



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102341459 B

(45) 授权公告日 2014. 01. 01

(21) 申请号 200980157904. 2

(22) 申请日 2009. 12. 01

(30) 优先权数据

61/159, 569 2009. 03. 12 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 09. 07

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/066204 2009. 12. 01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/104534 EN 2010. 09. 16

(73) 专利权人 道康宁公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 G·M·法兹利·爱拉合

(74) 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理

有限公司 11262

代理人 武晶晶 郑霞

(51) Int. Cl.

*C08L 83/04* (2006. 01)

*C08K 5/11* (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2002014692 A1, 2002. 02. 07,

TW 200400997 A, 2004. 01. 16,

US 2938007 A, 1960. 05. 24,

审查员 吴珣

权利要求书2页 说明书18页 附图1页

(54) 发明名称

热界面材料和它们的制备与使用方法

(57) 摘要

可固化的组合物包含:(A) 具有平均每分子至少两个脂肪族不饱和的有机基团的聚有机硅氧烷基础聚合物, 任选地 (B) 具有平均每分子至少两个硅连接的氢原子的交联剂, (C) 催化剂, (D) 导热填充剂, 和 (E) 有机增塑剂。组合物可以固化以形成导热的有机硅凝胶或硅橡胶。导热的硅橡胶在TIM1和TIM2应用中可用作热界面材料。可固化的组合物可以被湿分散并且然后原位在(光)电子装置中固化, 或者可固化的组合物可以被固化以形成垫, 其在安装在(光)电子装置之前含或不含支撑物。

1. 一种包括以下的方法：

1) 沿着热路径在热源和散热器之间插入组合物，以及

2) 将所述组合物加热至足以固化所述组合物的温度，由此形成热界面材料，

其中所述组合物包括：

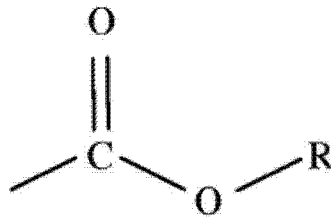
(A) 具有平均每分子至少两个脂肪族不饱和的有机基团的聚有机硅氧烷基础聚合物，

任选地(B) 具有平均每分子至少两个硅连接的氢原子的交联剂，

(C) 催化剂，其选自氢化硅烷化反应催化剂和过氧化物固化催化剂，

(D) 导热填充剂，其中成分(D) 包括：氮化铝、氧化铝、三水合铝、钛酸钡、氧化铍、氮化硼、碳纤维、金刚石、石墨、氢氧化镁、氧化镁、金属微粒、缟玛瑙、碳化硅、碳化钨、氧化锌或其组合，和

(E) 在成分(A) 中可溶的有机增塑剂，其不抑制所述组合物的固化，其中成分(E) 具有平均每分子至少一个下式的基团：



其中 R 表示氢原子或单价有机基团。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，还包括：在步骤 1) 之前将所述组合物应用到支撑物。

3. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述热源包括电子元件或光电子元件，并且其中所述散热器包括散热片、导热板、导热盖、风扇或循环冷却剂系统。

4. 一种包括以下的界面材料：I) 通过固化组合物制备的固化的硅氧烷，其中所述固化的硅氧烷被形成为平的构件、半球形块、凸面构件、棱锥体或圆锥体；

其中所述组合物被涂布在支撑物的两侧上，其中所述支撑物包括碳纤维筛、金属箔、穿孔的金属箔、填充的或未填充的塑料膜或纺织的或非纺织的基材；并且

其中所述组合物包括：

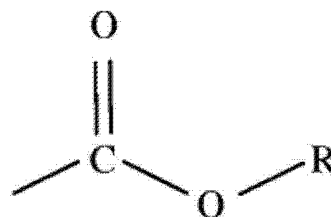
(A) 具有平均每分子至少两个脂肪族不饱和的有机基团的聚有机硅氧烷基础聚合物，

任选地(B) 具有平均每分子至少两个硅连接的氢原子的交联剂，

(C) 催化剂，其选自氢化硅烷化反应催化剂和过氧化物固化催化剂，

(D) 导热填充剂，其中成分(D) 包括：氮化铝、氧化铝、三水合铝、钛酸钡、氧化铍、氮化硼、碳纤维、金刚石、石墨、氢氧化镁、氧化镁、金属微粒、缟玛瑙、碳化硅、碳化钨、氧化锌或其组合，和

(E) 在成分(A) 中可溶的有机增塑剂，其不抑制所述组合物的固化，其中成分(E) 具有平均每分子至少一个下式的基团：



其中 R 表示氢原子或单价有机基团。

5. 根据权利要求 4 所述的界面材料,还包括 II) 剥离片,其覆盖所述固化的硅氧烷的与所述支撑物相对的表面。

6. 一种包括以下的装置:

- a) 热源,
- b) 权利要求 4 所述的界面材料,和
- c) 散热器;

其中所述界面材料沿着从所述热源的表面向所述散热器的表面延伸的热路径被定位在所述热源与所述散热器之间。

7. 根据权利要求 6 所述的装置,其中所述热源是电子元件或光电子元件。

8. 权利要求 4 所述的界面材料在选自 TIM1、TIM2 或两者组成的组的应用中的用途。

## 热界面材料和它们的制备与使用方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 根据美国法典第 35 条第 119 款第 (e) 项,本申请要求 2009 年 3 月 12 日提交的美国临时专利申请序列号 61/159,569 的权益。美国临时专利申请序列号 61/159,569 据此通过引用并入。

[0003] 关于联邦资助的研究和开发的声明

[0004] 无

[0005] 发明背景

### 发明领域

[0006] 本发明涉及热界面材料 (TIM)。更具体地,本发明涉及包括通过固化可固化的硅氧烷组合物 (“组合物”) 制备的固化的硅氧烷的 TIM,其包括有机增塑剂、导热填充剂和可固化的硅氧烷组合物。

[0007] 背景

[0008] (光) 电子元件如半导体、晶体管、集成电路 (IC)、分立装置、发光二极管 (LED) 和本领域已知的其它元件被设计为在正常的工作温度下或在正常的工作温度范围内工作。然而,(光) 电子元件的工作产生热量。如果不除去足够的热量,(光) 电子元件将在显著地高于其正常工作温度的温度下工作。过度的温度可以不利地影响(光) 电子元件的性能和与其相关的装置的工作并且消极地影响平均故障间隔时间。

[0009] 为了避免这些问题,可以通过热传导将热量从(光) 电子元件传递至散热片 (heat sink)。然后通过任何便利的手段如对流或辐射技术将散热片冷却。在热传导过程中,通过(光) 电子元件与散热片之间的表面接触或通过(光) 电子元件和散热片与 TIM (TIM1 应用) 的接触,热量可以从(光) 电子元件被传递到散热片。可选地,TIM 可以与(光) 电子元件的散热片和另一元件例如散热器如盖 (lid) 或盖 (cover) (TIM2 应用) 接触。

[0010] (光) 电子元件和散热片的表面通常不完全是光滑的,因此,难以达到表面之间完全的接触。气隙,是差的热导体,在表面之间出现并且妨碍热量的除去。在(光) 电子元件与散热片的表面之间插入 TIM 可以填充这些空隙以促进有效的热量传递。TIM 的热阻抗越低,从(光) 电子元件向散热片的热流越大。

[0011] 大多数 TIM 基于热固性或热塑性聚合物基质。然而,适合的聚合物的热导率相当低,通常在 0.15W/mK 至 0.30W/mK 的范围内。为了增加 TIM 的热导率,可以将导热填充剂加到聚合物基质中。这些填充的 TIM 的热导率取决于各种因素,包括填充剂的热导率和如填充剂粒度和填充剂粒度分布所表明的填充剂在聚合物基质中的填充。

[0012] 通过 TIM 的在两种基材之间的热量传递的有效性以热阻抗或热阻的方式来表达。热阻抗或热阻是 TIM 的体电阻和 TIM 与基材之间的界面电阻的总和。在(光) 电子行业存在持续需要:产生具有更高的热导率,更低的热阻抗,具有为了(光) 电子装置的有用的寿命而留在适当位置的能力的 TIM。在(光) 电子行业存在持续的需要:产生具有低柔软性、高的可压缩性和低的杂质渗出的 TIM 以增强热导率和降低热阻抗。

[0013] 发明概述

[0014] 组合物可用于热界面材料应用。该组合物包含：

[0015] (A) 具有平均每分子至少两个脂肪族不饱和的有机基团的聚有机硅氧烷基础聚合物，

[0016] 任选地 (B) 具有平均每分子至少两个硅连接的氢原子的交联剂，

[0017] (C) 催化剂，

[0018] (D) 导热填充剂，和

[0019] (E) 有机增塑剂。

[0020] 制备热界面材料的方法可以包括：1) 将上面描述的组合物沿着热路径 (thermal path) 插入以分散来自热源如 (光) 电子装置的热量，和 2) 固化该组合物。可以在步骤 1) 之前或之后进行步骤 2)。

[0021] 附图简述

[0022] 图 1 是示例性界面材料的部分横截面。

[0023] 图 2 是示例性 (光) 电子装置的横截面。

[0024] 参考数字

[0025] 100 界面材料

[0026] 101 支撑物

[0027] 102 导热的固化的硅氧烷

[0028] 103 剥离衬垫

[0029] 200 根据本发明的装置

[0030] 201 散热片

[0031] 202 第二界面材料 (TIM2)

[0032] 203 电子元件

[0033] 204 基材

[0034] 205 焊球

[0035] 206 第一界面材料 (TIM1)

[0036] 207 金属盖

[0037] 208 热路径

[0038] 209 芯片底部填充

[0039] 210 垫

[0040] 211 焊球阵列

[0041] 发明详述

[0042] 除非另外说明，所有的量、比率和百分数按体积计。以下是定义的列表，如本文所用。

[0043] 术语的定义和用法

[0044] 冠词“一个 (a)”、“一个 (an)”和“该 (the)”各自指一个或多个。

[0045] “组合”指通过任何方法放在一起的两个或更多个项目。

[0046] “有机增塑剂”指与不包含非硅氧烷化合物的固化的硅氧烷的压缩变定 (compression set) 相比，降低固化的硅氧烷的压缩变定的非硅氧烷化合物。

[0047] “可溶的”指：当在固化组合物的方法期间混合组合物的成分时，产生的混合物保持为均一的混合物，例如，增塑剂不形成单独的相。

[0048] 以 (W/m K) 为热导率 (k) 涉及将热量 (Q) 传递穿过厚度  $\Delta x$  和面积 A 的材料的能力，产生  $\Delta T$  的温差，并且在算术上由以下方程定义：

$$[0049] \quad \dot{Q} = k \frac{A}{\Delta x} \Delta T$$

[0050] 以 ( $\text{cm}^2\text{K/W}$ ) 为热阻抗 (R) 涉及 2 个界面之间的材料的热传递的效率，并且在算术上由以下方程定义：

$$[0051] \quad R = \frac{A}{\dot{Q}} \Delta T = \frac{\Delta x}{k}$$

[0052] “表面处理的”指填充剂颗粒上的所有或部分反应性基团已经通过任何便利的化学或不起反应的手段变得较低反应性的。

[0053] 组合物

[0054] 一种包含以下的组合物：

[0055] (A) 具有平均每分子至少两个脂肪族不饱和的有机基团的聚有机硅氧烷基础聚合物，

[0056] 任选地 (B) 具有平均每分子至少两个硅连接的氢原子的交联剂，

[0057] (C) 催化剂，其选自氢化硅烷化反应催化剂和过氧化物固化催化剂，

[0058] (D) 导热填充剂，和

[0059] (E) 在成分 (A) 中可溶的有机增塑剂，其不抑制组合物的固化。

[0060] 组合物可以是例如通过氢化硅烷化或过氧化物固化可固化的。在氢化硅烷化可固化的组合物中，存在成分 (B)。在过氧化物可固化的组合物中，成分 (B) 是任选的。

[0061] 氢化硅烷化可固化的组合物

[0062] 氢化硅烷化可固化的组合物可以包含：按重量计 100 份的 (A') 聚有机硅氧烷基础聚合物，其具有平均每分子至少两个脂肪族不饱和的有机基团；(B') 交联剂，如硅烷或硅氧烷，其具有平均每分子至少两个硅连接的氢原子；和足以开始组合物的固化的量的 (C') 铂族金属催化剂，其中成分和量可以被选择为使得通过固化组合物制备的固化的硅氧烷是硅橡胶。

[0063] 成分 (A') 基础聚合物

[0064] 氢化硅烷化可固化的组合物的成分 (A') 可包括具有平均每分子至少两个脂肪族不饱和的有机基团的聚有机硅氧烷。成分 (A') 可以具有直链或支链结构。成分 (A') 可以是均聚物或共聚物。脂肪族不饱和的有机基团可以是烯基，例如但不限于：乙烯基、烯丙基、丁烯基和己烯基。不饱和的有机基团可以是炔基，例如但不限于：乙炔基、丙炔基和丁炔基。成分 (A') 中脂肪族不饱和的有机基团可以位于末端、侧链、或末端和侧链两者的位置。

[0065] 成分 (A') 中剩余的硅连接的有机基团可以是无脂肪族不饱和的单价有机基团。这些单价有机基团可以具有 1 至 20 个碳原子，可选地 1 至 10 个碳原子，并且例如但不限于烷基如甲基、乙基、丙基、戊基、辛基、十一烷基和十八烷基；环烷基如环戊基和环己基；以及芳族基团如苯基、甲苯基、二甲苯基、苄基和 2- 苯基乙基。

[0066] 成分 (A') 可以包括以下聚有机硅氧烷

[0067] 式 (VII) :  $R^6_2R^7SiO(R^6_2SiO)_d(R^6R^7SiO)_eSiR^6_2R^7$ ,

[0068] 式 (VIII) :  $R^6_3SiO(R^6_2SiO)_f(R^6R^7SiO)_gSiR^6_3$ ,

[0069] 或其组合。

[0070] 在式 (VII) 和 (VIII) 中, 每个  $R^6$  独立地是无脂肪族不饱和的单价有机基团并且每个  $R^7$  独立地是脂肪族不饱和的有机基团。下标 d 具有至少 2 的平均值, 可选地下标 d 可以具有 2 至 2000 范围内的值。下标 e 可以是 0 或正数。可选地, 下标 e 可以具有 0 至 2000 范围内的平均值。下标 f 可以是 0 或正数。可选地, 下标 f 可以具有 0 至 2000 范围内的平均值。下标 g 具有至少 2 的平均值。可选地, 下标 g 可以具有 2 至 2000 范围内的平均值。对于  $R^6$  适合的单价有机基团包括但不限于烷基如甲基、乙基、丙基、戊基、辛基、十一烷基和十八烷基; 环烷基如环戊基和环己基; 和芳基如苯基、甲苯基、二甲苯基、苄基和 2- 苯基乙基。每个  $R^7$  独立地是脂肪族不饱和的单价有机基团。 $R^7$  例如烯基如乙烯基、烯丙基和丁烯基, 以及炔基如乙炔基和丙炔基。

[0071] 成分 (A') 可以包括聚二有机硅氧烷, 例如:

[0072] i) 二甲基乙烯基甲硅烷氧基 - 封端的聚二甲基硅氧烷,

[0073] ii) 二甲基乙烯基甲硅烷氧基 - 封端的聚(二甲基硅氧烷 / 甲基乙烯基硅氧烷),

[0074] iii) 二甲基乙烯基甲硅烷氧基 - 封端的聚甲基乙烯基硅氧烷,

[0075] iv) 三甲基甲硅烷氧基 - 封端的聚(二甲基硅氧烷 / 甲基乙烯基硅氧烷),

[0076] v) 三甲基甲硅烷氧基 - 封端的聚甲基乙烯基硅氧烷,

[0077] vi) 二甲基乙烯基甲硅烷氧基 - 封端的聚(二甲基硅氧烷 / 甲基苯基硅氧烷),

[0078] vii) 二甲基乙烯基甲硅烷氧基 - 封端的聚(二甲基硅氧烷 / 二苯基硅氧烷),

[0079] viii) 苯基甲硅烷氧基 - 封端的聚二甲基硅氧烷、甲基甲硅烷氧基 - 封端的聚二甲基硅氧烷、乙烯基甲硅烷氧基 - 封端的聚二甲基硅氧烷,

[0080] ix) 二甲基己烯基甲硅烷氧基 - 封端的聚二甲基硅氧烷,

[0081] x) 二甲基己烯基甲硅烷氧基 - 封端的聚(二甲基硅氧烷 / 甲基己烯基硅氧烷),

[0082] xi) 二甲基己烯基甲硅烷氧基 - 封端的聚甲基己烯基硅氧烷,

[0083] xii) 三甲基甲硅烷氧基 - 封端的聚(二甲基硅氧烷 / 甲基己烯基硅氧烷),

[0084] xiii) 其组合。

[0085] 制备适合用作成分 (A') 的聚二有机硅氧烷流体的方法, 如相应的有机卤代硅烷的水解和缩合或环状聚二有机硅氧烷的平衡是本领域熟知的。

[0086] 除了上面描述的聚二有机硅氧烷之外, 成分 (A') 还可以包括树脂, 如基本上由  $R^8_3SiO_{1/2}$  单元和  $SiO_{4/2}$  单元组成的 MQ 树脂, 基本上由  $R^8SiO_{3/2}$  单元和  $R^8_2SiO_{2/2}$  单元组成的 TD 树脂, 基本上由  $R^8_3SiO_{1/2}$  单元和  $R^8SiO_{3/2}$  单元组成的 MT 树脂, 基本上由  $R^8_3SiO_{1/2}$  单元、 $R^8SiO_{3/2}$  单元和  $R^8_2SiO_{2/2}$  单元组成的 MTD 树脂, 或其组合。

[0087] 每个  $R^8$  是单价有机基团。由  $R^8$  表示的单价有机基团可以具有 1 至 20 个碳原子。单价有机基团的实例包括但不限于单价烃基团和单价卤化烃基团。单价烃基团包括但不限于: 烷基如甲基、乙基、丙基、戊基、辛基、十一烷基和十八烷基; 环烷基如环己基; 烯基如乙烯基、烯丙基、丁烯基和己烯基; 炔基如乙炔基、丙炔基和丁炔基; 以及芳基如苯基、甲苯基、二甲苯基、苄基和 2- 苯基乙基。

[0088] 树脂可以包含平均 3 至 30 摩尔百分数的脂肪族不饱和的有机基团。脂肪族不饱和的有机基团可以是烯基、炔基或其组合。树脂中脂肪族不饱和有机基团的摩尔百分数是树脂中含不饱和基团的硅氧烷单元的摩尔数与树脂中硅氧烷单元的总摩尔数的比乘以 100。

[0089] 制备树脂的方法是本领域熟知的。例如，树脂可以通过处理树脂共聚物来制备，树脂共聚物通过 Daudt 等人的二氧化硅水溶胶封盖方法用至少含烯基的端基封闭试剂来产生。Daudt 等人的方法被公开在美国专利 2,676,182 中。

[0090] 简洁地说明，Daudt 等人的方法包括使二氧化硅水溶胶在酸性条件下与可水解的三有机硅烷如三甲基氯硅烷、硅氧烷如六甲基二硅氧烷或其混合物反应并回收具有 M 和 Q 单元的共聚物。产生的共聚物一般包含按重量计百分之 2 至 5 的羟基。

[0091] 通常包含按重量计少于百分之 2 的硅连接的羟基的树脂，可以通过使 Daudt 等人的产物与含不饱和的有机基团的端基封闭剂和无脂肪族不饱和的端基封闭剂以足量提供最终产物中 3 至 30 摩尔百分数的不饱和的有机基团的量进行反应来制备。端基封闭剂的实例包括但不限于硅氮烷、硅氧烷和硅烷。适合的端基封闭剂是本领域已知的并且在美国专利 4,584,355 ;4,591,622 和 4,585,836 中举例说明。单一的端基封闭剂或这些剂的混合物可以被用于制备树脂。

[0092] 成分 (A') 可以是一种单一基础聚合物或包括在以下性质中的至少一种中不同的两种或更多种基础聚合物的组合：结构、粘度、平均分子量、硅氧烷单元和顺序。

[0093] 成分 (B') 交联剂

[0094] 氢化硅烷化固化包装中的成分 (B') 可以是硅烷或具有平均每分子至少两个硅连接的氢原子的有机氢聚硅氧烷。氢化硅烷化可固化的组合物中的成分 (B') 的量取决于包括以下的各种因素：成分 (B') 的 SiH 含量、成分 (A') 的不饱和的基团含量和期望的组合物固化产物的性质，然而，成分 (B') 的量可以足以提供在 0.3 : 1 至 5 : 1 的范围内的成分 (B') 中 SiH 基团与成分 (A') 中脂肪族不饱和的有机基团的摩尔比（通常称作 SiH : Vi 比率）。成分 (B') 可以是均聚物或共聚物。成分 (B') 可以具有直链、支链、环状或树脂状结构。成分 (B') 中硅连接的氢原子可以位于末端、侧链、或末端和侧链两者的位置。

[0095] 成分 (B') 可以包括硅氧烷单元，其包括但不限于： $\text{HR}^9\text{SiO}_{1/2}$ 、 $\text{R}^9_3\text{SiO}_{1/2}$ 、 $\text{HR}^9\text{SiO}_{2/2}$ 、 $\text{R}^9_2\text{SiO}_{2/2}$ 、 $\text{R}^9\text{SiO}_{3/2}$  和  $\text{SiO}_{4/2}$  单元。在前面的式中，每个  $\text{R}^9$  独立地选自无脂肪族不饱和的单价有机基团。

[0096] 成分 (B') 可以包括下式的化合物：

[0097] (IX)  $\text{R}^9_3\text{SiO}(\text{R}^9_2\text{SiO})_h(\text{R}^9\text{HSiO})_i\text{SiR}^9_3$ ,

[0098] (X)  $\text{R}^9_2\text{HSiO}(\text{R}^9_2\text{SiO})_j(\text{R}^9\text{HSiO})_k\text{SiR}^9_2\text{H}$  或其组合。

[0099] 在上面的式 (IX) 和 (X) 中，下标 h 具有 0 至 2000 范围内的平均值，下标 i 具有 2 至 2000 范围内的平均值，下标 j 具有 0 至 2000 范围内的平均值以及下标 k 具有 0 至 2000 范围内的平均值。每个  $\text{R}^9$  独立地是单价有机基团。适合的单价有机基团包括：烷基如甲基、乙基、丙基、戊基、辛基、十一烷基和十八烷基；环烷基如环戊基和环己基；烯基如乙烯基、烯丙基、丁烯基和己烯基；炔基如乙炔基、丙炔基和丁炔基；以及芳基如苯基、甲苯基、二甲苯基、苄基和 2-苯基乙基。

[0100] 成分 (B') 例如：

[0101] a) 二甲基氢甲硅烷氧基 - 封端的聚二甲基硅氧烷，

[0102] b) 二甲基氢甲硅烷氧基 - 封端的聚(二甲基硅氧烷 / 甲基氢硅氧烷),

[0103] c) 二甲基氢甲硅烷氧基 - 封端的聚甲基氢硅氧烷,

[0104] d) 三甲基甲硅烷氧基 - 封端的聚(二甲基硅氧烷 / 甲基氢硅氧烷),

[0105] e) 三甲基甲硅烷氧基 - 封端的聚甲基氢硅氧烷,

[0106] f) 基本上由  $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$  单元和  $\text{SiO}_{4/2}$  单元组成的树脂, 和 g) 其组合。

[0107] 成分(B') 可以是在以下性质中的至少一种中不同的两种或更多种的有机氢聚硅氧烷的组合: 结构、平均分子量、粘度、硅氧烷单元和顺序。具有相对低的聚合度(例如, DP 在 3 至 50 的范围内)的二甲基氢甲硅烷氧基 - 封端的聚二甲基硅氧烷通常被称为增链剂, 并且成分(B') 的一部分可以是增链剂。

[0108] 制备适合用作成分(B') 的直链、支链和环状有机氢聚硅氧烷的方法, 如有机卤代硅烷的水解和缩合, 是本领域熟知的。制备适合用作成分(B') 的有机氢聚硅氧烷树脂的方法也是熟知的, 如在美国专利 5, 310, 843 ; 4, 370, 358 和 4, 707, 531 中举例说明。

[0109] 成分(C') 氢化硅烷化催化剂

[0110] 氢化硅烷化可固化的组合物的成分(C') 是氢化硅烷化催化剂。成分(C') 以基于可固化的组合物的重量按重量计可以在 0. 1ppm 至 1000ppm, 可选地 1 至 500ppm, 可选地 2 至 200, 可选地 5 至 150ppm 的范围的铂族金属的量, 被加到氢化硅烷化可固化的组合物。

[0111] 适合的氢化硅烷化催化剂是本领域已知的并且是商业可获得的。成分(C') 可以包括选自以下的铂族金属: 铂、铑、钯、钯、钨或铱金属或其有机金属化合物, 或其组合。成分(C') 例如化合物如氯铂酸、氯铂酸六水合物、二氯化铂和所述化合物与微囊密封在基质或核壳(coreshell) 型结构中的低分子量有机聚硅氧烷或铂化合物的复合物。铂与低分子量的有机聚硅氧烷的复合物包括 1, 3- 二乙烯基 -1, 1, 3, 3- 四甲基二硅氧烷与铂的复合物。这些复合物可以被微囊密封在树脂基质中。可选地, 催化剂可以包括 1, 3- 二乙烯基 -1, 1, 3, 3- 四甲基二硅氧烷与铂的复合物。当催化剂是铂与低分子量有机聚硅氧烷的复合物时, 催化剂的量可以在基于可固化的硅氧烷组合物的重量的 0. 04% 至 0. 4% 的范围内。

[0112] 对于成分(C') 适合的氢化硅烷化催化剂描述在, 例如美国专利 3, 159, 601 ; 3, 220, 972 ; 3, 296, 291 ; 3, 419, 593 ; 3, 516, 946 ; 3, 814, 730 ; 3, 989, 668 ; 4, 784, 879 ; 5, 036, 117 和 5, 175, 325 以及 EP 0 347 895 B 中。微囊密封的氢化硅烷化催化剂和制备它们的方法是本领域已知的, 如例如在美国专利第 4, 766, 176 号和美国专利第 5, 017, 654 号中。

[0113] 过氧化物可固化的组合物

[0114] 可选地, 过氧化物可固化的组合物可以包含: 按重量计 100 份的(A'') 基础聚合物, 任选地足以固化组合物的量的(B'') 交联剂, 和足以促进组合物的固化的量的(C'') 过氧化物催化剂, 其中成分和量被选择为使得组合物的固化的产物可以是硅橡胶。

[0115] 成分(A') 基础聚合物

[0116] 过氧化物固化包装的成分(A') 可以包括具有平均每分子至少两个脂肪族不饱和的有机基团的聚二有机硅氧烷, 如上面描述为氢化硅烷化固化包装的成分(A') 的聚有机硅氧烷。

[0117] 任选的成分(B'') 交联剂

[0118] 成分(B'') 是交联剂, 其可以任选地被加到过氧化物可固化的组合物中, 以提高

(降低)通过固化这一组合物制备的固化的硅氧烷的压缩变定。过氧化物可固化的组合物中的成分(B'')的量取决于包括以下的各种因素:成分(B'')的SiH含量、成分(A'')的不饱和的基团含量、和期望的组化物的固化产物的性质,然而,成分(B'')的量可以足以提供在0.3:1至5:1的范围内的成分(B'')中SiH基团与成分(A'')中脂肪族不饱和的有机基团的摩尔比(通常称作SiH:Vi比率)。组合物中成分(B'')的量可以在按重量计每100份的成分(A')0至15份(按重量计)的范围。成分(B'')可以包括聚二有机氢硅氧烷,其具有平均每分子至少两个硅连接的氢原子。成分(B'')例如被描述为氢化硅烷化可固化的组合物中的成分(B')的聚二有机氢硅氧烷。

[0119] 成分(C') 催化剂

[0120] 过氧化物可固化的组合物中的成分(C')包括过氧化物化合物。加到组化物的成分(C')的量取决于选作成分(C')的具体的过氧化物化合物,然而,量可以在按重量计每100份的成分(A')0.2至5份(按重量计)的范围。适合成分(C')的过氧化物化合物的实例包括但不限于:2,4-二氯过氧化苯甲酰、过氧化二异丙苯和其组合;以及这些过氧化物与苯甲酸酯化合物如过苯甲酸叔丁酯的混合物。适合的过氧化物可固化的组合物是本领域已知的,并且公开在,例如美国专利4,774,281中。

[0121] 导热填充剂

[0122] 成分(D)是导热填充剂。成分(D)可以是导热的且导电的。可选地,成分(D)可以是导热的且电绝缘的。成分(D)可以选自由以下组成的组:氮化铝、氧化铝、三水合铝、钛酸钡、氧化铍、氮化硼、碳纤维、金刚石、石墨、氢氧化镁、氧化镁、金属微粒、缟玛瑙、碳化硅、碳化钨、氧化锌和其组合。成分(D)可以包括金属填充剂、无机填充剂、可熔的填充剂或其组合。金属填充剂包括金属粒子和在粒子表面具有层的金属粒子。这些层可以是,例如,粒子表面的金属氮化物层或金属氧化物层。适合的金属填充剂例如选自由以下组成的组的金属粒子:铝、铜、金、镍、银和其组合,且可选地是铝。适合的金属填充剂还例如在其表面具有选自由以下组成的组的层的上面列出的金属粒子:氮化铝、氧化铝、氧化铜、氧化镍、氧化银和其组合。例如,金属填充剂可以包括在其表面具有氧化铝层的铝粒子。

[0123] 无机填充剂例如缟玛瑙;三水合铝、金属氧化物如氧化铝、氧化铍、氧化镁和氧化锌;氮化物如氮化铝和氮化硼;碳化物如碳化硅和碳化钨;及其组合。可选地,无机填充剂例如氧化铝、氧化锌及其组合。可熔的填充剂可以包括Bi、Ga、In、Sn或其合金。可熔的填充剂可以还任选地包括Ag、Au、Cd、Cu、Pb、Sb、Zn或其组合。适合的可熔的填充剂的实例包括:Ga、In-Bi-Sn合金、Sn-In-Zn合金、Sn-In-Ag合金、Sn-Ag-Bi合金、Sn-Bi-Cu-Ag合金、Sn-Ag-Cu-Sb合金、Sn-Ag-Cu合金、Sn-Ag合金、Sn-Ag-Cu-Zn合金及其组合。可熔的填充剂可以具有在50°C至250°C,可选地50°C至225°C的范围内的熔点。可熔的填充剂可以是共晶合金、非共晶合金或纯金属。可熔的填充剂是商业上可获得的。

[0124] 例如,可熔的填充剂可以获自Indium Corporation of America, Utica, N. Y., U. S. A.; Arconium, Providence, R. I., U. S. A.; 和 AIM Solder, Cranston, R. I., U. S. A. 铝填充剂是商业上可获得的,例如,获自Toyal America, Inc. of Naperville, Illinois, U. S. A. 和 Valimet Inc., of Stockton, California, U. S. A. 银填充剂在商业上获自Metalor Technologies U. S. A. Corp. of Attleboro, Massachusetts, U. S. A.

[0125] 导热填充剂是本领域已知的并且是商业上可获得的,参见例如,美国专利

6, 169, 142(第4栏, 第7-33行)。例如, CB-A20S 和 Al-43-Me 是不同粒度的氧化铝填充剂, 商业上获自 Showa-Denko, 并且 AA-04、AA-2 和 AA18 是商业上获自 Sumitomo Chemical Company 的氧化铝填充剂。氧化锌, 如具有商标 KADOX® 和 XX® 的氧化锌在商业上获自 Zinc Corporation of America of Monaca, Pennsylvania, U. S. A.

[0126] 导热填充剂粒子的形状不受特定的限制, 然而, 圆形或球形粒子可以在组合物中高度加载导热填充剂之后防止粘度增加至不期望的水平。

[0127] 成分 (D) 可以是单一的导热填充剂或在至少一种性质如粒子形状、平均粒度、粒度分布和填充剂类型方面不同的两种或更多种导热填充剂的组合。例如, 期望使用无机填充剂的组合, 如具有较大的平均粒度的第一氧化铝和具有较小的平均粒度的第二氧化铝。可选地, 期望, 例如, 使用具有较大的平均粒度的氧化铝与具有较小的平均粒度的氧化锌的组合。可选地, 可以期望使用金属填充剂的组合, 如具有较大的平均粒度的第一铝和具有较小的平均粒度的第二铝。可选地, 可以期望使用金属填充剂和无机填充剂的组合, 如铝填充剂和氧化铝填充剂的组合; 铝填充剂和氧化锌填充剂的组合; 或铝填充剂、氧化铝填充剂和氧化锌填充剂的组合。使用具有较大平均粒度的第一填充剂和具有比第一填充剂小的平均粒度的第二填充剂可以改进充填效率, 可以减小粘度, 并可以增强热量传递。

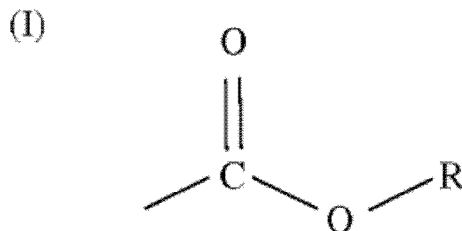
[0128] 导热填充剂的平均粒度将取决于各种因素, 包括选作成分 (D) 的导热填充剂的类型和加入到可固化的组合物的准确的量, 以及装置的粘合层厚度, 其中当固化的产物将被用作 TIM 时, 组合物的固化的产物将被使用。然而, 导热填充剂可以具有 0.1 微米至 80 微米, 可选地 0.1 微米至 50 微米和可选地 0.1 微米至 10 微米范围内的平均粒度。

[0129] 组合物中成分 (D) 的量取决于各种因素, 包括为组合物选择的硅氧烷固化机理和选作成分 (D) 的导热填充剂。然而, 成分 (D) 的量可以在按体积计组合物的 30% 至 80%, 可选地 50% 至 75% 的范围。不期望受理论束缚, 认为: 当填充剂的量大于 80% 时, 组合物可以交联以形成固化的硅氧烷, 其对于一些应用具有不足的尺寸完整性, 并且当填充剂的量小于 30% 时, 对于 TIM 应用, 由组合物制备的固化的硅氧烷可能具有不足的热导率。

[0130] 有机增塑剂

[0131] 组合物包含有机增塑剂。不期望受理论束缚, 有机增塑剂可以改进由固化组合物制备的固化的硅氧烷的压缩变定性质。增塑剂具有平均每分子至少一个式 (I) 的基团。

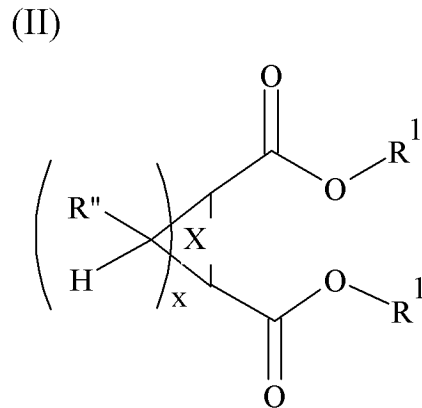
[0132]



[0133] 其中 R 表示氢原子或单价有机基团。可选地, R 可以表示支链的或直链的单价烃基团。单价有机基团可以是支链的或直链的单价烃基团, 如 4 至 15 个碳原子可选地 9 至 12 个碳原子的烷基。适合的增塑剂可以选自由以下组成的组: 己二酸酯、羧酸酯、邻苯二甲酸酯和其组合。

[0134] 可选地, 增塑剂可以具有平均每分子至少两个连接到环状烃中碳原子的式 (I) 的基团。增塑剂可以具有通式 (II):

[0135]

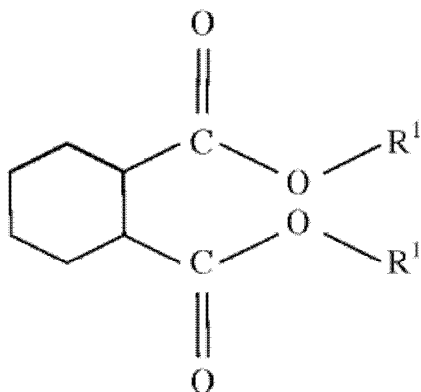


[0136] 在式 (II) 中, 基团 X 表示具有 3 个或更多个碳原子, 可选地 3 个至 15 个碳原子的环状烃基团。(下标 x 可以具有 1 至 12 范围内的值。) 基团 X 可以是饱和的或芳族的。每个 R'' 独立地是氢原子或支链的或直链的单价有机基团。对于 R'', 单价有机基团可以是烷基如甲基、乙基或丁基。可选地, 对于 R'', 单价有机基团可以是酯官能团。每个 R<sup>1</sup> 独立地是支链或直链的单价烃基团, 如 4 至 15 个碳原子的烷基。

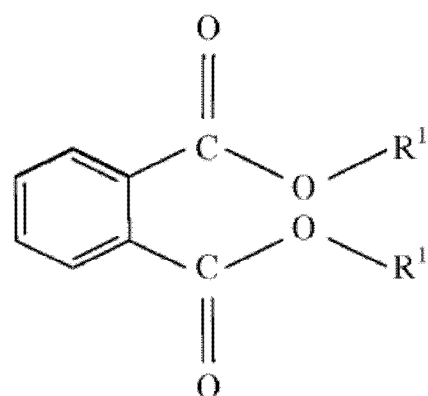
[0137] 式 (II) 的有机增塑剂的实例可以具有下面列出的式 (III)、(IV)、(V) 或 (VI)。

[0138]

(III)

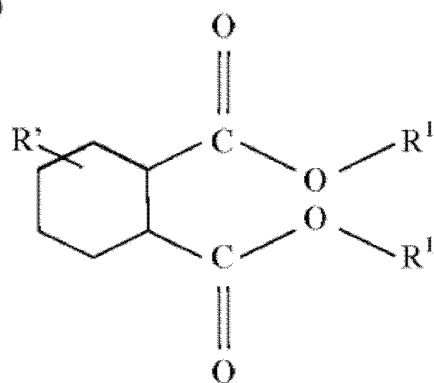


(IV)

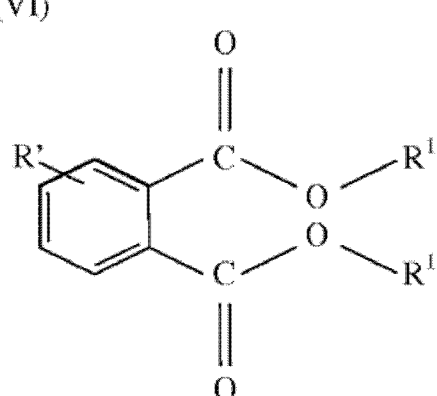


[0139]

(V)



(VI)



[0140] 在式 (III)、(IV)、(V) 和 (VI) 中, R<sup>1</sup> 如上面所描述。式 (III) 和 (IV) 表示这样的情形, 其中式 (III) 中的环烷基和式 (IV) 中的芳基是未被取代的。式 (V) 和 (VI) 显示式 (V) 中的环烷基和式 (VI) 中的芳基可以用有机基团取代, 其中在所示出的式 (III) 的环烷基中或式 (IV) 的芳基中, 与成员原子连接的氢原子中的一个或多个用 R' 表示的另一个

单价有机基团取代。每个 R' 可以是烷基如甲基、乙基或丁基。可选地,对于 R', 单价有机基团可以是酯官能团。

[0141] 适合的增塑剂是本领域已知的并且是商业是可获得的。增塑剂可以包括:双(2-乙基己基)对苯二酸酯;双(2-乙基己基)-1,4-苯二甲酸酯;2-乙基己基甲基-1,4-苯二甲酸酯;支链的和直链的1,2环己烷二羧酸二壬酯;双(2-丙基庚基)邻苯二甲酸酯;己二酸二异壬酯;偏苯三酸三辛酯;三乙二醇双(2-乙基己酸酯);二(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯;三醋精;双(2-乙基己基)己二酸酯;邻苯二甲酸二甲酯;邻苯二甲酸二乙酯;邻苯二甲酸二丁酯;二-2-乙基己基己二酸酯;1,2,4-苯三羧酸、三(2-乙基己基)酯;脂肪酸酯及其组合。可选地,增塑剂可以选自由以下组成的组:双(2-乙基己基)对苯二酸酯;双(2-乙基己基)-1,4-苯二甲酸酯;2-乙基己基甲基-1,4-苯二甲酸酯;支链的和直链的1,2环己烷二羧酸二壬酯;双(2-丙基庚基)邻苯二甲酸酯;己二酸二异壬酯;及其组合。适合的增塑剂的实例和它们的商业来源包括下面表1中列出的那些。

[0142] 加到组合物的增塑剂的量取决于各种因素,包括所选择的增塑剂的类型和组合物的其它成分。增塑剂在组合物中可以是可溶的。增塑剂可以被选择为使得增塑剂不抑制组合物的固化反应。然而,增塑剂的量基于下面描述的基础聚合物和交联剂的组合可以在2wt%至50wt%,可选地3wt%至25wt%的范围内。不期望受理论束缚,认为少于2wt%可能不足以改进通过固化组合物制备的固化的硅氧烷的压缩变定,并且多于50wt%在组合物中可以是不溶的,导致稳定性的丧失或增塑剂渗出通过固化组合物制备的固化的硅氧烷。

[0143] 表1

[0144]

产品名称	重量%	组分	CAS登记号
Eastman(TM) 425 增塑剂	75%	双(2-乙基己基)对苯二甲酸酯	6422-86-2
Eastman(TM) 168 增塑剂	>98%	双(2-乙基己基)-1,4-苯二甲酸酯	6422-86-2
	<2%	2-乙基己基甲基-1,4-苯二甲酸酯	63468-13-3
Eastman(TM) 168-CA增塑剂	>97%	双(2-乙基己基)-1,4-苯二甲酸酯	6422-86-2
	<2%	2-乙基己基甲基-1,4-苯二甲酸酯	63468-13-3
BASF Hexamoll *DINCH	>99.5%	支链的和直链的1,2 环己烷二羧酸二壬酯	474919-59-0
BASF Palatinol® DPHP	99.9%	双(2-丙基庚基)邻苯二甲酸酯或二-(2-丙基庚基)邻苯二甲酸酯	53306-54-0
BASF Palamoll® 652	96.0%	PMN00-0611	208945-13-5
	4.0%	己二酸二异壬酯	33703-08-1
Eastman 168 Xtreme (TM)增塑剂	100%	增塑剂	未知
Eastman(TM) TOTM 增塑剂	>99.9%	偏苯三酸三辛酯	3319-31-1
Eastman(TM) TEG-EH增塑剂	100%	三乙二醇双(2-乙基己酸酯)	94-28-0
Eastman(TM) DOP增塑剂	100%	二(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯	117-81-7
Eastman(TM) 三醋精	100%	三醋精	102-76-1
Eastman(TM) DOA增塑剂	100%	双(2-乙基己基)己二酸酯	103-23-1
Eastman(TM) DOA增塑剂, Kosher	100%	双(2-乙基己基)己二酸酯	103-23-1
Eastman(TM) DMP增塑剂	100%	邻苯二甲酸二甲酯	131-11-3
Eastman(TM) DEP增塑剂	100%	邻苯二甲酸二乙酯	84-66-2
Eastman(TM) DBP增塑剂	100%	邻苯二甲酸二丁酯	84-74-2
BASF Plastomoll® DOA	>99.5%	二-2-乙基己基己二酸酯	103-23-1
BASF Palatinol® TOTM-I	>99%	1,2, 4-苯三羧酸三(2-乙基己基)酯	3319-31-1

[0145] 可选的成分

[0146] 组合物还可以任选地包括一种或多种另外的成分。另外的成分可以选自由以下组成的组：(F) 间隔物，(G) 增强填充剂或增容填充剂，(H) 填充剂处理剂，(I) 粘合增进剂，(J) 媒介物，(K) 表面活性剂，(L) 助熔剂，(M) 酸性接受体，(N) 稳定剂（例如，氢化硅烷化固化稳定剂、热稳定剂或 UV 稳定剂），及其组合。

[0147] (F) 间隔物

[0148] 成分 (F) 是间隔物。间隔物可以包括有机粒子、无机粒子或其组合。间隔物可以是导热的、导电的或两者。间隔物可以具有至少 25 微米直至 125 微米的粒度。间隔物可以包括单分散珠，如玻璃或聚合物（例如，聚苯乙烯）珠。间隔物可以包括导热填充剂如氧化铝、氮化铝、雾化的金属粉末、氮化硼、铜和银。成分 (F) 的量取决于各种因素，包括粒度分布、在可固化的组合物或由其制备的固化的产物的放置过程中施用的压力，和放置过程中的温度。然而，组合物可以包含在 0.05% 至 2%，可选地 0.1% 至 1% 的范围内的量的成分 (F)。可以加入成分 (F) 以控制可固化的组合物的固化的产物的粘合层厚度。

[0149] (G) 填充剂

[0150] 成分 (G) 是增强填充剂和 / 或增容填充剂。组合物中成分 (G) 的量取决于各种因素，包括选作成分 (A)、(B)、(C)、(D) 和 (E) 的材料和组合物的最终用途。然而，成分 (G) 的量可以在基于组合物的重量的 0.1wt% 至 10wt% 的范围内。适合的增强填充剂和增容填充剂是本领域已知的并且例如沉淀二氧化硅和二氧化硅粉、沉淀碳酸钙和重质碳酸钙、石英、

滑石、短纤维如短的KEVLAR®,或其组合。

[0151] (H) 填充剂处理剂

[0152] 成分 (D) 的导热填充剂和成分 (G) 的增强填充剂和 / 或增容填充剂和 / 或成分 (F) 的间隔物 (如果存在的话) 可以任选地用成分 (H) 的处理剂来表面处理。处理剂和处理方法是本领域已知的, 参见例如, 美国专利 6, 169, 142 (第 4 栏第 42 行到第 5 栏第 2 行)。

[0153] 成分 (H) 的量可以不同, 这取决于各种因素, 包括选作成分 (D) 和 (G) 的填充剂的类型和量以及填充剂是在原位还是在与组合物的其它成分混合之前用成分 (H) 来处理。然而, 组合物可以包含 0.1% 至 2% 的范围的量的成分 (H)。

[0154] 成分 (H) 可以包括具有下式的烷氧基硅烷:  $R^{10}_mSi(OR^{11})_{(4-m)}$ , 其中下标 m 是 1、2 或 3; 可选地 m 是 3。每个  $R^{10}$  独立地是单价有机基团, 如 1 至 50 个碳原子, 可选地 6 至 18 个碳原子的烃基团。 $R^{10}$  例如烷基如己基、辛基、十二烷基、十四烷基、十六烷基和十八烷基; 和芳族基团如苄基、苯基和苯乙基。 $R^{10}$  可以是饱和的或不饱和的、支链的或非支链的和未被取代的。 $R^{10}$  可以是饱和的、非支链的和未被取代的。

[0155] 每个  $R^{11}$  可以是未被取代的、饱和的 1 至 4 个碳原子, 可选地 1 至 2 个碳原子的烃基团。成分 (H) 的烷氧基硅烷例如己基三甲氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷、癸基三甲氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、十四烷基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基乙基三甲氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷、十八烷基三乙氧基硅烷和其组合。

[0156] 烷氧基官能的低聚硅氧烷也可以被用作处理剂。烷氧基官能的低聚硅氧烷和它们的制备方法是本领域已知的, 参见例如, EP 1 101 167 A2。例如, 适合的烷氧基官能的低聚硅氧烷包括式  $(R^{14}O)_nSi(OSiR^{12}_2R^{13})_{(4-n)}$  的那些。在该式中, 下标 n 是 1、2 或 3, 可选地 n 是 3。每个  $R^{12}$  可以独立地选自 1 至 10 个碳原子的饱和的和不饱和的单价烃基团。每个  $R^{13}$  可以是有至少 11 个碳原子的饱和的或不饱和的单价烃基团。每个  $R^{14}$  可以是烷基。

[0157] 金属填充剂可以用烷基硫醇如十八烷基硫醇和其它以及脂肪酸如油酸、硬脂酸、钛酸酯、钛酸酯偶联剂、锆酸酯偶联剂和其组合来处理。

[0158] 氧化铝或钝化的氮化铝的处理剂可以包括烷氧基甲硅烷基官能的烷基甲基聚硅氧烷 (例如,  $R^{15}_oR^{16}_pSi(OR^{17})_{(4-o-p)}$  的部分水解缩合物或共水解缩合物或混合物), 或类似的物质, 其中可水解的基团可以包括硅氮烷、酰氧基或肟基 (oximo)。在所有这些中, 连接到 Si 的基团, 如上面式中  $R^{15}$ , 是长链不饱和的单价烃或单价芳族官能的烃。每个  $R^{16}$  独立地是单价烃基团, 并且每个  $R^{17}$  独立地是 1 至 4 个碳原子的单价烃基团。在上面式中, 下标 o 是 1、2 或 3 并且下标 p 是 0、1 或 2, 条件是 o+p 总和是 1、2 或 3。本领域技术人员可优化填充剂的酸分散的具体的处理而不需过多的实验。

[0159] (I) 粘合增进剂

[0160] 成分 (I) 是粘合增进剂。适合的粘合增进剂可以包括式  $R^{18}_qSi(OR^{19})_{(4-q)}$  的烷氧基硅烷, 其中下标 q 是 1、2 或 3, 可选地 q 是 3。每个  $R^{18}$  独立地是单价有机官能团。 $R^{18}$  可以是环氧官能团如缩水甘油氧基丙基或 (环氧环己基) 乙基, 氨基官能团如氨基乙基氨基丙基或氨基丙基、甲基丙烯酰氧基丙基或不饱和的有机基团。每个  $R^{19}$  独立地是至少 1 个碳原子的未被取代的、饱和的烃基团。 $R^{19}$  可以具有 1 至 4 个碳原子, 可选地 1 至 2 个碳原子。 $R^{19}$  例如甲基、乙基、正丙基和异丙基。

[0161] 适合的粘合增进剂的实例包括缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷和缩水甘油氧基

丙基三甲氧基硅烷与铝螯合物或锆螯合物的组合。用于氢化硅烷化可固化的组合物的粘合增进剂的实例可以见于美国专利 4,087,585 和美国专利 5,194,649。可固化的组合物可以包含基于组合物的重量的 2% 至 5% 的粘合增进剂。

[0162] (J) 媒介物

[0163] 成分 (J) 是媒介物如溶剂或稀释剂。成分 (J) 可以在组合物的制备过程中被加入, 例如以帮助混合和递送。成分 (J) 的全部或一部分可以任选地在制备组合物之后被除去。

[0164] (K) 表面活性剂

[0165] 成分 (K) 是表面活性剂。适合的表面活性剂包括硅氧烷聚醚、环氧乙烷聚合物、环氧丙烷聚合物、环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物、其它非离子型表面活性剂和其组合。组合物可以包含基于组合物的重量的高达 0.05% 的表面活性剂。

[0166] (L) 助熔剂

[0167] 成分 (L) 是助熔剂。组合物可以包含基于组合物的重量的高达 2% 的助熔剂。包含化学活性官能团的分子如羧酸和胺可以被用作助熔剂。这些助熔剂可以包括脂肪酸如琥珀酸、松香酸、油酸和己二酸; 芳族酸如苯甲酸; 脂族胺和它们的衍生物, 如三乙醇胺、胺的盐酸盐和胺的氢溴酸盐。助熔剂是本领域已知的并且是商业是可获得的。

[0168] (M) 酸性接受体

[0169] 成分 (M) 是酸性接受体。适合的酸性接受体包括氧化镁、氧化钙和其组合。组合物可以包含基于组合物的重量的高达 2% 的成分 (M)。

[0170] (N) 稳定剂

[0171] 成分 (N) 是稳定剂。氢化硅烷化可固化的组合物的稳定剂例如炔醇, 如甲基丁炔醇、乙炔环己醇、二甲基己炔醇和 3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、1,1-二甲基-2-丙炔基) 氧基) 三甲基硅烷、甲基(三(1,1-二甲基-2-丙炔基氧基)) 硅烷和其组合; 环烯基硅氧烷如甲基乙烯基环硅氧烷, 例如 1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四己烯基环四硅氧烷和其组合; 烯-炔化合物如 3-甲基-3-戊烯-1-炔、3,5-二甲基-3-己烯-1-炔; 三唑如苯并三唑; 磷; 硫醇; 肼; 胺如四甲基乙二胺、延胡索酸二烷基酯、延胡索酸二烯基酯、延胡索酸二烷氧基烷基酯; 马来酸酯如马来酸二烯丙酯和其组合。可选地, 稳定剂可以包括炔醇。适合的氢化硅烷化固化稳定剂由例如美国专利 3,445,420; 3,989,667; 4,584,361 和 5,036,117 公开。

[0172] 加到组合物的稳定剂的量将取决于所使用的特定的稳定剂和组合物以及交联剂的量。然而, 氢化硅烷化固化稳定剂的量可以基于氢化硅烷化可固化的组合物的重量在 0.0025% 至 0.025% 的范围。

[0173] 本领域技术人员将认识: 当为上面描述的组合物选择成分时, 在成分的类型之间可能存在重叠, 因为本文描述的某些成分具有多于一种功能。例如, 某些烷氧基硅烷可以用作填充剂处理剂和用作粘合增进剂, 并且某些增塑剂如脂肪酸酯也可以用作填充剂处理剂。本领域技术人员将能够基于各种因素来辨别和选择适合的成分及其量, 因素包括组合物的期望的用途和组合物是否将被制备作为一部分或多部分组合物。

[0174] 组合物的制备方法

[0175] 组合物可以被配制以形成具有 0.2 至 7W/mK 的范围内的热导率的固化的硅氧烷。热阻抗取决于各种因素, 包括固化的硅氧烷的厚度和选作成分 (D) 的填充剂的量和类型。

[0176] 可以通过包括通过任何便利的手段如在环境温度或高温下混合来组合所有成分的方法制备组合物。当组合物在高温下被制备时,制备过程中的温度低于组合物的固化温度。

[0177] 当存在成分(H)时,组合物可以任选地通过用成分(H)表面处理成分(D)(和成分(G),如果存在的话)并在此后混合其产物与组合物的其它成分来制备。

[0178] 可选地,例如当成分(N)不存在或当组合物将在使用前被储存长的时间段时,组合物可以被制备为多部分组合物。在多部分组合物中,交联剂和催化剂被储存在单独的部分,并且这些部分在组合物的使用之前不久被组合。例如,可以通过任何便利的手段如混合在基础部分中混合包括基础聚合物、催化剂、导热填充剂和增塑剂的成分,以及一种或多种另外的成分来制备两部分可固化的硅氧烷组合物。可以通过任何便利的手段如混合来组合包括交联剂、基础聚合物、导热填充剂和增塑剂的成分,以及一种或多种另外的成分来制备固化剂部分。取决于选择的固化机理,成分可以在室温或高温下被组合。当使用两部分可固化的硅氧烷组合物时,主要成分与固化剂的重量比可以在1:1至10:1的范围。本领域技术人员将能够制备可固化的组合物而不需过多的实验。

#### [0179] 使用方法

[0180] 上面描述的组合物可以被用于形成TIM。形成TIM的方法可以包括:

[0181] 1) 沿着热路径在热源和散热器之间插入上面描述的组合物,以及

[0182] 2) 将组合物加热至足以固化组合物的温度,由此形成热界面材料。在步骤1)中,组合物可以被应用到热源(例如,(光)电子元件)并此后应用到散热器,组合物可以被应用到散热器并此后应用到热源,或组合物可以被同时应用到热源和散热器。

[0183] 可选地,该方法可以包括:

[0184] 1) 固化上面描述的组合物,并且其后

[0185] 2) 沿着热路径在热源和散热器之间插入步骤1)的产物。在步骤2)中,步骤1)的产物可以被应用到热源(例如,(光)电子元件)并此后应用到散热器,组合物可以被应用到散热器并此后应用到热源,或组合物可以被同时应用到热源和散热器。这一方法还任选地包括在步骤1)之前将组合物应用到支撑物的步骤。这一方法的产物是界面材料。

[0186] 界面材料包括:I)通过固化上面描述的组合物制备的固化的硅氧烷,其中固化的硅氧烷被形成为平的构件、半球形块(hemispherical nubbin)、凸面构件、棱锥体或圆锥体。在步骤1)之前,组合物可以任选地被应用到支撑物的表面。支撑物例如碳纤维筛、金属箔、穿孔的金属箔(筛)、填充的或未填充的塑料膜(如聚酰胺片、聚酰亚胺片、聚萘二甲酸乙二醇酯片、聚对苯二甲酸乙二醇酯片、聚砜片、聚醚酰亚胺片或聚苯硫醚片),或纺织或非纺织的基材(如玻璃纤维布、玻璃纤维筛或芳纶纸)。组合物可以被涂布在支撑物的两侧。界面材料还可以包括II)剥离片(release sheet),其覆盖固化的硅氧烷的与支撑物相对的表面。

[0187] 示范性界面材料100的横截面在图1中显示。界面材料100包括支撑物101,其具有在支撑物的相对的表面上的固化的硅氧烷102层。固化的硅氧烷102通过固化上面描述的组合物来制备。剥离衬垫(release liner)103覆盖固化的硅氧烷102的层的暴露的表面。剥离衬垫103在贮存和运输过程中保护表面,并且在界面材料100用于TIM应用之前被除去。

[0188] 一种包括以下的装置：

[0189] a) 热源，

[0190] b) 上面描述的热界面材料，和

[0191] c) 散热器；

[0192] 其中热界面材料沿着从热源的表面向散热器的表面延伸的热路径被定位在热源与散热器之间。

[0193] 图 2 显示本文描述的示例性装置 200 的横截面。装置 200 包括电子元件（显示为集成电路 (IC) 芯片）103，其通过焊球阵列 211 和芯片底部填充 (chip underfill) 209 被安装到基材（例如，印刷电路板）204。基材 204 具有通过垫 210 与其连接的焊球 205。第一界面材料 (TIM1) 206 被插入到 IC 芯片 203 与金属盖 207 之间。金属盖 207 起散热器的作用。第二界面材料 (TIM2) 202 被插入到金属盖 207 与散热片 201 之间。当装置工作时，热量沿着由箭头 208 表示的热路径移动。

[0194] 在本文描述的方法和装置中，热源可以包括（光）电子元件如发光二极管 (LED)、半导体、晶体管、集成电路或分立的装置。散热器可以包括散热片、导热板、导热盖、电扇、循环冷却剂系统或其组合。

## 实施例

[0195] 这些实施例意欲向本领域技术人员说明本发明且不应被解释为限制权利要求中阐明的本发明的范围。以下原材料被用于制备这些实施例中的样品。成分 A1) 是二甲基乙烯基甲硅烷氧基 - 封端的聚二甲基硅氧烷，其具有在 300 至 600 厘泊 (cP) 范围内的粘度。成分 B1) 是通式  $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_5(\text{Me}_2\text{SiO})_3\text{SiMe}_3$  的三甲基甲硅烷氧基封端的聚（二甲基 / 甲基氢硅氧烷）共聚物，其中 Me 表示甲基。成分 C1) 是 1.4wt% 1,3- 二乙烯基 -1,1,3,3- 四甲基二硅氧烷与铂的复合物、6.6wt% 四甲基二乙烯基二硅氧烷和余量的具有在 300 至 600cP 的范围内的粘度的二甲基乙烯基甲硅烷氧基 - 封端的聚二甲基硅氧烷的混合物。成分 D1) 是以商标名 ABW-437 从 Toyal America, Inc. of Lockport, IL, USA 出售的铝粉末。成分 D1) 用 1wt% 正辛基三乙氧基硅烷来表面处理。成分 D2) 是以名称 ABY-499 也从 Toyal America, Inc. 出售的铝粉末。成分 D2) 用 1wt% 正辛基三乙氧基硅烷来表面处理。成分 D3) 是以商标名 Kadox 911 由 Zinc Corporation of America 出售的氧化锌并用 1wt% 正辛基三乙氧基硅烷来表面处理。成分 D4) 是商业上作为 AS-400 从 Showa Denko KK 可获得的氧化铝。成分 D4) 用 1wt% 正辛基三乙氧基硅烷来表面处理。成分 E1) 是支链的和直链的 1,2 环己烷二羧酸二壬酯。成分 E2) 是邻苯二甲酸双十一烷酯 (DUP)。成分 F1) 是稳定剂，即四甲基四乙烯基环四硅氧烷。

### [0196] 制备实施例 1

[0197] 两部分组合物样品通过将成分 A1) 加到 200 克杯中，在牙科用的混合器 (dental mixer) 上在最高的速度下混合 10 秒来制备。向这一成分加入 75wt% 的组合量的成分 D1)、D2) 和 D3)。将产生的混合物以最高速度混合两次，每次持续 5 秒，在两次混合之间允许冷却时间。这一程序用剩余的量的成分 D1)、D2) 和 D3) 的填充剂来重复。用手刮杯的侧边并且将内容物再一次在最高速度混合 5 秒。将成分 F1) 加到部分 B。将成分 E1) 作为最后的成分加到部分 A。

[0198] 将产生的混合物在自旋循环混合器 (spin cycle mixer) 中脱气 15 分钟并冷却至室温以形成样品的部分 A 和部分 B。如上面所描述组合表 1 中的成分以制备两部分组合物。

[0199] 表 1- 样品 1 和比较样品 2 成分

[0200]

成分	样品 1 部分 A	样品 1 部分 B	样品 2 部分 A	样品 2 部分 B
A1	9.1 重量份	9.2 重量份	9.7 重量份	9.8 重量份
B1	0 重量份	0.2 重量份	0 重量份	0.2 重量份
C1	0.3 重量份	0 重量份	0.3 重量份	0 重量份
D1	48.7 重量份	48.7 重量份	48.7 重量份	48.7 重量份
D2	24.4 重量份	24.4 重量份	24.4 重量份	24.4 重量份
D3	16.9 重量份	16.9 重量份	16.9 重量份	16.9 重量份
E1	0.6 重量份	0.6 重量份	0 重量份	0 重量份
F1	0 重量份	0.01 重量份	0 重量份	0.01 重量份

[0201] 在测试之前不久将相等重量的样品 1 部分 A 和样品 1 部分 B 混合并固化以形成 TIM 样品 1。在测试之前不久将相等重量的样品 2 部分 A 和样品 2 部分 B 混合并固化以形成无增塑剂的比较的 TIM 样品 2。

[0202] 实施例 1 和比较实施例 2

[0203] 使用具有 1/2 英寸直径的环状探针的物性分析仪 (texture analyzer) 评估 TIM 样品 1 和 TIM 样品 2 的可压缩性。将每个样品暴露于不同的载荷, 并且根据 ASTM 标准 D575 测量样品的厚度变化。结果在表 2 中。

[0204] 表 2 可压缩性结果

[0205]

压力 (psi)	TIM 样品 1 的 % 压缩	TIM 样品 2 的 % 压缩
10	16	7
20	20	8
30	26	12
40	31	15
50	35	18
60	36	21

70	36	23
80	36	26
90	36	28
100	36	31

[0206] 本领域技术人员将认识,对于大多数(光)电子装置,工作压力将高达 40psi。不期望受理论束缚,认为在超过 40psi 的压力下运行(光)电子装置将减少该装置的使用寿命。然而,在 TIM 样品 1 制剂和 TIM 样品 2 制剂中,包含增塑剂的 TIM 样品 1 始终具有比不包含增塑剂的比较的 TIM 样品 2 更好的压缩。

[0207] 样品 1 和 2 也被测试压缩变定。在 100°C 2 天之后具有 25%偏转的载荷下,结果被表达为永久变形(偏转)的百分数。对于样品 1,28psi 必须被应用以维持 25%偏转,持续 2 天。样品 1 具有 0%压缩变定。对于样品 2,79psi 必须被应用以在 100°C 维持 25%偏转,持续 2 天。样品 2 具有 23%的压缩变定。

[0208] 实施例 3 和比较实施例 4

[0209] 两部分组合物通过将成分 A1) 加到 Sigablend 混合器来制备。向这一成分加入 75wt%的组合量的成分 D1) 和 D4)。将产生的混合物在最高速度混合两次,在两次混合之间允许冷却时间。这一程序用剩余的量的成分 D1) 和 D4) 的填充剂来重复。将成分 E1) 作为最后的成分加到部分 A。将成分 F1) 作为最后的成分加到部分 B。用手刮容器的侧边并且将内容物再一次在最高速度下混合 5 秒。

[0210] 将产生的混合物在自旋循环混合器中脱气 15 分钟并冷却至室温以形成样品的部分 A 和部分 B。如上面所描述组合表 4 中的成分以制备两部分组合物。

[0211] 表 4

[0212]

成分	样品 3 部分 A	样品 3 部分 B	样品 4 部分 A	样品 4 部分 B
A1	170 重量份	172 重量份	5.3 重量份	5.3 重量份
B1	0	3.3 重量份	0	0.1 重量份
C1	5.2 重量份	0	0.16 重量份	0
D1	378 重量份	378 重量份	378 重量份	378 重量份
D4	3403 重量份	3403 重量份	3403 重量份	3403 重量份
E1	43.8 重量份	43.8 重量份	0	0
F1	0	0.15 重量份	0	0.005 重量份

[0213] 将部分 A 和部分 B 以 1 : 1 的比率混合并在 100°C 固化 0.5 小时。如上面描述制

备比较的样品 4,除了省去增塑剂(成分 E1)之外。组合物难以分散并且比较实施例 4 的组合物的固化产物是硬的和脆的。

[0214] 实施例 5-7 和比较实施例 8-10

[0215] 如实施例 3 和比较实施例 4 制备样品,除了填充剂的量改变之外。样品 5 包含 90wt%填充剂和 10wt%基质。样品 6 包含 92wt%填充剂和 8wt%基质。样品 7 包含 94.5wt%填充剂和 5.5wt%基质。比较的样品 8 包含 90wt%填充剂和 10wt%基质。比较的样品 9 包含 92wt%填充剂和 8wt%基质。比较的样品 10 包含 94.5wt%填充剂和 5.5wt%基质。根据 ASTM 标准 D2240 在 Shore 00 级别测量硬度。

[0216] 对于每种样品,将 200cc 筒填充 1 : 1 比率的部分 A 和部分 B。将筒吹扫,并且组合物分散通过模上的 9 英寸静态混合器以产生具有 1 英寸直径的 250 密耳厚的圆盘。将圆盘固化并根据 ASTM 标准 D2240 测试硬度。

[0217] 表 6- 平均硬度结果

[0218]

%填充剂	含 Hexamol 的样品 5-7	不含 Hexamol 的样品 8-10	%改进
90	62	77	19
92	65	79	18
94.5	73	83	12

[0219] 实施例 5-7 和比较实施例 8-10 显示增塑剂降低样品 5-7 中的每个的硬度。

[0220] 工业适用性

[0221] 上面描述的组合物可用于形成 TIM,其可以被用于 TIM1 或 TIM2 应用。组合物可以沿着装置中的热路径通过分散和固化在适当位置而被插入。可选地,组合物可以被固化以形成形式稳定的界面材料,如垫,并且然后通过挑选和放置方法放入装置。与不含增塑剂的相同的组合物相比,组合物中的有机增塑剂提供改进的(降低的)的压缩变形的益处,允许基材之间沿着热路径的改进的表面接触,并由此改进热量传递。

[0222] 上面描述的组合物是多用途的并且可以被配制以固化以形成硅氧烷凝胶或更高度交联的硅橡胶。例如,在可固化的组合物中较高的增塑剂加入量和较低的填充剂加入量下,固化的产物可以是一次性凝胶。可选地,在较低的填充剂加入量下,较高的增塑剂加入量不会导致增塑剂的渗出。可选地,组合物的固化的产物可以是硅橡胶,其比凝胶更交联。

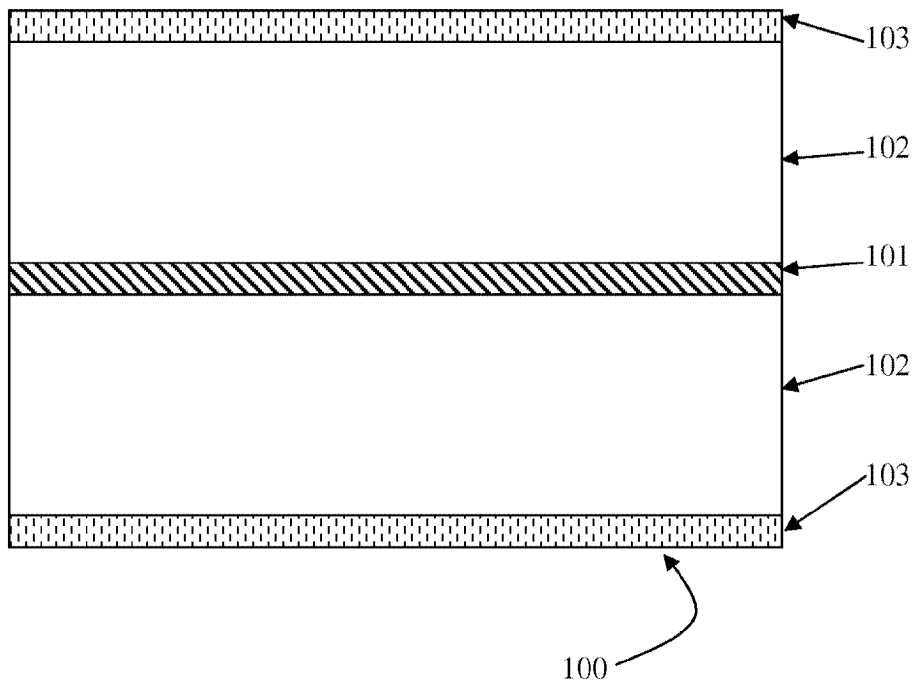


图 1

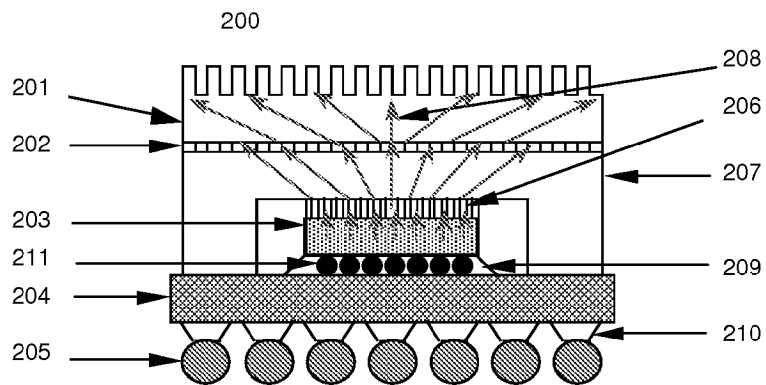


图 2