

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510005613.5

[51] Int. Cl.

H01L 23/373 (2006.01)

C08L 83/04 (2006.01)

C08K 3/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 12 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 100565854C

[22] 申请日 2005.1.21

[21] 申请号 200510005613.5

[30] 优先权

[32] 2004.1.23 [33] JP [31] 2004-016155

[73] 专利权人 信越化学工业株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 朝稻雅弥

[56] 参考文献

CN1102841A 1995.5.24

US4374967A 1983.2.22

EP0388201A 1990.9.19

EP0732373A 1996.9.18

审查员 王东涛

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 陈 昕

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 1 页

[54] 发明名称

导热性硅氧烷放热用组合物及其使用方法

[57] 摘要

导热性硅氧烷放热用组合物含有：(a) 具有链烯基的有机聚硅氧烷，(b) 导热性填充材料，(c) 分子中平均具有 2 个以上 Si-H 基的有机氢化聚硅氧烷，其量为使(c)中的 Si-H 基/(a)中的链烯基的摩尔比超过 0.6、不足 10.0，(d) 铂族金属系加成反应催化剂，和(e) 含有脂肪族不饱和基团的挥发性反应控制剂，其量为使(c)中的 Si-H 基/[(a)中的链烯基 + (e)中的不饱和基团]的摩尔比为 0.05~0.5；固化时(e)从表面挥发，表面部分固化，并且中心部成为未固化的状态。该组合物在将其填充到被放热物和散热部件之间的位移性的间隙后，加热而使表面固化时，无垂落，即使对于间隙的位移也不从被放热物上剥离，对于被放热物不产生过剩的应力，显示良好的放热特性。

1. 导热性硅氧烷放热用组合物，其特征在于：含有

(a) 具有链烯基的有机聚硅氧烷，

(b) 导热性填充材料，

(c) 分子中平均具有 2 个以上与硅原子直接结合的氢原子的有机氢化聚硅氧烷，其量为使 (c) 组分中的与硅原子直接结合的氢原子/

(a) 组分中的链烯基的摩尔比超过 0.6、不足 10.0，

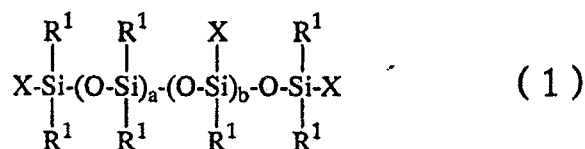
(d) 铂族金属系加成反应催化剂，

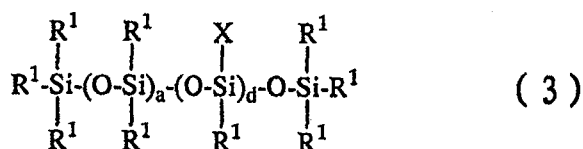
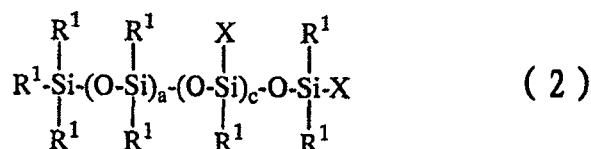
(e) 含有脂肪族不饱和基团的挥发性反应控制剂，用于控制 (a) 组分中的链烯基和 (c) 组分中的 Si-H 基的加成反应，该反应控制剂选自具有脂肪族不饱和基团的氯化物、具有脂肪族不饱和基团的硫化物、具有脂肪族不饱和基团的磷化物、炔属醇化合物，在 150℃ 下的蒸汽压为 1hPa 以上，该反应控制剂的量为使 (c) 组分中的与硅原子直接结合的氢原子/[(a) 组分中的链烯基+ (e) 组分中的不饱和基团] 的摩尔比为 0.05 ~ 0.5；

固化时上述 (e) 组分从表面挥发，表面部分成为固化状态，并且中心部成为未固化的状态。

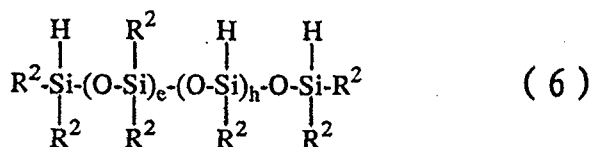
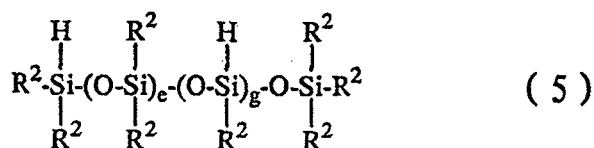
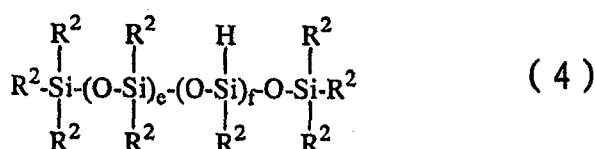
2. 权利要求 1 所述的导热性硅氧烷放热用组合物，其特征在于：挥发性反应控制剂 (e) 为炔属醇化合物。

3. 权利要求 1 或 2 所述的导热性硅氧烷放热用组合物，其中，(a) 组分的有机聚硅氧烷选自下述通式 (1) ~ (3) 所示物质，(c) 组分的有机氢化聚硅氧烷选自下述通式 (4) ~ (6) 所示物质，





式中， R^1 独立地为不含有脂肪族不饱和键的非取代或取代的1价烃基，X为链烯基，a、b为0或大于0的正数，c、d为正数；



式中， R^2 为不含有脂肪族不饱和键的非取代或取代的1价烃基，e、h为0或大于0的正数，f为2以上的正数，g为1以上的正数。

4. 权利要求1或2所述的导热性硅氧烷放热用组合物，其中，导热性填充材料(b)为选自金属、氧化物、氮化物、碳化物和人工金刚石的至少1种。

5. 导热性硅氧烷放热用组合物的使用方法，其特征在于：将权利要求1或2所述的导热性硅氧烷放热用组合物填充到放热性电子零件和散热部件之间后，加热组合物，使该组合物中的(e)组分从组合物表面挥发，从而使其表面固化，并且使中心部成为未固化的状态。

导热性硅氧烷放热 用组合物及其使用方法

技术领域

本发明涉及混合了导热性填充材料的硅氧烷放热用组合物，特别涉及为了发热性电子零件的放热，作为安装于发热性电子零件的热界面和散热器或电路基板等散热部件之间的导热材料有效的导热性硅氧烷放热用组合物及其使用方法。

背景技术

电子机器中使用的 CPU、激励 IC 和存储器等电子零件伴随着高性能化、高速化、小型化、高集成化，其自身产生大量热，该热产生的芯片温度上升引起芯片的运转不良、破坏。因此，提出了用于抑制运行中的电子零件温度上升的多种放热方法和其中使用的放热部件。

以往，在电子机器等中，为了抑制运行中的电子零件的温度上升，一直使用应用了铝或铜等导热率高的金属板的散热器等散热部件。

这里，为了将电子零件产生的热高效地传给散热部件，将具有柔软性的片材或脂膏装在放热性电子零件和散热部件之间，通过该片材或脂膏实现了从放热性电子零件到散热器等散热部件的热传导。

这些片材和脂膏当散热部件被固定于电子零件及其附近，以压紧的状态使用时是非常有效的，但当放热性电子零件和散热部件之间存在宽的间隙时则存在问题。

当在该电子零件和散热部件之间存在宽的间隙时，对于脂膏而言，要涂布将该间隙填埋的量是困难的，即使能够涂布，存在不能保持形状而流出的问题。

此外，通过使用橡胶片可以容易地将该间隙填埋，但由于环境温度或振动而使电子零件和放热部件的间隙变窄时，放热性电子零件上产生的应力过大，有可能使放热性电子零件破损。

作为本发明所关联的公知文献，包括以下文献。

专利文献 1：特开 2002-33427 号公报

专利文献 2：特开 2002-261206 号公报

发明内容

本发明鉴于上述问题而提出，目的在于提供能够将放热性电子零件等被放热物和散热部件之间的位移性的间隙填埋，并且具有良好的放热特性的导热性硅氧烷放热用组合物及其使用方法。

本发明者为了达成上述目的进行了锐意研究，其结果发现：将含有（a）具有链烯基的有机聚硅氧烷，（b）导热性填充材料，（c）分子中平均具有 2 个以上与硅原子直接结合的氢原子的有机氢化聚硅氧烷，其量为使（c）组分中的与硅原子直接结合的氢原子/（a）组分中的链烯基的摩尔比超过 0.6 不足 10.0，（d）铂族金属系加成反应催化剂，和（e）含有脂肪族不饱和基团的挥发性反应控制剂，其量为使（c）组分中的与硅原子直接结合的氢原子/[（a）组分中的链烯基+（e）组分中的不饱和基团]的摩尔比为 0.05~0.5 的导热性硅氧烷放热用组合物安装到放热性电子零件等被放热物和散热部件的间隙，然后加热放热用组合物时，（e）组分从该放热用组合物的表面挥发，其表面固化从而保持形状，并且中心部为未固化的状态，因此即使被放热物与散热部件的间隙位移，由于沿该位移进行变形，因此不会产生过剩的应力，从而获得良好的放热特性，从而完成了本发明。

因此，本发明提供以下所示的导热性硅氧烷放热用组合物及其使用方法。

[1]、导热性硅氧烷放热用组合物，其特征在于：含有

（a）具有链烯基的有机聚硅氧烷，

（b）导热性填充材料，

（c）分子中平均具有 2 个以上与硅原子直接结合的氢原子的有机氢化聚硅氧烷，其量为使（c）组分中的与硅原子直接结合的氢原子/（a）组分中的链烯基的摩尔比超过 0.6、不足 10.0，

（d）铂族金属系加成反应催化剂，

(e) 含有脂肪族不饱和基团的挥发性反应控制剂，其量为使(c)组分中的与硅原子直接结合的氢原子/[(a)组分中的链烯基+(e)组分中的不饱和基团]的摩尔比为 0.05 ~ 0.5；

固化时上述(e)组分从表面挥发，表面部分成为固化状态，并且中心部成为未固化的状态。

[2]、[1]所述的导热性硅氧烷放热用组合物，其特征在于：挥发性反应控制剂(e)为炔属醇化合物。

[3]、[1]或[2]所述的导热性硅氧烷放热用组合物，其特征在于：导热性填充材料(b)为选自金属、氧化物、氮化物、碳化物和人工金刚石的至少1种。

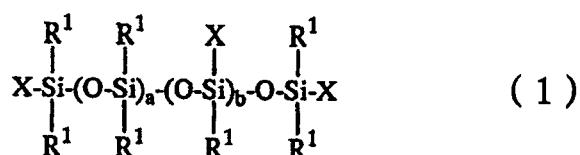
[4]、导热性硅氧烷放热用组合物的使用方法，其特征在于：将上述导热性硅氧烷放热用组合物填充到放热性电子零件和散热部件的间隙后，加热组合物，使该组合物中的(e)组分从组合物表面挥发，从而使其表面固化，并且使中心部成为未固化的状态。

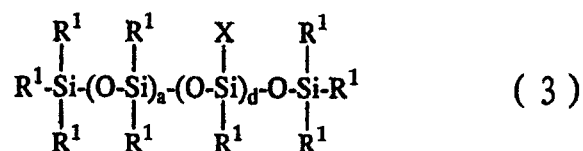
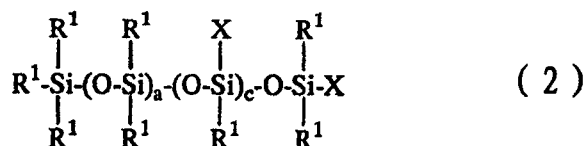
在本发明中，位移意味着被放热物和散热部件的间隙因环境温度或振动而变宽或变窄。

本发明的导热性硅氧烷放热用组合物，在将其填充到放热性电子零件等被放热物和散热部件之间的位移性的间隙后，加热而只使表面固化时，无垂落，即使对于间隙的位移也不从被放热物上剥离，对于被放热物不产生过剩的应力，显示良好的放热特性。

具体实施方式

本发明中使用的(a)组分的有机聚硅氧烷在1分子中优选具有2个以上的链烯基，通常优选主链部分基本上由二有机基硅氧烷重复单元构成。作为(a)组分的具体例，可以列举下述通式(1)~(3)所示的有机聚硅氧烷。





(式中, R^1 独立地为不含有脂肪族不饱和键的非取代或取代的 1 价烃基, X 为链烯基, a 、 b 为 0 或大于 0 的正数, c 、 d 为正数。)

在上述式中, 作为 R^1 的不含有脂肪族不饱和键的非取代或取代的 1 价烃基, 可以列举例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基等烷基, 环戊基、环己基、环庚基等环烷基, 苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、联苯基等芳基, 苄基、苄基乙基、苄基丙基、甲基苄基等芳烷基, 以及与这些基团的碳原子结合的氢原子的一部分或全部被氟、氯、溴等卤素原子、氰基等取代的基团, 例如氯甲基、2-溴乙基、3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基、氯苯基、氟苯基、氟乙基、3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己基等 C_{1-10} , 特别是 C_{1-6} 的基团, 其中优选甲基、乙基、丙基、氯甲基、溴乙基、3,3,3-三氟丙基、氟乙基等 C_{1-3} 的非取代或取代的烷基, 和苯基、氯苯基、氟苯基等非取代或取代的苯基。此外, 全部 R^1 可以相同, 也可以不同。

作为 X 的链烯基, 可以列举例如乙烯基、烯丙基、丙烯基、异丙烯基、丁烯基、己烯基、环己烯基等通常 C_{2-8} 左右的基团, 其中优选乙烯基、烯丙基等低级链烯基, 特别优选乙烯基。

式中, a 为 0 或大于 0 的正数, 优选为满足 $10 \leq a < 10000$ 的正数, 更优选为满足 $50 \leq a < 2000$ 的正数, 进一步优选为满足 $100 \leq a < 1000$ 的正数。 b 为 0 或大于 0 的正数, 优选为 $0 \leq b/(a+b) \leq 0.5$, 更优选 $0 \leq b/(a+b) \leq 0.1$ 。 c 为正数, 优选 $0 < c/(a+c) \leq 0.5$, 更优选 $0 < c/(a+c) \leq 0.1$ 。 d 为正数, 优选 $0 < d/(a+d) \leq 0.5$, 更优选 $0 < d/(a+d)$

≤ 0.1 。

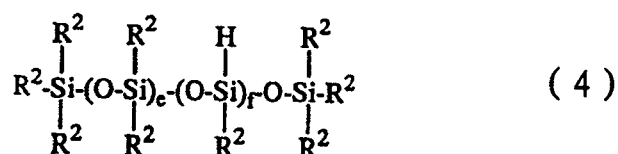
该有机聚硅氧烷可以1种单独使用，也可以将多个不同的并用。此外，该有机聚硅氧烷根据JIS Z 8803测定的25℃的粘度优选为0.5~10000mm²/s，更优选为1.0~1000mm²/s。

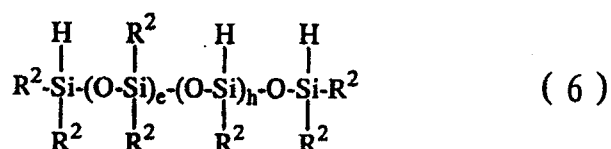
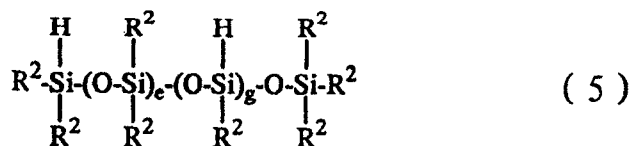
本发明中使用的(b)组分的导热性填充材料，可以使用非磁性的铜、铝等金属，氧化铝、二氧化硅、氧化镁、氧化铁红、氧化铍、氧化钛、氧化锆等金属氧化物，氮化铝、氮化硅、氮化硼等金属氮化物，人工金刚石或碳化硅等一般作为导热性填充材料的物质。

这些导热性填充材料使用平均粒径为0.1~100μm，优选0.5~50μm，更优选0.5~30μm。如果不足0.1μm，则组合物的粘度过高，有时处理性差，如果超过100μm，则组合物的粘性消失，有时稍有位移则崩溃。这些填充材料可以1种单独使用，也可以将多种混合使用。此外，也可以使用2种以上平均粒径不同的粒子。在本发明中，平均粒径可以作为例如激光衍射法等求出的重量平均值（或中值径）等求出。

导热性填充材料的配合量相对于(a)组分100质量份，优选为300~5000质量份，更优选500~3000质量份。导热性填充材料的配合量如果超过5000质量份，间隙产生位移时对于被放热体的应力有可能过大，如果不足300质量份，有时无法获得所需的导热性。

本发明中使用的(c)组分的有机氢化聚硅氧烷在分子中平均具有2个以上与硅原子直接结合的氢原子(Si-H基)，作为该有机氢化聚硅氧烷，可以使用下述平均结构式(4)~(6)所示单一物质或混合物。





(式中, R^2 为不含有脂肪族不饱和键的非取代或取代的 1 价烃基, e 、 h 为 0 或大于 0 的正数, f 为 2 以上的正数, g 为 1 以上的正数。)

在式 (4) ~ (6) 中, 作为 R^2 的不含有脂肪族不饱和键的非取代或取代的 1 价烃基, 可以列举例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基等烷基, 环戊基、环己基、环庚基等环烷基, 苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、联苯基等芳基, 苄基、苄基乙基、苄基丙基、甲基苄基等芳烷基, 以及与这些基团的碳原子结合的氢原子的一部分或全部被氟、氯、溴等卤素原子、氰基等取代的基团, 例如氯甲基、2-溴乙基、3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基、氯苯基、氟苯基、氟乙基、3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己基等基团, 代表的基团是 C_{1-10} , 特别是 C_{1-6} 的基团, 优选甲基、乙基、丙基、氯甲基、溴乙基、3,3,3-三氟丙基、氟乙基等 C_{1-3} 的非取代或取代的烷基, 和苯基、氯苯基、氟苯基等非取代或取代的苯基。此外, 并不限定全部 R^2 都相同。式 (4) ~ (6) 中的 e 为 0 或大于 0 的正数, h 为 0 或大于 0 的正数, f 为 2 以上的正数, g 为 1 以上的正数, h 优选为大于 0 的正数。

(C) 组分的配合量以 (C) 组分中的 Si-H 基 / (a) 组分中链烯基的摩尔比表示, 为大于 0.6 不足 10.0 的量, 优选 1.0 ~ 5.0 的量。如果为 0.6 以下, 组合物表面的固化不充分, 如果为 10.0 以上, 则固化到了内部。

本发明中使用的 (d) 组分的铂族金属系固化催化剂为用于促进 (a) 组分中的链烯基和 (c) 组分中的 Si-H 基的加成反应的催化剂, 可以列举公知的用于氢化硅烷化反应的催化剂。作为其具体例, 可以

列举例如铂（包括铂黑）、铑、钯等铂族金属单体， $\text{H}_2\text{PtCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaHPtCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KHPtCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{PtCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{PtCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 PtCl_2 、 $\text{Na}_2\text{HPtCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （式中， n 为0~6的整数，优选0或6）等氯化铂、氯铂酸和氯铂酸盐，醇改性氯铂酸，氯铂酸和烯烃的络合物，将铂黑、钯等铂族金属附载到氧化铝、二氧化硅、碳等载体上的催化剂，铑-烯烃络合物，氯三（三苯基膦）铑（威尔金森催化剂），氯化铂、氯铂酸或氯铂酸盐与含有乙烯基的硅氧烷，特别是含有乙烯基的环状硅氧烷的络合物等。

（d）组分的使用量可以为所谓的催化剂量，通常以铂族金属元素相对于组分（a）的质量换算表示，为0.1~1000ppm，优选0.5~500ppm，更优选1.0~200ppm左右。如果不足0.1ppm，有时组合物表面没有固化，如果超过1000ppm，在经济上是不利的。

（e）组分的具有脂肪族不饱和基团的挥发性反应控制剂对在（d）组分存在下进行的（a）组分中的链烯基和（c）组分中的Si-H基的加成反应进行控制，为了实现所需的表面固化性，需要利用安装工序中的加热或放热性电子零件的运行进行挥发。所需的挥发性为150℃下的蒸汽压是1hPa以上。蒸汽压的上限并无特别限制，但由于在配合时在室温下必须为液体和结晶，因此优选具有60℃以上的沸点。蒸汽压在150℃下如果不足1hPa，有可能无法获得所需的表面固化性，如果在60℃下超过1024hPa，在配合时会挥发，有可能不能为规定的配合。

作为（e）组分的具体例，可以列举具有脂肪族不饱和基团的氮化物、具有脂肪族不饱和基团的硫化物、具有脂肪族不饱和基团的磷化物、炔属醇化合物等，其中，优选对金属无腐蚀性的炔属醇。

（e）组分的使用量以（c）组分中的Si-H基/[(a)组分中的链烯基+（e）组分中的不饱和基团]的摩尔比表示，为0.05~0.5，优选0.1~0.5的量。如果（c）组分中的与硅原子直接结合的氢原子/[(a)组分中的链烯基+（e）组分中的不饱和基团]超过0.5，则将组合物设置在被放热部位后，会固化到内部。此外，当不足0.05时，将组合物设置在被放热部位后，由于安装工序中的加热或放热性电子零件的运

行而发泡，或由于剩余的(e)组分挥发而使组合物产生收缩，在组合物中产生开裂等。

此外，在不损害本发明目的的范围内，可以在本发明的导热性硅氧烷放热用组合物中添加导热性填充材料的表面处理剂、用于着色的颜料-染料、阻燃性给予剂、内添脱模剂等用于使功能提高的各种添加剂。

通过将(a)~(e)组分混炼，可以制备所需的硅氧烷放热用组合物。混炼时可以使用行星式混合机、品川式万能搅拌器、混合研磨机、捏合机、双辊、三辊等在将粉体和液体混炼时使用的混合机。

这样制备的本发明的导热性硅氧烷放热用组合物，通过填充到放热性电子零件和散热器等散热部件的间隙中，然后进行加热，只有反应控制剂挥发的表面部分固化从而保持形状，即使被放热物与散热部件的间隙位移，由于沿该位移进行变形，因此不会对放热性电子零件等产生应力，显示良好的放热特性。

加热条件可以为与一般的硅氧烷 RTV 橡胶的固化条件相同的条件，但也可以利用被放热元件运行时产生的热进行表面固化。当积极加热时，优选在 60~150℃气氛中放置 1 分~12 小时。

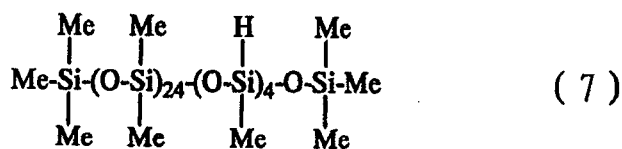
实施例

以下列举实施例和比较例对本发明进行具体说明，但本发明并不限于下述的实施例。在下述例子中，粘度表示根据 JIS Z 8803 测定的 25℃的值，平均粒径表示用激光衍射法测定的值。

[实施例 1]

将具有 10000mm²/s 的粘度、两末端具有乙烯基的二甲基聚硅氧烷 (Vi 基含量: 0.00525mol/100g) 100g、具有 1μm 的平均粒径的氧化铝 500g 装入品川式万能搅拌机中，混合 60 分钟后，添加氯铂酸的 2-乙基己醇溶液 (铂元素量为 2.0 质量%) 0.2g、作为反应控制剂的乙炔基环己醇的甲苯溶液 (50 质量%) 4.0g、下述式 (7) 所示的有机氢化聚硅氧烷 (Si-H 基量: 0.00184mol/g) 5.0g，对于各个添加物进行混合 10 分钟，最后在 -700mmHg 的减压条件下混合 10 分钟，得到组合

物 a。



[比较例 1]

将具有 $10000\text{mm}^2/\text{s}$ 的粘度、两末端具有乙烯基的二甲基聚硅氧烷 (Vi 基含量: $0.00525\text{mol}/100\text{g}$) 100g 、具有 $1\mu\text{m}$ 的平均粒径的氧化铝 500g 装入品川式万能搅拌机中, 混合 60 分钟后, 添加氯铂酸的 2-乙基己醇溶液 (铂元素量为 2.0 质量%) 0.2g 、作为反应控制剂的乙炔基环己醇的甲苯溶液 (50 质量%) 0.1g 、上述式 (7) 所示的有机氢化聚硅氧烷 5.0g , 对于各个添加物进行混合 10 分钟, 最后在 -700mmHg 的减压条件下混合 10 分钟, 得到组合物 b。

[比较例 2]

将具有 $10000\text{mm}^2/\text{s}$ 的粘度、两末端具有乙烯基的二甲基聚硅氧烷 (Vi 基含量: $0.00525\text{mol}/100\text{g}$) 100g 、具有 $1\mu\text{m}$ 的平均粒径的氧化铝 500g 装入品川式万能搅拌机中, 混合 60 分钟后, 添加氯铂酸的 2-乙基-己醇溶液 (铂元素量为 2.0 质量%) 0.2g 、作为反应控制剂的乙炔基环己醇的甲苯溶液 (50 质量%) 30g 、上述式 (7) 所示的有机氢化聚硅氧烷 5.0g , 对于各个添加物进行混合 10 分钟, 最后在 -700mmHg 的减压条件下混合 10 分钟, 得到组合物 c。

[实施例 2]

将具有 $10000\text{mm}^2/\text{s}$ 的粘度、两末端具有乙烯基的二甲基聚硅氧烷 (Vi 基含量: $0.00525\text{mol}/100\text{g}$) 100g 、具有 $1\mu\text{m}$ 的平均粒径的氧化铝 500g 装入品川式万能搅拌机中, 混合 60 分钟后, 添加氯铂酸的 2-乙基-己醇溶液 (铂元素量为 2.0 质量%) 0.2g 、作为反应控制剂的 3-甲基-1-丁炔-3-醇 4.0g 、上述式 (7) 所示的有机氢化聚硅氧烷 5.0g , 对于各个添加物进行混合 10 分钟, 最后在 -700mmHg 的减压条件下混合 10 分钟, 得到组合物 d。

[比较例 3]

将具有 $10000\text{mm}^2/\text{s}$ 的粘度、两末端具有乙烯基的二甲基聚硅氧烷

(Vi 基含量: 0.00525mol/100g) 100g、具有 1 μ m 的平均粒径的氧化铝 500g 装入品川式万能搅拌机中, 混合 60 分钟后, 添加氯铂酸的 2-乙基-己醇溶液(铂元素量为 2.0 质量%) 0.2g、作为反应控制剂的 3-甲基-1-丁炔-3-醇 0.1g、上述式(7)所示的有机氢化聚硅氧烷 5.0g, 对于各个添加物进行混合 10 分钟, 最后在-700mmHg 的减压条件下混合 10 分钟, 得到组合物 e。

[比较例 4]

将具有 10000mm²/s 的粘度、两末端具有乙烯基的二甲基聚硅氧烷 (Vi 基含量: 0.00525mol/100g) 100g、具有 1 μ m 的平均粒径的氧化铝 500g 装入品川式万能搅拌机中, 混合 60 分钟后, 添加氯铂酸的 2-乙基-己醇溶液(铂元素量为 2.0 质量%) 0.2g、作为反应控制剂的 3-甲基-1-丁炔-3-醇 30g、上述式(7)所示的有机氢化聚硅氧烷 5.0g, 对于各个添加物进行混合 10 分钟, 最后在-700mmHg 的减压条件下混合 10 分钟, 得到组合物 f。

[比较例 5]

将具有 10000mm²/s 的粘度、两末端具有乙烯基的二甲基聚硅氧烷 (Vi 基含量: 0.00525mol/100g) 100g、具有 1 μ m 的平均粒径的氧化铝 500g 装入品川式万能搅拌机中, 混合 60 分钟后, 最后在-700mmHg 的减压条件下混合 10 分钟, 得到组合物 g。

使用上述实施例 1、2 和比较例 1~5 中制备的组合物 a~g, 采用下述的方法测定热阻、有无空隙、垂落性、剥离性、压缩应力。将这些的结果示于表 1。

《热阻》

将组合物 a~g 分别适量地放置到插入了热电偶的铝块上, 从组合物上放置 2SD923 型晶体管, 如图 1 所示, 进行固定使组合物达到 1mm 的厚度, 将从晶体管溢出的部分清除。在 120℃的气氛下将其放置 5 分钟, 然后向 2SD923 型晶体管外加 10W 的电力。由外加电力开始 10 分钟后的 2SD923 型晶体管的温度 T1 (℃) 和铝块的温度 T2 (℃), 通过以下的计算式计算出各组合物热阻。

计算式：热阻（℃/W）=[T1（℃）-T2（℃）]/10（W）

《有无空隙》

将 1.0g 的组合物 a～g 分别放置在 5cm 方形的玻璃板上，在 120℃的气氛下将其放置 5 分钟后，目视确认有无产生空隙。

《垂落性》

将 1.0g 的组合物 a～g 分别放置在 5cm 方形的玻璃板上，设置 1mm 的垫板，用另外的同样大小的玻璃板夹持固定。在 120℃的气氛下将其放置 5 分钟后，垂直立起放置 24 小时，确认垂落性。

《剥离性》

将 1.0g 的组合物 a～g 分别放置在 5cm 方形的玻璃板上，设置 1mm 的垫板，用另外的同样大小的玻璃板夹持固定。在 120℃的气氛下将其放置 5 分钟后，将玻璃板的间隙扩大到 1.2mm，确认组合物是否从玻璃上剥离。

《压缩应力》

将 1.0g 的组合物 a～g 分别放置在 5cm 方形的铝板上，设置 1mm 的垫板，用另外的同样大小的铝板夹持固定。在 120℃的气氛下将其放置 5 分钟后，取掉垫板，使用岛津制作所制オートグラフ AG-1，以 0.5mm/min 的速度压缩到 0.8mm，测定 10 分钟后的应力。

表 1

组合物	实施例 1	比较例 1	比较例 2	实施例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5
Si-H/Vi ^{*1}	1.75						—
控制剂 ^{*3}	乙炔基环己醇的甲苯溶液 (50 质量%)			3-甲基-1-丁炔-3-醇			无
控制剂添加 量 (g)	4.0	0.1	30	4.0	0.1	30	—
Si-H/不饱和 基团 ^{*2}	0.43	1.63	0.04	0.17	1.43	0.03	—
测定结果							
热阻 (℃/W)	1.97	1.96	3.54	2.05	1.98	4.54	2.21
有无空隙	无	无	有	无	无	有	无
有无垂落	无	无	无	无	无	无	有
扩大间隙时的 剥离	无	有	无	无	有	无	无
压缩应力 (MPa)	0.0	1.7	0.0	0.0	1.5	0.0	0.0

*1: 有机氢化聚硅氧烷中与硅原子直接结合的氢原子摩尔量/含有乙烯基的二甲基聚硅氧烷中的乙炔基摩尔量

*2: 有机氢化聚硅氧烷中与硅原子直接结合的氢原子摩尔量/[含有乙烯基的二甲基聚硅氧烷中的乙炔基摩尔量+反应控制剂的不饱和基摩尔量]

*3: 控制剂的沸点

乙炔基环己醇: 沸点 180℃

3-甲基-1-丁炔-3-醇: 沸点 102-105℃

可以确认, 本发明的导热性硅氧烷放热用组合物在填充到间隙时, 显示良好的放热特性, 无垂落, 即使对于间隙的位移也不从被放热物上剥离, 对于被放热物不产生过剩的应力。

附图说明

图 1 为本发明实施例中热阻测定的说明图。

符号说明

- 1: 2SD923 型晶体管
- 2: 铝块
- 3: 热电偶 (晶体管: T1)
- 4: 热电偶 (铝块: T2)
- 5: 放热组合物

图1

