



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201940596 A

(43)公開日：中華民國 108 (2019) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：108109772

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 03 月 21 日

(51)Int. Cl. : *C08L83/07 (2006.01)* *C08L83/05 (2006.01)*
C08K3/04 (2006.01) *C08K3/013 (2018.01)*
C08K5/01 (2006.01) *C08K5/14 (2006.01)*

(30)優先權：2018/03/23 日本 2018-056869

(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：戶谷 亘 TOYA, WATARU (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 39 頁

(54)名稱

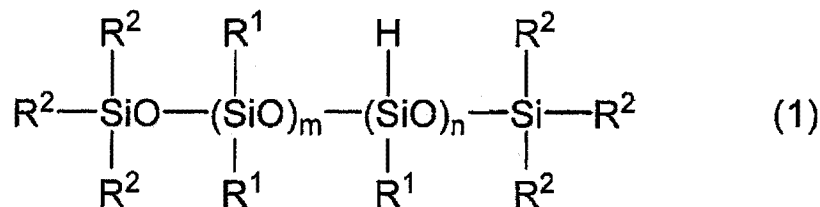
矽酮組成物

(57)摘要

本發明提供一種矽酮組成物，其係含有：

(A)在 1 分子中具有至少 2 個脂肪族不飽和烴基，在 25°C 的動黏度為 60 ~ 100,000mm²/s 之有機聚矽氧烷，

(B)以下述通式(1)所示之有機氫聚矽氧烷，



(R¹ 為碳數 1 ~ 6 的烷基，R² 為 R¹ 或氫原子，n 為 2 ~ 40，m 為 0 ~ 98 之整數，n+m 為 5 ≤ n+m ≤ 100)；

(C)經薄片化到平均厚度 100nm 以下之石墨粉末，

(D)具有 10W/m·°C 以上的熱傳導率之熱傳導性填充劑，

(E)鉑族金屬觸媒，

(G)能分散或溶解前述(A)成分及(B)成分的沸點 160 ~ 360°C 之微揮發性異烷烴化合物。

相較於以往的矽酮滑脂(silicone grease)，該矽酮組成物可給予具有較高的熱傳導率，且操作性良好之矽酮滑脂。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

矽酮組成物

【技術領域】

【0001】本發明關於矽酮組成物。詳細而言，關於一種矽酮組成物，其即使大量地含有熱傳導性填充劑，也能成為給予良好的操作性與硬化後優異的熱性能之矽酮滑脂。

【先前技術】

【0002】廣泛已知半導體元件係在使用中的發熱及因此所致之性能降低，作為用於解決其之手段，使用各式各樣的散熱技術。一般而言，藉由在發熱部之附近配置冷卻構件(散熱器等)，使兩者密接後，從冷卻構件有效率地除熱而進行散熱。當時，若在發熱構件與冷卻構件之間具有間隙，則因熱傳導性差的空氣介於之間而熱傳導率降低，發熱構件的溫度會無法充分地下降。為了防止如此的現象，使用熱傳導率良好，對於構件表面具有追隨性的散熱材料，例如使用散熱膏或散熱片(專利文獻1～13：日本發明專利第2938428號公報、日本發明專利第2938429號公報、日本發明專利第3580366號公報、日本發明專利第3952184號公報、日本發明專利第4572243號公報、日本發明專利第4656340號公報、日本發明專利第4913874號公

報、日本發明專利第4917380號公報、日本發明專利第4933094號公報、日本特開2008-260798號公報、日本特開2009-209165號公報、日本特開2012-102283號公報、日本特開2012-96361號公報)。

【0003】近年來，關於適於伺服器的CPU等高等級機種之半導體，運行時的發熱量愈來愈增大。隨著發熱量之增大，散熱膏或散熱片所要求的散熱性能亦提高。所謂散熱性能的提高，亦即降低散熱膏或散熱片等之熱阻或提高熱傳導率。然而，習知技術中為了提高熱傳導率，若提高熱傳導性填料的填充率，則組成物的黏度會上升，有吐出變困難之問題。為了解決如此的問題，迄今為止進行有各式各樣的熱傳導性填料之檢討或其組合之檢討，但是從熱傳導率之觀點來看時不充分(專利文獻14～16：日本發明專利第3891969號公報、日本發明專利第3957596號公報、日本發明專利第3948642號公報)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1]日本發明專利第2938428號公報

[專利文獻2]日本發明專利第2938429號公報

[專利文獻3]日本發明專利第3580366號公報

[專利文獻4]日本發明專利第3952184號公報

[專利文獻5]日本發明專利第4572243號公報

[專利文獻6]日本發明專利第4656340號公報

- [專利文獻7]日本發明專利第4913874號公報
- [專利文獻8]日本發明專利第4917380號公報
- [專利文獻9]日本發明專利第4933094號公報
- [專利文獻10]日本特開2008-260798號公報
- [專利文獻11]日本特開2009-209165號公報
- [專利文獻12]日本特開2012-102283號公報
- [專利文獻13]日本特開2012-96361號公報
- [專利文獻14]日本發明專利第3891969號公報
- [專利文獻15]日本發明專利第3957596號公報
- [專利文獻16]日本發明專利第3948642號公報

【發明內容】

[發明所欲解決的課題]

【0005】如上述，近年來於高等級機種之半導體裝置中，運行時的發熱量係增大，而要求具有高的熱傳導率且充分的流動性之矽酮滑脂的開發。

本發明係鑒於上述情事而完成者，目的在於提供一種矽酮組成物，相較於以往的矽酮滑脂，可給予具有較高的熱傳導率，且操作性良好之矽酮滑脂。

[解決課題的手段]

【0006】本發明者為了達成上述目的而進行專心致力的檢討，結果發現一種矽酮組成物，其係含有：(A)在1分子中具有至少2個脂肪族不飽和烴基，在25℃的動黏度為

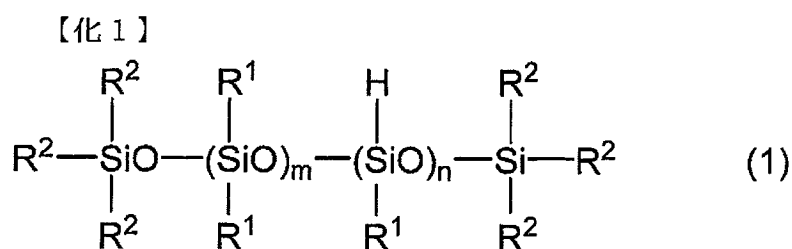
60～100,000mm²/s之有機聚矽氧烷，(B)後述之以通式(1)所示之有機氫聚矽氧烷，(C)經薄片化到平均厚度100nm以下之石墨粉末，(D)具有10W/m·℃以上的熱傳導率之熱傳導性填充劑，(E)鉑族金屬觸媒，(G)能分散或溶解前述(A)成分及(B)成分的沸點160～360℃之微揮發性異烷烴化合物，其即使大量地含有熱傳導性填充劑，也能成為具有良好的流動性之矽酮滑脂，而完成本發明。

【0007】即，本發明提供下述之矽酮組成物。

1.一種矽酮組成物，其係含有：

(A)在1分子中具有至少2個脂肪族不飽和烴基，在25℃的動黏度為60～100,000mm²/s之有機聚矽氧烷：100質量份，

(B)以下述通式(1)所示之有機氫聚矽氧烷：相對於組成物中的鍵結矽原子之烯基1莫耳，鍵結矽原子之氫原子成為0.5～3莫耳之量，



(式中，R¹互相獨立地為碳數1～6的烷基，R²互相獨立地為R¹或氫原子，n為2～40之整數，m為0～98之整數，n+m為5≤n+m≤100)；

(C)經薄片化到平均厚度100nm以下之石墨粉末：1～

50質量份，

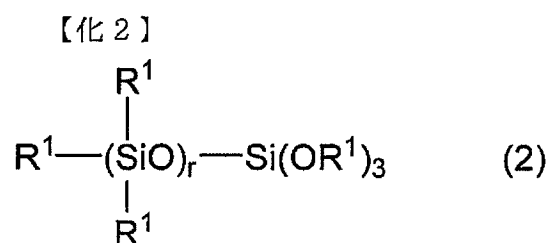
(D)具有 $10\text{W/m}\cdot^{\circ}\text{C}$ 以上的熱傳導率之熱傳導性填充劑：100～4,000質量份，

(E)鉑族金屬觸媒：有效量，

(G)能分散或溶解前述(A)成分及(B)成分的沸點 $160\sim 360^{\circ}\text{C}$ 之微揮發性異烷烴化合物：矽酮組成物全體量的0.1～20質量%。

2.如1記載之矽酮組成物，其中相對於(A)成分100質量份，進一步含有0.05～5質量份的(F)反應控制劑。

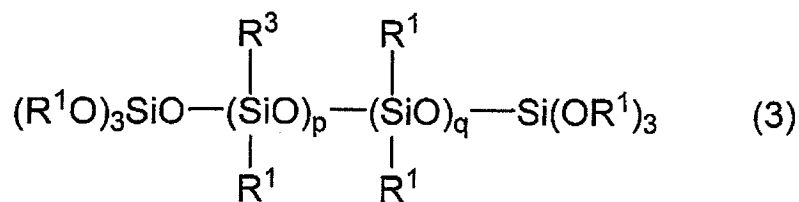
3.如1或2記載之矽酮組成物，其中相對於(A)成分100質量份，進一步含有1～400質量份的(H)以下述通式(2)所示之水解性烷基聚矽氧烷，



(式中， R^1 互相獨立地為碳數1～6的烷基， r 為5～100之整數)。

4.如1～3中任一項記載之矽酮組成物，其中相對於(A)成分100質量份，進一步含有1～50質量份的(I)以下述通式(3)所示之水解性有機聚矽氧烷，

【化 3】



(式中， R^1 互相獨立地為碳數1~6的烷基， R^3 獨立地為碳數2~6的烯基， p 為1~20之整數， q 為0~99之整數， $p+q$ 為 $5 \leq p+q \leq 100$)。

5.如1~4中任一項記載之矽酮組成物，其中相對於組成物中的鍵結矽原子之烯基1莫耳，以鍵結矽原子之氫原子成為0.5~3莫耳之量，進一步含有(J)在1分子中具有選自環氧基、(甲基)丙烯醯基、(甲基)丙烯醯氧基、烷氧基矽基、醚基及羰基的至少1種官能基之有機氫聚矽氧烷。

6.如1~5中任一項記載之矽酮組成物，其中相對於(A)成分100質量份，進一步含有0.01~10質量份的(K)10小時半衰期溫度為40℃以上之有機過氧化物。

[發明的效果]

【0008】本發明之矽酮組成物，由於即使大量地含有熱傳導性填充劑，也能具有良好的流動性，故可成為具有較高的熱傳導率，且操作性良好之矽酮滑脂。

【實施方式】

[實施發明的形態]

【0009】以下，詳細說明本發明。

【0010】

(A)成分

(A)成分係在1分子中具有至少2個、較佳2~40個脂肪族不飽和烴基，在25℃的動黏度為60~100,000mm²/s之有機聚矽氧烷。

【0011】脂肪族不飽和烴基較佳為碳數2~8，更佳為碳數2~6的具有脂肪族不飽和鍵之1價烴基，尤佳為碳數2~8，特佳為碳數2~6具有的烯基。例如，可舉出乙烯基、烯丙基、丙烯基、異丙烯基、丁烯基、己烯基、環己烯基及辛烯基等的烯基。特佳為乙烯基。

脂肪族不飽和烴基係可鍵結於分子鏈末端的矽原子、分子鏈途中的矽原子之任一者，也可鍵結於兩者。

【0012】前述有機聚矽氧烷在25℃的動黏度為60~100,000 mm²/s，較佳為100~30,000mm²/s。若該動黏度未達60mm²/s，則矽酮組成物的物理特性降低，若超過100,000mm²/s，則矽酮組成物的伸展性不足。

再者，於本發明中，動黏度係藉由烏伯羅德式奧士華黏度計所測定的在25℃之值。

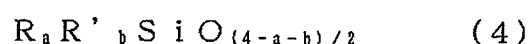
【0013】前述有機聚矽氧烷之鍵結於矽原子的脂肪族不飽和烴基以外之有機基係碳數1~18、較佳碳數1~10、更佳1~8的不具有脂肪族不飽和鍵之非取代或取代1價烴基，例如可舉出甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第三丁基、戊基、新戊基、己基、環己基、辛基、壬

基、癸基等之烷基；苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等之芳基；苯甲基、苯基乙基、苯基丙基等之芳烷基，或此等之基的氫原子之一部分或全部經氟、溴、氯等鹵素原子、氰基等所取代者，例如氯甲基、氯丙基、溴乙基、三氟丙基、氰乙基等。特佳為甲基。

【0014】前述有機聚矽氧烷只要是具有上述性質者，則其分子構造係沒有特別的限定，可舉出直鏈狀、分支鏈狀、一部分分枝或具有環狀構造的直鏈狀等。特別地，較佳為具有主鏈係由二有機矽氧烷單元的重複所構成，分子鏈兩末端被三有機矽氧基所封鎖之直鏈狀構造。具有該直鏈狀構造的有機聚矽氧烷係可部分地具有分支狀構造或環狀構造。

該有機聚矽氧烷係可單獨1種或組合2種以上使用。

【0015】作為如此的(A)成分之有機聚矽氧烷，可舉出以下述平均組成式(4)所示者。



(式中，R係碳數2～8的具有脂肪族不飽和鍵之1價烴基，R'係有碳數1～18的不具有脂肪族不飽和鍵之非取代或取代1價烴基；a為0.0001～0.2之正數，b為0.7～2.2之正數，a+b為0.8～2.3之正數)。

【0016】式(4)中，R係碳數2～8的具有脂肪族不飽和鍵之1價烴基，可例示與上述作為脂肪族不飽和烴基所例示的同樣者。

又，R'係碳數1～18的不具有脂肪族不飽和鍵之非取

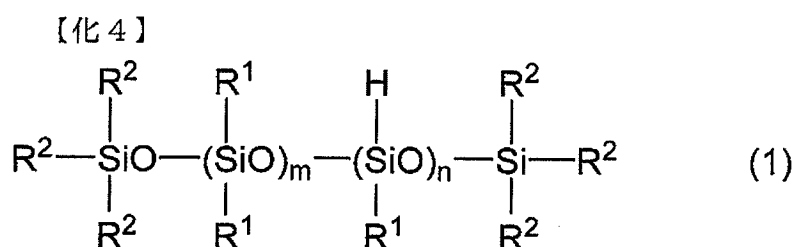
代或取代1價烴基，可例示與上述作為脂肪族不飽和烴基以外之有機基所例示的同樣者。

a為0.0001～0.2之正數，較佳為0.0005～0.1之正數，更佳為0.01～0.05之正數，b為0.7～2.2之正數，較佳為1.8～2.1之正數，更佳為1.95～2.0之正數，a+b為0.8～2.3之正數，較佳為1.9～2.2之正數，更佳為1.98～2.05之正數。

【0017】

(B)成分

(B)成分係以下述通式(1)所示之有機氫聚矽氧烷。該有機氫聚矽氧烷係分子中的鍵結矽原子之氫原子(SiH基)與組成物中的脂肪族不飽和烴基在後述的鉑族金屬觸媒之存在下加成反應，形成交聯構造者。



(式中， R^1 互相獨立地為碳數1～6的烷基， R^2 互相獨立地為 R^1 或氫原子，n為2～40之整數，m為0～98之整數， $n+m$ 為 $5 \leq n+m \leq 100$)。

【0018】式(1)中， R^1 互相獨立地為碳數1～6的烷基，可舉出甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基等。作為 R^1 ，最佳為甲基。

又， R^2 互相獨立地為 R^1 或氫原子。作為 R^2 ，較佳為甲

基、氫原子。

【0019】式(1)中， n 為2～40之整數，較佳為2～20之整數， m 為0～98之整數，較佳為8～60之整數， $n+m$ 為 $5 \leq n+m \leq 100$ ，較佳為滿足 $10 \leq n+m \leq 80$ 之數。 n 未達2時，不充分地硬化，若大於40，則未反應的SiH基會引起多餘的交聯反應，有硬化物的硬度上升之虞。又， $n+m$ 未達5時，矽酮組成物的物理特性降低， $n+m$ 大於100時，矽酮組成物的伸展性不足。

再者，1分子中的SiH基較佳為3～40個，特佳為4～20個。

【0020】該有機氫聚矽氧烷係可單獨1種或混合2種以上使用。

相對於(A)成分100質量份，(B)成分之摻合量較佳為0.1～20質量份，更佳為0.1～10質量份。

又，作為(B)成分之摻合量，係相對於組成物中的鍵結矽原子之烯基1莫耳，SiH基成為0.5～3莫耳，較佳成為1～2莫耳之量。若SiH基過少，則所得組成物不充分地硬化，若過多，則未反應的SiH基引起多餘的交聯反應，硬化物的硬度會上升。

【0021】

(C)成分

(C)成分係經薄片化到平均厚度100nm以下之石墨粉末。

(C)成分之石墨粉末的平均厚度為100nm以下，較佳為

50nm以下。由於平均厚度成為100nm以下，石墨粉末之比表面積變大。結果，以少量之添加可提高矽酮組成物的熱傳導率。又，石墨粉末的平均厚度較佳為0.5nm以上，特佳為1nm以上。再者，於本發明中，石墨粉末的平均厚度係可由藉由氣體吸附法所測定的比表面積與藉由掃描顯微鏡的影像解析來算出(以下相同)。

【0022】(C)成分之表面形狀可為圓形、橢圓形、鱗片形等之任何形狀，其面方向的平均粒徑較佳為0.05～2,000 μm ，特佳為5～2,000 μm 之範圍。若長度(面方向的平均粒徑)短於0.05 μm ，則所得之組成物的熱傳導率降低，若大於2,000 μm ，則填充性變差，熱傳導率仍然降低。再者，於本發明中，石墨粉末之面方向的平均粒徑係藉由掃描顯微鏡的影像解析所得之面積基準的面積平均粒徑(以下相同)。

【0023】本發明所用之經薄片化的石墨粉末係市售，例如可利用(股)ITEC製iGurafen- α 、iGurafen- Σ 等。

【0024】(C)成分係可單獨1種或混合2種以上使用。

相對於(A)成分之合計100質量份，(C)成分之填充量為1～50質量份。填充劑之量未達1質量份，所得之組成物的熱傳導率不足，若超過50質量份時，所得之組成物不成為滑脂狀。

【0025】

(D)成分

(D)成分係具有10W/m $\cdot$ °C以上的熱傳導率之熱傳導

性填充劑。

作為(D)成分之熱傳導性填充劑，使用熱傳導率為 $10\text{W/m}\cdot^{\circ}\text{C}$ 以上，較佳為 $15\text{W/m}\cdot^{\circ}\text{C}$ 以上者。若填充劑所具有的熱傳導率小於 $10\text{W/m}\cdot^{\circ}\text{C}$ ，則矽酮組成物的熱傳導率本身會變小。

【0026】作為該熱傳導性填充劑，可舉出鋁粉末、銅粉末、銀粉末、鐵粉末、鎳粉末、金粉末、錫粉末、金屬矽粉末、氮化鋁粉末、氮化硼粉末、氧化鋁粉末、鑽石粉末、銦粉末、鎵粉末、氧化鋅粉末等。

只要是具有 $10\text{W/m}\cdot^{\circ}\text{C}$ 以上的熱傳導率者，則可為任何的熱傳導性填充劑，可為1種類，也可混合2種類以上者，但較佳為氧化鋅、鋁粉末及此等之組合。

【0027】(D)成分的平均粒徑較佳為 $0.1\sim 100\mu\text{m}$ 之範圍，更佳為 $0.1\sim 90\mu\text{m}$ 之範圍。若該平均粒徑小於 $0.1\mu\text{m}$ ，則所得之組成物不成為滑脂狀，有成為缺乏伸展性者之情況，若大於 $100\mu\text{m}$ ，則所得之組成物的熱阻會變大，有性能降低之情況。再者，於本發明中，平均粒徑係可藉由日機裝(股)製 Microtrac MT330OEX測定，為體積基準的體積平均粒徑。

(D)成分之形狀可為不定形，也可為球形或任何的形狀。

【0028】相對於(A)成分之合計100質量份，(D)成分之填充量為 $100\sim 4,000$ 質量份，較佳為 $200\sim 4,000$ 質量份，更佳為 $400\sim 4,000$ 質量份。熱傳導性填充劑之量未達

100質量份，所得之組成物的熱傳導率不足，超過4,000質量份時，所得之組成物不成為滑脂狀。

【0029】

(E)成分

(E)成分係鉑族金屬觸媒，具有促進加成反應之機能。鉑族金屬觸媒係可使用加成反應所用的習知者。例如，可舉出鉑系、鈀系、銠系的觸媒，其中較佳為比較容易取的鉑或鉑化合物。例如，可舉出鉑的單質、鉑黑、氯鉑酸、鉑-烯烴錯合物、鉑-醇錯合物、鉑配位化合物等。

鉑族金屬觸媒係可單獨1種或組合2種以上使用。

【0030】 (E)成分之含量係作為觸媒的有效量，即只要是促進加成反應，使本發明之矽酮組成物硬化所需之有效量即可。相對於(A)成分，以換算成鉑族金屬原子的質量基準計，較佳為0.1～500ppm，更佳為1～200ppm。若觸媒之量少於上述下限值，則有得不到作為觸媒的效果之情況。又，即使超過上述上限值，觸媒效果也不增大，由於不經濟而不宜。

【0031】

(F)成分

於本發明之矽酮組成物中，從抑制室溫下的氫矽化反應之進行，延長儲存期限、適用期之點來看，可進一步含有(F)反應控制劑。作為(F)反應控制劑，可使用加成硬化型矽酮組成物所使用的習知之反應控制劑。例如，可舉出炔屬醇類(例如，乙炔基甲基癸基甲醇、1-乙炔基-1-環己

醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、1-環己基-2-丙炔-1-醇)等之炔屬化合物、三丁胺、四甲基伸乙二胺、苯并三唑等之各種氮化合物、三苯基磷等之有機磷化合物、脲化合物、有機氯化物等。

【0032】摻合(F)成分時的添加量，相對於(A)成分之合計100質量份，為0.05～5質量份，較佳為0.1～2質量份。反應控制劑之添加量未達0.05質量份時，有得不到所欲之充分的儲存期限、適用期之虞，另外多於5質量份時，矽酮組成物之硬化性降低。

又，反應控制劑係為了在矽酮組成物中的分散性良好，可用有機(聚)矽氧烷或甲苯等稀釋而使用。

【0033】

(G)成分

(G)成分係稀釋劑，從安全面、作業性之觀點來看，使用能分散或溶解前述(A)成分及(B)成分之沸點160～360℃、較佳200～360℃之微揮發性異烷烴化合物。

沸點未達160℃，即使在室溫使用時也會因使用環境而揮發。又，若使用如超過360℃的沸點過高之稀釋劑，則由於在由矽酮組成物所構成的散熱用矽酮滑脂中過度殘存，故散熱特性會降低。

【0034】作為如此的異烷烴化合物，可使用市售品，具體而言可例示IP Solvent MU2028(出光興產(股)製，沸點213～277℃的異烷烴之混合物)、IP Solvent MU2835(出光興產(股)製，沸點277～353℃的異烷烴之混合物)等。

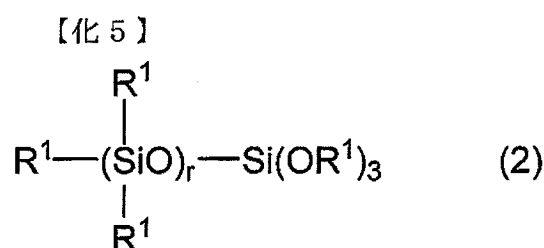
【0035】若(G)成分之添加量少於矽酮組成物全體量之0.1質量%，則無法充分地降低矽酮組成物之黏度，若多於20質量%，則填充劑的沉降變快，矽酮組成物的保存性變差，故宜為0.1～20質量%之範圍，較佳為0.1～10質量%之範圍。

【0036】

(H)成分

於本發明之矽酮組成物中，可進一步含有(H)以下述通式(2)所示之水解性烷基聚矽氧烷。藉由摻合(H)成分，可處理熱傳導性填充劑之表面，得到組成物的黏度降低或熱傳導性升高等之效果。

【0037】



(式中， R^1 係與上述相同， r 為5～100之整數)。

【0038】上述式(2)中， R^1 係與上述相同，較佳為甲基。

r 為5～100之整數，較佳為10～60之整數。若 r 值小於上述下限值，則會從所得之組成物滲出，有可靠性變差之虞。又，若 r 值大於上述上限值，則有與填充劑的潤濕性不充分之虞。

【0039】相對於(A)成分100質量份，(H)成分之摻合

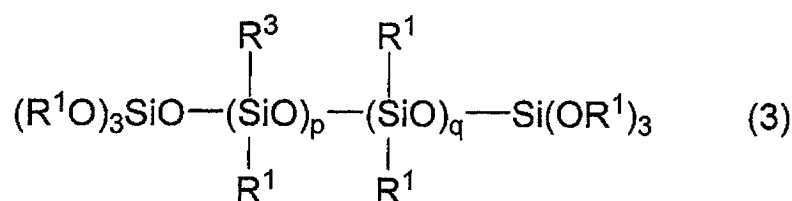
量較佳為 1～400 質量份，更佳為 40～400 質量份。若 (H) 成分之量少於上述下限值，則有無法發揮充分的潤濕性之情況。又，若 (H) 成分之量多於上述上限值，則有從所得之組成物滲出之情況。

【0040】

(I) 成分

於本發明之矽酮組成物中，從與熱傳導性填充劑的潤濕性及將接著性賦予至矽酮組成物之觀點來看，較佳為摻合以下述通式 (3) 所示的水解性有機聚矽氧烷。

【化 6】



(式中， R^1 係與上述相同， R^3 獨立地為碳數 2～6 的烯基， p 為 1～20 之整數， q 為 0～99 之整數， $p+q$ 為 $5 \leq p+q \leq 100$)。

【0041】式 (3) 中， R^1 係與上述相同，較佳為甲基。

R^3 為碳數 2～6 的烯基，例如可舉出乙烯基、烯丙基、丙烯基、異丙烯基、丁烯基、己烯基、環己烯基等，較佳為乙烯基。

【0042】式 (3) 中， p 為 1～20 之整數，較佳為 1～5 之整數， q 為 0～99 之整數，較佳為 4～59 之整數， $p+q$ 為 $5 \leq p+q \leq 100$ ，較佳為滿足 $5 \leq p+q \leq 60$ 之數。 p 未達 1 時，所得之組成物無法得到充分的接著性，大於 20 時，所得之組成

物之硬化後的硬度會急劇地上升。又， $p+q$ 未達5時，有從所得之組成物滲出之虞，另一方面， $p+q$ 大於100時，有與填充劑的潤濕性不充分之虞。

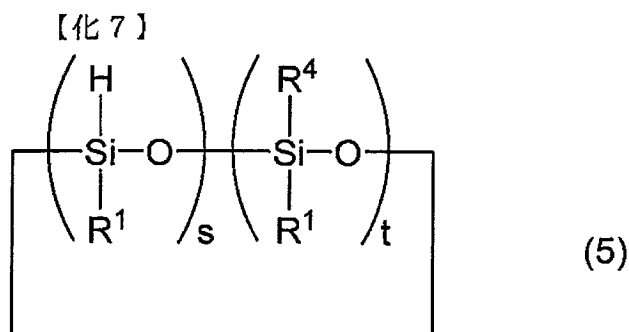
【0043】(I)成分係可單獨1種或適宜組合2種以上而使用。

相對於上述(A)成分100質量份，(I)成分之含量較佳為1～50質量份，更佳為1～20質量份。若(I)成分之含量未達上述下限，則有無法發揮充分的潤濕性或接著性之虞。另一方面，若(I)成分之量超過上述上限，則有從所得之組成物滲出之情況。

【0044】

(J)成分

於本發明之矽酮組成物中，可進一步含有(J)成分。該成分係在1分子中具有選自環氧基、(甲基)丙烯醯基、(甲基)丙烯醯氧基、烷氧基矽基、醚基及羰基的至少1種官能基之有機氫聚矽氧烷，可將接著性能賦予至矽酮組成物。該有機氫聚矽氧烷係可例示以下述通式(5)所示者。



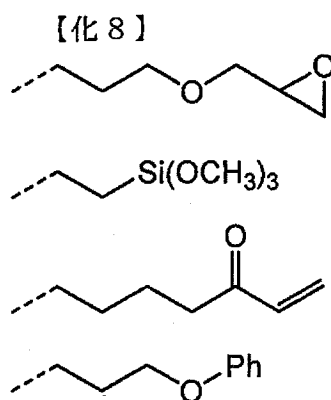
(式中， R^1 係與上述相同， R^4 互相獨立係由隔著碳原子及/或氧原子鍵結於矽原子的環氧基、丙烯醯基、甲基

丙烯醯基、羰基、醚基及三烷氧基矽基所選出的基； s 為1～3之整數， t 為1～8之整數，較佳為1～3之整數， $s+t$ 為3～9之整數)。

【0045】式(5)中， R^1 係與上述相同，較佳為甲基。

R^4 互相獨立地係由隔著碳原子及/或氧原子鍵結於矽原子的環氧基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、三烷氧基矽基等之烷氧基矽基、醚基及羰基所選出的基，具有將接著性賦予至矽酮組成物之效果。

作為 R^4 ，具體地可例示下述所示者。

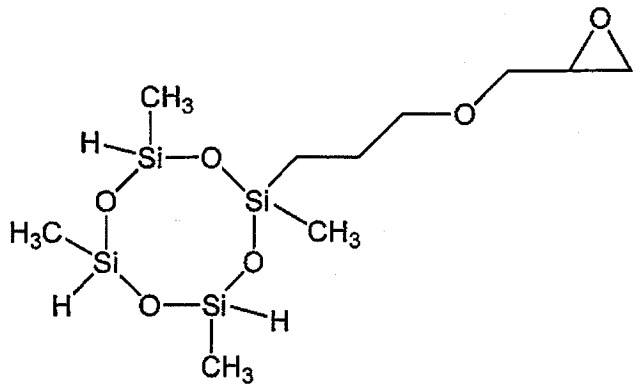


(式中，Ph為苯基，虛線為結合鍵)。

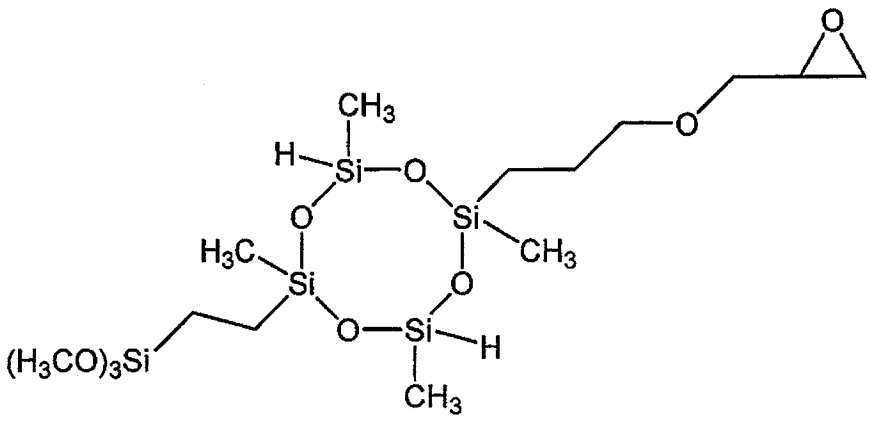
【0046】

作為式(5)所示之有機氫聚矽氧烷，例如可例示下述者。

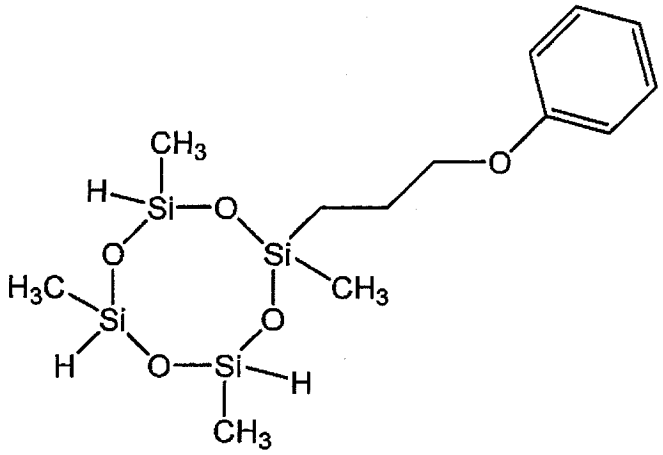
【化 9】



【化 1 0】



【化 1 1】



【 0047】 該有機氫聚矽氧烷係可單獨 1 種或混合 2 種以

上使用。

【0048】(B)成分及(J)成分的有機氫聚矽氧烷之合計量，較佳為在矽酮組成物全體中，以(SiH基的個數合計)/(鍵結於Si原子之脂肪族不飽和烴基的個數合計)成為0.5～3之量，更佳成為1～2之量。具體而言，較佳為以((B)成分及(J)成分中之SiH基的個數合計)/((A)成分、(I)成分中的鍵結於Si原子之脂肪族不飽和烴基的個數合計)成為0.5～3之量，更佳成為1～2之量。若上述(B)成分及(J)成分之量少於0.5，則無法發揮充分的接著性能，有與基材的密著性變差之虞。又，若多於3，則未反應的SiH基引起多餘的交聯反應，有硬化物的硬度上升之虞。

【0049】又，((J)成分中之SiH基的個數)/((B)成分及(J)成分中之SiH基的個數合計)較佳成為0.3～0.7之量。((J)成分中之SiH基的個數)/((B)成分及(J)成分中之SiH基的個數合計)未達0.3，有矽酮組成物的物理特性降低之虞，超過0.7時，無法發揮充分的接著性能，有與基材的密著性變差之虞。

【0050】

(K)成分

於本發明之矽酮組成物中，可進一步含有(K)成分。(K)成分係10小時半衰期溫度為40℃以上之有機過氧化物，可單獨1種或適宜組合2種以上而使用。本發明所用的有機過氧化物只要是10小時半衰期溫度為40℃以上，藉由自由基反應使(A)、(B)成分交聯者，則變得沒有特別的限

定，但例如可舉出酮過氧化物、氫過氧化物、二醯基過氧化物、二烷基過氧化物、過氧縮酮、烷基過氧酸酯、過碳酸酯等。

【0051】又，考慮使矽酮組成物加熱硬化的溫度與保存性，該有機過氧化物係使用10小時半衰期溫度為40℃以上、較佳50℃以上、更佳60℃以上、尤佳65℃以上者。若10小時半衰期溫度過低，則變得難以充分確保所得之組成物的保存性。還有，其上限係沒有特別的限制，但通常為200℃以下。

【0052】摻合(K)成分時的摻含量，相對於(A)成分100質量份，較佳為0.01~10質量份，更佳為0.5~5質量份。若摻含量過少則在硬化時不充分地硬化，即使過多硬化性亦不上升而變不經濟。

【0053】

其他成分

本發明之矽酮組成物係為了調整組成物的彈性模數或黏度，可含有甲基聚矽氧烷等之不具有反應性的有機(聚)矽氧烷。又，為了防止矽酮組成物之劣化，視需要可含有2,6-二第三丁基-4-甲基苯酚等之習知的抗氧化劑。再者，視需要可摻合染料、顏料、難燃劑、防沉降劑或搖變性提升劑等。

【0054】接著，說明本發明之矽酮組成物之製造方法，惟不受此所限定。

【0055】

製作矽酮組成物之步驟

製造本發明之矽酮組成物之方法，只要依照以往的矽酮滑脂組成物之製造方法即可，並沒有特別的限制。例如，可藉由以三臂式混合機(tri-mix)、雙臂式混合機(twin-mix)、行星式混合機(皆(股)井上製作所製混合機的註冊商標)、超級混合機(MIZUHO工業(股)製混合機的註冊商標)、HIVIS分散混合機(特殊機化工業(股)製混合機的註冊商標)等混合機，混合上述(A)～(G)成分及視需要的其他成分之方法而製造。

【0056】本發明之矽酮組成物較佳為在25℃所測定的絕對黏度為3～500Pa·s，更佳為10～400Pa·s。絕對黏度未達3Pa·s，有形狀保持變困難等作業性變差之虞。又，絕對黏度超過500Pa·s時，亦有吐出變困難等作業性變差之虞。前述絕對黏度係可藉由調整上述各成分之調配而得。於本發明中，絕對黏度係藉由(股)MALCON製螺旋黏度計(型PC-1T)所測定的25℃之值(以轉子A，10rpm、剪切速度6[1/s])。

【0057】本發明之矽酮組成物係可將介於LSI等電子零件及其他發熱構件與冷卻構件之間存在來自發熱構件的熱傳熱至冷卻構件而散熱之故得以適用，可以與以往的熱傳導性矽酮滑脂同樣之方法使用。例如，本發明之矽酮組成物係可因來自電子零件等的發熱構件之發熱而進行硬化。又，塗佈本發明之矽酮組成物後，亦可積極地使其加熱硬化。藉此，可提供使本發明之矽酮組成物的硬化物介

於發熱構件與冷卻構件之間存在的半導體裝置。加熱硬化本發明之矽酮組成物時的硬化條件係沒有特別的限制，但通常在 $80\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，較佳在 $100\sim 180^{\circ}\text{C}$ ，進行30分鐘～4小時，較佳30分鐘～2小時。

【0058】本發明之矽酮組成物，由於具有高的熱傳導率，且操作性良好，故可特別適合作為對於高等級機種的半導體裝置等之散熱膏。

[實施例]

【0059】以下，顯示實施例及比較例，更詳細地說明本發明，惟本發明不受下述之實施例所限制。下述中，動黏度係藉由烏伯羅德式奧士華黏度計(柴田科學公司製)在 25°C 測定之值。

【0060】

(A)成分

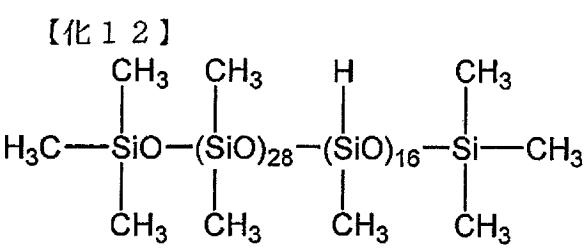
A-1：兩末端被二甲基乙烯基矽基所封鎖，在 25°C 的動黏度為 $600\text{mm}^2/\text{s}$ 之二甲基聚矽氧烷

A-2：兩末端被二甲基乙烯基矽基所封鎖，在 25°C 的動黏度為 $30,000\text{mm}^2/\text{s}$ 之二甲基聚矽氧烷

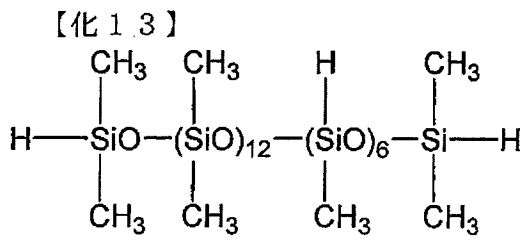
【0061】

(B)成分

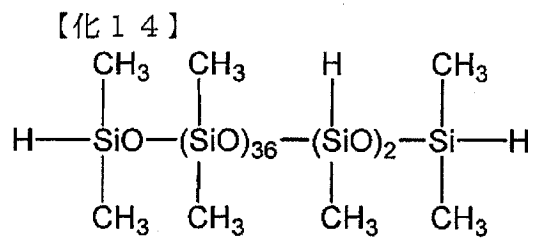
B-1：以下述式所示的有機氫聚矽氧烷



B-2：以下述式所示的有機氫聚矽氧烷



B-3：以下述式所示的有機氫聚矽氧烷



【 0062】

(C)成分

C-1：平均厚度30nm、面方向的平均粒徑380μm之經薄片化的石墨粉末與平均厚度30nm、面方向的平均粒徑900μm之經薄片化的石墨粉末以質量比50：50預先混合成的石墨粉末

C-2：平均厚度30nm、面方向的平均粒徑380μm之經薄片化的石墨粉末與平均厚度30nm、面方向的平均粒徑1,800μm之經薄片化的石墨粉末以質量比50：50預先混合成的石墨粉末

C-3：平均厚度 10.0nm、面方向的平均粒徑 5 μ m 之經薄片化的石墨粉末

C-4：平均粒徑 35.0nm 的球狀石墨粉末

【 0063 】

(D)成分

D-1：平均粒徑 10.0 μ m 的鋁粉末與平均粒徑 2.0 μ m 的鋁粉末以質量比 60：40 預先混合成的鋁粉末(熱傳導率：237W/m $\cdot$ °C)

D-2：平均粒徑 20.0 μ m 的鋁粉末與平均粒徑 2.0 μ m 的鋁粉末以質量比 60：40 預先混合成的鋁粉末(熱傳導率：237W/m $\cdot$ °C)

D-3：平均粒徑 1.0 μ m 的氧化鋅粉末(熱傳導率：25W/m $\cdot$ °C)

【 0064 】

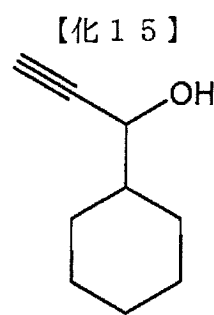
(E)成分

E-1：使鉑-二乙烯基四甲基二矽氧烷錯合物溶解於與上述 A-1 相同的二甲基聚矽氧烷中之溶液(鉑原子含量：1 質量%)

【 0065 】

(F)成分

F-1：以下述式所示的化合物



【 0066】

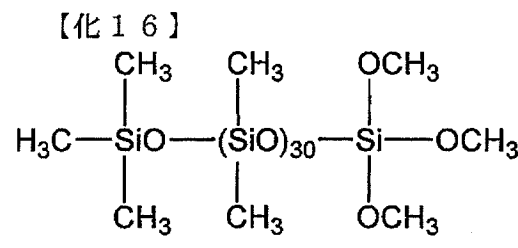
(G)成分

G-1：IP Solvent MU2028(出光興産(股)製，沸點213～277℃的異烷烴之混合物)

【 0067】

(H)成分

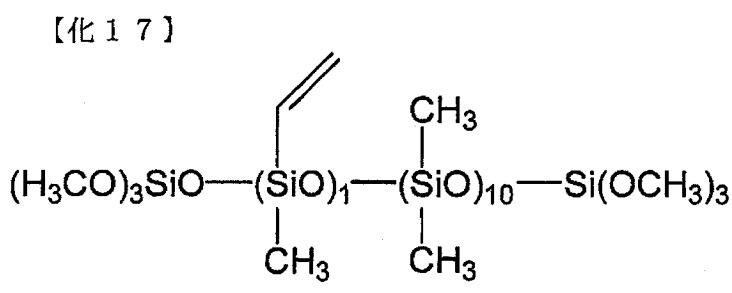
H-1：以下述式所示的單末端含有三甲氧基矽基的二甲基聚矽氧烷



【 0068】

(I)成分

I-1：以下述式所示的聚矽氧烷

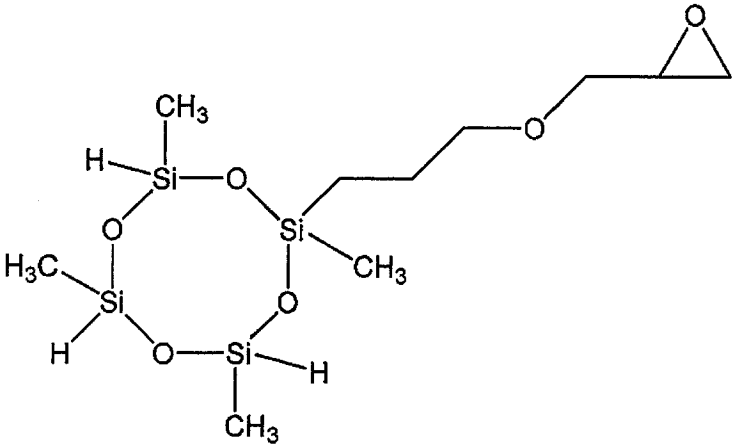


【 0069 】

(J)成分

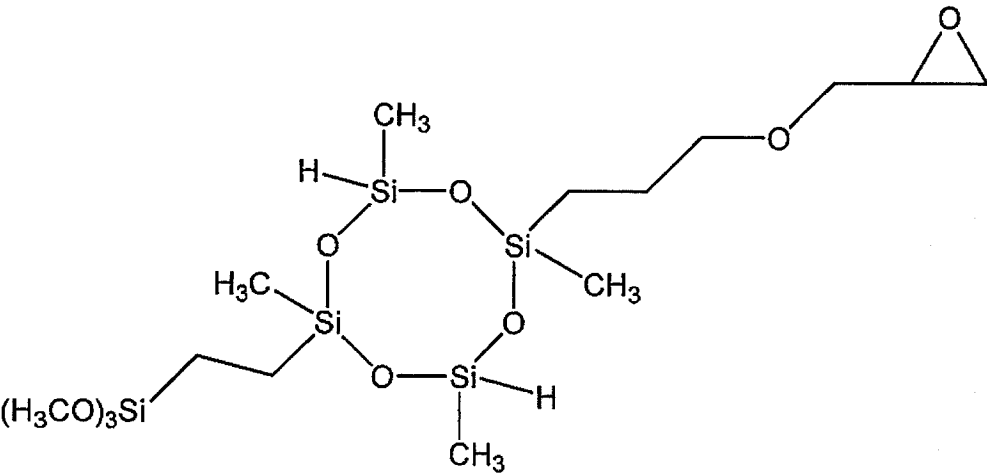
J-1：以下述式所示的有機氫聚矽氧烷

【化 1 8】



J-2：以下述式所示的有機氫聚矽氧烷

【化 1 9】

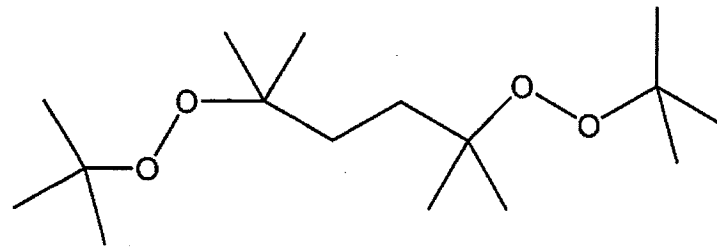


【 0070 】

(K)成分

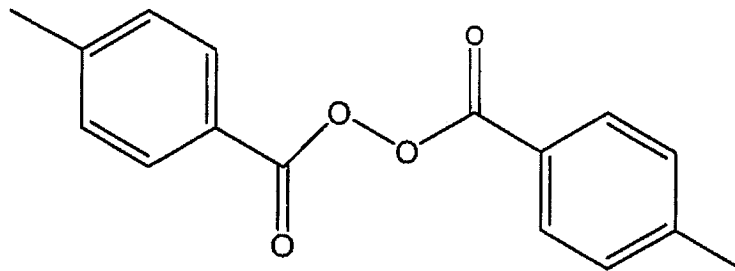
K-1：以下述式所示的二烷基過氧化物（化藥 AKZO(股)製，Kayahexa AD，10小時半衰期溫度：118℃）

【化 20】



K-2：以下述式所示的二醯基過氧化物（化藥 AKZO(股)製，Perkadox PM-50S-PS，10小時半衰期溫度：71℃）

【化 21】



【0071】

[實施例：1～20、比較例1～5]

<矽酮組成物之調製>

依照下述表1～4所示的摻含量，以下述所示之方法，摻合上述(A)～(K)成分而調製矽酮組成物。還有，表1中(E)成分之質量係將鉑-二乙烯基四甲基二矽氧烷錯合物溶解於二甲基聚矽氧烷中而成的溶液(鉑原子含量：1質量%)之質量。又，SiH/SiVi為(B)成分、(J)成分中的SiH基之個數合計相對於(A)成分、(I)成分中的烯基之個數合計之比。

【0072】於5公升的行星式混合機((股)井上製作所製)中加入(A)、(C)、(D)、(H)及(I)成分，在170℃混合1小時半。冷卻到常溫為止，接著添加(B)、(E)、(F)、(G)、(J)及(K)成分，混合直到均勻為止，調製矽酮組成物。

【0073】對於上述方法所得之各組成物，依照下述之方法，測定黏度、熱傳導率及接著強度。表1～4中顯示結果。

【0074】

[絕對黏度]

使用(股)MALCON製螺旋黏度計(型PC-1T)，在25℃測定矽酮組成物的絕對黏度。

【0075】

[熱傳導率]

在150℃的烘箱中使各組成物硬化1小時，以京都電子工業(股)製TPA-501測定成形後的薄片之熱傳導率。

【0076】

[接著強度]

於1mm×1mm的矽晶圓與鎳板之間夾入各組成物，一邊藉由1.8kgf的夾具加壓，一邊在150℃加熱60分鐘。然後，使用Dage series-4000PXY(Dage Deutschland GmbH製)測定接著強度。

【0077】

【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	實施例 8
組成(質量份)	A-1	100	100	100	0	100	100	100	100
	A-2	0	0	0	100	0	0	0	0
	B-1	2.8	2.8	2.8	1.4	5.6	5.6	1.4	2.8
	B-2	0	0	0	0	0	0	0	0
	B-3	0	0	0	0	0	0	0	0
	C-1	10	0	0	10	10	20	20	20
	C-2	0	10	0	0	0	0	0	0
	C-3	0	0	10	0	0	0	0	0
	C-4	0	0	0	0	0	0	0	0
	D-1	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
	D-2	0	0	0	0	0	0	0	0
	D-3	492	492	492	492	492	492	492	492
	填充劑的 合計量	2,492	2,492	2,492	2,492	2,492	2,492	2,492	2,492
	E-1	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	F-1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4	0.4	0.4	0.4
	G-1	35	35	35	35	35	35	35	24
	H-1	100	100	100	100	100	100	100	100
	I-1	0	0	0	0	0	0	0	0
	J-1	0	0	0	0	0	0	0.9	1.8
	J-2	0	0	0	0	0	0	0	0
	K-1	0	0	0	0	0	0	0	0
	K-2	0	0	0	0	0	0	0	0
	SiH/SiVi	1	1	1	1	2	2	1	2
評價結果	絕對黏度 (Pa·s)	129	138	85	204	125	240	151	320
	熱傳導率 (W/m·°C)	6.7	6.5	5.5	6	7	7.5	6.8	7.5
	接著強度 (MPa)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.4

【 0078】

【表 2】

		實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14	實施例 15	實施例 16
組成 (質 量 份)	A-1	100	100	100	100	100	100	100	100
	A-2	0	0	0	0	0	0	0	0
	B-1	2.8	2.8	0	0	2.8	2.8	0	0
	B-2	0	0	2.8	0	0	0	6.2	6.2
	B-3	0	0	0	10	0	0	0	0
	C-1	50	20	20	20	20	20	17	17
	C-2	0	0	0	0	0	0	0	0
	C-3	0	0	0	0	0	0	0	0
	C-4	0	0	0	0	0	0	0	0
	D-1	2,000	2,000	2,000	2,000	0	0	0	0
	D-2	0	0	0	0	2,000	1,820	1,820	1,820
	D-3	492	492	492	492	492	492	492	492
	填充劑的 合計量	2,492	2,492	2,492	2,492	2,492	2,312	2,312	2,312
	E-1	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	F-1	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	G-1	24	40	40	40	40	28	16	40
	H-1	400	100	100	100	100	80	80	80
	I-1	0	0	0	0	0	0	17	17
	J-1	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	4	4
	J-2	0	0	0	0	0	0	0	0
	K-1	0	0	0	0	0	2	2	2
	K-2	0	0	0	0	0	0	0	0
	SiH/SiVi	2	2	2	2	2	2	2	2
評 價 結 果	絕對黏度 (Pa·s)	230	155	161	170	168	124	209	134
	熱傳導率 (W/m·°C)	7.3	6.8	7	6.2	7.8	7.2	6.3	6.6
	接著強度 (MPa)	0.1	0.6	0.8	0.3	0.7	0.5	2	1.5

【 0079】

【表 3】

		實施例 17	實施例 18	實施例 19	實施例 20
組成 (質量份)	A-1	100	100	100	100
	A-2	0	0	0	0
	B-1	0	0	5.6	5.6
	B-2	6.2	6.2	0	0
	B-3	0	0	0	0
	C-1	17	17	1	50
	C-2	0	0	0	0
	C-3	0	0	0	0
	C-4	0	0	0	0
	D-1	0	0	0	0
	D-2	1,820	1,820	3,140	300
	D-3	492	492	811	100
	填充劑的 合計量	2,312	2,312	3,951	400
	E-1	0.8	0.8	0.8	0.8
	F-1	0.4	0.4	0.2	0.2
	G-1	40	16	40	40
	H-1	80	80	300	0
	I-1	8.5	8.5	0	0
	J-1	0	4	0	0
	J-2	7.5	0	0	0
	K-1	2	0	0	0
	K-2	0	4	0	0
	SiH/SiVi	2	2	2	2
評價 結果	絕對黏度 (Pa·s)	131	132	187	178
	熱傳導率 (W/m·°C)	6.3	6.6	7	7
	接著強度 (MPa)	1.6	1.5	0.1	0.1

【 0080】

【表 4】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
組成(質量份)	A-1	100	100	100	100	100
	A-2	0	0	0	0	0
	B-1	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
	B-2	0	0	0	0	0
	B-3	0	0	0	0	0
	C-1	0	0	10	60	10
	C-2	0	0	0	0	0
	C-3	0	0	0	0	0
	C-4	0	10	0	0	0
	D-1	2,000	2,000	2,000	2,000	4,000
	D-2	0	0	0	0	0
	D-3	492	492	492	492	984
	填充劑的 合計量	2,492	2,492	2,492	2,492	4,984
	E-1	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	F-1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4
	G-1	0	0	0	40	40
	H-1	100	100	100	100	100
	I-1	0	0	0	0	0
	J-1	0	0	0	0	0
	J-2	0	0	0	0	0
	K-1	0	0	0	0	0
	K-2	0	0	0	0	0
	SiH/SiVi	1	1	1	1	1
評價結果	絕對黏度 (Pa·s)	230	289	685	不成為 滑脂狀	不成為 滑脂狀
	熱傳導率 (W/m·°C)	5	5	7		
	接著強度 (MPa)	0.1	0.1	0.1		

【0081】根據表1~4之結果可知，滿足本發明的要件

之實施例 1～20 相較於比較例 1～5，矽酮組成物之熱傳導率變大。

另一方面，於不含 (C) 成分之比較例 1、使用 (C) 成分為未薄片化之 C-4 成分之比較例 2 中，皆熱傳導率降低。又，於不具有 (G) 成分之比較例 3 中，黏度變高而作業性降低。另外，於 (C) 成分為 60 質量份且比本發明之摻合範圍更多之比較例 4、(D) 成分之合計量為 4,984 質量份且比本發明之摻合範圍更多之比較例 5 中，皆組成物不成為滑脂狀。

因此，得知本發明之矽酮組成物係即使大量地含有熱傳導性填充劑，也能賦予一種給予操作性與硬化後優異的熱性能之矽酮滑脂。



201940596

【發明摘要】

【中文發明名稱】

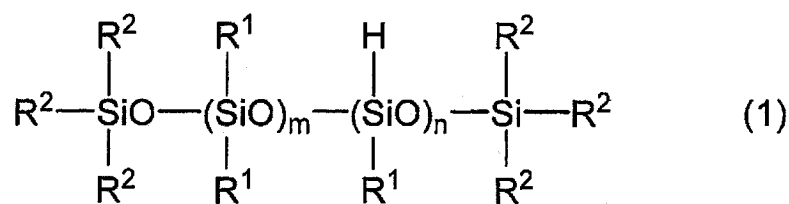
矽酮組成物

【中文】

本發明提供一種矽酮組成物，其係含有：

(A)在1分子中具有至少2個脂肪族不飽和烴基，在25℃的動黏度為60～100,000mm²/s之有機聚矽氧烷，

(B)以下述通式(1)所示之有機氫聚矽氧烷，



(R¹為碳數1～6的烷基，R²為R¹或氫原子，n為2～40，m為0～98之整數，n+m為5≤n+m≤100)；

(C)經薄片化到平均厚度100nm以下之石墨粉末，

(D)具有10W/m·℃以上的熱傳導率之熱傳導性填充劑，

(E)鉑族金屬觸媒，

(G)能分散或溶解前述(A)成分及(B)成分的沸點160～360℃之微揮發性異烷烴化合物。

相較於以往的矽酮滑脂(silicone grease)，該矽酮組成物可給予具有較高的熱傳導率，且操作性良好之矽酮滑脂。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

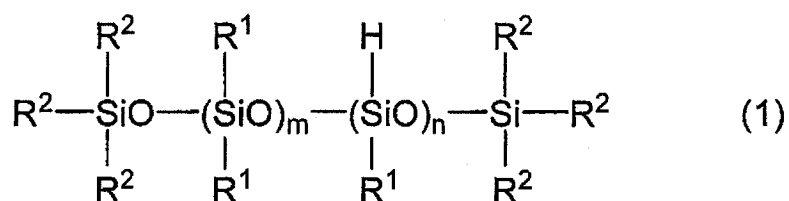
【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種矽酮組成物，其係含有：

(A)在1分子中具有至少2個脂肪族不飽和烴基，在25℃的動黏度為60～100,000mm²/s之有機聚矽氧烷：100質量份，

(B)以下述通式(1)所示之有機氫聚矽氧烷：相對於組成物中的鍵結矽原子之烯基1莫耳，鍵結矽原子之氫原子成為0.5～3莫耳之量，



(式中，R¹互相獨立地為碳數1～6的烷基，R²互相獨立地為R¹或氫原子，n為2～40之整數，m為0～98之整數，n+m為5≤n+m≤100)；

(C)經薄片化到平均厚度100nm以下之石墨粉末：1～50質量份，

(D)具有10W/m·℃以上的熱傳導率之熱傳導性填充劑：100～4,000質量份，

(E)鉑族金屬觸媒：有效量，

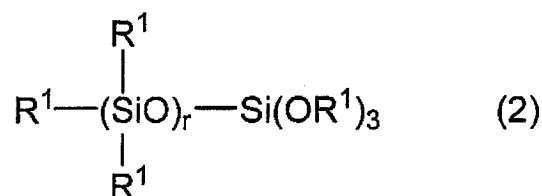
(G)能分散或溶解前述(A)成分及(B)成分的沸點160～360℃之微揮發性異烷烴化合物：矽酮組成物全體量的0.1～20質量%。

【第2項】

如請求項1之矽酮組成物，其中相對於(A)成分100質量份，進一步含有0.05～5質量份的(F)反應控制劑。

【第3項】

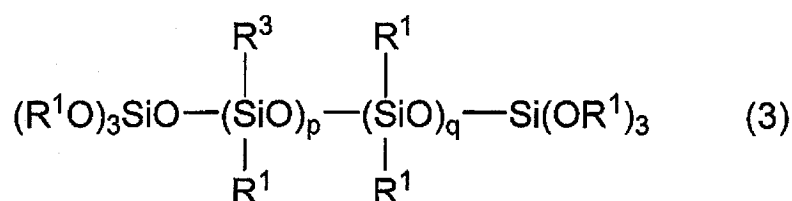
如請求項1或2之矽酮組成物，其中相對於(A)成分100質量份，進一步含有1～400質量份的(H)以下述通式(2)所示之水解性烷基聚矽氧烷，



(式中， R^1 互相獨立地為碳數1～6的烷基， r 為5～100之整數)。

【第4項】

如請求項1或2之矽酮組成物，其中相對於(A)成分100質量份，進一步含有1～50質量份的(I)以下述通式(3)所示之水解性有機聚矽氧烷，



(式中， R^1 互相獨立地為碳數1～6的烷基， R^3 獨立地為碳數2～6的烯基， p 為1～20之整數， q 為0～99之整數， $p+q$ 為 $5 \leq p+q \leq 100$)。

【第5項】

如請求項1或2之矽酮組成物，其中相對於組成物中的鍵結矽原子之烯基1莫耳，以鍵結矽原子之氫原子成為0.5～3莫耳之量，進一步含有(J)在1分子中具有選自環氧基、(甲基)丙烯醯基、(甲基)丙烯醯氧基、烷氧基矽基、醚基及羰基的至少1種官能基之有機氫聚矽氧烷。

【第6項】

如請求項1或2之矽酮組成物，其中相對於(A)成分100質量份，進一步含有0.01～10質量份的(K)10小時半衰期溫度為40℃以上之有機過氧化物。