

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09D 183/00 (2006.01)

C09D 5/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410087991.8

[45] 授权公告日 2008 年 3 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 100372901C

[22] 申请日 2004.10.26

[21] 申请号 200410087991.8

[30] 优先权

[32] 2003.11.25 [33] JP [31] 2003-393417

[73] 专利权人 信越化学工业株式会社

地址 日本国东京都

[72] 发明人 山田邦弘 手塚裕昭

[56] 参考文献

CN1432619A 2003.7.30

US6555905B2 2003.4.29

CN1205721A 1999.1.20

US6433055B1 2002.8.13

审查员 张 丽

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 李香兰

权利要求书 1 页 说明书 11 页

[54] 发明名称

散热用硅脂组合物

[57] 摘要

一种散热用硅脂组合物，是由以下成分组成的组合物，即，(A)由通式： $R_a^1SiO_{(4-a)/2}$ (式中， R^1 是从具有 1~18 个碳原子的饱和或不饱和的一价烃基中选出的一种或两种以上基团， a 是 $1.8 \leq a \leq 2.2$ 的正数)表示的、25℃下运动粘度为 50 ~ 500000mm²/s 的聚有机硅氧烷 3~30 质量%，(B)导热系数处于 10W/(m·K) 以上的导热性填充材料 60~96.9 质量%和(C)分散或溶解上述(A)成分用的溶剂 0.1~10 质量%。根据本发明，能够提供导热性高而且涂布性优良的散热用硅脂组合物。

1. 一种散热用硅脂组合物，其特征在于由以下成分组成：

(A) 由通式： $R^1_a SiO_{(4-a)/2}$

表示的、25℃下运动粘度为50~500000 mm²/s 的聚有机硅氧烷3~30质量%，式中，R¹是从具有1~18个碳原子的饱和或不饱和的一价烃基中选出的一种或两种以上基团，a是1.8≤a≤2.2的正数，

(B) 导热系数处于10 W/(m·K)以上的导热性填充材料60~96.9质量%和

(C) 分散或溶解上述(A)成分用的溶剂0.1~10质量%。

2. 按照权利要求1所述的散热用硅脂组合物，其特征在于相对于所述的成分(A)、(B)和(C)合计量100质量份，含有0.1~10质量份由通式：

$R^2_b R^3_c Si(OR^4)_{4-b-c}$

表示的有机硅烷或其部分水解缩合物，式中，R²是从具有6~20个碳原子的未取代或取代的一价烷基中选出的一种或两种以上基团，R³是从具有1~20个碳原子的未取代或取代的一价烃基中选出的一种或两种以上基团，R⁴是从具有1~6个碳原子的烷基中选出的一种或两种以上基团，b是1~3的整数，c是0~2的整数，b+c是1~3的整数。

3. 按照权利要求1或2所述的散热用硅脂组合物，其特征在于所述的成分(C)是沸点为80~260℃的异链烷烃系溶剂。

4. 一种散热用硅脂组合物的使用方法，其特征在于利用印刷法将权利要求1~3中任何一项记载的散热用硅脂组合物涂布在散热体表面上，然后使该组合物中所含的所述的溶剂挥发。

散热用硅脂组合物

技术领域

本发明涉及一种散热用硅脂组合物，具体讲涉及一种涂布性优良的散热用硅脂组合物。

背景技术

电气·电子部件在使用中一般会发热，所以为了使电气部件适当动作必须移出热量，有人提出移出热量用的各种导热性材料。这种导热性材料大体有两种形态：1) 容易处置的片状物，和2) 一般称为散热用脂膏的膏状物。

上述的散热用脂膏，虽然因进入电子部件的凹凸和间隙中而具有能使电子部件与散热体之间接触面积增大的优点，但是由于难于直接处理，所以通常将其填充在分配器的枪(syringe)中使用。另外，在将散热用脂膏涂布在散热装置(heat sink)等的较大面积部位上的情况下，采用被称为金属丝网印刷或镂空版印刷的印刷方法能够高效而正确地涂布。作为这种散热用脂膏，开发出各种硅脂(例如参见专利文献1~6)。

专利文献1：特开2000-63872号公报

专利文献2：特开2000-63873号公报

专利文献3：特开2000-109373号公报

专利文献4：特开2000-114438号公报

专利文献5：特开2000-129160号公报

专利文献6：特开2003-301189号公报

然而上述印刷方法，是用刮浆板等将散热用脂膏在被切成所需形状的不锈钢等金属板上延伸，在散热装置等上涂布的方法，其缺点是一旦散热用脂膏粘度增高，涂布就变得困难。特别是为提高散热用脂膏的导热性而

需要增加散热用脂膏中导热性填充材料的数量,粘度也随之增高。因此,人们希望开发出一种导热性高,而且能够用金属丝网印刷等的印刷法涂布的散热用硅脂组合物。

发明内容

鉴于此,本发明目的在于提供一种导热性高而且涂布性能优良的散热用硅脂组合物。

本发明人等经过深入研究发现,通过配入具有预定运动粘度的聚有机硅氧烷以及配入预定量溶剂,即使增加导热性填充材料的配入量,涂布性能也不会恶化,能够解决上述问题,因而完成了本发明。

也就是说,本发明的散热用硅脂组合物,其特征在于由以下成分组成:(A)由通式: $R^1_a SiO_{(4-a)/2}$ (式中, R^1 是从具有1~18个碳原子的饱和或不饱和的一价烃基中选出的一种或两种以上基团, a 是 $1.8 \leq a \leq 2.2$ 的正数)表示的、25℃下运动粘度为 $50 \sim 500000 \text{ mm}^2/\text{s}$ 的聚有机硅氧烷3~30质量%, (B)导热系数处于 $10 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以上的导热性填充材料60~96.9质量%和 (C)分散或溶解上述 (A) 成分用的溶剂0.1~10质量%。

此外,优选相对于上述成分 (A)、(B) 和 (C) 的合计量100质量份,含有0.1~10质量份由通式: $R^2_b R^3_c Si(OR^4)_{4-b-c}$ (式中, R^2 是从具有6~20个碳原子的未取代或取代的一价烷基中选出的一种或两种以上基团, R^3 是从具有1~20个碳原子的未取代或取代的一价烃基中选出的一种或两种以上基团, R^4 是从具有1~6个碳原子的一价烷基中选出的一种或两种以上基团, b 是1~3的整数, c 是0~2的整数, $b+c$ 是1~3的整数)表示的有机硅烷或其部分水解缩合物。并且上述成分 (C) 是沸点 $80 \sim 260^\circ\text{C}$ 的异链烷烃系溶剂。

本发明的散热用硅脂组合物的使用方法,其特征在于利用印刷法将上述散热用硅脂组合物涂布在散热体表面上后,使该组合物中所含的上述溶剂挥发。

按照本发明可以得到一种导热性高而且涂布性能优良的散热用硅脂。特别是在利用金属丝网印刷等的印刷法在散热装置等上大面积涂布的情况下,也能够容易而正确(均匀且薄薄地)地进行涂布。

具体实施方式

以下说明本发明的实施方式。本发明以具有预定运动粘度的聚有机硅氧烷(A)成分、导热性填充材料(B)成分和(A)成分的溶剂(C)成分作为必要成分。

1. (A) 成分

(A)成分的聚有机硅氧烷,可以用通式(1)表示。



式中, R^1 是从具有1~18个碳原子的饱和或不饱和的一价烃基中选出的的一种或两种以上基团。这种基团例如可以举出甲基、乙基、丙基、己基、辛基、癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基等烷基,环戊基、环己基等环烷基,乙烯基、烯丙基等链烯基,苯基、甲苯基等芳基,2-苯基乙基、2-甲基-2-苯基乙基等芳烷基,3,3,3-三氟丙基、2-(全氟丁基)乙基、2-(全氟辛基)乙基、对氯苯基等卤代烃基等,特别优选甲基、苯基和具有6~14个碳原子的烷基。

a 为 $1.8 \leq a \leq 2.2$ 的正数,特别优选为1.9~2.2的正数。

将上述聚有机硅氧烷在25℃下运动粘度设定为50~500000 mm²/s。运动粘度一旦低于50 mm²/s,制成硅脂组合物时容易漏油,反之一旦超过500000 mm²/s,制成硅脂组合物时延伸性(伸展)变差。特别优选将上述聚有机硅氧烷的运动粘度设定在100~10000mm²/s范围内。

上述聚有机硅氧烷的配入量设定为在硅脂组合物全体中占3~30质量%,优选5~15质量%。配入量小于3质量%时,组合物不能形成脂膏状并缺乏延伸性,而一旦超过30质量%,导热性就会降低。

2. (B) 成分

作为(B)成分的导热性填充材料的导热系数必须处于10 W/(m·K)以上。导热系数一旦低于10 W/(m·K),硅脂组合物的导热系数本身减小。

导热系数的上限虽然因导热性填充材料所用的材料而异,但是没有特别的上限。作为导热性填充材料,例如可以举出铝粉、铜粉、银粉、镍粉、金粉、氧化铝粉末、氧化锌粉末、氧化镁粉末、氮化铝粉末、氮化硼粉末、氮化硅粉末、金刚石粉末、碳粉等粉末状或颗粒状物质,这些物质可以使用一种或者两种以上混用。

使用粉末状或颗粒状物质作为导热性填充材料的情况下,其形状可以是无定形、球形或任何形状,优选采用平均粒径为0.1~100微米的。平均粒径小于0.1微米时,组合物有时不呈脂膏状并缺乏延伸性,而一旦超过100微米,组合物有时就会缺乏均匀性。

上述导热性填充材料的配入量,设定为占硅脂组合物全体的60~96.9质量%,优选设定为80~95质量%。配入量一旦低于60质量%,就不能获得所必要的导热系数,而一旦超过96.9质量%,组合物就不能呈脂膏状并缺乏延伸性。

3. (C) 成分

作为(C)成分的溶剂,只要是能分散或溶解上述(A)成分的就无特别限制,例如可以举出甲苯、二甲苯、丙酮、甲基乙基酮、环己烷、正己烷、正庚烷、丁醇、IPA、异链烷烃等。从印刷操作性来看,特别优选采用沸点80~260℃的异链烷烃系溶剂。这种情况下,异链烷烃系溶剂的沸点一旦低于80℃,有时会因挥发过快而发生在印刷作业中组合物的粘度上升的不利情况。另一方面,沸点一旦超过260℃,有时溶剂就容易在硅脂组合物中残存,因产生空隙等使热性能降低。

上述溶剂的配入量,设定为在硅脂组合物全体中占0.1~10质量%,优选占0.5~5质量%。配入量一旦低于0.1质量%,就不能使硅脂组合物的粘度充分降低,反之一旦超过10质量%,组合物不呈脂膏状并缺乏延伸性。

然而,散热用硅脂组合物的导热系数,基本上与导热性填充材料的配入量有关,导热系数随着导热性填充材料配入量的增加而提高。另一方面,一旦导热性填充材料配入量增多,散热用硅脂组合物本身的粘度就会增高,所以考虑到操作性和处理性能等,导热性填充材料的配入量要有上限。于是通过配入少量的(C)成分,使散热用硅脂组合物的粘度急剧下降,

即使导热性填充材料的配入量比已有的组合物多,也能确保操作性和处理性能。

作为本发明的散热用硅脂组合物的使用方法,例如可以举出:采用金属丝网印刷等印刷法将本发明的散热用硅脂组合物薄薄地涂布在散热体(散热装置等)的表面(上侧等)上,然后在常温下或主动加热使所含的溶剂挥发的方法。作为使溶剂挥发的条件,优选在常温~120℃下干燥5分钟以上。若温度低于常温,有时因溶剂挥发变难而需要延长干燥时间,若超过120℃则干燥时间虽然缩短,但是从处理时的安全性来看不好。优选使之干燥10~600分钟。更优选在50~80℃下干燥10~180分钟。

综上所述,从可以消除因组合物中残存溶剂而产生空隙,导致热阻上升不利情况这一点来看,重要的是通过干燥等使组合物中的溶剂挥发。例如,一旦因干燥不充分而在组合物中残留空隙,就会导致热阻上升,散热效果降低。

本发明的散热用硅脂组合物虽然是以(A)~(C)成分作为必要成分,但是也可以还配入由通式(2) $R^2_b R^3_c Si(OR^4)_{4-b-c}$ 表示的有机硅烷或其部分水解缩合物(成分D)。这种有机硅氧烷由于以化学、物理方式吸附在组合物中导热性填充材料的表面上,使导热性填充材料的耐湿性提高,所以能够在高湿度环境下有效地维持散热用脂膏组合物的热性能。

式中, R^2 是从具有6~20个碳原子的未取代或取代的一价烷基中选出的的一种或两种以上基团,例如可以举出己基、辛基、癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基等,但是特别优选具有6~14个碳原子的烷基。 b 是1~3的整数,特别优选1。 R^3 是从具有1~20个碳原子的未取代或取代的一价烃基中选出的的一种或两种以上基团,例如可以举出甲基、乙基、丙基、己基、辛基、癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基等烷基,环戊基、环己基等环烷基,乙烯基、烯丙基等链烯基,苯基、甲苯基等芳基,2-苯基乙基、2-甲基-2-苯基乙基等芳烷基,3,3,3-三氟丙基、2-(全氟丁基)乙基、2-(全氟辛基)乙基、对氯苯基等的卤代烃基,但是特别优选甲基。 R^4 是从具有1~6个碳原子的一价烷基中选出的的一种或两

种以上基团，例如可以举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基，特别优选甲基和乙基。c是0~2的整数，b+c是1~3的整数。

上述有机硅烷的含量，相对于上述成分(A)、(B)和(C)合计量100质量份而言设定为0.1~10质量份。含量一旦低于0.1质量份，导热性填充材料的耐水性就会降低，而超过10质量份时因效果饱和而不经济。

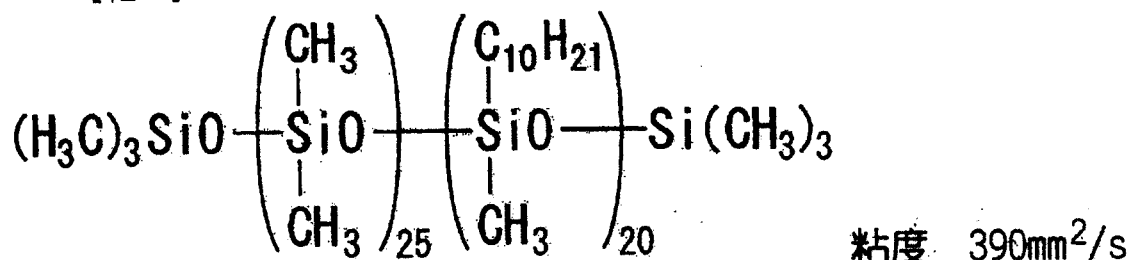
本发明的散热用硅脂组合物可以用预定的混合机将上述成分(A)、(B)和(C)，或者根据需要再与成分(D)一起混合的方法制造。这种混合机可以采用三螺旋混合机、双螺旋混合机、行星式混合机(均由井上制作所(株式会社)制造的混合机)、和超级混合机(みずほ工业株式会社制造的混合机)、高粘度分散混合机(特殊机化工业株式会社制造的混合机)。

以下利用实施例对本发明作更具体的说明，但是本发明并不受这些实施例的任何限制。

实施例1

将作为(A)成分用的由通式

【化1】



所示的聚有机硅氧烷(运动粘度为390 mm²/s，以下将其称为“聚有机硅氧烷1”) 200克、

作为成分(B)用的铝粉(平均粒径7微米，无定形) 2100克和两种氧化锌粉末(JIS标准，三井金属矿业株式会社制造，平均粒径0.3微米，无定形) 600克、

作为成分(C)用的ISOSOL 400(沸点210~254℃的异链烷烃系溶剂,日本石油化学株式会社的商品名)60克、和

作为成分(D)用的有机硅烷-1($C_{10}H_{21}Si(OCH_3)_3$)20克

投入容积5升的行星式混合机(井上制作所制造的混合机)中,室温下搅拌1小时,制成了散热用硅脂组合物,

实施例2

作为成分(A)配入260克聚有机硅氧烷1,作为成分(C)配入30克ISOSOL 400,作为成分(D)配入10克有机硅烷-1,除此以外与实施例1完全同样制造了散热用硅脂组合物。

实施例3

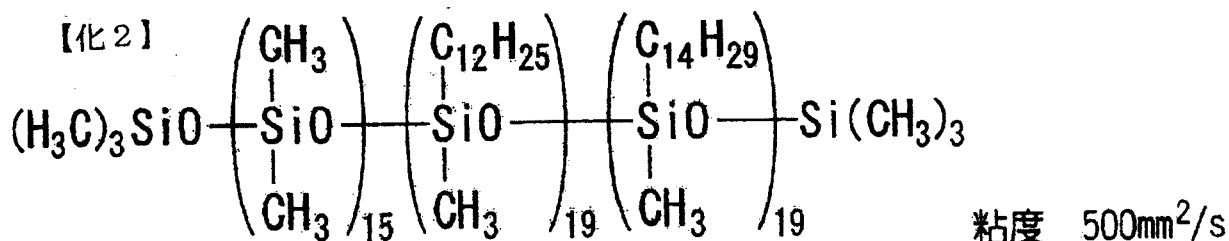
作为成分(A)配入390克聚有机硅氧烷1,作为成分(B)未使用上述铝粉而仅用2610克上述两种氧化锌粉末,作为成分(C)配入20克ISOSOL 400,未配入成分(D),除此以外与实施例1完全同样制造了散热用硅脂组合物。

实施例4

作为成分(A)配入240克聚有机硅氧烷1,作为成分(B)未使用上述铝粉而同时使用600克上述两种氧化锌粉末和2200克氧化铝粉末(ADMATECHS株式会社制造的商品名A0-502,平均粒径为0.6微米的球形),作为成分(C)配入30克ISOSOL 400,未配入成分(D),除此以外与实施例1完全同样制造了散热用硅脂组合物。

实施例5

代替作为成分(A)的聚有机硅氧烷1,配入由通式



所示的聚有机硅氧烷(运动粘度为500 mm²/s,以下将其称为“聚有机硅氧烷2”)200克、作为成分(B)配入2800克上述氧化铝粉末,作为成分

(C) 配入20克ISOSOL 400, 未配入成分(D), 除此以外与实施例1完全同样制造了散热用硅脂组合物。

对照例1

除了作为成分(C) 将ISOSOL 400的配入量更改为2克以外, 与实施例1完全同样制造了散热用硅脂组合物。

对照例2

除了作为成分(C) 将ISOSOL 400的配入量更改为400克以外, 与实施例1完全同样制造了散热用硅脂组合物。

对照例3

除了将成分(A) 的配入量更改为80克, 未配入成分(D) 以外, 与实施例1完全同样制造了散热用硅脂组合物。

对照例4

除了将成分(A) 的配入量更改为1300克, 未配入成分(D) 以外, 与实施例1完全同样制造了散热用硅脂组合物。

(评价)

就各实施例和对照例进行了以下评价。

(涂布性评价)

准备被切成3厘米正方形的金属丝网印刷用不锈钢板(厚度120微米), 用枪在散热装置上涂布各散热用硅脂组合物后, 在60℃下干燥30分钟, 使溶剂挥发。用以下基准评价了涂布状态。

○: 能够在散热装置全部表面上均匀涂布。

△: 在散热装置上涂布的脂膏面上产生少量不均。

×: 硅脂粘附在注射器上, 根本不能涂布。

(导热系数评价)

用快速导热系数计QTM-500(京都电子工业株式会社), 在25℃下测定了各散热用硅脂组合物的导热系数。

(热阻评价)

用金属丝网印刷在标准铝板上涂布各散热用硅脂组合物, 使厚度达到120微米。然后在60℃下将其干燥30分钟。进而将另一标准铝板载于上述

各散热用硅脂组合物的涂布面上,用两块标准铝板夹持散热用硅脂组合物的情况下对两块标准铝板之间加压,将散热用硅脂组合物的厚度调整到40微米,制成了测定用样品。

为了对比,将省略了涂布后干燥的样品作为对照用样品。

并且用热阻测定仪(Holometrix Micromet株式会社的MicroFlash),测定了各样品的热阻。

(粘度评价)

用Malcom粘度计(产品名:PC-1T型),测定了25℃下各散热用硅脂组合物的粘度。

各散热用硅脂组合物的组成及评价结果示于表1之中。

表1

	化合物	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	对照例1	对照例2	对照例3	对照例4
组成	A成分 (g)	200	260	390	240	—	200	200	80	1300
	聚有机硅氧烷1	—	—	—	—	200	—	—	—	—
	聚有机硅氧烷2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	B成分 (g)	2100	2100	—	—	—	2100	2100	2100	2100
	铝粉	600	600	2610	600	—	600	600	600	600
评价	两种氧化锌粉末	—	—	—	2200	2800	—	—	—	—
	氧化铝粉	60	30	20	30	20	2	400	60	60
	アイソゾール400	20	10	—	—	—	20	20	—	—
	D成分 (g)	170	180	150	150	120	600	—	—	20
	有机硅烷-1	4.0	3.7	2.5	2.7	2.9	5.9	—	—	0.4
评价	粘度 (Pa·S)	6.0	4.6	2.9	3.2	3.5	6.0	—	—	0.5
	导热系数 (W/(m·K))	15	16	27	24	23	不能测定	—	—	130
	热阻 (mm ² ·K/W)	9	12	19	17	16	—	—	—	110
	涂布性	○	○	○	○	○	×	—	—	○
	溶剂挥发前	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	溶剂挥发后	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	溶剂挥发前	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	溶剂挥发后	—	—	—	—	—	—	—	—	—

正如表1所表明的，各实施例的情况下，粘度值适中，操作时的涂布性也良好。此外，导热系数和热阻值也良好。特别是一旦进行溶剂的挥发处理，与挥发前相比，导热系数进一步提高，而热阻进一步降低。

另一方面，在C成分溶剂的配入量低于0.1质量%的对照例1的情况下，因粘度值变得极高而使涂布性降低，未能制成测定样品，因而未能测定热阻。而且在C成分溶剂的配入量超过10质量%的对照例2的情况下，因各成分分离而不能制造组合物，因而未能评价。在A成分聚有机硅氧烷的配入量低于3质量%的对照例3的情况下，组合物未形成脂膏状，因而不能评价。而在A成分聚有机硅氧烷的配入量超过30质量%的对照例4的情况下，导热性填充材料的配比也以该程度减少，导热系数降低，热阻上升。