



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108699340 A

(43)申请公布日 2018.10.23

(21)申请号 201780015293.2

(22)申请日 2017.02.28

(30)优先权数据

2016-040525 2016.03.02 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.08.31

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2017/008029 2017.02.28

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/150589 JA 2017.09.08

(71)申请人 捷恩智株式会社

地址 日本东京千代田区大手町二丁目2番1号(邮递区号:100-8105)

申请人 地方独立行政法人大阪产业技术研究所

(72)发明人 藤原武 服部贵之 稻垣顺一

国信隆史 滝沢和宏 上利泰幸

平野寛 门多丈治 冈田哲周

(74)专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205

代理人 李艳 臧建明

(51)Int.Cl.

C08L 83/04(2006.01)

C08G 59/32(2006.01)

C08K 9/04(2006.01)

C08L 63/00(2006.01)

C09K 5/14(2006.01)

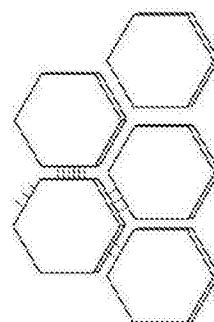
权利要求书5页 说明书27页 附图4页

(54)发明名称

放热构件用组合物、放热构件、电子机器及放热构件的制造方法

(57)摘要

本发明是一种可形成具有高耐热性、进而导热率也高的放热构件的组合物。本发明的放热构件用组合物的特征在于包含：与第1偶合剂的一端键结的导热性的第1无机填料；及与第2偶合剂的一端键结的导热性的第2无机填料；且例如如图2所示，通过硬化处理，所述第1偶合剂11的另一端与所述第2偶合剂12的另一端分别键结于二官能以上的倍半硅氧烷21，或者所述第1偶合剂与所述第2偶合剂的至少一者在其结构中包含倍半硅氧烷，且例如如图3所示，所述第1偶合剂13的另一端与所述第2偶合剂12的另一端相互键结。



1. 一种放热构件用组合物,其特征在于包含:

与第1偶合剂的一端键结的导热性的第1无机填料;及

与第2偶合剂的一端键结的导热性的第2无机填料;

通过硬化处理,所述第1偶合剂的另一端与所述第2偶合剂的另一端分别键结于二官能以上的倍半硅氧烷,或者

所述第1偶合剂与所述第2偶合剂的至少一者在其结构中包含倍半硅氧烷,且所述第1偶合剂的另一端与所述第2偶合剂的另一端相互键结。

2. 根据权利要求1所述的放热构件用组合物,其中所述第1无机填料与所述第2无机填料为氮化物、金属氧化物、硅酸盐化合物、或碳材料。

3. 根据权利要求1或2所述的放热构件用组合物,其中所述第1无机填料与所述第2无机填料为选自氮化硼、氮化铝、碳化硼、硼碳氮、石墨、碳纤维、碳纳米管、氧化铝、堇青石中的至少一者。

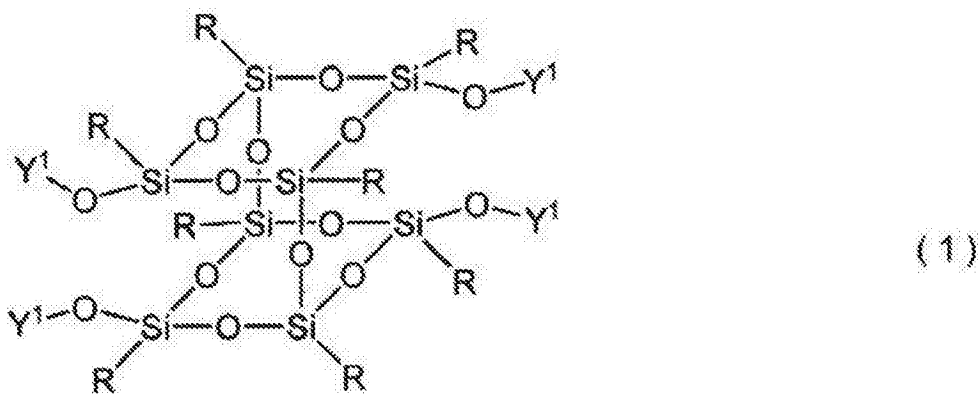
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的放热构件用组合物,其还包含具有与所述第1无机填料及所述第2无机填料不同的热膨胀率的第3无机填料。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的放热构件用组合物,其还包含所述第1无机填料及所述第2无机填料所未键结的有机化合物或高分子化合物。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的放热构件用组合物,其中所述二官能以上的倍半硅氧烷为具有氧杂环丙基、氧杂环丙烯基、琥珀酸酐、邻苯二甲酸酐、或3,4-环氧环己基的倍半硅氧烷。

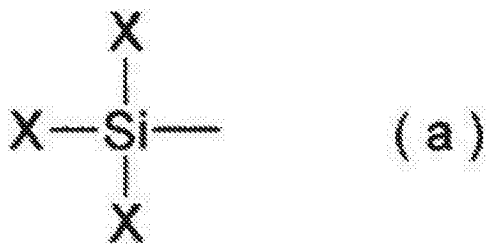
7. 根据权利要求6所述的放热构件用组合物,其中所述二官能以上的倍半硅氧烷为选自式(1)及式(2)分别所表示的化合物的群组中的化合物。

[化1]



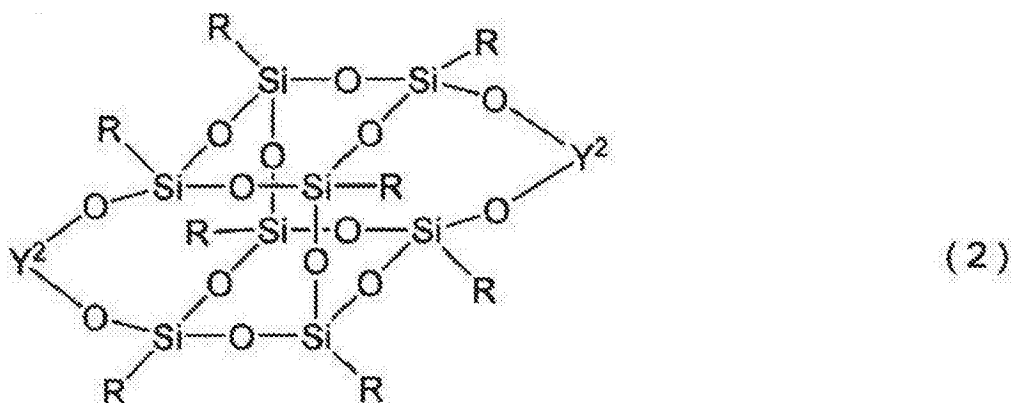
[此处,R独立地为碳数1~45的烷基、碳数4~8的环烷基、芳基、或芳基烷基;在碳数1~45的烷基中,任意的氢可被氟取代,而且任意的-CH₂-可被-O-或-CH=CH-取代;在芳基及芳基烷基中的苯环中,任意的氢可被卤素或碳数1~10的烷基取代;在所述碳数1~10的烷基中,任意的氢可被氟取代,而且任意的-CH₂-可被-O-或-CH=CH-取代;在芳基烷基中的亚烷基中,碳原子的数量为1~10,而且任意的-CH₂-可被-O-取代;而且,Y¹分别独立地为式(a)所表示的基团。]

[化2]



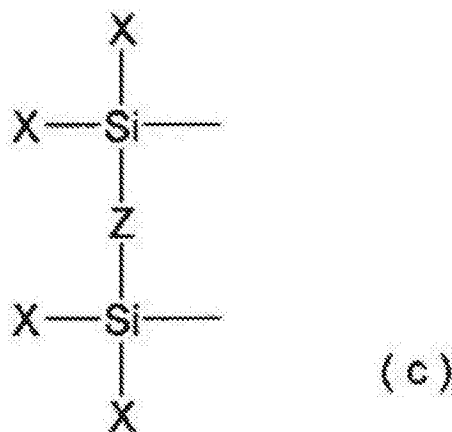
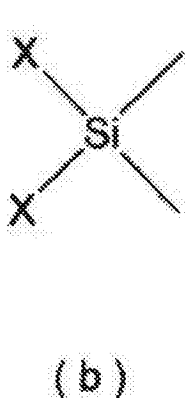
[此处,X独立地为环戊基、环己基、任意的氢可被氟取代,而且一个-CH₂-可被-O-取代的碳数1~10的烷基、任意的氢可被卤素或碳数1~10的烷基取代的苯基、包含任意的氢可被卤素或碳数1~10的烷基取代的苯基与碳数1~4的亚烷基的苯基烷基、或者具有氧杂环丙基、氧杂环丙烯基、琥珀酸酐、邻苯二甲酸酐、或3,4-环氧环己基的基团;在作为苯基的取代基的碳数1~10的烷基中,任意的氢可被氟取代,而且任意的-CH₂-可被-O-取代;在苯基烷基的亚烷基中,一个-CH₂-可被-O-取代;而且,X的至少一者为具有氧杂环丙基、氧杂环丙烯基、琥珀酸酐、邻苯二甲酸酐、或3,4-环氧环己基的基团。]

[化3]



[此处,R与式(1)中的R具有相同的含义,Y²为式(b)所表示的基团或式(c)所表示的基团。]

[化4]



[此处,在式(b)及式(c)的各式中,X与式(a)中的X具有相同的含义,而且式(c)中的Z为-O-、-CH₂-或单键。]

8. 根据权利要求6或7所述的放热构件用组合物,其中在式(1)及式(2)中,R独立地为环己基、任意的氢可被卤素或碳数1~4的烷基取代的苯基、或者包含任意的氢可被卤素或碳数1~4的烷基取代的苯基与碳数1~4的亚烷基的苯基烷基;

在作为苯基的取代基的碳数1~4的烷基中,任意的氢可被氟取代,而且一个-CH₂-可被-O-取代;

X独立地为碳数1~4的烷基、碳数1~4的氟化烷基、环戊基、环己基、任意的氢可被卤素或碳数1~4的烷基取代的苯基、包含任意的氢可被卤素或碳数1~4的烷基取代的苯基与碳数1~4的亚烷基的苯基烷基、或者具有氧杂环丙基、氧杂环丙烯基、琥珀酸酐、邻苯二甲酸酐、或3,4-环氧环己基的基团,在作为苯基的取代基的碳数1~4的烷基中,任意的氢可被氟取代,而且任意的-CH₂-可被-O-取代;而且

在式(a)、式(b)及式(c)的各式中,X的至少一者为具有氧杂环丙基、氧杂环丙烯基、琥珀酸酐、邻苯二甲酸酐、或3,4-环氧环己基的基团。

9. 根据权利要求6至8中任一项所述的放热构件用组合物,其中在式(1)及式(2)中,R为环己基、任意的氢可被卤素或碳数1~4的烷基取代的苯基、或者包含任意的氢可被卤素或碳数1~4的烷基取代的苯基与碳数1~4的亚烷基的苯基烷基;

在作为苯基的取代基的碳数1~4的烷基中,任意的氢可被氟取代,而且一个-CH₂-可被-O-取代;

在式(a)、式(b)及式(c)的各式中,X的一者为具有氧杂环丙基、氧杂环丙烯基、琥珀酸酐、邻苯二甲酸酐、或3,4-环氧环己基的基团,其余的X为碳数1~4的烷基、碳数1~4的氟化烷基、环戊基、环己基、任意的氢可被卤素或碳数1~4的烷基取代的苯基、包含任意的氢可被卤素或碳数1~4的烷基取代的苯基与碳数1~4的亚烷基的苯基烷基;

在作为苯基的取代基的碳数1~4的烷基中,任意的氢可被氟取代,而且任意的-CH₂-可被-O-取代。

10. 根据权利要求6至9中任一项所述的放热构件用组合物,其中在式(1)及式(2)中,R为环己基或苯基;

在式(a)、式(b)及式(c)的各式中,X的一者为具有氧杂环丙基、氧杂环丙烯基、琥珀酸酐、邻苯二甲酸酐、或3,4-环氧环己基的基团,而且其余的X为甲基、乙基、叔丁基、环戊基、环己基或苯基。

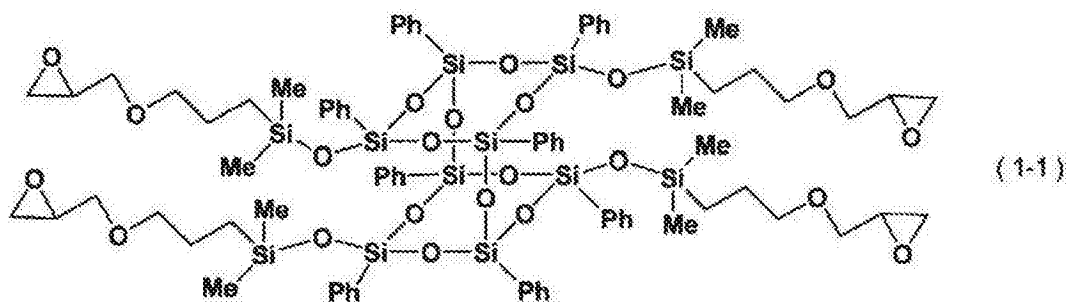
11. 根据权利要求6至10中任一项所述的放热构件用组合物,其中在式(1)及式(2)中,R为苯基;

在式(a)、式(b)及式(c)的各式中,X的一者为具有氧杂环丙基、氧杂环丙烯基、琥珀酸酐、邻苯二甲酸酐、或3,4-环氧环己基的基团,而且其余的X为甲基或苯基。

12. 根据权利要求6至11中任一项所述的放热构件用组合物,其中所述二官能以上的倍半硅氧烷为式(1-1)所表示的化合物;

此处,在式(1-1)中,Me表示甲基,Ph表示苯基。

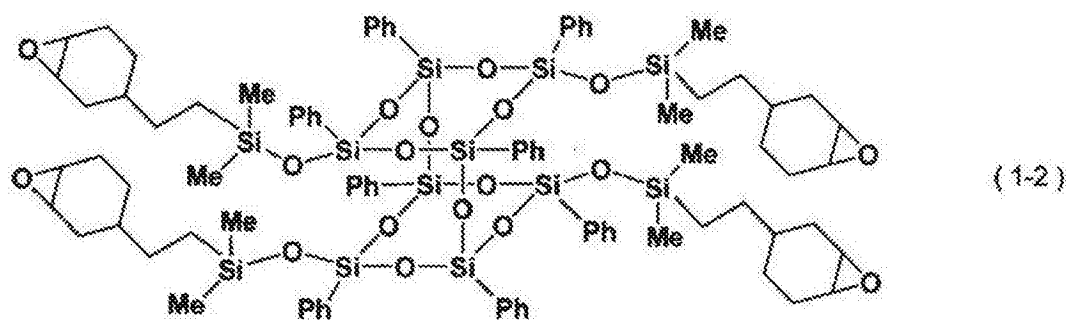
[化5]



13. 根据权利要求6至11中任一项所述的放热构件用组合物,其中所述二官能以上的倍半硅氧烷为式(1-2)所表示的化合物;

此处,在式(1-2)中,Me表示甲基,Ph表示苯基。

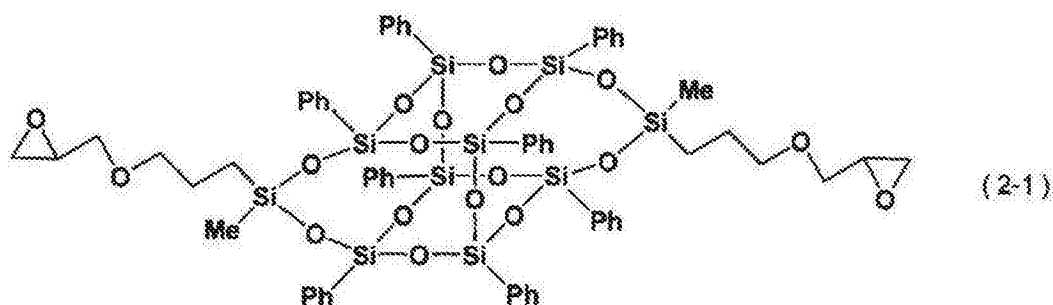
[化6]



14. 根据权利要求6至11中任一项所述的放热构件用组合物,其中所述二官能以上的倍半硅氧烷为式(2-1)所表示的化合物;

此处,在式(2-1)中,Me表示甲基,Ph表示苯基。

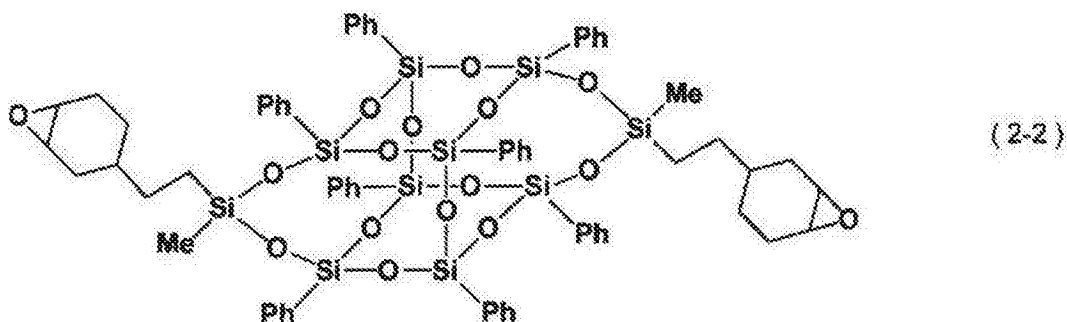
[化7]



15. 根据权利要求6至11中任一项所述的放热构件用组合物,其中所述二官能以上的倍半硅氧烷为式(2-2)所表示的化合物;

此处,在式(2-2)中,Me表示甲基,Ph表示苯基。

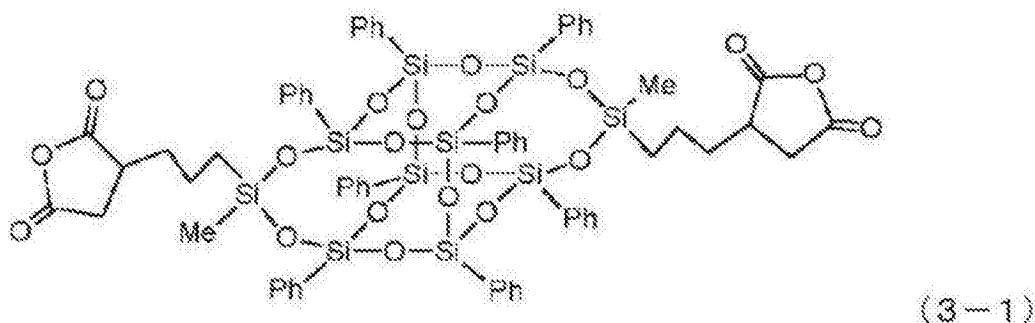
[化8]



16. 根据权利要求6至11中任一项所述的放热构件用组合物, 其中所述二官能以上的倍半硅氧烷为式(3-1)所表示的化合物;

此处, 在式(3-1)中, Me表示甲基, Ph表示苯基。

[化9]



17. 一种放热构件, 其为根据权利要求1至16中任一项所述的放热构件用组合物硬化而成。

18. 一种电子机器, 其包括:

根据权利要求17所述的放热构件; 及

具有发热部的电子器件,

将所述放热构件以与所述发热部接触的方式配置于所述电子器件。

19. 一种放热构件的制造方法, 其包括:

使导热性的第1无机填料与第1偶合剂的一端键结的步骤; 及

使导热性的第2无机填料与第2偶合剂的一端键结的步骤,

所述放热构件的制造方法还包括:

使所述第1偶合剂的另一端与所述第2偶合剂的另一端分别键结于二官能以上的倍半硅氧烷的步骤; 或者

所述第1偶合剂与所述第2偶合剂的至少一者在其结构中包含倍半硅氧烷, 使所述第1偶合剂的另一端与所述第2偶合剂的另一端相互键结的步骤。

放热构件用组合物、放热构件、电子机器及放热构件的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种可形成用于电子基板等电子机器中的放热构件的组合物。特别涉及一种兼具树脂所具有的加工性与极高的耐热性、进而可通过效率良好地传导、传递产生于电子机器内部的热而进行放热的放热构件。

背景技术

[0002] 近年来,在电车、混合动力车或电动汽车等的电力控制用半导体元件等中,因宽间隙(wide gap)半导体的利用等,其动作温度有所上升。尤其在备受瞩目的碳化硅(SiC)半导体等中,动作温度成为200℃以上,因此对其封装材料要求250℃以上的高耐热性。进而,由于动作温度的上升,因封装体内所使用的材料间的热膨胀率的差而产生热应变,由配线的剥离等引起的寿命的降低也成为问题。

[0003] 作为解决此种耐热问题的方法,开发出氮化铝或氮化硅等的高导热性陶瓷基板或与用以使导热率提高的无机填料复合化而成的高耐热的有机树脂或硅酮树脂,特别是正在进行噁嗪等高耐热树脂、或高耐热硅酮树脂的开发。在专利文献1中公开了一种耐热性优异的聚苯并噁嗪改性双马来酰亚胺树脂。然而,这些化合物中,显示出充分的耐热性与耐久性的化合物也尚未实用化,因此,正进一步进行高耐热的材料的开发。

[0004] 作为用于消除构件的耐热问题的另一种方法,可列举使导热率提高以减少温度不均,结果使局部的高温减少的方法。另外,若导热率高,则也期待所接触的零件的温度难以上升的效果。对于树脂成分的高导热化,一般而言研究的是在分子的主链中大量导入环状结构。另外,为了使这些树脂的导热率提高,认为分子链的直线性越高越佳。作为环状的结构多、直线性良好的化合物,可考虑液晶化合物。

[0005] 在专利文献2中,作为提高树脂的导热率的方法而公开了如下方法:利用取向控制添加剂或摩擦处理法(rubbing treatment method)等,对包含在两末端具有聚合基的液晶化合物的液晶组合物进行取向控制,从而在保持取向状态的状态下进行聚合,由此可获得高导热性的树脂膜。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本专利特开2012-97207号公报

[0009] 专利文献2:日本专利特开2006-265527号公报

发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

[0011] 如上所述,对于在高温下使用的半导体器件的基板,理想的是耐热性与导热率高的材料。

[0012] 因此,本发明的课题在于提供一种可形成耐热性高、导热率也高的放热构件的组

合物。

[0013] 解决课题的技术手段

[0014] 本发明人等人发现,在有机材料与无机材料的复合化中,通过并非将无机材料添加至树脂中而是使无机材料彼此连接的方式,即利用偶合剂与二官能以上的倍半硅氧烷而使无机材料直接键结(参照图2),或者利用由倍半硅氧烷合成的偶合剂而使无机材料彼此直接键结(参照图3),可形成耐热性(玻璃化温度及分解温度)极高而大致为350℃以上、导热率高的放热构件,从而完成了本发明。

[0015] 本发明的第1方式的放热构件用组合物的特征在于包含:与第1偶合剂的一端键结的导热性的第1无机填料;及与第2偶合剂的一端键结的导热性的第2无机填料,且

[0016] 例如如图2所示,通过硬化处理,所述第1偶合剂11的另一端与所述第2偶合剂12的另一端分别键结于二官能以上的倍半硅氧烷21,或者,

[0017] 所述第1偶合剂与所述第2偶合剂的至少一者在其结构中包含倍半硅氧烷,且例如如图3所示,所述第1偶合剂13的另一端与所述第2偶合剂12的另一端相互键结。所谓“一端”及“另一端”,只要为分子形状的边缘或端部即可,可为分子的长边的两端也可不为分子的长边的两端。

[0018] 若如此构成,则可经由偶合剂及倍半硅氧烷使无机填料彼此直接键结而形成放热构件。因此,可直接传播作为导热的主要要素的声子(phonon),硬化后的放热构件可具有极高的导热性、及极高的耐热性。

[0019] 本发明的第2方式的放热构件用组合物是根据所述本发明的第1方式的放热构件用组合物,其中所述第1无机填料与所述第2无机填料为氮化物、金属氧化物、硅酸盐化合物、或碳材料。

[0020] 若如此构成,则放热构件可含有作为无机填料更优选的化合物。

[0021] 本发明的第3方式的放热构件用组合物是根据所述本发明的第1方式或第2方式的放热构件用组合物,其中所述第1无机填料与所述第2无机填料为选自氮化硼、氮化铝、碳化硼、硼碳氮、石墨、碳纤维、碳纳米管、氧化铝、堇青石(cordierite)中的至少一者。

[0022] 若如此构成,则可获得无机填料的导热率高、热膨胀率非常小或为负的放热构件。

[0023] 本发明的第4方式的放热构件用组合物是根据所述本发明的第1方式至第3方式中任一方式的放热构件用组合物,其还包含具有与所述第1无机填料及所述第2无机填料不同的热膨胀率的第3无机填料。

[0024] 若如此构成,则为如下所述:在所述第1无机填料与所述第2无机填料为二维的板状或一维的线状的情况下,若仅将这些复合化,则经复合化的放热构件用组合物的物理特性也产生大的各向异性。通过添加第3无机填料,有第1无机填料、第2无机填料的取向性得以松弛,各向异性变少的优点。进而,当第1无机填料、第2无机填料的热膨胀率非常小或为负时,通过添加热膨胀率为正的第3无机填料,利用其混合比率而可更精确地对热膨胀率进行由负至正的控制。第3无机填料中所使用的无机填料并无限制,理想的是导热率高的无机填料。

[0025] 本发明的第5方式的放热构件用组合物是根据所述本发明的第1方式至第4方式的任一方式的放热构件用组合物,其还包含所述第1无机填料及所述第2无机填料所未键结的有机化合物或高分子化合物。

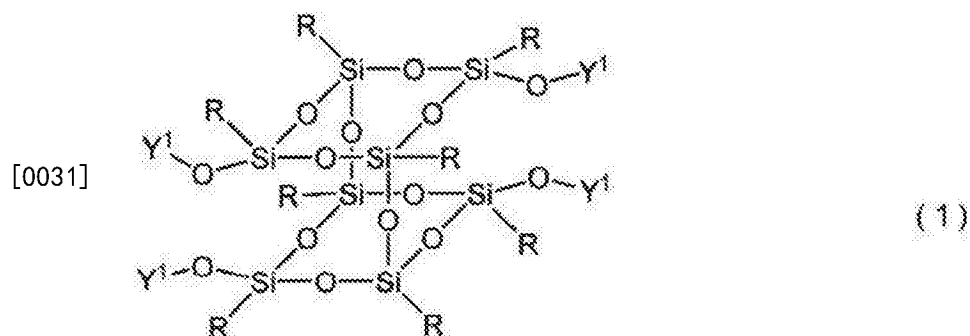
[0026] 若如此构成,则为如下所述:在将第1无机填料、第2无机填料直接连接而使其硬化而成的放热构件中,随着为了提高导热率而增大填料的粒径,空隙率将与其相对应地提高。通过利用未键结的化合物来填充其空隙,可使导热率或水蒸气阻断性能等提高。

[0027] 本发明的第6方式的放热构件用组合物是根据所述本发明的第1方式至第5方式的任一方式的放热构件用组合物,其中所述二官能以上的倍半硅氧烷为具有氧杂环丙基、氧杂环丙烯基、琥珀酸酐、邻苯二甲酸酐、或3,4-环氧环己基的倍半硅氧烷。

[0028] 若如此构成,则倍半硅氧烷为热硬化性,可不受填料的量影响而硬化,进而耐热性优异。另外,分子结构具有对称性、直线性,因此可认为对声子的传导有利。就耐热性的观点而言,倍半硅氧烷的骨架优选为具有二维结构或三维结构,进而优选为梯(ladder)型、笼型、双层板(double decker)型。

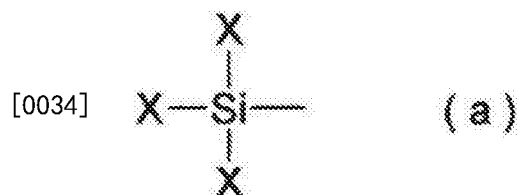
[0029] 本发明的第7方式的放热构件用组合物是根据所述本发明的第6方式的放热构件用组合物,其中所述二官能以上的倍半硅氧烷为选自式(1)及式(2)分别所表示的化合物的群组中的化合物。

[0030] [化1]



[0032] [此处,R独立地为碳数1~45的烷基、碳数4~8的环烷基、芳基、或芳基烷基;在碳数1~45的烷基中,任意的氢可被氟取代,而且任意的-CH₂-可被-O-或-CH=CH-取代;在芳基及芳基烷基中的苯环中,任意的氢可被卤素或碳数1~10的烷基取代;在所述碳数1~10的烷基中,任意的氢可被氟取代,而且任意的-CH₂-可被-O-或-CH=CH-取代;在芳基烷基中的亚烷基中,碳原子的数量为1~10,而且任意的-CH₂-可被-O-取代;而且,Y¹分别独立地为式(a)所表示的基团]

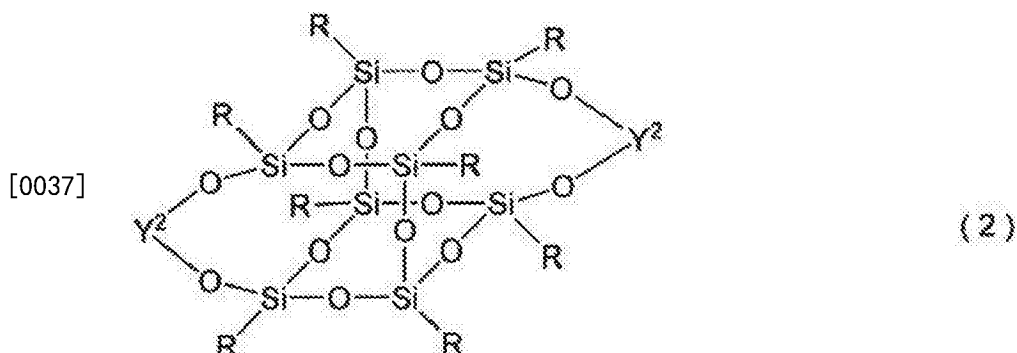
[0033] [化2]



[0035] [此处,X独立地为环戊基、环己基、任意的氢可被氟取代而且一个-CH₂-可被-O-取代的碳数1~10的烷基、任意的氢可被卤素或碳数1~10的烷基取代的苯基、包含任意的氢可被卤素或碳数1~10的烷基取代的苯基与碳数1~4的亚烷基的苯基烷基、或者具有氧杂环丙基、氧杂环丙烯基、琥珀酸酐、邻苯二甲酸酐、或3,4-环氧环己基的基团;在作为苯基的取代基的碳数1~10的烷基中,任意的氢可被氟取代,而且任意的-CH₂-可被-O-取代;在苯基烷基的亚烷基中,一个-CH₂-可被-O-取代;而且,X的至少一者为具有氧杂环丙基、氧杂环

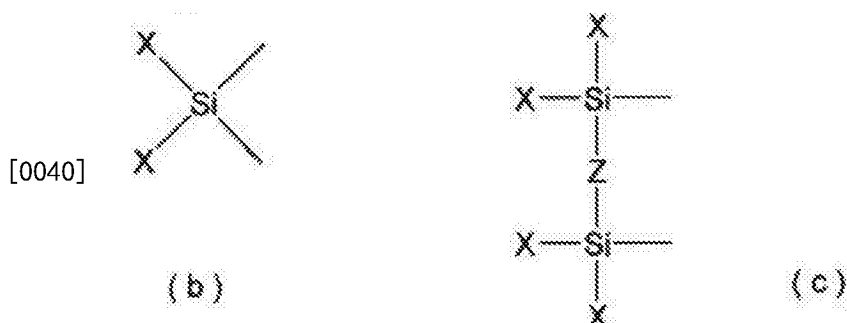
丙烯基、琥珀酸酐、邻苯二甲酸酐、或3,4-环氧环己基的基团]

[0036] [化3]



[0038] [此处,R与式(1)中的R具有相同的含义,Y²为式(b)所表示的基团或式(c)所表示的基团]

[0039] [化4]



[0041] [此处,在式(b)及式(c)的各式中,X与式(a)中的X具有相同的含义,而且式(c)中的Z为—O—、—CH₂—或单键]

[0042] 若如此构成,则可形成如下复合构件:无机填料彼此利用偶合剂与耐热性高的倍半硅氧烷而直接键结,故不会如高分子那样表现出玻璃转移,也不易热分解,热可在偶合剂与倍半硅氧烷中传递而直接通过声子振动来传递。

[0043] 本发明的第8方式的放热构件用组合物是根据所述本发明的第6方式或第7方式的放热构件用组合物,其中式(1)及式(2)中,R独立地为环己基、任意的氢可被卤素或碳数1~4的烷基取代的苯基、或者包含任意的氢可被卤素或碳数1~4的烷基取代的苯基与碳数1~4的亚烷基的苯基烷基;

[0044] 在作为苯基的取代基的碳数1~4的烷基中,任意的氢可被氟取代,而且一个—CH₂—可被—O—取代;

[0045] X独立地为碳数1~4的烷基、碳数1~4的氟化烷基、环戊基、环己基、任意的氢可被卤素或碳数1~4的烷基取代的苯基、包含任意的氢可被卤素或碳数1~4的烷基取代的苯基与碳数1~4的亚烷基的苯基烷基、或者具有氧杂环丙基、氧杂环丙烯基、琥珀酸酐、或3,4-环氧环己基的基团,在作为苯基的取代基的碳数1~4的烷基中,任意的氢可被氟取代,而且任意的—CH₂—可被—O—取代;而且

[0046] 在式(a)、式(b)及式(c)的各式中,X的至少一者为具有氧杂环丙基、氧杂环丙烯基、琥珀酸酐、邻苯二甲酸酐、或3,4-环氧环己基的基团。

[0047] 若如此构成,则放热构件用组合物可含有作为倍半硅氧烷更优选的化合物。这些

化合物的分子的直线性更高,可认为对声子的传导更有利。

[0048] 本发明的第9方式的放热构件用组合物是根据所述本发明的第6方式至第8方式的任一方式的放热构件用组合物,其中式(1)及式(2)中,R为环己基、任意的氢可被卤素或碳数1~4的烷基取代的苯基、或者包含任意的氢可被卤素或碳数1~4的烷基取代的苯基与碳数1~4的亚烷基的苯基烷基;

[0049] 在作为苯基的取代基的碳数1~4的烷基中,任意的氢可被氟取代,而且一个-CH₂-可被-O-取代;

[0050] 在式(a)、式(b)及式(c)的各式中,X的一者为具有氧杂环丙基、氧杂环丙烯基、琥珀酸酐、邻苯二甲酸酐、或3,4-环氧环己基的基团,其余的X为碳数1~4的烷基、碳数1~4的氟化烷基、环戊基、环己基、任意的氢可被卤素或碳数1~4的烷基取代的苯基、包含任意的氢可被卤素或碳数1~4的烷基取代的苯基与碳数1~4的亚烷基的苯基烷基;

[0051] 在作为苯基的取代基的碳数1~4的烷基中,任意的氢可被氟取代,而且任意的-CH₂-可被-O-取代。

[0052] 若如此构成,则放热构件用组合物可含有作为倍半硅氧烷更优选的化合物。这些化合物的分子的直线性更高,可认为对声子的传导更有利。

[0053] 本发明的第10方式的放热构件用组合物是根据所述本发明的第6方式至第9方式的任一方式的放热构件用组合物,其中式(1)及式(2)中,R为环己基或苯基;

[0054] 在式(a)、式(b)及式(c)的各式中,X的一者为具有氧杂环丙基、氧杂环丙烯基、琥珀酸酐、邻苯二甲酸酐、或3,4-环氧环己基的基团,而且其余的X为甲基、乙基、叔丁基、环戊基、环己基或苯基。

[0055] 若如此构成,则放热构件用组合物可含有作为倍半硅氧烷更优选的化合物。这些化合物的分子的直线性更高,可认为对声子的传导更有利。

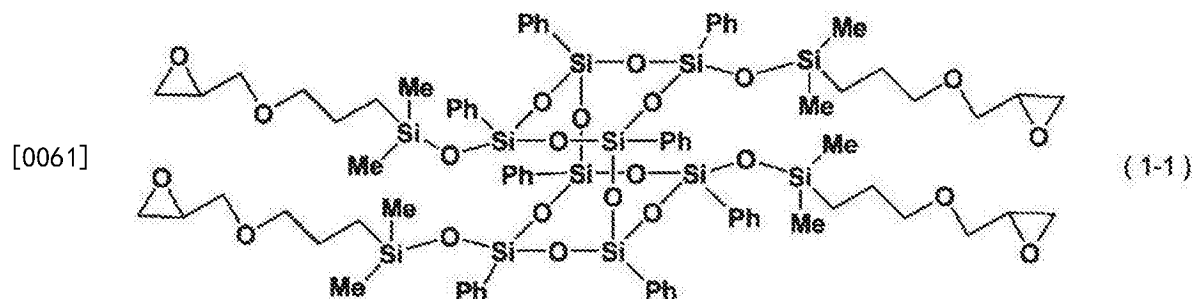
[0056] 本发明的第11方式的放热构件用组合物是根据所述本发明的第6方式至第10方式的任一方式的放热构件用组合物,其中式(1)及式(2)中,R为苯基;

[0057] 在式(a)、式(b)及式(c)的各式中,X的一者为具有氧杂环丙基、氧杂环丙烯基、琥珀酸酐、邻苯二甲酸酐、或3,4-环氧环己基的基团,而且其余的X为甲基或苯基。

[0058] 若如此构成,则放热构件用组合物可含有作为倍半硅氧烷更优选的化合物。这些化合物的分子的直线性更高,可认为对声子的传导更有利。

[0059] 本发明的第12方式的放热构件用组合物是根据所述本发明的第6方式至第11方式的任一方式的放热构件用组合物,其中所述二官能以上的倍半硅氧烷为式(1-1)所表示的化合物。在式(1-1)中,Me表示甲基,Ph表示苯基。

[0060] [化5]

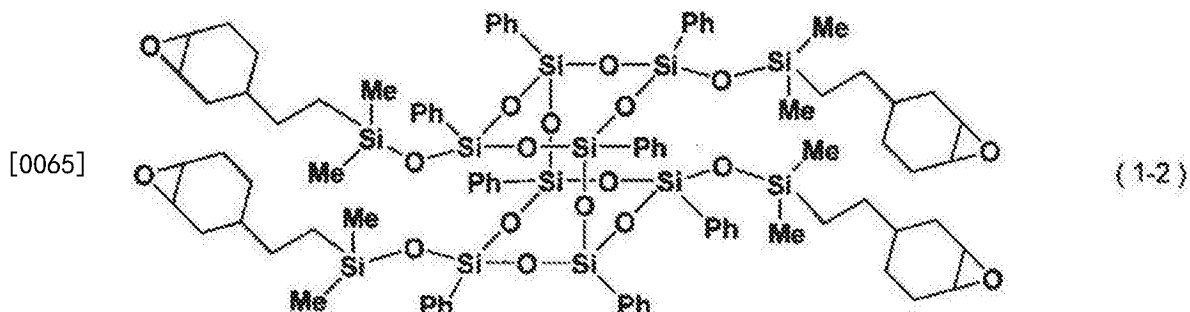


[0062] 若如此构成,则放热构件用组合物可含有作为倍半硅氧烷尤其优选的化合物。这

些化合物的物理特性、易制造性、或易操作性优异,故而优选。

[0063] 本发明的第13方式的放热构件用组合物是根据所述本发明的第6方式至第11方式的任一方式的放热构件用组合物,其中所述二官能以上的倍半硅氧烷为式(1-2)所表示的化合物。在式(1-2)中,Me表示甲基,Ph表示苯基。

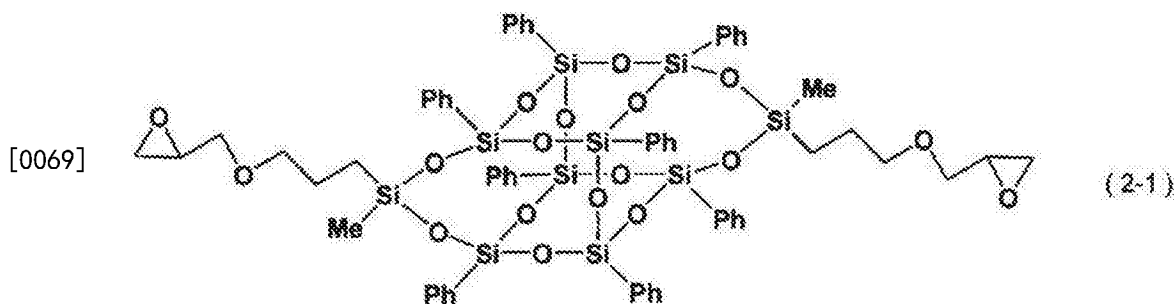
[0064] [化6]



[0066] 若如此构成,则放热构件用组合物可含有作为倍半硅氧烷尤其优选的化合物。这些化合物的物理特性、易制造性、或易操作性优异,故而优选。

[0067] 本发明的第14方式的放热构件用组合物是根据所述本发明的第6方式至第11方式的任一方式的放热构件用组合物,其中所述二官能以上的倍半硅氧烷为式(2-1)所表示的化合物。在式(2-1)中,Me表示甲基,Ph表示苯基。

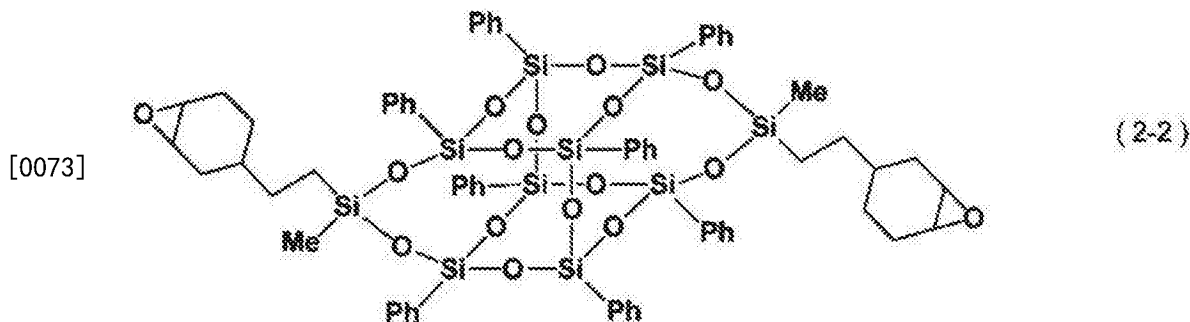
[0068] [化7]



[0070] 若如此构成,则放热构件用组合物可含有作为倍半硅氧烷尤其优选的化合物。这些化合物的物理特性、易制造性、或易操作性优异,故而优选。

[0071] 本发明的第15方式的放热构件用组合物是根据所述本发明的第6方式至第11方式的任一方式的放热构件用组合物,其中所述二官能以上的倍半硅氧烷为式(2-2)所表示的化合物。在式(2-2)中,Me表示甲基,Ph表示苯基。

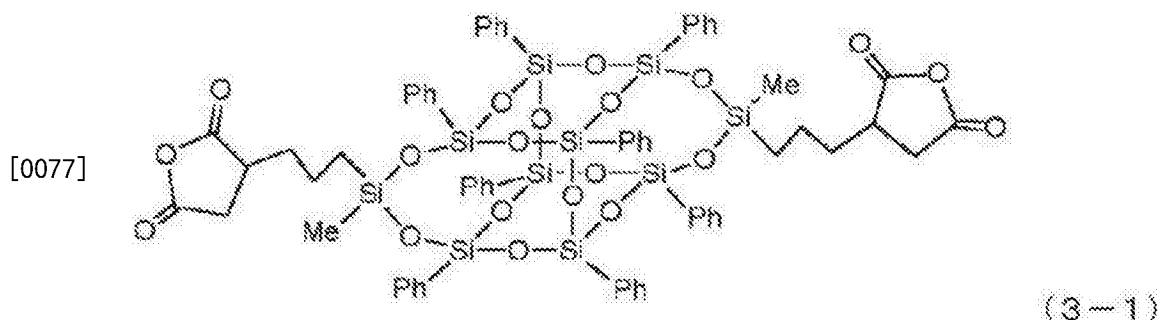
[0072] [化8]



[0074] 若如此构成,则放热构件用组合物可含有作为倍半硅氧烷尤其优选的化合物。这些化合物的物理特性、易制造性、或易操作性优异,故而优选。

[0075] 本发明的第16方式的放热构件用组合物是根据所述本发明的第6方式至第11方式的任一方式的放热构件用组合物,其中所述二官能以上的倍半硅氧烷为式(3-1)所表示的化合物。在式(3-1)中,Me表示甲基,Ph表示苯基。

[0076] [化9]



[0078] 若如此构成,则放热构件用组合物可含有作为倍半硅氧烷尤其优选的化合物。这些化合物的物理特性、易制造性、或易操作性优异,故而优选。

[0079] 本发明的第17方式的放热构件为所述本发明的第1方式至第16方式的任一方式的放热构件用组合物硬化而成的放热构件。

[0080] 若如此构成,则放热构件在无机填料间具有键,且所述键不会如通常的树脂那样引起分子振动或相变化,因此热膨胀的直线性高,进而可具有高导热性。

[0081] 本发明的第18方式的放热构件用组合物包括:根据所述本发明的第17方式的放热构件;及具有发热部的电子器件,将所述放热构件以与所述发热部接触的方式配置于所述电子器件。

[0082] 若如此构成,则放热构件的耐热性良好,在高温下也可对热膨胀率进行控制,因此可抑制电子机器中可能产生的热应变。

[0083] 本发明的第19方式的放热构件的制造方法包括:使导热性的第1无机填料与第1偶合剂的一端键结的步骤;及使导热性的第2无机填料与第2偶合剂的一端键结的步骤,

[0084] 所述放热构件的制造方法还包括:使所述第1偶合剂的另一端与所述第2偶合剂的另一端分别键结于二官能以上的倍半硅氧烷的步骤;或者

[0085] 所述第1偶合剂与所述第2偶合剂的至少一者在其结构中包含倍半硅氧烷,使所述第1偶合剂的另一端与所述第2偶合剂的另一端相互键结的步骤。

[0086] 若如此构成,则成为无机填料彼此利用偶合剂与倍半硅氧烷键结而成的放热构件。

[0087] 发明的效果

[0088] 由本发明的放热构件用组合物形成的放热构件具有极高的导热性与耐热性。进而,也具有热膨胀率的控制性、化学稳定性、硬度及机械强度等优异的特性。所述放热构件例如适于放热基板、放热板(面状散热片)、放热片(sheet)、放热涂膜、放热接着剂等。

附图说明

[0089] 图1是在本发明的放热构件中,以氮化硼为例来表示无机填料彼此的键结的概念图。

[0090] 图2是表示通过放热构件用组合物的硬化处理,第1偶合剂11所键结的倍半硅氧烷

21的另一端与第2偶合剂12的另一端键结的概念图。

[0091] 图3是表示通过低热膨胀构件用组合物的硬化处理,第1偶合剂11的另一端与第2偶合剂12的另一端键结的概念图。

[0092] 图4是表示实施例1的热膨胀率的测定结果的曲线图。

[0093] 图5是表示实施例2的热膨胀率的测定结果的曲线图。

[0094] 图6是表示实施例3的热膨胀率的测定结果的曲线图。

[0095] 图7是表示实施例4的热膨胀率的测定结果的曲线图。

[0096] 图8是表示实施例5的热膨胀率的测定结果的曲线图。

[0097] 图9是表示比较例1(低温侧)的热膨胀率的测定结果的曲线图。

[0098] 图10是表示比较例1(高温侧)的热膨胀率的测定结果的曲线图。

[0099] 图11是表示氮气环境中的热重/差热重量法(Thermogravimetry/Differential Thermogravimetry, TG/DTG)的曲线图。

具体实施方式

[0100] 本申请是基于在日本2016年3月2日提出申请的日本专利特愿2016-040525号,且使其内容形成本申请的内容的一部分。本发明通过以下的详细说明而可更完全地理解。本发明的进一步的应用范围通过以下的详细说明而变得明确。然而,详细的说明及特定的实例为本发明的理想的实施方式,仅为了说明而记载。根据所述详细的说明,在本发明的精神与范围内,业者明了各种变更、改变。申请人并未意图将所记载的任一实施方式均呈献给公众,改变、代替案中语句上可能不包含在权利要求内者也设为均等论下的发明的一部分。

[0101] 以下,参照附图对本发明的实施方式进行说明。此外,在各图中对相互相同或相当的部分标附相同或类似的符号,且省略重复的说明。另外,本发明并不限制于以下实施方式。

[0102] 对本发明中使用的用语进行说明。有时将式(1)所表示的化合物表述为化合物(1)。关于其他式所表示的化合物,有时也同样地进行简化指称。关于“任意的A可被B或C取代”的表达,除至少一个A被B取代的情况及至少一个A被C取代的情况以外,也指在至少一个A被B取代的同时,其他的A的至少一者被C取代的情况。在本说明书所记载的化学式中,Me为甲基,而且Ph为苯基。在实施例中,使用作为质量单位的g(克)来表示电子天秤的显示数据。重量%或重量比为基于此种数值的数据。

[0103] [放热构件用组合物]

[0104] 本发明的放热构件用组合物为可通过硬化,使无机填料彼此利用偶合剂及二官能以上的倍半硅氧烷而直接键结以形成放热构件的组合物。图1为使用作为无机填料的氮化硼时的例子。若利用偶合剂对氮化硼(h-BN)进行处理,则氮化硼由于在粒子的平面上无反应基,故而仅在其周围键结偶合剂。经偶合剂处理的氮化硼可与二官能以上的倍半硅氧烷形成键。因此,使氮化硼所键结的偶合剂的另一端与进一步键结于氮化硼所键结的偶合剂的倍半硅氧烷的另一端键结(参照图2),由此使氮化硼彼此如图1所示那样相互键结。

[0105] 如此,通过使无机填料彼此利用偶合剂及倍半硅氧烷而键结,可直接传播声子,因此硬化后的放热构件具有极高的导热性,从而可制作直接反映无机成分的热膨胀率的复合材。

[0106] 本发明的第1实施方式的放热构件用组合物例如如图2所示,包含与第1偶合剂11的一端键结的导热性的第1无机填料1;及与偶合剂12的一端键结的导热性的第2无机填料2。进而,在第1偶合剂11的另一端键结有倍半硅氧烷21的一端。但在第2偶合剂12的另一端未键结倍半硅氧烷21的另一端。

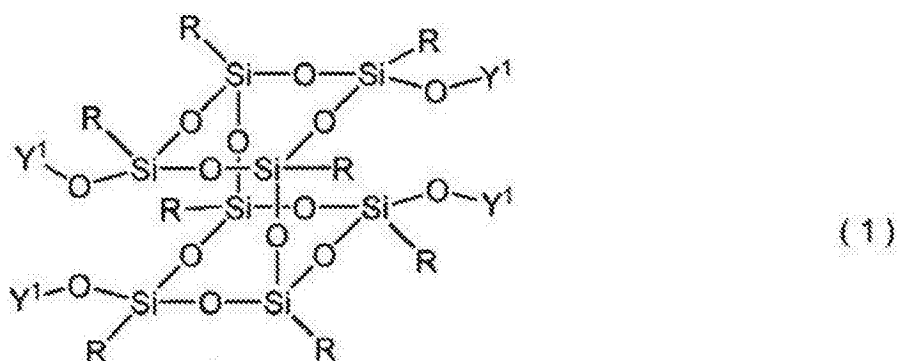
[0107] 如图2所示,若使放热构件用组合物硬化,则第2偶合剂12的另一端与倍半硅氧烷21的另一端键结。如此,形成无机填料间的键。此外,在本发明中重要的是实现此种无机填料间的键,也可在使硅烷偶合剂键结于无机填料之前,预先使用有机合成技术而使硅烷偶合剂与二官能以上的倍半硅氧烷反应。

[0108] <二官能以上的倍半硅氧烷>

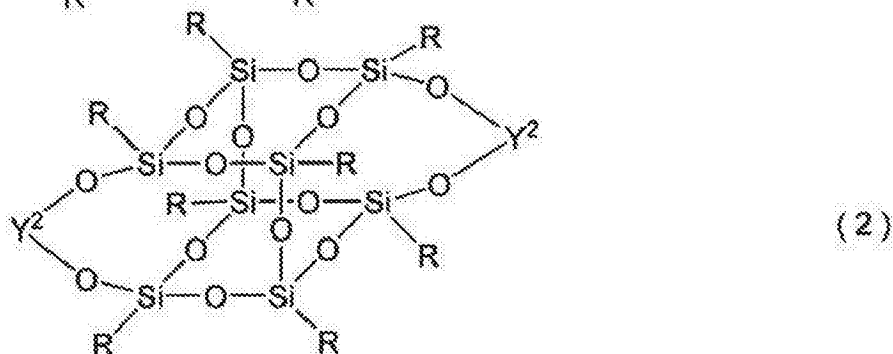
[0109] 二官能以上的倍半硅氧烷为具有氧杂环丙基、氧杂环丙烯基、琥珀酸酐、邻苯二甲酸酐、或3,4-环氧环己基的、笼型结构的倍半硅氧烷的至少一者。所述笼型结构为多个环状硅氧烷形成了封闭的空间的结构,所述封闭的空间的形状并无特别限定。进而,在本发明中,也包括具有笼型结构的至少一处位置以上未被封堵的结构倍半硅氧烷(例如双层板型)或梯型。

[0110] 作为此种结构的倍半硅氧烷的具体例可示出化合物(1)及化合物(2)。

[0111] [化10]



[0112]



[0113] 式(1)及式(2)中,R为独立地选自碳数1~45的烷基、碳数4~8的环烷基、芳基及芳基烷基中的基团。即,式(1)及式(2)的各式中,8个R可包含不同的两个以上的基团,优选为均为相同的基团。在所述碳数1~45的烷基中,任意的氢可被氟取代,而且任意的-CH₂-可被-O-或-CH=CH-取代,但邻接的-CH₂-均不会被-O-取代。所述烷基的优选的碳数为1~10。

[0114] 当R为碳数4~8的环烷基时,可为交联结构的基团。环烷基的优选例为环戊基及环己基,更优选为环己基。

[0115] 当R为芳基或芳基烷基时,在这些基团中的苯环中,任意的氢可被卤素或碳数1~10的烷基取代。卤素的例子为氟、氯及溴。在所述碳数1~10的烷基中,任意的氢可被氟取

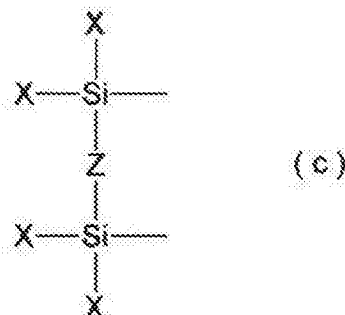
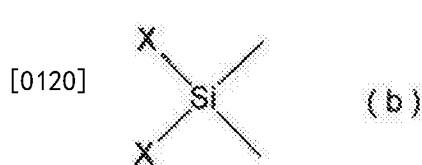
代,而且任意的-CH₂-可被-O-或-CH=CH-取代,但邻接的-CH₂-均不会被-O-取代。所述烷基的优选的碳数为1~4。在芳基烷基中的亚烷基中,其碳原子的数量为1~10,而且任意的-CH₂-可被-O-取代,但邻接的-CH₂-均不会被-O-取代。所述亚烷基的优选的碳数为1~4。

[0116] 此种芳基的例子为:苯基、卤化苯基、4-甲基苯基、4-乙基苯基、4-丁基苯基、4-辛基苯基、2,4-二甲基苯基、4-甲氧基苯基、4-丁氧基苯基、4-三氟甲基苯基、4-三氟甲氧基苯基、3-氯-4-甲基苯基、3,5-二氯-4-甲基苯基、及2,3-二氟-4-甲氧基苯基。这些中,尤其优选为苯基。

[0117] 如上所述的芳基烷基的例子为:苯基甲基、苯基乙基、3-苯基丙基、4-苯基丁基、4-氯苯基甲基、4-氟苯基甲基、2-(4-氟苯基)丙基、2-(4-氯苯基)乙基、4-甲基苯基甲基、2-(4-甲基苯基)乙基、2-(2,5-二甲基苯基)乙基、4-三氟甲基苯基甲基、2-(4-三氟甲基苯基)乙基、2-(4-乙烯基苯基)乙基、4-甲氧基苯基甲基、4-乙氧基苯基甲基、2-(4-甲氧基苯基)乙基、3-(4-甲氧基苯基)丙基、2-氯-4-甲基苯基甲基、及2,5-二氯-4-甲基苯基甲基。

[0118] 式(1)中的Y¹为式(a)所表示的基团,式(2)中的Y²为式(b)或式(c)所表示的基团。当考虑制造成本时,式(2)中的2个Y²优选为相同的基团,但也可不同的基团。

[0119] [化11]



[0121] 在式(a)、式(b)及式(c)的各式中,X独立地为环戊基、环己基、任意的氢可被氟取代而且一个-CH₂-可被-O-取代的碳数1~10的烷基、任意的氢可被卤素或碳数1~10的烷基取代的苯基、包含任意的氢可被卤素或碳数1~10的烷基取代的苯基与碳数1~4的亚烷基的苯基烷基、或者具有氧杂环丙基、氧杂环丙烯基、琥珀酸酐、邻苯二甲酸酐、或3,4-环氧环己基的基团。此时,在作为苯基的取代基的碳数1~10的烷基中,任意的氢可被氟取代,而且任意的-CH₂-可被-O-取代,苯基烷基的亚烷基中的一个-CH₂-可被-O-取代。而且,在式(a)、式(b)及式(c)的各式中,X的至少一者为具有氧杂环丙基、氧杂环丙烯基、琥珀酸酐、邻苯二甲酸酐、或3,4-环氧环己基的基团。

[0122] 而且,在式(a)、式(b)及式(c)的各式中,优选为X的一者为具有氧杂环丙基、氧杂环丙烯基、琥珀酸酐、邻苯二甲酸酐、或3,4-环氧环己基的基团,其余的X为选自环戊基、环己基、任意的氢可被氟取代而且一个-CH₂-可被-O-取代的碳数1~10的烷基、任意的氢可被卤素或碳数1~10的烷基取代的苯基、及包含任意的氢可被卤素或碳数1~10的烷基取代的苯基与碳数1~4的亚烷基的苯基烷基中的基团。

[0123] 关于式(1)及式(2)的优选的范围,就R与X而言为如下所示。即,R独立地为环己基、

任意的氢可被卤素或碳数1~4的烷基取代的苯基、或者包含任意的氢可被卤素或碳数1~4的烷基取代的苯基与碳数1~4的亚烷基的苯基烷基；在作为苯基的取代基的碳数1~4的烷基中，任意的氢可被氟取代，而且一个-CH₂-可被-O-取代；X独立地为碳数1~4的烷基、碳数1~4的氟化烷基、环戊基、环己基、任意的氢可被卤素或碳数1~4的烷基取代的苯基、包含任意的氢可被卤素或碳数1~4的烷基取代的苯基与碳数1~4的亚烷基的苯基烷基、或者具有氧杂环丙基、氧杂环丙烯基、琥珀酸酐、邻苯二甲酸酐、或3,4-环氧环己基的基团；在作为苯基的取代基的碳数1~4的烷基中，任意的氢可被氟取代，而且任意的-CH₂-可被-O-取代；而且在式(a)、式(b)及式(c)的各式中，X的至少一者为具有氧杂环丙基、氧杂环丙烯基、琥珀酸酐、邻苯二甲酸酐、或3,4-环氧环己基的基团。

[0124] 关于式(1)及式(2)的更优选的范围，就R与X而言为如下所示。即，R为环己基、任意的氢可被卤素或碳数1~4的烷基取代的苯基、或者包含任意的氢可被卤素或碳数1~4的烷基取代的苯基与碳数1~4的亚烷基的苯基烷基；在作为苯基的取代基的碳数1~4的烷基中，任意的氢可被氟取代，而且一个-CH₂-可被-O-取代；在式(a)、式(b)及式(c)的各式中，X的一者为具有氧杂环丙基、氧杂环丙烯基、琥珀酸酐、邻苯二甲酸酐、或3,4-环氧环己基的基团，其余的X为碳数1~4的烷基、碳数1~4的氟化烷基、环戊基、环己基、任意的氢可被卤素或碳数1~4的烷基取代的苯基、包含任意的氢可被卤素或碳数1~4的烷基取代的苯基与碳数1~4的亚烷基的苯基烷基；在作为苯基的取代基的碳数1~4的烷基中，任意的氢可被氟取代，而且任意的-CH₂-可被-O-取代。

[0125] 关于式(1)及式(2)的进而优选的范围，就R与X而言为如下所示。即，R为环己基或苯基；在式(a)、式(b)及式(c)的各式中，X的一者为具有氧杂环丙基、琥珀酸酐、邻苯二甲酸酐、或3,4-环氧环己基的基团，而且其余的X为甲基、乙基、叔丁基、环戊基、环己基或苯基。

[0126] 关于式(1)及式(2)的尤其优选的范围，就R与X而言为如下所示。即，R为苯基；在式(a)、式(b)及式(c)的各式中，X的一者为具有氧杂环丙基、琥珀酸酐、邻苯二甲酸酐、或3,4-环氧环己基的基团，而且其余的X为甲基或苯基。

[0127] 将具有氧杂环丙基、氧杂环丙烯基、琥珀酸酐、邻苯二甲酸酐、或3,4-环氧环己基的基团的优选例示于以下。

[0128] [化12]

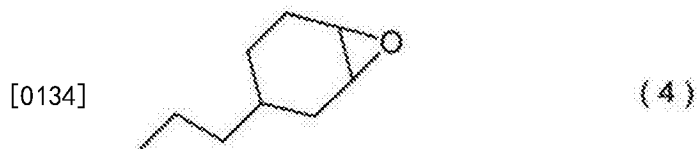


[0130] 在这些式中，R²及R⁴为碳数1~6的亚烷基。所述亚烷基中的一个-CH₂-可被-O-或1,4-亚苯基取代。而且，R³为氢或碳数1~6的烷基。

[0131] 这些中，更优选为具有氧杂环丙基、琥珀酸酐、邻苯二甲酸酐、及3,4-环氧环己基的任一者的基团。

[0132] X的尤其优选的例子为式(3)、式(4)及式(5)分别所表示的基团。

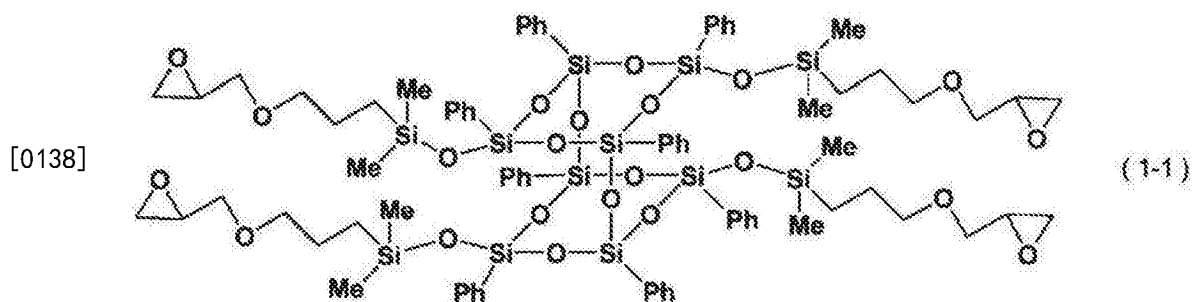
[0133] [化13]



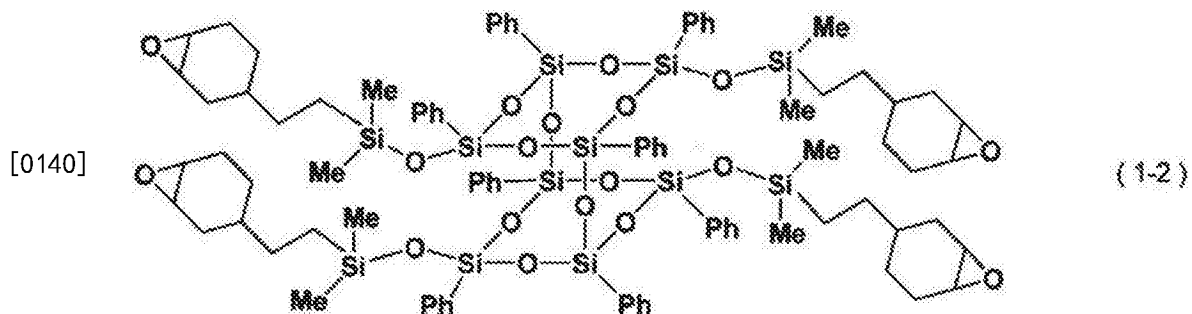
[0135] 将化合物(1)及化合物(2)的具体例示于以下。

[0136] 在式(1-1)～式(3-1)中,Me表示甲基,Ph表示苯基。

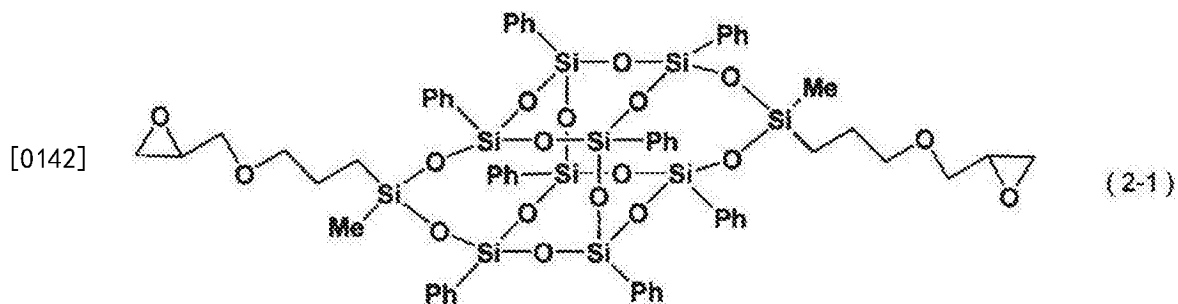
[0137] [化14]



[0139] [化15]

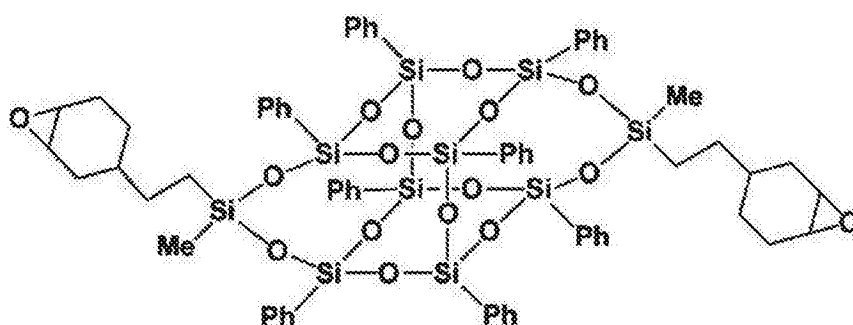


[0141] [化16]



[0143] [化17]

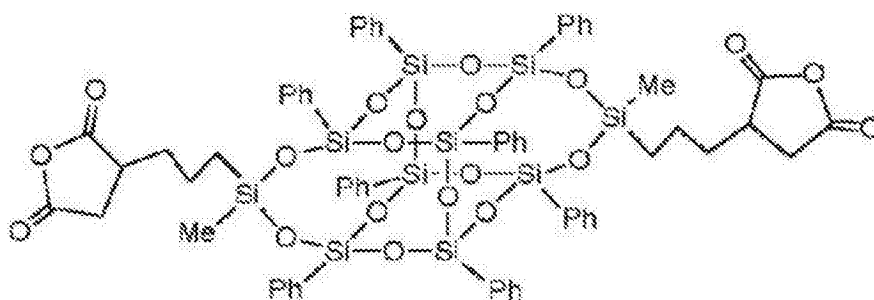
[0144]



(2-2)

[0145] [化18]

[0146]



(3-1)

[0147] 这些倍半硅氧烷可通过参照日本专利第5013127号公报、日本专利第5408597号公报、日本专利第4379120号公报、日本专利第4483344号公报而容易地获得。

[0148] 本发明中所使用的倍半硅氧烷为了形成与偶合剂的键而优选为具有二官能以上的官能基,且包含三官能以上或四官能以上的情况。进而,在倍半硅氧烷的长边的两端具有官能基的化合物可形成直线性键,故而优选。

[0149] 形成倍半硅氧烷与偶合剂的键的官能基的组合例如可列举氧杂环丙基与氨基、乙烯基彼此、甲基丙烯酰氧基彼此、羧基或羧酸酐残基与胺、咪唑与氧杂环丙基等组合,但并不限于这些。更优选为耐热性高的组合。

[0150] <无机填料>

[0151] 第1无机填料及第2无机填料可列举氮化物、碳化物、碳材料、金属氧化物、硅酸盐矿物等。第1无机填料及第2无机填料可相同也可不同。

[0152] 具体而言,在第1无机填料、第2无机填料中可列举氮化硼、碳化硼、硼碳氮、石墨、碳纤维、碳纳米管作为高导热性且热膨胀率非常小或为负的无机填料。或者,可列举氧化铝、二氧化硅(silica)、氧化镁、氧化锌、氧化铁、铁氧体、莫来石、堇青石、氮化硅、及碳化硅。

[0153] 或者,也可在第1无机填料或第2无机填料的任一者中使用下述导热率高且热膨胀率为正的无机填料。

[0154] 第3无机填料可列举导热率高、热膨胀率为正、或者尺寸较第1无机填料、第2无机填料小等的氧化铝、二氧化硅、氮化硼、碳化硼、碳化硅、氮化铝、氮化硅、金刚石(diamond)、碳纳米管、石墨、石墨烯、硅、氧化铍(beryllia)、氧化镁、氧化铝、氧化锌、氧化硅、氧化铜、氧化钛、氧化锆、氧化钇、氧化锡、氧化钽、氧化铋、氧化钴、氧化钙、氢氧化镁、氢氧化铝、金、银、铜、铂、铁、锡、铅、镍、铝、镁、钨、钼、不锈钢(stainless)等无机填充材料及金属填充材料。

[0155] 倍半硅氧烷的结构理想的是具有这些无机填料间可效率良好地直接键结的形状

及长度。无机填料的种类、形状、大小、添加量等可根据目的而适当选择。在所获得的放热构件需要绝缘性的情况下,只要可保持所期望的绝缘性,则也可具有导电性的无机填料。无机填料的形状可列举板状、球状、无定形、纤维状、棒状、筒状等。

[0156] 优选为氮化硼、氮化铝、氮化硅、碳化硅、石墨、碳纤维、碳纳米管。尤其优选为六方晶系的氮化硼(h-BN)或石墨。氮化硼、石墨由于平面方向的导热率非常高,且氮化硼的介电常数也低,绝缘性也高,故而优选。例如,若使用板状结晶的氮化硼,则在成型及硬化时,因原料的流动或压力,板状结构容易沿模具取向,故而优选。

[0157] 无机填料的平均粒径优选为 $0.1\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ 。更优选为 $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 。若为 $0.1\mu\text{m}$ 以上,则导热率良好,若为 $200\mu\text{m}$ 以下,则可提高填充率。

[0158] 此外,在本说明书中,平均粒径是基于利用激光(laser)衍射·散射法的粒度分布测定。即,利用基于夫朗和斐(Fraunhofer)衍射理论及米氏(Mie)散射理论的分析,利用湿式法,将粉体自某粒径分为两者时,将大侧与小侧成为等量(体积基准)的直径设为中值粒径。

[0159] 无机填料与偶合剂及倍半硅氧烷的比例依存于与所使用的无机填料键结的偶合剂的量。用作第1无机填料、第2无机填料的化合物(例如氮化硼)如上所述在表面无反应基,仅在侧面存在反应基。优选为使尽可能多的偶合剂键结于所述少的反应基,从而使与所述反应基的个数相等或稍多的有机化合物进行键结。偶合剂对无机填料的反应量主要根据无机填料的大小或所使用的偶合剂的反应性而变化。例如无机填料越大,则无机填料的侧面的面积比越减小,故而修饰量少。虽欲使尽可能多的偶合剂反应,但若减小粒子,则产物的导热率将变低,因此优选为取得平衡。

[0160] 理想的是作为硬化物的放热构件中的硅烷偶合剂及倍半硅氧烷与无机成分的体积比率理想为 $5:95\sim 30:70$ 的范围,更理想为 $10:90\sim 25:75$ 。所谓无机成分,是指进行硅烷偶合剂处理等之前的无机原料。

[0161] <偶合剂>

[0162] 在二官能以上的倍半硅氧烷所具有的官能基为氧杂环丙基或酸酐等的情况下,键结于无机填料的偶合剂优选为与这些官能基反应,故而优选为在末端具有胺系反应基。例如可列举捷恩智(JNC)(股)制造的塞拉艾斯(Sila-Ace)(注册商标)S310、塞拉艾斯S320、塞拉艾斯S330、塞拉艾斯S360、信越化学工业(股)制造的KBM903、KBE903等。

[0163] 此外,在二官能以上的倍半硅氧烷的末端为胺的情况下,优选为在末端具有氧杂环丙基等的偶合剂。例如可列举捷恩智(JNC)(股)制造的塞拉艾斯S510、塞拉艾斯S530等。此外,利用偶合剂的无机填料的修饰越多则键结增多,故而优选。

[0164] 第1偶合剂与第2偶合剂可相同也可不同。

[0165] 第1无机填料使用经偶合剂处理进而利用二官能以上的倍半硅氧烷进行了表面修饰者。例如,使二官能以上的倍半硅氧烷进而键结于经硅烷偶合剂处理的无机填料(与偶合剂键结的无机填料)的所述偶合剂,由此利用倍半硅氧烷对无机填料进行表面修饰。如图2所示,利用倍半硅氧烷进行了表面修饰的第1无机填料可利用倍半硅氧烷及偶合剂而与第2无机填料形成键,所述键显著有助于导热。

[0166] 此外,第1无机填料也可使用预先利用与二官能以上的倍半硅氧烷键结的偶合剂进行了偶合处理者。

[0167] 二官能以上的倍半硅氧烷优选为所述式(1)、式(2)所表示的二官能以上的倍半硅氧烷。但是,也可为其以外的倍半硅氧烷。若倍半硅氧烷为多环,则耐热性变高,且若直线性高,则无机填料间的由热所引起的延伸或波动少,进而可效率良好地传递热的声子传导,故而理想。此外,利用倍半硅氧烷等的表面修饰若过少,则使填料间键结的分子过少,因此强度变低,若过多,则表现出玻璃化温度等而强烈显现出树脂的性质。因此,理想的是根据所要求的特性来适当调整表面修饰量。

[0168] <其他构成要素>

[0169] 放热构件用组合物可还包含第1无机填料及第2无机填料所未键结的、即未有助于键结的有机化合物(例如聚合性化合物或高分子化合物),也可包含聚合引发剂或溶剂等。

[0170] <未键结的聚合性化合物>

[0171] 放热构件用组合物也可以无机填料所未键结的倍半硅氧烷(此时也可不必为二官能以上)作为构成要素。此种倍半硅氧烷优选为不会妨碍无机填料的热硬化且不会因加热而蒸发或渗出。或者,也可以无机填料所未键结的其他聚合性化合物作为构成要素。所述聚合性化合物分类为不具有液晶性的化合物与具有液晶性的化合物。不具有液晶性的聚合性化合物可列举:乙烯衍生物、苯乙烯衍生物、(甲基)丙烯酸衍生物、山梨酸(sorbic acid)衍生物、富马酸衍生物、衣康酸衍生物等。关于含量,理想的是首先制作不含未键结的化合物的放热构件用组合物,测定其空隙率,从而添加可填埋其空隙的量的化合物。

[0172] <未键结的高分子化合物>

[0173] 放热构件用组合物也可以无机填料所未键结的高分子化合物作为构成要素。此种高分子化合物优选为不会使膜形成性及机械强度降低的化合物。所述高分子化合物只要为不与无机填料、偶合剂、及倍半硅氧烷反应的高分子化合物即可,例如在倍半硅氧烷为氧杂环丙基且硅烷偶合剂具有氨基的情况下,可列举:聚烯烃系树脂、聚乙烯系树脂、硅酮树脂、蜡等。关于含量,理想的是首先制作不含未键结的高分子化合物的放热构件用组合物,测定其空隙率,从而添加可填埋其空隙的量的化合物。

[0174] <非聚合性的液晶性化合物>

[0175] 放热构件用组合物也可以不具有聚合性基的液晶性化合物作为构成要素。此种非聚合性的液晶性化合物的例子在作为液晶性化合物的数据库(date base)的液晶数据库(LiqCryst,LCI出版社(Publisher GmbH),汉堡市(Hamburg),德国(Germany))等中有所记载。可通过使含有非聚合性的液晶性化合物的所述组合物聚合而获得例如化合物(1)化合物(2)与液晶性化合物的复合材(composite materials)。此种复合材中,在分子网状结构中存在非聚合性的液晶性化合物。由此,理想的是具有如在所使用的温度范围中无流动性那样的特性的液晶性化合物。可使无机填料硬化后,以在显示各向同性相的温度范围注入其空隙的方法进行复合化,也可在无机填料中混合预先以填埋空隙的方式计算出的分量的液晶性化合物,从而使无机填料彼此聚合。

[0176] <聚合引发剂>

[0177] 放热构件用组合物也可以聚合引发剂作为构成要素。聚合引发剂只要根据所述组合物的构成要素及聚合方法使用例如光自由基聚合引发剂、光阳离子聚合引发剂、热自由基聚合引发剂等即可。特别是因无机填料会吸收紫外线,故优选为热自由基聚合引发剂。

[0178] 热自由基聚合用的优选的引发剂例如可列举:过氧化苯甲酰、过氧化二碳酸二异

丙酯、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、过氧化特戊酸叔丁酯、二-叔丁基过氧化物 (DTBPO)、过氧化二异丁酸叔丁酯、过氧化月桂酰、2,2'-偶氮双异丁酸二甲酯 (MAIB)、偶氮双异丁腈 (AIBN)、偶氮双环己烷碳腈 (ACN) 等。

[0179] <溶剂>

[0180] 放热构件用组合物也可含有溶剂。在所述组合物中包含必须聚合的构成要素的情况下,聚合可在溶剂中进行,也可在无溶剂下进行。可利用例如旋涂法 (spin coat method) 等将含有溶剂的所述组合物涂布于基板上后,去除溶剂后使其进行光聚合。或者,也可在光硬化后加温至适当的温度,通过热硬化而进行后处理。

[0181] 优选的溶剂例如可列举:苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、四氢呋喃、 γ -丁内酯、N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、环己烷、甲基环己烷、环戊酮、环己酮、丙二醇单甲醚乙酸酯 (propylene glycol monomethyl ether acetate, PGMEA) 等。所述溶剂可单独使用一种,也可混合使用两种以上。

[0182] 此外,限定聚合时的溶剂的使用比例并无太大意义,只要考虑聚合效率、溶剂成本 (cost)、能量 (energy) 成本等而按各事例 (case) 分别决定即可。

[0183] <其他>

[0184] 为了使操作变得容易,也可在放热构件用组合物中添加稳定剂。此种稳定剂可无限制地使用公知者,例如可列举对苯二酚 (hydroquinone)、4-乙氧基苯酚及3,5-二-叔丁基-4-羟基甲苯 (BHT) 等。

[0185] 进而,也可为了调整放热构件用组合物的粘度或颜色而添加添加剂 (氧化物等)。例如可列举:用以形成白色的氧化钛、用以形成黑色的碳黑 (carbon black)、用以调整粘度的二氧化硅的微粉末。另外,也可为了进一步增加机械强度而添加添加剂。例如可列举:玻璃纤维、碳纤维 (carbon fiber)、碳纳米管等无机纤维或布 (cloth)、或作为高分子添加剂的聚乙烯甲醛、聚乙烯丁醛、聚酯、聚酰胺、聚酰亚胺等纤维或长分子。

[0186] <制造方法>

[0187] 以下,对制造放热构件用组合物的方法及由所述组合物制造放热构件的方法进行具体说明。

[0188] (1) 实施偶合处理

[0189] 将对无机填料实施偶合处理而使偶合剂的一端与无机填料键结者设为第2无机填料。偶合处理可使用公知的方法。

[0190] 作为一例,首先,将无机填料与偶合剂添加至溶剂中。使用搅拌器 (stirrer) 等加以搅拌后进行干燥。在溶剂干燥后,使用真空干燥机等在真空条件下进行加热处理。向所述无机填料中添加溶剂,通过超声波处理进行粉碎。使用离心分离机对所述溶液进行分离精制。舍弃上清液后,添加溶剂进行多次同样的操作。使用烘箱 (oven) 使精制后的实施了偶合处理的无机填料干燥。

[0191] (2) 利用倍半硅氧烷进行修饰

[0192] 使二官能以上的倍半硅氧烷键结于实施了偶合处理的无机填料 (可与所述第2无机填料相同,也可不同) 的偶合剂的另一端。将如此利用倍半硅氧烷进行了修饰的无机填料设为第1无机填料。

[0193] 作为一例,使用玛瑙研钵等将经偶合处理的无机填料与二官能以上的倍半硅氧烷

混合后,使用双辊等进行混练。其后,通过超声波处理及离心分离进行分离精制。

[0194] (3) 进行混合

[0195] 例如以仅无机填料的重量以重量比计成为1:1的方式称量第1无机填料与第2无机填料,使用玛瑙研钵等将其混合。然后,使用双辊等进行混合,获得放热构件用组合物。

[0196] 关于第1无机填料与第2无机填料的混合比例,在形成第1无机填料与第2无机填料间的键的键结基分别为胺:环氧基的情况下,仅无机填料的重量例如优选为1:1~1:30,更优选为1:3~1:20。混合比例由形成第1无机填料与第2无机填料间的键的末端的键结基的个数决定,例如,若为二级胺,则可与2个氧杂环丙基进行反应,因此与氧杂环丙基侧相比可为少量,也有氧杂环丙基侧开环的可能性,从而优选为增大根据环氧当量所计算的量而使用。

[0197] (4) 制造放热构件

[0198] 作为一例,对使用放热构件用组合物制造作为放热构件的膜的方法进行说明。使用压缩成型机将放热构件用组合物夹于热板中,通过压缩成型进行取向・硬化成型。进而,使用烘箱等进行后硬化,获得本发明的放热构件。此外,压缩成型时的压力优选为50kgf/cm²~200kgf/cm²,更优选为70kgf/cm²~180kgf/cm²。硬化时的压力基本上以高为佳。但是,优选为根据模具的流动性或目标物理特性(重视哪一方向的导热率等)而适当变更,施加适当的压力。

[0199] 以下,对使用含有溶剂的放热构件用组合物制造作为放热构件的膜的方法进行具体说明。

[0200] 首先,在基板上涂布所述组合物并将溶剂干燥去除而形成膜厚均匀的涂膜层。涂布方法例如可列举:旋涂、辊涂(roll coat)、帘涂(curtain coat)、流涂(flow coat)、印刷(print)、微凹版涂布(microgravure coat)、凹版涂布(gravure coat)、线棒涂布(wire bar coat)、浸渍涂布(dip coat)、喷涂(spray coat)、弯月面涂布法(meniscus coat method)等。

[0201] 溶剂的干燥去除例如可通过在室温下的风干、利用热板(hot plate)的干燥、利用干燥炉的干燥、温风或热风的吹送等进行。溶剂去除的条件并无特别限定,只要干燥至将溶剂大致去除,涂膜层的流动性消失即可。

[0202] 所述基板例如可列举:铜、铝、铁等金属基板;硅、氮化硅、氮化镓、氧化锌等无机半导体基板;碱玻璃(alkali glass)、硼硅酸玻璃、火石玻璃(flint glass)等玻璃基板,氧化铝、氮化铝等无机绝缘基板;聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚酰胺、聚醚酰亚胺、聚醚醚酮、聚醚酮、聚酮硫醚、聚醚砜、聚砜、聚苯硫醚、聚苯醚、聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚缩醛、聚碳酸酯、聚芳酯、丙烯酸树脂、聚乙烯醇、聚丙烯、纤维素、三乙酰纤维素或其部分皂化物、环氧树脂、酚树脂、降冰片烯树脂等塑料膜(plastic film)基板等。

[0203] 所述膜基板可为单轴延伸膜,也可为双轴延伸膜。所述膜基板也可预先实施皂化处理、电晕处理(corona treatment)、等离子体处理(plasma treatment)等表面处理。此外,也可在这些膜基板上形成不会被所述放热构件用组合物中所含的溶剂侵蚀的保护层。用作保护层材料可列举例如聚乙烯醇。进而,也可形成增稠涂层(anchor coat layer)以提高保护层与基板的密着性。此种增稠涂层只要为提高保护层与基板的密着性者,则可为

无机系及有机系的任一种材料。

[0204] 以上,对由经偶合处理的无机填料与经偶合处理进而利用倍半硅氧烷进行修饰的无机填料构成无机填料彼此的键的情况进行了说明。具体而言,例如利用具有氨基的硅烷偶合剂对第2无机填料进行偶合处理。利用具有氨基的硅烷偶合剂对第1无机填料进行偶合处理后,使氨基与在两末端具有环氧基的二官能以上的倍半硅氧烷的一端键结。最后,使第2无机填料侧的氨基与第1无机填料侧的倍半硅氧烷所具有的环氧基的另一者键结(参照图2)。此外,也可为无机填料侧具有环氧基、倍半硅氧烷侧具有环氧基的组合。

[0205] 作为其他方法,也可使用预先利用二官能以上的倍半硅氧烷进行了修饰的偶合剂。例如利用具有氨基的硅烷偶合剂对第2无机填料进行偶合处理。其次,利用在末端分别具有乙烯基与环氧基的倍半硅氧烷对具有乙烯基的硅烷偶合剂进行修饰后,利用经修饰的硅烷偶合剂对第1无机填料进行偶合处理。最后,使第2无机填料侧的氨基与第1无机填料侧的倍半硅氧烷所具有的环氧基键结。

[0206] 或者,作为其他方法,也可将经偶合剂处理的第1无机填料、第2无机填料与根据偶合剂的修饰量所计算出的二官能以上的倍半硅氧烷混合并进行压制。通过在加压的状态下进行加温,首先,倍半硅氧烷具有流动性而渗入无机填料的间隙。通过进一步进行加温,倍半硅氧烷与偶合剂键结,可形成第1无机填料与第2无机填料间的键(即进行硬化)。

[0207] 本发明的放热构件用组合物例如如图3所示,也可为包含与第1偶合剂13的一端键结的第1无机填料1;及与第2偶合剂12的一端键结的第2无机填料2的组合物。第1偶合剂13的另一端与第2偶合剂12的另一端未键结。

[0208] 如图3所示,若使放热构件用组合物硬化,则第1偶合剂13的另一端与第2偶合剂12的另一端键结。

[0209] 如此,也可通过偶合剂彼此的键来形成无机填料间的键。例如利用具有氨基的硅烷偶合剂对第1无机填料进行偶合处理。利用具有环氧基的硅烷偶合剂对第2无机填料进行偶合处理。最后,使第1无机填料侧的氨基与第2无机填料侧的环氧基键结。如此,键结于第1无机填料的偶合剂与键结于第2无机填料的偶合剂分别具有使偶合剂彼此键结的官能基。第1无机填料侧的官能基与第2无机填料侧的官能基只要可形成偶合剂彼此的键,则可为不同官能基的组合,也可为相同官能基的组合。

[0210] 形成偶合剂彼此的键的官能基的组合例如可列举氧杂环丙基与氨基、乙烯基彼此、甲基丙烯酰氧基彼此、羧基或羧酸酐残基与氨基、咪唑与氧杂环丙基等组合,但并不限定于这些。更优选为耐热性高的组合。

[0211] 在通过偶合剂彼此的键而在无机填料间形成键的方式中,优选为偶合剂的至少任一者在其结构中包含倍半硅氧烷。

[0212] <在结构中包含倍半硅氧烷的硅烷偶合剂的制造方法>

[0213] (1) 获得二官能以上的倍半硅氧烷

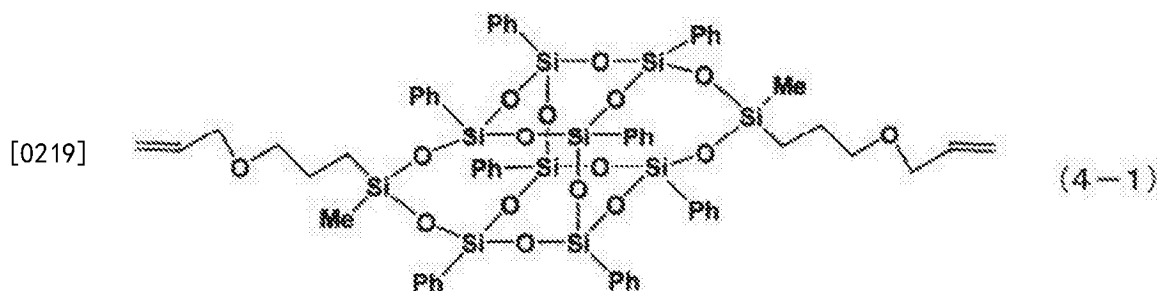
[0214] 获得二官能以上的倍半硅氧烷。二官能以上的倍半硅氧烷优选为在两末端具有官能基。可为由所述式(1)、式(2)表示的二官能以上的倍半硅氧烷。若在倍半硅氧烷的长边的两端具有官能基,则可形成利用偶合剂的直线性键(交联),故而优选。

[0215] 例如,可列举在两末端具有乙烯基的下述式(4-1)。

[0216] 二官能以上的倍半硅氧烷可合成,也可购入市售品。

[0217] 在式(4-1)中,Me表示甲基,Ph表示苯基。

[0218] [化19]

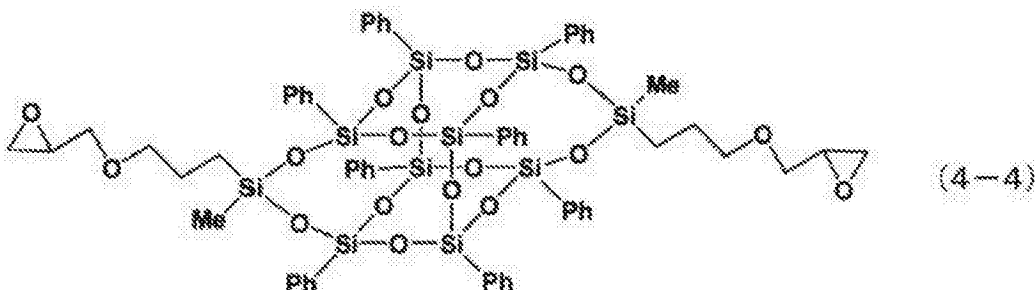
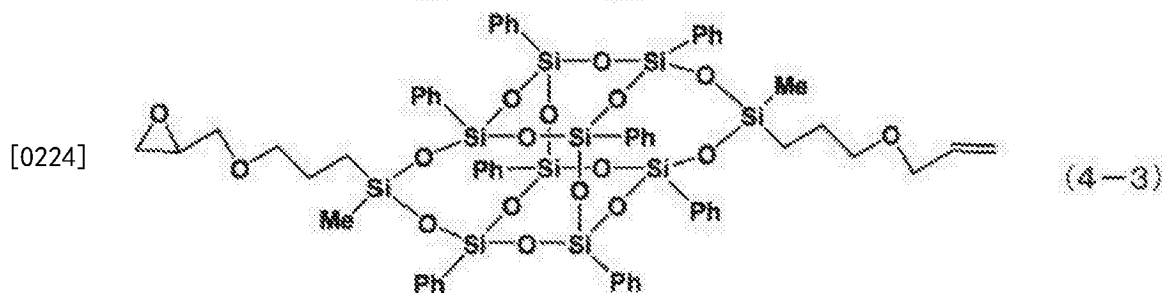
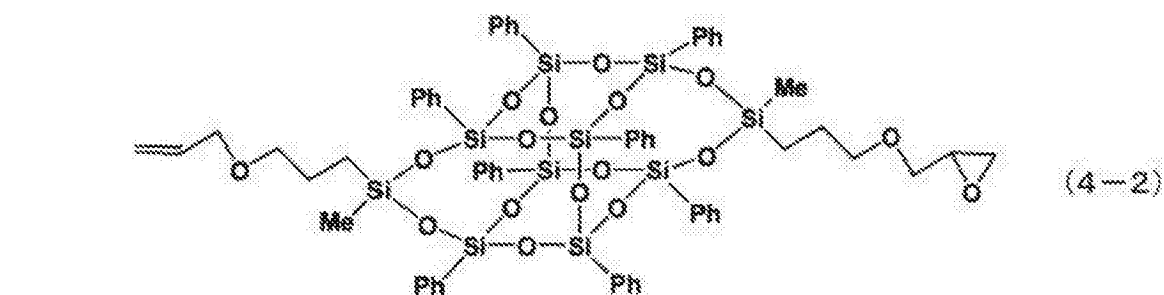


[0220] (2) 在倍半硅氧烷的任一末端中导入聚合性基

[0221] 对例如作为聚合性基而导入环氧基的情况进行说明。于在所述式(4-1)的两末端导入环氧基(环氧化)而生成下述式(4-4)的反应中,通过在中途停止所述反应,可获得在任一末端中具有环氧基的下述式(4-2)、式(4-3)作为中间产物。所生成的下述式(4-2)式(4-3)可通过溶解于溶剂中并在分离机进行分离之后将溶剂去除而获得。如此,通过抽取中间产物而使所期望的聚合性基导入至任一末端中。

[0222] 在式(4-2)~式(4-4)中,Me表示甲基,Ph表示苯基。

[0223] [化20]



[0225] 用以抽取中间产物的溶剂只要为可溶解所生成的中间性生物的溶剂即可。例如可列举乙酸乙酯、苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、四氢呋喃、 γ -丁内酯、N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、环己烷、甲基环己烷、环戊酮、环己酮、丙二醇单甲醚乙酸酯(propylene glycol monomethyl ether acetate, PGMEA)等。所述溶

剂可单独使用一种,也可混合使用两种以上。此外,限定溶剂的使用比例并无太大意义,只要考虑溶解度、溶剂成本、能量成本等而按各事例分别决定即可。

[0226] (3) 在倍半硅氧烷的未反应的末端中导入Si

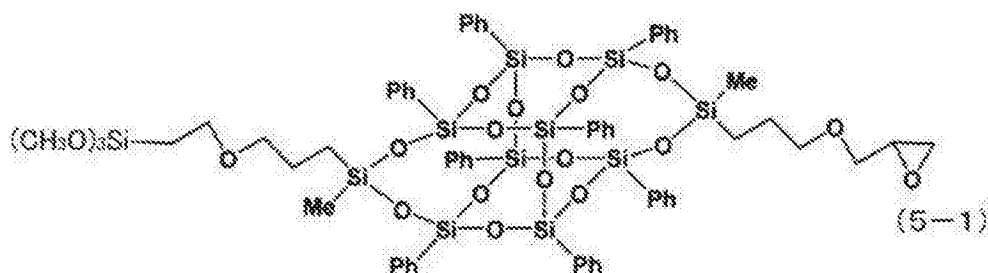
[0227] 使具有烷氧基的硅化合物键结于倍半硅氧烷的未反应的末端。

[0228] 例如,在所述式(4-2)、式(4-3)的未反应的官能基(乙烯基)侧导入三甲氧基硅烷基。参照下述式(5-1)、式(5-2)。此外,Si的导入也可为三乙氧基硅烷基的导入。然而,在甲氧基硅烷与乙氧基硅烷中,优选为反应性高的甲氧基硅烷。

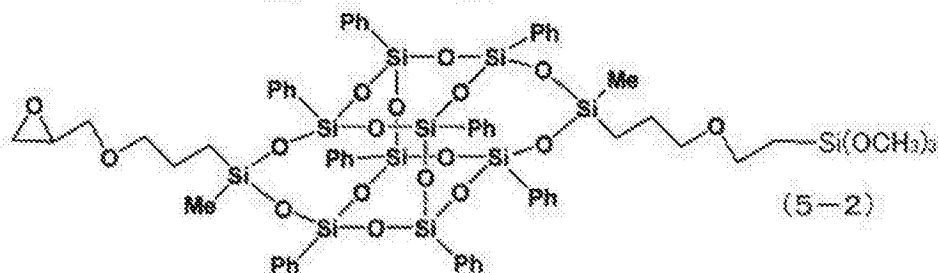
[0229] 另外,一部分甲氧基或乙氧基也可被碳数1~8的直链或分支的烷基取代。例如可列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正辛基等基团。

[0230] 在式(5-1)、式(5-2)中,Me表示甲基,Ph表示苯基。

[0231] [化21]



[0232]



[0233] 所述在结构中包含倍半硅氧烷的硅烷偶合剂的制造方法中,作为一例而通过以下方式制造:对于在两末端具有乙烯基的倍半硅氧烷,首先将其中一末端的乙烯基环氧化,其次在另一未反应的乙烯基中导入Si,但制造方法并不限于此。倍半硅氧烷的两末端只要为可导入聚合性基与Si者,则并不限于乙烯基。

[0234] 另外,也可利用硅氢化反应在如上所述的长链的化合物中导入Si,对于长链的化合物,首先分别在左半部分与右半部分进行合成,在左半部分中利用硅氢化反应导入Si,在右半部分中导入聚合性基,然后,将左半部分与右半部分连接,由此也可合成在结构中包含倍半硅氧烷的硅烷偶合剂。

[0235] 如此,通过适当选择偶合剂及倍半硅氧烷,可连接第1无机填料与第2无机填料,可由本发明的放热构件用组合物获得具有极高的导热性与热膨胀率的控制性的放热构件。此外,所述官能基为例示,只要可获得本发明的效果则并不限于所述官能基。

[0236] [放热构件]

[0237] 本发明的第2实施方式的放热构件是使放热构件用组合物硬化并根据用途进行成型而成者。所述硬化物具有高导热性,并且可使热膨胀率为负或为非常小的正,耐热性、化学稳定性、硬度及机械强度等优异。此外,所述机械强度是指杨氏模量(Young's modulus)、拉伸强度、撕裂强度、弯曲强度、弯曲弹性模量、冲击强度等。放热构件可用于放热板、放热

片、放热膜、放热接着材、放热成型品等。

[0238] 作为通过热聚合而使放热材用组合物硬化的预硬化的条件,热硬化温度为室温~350℃、优选为室温~250℃、更优选为50℃~200℃的范围,硬化时间为5秒~10小时、优选为1分钟~5小时、更优选为5分钟~1小时的范围。聚合后优选为进行缓冷以抑制应力应变等。另外,也可进行再加热处理而松弛应变等。

[0239] 放热构件以片、膜、薄膜、纤维、成型体等形状使用。优选的形状为板、片、膜及薄膜。此外,本说明书中的片的膜厚为1mm以上,膜的膜厚为5μm以上,优选为10μm~500μm,更优选为20μm~300μm,薄膜的膜厚小于5μm。膜厚只要根据用途而适当变更即可。放热构件用组合物也可直接用作接着剂或填充剂。

[0240] [电子机器]

[0241] 本发明的第3实施方式的电子机器包括所述第2实施方式的放热构件、及具有发热部或冷却部的电子器件。放热构件可以与所述发热部接触的方式配置于电子器件。放热构件的形状可为放热电子基板、放热板、放热片、放热膜、放热接着材、放热成型品等的任一者。或者,放热构件也可使用模具等成型为三维结构而用于精密机械的热膨胀成为问题的零件。

[0242] 例如电子器件可列举半导体模块。低热膨胀构件除低热膨胀性以外也具有高导热性、高耐热性、高绝缘性。因此,半导体元件中,对于因高电力而需要更有效率的放热机构的绝缘栅双极晶体管(Insulated Gate Bipolar Transistor,IGBT)特别有效。IGBT是半导体元件之一,是将金氧半导体场效晶体管(Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor,MOSFET)组入至栅极(gate)部而成的双极晶体管(bipolar transistor),可用于电力控制的用途。包括IGBT的电子机器可列举大电力反相器(inverter)的主转换元件、无停电电源装置、交流电动机的可变电压可变频率控制装置、铁道车辆的控制装置、混合动力汽车、电车(electric car)等的电动输送机器、感应加热(induction heat,IH)调理器等。

[0243] 以上,以如下方式对本发明进行了说明:使经偶合处理的第2无机填料与经偶合处理进而利用倍半硅氧烷进行了修饰的第1无机填料键结,在无机填料间形成键,从而获得具有低热膨胀性、高导热性及耐热性的放热构件,但本发明并不限于此。当然,也可使经偶合处理进而利用倍半硅氧烷进行了修饰的第2无机填料与经偶合处理的第1无机填料键结,在无机填料间形成键。

[0244] 进而,可仅使用经偶合处理进而利用倍半硅氧烷进行了修饰的无机填料,通过适当的聚合引发剂等使倍半硅氧烷彼此键结,在无机填料间形成键。

[0245] 即,本发明为在无机材料与有机化合物的复合化中,利用有机化合物在无机材料间形成键,从而使导热性显著提高,进而使耐热性提高者。

[0246] [实施例]

[0247] 以下,使用实施例对本发明进行详细说明。但是,本发明并不限于以下实施例中所记载的内容。

[0248] 本发明的实施例中所使用的构成放热构件的材料如下所述。

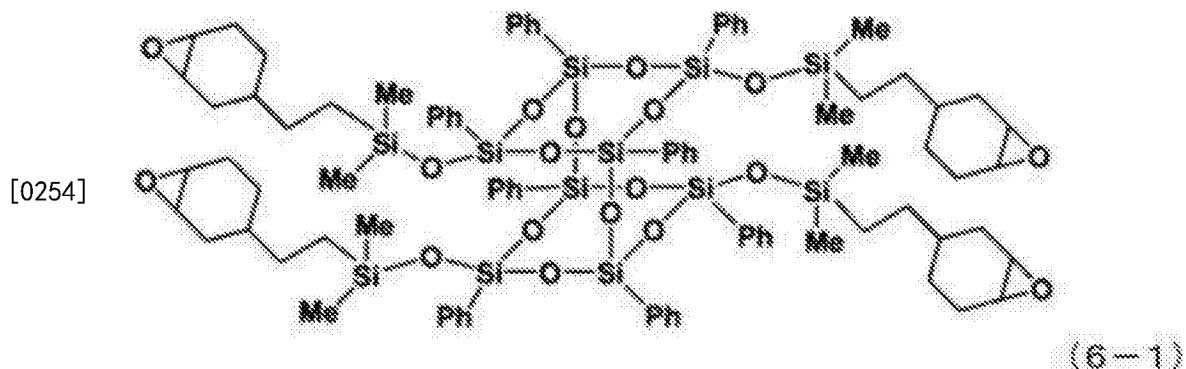
[0249] <聚合性倍半硅氧烷化合物>

[0250] • 倍半硅氧烷1:下述式(6-1)所表示的化合物(捷恩智(JNC)(股)制造)

[0251] 可利用日本专利第5013127号公报中所记载的方法来合成所述化合物。

[0252] 在式(6-1)中,Me表示甲基,Ph表示苯基。

[0253] [化22]

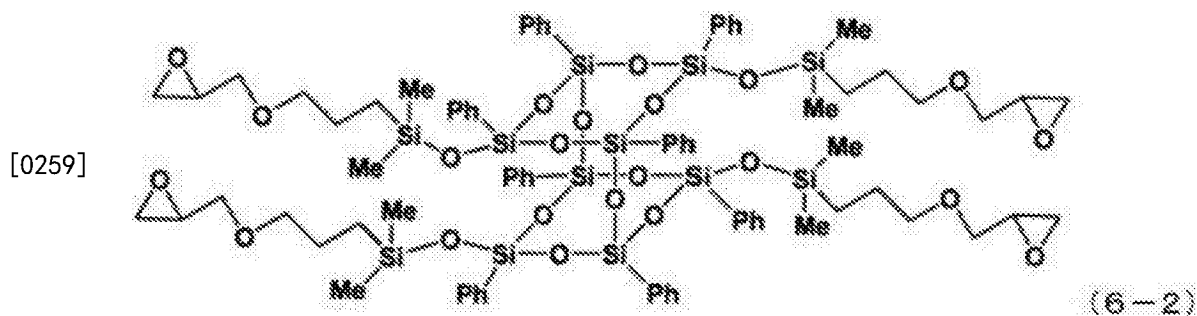


[0255] • 倍半硅氧烷2:下述式(6-2)所表示的化合物(捷恩智(JNC)(股)制造)

[0256] 可利用日本专利第5408597号公报中所记载的方法来合成所述化合物。

[0257] 在式(6-2)中,Me表示甲基,Ph表示苯基。

[0258] [化23]

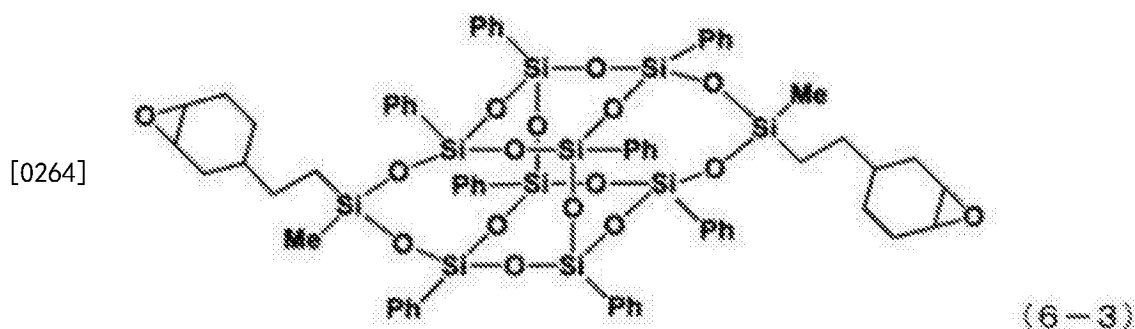


[0260] • 倍半硅氧烷3:下述式(6-3)所表示的化合物(捷恩智(JNC)(股)制造)

[0261] 可利用日本专利第5408597号公报中所记载的方法来合成所述化合物。

[0262] 在式(6-3)中,Me表示甲基,Ph表示苯基。

[0263] [化24]



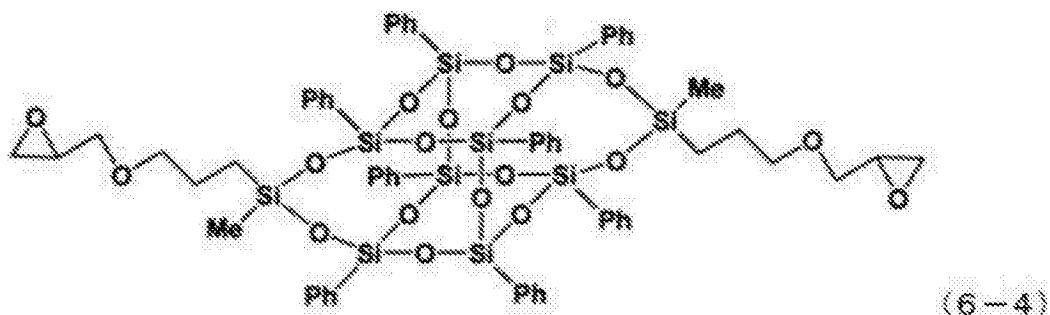
[0265] • 倍半硅氧烷4:下述式(6-4)所表示的化合物(捷恩智(JNC)(股)制造)

[0266] 可利用日本专利第4379120号公报中所记载的方法来合成所述化合物。

[0267] 在式(6-4)中,Me表示甲基,Ph表示苯基。

[0268] [化25]

[0269]



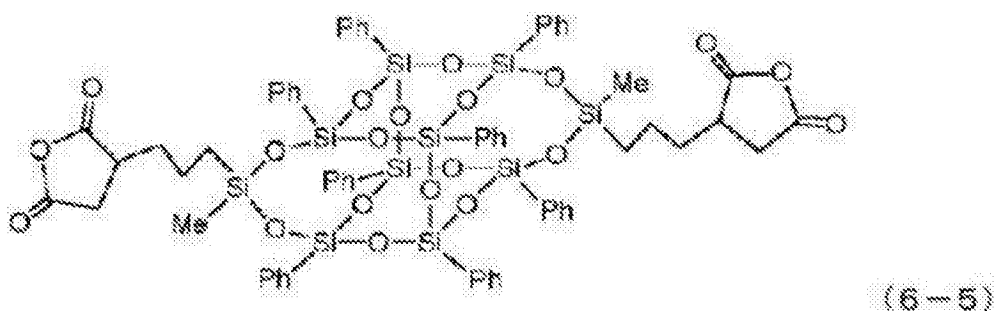
[0270] • 倍半硅氧烷5:下述式(6-5)所表示的化合物(捷恩智(JNC)(股)制造)

[0271] 可利用日本专利第4483344号公报中所记载的方法来合成所述化合物。

[0272] 在式(6-5)中,Me表示甲基,Ph表示苯基。

[0273] [化26]

[0274]



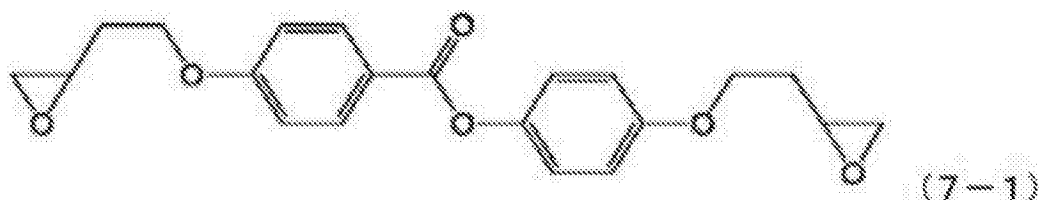
[0275] <聚合性液晶化合物>

[0276] • 液晶性环氧化合物:下述式(7-1)所表示的化合物(捷恩智(JNC)(股)制造)

[0277] 可利用日本专利第5084148号公报中所记载的方法来合成所述化合物。

[0278] [化27]

[0279]



[0280] <无机填料>

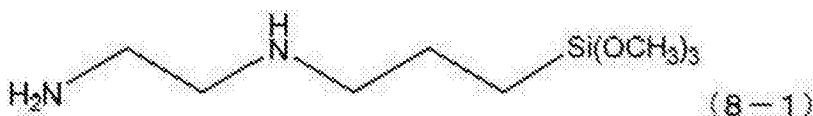
[0281] • 氮化硼:h-BN粒子(日本迈图高新材料(Momentive Performance Materials Japan)(合)制造,(商品名)帕拉姆(PolarTherm)PTX-25)

[0282] <硅烷偶合剂>

[0283] • 硅烷偶合剂1:下述式(8-1)所表示的N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷(捷恩智(JNC)(股)制造,(商品名)S320)

[0284] [化28]

[0285]



[0286] • 硅烷偶合剂2:下述式(8-2)所表示的3-氨基丙基三甲氧基硅烷(信越化学(股)制造,(商品名)KBM-903)

[0287] [化29]



[0289] <硬化剂>

[0290] • 胺系硬化剂:4,4'-二氨基-1,2-二苯基乙烷(捷恩智(JNC)(股)制造)

[0291] [实施例1]

[0292] <放热构件的制备>

[0293] 以下,表示放热构件的制备例。

[0294] • 经偶合剂处理的氮化硼粒子的准备

[0295] 将氮化硼粒子(PTX25,以下简称为BN)5.0g与硅烷偶合剂10.75g添加至甲苯(无水)50mL,使用搅拌器以750rpm搅拌1小时,将所获得的混合物在40℃下干燥5小时,在室温下干燥19小时。进而,在溶剂干燥后使用设定为125℃的真空干燥机在真空条件下进行5小时加热处理。

[0296] 将所述经偶合剂修饰的BN粒子移至样品(sample)管并添加四氢呋喃(tetrahydrofuran,THF)(那卡莱泰库斯(Nacalai Tesque)(股)制造)50mL后,通过超声波处理(必能信(BRANSON)(股)制造的型号(MODEL)450)进行粉碎。进而,使用离心分离机(日立工机(股)制造的CT6E)以6000rpm对所述溶液进行10分钟分离精制。舍弃上清液后,添加丙酮50mL进行两次同样的操作。将精制后的经修饰的BN粒子在60℃的烘箱中干燥24小时。将所获得的粒子设为第2无机填料(BN)。

[0297] 称量第2无机填料与倍半硅氧烷1(式(6-1)所表示的化合物)分别2.00g与3.00g(BN的调配比为27体积%)置于药包纸上,使用研钵进行混合后,使用双辊(日东反应机(股)制造的HR-3)在120℃下混练10分钟。其后,通过超声波处理及离心分离进行分离精制,获得去除了未反应成分的经倍半硅氧烷1修饰的BN粒子。将所述粒子设为第1无机填料。

[0298] 第1无机填料及第2无机填料的硅烷偶合剂或倍半硅氧烷1对BN的被覆量是使用热重/差热测定装置(精工电子(Seiko Instruments)(股)(现在的日立先端科技(Hitachi High-Technologies)(股))制造的艾科斯塔(EXSTAR)热重/差热分析(Thermogravimetry/Differential Thermal Analysis,TG/DTA)5200),根据其在600℃下的加热减量而算出。

[0299] • 第1无机填料与第2无机填料的混合

[0300] 称量所制作的第2无机填料0.0346g与第1无机填料0.691g,使用玛瑙研钵进行混合后,使用双辊在55℃下混合10分钟。

[0301] <成型及硬化>

[0302] 将所获得的混合物以不发生氧化的方式使用金属框夹于不锈钢制板中,使用设定为150℃的压缩成型机(神藤金属工业所(股)制造的F-37)加压至9.8MPa,持续15分钟加热状态,由此进行取向处理与预硬化。即,在使混合物在不锈钢板之间扩展时,因BN为板状粒子,故以粒子与不锈钢板平行的方式进行取向。以试样的厚度成为约200μm的方式调整金属框与试样的量。

[0303] <后硬化>

[0304] 使用真空烘箱,对所获得的经预硬化的试样在80℃下进行1小时硬化,在150℃下进行3小时硬化,求出所获得的试样的热膨胀率与导热率。

[0305] • 热膨胀率的评价

[0306] 自所获得的试样切出5mm×20mm的试验片,在室温~250℃的范围下求出热膨胀率(利用现在的日立先端科技(Hitachi High-Technologies)(股)制造的TMA7000型热机械分析装置进行测定)。温度的范围是根据所测定的试样的耐热性适当调整。

[0307] • 导热率及热扩散率的评价

[0308] 关于导热率,预先求出放热构件的比热(利用精工电子(股)(现在的日立先端科技(Hitachi High-Technologies)(股))制造的示差扫描热量计(differential scanning calorimetry, DSC)型输入补偿型示差扫描热量测定装置艾科斯塔(EXSTAR)6000而测定)与比重(利用梅特勒-托利多(Mettler Toledo)制的比重计AG204密度测定套组(kit)而测定),将其值与利用真空理工(Ulvac Riko)(股)制造的TC7000热扩散率测定装置所求出的热扩散率相乘,由此求出导热率。此外,厚度方向的热扩散率是使用碳喷雾(carbon spray)对试样进行黑化处理,使用标准的样品固持器(holder)而测定。另外,平面方向的热扩散率是制作使照射激光的光点(spot)与检测红外线的光点之间相距5mm的配接器(adapter),对试样照射激光,根据直至出现红外线的时间与所述距离而算出。

[0309] [实施例2]

[0310] 使用倍半硅氧烷2来代替倍半硅氧烷1,除此以外与实施例1同样地制作试样并进行测定。

[0311] [实施例3]

[0312] 使用倍半硅氧烷3来代替倍半硅氧烷1,除此以外与实施例1同样地制作试样并进行测定。

[0313] [实施例4]

[0314] 使用倍半硅氧烷4来代替倍半硅氧烷1,除此以外与实施例1同样地制作试样并进行测定。

[0315] [实施例5]

[0316] 分别称量与实施例1中的第2无机填料同样地制作的第2无机填料2.00g及倍半硅氧烷5(式(6-5)所表示的化合物)3.00g置于药包纸上,使用研钵进行混合后,使用双辊在160℃下混练10分钟。其后,通过超声波处理及离心分离进行分离精制,从而获得去除了未反应成分的经倍半硅氧烷5修饰的BN粒子。将所述粒子设为第1无机填料。根据初步实验的结果,与环氧基相比,琥珀酸酐的反应所需要的温度高,因此,使用这些填料,将预硬化时间延长为20分钟,将后硬化温度变更为185℃,除此以外,与实施例1同样地制作试样并进行测定。

[0317] [比较例1]

[0318] 将BN 5.0g与硅烷偶合剂2(KBM903)0.75g添加至甲苯(无水)50mL,使用搅拌器以750rpm搅拌1小时,将所获得的混合物在40℃下干燥5小时,在室温下干燥19小时。进而,在溶剂干燥后使用设定为125℃的真空干燥机在真空条件下进行5小时加热处理。进而,与实施例1的第2无机填料同样地对所述BN粒子进行精制、干燥。

[0319] • 与二胺的混合

[0320] 以树脂成分(液晶性环氧成分+二胺成分)成为15体积%的方式称量所制作的经硅烷偶合剂2修饰的BN粒子、液晶性环氧化合物(7-1)及胺系硬化剂置于药包纸上,使用研钵进行混合后,使用双辊(日东反应机(股)制造的HR-3)在120℃下混练10分钟。与实施例1同

样地将混合物夹于不锈钢板中,通过加热压制进行聚合及成型。

[0321] 将实施例1~实施例5、比较例1的热膨胀率的测定结果汇总于图4~图10中。

[0322] 在使通常的高导热性填料分散于环氧树脂与硬化剂中的方法中,例如如比较例1那样,在玻璃化温度的前后热膨胀率大幅变化。比较例1中虽使用耐热性与热膨胀性优异的液晶性环氧化合物,但认为在通常的双酚型环氧化合物与二氧化硅的复合材中其热膨胀率为 $50 \times 10^{-6}/\text{K}$ 左右,耐热温度也为 120°C 左右。与此相比,在本发明的使具有聚合基的倍半硅氧烷利用硅烷偶合剂而直接键结于BN的情况下,未确认到明确的玻璃转移点,热膨胀率相对于温度的变化非常小。另外,热膨胀率自身也具有非常小的特征。特别是在实施例1与实施例3中直线性地发生变化,认为其原因在于,聚合基为脂环的环氧基,与实施例2及实施例4的缩水甘油醚相比,由热引起的波动小。另外,实施例5尽管与实施例3或实施例4同为笼型的倍半硅氧烷,但与它们的热膨胀率的测定结果相比,曲线图的直线性高。认为其原因在于,相比于环氧基与胺的键,琥珀酸酐与胺反应而形成的酰亚胺键的耐热性更高。因此可知,在特别要求耐热性的用途中,理想的是使用酰亚胺键、以及马来酰亚胺等耐热性高的键。

[0323] 关于本发明的有机无机混合材是否真正地可在 250°C 下使用,使用与求出硅烷偶合剂的被覆量时相同的热重/差热测定装置来进行确认。将其热机械分析(Thermomechanical Analysis, TMA)结果示于图11中。

[0324] 根据图11可知,在TG曲线中,在 350°C 下开始产生重量减少。自室温起的直线性的且轻微的倾斜是由基线(baseline)的偏移造成的。本发明的有机无机混合材的有机成分非常少,其分解所带来的减少量极少,因此会明显地看到基线的倾斜。另一方面,在DTA曲线中在 150°C 附近确认到了小的峰值,但因几乎无重量变化,且环氧基的聚合或所述倍半硅氧烷的熔点为 150°C 附近,故认为是由未反应的倍半硅氧烷的反应所形成。认为其原因在于,将此次的试样制作条件设成了与使用液晶性环氧化合物时相同的条件,若在更高的温度下进行硬化等而推进最佳化,则可消除所述峰值。另一方面,在 350°C 附近出现了被认为是复合材的分解的峰值。因此认为,本发明的有机无机混合材在不与氧接触的条件下可在直至 350°C 为止下使用,可知耐热性非常高。

[0325] 将实施例1~实施例5、比较例1的导热率的测定结果汇总于表1中。

[0326] [表1]

[0327] 表1:实施例1~实施例5、比较例1

[0328]

	平面方向的导热率(W/mK)	厚度方向的导热率(W/mK)
实施例1	58.3	8.5
实施例2	45.4	7.5
实施例3	32.3	5.3
实施例4	30.9	5.8
实施例5	48.1	6.8
比较例1	32.4	1.7

[0329] 根据表1可知,在脂环环氧基与缩水甘油醚的比较中,脂环环氧基的导热率更高;在双层板型与笼型的倍半硅氧烷中,双层板型的倍半硅氧烷的导热率更高。认为其原因在

于,脂环较醚更为刚直而容易传递声子振动;笼型的倍半硅氧烷需要使笼型整体振动,故与双层板型的倍半硅氧烷相比难以传递声子传导。另外,在实施例1中,关于所有的环氧基是否均已键结于硅烷偶合剂的胺,若考虑到位阻,则难以认为所有的分子均已键结于全部4处位置。在双层板型中,当仅在官能基中的2处位置进行了键结时,声子的传递路径未全部发挥出双层板型的特征,而是接近于梯型的倍半硅氧烷。根据所述情况而认为,在不重视耐热性的情况下,也优选为使用梯型。除为笼型且为缩水甘油醚的情况以外,导热率与使用液晶性环氧化合物的情况相比为同等或同等以上,可知本发明的有机无机混合材为耐热性高、导热率也高的材料。另一方面,实施例5尽管为笼型的倍半硅氧烷,但显示出并不逊色于双层板型的倍半硅氧烷的高导热率。认为其原因在于,键结部位刚直而容易传递声子传导。

[0330] 针对本说明书中所引用的刊物、及包含日本专利申请及日本专利的所有文献,分别具体地表示各文献并将其组入本案供参考、与在本说明书中叙述其全部内容均是以相同程度组入本发明中供参考。

[0331] 关联于本发明的说明(特别是关联于以下的权利要求)而使用的名词及同样的指示语的使用只要在本说明书中未特别指出或未明显与文脉矛盾则可理解为涉及单数及复数两者。语句“包括”、“具有”、“含有”及“包含”只要未特别说明则可理解为开放式术语(open end term)(即,“包含~但不限定”的含义)。本说明书中的数值范围的详细说明只要在本说明书中未特别指出,则仅意图发挥作为用以逐个言及属于所述范围内的各值的略记法的作用,如将各值在本说明书中逐个列举那样被组入至说明书中。本说明书中所说明的全部方法只要在本说明书中未特别指出或未明显与文脉矛盾,则可以所有适当的顺序进行。本说明书中所使用的所有例子或例示性措辞(例如“等”)只要未特别主张,则仅意图更好地说明本发明,而并非设置对本发明的范围的限制。不能将说明书中的任何措辞均理解为表示对实施本发明而言不可或缺的权利要求中未记载的要素者。

[0332] 在本说明书中,为了实施本发明,包括本发明人所知的最良好的实施方式在内,对本发明的优选的实施方式进行说明。对于业者而言,在读过所述说明后,可明确这些优选的实施方式的变形。本发明人预想熟练者适当应用此种变形,预定利用除本说明书中具体地说明以外的方法实施本发明。因此,如基准法所容许那样,本发明包含随附于本说明书的权利要求中记载的内容的变更及均等物的全部。进而,只要在本说明书中未特别指出或未明显与文脉矛盾,则全部的变形中的所述要素的任一组合均包含于本发明中。

[0333] 符号的说明

[0334] 1:第1无机填料

[0335] 2:第2无机填料

[0336] 11:第1硅烷偶合剂

[0337] 12:第2硅烷偶合剂

[0338] 13:第1硅烷偶合剂、含有倍半硅氧烷的硅烷偶合剂

[0339] 21:倍半硅氧烷

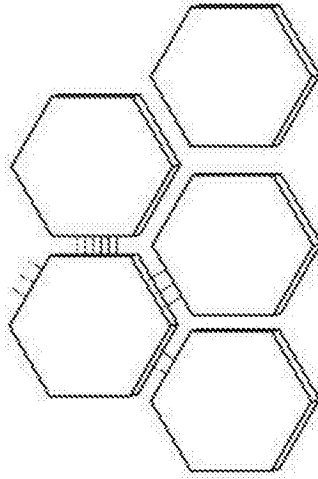


图1

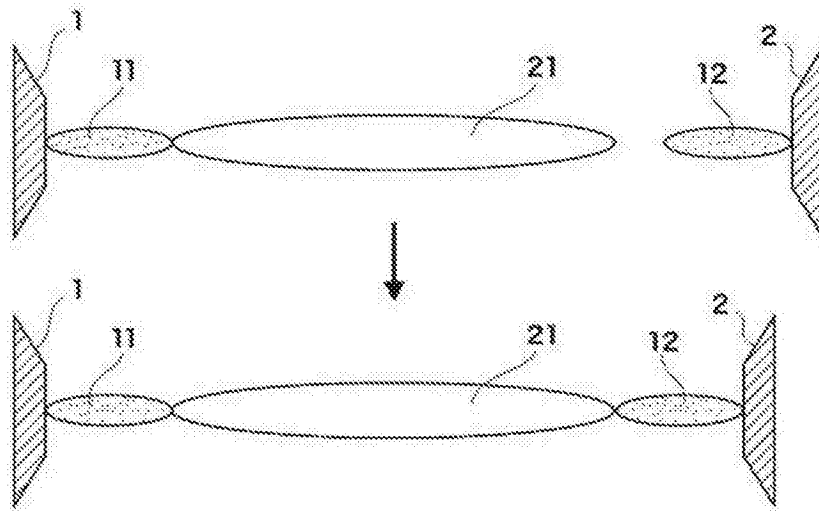


图2

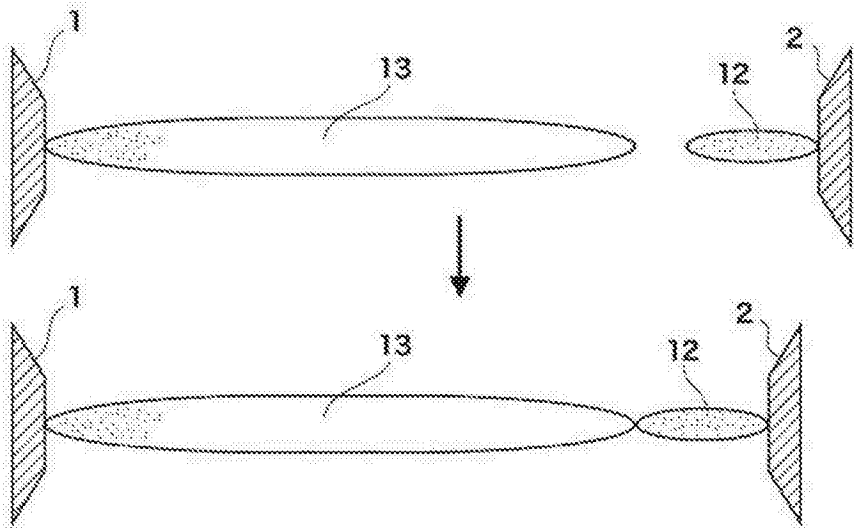


图3

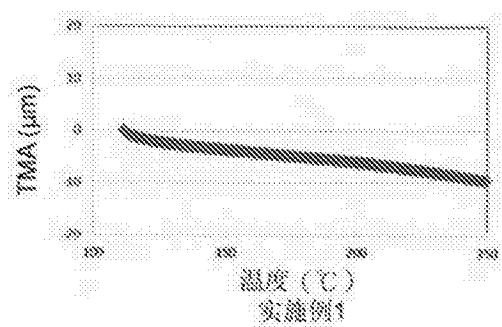


图4

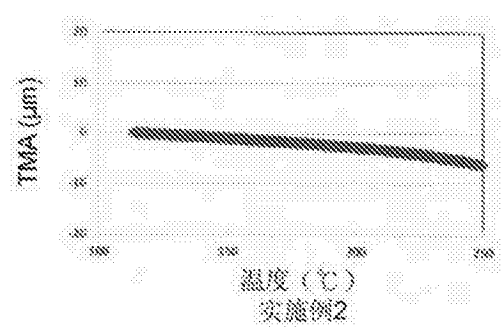


图5

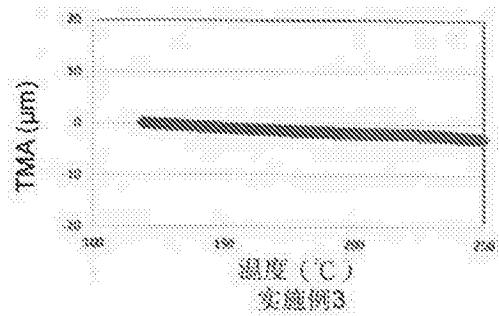


图6

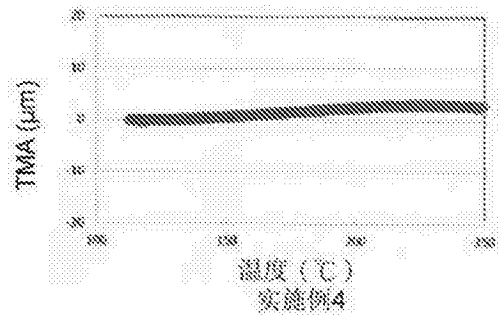


图7

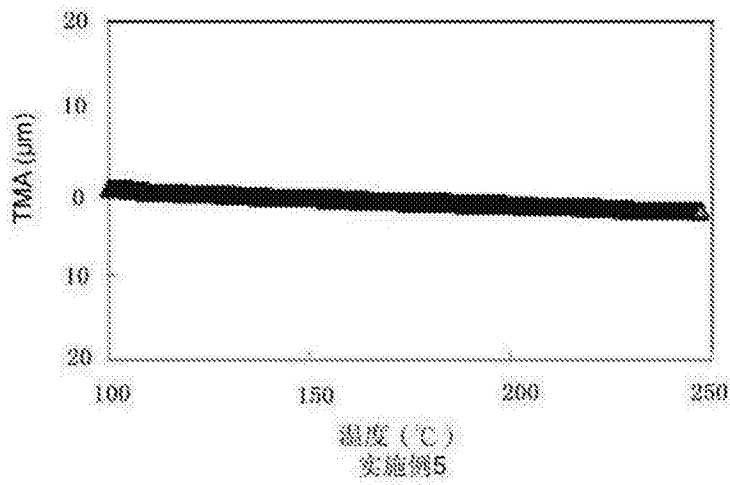


图8

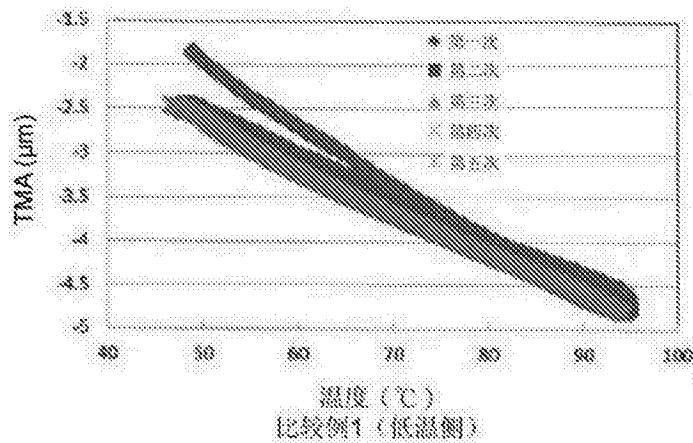


图9

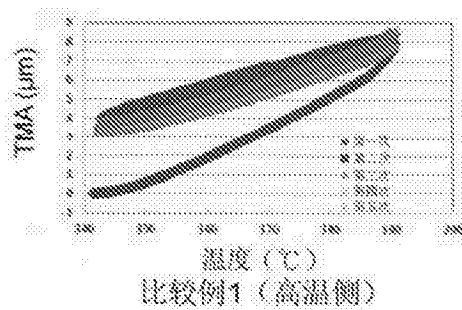


图10

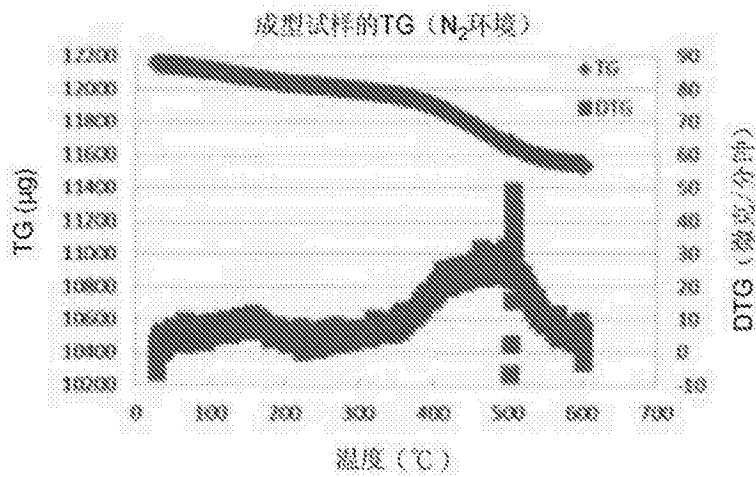


图11