



(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 202340376 A

(43) 公開日：中華民國 112 (2023) 年 10 月 16 日

(21) 申請案號：112103570

(22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 02 月 02 日

(51) Int. Cl. :

C08L83/04 (2006.01)

C08L83/05 (2006.01)

C08L83/07 (2006.01)

C08K3/08 (2006.01)

C08K3/22 (2006.01)

C08K5/5425 (2006.01)

H01L23/373 (2006.01)

H05K7/20 (2006.01)

(30) 優先權：2022/02/02 日本

2022-014638

(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：山田邦弘 YAMADA, KUNIHIRO (JP)

(74) 代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 35 頁

(54) 名稱

熱傳導性聚矽氧組成物及其製造方法

(57) 摘要

本發明為一種具有下述(A)~(D)成分之具有高熱傳導率，且作業性、耐偏移性優異之熱傳導性聚矽氧組成物，其係含有：

(A) 聚矽氧凝膠交聯物、

(B) 分別未含有脂肪族不飽和鍵及 SiH 基之聚矽氧油、

(C) 平均粒徑 0.01~100 μ m 之熱傳導性填充劑：相對於(A)、(B)成分的合計 100 質量份，為 10~2,000 質量份、

(D) 熔點為-20~100 $^{\circ}$ C 之鎳或鎳合金：相對於(A)、(B)成分的合計 100 質量份，為 1,000~10,000 質量份。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

熱傳導性聚矽氧組成物及其製造方法

【中文】

本發明為一種具有下述(A)~(D)成分之具有高熱傳導率，且作業性、耐偏移性優異之熱傳導性聚矽氧組成物，其係含有：(A)聚矽氧凝膠交聯物、

(B)分別未含有脂肪族不飽和鍵及SiH基之聚矽氧油、

(C)平均粒徑 $0.01\sim 100\mu\text{m}$ 之熱傳導性填充劑：相對於(A)、(B)成分的合計100質量份，為10~2,000質量份、

(D)熔點為 $-20\sim 100^{\circ}\text{C}$ 之鎳或鎳合金：相對於(A)、(B)成分的合計100質量份，為1,000~10,000質量份。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

熱傳導性聚矽氧組成物及其製造方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於具有高熱傳導性，且耐偏移性優異之熱傳導性聚矽氧組成物及其製造方法。

【先前技術】

【0002】一般而言，由於電氣·電子零件於使用中產生熱，為了使電氣零件適當動作，有必要除熱，故提案有除熱用之各種熱傳導性材料。此熱傳導性材料大致上有1)操作容易之薄片狀者、2)膏狀者2種類的形態。

【0003】薄片狀者雖有操作容易，且安定性優異之優點，但由於接觸熱阻性質上變大，故散熱性能不如膏狀者。又，亦有為了保持薄片狀有某程度的強度/硬度成為必要，無法吸收於電氣·電子零件元件與散熱構件之間所產生之公差，因該等應力而導致破壞元件的情況。

【0004】另一方面，膏狀者若使用塗佈裝置等，由於亦可適應在大量生產，且接觸熱阻低，散熱性能優異。惟，於絲網印刷等大量生產時，該膏的黏度雖低者較佳，但由於黏度低時，於元件之冷熱衝擊等導致該膏偏移(泵出(Pump-out)現象)，無法充分除熱，其結果有導致元件引起故障的情況。又，作為過去之技術，雖提案有如以下之

聚矽氧組成物等，但進一步尋求給予充分之性能，且耐偏移性優異之熱傳導性聚矽氧組成物。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]日本專利第3948642號公報

[專利文獻2]日本專利第3195277號公報

[專利文獻3]日本特開2000-169873號公報

[專利文獻4]日本特開2006-143978號公報

[專利文獻5]日本特開2004-210856號公報

[專利文獻6]日本特開2005-162975號公報

[專利文獻7]日本專利第5300408號公報

[專利文獻8]日本專利第4796704號公報

[專利文獻9]日本專利第3541390號公報

[專利文獻10]日本專利第4130091號公報

[專利文獻11]日本專利第5388329號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0006】 本發明係鑑於上述事情而完成者，以提供一種具有高熱傳導率，且作業性、耐偏移性優異之熱傳導性聚矽氧組成物及其製造方法作為目的。

[用以解決課題之手段]

【0007】本發明者為了達成上述目的，經努力研究的結果，發現含有聚矽氧凝膠交聯物、特定之聚矽氧油、尤其是單末端水解性有機聚矽氧烷、熱傳導性填充劑、熔點為 $-20\sim 100^{\circ}\text{C}$ 之鎳或鎳合金的熱傳導性聚矽氧組成物，不但具有高熱傳導率，並且可達成作業性、耐泵出性的兼備，而終至完成本發明。

【0008】據此，本發明係提供下述發明。

1.一種熱傳導性聚矽氧組成物，其係含有：

(A)聚矽氧凝膠交聯物、

(B)分別未含有脂肪族不飽和鍵及SiH基之聚矽氧油、

(C)平均粒徑 $0.01\sim 100\mu\text{m}$ 之熱傳導性填充劑：相對於(A)、(B)成分的合計100質量份，為10~2,000質量份，及

(D)熔點為 $-20\sim 100^{\circ}\text{C}$ 之鎳或鎳合金：相對於(A)、(B)成分的合計100質量份，為1,000~10,000質量份。

2.如1記載之熱傳導性聚矽氧組成物，其係相對於(A)、(B)成分的合計100質量份，進一步含有(E)揮發性溶劑1~500質量份。

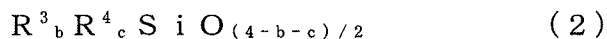
3.如1或2記載之熱傳導性聚矽氧組成物，其中，(B)成分包含由下述通式(1)表示之單末端水解性有機聚矽氧烷所構成之聚矽氧油(B-1)，(B)成分的含量為(A)、(B)成分的合計量之10~90質量%。



(式中， R^1 分別獨立表示碳數1~6之烷基， R^2 表示選自由碳數1~18之不具有脂肪族不飽和鍵之非取代或取代之1價烴基的群組中之1種或是2種以上之基， a 為5~120之整數)。

4.如1~3中任一項記載之熱傳導性聚矽氧組成物，其中，(A)成分係於下述(H)成分的存在下之(F)成分與(G)成分的加成反應物。

(F)於1分子中至少具有1個與以下述平均組成式(2)表示之鍵結矽原子之烯基之有機聚矽氧烷、



(式中， R^3 表示烯基， R^4 表示不具有脂肪族不飽和鍵之非取代或取代之1價烴基， b 為0.0001~0.2之數， c 為1.7~2.2之數，惟， $b+c$ 為滿足1.9~2.4之數)

(G)於1分子中至少具有4個於分子鏈非末端與矽原子鍵結之氫原子，且滿足下述式(3)之有機氫聚矽氧烷、

$$0.1 < \alpha / \beta \quad (3)$$

(式中， α 表示與分子鏈非末端的矽原子鍵結之氫原子之數， β 表示(G)成分中之全矽原子數)

(H)鉑系觸媒。

5.如1~4中任一項記載之熱傳導性聚矽氧組成物，(B)

成分係進一步於(B)成分中含有10~70質量%之(B-2)在25°C的動黏度為10~500,000mm²/s之無官能性液狀聚矽氧油。

6.如1~5中任一項記載之熱傳導性聚矽氧組成物，其中，(E)成分係沸點80~360°C之異烷烴系溶劑。

7.一種製造如1記載之熱傳導性聚矽氧組成物之製造方法，其係具有混合(B)、(C)及(D)成分之步驟。

8.一種製造如4記載之熱傳導性聚矽氧組成物之製造方法，其係具有混合(F)、(G)及(H)成分、與(B)、(C)及(D)成分之步驟、加熱所得之混合物，使(F)成分與(G)成分加成反應之步驟。

[發明效果]

【0009】本發明之熱傳導性聚矽氧組成物可提供一種具有高熱傳導率，且作業性、耐偏移性優異之熱傳導性聚矽氧組成物及其製造方法。

【實施方式】

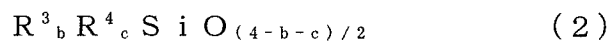
【0010】以下，對於本發明進行詳細說明。本發明之熱傳導性聚矽氧組成物，其係含有：

- (A)聚矽氧凝膠交聯物、
- (B)分別未含有脂肪族不飽和鍵及SiH基之聚矽氧油、
- (C)平均粒徑0.01~100μm之熱傳導性填充劑：相對於(A)、(B)成分的合計100質量份，為10~2,000質量份，及
- (D)熔點為-20~100°C之鎳或鎳合金：相對於(A)、(B)

成分的合計100質量份，為1,000~10,000質量份。

【0011】(A)成分之聚矽氧凝膠交聯物係作為本發明之熱傳導性聚矽氧組成物之基質使用。(A)成分較佳為藉由將下述(F)成分與(G)成分於(H)成分的存在下進行加成反應(氫矽烷基化)而獲得者。

(F)於1分子中至少具有1個與下述平均組成式(2)表示之鍵結矽原子之烯基的有機聚矽氧烷、



(式中， R^3 表示烯基， R^4 表示不具有脂肪族不飽和鍵之非取代或取代之1價烴基， b 為0.0001~0.2之數， c 為1.7~2.2之數，惟， $b+c$ 為滿足1.9~2.4之數)

(G)於1分子中至少具有4個於分子鏈非末端與矽原子鍵結之氫原子，並滿足下述式(3)之有機氫聚矽氧烷、

$$0.1 < \alpha / \beta \quad (3)$$

(式中， α 表示與分子鏈非末端的矽原子鍵結之氫原子之數， β 表示(G)成分中之全矽原子數)

(H)鉑系觸媒。

【0012】(F)成分係成為(A)成分之主劑的成分，可1種單獨使用，亦可併用2種以上。(F)成分係至少具有1個於上述平均組成式(2)表示之1分子中與矽原子鍵結之烯基(以下，稱為「鍵結矽原子之烯基」)的有機聚矽氧烷。前述烯基較佳為於1分子中至少具有2個，更佳為具有2~50個，特佳為具有2~20個。此等之烯基可與分子鏈末端的矽原子鍵結，亦可與分子鏈非末端(亦即，分子鏈兩末端以外)的

矽原子鍵結，或亦可為該等之組合。

【0013】上述式(2)中， R^3 表示較佳為碳數為2~6，更佳為2~4之烯基。作為其具體例，可列舉乙烯基、烯丙基、丙烯基、異丙烯基、丁烯基、異丁烯基等之低級烯基，再更佳為乙烯基。

R^4 表示碳數較佳為1~10，更佳為1~6之不具有脂肪族不飽和鍵之非取代或取代之1價烴基。作為其具體例，雖可列舉甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、tert-丁基、戊基、己基、環己基、辛基、癸基等之烷基；苯基、甲苯基等之芳基；苄基、苯基乙基等之芳烷基；此等之基的氫原子的一部分或全部被氟、氯等之鹵素原子取代之氯甲基、3,3,3-三氟丙基等，但從合成之容易性等之觀點來看，較佳為甲基、苯基、3,3,3-三氟丙基。

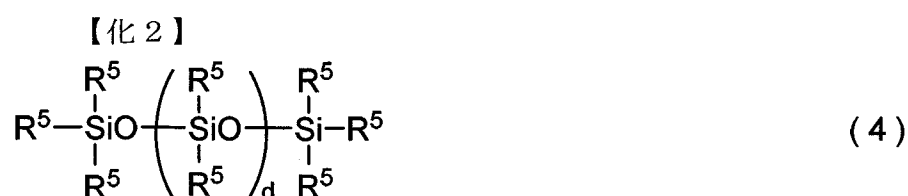
【0014】上述式(2)中， b 、 c 、 $b+c$ 之值雖如上述，但以 b 為0.0005~0.1之數較佳， c 為1.9~2.0之數較佳， $b+c$ 滿足1.95~2.05之數較佳。

【0015】(F)成分之有機聚矽氧烷的分子構造並未特別限定，雖可為直鏈狀；於分子鏈的一部分包含 $R^3SiO_{3/2}$ 單位、 $R^4SiO_{3/2}$ 單位、 SiO_2 單位(式中， R^3 及 R^4 表示之基係如上述所定義)等之分枝狀；環狀；三維網狀(樹脂狀)等之任一者，但通常為主鏈基本上由二有機矽氧烷單位的重複所構成，且分子鏈兩末端以三有機矽氧烷基封端之直鏈狀的二有機聚矽氧烷。

【0016】(F)成分之有機聚矽氧烷的動黏度較佳為在

25℃，為50~100,000mm²/s，更佳為100~10,000mm²/s。此動黏度為50~100,000mm²/s的情況下，所得之硬化物成為流動性、作業性更為優異者。尚，在本發明，動黏度係藉由奧士華黏度計(Ostwald viscometer)之在25℃之值(以下相同)。

【0017】作為(F)成分之有機聚矽氧烷，例如可列舉以下述通式(4)表示者，



(式中，R⁵分別獨立表示非取代或取代之1價烴基，惟，R⁵之至少1個，較佳為2個以上為烯基，d為20~2,000之整數)。

【0018】此式(4)中，R⁵表示之非取代或取代之1價烴基係與前述R³(烯基)及R⁴(不具有脂肪族不飽和鍵之非取代或取代之1價烴基)所定義者相同，其碳數、具體例等亦相同。又，d較佳為40~1,200之整數，更佳為50~600之整數。

【0019】作為上述式(4)表示之有機聚矽氧烷之具體例，可列舉分子鏈兩末端二甲基乙炔基矽烷氧基封端二甲基聚矽氧烷、分子鏈單末端三甲基矽烷氧基·單末端二甲基乙炔基矽烷氧基封端二甲基聚矽氧烷、分子鏈兩末端三甲基矽烷氧基封端二甲基矽氧烷·甲基乙炔基矽氧烷共聚物、分子鏈單末端三甲基矽烷氧基·單末端二甲基乙炔基

矽烷氧基封端二甲基矽氧烷·甲基乙炔基矽氧烷共聚物、分子鏈兩末端二甲基乙炔基矽烷氧基封端二甲基矽氧烷·甲基乙炔基矽氧烷共聚物、分子鏈兩末端二甲基乙炔基矽烷氧基封端二甲基矽氧烷·二苯基矽氧烷共聚物等。

【0020】

[(G)成分]

(G)成分係與上述(F)成分反應，用作交聯劑者。(G)成分由於於分子鏈非末端與矽原子鍵結之氫原子(亦即，為SiH基，以下，稱為「鍵結矽原子之氫原子」)於1分子中為3個以下時，無法發揮充分之耐偏移性，故有必要至少具有4個，且滿足下述式(3)之有機氫聚矽氧烷。

$$0.1 < \alpha / \beta \quad (3)$$

(式中， α 表示與分子鏈非末端的矽原子鍵結之氫原子之數， β 表示(G)成分中之全矽原子數)。

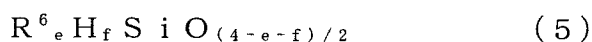
上述 α/β 的範圍小至為0.1以下時，由於本組成物的耐偏移性惡化，故亦有必要同時為 $0.1 < \alpha/\beta$ 。此情況下， α/β 較佳為0.11以上，尤其是0.12以上，其上限雖並未特別限制，但以0.95以下，尤其是以0.90以下較佳。

【0021】(G)成分之分子構造若為滿足上述要件者，則並未特別限定，可為以往公知之例如直鏈狀、環狀、分枝狀、三維網狀(樹脂狀)等之任一者。其中，從操作作業性及交聯(F)成分所得之硬化物的耐偏移性的觀點來看，期望1分子中之矽原子數(或聚合度)通常為3~1,000個，較佳為5~400個，更佳為10~300個，更佳為10~100個，特佳

為10~60個者。

【0022】(G)成分之有機氫聚矽氧烷的動黏度通常為1~10,000mm²/s，較佳為3~5,000mm²/s，更佳為5~3,000mm²/s，以於室溫(25°C)為液狀者較佳。

【0023】作為(G)成分之有機氫聚矽氧烷，較佳為例如為以下述平均組成式(5)表示者。



(式中，R^e表示不具有脂肪族不飽和鍵之非取代或取代之1價烴基，e為0.7~2.2之數，f為0.001~0.5之數，惟，e+f為滿足0.8~2.5之數)。

【0024】上述式(5)中，R^e較佳為碳數為1~10，更佳為1~6之不具有脂肪族不飽和鍵之非取代或取代之1價烴基。作為其具體例，可列舉甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、tert-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；苄基、苯基乙基、苯基丙基等之芳烷基；此等之基的氫原子的一部分或全部被氟、氯等之鹵素原子取代之3,3,3-三氟丙基等，更佳為烷基、芳基、3,3,3-三氟丙基，特佳為甲基、苯基、3,3,3-三氟丙基。

【0025】上述式(5)中，e、f、e+f雖如上述，但較佳為e為0.9~2.1之數，以f為0.002~0.2之數，尤其是以0.005~0.1之數較佳，以e+f為滿足1.0~2.3，尤其是以滿足1.5~2.2之數較佳。

【0026】上述式(5)表示之有機氫聚矽氧烷的分子構

造並未特別限定，可為直鏈狀、環狀、分枝狀、三維網狀(樹脂狀)等之任一者。其中，由於1分子中之矽原子數及動黏度滿足上述的範圍，故尤其是以直鏈狀者較佳。

【0027】作為上述式(5)表示之有機氫聚矽氧烷之具體例，可列舉分子鏈兩末端三甲基矽烷氧基封端二甲基矽氧烷·甲基氫矽氧烷共聚物、分子鏈兩末端三甲基矽烷氧基封端甲基氫聚矽氧烷、分子鏈兩末端二甲基氫矽烷氧基封端二甲基矽氧烷·甲基氫矽氧烷共聚物、分子鏈兩末端二甲基氫矽烷氧基封端甲基氫矽氧烷·二甲基矽氧烷·二苯基矽氧烷共聚物、分子鏈單末端二甲基氫矽烷氧基·單末端三甲基矽烷氧基封端二甲基矽氧烷·甲基氫矽氧烷共聚物、分子鏈單末端二甲基氫矽烷氧基·單末端三甲基矽烷氧基封端甲基氫矽氧烷·二甲基矽氧烷·二苯基矽氧烷共聚物、由 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 單位與 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 單位與 $(\text{CH}_3)\text{HSiO}_{2/2}$ 單位與 $\text{SiO}_{4/2}$ 單位所構成之共聚物、由 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 單位與 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 單位與 $(\text{CH}_3)\text{HSiO}_{2/2}$ 單位與 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ 單位與 $\text{SiO}_{4/2}$ 單位所構成之共聚物、由 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 單位與 $(\text{CH}_3)\text{HSiO}_{2/2}$ 單位與 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ 單位與 $\text{SiO}_{4/2}$ 單位所構成之共聚物、由 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 單位與 $\text{SiO}_{4/2}$ 單位與 $(\text{CH}_3)\text{HSiO}_{2/2}$ 單位與 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ 單位與 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiO}_{1/2}$ 單位所構成之共聚物、由 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 單位與 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 單位與 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}_{2/2}$ 單位與 $(\text{CH}_3)\text{HSiO}_{2/2}$ 單位與 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ 單位與 $\text{SiO}_{4/2}$ 單位所構成之共聚物等。

【0028】(G)成分的含量相對於(F)成分中之鏈結矽原

子之烯基1個，(G)成分中之鍵結矽原子之氫原子較佳為成為0.3~2.0個的量，更佳為成為0.4~1.5個的量，更佳為成為0.5~1.0個的量。此鍵結矽原子之氫原子較0.3個更少的情況下，係因為有交聯密度變過低，所得之熱傳導性聚矽氧組成物的耐偏移性惡化，且較2.0個更多時，所得之熱傳導性聚矽氧組成物的黏度變過高，操作性惡化之虞。

(G)成分之有機氫聚矽氧烷可1種單獨使用，亦可併用2種以上。

【0029】

[(H)成分：鉑系觸媒]

(H)成分係用以促進前述(F)成分中之鍵結矽原子之烯基與前述(G)成分中之鍵結矽原子之氫原子的加成反應之成分。(H)成分為鉑系觸媒，具體而言，為鉑及/或鉑系化合物。

作為此鉑及鉑系化合物，可使用以往公知者，具體而言，例如可列舉鉑黑；氯鉑酸；氯鉑酸之醇改性物；氯鉑酸與烯烴醛、乙烯基矽氧烷、乙炔醇類等之錯合物等。

【0030】(H)成分的含量若為有效量即可，雖藉由所期望的硬化速度，適當增減即可，但相對於(F)成分，以鉑原子的質量換算，較佳為0.1~1,000ppm，更佳為1~300ppm。此含量過少時，有加成反應顯著變遲緩，或變難以交聯的情況。此含量過多時，不僅降低硬化物的耐熱性，由於鉑高價，故於成本面亦變不利。

(H)成分之鉑系觸媒可1種單獨使用，亦可併用2種以

上。

【0031】

[其他任意成分]

得到本發明之(A)成分的情況下，於上述(F)、(G)、(H)成分以外，亦可使用反應控制劑。該反應控制劑可使用加成硬化型聚矽氧組成物所使用之以往公知的反應控制劑。例如可列舉乙炔醇類(例如，1-乙炔基-1-環己醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇)等之乙炔化合物、三丁基胺、四甲基乙二胺、苯并三唑等之各種氮化合物、三苯基膦等之有機磷化合物、脲化合物、有機氯化物等。

【0032】(A)成分之聚矽氧凝膠交聯物在(H)成分之鉑系觸媒存在下，藉由加熱混合(F)成分與(G)成分，進行交聯，亦即藉由進行加成反應(氫矽烷基化反應)而獲得。反應溫度通常雖為50~180℃左右，但並非被限定於其者。反應時間雖亦受到加熱的溫度影響，但通常於0.5~12小時，即可充分進行反應。將進行這般的處理者定義為「交聯物」。

【0033】(B)~(E)成分之細節雖後述，但於本發明，將(F)成分與(G)成分於(H)成分的存在下進行加成反應(氫矽烷基化反應)，得到(A)成分後，亦可混合(B)~(E)成分，為了得到(A)成分，亦可於加熱前預先於(F)、(G)、(H)成分投入(B)成分後，再將(F)、(G)成分於(H)成分的存在下加熱混合，然後混合成分(C)、(D)、(E)成分，進而，為了得到(A)成分，亦可於加熱前對(F)、(G)、(H)成分預先投

入(B)~(E)成分的全部後，再將(F)、(G)成分於(H)成分的存在下加熱混合即可，但從效率及安全性的觀點來看，較佳為為了得到(A)成分，於加熱前混合(F)、(G)及(H)成分、與(B)、(C)及(D)成分，並加熱所得之混合物，將(F)成分與(G)成分加成反應後，如有必要冷卻後再放入(E)成分。

【0034】

[(B)成分]

(B)成分係與上述(F)、(G)成分之交聯無關聯的成分，據此，以未包含脂肪族不飽和鍵及SiH基之聚矽氧油，作為後述之(C)、(D)成分之表面處理劑使用者。(B)成分可1種單獨或組合2種以上使用。作為(B)成分，較佳為下述通式(1)表示之單末端3官能的水解性有機聚矽氧烷(B-1)。



(式中，R¹分別獨立表示碳數1~6之烷基，R²表示選自由碳數1~18之不具有脂肪族不飽和鍵之非取代或取代之1價烴基的群組中之1種或是2種以上之基，a表示5~120之整數)。

【0035】

[(B-1)成分]

(B-1)成分之通式(1)的有機聚矽氧烷雖為為了處理

(C)、(D)成分之熱傳導性填充劑的表面而使用者，但由於不僅補助粉末之高填充化，亦藉由被覆粉末表面，難以引起粉末彼此的凝聚，且於高溫下，亦持續其效果，故有提昇本發明之熱傳導性聚矽氧組成物的耐熱性的作用

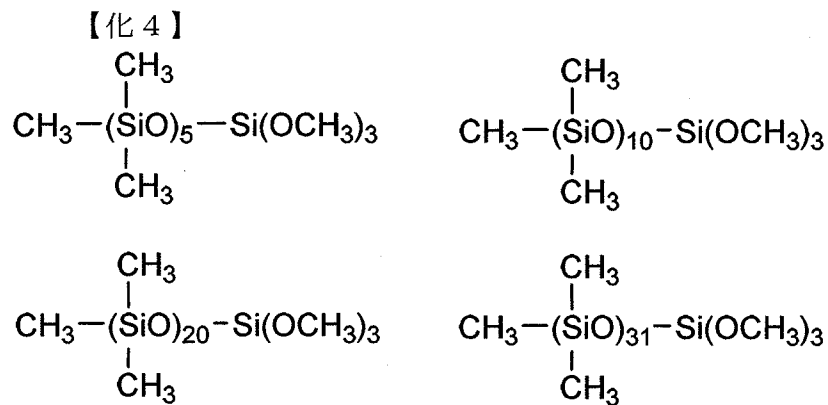
【0036】上述式(1)中， R^1 ，例如雖可列舉甲基、乙基、丙基等之碳數1~6之烷基，但特佳為甲基、乙基。

R^2 分別獨立為碳數1~18，較佳為1~14之不具有脂肪族不飽和鍵之非取代或取代之1價烴基。作為其具體例，可列舉甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、tert-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；苄基、苯基乙基、苯基丙基等之芳烷基；此等之基的氫原子的一部分或全部被氟、氯等之鹵素原子取代之3,3,3-三氟丙基等，較佳為烷基、芳基、3,3,3-三氟丙基，更佳為甲基、苯基、3,3,3-三氟丙基。

a為5~120之整數，較佳為10~90之整數。

【0037】(B-1)成分在25℃的動黏度較佳為5~500mm²/s，更佳為10~300mm²/s。

【0038】作為(B-1)成分之具體例，可列舉下述成分。



【0039】本發明之(B)成分中，作為與上述交聯無關聯之聚矽氧油，可添加無反應性基之無官能性液狀聚矽氧油(B-2)。(B-2)成分之無官能性液狀聚矽氧油可1種單獨或組合2種以上使用。

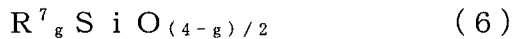
【0040】

[(B-2)成分]

(B-2)成分之無官能性液狀聚矽氧油係在25℃之動黏度為10~500,000mm²/s，較佳為30~10,000mm²/s之有機聚矽氧烷。該有機聚矽氧烷的動黏度較上述下限值更低時，所得之熱傳導性聚矽氧組成物變容易滲油。又，較上述上限值更大時，所得之組成物的黏度變過高，成為操作性不良者。

【0041】上述(B-2)成分之無官能性液狀聚矽氧油若為具有上述動黏度者即可，可使用以往公知之有機聚矽氧烷。有機聚矽氧烷(聚矽氧油)的分子構造並未特別限定，可為直鏈狀、分枝狀、環狀等之任一種。尤其是具有主鏈由二有機矽氧烷單位的重複所構成，分子鏈兩末端以三有機矽氧基封端之直鏈狀構造即可。

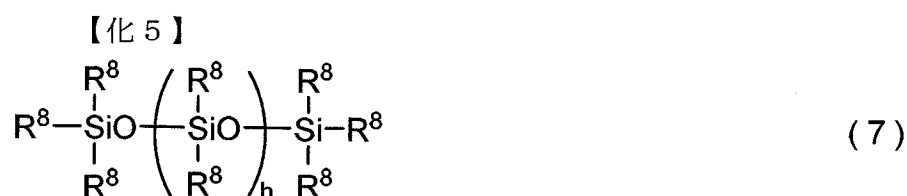
【0042】此無官能性液狀聚矽氧油可用下述平均組成式(6)表示。



在上述式(6)， R^7 獨立為碳數1~18，較佳為1~14之不具有脂肪族不飽和鍵之非取代或取代之1價烴基。作為其具體例，可列舉甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、tert-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；苄基、苯基乙基、苯基丙基等之芳烷基；此等之基的氫原子的一部分或全部被氟、氯等之鹵素原子取代之3,3,3-三氟丙基等，較佳為烷基、芳基、3,3,3-三氟丙基，更佳為甲基、苯基、3,3,3-三氟丙基。

在上述式(6)， g 為1.8~2.2的範圍，尤其是1.9~2.1的範圍之數。藉由 g 為上述範圍內，所得之熱傳導性聚矽氧組成物可具有所要求之良好的動黏度。

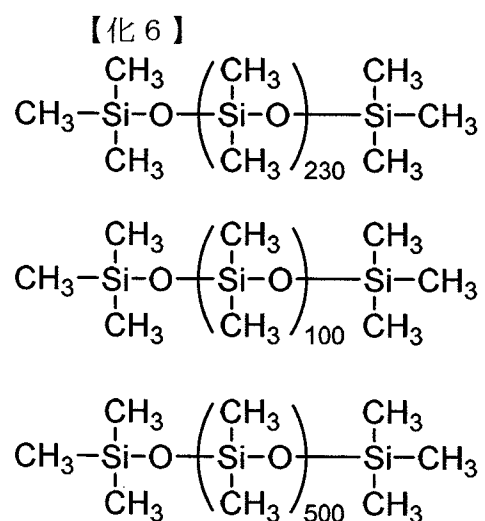
【0043】作為上述式(6)表示之有機聚矽氧烷，較佳為下述式(7)表示之直鏈狀有機聚矽氧烷。



【0044】在上述式(7)， R^8 分別獨立為碳數1~18、較佳為1~14之不具有脂肪族不飽和鍵之非取代或取代之1價烴基。作為該1價烴基，可列舉與在上述之式(6)中之 R^7 所例示者為相同之基。其中，較佳為 R^8 全部為甲基。 h 係該

有機聚矽氧烷在 25°C 之動黏度成為 10~500,000mm²/s，較佳為成為 30~10,000mm²/s，更佳為成為 100~8,000mm²/s 之數。

【0045】作為 (B-1) 成分之具體例，可列舉下述成分。



【0046】摻合 (B-2) 成分時，其含量係 (B) 成分中，較佳為 10~70 質量%，更佳為 10~60 質量%，再更佳為 10~50 質量%。(B-2) 成分過多時，由於 (B-1) 成分相對性減少，故有 (C)、(D) 成分之熱傳導性填充劑的表面處理變不足夠的情況，過少時，有成本上變不經濟的情況。(B-2) 成分的量為上述時，(B-1) 成分係 (B) 成分中，較佳為 30~90 質量%，更佳為 40~90 質量%，再更佳為 50~90 質量%。

【0047】(B) 聚矽氧油的含量係 (A)、(B) 成分的合計中，較佳為 10~90 質量%，更佳為 30~80 質量%，再更佳為 50~80 質量%。較 10 質量% 更少時，有所得之組成物的黏度變高，成為操作性不良者的情況，較 90 質量% 更多時，亦

有組成物的耐偏移性惡化的情況。(B)成分的量為上述時，(A)成分較佳為10~90質量%，更佳為20~70質量%，再更佳為20~50質量%。

【0048】

[(C)成分]

(C)成分係熱傳導性填充劑，可1種單獨或組合2種以上使用。熱傳導性填充劑的種類並未特別限制，可使用以往使用在散熱用(熱傳導性)潤滑脂之粉末。尤其是熱傳導率高者即可，可列舉氧化鋅粉末、氧化鋁粉末、氮化硼粉末、氮化鋁粉末、氫氧化鋁粉末、氧化鎂粉末等之無機化合物粉體。此等之無機化合物粉體如有必要可使用藉由有機矽烷、有機矽氮烷、有機聚矽氧烷、有機氟化合物等，對其表面實施疏水化處理者。疏水化處理亦可用上述式(1)表示之有機聚矽氧烷進行。

【0049】熱傳導性填充劑之平均粒徑為0.01~100 μm ，較佳為0.1~80 μm ，更佳為0.5~50 μm 。熱傳導性填充劑之平均粒徑即使較上述下限值更小，較上述上限值更大，皆無法提昇對所得之聚矽氧組成物的填充率。

【0050】尚，(C)成分之「平均粒徑」係意指在藉由雷射繞射·散射法求出之體積基準粒度分布之積算值50%的粒徑。藉由雷射繞射·散射法之鋁粉末的平均粒徑及粒度分布的測定，可藉由例如MicroTrak粒度分析計MT3300EX(日機裝(股)製)測定。又，熱傳導性填充劑的形狀可為不定形，亦可為球狀，亦可為任何形狀。

【0051】(C)熱傳導性填充劑的含量相對於(A)、(B)成分的合計100質量份，為10~2,000質量份，較佳為100~1,500質量份，更佳為100~1,000質量份。未滿上述下限值時，無法對聚矽氧組成物賦予充分之熱傳導率，超過上述上限值時，聚矽氧組成物的黏度變高變難以操作。

【0052】

[(D)成分]

(D)成分係熔點為 $-20\sim 100^{\circ}\text{C}$ 之鎵或鎵合金，可1種單獨或組合2種以上使用。(D)成分之熔點為 $-20\sim 100^{\circ}\text{C}$ ，較佳為 $-20\sim 50^{\circ}\text{C}$ 。未滿 -20°C 時，由於製作困難，於經濟上不佳，超過 100°C 時，由於在組成物調製步驟，無法迅速融解，成為作業性劣化的結果，於製造中析出，變成不均一。因此，熔點為 $-20\sim 100^{\circ}\text{C}$ 的範圍之鎵或鎵合金係於經濟上，操作上皆為必要的條件並且於適當的範圍。

【0053】金屬鎵的熔點為 29.8°C 。又，作為具有上述範圍的熔點之代表性鎵合金，例如，鎵-銦合金；例如，Ga-In(質量比=75.4：24.6、熔點= 15.7°C)、鎵-錫-鋅合金；例如，Ga-Sn-Zn(質量比=82：12：6、熔點= 17°C)、鎵-銦-錫合金；例如，Ga-In-Sn(質量比=21.5：16.0：62.5、熔點= 10.7°C ，或質量比=68.5：21.5：10、熔點= -19°C)、鎵-銦-鉍-錫合金；例如可列舉Ga-In-Bi-Sn(質量比=9.4：47.3：24.7：18.6、熔點= 48.0°C)等。

【0054】存在於本發明之組成物中之鎵或其合金之液狀微粒子或固體微粒子的形狀，通常雖為略球狀，但亦可

包含不定形者。又，其平均粒徑較佳為 $0.1\sim 200\mu\text{m}$ ，更佳為 $10\sim 100\mu\text{m}$ 。前述平均粒徑若為上述下限值以上，則不會過度提高組成物的黏度，並由於成為伸展性優異者，故塗工作業性優異，又，反之若為上述上限值以下，則不會分離。尚，前述形狀及平均粒徑之微粒子的分散狀態，由於本組成物保有適度的黏度，故即使於常溫保管的情況下亦能維持。

【0055】尚，此(D)成分之粒徑係將測定之粒子以顯微鏡拍攝的圖像在藉由圖像2值化之自動面積測量，自動性測定平均粒徑之值。例如，可用股份有限公司KEYENCE之顯微鏡VHX-8000測定。將測定之粒子以2片之載玻片挾住，並將該玻片以顯微鏡拍攝，在附隨之圖像處理機能(藉由圖像2值化之自動面積測量)自動性測定平均粒徑。

【0056】(D)成分的含量相對於上述(A)、(B)成分的合計100質量份，為1,000~10,000質量份，較佳為1,500~7,000質量份。上述含量未滿1,000質量份時，熱傳導率變低，於組成物厚的情況下，得不到充分之散熱性能。另一方面，超過10,000質量份時，成為均一組成物變困難，又，由於組成物的黏度變過高者，故無法得到組成物作為有伸展性之潤滑脂狀者。

【0057】

[(E)成分]

作為(E)成分之揮發性溶劑，雖若可溶解或分散(A)成

分及(B)成分，任何溶劑皆可，但例如可列舉甲苯、二甲苯、丙酮、甲基乙基酮、環己烷、n-己烷、n-庚烷、丁醇、IPA(異丙基醇)、異烷烴等，從安全面、健康面及於印刷之作業性的點來看，較佳為異烷烴系之溶劑。

【0058】(E)成分之揮發性溶劑係沸點為80~360℃，較佳為150~350℃者。沸點未滿80℃時，有揮發過度快速，於塗佈作業中黏度上昇，產生故障的情況。沸點超過360℃時，有變容易殘存在本發明之熱傳導性聚矽氧組成物中，降低熱特性的情況。

【0059】摻合(E)成分時，其含量相對於(A)、(B)成分的合計100質量份，較佳為1~500質量份，更佳為5~300質量份，再更佳為10~200質量份。藉由含量定為1質量份以上，可更加降低本發明之熱傳導性聚矽氧組成物之於室溫的黏度，更加提昇作業性。另一方面，藉由定為300質量份以下，更加提昇保存性。

【0060】本發明之熱傳導性聚矽氧組成物係含有(E)成分之前的組成物的黏度，從耐偏移性提昇的點來看，較佳為100Pa·s以上，從對於半導體元件之合適的硬度的點來看，較佳為2,000Pa·s以下。更佳為300~1,500Pa·s，再更佳為500~1,000Pa·s。另一方面，含有(E)成分後的黏度，從防止熱傳導性填充劑之沉降的點來看，較佳為10Pa·s以上，從操作性的點來看，較佳為500Pa·s以下。更佳為30~400Pa·s，再更佳為30~300Pa·s。尚，在本發明，黏度係在藉由回轉黏度計之25℃之值(以下相同)。

【0061】本發明之熱傳導性聚矽氧組成物的製造方法雖並未特別限定，但可藉由混合上述(A)~(D)成分獲得，如有必要可加入(E)成分及其他成分。混合裝置並未特別限定，可使用行星攪拌機、三混攪拌機(Trimix)、雙混攪拌機(Twin Mix)等之混合機。藉由具有混合(B)、(C)及(D)成分之步驟，(C)及(D)成分係在(B)成分表面處理。

如上述，(A)~(D)如有必要之(E)成分的混合，可調製(A)成分後，再混合(B)~(E)成分。又，藉由將(A)成分之原料((F)、(G)、(H)成分)混合在(B)~(E)成分中後，再加熱，調製(A)成分即可，(E)成分亦可於加熱後添加。

【0062】本發明之熱傳導性聚矽氧組成物係藉由以絲網印刷等進行塗佈，在室溫藉由放置一定期間，揮發揮發性溶劑，上昇熱傳導性聚矽氧組成物的黏度，發揮適度的耐偏移性能。

【0063】將本發明之熱傳導性聚矽氧組成物於散熱片等使用金屬屏等之印刷手段等，薄化塗佈的情況下，由於將含有之溶劑於常溫或是積極加熱，可輕易揮發，可將於以往，均一旦薄化塗佈困難之高性能的熱傳導性聚矽氧組成物輕易供於實用。

【0064】本發明之熱傳導性聚矽氧組成物，較佳為使用在特別是筆記型電腦之CPU或GPU等之發熱裝置的散熱，或車載ECU之發熱裝置的用途。

[實施例]

【0065】以下，雖可將本發明藉由實施例及比較例進一步詳述，但本發明並非藉由此而被限定者。尚，在下述例，動黏度係藉由奧士華黏度計之在25℃之值。為了更明確本發明之優位性而進行之實施例及比較例的試驗，係如以下般進行。

【0066】

[平均粒徑測定]

(C)成分之平均粒徑測定係藉由日機裝(股)製之粒度分析計之MicroTrak MT3300EX所測定之體積基準的累積平均徑。

(D)成分之粒徑係以KEYENCE股份有限公司之顯微鏡VHX-8000測定。

【0067】

[熱傳導率]

熱傳導性聚矽氧組成物((E)成分添加前及添加後)的熱傳導率，在依據ISO 22007-2之熱傳導係數儀(Hot disk)法，藉由京都電子工業(股)製之TPS-2500S，皆在25℃測定。

【0068】

[熱傳導性聚矽氧組成物的黏度]

熱傳導性聚矽氧組成物((E)成分添加前及添加後)的黏度係藉由回轉黏度計之在25℃之值，在25℃，在MALCOM(股)製之MALCOM黏度計(型PC-10AA)，進行測定。

【 0069 】

[印刷作業性]

準備切成3cm平方之厚度120 μ m之金屬屏用之SUS板，將使用刮板製造之熱傳導性聚矽氧組成物(潤滑脂)塗佈在散熱片。

(評估結果)

○；可於一面均一塗佈。

△；稍微於潤滑脂表面產生不均。

x；於刮板捲繞潤滑脂，完全無法塗佈。

【 0070 】 設置0.3mm之分隔物，於2片載玻片板之間，以成為直徑1.5cm之圓狀的方式，挾住熱傳導性聚矽氧組成物，並將此試驗片以相對於地面，傾斜90度的方式，配置在交替重複-40 $^{\circ}$ C與125 $^{\circ}$ C(各30分鐘)的方式設定之Espec(股)製之熱衝擊試驗機(型號：TSE-11-A)當中，進行500循環試驗。500循環後，測定熱傳導性聚矽氧組成物偏移原本的場所有多少。

<基準>

若為1mm以下，可說耐偏移性優異。

【 0071 】

[偏移試驗後外觀]

觀察上述500循環後之熱傳導性聚矽氧組成物的狀態。該組成物中，將無空隙或裂縫的狀態評估為○，將有空隙或裂縫的狀態評估為x。

【 0072 】

[實施例 1~4、比較例 1~5]

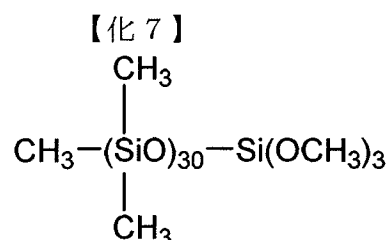
如表 1、2 所示，將各成分置入行星攪拌機，在以下之順序，調製熱傳導性聚矽氧組成物。

亦即，將 (B)、(C)、(D)、(F) 成分投入行星攪拌機，首先在室溫攪拌 10 分鐘。然後，投入 (G)、(H) 成分後，溫度提昇至 170℃ 溫度，直接加熱混合 2 小時，進行藉由 (F)、(G) 成分之氫矽烷基化反應，調製 (A) 成分之聚矽氧凝膠交聯物。將此冷卻至 40℃ 以下後，投入 (E) 成分，而得到組成物。使用所得之組成物，進行上述之各種試驗。將結果一併記於表 1、2。

【0073】

[(B)成分]

(B-1-1)

動黏度 35mm²/s

(B-2-1)

兩末端具有三甲基矽烷基之直鏈狀的 1,000mm²/s 之二甲基聚矽氧烷。

【0074】

[(C)成分]

(C-1)氧化鋅粉末(平均粒徑：1.0μm)

(C-2)氧化鋁粉末(平均粒形：10 μ m)

【0075】

[(D)成分]

(D-1)金屬鎵[熔點=29.8 $^{\circ}$ C]

(D-2)Ga-In合金[質量比=75.4：24.6、熔點=15.7 $^{\circ}$ C]

(D-3)Ga-In-Bi-Sn合金[質量比=9.4：47.3：24.7：18.6、熔點=48.0 $^{\circ}$ C]

(D-4)Ga-In-Sn合金[質量比=68.5：21.5：10、熔點=-19 $^{\circ}$ C]

(D-5)金屬銻[熔點=156.2 $^{\circ}$ C]<比較用>

【0076】

[(E)成分]

(E-1)IP SOLVENT 2028(異烷烴系溶劑、出光興產(股)商品名、沸點；210~254 $^{\circ}$ C)

【0077】

[(F)成分]

(F-1)

於兩末端具有乙烯基之直鏈狀的動黏度600mm²/s之二甲基聚矽氧烷。

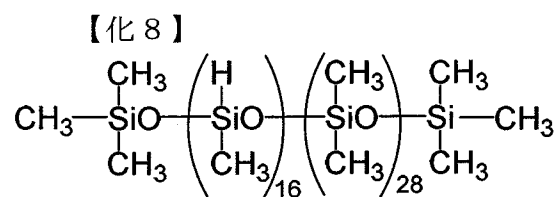
(F-2)

於兩末端具有乙烯基之直鏈狀的動黏度30,000mm²/s之二甲基聚矽氧烷。

【0078】

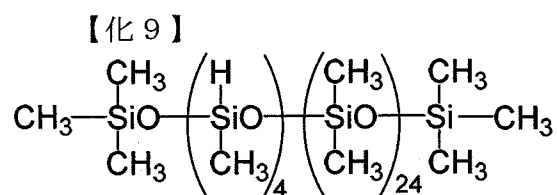
[(G)成分]

(G-1)



$\alpha/\beta=0.35$ 、動黏度 $113 \text{ mm}^2/\text{s}$

(G-2)



$\alpha/\beta=0.13$ 、動黏度 $25 \text{ mm}^2/\text{s}$

【 0079】

[(H)成分]

(H-1)

將鉑-二乙炔基四甲基二矽氧烷錯合物與上述(F-1)相同，溶解在二甲基聚矽氧烷之溶液(鉑原子含量：1質量%)。

【 0080】

【表 1】

組成物摻含量(質量份)			實施例				
			1	2	3	4	5
(A) 成分	(F) 成分	(F-1)	20.8	20.7	30.0	20.8	20.8
		(F-2)			10.5		
	(G) 成分	(G-1)	0.4	0.5		0.4	0.3
		(G-2)			2.0		
(H) 成分	(H-1)	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	
(B) 成分	(B-1-1)	78.8	78.8	59.5	50	78.8	
	(B-2-1)				28.8		
(C) 成分	(C-1)	430	250	300	700	430	
	(C-2)			300	300		
(D) 成分	(D-1)	3300				1800	
	(D-2)		2000				
	(D-3)			5000			
	(D-4)				3300		
(E) 成分	(E-1)	40	30	120	60		
H/Vi*			0.64	0.81	0.75	0.64	0.48
試驗結果							
(E) 成分添加前的 熱傳導率 (W/mK)			7.6	6.8	8.9	8.0	6.0
(E) 成分添加後的 熱傳導率 (W/mK)			5.3	4.4	6.3	5.4	-
(E) 成分添加前的黏度 (Pa·s)			680	800	980	750	300
(E) 成分添加後的黏度 (Pa·s)			95	150	120	100	-
印刷作業性			○	○	○	○	○
偏移性 (mm)			0	0	0	0	0
偏移試驗後外觀			○	○	○	○	○

【 0081】

【表 2】

組成物摻含量(質量份)			比較例					
			1	2	3	4	5	6
(A) 成分	(F) 成分	(F-1)	20.8	20.8	20.8	20.8	20.8	20.8
		(F-2)						
	(G) 成分	(G-1)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	
		(G-2)						
	(H) 成分	(H-1)	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	
(B) 成分	(B-1-1)	78.8	78.8	78.8	78.8	78.8	78.8	
	(B-2-1)							
(C) 成分	(C-1)	430	430	430	1	3000	430	
	(C-2)							
(D) 成分	(D-1)		500	12,000	3300	3300	3300	
	(D-2)							
	(D-3)							
	(D-4)							
	(D-5)	3300						
(E) 成分	(E-1)	40	40	40	40	40	40	
H/Vi*			0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	-
試驗結果								
(E) 成分添加前的熱傳導率 (W/mK)			-	1.1	-	-	-	7.5
(E) 成分添加後的熱傳導率 (W/mK)			-	0.7	-	-	-	5.2
(E) 成分添加前的黏度 (Pa·s)			無法成為均一的糊料狀	230	無法成為均一的糊料狀	無法成為均一的糊料狀	無法成為均一的糊料狀	150
(E) 成分添加後的黏度 (Pa·s)			-	30	-	-	-	20
印刷作業性			-	○	-	-	-	○
偏移性(mm)			-	0	-	-	-	20
偏移試驗後外觀			-	○	-	-	-	×

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種熱傳導性聚矽氧組成物，其係含有：

- (A)聚矽氧凝膠交聯物、
- (B)分別未含有脂肪族不飽和鍵及SiH基之聚矽氧油、
- (C)平均粒徑0.01~100 μm 之熱傳導性填充劑：相對於(A)、(B)成分的合計100質量份，為10~2,000質量份，及
- (D)熔點為-20~100 $^{\circ}\text{C}$ 之鎳或鎳合金：相對於(A)、(B)成分的合計100質量份，為1,000~10,000質量份。

【請求項2】如請求項1之熱傳導性聚矽氧組成物，其中相對於(A)、(B)成分的合計100質量份，進一步含有(E)揮發性溶劑1~500質量份。

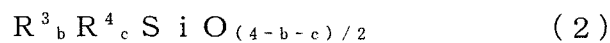
【請求項3】如請求項1或2之熱傳導性聚矽氧組成物，其中，(B)成分包含由下述通式(1)表示之單末端水解性有機聚矽氧烷所構成之聚矽氧油(B-1)，(B)成分的含量為(A)、(B)成分的合計量的10~90質量%，



(式中， R^1 分別獨立表示碳數1~6之烷基， R^2 表示選自碳數1~18之不具有脂肪族不飽和鍵之非取代或取代之1價烴基的群組中之1種或是2種以上之基， a 為5~120之整數)。

【請求項4】如請求項1或2之熱傳導性聚矽氧組成物，其中，(A)成分為於下述(H)成分的存在下之(F)成分與(G)成分的加成反應物，

(F)於1分子中至少具有1個與下述平均組成式(2)表示之鍵結矽原子之烯基的有機聚矽氧烷、



(式中， R^3 表示烯基， R^4 表示不具有脂肪族不飽和鍵之非取代或取代之1價烴基， b 為0.0001~0.2之數， c 為1.7~2.2之數，惟， $b+c$ 為滿足1.9~2.4之數)

(G)於1分子中至少具有4個於分子鏈非末端與矽原子鍵結之氫原子，並滿足下述式(3)之有機氫聚矽氧烷、

$$0.1 < \alpha / \beta \quad (3)$$

(式中， α 表示與分子鏈非末端的矽原子鍵結之氫原子之數， β 表示(G)成分中之全矽原子數)

(H)鉑系觸媒。

【請求項5】如請求項1或2之熱傳導性聚矽氧組成物，其中，(B)成分係進一步含有於(B)成分中10~70質量%之(B-2)在25℃的動黏度為10~500,000mm²/s之無官能性液狀聚矽氧油。

【請求項6】如請求項1或2之熱傳導性聚矽氧組成物，其中，(E)成分係沸點80~360℃之異烷烴系溶劑。

【請求項7】一種製造如請求項1之熱傳導性聚矽氧組成物之製造方法，其係具有混合(B)、(C)及(D)成分之步驟。

【請求項8】一種製造如請求項4之熱傳導性聚矽氧組成物之製造方法，其係具有混合(F)、(G)及(H)成分、與(B)、(C)及(D)成分之步驟、加熱所得之混合物，使(F)成分與(G)成分加成反應之步驟。