



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119137215 A

(43) 申请公布日 2024.12.13

(21) 申请号 202380023213.3

(22) 申请日 2023.02.03

(30) 优先权数据

2022-029345 2022.02.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.08.22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/003586 2023.02.03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/162636 JA 2023.08.31

(71) 申请人 信越化学工业株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 久保野瞳子 什谦一

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002

专利代理师 田凌宇 谢顺星

(51) Int.Cl.

C08L 83/07 (2006.01)

C08K 3/013 (2006.01)

C08K 3/08 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08K 5/5419 (2006.01)

C08L 83/05 (2006.01)

C08L 83/06 (2006.01)

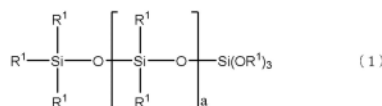
权利要求书2页 说明书13页

(54) 发明名称

导热性有机硅组合物

(57) 摘要

本发明提供一种导热性有机硅组合物,其包含:(A)一分子中具有至少2个烯基的有机聚硅氧烷,其为100质量份;(B)一分子中具有至少2个键合于硅原子的氢原子的有机氢聚硅氧烷,其为使(B)成分的(Si-H基的个数)/(A)成分的(烯基的个数)为0.5~3.0的量;(C)包含一种以上的导热性粉末的填充剂,其为800~20,000质量份;(D)式(1)的水解性有机聚硅氧烷,其为20~400质量份;(E)式(2) $R^2_b Si(OR^3)_{4-b}$ 所示的有机硅烷,其为0.01~100质量份;(F)铂或铂化合物,其中铂原子为(A)成分的0.1~500ppm;及(G)反应控制剂,其为0.01~1质量份。由此,提供一种导热性有机硅组合物,其即便在高温高湿下热阻值仍不会恶化,即便在高温下也不会发生高弹性模量化,不会产生空隙且导热系数高。



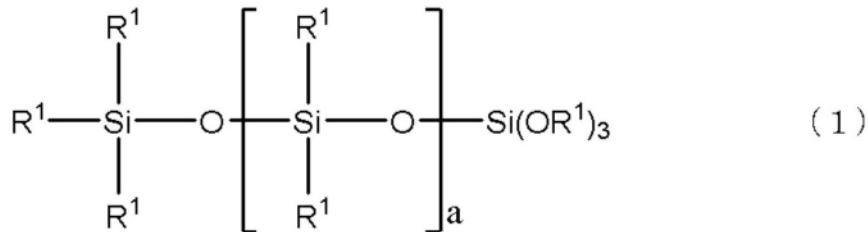
1. 一种导热性有机硅组合物,其特征在于,其包含:

(A) 一分子中具有至少2个烯基的有机聚硅氧烷,其为100质量份;

(B) 一分子中具有至少2个键合于硅原子的氢原子的有机氢聚硅氧烷,其为使所述(B)成分的Si-H基的个数与所述(A)成分的烯基的个数比(Si-H基的个数)/(烯基的个数)为0.5~3.0的量;

(C) 包含一种以上的导热性粉末的填充剂,其为800~20,000质量份;

(D) 下述通式(1)所表示的水解性有机聚硅氧烷,其为20~400质量份,
[化学式1]



通式(1)中的R¹表示任选具有取代基的碳原子数为1~10的一价烷基,各个R¹任选相同或不同,并且a为5~100;

(E) 下述通式(2)所示的有机硅烷,其为0.01~100质量份,



通式(2)中,R²为选自碳原子数为14~20的任选具有取代基的饱和或不饱和的一价烷基、环氧基、(甲基)丙烯酰基中的1种以上的基团,R³为碳原子数为1~6的烷基,b为1~3的整数;

(F) 铂或铂化合物的催化剂,其为以铂原子计成为所述(A)成分的0.1~500ppm的量;及

(G) 反应控制剂,其为0.01~1质量份。

2. 根据权利要求1所述的导热性有机硅组合物,其特征在于,所述(A)成分的黏度在25℃下为10~100,000mm²/s。

3. 根据权利要求1或2所述的导热性有机硅组合物,其特征在于,所述(C)成分包含铝粉末与氧化锌粉末。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的导热性有机硅组合物,其特征在于,所述(E)成分的所述R²为碳原子数为14~20的烷基。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的导热性有机硅组合物,其特征在于,所述(E)成分的所述R²为碳原子数为16~20的烷基。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的导热性有机硅组合物,其特征在于,所述(G)成分包含乙炔化合物、氮化合物、有机磷化合物、脒化合物及有机氯化物中的任意一种以上。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的导热性有机硅组合物,其特征在于,所述导热性有机硅组合物在25℃下的黏度在50~1,000Pa·s的范围内。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的导热性有机硅组合物,其特征在于,即便在高加速应力试验(130℃,湿度85%,96小时)后,所述导热性有机硅组合物的固化物的热阻值也不比高加速应力试验前高1.5mm²·K/W以上。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的导热性有机硅组合物,其特征在于,用2片玻璃板夹持所述导热性有机硅组合物,并以150℃固化60分钟而成的固化物,在重复5次以260℃加

热5分钟的工序后,仍不会观察到空隙。

10.根据权利要求1~9中任一项所述的导热性有机硅组合物,其特征在于,所述导热性有机硅组合物的固化物在25°C下利用Asker C测得的硬度为10以上。

11.根据权利要求1~10中任一项所述的导热性有机硅组合物,其特征在于,所述导热性有机硅组合物的固化物即便实施加热试验,其拉伸模量也不会比实施所述加热试验前上升20MPa以上,所述加热试验重复3次放入260°C的腔室中5分钟后取出的工序。

导热性有机硅组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种导热性有机硅组合物(导热性加成固化型有机硅组合物)。

背景技术

[0002] 被安装在印刷线路基板上的电子部件即CPU等IC封装体有时会因使用时的放热造成的温度上升而性能降低或发生破损,因此一直以来会在IC封装体与散热鳍片等之间使用导热性良好的散热薄片或散热膏(专利文献1~专利文献6)。

[0003] 特别是,散热膏不会受到CPU和散热鳍片等构件表面的凹凸的影响,能够追随并密合于它们的被附着面,因此能够发挥较高的性能。近年来,高散热性能成为必须,因此有使用填充有大量的导热性填料的散热膏的倾向,但是若为了填充大量的填料而暴露在高温高湿下,会产生下述问题:散热膏的劣化会持续进行,造成对覆盖面的追随和密合变得不充分,使得热阻值恶化或者产生空隙(void)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2002-003718号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2002-327116号公报

[0008] 专利文献3:日本特开2008-031336号公报

[0009] 专利文献4:日本特开2013-091726号公报

[0010] 专利文献5:日本特开2015-078296号公报

[0011] 专利文献6:日本特开2015-183184号公报

发明内容

[0012] (一)要解决的技术问题

[0013] 本发明改善了上述情况,并且本发明的目的在于提供一种导热性有机硅组合物,其即便暴露在高温高湿下热阻值仍不会恶化,即便暴露在高温下也不会发生高弹性模量化,不会产生空隙且具有高导热系数。

[0014] (二)技术方案

[0015] 为了解决上述技术问题,本发明提供一种导热性有机硅组合物,其包含:

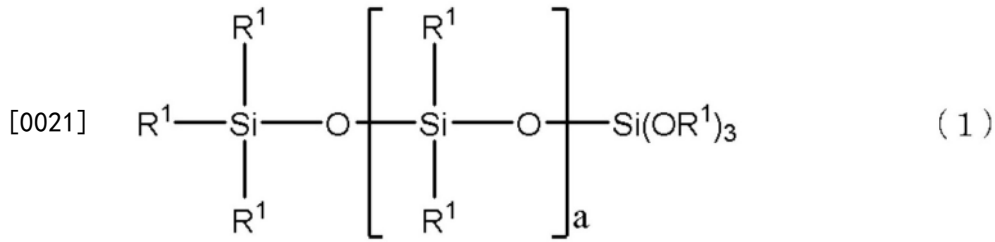
[0016] (A)一分子中具有至少2个烯基的有机聚硅氧烷,其为100质量份;

[0017] (B)一分子中具有至少2个键合于硅原子的氢原子的有机氢聚硅氧烷,其为使所述(B)成分的Si-H基的个数与所述(A)成分的烯基的个数比(Si-H基的个数)/(烯基的个数)为0.5~3.0的量;

[0018] (C)包含一种以上的导热性粉末的填充剂,其为800~20,000质量份;

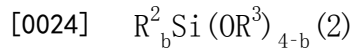
[0019] (D)下述通式(1)所表示的水解性有机聚硅氧烷,其为20~400质量份,

[0020] [化学式1]



[0022] 通式(1)中的 R^1 表示任选具有取代基的碳原子数为1~10的一价烃基,各个 R^1 任选相同或不同,并且 a 为5~100;

[0023] (E) 下述通式(2)所示的有机硅烷,其为0.01~100质量份,



[0025] 通式(2)中, R^2 为选自碳原子数为14~20的任选具有取代基的饱和或不饱和的一价烃基、环氧基、(甲基)丙烯酰基中的1种以上的基团, R^3 为碳原子数为1~6的烷基, b 为1~3的整数;

[0026] (F) 铂或铂化合物的催化剂,其为以铂原子计成为所述(A)成分的0.1~500ppm的量;及

[0027] (G) 反应控制剂,其为0.01~1质量份。

[0028] 若为这样的导热性有机硅组合物,则能够提供一种即便暴露在高温高湿下热阻值仍高而不会恶化、即便暴露在高温下也不会发生高弹性模量化、不会产生空隙且具有高导热系数的导热性有机硅组合物。

[0029] 此外,优选所述(A)成分的黏度在25°C下为10~100,000 mm^2/s 。

[0030] 若为这样的导热性有机硅组合物,则保存稳定性良好且延展性也良好。

[0031] 此外,优选所述(C)成分包含铝粉末与氧化锌粉末。

[0032] 若为这样的导热性有机硅组合物,则稳定性良好且不会发生油分离。

[0033] 此外,优选所述(E)成分的所述 R^2 为碳原子数为14~20的烷基。

[0034] 若为这样的导热性有机硅组合物,则不易挥发并且在高温下也不会产生空隙,处理容易且低温特性不会降低。

[0035] 此外,优选所述(E)成分的所述 R^2 为碳原子数为16~20的烷基。

[0036] 若为这样的导热性有机硅组合物,则进一步不易挥发并且在高温下也不会产生空隙,处理容易且低温特性不会降低。

[0037] 此外,优选所述(G)成分包含乙炔化合物、氮化合物、有机磷化合物、脞化合物及有机氯化合物中的任意一种以上。

[0038] 若为这样的导热性有机硅组合物,则能够抑制室温下的硅氢化反应的进行,能够使贮存期(shelf life)、适用期(pot life)延长。

[0039] 此外,优选所述导热性有机硅组合物在25°C下的黏度在50~1,000 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 的范围内。

[0040] 若为这样的导热性有机硅组合物,则保存时导热性填充剂不会沉淀因而不会变得不均匀,具有延展性且作业效率不会变低。

[0041] 此外,优选即便在高加速应力试验(130°C,湿度85%,96小时)后,所述导热性有机硅组合物的固化物的热阻值也不比高加速应力试验前高1.5 $\text{mm}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$ 以上。

[0042] 若为这样的导热性有机硅组合物,则能够长期地延续热阻性能。

[0043] 此外,针对所述导热性有机硅组合物,优选以2片玻璃板夹持所述导热性有机硅组合物,并以150°C固化60分钟而成的固化物,在重复5次以260°C加热5分钟的工序后,仍不会观察到空隙。

[0044] 若为这样的导热性有机硅组合物,则即便在高温下仍能够抑制空隙的发生。

[0045] 此外,优选所述导热性有机硅组合物的固化物在25°C下利用Asker C测得的硬度为10以上。

[0046] 若为这样的导热性有机硅组合物,则加热后的固化物不会变脆且不会破损。

[0047] 此外,优选所述导热性有机硅组合物的固化物即便实施加热试验,其拉伸模量仍不会比实施所述加热试验前上升20MPa以上,该加热试验重复3次放入260°C的腔室中5分钟后取出的工序。

[0048] 若为这样的导热性有机硅组合物,则即便暴露在高温下,仍能够抑制拉伸模量变高。

[0049] (三)有益效果

[0050] 如上所述,若为本发明的导热性有机硅组合物,则能够提供即便暴露在高温高湿下热阻值仍不会恶化、即便暴露在高温下也不会发生高弹性模量化、不会产生空隙且具有高导热系数的导热性有机硅组合物。

具体实施方式

[0051] 如上所述,谋求开发出一种导热性有机硅组合物及其固化物,该导热性有机硅组合物即便暴露在高温高湿下热阻值仍不会上升并恶化,即便暴露在高温下也不会发生高弹性模量化,不会产生空隙且具有高导热系数。

[0052] 本申请的发明人对上述技术问题进行了深入研究,结果发现,为了实现上述目的,通过在加成反应固化型的有机硅组合物中掺合包含一种以上的导热性粉末的填充剂并且掺合通式(2)所示的具有长链烷基的有机硅烷,能够增加填充剂的填充量,其结果可获得一种导热性有机硅组合物,该导热性有机硅组合物可获得充分的导热系数,并且即便暴露在高温高湿下热阻值仍不会恶化,即便暴露在高温下仍不会产生空隙,进而完成了本发明,所述加成反应固化型的有机硅组合物包含:(A)一分子中具有至少2个烯基的有机聚硅氧烷、与(B)一分子中具有至少2个键合于硅原子的氢原子的有机氢聚硅氧烷。

[0053] 即,本发明为一种导热性有机硅组合物,其包含:

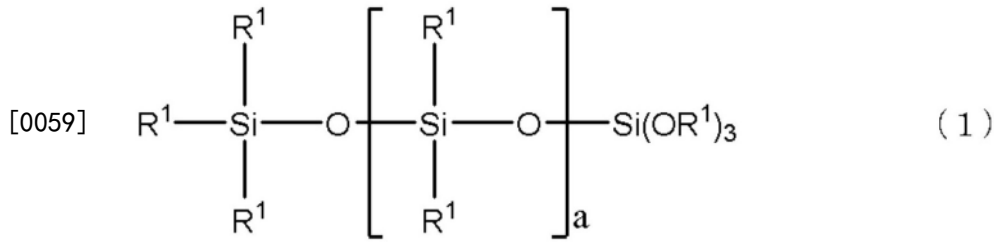
[0054] (A)一分子中具有至少2个烯基的有机聚硅氧烷,其为100质量份;

[0055] (B)一分子中具有至少2个键合于硅原子的氢原子的有机氢聚硅氧烷,其为使所述(B)成分的Si-H基的个数与所述(A)成分的烯基的个数比(Si-H基的个数)/(烯基的个数)为0.5~3.0的量;

[0056] (C)包含一种以上的导热性粉末的填充剂,其为800~20,000质量份;

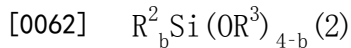
[0057] (D)下述通式(1)所表示的水解性有机聚硅氧烷,其为20~400质量份,

[0058] [化学式2]



[0060] 通式(1)中的 R^1 表示任选具有取代基的碳原子数为1~10的一价烃基,各个 R^1 任选相同或不同,并且 a 为5~100;

[0061] (E) 下述通式(2)所示的有机硅烷,其为0.01~100质量份,



[0063] 通式(2)中, R^2 为选自碳原子数为14~20的任选具有取代基的饱和或不饱和的一价烃基、环氧基、(甲基)丙烯酰基中的1种以上的基团, R^3 为碳原子数为1~6的烷基, b 为1~3的整数;

[0064] (F) 铂或铂化合物的催化剂,其为以铂原子计成为所述(A)成分的0.1~500ppm的量;及

[0065] (G) 反应控制剂,其为0.01~1质量份。

[0066] 以下,详细地说明本发明,但本发明并不限于此。

[0067] [导热性有机硅组合物]

[0068] ((A)成分)

[0069] 构成本发明的导热性有机硅组合物的(A)成分的有机聚硅氧烷在一分子中具有至少2个直接键合于硅原子的烯基,可以是直链状,也可以是支链状,此外还可以是2种以上的不同黏度的混合物。

[0070] 作为烯基,可列举出乙烯基、烯丙基、丙烯基、异丙烯基、1-丁烯基、1-己烯基、环己烯基、辛烯基等。也可以例示出这些基团的部分或全部氢原子被氟、溴、氯等卤素原子、氰基等取代而成的基团,例如氯甲基、氯丙基、溴乙基、3,3,3-三氟丙基、氰乙基等。从合成的容易度、成本方面出发,特别优选为乙烯基。

[0071] 作为键合于硅原子的剩余的官能团,可例示出: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、十二烷基等烷基;苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等芳基;苯甲基、苯乙基、2-苯丙基等芳烷基。其中,从合成的容易度、成本方面出发,特别优选甲基。

[0072] 此时,必须至少2个为烯基(特别优选碳原子数为2~8的烯基,进一步优选碳原子数为2~6的烯基)。烯基的个数的上限并无特别限定,可根据(A)成分的有机聚硅氧烷的分子组成来决定,典型而言为9个。该烯基可以键合于分子链末端的硅原子,可以键合于分子链中的硅原子,也可以键合于分子链末端的硅原子和分子链中的硅原子,但从组合物的固化速度、固化物的物性等角度出发,用于本发明的有机聚硅氧烷优选至少包含键合于分子链末端的硅原子的烯基。

[0073] 上述(A)成分的有机聚硅氧烷在25°C下的黏度并无特别限定,若为 $10\text{mm}^2/\text{s}$ 以上,则组合物的保存稳定性良好,若为 $100,000\text{mm}^2/\text{s}$ 以下,则所获得的组合物的延展性良好,因此,优选 $10\sim 100,000\text{mm}^2/\text{s}$ 的范围,更优选 $100\sim 80,000\text{mm}^2/\text{s}$ 的范围。

[0074] 在本发明中,动态黏度是利用乌伯娄德型奥氏黏度计测定的25°C下的数值(以下相同)。

[0075] (B)成分)

[0076] (B)成分为有机氢聚硅氧烷,其由下述平均组成式(3)表示且一分子中具有至少2个键合于硅原子的氢原子。该有机氢聚硅氧烷在一分子中所具有的键合于硅原子的氢原子优选为3~100个,更优选为3~50个,进一步更优选为3~20个。

[0077] $R^4_c H_d SiO_{(4-c-d)/2}$ (3)

[0078] 平均组成式(3)中, R^4 为不具有脂肪族不饱和键的未经取代或经取代的一价烃基,此外,c为0.7~2.2,d为0.001~0.5且c+d为满足0.8~2.5的正数。

[0079] 上述式(3)中, R^4 独立地为不具有脂肪族不饱和键的未经取代或经取代的一价烃基,其碳原子数并无特别限定,优选通常为1~10,更优选为1~6。作为其具体例,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;苯甲基、苯乙基、苯丙基等芳烷基;这些基团的部分或全部氢原子被氯、溴、氟等卤素原子取代而成的3,3,3-三氟丙基等。其中,优选烷基、芳基、3,3,3-三氟丙基,更优选甲基、苯基、3,3,3-三氟丙基。

[0080] 此外,c优选为0.7~2.2的正数,更优选为1.0~2.1的正数。d优选为0.001~0.5的正数,更优选为0.005~0.1的正数。c+d优选为0.8~2.5的范围,更优选满足1.0~2.5的范围,进一步更优选满足1.5~2.2的范围。

[0081] (B)成分的有机氢聚硅氧烷的一分子中的硅原子的个数(即,聚合度)并无特别限定,通常优选为10~1,000个,从组合物的处理作业性及所得到的固化物的特性变得良好这点出发,更优选为20~500个,进一步更优选为20~100个。

[0082] (B)成分的有机氢聚硅氧烷的分子结构只要满足上述要件则没有特别限定,(B)成分的有机氢聚硅氧烷的黏度也没有特别限定,通常优选为1~10,000mPa·s,更优选为3~2,000mPa·s,进一步更优选为10~1,000mPa·s,期望在室温(25°C)下呈液状。

[0083] 作为上述式(3)所表示的有机氢聚硅氧烷,例如可列举出:甲基氢硅氧烷-二甲基硅氧烷环状共聚物、两末端被二甲基氢硅氧基封端的甲基氢聚硅氧烷、两末端被二甲基氢硅氧基封端的甲基氢-二甲基硅氧烷共聚物、两末端被二甲基氢硅氧基封端的甲基氢-二苯基硅氧烷共聚物、两末端被二甲基氢硅氧基封端的甲基氢-二甲基硅氧烷-二苯基硅氧烷共聚物、两末端被三甲基硅氧基封端的甲基氢聚硅氧烷、两末端被三甲基硅氧基封端的二甲基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物、两末端被三甲基硅氧基封端的甲基氢硅氧烷-二苯基硅氧烷共聚物、两末端被三甲基硅氧基封端的甲基氢硅氧烷-二苯基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物;由 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 单元、 $(CH_3)_2HSiO$ 单元及 $CH_3SiO_{3/2}$ 单元构成的共聚物;由 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 单元、 $(C_6H_5)_2SiO$ 单元、 $(CH_3)_2SiO$ 单元及 $CH_3SiO_{3/2}$ 单元构成的共聚物;由 $(CH_3)(C_6H_5)HSiO_{1/2}$ 单元、 $(CH_3)_2SiO$ 单元及 $CH_3SiO_{3/2}$ 单元构成的共聚物;由 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 单元、 $(CH_3)_2SiO$ 单元及 $C_6H_5SiO_{3/2}$ 单元构成的共聚物;由 $(CH_3)(CF_3C_2H_4)HSiO_{1/2}$ 单元、 $(CH_3)(CF_3C_2H_4)SiO$ 单元及 $CH_3SiO_{3/2}$ 单元构成的共聚物;由 $(CH_3)(CF_3C_2H_4)HSiO_{1/2}$ 单元、 $(CH_3)(CF_3C_2H_4)SiO$ 单元、 $(CH_3)_2SiO$ 单元及 $CH_3SiO_{3/2}$ 单元构成的共聚物;由 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 单元、 $(CH_3)(CF_3C_2H_4)SiO$ 单元及 $CH_3SiO_{3/2}$ 单元构成的共聚物;由 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 单元、 $(CH_3)(CF_3C_2H_4)SiO$ 单元、 $(CH_3)_2SiO$ 单元及 $CH_3SiO_{3/2}$ 单元构成的共聚物;由 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 单元、 $(CH_3)(CF_3C_2H_4)SiO$ 单元、 $(CH_3)_2SiO$ 单元及 $CH_3SiO_{3/2}$ 单元构成的共聚物;由 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 单元、 $(CH_3)(CF_3C_2H_4)SiO$ 单元、 $(CH_3)_2SiO$ 单

元及 $(CF_3C_2H_4)SiO_{3/2}$ 单元构成的共聚物等。

[0084] (B) 成分的有机氢聚硅氧烷可以使用单独一种,也可以同时使用两种以上。此外,该有机氢聚硅氧烷能够利用以往公知的方法合成。

[0085] 若 (B) 成分的掺含量使 (B) 成分中的 Si-H 基的个数相对于 (A) 成分中的烯基的个数的比、即 {Si-H 基的个数} / {烯基的个数} 小于 0.5, 则不会得到充分的网状结构, 在固化后无法获得必要的硬度, 因此可能会产生空隙, 若大于 3.0, 则未反应的 Si-H 基会因水分等引发过剩的交联反应而变硬, 组合物的柔软性会丧失, 并且高加速应力试验后的热阻值的恶化显著, 因此需要在 0.5~3.0 的范围内, 优选为 0.6~2.0 的范围。

[0086] ((C) 成分)

[0087] 本发明的 (C) 成分的填充剂用以对本发明的组合物赋予导热性, 其包含一种以上的导热性粉末。若 (C) 成分的导热系数为 $10W/m \cdot ^\circ C$ 以上, 则能够充分地确保组合物的导热性, 因此, 优选包含具有 $10W/m \cdot ^\circ C$ 以上的导热系数的导热性粉末。

[0088] 作为用于本发明的 (C) 成分的填充剂的粉末种类, 优选使用铝粉末与氧化锌粉末。若铝粉末的平均粒径为 $0.1\mu m$ 以上, 则所得到的组合物的黏度不会变得过高, 能够确保延展性, 若为 $100\mu m$ 以下, 则所得到的组合物不会变得不均匀, 因此虽然没有特别限定, 但优选 $0.1\sim 100\mu m$ 的范围, 更优选 $1\sim 50\mu m$ 的范围。

[0089] 此外, 若上述氧化锌粉末的平均粒径为 $0.1\mu m$ 以上, 则所得到的组合物的黏度不会变得过高, 能够确保延展性, 若为 $5\mu m$ 以下, 则所得到的组合物不会变得不均匀, 因此虽然没有特别限定, 但优选 $0.1\sim 5\mu m$ 的范围, 更优选 $1\sim 4\mu m$ 的范围。此外, 铝粉末、氧化锌粉末的形状可以是球状、不规则形状中的任意一种。

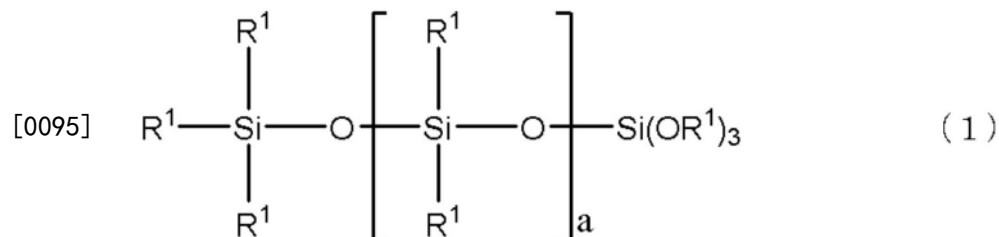
[0090] 作为上述导热性粉末的铝粉末、氧化锌粉末的导热系数分别为约 $237W/m \cdot K$ 、约 $20W/m \cdot K$, 因此能够获得高导热系数, 故而优选在填充剂中使用上述矿物。作为本发明的 (C) 成分的填充剂, 可单独使用铝粉末, 但通过与氧化锌粉末混合, 能够抑制油分离, 能够保持所得到的组合物的稳定性。其比例并无特别限定, 以重量比计, 优选铝粉末: 氧化锌粉末为 $1:1\sim 10:1$ 的范围, 更优选 $2:1\sim 8:1$ 的范围。若铝粉末的比率为 $1:1$ 以上, 则所得到的组合物的导热系数不会降低, 若为 $10:1$ 以下, 则能够进一步抑制经时性的油分离。

[0091] 上述填充剂的掺含量相对于 100 质量份的 (A) 成分为 $800\sim 20,000$ 质量份, 优选为 $850\sim 7,000$ 质量份。若少于 800 质量份, 则所得到的组合物的导热系数会变得贫乏, 若多于 20,000 质量份, 则难以制成糊 (paste) 状。

[0092] ((D) 成分)

[0093] 本发明的 (D) 成分为下述通式 (1) 所表示的水解性有机聚硅氧烷。

[0094] [化学式 3]



[0096] 通式 (1) 中的 R^1 表示任选具有取代基的碳原子数为 $1\sim 10$ 的一价烷基, 各个 R^1 任选相

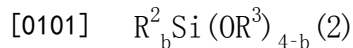
同或不同。并且a为5~100。

[0097] (D)成分被用作润湿剂,上述(A)成分与填充剂的润湿性差,若不添加并混合湿润剂,则无法得到充分的填充量。基于这一点进行了研究,结果发现通过添加上述通式(1)的有机聚硅氧烷,可显著地提升填充剂的填充量。通式(1)中, R^1 为碳原子数为1~10的烷基,优选为碳原子数为1~6的烷基。具体而言,可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基等。

[0098] 组成式(1)的a为5~100,优选为10~60。若a小于5,则组合物的油析(oil bleeding)可能会变得严重,可能会产生空隙。若a大于100,则组合物的黏度可能会变高,作业性可能会变差。添加量相对于组合物的总量为20~400质量份,优选为40~200质量份。若添加量相对于总量少于20质量份,则组合物的润湿性可能会变得不充分,若添加量相对于总量多于400质量份,则组合物的油析可能会变得严重,可能会产生空隙。

[0099] (E)成分)

[0100] 本发明的(E)成分为下述通式(2)所示的有机硅烷。

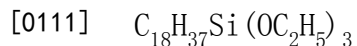
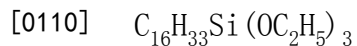
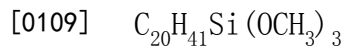
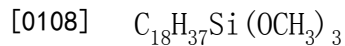
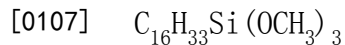
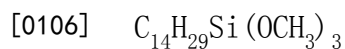


[0102] 通式(2)中, R^2 为选自碳原子数为14~20的任选具有取代基的饱和或不饱和的一价烃基、环氧基、(甲基)丙烯酰基中的1种以上的基团, R^3 为碳原子数为1~6的烷基。b为1~3的整数。

[0103] 发现(E)成分与(D)成分相同,具有作为显著地提升填充剂的填充量的润湿剂的效果,并且还有即便暴露在高温高湿下仍显著地抑制热阻值恶化的效果。

[0104] 此处,在上述式(2)中, R^2 为选自碳原子数为14~20的任选具有取代基的饱和或不饱和的一价烃基、环氧基、(甲基)丙烯酰基中的1种以上的基团,优选碳原子数为14~20的烷基,进一步优选碳原子数为16~20的烷基,更优选碳原子数为16~18的烷基。例如可列举出十六烷基、十八烷基等。若碳原子数少于14,则容易挥发,可能会在高温下产生空隙,若多于20,则有机硅烷会在常温下固化,故而处理不便,并且所得到的组合物的低温特性会降低。此外,b为1~3的整数,特别优选为1。上述通式(2)中的 R^3 为碳原子数为1~6的烷基,特别优选甲基、乙基。

[0105] 作为上述通式(2)所表示的上述(E)成分的有机硅烷的具体例,能够列举出下述成分。



[0112] 作为上述(E)成分的有机硅烷的掺合量若相对于100质量份的(A)成分少于0.01质量份,则缺乏润湿性,无法在长时间的高温高湿下保持柔软性,即使掺合得多于100质量份,效果也不会增加,而且经济性较差,在高温下会产生空隙,因此为0.01~100质量份的范围,优选为10~70质量份的范围。

[0113] (F)成分)

[0114] (F)成分的选自铂及铂化合物的催化剂为促进(A)成分的烯基与(B)成分的Si-H基之间的加成反应的成分。该(F)成分例如可列举出铂单质、氯铂酸、铂-烯络合物、铂-醇络合物、铂配位化合物等。相对于100质量份的(A)成分,若(F)成分的掺含量以铂原子计少于0.1ppm,则不具有作为催化剂的效果,即使掺合得多于500ppm,也无法特别地期待固化速度的提升,因此为0.1~500ppm的范围,更优选为1~200ppm的范围。

[0115] ((G)成分)

[0116] (G)成分的反应控制剂抑制室温下的硅氢化反应的进行,使贮存期、适用期延长。作为(G)成分的反应控制剂,能够使用公知的反应控制剂,能够利用乙炔化合物、各种氮化合物、有机磷化合物、胍化合物、有机氯化物等。相对于100质量份的(A)成分,若(G)成分的掺含量少于0.01质量份,则无法获得充分的贮存期、适用期,若多于1质量份,则固化性会降低,因此为0.01~1质量份的范围,优选为0.1~0.8质量份的范围。

[0117] 此外,除了上述(A)~(G)成分以外,本发明的导热性有机硅组合物还可根据需要添加粘合助剂等来将CPU等IC封装体与散热器等放热体化学粘合、固定,也可以添加抗氧化剂等来防止劣化。

[0118] 关于本发明的导热性有机硅组合物,能够混合上述(A)~(G)成分、其他任意成分来制成单液加成型以进行长期低温保存。

[0119] [导热性有机硅组合物的制备方法]

[0120] 本发明的导热性有机硅组合物能够通过混合上述成分来制作。各成分的添加顺序并无特别限定,能够混合(A)~(G)成分及根据需要的其他任意成分来制备,例如,也能够分别制备包含(A)成分、(C)成分及(D)成分的部分与包含(B)成分的部分,然后混合这两个部分来使用。

[0121] 本发明的有机硅组合物的各成分可以在常温下混合,也可以进行加热混合,混合时的温度优选为25~200°C,更优选为50~180°C。也可进一步进行加热或在25°C下进行混合时进行脱气。

[0122] [导热性有机硅组合物的物性]

[0123] 本发明的有机硅组合物的黏度在利用马康(Malcom)旋转黏度计(转速10rpm)在25°C下进行测定时,优选为50~1000Pa·S,更优选为100~700Pa·S,进一步更优选为150~400Pa·S。若为50Pa·S以上,则在保存时导热性填充剂不会沉淀,也不会变得不均匀,若为1000Pa·S以下,则能够确保延展性,作业效率不会降低。

[0124] 即便在高加速应力试验(130°C,湿度85%,96小时)后,本发明的有机硅组合物的固化物的热阻值也不会比高加速应力试验前上升并恶化 $1.5\text{mm}^2 \cdot \text{K/W}$ 以上,因此能够长期地延续热阻性能。另外,该热阻值越低则热性能越优异,因此与试验前相比,试验后不论降低多少都不会造成问题。

[0125] 本发明的有机硅组合物即便在高温下仍能够抑制空隙的产生,用2片玻璃板夹持组合物,并以150°C使组合物固化60分钟后,即便重复5次260°C、5分钟的加热,仍不会观察到空隙。

[0126] 本发明的有机硅组合物的固化物即便暴露在高温下,仍能够抑制高拉伸模量化,即便实施加热试验,拉伸模量也不会比所述加热试验前上升20MPa以上,该加热试验重复3次放入260°C的腔室5分钟后再取出的工序。另外,与所述加热试验前相比,该拉伸模量越是

没有发生变化,越能够保持恒定的热性能,因此该变化再小都不会造成问题。

[0127] 利用Asker C在25°C下进行测定时,本发明的有机硅组合物的固化物的硬度优选为10以上,更优选为20~90,进一步更优选为30~85。若上述硬度为10以上,则加热试验后的固化物不会变脆,不会有破损的疑虑。

[0128] 实施例

[0129] 以下,使用实施例及比较例来具体性地说明本发明,但本发明并不限于此。

[0130] 首先,准备以下的成分。

[0131] (A) 成分

[0132] A-1:两末端被二甲基乙烯基甲硅烷基封端且25°C下的黏度为600mm²/s的二甲基聚硅氧烷

[0133] A-2:两末端被二甲基乙烯基甲硅烷基封端且25°C下的黏度为30,000mm²/s的二甲基聚硅氧烷

[0134] A-3:两末端被三乙基甲硅烷基封端且25°C下的黏度为1,500mm²/s的二甲基聚硅氧烷

[0135] (B) 成分

[0136] B-1:侧链上具有2个键合于硅原子的氢原子且黏度为30mm²/s的有机氢聚硅氧烷

[0137] B-2:两末端具有键合于硅原子的氢原子、侧链上具有2个键合于硅原子的氢原子且黏度为40mm²/s的有机氢聚硅氧烷

[0138] (C) 成分

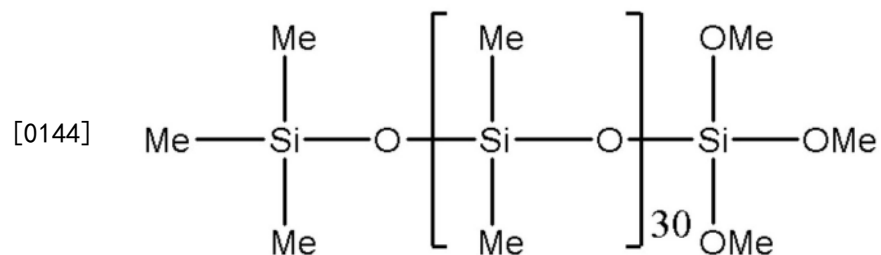
[0139] C-1:平均粒径为10μm的铝粉末

[0140] C-2:平均粒径为0.25μm的氧化锌粉末

[0141] (D) 成分

[0142] D-1:下述式所表示的有机氢聚硅氧烷

[0143] [化学式4]



[0145] (E) 成分

[0146] E-1:C₁₀H₂₁Si(OCH₃)₃ (比较例用)

[0147] E-2:C₁₂H₂₅Si(OCH₃)₃ (比较例用)

[0148] E-3:C₁₆H₃₃Si(OCH₃)₃

[0149] E-4:C₁₈H₃₇Si(OCH₃)₃

[0150] (F) 成分

[0151] F-1:铂浓度为1质量%的铂-二乙基四甲基二硅氧烷络合物

[0152] (G) 成分

[0153] G-1:1-乙炔基-1-环己醇

[0154] 以下述方式混合上述(A)~(G)成分,得到实施例1~7及比较例1~8的导热性有机硅组合物。即,向5升的行星搅拌机(INOUE MFG., INC.制造)中添加(A)、(C)、(D)、(E)成分,在170°C下混合90分钟。冷却至常温,接着分别添加(B)、(F)、(G)成分并逐个混合15分钟。

[0155] 针对所得到的组合物,利用下述方法评价其特性。将结果示于表1、2。

[0156] (1) 黏度:利用马康旋转黏度计(转速10rpm)测定25°C下的黏度。

[0157] (2) 导热系数:使用KYOTO ELECTRONICS MANUFACTURING CO., LTD.制造的热物性测定装置TPS-2500S测定25°C下的组合物的固化前的导热系数。

[0158] (3) 热阻值:将组合物夹持于15mm×15mm×1mm的Si芯片与15mm×15mm×1mm的Ni板之间,在150°C、60分钟的条件使组合物固化,制作用于热阻测定的试验片,测定热阻值。进一步,此后,将试验片放入130°C、湿度为85%的腔室内96小时,实施高加速应力试验。在高加速应力试验后测定热阻值,比较高加速应力试验前与高加速应力试验后的热阻值。另外,该热阻测定利用激光闪射法导热仪(NanoFlash)(耐驰公司制造,LFA447)进行。

[0159] (4) 空隙试验:用2片玻璃板夹持组合物,并分别用夹子(clip)夹住两端,在150°C、60分钟的条件使组合物固化。进一步,此后,重复5次260°C、5分钟的加热,目视确认被玻璃板夹持的组合物的状态。

[0160] 组合物中无空隙:○

[0161] 组合物中有空隙:×

[0162] (5) 拉伸模量:以150°C、60分钟的条件使有机硅组合物固化为2mm厚的片状,使用TA Instruments株式会社制造的ARES-G2,测定25°C下的拉伸模量。然后,将有机硅组合物的固化物放入260°C的高温腔室(ESPEC Corp.制造的高温小型试验箱STH-120)中5分钟后,实施重复3次由高温腔室取出并使固化物恢复至室温的工序的加热试验,利用与所述相同的装置测定25°C下的拉伸模量。

[0163] (6) 硬度:在150°C、60分钟的条件使有机硅组合物固化后,利用Asker C测定25°C下的硬度。

[0164] [表1]

[0165]

成分(质量份)	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7
A-1	65	65	65	65	65	65	65
A-2	20	20	20	20	20	20	20
A-3	15	15	15	15	15	15	15
B-1	2.9	4.8	4.8	4.8		4.8	4.8
B-2	7.1	11.8	11.8	11.8	20.1	11.8	11.8
(B)成分的Si-H的个数/ (A)成分的Si-Vi的个数	0.9	1.5	1.5	1.5	2.0	1.5	1.5
C-1	4573	4573	4573	4573	4573	5600	4573
C-2	999	999	999	999	999	1260	999
D-1	320	320	320	320	320	400	320
E-3							26※
E-4	22	22	29※	100	29※	29※	
F-1	1.08	1.08	1.08	1.08	1.08	1.08	1.08
(相对于A成分的铂原子的量(ppm))	(108)	(108)	(108)	(108)	(108)	(108)	(108)
G-1	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
黏度(Pa·S)	200	190	195	150	205	340	219
导热系数(W/m·K)	6.3	6.2	6.2	6.0	6.0	6.8	6.3
高加速应力试验前的 热阻值(mm ² ·K/W)	5.5	5.1	5.6	5.5	6.6	6.5	5.9
高加速应力试验后的 热阻值(mm ² ·K/W)	4.9	4.7	5.4	5.2	6.8	6.7	5.7
空隙试验	○	○	○	○	○	○	○
加热试验前的拉伸模量 (MPa)	7	30	27	33	50	56	32
加热试验后的拉伸模量 (MPa)	10	38	29	30	52	60	42
硬度(AskerC)	14	48	46	53	67	66	46

[0166] [表2]

成分(质量份)	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	比较例8
A-1	65	65	65	65	65	65	65	65
A-2	20	20	20	20	20	20	20	20
A-3	15	15	15	15	15	15	15	15
B-1	2.9	2.9	2.9	4.8	4.8	2.9		2.9
B-2	7.1	7.1	7.1	11.8	11.8	7.1	5.0	7.1
(B)成分的Si-H的个数/ (A)成分的Si-Vi的个数	0.9	0.9	0.9	1.5	1.5	0.9	0.4	0.9
C-1	4573	4573	4573	4573	4573	18292	4573	4573
C-2	999	999	999	999	999	3996	999	999
D-1	320	320	320	320	320	320	320	320
E-1		20※						
E-2			22※	22※	5			
E-4						29※	29※	120
F-1 (相对于A成分的铂原子的量(ppm))	1.08 (108)	1.08 (108)	1.08 (108)	1.08 (108)	1.08 (108)	1.08 (108)	1.08 (108)	1.08 (108)
G-1	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
黏度(Pa·S)	260	265	234	207	210	※2	189	90
导热系数(W/m·K)	6.2	6.0	6.5	6.0	6.4		6.4	4.6
高加速应力试验前的 热阻值(mm ² ·K/W)	6.9	5.5	4.6	5.8	5.9		5.5	6.2
高加速应力试验后的 热阻值(mm ² ·K/W)	12.0	9.0	5.4	6.4	8.9		5.4	5.1
空隙试验	○	×	×	○	○		×	×
加热试验前的拉伸模量 (MPa)	5	5	6	27	25		1	※3
加热试验后的拉伸模量 (MPa)	10	※3	※3	60	67		※3	※3
硬度(AskerC)	16	12	8	48	50		6	5

[0168] ※实施例3、实施例5、实施例6、实施例7、比较例2、比较例3、比较例4、比较例6、比较例7中的(E)成分的摩尔数相等。

[0169] ※2 无法制成糊状。

[0170] ※3 由于产生空隙而固化物变脆,在拉伸模量的测定中发生了破损,因此无法测定。

[0171] 基于表1及表2的结果,满足本发明的要件的实施例1~7的导热性有机硅组成能够实现一种组合物,其不仅为导热性并且还保持低黏度,即便在高加速应力试验后,热阻值的劣化仍少,并且即便在加热试验后,空隙的产生和弹性模量的上升仍小。

[0172] 另一方面,由于比较例1中并未掺合具有长链烷基的有机硅烷,因此热阻值在高加速应力试验后大幅上升。

[0173] 由于比较例2中添加有C₁₀H₂₁Si(OCH₃)₃,其为烷基链长度较短的有机硅烷,因此高加速应力试验后的热阻值大幅恶化,在空隙试验中也产生了空隙。

[0174] 由于比较例3中添加有C₁₂H₂₅Si(OCH₃)₃,其烷基链的长度不充分,因此虽然高加速应力试验后的热阻值基本没有恶化,但硬度低,在空隙试验后产生了空隙。

[0175] 比较例4中添加了与比较例3相同的C₁₂H₂₅Si(OCH₃)₃,提高了{(B)成分的Si-H基的个数}/{(A)成分的Si-Vi基的个数}的比,但加热后的拉伸模量仍大幅上升。

[0176] 比较例5中减少了与比较例3及比较例4相同的C₁₂H₂₅Si(OCH₃)₃的添加量,因此高加速应力试验后的热阻值恶化,加热后的拉伸模量也大幅上升。

[0177] 由于比较例6中大量地掺合了填充剂,因此黏度显著上升,无法制成糊状而呈块

状。

[0178] 比较例7中,由于{(B)成分的Si-H基的个数}/{(A)成分的Si-Vi基的个数}的比小于0.5而过低,因此无法充分地获得材料的强度,在空隙试验后产生了空隙,或者进行加热时固化物较脆,无法测定拉伸模量。

[0179] 比较例8中,由于大量地掺合了具有长链烷基的有机硅烷,因此在空隙试验后产生了空隙,或者固化物较脆而无法测定拉伸模量。

[0180] 上述实施例的结果体现出了,若为本发明的导热性有机硅组合物,则能够提供即便暴露在高温高湿下热阻值仍不会恶化,即便暴露在高温下也不会发生高弹性模量化,不会产生空隙且具有高导热系数的导热性有机硅组合物。

[0181] 另外,本发明不限于上述实施方案。上述实施方案为例示,与本发明的权利要求书所记载的技术构思具有实质相同的构成并发挥相同的作用效果的技术方案均包含在本发明的技术范围内。