



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119855874 A

(43) 申请公布日 2025. 04. 18

(21) 申请号 202480003945.0

(22) 申请日 2024.04.08

(30) 优先权数据

2023-087807 2023.05.29 JP

PCT/JP2023/041437 2023.11.17 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.03.11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2024/014209 2024.04.08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/247493 JA 2024.12.05

(71) 申请人 富士高分子工业株式会社

地址 日本

(72) 发明人 神谷优希

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

专利代理师 周欣

(51) Int. Cl.

C08L 101/00 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08L 83/04 (2006.01)

C09K 5/14 (2006.01)

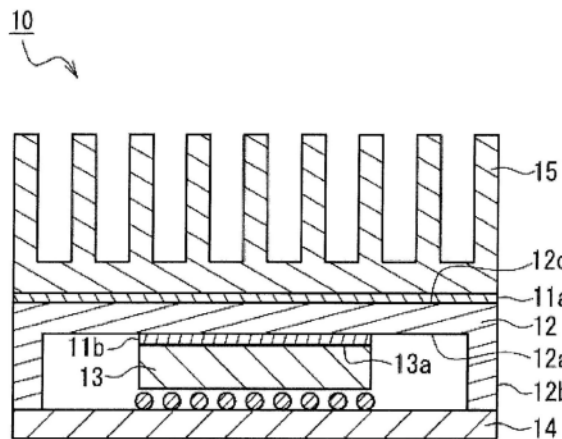
权利要求书1页 说明书11页 附图2页

(54) 发明名称

导热性组合物及使用其的导热性片材及其
制造方法

(57) 摘要

包含由热固性树脂形成的基体树脂(A成分)、固化催化剂和导热性粒子,导热性粒子包含下述B成分和C成分,(1)B成分:相对于基体树脂100质量份,包含220~500质量份的基于体积基准的累积粒度分布的D50(中值粒径)为 $0.01\mu\text{m}$ 以上且小于 $1\mu\text{m}$ 的氧化铝,(2)C成分:相对于基体树脂100质量份,包含1900~2500质量份的D50(中值粒径)为 $0.01\mu\text{m}$ 以上且 $150\mu\text{m}$ 以下的氮化铝,由此,提供导热率高、且组合物的可塑度低、成形加工性良好的导热性组合物及使用其的导热性片材及其制造方法。



1. 一种导热性组合物,其特征在于,其为包含由热固性树脂形成的基体树脂(A成分)、固化催化剂和导热性粒子的导热性组合物,

所述导热性粒子包含下述B成分和C成分,

(1) B成分:相对于基体树脂100质量份,包含220~500质量份的基于体积基准的累积粒度分布的D50(中值粒径)为 $0.01\mu\text{m}$ 以上且小于 $1\mu\text{m}$ 的氧化铝,包含下述B-1成分和B-2成分,

B-1成分:相对于B成分100质量%为30~100质量%的D50(中值粒径)为 $0.01\mu\text{m}$ 以上且小于 $0.3\mu\text{m}$ 、BET比表面积为 $9\text{m}^2/\text{g}$ 以上的氧化铝,

B-2成分:相对于B成分100质量%为0~70质量%的D50(中值粒径)为 $0.3\mu\text{m}$ 以上且小于 $1\mu\text{m}$ 的氧化铝,

(2) C成分:相对于基体树脂100质量份,包含1900~2500质量份的D50(中值粒径)为 $0.01\mu\text{m}$ 以上且 $150\mu\text{m}$ 以下的氮化铝,包含下述C-1成分和C-2成分,

C-1成分:D50(中值粒径)为 $0.01\mu\text{m}$ 以上且小于 $30\mu\text{m}$,

C-2成分:D50(中值粒径)为 $30\mu\text{m}$ 以上且 $150\mu\text{m}$ 以下。

2. 根据权利要求1所述的导热性组合物,其中,所述C-1成分和C-2成分以质量比例计为C-2成分 \leq C-1成分。

3. 根据权利要求1或2所述的导热性组合物,其中,所述导热性组合物的固化物的导热率为 $14\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的导热性组合物,其中,所述导热性组合物的固化物的SHORE 00硬度为75以下。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的导热性组合物,其中,所述基体树脂为选自加成固化型有机硅聚合物、过氧化物固化型有机硅聚合物和缩合型有机硅聚合物中的至少一种。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的导热性组合物,其中,相对于所述基体树脂100质量份,进一步包含硅烷偶联剂0.1~10质量份。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的导热性组合物,其中,选自由所述B成分的氧化铝和C成分的氮化铝组成的组中的至少一种成分为无定形破碎状粒子。

8. 一种导热性片材,其特征在于,将权利要求1~7中任一项所述的导热性组合物成形为片材。

9. 根据权利要求8所述的导热性片材,其中,所述导热性片材的厚度为 $0.2\sim 10\text{mm}$ 的范围。

10. 一种导热性片材的制造方法,其特征在于,将权利要求1~7中任一项所述的导热性组合物进行真空脱泡、轧制、片材成形后使其加热固化,制造导热性片材。

导热性组合物及使用其的导热性片材及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及适合于介于电气/电子部件等的发热部与散热体之间的导热性组合物及使用其的导热性片材及其制造方法。

背景技术

[0002] 近年来的CPU等半导体的性能提高显著,随之发热量也变得庞大。因此,在发热的电子部件上安装散热体,为了改善半导体与散热部的密合性而使用导热性片材。随着设备的小型化、高性能化、高集成化,对导热性片材要求柔软性、高导热性。以往,作为导热性片材,提出了专利文献1~4等。进而,本申请人在专利文献5中提出了导热率高的导热性片材。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特表2021-518466号公报

[0006] 专利文献2:日本再表2020-137970号公报

[0007] 专利文献3:日本再表2018-088416号公报

[0008] 专利文献4:日本特开2016-216523号公报

[0009] 专利文献5:日本专利第7061736号公报

发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

[0011] 但是,以往的导热性组合物及使用其的导热性片材存在如下问题:若提高导热率,则组合物的可塑性变高,成形加工性变差。这是因为,为了提高导热率,需要大量添加导热性粒子,这样的话,组合物的可塑性变高,成形加工性变差。

[0012] 本发明为了解决上述以往的问题,提供一种导热率高、且组合物的可塑性低、成形加工性良好的导热性组合物以及使用其的导热性片及其制造方法。

[0013] 用于解决课题的手段

[0014] 本发明的导热性组合物是包含由热固性树脂形成的基体树脂(A成分)、固化催化剂和导热性粒子的导热性组合物,其特征在于,上述导热性粒子包含下述B成分和C成分,

[0015] (1) B成分:相对于基体树脂100质量份,包含220~500质量份的基于体积基准的累积粒度分布的D50(中值粒径)为0.01 μm 以上且小于1 μm 的氧化铝,包含下述B-1成分和B-2成分,

[0016] B-1成分:相对于B成分100质量%为30~100质量%的D50(中值粒径)为0.01 μm 以上且小于0.3 μm 、BET比表面积为9 m^2/g 以上的氧化铝,

[0017] B-2成分:相对于B成分100质量%为0~70质量%的D50(中值粒径)为0.3 μm 以上且小于1 μm 的氧化铝,

[0018] (2) C成分:相对于基体树脂100质量份,包含1900~2500质量份的D50(中值粒径)为0.01 μm 以上且150 μm 以下的氮化铝,包含下述C-1成分和C-2成分,

[0019] C-1成分:D50(中值粒径)为 $0.01\mu\text{m}$ 以上且小于 $30\mu\text{m}$,

[0020] C-2成分:D50(中值粒径)为 $30\mu\text{m}$ 以上且 $150\mu\text{m}$ 以下。

[0021] 本发明的导热性片材的特征在于,上述导热性组合物成形为片材。

[0022] 本发明的导热性片材的制造方法是将上述导热性组合物进行真空脱泡、轧制、片材成形后使其加热固化而制造导热性片材。

[0023] 发明效果

[0024] 本发明通过设为上述组成,可提供导热率高、且组合物的可塑度低、成形加工性良好的导热性组合物及使用其的导热性片材。即,通过将传导性粒子的种类、粒径和添加量特定化,能够制成导热率高、组合物的可塑度低、成形加工性良好的导热性组合物。具体而言,上述导热性组合物的固化前的脱泡后的可塑度优选小于100,优选的导热率为 $14\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上。另外,本发明的导热性片材的制造方法由于组合物的可塑度低、成形加工性良好,因此能够进行连续片材成形。

附图说明

[0025] [图1]图1是示出本发明的一个实施方式中的导热性片材的使用方法的示意性截面图。

[0026] [图2]图2A~B是表示本发明的一个实施例中的试样的导热率的测定方法的示意性说明图。

具体实施方式

[0027] 本发明是包含基体树脂、固化催化剂和导热性粒子的导热性组合物。基体树脂优选为有机硅橡胶、有机硅凝胶、丙烯酸橡胶、氟橡胶、环氧树脂、酚醛树脂、不饱和聚酯树脂、三聚氰胺树脂、丙烯酸树脂、有机硅树脂、氟树脂等热固性树脂。其中,优选为有机硅,为弹性体、凝胶、油灰或润滑脂等。有机硅的固化系统可以使用过氧化物、加成、缩合等任意方法。有机硅由于耐热性高而优选。另外,由于没有对周边的腐蚀性、向体系外放出的副产物少、可靠地固化至深部等理由,优选为加成反应型。

[0028] 相对于基体树脂(A成分)100质量份,导热性粒子如下所述。

[0029] (1) B成分:相对于基体树脂100质量份,添加220~500质量份的基于体积基准的累积粒度分布的D50(中值粒径)为 $0.01\mu\text{m}$ 以上且小于 $1\mu\text{m}$ 的氧化铝。优选的添加量为230~480质量份,更优选的添加量为240~440质量份。

[0030] 另外,B成分包含下述B-1成分和B-2成分。

[0031] • B-1成分:D50(中值粒径)为 $0.01\mu\text{m}$ 以上且小于 $0.3\mu\text{m}$ 、BET比表面积为 $9\text{m}^2/\text{g}$ 以上的氧化铝,相对于B成分100质量%为30~100质量%。优选的D50(中值粒径)为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且小于 $0.3\mu\text{m}$ 。另外,优选的BET比表面积为 $9\sim 20\text{m}^2/\text{g}$,进一步优选为 $10\sim 18\text{m}^2/\text{g}$ 。需要说明的是,BET比表面积根据JIS R 1626-1996的规定进行测定。

[0032] • B-2成分:D50(中值粒径)为 $0.3\mu\text{m}$ 以上且小于 $1\mu\text{m}$ 的氧化铝,相对于B成分100质量%为0~70质量%。优选的D50(中值粒径)为 $0.3\mu\text{m}$ 以上且 $1.0\mu\text{m}$ 以下。

[0033] (2) C成分:相对于基体树脂100质量份,添加1900~2500质量份的D50(中值粒径)为 $0.01\mu\text{m}$ 以上且 $150\mu\text{m}$ 以下的氮化铝。优选的D50(中值粒径)为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $120\mu\text{m}$ 以下。另

外,优选的添加量为1920~2400质量份,更优选的添加量为1940~2300质量份。

[0034] 另外,C成分包含下述C-1成分和C-2成分。

[0035] • C-1成分:D50(中值粒径)为0.01 μm 以上且小于30 μm

[0036] • C-2成分:D50(中值粒径)为30 μm 以上且150 μm 以下。

[0037] 在本发明中,导热性粒子并用平均粒径不同的多种无机粒子。这样,在大粒子之间埋入小粒径的导热性无机粒子,能够以接近最密填充的状态进行填充,得到导热性高、组合物的可塑度低、成形加工性良好的导热性组合物。

[0038] 上述C-1成分与C-2成分的存在比例以质量比例计优选为C-2成分 \leq C-1成分,进一步优选为C-2成分 $<$ C-1成分。由此,可得到导热率高、组合物的可塑度低、成形加工性良好的导热性组合物。

[0039] 另外,导热性组合物的固化前的真空脱泡后的可塑度优选小于100,更优选为10~99,进一步优选为20~99,特别优选为30~99。由此,可得到组合物的可塑度低、成形加工性良好的导热性组合物。关于可塑度,按照JIS K 6300-3,ISO2007:1991,使用沃尔斯可塑度计(Wallace plastometer),在测定温度25 $^{\circ}\text{C}$ 下,在2张金属板间以一定载荷(100N)、一定时间(15秒)压缩试样后的厚度(t)除以压缩前的厚度(t_0),通过可塑度($P_0=t/t_0 \times 100$)求出可塑度。 P_0 越小表示越柔软。另外,可塑度(P_0)的数值小与可塑度低同义。

[0040] 导热性组合物的固化物的导热率优选为14W/m \cdot K以上,更优选为14~20W/m \cdot K,进一步优选为14.5~20W/m \cdot K。由此,导热率变高,适合作为散热片材:TIM(Thermal Interface Material)。

[0041] 导热性组合物的固化物的SHORE 00硬度优选为75以下,更优选为10~75,进一步优选为15~72。由此,对发热体及散热体(吸热器)的追随性变得良好。

[0042] 基体树脂优选为选自加成固化型有机硅聚合物、过氧化物固化型有机硅聚合物和缩合型有机硅聚合物中的至少一种。

[0043] 相对于上述基体树脂100质量份,优选进一步添加硅烷偶联剂0.1~10质量份,更优选添加0.5~7质量份。硅烷偶联剂被覆于导热性粒子的表面(表面处理),容易填充于基体树脂中(增塑剂功能),并且具有防止固化催化剂吸附于导热性粒子、防止固化阻碍的效果。这对保存稳定性是有用的。硅烷偶联剂有 $\text{R}(\text{CH}_3)_a\text{Si}(\text{OR}')_{4-a}$ (R为碳原子数1~20的未取代或取代有机基团,R'为碳原子数1~4的烷基,a为0或1)所示的硅烷化合物或其部分水解物。 $\text{R}(\text{CH}_3)_a\text{Si}(\text{OR}')_{4-a}$ (R为碳原子数1~20的未取代或取代有机基团,R'为碳原子数1~4的烷基,a为0或1)所示的烷氧基硅烷化合物(以下简称为“硅烷”),作为一例,有甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、丁基三甲氧基硅烷、戊基三甲氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷、己基三乙氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷、癸基三甲氧基硅烷、癸基三乙氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、十二烷基三乙氧基硅烷、十六烷基三甲氧基硅烷、十六烷基三乙氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷、十八烷基三乙氧基硅烷等硅烷化合物。上述硅烷化合物可以使用一种或混合使用两种以上。

[0044] 选自由上述B成分的氧化铝(氧化铝)和C成分的氮化铝组成的组中的至少一种成分优选为无定形破碎状粒子。无定形破碎状粒子容易获得。以下,无定形破碎状也仅表示为无定形。

[0045] 本发明的上述导热性组合物如果是成形为片材的作为导热性片材的片材,则通用

性高,适合作为TIM。导热性片材的厚度优选为0.2~10mm的范围。

[0046] 本发明的导热性片材的制造方法中,对上述导热性组合物进行真空脱泡、轧制、片材成形后使其加热固化而制成导热性片材。真空脱泡是将所述导热性组合物(复合物)减压至-0.08~-0.1Pa的压力,放置5~10分钟左右进行脱泡。轧制有辊轧加工、冲压加工等,但辊轧加工能够连续生产,因此优选辊轧加工。

[0047] 上述导热性组合物的绝缘击穿电压(JIS K 6249)优选为7~16kV/mm。由此,能够制成电绝缘性高的导热性片材。

[0048] 上述导热性组合物的体积电阻率(JIS K 6249)优选为 $10^{10} \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 。由此,能够制成电绝缘性高的导热性片材。

[0049] 作为本发明的一例,在加成反应型有机硅组合物(未固化组合物)的情况下,优选下述组成的复合物。

[0050] A基体树脂

[0051] 基体树脂包含下述(A1)(A2)。

[0052] (A1)基础聚合物成分:1分子中含有至少2个与硅原子键合的烯基的直链状有机聚硅氧烷

[0053] (A2)交联成分:1分子中含有至少2个与硅原子键合的氢原子的有机氢聚硅氧烷,相对于所述A成分中的硅原子键合烯基1摩尔,小于1摩尔的量

[0054] 除了上述(A1)(A2)成分以外,还可以含有不具有反应基的有机聚硅氧烷。例如为未反应硅油,作为一例,有二甲基聚硅氧烷。

[0055] 本说明书中,基础聚合物成分(A1)、交联成分(A2)、未反应硅油和硅烷偶联剂的合计为100质量份。

[0056] B导热性粒子:如上所述。

[0057] C铂系金属催化剂:相对于基体树脂以质量单位计为0.01~1000ppm的量

[0058] D其他添加剂:硅烷偶联剂、固化延迟剂、着色剂等;任意量

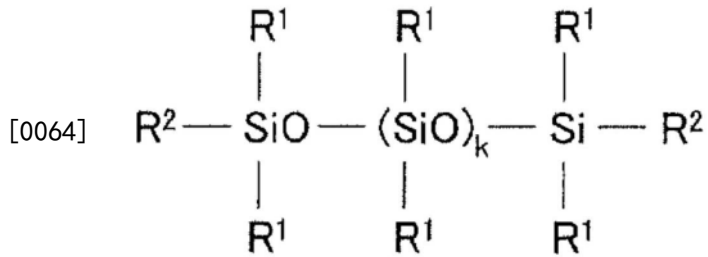
[0059] 以下,对各成分进行说明。

[0060] (1)基础聚合物成分(A1成分)

[0061] 基础聚合物成分为在一分子中含有2个以上与硅原子键合的烯基的有机聚硅氧烷,含有2个以上烯基的有机聚硅氧烷为本发明的有机硅橡胶组合物中的主剂(基础聚合物成分)。该有机聚硅氧烷在一分子中具有2个乙烯基、烯丙基等碳原子数2~8、特别是2~6的与硅原子键合的烯基作为烯基。从操作性、固化性等出发,优选粘度在25℃下为 $10 \sim 1000000 \text{mPa} \cdot \text{s}$,特别优选为 $100 \sim 100000 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

[0062] 具体而言,使用下述通式(化学式1)所示的1分子中含有2个以上且与分子链末端的硅原子键合的烯基的有机聚硅氧烷。侧链是用烷基封端的直链状有机聚硅氧烷。从操作性、固化性等出发,优选25℃下的粘度为 $10 \sim 1000000 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 。另外,该直链状有机聚硅氧烷也可以在分子链中含有少量的支链状结构(三官能性硅氧烷单元)。

[0063] [化学式1]

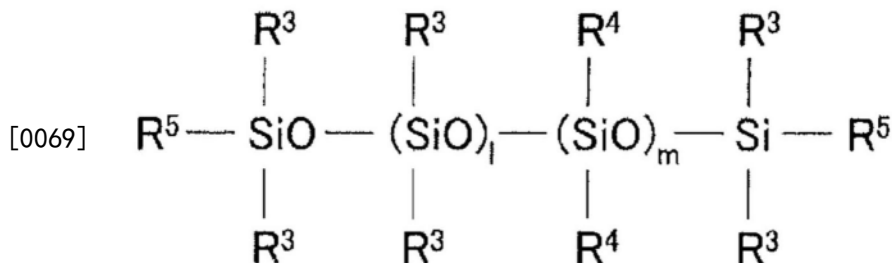


[0065] 式中, R^1 为彼此相同或不同的不具有脂肪族不饱和键的未取代或取代一价烃基, R^2 为烯基, k 为 0 或正整数。此处, 作为 R^1 的不具有脂肪族不饱和键的未取代或取代的一价烃基, 例如优选碳原子数为 1 ~ 10、特别是 1 ~ 6 的一价烃基, 具体而言, 可举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基、环己基、辛基、壬基、癸基等烷基、苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等芳基、苄基、苯基乙基、苯基丙基等芳烷基、以及这些基团的氢原子的一部分或全部被氟、溴、氯等卤素原子、氰基等取代而得到的基团, 例如氯甲基、氯丙基、溴乙基、三氟丙基等卤素取代烷基、氰基乙基等。作为 R^2 的烯基, 例如优选碳原子数为 2 ~ 6、特别是 2 ~ 3 的烯基, 具体而言, 可列举出乙烯基、烯丙基、丙烯基、异丙烯基、丁烯基、异丁烯基、己烯基、环己烯基等, 优选为乙烯基。通式 (1) 中, k 通常为满足 $0 \leq k \leq 10000$ 的 0 或正整数, 优选为满足 $5 \leq k \leq 2000$ 、更优选为满足 $10 \leq k \leq 1200$ 的整数。

[0066] 作为 A1 成分的有机聚硅氧烷, 可以并用在一分子中具有例如乙烯基、烯丙基等碳原子数 2 ~ 8、特别是 2 ~ 6 的与硅原子键合的烯基 3 个以上、通常为 3 ~ 30 个、优选为 3 ~ 20 个左右的有机聚硅氧烷。分子结构可以为直链状、环状、支链状、三维网状中的任意分子结构。优选主链由二有机硅氧烷单元的重复构成、分子链两末端用三有机甲硅烷氧基封端的、25 °C 下的粘度为 10 ~ 1000000 mPa · s、特别是 100 ~ 100000 mPa · s 的直链状有机聚硅氧烷。

[0067] 烯基与分子的任意部分键合即可。例如, 可以包含与分子链末端或分子链非末端 (分子链中途) 的硅原子键合的烯基。其中, 在下述通式 (化 2) 所表示的分子链两末端的硅原子上分别具有 1 ~ 3 个烯基, 其中, 当键合于所述分子链末端的硅原子上的烯基在两末端合计未满足 3 个时, 就作业性、硬化性等而言, 优选为具有至少一个键合于分子链非末端 (分子链中途) 的硅原子上的烯基 (例如作为二有机硅氧烷单元中的取代基) 的直链状有机聚硅氧烷, 且如上所述在 25 °C 下的粘度为 10 mPa · s ~ 1000000 mPa · s。另外, 该直链状有机聚硅氧烷也可以在分子链中含有少量的支链状结构 (三官能性硅氧烷单元)。

[0068] [化学式 2]



[0070] 式中, R^3 为彼此相同或不同的未取代或取代一价烃基, 且至少 1 个为烯基。 R^4 为彼此相同或不同的不具有脂肪族不饱和键的未取代或取代一价烃基, R^5 为烯基, l 、 m 为 0 或正整数。此处, 作为 R^3 的一价烃基, 优选碳原子数为 1 ~ 10、特别是 1 ~ 6 的一价烃基, 具体而言, 可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基、环己基、辛基、

壬基、癸基等烷基；苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等芳基；苄基、苯基乙基、苯基丙基等芳烷基；乙烯基、烯丙基、丙烯基、异丙烯基、丁烯基、己烯基、环己烯基、辛烯基等烯基；这些基团的氢原子的一部分或全部被氟、溴、氯等卤素原子、氰基等取代而成的基团，例如氯甲基、氯丙基、溴乙基、三氟丙基等卤素取代烷基、氰基乙基等。

[0071] 另外，作为 R^4 的一价烃基，也优选碳原子数为1~10、特别是1~6的一价烃基，可以例示与上述 R^1 的具体例同样的一价烃基，但不包括烯基。作为 R^5 的烯基，例如优选碳原子数2~6、特别优选碳原子数2~3的烯基，具体而言，可例示与上述式(化学式1)的 R^2 相同的烯基，优选为乙烯基。1、m通常为满足 $0 < 1+m \leq 10000$ 的0或正整数，优选 $5 \leq 1+m \leq 2000$ ，更优选 $10 \leq 1+m \leq 1200$ ，且满足 $0 < 1/(1+m) \leq 0.2$ ，优选 $0.0011 \leq 1/(1+m) \leq 0.1$ 的整数。

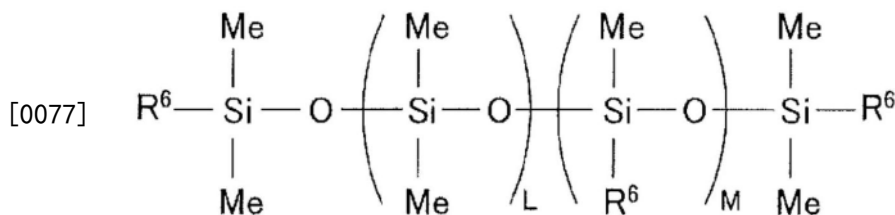
[0072] (2) 交联成分(A2成分)

[0073] 本发明的A2成分的有机氢聚硅氧烷作为交联剂发挥作用，通过该成分中的SiH基与A成分中的烯基进行加成反应(氢硅化)而形成固化物。该有机氢聚硅氧烷只要在一分子中具有2个以上与硅原子键合的氢原子(即，SiH基)，则可以任意有机氢聚硅氧烷，该有机氢聚硅氧烷的分子结构可以为直链状、环状、支链状、三维网状结构中的任意结构，可以使用一分子中的硅原子数(即，聚合度)为2~1000、特别是2~300左右的有机氢聚硅氧烷。

[0074] 氢原子键合的硅原子的位置没有特别限制，可以为分子链的末端，也可以为分子链非末端(分子链中途)。另外，作为氢原子以外的与硅原子键合的有机基团，可列举出与上述通式(化学式1)的 R^1 同样的不具有脂肪族不饱和键的未取代或取代一价烃基。

[0075] 作为A2成分的有机氢聚硅氧烷，可以例示下述结构的有机氢聚硅氧烷。

[0076] [化学式3]



[0078] 上述式中， R^6 为彼此相同或不同的烷基、苯基、环氧基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、烷氧基、氢原子，至少2个为氢原子。L为0~1000的整数，特别是0~300的整数，M为1~200的整数。

[0079] (3) 催化剂成分(C成分)

[0080] C成分的催化剂成分可以使用氢硅化反应中使用的催化剂。例如可列举出铂黑、氯化铂、氯铂酸、氯铂酸与一元醇的反应物、氯铂酸与烯烃类、乙烯基硅氧烷的络合物、双乙酰乙酸铂等铂系催化剂、钯系催化剂、铑系催化剂等铂族金属催化剂。双液室温固化有机硅聚合物中含有铂族系金属催化剂，但使用追加的铂族系金属催化剂是为了控制固化速度。

[0081] (4) 导热性粒子(B成分和C成分)

[0082] 本发明中，导热性粒子优选并用平均粒径不同的3种以上的无机粒子。3种的情况下为B-1成分、C-1成分、C-2成分，4种的情况下，在其中加入B-2成分。这样，在大粒子之间埋入小粒径的导热性无机粒子，能够以接近最密填充的状态进行填充，导热性变高。

[0083] (5) 其他添加剂

[0084] 本发明的组合物中，可以根据需要配合上述以外的成分。例如可以添加氧化铁红、

氧化钛、氧化铈等耐热改进剂、阻燃助剂、固化延迟剂等。出于着色、调色的目的,可以添加有机或无机颜料。也可以添加上述的硅烷偶联剂。

[0085] 以下使用附图进行说明。在以下的附图中,同一符号表示同一部件。图1是将本发明的一个实施方式中的导热性片材组装于散热结构体10的示意性截面图。导热性片材11b对半导体元件等电子部件13发出的热进行散热,固定于散热器(heat spread)12的与电子部件13对置的主面12a,并夹持于电子部件13与散热器2之间。另外,导热片11a被夹持在散热器12与吸热器(heat sink)15之间。而且,导热片11a、11b与散热器2一起构成对电子部件13的热进行散热的散热部件。散热器12例如形成为方形板状,具有与电子部件13对置的主面12a和沿着主面12a的外周竖立设置的侧壁12b。散热器2在被侧壁12b包围的主面12a设置有导热片11b,另外,在与主面12a相反侧的另一面12c隔着导热片11a设置有吸热器15。电子部件13例如是BGA等半导体元件,安装于布线基板14。

[0086] 实施例

[0087] 以下使用实施例进行说明。本发明并不限于实施例。关于各种参数,通过下述记载的方法进行测定。

[0088] <导热率>

[0089] 导热性有机硅橡胶片材的导热率通过瞬态平面热源法(依据ISO22007-2:2008)进行测定。该导热率测定装置1如图2A所示,用2个试样3a、3b夹持聚酰亚胺薄膜制传感器2,对传感器2施加恒功率,使其恒定发热,根据传感器2的温度上升值分析热特性。传感器2的前端4的直径为7mm,如图2B所示,成为电极的双重螺旋结构,在下部配置有施加电流用电极5和电阻值用电极(温度测定用电极)6。导热率通过以下的式(数学式1)算出。

[0090] [数学式1]

$$[0091] \quad \lambda = \frac{P_0 \cdot D(\tau)}{\pi^{3/2} \cdot r} \cdot \frac{D(\tau)}{\Delta T(\tau)}$$

[0092] λ : 导热率(W/m·K)

[0093] P_0 : 恒功率(W)

[0094] r : 传感器的半径(m)

[0095] $\tau: \sqrt{\alpha \cdot t/r^2}$

[0096] α : 试样的热扩散率(m²/s)

[0097] t : 测定时间(s)

[0098] $D(\tau)$: 无量纲化的 τ 的函数

[0099] $\Delta T(\tau)$: 传感器的温度上升(K)

[0100] <硬度>

[0101] 导热性有机硅橡胶片材的硬度按照SHORE 00进行测定。

[0102] <可塑度>

[0103] 关于可塑度,按照JIS K 6300-3,ISO2007:1991,使用沃尔斯可塑度计(Wallace plastometer),在测定温度23℃下,以一定载荷(100N)、一定时间(15秒)在2片金属板间压缩试样后的厚度(t)除以压缩前的厚度(t_0),将所得的值以可塑度($P_0 = t/t_0 \times 100$)求出。可

塑度(P_0)的数值越小表示越柔软。

[0104] 真空前可塑度是制作了复合物的状态的可塑度。脱泡后可塑度是制作复合物后,在-0.1Pa的减压状态下脱泡5分钟后的可塑度。复合物在脱泡后进行片材成形,因此脱泡后可塑度是重要的。

[0105] <BET比表面积>

[0106] 导热性粒子的BET比表面积根据JIS R1626-1996的规定进行测定。BET比表面积数值越大,导热性粒子的基于体积基准的累积粒度分布的D50(中值粒径)越小。

[0107] (实施例1~5、比较例1~5)

[0108] 1.材料成分

[0109] (1)聚有机硅氧烷(A成分)

[0110] 使用包含市售的聚有机硅氧烷的双液室温固化有机硅聚合物(有机硅成分)。一方的液体(A液)中含有基础聚合物成分(A成分中的A1成分)和铂族系金属催化剂,另一方的液体(B液)中含有基础聚合物成分(A成分中的A1成分)和作为交联剂成分(A成分中的A2成分)的有机氢聚硅氧烷。A液与B液的比率以质量比计为A:B=100:100。

[0111] (2)导热性粒子(B成分)

[0112] 使用表1中记载的导热性粒子。平均粒径是在基于激光衍射光散射法的粒度分布测定中,基于体积基准的累积粒度分布的D50(中值粒径)。作为该测定器,例如有株式会社堀场制作所制的激光衍射/散射式粒子分布测定装置LA-950S2。表中的 μm 之前的数值为各粒子的平均粒径。

[0113] (3)导热性粒子(C成分)

[0114] 使用表1中记载的导热性粒子。平均粒径是在基于激光衍射光散射法的粒度分布测定中,基于体积基准的累积粒度分布的D50(中值粒径)。作为该测定器,例如有株式会社堀场制作所制的激光衍射/散射式粒子分布测定装置LA-950S2。表中的 μm 之前的数值为各粒子的平均粒径。另外,表中的AlN为氮化铝的缩写。

[0115] (4)铂族系金属催化剂(C成分)

[0116] 作为追加的铂族系金属催化剂,使用铂-乙炔基二硅氧烷络合物。另外,如上所述,双液室温固化有机硅聚合物(有机硅成分)中含有铂族系金属催化剂。在制备各实施例的有机硅组合物时,添加了追加的铂族系金属催化剂,以使聚有机硅氧烷充分固化。

[0117] (5)添加剂1

[0118] 作为未反应硅油,使用了二甲基聚硅氧烷(使用Brookfield型旋转粘度计SP No.2,25°C下的粘度:100 mm^2/s)。

[0119] (6)添加剂2

[0120] 使用癸基三甲氧基硅烷作为硅烷偶联剂。

[0121] 2.复合物

[0122] 对于各材料,计量前述表1所示的量,将它们放入混合装置中制成复合物。表1中,将各材料的量以将有机硅成分(双液室温固化有机硅聚合物)设为100质量份(100g)时的量(质量份)记载。该复合物在-0.1Pa的减压状态下脱泡5分钟。

[0123] 3.片材成形加工

[0124] 用进行了脱模处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜夹入上述复合物,用等速辊

以温度23℃、辊速度0.5m/分钟轧制成形为厚度2.0mm的片状,接着在100℃加热固化15分钟,得到导热性有机硅橡胶片材。成形加工性在上述条件下能够成形时判断为“可能”,不能成形时判断为“NG”。

[0125] 将以上的条件和结果示于表1~2。表1~2中,示出以基础聚合物成分(A1)、交联成分(A2)、未反应硅油和硅烷偶联剂的合计计为100质量份时的各成分的添加量。

[0126] 表1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
A: 基体树脂, 双液固化型有机硅聚合物 (g)	44.5	92.5	42.8	42.8	42.8
A: 未反应硅油 (g)	50	—	50	50	50
A: 硅烷偶联剂 (g)	5	7	7	7	7
铂催化剂 (g)	0.5	0.5	0.2	0.2	0.2
B-1: 无定形氧化铝、D50=0.16 μm, BET比表面积13m ² /g (g)	150	150	—	—	—
B-1: 无定形氧化铝、D50=0.21 μm, BET比表面积11m ² /g (g)	—	—	300	400	90
B-2: 无定形氧化铝、D50=0.3 μm, BET比表面积7m ² /g (g)	100	150	—	—	180
B-2: 无定形氧化铝、D50=0.88 μm, BET比表面积16m ² /g (g)	—	—	—	—	—
C-1: 无定形AlN、D50=1 μm (g)	450	450	500	400	400
C-1: 无定形AlN、D50=20 μm (g)	750	700	1000	700	900
C-2: 无定形AlN、D50=70 μm (g)	—	—	700	—	—
C-2: 无定形AlN、D50=84 μm (g)	—	—	—	1000	800
C-2: 无定形AlN、D50=108 μm (g)	850	800	—	—	—
填料合计质量 (g)	2300	2250	2500	2500	2370
组合物合计质量 (g)	2400	2350	2600	2600	2470
(B-1)+(B-2)氧化铝合计质量 (g)	250	300	300	400	270
(B-1)/[(B-1)+(B-2)]比例 (%)	60	50	100	100	33.3
(C-1)+(C-2)AlN合计质量 (g)	2050	1950	2200	2100	2100
(C-1)质量 (g)	1200	1150	1500	1100	1300
(C-2)质量 (g)	850	800	700	1000	800
硬度 (Shore 00)	67	66	57	61	70
导热率 (W/mK)	14.5	15.0	15.2	15.5	14.5
固化前可塑性	86.1	88.3	89.0	84.0	98.8
成形加工性	可能	可能	可能	可能	可能

[0127] 表2

	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5
A: 基体树脂, 双液固化型有机硅聚合物 (g)	92.5	92.5	42.8	42.8	94.8
A: 未反应硅油 (g)	—	—	50	50	
A: 硅烷偶联剂 (g)	7	7	7	7	5
铂催化剂 (g)	0.5	0.5	0.2	0.2	0.2
B-1: 无定形氧化铝、D50=0.16 μm, BET比表面积13m ² /g (g)	—	—	200	550	300
B-1: 无定形氧化铝、D50=0.21 μm, BET比表面积11m ² /g (g)	—	—	—	—	—
B-2: 无定形氧化铝、D50=0.3 μm, BET比表面积7m ² /g (g)	300	—	—	—	—
B-2: 无定形氧化铝、D50=0.88 μm, BET比表面积16m ² /g (g)	—	300	—	—	—
C-1: 无定形AlN、D50=1 μm (g)	450	450	400	400	400
C-1: 无定形AlN、D50=20 μm (g)	800	700	700	700	700
C-2: 无定形AlN、D50=70 μm (g)	—	—	—	—	—
C-2: 无定形AlN、D50=84 μm (g)	—	—	900	800	700
C-2: 无定形AlN、D50=108 μm (g)	800	800	—	—	—
填料合计质量 (g)	2350	2250	2200	2450	2100
组合物合计质量 (g)	2450	2350	2300	2550	2200
(B-1)+(B-2)氧化铝合计质量 (g)	300	300	200	550	300
(B-1)/[(B-1)+(B-2)]比例 (%)	0	0	100	100	100
(C-1)+(C-2)AlN合计质量 (g)	2050	1950	2000	1900	1800
(C-1)质量 (g)	1250	1150	1100	1100	1100
(C-2)质量 (g)	800	800	900	800	700
硬度 (SHORE 00)	—	—	—	67	70
导热率 (W/mK)	—	—	—	12.7	12.3
固化前可塑性	100	100	100	78.9	54
成形加工性	NG	NG	NG	可能	可能

[0129]

[0130] 如表1~2所示,可确认实施例1~5的导热率高、且组合物的脱泡后的可塑性(固化前可塑性)低。

[0131] 与此相对照,比较例1由于没有B-1成分,因此可塑性提高,成形加工性为NG。比较例2没有B-1成分,即使仅增大BET比表面积,可塑性也上升,成形加工性为NG。比较例3中,B成分低于下限值,可塑性上升,成形加工性为NG。比较例4中,B成分超过上限值,导热率降低。比较例5中,C成分低于下限值,导热率降低。

[0132] 工业实用性

[0133] 本发明的导热性组合物和导热性片材适合作为介于电气/电子部件等发热部与散热体之间的散热片材:TIM(Thermal Interface Material)。

[0134] 附图标记

[0135] 1导热率测定装置

[0136] 2传感器

- [0137] 3a、3b试样
- [0138] 4传感器的前端
- [0139] 5施加电流用电极
- [0140] 6电阻值用电极(温度测定用电极)
- [0141] 10散热结构体
- [0142] 11a、11b导热性片材
- [0143] 12散热器
- [0144] 13电子部件
- [0145] 14布线基板
- [0146] 15吸热器

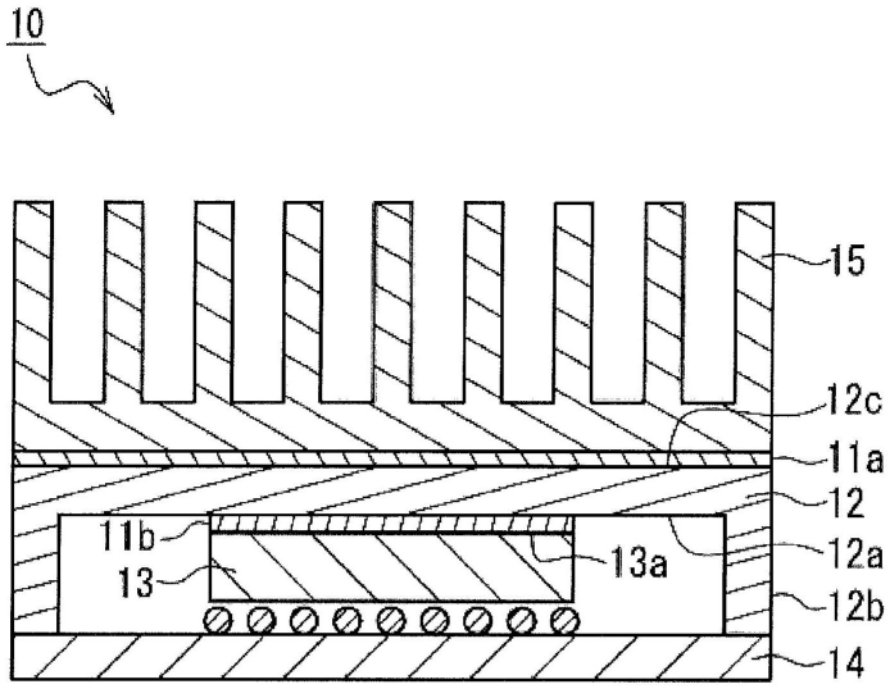


图1

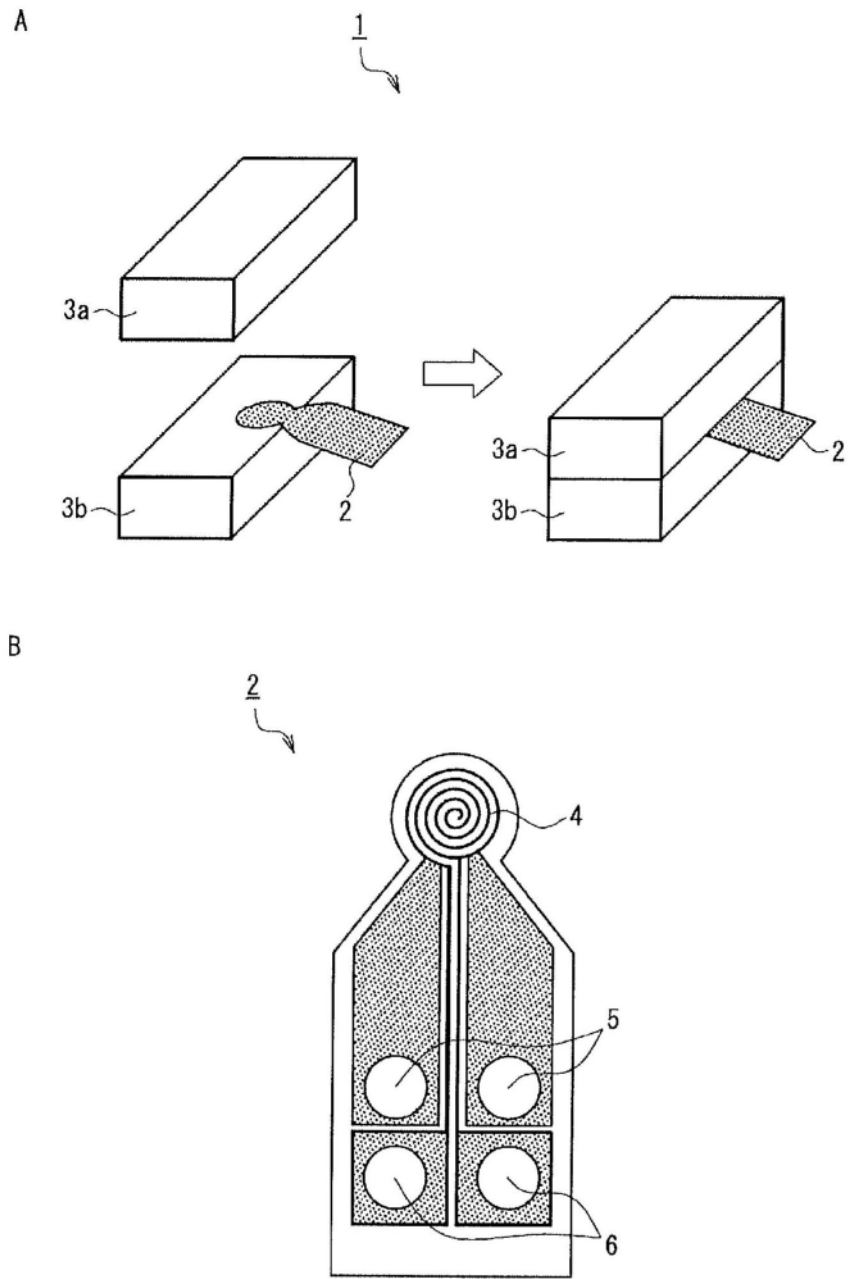


图2