



(10) 授权公告号 CN 113597452 B

(45) 授权公告日 2023. 03. 31

(21) 申请号 202080017922.7

(22) 申请日 2020.02.04

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113597452 A

(43) 申请公布日 2021.11.02

(30) 优先权数据
2019-038421 2019.03.04 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.08.31

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/004191 2020.02.04

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/179325 JA 2020.09.10

(73) 专利权人 信越化学工业株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 北泽启太 户谷亘

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002
专利代理师 张晶 谢顺星

(51) Int.Cl.

C08L 83/04 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08K 3/28 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 107001802 A, 2017.08.01

JP 2015140395 A, 2015.08.03

JP 2005015462 A, 2005.01.20

WO 2019039468 A1, 2019.02.28

JP 2010150399 A, 2010.07.08

US 4117028 A, 1978.09.26

JP 2010280806 A, 2010.12.16

CN 106414613 A, 2017.02.15

JP 2009209230 A, 2009.09.17

JP H08208993 A, 1996.08.13

KR 20090094761 A, 2009.09.08

CN 101624514 A, 2010.01.13

US 2010225995 A1, 2010.09.09

JP 2018076423 A, 2018.05.17

JP 2016079204 A, 2016.05.16

审查员 任红繁

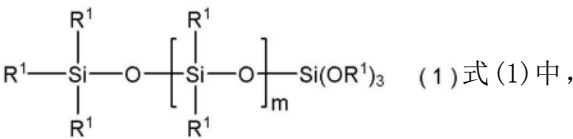
权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

非固化型导热性有机硅组合物

(57) 摘要

本发明为一种非固化型导热性有机硅组合物,其特征在于,以如下含量含有下述(A)~(C)成分作为必要成分,且所述(A)成分与所述(B)成分的混合物的分子量分布Mw/Mn为10以上,(A)在25℃下的运动粘度为1,000,000mm²/s以上的有机聚硅氧烷,相对于(A)成分与(B)成分的合计为5~20质量%;(B)由下述通式(1)表示的水解性有机聚硅氧烷化合物,相对于(A)成分与(B)成分的合计为80~95质量%,



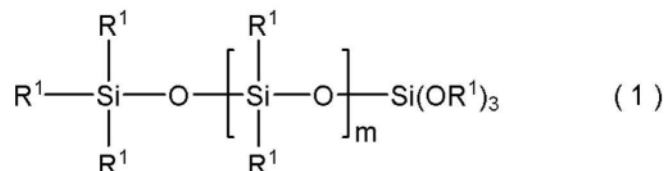
R¹表示任选具有取代基的碳原子数为1~10的1价烷基,m为5~100的整数;(C)导热性填充剂,相对于组合物整体为10~95质量%。由此,提供一种虽含有大量的导热性填充剂但通过保持适宜的粘度而涂布操作性优异,且耐抽出性良好的非固化型导热性有机硅组合物。

1. 一种非固化型导热性有机硅组合物,其特征在于,

以如下含量含有下述(A)~(C)成分作为必要成分,且所述(A)成分与所述(B)成分的混合物的分子量分布 M_w/M_n 为10以上,

(A) 在25℃下的运动粘度为 $1,000,000\text{mm}^2/\text{s}$ 以上的有机聚硅氧烷,相对于(A)成分与(B)成分的合计为5~20质量%;

(B) 由下述通式(1)表示的水解性有机聚硅氧烷化合物,相对于(A)成分与(B)成分的合计为80~95质量%,



式中, R^1 表示任选具有取代基的碳原子数为1~10的1价烃基,各个 R^1 可以相同也可以不同, m 为5~100的整数;

(C) 选自由金属、金属氧化物、金属氢氧化物、金属氮化物、金属碳化物及碳的同素异形体组成的组中的1种以上的导热性填充剂,相对于组合物整体为10~95质量%。

2. 根据权利要求1所述的非固化型导热性有机硅组合物,其特征在于,所述(A)成分的有机聚硅氧烷在25℃下的运动粘度为 $10,000,000\text{mm}^2/\text{s}$ 以上。

3. 根据权利要求1所述的非固化型导热性有机硅组合物,其特征在于,所述水解性有机聚硅氧烷化合物的所述通式(1)中的 m 在10~60的范围内。

4. 根据权利要求2所述的非固化型导热性有机硅组合物,其特征在于,所述水解性有机聚硅氧烷化合物的所述通式(1)中的 m 在10~60的范围内。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的非固化型导热性有机硅组合物,其特征在于,所述导热性填充剂的导热率为 $10\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上。

非固化型导热性有机硅组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种非固化型导热性有机硅组合物。

背景技术

[0002] 大规模集成电路 (LSI) 和集成电路 (IC) 芯片等电子器件在使用中发热及由此造成的性能降低已广为人知,作为用于解决该问题的手段,使用了各种散热技术。作为通常的散热技术,可列举出在发热部附近配置冷却部件并使两者紧密接触,在此基础上经冷却构件有效地除热,由此进行散热的技术。

[0003] 此时,若在发热构件与冷却构件之间存有间隙,则会存在导热性差的空气,由此导致导热率降低,发热构件的温度无法充分降低。为了防止这样的空气的存在、提高导热率,使用了一种导热率良好且对构件表面具有追随性的散热材料、例如散热膏 (grease) 或散热片 (专利文献1~11)。

[0004] 例如,专利文献9中公开了一种含有具有特定结构的有机聚硅氧烷、具有特定取代基的烷氧基硅烷及导热性填充剂的导热性有机硅膏组合物,并记载了该组合物的导热性良好,且流动性良好,操作性优异。此外,专利文献10及专利文献11中公开了一种具有粘着性及导热性的片,并公开了在加成固化型的有机硅橡胶组合物中掺合有导热性填充剂及不具有脂肪族不饱和烃基的有机硅树脂的导热性组合物。专利文献10及专利文献11中公开了能够提供一种在薄膜状态下具有适度的粘着性与良好的导热性的导热性固化物。

[0005] 实际上,从散热性能的角度出发,作为LSI和IC芯片等的半导体封装 (package) 的散热对策,适宜为能够压缩得较薄且能够达成低热阻的散热膏。散热膏可大致分为能够在压缩至所需厚度后使其固化的“固化型”与不固化而保持膏状的“非固化型”这两种。

[0006] “固化型”的散热膏通过在压缩至所需厚度后进行固化,不易发生起因于由发热部反复发热与冷却的热经历造成的膨胀/收缩的、散热膏的流出 (抽出 (pumping out)),能够提高半导体封装的可靠性,但在实际使用上也存在不利的特征。

[0007] 例如,作为半导体封装的散热对策,过去已提出多种加成固化型的散热膏 (例如专利文献12)。然而,这些散热膏大部分在室温下的保存性差,必须冷冻或冷藏保存,因此有时难以进行产品管理。此外,由于使其固化时需要一定时间的加热,因此会因工序繁杂化/长期化而导致生产效率降低,并且从加热工序所带来的环境负担的角度出发,也不能说是优选的。

[0008] 此外,作为“固化型”的一种,还可列举出缩合固化型的散热膏 (例如专利文献13)。缩合固化型的散热膏会因空气中的湿气而增稠/固化,因此只要可阻隔湿气,则可在室温下运送、保存,产品管理比较容易。缩合固化型的散热膏具有只要存在一定量的湿气,则无需加热工序即能够进行固化反应的优点,但由于在固化反应时会产生低沸点的脱离成分,因此在电子器件受到气味和脱离成分污染等的点上留有较大的技术问题。

[0009] 另一方面,“非固化型”的散热膏的优点在于易于处理,一般能够在室温下运送、保存等,但存在容易发生上述抽出的技术问题。对于“非固化型”的散热膏,作为用以减少抽出

的方案,提高膏的粘度是有效的,但相反地涂布操作性降低会成为技术问题。

[0010] 如上所述,虽然为了提高半导体封装的可靠性而优选使用“固化型”的散热膏,但在需要严格的温度管理和复杂的固化程序、造成环境负担等的角度上,难以称为优选。

[0011] 另一方面,“非固化型”的散热膏虽易于处理且环境负担较小,但容易发生抽出,为了保证半导体封装的可靠性,需要提高粘度,其结果,涂布操作性受损成为技术问题。

[0012] 现有技术文献

[0013] 专利文献

[0014] 专利文献1:日本专利第2938428号

[0015] 专利文献2:日本专利第2938429号

[0016] 专利文献3:日本专利第3580366号

[0017] 专利文献4:日本专利第3952184号

[0018] 专利文献5:日本专利第4572243号

[0019] 专利文献6:日本专利第4656340号

[0020] 专利文献7:日本专利第4913874号

[0021] 专利文献8:日本专利第4917380号

[0022] 专利文献9:日本专利第4933094号

[0023] 专利文献10:日本特开2008-260798号公报

[0024] 专利文献11:日本特开2009-209165号公报

[0025] 专利文献12:日本特开2014-080546号公报

[0026] 专利文献13:日本专利第5365572号公报

发明内容

[0027] 本发明要解决的技术问题

[0028] 本发明鉴于上述情况而成,其目的在于提供一种导热性有机硅组合物,其虽为含有大量的导热性填充剂的“非固化型”的散热膏,但通过保持适宜的粘度而涂布操作性优异,且耐抽出性良好。

[0029] 解决技术问题的技术手段

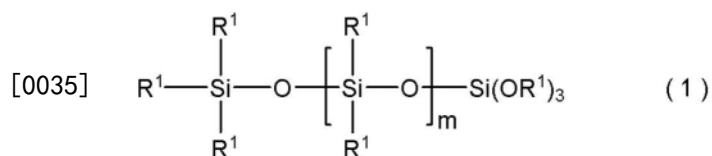
[0030] 为了解决上述技术问题,本发明提供一种非固化型导热性有机硅组合物,其特征在于,

[0031] 以如下含量含有下述(A)~(C)成分作为必要成分,且所述(A)成分与所述(B)成分的混合物的分子量分布 M_w/M_n 为10以上,

[0032] (A)在25℃下的运动粘度为 $1,000,000\text{mm}^2/\text{s}$ 以上的有机聚硅氧烷,相对于(A)成分与(B)成分的合计为5~20质量%;

[0033] (B)由下述通式(1)表示的水解性有机聚硅氧烷化合物,相对于(A)成分与(B)成分的合计为80~95质量%,

[0034] [化学式1]



[0036] 式中, R^1 表示任选具有取代基的碳原子数为1~10的1价烃基, 各个 R^1 可以相同也可以不同, m 为5~100的整数;

[0037] (C) 选自由金属、金属氧化物、金属氢氧化物、金属氮化物、金属碳化物及碳的同素异形体组成的组中的1种以上的导热性填充剂, 相对于组合物整体为10~95质量%。

[0038] 若为本发明的非固化型导热性有机硅组合物, 则虽为含有大量的导热性填充剂的“非固化型”的散热膏, 但通过保持适宜的粘度, 能够兼顾优异的涂布操作性与耐抽出性。

[0039] 此时, 优选所述(A)成分的有机聚硅氧烷在25℃下的运动粘度为10,000,000 mm^2/s 以上。

[0040] 若为这样的非固化型导热性有机硅组合物, 则不易因由反复发热与冷却的热经历造成的膨胀/收缩而引发抽出。

[0041] 此外, 本发明中, 优选所述水解性有机聚硅氧烷化合物的所述通式(1)中的 m 在10~60的范围内。

[0042] 若为这样的非固化型导热性有机硅组合物, 则能够兼顾更优异的涂布操作性与耐抽出性。

[0043] 进一步, 本发明中, 优选所述导热性填充剂的导热率为10W/m·K以上。

[0044] 若为这样的非固化型导热性有机硅组合物, 则导热性确实优异。

[0045] 发明效果

[0046] 如上所述, 本发明的导热性有机硅组合物虽为含有大量的导热性填充剂的“非固化型”的散热膏, 但仍保持适宜的粘度, 因此能够兼顾优异的涂布操作性与耐抽出性。即, 可提供一种能够应对近年来半导体装置的发热量增加、大型化、结构复杂化的导热性有机硅组合物。

具体实施方式

[0047] 如上所述, 谋求开发一种虽为含有大量的导热性填充剂的“非固化型”的散热膏, 但通过保持适宜的粘度而涂布操作性优异, 且耐抽出性良好的导热性有机硅组合物。

[0048] 本申请的发明人为了达成上述目的而进行认真研究, 结果发现通过掺合具有特定范围的运动粘度的有机聚硅氧烷、水解性有机硅烷化合物并控制这些成分的混合物的分子量分布, 向其中掺合导热性填充剂, 可获得一种虽为含有大量的导热性填充剂的“非固化型”的散热膏, 但通过保持适宜的粘度而涂布操作性优异, 且耐抽出性良好的导热性有机硅组合物, 从而完成了本发明。

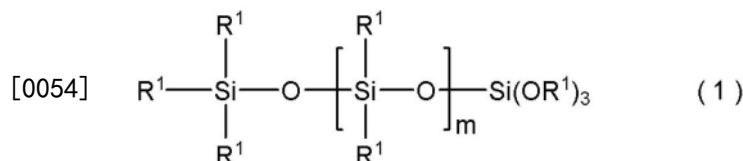
[0049] 即, 本发明为一种非固化型导热性有机硅组合物, 其特征在于,

[0050] 以如下含量含有下述(A)~(C)成分作为必要成分, 且所述(A)成分与所述(B)成分的混合物的分子量分布 M_w/M_n 为10以上,

[0051] (A) 在25℃下的运动粘度为1,000,000 mm^2/s 以上的有机聚硅氧烷, 相对于(A)成分与(B)成分的合计为5~20质量%;

[0052] (B)由下述通式(1)表示的水解性有机聚硅氧烷化合物,相对于(A)成分与(B)成分的合计为80~95质量%,

[0053] [化学式2]



[0055] 式中, R^1 表示任选具有取代基的碳原子数为1~10的1价烃基,各个 R^1 可以相同也可以不同, m 为5~100的整数;

[0056] (C)选自由金属、金属氧化物、金属氢氧化物、金属氮化物、金属碳化物及碳的同素异形体组成的组中的1种以上的导热性填充剂,相对于组合物整体为10~95质量%。

[0057] 以下,对本发明进行详细说明,但本发明并不限于此。

[0058] [非固化型导热性有机硅组合物]

[0059] 本发明涉及一种即使含有大量的导热性填充剂仍保持适宜的粘度,且可靠性良好的非固化型导热性有机硅组合物。

[0060] 本发明的非固化型导热性有机硅组合物的特征在于,含有下述(A)~(C)成分作为必要成分,且所述(A)成分与所述(B)成分的混合物的分子量分布 M_w/M_n 为10以上,(A)在25℃下的运动粘度为 $1,000,000\text{mm}^2/\text{s}$ 以上的有机聚硅氧烷;(B)水解性有机聚硅氧烷化合物;及(C)导热性填充剂。

[0061] 以下,对上述作为必要成分的(A)~(C)成分、及其它任意成分进行详细说明。另外,下述中将“非固化型导热性有机硅组合物”简称为“导热性有机硅组合物”。

[0062] (A)成分

[0063] (A)成分为在25℃下的运动粘度为 $1,000,000\text{mm}^2/\text{s}$ 以上的有机聚硅氧烷。其化学结构并没有特别限定,例如可列举出甲基聚硅氧烷等不具有反应性的有机聚硅氧烷、或分子内具有2个以上的脂肪族不饱和烃基的有机聚硅氧烷、分子内具有2个以上的键合于硅原子的氢原子的有机氢聚硅氧烷、分子内具有2个以上的水解性基团的水解性有机聚硅氧烷等,可单独使用1种或混合使用2种以上。

[0064] 此外,其分子结构没有特别限定,例如可列举出直链结构、支链结构、一部分具有支链结构或环状结构的直链结构等。特别是,优选具有主链由重复的二有机硅氧烷单元构成,分子链两末端被三有机硅烷氧基封端的直链结构。具有该直链结构的有机聚硅氧烷也可部分具有支链结构或环状结构。

[0065] (A)成分的运动粘度在25℃下为 $1,000,000\text{mm}^2/\text{s}$ 以上,优选为 $10,000,000\text{mm}^2/\text{s}$ 以上,进一步优选为 $15,000,000\text{mm}^2/\text{s}$ 以上。若小于 $1,000,000\text{mm}^2/\text{s}$,则可能因由发热部反复发热与冷却的热经历造成的膨胀/收缩而引发抽出。此外,(A)成分的运动粘度只要在25℃下为 $100,000,000\text{mm}^2/\text{s}$ 以下即可。

[0066] 当掺合(A)成分时,相对于(A)成分与(B)成分的合计量,(A)成分的掺合量为5~20质量%,优选为10~15质量%。若所述掺合量小于5质量%或超过20质量%,则无法兼顾优异的涂布操作性与耐抽出性。此外,难以将导热性有机硅组合物设为适宜的粘度范围。

[0067] 由于难以直接测定本发明的(A)成分的运动粘度 η_A (25℃),因此以下述流程导出

(A) 成分的运动粘度 η_A 。

[0068] [1]制备 (A) 成分1.0g/100mL的甲苯溶液,并导出下式的比粘度 η_{sp} (25℃)。其中, η 为上述甲苯溶液的粘度, η_0 为甲苯的粘度。另外, η 、 η_0 为在25℃下使用乌氏 (Ubbelohde) 型奥斯特瓦尔德粘度计测定的值。

[0069] $\eta_{sp} = (\eta/\eta_0) - 1$

[0070] [2]将 η_{sp} 代入下式 (Huggins的关系式) 中,导出固有粘度 $[\eta]$ 。其中, K' 为Huggins常数。

[0071] $\eta_{sp} = ([\eta]) + K'([\eta])^2$

[0072] [3]将 $[\eta]$ 代入下式 (A.Kolorlov的公式) 中,导出分子量M。

[0073] $[\eta] = 2.15 \times 10^{-4} M^{0.65}$

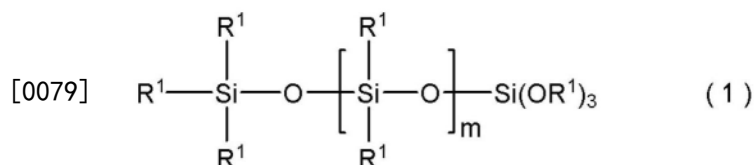
[0074] [4]将M带入下式 (A.J.Barry的公式) 中,导出 (A) 成分的运动粘度 η_A 。

[0075] $\log \eta_A = 1.00 + 0.0123 M^{0.5}$

[0076] (B) 成分

[0077] (B) 成分为由下述通式 (1) 表示的水解性有机聚硅氧烷化合物。(B) 成分的水解性有机聚硅氧烷化合物用于对导热性填充剂表面进行处理,起到辅助填充剂的高度填充的作用。

[0078] [化学式3]



[0080] 式中, R^1 表示任选具有取代基的碳原子数为1~10的1价烃基,各个 R^1 可以相同也可以不同, m 为5~100的整数。

[0081] 上述式 (1) 中, R^1 为任选具有取代基的碳原子数为1~10的1价烃基,可优选列举出任选具有取代基的1价饱和脂肪族烃基、任选具有取代基的1价不饱和脂肪族烃基、任选具有取代基的1价芳香族烃基 (包含芳香族杂环),更优选为任选具有取代基的1价饱和脂肪族烃基、任选具有取代基的1价芳香族烃基,特别优选为任选具有取代基的1价饱和脂肪族烃基。

[0082] 作为任选具有取代基的1价饱和脂肪族烃基,具体而言,可列举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基等直链烷基;异丙基、异丁基、叔丁基、异戊基、新戊基等支链烷基;环戊基、环己基、环庚基等环烷基;氯甲基、3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基、溴丙基等卤代烷基等的、碳原子数为1~10的1价烃基,优选碳原子数为1~8的1价烃基,进一步优选碳原子数为1~6的1价烃基。

[0083] 作为任选具有取代基的1价不饱和脂肪族烃基,具体而言为乙烯基、1-甲基乙烯基、2-丙烯基等烯基;乙炔基、2-丙炔基等炔基等的、碳原子数为2~10的1价不饱和脂肪族烃基,优选碳原子数为2~8的1价不饱和脂肪族烃基,进一步优选碳原子数为2~6的1价不饱和脂肪族烃基。

[0084] 作为任选具有取代基的1价芳香族烃基,具体而言为苯基、甲苯基等芳基;苯甲基、2-苯乙基等芳烷基; α, α, α -三氟甲苯基、氯苯甲基等卤代芳基等的、碳原子数为6~10的1价

芳香族烃基,优选碳原子数为6~8的1价芳香族烃基,进一步优选碳原子数为6的1价芳香族烃基。

[0085] 作为 R^1 ,上述之中,优选甲基、乙基、3,3,3-三氟丙基、苯基,更优选甲基、乙基、苯基,特别优选甲基。

[0086] m 为5~100的整数,优选为5~80的整数,进一步优选为10~60的整数。若 m 的值小于5,则可能源自有机硅组合物的渗油变严重,耐抽出性降低。此外,若 m 的值大于100,则可能会由于与填充剂之间的润湿性不充分而导致组合物的粘度上升、涂布操作性变差。

[0087] 当掺合(B)成分时,相对于(A)成分与(B)成分的合计量,(B)成分的掺合量为80~95质量%,优选为85~90质量%。若所述掺合量小于80质量%或超过95质量%,则无法兼顾优异的涂布操作性与耐抽出性。此外,难以将导热性有机硅组合物设为适宜的粘度范围。

[0088] 此外,本发明的(A)成分与(B)成分的混合物的分子量分布 M_w/M_n 为10以上,优选为13以上,更优选为15以上。若分子量分布 M_w/M_n 小于10,则可能会造成导热性有机硅组合物的粘度增加而降低涂布操作性。此外,可能会容易发生由发热部反复发热与冷却的热经历造成的流出,由此耐抽出性变差。为了将本发明的(A)成分与(B)成分的混合物的分子量分布 M_w/M_n 设为10以上,如(A)成分的项中所述,能够通过掺合适量的在25℃下的运动粘度为1,000,000 mm^2/s 以上的有机聚硅氧烷而达成。此外,上述 M_w/M_n 的上限没有特别限定,能够设为20以下。另外,本发明中的分子量分布通过以甲苯为溶剂的凝胶渗透层析法(GPC)进行测定。

[0089] (C)成分

[0090] (C)成分为选自由金属、金属氧化物、金属氢氧化物、金属氮化物、金属碳化物及碳的同素异形体组成的组中的1种以上的导热性填充剂。例如可列举出铝、银、铜、金属硅、氧化铝、氧化锌、氧化镁、氧化铝、二氧化硅、氧化铈、氧化铁、氢氧化铝、氢氧化铈、氮化铝、氮化硼、碳化硅、金刚石、石墨、碳纳米管、石墨烯等。这些导热性填充剂能够单独使用1种或适当组合使用2种以上,例如当组合使用2种导热性填充剂时,通过组合大颗粒成分与小颗粒成分等的粒径不同的导热性填充剂,能够提高填充性。

[0091] 此时,大颗粒成分的平均粒径优选在0.1~100 μm 的范围内,更优选在5~50 μm 的范围内,特别优选在10~45 μm 的范围内。若为0.1 μm 以上,则所获得的组合物的粘度不会过高,不会缺乏延展性。若为100 μm 以下,则所获得的组合物不会变得不均一。

[0092] 此外,小颗粒成分的平均粒径优选在0.01 μm 以上且小于10 μm 的范围内,更优选在0.1~4 μm 的范围内。若为0.01 μm 以上,则所获得的组合物的粘度不会过高,不会缺乏延展性。若为10 μm 以下,则所获得的组合物不会变得不均一。

[0093] 大颗粒成分与小颗粒成分的比例没有特别限定,优选在9:1~1:9(质量比)的范围内。此外,大颗粒成分及小颗粒成分的形状可为球状、不定形状、针状等,并没有特别限定。

[0094] 另外,平均粒径例如能够以基于激光衍射法测定粒度分布时的体积基准的平均值(或中值粒径)而求出。

[0095] 相对于组合物整体,(C)成分的掺合量为10~95质量%,优选为20~90质量%,更优选为30~88质量%,还能够设为50~85质量%。若高于95质量%,则组合物的延展性差,若低于10质量%,则导热性差。

[0096] 进一步,(C)成分(导热性填充剂)的导热率优选为10W/m·K以上,更优选为20W/

m·K以上。若(C)成分的导热率为10W/m·K以上,则组合物的导热性优异。

[0097] 其它成分

[0098] 为了防止组合物劣化,本发明的导热性有机硅组合物可根据需要而含有2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚等以往公知的抗氧化剂。进一步,能够根据需要掺合染料、颜料、阻燃剂、防沉淀剂、或触变性提高剂等。

[0099] 制备导热性有机硅组合物的工序

[0100] 对本发明中的导热性有机硅组合物的制备方法进行说明。本发明中的有机硅组合物的制备方法并没有特别限定,可列举出使用例如Trimix、Twinmix、Planetary Mixer(均为INOUE MFG.,INC.制造的混合机的注册商标)、UltraMixer(MIZUHO INDUSTRIAL CO.,LTD.制造的混合机的注册商标)、HIVIS DISPERMIX(TokushuKikaKogyo Co.,Ltd.制造的混合机的注册商标)等混合机混合上述(A)~(C)成分的方法。

[0101] 此外,本发明的导热性有机硅组合物可边加热边进行混合。加热条件并没有特别限制,温度通常为25~220℃,优选为40~200℃,特别优选为50~200℃,时间通常为3分钟~24小时,优选为5分钟~12小时,特别优选为10分钟~6小时。此外,加热时可进行除气。

[0102] 本发明的导热性有机硅组合物在25℃下测定的绝对粘度优选为100~1,000Pa·s,更优选为150~800Pa·s,进一步优选为200~600Pa·s。若绝对粘度为100Pa·s以上,则在保存时导热性填充剂不会随时间变化沉降等,操作性良好。此外,耐抽出性也良好。此外,若绝对粘度为1,000Pa·s以下,则涂布操作性不会变差。

[0103] 此外,本发明的导热性有机硅组合物通常能够具有0.5~10W/m·K的导热率。

[0104] 另外,本发明中,导热性有机硅组合物的绝对粘度为在25℃下利用旋转粘度计测定的值,导热率为利用瞬态平面热源法(Hot Disk)测定的值。

[0105] 实施例

[0106] 以下,示出实施例及比较例对本发明进行更详细的说明,但本发明并不受下述实施例限定。另外,(A)成分的运动粘度为以上述流程确定的值,其它成分表示在25℃下使用乌氏型奥斯特瓦尔德粘度计测定的值。

[0107] [导热性有机硅组合物的制备]

[0108] 首先,为了制备本发明的导热性有机硅组合物,准备下述各成分。

[0109] (A)成分

[0110] A-1:两末端被三甲基甲硅烷基封端且在25℃下的运动粘度为15,000,000mm²/s的二甲基聚硅氧烷

[0111] A-2:两末端被三甲基甲硅烷基封端且在25℃下的运动粘度为1,500,000mm²/s的二甲基聚硅氧烷

[0112] A-3(比较用):两末端被三甲基甲硅烷基封端且在25℃下的运动粘度为100,000mm²/s的二甲基聚硅氧烷

[0113] A-4(比较用):两末端被三甲基甲硅烷基封端且在25℃下的运动粘度为30,000mm²/s的二甲基聚硅氧烷

[0114] A-5(比较用):两末端被三甲基甲硅烷基封端且在25℃下的运动粘度为10,000mm²/s的二甲基聚硅氧烷

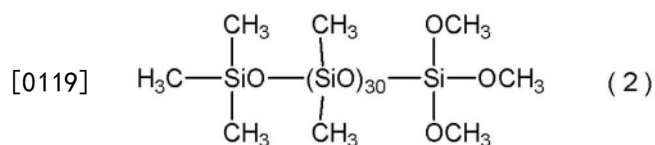
[0115] A-6(比较用):两末端被三甲基甲硅烷基封端且在25℃下的运动粘度为5,000mm²/

s的二甲基聚硅氧烷

[0116] (B) 成分

[0117] B-1:由下述式(2)表示的单末端三甲氧基甲硅烷基封端二甲基聚硅氧烷

[0118] [化学式4]



[0120] (C) 成分

[0121] C-1:平均粒径为1.0 μm 的氮化铝粉末(导热率180W/m \cdot K)

[0122] C-2:平均粒径为0.5 μm 的氧化锌粉末(导热率25W/m \cdot K)

[0123] C-3:平均粒径为10 μm 的氧化铝粉末(导热率20W/m \cdot K)

[0124] [实施例1~7、比较例1~6]

[0125] 导热性有机硅组合物的制备

[0126] 用下述所示的方法以下述表1~2表示的掺含量掺合上述(A)~(C)成分,制备有机硅组合物。

[0127] 在5升的PlanetaryMixer(行星式混合机)(INOUE MFG., INC.制造)中加入(A)、(B)、(C)成分,并在减压下于170 $^{\circ}\text{C}$ 混合1小时,制备有机硅组合物。

[0128] 对用上述方法所获得的各有机硅组合物,按照下述方法测定粘度、导热率,并评价耐抽出性。此外,(A)成分与(B)成分的混合物的分子量分布 M_w/M_n 通过以甲苯为溶剂的GPC分析而导出。将结果示于表1及表2。

[0129] [粘度]

[0130] 使用马康(Malcom)粘度计(型号PC-1T),在25 $^{\circ}\text{C}$ 下测定各有机硅组合物的绝对粘度(利用转子A以10rpm,剪切速度为6[1/s])。

[0131] [导热率]

[0132] 以厨房保鲜膜包裹各有机硅组合物,使用KYOTO ELECTRONICS MANUFACTURING CO., LTD.制造的TPS-2500S测定导热率。

[0133] [耐抽出性]

[0134] 用玻璃板夹住0.1mL各组合物,并使用两个1.8kgf(17.65N)的夹子将各组合物压缩15分钟。将该时间点的组合物的面积设为 α 。将其垂直设置于反复进行-65 $^{\circ}\text{C}$ /30分钟与150 $^{\circ}\text{C}$ /30分钟的冷热冲击测试机中,并在循环500次后取出。将该时间点的面积设为 β ,并对式 β/α 进行定量计算。此外,通过图像处理对面积 β 中不存在组合物的区域的面积(= γ)进行定量,并对式 γ/β 进行定量计算。即, β/α 的值及 γ/β 的值越小,则评价为耐抽出性越优异。

[0135] [表1]

		实施例						
		1	2	3	4	5	6	7
[0136]	组成	A-1(质量份)	20		13	23	20	20
		A-2(质量份)		35				
		A-3(质量份)						
		A-4(质量份)						
		A-5(质量份)						
		A-6(质量份)						
		B-1(质量份)	180	165	187	177	180	180
		C-1(质量份)	1000	1000	1000	1000		
		C-2(质量份)				1000	600	1000
		C-3(质量份)					1400	1400
		(A)成分与(B)成分的混合物的分子量分布 Mw/Mn	15.9	10.8	14.1	17.6	15.9	15.9
[0137]	评价结果	绝对粘度(Pa·s)	290	320	140	350	190	200
		导热率(W/m·K)	2.0	1.9	1.9	2.0	1.3	3.1
		耐抽出性 (β/α)	1.7	2.0	2.2	1.3	1.8	1.5
		耐抽出性 (γ/β)	0.06	0.07	0.18	0.05	0.10	0.11

[0137] [表2]

		比较例					
		1	2	3	4	5	6
[0138]	组成	A-1(质量份)					45
		A-2(质量份)				8	
		A-3(质量份)	65				
		A-4(质量份)		89			
		A-5(质量份)			121		
		A-6(质量份)				150	
		B-1(质量份)	135	111	79	50	192
		C-1(质量份)	1000	1000	1000	1000	1000
		C-2(质量份)					
		C-3(质量份)					
		(A)成分与(B)成分的混合物的分子量分布 Mw/Mn	9.0	7.3	6.0	3.9	3.2
[0139]	评价结果	绝对粘度(Pa·s)	390	440	490	600	120
		导热率(W/m·K)	1.9	1.9	1.9	1.8	1.8
		耐抽出性 (β/α)	2.6	2.7	3.0	3.2	2.8
		耐抽出性 (γ/β)	0.43	0.55	0.62	0.75	0.31

[0139] 由表1~2的结果明显可知,满足本发明的要件的实施例1~7的有机硅组合物具有适宜的粘度,且同时作为耐抽出性的指标的 β/α 的值及 γ/β 的值也较小,不易发生起因于由

热经历造成的膨胀/收缩的有机硅组合物流出(抽出)。即,本发明的有机硅组合物能够兼顾优异的涂布操作性与耐抽出性。另一方面,比较例1~6的有机硅组合物不具有适宜的粘度、或作为耐抽出性的指标的 β/α 的值及 γ/β 的值较大、或不具有适宜的粘度且 β/α 的值及 γ/β 的值较大,无法兼顾优异的涂布操作性与耐抽出性。

[0140] 因此,本发明的导热性有机硅组合物虽为含有大量的导热性填充剂的“非固化型”的散热膏但仍保持适宜的粘度,因此能够兼顾优异的涂布操作性与耐抽出性。即,能够提供一种能够应对近年来半导体装置的发热量增加、大型化、结构复杂化的导热性有机硅组合物。

[0141] 另外,本发明并不限于上述实施方案。上述实施方案为例示,具有与本发明的权利要求书中记载的发明构思基本相同的构成、并发挥相同作用效果的技术方案均包含在本发明的技术范围内。