(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 113396055 B
(45)授权公告日 2023.11.14

(21)申请号 202080012749.1

(22)申请日 2020.02.04

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113396055 A

(43)申请公布日 2021.09.14

(30)优先权数据
2019-020674 2019.02.07 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.08.05

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/004150 2020.02.04

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2020/162460 JA 2020.08.13

(73)专利权人 信越化学工业株式会社
地址 日本东京千代田区大手町二丁目6-1号(邮递区号:100-0004)

(72)发明人 伊藤崇则 远藤晃洋

(74)专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205
专利代理师 马爽 臧建明

(51)Int.Cl.
B32B 25/08(2006.01)
B32B 25/20(2006.01)
B32B 27/00(2006.01)
B32B 27/20(2006.01)
C09J 11/04(2006.01)
H01L 23/36(2006.01)
H01L 23/373(2006.01)
C08K 5/14(2006.01)
C08L 83/04(2006.01)
C08L 83/05(2006.01)
C08L 83/07(2006.01)
C09J 183/05(2006.01)
C09J 183/07(2006.01)
C08K 3/01(2006.01)
C09J 7/22(2006.01)
C09J 7/38(2006.01)
B32B 7/027(2006.01)
H05K 7/20(2006.01)

(56)对比文件
WO 2018070351 A1,2018.04.19
CN 104015433 A,2014.09.03
CN 105400207 A,2016.03.16
CN 106967298 A,2017.07.21
JP 2011178821 A,2011.09.15
JP 2016011322 A,2016.01.21
WO 2016017495 A1,2016.02.04
JP 2018193491 A,2018.12.06
JP 2016204600 A,2016.12.08

审查员 宋佳

权利要求书1页 说明书21页

(54)发明名称

具有热传导性粘着层的热传导性硅酮橡胶片及其制造方法

(57)摘要

本发明提供一种具有热传导性粘着层的热传导性硅酮橡胶片及其制造方法。一种热传导性硅酮橡胶片,层叠具有60～96的硬度计A硬度的热传导性硅酮橡胶层的至少一层与硅酮粘着层的至少一层而成,硅酮粘着层为包含特定(a)、(c)及(f)成分的加成反应硬化型或过氧化物硬化型硅酮粘着剂组合物的硬化物。

CN 113396055 B

1.一种热传导性硅酮橡胶片,层叠具有60～96的硬度计A硬度的热传导性硅酮橡胶层的至少一层与硅酮粘着层的至少一层而成,其特征在于,

所述硅酮粘着层为包含下述(a)、(c)、(f)及(g)成分的过氧化物硬化型硅酮粘着剂组合物的硬化物;

(a)有机聚硅氧烷,具有至少一个与硅原子键结的烯基,并具有相对于与硅原子键结的取代基的合计个数为2%～20%的个数的与硅原子键结的苯基:100质量份、

(c)热传导性填充材,具有不足10μm的平均粒径,粒径20μm以上的粒子的量为0质量%～3质量%,且粒径40μm以上的粒子的量为0质量%～0.01质量%:100质量份～800质量份、

(f)硅酮树脂,包含$R_3SiO_{1/2}$单元及$SiO_{4/2}$单元,$R_3SiO_{1/2}$单元相对于$SiO_{4/2}$单元的个数比为0.5～2.5,R为不具有脂肪族不饱和键且未经取代或经取代的碳数1～10的一价烃基:50质量份～300质量份,以及

(g)有机过氧化物:相对于所述(a)成分100质量份而为0.01质量份～10质量份。

2.根据权利要求1所述的热传导性硅酮橡胶片,其中所述热传导性填充材为选自氧化铝、氢氧化铝、氮化铝、氮化硼、氧化锌及金属铝中的至少一种。

3.根据权利要求1或2所述的热传导性硅酮橡胶片,其特征在于,所述热传导性硅酮橡胶层具有0.01N/25m以下的粘着力,在所述热传导性硅酮橡胶层的单面层叠有硅酮粘着层。

4.根据权利要求1或2所述的热传导性硅酮橡胶片,其中硅酮粘着层具有2μm～40μm的厚度。

5.根据权利要求1或2所述的热传导性硅酮橡胶片,其中所述热传导性硅酮橡胶层具有50μm～900μm的厚度。

6.根据权利要求1或2所述的热传导性硅酮橡胶片,其中所述热传导性硅酮橡胶层是含有含烯基有机聚硅氧烷、有机氢聚硅氧烷、加成反应催化剂、热传导性填充材及表面处理剂的加成硬化型热传导性硅酮橡胶组合物的硬化物。

7.根据权利要求1或2所述的热传导性硅酮橡胶片,其中所述热传导性硅酮橡胶层是含有含烯基有机聚硅氧烷、有机过氧化物、热传导性填充材及表面处理剂的过氧化物硬化型热传导性硅酮橡胶组合物的硬化物。

8.根据权利要求1或2所述的热传导性硅酮橡胶片,其中所述热传导性硅酮橡胶层具有1.0W/m·K以上的热传导率。

9.根据权利要求1或2所述的热传导性硅酮橡胶片,其中所述热传导性硅酮橡胶片还具有保护片,不与热传导性硅酮橡胶片接触的硅酮粘着层的面被所述保护片包覆,并卷成卷状。

10.一种制造方法,其为如权利要求1至9中任一项所述的热传导性硅酮橡胶片的制造方法,包括在所述热传导性硅酮橡胶层的至少一个面上涂布所述硅酮粘着剂组合物,并进行加热硬化而获得所述热传导性硅酮橡胶片的步骤。

具有热传导性粘着层的热传导性硅酮橡胶片及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种适合作为发热性电子零件等的散热用绝缘片的作业性、再加工性、散热特性优异的热传导性硅酮橡胶片。

背景技术

[0002] 各种电子设备中所使用的功率晶体管(Power transistor)、晶闸管(thyristor)等发热性电子零件以及集成电路(integrated circuit,IC)、大型集成电路(large scale integration,LSI)、中央处理器(Central Processing Unit,CPU)、微处理单元(Microprocessor Unit,MPU)等集成电路元件由于会因热的产生而使特性降低,而且会导致元件的寿命降低,因此为了顺利地进行散热,考虑到了电子设备内的配置。此外,也考虑了利用冷却鳍片强制空冷特定的零件或设备整体,或者针对集成电路元件,经由散热用片材(以下称为散热片)向冷却构件或基板、框体散发热等。

[0003] 但是,近年来,随着以个人计算机为代表的电子设备的高集成化发展,设备内的所述发热性零件或集成电路元件的发热量增加,在现有的强制空冷方式或散热片中存在这些零件或元件的冷却或散热不充分的情况。特别是在可携带的膝上型或笔记本型的个人计算机的情况下,需要强制空冷方式以外的冷却方法。而且,关于散热片,由于在形成元件的印刷基板的材料中使用了热传导性差的玻璃加强环氧树脂或聚酰亚胺树脂,因此现有的散热片无法将元件产生的热充分散发至基板。因此,采用在元件的附近设置自然冷却型或强制冷却型的散热鳍片或热管等散热器,将元件产生的热经由散热媒体传递至散热器,使其散热的方式。

[0004] 作为所述方式的散热媒体,为了使元件与散热器之间的热传导良好,使用了散热用热传导性润滑脂(grease)或厚度0.2mm～10.0mm左右的散热片。作为散热用热传导性润滑脂,例如已知有在硅油中调配有二氧化硅纤维、氧化锌、氮化铝等热传导性填充材的热传导性硅酮润滑脂(专利文献1),但存在渗油的危险性、降低电子零件的组装作业性、因热历程而产生空隙使热传导性降低等,发生了大量的不良情况。另一方面,作为散热片,常为人所知的是利用玻璃布等布状加强材加强了高填充、高硬度的硅酮橡胶层的散热片(专利文献2)。此种散热片的橡胶层的硬度高,可在承担热传导的同时,也兼具确保绝缘性的作用,因此非常有用。然而,由于散热片几乎不具有表面粘连,因此向发热体的安装固定非常困难。

[0005] 为了提高安装固定的作业性,也市售有在高硬度的热传导性硅酮橡胶片的单面或双面设置粘着剂层,进而利用脱模纸等脱模性保护片保护粘着剂层面的散热片,但是在所述复合型的散热片的情况下,存在粘着剂层的粘着力变得比所期望的粘着力强的情况,当安装时发生位置偏移时,存在再加工困难或再加工时破坏粘着剂层的情况。进而,在将硅酮粘着层用于硅酮橡胶片的单面或双面的情况下,存在硅酮的粘着剂成分随时间移行至硅酮散热橡胶片的内部,表面的粘着力降低的课题。进而或者,为了避免所述现象,也考虑增加硅酮粘着层的厚度,但所述再加工性变得非常困难,并且,热阻的增大也令人担心。

[0006] 而且，报告了在热传导性硅酮橡胶片的单面或双面层叠有热传导性比硅酮良好的丙烯酸粘着层的散热片(专利文献3)。但是，作为制法，由于是在隔膜上使丙烯酸系粘着层硬化，在其上涂布硅酮散热橡胶片的材料并使其硬化而成，因此步骤变得繁杂，并且难以在散热橡胶片内部以提高强度为目的来设置玻璃布等加强材。进而，在获得丙烯酸系粘着层与热传导性硅酮橡胶片的密合的方面，需要在丙烯酸系粘着层中添加底漆，或者在硅酮散热橡胶片的材料中添加接着成分，但是也存在这些成分随时间而渗出，从而污染实机的可能性。而且，丙烯酸系粘着层的耐热性并不优异，因此也存在难以适用于要求高耐热的用途的缺点。

[0007] 并且，也公开了在利用所述加强材进行了加强的高硬度热传导性硅酮橡胶片上层叠低硬度的热传导性硅酮橡胶层的散热片(专利文献5)。但是，在所述复合型的散热片的情况下，由于制造上的问题，无法获得整体的厚度不足0.45mm者，因此低硬度硅酮橡胶层自身即便具有良好的高热传导率，也无法获得作为复合品整体而言薄者，存在热阻变大的缺点。而且，在现有的复合型散热片的情况下，一般为了改善低硬度片的作业性，而以层叠高硬度片为主，并包括厚的低硬度层与薄的高硬度层。然而，在所述结构的情况下，低硬度层会因压力而压缩变形，因此，有时难以通过保证空间来保证绝缘。

[0008] 因此，也公开了通过层叠薄膜、低硬度且微粘着性的热传导性硅酮橡胶层，在不牺牲作业性及绝缘保证性的情况下，通过良好的接触提高了热传导性，并被赋予了基于微粘着的作业性、再加工性的散热片(专利文献6)。但是，虽然低硬度的硅酮橡胶层富有再加工性，但是缺乏凝聚力，因此所获得的粘着力非常少，有些安装情况下，难以向发热体进行临时固定。而且，在本专利中，未记载作为粘着力的重要指标的、以基于日本工业标准(Japanese Industrial Standards，JIS)C 2107的拉伸速度300mm/分钟进行剥离时的剥离力。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1：日本专利特公昭57-36302号公报

[0012] 专利文献2：日本专利特开昭56-161140号公报

[0013] 专利文献3：日本专利特开2001-348542号公报

[0014] 专利文献4：日本专利特开2009-132752号公报

[0015] 专利文献5：日本专利特开平06-155517号公报

[0016] 专利文献6：日本专利特开2014-193598号公报

发明内容

[0017] 发明所要解决的问题

[0018] 如上所述，现有的高硬度硅酮散热片，由于其强度，除散热性之外，绝缘可靠性也优异，但在安装作业性上是不利的。而且，为了提高安装作业性而在单面或双面设置粘着剂层时，特别是在使用硅酮粘着层的情况下，粘着剂成分随时间移行至硅酮散热片内部，观察到粘着力的降低。而且，在使用丙烯酸系粘着层的情况下，为了提高对硅酮散热片的密合性，需要使用底漆成分的这一复杂制法。进而，丙烯酸系粘着层也具有难以应用于高耐热用途的这一缺点。

[0019] 另一方面，在低硬度/高硬度的复合片中，由于其结构，薄膜化困难，或者高压力下的空间保证或绝缘保证困难。而且，具有制造工艺变得繁杂，无法抑制经时变化的缺点。进而，也存在因低硬度层而缺乏凝聚力，因此在安装条件下无法获得所期望的粘着性，从而在实机上的临时固定变得不充分的情况。

[0020] 本发明的课题在于提供一种热传导性及绝缘性优异、且兼具相对于实机的充分的粘着力、低热阻、再加工性及粘着力的可靠性的复合散热片。进而目的在于以更简便的制造工艺提供所述散热片。

[0021] 解决问题的技术手段

[0022] 鉴于所述实际情况，本发明人进行了努力研究，结果发现：包括具有60～96的硬度计A硬度(Dulometer A Hardness)，进而优选为具有50μm～900μm的厚度的高硬度的热传导性硅酮橡胶层、以及在所述热传导性硅酮橡胶层的至少一个面上的、具有下述特定的结构，优选为具有2μm～40μm的厚度的硅酮粘着剂层的热传导性硅酮橡胶片在热传导性、充分的粘着力、再加工性、及经时粘着力等方面优异，从而完成了本发明。

[0023] 即，本发明提供一种热传导性硅酮橡胶片，所述热传导性硅酮橡胶片是层叠具有60～96的硬度计A硬度的热传导性硅酮橡胶层的至少一层与硅酮粘着层的至少一层而成，并且特征在于，

[0024] 所述硅酮粘着层为包含下述(a)、(c)及(f)成分的加成反应硬化型或过氧化物硬化型硅酮粘着剂组合物的硬化物；

[0025] (a)有机聚硅氧烷，具有至少一个与硅原子键结的烯基，并具有相对于与硅原子键结的取代基的合计个数为2％～20％的个数的与硅原子键结的苯基：100质量份、

[0026] (c)热传导性填充材，具有不足10μm的平均粒径，粒径20μm以上的粒子的量为0质量％～3质量％，且粒径40μm以上的粒子的量为0质量％～0.01质量％：100质量份～800质量份、以及

[0027] (f)硅酮树脂，包含$R_3SiO_{1/2}$单元(R为不具有脂肪族不饱和键、未经取代或经取代的、碳数1～10的一价烃基)及$SiO_{4/2}$单元，$R_3SiO_{1/2}$单元相对于$SiO_{4/2}$单元的个数比为0.5～2.5：50质量份～300质量份。

[0028] 本发明提供一种制造方法，其为所述的热传导性硅酮橡胶片的制造方法，包括在所述热传导性硅酮橡胶层的至少一个面上涂布所述硅酮粘着剂组合物，并进行加热硬化而获得所述热传导性硅酮橡胶片的步骤。

[0029] 发明的效果

[0030] 本发明的热传导性硅酮橡胶片包括具有高硬度的热传导性硅酮橡胶层，由此作业性、绝缘保证性、热传导性优异。进而，通过具有耐热性比丙烯酸系粘着层良好的薄膜的硅酮粘着层，即便在高温下也可良好地使用。而且，通过具有本发明的硅酮粘着层，抑制粘着力的经时变化，提高粘着层的热传导性，且抑制片材的热阻的上升。进而，本发明的热传导性硅酮橡胶片由于是将硅酮粘着剂组合物直接涂布于热传导性硅酮橡胶层而成型，因此可利用相较于使用底漆等的现有的层叠方法更简便的工艺来制造。

具体实施方式

[0031] 以下，详细说明本发明。

[0032] [热传导性硅酮橡胶层]

[0033] 本发明的热传导性硅酮橡胶片包括具有60～96的硬度计A硬度的高硬度热传导性硅酮橡胶层。提供所述高硬度热传导性硅酮橡胶层的热传导性硅酮橡胶组合物只要具有所述硬度即可，只要是加成反应硬化型热传导性硅酮橡胶组合物或过氧化物硬化型热传导性硅酮橡胶组合物即可。作为加成反应硬化型硅酮橡胶组合物，只要是包含含烯基有机聚硅氧烷、有机氢硅氧烷、加成反应催化剂、热传导性填充材及表面处理剂的组合物即可。作为过氧化物硬化型硅酮橡胶组合物，只要是包含含烯基有机聚硅氧烷、有机过氧化物、热传导性填充材及表面处理剂的组合物即可。另外，所述硬度计A硬度可通过后述的硬化剂等的添加量进行调整。

[0034] 以下，对各成分进行更详细的说明。

[0035] 加成反应硬化型硅酮橡胶组合物及过氧化物硬化型硅酮橡胶组合物中，含烯基有机聚硅氧烷由平均组成式：$R^1_aSiO_{(4-a)/2}$(式中，R^1相互独立地为经取代或未经取代的碳原子数1～10、优选为1～8的一价烃基，a为1.90～2.05的数)表示。

[0036] 所述R^1为未经取代或经取代的碳原子数为1～10、更优选为碳原子数为1～8、进而优选为碳原子数为1～6的一价烃基，可列举烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烯基、以及这些的碳原子上键结的氢原子的一部分或全部经卤素原子或氰基等取代而成的基。例如可列举：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基及十八烷基等烷基；环戊基、环己基等环烷基；苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等芳基；苄基、苯乙基、3-苯基丙基等芳烷基；3,3,3-三氟丙基、3-氯丙基等卤化烷基；乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基等烯基等。其中，R^1中的至少一个为烯基。

[0037] 作为所述含烯基有机聚硅氧烷，一般而言优选为主链包含二甲基硅氧烷单元者、或者所述主链的甲基的一部分经乙烯基、苯基、3,3,3-三氟丙基等取代者。而且，优选为其分子链末端由三有机硅烷基或羟基封端者，作为所述三有机硅烷基，可例示三甲基硅烷基、二甲基乙烯基硅烷基、三乙烯基硅烷基等。

[0038] 含烯基有机聚硅氧烷的平均聚合度优选为20～12,000，特别是优选为50～10,000的范围。所述有机聚硅氧烷可为油状，也可为胶(gum)状，依据成形方法等进行选择即可。

[0039] 在加成反应硬化型硅酮橡胶组合物的情况下，所述有机聚硅氧烷优选为1分子中具有2个以上、优选为5个～100个硅原子键结烯基。若硅原子键结烯基的含量不足所述范围的下限，则所获得的组合物不能充分硬化。而且，作为与硅原子键结的所述烯基，优选为乙烯基。烯基只要存在于分子链末端及侧链的任一方或双方上即可，优选为至少一个烯基与分子链末端的硅原子键结。

[0040] 作为加成反应硬化型硅酮橡胶组合物中的含烯基有机聚硅氧烷，例如可列举：分子链两末端三甲基硅氧基封端二甲基硅氧烷-甲基乙烯基硅氧烷共聚物、分子链两末端三甲基硅氧基封端甲基乙烯基聚硅氧烷、分子链两末端三甲基硅氧基封端二甲基硅氧烷-甲基乙烯基硅氧烷-甲基苯基硅氧烷共聚物、分子链两末端二甲基乙烯基硅氧基封端二甲基聚硅氧烷、分子链两末端二甲基乙烯基硅氧基封端甲基乙烯基聚硅氧烷、分子链两末端二甲基乙烯基硅氧基封端二甲基硅氧烷-甲基乙烯基硅氧烷共聚物、分子链两末端二甲基乙烯基硅氧基封端二甲基硅氧烷-甲基乙烯基硅氧烷-甲基苯基硅氧烷共聚物、分子链两末端三乙烯基硅氧基封端二甲基聚硅氧烷等。这些可单独使用1种，也可组合2种以上来使用。

[0041] 加成反应硬化型硅酮橡胶组合物还包含1分子中具有平均2个以上硅原子键结氢原子的有机氢聚硅氧烷及加成反应催化剂。所述有机氢聚硅氧烷与所述含烯基有机聚硅氧烷反应而形成交联结构。作为有机氢聚硅氧烷，例如可列举：分子链两末端三甲基硅氧基封端甲基氢聚硅氧烷、分子链两末端三甲基硅氧基封端二甲基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物、分子链两末端三甲基硅氧基封端二甲基硅氧烷-甲基氢硅氧烷-甲基苯基硅氧烷共聚物、分子链两末端二甲基氢硅氧基封端二甲基聚硅氧烷、分子链两末端二甲基氢硅氧基封端二甲基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物、分子链两末端二甲基氢硅氧基封端二甲基硅氧烷-甲基苯基硅氧烷共聚物、分子链两末端二甲基氢硅氧基封端甲基苯基聚硅氧烷等。有机氢聚硅氧烷可为单独1种，也可组合2种以上。

[0042] 有机氢聚硅氧烷的量根据现有现有的加成反应硬化型硅酮组合物适当调整即可。例如，为使含烯基有机聚硅氧烷中硅原子键结氢原子的个数相对于硅原子键结烯基的个数之比为0.1～4.0、优选为0.3～2.0的量即可。通过在所述范围内进行反应，可获得具有所述硬度计A硬度的热传导性硅酮橡胶层。若有机氢聚硅氧烷的量过少，则有时所获得的硅酮橡胶组合物不能充分硬化。另一方面，若过多，则硅酮橡胶硬化物变得非常硬质，存在发生表面产生多个裂纹等问题的可能性。

[0043] 加成反应催化剂只要是现有的催化剂即可。例如可列举氯铂酸、氯铂酸的醇溶液、铂的烯烃络合物、铂的烯基硅氧烷络合物及铂的羰基络合物等铂系催化剂。铂系催化剂的含量无特别限定，为使加成反应进行的有效量即可。例如，宜为相对于所述含烯基有机聚硅氧烷，催化剂中的铂金属量为0.01ppm～1,000ppm的量、优选为0.1ppm～500ppm的量。若催化剂量过少，则硅酮橡胶组合物不能充分硬化，另一方面，有时即便大量使用也不能提高所获得的硅酮橡胶组合物的硬化速度，而在经济上变得不利。

[0044] 过氧化物硬化型硅酮橡胶组合物的情况下，含烯基有机聚硅氧烷也无特别限制，优选为1分子中具有至少两个所述烯基者。例如可列举：分子链两末端二甲基乙烯基硅氧基封端二甲基聚硅氧烷、分子链两末端甲基苯基乙烯基硅氧基封端二甲基聚硅氧烷、分子链两末端二甲基乙烯基硅氧基封端二甲基硅氧烷-甲基苯基硅氧烷共聚物、分子链两末端二甲基乙烯基硅氧基封端二甲基硅氧烷-甲基乙烯基硅氧烷共聚物、分子链两末端三甲基硅氧基封端二甲基硅氧烷-甲基乙烯基硅氧烷共聚物、分子链两末端二甲基乙烯基硅氧基封端甲基(3,3,3-三氟丙基)聚硅氧烷、分子链两末端硅烷醇基封端二甲基硅氧烷-甲基乙烯基硅氧烷共聚物、以及分子链两末端硅烷醇基封端二甲基硅氧烷-甲基乙烯基硅氧烷-甲基苯基硅氧烷共聚物等。这些可为单独1种，也可并用2种以上。

[0045] 作为所述有机过氧化物，例如可列举过氧化苯甲酰、过氧化二异丙苯、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷、二-叔丁基过氧化物及过苯甲酸叔丁酯等。这些可为单独1种，也可并用2种以上。有机过氧化物的添加量相对于含烯基有机聚硅氧烷100质量份，通常为0.1质量份～5质量份即可，特别是优选为0.5质量份～3质量份。通过在所述范围内进行反应，可获得具有所述硬度计A硬度的热传导性硅酮橡胶层。

[0046] 作为热传导性硅酮橡胶组合物中所含的热传导性填充材，例如可列举氧化铝、氧化锌、氧化硅、碳化硅、氮化铝及氮化硼等无机粉末。这些可为单独1种，也可并用2种以上。

[0047] 热传导性填充材的平均粒径宜为：优选为0.1μm以上且50μm以下，更优选为1μm以上且30μm以下。另外，在本发明中，平均粒径是通过麦奇克(Microtrac)粒度分布测定装置

MT3300EX(日机装股份有限公司)测定的体积基准的测定值。若平均粒径超过所述上限,则存在片材表面的状态粗糙,而使热阻上升的可能性。

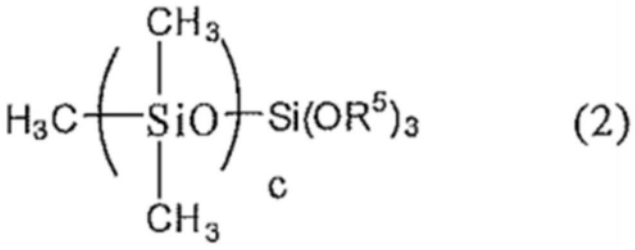
[0048] 热传导性硅酮橡胶组合物中的热传导性填充材的调配量优选为相对于所述含烯基有机聚硅氧烷100质量份为200质量份～3,000质量份,更优选为宜为400质量份～2,000质量份。若所述热传导性填充材的调配量过少,则硅酮橡胶层的热传导性容易变得不充分。另一方面,若热传导性填充材的调配量过多,则填充材有可能难以均匀地调配到组合物中,因此,有时成形加工性变差。

[0049] 所述热传导性硅酮橡胶组合物优选为还包含表面处理剂。作为所述表面处理剂,可列举下述通式(1)所表示的烷氧基硅烷、或下述通式(2)所表示的在分子链单末端具有三烷氧基的二甲基聚硅氧烷。这些表面处理剂可为单独1种,也可并用2种以上,也可并用下述式(1)所表示的烷氧基硅烷与下述式(2)所表示的二甲基聚硅氧烷。

[0050] $R^2_aR^3_bSi(OR^4)_{4-a-b}$ (1)

[0051] (式中,R^2相互独立地为碳原子数6～15的烷基,R^3相互独立地为未经取代或经取代的碳原子数1～10的一价烃基,R^4相互独立地为碳原子数1～6的烷基,a为1～3的整数,b为0～2的整数,其中,a+b为1～3的整数)

[0052] [化1]

[0053] 

(2)

[0054] (式中,R^5相互独立地为碳原子数1～6的烷基,c为5～100的整数,优选为8～50的整数)

[0055] R^2为碳原子数6～15的烷基。通过碳原子数在所述范围内,热传导性填充材的润湿性充分提高,操作性良好,组合物的低温特性变得良好。作为烷基,例如可列举己基、辛基、壬基、癸基、十二烷基及十四烷基等。

[0056] R^3为未经取代或经取代的、碳数1～10的一价烃基。例如可列举: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、苯基乙基、苯基丙基、甲基苄基等芳烷基;以及这些基中碳原子所键结的氢原子的一部分或全部经氟、氯、溴等卤素原子、氰基等取代而成的基,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、氰基乙基、3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己基等。优选为碳原子数1～8、特别优选为碳原子数1～6、进而优选为碳数为1～3的经取代或未经取代的一价烃基。更优选为甲基、乙基、丙基、氯甲基、溴乙基、3,3,3-三氟丙基、氰基乙基、苯基、氯苯基、及氟苯基等。

[0057] R^4及R^5相互独立地为碳原子数1～6的烷基,例如为甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基及戊基,优选为甲基或乙基。

[0058] 作为所述式(1)所表示的烷氧基硅烷,例如可列举下述化合物。所述烷氧基硅烷可

为单独1种，也可并用2种以上。

[0059] $C_6H_{13}Si(OCH_3)_3$

[0060] $C_{10}H_{21}Si(OCH_3)_3$

[0061] $C_{12}H_{25}Si(OCH_3)_3$

[0062] $C_{12}H_{25}Si(OC_2H_5)_3$

[0063] $C_{10}H_{21}Si(CH_3)(OCH_3)_2$

[0064] $C_{10}H_{21}Si(C_6H_5)(OCH_3)_2$

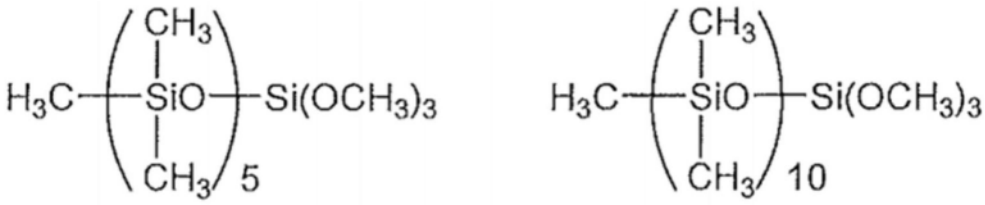
[0065] $C_{10}H_{21}Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$

[0066] $C_{10}H_{21}Si(CH=CH_2)(OCH_3)_2$

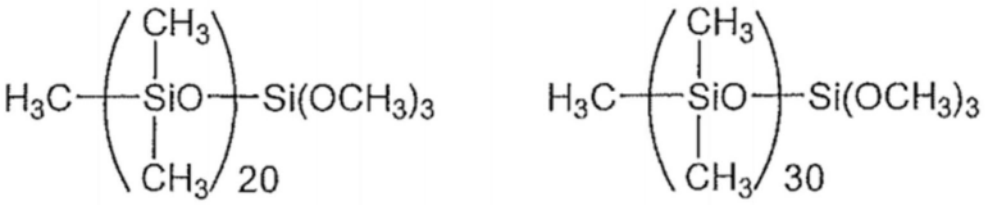
[0067] $C_{10}H_{21}Si(CH_2CH_2CF_3)(OCH_3)_2$

[0068] 作为所述式(2)所表示的二甲基聚硅氧烷，例如可列举下述者。

[0069] [化2]



[0070]



[0071] 所述热传导性硅酮橡胶组合物中的表面处理剂的量优选为相对于所述含烯基有机聚硅氧烷100质量份为5质量份～80质量份，更优选为10质量份～75质量份，进而优选为宜为10质量份～50质量份。若表面处理剂的量过多，则存在表面处理剂随时间渗油而污染实机的情况。而且，若量过少，则有时无法将所述热传导性填充材填充到热传导性硅酮橡胶组合物中。

[0072] 在不损害本发明的目的的范围内，热传导性硅酮橡胶组合物中可调配其他添加剂。作为其他添加剂，例如可列举气相二氧化硅(Fumed Silica)、沉降性二氧化硅等加强性二氧化硅；硅油、硅酮润湿剂(Silicone Wetter)等塑化剂；铂、氧化钛、苯并三唑等阻燃剂；1-乙炔基-1-环己醇等乙炔化合物系加成反应控制剂；有机颜料、无机颜料等着色剂；氧化铁、氧化铈等耐热性提高剂；内添脱模剂；甲苯等的溶剂等。

[0073] [高硬度热传导性硅酮橡胶层的形成]

[0074] 通过将所述具有高硬度的热传导性硅酮橡胶组合物加热硬化，可获得高硬度热传导性硅酮橡胶层。本发明的热传导性硅酮橡胶层具有60～96的硬度计A硬度，优选为80～96。所述高硬度可通过以所述范围的调配量混合所述各成分而获得。特别是通过在所述范围内调整硬化剂的添加量而获得。若所述硬度低于所述下限值，则操作时橡胶层表面容易受损伤，或者在连续成型时，存在卷绕成卷(roll)状时橡胶层表面彼此熔接的可能性，而且，难以保证空间。而且，若硬度高于所述上限值，则片材的柔软性变差，折弯片材时有可能

发生裂纹。另外，在本发明中，硅酮橡胶层的硬度是在重叠两枚6mm厚的热传导性硅酮橡胶组合物的硬化物的状态下，使用硬度计A硬度计在25℃下测定。

[0075] 另外，本发明的热传导性硅酮橡胶层可包括玻璃布或聚酰亚胺作为中间加强层，在所述情况下，所述热传导性硅酮橡胶层的硬度是作为不含所述中间加强层的硬化物而测定的硬度。

[0076] 在本发明的热传导性硅酮橡胶片中，所述热传导性硅酮橡胶层的厚度优选为50μm以上且900μm以下，更优选为宜为60μm以上且700μm以下。如上所述，若高硬度热传导性硅酮橡胶层的厚度薄，则所含的热传导性填充材自表面突出，涂覆表面的光滑度受损，后述的硅酮粘着层的层叠变得困难。

[0077] 热传导性硅酮橡胶层优选为具有1.0W/m·K以上、更优选为1.2W/m·K以上的热传导率。热传导率不足1.0W/m·K时，热传导特性有可能变得不充分。

[0078] 为了提高强度，本发明的热传导性硅酮橡胶层可包括玻璃布或聚酰亚胺作为中间加强层。但是，在将玻璃布作为中间层时，需要进行后述的封填步骤。优选为玻璃布的厚度为30μm以上且50μm以下且重量为30g/m^2以下。进而优选为30μm以上且45μm以下且重量为25g/m^2以下。玻璃布由于热传导率相对低，因此考虑到热传导时，以薄为优选。但是若变得过薄，则强度降低，容易破裂，或者缺乏成型性。

[0079] 封填玻璃布的热传导性硅酮树脂的热传导率优选为1.0W/m·K以上。这是因为若在1.0W/m·K以下，则由热传导性硅酮树脂封填的玻璃布的热传导性变差，从而使热传导性硅酮橡胶片整体的热传导性恶化。所述封填用的热传导性硅酮树脂只要是所述热传导性硅酮橡胶组合物即可。而且，封填后的厚度优选为100μm以下，更优选为90μm以下。被封填的玻璃布的厚度超过100μm时，热传导性硅酮橡胶片整体中的高热传导性硅酮橡胶层所占的厚度的比例变小，因此在考虑整体的热传导性时是不利的。

[0080] 本发明的热传导性硅酮橡胶层优选为非粘着性。在本发明中，非粘着性是指具有0.01N/25m以下的粘着力，特别是粘着力为检测极限以下的状态。若所述本发明的热传导性硅酮橡胶层具有90附近的硬度计A硬度，则热传导性硅酮橡胶层无表面粘连感，而具有所述那样的粘着力，成为所谓的非粘着性。

[0081] [硅酮粘着层]

[0082] 本发明的热传导性硅酮橡胶片由热传导性硅酮橡胶层的至少一层与硅酮粘着层的至少一层层叠而成。所述硅酮粘着层为以含有下述(a)成分、(c)成分及(f)成分为特征的加成反应硬化型或过氧化物硬化型硅酮粘着剂组合物的硬化物。

[0083] (a)有机聚硅氧烷，具有至少一个与硅原子键结的烯基，并具有相对于与硅原子键结的取代基的合计个数为2%～20%的个数的与硅原子键结的苯基：100质量份、

[0084] (c)热传导性填充材，具有不足10μm的平均粒径，粒径20μm以上的粒子的量为0质量%～3质量%，且粒径40μm以上的粒子的量为0质量%～0.01质量%：100质量份～800质量份、以及

[0085] (f)硅酮树脂，包含$R_3SiO_{1/2}$单元(R为不具有脂肪族不饱和键、未经取代或经取代的、碳数1～10的一价烃基)及$SiO_{4/2}$单元，$R_3SiO_{1/2}$单元相对于$SiO_{4/2}$单元的个数比为0.5～2.5：50质量份～300质量份。

[0086] 硅酮粘着剂组合物可为加成反应硬化型，也可为过氧化物硬化型。

[0087] 加成反应硬化型的硅酮粘着剂组合物优选为具有下述结构。

[0088] (a)有机聚硅氧烷,具有至少一个与硅原子键结的烯基,并具有相对于与硅原子键结的取代基的合计个数为2%～20%的个数的与硅原子键结的苯基:100质量份、

[0089] (c)热传导性填充材,具有不足10μm的平均粒径,粒径20μm以上的粒子的量为0质量%～3质量%,且粒径40μm以上的粒子的量为0质量%～0.01质量%:100质量份～800质量份、

[0090] (b)有机氢聚硅氧烷:(b)成分中与硅原子键结的氢原子的个数相对于所述(a)成分的烯基的个数之比为0.5～50的量、

[0091] (d)加成反应催化剂:催化剂量、

[0092] (e)加成反应控制剂:0.01质量份～1质量份、以及

[0093] (f)硅酮树脂,包含$R_3SiO_{1/2}$单元(R为不具有脂肪族不饱和键、未经取代或经取代的、碳数1～10的一价烃基)及$SiO_{4/2}$单元,$R_3SiO_{1/2}$单元相对于$SiO_{4/2}$单元的个数比为0.5～2.5:50质量份～300质量份。

[0094] 过氧化物硬化型的硅酮粘着剂组合物优选为具有下述结构。

[0095] (a)有机聚硅氧烷,具有至少一个与硅原子键结的烯基,并具有相对于与硅原子键结的取代基的合计个数为2%～20%的个数的与硅原子键结的苯基:100质量份、

[0096] (c)热传导性填充材,具有不足10μm的平均粒径,粒径20μm以上的粒子的量为0质量%～3质量%,且粒径40μm以上的粒子的量为0质量%～0.01质量%:100质量份～800质量份、

[0097] (f)硅酮树脂,包含$R_3SiO_{1/2}$单元(R为不具有脂肪族不饱和键、未经取代或经取代的、碳数1～10的一价烃基)及$SiO_{4/2}$单元,$R_3SiO_{1/2}$单元相对于$SiO_{4/2}$单元的个数比为0.5～2.5:50质量份～300质量份、以及

[0098] (g)有机过氧化物:相对于所述(a)成分100质量份为0.1质量份～10质量份。

[0099] 以下,对各成分进行更详细的说明。

[0100] [(a)含烯基有机聚硅氧烷]

[0101] (a)成分是在1分子中具有至少一个、优选为2个以上与硅原子键结的烯基的有机聚硅氧烷。通常主链部分基本上由二有机硅氧烷单元的重复而构成,可为在分子结构的一部分包含分支状的结构者,而且也可为环状体。特别是就硬化物的机械强度等物性的方面而言,优选为直链状的二有机聚硅氧烷。有机聚硅氧烷在25℃下的动态粘度宜为100mm^2/s～50000mm^2/s,优选为1,000mm^2/s～30,000mm^2/s。所述粘度是通过奥士华(Ostwald)粘度计测定。

[0102] 本发明的特征在于,(a)成分包含相对于与硅原子键结的取代基的合计个数为2%～20%的个数的与硅原子键结的苯基。优选为4%～18%,更优选为7%～15%。若所述苯基的含量不足所述下限值,则在将硅酮粘着层层叠于热传导性硅酮橡胶层时,粘着力随时间而降低。而且,苯基的含量超过所述上限值时,硅酮粘着层的初始粘着力及经时粘着力均显著降低,因此欠佳。另外,与硅原子键结的取代基是苯基、烯基以及这些以外的取代基。

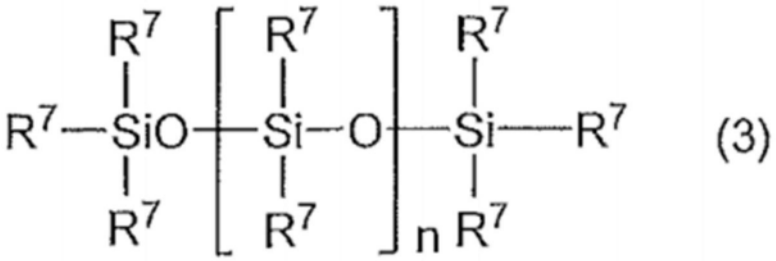
[0103] 烯基优选为具有碳原子数2～8,例如可列举乙烯基、烯丙基、丙烯基、异丙烯基、丁烯基、己烯基、以及环己烯基。其中,优选为乙烯基及烯丙基等低级烯基,特别优选为宜为乙烯基。

[0104] 与硅原子键结的烯基及苯基以外的取代基只要是与一般的含烯基有机聚硅氧烷的硅原子键结的有机基即可。优选为未经取代或经取代的、碳原子数为1～10、更优选为碳原子数为1～6、进而优选为碳原子数1～3的一价烃基，可列举烷基、环烷基、芳基、芳烷基、以及这些的碳原子上键结的氢原子的一部分或全部经卤素原子或氰基等取代而成的基等。例如可列举：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；甲苯基、二甲苯基、萘基、联苯基等芳基；苄基、苯基乙基、苯基丙基、甲基苄基等芳烷基；以及这些基中碳原子所键结的氢原子的一部分或全部经氟、氯、溴等卤素原子、氰基等取代而成的基，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、氰基乙基、3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己基等。特别是优选为甲基、乙基、丙基、氯甲基、溴乙基、3,3,3-三氟丙基、氰基乙基、氯苯基、及氟苯基。而且，与硅原子键结的烯基以外的官能基并不限定全部相同。

[0105] [(b)有机氢聚硅氧烷]

[0106] (b)成分为有机氢聚硅氧烷，宜在1分子中具有平均2个以上、优选为2个～100个与硅原子直接键结的氢原子(Si-H)。所述(b)成分作为(a)成分的交联剂发挥功能。通过(b)成分中的Si-H与(a)成分中的烯基的硅氢化反应，提供具有交联结构的三维网状结构。若Si-H基的数量平均不足1个，则有可能不能硬化。有机氢聚硅氧烷可为现有现有的化合物，例如可由下述通式(3)来表示。

[0107] [化3]

[0108] 

(3)

[0109] 式(3)中，R^7相互独立地为不含脂肪族不饱和键的未经取代或经取代的、碳原子数1～10的一价烃基或者氢原子，其中，至少两个为氢原子，n为1以上的整数，优选为n为1～100的整数，更优选为5～50的整数。

[0110] R^7中，作为不含脂肪族不饱和键的未经取代或经取代的碳数1～10、优选为碳数1～6、更优选为碳数1～3的一价烃基，例如可列举：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、苯基乙基、苯基丙基、甲基苄基等芳烷基；以及这些基中碳原子所键结的氢原子的一部分或全部经氟、氯、溴等卤素原子、氰基等取代而成的基，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、氰基乙基、3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己基等。其中，更优选为甲基、乙基、丙基、氯甲基、溴乙基、3,3,3-三氟丙基、氰基乙基、苯基、氯苯基、及氟苯基等。R^7可相同也可不同，其中至少两个R^7为氢原子。

[0111] (b)成分的量为使(b)成分中存在的Si-H基的个数相对于(a)成分中存在的烯基的个数之比为0.1～30的量，优选为0.5～15、更优选为1.0～5的量。若(b)成分的量不足所述下限值，则粘着层的硬化变得不充分，再加工性降低。而且，若超过所述上限值，则硬化物的

柔软性显著降低，粘着力大幅降低，因此欠佳。

[0112] [(c)热传导性填充材]

[0113] 硅酮粘着剂组合物中所含的热传导性填充材的特征在于，具有不足10μm的平均粒径，进而粒径20μm以上的粒子的量为0质量％～3质量％，且粒径40μm以上的粒子的量为0质量％～0.01质量％。粒径不在所述范围的情况下，热传导性粘着层的表面状态不光滑，接触变差，因此无法获得所期望的粘着力，热阻也上升。平均粒径优选为1μm～10μm，更优选为1μm～5μm。本发明中的平均粒径是使用作为激光衍射/散射式的粒径分布测定装置的麦奇克(Microtrac)MT3300EX(日机装)而决定的值(体积基准)。在热传导性填充材为并用两种以上的情况下，只要各个热传导性填充材满足所述粒径的必要条件即可。

[0114] 热传导性填充材(c)中的粒径20μm以上的粒子的量及粒径40μm以上的粒子的量如下决定。采集10g填充材，放入至任意量的水中进行超声波分散。重叠孔径为20μm与40μm的筛子，安装在筛振荡机上，将所述分散在水中的热传导性填充材投入至所述振荡机中。将各筛子上残留的填充材干燥，并予以称量。

[0115] 作为所述热传导性填充材，例如优选为选自氧化铝、氢氧化铝、氮化铝、氮化硼、氧化锌以及金属铝中的至少一种，若综合考虑热传导性、电绝缘性以及价格等，则特别优选为氧化铝。

[0116] 相对于所述(a)成分100质量份，(c)成分的量为100质量份～800质量份，优选为200质量份～500质量份。若填充量不足所述下限，则无法对粘着层赋予充分的热传导性。而且，若超过所述上限，则填充材变得过密，在涂布组合物而获得热传导性片材时，片材表面的光滑度受损，从而可能导致热阻的上升及粘着力的下降。

[0117] [(d)加成反应催化剂]

[0118] (d)成分为加成反应催化剂，只要是促进来自(a)成分的烯基与来自(b)成分的Si-H基的加成反应的加成反应催化剂即可，作为硅氢化反应中所使用的催化剂，可列举现有的催化剂。例如可列举铂系金属催化剂：铂(包括铂黑)、铑、钯等铂族金属单体、$H_2PtCl_4 \cdot nH_2O$、$H_2PtCl_6 \cdot nH_2O$、$NaHPtCl_6 \cdot nH_2O$、$KaHPtCl_6 \cdot nH_2O$、$Na_2PtCl_6 \cdot nH_2O$、$K_2PtCl_4 \cdot nH_2O$、$PtCl_4 \cdot nH_2O$、$PtCl_2$、$Na_2HPtCl_4 \cdot nH_2O$(其中，式中，n为0～6的整数，优选为0或6)等氯铂、氯铂酸及氯铂酸盐、醇改性氯铂酸(参照美国专利第3,220,972号说明书)、氯铂酸与烯烃的复合物(complex)(参照美国专利第3,159,601号说明书、美国专利第3,159,662号说明书、美国专利第3,775,452号说明书)、将铂黑、钯等铂族金属担载于氧化铝、二氧化硅、碳等担载体而成者、铑-烯烃复合物、氯三(三苯基膦)铑(威尔金森催化剂(Wilkinson catalyst))、氯铂、氯铂酸或氯铂酸盐与含乙烯基硅氧烷、特别是含乙烯基环状硅氧烷的复合物等。(d)成分的量可为所谓的催化剂量，通常，宜为以相对于(a)成分而言的铂族金属元素的量计，为0.1ppm～2000ppm左右。

[0119] [(e)加成反应控制剂]

[0120] (e)成分只要是通常的加成反应硬化型硅酮组合物中所使用的现有的加成反应控制剂即可，并无特别限制。例如可列举1-乙炔基-1-己醇、3-丁炔-1-醇、乙炔基亚甲基甲醇等乙炔化合物或各种氮化合物、有机磷化合物、肟化合物、以及有机氯化合物等。量理想的是相对于(a)成分100质量份为0.01质量份～1质量份左右。

[0121] [(f)硅酮树脂]

[0122] (f)硅酮树脂是为了对硅酮粘着剂组合物赋予凝聚性而添加。通过以下述的特定量含有(f)成分，可对硅酮橡胶片赋予适度的粘着力及优异的再加工性。所述硅酮树脂为$R_3SiO_{1/2}$单元(M单元)与$SiO_{4/2}$单元(Q单元)的共聚物，宜为：M单元与Q单元之比(摩尔比)为M/Q＝0.5～2.5、优选为0.6～1.4、进而优选为0.7～1.3。M/Q不足0.5的情况下，或者M/Q超过1.5的情况下，无法获得所期望的凝聚力。

[0123] R为不含脂肪族不饱和键、未经取代或经取代的碳数1～10的一价烃基。例如可列举：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、苯基乙基、苯基丙基、甲基苄基等芳烷基；以及这些基的碳原子所键结的氢原子的一部分或全部经氟、氯、溴等卤素原子、氰基等取代而成的基，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、氰基乙基、3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己基等。优选为碳原子数为1～6，更优选为碳数为1～3。其中，优选为甲基、乙基、丙基、氯甲基、溴乙基、3,3,3-三氟丙基、氰基乙基、苯基、氯苯基、及氟苯基等。而且，R可全部相同也可不同，但理想的是为与R^1相同的取代基。特别是，与所述R^1相同，只要不要求耐溶剂性等特殊的特性，则根据成本、其获得的容易性、化学稳定性、环境负荷等理由，优选为全部R为甲基。

[0124] (f)成分的添加量相对于(a)成分100质量份为50质量份～300质量份，优选为60质量份～250质量份，更优选为60质量份～200质量份，进而优选为70质量份～150质量份。(f)成分的添加量不足所述下限值时，粘着力会因凝聚力的降低而降低。而且，若超过所述上限值，则由于粘着力的增大，相对于实机的再加工变得困难。(f)成分本身在室温下是固体或粘稠的液体，但也可在溶解于溶剂的状态下使用。在所述情况下，向组合物中的添加量由除去溶剂成分后的量决定。作为溶剂，可使用甲苯或二甲苯等。

[0125] [(g)有机过氧化物]

[0126] (g)成分是在特定的条件下分解而产生游离自由基的有机过氧化物，可单独使用1种或将2种以上适当组合来使用。例如可优选地使用1,1-二(叔丁基过氧基)环己烷、2,2-二(4,4-二-(叔丁基过氧基)环己基)丙烷等过氧化缩酮、对薄荷烷氢过氧化物、二异丙基苯氢过氧化物等氢过氧化物、二异丙苯基过氧化物、叔丁基异丙苯基过氧化等二烷基过氧化物、二苯甲酰基过氧化物、二琥珀酸过氧化物等二酰基过氧化物、叔丁基过氧化乙酸酯、叔丁基过氧化苯甲酸酯等过氧化酯、二异丙基过氧化二碳酸酯等过氧化二碳酸酯。特别是就操作性或保存性的观点而言，优选为使用分解温度相对高的过氧化缩酮、氢过氧化物、二烷基过氧化物、过氧化酯。而且，这些有机过氧化物可使用利用任意的有机溶剂或烃、液体石蜡或惰性固体等进行了稀释的有机过氧化物。(g)成分的调配量相对于(a)成分100质量份为0.01质量份～10质量份，优选为0.1质量份～5质量份。若调配量不足所述下限值，则无法完美地进行成型物的硬化，而且，若为超过所述上限值的量，则成型物变脆弱，而使操作性降低，并且由于大量产生的分解残渣，可靠性降低。

[0127] [硅酮粘着剂组合物的制备]

[0128] 所述硅酮粘着剂组合物是通过将所述(a)～(f)成分或(a)、(c)、(f)以及(g)成分装入至混合机等中并混合来制备。所述硅酮粘着剂组合物(即，涂覆液)可根据需要利用二甲苯、甲苯等溶剂进行稀释。硅酮粘着剂组合物(涂覆液)在25℃下的粘度优选为：为200mPa·s～900mPa·s、优选为300mPa·s～700mPa·s、更优选为400mPa·s～600mPa·s。

若粘度不足所述下限值，则涂布机中涂覆液滴落，粘着层的厚度容易产生偏差。另一方面，若粘度超过所述上限值，则涂覆液中容易含有空隙，形成硅酮粘着层时，有可能产生热阻上升或外观不良。另外，在本发明中，硅酮粘着剂组合物的粘度为在25℃下使用旋转粘度计测定的绝对粘度。

[0129] 在本发明的硅酮橡胶片中，硅酮粘着层优选为具有2μm～40μm、优选为5μm～30μm的厚度。不足所述下限值时，无法获得相对于实机的所期望的粘着力。若厚度超过所述上限值，则热阻大幅上升。而且，由于粘着力过剩，再加工性降低。

[0130] 硅酮粘着层优选为具有下述粘着力。

[0131] 即，依据JIS C 2107:2011，将具有硅酮粘着层的热传导性硅酮橡胶片的宽度设为25mm，相对于厚度10mm的SUS板，使用2kg辊往返5次，将硅酮粘着层侧贴附于SUS板。将其放置25℃/30分钟后，通过定速拉伸试验机以拉伸速度300mm/min剥离200mm热传导性硅酮橡胶片时的应力(粘着力)优选为0.05～1.0(N/25mm)，更优选为宜为0.1～0.5(N/25mm)。粘着力不足所述下限值时，粘着力不足，难以在所期望的安装位置贴附片材。另一方面，若超过所述上限值，则实机中的再加工性能降低。

[0132] [热传导性硅酮橡胶组合物的制备]

[0133] 使用捏合机、班布瑞混合机(banbury mixer)、行星式混合机、品川混合机等混合机将有机聚硅氧烷及热传导性填充材根据需要加热至100℃以上左右的温度并进行混炼。在所述混炼步骤中，根据期望，在不损害热传导性能的范围内，可添加并混合气相二氧化硅、沉降性二氧化硅等加强性二氧化硅；硅油、硅酮润湿剂(Silicone Wetter)等；铂、氧化钛、苯并三唑等阻燃剂等。

[0134] 将混炼步骤中所获得的均匀混合物冷却至室温后，通过过滤器等进行过滤，接着，使用2辊、品川混合机等向所述混合物中添加所需量的硬化剂，再次进行混炼。在所述再次的混炼步骤中，根据期望，可添加并混合1-乙炔基-1-环己醇等乙炔化合物系加成反应控制剂、有机颜料、无机颜料等着色剂、氧化铁、氧化铈等耐热性提高剂、内添脱模剂等。可将所述再次的混炼步骤中所获得的组合物作为涂布材，直接供于下一步骤，也可根据需要进而添加甲苯等溶剂，投入至行星式混合机、捏合机等搅拌机中混合，制成涂布材(热传导性硅酮橡胶组合物)。

[0135] [热传导性硅酮橡胶层的制造方法]

[0136] 如上所述，本发明的热传导性硅酮橡胶层优选为包括玻璃布或聚酰亚胺作为中间加强层。此种热传导性硅酮橡胶层例如利用后述的方法制造即可。在不具有中间加强层的情况下，仅将热传导性硅酮橡胶组合物加热硬化，成形为片状即可。

[0137] [利用热传导性硅酮橡胶组合物封填的玻璃布的制造方法]

[0138] 将通过所述步骤而获得的热传导性硅酮橡胶组合物(涂布材)涂布在玻璃布上。依次使用具备干燥炉、加热炉及卷绕装置的缺角轮涂布机、刀涂机、吻涂机等涂布装置，连续地涂布在玻璃布上之后，使溶剂等干燥、蒸发，在加成反应硬化型的情况下，在80℃～200℃、优选为100℃～150℃左右，加热5分钟～20分钟左右，另一方面，在过氧化物硬化型的情况下，在100℃～200℃、优选为110℃～180℃左右，加热2分钟～15分钟左右，获得由热传导性硅酮橡胶组合物封填的玻璃布。

[0139] 在通过所述步骤而获得的由热传导性硅酮树脂封填的玻璃布的单面(表面)涂布

所述热传导性硅酮橡胶组合物(涂布材)。依次使用具备干燥炉、加热炉及卷绕装置的缺角轮涂布机、刀涂机、吻涂机等涂布装置,连续地涂布在被封填的玻璃布的单面(表面)上之后,使溶剂等干燥、蒸发,在加成反应硬化型的情况下,在80℃～200℃、优选为100℃～150℃左右加热5分钟至20分钟左右来层叠。而且,在过氧化物硬化型的情况下,在100℃～200℃、优选为110℃～180℃左右加热2分钟至15分钟左右来层叠。由此获得具有玻璃布的高硬度热传导性硅酮橡胶层。

[0140] 进而,同样地,在通过所述步骤而获得的被封填的玻璃布的另一单面(背面)涂布热传导性硅酮橡胶组合物,同样地形成高硬度热传导性硅酮橡胶层。表面与背面的高硬度热传导性硅酮橡胶片的组成不需要相同,也可不同。

[0141] [热传导性硅酮橡胶片的制作]

[0142] 将所述硅酮粘着剂组合物(涂覆液)涂布于所述高硬度热传导性硅酮橡胶层的至少一个面并使其硬化,由此获得本发明的热传导性硅酮橡胶片。涂布及硬化步骤依照现有现有的方法进行即可。例如,使用具备干燥炉、加热炉及卷绕装置的缺角轮涂布机、刀涂机、吻涂机等涂布装置,将所述硅酮粘着剂组合物(涂覆液)连续地涂布在高硬度热传导性硅酮橡胶层的至少一个面上之后,使溶剂等干燥、蒸发,在80℃～180℃、优选为100℃～150℃下加热2分钟～20分钟左右使其硬化,由此可获得热传导性硅酮橡胶片。

[0143] 所述热传导性硅酮橡胶片也可为还具有保护片,硅酮粘着层的不与热传导性硅酮橡胶片接触的面被所述保护片包覆,并卷成卷状的热传导性硅酮橡胶片。保护片例如为聚对苯二甲酸乙二酯(Poly ethylene terephthalate,PET)膜或脱模纸即可。

[0144] 实施例

[0145] 以下,示出实施例及比较例来更详细地说明本发明,但是本发明并不限于下述实施例。

[0146] [高硬度热传导性硅酮橡胶层]

[0147] 实施例及比较例中使用的成分如下。

[0148] • 利用二甲基乙烯基进行了两末端密封的二甲基聚硅氧烷(平均聚合度8000)

[0149] • 有机过氧化物:(2甲基苯甲酰基)过氧化物

[0150] • 热传导性填充材:

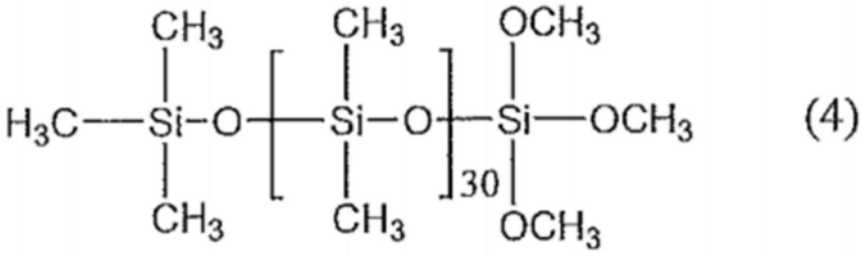
[0151] (z-1)破碎状氧化铝(平均粒径:1μm)

[0152] (z-2)球状氧化铝(平均粒径:10μm)

[0153] (z-3)破碎状氮化硼(平均粒径:15μm)

[0154] • 表面处理剂:由下述式(4)表示,单末端被三甲氧基硅烷基封端的二甲基聚硅氧烷

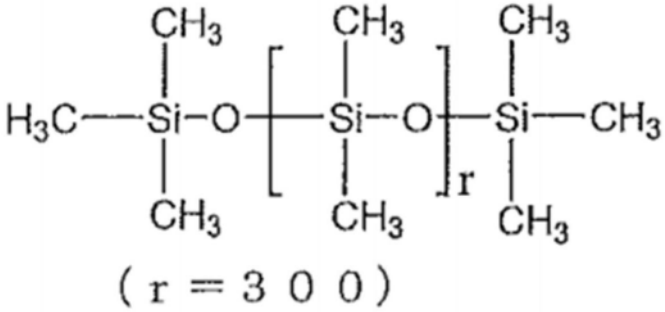
[0155] [化4]

[0156] 

(4)

[0157] • 塑化剂:下述式(5)所表示的二甲基聚硅氧烷

[0158] [化5]

[0159] 

(5)

[0160] 将所述各成分以下述表1中记载的组成投入至班布瑞混合机(banbury mixer)中,混炼20分钟,由此获得热传导性硅酮橡胶组合物1～热传导性硅酮橡胶组合物6。

[0161] [表1]

[0162]

成分(质量份)		热传导性硅酮橡胶组合物					
		1	2	3	4	5	6
含乙烯基二甲基聚硅氧烷		100	100	100	100	100	100
有机过氧化物		3	3	3	3	3	3
热传导性填充材	破碎状氧化铝	500	500	500	700	700	700
	球状氧化铝	1500	1500	1500			
	破碎状氮化硼				1000	1000	1000
热传导性填充材的合计质量份		2000	2000	2000	1700	1700	1700
表面处理剂		50	50	50	75	75	75
塑化剂		15	15	15	15	15	15

[0163] 通过下述的方法,在厚度为38μm且重量为24g/m^{2}的玻璃布上涂布热传导性硅酮橡胶组合物。

[0164] 对于所述热传导性硅酮橡胶组合物,以成为22wt%的方式添加甲苯,使用行星式混合机进行混炼,获得热传导性硅酮涂布材。使用缺角轮涂布机将所述热传导性硅酮涂布材涂覆在玻璃布上。使用的缺角轮涂布机的宽度为1300mm,有效烘箱长度为15m。将15m的烤箱分隔为各5m的3个区域,每个区域可调整温度,自靠近缺角轮部侧起设为80℃、150℃、170℃,涂覆速度设为1.5m/min。在玻璃布上连续地涂覆热传导性有机硅酮涂布材,并进行卷绕,由此获得利用热传导性硅酮树脂封填的玻璃布。经封填的玻璃布的厚度为80μm。

[0165] 进而,使用与所述玻璃布的封填中使用的热传导性硅酮橡胶组合物相同组成的热传导性硅酮橡胶组合物,以成为15wt%的方式添加甲苯,使用行星式混合机制备涂覆液。使用所述缺角轮涂布机在所述经封填的玻璃布上的单面涂覆所述涂覆液并进行卷绕,在背面也同样地进行涂覆并卷绕,由此获得总厚度为200μm的高硬度热传导性硅酮橡胶层。涂覆是使用在对玻璃布的封填中使用的缺角轮涂布机,在相同的涂覆条件下进行。

[0166] 热传导性硅酮橡胶层的评价

[0167] (1)硬度测定

[0168] 将所述热传导性硅酮橡胶组合物1～热传导性硅酮橡胶组合物6分别在140℃/10分钟的硬化条件下硬化成6mm厚的片状,重叠2枚,使用硬度计A硬度计测定硬度。将结果示

于下述表2及3中。所述热传导性硅酮橡胶层均在表面上完全无粘连感，粘着力在检测极限以下。

[0169] (2)热传导率

[0170] 将所述热传导性硅酮橡胶组合物1～热传导性硅酮橡胶组合物6分别在140℃/10分钟的硬化条件下硬化成6mm厚的片状，获得热传导性硅酮橡胶层。使用热传导率测定装置(TPA-501、京都电子工业股份有限公司制造)测定所述热传导性硅酮橡胶层的热传导率。将结果示于下述表2及表3中。

[0171] [硅酮粘着剂组合物]

[0172] 硅酮粘着剂组合物的制备中使用的各成分如下。

[0173] 下述中，苯基的含有比率(%)是相对于与硅原子键结的取代基的合计个数而言的与硅原子键结的苯基的个数%。下述中，有机聚硅氧烷的粘度是通过奥士华(Ostwald)粘度计测定的25℃下的动态粘度。平均粒径是通过麦奇克(Microtrac)MT3300EX(日机装)测定的体积平均粒径。

[0174] (a)含烯基有机聚硅氧烷

[0175] (a-1)具有乙烯基且包含5%苯基的有机聚硅氧烷(5000mm^2/s)

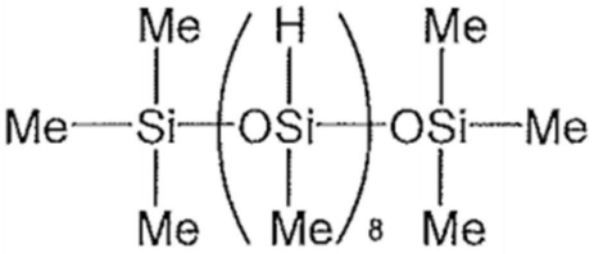
[0176] (a-2)具有乙烯基且包含20%苯基的有机聚硅氧烷(2000mm^2/s)

[0177] 比较用(a-3)具有乙烯基且包含0.5%苯基的有机聚硅氧烷(8000mm^2/s)

[0178] 比较用(a-4)具有乙烯基且包含30%苯基的有机聚硅氧烷(1600mm^2/s)

[0179] (b)下述式所表示的有机氢聚硅氧烷(1500mPa·s)

[0180] [化6]

[0181] 

[0182] (c)热传导性填充材

[0183] (c-1)不定形氧化铝(平均粒径:1μm;粒径20μm以上的粒子的量:3质量%以下;粒径40μm以上的粒子的量:0%)

[0184] (c-2)不定形氮化铝(平均粒径:5μm;粒径20μm以上的粒子的量:3质量%以下;粒径40μm以上的粒子的量:0%)

[0185] (c-3)破碎状氧化锌(平均粒径:2μm;粒径20μm以上的粒子的量:3%以下;粒径40μm以上的粒子的量:0%)

[0186] 比较用(c-4)不定形氧化铝(平均粒径:1μm;粒径20μm以上的粒子的量:10质量%;粒径40μm以上的粒子的量:3质量%)

[0187] 比较用(c-5)不定形氧化铝(平均粒径:15μm;粒径20μm以上的粒子的量:3%以下;粒径40μm以上的粒子的量:0%)

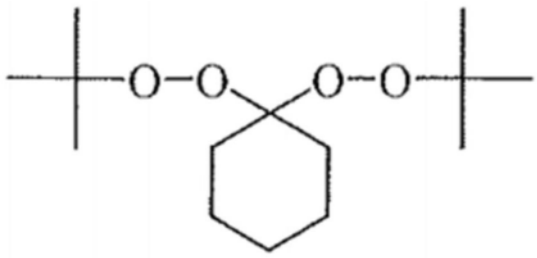
[0188] (d)加成反应催化剂:5%氯铂酸2-乙基己醇溶液

[0189] (e)加成反应控制剂:乙炔基亚甲基甲醇

[0190] (f)硅酮树脂:包含$(CH_3)_3SiO_{1/2}$单元及$SiO_{4/2}$单元,相对于$SiO_{4/2}$单元,$(CH_3)_3SiO_{1/2}$单元的个数比为1.15的硅酮树脂的二甲苯溶液(不挥发成分60%;M/Q(摩尔比)=1.15)

[0191] (g)有机过氧化物:1,1-二(叔丁基过氧基)环己烷

[0192] [化7]

[0193] 

[0194] [实施例1～实施例5及比较例1～比较例6]

[0195] 将所述(a)、(c)、(d)、以及(f)成分以成为下述表2或表3中记载的组成的方式装入至品川式万能搅拌机中,混合30分钟,接着添加(e)成分,均匀混合,进而添加(b)均匀混合,获得具有粘度500mPa·s的加成硬化型硅酮粘着剂组合物。

[0196] [实施例6]

[0197] 将所述(a)、(c)、以及(f)成分以成为下述表2中记载的组成的方式装入至品川式万能搅拌机中,混合30分钟,接着添加(g)成分,均匀混合,获得具有粘度400mPa·s的过氧化物硬化型硅酮粘着剂组合物。

[0198] 另外,所述硅酮粘着剂组合物的粘度均为在25℃下使用旋转粘度计测定的绝对粘度。而且,表2及表3中记载的硅酮树脂的质量份是二甲苯溶液中的树脂成分的量。

[0199] 使用所述缺角轮涂布机,将所述各硅酮粘着剂组合物(涂覆液)涂覆在所述获得的高硬度热传导性硅酮橡胶层的单面上。干燥区域自靠近缺角轮部侧起设为80℃、120℃、140℃,涂覆速度设为4m/min。在高硬度热传导性硅酮橡胶层上连续地涂覆、硬化,形成硅酮粘着层。

[0200] 其后,利用经剥离硅酮处理的PET膜(保护膜、市售品)将所述硅酮粘着层的表面包覆后进行卷绕,由此获得卷绕成卷状的高硬度热传导性硅酮橡胶片。另外,通过调整缺角轮涂布机的头部的间隙,可将硅酮粘着层的厚度调整为所期望的厚度。

[0201] [评价方法]

[0202] 对于所述获得的各热传导性硅酮橡胶片,通过下述方法进行评价。将结果示于表2及表3。

[0203] (1)粘着层的厚度

[0204] 使用微型计量器(microgauge)测量了包含硅酮粘着层的热传导性硅酮橡胶片整体(其中不包含保护膜)的厚度。计算出自所获得的值中减去热传导性硅酮橡胶层的厚度(200μm)而得的值,作为硅酮粘着层的厚度。

[0205] (2)粘着力

[0206] 依据JIS C 2107:2011,在不锈钢板(SUS板)上贴附自所述热传导性硅酮橡胶片(宽度25mm)剥离了保护膜的粘着层侧,放置25℃/30min之后,进行180°剥离试验,以拉伸速度300mm/分钟自不锈钢板(SUS板)剥离200mm,测量此时所需的力(剥离力)。将所述剥离力作为硅酮粘着层的初期粘着力,示于表2及表3中。

[0207] (3)粘着层的经时稳定性

[0208] 在热传导性硅酮橡胶片的粘着层表面贴附有保护膜的状态下,进行60℃/2个月老化后,剥离保护膜,通过与所述(2)相同的方法进行剥离力的测定。将所述剥离力作为60℃/2个月后的粘着力示于表2及表3中。

[0209] (4)再加工性

[0210] 在所述(2)中记载的剥离试验时,观察在SUS板上是否存在直径1mm以上的粘着层的残留物。无残留物时判定为再加工性良好(○),有残留物时判定为再加工性不良(×)。将结果示于表2及表3。另外,在比较例4的热传导性硅酮橡胶片中,存在直径1mm以上的残留物,不可进行粘着力测定。

[0211] (5)热阻

[0212] 通过依据美国材料试验学会(American Society for Testing Materials,ASTM)D5470的方法测定所述热传导性硅酮橡胶片的热阻。而且,将所述热传导性硅酮橡胶片在60℃下保管2个月后,通过依据ASTM D5470的方法测定热阻。

[0213] [表2]

[0214]

成分（质量份）			实施例					
			1	2	3	4	5	6
热传导性硅酮橡胶层	热传导性硅酮橡胶组合物		1	2	3	4	5	6
	热传导性硅酮橡胶层的硬度（硬度计 A）		90	90	90	90	90	90
	热传导率（W/m·K）		2.85	2.85	2.85	5.2	5.2	5.2
硅酮粘着剂组合物	（a）	含烯基有机聚硅氧烷（Ph 基 5 mol%）	100	100	100	100	100	
		含烯基有机聚硅氧烷（Ph 基 20 mol%）						100
	（b）	有机氢聚硅氧烷	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	
	（c）	（c-1）不定形氧化铝	350		120			400
		（c-2）不定形氮化铝		200	20	450		
		（c-3）破碎状氧化锌					250	100
	（d）	加成反应催化剂	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
	（e）	加成反应控制剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
	（f）	硅酮树脂	100	100	150	150	250	250
	（g）	有机过氧化物						1.5
	SiH/SiVi(个数比）		2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	
评价	粘着层的厚度（μm）		5	10	10	15	10	20
	热阻(cm2-K/W)@100psi		1.8	2.2	2.3	1.9	1.6	2.1
	60℃/2 个月后的热阻(cm2-K/W)@100psi		1.7	2.2	2.2	1.8	1.6	2.1
	再加工性		○	○	○	○	○	○
	初期粘着力（N/25 mm）		0.2	0.24	0.34	0.38	0.44	0.37
	60℃/2 个月后的粘着力（N/25 mm）		0.2	0.23	0.35	0.37	0.44	0.32

[0215] [表3]

[0216]

成分（质量份）			比较例					
			1	2	3	4	5	6
热传导性硅酮橡胶层	热传导性硅酮橡胶组合物		1	2	3	4	5	6
	热传导性硅酮橡胶层的硬度（硬度计A）		90	90	90	90	90	90
	热传导率（W/m·K）		2.85	2.85	2.85	5.2	5.2	5.2
硅酮粘着剂组合物	（a）	含烯基有机聚硅氧烷（Ph基5mol%）			100	100	100	100
		含烯基有机聚硅氧烷（Ph基0.5mol%）	100					
		含烯基有机聚硅氧烷（Ph基30mol%）		100				
	（b）	有机氢聚硅氧烷	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
	（c）	（c-1）不定形氧化铝	350	350			500	500
		（c-4）不定形氧化铝（平均粒径：1 μm；粒径20 μm以上的粒子的量：10质量%；粒径40 μm以上的粒子的量：3质量%）			300			
		（c-5）不定形氧化铝（平均粒径：15 μm、粒径20 μm以上的粒子的量：3%以下、粒径40 μm以上的粒子的量：0%）				250		
	（d）	加成反应催化剂	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	（e）	加成反应控制剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	（f）	硅酮树脂	100	150	250	250	30	450
	SiH/SiVi（个数比）		2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
评价	粘着层的厚度（μm）		10	10	15	15	15	15
	热阻(cm2-K/W)@100psi		2.3	2.3	2.6	1.9	2.1	2.1
	60℃/2个月后的热阻(cm2-K/W)@100psi		2.2	2.2	2.6	1.9	2.0	2.0
	再加工性		○	○	○	×	○	×
	初期粘着力（N/25 mm）		0.28	0.04	0.03	ND	0.04	1.4
	60℃/2个月后的粘着力（N/25 mm）		0.08	0.04	0.02	ND	0.03	1.2

[0217] 如所述表2所示，在比较例1中，硅酮粘着层中的含烯基有机聚硅氧烷的苯基量过少，因此粘着力随时间而降低。在比较例2中，硅酮粘着层中的含烯基有机聚硅氧烷的苯基量过多，因此未能获得所期望的粘着力。比较例3的硅酮粘着剂组合物中，热传导性填充材包含粒径20μm以上的粒子的量3质量％以上，且具有粒径40μm以上的粒子的量0.01质量％以上，因此粘着层表面精度降低，未能获得所期望的粘着力。比较例4的硅酮粘着剂组合物由于热传导性填充材具有10μm以上的平均粒径，因此粘着层表面精度降低，而且，再加工性差，未能进行粘着力的测定。而且，比较例5的组合物由于硅酮树脂量过少，因此凝聚力不

足，粘着力降低。比较例6的组合物由于硅酮树脂量过多，因此粘着力增大，再加工性降低。

[0218] 与此相对，如表1所示，本发明的热传导性硅酮橡胶片即便保存也无热阻随时间的显著上升，再加工性优异，且无粘着力的经时变化，可靠性优异。

[0219] 产业上的利用可能性

[0220] 本发明的热传导性硅酮橡胶片的作业性、热传导性优异，抑制粘着力的经时变化，再加工性优异，且抑制片材的热阻的上升。进而，本发明的热传导性硅酮橡胶片可利用相较于使用底漆等的现有的层叠方法更简便的工艺来制造。