500	100	4	A40	中硬度
SL403	ジメチル	20,000	100	1	A35	高粘度、耐熱性

表-1 コンポセランSLの特性

表-2にコンポセランSL401の硬化物特性を示す。柔軟で電気特性に優れており、電子材料用途に有望である。

項目	単位	値
弾性率	MPa	0.4
破断強度	MPa	0.4
破断伸度	%	290
屈折率	-	1.41
透湿度 (40℃, 90% RH)	g / m ² ·24h (厚み 1.0 ~ 1.1mm)	57
ガス透過係数 (酸素, 23℃)	cm ³ ·cm / (cm ² ·s·cmHg)	7.4 × 10 ⁻⁸
絶縁破壊電圧	kV / mm	20.6
比誘電率 (1MHz)	-	2.29
損失正接 (1MHz)	-	0.0007

表-2 コンポセランSL401の硬化物特性

次に、耐熱性と透明性に主眼を置いた製品開発を紹介する。

3 高耐熱が求められる用途

シリコンは全般に高温や低温に強く、柔軟であることから、シール剤・保護剤・接着剤・熱伝導剤などに使用されているが、昨今の電子部品の小型化、高集積化、各部品の出力向上のために発熱量は増え、使用される材料の耐熱性もより高いものが求められている。一般にシリコンの耐熱性は175~200℃であり、それを越える230~250℃の領域のものが得られれば更なる用途展開が期待される。なお、耐熱性や強度を向上させるために、無機フィラーなどが配合される

こともあるが、無機フィラーなどを配合すると柔軟性が悪化するため、シリコン単体の硬度にも留意する必要がある。

今回、我々はベースとなるシリコン種、触媒の最適化を行い「コンポセランSL501」を開発した。耐熱性の向上を確認するために大気下と密閉状態に、250℃で放置した際の重量減少と硬度変化を測定した結果を図-3に示す。比較に付加硬化型で同程度の硬度になるもの(当社既存品)を用いた。

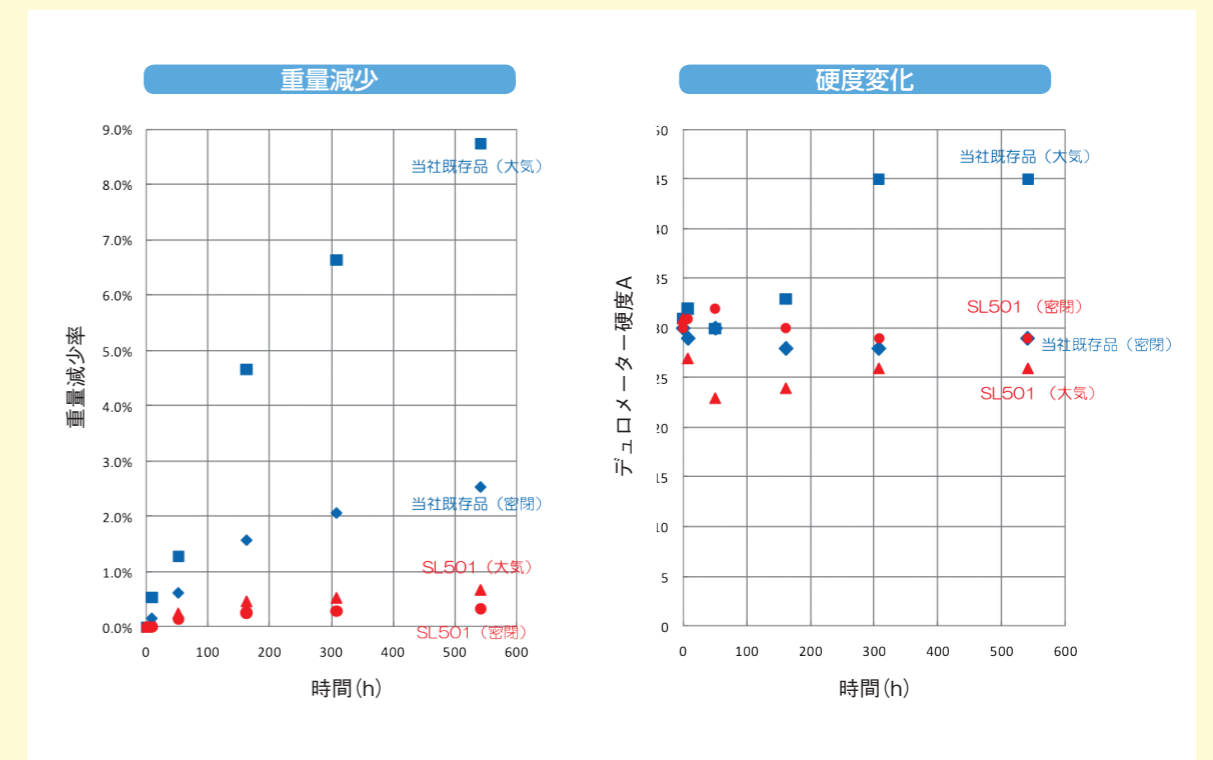


図-3 コンポセランSL501の250℃大気下、密閉状態で保存した際の重量減少率と硬度変化

電子材料用途向け シリコーン-シリカ ハイブリッドの紹介

電子材料事業部 研究開発第一部
シリコーングループ
小川 雄史

コンポセランSL501、当社既存品とも初期の硬度はデュロメーター硬度 A30 であり、柔軟なゴムであるが、コンポセランSL501は、当社既存品に対して、重量減少、硬度変化共に小さく、耐熱性が高くシリコーンの耐熱性を下げる酸素と水の存在する大気下でもコンポセランSL501が良好な耐熱性を示した。このことからコンポセランSL501は、弾性接着剤や、シール剤、熱伝導材料への展開が期待できる。

シリコーン-シリカハイブリッドをバインダーとして熱伝導シートを作った際の例を

以下に示す(図-4)。予めシリコーン-シリカハイブリッドに窒化アルミニウムなどの熱伝導性フィラーを配合し、硬化させたものが熱伝導シートとなる。得られたシートは柔軟性に富み、100 μ mでも単独膜でハンドリングできるくらい強靱であった。このシートの耐熱性はシリコーン単体のものと同等で、250 $^{\circ}$ Cで加熱し続けても重量減少、硬度変化が非常に小さかった。シリコーン-シリカハイブリッドをバインダーとして得られた熱伝導シートは、高温でも硬さがほとんど変化せず、長時間安定した低熱抵抗を達成できると考えられる。



図-4 シリコーン-シリカハイブリッドをバインダーに用いた熱伝導シートの作製例

4 透明性

シリコーン-シリカハイブリッドは硬化物内に炭素-炭素結合を有しないことから、優れた光透過性が期待される。開発品ではあるものの、光透過性、特にUV域で吸収の少ないものを実現できつつあり、紹介する。

図-5に付加硬化品、シリコーン-シリカハイブリッド標準品コンポセランSL401、開発品の紫外可視域での透過率を示す(表面での光反射損失含む)。付加硬化品、SL401共に、300nm程度以下

では透過率が大きく低下する。これは炭素-炭素結合や、触媒など、光を吸収するものが硬化物内にあるためである。そこで、光吸収源になりうるものを極限まで除き、構造を最適化することで、300nm以下の波長の透過率を大きく向上させることができた。

UV域での吸収が非常に少ないことを強みとして、UV-LEDの封止材など応用できる用途を探索中である。

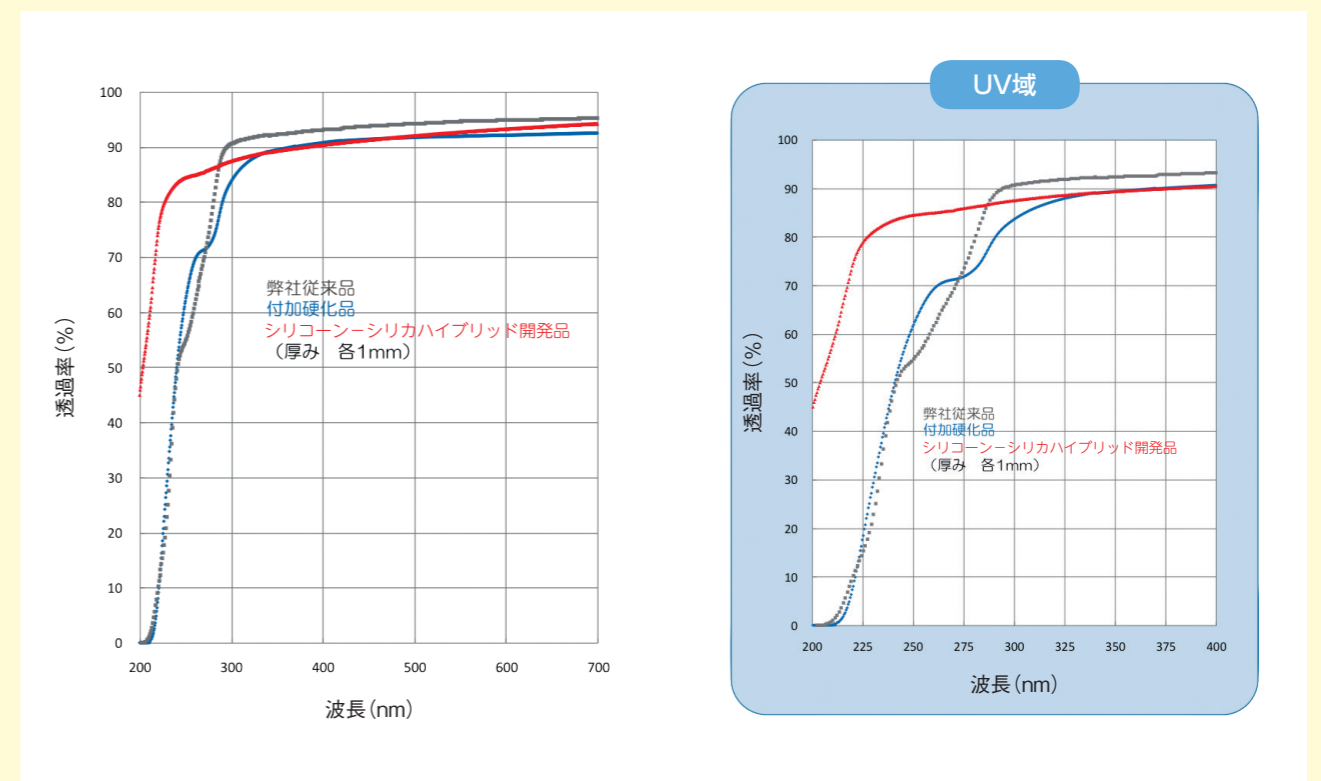


図-5 シリコーン硬化物の紫外可視域での透過スペクトル

電子材料用途向け シリコーン-シリカ ハイブリッドの紹介

電子材料事業部 研究開発第一部
シリコーングループ
小川 雄史

5 今後の展開

これまで耐熱性と透明性にスポットを当ててシリコーン-シリカハイブリッドを紹介してきた。最近では、シリコーンの末端構造を制御することでゲル状のシリコーン-シリカハイブリッドも作製できており、精密で応力に弱い電子部材の封止材や、無機フィラーを分散して使用されるバインダーへの展開も検討している。

現在、ゲル状のものはゴム状のものよりも高温下での硬度上昇が大きくなりやすく、耐熱性の向上に取り組んでいる。

さらに、シリコーンの構造を制御することで制振性、無機フィラーを配合することで熱伝導性などの機能を付与させた製品も開発中である。

6 最後に

本稿では当社で独自に開発したシリコーン-シリカハイブリッドについて紹介した。一般的なシリコーンにはない特徴を持つ製品を開発できているものの、顧客の求める扱いやすさや品質などを満たしき

るものは提案できていないものも多い。今後さらに開発を進め、電子材料用途で求められる高い性能に応え、広く使われる製品を世に出していきたいと考えている。