



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I834860 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 03 月 11 日

(21)申請案號：109111940

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 04 月 09 日

(51)Int. Cl. : C08L83/07 (2006.01)

C08L83/05 (2006.01)

C08K3/04 (2006.01)

C08K3/08 (2006.01)

C09K5/14 (2006.01)

H01L23/373 (2006.01)

(30)優先權：2019/05/27 日本

2019-098441

(71)申請人：日商信越化學工業股份有限公司 (日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：秋場翔太 AKIBA, SHOTA (JP)

(74)代理人：李世章；彭國洋

(56)參考文獻：

TW 201800488A

JP 2002-299534A

審查人員：彭瓊嬋

申請專利範圍項數：3 項 圖式數：1 共 32 頁

(54)名稱

熱傳導性矽氧組成物、半導體裝置及其製造方法

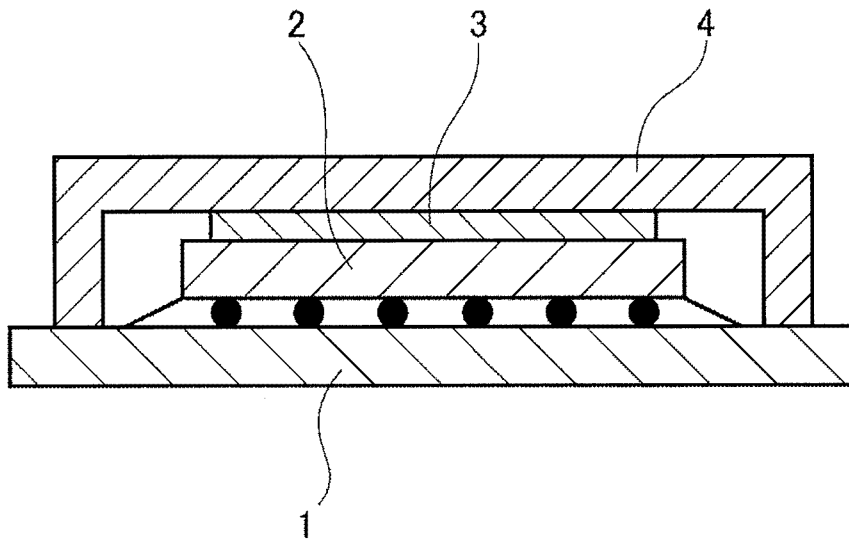
(57)摘要

本發明的熱傳導性矽氧組成物，分別含有特定量的下述成分：(A)有機聚矽氧烷，其一分子中含有 2 個以上的鍵結於矽原子上的烯基；(B)有機氫聚矽氧烷，其一分子中含有 2 個以上的鍵結於矽原子上的氫原子；(C)矽氫化反應用觸媒；(D)銀粉末，其振實密度為 3.0g/cm^3 以上，比表面積為 $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下，且長寬比為 $1 \sim 30$ ；及，(E)天然石墨粉末或人造石墨粉末，其平均粒徑為 $3\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 。藉此，提供一種熱傳導性矽氧組成物、半導體裝置及其製造方法，該組成物能夠得到一種具有良好的散熱特性的硬化物，該半導體裝置使用了該組成物的硬化物。

無

指定代表圖：

第1圖



符號簡單說明：

1:基板

2:發熱性電子零件
(CPU)

3:熱傳導性矽氧組成物
的硬化物(層)

4:散熱體(散熱蓋)



I834860

【發明摘要】

【中文發明名稱】熱傳導性矽氧組成物、半導體裝置及其製造方法

【英文發明名稱】無

【中文】

本發明的熱傳導性矽氧組成物，分別含有特定量的下述成分：(A)有機聚矽氧烷，其一分子中含有2個以上的鍵結於矽原子上的烯基；(B)有機氫聚矽氧烷，其一分子中含有2個以上的鍵結於矽原子上的氫原子；(C)矽氫化反應用觸媒；(D)銀粉末，其振實密度為 3.0 g/cm^3 以上，比表面積為 $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下，且長寬比為 $1 \sim 30$ ；及，(E)天然石墨粉末或人造石墨粉末，其平均粒徑為 $3 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ 。藉此，提供一種熱傳導性矽氧組成物、半導體裝置及其製造方法，該組成物能夠得到一種具有良好的散熱特性的硬化物，該半導體裝置使用了該組成物的硬化物。

【英文】

無

【指定代表圖】第 1 圖

【代表圖之符號簡單說明】

1：基板

2：發熱性電子零件(CPU)

3：熱傳導性矽氧組成物的硬化物（層）

4：散熱體（散熱蓋）

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】熱傳導性矽氧組成物、半導體裝置及其製造方法

【英文發明名稱】無

【技術領域】

【0001】 本發明有關一種熱傳導性矽氧組成物、半導體裝置及其製造方法。

【先前技術】

【0002】 大多的電子零件在使用中會產生熱量，因此為了使該電子零件適切地發揮功能，需要將熱量從該電子零件去除。尤其是用於個人電腦的中央處理器(CPU)等的積體電路元件，隨著操作頻率的高頻化而發熱量增大，熱量對策成為重要的問題。

因此，已提案許多將此熱量釋放的方法。已提案一種方法，尤其在較多發熱量的電子零件中，將熱傳導性脂膏和熱傳導性片材等的熱傳導性材料介置於電子零件與散熱座(heat sink)等的構件之間，來使熱量散逸。

【0003】 專利文獻1揭示了一種矽氧脂膏組成物，其是在特定的有機聚矽氧烷中摻合特定粒徑範圍的球狀六方晶系氮化鋁粉末而得；專利文獻2揭示了一種熱傳導性有機矽氧烷組成物，其是組合較細粒徑的氮化鋁粉末與較粗粒徑的氮

化鋁粉末而得；專利文獻3揭示了一種熱傳導性矽氧脂膏，其是組合氮化鋁粉末與氧化鋅粉末而得；專利文獻4揭示了一種熱傳導性脂膏組成物，其是使用經以有機矽烷進行表面處理後的氮化鋁粉末而得。

氮化鋁的熱傳導率為 $70 \sim 270 \text{ W/mK}$ ，作為熱傳導性比其更高的材料，存在有熱傳導率為 $900 \sim 2000 \text{ W/mK}$ 的鑽石。專利文獻5揭示了一種熱傳導性矽氧組成物，其是在矽氧樹脂中使用鑽石、氧化鋅、分散劑而得。

【0004】 專利文獻6和專利文獻7揭示了一種熱傳導性脂膏組成物，其是在矽氧油等的基油中混合金屬鋁粉末而得。

進一步，專利文獻8～12等亦揭示了使用高熱傳導率的銀粉末來作為填充劑。

上述中亦存在有顯示高熱傳導率者，但是壓縮時最小厚度(BLT)較厚，熱阻較高。另一方面，低熱阻者在加熱硬化後的硬度較高，當應用於電子零件時，容易剝離而缺乏可靠性。因此，對於最近的CPU等的積體電路元件的發熱量，任一熱傳導性材料或熱傳導性脂膏皆逐漸變得不充分。

[先前技術文獻]

(專利文獻)

【0005】

專利文獻1：日本特開平2-153995號公報

專利文獻2：日本特開平3-14873號公報

專利文獻3：日本特開平10-110179號公報

專利文獻4：日本特開2000-63872號公報

專利文獻5：日本特開2002-30217號公報

專利文獻6：日本特開2000-63873號公報

專利文獻7：日本特開2008-222776號公報

專利文獻8：日本特許3130193號公報

專利文獻9：日本特許3677671號公報

專利文獻10：日本特開2017-066406號公報

專利文獻11：日本再公表2017/159252號公報

專利文獻12：日本特開2018-058953號公報

【發明內容】

[發明所欲解決的問題]

【0006】 本發明是為了解決上述問題而完成，本發明的目的在於提供一種熱傳導性矽氧組成物、半導體裝置及其製造方法，該組成物能夠得到一種具有良好的散熱特性的硬化物，該半導體裝置使用了該組成物的硬化物。

[解決問題的技術手段]

【0007】 為了達成上述目的，本發明提供一種熱傳導性矽氧組成物，其含有下述(A)、(B)、(C)、(D)及(E)成分：

100質量份的(A)有機聚矽氧烷，其一分子中含有2個以上的鍵結於矽原子上的烯基；

(B)有機氫聚矽氧烷，其一分子中含有2個以上的鍵結於矽原子上的氫原子，該(B)成分的量是相對於全組成物中

的每1莫耳烯基，(B)成分中的鍵結於矽原子上的氫原子的量成為0.2～10莫耳的量；

(C)矽氫化反應用觸媒，其相對於(A)和(B)成分的合計量，換算成觸媒金屬元素並以質量基準計為0.1～2000ppm；

300～20000質量份的(D)銀粉末，其振實密度為 3.0 g/cm^3 以上，比表面積為 $2.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下，且長寬比為1～30；

0.3～100質量份的(E)天然石墨粉末或人造石墨粉末，其平均粒徑為 $3\text{ }\mu\text{m}\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 。

【0008】 此熱傳導性矽氧組成物，能夠得到一種具有優異的熱傳導性也就是具有低熱阻的硬化物，因此對於需要良好的散熱效果的半導體裝置是有用的。

【0009】 又，本發明提供一種半導體裝置，其具備發熱性電子零件及散熱體，其中，在前述發熱性電子零件與前述散熱體之間介置有前述熱傳導性矽氧組成物的硬化物。

此半導體裝置，將由發熱性電子零件所產生的熱量傳導至散熱體的熱傳導性較高。

【0010】 進一步，本發明提供一種半導體裝置的製造方法，其具有下述步驟：於發熱性電子零件與散熱體之間，在施加了0.01MPa以上的壓力的狀態下，將前述熱傳導性矽氧組成物加熱至80℃以上。

藉由此半導體裝置的製造方法，能夠製造一種半導體裝置，該半導體裝置將由發熱性電子零件所產生的熱量傳導至散熱體的熱傳導性較高。

[發明的功效]

【0011】 本發明的熱傳導性矽氧組成物，能夠得到一種具有優異的熱傳導性也就是具有低熱阻的硬化物，因此對於需要良好的散熱效果的半導體裝置是有用的。

【圖式簡單說明】

【0012】 第1圖是表示本發明的半導體裝置的一例的縱剖面示意圖。

【實施方式】

【0013】 如上所述，要求開發一種熱傳導性矽氧組成物、半導體裝置及其製造方法，該組成物能夠得到一種具有良好的散熱特性的硬化物，該半導體裝置使用了該組成物的硬化物。

【0014】 本發明人為了達成上述目的而專心研究，結果發現藉由將具有特定的振實密度、比表面積及長寬比的銀粉末、具有特定的平均粒徑的石墨粉末混合到特定的有機聚矽氧烷中，能夠使組成物的硬化物的熱傳導性飛躍地提升，從而完成本發明。

【0015】 亦即，本發明是一種熱傳導性矽氧組成物，其含有下述(A)、(B)、(C)、(D)及(E)成分。

100 質量份的 (A) 有機聚矽氧烷，其一分子中含有 2 個以上的鍵結於矽原子上的烯基；(B) 有機氫聚矽氧烷，其一分子中含有 2 個以上的鍵結於矽原子上的氫原子，該 (B) 的量是相對於全組成物中的每 1 莫耳烯基，(B) 成分中的鍵結於矽原子上的氫原子的量成為 0.2 ~ 10 莫耳的量；(C) 矽氫化反應用觸媒，其相對於 (A) 和 (B) 成分的合計量，換算成觸媒金屬元素並以質量基準計為 0.1 ~ 2000 ppm；300 ~ 20000 質量份的 (D) 銀粉末，其振實密度為 3.0 g/cm³ 以上，比表面積為 2.0 m²/g 以下，且長寬比為 1 ~ 30；0.3 ~ 100 質量份的 (E) 天然石墨粉末或人造石墨粉末，其平均粒徑為 3 μm ~ 50 μm

【0016】 以下，詳細地說明本發明，但是本發明不限定於這些說明。

< 有機聚矽氧烷 >

(A) 成分的可有機聚矽氧烷，是本發明的組成物的基底聚合物，且一分子內含有至少 2 個鍵結於矽原子上的烯基。

作為 (A) 成分的分分子結構，可列舉例如：直鏈狀結構、環狀結構；這些結構可具有支鏈，能夠較佳地使用主鏈基本上是由重複的二有機矽氧烷單元所構成且分子鏈兩末端被三有機矽氧基封閉之直鏈狀二有機聚矽氧烷，來作為 (A) 成分。

【0017】 如果 (A) 成分在 25 °C 時的動黏度為 10 mm²/s 以上，則組成物中不易發生滲油；如果是 100000 mm²/s 以下，則組成物的動黏度不會變高，因此操作性良好。因此，

(A)成分在25℃時的動黏度較佳是 $10 \sim 100000 \text{ mm}^2/\text{s}$ ，更佳是 $100 \sim 50000 \text{ mm}^2/\text{s}$ 。再者，本說明書所記載的(A)成分的有機聚矽氧烷的動黏度，是以奧士瓦黏度計(Ostwald viscometer)所測得的25℃時的值。

【0018】 作為(A)成分中的鍵結於矽原子上的烯基，可列舉例如下述碳原子數較佳是2～8、更佳是2～4的烯基：乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基等。當(A)成分的有機聚矽氧烷具有直鏈狀結構時，該烯基可僅在分子鏈末端和不是分子鏈末端的部分的任一者上鍵結於矽原子上，亦可在該兩者上鍵結於矽原子上。

【0019】 作為(A)成分中的除了烯基以外的鍵結於矽原子上的有機基團，可列舉例如下述未被取代或經鹵素取代的一價烴基：烷基，尤其是甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、環己基、庚基等的碳原子數為1～10的烷基；芳基，尤其是苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等的碳原子數為6～14的芳基；芳烷基，尤其是苯甲基、苯乙基等的碳原子數為7～14的芳烷基；鹵烷基，尤其是氯甲基、3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基等的碳原子數為1～3的鹵烷基等；特佳是甲基、苯基。

【0020】 作為(A)成分的具體例，可列舉：分子鏈兩末端被三甲基矽氧基封閉的二甲基矽氧烷-甲基乙烯基矽氧烷共聚物、分子鏈兩末端被三甲基矽氧基封閉的甲基乙烯基聚矽氧烷、分子鏈兩末端被三甲基矽氧基封閉的二甲基矽氧烷-甲基乙烯基矽氧烷-甲基苯基矽氧烷共聚物、分子鏈

兩末端被二甲基乙烷基矽氧基封閉的二甲基聚矽氧烷、分子鏈兩末端被二甲基乙烷基矽氧基封閉的甲基乙烷基聚矽氧烷、分子鏈兩末端被二甲基乙烷基矽氧基封閉的二甲基聚矽氧烷-甲基乙烷基矽氧烷共聚物、分子鏈兩末端被二甲基乙烷基矽氧基封閉的二甲基聚矽氧烷-甲基乙烷基矽氧烷-甲基苯基矽氧烷共聚物、分子鏈兩末端被三乙烷基矽氧基封閉的二甲基聚矽氧烷、由以式： $R^1_3SiO_{0.5}$ (R^1 是烯基以外的未被取代或經取代的一價烴基。以下相同。) 表示的矽氧烷單元、以式： $R^1_2R^2SiO_{0.5}$ (R^2 是烯基。以下相同。) 表示的矽氧烷單元、以式： R^1_2SiO 表示的單元及以式： SiO_2 表示的矽氧烷單元所構成之有機聚矽氧烷共聚物、由以式： $R^1_3SiO_{0.5}$ 表示的矽氧烷單元、以式： $R^1_2R^2SiO_{0.5}$ 表示的矽氧烷單元及以式： SiO_2 表示的矽氧烷單元所構成之有機聚矽氧烷共聚物、由以式： $R^1_2R^2SiO_{0.5}$ 表示的矽氧烷單元、以式： R^1_2SiO 表示的矽氧烷單元及以式： SiO_2 表示的矽氧烷單元所構成之有機聚矽氧烷共聚物、由以式： R^1R^2SiO 表示的矽氧烷單元及以式： $R^1SiO_{1.5}$ 表示的矽氧烷單元或以式： $R^2SiO_{1.5}$ 表示的矽氧烷單元所構成之有機聚矽氧烷共聚物。這些(A)成分可使用單獨1種，亦可將2種以上組合使用。

【0021】 作為上式中的 R^1 ，可列舉例如：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基等的烷基；苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等的芳基；苯甲基、苯乙基等的芳烷基；氯甲基、3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基等的鹵烷基。又，作

為上式中的 R^2 ，可列舉例如：乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基。

較佳是本發明的組成物中含有 4 ~ 25 質量 % 的 (A) 成分。

【0022】 < 有機氫聚矽氧烷 >

(B) 成分的有機氫聚矽氧烷，能夠與 (A) 成分反應，並作為交聯劑來發揮作用。(B) 成分的分子結構並無特別限制，能夠使用例如線狀、環狀、支鏈狀、三維網狀結構(樹脂狀)等的以往公知的各種有機氫聚矽氧烷。

(B) 成分的有機氫聚矽氧烷，一分子中具有 2 個以上、較佳是 3 個以上(通常是 3 ~ 500 個，較佳是 3 ~ 200 個，更佳是 3 ~ 100 個左右)的鍵結於矽原子上的氫原子(亦即矽氫基或 SiH 基)。當 (B) 成分的有機氫聚矽氧烷具有線狀結構時，這些 SiH 基可僅位於分子鏈末端和不是分子鏈末端的部分的任一者上，亦可位於該兩者上。

【0023】 (B) 成分的一分子中的矽原子數(聚合度)，較佳是 2 ~ 1000，更佳是 3 ~ 300，進一步更佳是 4 ~ 150 左右。進一步，(B) 成分在 25 °C 時的黏度，較佳是 0.1 ~ 5000 mPa·s，更佳是 0.5 ~ 1000 mPa·s，進一步更佳是 5 ~ 500 mPa·s 左右。再者，本說明書所記載的 (B) 成分的有機氫聚矽氧烷的黏度(絕對黏度)，是以例如 MALCOM 股份有限公司製造的型號 PC-1TL(10rpm) 所測得的 25 °C 時的值。

【0024】 作為(B)成分，能夠使用例如由下述平均組成式(1)表示的有機氫聚矽氧烷：

$$\text{R}^3_a \text{H}_b \text{SiO}_{(4-a-b)/2} \quad (1)$$

式(1)中， R^3 是脂肪族不飽和基除外且未被取代或經取代的碳原子數較佳是1~14、更佳是1~10的鍵結於矽原子上的一價烴基， a 和 b 較佳是滿足 $0.7 \leq a \leq 2.1$ 、 $0.001 \leq b \leq 1.0$ 且 $0.8 \leq a + b \leq 3.0$ 的正數，更佳是滿足 $0.9 \leq a \leq 2.0$ 、 $0.01 \leq b \leq 1.0$ 且 $1.0 \leq a + b \leq 2.5$ 的正數。

作為上述 R^3 ，可列舉例如：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、三級丁基、戊基、新戊基、己基、環己基、辛基、壬基、癸基等的烷基；苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等的芳基；苯甲基、苯乙基、苯丙基等的芳烷基；以氟、溴、氯等的鹵素原子來取代這些烴基中的一部分或全部的氫原子而得之基團，例如氯甲基、3-氯丙基、溴乙基、3,3,3-三氟丙基等；較佳是烷基、芳基，更佳是甲基、苯基。

【0025】 能夠根據公知的製法來獲得(B)成分。作為一般的製造方法，可列舉例如下述方法：在硫酸、三氟甲磺酸、甲磺酸等的觸媒的存在下，於 $-10 \sim +40^\circ\text{C}$ 左右的溫度使1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四氫環四矽氧烷(根據情況，為該環四矽氧烷與八甲基環四矽氧烷之混合物)與六甲基二矽氧烷、1,3-二氫-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷等的作為末端基團來源的矽氧烷化合物、或是八甲基環四矽氧烷與1,3-二氫-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷進行平衡化。

【0026】 作為(B)成分的具體例，可列舉：1,1,3,3-四甲基二矽氧烷、1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷、參(二甲基氫矽氧基)甲基矽烷、參(二甲基氫矽氧基)苯基矽烷、分子鏈兩末端被三甲基矽氧基封閉的甲基氫聚矽氧烷、分子鏈兩末端被三甲基矽氧基封閉的二甲基矽氧烷-甲基氫矽氧烷共聚物、分子鏈兩末端被三甲基矽氧基封閉的二甲基矽氧烷·甲基氫矽氧烷-甲基苯基矽氧烷共聚物、分子鏈兩末端被二甲基氫矽氧基封閉的二甲基聚矽氧烷、分子鏈兩末端被二甲基氫矽氧基封閉的二甲基聚矽氧烷-甲基氫矽氧烷共聚物、分子鏈兩末端被二甲基氫矽氧基封閉的二甲基矽氧烷-甲基苯基矽氧烷共聚物、分子鏈兩末端被二甲基氫矽氧基封閉的甲基苯基聚矽氧烷、由以式： $R^1_3SiO_{0.5}$ (R^1 如針對(A)成分所定義和例示。以下相同。)表示的矽氧烷單元、以式： $R^1_2HSiO_{0.5}$ 表示的矽氧烷單元及以式： SiO_2 表示的矽氧烷單元所構成之有機聚矽氧烷共聚物、由以式： $R^1_2HSiO_{0.5}$ 表示的矽氧烷單元及以式： SiO_2 表示的矽氧烷單元所構成之有機聚矽氧烷共聚物、由以式： R^1HSiO 表示的矽氧烷單元及以式： $R^1SiO_{1.5}$ 表示的矽氧烷單元或以式： $HSiO_{1.5}$ 表示的矽氧烷單元所構成之有機聚矽氧烷共聚物。這些(B)成分可使用單獨1種，亦可將2種以上組合使用。

【0027】 (B)成分的摻含量，是相對於全組成物中的每1莫耳烯基，(B)成分中的鍵結於矽原子上的氫原子的量成為0.2～10莫耳的範圍內的量，較佳是成為1.0～8.0莫耳的

範圍內的量。此時，相對於存在於全組成物中的烯基，(A)成分中的鍵結於矽原子上的烯基的比例較佳是50～100莫耳%，更佳是80～100莫耳%。當全組成物中作為具有烯基之成分僅存在(A)成分時，(B)成分的摻含量是相對於(A)成分中的鍵結於矽原子上的每1莫耳烯基，(B)成分中的SiH基的量成為0.2～10莫耳的範圍內的量，較佳是成為1.0～8.0莫耳的範圍內的量。如果(B)成分的摻含量過少，則有時組成物無法充分硬化；相反地，如果過多，則有時所獲得的硬化物(矽氧橡膠)的耐熱性會極端低劣。

【0028】 [矽氫化反應用觸媒]

(C)成分的矽氫化反應用觸媒，只要能夠促進(A)成分中的烯基與(B)成分中的SiH基的加成反應，可使用任何觸媒。能夠使用例如下述觸媒作為(C)成分：氯鉑酸、醇改質氯鉑酸；氯鉑酸與烯烴類、乙烯基矽氧烷或乙炔化合物之配位化合物等的鉑系觸媒；肆(三苯基膦)鈀等的鈀系觸媒；參(三苯基膦)氯化銻等的銻系觸媒；較佳是鉑-二乙烯四甲基二矽氧烷錯合物等的鉑系觸媒。

【0029】 相對於(A)和(B)成分的合計量，(C)成分的摻含量換算成觸媒金屬元素並以質量基準計為0.1～2000ppm，較佳是在1～1500ppm的範圍內。如果該摻含量過少，則無法充分促進加成反應，從而硬化不充分；如果該摻含量過多，則在經濟上不利。又，作為金屬觸媒的種類，只要是具有作為矽氫化反應用觸媒的有效活性的

金屬，並無特別限制，具有使氫氣分割成原子的活性的鉑等是有用的。

【0030】 [銀粉末]

(D)成分，是一種銀粉末，其振實密度為 3.0 g/cm^3 以上，比表面積為 $2.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下，且長寬比為 $1\sim 30$ 。

如果(D)成分的銀粉末的振實密度小於 3.0 g/cm^3 ，則(D)成分對於組成物的填充率變得無法提升，且組成物黏度上升，操作性變差，因此較佳是在 $3.0\text{ g/cm}^3\sim 8.0\text{ g/cm}^3$ 的範圍內，更佳是在 $4.5\text{ g/cm}^3\sim 8.0\text{ g/cm}^3$ 的範圍內，進一步更佳是 $5.5\text{ g/cm}^3\sim 8.0\text{ g/cm}^3$ 的範圍內。

【0031】 如果(D)成分的銀粉末的比表面積大於 $2.0\text{ m}^2/\text{g}$ ，則(D)成分對於組成物的填充率變得無法提升，且組成物黏度上升，操作性變差，因此較佳是在 $0.08\text{ m}^2/\text{g}\sim 2.0\text{ m}^2/\text{g}$ 的範圍內，更佳是在 $0.08\text{ m}^2/\text{g}\sim 1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 的範圍內，進一步更佳是 $0.08\text{ m}^2/\text{g}\sim 1.0\text{ m}^2/\text{g}$ 的範圍內。

【0032】 再者，本說明書所記載的振實密度，是藉由下述方式計算出的值：秤量 100 g 的銀粉末，並以漏斗來使該銀粉末安靜地落入 100 ml 量筒後，將量筒置於振實密度測定器上，並以 20 mm 的落差距離、 60 次/分鐘 的速度來使量筒落下 600 次 ，然後根據壓縮後的銀粉末的容積來計算。

又，比表面積，是藉由下述方式計算出的值：取約 2 g 銀粉末作為樣品，並在 $60\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ 進行除氣 10 分鐘 後，利用比

表面積自動測定裝置(BET法)來測定總表面積，然後秤量樣品量，並以下述式(2)來計算。

$$\text{比表面積}(\text{m}^2/\text{g}) = \text{總表面積}(\text{m}^2) / \text{樣品量}(\text{g}) \quad (2)$$

【0033】 (D)成分的銀粉末的長寬比為1~30，較佳是在2~20的範圍內，更佳是在3~15的範圍內。長寬比，是指粒子的長徑與短徑的比率(長徑/短徑)。作為其測定方法，例如能夠拍攝粒子的電子顯微鏡照片，然後由此照片測定粒子的長徑與短徑，並加以計算。能夠以從頂面拍攝的電子顯微鏡照片來測定粒子的大小，並由此頂面的電子顯微鏡照片來測定較大的直徑作為長徑。相對於此長徑，短徑成為粒子的厚度。從頂面拍攝的電子顯微鏡照片無法測定粒子的厚度。要測定粒子的厚度，只要拍攝電子顯微鏡照片時，使置有粒子之試料台傾斜並加以安裝，然後從頂面拍攝電子顯微鏡照片，並依試料台的傾斜角度進行修正來計算粒子的厚度即可。具體而言，以電子顯微鏡來攝影數張經放大數千倍的照片後，任意測定100個粒子的長徑和短徑，然後計算長徑與短徑的比值(長徑/短徑)，並求得平均值，設為長寬比。

【0034】 (D)成分的銀粉末的粒徑並無特別限定，平均粒徑較佳是在0.2~30 μm 的範圍內，更佳是在1.0~20 μm 的範圍內。平均粒徑，藉由下述方式測得的以體積基準計的體積平均粒徑[MV]：以微量刮勺來取1~2杯的銀粉末至100 ml燒杯中，並加入約60 ml異丙醇，然後以超音波均

質機來使銀粉末分散1分鐘後，藉由雷射繞射式粒度分析計來進行測定。再者，測定時間是以30秒來進行測定。

作為本發明中使用的銀粉末的製造方法，並無特別限定，可列舉例如：電解法、粉碎法、熱處理法、霧化法(atomization)、還原法等。

銀粉末，可直接使用以上述方法所製造的銀粉末，亦可在滿足上述數值範圍的範圍內進行粉碎來加以使用。當粉碎銀粉末時，裝置並無特別限定，能夠使用例如下述公知的裝置：搗碎機(stamp mill)、球磨機、振動研磨機、鏈碎機、壓延輥壓機、研鉢等。其中，較佳是搗碎機、球磨機、振動研磨機、鏈碎機。

【0035】 相對於100質量份(A)成分，(D)成分的摻含量為300～2000質量份。如果相對於100質量份(A)成分，(D)成分的摻含量少於300質量份，則所獲得的組成物的加壓加熱硬化物的熱阻變大；如果少於2000質量份，則加壓加熱硬化物的硬度變高，從而可靠性變差。相對於100質量份(A)成分，(D)成分的摻含量較佳是500～1500質量份，更佳是在600～1200質量份的範圍內。

【0036】 [石墨粉末]

(E)成分是一種天然石墨粉末或人造石墨粉末，其平均粒徑為 $3\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 。

本發明的熱傳導性矽氧組成物，藉由包含特定的粒徑範圍的石墨粉末，從而加壓、加熱並硬化後的熱阻和硬度較低，散熱性和可靠性變良好。此原因在於，石墨粉末能

夠在不阻礙熱傳導路徑形成的情況下抑制銀粉末過度燒結。

【0037】 (E)成分的石墨粉末的平均粒徑為 $3\ \mu\text{m}$ 至 $50\ \mu\text{m}$ ，較佳是 $8\ \mu\text{m}$ 至 $40\ \mu\text{m}$ ，更佳是 $10\ \mu\text{m}$ 至 $30\ \mu\text{m}$ 。如果該平均粒徑小於 $3\ \mu\text{m}$ ，則組成物的黏度上升，處理性惡化；並且，如果該平均粒徑大於 $50\ \mu\text{m}$ ，則會阻礙銀粉末的熱傳導路徑形成，從而組成物的硬化物的熱性能下降。再者，(E)成分中的石墨粉末的平均粒徑是以體積基準計的體積平均粒徑[MV]，其能夠藉由例如日裝機股份有限公司製造的Microtrac MT330OEX來進行測定。

【0038】 (E)成分的天然石墨粉末，是由天然石墨所構成之粒子的集合。天然石墨的主成分是碳。天然石墨的形狀隨著產地等而不同，可列舉：鱗片狀、塊狀、土狀。作為例子，鱗片狀的天然石墨，主要是出產自中國、美國、印度、巴西等的礦山且較大長寬比的石墨。塊狀的天然石墨，是出產自斯里蘭卡的礦山且較小長寬比的石墨。

【0039】 (E)成分的人造石墨粉末，是由人造石墨所構成之粒子的集合。人造石墨，是藉由以約 $3000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高溫來對焦炭等進行處理所獲得的石墨。作為人造石墨的形狀，可列舉：板狀、塊狀等。

【0040】 相對於100質量份(A)成分，(E)成分的摻合量為 $0.3\sim 100$ 質量份，較佳是在 $1\sim 20$ 質量份的範圍內，進一步更佳是在 $2\sim 10$ 質量份的範圍內。如果該摻合量過少，則有時無法對於組成物的硬化物賦予良好的熱性能和可靠

性；並且，如果該摻含量過多，則有時會阻礙銀粉末的熱傳導路徑形成，從而組成物的硬化物的熱性能下降。

【0041】 < 其他成分 >

本發明的熱傳導性矽氧組成物，除了上述(A)～(E)成分以外，還可含有作為任意成分的以下成分。

【0042】 [硬化反應控制劑]

在本發明的組成物中，除了上述(A)～(E)成分以外，能夠使用作為任意成分的以往公知的全部的硬化反應控制劑，該硬化反應控制劑被認為對於加成反應觸媒具有硬化抑制效果。作為這種化合物，可列舉例如：三苯基膦等的含磷化合物；三丁基胺或四甲基乙二胺、苯并三唑等的含氮化合物；含硫化合物；1-乙炔基-1-環己醇等的乙炔系化合物；三烯丙基異氰脲酸；氫過氧化合物；馬來酸衍生物等。藉由硬化反應控制劑而得的硬化延遲效果的程度，隨著硬化反應控制劑的化學結構而有很大的不同。因此，硬化反應控制劑的摻含量，應針對所使用的各個硬化反應控制劑來調整成最適合的量，能夠根據本發明所屬技術領域中具有通常知識者所習知的方法，容易地實行這樣的調整。一般而言，如果該摻含量過少，則室溫時無法獲得本發明組成物的長期儲存穩定性；相反地，如果該摻含量過多，則會阻礙該組成物的硬化。

【0043】 [無機化合物粉末、有機化合物]

作為(D)成分和(E)成分以外的能夠摻合的無機化合物粉末及有機化合物材料，可列舉：鋁、金、銅、鎳、鈮、

鎳、金屬矽等的金屬粉末；鑽石粉末；碳纖維等的碳材料；氧化鋅、氧化鈦、氧化鎂、氧化鋁、氧化鐵、二氧化矽（氣相二氧化矽、結晶性二氧化矽、沉降二氧化矽（precipitated silica）等）等的金屬氧化物粉末；氫氧化鋁等的金屬氫氧化物粉末；氮化硼、氮化鋁等的氮化物粉末；碳酸鎂、碳酸鈣、碳酸鋅等的碳酸鹽；中空填料；倍半矽氧烷；層狀雲母；矽藻土；玻璃纖維；矽氧橡膠粉末；矽氧樹脂粉末等。

【0044】 其中，較佳是較高熱傳導率的無機化合物粉末及有機化合物材料。作為較高熱傳導率的無機化合物粉末及有機化合物材料，可列舉：鋁粉末、氧化鋅粉末、氧化鈦粉末、氧化鎂粉末、氧化鋁粉末、氫氧化鋁粉末、氮化硼粉末、氮化鋁粉末、鑽石粉末、金粉末、銅粉末、鎳粉末、銦粉末、鎳粉末、金屬矽粉末、二氧化矽粉末、及碳纖維。這些無機化合物粉末及有機化合物材料可使用單獨1種，亦可將2種以上併用。

【0045】 這些無機化合物粉末及有機化合物材料的表面，可根據需要而以有機矽烷、有機矽氮烷、有機聚矽氧烷、有機氟化合物等來實施疏水化處理。無機化合物粉末及有機化合物材料的平均粒徑，如果是 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上且 $100\ \mu\text{m}$ 以下，則對於所獲得的組成物的填充率提升，因此較佳是在 $0.5\sim 100\ \mu\text{m}$ 的範圍內，更佳是在 $1\sim 50\ \mu\text{m}$ 的範圍內。又，碳纖維的纖維長度，如果是 $10\ \mu\text{m}$ 以上且 $500\ \mu\text{m}$ 以下，則對於所獲得的組成物的填充率提升，因此較佳是

在 $10 \sim 500 \mu\text{m}$ 的範圍內，更佳是在 $30 \sim 300 \mu\text{m}$ 的範圍內。

【0046】 如果相對於 100 質量份 (A) 成分，無機化合物粉末及有機化合物材料的摻含量為 3000 質量份以下，則組成物的流動性變高，組成物的處理性變良好，因此較佳是 $1 \sim 3000$ 質量份，更佳是 $5 \sim 2000$ 質量份。

【0047】 [其他任意成分]

進一步，本發明的組成物中，作為其他任意成分，可包含例如：一分子中含有 1 個鍵結於矽原子上的氫原子或烯基之有機聚矽氧烷、不含有鍵結於矽原子上的氫原子和烯基的任一者之有機聚矽氧烷、有機溶劑、耐熱性賦予劑、難燃性賦予劑、塑化劑、搖變性賦予劑、染料、防黴劑等。

【0048】 <矽氧組成物的製造方法>

本發明的矽氧組成物的製造方法，只要按照以往公知的矽氧組成物的製造方法即可，並無特別限制。能夠藉由例如下述方式製造：利用 TRI-MIX、TWIN MIX、PLANETARY MIXER (皆為井上製作所股份有限公司製造的混合機的註冊商標)、Ultra mixer (MIZUHO 工業股份有限公司製造的混合機的註冊商標)、HIVIS DISPER MIX (PRIMIX 股份有限公司製造的混合機的註冊商標) 等的混合機，來將上述 (A) ~ (E) 成分、以及根據需要的其他成分混合 10 分鐘 ~ 4 小時。又，可根據需要而一面以 $50 \sim 200^\circ\text{C}$ 的範圍的溫度進行加熱一面進行混合。

【0049】 <矽氧組成物的黏度>

本發明的熱傳導性矽氧組成物，較佳是 25°C 時測得的絕對黏度為 $10 \sim 600 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ，更佳是 $15 \sim 500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ，進一步更佳是 $15 \sim 400 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。藉由絕對黏度在上述範圍內，能夠提供一種良好的脂膏，並且組成物的操作性亦優異。能夠藉由以上述摻合量調配各成分，來獲得該絕對黏度。上述絕對黏度，是使用例如MALCOM股份有限公司製造的型號PC-1TL(10rpm)所測得的結果。

【0050】 < 矽氧組成物的硬化 >

在施加了 0.01 MPa 以上的壓力的狀態下，將以上述方式來進行而獲得的熱傳導性矽氧組成物加熱至 80°C 以上，藉此使本發明的熱傳導性矽氧組成物硬化。以這樣的方式進行而獲得的硬化物的性狀，並無特別限定，可列舉例如：膠體狀、低硬度的橡膠狀、或高硬度的橡膠狀。

【0051】 < 半導體裝置 >

本發明的半導體裝置，在發熱性電子零件與散熱體之間介置有本發明的熱傳導性矽氧組成物的硬化物。較佳是介置 $10 \sim 500 \mu\text{m}$ 的厚度的本發明的熱傳導性矽氧組成物的硬化物(層)。

代表性結構如第1圖所示，但是本發明不限定於此結構。在搭載於基板1上的CPU等的發熱性電子零件2與散熱蓋散熱蓋(lid)等的散熱體4之間介置有本發明的熱傳導性矽氧組成物的硬化物3。由發熱性電子零件2所產生的熱量是藉由前述硬化物3來傳遞至散熱體4，並釋放至外部。

【0052】 < 半導體裝置的製造方法 >

製造本發明的半導體裝置的方法，具有下述步驟：於發熱性電子零件與散熱體之間，在施加了 0.01 MPa 以上的壓力的狀態下，將本發明的熱傳導性矽氧組成物加熱至 80°C 以上。此時，所施加的壓力較佳是 $0.05\text{ MPa} \sim 100\text{ MPa}$ ，更佳是 $0.1\text{ MPa} \sim 100\text{ MPa}$ 。加熱的溫度，較佳是 $100^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ ，更佳是 $120^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ ，進一步更佳是 $140^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 。

[實施例]

【0053】 以下，為了使發明的功效更明確，藉由實施例及比較例來進一步具體地進行說明，但是本發明不限定於這些例子。

黏度、熱阻及Asker C硬度的測定是用以下的方式來實行。

【0054】 [黏度]

組成物的絕對黏度，是使用MALCOM黏度計(PC-1TL型)在 25°C 進行測定。

【0055】 [熱阻]

將各組成物夾入2片 $\phi 12.7\text{ mm}$ 的鋁板之間，並在施加了 0.35 MPa 的壓力的狀態下裝入 150°C 的烘箱中90分鐘，來使各組成物加熱並硬化，而製作熱阻測定用的試驗片，然後測定熱阻。再者，此熱阻測定是藉由NanoFlash(NETZSCH公司製造的商品名，型號：LFA447)來實行。

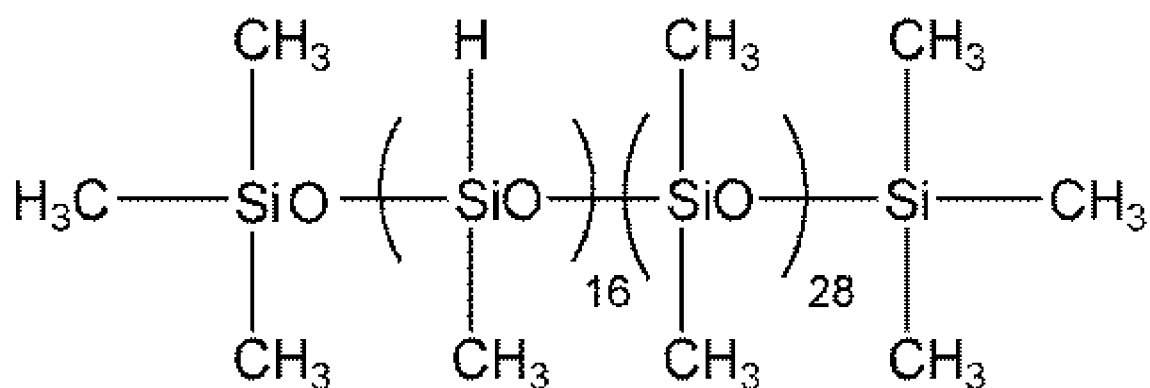
【0056】 [Asker C硬度]

將下述表 1 ~ 3 所記載的實施例 1 ~ 14 及比較例 1 ~ 6 的各組成物澆注到 12 mm 厚的模具中，並在施加了 0.35 MPa 的壓力的狀態下加熱至 150 °C 後，藉由 Bareiss 公司製造的自動硬度計 digi test II，皆在 25 °C 測定 Asker C 硬度。

【0057】 用以形成組成物的各成分如以下所述。

(A) 成分：兩末端被二甲基乙烷基矽基封閉且 25 °C 時的動黏度為 600 mm²/s 的二甲基聚矽氧烷

【0058】 (B) 成分：由下述式表示的有機氫聚矽氧烷 (25 °C 時的黏度為 30 mm²/s)



【0059】 (C) 成分：鉑 - 二乙烯四甲基二矽氧烷錯合物的 (A) 成分溶液 (以鉑原子計含有 1 質量%)

【0060】 (D) 成分

(D-1)：振實密度為 6.6 g/cm³、比表面積為 0.28 m²/g、長寬比為 8 的銀粉末

(D-2)：振實密度為 6.0 g/cm³、比表面積為 0.91 m²/g、長寬比為 3 的銀粉末

(D-3)：振實密度為 3.0 g/cm^3 、比表面積為 $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、長寬比為 30 的銀粉末

【0061】 (E) 成分

(E-1)：平均粒徑為 $18 \mu\text{m}$ 的鱗片狀天然石墨

(E-2)：平均粒徑為 $4 \mu\text{m}$ 的鱗片狀天然石墨

(E-3)：平均粒徑為 $48 \mu\text{m}$ 的鱗片狀天然石墨

(E-4)：平均粒徑為 $10 \mu\text{m}$ 的塊狀天然石墨

(E-5)：平均粒徑為 $10 \mu\text{m}$ 的板狀人造石墨

(E-6)(比較例)：平均粒徑為 $2 \mu\text{m}$ 的鱗片狀天然石墨

(E-7)(比較例)：平均粒徑為 $55 \mu\text{m}$ 的鱗片狀天然石墨

【0062】 (F) 成分：作為硬化反應抑制劑的 1-乙炔基-1-環己醇

【0063】 [實施例 1～14] 及 [比較例 1～6]

依下述表 1～3 所示的組成，並用以下的方式來進行混合，而獲得實施例 1～14 及比較例 1～6 的組成物。

亦即，取(A)和(D)成分到 5 公升行星式混合機(井上製作所股份有限公司製造)中，並加入(C)、(E)及(F)成分，然後在 25°C 加以混合 1.5 小時。繼而，加入(B)成分，並加以混合，以使其均勻，然後對於所獲得的組成物實行上述試驗。結果如表 1～3 所示。

【0064】 [表 1]

	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7
(A)	100	100	100	100	100	100	100
(B)	5	5	5	5	5	5	5
(C)	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7
(D-1)	900	—	—	—	—	—	—
(D-2)	—	1200	600	900	—	1900	350
(D-3)	—	—	—	—	900	—	—
(E-1)	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
(E-2)	—	—	—	—	—	—	—
(E-3)	—	—	—	—	—	—	—
(E-4)	—	—	—	—	—	—	—
(E-5)	—	—	—	—	—	—	—
(E-6)	—	—	—	—	—	—	—
(E-7)	—	—	—	—	—	—	—
(F)	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17
黏度(Pa·s)	100	150	50	70	150	400	12
熱阻(mm ² ·K/W)	0.7	0.8	2.0	1.0	3.0	0.5	3.3
Asker C硬度	65	50	30	40	38	90	20

(A)～(F)成分的摻合量的單位是質量份。

【0065】 [表2]

	實施例8	實施例9	實施例10	實施例11	實施例12	實施例13	實施例14
(A)	100	100	100	100	100	100	100
(B)	5	5	5	5	5	5	5
(C)	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7
(D-1)	—	—	—	—	—	—	—
(D-2)	900	900	900	900	900	900	900
(D-3)	—	—	—	—	—	—	—
(E-1)	—	—	—	—	0.4	0.4	95
(E-2)	4.5	—	—	—	—	—	—
(E-3)	—	4.5	—	—	—	—	—
(E-4)	—	—	4.5	—	—	—	—
(E-5)	—	—	—	4.5	—	—	—
(E-6)	—	—	—	—	—	—	—
(E-7)	—	—	—	—	—	—	—
(F)	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	—	0.17
黏度(Pa·s)	300	200	150	120	50	580	590
熱阻(mm ² ·K/W)	1.5	3.0	1.5	2.5	1.5	1.5	3.8
Asker C硬度	40	38	35	40	55	45	42

(A)～(F)成分的摻合量的單位是質量份。

【0066】 [表3]

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
(A)	100	100	100	100	100	100
(B)	5	5	5	5	5	5
(C)	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7
(D-1)	—	—	—	—	—	—
(D-2)	280	2200	900	900	900	900
(D-3)	—	—	—	—	—	—
(E-1)	4.5	4.5	0.2	110	—	—
(E-2)	—	—	—	—	—	—
(E-3)	—	—	—	—	—	—
(E-4)	—	—	—	—	—	—
(E-5)	—	—	—	—	—	—
(E-6)	—	—	—	—	2	—
(E-7)	—	—	—	—	—	4.5
(F)	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17
黏度(Pa·s)	10	650	40	>1000	>1000	400
熱阻(mm ² ·K/W)	5.5	0.4	1.8	6.0	3.5	6.5
Asker C硬度	10	>95	>95	38	70	25

(A)～(F)成分的摻合量的單位是質量份。

【0067】 實施例1～14的熱傳導性矽氧組成物的絕對黏度在適切的範圍內，從而這些組成物的處理性優異。對這些熱傳導性矽氧組成物進行加壓並加熱所獲得的硬化物的熱阻較小，從而這些硬化物具有較高的散熱性。又，這些硬化物的硬度不會過高，從而這些硬化物作為介置於發熱性電子零件與散熱體之間的硬化物，可靠性較高。

【0068】 銀粉末的摻合量過少之比較例1的熱傳導性矽氧組成物的硬化物的熱阻較大，從而此硬化物的散熱性較低。銀粉末的摻合量過多之比較例2的熱傳導性矽氧組成物的硬化物的硬度較高，從而此硬化物作為介置於發熱性電子零件與散熱體之間的硬化物，可靠性較低。

【0069】 石墨的摻含量過少之比較例3的熱傳導性矽氧組成物的硬化物的硬度較高，從而此硬化物作為介置於發熱性電子零件與散熱體之間的硬化物，可靠性較低。

【0070】 石墨的摻含量過多之比較例4和石墨的平均粒徑過小之比較例5的熱傳導性矽氧組成物的絕對黏度過高，從而這些組成物的處理性較低。

【0071】 石墨的平均粒徑過大之比較例6的熱傳導性矽氧組成物的硬化物的熱阻較大，從而此硬化物的散熱性較低。

【0072】 再者，本發明並不限定於上述實施形態。上述實施形態為例示，任何具有實質上與本發明的申請專利範圍所記載的技術思想相同的構成且發揮相同功效者，皆包含在本發明的技術範圍內。

【符號說明】

【0073】

- 1：基板
- 2：發熱性電子零件（CPU）
- 3：熱傳導性矽氧組成物的硬化物（層）
- 4：散熱體（散熱蓋）

【生物材料寄存】

國內寄存資訊（請依寄存機構、日期、號碼順序註記）

無

國外寄存資訊（請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記）

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種熱傳導性矽氧組成物，其含有下述(A)、(B)、(C)、(D)及(E)成分：

100質量份的(A)有機聚矽氧烷，其一分子中含有至少2個的鍵結於矽原子上的烯基；

(B)有機氫聚矽氧烷，其一分子中含有至少2個的鍵結於矽原子上的氫原子，該(B)成分的量是相對於全組成物中的每1莫耳烯基，(B)成分中的鍵結於矽原子上的氫原子的量成為0.2~10莫耳的量；

(C)矽氫化反應用觸媒，其相對於(A)和(B)成分的合計量，換算成觸媒金屬元素並以質量基準計為0.1~2000ppm；

300~20000質量份的(D)銀粉末，其振實密度為 3.0 g/cm^3 以上，比表面積為 $2.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下，且長寬比為1~30；

1~20質量份的(E)天然石墨粉末或人造石墨粉末，其平均粒徑為 $3\text{ }\mu\text{m}\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 。

【請求項2】 一種半導體裝置，其具備發熱性電子零件及散熱體，該半導體裝置的特徵在於，在前述發熱性電子零件與前述散熱體之間介置有請求項1所述之熱傳導性矽氧組成物的硬化物。

【請求項3】 一種半導體裝置的製造方法，其特徵在於，具有下述步驟：於發熱性電子零件與散熱體之間，在施加了0.01MPa以上的壓力的狀態下，將請求項1所述之熱

傳導性矽氧組成物加熱至 80 °C 以上。

【發明圖式】

第1圖

