(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119731274 A
(43)申请公布日 2025.03.28

(21)申请号 202480003686.1

(22)申请日 2024.02.29

(30)优先权数据
2023-111523 2023.07.06 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.02.12

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2024/007512 2024.02.29

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2025/009216 JA 2025.01.09

(71)申请人 富士高分子工业株式会社
地址 日本

(72)发明人 加藤贵嗣

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司 72002
专利代理师 周欣

(51)Int.Cl.
C08L 101/00(2006.01)
C08J 5/18(2006.01)
C08K 3/22(2006.01)
C08K 3/28(2006.01)
C08K 5/541(2006.01)
C08K 7/18(2006.01)
C08L 83/04(2006.01)
C09K 5/14(2006.01)

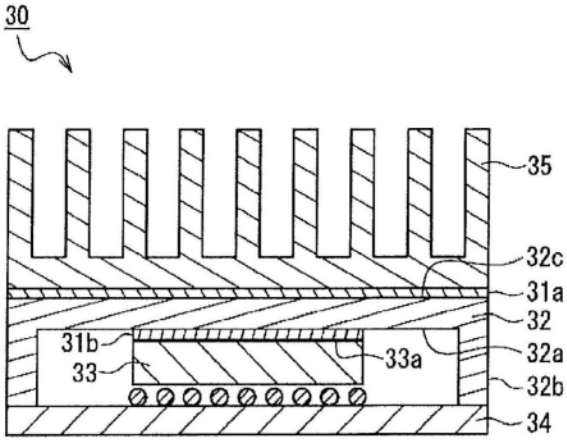
权利要求书1页 说明书17页 附图4页

(54)发明名称

导热性组合物以及使用其的导热性片材和其制造方法

(57)摘要

本发明提供一种导热率高、且可将压缩载荷及可塑性抑制得较低的导热性组合物以及使用其的导热性片材和其制造方法。所述导热性组合物包含由热固化性树脂形成的基体树脂(A成分)、固化催化剂和导热性粒子(B成分),相对于A成分100质量份,配合有1500～3000质量份的B成分,B成分含有下述B1成分、B2成分、B3成分及B4成分,相对于B成分全部,含有D50(中值粒径)低于20μm的氮化铝(B1成分):10～20质量%、D50为20μm以上的氮化铝(B2成分):3～9质量%、D50为60～80μm的氧化铝(B3成分):50～60质量%、和D50低于60μm的氧化铝(B4成分):11～37质量%,所述B1成分和B2成分的配合比率(B1)/(B2)以质量比率计为1.2～3。



CN 119731274 A

1.一种导热性组合物,其包含由热固化性树脂形成的基体树脂(A成分)、固化催化剂和导热性粒子(B成分),其中,

相对于所述基体树脂(A成分)100质量份,配合有1500～3000质量份的所述导热性粒子(B成分),

所述导热性粒子(B成分)含有下述B-1成分、B-2成分、B-3成分及B-4成分,

在将所述导热性粒子(B成分)合计设定为100质量%时,所述导热性粒子(B成分)含有:

D50(中值粒径)低于20μm的氮化铝(B-1成分):10～20质量%、

D50(中值粒径)为20μm以上的氮化铝(B-2成分):3～9质量%、

D50(中值粒径)为60～80μm的氧化铝(B-3成分):50～60质量%、以及

D50(中值粒径)低于60μm的氧化铝(B-4成分):11～37质量%,

所述B-1成分和B-2成分的配合比率(B-1)/(B-2)以质量比率计为1.2～3。

2.根据权利要求1所述的导热性组合物,其中,所述导热性组合物的固化物的导热率为7W/m·K以上。

3.根据权利要求1或2所述的导热性组合物,其中,所述导热性组合物的固化物在按照ASTM D575-91:2012的测定中,直径28.6mm、厚度2mm的50%压缩时的瞬间载荷值为1000N以下。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的导热性组合物,其中,所述导热性组合物的固化前的脱泡后的可塑性为60以下。

5.根据权利要求1～4中任一项所述的导热性组合物,其中,所述基体树脂为选自加成固化型有机硅聚合物、过氧化物固化型有机硅聚合物及缩合型有机硅聚合物中的至少一种。

6.根据权利要求1～5中任一项所述的导热性组合物,其中,相对于所述基体树脂100质量份,进一步配合有0.1～10质量份的硅烷偶联剂。

7.根据权利要求1～6中任一项所述的导热性组合物,其中,所述B-1成分、B-2成分及B-4成分为带圆形或无定形破碎状粒子,所述B-3成分为球状。

8.一种导热性片材,其中,含有权利要求1～7中任一项所述的导热性组合物,且被成形为片状。

9.根据权利要求8所述的导热性片材,其中,所述导热性片材的厚度为0.2～10mm的范围。

10.一种导热性片材的制造方法,其中,包含在对权利要求1～7中任一项所述的导热性组合物进行了真空脱泡、压延、片状成形后使其加热固化来制造导热性片材的工序。

导热性组合物以及使用其的导热性片材和其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及适合介于电气电子部件等的发热部与散热体之间的导热性组合物以及使用其的导热性片材和其制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,CPU等半导体的性能有惊人的提高,但随之发热量也变得剧增。因此在发热那样的电气电子部件中安装散热体,为了改善半导体与散热部的密合性而使用导热性片材。伴随着设备的小型化、高性能化、高集成化而要求导热性片材具有柔软性及高导热性。以往,日本专利第6246986号公报及日本专利第7039157号公报中提出了含有大粒径的氮化铝粒子和小粒径的氮化铝粒子或氧化铝粒子的聚硅氧烷组合物。日本专利第7082563号公报及日本专利第7205554号公报中提出了含有氮化铝粒子的导热性聚硅氧烷组合物。

发明内容

[0003] 本发明的导热性组合物是包含由热固化性树脂形成的基体树脂(A成分)、固化催化剂和导热性粒子(B成分)的导热性组合物,其中,

[0004] 相对于所述基体树脂(A成分)100质量份配合有1500～3000质量份的所述导热性粒子(B成分),

[0005] 所述导热性粒子(B成分)含有下述B-1成分、B-2成分、B-3成分及B-4成分,

[0006] 所述导热性粒子(B成分)在将所述导热性粒子(B成分)合计设定为100质量%时,含有:

[0007] D50(中值粒径)低于20μm的氮化铝(B-1成分):10～20质量%、

[0008] D50(中值粒径)为20μm以上的氮化铝(B-2成分):3～9质量%、

[0009] D50(中值粒径)为60～80μm的氧化铝(B-3成分):50～60质量%、以及

[0010] D50(中值粒径)低于60μm的氧化铝(B-4成分):11～37质量%,

[0011] 所述B-1成分和B-2成分的配合比率(B-1)/(B-2)以质量比率计为1.2～3。

附图说明

[0012] 图1是表示本发明的一个实施方式中的导热性片材的使用方法的示意剖视图。

[0013] 图2是本发明的一个实施方式的球状氧化铝(B-3、D50＝75μm)的扫描电子显微镜(SEM)照片。

[0014] 图3是本发明的带圆形AIN(B-1、D50＝5μm)的扫描电子显微镜(SEM)照片。

[0015] 图4是本发明的无定形氧化铝(B-4、D50＝4μm)的扫描电子显微镜(SEM)照片。

[0016] 图5是本发明的一个实施例中使用的压缩载荷检测装置的示意性侧视剖视图。

[0017] 图6A-B是表示本发明的一个实施例中的试样的导热率测定方法的示意说明图。

具体实施方式

[0018] 可是,以往的导热性组合物以及使用其的导热性片材存在如果提高导热率则压缩载荷及可塑性增高这样的问题。

[0019] 本发明为了解决上述以往的问题,提供一种导热率高、且可将压缩载荷及可塑性抑制得较低的导热性片材及其原料即导热性组合物、以及使用其的导热性片材的制造方法。

[0020] 本发明的导热性组合物是包含由热固化性树脂形成的基体树脂(A成分)、固化催化剂和导热性粒子(B成分)的导热性组合物,其中,相对于所述基体树脂(A成分)100质量份配合有1500～3000质量份的所述导热性粒子(B成分),所述导热性粒子(B成分)含有下述B-1成分、B-2成分、B-3成分及B-4成分,所述导热性粒子(B成分)在将所述导热性粒子(B成分)合计设定为100质量%时,含有:

[0021] D50(中值粒径)低于20μm的氮化铝(B-1成分):10～20质量%、

[0022] D50(中值粒径)为20μm以上的氮化铝(B-2成分):3～9质量%、

[0023] D50(中值粒径)为60～80μm的氧化铝(B-3成分):50～60质量%、以及

[0024] D50(中值粒径)低于60μm的氧化铝(B-4成分):11～37质量%,

[0025] 所述B-1成分和B-2成分的配合比率(B-1)/(B-2)以质量比率计为1.2～3。

[0026] 本发明的导热性片材含有所述的导热性组合物,且被成形为片状。

[0027] 本发明的导热性片材的制造方法包含在对所述导热性组合物进行了真空脱泡、压延、片状成形后通过使其加热固化来制造导热性片材的工序。

[0028] 本发明通过规定为上述组成,能够提供导热率高、且可将压缩载荷及可塑性抑制得较低的导热性片材及其原料即导热性组合物、和导热性片材的制造方法。具体地说,上述导热性组合物的固化前的脱泡后的可塑性优选为60以下,上述导热性组合物的固化物的直径28.6mm、厚度2mm的50%压缩时的瞬间载荷值优选为1000N以下,优选的导热率为7W/m·K以上。此外本发明的导热性片材的制造方法由于本发明的导热性组合物的可塑性低、且成形加工性良好,因而能够连续地进行片状成形。

[0029] 本发明是包含基体树脂(A成分)、固化催化剂(C成分)和导热性粒子(B成分)的导热性组合物。

[0030] <基体树脂(A成分)>

[0031] 上述基体树脂由热固化性树脂形成。作为上述热固化性树脂,可列举出有机硅树脂环氧树脂、酚醛树脂、不饱和聚酯树脂、三聚氰胺树脂、丙烯酸类树脂、有机硅树脂、氟树脂等,其中优选有机硅树脂。作为热固化性树脂,可列举出橡胶、弹性体、凝胶、油灰或油脂等形态。上述热固化性树脂具体地说可列举出硅橡胶、硅胶、丙烯酸类橡胶、氟橡胶等。有机硅树脂也可以采用过氧化物、加成、缩合等任何方法进行固化。作为上述热固化性树脂,有机硅树脂因耐热性高而是优选的。上述基体树脂优选由选自加成固化型有机硅聚合物、过氧化物固化型有机硅聚合物及缩合型有机硅聚合物中的至少一种形成。此外,基于对周边无腐蚀性、向体系外排放的副产物少、且可切实地固化到深部等理由而优选上述有机硅树脂为加成固化型。

[0032] 优选上述基体树脂进一步含有硅烷偶联剂,具体地说,相对于上述基体树脂100质量份,优选添加0.1～10质量份的硅烷偶联剂,更优选添加0.5～7质量份。硅烷偶联剂被覆

导热性粒子(B成分)的表面(表面处理)、使其容易填充在基体树脂(A成分)中(增塑剂功能),同时具有防止固化催化剂(C成分)吸附在导热性粒子(B成分)上、防止固化阻碍的效果。上述基体树脂如果进一步含有硅烷偶联剂,则具有导热性组合物的保存稳定性优异这样的优点。

[0033] 上述硅烷偶联剂例如可列举出用式$R(CH_3)_aSi(OR')_{4-a}$(R是碳原子数为1～20的未取代或取代有机基,R'是碳原子数为1～4的烷基,a为0或1)表示的硅烷化合物或其部分水解物。作为用$R(CH_3)_aSi(OR')_{4-a}$(R是碳原子数为1～20的未取代或取代有机基,R'是碳原子数为1～4的烷基,a为0或1)表示的硅烷化合物(以下仅称为"硅烷"),例如可列举出甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、丁基三甲氧基硅烷、戊基三甲氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷、己基三乙氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷、癸基三甲氧基硅烷、癸基三乙氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、十二烷基三乙氧基硅烷、十六烷基三甲氧基硅烷、十六烷基三乙氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷、十八烷基三乙氧基硅烷等硅烷化合物。上述硅烷化合物能够使用一种或者混合使用两种以上。

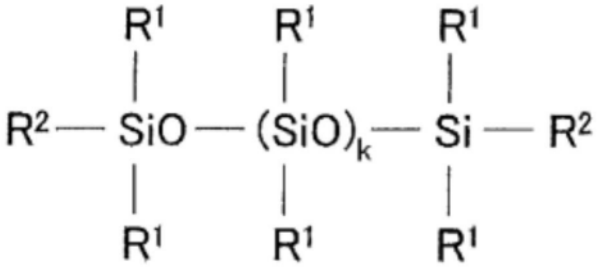
[0034] 上述基体树脂优选含有基础聚合物成分(A1成分)和交联成分(A2)。

[0035] (1)基础聚合物成分(A1成分)

[0036] 基础聚合物成分例如是1个分子中含有2个与硅原子键合的烯基的有机聚硅氧烷。上述有机聚硅氧烷为本发明的基体树脂中的主剂(基础聚合物成分)。该有机聚硅氧烷在一分子中具有2个以上的烯基,作为烯基,为乙烯基、烯丙基等碳原子数为2～8、尤其为2～6的与硅原子键合的烯基。从作业性、固化性等方面出发,优选上述有机聚硅氧烷的粘度在25℃时为10～1000000mPa·s,更优选为100～100000mPa·s。

[0037] 具体地说,能够使用用下述通式(I)表示的1个分子中含有与分子链两末端的硅原子键合的烯基的有机聚硅氧烷。该有机聚硅氧烷是侧链用烷基封端的直链状有机聚硅氧烷。作为有机聚硅氧烷,从作业性、固化性等方面出发,优选25℃时的粘度为10～1000000mPa·s。另外,该直链状有机聚硅氧烷也可以是分子链中含有少量的支链状结构(三官能性硅氧烷单元)的有机聚硅氧烷。

[0038] [化学式1]

[0039] 

(I)

[0040] 式中,

[0041] 各R^1彼此相同或不同,是不具有脂肪族不饱和键的未取代或取代一价烃基,

[0042] R^2是烯基,

[0043] k是0或正的整数。

[0044] 通式(I)中,作为R^1的不具有脂肪族不饱和键的未取代或取代的一价烃基,例如优选碳原子数为1～10的烃基、特别优选为1～6的烃基,具体地说,作为不具有脂肪族不饱和键的未取代的一价烃基,可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、新

戊基、己基、环己基、辛基、壬基、癸基等烷基;苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等芳基;苄基、苯基乙基、苯基丙基等芳烷基。作为不具有脂肪族不饱和键的取代的一价烃基,可列举出上述未取代的一价烃基的氢原子的一部分或全部用氟、溴、氯等卤原子、氰基等取代而成的例如氯甲基、氯丙基、溴乙基、三氟丙基等卤代烷基、氰乙基等。

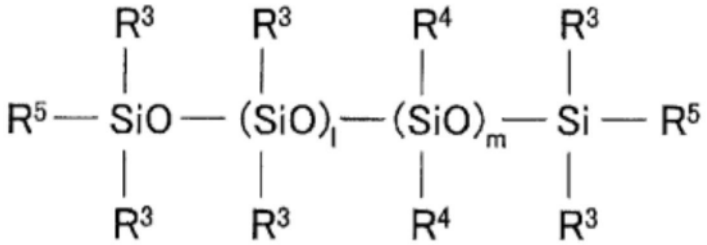
[0045] 通式(I)中,作为R^2的烯基,例如优选碳原子数为2~6的烯基、更优选为2~3的烯基。作为上述烯基,具体地说,可列举出:乙烯基、烯丙基、丙烯基、异丙烯基、丁烯基、异丁烯基、己烯基、环己烯基等,优选为乙烯基。

[0046] 通式(I)中,k是0或正的整数,优选是满足0≤k≤10000的0或正的整数,更优选是满足5≤k≤2000的整数,进一步优选是满足10≤k≤1200的整数。

[0047] 作为A1成分的有机聚硅氧烷,也可以并用下述有机聚硅氧烷,该有机聚硅氧烷在一分子中具有3个以上、通常3~30个、优选3~20个左右的例如乙烯基、烯丙基等碳原子数为2~8、尤其为2~6的与硅原子键合的烯基。所并用的有机聚硅氧烷的分子结构也可以是直链状、环状、支链状、三维网状中的任一分子结构。所并用的有机聚硅氧烷优选为主链由二有机硅氧烷单元的重复构成、分子链两末端被三有机硅氧烷基封端而成的、25℃时的粘度为10~1000000mPa·s、尤其为100~100000mPa·s的直链状有机聚硅氧烷。

[0048] 在一分子中具有2个以上的与硅原子键合的烯基的有机聚硅氧烷中,烯基只要与分子的任一部分键合即可。例如,也可以含有与分子链末端或分子链非末端(分子链途中)的硅原子键合的烯基。其中,优选是下述的用下述通式(化学式Ⅱ)表示的直链状有机聚硅氧烷,从作业性、固化性等方面出发,该直链状有机聚硅氧烷在分子链两末端的硅原子上分别具有1~3个烯基,且25℃时的粘度为10~1000000mPa·s的直链状有机聚硅氧烷是优选的。但是,在与该分子链末端的硅原子键合的烯基以两末端合计为1个或2个的情况下,优选是将与分子链非末端(分子链途中)的硅原子键合的烯基例如作为二有机硅氧烷单元中的取代基的直链状有机聚硅氧烷。另外,该直链状有机聚硅氧烷也可以是分子链中含有少量的支链状结构(三官能性硅氧烷单元)的直链状有机聚硅氧烷。

[0049] [化学式2]

[0050] 

(Ⅱ)

[0051] 式中,

[0052] 各R^3彼此相同或不同,是未取代或取代一价烃基,至少1个是烯基,

[0053] 各R^4彼此相同或不同,是不具有脂肪族不饱和键的未取代或取代一价烃基,

[0054] R^5是烯基,

[0055] l、m彼此独立,是0或正的整数。

[0056] 通式(II)中,作为R^3的未取代或取代的一价烃基,例如,优选碳原子数为1~10、尤其为1~6的烃基。具体地说,作为未取代的一价烃基,可列举出:甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基、环己基、辛基、壬基、癸基等烷基;苯基、甲苯基、

二甲苯基、萘基等芳基;苄基、苯基乙基、苯基丙基等芳烷基;乙烯基、烯丙基、丙烯基、异丙烯基、丁烯基、己烯基、环己烯基、辛烯基等烯基。作为取代的一价烃基,可列举出将上述未取代的一价烃基的基团的氢原子的一部分或全部用氟、溴、氯等卤原子、氰基等取代而成的例如氯甲基、氯丙基、溴乙基、三氟丙基等卤代烷基及氰乙基等。

[0057] 通式(II)中,作为R^4的不具有脂肪族不饱和键的未取代或取代一价烃基,也优选碳原子数为1~10、尤其为1~6的烃基。作为R^4的不具有脂肪族不饱和键的未取代或取代一价烃基,能够例示与上述R^1的不具有脂肪族不饱和键的未取代或取代一价烃基的具体例子相同的基团,但不含烯基。

[0058] 通式(II)中,作为R^5的烯基,例如优选碳原子数为2~6、尤其为2~3的烯基,具体地可例示与上述式(I)的R^2的烯基相同的基团,优选为乙烯基。

[0059] 通式(II)中,l及m彼此独立,是0或正的整数,是优选满足$0<l+m\leq10000$的0或正的整数,是优选满足$5\leq l+m\leq2000$、更优选满足$10\leq l+m\leq1200$、且优选满足$0<l/(l+m)\leq0.2$、更优选满足$0.0011\leq l/(l+m)\leq0.1$的整数。

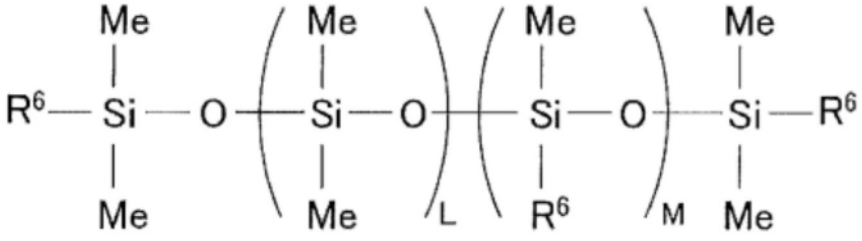
[0060] (2)交联成分(A2成分)

[0061] 本发明的A2成分的交联成分例如是有机氢聚硅氧烷。该有机氢聚硅氧烷作为交联剂起作用。该有机氢聚硅氧烷中的SiH基和A1成分的有机聚硅氧烷中的烯基通过加成反应(硅氢化)而形成固化物。上述有机氢聚硅氧烷只要是在一分子中具有2个以上与硅原子键合的氢原子(即SiH基),就能够作为交联成分(A2成分)使用。该有机氢聚硅氧烷的分子结构也可以为直链状、环状、支链状、三维网状结构中的任一种。此外,能够优选使用有机氢聚硅氧烷的一分子中的硅原子的数量(即聚合度)在2~1000、尤其在2~300的范围内的有机氢聚硅氧烷作为交联成分(A2成分)。

[0062] 上述有机氢聚硅氧烷如上所述含有SiH基。上述有机氢聚硅氧烷中,SiH基的位置没有特别的限制,可以是分子链的末端,也可以是分子链非末端(分子链途中)。此外,作为氢原子以外的与硅原子键合的有机基,可列举与上述通式(I)的R^1同样的不具有脂肪族不饱和键的未取代或取代一价烃基。

[0063] 作为A2成分的有机氢聚硅氧烷,可例示下述式(III)的物质。

[0064] [化学式3]

[0065] 

(III)

[0066] 上述式中,

[0067] 各R^6彼此相同或不同,为烷基、苯基、环氧基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、烷氧基或氢原子,至少2个为氢原子。

[0068] L是0~1000的整数,优选是0~300的整数,

[0069] M是1~200的整数。

[0070] <固化催化剂(C成分)>

[0071] 作为C成分的催化剂成分可使用硅氢化反应中所用的催化剂。作为上述固化催化剂,例如可列举出铂黑、氯化铂、氯铂酸、氯铂酸和一元醇的反应物、氯铂酸与烯类或乙烯基硅氧烷的络合物、铂与乙烯基二硅氧烷的络合物、二乙酰醋酸铂等铂系催化剂、钯系催化剂、铑系催化剂等铂族金属催化剂。另外,双液固化型有机硅聚合物中通常含有铂族系金属催化剂,但在本发明的导热性组合物中即使在含有双液固化型有机硅聚合物时,也优选在本发明的导热性组合物中添加追加的铂族系金属催化剂。追加铂系金属催化剂是为了控制上述导热性组合物的固化速度。

[0072] 上述固化催化剂在上述导热性组合物中相对于基体树脂(A成分)100质量份,例如含有0.01～1000质量份,优选含有0.1～100质量份,更优选含有0.5～50质量份。

[0073] <导热性粒子(B成分)>

[0074] 上述导热性粒子(B成分)含有下述B-1成分、B-2成分、B-3成分及B-4成分,

[0075] 在将上述导热性粒子(B成分)合计设定为100质量%时,上述导热性粒子(B成分)含有:

[0076] D50(中值粒径)低于20μm的氮化铝(B-1成分):10～20质量%、

[0077] D50(中值粒径)为20μm以上的氮化铝(B-2成分):3～9质量%、

[0078] D50(中值粒径)为60～80μm的氧化铝(B-3成分):50～60质量%、以及

[0079] D50(中值粒径)低于60μm的氧化铝(B-4成分):11～37质量%。

[0080] 在将上述导热性粒子(B成分)合计设定为100质量%时,上述导热性粒子(B成分)优选含有:

[0081] D50(中值粒径)低于20μm的氮化铝(B-1成分):10～18质量%、

[0082] D50(中值粒径)为20μm以上的氮化铝(B-2成分):3.5～8.5质量%、

[0083] D50(中值粒径)为60～80μm的氧化铝(B-3成分):50～58质量%、以及

[0084] D50(中值粒径)低于60μm的氧化铝(B-4成分):15～35质量%。

[0085] 在将上述导热性粒子(B成分)合计设定为100质量%时,上述导热性粒子(B成分)更优选含有:

[0086] D50(中值粒径)低于20μm的氮化铝(B-1成分):10～16质量%、

[0087] D50(中值粒径)为20μm以上的氮化铝(B-2成分):4～8质量%、

[0088] D50(中值粒径)为60～80μm的氧化铝(B-3成分):51～58质量%、以及

[0089] D50(中值粒径)低于60μm的氧化铝(B-4成分):20～33质量%。

[0090] 本发明中,导热性粒子(B成分)并用平均粒子径不相同的多种导热性无机粒子。如此一来,在大的粒子间填埋小粒径的导热性无机粒子,能够以接近最密填充的状态填充,从而使导热性组合物的固化物的导热性提高。此外,如此一来,可得到导热性组合物的固化物的可塑性低的、且成形加工性良好的导热性组合物。此外,如此一来,导热性组合物的固化物能够成形为压缩载荷低的、与油灰状的固化物相比处理性良好的散热片:TIM(热界面材料:Thermal Interface Material)。

[0091] 上述B-1成分和B-2成分的配合比率(B-1)/(B-2)以质量比率计为1.2～3,优选为1.3～2.9,更优选为1.3～2.8。这是因为,如果采用这样的配合比率,则可得到导热率高、且将压缩载荷及可塑性抑制得较低的导热性组合物的固化物。

[0092] 相对于基体树脂(A成分)100质量份,配合1500～3000质量份的上述导热性粒子(B

成分)。相对于基体树脂(A成分)100质量份的上述导热性粒子(B成分)的配合量优选为1700～2800质量份,更优选为2000～2500质量份。这是因为如果采用这样的配合比,则可得到导热率高、且将压缩载荷及可塑性抑制得较低的导热性组合物的固化物。

[0093] 上述B-1成分、B-2成分及B-4成分优选为带圆形或无定形破碎状粒子。另外,带圆形或无定形破碎状粒子容易得到因而是优选的。以下中,将无定形破碎状仅表示为无定形。此外,上述B-3成分优选为球状。通过B-3成分为球状,变得容易混合导热性组合物。

[0094] 另外,在导热性粒子(B成分)中,氧化铝合计质量/氮化铝合计质量优选为4～5.5,更优选为4.1～5.3。这是因为,通过增加氧化铝合计质量,能够降低导热性组合物的制造成本。图2中示出本发明中所使用的球状氧化铝(B-3、D50＝75μm)的扫描电子显微镜(SEM)照片,图3中示出本发明中所使用的带圆形AIN(B-1、D50＝5μm)的扫描电子显微镜(SEM)照片,图4中示出无定形氧化铝(B-4、D50＝4μm)的扫描电子显微镜(SEM)照片。

[0095] <其它添加剂>

[0096] 在本发明的导热性组合物中,可根据需要配合上述以外的成分。例如也可以在上述导热性组合物中添加氧化铁红、氧化钛、氧化铈等耐热提高剂、阻燃助剂、固化延迟剂等。此外,也可以在上述导热性组合物中以着色、调色的目的而添加有机或无机颜料。此外,也可以在上述导热性组合物中添加上述的硅烷偶联剂。

[0097] <导热性组合物(复合物)>

[0098] 本发明的导热性组合物能够通过加热等进行固化。

[0099] 上述导热性组合物的固化物的导热率优选为7W/m·K以上,更优选为7～15W/m·K,进一步优选为7～14W/m·K。具有这样的导热率的固化物适合作为散热片:TIM(热界面材料:Thermal Interface Material)。

[0100] 上述导热性组合物的固化物在按照ASTM D575-91:2012的测定中,直径28.6mm、厚度2mm的50％压缩时的瞬间载荷值优选为1000N以下,更优选为950N以下,进一步优选为900N以下。由此,上述固化物变得容易被压扁,在介于发热部与散热体之间时,能够减轻对发热部的物理负荷。此外,上述导热性组合物的固化物在按照ASTM D575-91:2012的测定中,直径28.6mm、厚度2mm的50％压缩时的恒定载荷值优选为1000N以下,更优选为950N以下,进一步优选为900N以下。由此,上述固化物变得容易被压扁,在介于发热部与散热体之间时,能够减轻对发热部的物理负荷。

[0101] 上述导热性组合物的固化前的脱泡后的可塑性优选为60以下,更优选为10～60,进一步优选为20～55,特别优选为30～50。这样的低可塑性的导热性组合物的成形加工性良好。上述可塑性是按如下求出的:按照JIS K6300-3、ISO 2007:1991,采用威廉式塑度计(Wallace plastometer),在测定温度25℃下,在2块金属板间以固定载荷(100N)、固定时间(15秒)压缩试样,将压缩后的试样的厚度(t)除以压缩前的试样的厚度(t_0),将所得的值作为可塑性($P_0＝t/t_0×100$)求出。P_0越小表示越柔软。由于导热性组合物在脱泡后进行片状成形,因此固化前脱泡后的可塑性是重要的。

[0102] 本发明的上述导热性组合物如果进行片状成形则通用性高,适合作为TIM。含有上述导热性组合物的片材(即导热性片材)的厚度优选为0.2～10mm的范围。

[0103] 本发明的导热性片材的制造方法包含在对上述导热性组合物进行了真空脱泡、压延、片状成形后使其加热固化来得到导热性片材的工序。上述真空脱泡通过如下的步骤来

进行:将上述导热性组合物减压至-0.08～-0.1Pa的压力,放置5～10分钟左右,进行脱泡。上述压延可列举辊压延加工、冲压加工等,但辊压延加工因可连续生产而是优选的。

[0104] 上述导热性组合物的绝缘击穿电压(JIS K6249)优选为7～16kV/mm。由此,在使上述导热性组合物固化时,能够形成电绝缘性高的导热性片材。

[0105] 上述导热性组合物的体积电阻率(JIS K6249)优选为10^{10}～$10^{14}\Omega \cdot cm$。由此,在使上述导热性组合物固化时,能够形成电绝缘性高的导热性片材。

[0106] 作为本发明的导热性组合物的一个例子,优选加成反应型有机硅组合物(未固化组合物),更优选下述组成的复合物。

[0107] (A成分)基体树脂

[0108] 基体树脂含有下述(A1)及(A2)。

[0109] (A1)基础聚合物成分:1分子中包含至少2个与硅原子键合的烯基的直链状有机聚硅氧烷

[0110] (A2)交联成分:1分子中含有至少2个SH基的有机氢聚硅氧烷,相对于上述A1成分中的硅原子键合烯基1摩尔为低于1摩尔的量

[0111] 除上述(A1)(A2)成分以外,也可以含有不具有反应基的有机聚硅氧烷,例如未反应硅油例如二甲基聚硅氧烷。

[0112] 将基础聚合物成分(A1)、交联成分(A2)、未反应硅油和硅烷偶联剂的合计设定为100质量份。

[0113] (B成分)固化催化剂及(C成分)导热性粒子如上所述。

[0114] (C)铂系金属催化剂:相对于基体树脂(A成分)以质量单位计为0.01～1000ppm的量

[0115] (D)其它添加剂:含有任意量的硅烷偶联剂、固化延迟剂、着色剂等。

[0116] 以下采用附图进行说明。在以下的附图中,同一符号表示同一物。图1是将本发明的一个实施方式中的导热性片材组装在散热结构体30中的示意性剖视图。导热性片材31b是用于将半导体元件等的电子部件33所产生的热进行散热的部件,被固定在散热器32的与电子部件33对置的主面32a上,且被夹在电子部件33与散热器32之间。此外,导热性片材31a被夹在散热器32与吸热器35之间。而且,导热性片材31a、31b与散热器32一同形成将电子部件33的热进行散热的散热部件。散热器32例如形成方形板状,具有与电子部件33对置的主面32a、和沿着主面32a的外周立设的侧壁32b。散热器32在被侧壁32b围着的主面32a上设有导热性片材31b,此外在主面32a的相反侧的另一面32c上,经由导热性片材31a设有吸热器35。电子部件33例如为BGA等半导体元件,安装在布线基板34上。

[0117] 本发明包括以下的方式。

[0118] [项1]一种导热性组合物,其包含由热固化性树脂形成的基体树脂(A成分)、固化催化剂和导热性粒子(B成分),其中,

[0119] 相对于所述基体树脂(A成分)100质量份,配合有1500～3000质量份的所述导热性粒子(B成分),

[0120] 所述导热性粒子(B成分)含有下述B-1成分、B-2成分、B-3成分及B-4成分,

[0121] 在将所述导热性粒子(B成分)合计设定为100质量%时,所述导热性粒子(B成分)含有:

[0122] D50(中值粒径)低于20μm的氮化铝(B-1成分):10～20质量%、

[0123] D50(中值粒径)为20μm以上的氮化铝(B-2成分):3～9质量%、

[0124] D50(中值粒径)为60～80μm的氧化铝(B-3成分):50～60质量%、以及

[0125] D50(中值粒径)低于60μm的氧化铝(B-4成分):11～37质量%,

[0126] 所述B-1成分和B-2成分的配合比率(B-1)/(B-2)以质量比率计为1.2～3。

[0127] [项2]根据项1所述的导热性组合物,其中,所述导热性组合物的固化物的导热率为7W/m·K以上,优选为7～15W/m·K,更优选为7～15W/m·K。

[0128] [项3]根据项1或2所述的导热性组合物,其中,所述导热性组合物的固化物在按照ASTM D575-91:2012的测定中,直径28.6mm、厚度2mm的50%压缩时的瞬间载荷值为1000N以下,优选为950N以下,更优选为900N以下。

[0129] [项4]根据项1～3中任一项所述的导热性组合物,其中,所述导热性组合物的固化前的脱泡后的可塑性为60以下,优选为10～60,更优选为20～55,进一步优选为30～50。

[0130] [项5]根据项1～4中任一项所述的导热性组合物,其中,所述热固化性树脂优选从有机硅树脂环氧树脂、酚醛树脂、不饱和聚酯树脂、三聚氰胺树脂、丙烯酸类树脂、有机硅树脂及氟树脂中选择,更优选为有机硅树脂。

[0131] [项6]根据项1～5中任一项所述的导热性组合物,其中,所述基体树脂为选自加成固化型有机硅聚合物、过氧化物固化型有机硅聚合物及缩合型有机硅聚合物中的至少一种。

[0132] [项7]根据项1～6中任一项所述的导热性组合物,其中,所述基体树脂优选进一步含有硅烷偶联剂,相对于所述基体树脂100质量份,更优选进一步配合0.1～10质量份的硅烷偶联剂。

[0133] [项8]根据项7所述的导热性组合物,其中,所述硅烷偶联剂是用式$R(CH_3)_aSi(OR')_{4-a}$(R是碳原子数为1～20的未取代或取代有机基,R'是碳原子数为1～4的烷基,a为0或1)表示的硅烷化合物或其部分水解物,优选为甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、丁基三甲氧基硅烷、戊基三甲氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷、己基三乙氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷、癸基三甲氧基硅烷、癸基三乙氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、十二烷基三乙氧基硅烷、十六烷基三甲氧基硅烷、十六烷基三乙氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷或十八烷基三乙氧基硅烷。

[0134] [项9]根据项1～8中任一项所述的导热性组合物,其中,在将所述导热性粒子(B成分)合计设定为100质量%时,所述导热性粒子(B成分)优选含有:

[0135] D50(中值粒径)低于20μm的氮化铝(B-1成分):10～18质量%、

[0136] D50(中值粒径)为20μm以上的氮化铝(B-2成分):3.5～8.5质量%、

[0137] D50(中值粒径)为60～80μm的氧化铝(B-3成分):50～58质量%、以及

[0138] D50(中值粒径)低于60μm的氧化铝(B-4成分):15～35质量%,

[0139] 在将所述导热性粒子(B成分)合计设定为100质量%时,所述导热性粒子(B成分)更优选含有:

[0140] D50(中值粒径)低于20μm的氮化铝(B-1成分):10～16质量%、

[0141] D50(中值粒径)为20μm以上的氮化铝(B-2成分):4～8质量%、

[0142] D50(中值粒径)为60～80μm的氧化铝(B-3成分):51～58质量%、以及

[0143] D50(中值粒径)低于60μm的氧化铝(B-4成分):20～33质量%。

[0144] [项10]根据项1～9中任一项所述的导热性组合物,其中,B-1成分和B-2成分的配合比率(B-1)/(B-2)以质量比率计优选为1.3～2.9,更优选为1.3～2.8。

[0145] [项11]根据项1～10中任一项所述的导热性组合物,其中,相对于基体树脂(A成分)100质量份,所述导热性粒子(B成分)的配合量优选为1700～2800质量份,更优选为2000～2500质量份。

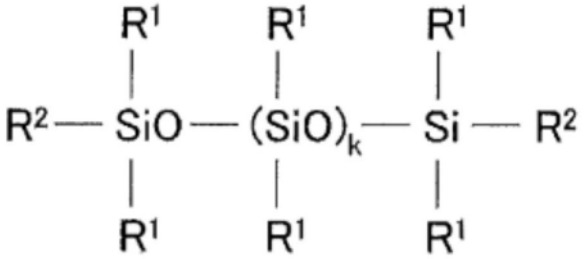
[0146] [项12]根据项1～11中任一项所述的导热性组合物,其中,所述B-1成分、B-2成分及B-4成分为带圆形或无定形破碎状粒子,所述B-3成分为球状。

[0147] [项13]根据项1～12中任一项所述的导热性组合物,其中,在导热性粒子(B成分)中,氧化铝合计质量/氮化铝合计质量优选为4～5.5,更优选为4.1～5.3。

[0148] [项14]根据项1～13中任一项所述的导热性组合物,其中,所述基体树脂含有基础聚合物成分(A1成分)和交联成分(A2)。

[0149] [项15]根据项1～14中任一项所述的导热性组合物,其中,所述基础聚合物成分是在一分子中具有2个以上的与硅原子键合的烯基的有机聚硅氧烷,优选是作为烯基一分子中具有2个以上的乙烯基、烯丙基等碳原子数为2～8、尤其为2～6的与硅原子键合的烯基的有机聚硅氧烷,更优选是用通式(I)表示的1分子中含有与分子链两末端的硅原子键合的烯基的有机聚硅氧烷、或是用通式(II)表示的在分子链两末端的硅原子上分别具有1～3个烯基的直链状有机聚硅氧烷。

[0150] [化学式4]

[0151] 

(I)

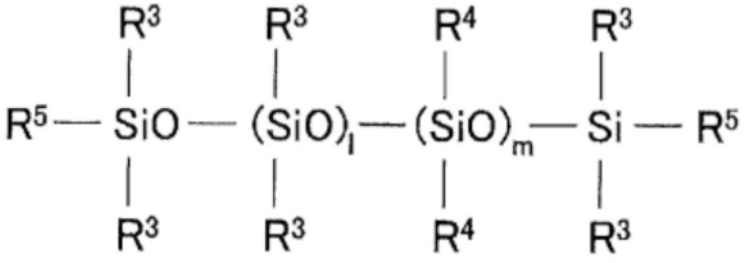
[0152] 式中,

[0153] 各R^1彼此相同或不同,是不具有脂肪族不饱和键的未取代或取代一价烃基,

[0154] R^2是烯基,

[0155] K是0或正的整数。

[0156] [化学式5]

[0157] 

(II)

[0158] 式中,

[0159] 各R^3彼此相同或不同,是未取代或取代一价烃基,至少1个为烯基,

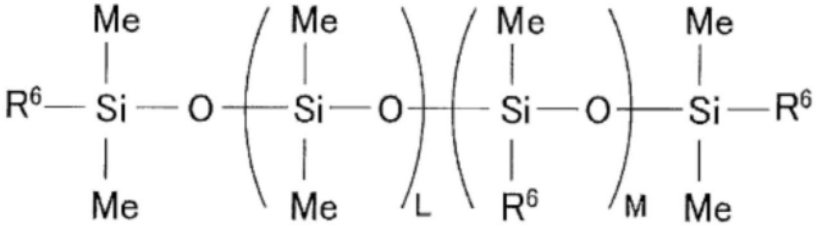
[0160] 各R^4彼此相同或不同,是不具有脂肪族不饱和键的未取代或取代一价烃基,

[0161] R^5是烯基,

[0162] L、m彼此独立,是0或正的整数。

[0163] [项16]根据项1～15中任一项所述的导热性组合物,其中,所述交联成分为有机氢聚硅氧烷,优选为一分子中具有2个以上与硅原子键合的氢原子(即SiH基)的有机氢聚硅氧烷,更优选为用通式(III)表示的有机氢聚硅氧烷。

[0164] [化学式6]

[0165] 

(III)

[0166] 上述的式中,

[0167] 各R^6彼此相同或不同,为烷基、苯基、环氧基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、烷氧基或氢原子,至少2个为氢原子。

[0168] L是0～1000的整数,优选为0～300的整数,

[0169] M是1～200的整数。

[0170] [项17]根据项1～16中任一项所述的导热性组合物,其中,所述固化催化剂为硅氢化反应中所使用的催化剂,优选为铂黑、氯化铂、氯铂酸、氯铂酸和一元醇的反应物、氯铂酸与烯类或乙烯基硅氧烷的络合物、铂与乙烯基二硅氧烷的络合物、二乙酰醋酸铂等铂系催化剂、钯系催化剂、铑系催化剂等铂族金属催化剂。

[0171] [项18]所述导热性组合物优选为加成反应型有机硅组合物(未固化组合物),更优选为下述组成的复合物。

[0172] (A成分)基体树脂

[0173] 基体树脂含有下述(A1)及(A2)。

[0174] (A1)基础聚合物成分:1分子中包含至少2个与硅原子键合的烯基的直链状有机聚硅氧烷

[0175] (A2)交联成分:1分子中含有至少2个SH基的有机氢聚硅氧烷,相对于所述A1成分中的硅原子键合烯基1摩尔,为低于1摩尔的量

[0176] 除上述(A1)(A2)成分以外,也可以含有不具有反应基的有机聚硅氧烷,例如未反应硅油如二甲基聚硅氧烷。

[0177] 将基础聚合物成分(A1)、交联成分(A2)、未反应硅油和硅烷偶联剂的合计设定为100质量份。

[0178] (B成分)固化催化剂及(C成分)导热性粒子,如项1所述。

[0179] (C)铂系金属催化剂:相对于基体树脂(A成分)以质量单位计为0.01～1000ppm的量

[0180] (D)其它添加剂:含有任意量的硅烷偶联剂、固化延迟剂、着色剂等。

[0181] [项19]一种导热性片材,其含有项1～18中任一项所述的导热性组合物,并进行了

片状成形。

[0182] [项20]根据项19所述的导热性片材,其中,所述导热性片材的厚度为0.2～10mm的范围。

[0183] [项21]一种导热性片材的制造方法,其中,包含在对项1～18中任一项所述的导热性组合物进行真空脱泡、压延、片状成形后使其加热固化来制造导热性片材的工序。

[0184] [项22]根据项21所述的导热性片材的制造方法,其中,所述真空脱泡通过如下的步骤来进行:将所述导热性组合物减压至-0.08～-0.1Pa的压力,放置5～10分钟左右,进行脱泡。

[0185] [实施例]

[0186] 以下采用实施例进行说明。本发明并不限定于实施例。关于各种参数,通过下述记载的方法进行了测定。

[0187] <50%压缩载荷值>

[0188] 压缩载荷的检测方法按照ASTMD575-91:2012。图5是本发明的一个实施方式中使用的压缩载荷检测装置的示意性侧视剖视图。该压缩载荷检测装置1具备试样台2和测力传感器6,在铝板3与5间夹持导热性片材试样4,如图5那样进行安装,通过测力传感器6压缩到规定的厚度。记录厚度的50%压缩时的载荷值的最大载荷值(“50%压缩载荷值(瞬间)”)以及将该压缩保持1分钟后的载荷值“50%压缩载荷值(恒定)”。

[0189] 测定条件

[0190] 试样:圆柱形(直径28.6mm、厚度2mm)

[0191] 压缩率:50%

[0192] 铝板尺寸:圆形(直径28.6mm)(压缩面)

[0193] 压缩速度:5mm/min

[0194] 压缩方式:TRIGGER方式(将感知2N载荷的点作为测定开始位置的方式)

[0195] 测定装置:AIKOH Engineering公司制造的MODEL-1310NW(测力传感器200kgf)

[0196] <导热率>

[0197] 导热性片材的导热率通过瞬态平面热源法(Hot Disk,按照ISO22007-2:2008)进行了测定。该导热率测定装置11如图6A所示的那样,用2个导热性片材试样13a、13b夹着聚酰亚胺薄膜制传感器12,对传感器12外加恒功率使其固定发热,由传感器12的温度上升值分析热特性。传感器12的顶端14的直径为7mm,如图6B所示的那样,形成电极的双螺旋结构,在下部配置有外加电流用电极15和电阻值用电极(温度测定用电极)16。导热率通过以下的式(数学式1)算出。

[0198] [数学式1]

[0199] $$\lambda = \frac{Po \cdot D(\tau)}{\pi^{3/2} \cdot r} \cdot \frac{D(\tau)}{\Delta T(\tau)}$$

[0200] λ:导热率(W/m·K)

[0201] P_0:恒功率(W)

[0202] r:传感器的半径(m)

[0203] $\tau : \sqrt{\alpha \cdot t/r^2}$

[0204] α:试样的热扩散率(m^2/s)

[0205] t:测定时间(s)

[0206] D(τ):无量纲化的τ的函数

[0207] ΔT(τ):传感器的温度上升(K)

[0208] <可塑性>

[0209] 可塑性是按如下求出的:按照JIS K 6300-3、ISO 2007:1991,采用威廉式塑度计(Wallace plastometer),在测定温度23℃下,在2块金属板间以恒定载荷(100N)、恒定时间(15秒)压缩导热性组合物,将压缩后的导热性组合物的厚度(t)除以压缩前的导热性组合物的厚度(t_0),将所得的值作为可塑性($P_0=t/t_0\times100$)求出。P_0越大表示越柔软。制成的固化前脱泡后可塑性是将导热性组合物(复合物)在-0.1Pa的减压状态下脱泡5分钟后的导热性组合物的可塑性。

[0210] (实施例1~6、比较例1~7)

[0211] 1.材料成分

[0212] (1)基体树脂(A成分)

[0213] 使用市售的包含聚有机硅氧烷的双液室温加成固化型有机硅聚合物(有机硅成分)。一方的液(A液)中包含基础聚合物成分(聚有机硅氧烷、A成分中的A1成分)和铂族系金属催化剂,另一方的液(B液)中包含基础聚合物成分(聚有机硅氧烷、A成分中的A1成分)和交联剂成分(A成分中的A2成分)即有机氢聚硅氧烷。A液和B液的比率以质量比计为A:B=100:100。该双液室温加成固化型有机硅聚合物通过在室温下进行混合而加成固化,成为有机硅树脂。

[0214] (2)导热性粒子(B-1~B-4成分)

[0215] 使用表1所述的导热性粒子。平均粒径在基于激光衍射光散乱法的粒度分布测定中,为以体积为基准的累积粒度分布的D50(中值粒径)。作为此种测定器,例如有堀场制作所公司制造的激光衍射/散射式粒子分布测定装置LA-950S2。此外,表中的AlN为氮化铝的缩写。

[0216] • B-1:带圆形氮化铝(D50=5μm)

[0217] • B-1:无定形氮化铝(D50=15μm)

[0218] • B-2:带圆形氮化铝(D50=20μm)

[0219] • B-2:带圆形氮化铝(D50=30μm)

[0220] • B-2:带圆形氮化铝(D50=70μm)

[0221] • B-2:带圆形氮化铝(D50=100μm)

[0222] • B-3:球状氧化铝(D50=75μm)

[0223] • B-4:无定形氧化铝(D50=0.3μm)

[0224] • B-4:无定形氧化铝(D50=0.7μm)

[0225] • B-4:无定形氧化铝(D50=4.0μm)

[0226] • B-4:无定形氧化铝(D50=2.2μm)

[0227] (3)固化催化剂(C成分)

[0228] 作为固化催化剂(C成分),使用铂-乙烯基二硅氧烷络合物(铂族系金属催化剂)。另外,如上所述,双液固化型有机硅聚合物(有机硅成分)中含有铂族系金属催化剂。在调制

各实施例的导热性组合物时,为了使聚有机硅氧烷充分固化,向导热性组合物中添加了追加的铂族系金属催化剂。

[0229] (4)硅烷偶联剂

[0230] 作为硅烷偶联剂,使用癸基三甲氧基硅烷。

[0231] 2.导热性组合物(复合物)

[0232] 对各材料计量所述表1所示的量,并将这些材料放入混合装置中作为导热性组合物。将该导热性组合物以-0.1Pa的减压状态脱泡5分钟。

[0233] 3.片状成形加工

[0234] 用进行了脱模处理的聚对苯二甲酸乙二酯(PET)薄膜夹住上述导热性组合物,通过等速辊,将导热性组合物辊压成形为厚度为2.0mm的片状,然后以此状态进行100℃、15分钟的加热固化,得到导热性片材(导热性硅橡胶片)。将成形加工性能够按上述条件成形时判断为“可能”,将不能成形时判断为“NG”。

[0235] 实施例的条件和结果在表1中示出,比较例的条件和结果在表2中示出。表1及2中,以将基体树脂(A成分、双液室温固化型有机硅聚合物)设定为100质量份(100g)时的量(质量份)记载各材料的量。

[0236] 另外,基体树脂(A成分)、硅烷偶联剂、铂族系金属催化剂的比重都为0.98,氧化铝(B-3成分、B-4成分)的比重为3.98,氮化铝(B-1成分、B-2成分)的比重为3.32。

[0237] 表1

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6
A：双液固化型有机硅聚合物（g）		100	100	100	100	100	100
硅烷偶联剂（g）		4	4	4	4	4	4
铂族系金属催化剂（g）		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
B-1：带圆形AIN、D50=5μm(g)		–	–	–	–	–	230
B-1：无定形AIN、D50=15μm(g)		250	220	250	250	250	–
B-2：带圆形AIN、D50=20μm(g)		100	110	–	–	–	–
B-2：带圆形AIN、D50=30μm(g)		–	–	100	–	–	–
B-2：带圆形AIN、D50=70μm(g)		–	–	–	100	–	–
B-2：带圆形AIN、D50=100μm(g)		–	–	–	–	100	150
B-3：球状氧化铝、D50=75μm(g)		1200	1100	1100	1100	1100	1100
B-4：无定形氧化铝、D50=0.3μm(g)		290	290	–	–	–	–
B-4：无定形氧化铝、D50=0.7μm(g)		–	–	290	290	290	–
B-4：无定形氧化铝、D50=4.0μm(g)		280	–	280	280	280	280
B-4：无定形氧化铝、D50=2.2μm(g)		–	280	–	–	–	–
导热性粒子（B成分）合计质量（B-1+B-2+B-3+B-4）（g）		2120	2000	2020	2020	2020	2050
导热性树脂组合物合计质量（g）		2224.5	2104.5	2124.5	2124.5	2124.5	2154.5
氧化铝合计质量（B-3+B-4）（g）		1170	1670	1670	1670	1670	1670
AIN合计质量（B-1+B-2）（g）		350	330	350	350	350	380
相对于A成分100质量份的B成分的质量份		2120	2000	2020	2020	2020	2050
（B-1）/（B-2）质量比率		2.5	2	2.5	2.5	2.5	1.5
将导热性粒子（B成分）合计设定为100质量%时	氧化铝合计质量%（X）	83.5	83.5	82.7	82.7	82.7	81.5
	B-3：氧化铝质量%、D50=60-80μm	56.6	55.0	54.5	54.5	54.5	53.7
	B-4：氧化铝质量%、D50=低于60μm	26.9	28.5	28.2	28.2	28.2	27.8
	AIN 合计质量%（Y）	16.5	16.5	17.3	17.3	17.3	18.5
	B-1：AIN质量%、D50=低于20μm	11.8	11.0	12.4	12.4	12.4	11.2
	B-2：AIN质量%、D50=20μm以上	4.7	5.5	5.0	5.0	5.0	7.3
	X/Y	5.1	5.1	4.8	4.8	4.8	4.4
导热率（W/mK）		8.2	8.2	8.2	8.3	8.3	7.4
50%压缩载荷值（瞬间）（N）		849	802	830	868	886	860
50%压缩载荷值（稳定）（N）		221	192	220	239	252	222
固化前脱泡后可塑性		45	40	42	43	43	42
成形加工性		可能	可能	可能	可能	可能	可能

[0238] 表2

[0239]

		比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7
A：双液固化型有机硅聚合物（g）		100	100	100	100	100	100	100
硅烷偶联剂（g）		4	4	4	4	4	4	4
铂族系金属催化剂（g）		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
B-1：带圆形AIN、D50=5μm(g)		–	–	–	–	–	–	–
B-1：无定形AIN、D50=15μm(g)		370	100	–	–	270	130	150
B-2：带圆形AIN、D50=20μm(g)		–	250	400	–	100	40	100
B-2：带圆形AIN、D50=30μm(g)		–	–	–	200	–	–	–
B-2：带圆形AIN、D50=70μm(g)		–	–	–	200	–	–	–
B-2：带圆形AIN、D50=100μm(g)		–	–	–	–	–	–	–
B-3：球状氧化铝、D50=75μm(g)		1100	1100	1100	1100	800	1000	1400
B-4：无定形氧化铝、D50=0.3μm(g)		290	290	–	290	290	290	290
B-4：无定形氧化铝、D50=0.7μm(g)		–	–	300	–	–	–	–
B-4：无定形氧化铝、D50=4.0μm(g)		280	–	290	280	280	280	280
B-4：无定形氧化铝、D50=2.2μm(g)		–	280	–	–	–	–	–
导热性粒子（B成分）合计质量(B-1+B-2+B-3+B-4)（g）		2040	2020	2090	2070	1740	1740	2220
导热性树脂组合物合计质量（g）		2144.5	2124.5	2194.	2174.5	1844.5	1844.5	2324.5
氧化铝（B-3+B-4）合计质量（g）		1670	1670	1690	1670	1370	1570	1970
AIN（B-1+B-2）合计质量（g）		370	350	400	400	370	170	250
相对于A成分100质量份的B成分的质量份		2040	2020	2090	2070	1740	1740	2220
(B-1)/(B-2)质量比率		–	0.4	0	0	2.7	3.3	1.5
将导热性粒子（B成分）合计设定为100质量%时	氧化铝合计质量%（X）	81.9	82.7	80.9	80.7	78.7	90.2	88.7
	B-3：氧化铝质量%、D50=60-80μm	53.9	54.5	52.6	53.1	46.0	57.5	63.1
	B-4：氧化铝质量%、D50=低于60μm	28.0	28.2	28.3	27.6	32.7	32.7	25.6
	AIN 合计质量%（Y）	18.1	17.3	19.1	19.3	21.3	9.8	11.3
	B-1：AIN质量%、D50=低于20μm	18.1	5.0	0	0	15.5	7.5	6.8
	B-2：AIN质量%、D50=20μm以上	0	12.4	19.1	19.3	5.7	2.3	4.5
	X/Y	4.5	4.8	4.2	4.2	3.7	9.3	7.8
导热率（W/mK）		7.3	7.5	7.5	*1	6.5	6.4	*1
50%压缩载荷值（瞬间）（N）		1325	2928	4279	*1	500	668	*1
50%压缩载荷值（稳定）（N）		597	1376	2280	*1	167	259	*1
固化前脱泡后可塑性		65	99	99	*1	36	35	*1
成形加工性		NG	NG	NG	NG	可能	可能	NG

[0240] *1:不能复合物化,不能测定。

[0241] 由表1及2得知以下的情况。

[0242] (1)实施例1～5与比较例1～6相比,导热性片材的导热率高、且压缩载荷及固化前

脱泡后的可塑性低。

[0243] (2)与比较例1(仅B-1成分)相比较,实施例1、2通过组合粒径不相同的2种氮化铝(B-1成分、B-2成分)而使导热性片材的载荷值降低。

[0244] (3)实施例1、3、4、5中,即使对粒径大的(B-2)成分进行多种变更,也对导热性片材的载荷值无影响。

[0245] (4)在如比较例1、3、4所示的那样不含(B-1)成分或(B-2)成分中的任一种、或含有2种(B-2)成分时,导热性片材的载荷值高、或不能向导热性组合物中混合。

[0246] (5)比较例5((B-3)成分的含量为规定的范围以下)、比较例6((B-1)成分的含量为规定的范围以下)的导热性片材的导热率及载荷值都降低。

[0247] 本发明的导热性组合物及导热性片材适合作为介于电气电子部件等的发热部与散热体之间的散热片:TIM(热界面材料:Thermal Interface Material)。

[0248] 符号说明

[0249] 1—压缩载荷检测装置

[0250] 2—试样台

[0251] 3、5—铝板

[0252] 4—导热性片材试样

[0253] 6—测力传感器

[0254] 11—导热率测定装置

[0255] 12—传感器

[0256] 13a、13b—导热性片材试样

[0257] 14—传感器的顶端

[0258] 15—外加电流用电极

[0259] 16—电阻值用电极(温度测定用电极)

[0260] 30—散热结构体

[0261] 31a、31b—导热性片材

[0262] 32—散热器

[0263] 32b—散热器侧壁

[0264] 33—电子部件

[0265] 34—布线基板

[0266] 35—吸热器

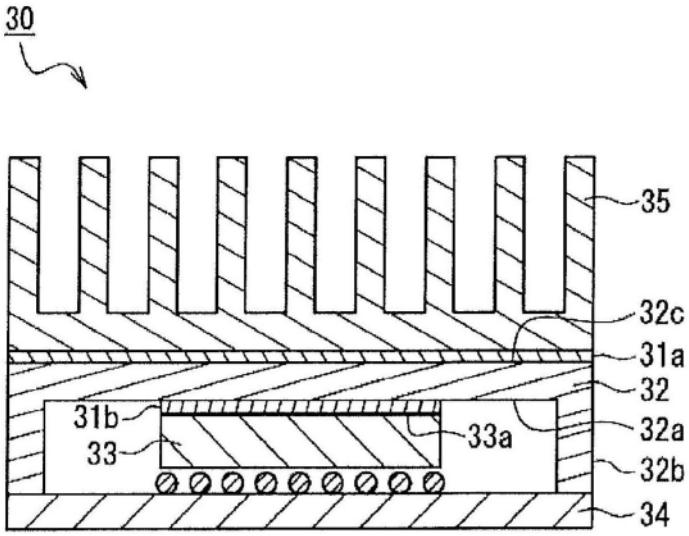


图1

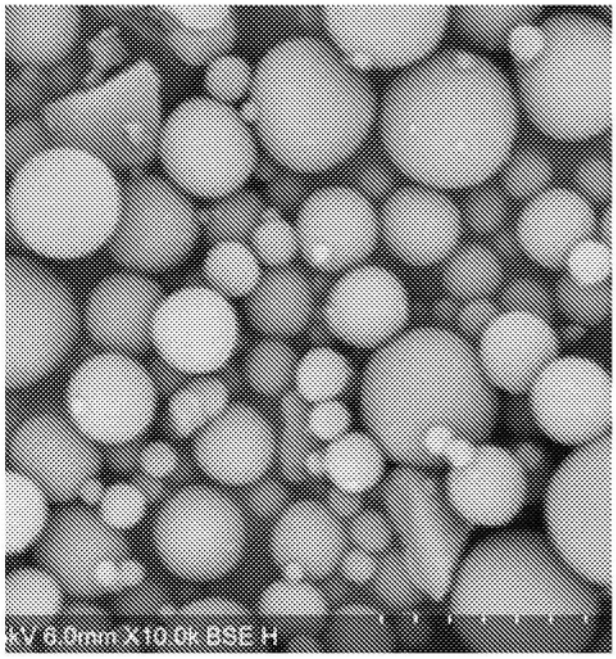


图2

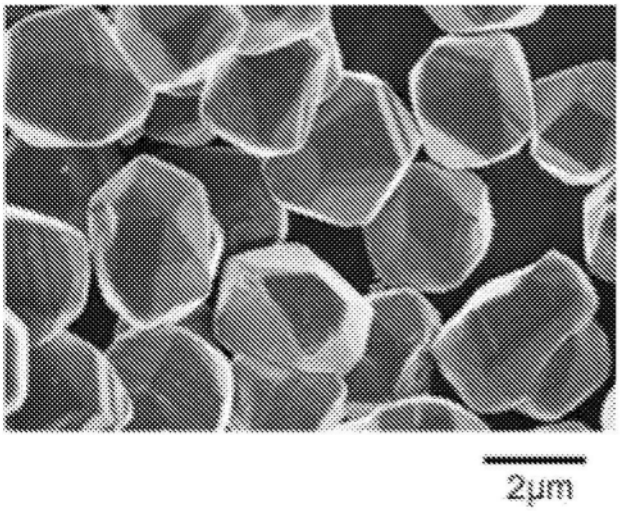


图3

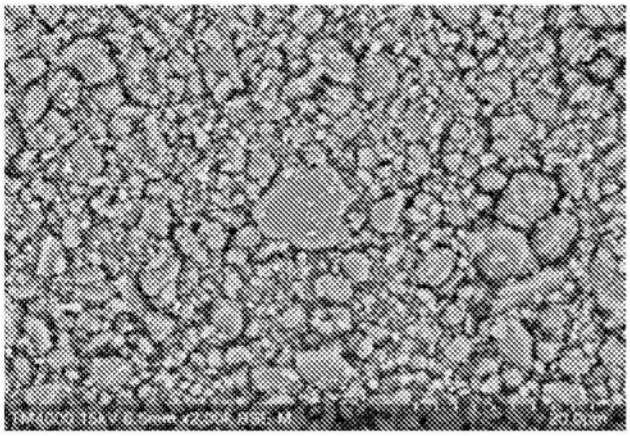


图4

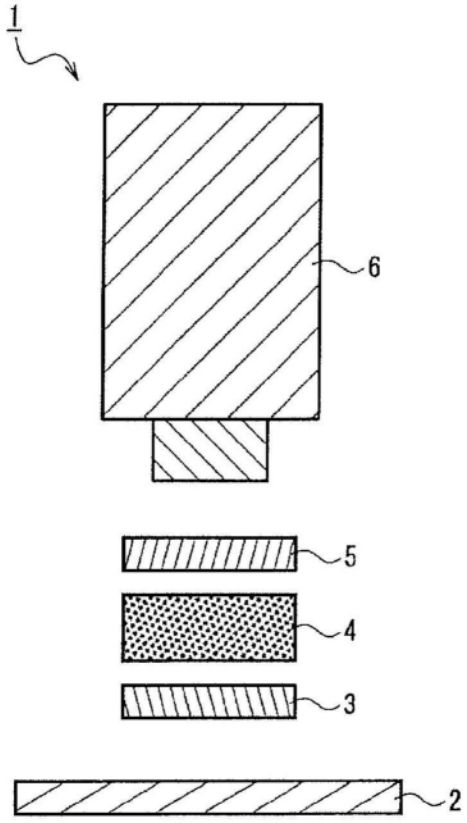


图5

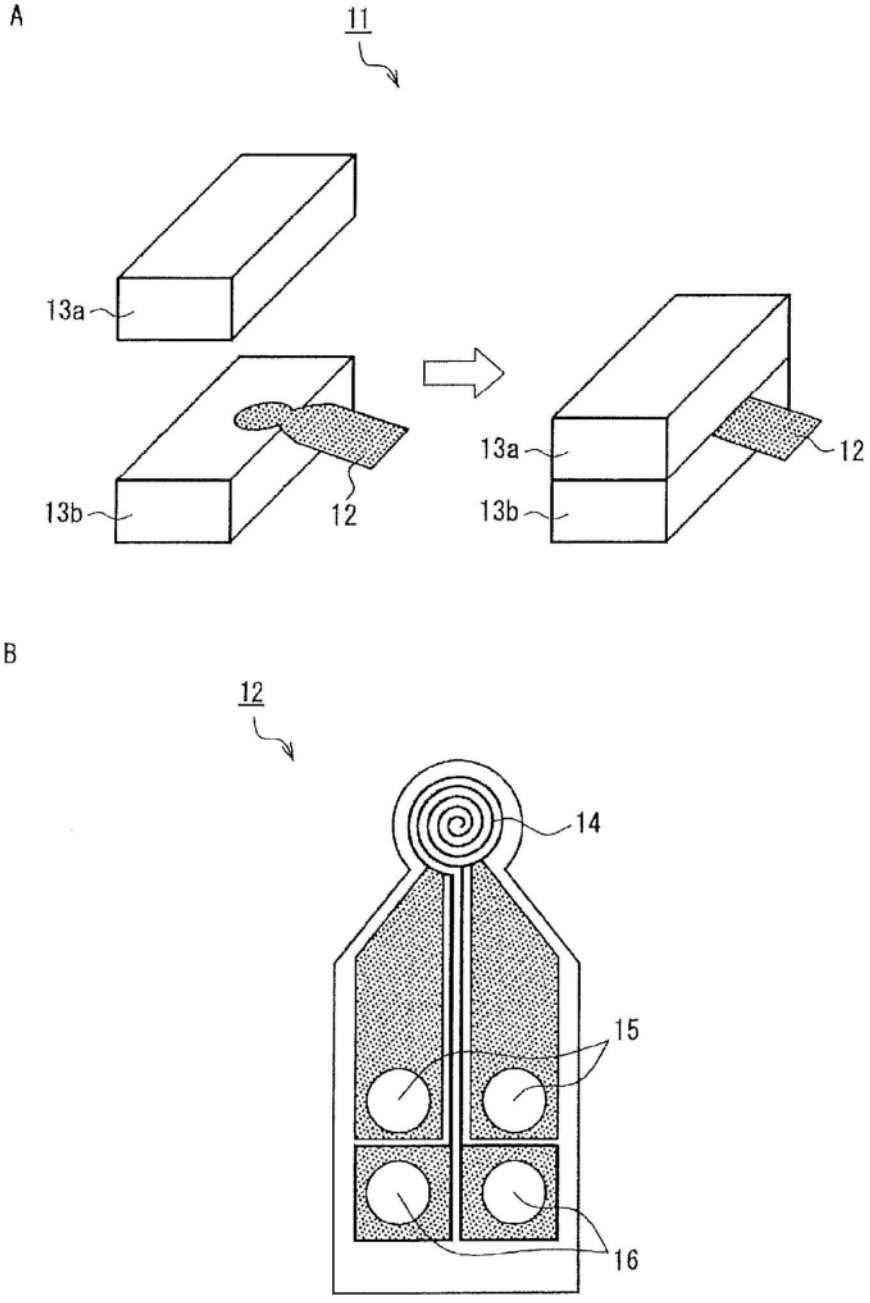


图6