



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I767007 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 06 月 11 日

(21)申請案號：107118707

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 05 月 31 日

(51)Int. Cl. : C08K3/00 (2018.01)

C09K5/14 (2006.01)

C08L83/04 (2006.01)

(30)優先權：2017/05/31 日本

2017-107606

(71)申請人：日商邁圖高新材料日本合同公司(日本) MOMENTIVE PERFORMANCE
MATERIALS JAPAN LLC (JP)

日本

(72)發明人：坂本淳 SAKAMOTO, ATSUSHI (JP)；飯田勲 IIDA, ISAO (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

JP 2009-203373A

審查人員：黃詩淳

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 29 頁

(54)名稱

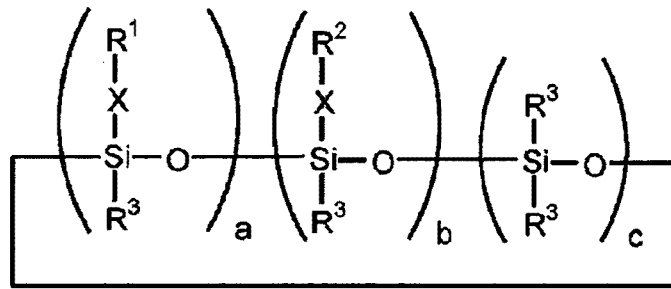
熱傳導性聚有機矽氧烷組成物

(57)摘要

本發明係有關一種熱傳導性聚矽氧烷組成物，其係含有：(A)熱傳導性填充劑；(B)於聚矽氧烷分子內具有硬化性官能基之聚有機矽氧烷樹脂，係至少含有 1 種於分子內具有 1 個硬化性官能基之聚矽氧烷(b1)；(C)具有烷氧基矽基及直鏈狀矽氧烷結構之矽氧烷化合物；(D)氫聚有機矽氧烷；及(E)鉑觸媒，其中，相對於前述(B)聚有機矽氧烷樹脂全體，於分子內具有 1 個硬化性官能基之聚矽氧烷(b1)的含量係大於 80 質量%。

The present invention is related to a thermally conductive polyorganosiloxane composition, which comprises: (A) a thermally conductive filler; (B) a polyorganosiloxane resin having a curable functional group in the polysiloxane molecule which has at least one polysiloxane (b1) having one curable functional group in the molecule; (C) a siloxane compound having an alkoxysilyl group and a linear siloxane structure; (D) a hydrogen polyorganosiloxane; and (E) a platinum catalyst; wherein the content of the polysiloxane (b1) having one curable functional group in the molecule relative to the whole polyorganosiloxane resin (B) is greater than 80 mass%.

特徵化學式：



(3)

I767007

發明摘要

【發明名稱】(中文/英文)

熱傳導性聚有機矽氧烷組成物

THERMALLY CONDUCTIVE POLYORGANOSILOXANE
COMPOSITION

【中文】

本發明係有關一種熱傳導性聚矽氧烷組成物，其係含有：(A)熱傳導性填充劑；(B)於聚矽氧烷分子內具有硬化性官能基之聚有機矽氧烷樹脂，係至少含有 1 種於分子內具有 1 個硬化性官能基之聚矽氧烷(b1)；(C)具有烷氧基矽基及直鏈狀矽氧烷結構之矽氧烷化合物；(D)氫聚有機矽氧烷；及(E)鉑觸媒，其中，相對於前述(B)聚有機矽氧烷樹脂全體，於分子內具有 1 個硬化性官能基之聚矽氧烷(b1)的含量係大於 80 質量%。

【英文】

The present invention is related to a thermally conductive polyorganosiloxane composition, which comprises: (A) a thermally conductive filler; (B) a polyorganosiloxane resin having a curable functional group in the polysiloxane molecule which has at least one polysiloxane (b1) having one curable functional group in the molecule; (C) a siloxane compound having an alkoxysilyl group and a linear siloxane structure; (D) a hydrogen polyorganosiloxane; and (E) a platinum catalyst; wherein the content of the polysiloxane (b1) having one curable functional group in the molecule relative to the whole polyorganosiloxane resin (B) is greater than 80 mass%.

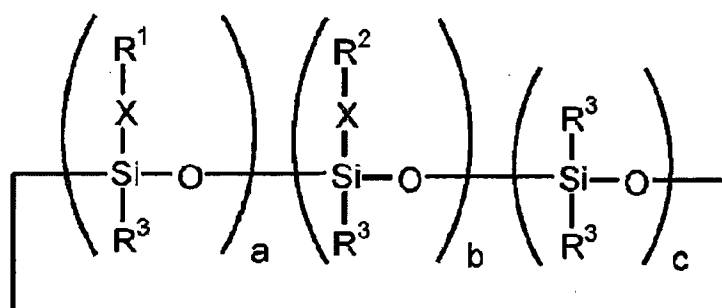
【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：

本案無圖式。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



(3)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

熱傳導性聚有機矽氧烷組成物

THERMALLY CONDUCTIVE POLYORGANOSILOXANE
COMPOSITION

【技術領域】

【0001】本發明係關於熱傳導性聚有機矽氧烷組成物。

【先前技術】

【0002】在以功率電晶體、IC、CPU等為代表之電子零件中，為了防止發熱體的蓄熱，使用著熱傳導性較高的熱傳導性油膏或熱傳導性片。在熱傳導性油膏中，雖然有不受電子零件的形狀影響而可輕易地塗佈的優點，但另一方面，具有弄髒其他零件之油分流出等問題點。再者，雖然熱傳導性片不會弄髒其他零件及油分流出，由於密著性較油膏低劣，因而採用降低熱傳導性片的硬度來提高密著性之技術。

【0003】在熱傳導性片中，大多使用聚矽氧橡膠(silicone rubber)。但是，由於聚矽氧單體無法提高熱傳導性，為了改良聚矽氧橡膠的熱傳導性，併用熱傳導性填充劑。作為熱傳導性填充劑者，已知添加有以氧化矽粉、氧化鋁、氮化硼、氮化鋁、氧化鎂等為代表之成為黏結劑的熱傳導性高於聚矽氧的材料(日本特開 2002-003831 號公

報)。

【0004】 最近的電子零件等伴隨著高輸出化發熱量亦變大，因而必須有具有較高熱傳導率之散熱零件。為了獲得用以回應所要求的具有高熱傳導率之聚矽氧組成物，必須填充更多的熱傳導性填充劑。但是，由於流動性惡化等原因，其填充性有極限。據此，已知有在熱傳導性填充劑施以表面處理來改善填充性(日本再表 2005/030874 號公報)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

專利文獻 1：日本特開 2002-003831 號公報

專利文獻 2：日本再表 2005/030874 號公報

【發明內容】

[發明欲解決的課題]

【0006】 熱傳導性填充劑與聚矽氧之組成物，係被要求具有在塗佈於電子零件時容易操作之黏度，以及為了電子零件的緩衝而在硬化後具有一定程度的彈性。另一方面，亦要求在塗佈後組成物能夠快速地硬化。特別是在硬化之際熱成為必要時，期望以不會造成電子零件變形等不良影響之方式，而有較高的硬化速度。然而，在先前已知的組成物中，此等物性並不充分。從作業的效率性、避免對電子零件的不良影響之點而言，期望改善黏度/硬度、硬化速度。

【0007】 由於本發明係作為用以解決如此問題者，因而其目的係提供一種達成具有適當的黏度/硬度及熱傳導性，並且硬化性，特別是硬化速度優異的熱傳導性聚矽氧烷組成物。

[用以解決課題的手段]

【0008】 為了解決上述課題，本發明者等經過精心地檢討後，發現藉由將特定的矽氧烷化合物添加一定量以上，可保持熱傳導性聚矽氧烷組成物的黏度、硬度、熱傳導性，並且提高硬化速度，進而完成本發明。

【0009】 本發明係關於下述各項。

[1]一種熱傳導性聚矽氧烷組成物，係含有：

(A)熱傳導性填充劑；

(B) 於聚矽氧烷分子內具有硬化性官能基之聚有機矽氧烷樹脂，係至少含有 1 種於分子內具有 1 個硬化性官能基之聚矽氧烷(b1)；

(C)具有烷氧基矽基及直鏈狀矽氧烷結構之矽氧烷化合物；

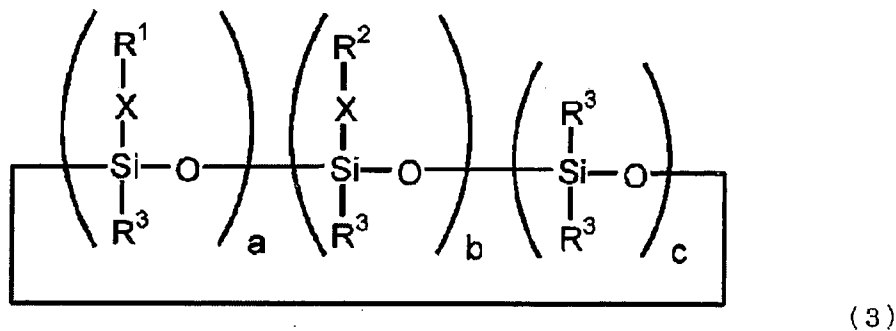
(D)氫聚有機矽氧烷；及

(E)鉑觸媒，其中，

相對於前述(B)聚有機矽氧烷樹脂全體，於分子內具有 1 個硬化性官能基之聚矽氧烷(b1)的含量係大於 80 質量 %。

[2] 如前述[1]所記載之熱傳導性聚矽氧烷組成物，其中，具有烷氧基矽基及直鏈狀矽氧烷結構之矽氧烷化合物

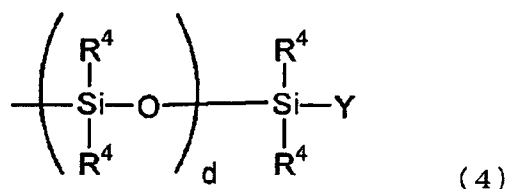
係下述通式(3)所示之矽氧烷化合物：



式中，

R^1 ：具有碳數 1 至 4 之烷氧基矽基的基，

R^2 ：下述通式(4)所示之直鏈狀有機矽氧基：



式中， R^4 分別獨立地為碳數 1 至 12 之 1 價烴基，Y 係選自甲基、乙烯基及 R^1 所成群組中之基，d 係 2 至 60 的整數；

X：分別獨立地為碳數 2 至 10 之 2 價烴基，

a 及 b：分別獨立地為 1 以上的整數，

c：0 以上的整數，

a+b+c：4 以上的整數，

R^3 ：分別獨立地為碳數 1 至 6 之 1 價烴基或氫原子。

[3]如前述[1]或[2]所記載之熱傳導性聚矽氧烷組成物，其中，前述(B)中之硬化性官能基係乙烯基。

[4]如前述[3]所記載之熱傳導性聚矽氧烷組成物，其中，組成物中所含之與矽直接鍵結之氫及乙烯基之物質量比

(H/Vi 比)在 0.7 至 2.0 的範圍。

[5]一種硬化物，係前述[1]至[4]中任一項所記載之熱傳導性聚矽氧烷組成物的硬化物。

[6]一種電子零件，係含有前述[5]所記載之硬化物。

[發明效果]

【0010】藉由本發明，可提供一種熱傳導性聚矽氧烷組成物，其係達成適當的黏度/硬度及熱傳導性，並且顯示優異的硬化速度且操作性優異。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

【0011】本發明之一態樣係一種熱傳導性聚矽氧烷組成物，該熱傳導性聚矽氧烷組成物係含有：熱傳導性填充劑、一定量以上之至少含有 1 種在分子內之 1 處具有硬化性官能基之矽氧烷之聚矽氧烷樹脂、作為表面處理劑的矽氧烷化合物、氫聚矽氧烷、以及鉑觸媒。以下，針對本發明之組成物所含有的各種成分、組成物之製造方法等，進行詳細地說明。

【0012】 [(A)熱傳導性填充劑]

就熱傳導性填充劑而言，可例示一般公知的無機填充劑，列舉例如：氧化鋁(礬土)、氧化鎂、氧化鋅、氮化硼、氮化鋁、氧化矽粉、碳化矽、金屬粉體、鑽石、氫氧化鋁、碳。特佳的是氧化鋁、氧化鋅、氮化鋁或碳化矽。就此等無機填充劑而言，只要是可利用作為熱傳導性填充劑之等

級者即無特別限制，可利用市售者。再者，無機填充劑亦可將屬於不同化學種之複數種類組合使用。

【0013】熱傳導性填充劑只要是可利用之等級者則平均粒徑的大小即無特別限制，惟，較佳是使用平均粒徑為 $300\ \mu\text{m}$ 以下者。即使平均粒徑在此範圍，若調配平均粒徑較大者時，填充率無法上升，另一方面，平均粒徑較小者，則黏度有變大之傾向，但藉由適當地選擇熱傳導性填充劑的平均粒徑進行調配，可獲得具有合乎目的之黏度的組成物。

【0014】熱傳導性填充劑中，併用粒徑相對較大的填充劑、以及粒徑相對較小的填充劑者亦佳。藉由併用具有複數種類粒徑的填充劑，在粒徑相對較大的填充劑之間隙中混入粒徑相對小的填充劑而可填充更多。填充劑係可依據平均粒徑分類成大粒徑、中粒徑、小粒徑者。例如，大粒徑之填充劑是粒徑 $20\ \mu\text{m}$ 以上，較佳為 $30\ \mu\text{m}$ 以上，小粒徑之填充劑是粒徑未達 $1\ \mu\text{m}$ ，中粒徑之填充劑具有此等的中間粒徑。較佳為從大粒徑、中粒徑、小粒徑之填充劑至少使用 2 種類以上，特別是 3 種類。使用複數種具有不同粒徑之填充劑時，該等的調配比率可設成任意，但是從組成物調製之作業性，所得之組成物的熱傳導性之面而言，大粒徑之填充劑較佳為使用 30 至 70 質量%，更佳為使用 35 至 65 質量%。使用大粒徑、中粒徑、小粒徑之 3 種填充劑時，中粒徑及小粒徑的填充劑之調配比較佳設為 1：40 至 40：1 的範圍，更佳設為 1：7 至 7：1 的範圍。

【0015】 使用於熱傳導性填充劑之無機粒子的形狀沒有特別的限制。例如球狀、丸狀、無定形之粒子皆可使用，進一步亦可併用此等之中至少 2 種。無機粒子之形狀為丸狀、無定形時的平均粒徑，係依據所屬技術領域中具有通常知識者所公知的方法來定義。平均粒徑係可使用例如利用雷射光繞射法等之粒度分布測定裝置，而求取重量平均值(或中值粒徑)等。

【0016】 相對於矽氧烷化合物及具有硬化性官能基之聚矽氧烷樹脂的全體量 100 質量份，熱傳導性聚矽氧烷樹脂中填充劑之調配量係 10 至 5000 質量份的範圍。在較佳為 50 至 4000 質量份，更佳為 100 至 3000 質量份的範圍中，可顯著地發揮本發明之效果。

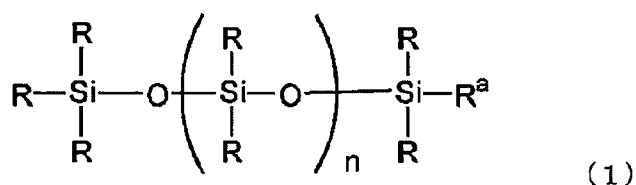
【0017】 [(B)聚有機矽氧烷樹脂]

本發明之熱傳導性聚矽氧烷組成物係包含於聚矽氧烷分子內具有硬化性官能基之聚有機矽氧烷樹脂(B)，該聚有機矽氧烷樹脂(B)至少包含 1 種於分子內具有 1 個硬化性官能基之矽氧烷(b1)。在此，硬化性官能基之種類只要是可參與樹脂的硬化反應之官能基就沒有特別的限定，但較佳為藉由加成反應進行硬化之如(甲基)丙烯醯基或乙烯基之脂肪族不飽和基，更佳為乙烯基。硬化反應之機制沒有特別的限定，可採用一般使用於樹脂硬化之方法，但較佳為經由加成反應進行之硬化。

【0018】 在(B)聚有機矽氧烷樹脂中，相對於於聚矽氧烷分子內具有硬化性官能基之聚有機矽氧烷樹脂全體，於

分子內具有 1 個硬化性官能基之聚有機矽氧烷(b1)係包含大於 80 質量%之量。藉由將(b1)之調配量設在此範圍，熱傳導性聚矽氧烷組成物顯示較高的硬化速度。較佳的是，相對於(B)成分全體，(b1)之調配量是 85 至 99 質量%。

【0019】於分子內具有 1 個硬化性官能基之聚有機矽氧烷(b1)的種類沒有特別的限定，只要是在 1 處具有硬化性官能基者，不論該硬化性官能基者的位置是在分子末端、或分子內部者皆可利用。可單獨地使用 1 種類的聚有機矽氧烷，亦可將不同種類的聚有機矽氧烷組合 2 種類以上使用。就於分子內具有 1 個硬化性官能基之聚有機矽氧烷(b1)之例而言，可例示下述通式(1)所示之在分子末端具有脂肪族不飽和基之直鏈狀聚有機矽氧烷：



(式中，

R^a 是脂肪族不飽和基，

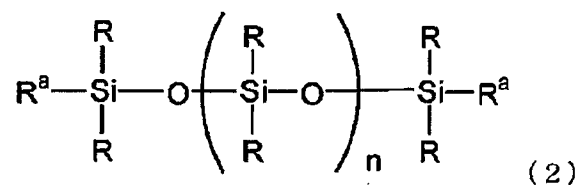
R 分別獨立地為 C_{1-6} 烷基或 C_{6-12} 芳基，

n 是將 23°C 中之黏度設為 0.01 至 $50\text{Pa}\cdot\text{s}$ 之數)

，但不是限定為如此結構的樹脂者。從容易取得或調製之點而言，較佳為使用 R^a 是乙烯基，各 R 為甲基之直鏈狀矽氧烷。

【0020】在(B)聚有機矽氧烷樹脂中，為了使組成物硬化，除了前述(b1)成分以外，亦含有具有 2 個以上硬化性

官能基之聚矽氧烷樹脂。硬化性官能基的種類，係與前述(b1)成分相同，但較佳為與(b1)成分相同者。具有2個以上硬化性官能基之聚矽氧烷樹脂的一態樣，係可例示下述通式(2)所示之在兩末端各含有1個脂肪族不飽和基之直鏈狀聚有機矽氧烷，但不是限定為如此結構的樹脂者：



(式中，

R^a 分別獨立地為脂肪族不飽和基，

R 分別獨立地為 C_{1-6} 烷基或 C_{6-12} 芳基，

n 是將 23°C 中之黏度設為 0.01 至 $50\text{Pa} \cdot \text{s}$ 之數)

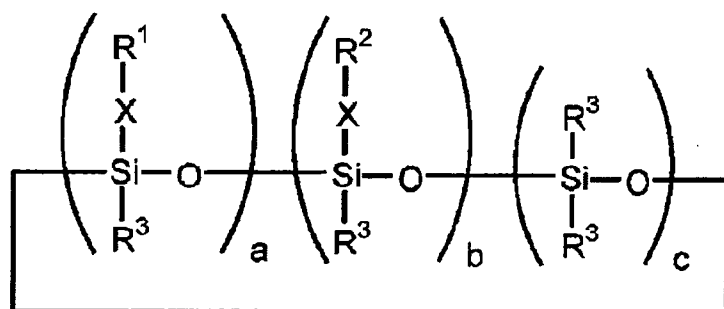
在前述通式(2)所示之直鏈狀聚有機矽氧烷之情形，從取得容易性而言，較佳為使用 R 全部為甲基， R^a 皆為乙烯基之聚有機矽氧烷。

【0021】 (B)聚有機矽氧烷樹脂的調配量，相對於熱傳導性填充劑 100 質量份，(B)成分全體較佳為在 3 至 30 質量份的範圍，更佳為在 3 至 10 質量份的範圍。藉由設為此範圍，不會損害熱傳導性填充劑所具有的較高熱傳導率，並且可發揮較高硬化速度。

【0022】 [(C)矽氧烷化合物]

在本發明之熱傳導性聚矽氧烷組成物中，含有具有(i)烷氧基矽基及(ii)直鏈狀矽氧烷結構之矽氧烷化合物作為表面處理劑。

【0023】就作為表面處理劑之矽氧烷化合物而言，只要為具有前述(i)及(ii)所示之結構者，則其分子結構沒有特別的限制，直鏈狀、分枝狀、環狀者皆可用。就矽氧烷化合物之較佳例而言，可舉出下述通式(3)所示之矽氧烷化合物：



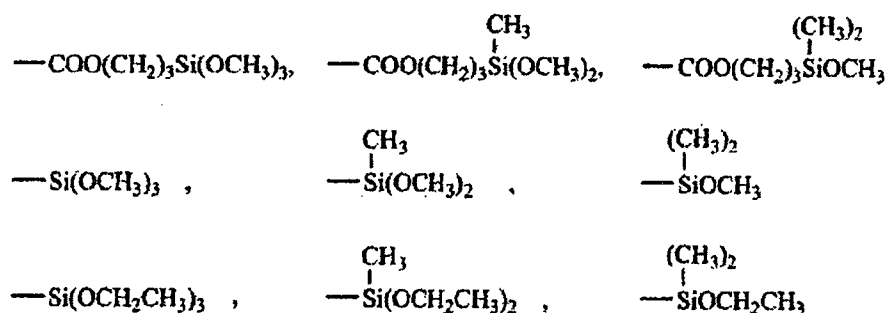
(3)

(式中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 X 、 a 、 b 及 c 係如前述所定義)。

在此，該矽氧烷化合物中，含有 R^1 之單元、含有 R^2 之單元、 SiR^3_2O 所示之單元不需要排列成如上述通式(3)所示，可理解為例如在含有 R^1 之單元及含有 R^2 之單元之間存在有 SiR^3_2O 所示之單元。

【0024】使用通式(3)所示之具有環狀結構的矽氧烷化合物時，可在環狀結構中導入大量的水解基，進一步由於水解基位置集中，推測熱傳導性填充劑的處理效率變高，可進行更高的填充。此外，由於上述矽氧烷化合物本身的耐熱性較高，而可對熱傳導性聚矽氧烷組成物賦予較高的耐熱性。而且，如此之矽氧烷化合物係具有例如可藉由使含有氫基之環狀矽氧烷，與在一末端具有乙烯基之矽氧烷、具有乙烯基及水解基之矽烷化合物進行加成反應而容易獲得之優點。

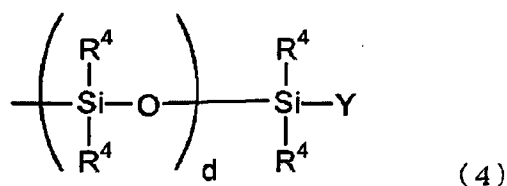
【0025】 在通式(3)中， R^1 係含有碳數 1 至 4 之烷氧基矽基的水解性之官能基，更具體而言，可例示具有下述結構之基。 R^1 係可以矽而直接與 X 鍵結，亦可藉由酯鍵等之鍵結基進行鍵結。 R^1 更具體而言，可例示具有下述結構之基。



其中，從熱傳導性填充劑之處理效率有更提升之傾向的觀點而言， R^1 之較佳為具有 2 個以上，特別是 3 個烷氧基矽基之結構的基。再者，從容易獲得原料之觀點而言， R^1 較佳為含有甲氧基矽基者。

【0026】 R^2 係選自低聚矽氧烷類及包含長鏈烷基之基。 R^2 為長鏈烷基時，其碳數在 6 至 18 之範圍，較佳為 6 至 14。在此，所謂「長鏈烷基」係指在烷基中最長的碳鏈部分之碳數為 6 以上，合計的碳數只要在上述範圍內，亦可具有分枝結構。藉由將碳數設為此範圍，可提高對流動性之效果，並可高度調配。再者，操作性優異，容易均勻的分散。

【0027】 R^2 為低聚矽氧烷類時， R^2 係通式(4)所示之基：



(式中， R^4 、 Y 及 d 係如上述所定義)。

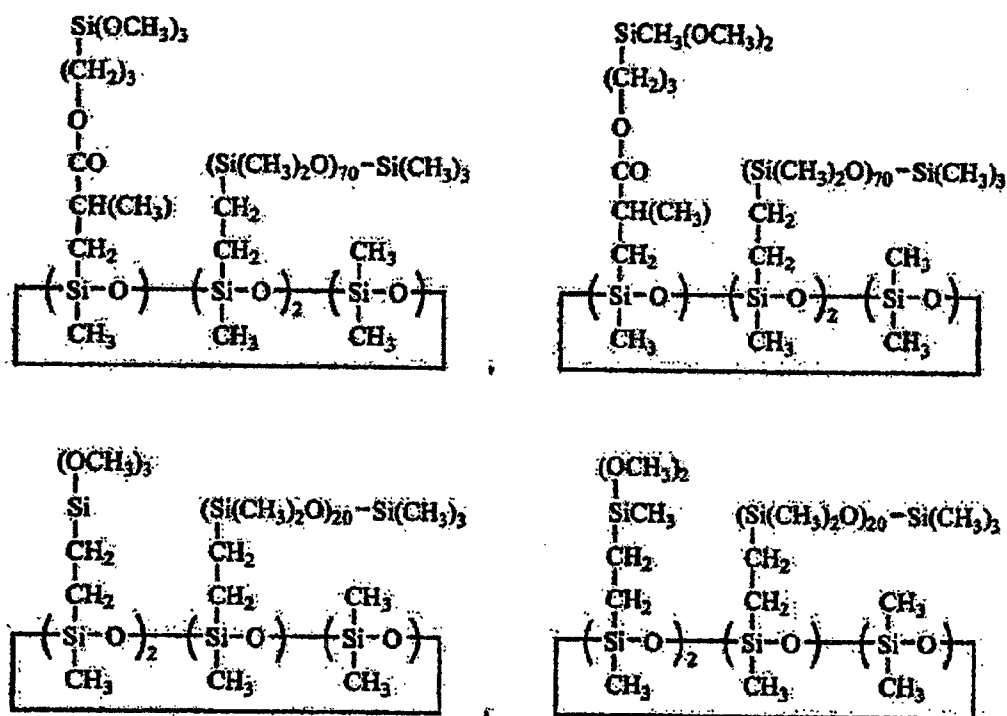
【0028】 在通式(4)中， d 數在 2 至 500 的範圍，較佳為 4 至 400 的範圍，更佳為 10 至 200 的範圍，特佳為 10 至 60 的範圍。藉由設在此範圍，可提高對流動性之效果，並可高度調配，可抑制矽氧烷化合物本身的黏度。 R^4 分別獨立地為碳數 1 至 12 之 1 價烴基，可列舉直鏈狀或分枝鏈狀之 C_{1-12} 烷基、苯基或萘基等芳基。再者，亦可經氯、氟、溴等鹵素置換，就如此之基而言，可例示三氟甲基等全氟烷基。從容易合成而言， R^4 較佳為甲基。 Y 係選自由 R^1 、 R^4 及脂肪族不飽和基所成群組之基。脂肪族不飽和基較佳為碳數 2 至 10，更佳為 2 至 6。再者，從容易引發硬化反應而言，脂肪族不飽和基較佳為在末端具有雙鍵者。從容易合成而言， Y 較佳為甲基或乙烯基。由於經由基礎聚合物提高與熱傳導性填充劑之親和性，而有獲得組成物之黏度下降等操作性優異者之傾向，因此 R^2 較佳為上述低聚矽氧烷類。

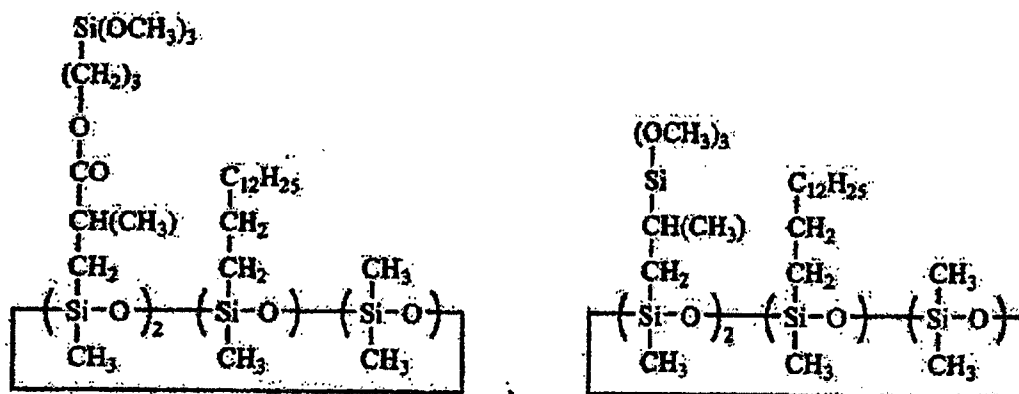
【0029】 R^1 及 R^2 係通過 X 基，與通式(3)所示之矽氧烷的環狀矽氧烷部分鍵結。 X 基係碳數 2 至 10 之 2 價烴基，可例示 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 等伸烷基。從容易合成之觀點而言， X 較佳為 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 。

【0030】 R^3 分別獨立地為碳數 1 至 6 之 1 價烴基或氫原子。各個 R^3 可相同亦可相異。從容易合成而言， R^3 較佳為甲基或氫原子。

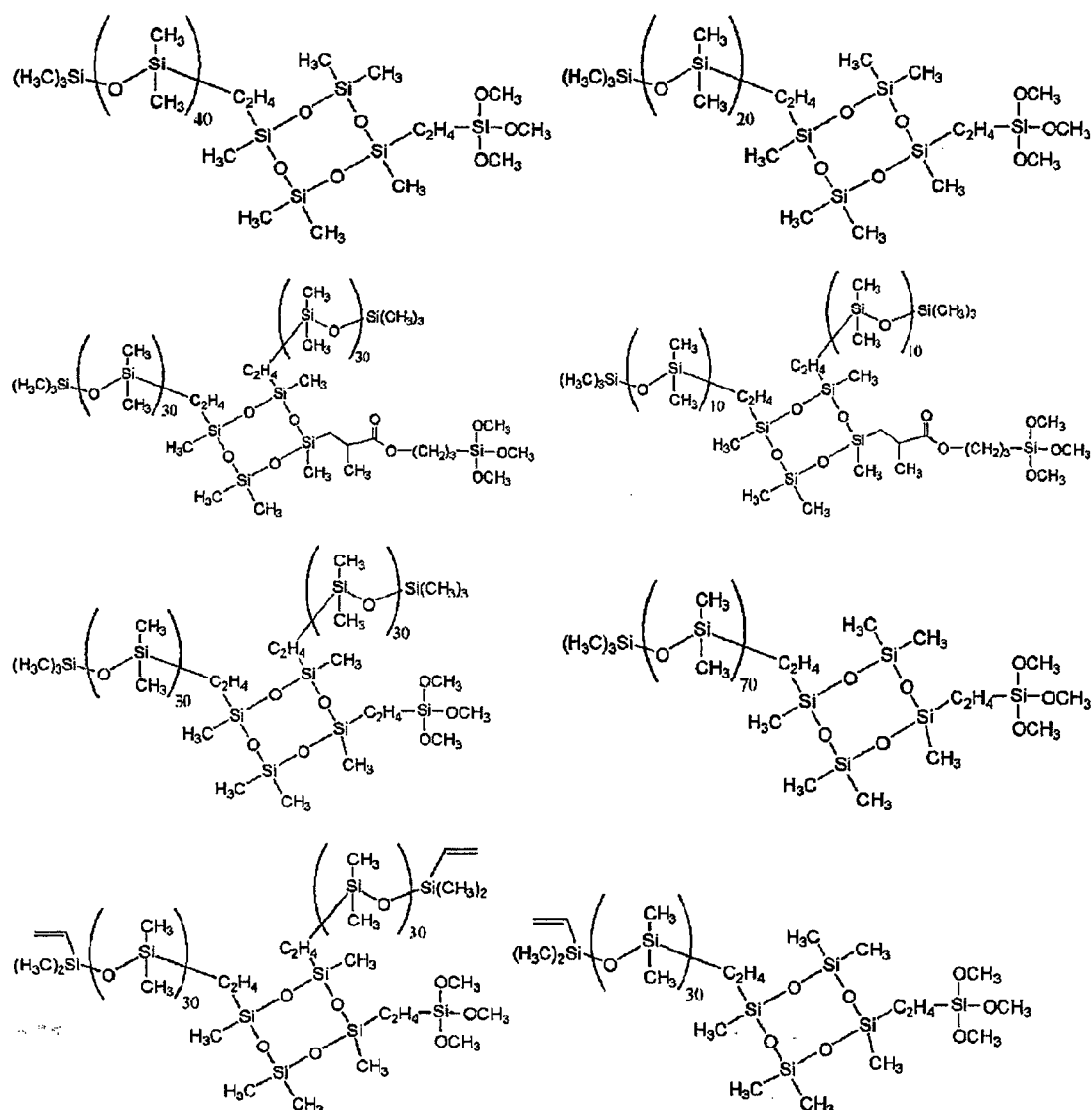
【0031】 a 是 1 以上的整數，較佳為 1。 b 是 1 以上的整數，較佳為 1 或 2。 c 是 0 以上的整數，較佳為 0 至 2，更佳為 1 或 2。再者， $a+b+c$ 之和是 4 以上的整數，但從容易合成而言，較佳為 4。在此， b 為 2 時，在 R^2 之中以 $-\text{SiR}^4_2\text{O}-$ 所示單元的合計成為 10 至 60 之方式選擇 R^2 時，從操作性之面而言為較佳。

【0032】 如上述說明之矽氧烷化合物的代表例可列舉下述結構式所示之化合物，但本發明並不限定於此者。



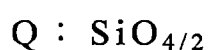
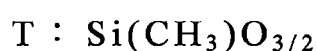
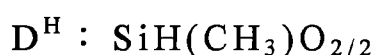
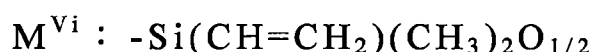
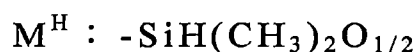
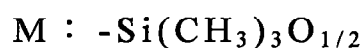


【0033】 矽氧烷化合物之更佳例，可列舉下述結構式所示之化合物。



【0034】 在此，在說明矽氧烷化合物之結構中，矽氧

烷化合物之結構單元有藉由如下述之簡寫記載之情形(以下，有將此等結構單元分別稱為「M 單元」「D 單元」等之情形)。



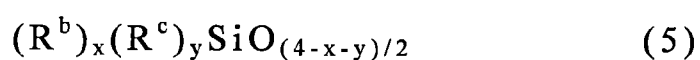
例如，前述通式(4)中 R^4 為甲基，Y 為乙烯基之結構係記載為 $-\text{D}_n\text{M}^{Vi}$ 。但是，例如記為 $\text{D}^H_{20}\text{D}_{20}$ 時，不是意指連續 20 個 D^H 單元後接著 20 個 D 單元者，應理解為各個單元可任意地進行排列。

【0035】相對於熱傳導性填充劑 100 質量份，作為表面處理劑之矽氧烷化合物的調配量是在 0.01 至 20 質量份的範圍。藉由將矽氧烷化合物之量設為此範圍，可提高熱傳導性填充劑之填充性，並且提高熱傳導性。矽氧烷化合物之調配量更佳為 0.1 至 15 質量份的範圍。再者，相對於具有硬化性官能基之聚矽氧烷樹脂 100 質量份，矽氧烷化合物較佳為使用 0.01 質量份以上者。相對於聚矽氧烷樹脂，矽氧烷化合物之量未達 0.01 質量份時，熱傳導性填充劑之表面處理效果變少而無法高度調配。再者，矽氧烷化合物之量過剩時，由於會對硬化後之機械物性及耐熱性造成不

良影響，因此更佳為在 0.1 至 500 質量份的範圍。

【0036】 [(D)氫聚有機矽氧烷]

聚矽氧烷組成物中，為了使組成物硬化，添加屬於含有氫基之矽氧烷的氫聚有機矽氧烷。氫聚有機矽氧烷係具有 Si-H 鍵之矽氧烷化合物，係成為交聯劑的成分。可併用 2 種以上的氫聚有機矽氧烷。氫聚有機矽氧烷，代表例而言，係在分子中具有 2 個以上通式(5)所示之單元：



(式中，

R^b 是氫原子，

R^c 是 C_{1-6} 烷基(例如，甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基，較佳為甲基)或苯基；

x 是 1 或 2；

y 是 0 至 2 的整數，但是， $x+y$ 是 1 至 3)

氫聚有機矽氧烷中之矽氧烷骨架可列舉環狀、分枝狀、直鏈狀者，但較佳為環狀或直鏈狀骨架，更佳為直鏈狀骨架。氫聚有機矽氧烷之主鏈較佳為直鏈狀骨架，但亦可為如具有分枝結構作為取代基之骨架。再者，與 1 分子所含有之矽原子鍵結的氫基(亦即，相當於 Si-H 鍵)之數必須為至少 3 個以上，但較佳為每 1 分子之平均為 5 個以上，更佳為 8 個以上。氫聚有機矽氧烷中之其他條件，針對氫基以外之有機基、鍵結位置、聚合度、結構等沒有特別的限定，惟，為直鏈狀結構時聚合度設在 10 至 100，特別是 15 至 70 的範圍時，由於所得之組成物的操作性有更為提升之

傾向因而較佳。可使用之氫聚有機矽氧烷的具體例，係具有直鏈狀骨架之氫聚有機矽氧烷，其係屬於包含 8 個以上具有 Si-H 鍵之單元(M^H 或 D^H 單元)，聚合度為 15 至 70 的範圍。

【0037】 氫聚有機矽氧烷之調配量，相對於 1 個前述 (B) 成分之硬化性官能基，特別是如乙烯基之不飽和基，較佳為與矽原子直接鍵結之氫原子成為 0.7 至 5.0 個之量。若少於 0.7 個，硬化有不能以充分的速度進行之情形，超過 5.0 個時，硬化物變得過硬，並且有對硬化後之物性造成不良影響之情形。硬化性官能基為乙烯基時，於分子內具有 1 個乙烯基之聚有機矽氧烷的量，亦可以該氫聚有機矽氧烷所具有之 Si-H 鍵與不飽和鍵，特別是乙烯基之物質比(H/Vi 比)進行調整。H/Vi 比之較佳者為 0.7 至 2.0 的範圍，更佳為 0.8 至 1.5 的範圍。藉由將 H/Vi 比設為 0.7 以上，可達成以充分的速度硬化，並且亦可抑制過度的滲出。再者，藉由將 H/Vi 比設為 2.0 以下，可將組成物之硬化以充分量達成而保有適當的硬度。

【0038】 [(E) 鉑觸媒]

鉑觸媒係用以使前述 (B) 成分之含有乙烯基的硬化性官能基與前述 (D) 成分之氫基反應，而得到硬化物之硬化用觸媒。就此鉑化合物而言，可例示氯化鉑酸、鉑烯烴錯合物、鉑乙烯基矽氧烷錯合物、鉑磷錯合物、鉑醇錯合物、鉑黑等。其調配量，係相對於前述 (B) 成分，使鉑元素成為 0.1 至 1000ppm 之量。少於 0.1ppm 時不能充分硬化，又，

即使超過 1000ppm 特別不能期待硬化速度的提升。再者，根據用途為了獲得更長的使用期限(pot life)，藉由反應抑制劑的添加，可抑制觸媒的活性。作為公知的鉑族金屬用之反應抑制劑，可列舉 2-甲基-3-丁炔-2-醇，1-乙炔基-2-環己醇等乙炔醇、順丁烯二酸二烯丙酯。

【0039】就調製本發明之組成物的方法而言，例如，可將前述(A)至(E)成分一次性地混合，亦可預先調製其中事先調配有前述(A)至(C)成分之樹脂組成物，並在即將硬化之前添加(D)成分及(E)成分之混合物。調配有(A)至(C)成分之樹脂組成物，係可將矽氧烷化合物、聚有機矽氧烷樹脂及熱傳導性填充劑使用混練機器直接進行調製，或者是，可先將矽氧烷化合物及熱傳導性填充劑混合並施以表面處理後，分散在聚有機矽氧烷樹脂而調製。混練的方法可使用公知的手段、裝置。再者，因應所需，亦可實施經由加熱、減壓或其他公知方法進行之處理。

【0040】在本發明之熱傳導性聚矽氧烷組成物中，在不損害本發明效果之範圍下，因應所需，可適當地調配所屬技術領域中具有通常知識者所公知的顏料、阻燃劑、接著賦予劑、耐熱賦予劑、稀釋劑、有機溶劑等。

【0041】本發明之熱傳導性聚矽氧烷組成物，係可使聚矽氧烷樹脂所具有之硬化性官能基進行硬化，成為如聚矽氧橡膠之硬化物。聚矽氧烷組成物之硬化反應，係可因應聚矽氧烷樹脂所具有之硬化性官能基的種類，藉由選擇適當的方法進行。可藉由對熱傳導性聚矽氧烷組成物賦予

熱而進行硬化，但是以短時間完成熱硬化是本發明所發揮的一個顯著效果。熱硬化之條件是所屬技術領域中具有通常知識者所公知，就可使用於經由熱進行之硬化反應的機器而言，可列舉例如，恆溫槽等所屬技術領域中具有通常知識者所公知的裝置。加熱條件，係可因應熱傳導性聚矽氧烷組成物所使用之構件的耐熱溫度而適當地調整，可決定硬化時間。

【0042】藉由使本發明之熱傳導性聚矽氧烷組成物硬化而得之硬化物，可使用作為電子機器、積體電路元件等電子零件之散熱構件。

[實施例]

【0043】以下例示本發明之實施例，但本發明的範圍不是受此等實施例所限定。在下述實施例及比較例中，份皆表示質量份。

【0044】下述實施例及比較例中所用之材料，係如下所述。

< (A) 熱傳導性填充劑 >

平均粒徑 $60\ \mu\text{m}$ 之氮化鋁(無定形，TFZ-N60P：東洋鋁業)

平均粒徑 $28\ \mu\text{m}$ 之氮化鋁(無定形，TFZ-N30P：東洋鋁業)

平均粒徑 $3\ \mu\text{m}$ 之氧化鋁(丸狀，Sumicorundum AA-3：住友化學)

平均粒徑 $75\ \mu\text{m}$ 之氧化鋁(球狀，AX75-150：新日鐵

住金 Materials)

平均粒徑 $9\ \mu\text{m}$ 之氧化鋁(丸狀，AS-50：昭和電工)

平均粒徑 $0.4\ \mu\text{m}$ 之氧化鋁(丸狀，Sumicorundum AA-04：住友化學製)

<(B)聚有機矽氧烷樹脂>

(具有 1 個乙烯基之聚矽氧烷)

$M^{Vi}D_{20}M$ (D 單元數 20 之直鏈狀一末端乙烯基矽氧烷)

$M^{Vi}D_{30}M$ (D 單元數 30 之直鏈狀一末端乙烯基矽氧烷)

$M^{Vi}D_{50}M$ (D 單元數 50 之直鏈狀一末端乙烯基矽氧烷)

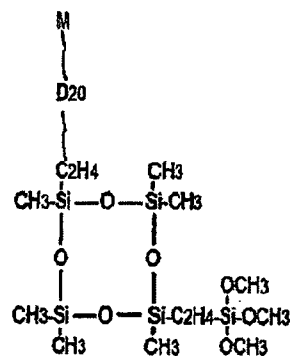
(具有 2 個乙烯基之聚矽氧烷)

(1)黏度 30cP 之 α, ω -二乙烯基聚二甲基矽氧烷

(2)黏度 100cP 之 α, ω -二乙烯基聚二甲基矽氧烷

<(C)矽氧烷化合物(表面處理劑)>

表面處理劑 1：下述化學式所示之矽氧烷



(式中，式中，M 係如前述所定義之 M 單元，D 係如前述所定義之 D 單元)

【0045】<(D)含有氫基之聚有機矽氧烷>

(1) $M^H D_8^H D_{42} M^H$ 所示之甲基氫聚矽氧烷

(2) $M^H D_{20} M^H$ 所示之甲基氫聚矽氧烷

(3) $M^H_8Q_4$ 所示之環狀甲基氫聚矽氧烷

< (E) 鉑觸媒 >

$Pt-D^{Vi}_4$ 錯合物 (鉑之四乙烯基四甲基環四矽氧烷錯合物)

再者，使用 1-乙炔基-1-環己醇作為反應抑制劑 (抑制劑)。

【0046】 實施例 1 至 5，比較例 1 至 2

< 熱傳導性聚矽氧烷組成物之調製 >

以下述表 1 所示之調配量，將 (A) 至 (C) 成分利用行星式攪拌機藉由預定的方法進行混練，獲得熱傳導性聚矽氧烷組成物。接著，在所得之熱傳導性聚矽氧烷組成物中，將作為 (E) 鉑觸媒之前述鉑-乙烯基矽氧烷錯合物觸媒及抑制劑，以使觸媒濃度以鉑原子換算成為 5.0ppm，抑制劑成為 35ppm 之量進行添加，利用行星式攪拌機藉由預定的方法進行混練，進一步將 (D) 甲基氫聚矽氧烷分別添加預定量，利用行星式攪拌機藉由預定的方法進行混練，獲得實施例 1 至 5 及比較例 1 至 2 之熱傳導性聚矽氧烷組成物。針對所得之組成物，根據 JIS K6249，使用旋轉黏度計 (Bismetron VDH) (芝浦 SEMTEK 股份有限公司製)，使用 No.7 轉子，以 2rpm 進行 5 分鐘，測定 23℃ 中之黏度。黏度的結果示於表 1。

【0047】 < 硬度之測定 >

將熱傳導性聚矽氧烷組成物饋入內部尺寸 6mm (深度) × 60mm (縱) × 30mm (橫) 之經鐵氟龍 (註冊商標) 塗布之鋁

製模具，使用熱風循環式乾燥機，在 70℃ 下處理 1 小時使其硬化。將硬化物冷卻至 23℃ 後，根據 JIS K6249 測定 E 型硬度。結果示於表 1。接著，將所得之硬化物進一步在 70℃ 下處理 1 小時，將所得之硬化物冷卻至 23℃，同樣地測定 E 型硬度。

【0048】 < 熱傳導率之測定 >

使用熱傳導率計(TPS 1500)(京都電子工業製)，利用在 70℃、1 小時的硬化條件，使用內部尺寸 6mm(深度)×30mm(縱)×30mm(橫)之經鐵氟龍(註冊商標)塗布之鋁製模具作成的 2 個樣本夾住熱傳導率計之感應器，測定熱傳導率。熱傳導率之單位是 W/mK。

【0049】 [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	比較例1	比較例2	比較例3
A	平均粒徑60 μm 之氮化鋁	44.86	44.86	44.86	44.86			44.86		44.86
	平均粒徑28 μm 之氮化鋁						44.86			
	平均粒徑3 μm 之氮化鋁	31.30	31.30	31.30	31.30		31.30	31.30		31.30
	平均粒徑75 μm 之氧化鋁					56.6			56.6	
	平均粒徑9 μm 之氧化鋁					23.6			23.6	
	平均粒徑0.4 μm 之氧化鋁	18.26	18.26	18.26	18.26	14.2	18.26	18.26	14.2	18.26
B	M ^H D ₂₀ M			3.07						
	M ^H D ₃₀ M	3.24	3.08			2.90	3.04	2.40	0.00	2.65
	M ^H D ₅₀ M				3.53					
	黏度30cP之兩末端乙烯基矽氧烷							1.20	2.70	
	黏度160cP之兩末端乙烯基矽氧烷	0.22	0.50	0.22	0.22	0.35	0.62		0.35	0.84
C	表面處理劑	1.50	1.50	1.50	1.50	1.89	1.50	1.50	1.89	1.50
D	M ^H D ₁₀ D ₄₂ M ^H	0.59	0.47	0.76	0.30	0.47	0.42	0.45		0.59
	M ^H D ₂₀ M ^H								0.59	
	M ^H A ₀								0.08	
組成比	一末端VI油量 [wt%]	94%	86%	93%	94%	89%	83%	67%	0%	76%
	H/Vi	1.03	0.82	1.12	0.83	0.89	0.73	0.54	0.56	1.11
物性值	黏度 [Pa.s]	400	580	480	730	360	810	480	380	600
	硬度 [E型] 70°C/1h	45	45	31	60	24	59	84	53	81
	硬度 [E型] 70°C/2h	45	47	31	61	25	62	70	64	85
	硬度變化	0	2	0	1	1	3	6	11	4
	熱傳導率	9.4	9.4	9.4	9.1	6.2	9.3	9.0	6.1	10.3

【0050】 在任一實施例及比較例中，熱傳導性聚矽氧烷組成物保持著容易操作程度之黏度。由表 1 可知，使對應於(b1)成分之乙烯基矽氧烷的含量為一定量以上時，在 1 小時的加熱時間點幾乎完成硬化，聚矽氧烷組成物顯示優異的硬化速度。再者，可理解此傾向不依賴於熱傳導性填充劑的種類，並且不會對熱傳導率造成影響。另一方面，在(b1)成分之量較少的比較例 1 至 3 中，在 2 小時加熱時間點的硬度與 1 小時加熱時間點的硬度有巨大的差異，相較於實施例無法獲得充分的硬化速度。特別是，在實施例 1 與比較例 3 中，兩者係藉由調整聚矽氧烷的量，使組成

物中之 H/Vi 比幾乎相同並且使(b1)成分之量變化，但是將此等比較時，在硬化速度方面顯示出巨大的差異。再者，實施例 1 與比較例 3 在組成物之硬度亦有巨大的差異。熱傳導性聚矽氧烷組成物必須在硬化後具有一定程度的彈性，但是藉由此等的比較顯示出本案發明之組成可具備更佳之物性。再者，一般而言由於粒徑較小的熱傳導性填充劑中黏度有變大的傾向，因而推測均勻的硬化反應變慢，但即使在如此之系統中，藉由(b1)成分的添加亦顯示出充分的硬化速度(實施例 6)。

[產業上的可利用性]

【0051】 本發明之熱傳導性聚矽氧烷組成物，係保持本質上所要求之熱傳導率，並且具有容易操作的黏度、硬化速度快速、操作性優異。據此，可廣泛且有效地利用作為各種電子機器、積體電路元件等電子零件之散熱構件。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

1. 一種熱傳導性聚矽氧烷組成物，係含有：

(A)熱傳導性填充劑；

(B)於聚矽氧烷分子內具有乙烯基之聚有機矽氧烷樹脂，係至少含有 1 種於分子內具有 1 個乙烯基之聚矽氧烷(b1)；

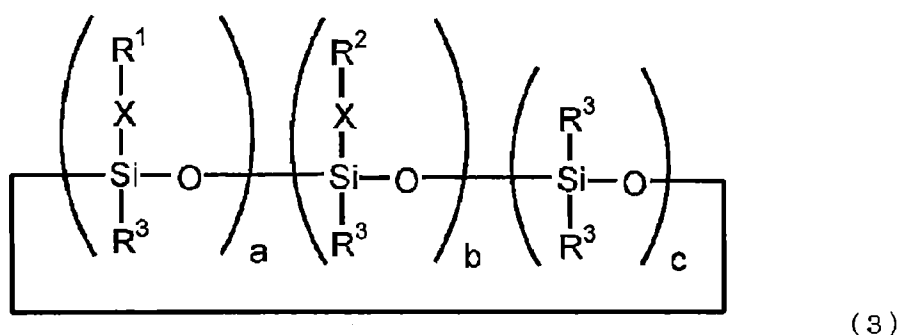
(C)具有烷氧基矽基及直鏈狀矽氧烷結構之矽氧烷化合物；

(D)氫聚有機矽氧烷；及

(E)鉑觸媒，其中，

相對於前述(B)聚有機矽氧烷樹脂全體，於分子內具有 1 個乙烯基之聚矽氧烷(b1)的含量係大於 80 質量 %。

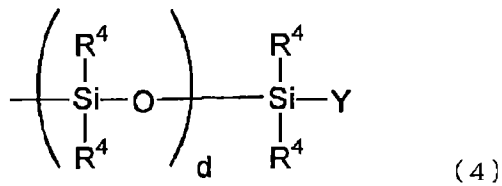
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之熱傳導性聚矽氧烷組成物，其中，具有烷氧基矽基及直鏈狀矽氧烷結構之矽氧烷化合物係下述通式(3)所示之矽氧烷化合物：



式中，

R^1 ：具有碳數 1 至 4 之烷氧基矽基的基，

R^2 ：下述通式(4)所示之直鏈狀有機矽氧基：



式中， R^4 分別獨立地為碳數 1 至 12 之 1 價烴基，
Y 係選自甲基、乙烯基及 R^1 所成群組中之基，d 係 2 至 60 的整數；

X：分別獨立地為碳數 2 至 10 之 2 價烴基，

a 及 b：分別獨立地為 1 以上的整數，

c：0 以上的整數，

a+b+c：4 以上的整數，

R^3 ：分別獨立地為碳數 1 至 6 之 1 價烴基或氫原子。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之熱傳導性聚矽氧烷組成物，其中，組成物中所含之與矽直接鍵結之氫及乙烯基之物質質量比(H/Vi 比)在 0.7 至 2.0 的範圍。
4. 一種硬化物，係申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述之熱傳導性聚矽氧烷組成物的硬化物。
5. 一種電子零件，係含有申請專利範圍第 4 項所述之硬化物。