



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 20 357 T2** 2006.02.23

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 982 392 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 20 357.0**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 304 369.4**

(96) Europäischer Anmeldetag: **04.06.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **01.03.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **22.09.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **23.02.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C10M 169/00** (2006.01)

**C08K 3/00** (2006.01)

**H01L 23/373** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**23573198**      **21.08.1998**      **JP**

(73) Patentinhaber:

**Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP**

(74) Vertreter:

**Lindner Blaumeier & Kollegen Patent- und  
Rechtsanwälte, 90402 Nürnberg**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FR, GB**

(72) Erfinder:

**Takahashi, Takayuki, Matsuidacho, Gunma-Ken,  
JP; Yamada, Kunihiro, Matsuidacho, Gunma-Ken,  
JP; Isobe, Kenichi, Matsuidacho, Gunma-Ken, JP**

(54) Bezeichnung: **Wärmeleitende Schmiermittelzusammensetzung und damit ausgerüstete Halbleitervorrichtung**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein wärmeleitendes Material und insbesondere auf eine Schmiermittelzusammensetzung mit hoher thermischer Gleitfähigkeit, die ein effektives Ableiten von Hitze von elektronischen Teilen ermöglicht und darüber hinaus auf eine Halbleitervorrichtung bei der die vorerwähnte wärmeleitende Schmiermittelzusammensetzung verwendet wird, um wirksam die Hitze von den elektronischen Bauteilen der Halbleitervorrichtung abzuleiten und auf diese Art und Weise zu verhindern, dass die elektronischen Bauteile einen beträchtlichen Abfall ihres Leistungsvermögens erleiden und Schäden verursachen, infolge eines Ansteigens ihrer Temperatur.

**[0002]** Die meisten elektronischen Bauteile erzeugen bei jeder Benutzung Wärme, sodass die Entfernung dieser erzeugten Wärme für ihre normale Betriebsfunktion notwendig ist. Mit der Absicht, die von elektronischen Bauteilen erzeugte Wärme zu entfernen, sind bereits viele Maßnahmen vorgeschlagen worden. Bei elektronischen Miniaturbauteilen, speziell elektronischen Vorrichtungen mit integrierten Schaltkreiselementen sind bereits thermisch leitfähige Materialien, wie beispielsweise wärmeleitende Schmiermittelzusammensetzungen und eine wärmeleitende Schicht als Wärmeableitmittel vorgeschlagen worden (japanische Tokkai Sho 56-28264 und japanische Tokkai Sho 61-157587, wobei der Ausdruck „Tokkai“ eine „nicht geprüfte veröffentlichte Patentanmeldung“ bedeutet).

**[0003]** Im allgemeinen umfasst eine elektronische Vorrichtung integrierte Schaltkreiselemente und kappenförmige Bauteile um diese zu schützen und darüber hinaus ist ein thermisch leitendes Material vorgesehen, sodass dieses im Kontakt mit dem Schaltkreiselement und dem Wärmeableitenden Teil oder indirekt über gewisse Materialien (siehe [Fig. 1](#)) in Kontakt sind. Demzufolge wird die von einem integrierten Schaltkreiscip während des Betriebs erzeugte Wärme an das wärmeleitende Material übertragen und dann direkt oder indirekt dem -wärmeableitenden Bauteil zugeführt, von dem dann die Wärme weiter abgegeben wird.

**[0004]** Im Zusammenhang mit wärmeleitenden Materialien wie sie oben angesprochen worden sind, ist bereits eine wärmereduzierende Schmiermittelzusammensetzung von einem Typ, der Silikonöl als Basismaterial und Zinkoxid oder Tonerdepulver als Verdickungsmittel verwendet, bekannt (japanische Tokko Sho 52-33272 und japanische Tokko Sho 59-52195, wobei der Ausdruck „Tokko“ eine „geprüfte Patentveröffentlichung“ bedeutet). In den letzten Jahren ist Aluminiumnitrid als Verdickungsmittel entwickelt worden, das eine weitere Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit ermöglicht (so beschrieben beispielsweise in japanischer Tokkai Sho 52-125506).

**[0005]** Der zulässige Gehalt an Aluminiumnitrid in einem Silikonöl als Basisöl ist jedoch innerhalb sehr enger Grenzen beschränkt, und liegt in der Größenordnung von 50–95 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile des Silikonöls, infolge seiner unzureichenden Ölhaltbarkeit, sodass die daraus resultierende Schmiermittelzusammensetzung keine große Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit erfährt durch die Verwendung von Aluminiumnitrid anstelle eines anderen bekannten Verdickungsmittels, obgleich das Aluminiumnitrid selbst eine hohe Wärmeleitfähigkeit aufweist.

**[0006]** In der japanischen Tokkai Sho 56-28264 ist ein wärmeleitendes thixotropisches Material beschrieben, umfassend einen flüssigen Organosilikonträger, Kieselerdefasern in einer wirksamen Menge zur Verhinderung des Ausschwitzens des flüssigen Trägers und ein wärmeleitungsförderndes Pulver, ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus dendritischem Zinkoxid, dünnblättrigem Aluminiumnitrid, dünnblättrigem Bornitrid und einer Mischung aus zwei oder mehr dieser Stoffe. Von diesem Material kann aber eine ausreichende Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit nicht erwartet werden, da es unvermeidlich ist, den Aluminiumnitridpulvergehalt zu reduzieren, infolge der Beimischung von sphärischen Kieselerdefasern als wesentliche Komponente zur Erhöhung der Ölhaltigkeit.

**[0007]** Dieser Nachteil kann durch Verwendung einer Kombination eines speziellen Organopolysiloxans mit einem sphärischen Aluminiumnitridpulver mit hexagonaler Kristallform und Korngrößen in einem spezifischen Rahmen zur Ermöglichung eines sehr hohen Anteils von Aluminiumnitrid im Silikonöl verringert werden (japanische Tokkai Hei 2-153995). Aluminiumnitrid ist jedoch ein sehr hartes Material mit einer Mohshärte von 7 bis 9 und es liegen daher Zwischenräume zwischen Aluminiumnitridkörnern vor, wenn diese raue Körner sind. Aus diesem Grund ist der durch ein solches Erhöhen des Aluminiumnitridpulvergehalts erzielte Effekt der Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit kleiner als erwartet. Speziell ist die Wärmeleitfähigkeit, die dabei erreicht wird, in der Größenordnung von 2,3 W/mK, was immer noch unbefriedigend ist.

**[0008]** Als eine Maßnahme um dieses Problem zu lösen ist die kombinierte Verwendung von feinem und gro-

dem Aluminiumnitridpulver vorgeschlagen worden (japanische Tokkai Hei 3-14873). Während die Wärmeleitfähigkeit in diesem Fall erhöht ist, ist die resultierende Zusammensetzung zu schlecht in ihrer Konsistenz (zu hart) als Schmiermittelzusammensetzung, sodass es im Ergebnis ungeeignet ist für einen praktischen Gebrauch.

**[0009]** Darüber hinaus existieren Vorschläge dahingehend, dass Organopolysiloxane, die anorganische Füllstoffe in großen Mengen erhalten können, als Basisöl verwendet werden und dass sie kombiniert werden mit wenigstens einem anorganischen Füllmittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (zum Beispiel japanische Tokkai Hei 2-212556 und japanische Tikkai Hei 3-162493). Diese Zusammensetzungen sind jedoch nach wie vor unbefriedigend im Hinblick auf die Erreichung eines zufriedenstellenden Niveaus eines wärmeleitenden Schmiermittels.

**[0010]** Die Erfinder haben bereits eine wärmeleitende Zusammensetzung entwickelt, die eine Kombination eines Aluminiumnitridpulvers mit einem Zinkoxidpulver benutzt, um hohe Wärmeleitfähigkeit und ausgezeichnete Dispensiereigenschaften zu erzielen und dies auch zum Patent angemeldet. Nun aber besteht ein steigender Bedarf für Zusammensetzungen mit höherer Wärmeleitfähigkeit als diese Zusammensetzungen.

**[0011]** In den vergangenen Jahren sind auf der anderen Seite elektronische Geräte mit ungesiegelten Siliziumchips verwendet worden. In einem Fall, in dem eine wärmeleitende Zusammensetzung unter Verwendung von Aluminiumnitridpulver als hartes Füllmittel auf die Siliziumoberfläche solcher Chips angewendet worden ist, hat es sich herausgestellt, dass die harten Füllmittel in Verbindung mit der Siliziumoberfläche Schwierigkeiten verursachen. Aus diesem Grund ist die Forderung nach Zusammensetzungen aufgetaucht, welche keine Beschädigung der Siliziumoberfläche zur Folge haben.

**[0012]** EP-A-696630 beschreibt eine Zusammensetzung, umfassend ein organisches Material und bis zu 50 Vol.-% eines feinen Pulvers aus hochwärmeleitfähigem Material, wobei ein bevorzugtes feines Pulver Aluminiumpulver ist. Die GB-A-1441433 und GP-A-1480931 beschreiben wärmeleitende Schmiermittelzusammensetzungen.

#### Zusammenfassung der Erfindung

**[0013]** Als Ergebnis unserer intensiven Studien wärmeleitender Zusammensetzungen mit verbesserten Verteileigenschaften und verbesserter Wärmeleitung die darüber hinaus keine Beschädigungen der Oberfläche der Siliziumchips verursachen, wurde herausgefunden, dass gute Resultate erhalten werden können durch Kombinieren eines speziellen Basisöls mit bestimmten Mengen einer besonderen metallischen Aluminiumpulvermischung, wodurch die vorliegende Erfindung erreicht wird.

**[0014]** Ein erstes Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Schaffung einer wärmeleitenden weichen Schmiermittelzusammensetzung mit hoher Wärmeleitfähigkeit und ausgezeichneter Verteilfähigkeit und der zusätzlichen Eigenschaft, dass sie keine zusätzliche Beschädigung der Siliziumoberfläche verursacht.

**[0015]** Ein zweites Ziel der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass bei einer hochwirksamen Halbleitervorrichtung verhindert wird, dass die Wärme erzeugenden elektronischen Bauteile überhitzt werden können.

**[0016]** Die vorstehend angesprochenen Ziele der vorliegenden Erfindung werden erreicht mit einer wärmeleitenden Schmiermittelzusammensetzung, umfassend (A) 100 Gewichtsteile eines Basisöls und (B) 500 bis 1200 Gewichtsteile von metallischem Aluminiumpulver, wobei das genannte Aluminiumpulver eine 9:1 bis 1:9 Gewichtsmischung von feinem metallischem Aluminiumpulver mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 0,5 bis 5 µm und grobem metallischem Aluminiumpulver mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 10 bis 40 µm ist, sowie einer Halbleitervorrichtung, die die vorbeschriebene Schmiermittelzusammensetzung benutzt.

**[0017]** Gemäß der vorliegenden Erfindung weist die erhaltene Schmiermittelzusammensetzung eine hohe Wärmeleitfähigkeit auf und kann sicher auf empfindliche Halbleitermaterialien aufgebracht werden ohne die Oberfläche des mit dieser Zusammensetzung in Kontakt kommenden Materials zu beschädigen, da der verwendete anorganische Füllstoff die nötige Sanftheit der Schmiermittelzusammensetzung sicherstellt. Wenn die erfindungsgemäße wärmeleitende Schmiermittelzusammensetzung auf Wärme erzeugende elektronische Bauteile aufgebracht wird, die nicht abgedeckte Siliziumoberflächen aufweisen, erhalten die Halbleitervorrichtungen ausgezeichnete Wärmeabführeigenschaften.

## Kurze Beschreibung der Zeichnung

**[0018]** **Fig. 1** zeigt ein Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung, bei dem eine Halbleitervorrichtung mit wärmeerzeugenden elektronischen Bauteilen (mit nicht abgedeckter Siliziumoberfläche) wie beispielsweise ein integriertes Schaltkreiselement, und ein Füllkörper mittels einer erfindungsgemäßen wärmeleitenden Schmiermittelzusammensetzung laminiert sind. Das Bezugszeichen **1** bezeichnet dabei ein wärmeleitendes Schmiermittel, **2** bezeichnet die wärmeerzeugenden elektronischen Bauteile (Halbleiterelemente und eine Umhüllung), **3** bezeichnet ein gedrucktes Schaltkreissubstrat, **4** eine Kühlkörper und **5** bezeichnet Klammern.

## Ausführliche Beschreibung der Erfindung

**[0019]** Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendeten Basisöle müssen folgende Eigenschaften aufweisen:

- 1) Geeignete Viskosität, einschließlich eines leichten Veränderns der Viskosität mit der Temperatur und eine Verfestigung bei niedrigen Temperaturen (niedriger Gießpunkt),
- 2) geringe Flüchtigkeit bei hohen Temperaturen und eine hohe Entzündungstemperatur,
- 3) hohe Stabilität gegen Oxidation und befriedigende thermische Stabilität, insbesondere gute Verträglichkeiten mit Antioxidantien und keine Veränderungen in Farbe und Eigenschaften beim Aufheizen auf etwa 200°C,
- 4) gute Schmierfähigkeit,
- 5) nahezu keine schlechten Einflüsse auf umgebende Materialien, insbesondere keine Zerstörungswirkung auf Abdichtmaterialien, einen Harz- oder Keramikdeckel oder dergleichen und
- 6) eine gute Affinität gegenüber Füllstoffen (Verdickungsmitteln).

**[0020]** Von den Basisölen mit den vorstehend angesprochenen Eigenschaften sind Mineralöle, wie sie im Allgemeinen als Schmieröle eingeschätzt werden wie z.B. Na-Naphtheneöl und Paraffinöl für die erfindungsgemäße Zwecke einsetzbar. Speziell sind synthetische Silikonöle, wie beispielsweise Silikonöle mit Methylgruppen und solche mit Phenylgruppen als Basisöle des Schmiermittels geeignet, das bei Temperaturen verwendet werden soll, die einen weiten Bereich überdecken. Darüber hinaus können auch synthetische Öle wie fluorinierte Hydrocarbonöle als Basisöle verwendet werden wegen ihrer verbesserten Eigenschaften hinsichtlich Fluidität, Viskositätsindex und thermischer Stabilität gegenüber Mineralölen.

**[0021]** Das flüssige Silikon als Basisöl für die vorliegende Erfindung kann aus bekannten Silikonen ausgewählt werden, die bei Raumtemperatur flüssig sind, wie beispielsweise Organopolysiloxane, Polyorganosilalkylene, Polyorganosilane und Copolymere davon. Jedoch ist die Verwendung von Organopolysiloxanen vorteilhaft vom Standpunkt der Sicherstellung der Wärmebeständigkeit, der Stabilität und der elektrischen Isolation. Speziell sind Organopolysiloxane, wiedergegeben durch die Formel  $R^1_a SiO_{(4-a)/2}$ , gegenüber anderen Organopolysiloxanen bevorzugt.  $R^1$  in dieser Formel bedeutet ein Wasserstoffatom, eine Hydroxylgruppe oder eine Gruppe ausgewählt aus monovalenten organischen Gruppen und alle  $R^1$ -Gruppen können entweder die gleiche oder auch verschiedene Gruppen sein.

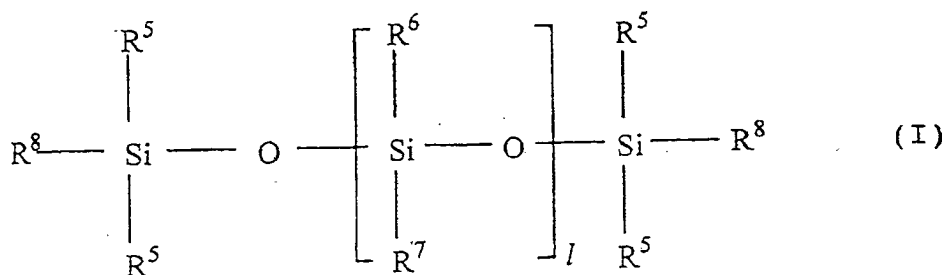
**[0022]** Beispiele einer monovalenten organischen Gruppe für den Bestandteil  $R^1$  umfassend substituierte oder nichtsubstituierte monovalente Hydrocarbongruppen mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Alkylgruppen (z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl und Octadecyl), Zykoalkylgruppen (z.B. Zylohexyl), Alkenylgruppen (z.B. Vinyl und Allyl), Arylgruppen (z.B. Phenyl, Naphtenyl und Tölyl) und Gruppen die gebildet sind durch Substituieren eines oder mehrerer Hydrogenatome, Cyanogruppen, Hydroxylgruppen und/oder anstelle eines oder aller Wasserstoffatome, die an Kohlenstoffatomen in den oben angesprochenen Gruppen hängen (z.B. Chloromethyl, 3,3,3-Trifluorpropyl, Cyanopropyl, Phenol und behinderte Phenolgruppen), und Aminogruppen enthaltend Hydrocarbongruppen, Polyether, Gruppen mit Hydrocarbongruppen und Epoxy gruppenenthaltende Hydrocarbongruppen. Von diesen Gruppen sind eine Methylgruppe, eine Phenyl- und eine Alkylgruppe mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen über alle anderen im Sinne der vorliegenden Erfindung bevorzugt. Darüber hinaus ist "a" in der obigen Formel eine Zahl zwischen 1.8– 2.3.

**[0023]** Zum Erhalt befriedigender Schmiereigenschaften ist es wünschenswert, dass die Viskosität der vorstehenden Organopolysiloxane zwischen 50 und 500,000 cs, speziell zwischen 50 und 300,000 cs bei 25° C liegt. Liegt die Viskosität unter 50 cs bei 25° C, so zeigt das erhaltene Schmiermittel eine starke Neigung zur Ölseparation. Ist dagegen die Viskosität oberhalb 500,000 cs bei 25° C, so weist das hergestellte Schmiermittel eine so hohe Viskosität auf, dass es hinsichtlich der Verteileigenschaften auf einem Substrat beträchtlich verschlechtert ist.

[0024] Die vorstehend erwähnten Organopolysiloxane können lineare, verzweigte als auch zyklische Strukturen aufweisen. Bei Verwendung als Basisöl müssen sie nicht notwendigerweise alleine verwendet werden, sondern können auch als eine Mischung von zwei oder mehr Organopolysiloxanen eingesetzt werden. Obgleich "a" einen Wert zwischen 1.8 und 2.3 ist, ist es für das Organopolysiloxan bevorzugt, dass "a" im Bereich 1.9 bis 2.1 liegt, da dieser Bereich es gestattet, dass das Organopolysiloxan eine lineare Struktur oder eine dieser nahe kommenden Struktur aufweist.

[0025] Geeignete Beispiele für solch ein Organopolysiloxan umfassen Dimethylpolysiloxan, Diethylpolysiloxan, Methylphenylpolysiloxan, Dimethylsiloxane-Diphenylsiloxan Copolymer und Alkyl-modifizierte Methylpolysiloxane. Speziell Homopolymere und Copolymere bestehend aus Dimethylsiloxaneinheiten, Alkylmethylsiloxaneinheiten, Methylphenylsiloxaneinheiten und/oder Diphenylsiloxaneinheiten, die an ihren Molekülkettenenden durch Trimethylsilyl oder Dimethylhydrosilylgruppen blockiert sind, sind gegenüber allen anderen bevorzugt.

[0026] Insbesondere werden solche Organopolysiloxane wiedergegeben durch die nachfolgende Formel (I):



[0027] Darin bedeuten R<sup>5</sup>-Gruppen Gruppen die ausgewählt sind aus monovalenten nichtsubstituierten oder substituierten Hydrocarbongruppen mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Alkylgruppen (z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Amyl, Octyl, u.s.w.), Alkenylgruppen (z.B. Vinyl, Allyl, u.s.w.), Arylgruppen (z.B. Phenyl, Toly u.s.w.) und Gruppen gebildet durch Substituieren von Halogenatomen, Cyanogruppen, Hydroxylgruppen und/oder Gestelle von Wasserstoffatomen, die an Kohlenstoffatomen der oben angesprochenen Gruppen gebunden sind (z.B. Chloromethyl, 3,3,3-Trifluoropropyl, Cyanopropyl, Phenol, behinderte Phenol u.s.w.); R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup>-Gruppen können jeweils die gleiche Gruppe oder auch verschiedene Gruppen sein und jede von ihnen steht für die gleichen monovalenten Hydrocarbongruppen, wie sie R<sup>5</sup> repräsentiert, eine Aminogruppen enthaltende Carbongruppe, eine Polyethergruppen enthaltende Hydrocarbongruppe oder eine Epoxygruppen enthaltende Hydrocarbongruppe; R<sup>8</sup> ist ein Wasserstoffatom einer Hydroxylgruppe, die gleiche monovalente Hydrocarbongruppe wie sie R<sup>5</sup> wiedergibt oder die gleiche monovalente Hydrocarbongruppe, wie sie R<sup>6</sup> oder R<sup>7</sup> wiedergibt; und l ist eine positive Zahl zur Sicherstellung der Viskosität zwischen 50 und 500,000 cs bei 25° C.

[0028] Es ist wünschenswert, dass die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendeten Organopolysiloxane an den Molekülkettenenden durch Trimethylsilylgruppen blockiert sind. Für R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> ist jeweils eine Alkylgruppe wie Methyl oder Ethyl, eine Arylgruppe wie beispielsweise Phenyl oder Toly oder eine Gruppe, gebildet durch Substituierung von Hydroxylgruppen anstelle eines oder mehrerer Wasserstoffatome der oben angesprochenen Gruppen, speziell einer Methylgruppe, einer Phenylgruppe oder einer Alkylgruppe mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen, bevorzugt im Hinblick auf die Einfachheit der Synthese, der thermischen Beständigkeit und der elektrischen Isoliereigenschaften des erhaltenen Öls.

[0029] Diese Organopolysiloxanöle enthalten jedoch im Allgemeinen Siloxane mit niedrigem Molekulargewicht, die höchstens 12 Siloxaneinheiten in einem Verhältnis von 10 % aufweisen, da sie als Gleichgewichtsmischung von Polysiloxanen mit verschiedenen Polymerisationsgraden während des Polymerisationsprozesses erhalten werden. Aus diesem Grund werden diese Siloxane mit niedrigem Molekulargewicht im Allgemeinen aus den Syntheseprodukten durch eine Trennbehandlung bei einer Temperatur von 120–250° C unter reduziertem Druck entfernt.

[0030] Auch nach der Trennbehandlung bleiben jedoch die Siloxane mit niedrigem Molekulargewicht in einer Menge von 500 bis 20,000 ppm zurück. Diese Siloxane mit niedrigem Molekulargewicht haben eine starke Absorptionskraft, verglichen mit nicht polaren brennbaren Gasen, sodass ihre Dämpfe von verschiedenen elektrischen Kontaktteilen stark absorbiert werden. Die Siloxane mit niedrigem Molekulargewicht, die an elektrischen Kontaktteilen absorbiert werden, werden umgewandelt in SiO<sub>2</sub> × nH<sub>2</sub>O durch einen Oxidationsprozess und sammelt sich weiter an in Form von αSiO<sub>2</sub> an der Oberfläche der Kontaktteile, was zu Kontaktschwierigkeiten führt. Daher ist die Anwesenheit von Siloxanen mit niedrigem Molekulargewicht in Organopolysiloxanöl

bereits als unerwünscht erkannt worden.

**[0031]** Darüber hinaus ist es auch bekannt, dass solche Schwierigkeiten verhindert werden können, wenn man den Gehalt von Siloxanen mit niedrigem Molekulargewicht mit nicht mehr als 12 Siloxaneinheiten auf höchstens 50 ppm reduziert.

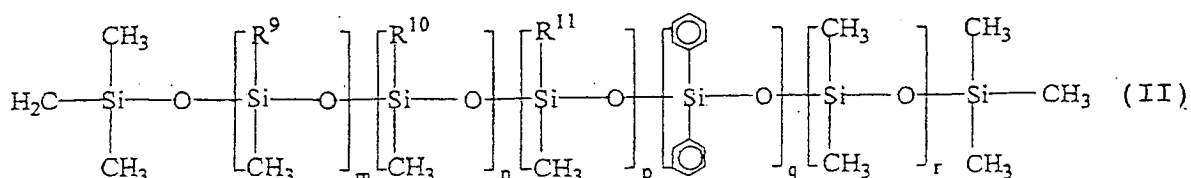
**[0032]** Das Entfernen der vorstehend angesprochenen Siloxanen mit niedrigem Molekulargewicht kann bewerkstelligt werden dadurch, dass man das Organopolysiloxanöl einer Ausdampfbehandlung bei hohen Temperaturen von 150–300°C unter verringertem Druck von 50 mmHg oder darunter in einer Art Atmosphäre von getrocknetem Stickstoffgas unterwirft oder durch Extrahieren der im Organopolysiloxanölprodukt enthaltene Siloxane mit niedrigem Molekulargewicht mit einem Alkohol- oder Ketonlösungsmittel. Auf diese Art und Weise kann der Gehalt jedes niedrigmolekulargewichtigen Siloxans im Organopolysiloxanölprodukt auf weniger als 50 ppm reduziert werden und der Gesamtgehalt an Siloxanen mit niedrigem Molekulargewicht 2–12 Siloxaneinheiten kann auf weniger als 500 ppm reduziert werden.

**[0033]** Das Organopolysiloxanölprodukt, das oben erwähnt wurde, kann durch bereits bekannte Verfahren erhalten werden. So kann beispielsweise Dimethylpolysiloxanöl dadurch produziert werden, dass man ein niedermolekulares zyklisches Siloxan wie Oktumethylcyclotetrasiloxan oder Dekamethylcyclopentasiloxan einer Ringöffnungsreaktion in Anwesenheit eines sauren Katalysators unterwirft, wie beispielsweise Schwefelsäure, Chlorschwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, aktivierter Ton, saurer Ton oder Trifluoressigsäure oder einem alkalischen Katalysator wie beispielsweise Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, Rubidiumhydroxid, Cesiumhydroxid, Kaliumoxid, Kaliumacetat oder Kaliumsilanolat, und dann das Reaktionsprodukt polymerisiert.

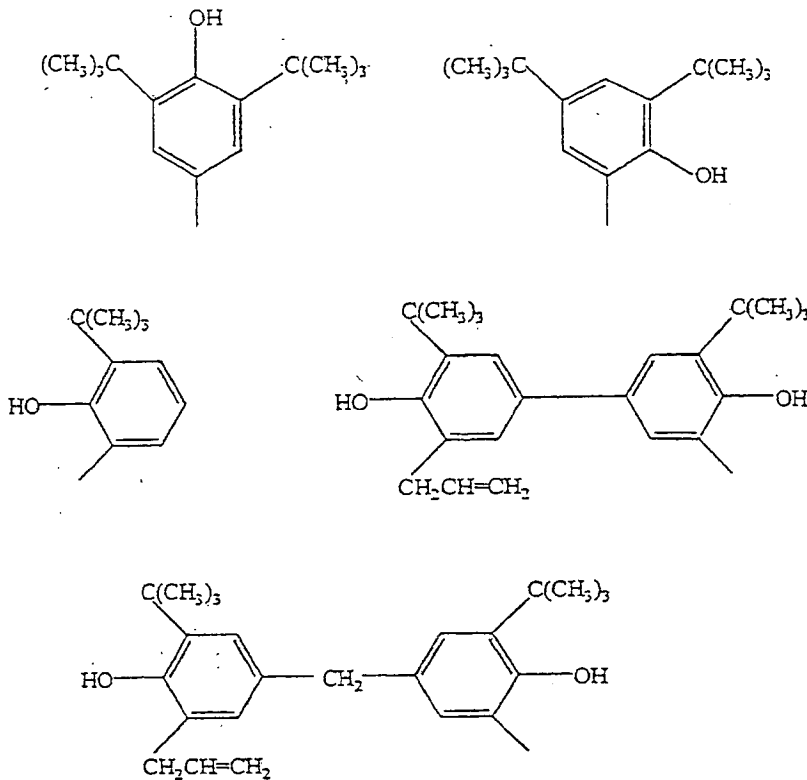
**[0034]** Um ein Dimethylpolysiloxanöl zu produzieren das die beabsichtigte Viskosität durch Steuerung des Polymerisationsgrades beim vorherstehend beschriebenen Verfahren aufweist, kann ein Siloxan mit niedrigem Molekulargewicht mit einer thermischen Blockiergruppe, wie beispielsweise Hexamethyldisiloxan, Octamethyltrisiloxan oder Decamethyltetrasiloxan, bei Stufe der Polymerisation beigefügt werden.

**[0035]** Zur Produktion von Organopolysiloxanen mit funktionalen Gruppen können andererseits die Aminogruppen enthaltenden Organopolysiloxane durch eine Dealkoholisierungskondensationsreaktion zwischen Organopolysiloxanen mit wenigstens einer Silanolgruppe und Aminogruppen enthaltenden Alkoxysilanen produziert werden und die Epoxygruppen- oder Polyethergruppen-enthaltenden Organopolysiloxane können hergestellt werden durch die Additionsreaktion zwischen Verbindungen, die beide eine Epoxy- oder Polyethergruppe und eine ungesättigte Gruppe wie eine Vinylgruppe im gleichen Molekül enthalten, und Organohydrogenopolysiloxanen mit hydrogengebundenen Siliziumatomen in Anwesenheit eines Platinkatalysators.

**[0036]** Vom Standpunkt der Verbesserung, das heißt einer thermische Widerstandsfähigkeit, kann R<sup>5</sup> in Formel (I) eine monovalente substituierte Hydrocarbongruppe sein mit einer behinderten Phenolstruktur wie sie in der japanischen Tokko Hei 3-131692 beschrieben ist. Spezielle Beispiele von Organopolysiloxanen mit solchen R<sup>5</sup>-Gruppen umfassen Organopolysiloxane, die durch die nachfolgende Formel (II) wiedergegeben sind, wobei aber diese Beispiele keinerlei Beschränkung hinsichtlich des Schutzzumfangs der vorliegenden Erfindung darstellen soll:



**[0037]** Dabei ist R<sup>9</sup> -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, -C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, -C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, -C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, -C<sub>15</sub>H<sub>31</sub> oder -C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>; R<sup>10</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>-Q; s ist eine ganze Zahl von 1 bis 6; Q ist eine Gruppe, ausgewählt aus den nachfolgenden monovalenten organischen Gruppen mit behinderten Phenolstrukturen,

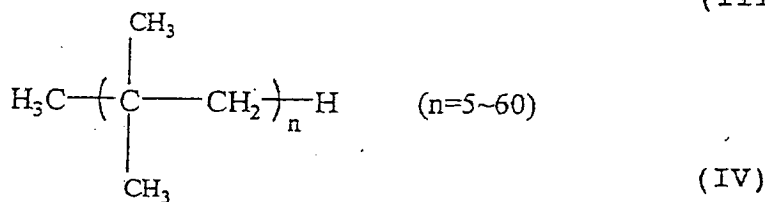
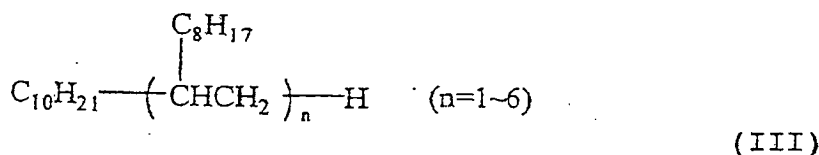


$R^{11}$  ist eine 2-Phenylethylgruppe oder eine 2-Phenylpropylgruppe; und  $m$ ,  $n$ ,  $p$ ,  $q$  und  $r$  sind jeweils eine Zahl, die die nachfolgenden Gleichungen erfüllt:  $0 \leq m \leq 1.000$ ,  $0 \leq n \leq 100$ ,  $0 \leq p \leq 1.000$ ,  $0 \leq q \leq 1.000$ ,  $0 \leq r \leq 2.000$  und  $5 \leq M + N + P + Q + R \leq 2.000$ .

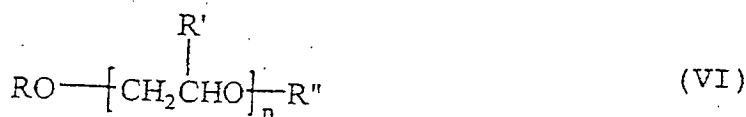
**[0038]** Vom Standpunkt der Konsistenz und der Verteilgeeignetheit die notwendig ist für eine Siliconschmiermittelzusammensetzung ist es wünschenswert, dass das bei der vorliegenden Erfindung verwendete flüssige Silicon eine Viskosität im Bereich von 50 bis 500.000 cs, insbesondere 50 bis 300.000 cs bei 25°C aufweist.

**[0039]** Beispiele von Mineralöl und synthetischem Öl, das als Basisöl für die vorliegende Erfindung verwendbar ist, umfassen Paraffinöl, Naphthenöl,  $\alpha$ -Olefinoligomere (Poly- $\alpha$ -Olefine), Polybutenen (Polyisobutylene), Alkylbenzen, Polyalkylenglykole (Polyglykol, Polyether, Polyalkylenoxide), Diester (dibasischer Säureester), Polyolester (Neopentylpolyolester und behinderte Ester), Phosphorsäureester (Phosphatester), fluorierte Verbindungen, wie beispielsweise Chlorfluorcarbon, Fluorester und Perfluoralkylether (Fluorpolyglykol, Perfluorpolyether, Polyperfluoralkylether), und Polyphenylether.

**[0040]** Was die oben angesprochenen synthetischen Öle anlangt, so umfassen die  $\alpha$ -Olefinoligomere solche, die wiedergegeben sind durch die nachfolgende Formel (III), die Polybutene umfassen solche, wiedergegeben durch die nachfolgende Formel (IV), die Alkylbenzene umfassen solche, die wiedergegeben sind durch die nachfolgende Formel (V) und die Polyalkylenglykole umfassen solche, wie sie wiedergegeben sind durch die nachfolgende Formel (VI):



$R, R': \text{C}_{10-18}$  alkyl



**[0041]** In der obigen Formel (VI) sind R und R'' jeweils ein Wasserstoffatom oder eine  $\text{C}_{1-20}$  Alkylgruppe, R' ist H oder  $\text{CH}_3$  und n liegt zwischen 5 und 100. Im allgemeinen ist der Polyalkylenglykol in Formel (VI) Polyethylen oder Polypropylenglykol mit Wasserstoffatomen oder Methylgruppen wie R und R''. Darüber hinaus kann ein Copolymer dieser beiden Glykole sein.

**[0042]** Die Diester (dibasische Säureester) werden im allgemeinen hergestellt durch eine Veresterungsreaktion zwischen Alkohol und dibasischen Säuren wie nachfolgend gezeigt:  $2 \text{ROH} + \text{HOOCR}'\text{COOH} \rightarrow \text{ROOCR}'\text{COOR} + 2 \text{H}_2\text{O}$  worin R entweder H oder eine  $\text{C}_{4-18}$  Alkylgruppe und R' eine  $\text{C}_{4-18}$  Alkylgruppe oder eine Arylgruppe ist.

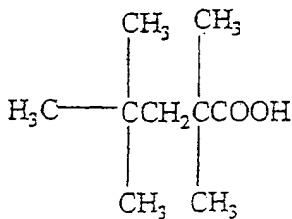
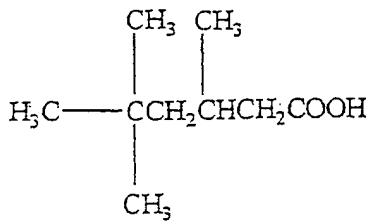
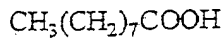
**[0043]** Die zweibasischen Säuren, die als Startermaterial verwendet werden, sind im allgemeinen solche, wie sie wiedergegeben werden durch die Formel  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ , wobei diese Beispiele umfassen Adipinsäure ( $n = 4$ ), Azelainsäure ( $n = 7$ ), Sebacinsäure ( $n = 8$ ) und Dodecandiacid ( $n = 10$ ). Die in Verwendung mit diesen Säuren verwendeten Alkohole sind  $\text{C}_{7-13}$  primäre Alkohole mit einer Seitenkette, darunter als Beispiel 2-Ethylhexanol ( $\text{C}_8$ ), Isodecanol ( $\text{C}_{10}$ ) und Tridecanol ( $\text{C}_{13}$ ).

**[0044]** Durch Verwendung dieser Säuren und Alkohole in verschiedenen Kombinationen können verschiedene Diester erhalten werden. Beispiele solcher Diester umfassen Diisodecylphthalat, Di-2-Ethylhexylphthalat, Dibutylphthalat, Diisodecyladipat, Diisononyladipat, Diisobutyladipat, gemischte Säureester von 2-Ethylhexanol, Di-2-Hexylsebacat, Dibutylsebacat, Di-2-Ethylhexylazelat, Di-n-Hexylazelat, Di-2-Hexyldodecanoat und Dibutoxyethoxyethyladipat.

**[0045]** Die Polyolester, einschließlich Neopentylpolyolester und behinderte Ester, sind monobasische Fettsäureester polyhydriker Alkohole, wie beispielsweise Neopentylpolyole.

**[0046]** Beim Herstellen der Polyolester können Neopentylpolyole, die anstatt der Materialien für die Synthese von Alkydharz und oberflächenaktiven Mitteln Massen hergestellt werden, als Rohmaterialien von polyhydriken Alkoholen verwendet werden. Speziell Neopentylglykol (NPG), Trimethylolpropan (TMP), Trimethylolethan (TME), Pentaerithritol (PE) und Dipentaerithritol (DPE) können als Neopentylpolyole verwendet werden.

**[0047]** Die als die anderen Ausgangsmaterialien in der Polyolestersynthese verwendbaren monobasischen Fettsäuren umfassen geradkettige und verzweigte  $\text{C}_{3-13}$  Carboxylsäuren. Z.B. sind als  $\text{C}_9$  Carboxylsäuren die nachfolgenden Säuren beispielhaft aufgeführt, die eine gerade Kettstruktur aufweisen, eine verzweigte Struktur und eine Struktur mit einem Neopentyltyp der Verzweigung:

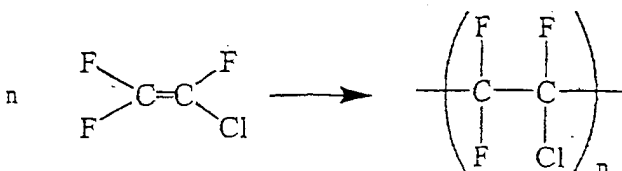


**[0048]** Durch verschiedenes Kombinieren der oben aufgeführten Verbindungen als Ausgangsmaterialien kann eine große Bandbreite von Polyolestern synthetisiert werden. Speziell die Ester, die durch eine Reaktion einer Säure mit einer Verzweigung des Neopentyltyps mit einem Alkohol erzeugt werden, der eine Verzweigung des Neopentyltyps besitzt, haben den Vorteil einer hohen thermischen Stabilität.

**[0049]** Zusätzlich ist es bekannt durch ein Vergleichsexperiment zur Stabilität gegen Pyrolyse zwischen Di(Isooctyl)Azelat als Ester, hergestellt aus Alkohol der keine Verzweigung von Neopentyltyp aufweist und einer Säure, die ebenfalls keine Verzweigung von Neopentyltyp aufweist, bis (2,2-Dimethyloctyl)Azelat als ein Ester, der hergestellt worden ist aus einem Alkohol mit einer Verzweigung vom Neopentyltyp und einer Säure ohne Verzweigung vom Neopentyltyp, und bis(2,2-Dimethylpentyl)-2,2,8,8-Tetraethylazelat als einen Ester, hergestellt aus einem Alkohol mit einer Verzweigung vom Neopentyltyp und einer Säure mit einer Verzweigung vom Neopentyltyp, dass die Neopentyltyp-Neopentyltyp-Kombination die höchste thermische Stabilität aufweist.

**[0050]** Die Phosphorsäureester, umfassen Ester, die hergestellt wurden aus Phosphorsäure als anorganische Säure und Phenol oder Alkohol. Was Phenylphosphat angeht – Triphenylphosphat ist bei gewöhnlichen Temperaturen ein Feststoff – so können Phenylphosphate im flüssigen Zustand im Allgemeinen durch Verwendung von Phenolen mit Alkylsubstituenten hergestellt werden. Beispiele solcher flüssiger Phenylphosphate umfassen Tricrylphosphat (TCP), Trixylenylphosphat, Tripropylphenylphosphat und Tributylphenylphosphat. Beispiele von Alkylphosphaten umfassen Tributylphosphat (TBP) und Tri-2-Ethylhexylphosphat (TOP).

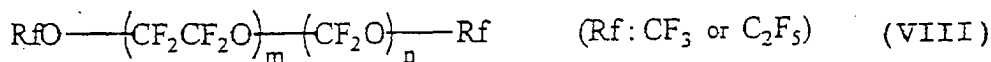
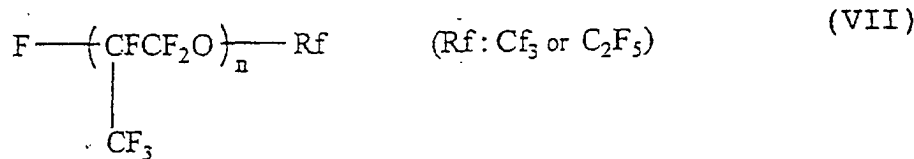
**[0051]** Die Chlorfluorcarbone haben eine Struktur derart, dass Wasserstoffatome von n-Paraffin ersetzt sind durch Fluoratome oder Chloratome und können hergestellt durch Polymerisierung von Chlortrifluorethylen in einem niedrigen Polymerisationsgrad, wie es in dem im folgenden Reaktionsschema gezeigt ist:



**[0052]** Das hergestellte Chlorfluorcarbon hat eine Viskosität die abhängt vom Polymerisationsgrad und die Viskosität kann in weitem Umfang variiert werden.

**[0053]** Beispiele eines Fluoresters der für die vorliegende Erfindung geeignet ist, umfasst Sebacinsäureester von C<sub>7</sub> Perfluoralkoholen, Pyromellitsäureester von Perfluoralkoholen und Camphorsäure ist davon Perfluoralkohol.

**[0054]** Die Perfluoralkylether werden im Allgemeinen wiedergegeben durch nachfolgende Formeln (VII) oder (VIII):



**[0055]** Es ist möglich, Perfluoralkylether mit niedriger bis hoher Viskosität durch Veränderung des Polymerisationsgrades zu erzeugen.

**[0056]** Vom Standpunkt der Konsistenz und der Verteilgeeignetheit wie sie für wärmeleitende Schmiermittel benötigt werden ist es wünschenswert, dass die flüssigen Hydrocarbone und/oder das fluorierte Hydrocarbonöl, das gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet wird, eine Viskosität aufweisen, die im Bereich von 50 bis 500.000 cs, speziell 100 bis 100.000 cs, bei 25°C liegt.

**[0057]** Das metallische Aluminiumpulver als Komponente (B) in der vorliegenden Erfindung kann jede beliebige Form haben, einschließlich körnig, kugelförmig und nadelförmig, sofern es eine durchschnittliche Partikelgröße zwischen 0,5 und 50 µm besitzt.

**[0058]** Das Aluminiumpulver kann durch Pulverisieren des geschmolzenen Aluminiums unter Verwendung eines Atomisierungsverfahrens produziert werden, durch ein Granulierverfahren, wobei geschmolzenes Aluminium in Wasser getropft wird, sodass es zerstreut und verfestigt wird durch ein Verfahren, bei dem geschmolzenes Aluminium auf einen nach außen fließenden flüchtigen Kühlfilm getropft wird, der über die Oberfläche einer rasch rotierenden Scheibe ausgebildet ist oder ein Verdampfungsverfahren oder durch Reduzieren von Aluminiumfolie oder Körnern zu Schuppen durch Vermahlen mit einer Kugelmühle oder durch Verstampfen.

**[0059]** Die meisten der industriell hergestellten Materialien sind atomisiertes Pulver, granuliertes Pulver und geschupptes Pulver und diese Pulver werden gesiebt, beispielsweise durch einen Zyklon oder ein Siebprozess, um die gewünschte Partikelgrößenfraktion zu erhalten. Was die allgemeinen Eigenschaften von Aluminiumpulver anlangt, so ist das spezifische Gewicht bei 20°C 2,71, der Schmelzpunkt ist 657°C, die Brinellhärte ist 17 und die thermische Leitfähigkeit 204 W/mK in der Theorie.

**[0060]** Bei der vorliegenden Erfindung wird Aluminiumpulver mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 0,5–50 µm verwendet. Wenn das Aluminiumpulver eine durchschnittliche Partikelgröße kleiner als 0,5 µm aufweist, ist der Verdickungseffekt so groß, dass das erhaltene Schmiermittel in seiner Konsistenz schlecht ist (nämlich hart und mit einer geringen Verteilgeeignetheit), während dann, wenn die durchschnittliche Partikelgröße größer ist als 50 µm, das Schmiermittel hinsichtlich seiner Uniformität und seiner Stabilität ausfällt und dass sehr schwerwiegende Separation des Basisöls stattfindet (mit anderen Worten, ein höherer Grad an Ölabscheidung).

**[0061]** Aus diesem Grund kann ein zufriedenstellendes Schmiermittel nicht erhalten werden, sofern man Aluminiumpulver verwendet, dessen durchschnittliche Partikelgröße außerhalb der angegebenen Grenzwerte liegt. Auf der anderen Seite kann die Wärmeleitfähigkeit von Aluminiumpulver zusätzlich dadurch erhöht werden, dass man feines Pulver mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 0,5–5 µm mit groben Pulver mit einer Partikelgröße von 10–40 µm vermischt. In diesem Fall liegt das zweckmäßige Verhältnis von feinem Pulver zu groben Pulver von 9/1 zu 1/9 Gewichtsprozent.

**[0062]** Alle kommerziell produzierten metallischen Aluminiumpulver, z.B. die Pulver von Toyo Aluminium Co., Ltd., Yamaishi Metal Co., Ltd., Urushi Alumi Co., Ltd., Nitto Atomize Industry Co., Ltd. Seiwa Kogyo Co., Ltd., Yamato Metal Co., Ltd., Nakatsuka Metal Co., Ltd. und Asahi Metal Smelting Co., Ltd., können für die vorliegende Erfindung verwendet werden.

**[0063]** Da metallisches Aluminiumpulver hochaktiv ist, unterliegt es nicht nur einer Lufoxidation, sondern auch anderen Reaktionen mit Wasser, Säuren und Alkali. Aus diesem Grund kann die Pulveroberfläche durch Behandlung mit einem Organosilan der Formel  $\text{R}^2_b\text{SiY}_{4-b}$  oder deren teilweise Hydrolysekondensationsprodukte geschützt werden. In der vorstehenden Formel repräsentiert  $\text{R}^2$  eine Hydrocarbongruppe mit 1 bis 20 Koh-

lenstoffatomen oder eine Gruppe die man erhält durch Substituieren von Halogenatomen für einen Teil oder alle Wasserstoffatome darin, Y bezeichnet eine hydrolysierbare Gruppe und b ist eine ganze Zahl von 1 bis 3.

**[0064]** Speziell ist die Hydrocarbongruppe, die durch  $R^2$  repräsentiert ist, eine Alkylgruppe, eine Cycloalkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine Arylgruppe oder eine Aralkylgruppe. Beispiele einer solchen Alkylgruppe umfassen Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Hexyl-, Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- und Octadecylgruppen. Beispiele solcher Cycloalkylgruppen umfassen Cyclopentyl- und Cyclohexyl-Gruppen. Beispiele für eine solche Alkenylgruppe umfassen Vinyl- und Allylgruppen. Beispiele für eine Arylgruppe umfassen Phenyl- und Tolygruppen. Beispiele für eine Aralkylgruppe umfassen 2-Phenylethyl und 2-Methyl-2-Phenylethyl. Beispiele für eine substituierte Hydrocarbongruppe umfassen 3,3,3-Trifluorpropyl-, 2-(Perfluorbutyl)Ethyl-, 2-(Perfluorocetyl)(Ethyl)- und p-Chlorophenylgruppen.

**[0065]** Was den Wert für „b“ anlangt, so ist 1 der bevorzugte Wert.

**[0066]** Die hydrolysierbare Gruppe, wiedergegeben durch Y, ist eine Hydroxylgruppe oder eine funktionale Gruppe, enthaltend 1 bis 6 Kohlenstoffatome, und ausgewählt aus Alkoxygruppen, Acyloxygruppen und Alkenyloxygruppen, mit Beispielen wie Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy-, Butoxy-, Acetoxy- und Propenoxygruppen. Von diesen Gruppen sind Hydroxyl- und Alkoxygruppen besonders bevorzugt.

**[0067]** Es ist wünschenswert, dass ein solches Oberflächenbehandlungsmittel in einer Menge von 0,01 bis 5,0 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile des metallischen Aluminiumpulvers verwendet wird. Ist das Verhältnis kleiner als 0,01 Gewichtsprozent, so kann die Behandlung nicht zu dem gewünschten Erfolg führen. Ist andererseits das Verhältnis über 5 Gewichtsteile erhöht, so führt die Behandlung zu einem gegensätzlichen Effekt auf das erhaltene Schmiermittel, da dadurch die Menge der flüchtigen Stoffe vergrößert wird.

**[0068]** Obgleich ein ausgezeichnetes wärmeleitendes Schmiermittel erhalten werden kann, indem man lediglich die Komponente (A) und die Komponente (B) verwendet oder indem man die Komponente (A) und die Komponente (B) verwendet, die einer Oberflächenbehandlung mit einem Organosilan, repräsentiert durch die Formel  $R''_bSiY_{4-b}$  oder eines ihrer teilweisen Hydrolysekondensationsprodukte, unterzogen worden ist, ist es vom Standpunkt einer weiteren Verbesserung der thermischen Leitfähigkeit wünschenswert, das Zinkoxidpulver und/oder Bornitridpulver als Komponente (C) den vorerwähnten Komponenten (A) und (B) zugefügt werden.

**[0069]** Das als Komponente (C) verwendete Zinkoxid ist ein weißes Pulver mit einer Hexagonal- oder Wurtzitkristallstruktur und ist allgemein bekannt unter dem Namen „Zinkweiß“. Ein solches Zinkoxidpulver kann unter Verwendung bekannter Verfahren hergestellt werden. Beispielsweise ist ein bekanntes Verfahren ein indirektes Verfahren, bei dem Zinkdampf wie er im Allgemeinen durch Erhitzen von metallischem Zink auf 1000°C erhalten wird, mit heißer Luft oxidiert wird und ein anderes bekanntes Verfahren ist ein direktes Verfahren, bei dem das durch Rösten von Zinkerz erhaltene Zinkoxid durch Kohle oder dergleichen reduziert wird und der erhaltene Zinkdampf mit heißer Luft oxidiert wird, oder bei dem die durch das Auslaugen von Zinkerz mit Schwefelsäure erhaltene Schlacke mit Koks gemischt und in einem elektrischen Ofen erhitzt wird und der entstehende Zinkdampf mit heißer Luft oxidiert wird.

**[0070]** Das Zinkoxid, das mit einem der vorstehend beschriebenen Verfahren produziert wurde, wird über einen Luftkondensator mit einem Gebläse gekühlt und entsprechend der Korngröße fraktioniert. Als weitere Herstellmöglichkeit für Zinkoxid ist ein Nassverfahren bekannt, bei welchem eine Zinksalzlösung mit einer Alkalicarbonatlösung gemischt wird, um Zinkhydroxycarbonat auszufällen und das Zinkhydroxycarbonat wird dann geröstet. Die Zinkoxidpulver die durch solche Methoden hergestellt werden, sind definiert in den japanischen Industriestandards, JIS K1410 und K5102 und die amerikanischen Standards ASTM-D79.

**[0071]** Bei der vorliegenden Erfindung können die nach einem der vorstehenden Verfahren hergestellten Zinkpulver alleine oder als Mischung mit in anderer Weise hergestellten Zinkpulvern benutzt werden.

**[0072]** Im Allgemeinen wird das Zinkoxidpulver nicht nur als Vulkanisierbeschleuniger für Gummi, sondern auch in den Bereichen Beschichtungsfarben, Keramiken, Emailwaren, Glas, Ferrit, Kosmetik und Medizin eingesetzt. Darüber hinaus ist es bekannt, Zinkoxidpulver als eine thermische Leitfähigkeit bewirkendes Füllmittel in wärmeleitende Schmiermittel einzubringen [japanische Tokkai Sho 51-55870, Sho 54-116055, Sho 55-45770, Sho 56-28264, Sho 61-157587, Hei 2-212556 (U.S. Patent Nr. 5.221.339), Hei 3-162493 (U.S. Patent Nr. 5.100.568) und Hei 4-202496].

**[0073]** Die durchschnittliche Partikelgröße des Zinkoxidpulvers, das im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet werden kann, liegt im Bereich von 0,2 bis 5 µm. Im Hinblick auf die Dispersibilität im Basisöl und das Verhältnis zum in Kombination verwendeten Aluminiumpulvers ist es jedoch wünschenswert, dass das Zinkoxidpulver eine durchschnittliche Partikelgröße von 0,3 bis 4 µm, speziell 0,3 bis 3 µm aufweist. Durch Einstellen der Partikelgröße in einen solchen Bereich kann der Ölseparationsgrad des erhaltenen wärmeleitenden Schmiermittels auf 0,01 % oder darunter abgesenkt werden.

**[0074]** Das im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendbare Bornitridpulver ist ein hexagonales Bornitridpulver mit einer hexagonalen Netzwerklaminatstruktur, ähnlich der von Graphit, das durch Erhitzen von Borsäure oder einem Borat zusammen mit einer Stickstoffverbindung wie beispielsweise Stickstoff enthaltenden organischen Verbindungen oder Ammoniak hergestellt werden kann. Das Bornitrid vom hexagonalen System hat Eigenschaften, sodass es eine hohe Schmierfähigkeit selbst in hohen Temperaturbereichen aufweist, es besitzt eine hohe thermische Leitfähigkeit ebenso wie hohe elektrische Isolationsfähigkeit und es ist darüber hinaus chemisch stabil und wird kaum benetzt mit geschmolzenem Metall oder Glas. Demzufolge wird es als elektrisch isolierender Füllstoff mit hoher thermischer Leitfähigkeit, als fester Schmierstoff oder als Füllmittel zur Modifizierung von Harzen oder dergleichen eingesetzt.

**[0075]** Das Bornitritpulver mit einer hexagonalen Kristallstruktur ist weiß, hat eine durchschnittliche Partikelgröße von 1 bis 10 µm und ist im Allgemeinen weiß.

**[0076]** Das für die vorliegende Erfindung eingesetzte Bornitritpulver hat eine durchschnittliche Partikelgröße in einem weiten Bereich von 1 bis 10 µm. Unter Berücksichtigung der Dispersibilität im Basisöl und der angestrebten Verhinderung einer Ölseparation ist es doch wünschenswert, dass das für die vorliegende Erfindung verwendete Pulver eine durchschnittliche Partikelgröße im Bereich von 1 bis 5 µm aufweist.

**[0077]** Um eine hohe thermische Leitfähigkeit zu erreichen, wie es die vorliegende Erfindung anstrebt, ist es notwendig, die Füllrate des Aluminiumpulvers als Komponente (B) vor dem Einsatz jedes anderen Füllmittels zu erhöhen. Durch Erhöhen der Füllrate eines Aluminiumpulvers ohne Verschlechterung der Schmiermitteleigenschaften spielen die Form, die Größe und die Größenverteilung der Füllmittelpartikel eine wichtige Rolle. Eine Erhöhung der Füllrate führt zu einem hochviskosen Schmiermittel und daher zu einer Verschlechterung der Verteilgeeignetheit des Schmiermittels.

**[0078]** Der Ausdruck „Verteilgeeignetheit“, wie er hier verwendet wird, gibt die Schwierigkeit beim Beschichten eines Schmiermittels auf einem Substrat an. Wenn das Schmiermittel eine geringe Verteilgeeignetheit aufweist, so ist die Wirksamkeit beim Beschichten unter Verwendung eines zylinderförmigen Geräts mit einer Schmiermittelextraktionsvorrichtung reduziert und darüber hinaus wird es schwierig einen dünnen Beschichtungsfilm des Schmiermittels auf dem Substrat auszubilden. Daher stellt die Form und die Größenverteilung ebenso wie die durchschnittliche Größe der Füllpartikel einen wichtigen Faktor bei der Erreichung einer hohen Füllrate dar, wenn man gleichzeitig eine ausreichende Verteilgeeignetheit sicherstellen will.

**[0079]** In der vorliegenden Erfindung ist es für die Komponente (B) notwendig, dass sie in einem Verhältnis von 500–1200 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile der Komponente (A) verwendet wird oder es ist notwendig für die Kombination der Komponenten (B) und (C), dass sie in einem Verhältnis von 500–1200 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteilen der Komponente (A) verwendet werden. Ist das Verhältnis der verwendeten Füllstoffe kleiner als 500 Gewichtsteile, so kann das erhaltene Schmiermittel die hohe thermische Leitfähigkeit, die das Hauptziel der vorliegenden Erfindung ist, nicht erreichen. Ist das Verhältnis höher als 1200 Gewichtsteile, so wird das erhaltene Schmiermittel so hart (geringer in der Konsistenz), dass es nicht verteilt werden kann oder eine geringe Verteilgeeignetheit und Gleichförmigkeit aufweist.

**[0080]** Im Falle der Verwendung der Kombination von Komponente (B) und Komponente (C) ist es wünschenswert, dass das Verhältnis der Komponente (C) zur Summe der Komponenten (B) und (C) nicht größer ist als 0,5 bezogen auf das Gewicht. Wenn das Verhältnis über 0,5 erhöht wird, kann die hohe thermische Leitfähigkeit, wie durch die vorliegende Erfindung angestrebt wird, nicht erreicht werden, da die thermische Leitfähigkeit der Komponente (C) theoretisch 20–60 W/mK ist, während die der Komponente (B) theoretisch 204 W/mK ist.

**[0081]** Eine hervorstechende Eigenschaft der erfindungsgemäßen wärmeleitenden Schmiermittel ist, dass, obgleich verwendete Füllstoffe weiche Füllstoffe sind, nämlich die Komponente (B) eine Brinellhärte von 17, Zinkweiß als Komponente (C) eine Mohshärte von 4–5 und hexagonales Bornitrit als Komponente (C) eine Mohshärte von 2 hat, die thermische Leitfähigkeit, die dadurch auf das Schmiermittel übertragen wird, gleich

oder sogar noch höher ist als die hohe thermische Leitfähigkeit, die durch Einbringung konventioneller Füllstoffe mit hoher Mohshärte erreicht wird, wie beispielsweise AlN, Diamant und SiC. Infolge der Verwendung dieser weichen Füllstoffe kann das erfindungsgemäße Schmiermittel auf Halbleiteroberflächen aufgebracht werden, ohne Schäden zu verursachen.

**[0082]** Beim Präparieren der wärmeleitenden Silikonzusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung werden die Komponenten (A) und (B), oder die Komponenten (A), (B) und (C) wie vorstehend erwähnt, mit Hilfe einer Mischmaschine gemischt, z.B. TRIMIX, TWINMIX oder PLANETARY MIXER (Handelsnamen von Mischern der Firma INOUE MFG., INC.), ULTRA MIXER (Handelsname der Firma MIZUHO INDUSTRIAL CO., LTD.) oder HIVISDISPERMIX (Handelsname der Firma TOKUSHU KIKA KOGYO CO., LTD.).

**[0083]** Darin können den vorerwähnten Komponenten, falls nötig, Organoalkoxysilane, Antioxidantia und andere Additive beigemischt werden. Das Mischen kann dabei erfolgen während einer Erhitzung auf 50 bis 150°C vorgenommen wird, falls dies gewünscht ist. Um die so hergestellte Mischung homogen zu machen ist es zweckmäßig, dass die Mischung einem Knetverfahren unterworfen wird. Beispiele für Knetmaschinen die für dieses Verfahren geeignet sind, umfassen einen Dreistabrollknetter, eine Kolloidmühle und eine Sandmühle. Unter all diesen Knetern ist der Dreistabrollknetter besonders bevorzugt.

**[0084]** Ähnlich zu konventionellen wärmeleitenden Schmiermitteln kann das erfindungsgemäße Schmiermittel, wie in [Fig. 1](#) gezeigt, zwischen wärmeerzeugende elektronische Bauteile **2**, beispielsweise CPU, und ein wärmeverteilendes Bauteil **4**, beispielsweise einen mit Rippen versehenen Kühler, der einen erhöhten Wärmeverteileffekt in Folge seiner großen Oberfläche aufweist, eingebracht werden und dadurch eine integrierte Halbleitereinrichtung bilden. Speziell dann, wenn das erfindungsgemäße Schmiermittel auf wärmeerzeugende Teile (z.B. CPU) aufgebracht wird, die eine Siliziumoberfläche aufweisen, die auf der Seite des Kühlers **4** ungedeckt ist, mit dem Ziel einer wirksamen Abführung der wärmeerzeugenden Elemente des integrierten Schaltkreises, besitzt die Halbleitervorrichtung ein besseres Betriebsverhalten als je, da das erfindungsgemäße Schmiermittel einen Abfall seiner guten Eigenschaften infolge eines Temperaturanstiegs verhindert und auch keine Beschädigungen an der Siliziumoberfläche anrichten kann.

**[0085]** Das erfindungsgemäße die Hitze reduzierende Schmiermittel wird zwischen einen Fühler und den wärmeerzeugenden elektronischen Bauteilen (Halbleiterelemente) gehalten und durch Zusammendrücken dieser Bauteile mittels Klammern zusammengepresst. Die geeignete Dicke der hitzereduzierenden Schmiermittelzusammensetzung zwischen den wärmeerzeugenden elektronischen Bauteilen und einem Kühler liegt zwischen 50 und 500 µm insbesondere zwischen 100 und 200 µm. Es ist in der Furcht begründet, dass bei einer Dicke kleiner 50 µm Zwischenräume zwischen den wärmeerzeugenden elektronischen Bauteilen und dem Kühler infolge von Druckdifferenzen in Abhängigkeit von dem Ort auftreten können, während bei Dicken oberhalb 500 µm der hitzereduzierende Effekt durch ein Ansteigen des Wärmewiderstands in Proportion zur Dicke herabgesetzt wird.

**[0086]** Die vorliegende Erfindung soll nunmehr mit mehr Einzelheiten unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele beschrieben werden. Die Erfindung ist jedoch nicht auf diese Beispiele beschränkt. Wenn nichts anderes angegeben ist, so bedeuten alle „Teile“ und „%“ Gewichtsanteile und Gewichtsprozente.

**[0087]** Die gesamte Beschreibung aller Anmeldungen, Patente und Veröffentlichungen, die vorstehend und nachstehend zitiert worden sind, sowie der korrespondierenden japanischen Anmeldung Nr. Hei 10-235731, eingereicht am 21. August 1998, wird hiermit bezugnehmend in die vorliegende Anmeldung eingeschlossen.

**[0088]** Zusätzlich wird darauf verwiesen, dass die Konsistenzwerte und die Öltrennraten, die in den Tabellen 2 und 3 angegeben sind, gemessen wurden mit dem Testverfahren in JIS K-2220 und die thermische Leitfähigkeit der Schmiermittelzusammensetzung wurde gemessen bei 25°C mit einem Wärmeleitschnellmesser Modell QTM-500 (Handelsname der Firma KYOTO ELECTRONICS MFG. CO., LTD.).

Beispiele 1 bis 7 und Vergleichsbeispiele 9 bis 13

**[0089]** Flüssige Silikone A-1 bis I-5, wiedergegeben durch die nachfolgende Formel (IX) und mit einer Viskosität gemäß Tabelle 1 sowie ein Hydrocarbon A-6 und ein Fluorhydrocarbon A-7, wie sie weiter unten angegeben sind, wurden jeweils als Basisöl benutzt (Komponente (A)) in einer Menge von 100 Teilen.

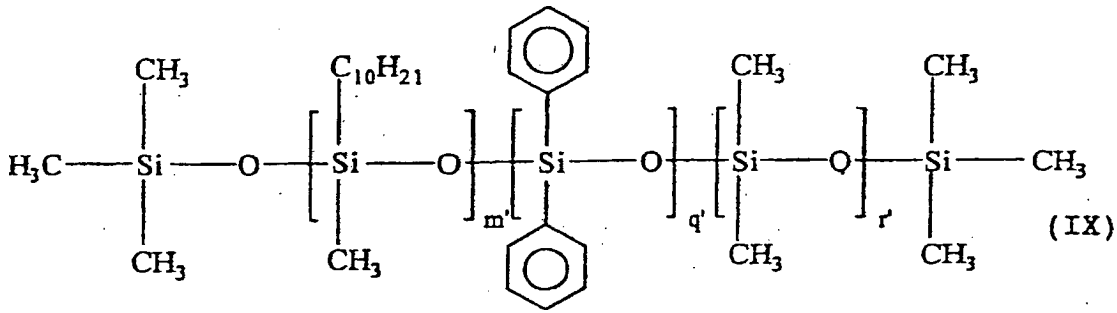


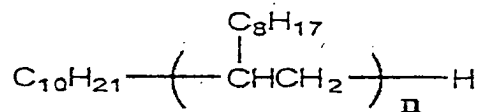
Tabelle 1

Symbol des Basisöls	Viskosität (cs) bei 25°C	Durchschnittlicher Polymerisationsgrad		
		m'	g'	r'
A - 1	450	20	0	25
A - 2	1.000	80	0	100
A - 3	500	0	0	240
A - 4	400	0	3	9
A - 5	10.000	0	0	800

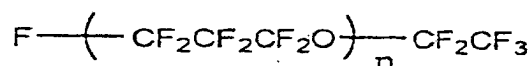
  

	Viskosität (cs) bei 40°C	Spezifisches Gewicht
A - 6*	1,400	0,856
A - 7**	200	1,89

\* ETHYLFLO 180, Handelsname, ein Produkt von U.S. ETHYL Co., mit folgender Strukturformel:



\*\* DEMNUM S-200, Handelsname, ein Produkt von DAIKIN KOGYO CO., LTD., mit folgender Strukturformel:



[0090] Thermisch leitende Schmiermittelzusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung werden je-

weils wie folgt hergestellt: Füllstoffe als Komponente (B) und Komponente (C), deren Art und Durchschnittspartikelgröße in Tabelle 2 wiedergegeben sind, wurden in ihren in Tabelle 2 angegebenen relativen Mengen abgewogen und jeweils den angegebenen Basisölen zugeführt. Dann wurden diese drei Komponenten innig 20 Minuten lang mit Hilfe eines Planetenmischers gemischt und darüber hinaus einem dreimaligen Knetprozess mit Hilfe eines Dreistangenrollkneters unterworfen.

**[0091]** Die Proben der wärmeleitenden Zusammensetzungen die so hergestellt wurden, wurden jeweils hinsichtlich der Konsistenz und des Ölseparationsgrades entsprechend JIS-K-2220 untersucht mit der Absicht, sie als Schmiermittel zu verwenden und darüber hinaus wurde die thermische Leitfähigkeit mit einem Heißdrahtwärmeleitfähigkeitsmesser gemessen, Modell QTM-500 (Handelsname von KYOTO ELECTRONICS MFG. CO., LTD.). Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

**[0092]** Die Öltrennraten in Tabelle 2 wurden bestimmt, nachdem jede Schmiermittelzusammensetzung 24 Stunden lang bei einer Temperatur von 150°C gestanden hatte und das Behandlungsmittel (D) in Tabelle 2 ist ein Additiv, wie es für die Oberflächenbehandlung metallischen Aluminiumpulvers der Komponente (B) verwendet wird und die nachfolgenden Verbindungen wurden jeweils als Mittel (D) verwendet:

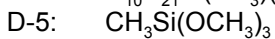
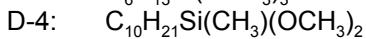
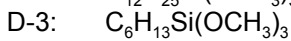
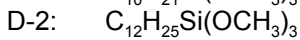
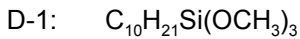


Tabelle 1

	Komponente (A) (100 Gew.teile)		Komponente (B)				Komponente (C)			Konsistenz (unbearbeitete Durchdringung)	Ölabtrennrates (%)	Thermische Leitfähigkeit W/mK
	Art	Viskosität bei 25°C (cs)	Durchschnittliche Partikelgröße (µm)	Zugefügte Menge (Gew.teile)	Behandlungsmittel		Art	Durchschnittliche Partikelgröße (µm)	Zugefügte Menge (Gew.teile)			
					Art	Zugefügte Menge (Gew.teile)						
Beispiel 9	A-1	450	5	745	-	-	-	-	-	230	0.01	3.3
Beispiel 1	A-1	450	2 15	372 372	-	-	C-1	0.3	219	283	0	3.8
Beispiel 2	A-2	1.000	1 20	331 442	D-1	7.73	C-1	0.5	228	250	0	4.2
Beispiel 10	A-3	500	30	773	-	-	C-1	5.0	228	290	0.1	3.6
Beispiel 11	A-4	400	10	500	D-2	2.5	C-2	1.0	233	245	0.1	3.5
Beispiel 3	A-5	10.000	0.5 40	264 364	D-3	6.3	C-2	3.0	182	220	0	3.7
Beispiel 4	A-1	450	2 15	423 423	D-4	0.85	C-2	3.0	54	230	0	3.8
Beispiel 12	A-6	1.400	10	430	-	-	C-1	2.0	184	240	0.1	3.4
Beispiel 13	A-7	200	15	540	D-5	1.08	C-1	3.0	360	230	0	3.5
Beispiel 5	A-2	1.000	2 15	547 547	D-1	22	C-1	0.3	322	235	0	4.1
Beispiel 6	A-1	450	2 15	319 426	D-1	37	C-1	0.5	219	280	0	4.2
Beispiel 7	A-2	1.000	3 15	368 426	D-2	3.18	C-2	5.0	170	230	0	4.2

B: Metallisches Aluminiumpulver  
C-1: Zinkoxidpulver  
C-2: Bornitridpulver

## Vergleichsbeispiele 1-8

[0093] Wärmeleitende Schmiermittelzusammensetzungen wurden in gleicher Weise wie die vorstehenden

beispiele hergestellt mit der Ausnahme, dass die Bestandteile 5 der Tabelle 3 mit den jeweiligen Mengen wie sie dort angegeben sind, benutzt wurden.

**[0094]** Die Konsistenz, die Öltrennrage und die thermische Leitfähigkeit jeder Schmiermittelzusammensetzung wurde durch die gleichen Verfahren beschrieben, wie bei 10 den Beispielen. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 2

	Komponente (A) (100 Gew. teile)		Komponente (B)				Komponente (C)			Konsistenz (unbearbeitete Durchdringung)	Ölabtrennrates (%)	Thermische Leitfähigkeit (W/mk)
	Art	Viskosität bei 25°C (cs)	Durchschnittliche Partikelgröße (µm)	Zugefügte Menge (Gew. teile)	Behandlungsmittel		Art	Durchschnittliche Partikelgröße (µm)	Zugefügte Menge (Gew. teile)			
					Art	Zugefügte Menge (Gew. teile)						
Vergleichsbeispiel 1	A-1	450	0.3	669	-	-	-	-	-	-	nicht geschmiert	
Vergleichsbeispiel 2	A-2	1.000	60	510	D-1	2.5	-	-	-	163	1.0	1.0 (raue Fläche)
Vergleichsbeispiel 3	A-1	450	2	800	-	-	C-1	0.3	500	-	nicht geschmiert	
Vergleichsbeispiel 4	A-3	500	2	400	-	-	-	-	-	380	3.0	0.7
Vergleichsbeispiel 5	A-4	450	5	400	D-2	4.0	C-2	0.2	900	-	nicht geschmiert	
Vergleichsbeispiel 6	A-5	10.000	5	300	-	-	C-1	2.5	800	180	0	0.4
Vergleichsbeispiel 7	A-6	1.400	0.2	700	D-3	0.7	C-2	0.3	500	-	nicht geschmiert	
Vergleichsbeispiel 8	A-7	200	10	300	D-4	3.0	C-1	6.0	700	200	0	0.35

B: Metallisches Aluminiumpulver - C-1: Zinkoxidpulver - C-2: Bornitridpulver

### Patentansprüche

1. Wärmeleitende Schmiermittelzusammensetzung **dadurch gekennzeichnet**, dass die Zusammensetzung umfasst (A) 100 Gewichtsteile eines Basisöls und (B) 500 bis 12000 Gewichtsteile von metallischem Aluminiumpulver, wobei das genannte Aluminiumpulver eine 9:1 bis 1:9 Gewichtsmischung von feinem metallischem Aluminiumpulver mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 0,5 bis 5 µm und grobem metallischem Aluminiumpulver mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 10 bis 40 µm ist.
2. Wärmeleitende Schmiermittelzusammensetzung nach Anspruch 1, bei der das genannte Basisöl wenigstens ein Öl ist, das ausgewählt ist aus einer Gruppe bestehend aus flüssigen Silikonen, flüssigen Hydrocarbonen und fluorierten Hydrocarbonölen.
3. Wärmeleitende Schmiermittelzusammensetzung nach Anspruch 2, wobei die genannten flüssigen Silikone Organopolysiloxane sind, wiedergegeben durch die Formel  $R^1_a SiO_{(4-a)/2}$  wobei jede  $R^1$ -Gruppe ein Wasserstoffatom, eine Hydroxylgruppe oder eine Gruppe ist, ausgewählt aus unsubstituierten oder substituierten monovalenten Hydrocarbongruppen umfassend 1 bis 30 Kohlenstoffatome, Aminogruppen enthaltenden Hydrocarbongruppen oder Epoxygruppen enthaltenden Hydrocarbongruppen und „a“ eine Zahl von 1,8 bis 2,3 ist.
4. Wärmeleitende Schmiermittelzusammensetzung nach Anspruch 2 oder 3, wobei die Viskosität der genannten flüssigen Silikone zwischen 50 und 500.000 cs bei 25°C beträgt.
5. Wärmeleitende Schmiermittelzusammensetzung nach Anspruch 3, wobei die genannten substituierten oder nicht substituierten monovalenten Hydrocarbongruppen umfassen Alkylgruppen, Cycloalkylgruppen, Alkenylgruppen, Arylgruppen und Gruppen gebildet durch Substituierung eines Halogenatoms, einer Cyano-Gruppe oder einer Hydroxylgruppe für wenigstens ein Wasserstoffatom, das an einem Kohlenstoffatom der vorstehend angesprochenen Gruppen gebunden ist.
6. Wärmeleitende Schmiermittelzusammensetzung nach Anspruch 3, wobei die Gruppe  $R^1$  eine Methylgruppe, eine Phenylgruppe oder eine Alkylgruppe mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen ist.
7. Wärmeleitende Schmiermittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei der das genannte metallische Aluminiumpulver eine Oberfläche aufweist, die mit einem Organosilan behandelt wurde, repräsentiert durch  $R^2_b SiY_{4-b}$  oder Teilhydrolysenkondensationsprodukte davon, wobei  $R^2$  eine Hydrocarbongruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder eine Gruppe ist, gebildet durch Substituierung eines Halogenatoms anstelle eines oder aller Wasserstoffatome in der Hydrocarbongruppe, wobei Y eine hydrolysierbare Gruppe ist und b eine ganze Zahl von 1 bis 3.
8. Wärmeleitende Schmiermittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, zusätzlich enthaltend wenigstens entweder Zinkoxid oder Bornitrid als Bestandteil (C) in einer Menge, dass das  $(C)/[(B)+(C)]$ -Gewichtsverhältnis nicht größer ist als 0,5.
9. Wärmeleitende Schmiermittelzusammensetzung nach Anspruch 1, 7 oder 8, bei dem das Basisöl ein flüssiges Hydrocarbon, ein fluoriertes Hydrocarbonöl oder eine Mischung davon ist.
10. Wärmeleitende Schmiermittelzusammensetzung nach Anspruch 9, bei der das genannte flüssige Hydrocarbon wenigstens ein Öl ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Paraffinölen, Naphtenölen,  $\alpha$ -Olefinoligomeren, Polybuten, Polyalkylenglycole, Diester, Polyolester und Phosphaten.
11. Wärmeleitende Schmiermittelzusammensetzung nach Anspruch 9 oder 10, bei dem die Viskosität des flüssigen Hydrocarbons zwischen 50 und 500.000 cs bei 25°C beträgt.
12. Wärmeleitende Schmiermittelzusammensetzung nach Anspruch 9, bei der das genannte fluorierte Hydrocarbonöl wenigstens ein Öl ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polychlorotrifluoroethylen, Fluoroester und Polyperfluoro-Alkyläther.
13. Halbleitervorrichtung mit einer wärmeleitenden Schmiermittelzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche zwischen einem Halbleiterelement und einem Kühlkörper zum Abführen der vom Halbleiterelement erzeugten Wärme.
14. Halbleitervorrichtung nach Anspruch 14, bei der die wärmeleitende Schmiermittelzusammensetzung

DE 699 20 357 T2 2006.02.23

über die glatte Oberfläche der Silikonfläche des Halbleiterelements auf der Kühlerseite ausgebreitet ist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

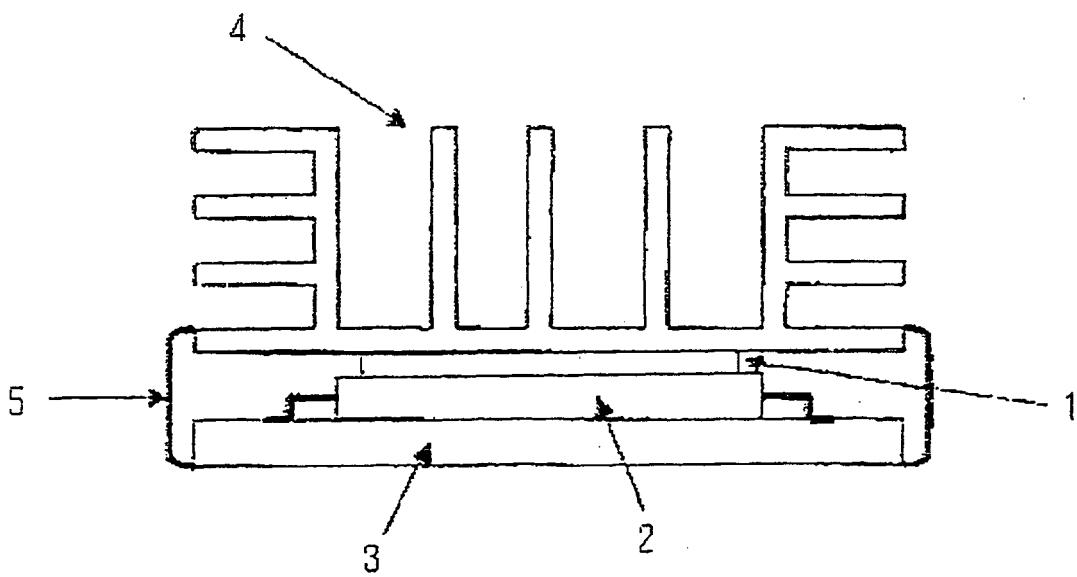


Fig.1