



(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 201940657 A

(43)公開日：中華民國 108 (2019) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：108101442

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 01 月 15 日

(51)Int. Cl.：

C09K5/14 (2006.01)

C08L83/07 (2006.01)

C08K3/22 (2006.01)

C08K3/38 (2006.01)

C08L83/05 (2006.01)

C08K3/16 (2006.01)

C08K5/05 (2006.01)

C08K5/06 (2006.01)

C08L83/00 (2006.01)

C08K5/5425 (2006.01)

C08L83/04 (2006.01)

(30)優先權：2018/01/17 日本

2018-005469

(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：伊藤崇則 ITO, TAKANORI (JP)；遠藤晃洋 ENDO, AKIHIRO (JP)；田中優樹
TANAKA, YUKI (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 38 頁

(54)名稱

熱傳導性薄膜狀硬化物及其製造方法，以及熱傳導性構件

(57)摘要

本發明提供一種熱傳導性薄膜狀硬化物，其係可操作處理之聚矽氧組成物的硬化物，其對構件的轉印性、剝離後的操作處理性良好，於高溫下亦顯示與發熱性元件之良好的接著強度。

一種熱傳導性薄膜狀硬化物，其係使聚矽氧組成物硬化而成，該聚矽氧組成物係含有：

(a) 1 分子具有 2 個以上烯基之有機聚矽氧烷：100 質量份；

(b) 熱傳導性填充劑：200 ~ 2,000 質量份；

(c) 1 分子具有 2 個以上直接鍵結於矽原子之氫原子之有機氫聚矽氧烷：Si-H/烯基達 0.5 ~ 50.0 的量；

(d) 鉑族金屬系化合物：以鉑族金屬系元素量計，相對於(a)成分為 0.1 ~ 1,000ppm(質量)；

(e) 反應控制劑：所需量；

(f) 聚矽氧樹脂：50 ~ 300 質量份；

(g) 選自下述(g-1)及(g-2)的接著成分：0.1 ~ 20 質量份。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

熱傳導性薄膜狀硬化物及其製造方法，以及熱傳導性構件

【技術領域】

【0001】本發明係有關於一種熱傳導性硬化物，尤其係有關於一種為了冷卻發熱性元件，而能夠插入設置於發熱性元件的熱交界面與散熱片或電路基板等放熱構件之間的熱傳導性薄膜狀硬化物及其製造方法，以及熱傳導性構件。

【先前技術】

【0002】轉換器或電源等電子設備所使用之電晶體或二極體、作為照明或顯示器的光源之LED元件等的半導體，隨著高性能化、高速化、小型化、高積體化，其本身變得會產生大量的熱，此熱所引起之儀器溫度上升會導致作動不良、破壞。因此，有人提出諸多用來抑制作動中之半導體的溫度上升之熱逸散方法及使用於其之熱逸散構件。

【0003】以往，就電子設備等，為了抑制作動中之半導體的溫度上升，而對使用鋁或銅等熱傳導率高之金屬板的散熱片、或殼體等的冷卻構件，經由熱傳導性材料傳導由半導體所產生的熱，藉由與環境的溫度差向外部放熱。

作為熱傳導性材料，係大多使用具絕緣性之熱傳導性薄片。而且，將冷卻構件與半導體固定時，係使用螺絲或夾子等。又，存在於其之間的熱傳導性薄片亦是藉由使用螺絲或夾子的按壓而固定。然而，使用螺絲或夾子之固定方法必須經過準備螺絲或夾子，並於殼體、半導體元件、基板等開孔以供螺固用而予以固定之步驟，零件個數、步驟均會增加，如考量到製造效率時極為不利。此外，因螺絲或夾子等零件，而妨礙電子設備本身的小型化或薄型化，就製品設計上亦極為不利。因此，有人想出一種對中介存在於冷卻構件與半導體之間的熱傳導性薄片賦予黏著性，來固定殼體與半導體元件的方法。

【0004】具體而言，有對熱傳導性薄片的兩面塗佈黏著劑而作成附黏著劑之熱傳導性薄片的方法，但因黏著劑本身無熱傳導性，附黏著劑之熱傳導性薄片的熱傳導明顯變差。因此，已知有對黏著材填充熱傳導性填充材而成的熱傳導性黏著膠帶(專利文獻1：日本特開2014-34652號公報、專利文獻2：日本特開2014-62220號公報、專利文獻3：日本特開2002-121529號公報)。尤其是由其耐熱性、耐寒性、耐久性而言，已知有使用聚矽氧作為聚合物的熱傳導性聚矽氧黏著膠帶(專利文獻4：專利第5283346號公報)。然而，黏著膠帶有與一般的接著材料相比，尤其是在高溫下的接著強度較差之課題。又，有的加熱硬化型接著劑，由於塗佈時的作業步驟較繁雜，而有作業性較黏著片差的課題。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]日本特開2014-34652號公報

[專利文獻2]日本特開2014-62220號公報

[專利文獻3]日本特開2002-121529號公報

[專利文獻4]日本專利第5283346號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】 本發明係有鑑於上述實情而完成者，茲以提供一種熱傳導性薄膜狀硬化物及其製造方法，以及使用其之熱傳導性構件為目的，該熱傳導性薄膜狀硬化物係即使為單層或薄膜也能容易地操作處理之聚矽氧組成物的硬化物，其對構件的轉印性、剝離後的操作處理性良好，於高溫下亦顯示與發熱性元件之良好的接著強度。

[解決課題之手段]

【0007】 本案發明人等為達成上述目的而致力研究的結果發現，對加成反應硬化型聚矽氧橡膠組成物摻混熱傳導性填充劑，而且適量摻混聚矽氧樹脂及特定的接著成分之聚矽氧組成物的熱傳導性薄膜狀硬化物，如後述實施例所示，對構件的轉印性、剝離後的操作處理性良好，且於高溫下亦顯示與發熱性元件之良好的接著強度，而極有效

作為插入設置於發熱性元件與放熱構件之間而將發熱性元件所產生的熱傳導至放熱構件用之熱傳導性構件，終至完成本發明。

【0008】從而，本發明係提供下述熱傳導性薄膜狀硬化物及其製造方法，以及熱傳導性構件。

1.一種熱傳導性薄膜狀硬化物，其係使聚矽氧組成物硬化而成，該聚矽氧組成物係含有：

(a)1分子中具有至少2個烯基之有機聚矽氧烷：100質量份；

(b)熱傳導性填充劑：200～2,000質量份；

(c)1分子中具有至少2個直接鍵結於矽原子之氫原子之有機氫聚矽氧烷：((c)成分之直接鍵結於矽原子之氫原子的個數)/((a)成分之烯基的個數)達0.5～50.0的量；

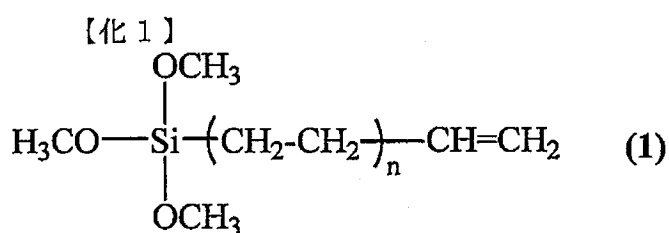
(d)鉑族金屬系化合物：以鉑族金屬系元素量計，相對於(a)成分為0.1～1,000ppm(質量)；

(e)反應控制劑：所需量；

(f)聚矽氧樹脂：50～300質量份；及

(g)選自下述(g-1)及(g-2)的接著成分：0.1～20質量份

(g-1)下述通式(1)所示之化合物



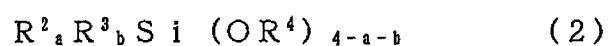
(n為1~15之整數)

(g-2)1分子中具有至少1個伸苯基系骨架，且具有至少1個與矽原子鍵結之氫原子的矽原子數1~100之有機矽化合物。

2.如1之熱傳導性薄膜狀硬化物，其中(f)成分為包含 $R^1_3SiO_{1/2}$ 單元(R^1 表示不含有脂肪族不飽和鍵的未取代或經取代之一價烴基)與 $SiO_{4/2}$ 單元，且 $(R^1_3SiO_{1/2} \text{ 單元})/(SiO_{4/2} \text{ 單元})$ 所示之莫耳比為0.1~3.0的聚矽氧樹脂。

3.如1或2之熱傳導性薄膜狀硬化物，其中聚矽氧組成物係進一步含有選自下述(h-1)及(h-2)的1種以上之表面處理劑：0.1~40質量份；

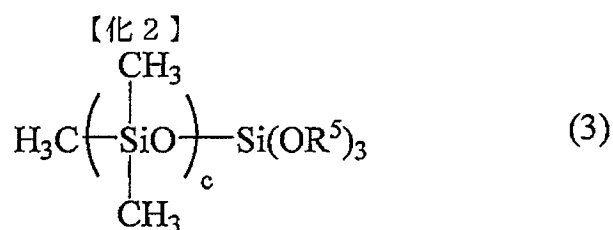
(h-1)：下述通式(2)



(式中， R^2 獨立為碳原子數6~15之烷基， R^3 獨立為未取代或經取代之碳原子數1~8之一價烴基， R^4 獨立為碳原子數1~6之烷基，a為1~3之整數，b為0~2之整數，惟a+b為1~3之整數)

所示之烷氧基矽烷化合物

(h-2)：下述通式(3)



(式中， R^5 獨立為碳原子數1～6之烷基， c 為5～100之整數)

所示之分子鏈單末端經三烷氧基封端之二甲基聚矽氧烷。

4.如1～3中任一項之熱傳導性薄膜狀硬化物，其中(b)成分為選自金屬、氧化物及氮化物的熱傳導性填充劑。

5.一種製造如1～4中任一項之熱傳導性薄膜狀硬化物的製造方法，其係包含將上述聚矽氧組成物，在經表面脫模處理之基材上成形為薄膜狀並使其硬化之步驟。

6.如5之製造方法，其中表面脫模處理所使用之處理成分為主鏈包含氟取代基之改質聚矽氧。

7.一種熱傳導性構件，其係將上述聚矽氧組成物，在聚矽氧接著劑用之經表面脫模處理之基材上成形為薄膜狀並使其硬化之具有上述基材與熱傳導性薄膜狀硬化物者。

8.如7之熱傳導性構件，其中表面脫模處理所使用之處理成分為主鏈包含氟取代基之改質聚矽氧。

[發明之效果]

【0009】本發明之熱傳導性薄膜狀硬化物，其對構件的轉印性良好，且即使為單層或薄膜，剝離後的操作處理性亦良好，可黏著於發熱性元件或放熱構件而容易地固定。又，於高溫下亦顯示與發熱性元件之良好的接著強度。

【實施方式】

[實施發明之形態]

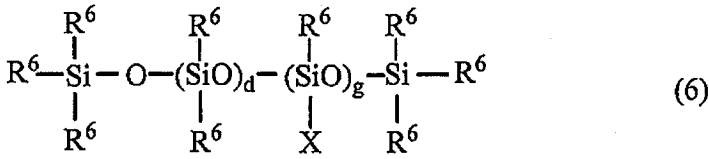
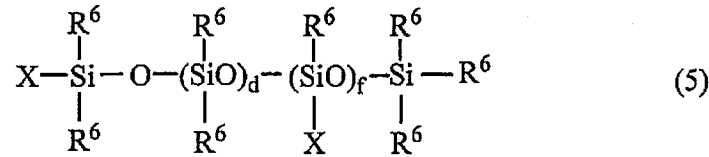
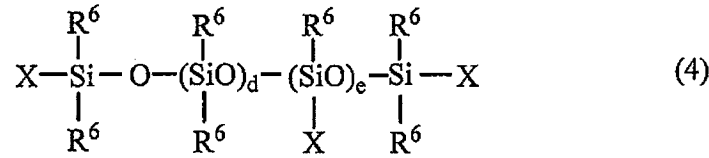
【0010】以下，就本發明詳細加以說明。

[(a)成分]

(a)成分為1分子中具有至少2個烯基之有機聚矽氧烷，可單獨使用1種或適宜組合使用2種以上。作為(a)成分，其具體例可舉出下述平均結構式(4)～(6)所示者。

【0011】

【化3】



(式中，R⁶為不含有獨立脂肪族不飽和鍵的未取代或經取代之一價烴基，X為烯基。d及e各自為0或1以上之正數，f為1以上之正數，g為2以上之正數)。

【0012】作為R⁶之不含有脂肪族不飽和鍵的未取代或經取代之一價烴基，可舉出例如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、三級丁基、戊基、新戊基、己基、庚

基、辛基、壬基、癸基、十二烷基等的烷基、環戊基、環己基、環庚基等的環烷基、苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、聯苯基等的芳基、苄基、苯乙基、苯丙基、甲基苄基等的芳烷基，以及該等基之碳原子所鍵結的氫原子之一部分或全部經氟、氯、溴等的鹵素原子、氰基等取代之基，例如氯甲基、2-溴乙基、3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基、氯苯基、氟苯基、氰乙基、3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己基等碳原子數1~10，尤為碳原子數1~6者，此等當中較佳為甲基、乙基、丙基、氯甲基、溴乙基、3,3,3-三氟丙基、氰乙基等碳原子數1~3之未取代或經取代之烷基及苯基、氯苯基、氟苯基等的未取代或經取代之苯基。又， R^6 可全部相同或相異。除非 R^6 要求耐溶劑性等特殊的特性，否則由成本、其取得難易度、化學穩定性、環境負擔等而言，較佳為全部選擇甲基。

【0013】作為X之烯基，可舉出例如乙烯基、烯丙基、丙烯基、異丙烯基、丁烯基、己烯基、環己烯基等碳原子數為2~8者，其中較佳為乙烯基、烯丙基等的低級烯基，更佳為乙烯基。

【0014】 d 為0或1以上之正數，較佳為 $10 \leq d \leq 10,000$ ，更佳為 $50 \leq d \leq 2,000$ ，再更佳為 $100 \leq d \leq 1,000$ 。

e 為0或1以上之正數，較佳為 $0 \leq e/(d+e) \leq 0.5$ ，更佳為 $0 \leq e/(d+e) \leq 0.1$ 。

f 為1以上之正數，較佳為 $0 < f/(d+f) \leq 0.5$ ，更佳為 $0 < f/(d+f) \leq 0.1$ 。

g 為 2 以上之正數，較佳為 $0 < g/(d+g) \leq 0.5$ ，更佳為 $0 < g/(d+g) \leq 0.1$ 。

【0015】(A)成分之有機聚矽氧烷可為油狀或橡膠狀，可單獨使用 1 種，亦可併用多種黏度不同者。其平均聚合度較佳為 10～100,000，更佳為 100～10,000。此外，聚合度能以將甲苯作為展開溶劑之凝膠滲透層析(GPC)分析中的聚苯乙烯換算值求得，為數量平均聚合度(下同)。

【0016】

[(b)成分]

(b)成分之熱傳導性填充劑不特別限定，具體而言可舉出非磁性的銅或鋁等的金屬、氧化鋁(alumina)、二氧化矽、氧化鎂、紅氧化鐵(bengala)、氧化鈹、氧化鈦、氧化鋯等的氧化物、氮化鋁、氮化矽、氮化硼等的氮化物、人工鑽石、碳化矽等。其中較佳為金屬、氧化物、氮化物，更佳為氧化鋁、氮化硼、氫氧化鋁。

【0017】熱傳導性填充劑的平均粒徑較佳為 0.1～100 μm ，更佳為 0.5～50 μm ，再更佳為 0.5～30 μm 。此等熱傳導性填充劑可單獨使用 1 種，亦可混合使用多種。又，亦可使用 2 種以上之平均粒徑不同的粒子。此外，本發明中，平均粒徑為根據 Microtrac(雷射繞射散射法)之體積平均粒徑(MV 值)，可藉由例如 Microtrac 粒度分布測定裝置 MT3300EX(日機裝股份有限公司)來測定。

【0018】(b)成分之摻混量，相對於(a)成分 100 質量份為 200～2,000 質量份，較佳為 500～1,500 質量份。熱傳導

性填充劑的摻混量過多的話，會喪失流動性而不易成形；過少的話則無法獲得期望的熱傳導性。

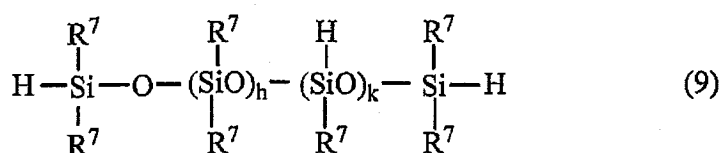
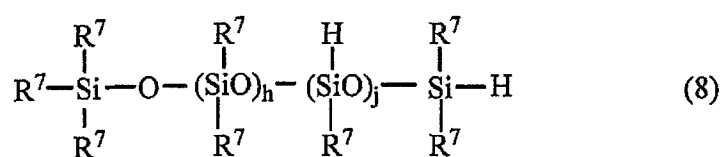
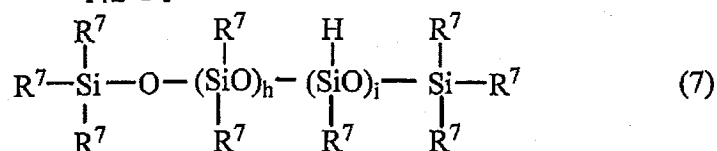
【0019】

[(c)成分]

1分子中具有至少2個直接鍵結於矽原子之氫原子之有機氫聚矽氧烷係於分子鏈具有至少2個，較佳為3個以上之直接鍵結於矽原子之氫原子(即Si-H基)者。此外，(c)成分之有機氫聚矽氧烷非具有伸苯基系骨架。作為此種有機氫聚矽氧烷，具體而言可舉出下述平均結構式(7)~(9)所示者。

【0020】

【化4】



(式中， R^7 獨立為不含有脂肪族不飽和鍵的未取代或經取代之一價烴基， h 為0或1以上之正數， i 為2以上之正數， j 為1以上之正數， k 為0或1以上之正數)。

【0021】上述式(7)~(9)中，作為 R^7 之不含有脂肪族

不飽和鍵的未取代或經取代之一價烴基，可舉出例如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、三級丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基等的烷基、環戊基、環己基、環庚基等的環烷基、苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、聯苯基等的芳基、苄基、苯乙基、苯丙基、甲基苄基等的芳烷基，以及該等基之碳原子所鍵結的氫原子之一部分或全部經氟、氯、溴等的鹵素原子、氰基等取代之基，例如氯甲基、2-溴乙基、3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基、氯苯基、氟苯基、氰乙基、3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己基等碳原子數1~10，尤為碳原子數1~6者，此等當中較佳為甲基、乙基、丙基、氯甲基、溴乙基、3,3,3-三氟丙基、氰乙基等碳原子數1~3之未取代或經取代之烷基及苯基、氯苯基、氟苯基等的未取代或經取代之苯基。又， R^7 可全部相同或相異，較佳為與 R^6 相同的取代基。 R^7 與 R^6 相同，除非要求耐溶劑性等特殊的特性，否則由成本、其取得難易度、化學穩定性、環境負擔等而言，較佳為全為甲基。

【0022】又，式中的 h 為0或1以上之正數，較佳為0~500，更佳為5~100。 i 為2以上之正數，較佳為2~100，更佳為2~50。 j 為1以上之正數，較佳為1~100，更佳為1~50。 k 為0或1以上之正數，較佳為0~100，更佳為0~50。(c)成分之平均聚合度較佳為5~100，更佳為10~50。

【0023】(c)成分之摻混量係((c)成分之直接鍵結於矽原子之氫原子(Si-H基)的個數)/((a)成分之烯基的個數)所

示之比達 0.5 ~ 50.0 的量，較佳為達 1.0 ~ 30.0 的量，更佳為達 2.0 ~ 20.0 的量。(c)成分之 Si-H 基的量相對於(a)成分中的 1 個烯基若未達 0.5，幾乎無法進行成形之薄片的硬化，成形之薄片的強度不足，而發生無法以成形體來操作處理等問題。若為超過 50.0 的量，成形後的薄片黏著感不足，而發生無法以自身的黏著來固定其自身的問題。

【 0024 】

[(d)成分]

(d)成分為鉑族金屬系化合物，可單獨使用 1 種或適宜組合使用 2 種以上。(d)成分之鉑族金屬系化合物(鉑族系硬化觸媒)係用來促進(a)成分中之烯基與(c)成分中之 Si-H 基的加成反應之觸媒，作為矽氫化反應所使用之觸媒，可舉出周知之觸媒。作為其具體例，可舉出例如鉑(包含鉑黑)、銨、鈀等的鉑族金屬單質； $\text{H}_2\text{PtCl}_4 \cdot m'\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot m'\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaHPtCl}_6 \cdot m'\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KHPtCl}_6 \cdot m'\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot m'\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{PtCl}_4 \cdot m'\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{PtCl}_4 \cdot m'\text{H}_2\text{O}$ 、 PtCl_2 、 $\text{Na}_2\text{HPtCl}_4 \cdot m'\text{H}_2\text{O}$ (惟，式中的 m' 為 0~6 之整數，較佳為 0 或 6)等的氯化鉑、氯化鉑酸及氯化鉑酸鹽；醇改質氯化鉑酸；氯化鉑酸與烯烴之錯合物；將鉑黑、鈀等鉑族金屬載持於氧化鋁、二氧化矽、碳等載體者；銨-烯烴錯合物；氯參(三苯基膦)銨(威爾金森(Wilkinson)觸媒)；氯化鉑、氯化鉑酸或氯化鉑酸鹽與含乙烯基之矽氧烷之錯合物等。

【 0025 】(d)成分的用量宜為所謂的觸媒量，通常以

鉑族金屬系元素量計，相對於(a)成分為0.1～1,000ppm(質量)，較佳為0.5～200ppm，更佳為1.0～100ppm。

【0026】

[(e)成分]

(e)成分之反應控制劑係調整在(d)成分的存在下進行之(a)成分與(c)成分的反應速度之加成反應控制劑，可單獨使用1種或適宜組合使用2種以上。作為(e)成分之實例，可舉出乙炔基亞甲基卡必醇等的乙炔醇化合物、胺化合物、磷化合物、硫化合物等，其中較佳為乙炔醇化合物。

【0027】(e)成分之摻混量，只要是可調整成期望之反應速度的所需量則可為任意者，相對於(a)成分100質量份，較佳為0.01～2.0質量份。

【0028】

[(f)成分]

本發明所使用之(f)成分之聚矽氧樹脂係用來對本發明之硬化物賦予黏著性而添加者。就(f)成分，較佳為包含 $R^1_3SiO_{1/2}$ 單元(M單元)(R^1 表示不含有脂肪族不飽和鍵的未取代或經取代之一價烴基)與 $SiO_{4/2}$ 單元(Q單元)，且 $(R^1_3SiO_{1/2} \text{ 單元})/(SiO_{4/2} \text{ 單元})$ 所示之莫耳比為0.1～3.0的聚矽氧樹脂，更佳為0.6～1.4，再更佳為0.7～1.3。上述M/Q未達0.1時，或M/Q超過3.0時，有無法獲得期望的黏著力之虞。

【0029】 R^1 為不含有脂肪族不飽和鍵的未取代或經取代之一價烴基，可舉出例如甲基、乙基、丙基、異丙基、

丁基、異丁基、三級丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基等的烷基、環戊基、環己基、環庚基等的環烷基、苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、聯苯基等的芳基、苄基、苯乙基、苯丙基、甲基苄基等的芳烷基，以及該等基之碳原子所鍵結的氫原子之一部分或全部經氟、氯、溴等的鹵素原子、氰基等取代之基，例如氯甲基、2-溴乙基、3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基、氯苯基、氟苯基、氰乙基、3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己基等碳原子數1~10，尤為碳原子數1~6者，此等當中較佳為甲基、乙基、丙基、氯甲基、溴乙基、3,3,3-三氟丙基、氰乙基等碳原子數1~3之未取代或經取代之烷基及苯基、氯苯基、氟苯基等的未取代或經取代之苯基。又， R^1 可全部相同或相異，較佳為與 R^6 相同的取代基。 R^1 與 R^6 相同，除非要求耐溶劑性等特殊的特性，否則由成本、其取得難易度、化學穩定性、環境負擔等而言，較佳為全為甲基。

【0030】(f)成分之摻混量，相對於(a)成分100質量份為50~300質量份，較佳為60~200質量份，更佳為70~150質量份。當(f)成分之添加量未達50質量份及超過300質量份時，無法獲得期望的黏著性。(f)成分本身在室溫下為固體或黏稠的液體，惟亦能以溶解於溶劑的狀態使用。此時，對組成物的添加量係由排除溶劑分後的量來決定。

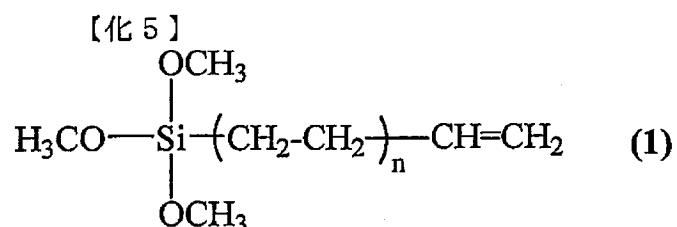
【0031】

[(g)成分]

(g)成分為選自下述(g-1)及(g-2)的接著成分，可單獨

使用1種或適宜組合使用2種以上。藉由將(g)成分摻混於組成物中，其硬化物在高溫下也可具有良好的接著性。

(g-1)下述通式(1)所示之化合物



(n為1～15之整數)。

(g-2)1分子中具有至少1個伸苯基系骨架，且具有至少1個與矽原子鍵結之氫原子的矽原子數1～100之有機矽化合物。

【0032】(g-1)成分為上述通式(1)所示之化合物，由接著性觀點，n為1～15之整數，較佳為2～10，更佳為4～10。

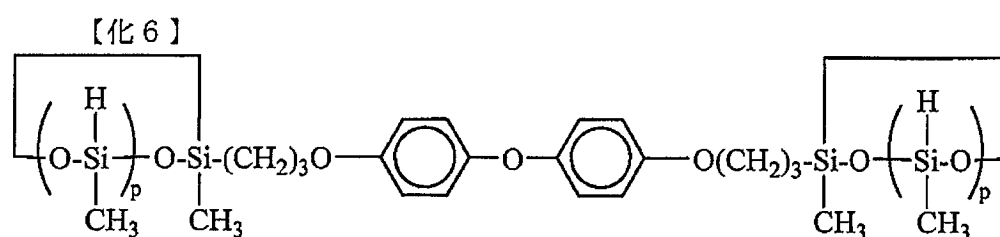
【0033】(g-2)成分為1分子中具有至少1個伸苯基系骨架，且具有至少1個與矽原子鍵結之氫原子(Si-H基)的矽原子數1～100之有機矽化合物。此外，本發明中所稱「伸苯基系骨架」，係包含二～六價，尤為二～四價之伸苯基骨架、萘骨架、蒽骨架等芳香多環骨架。

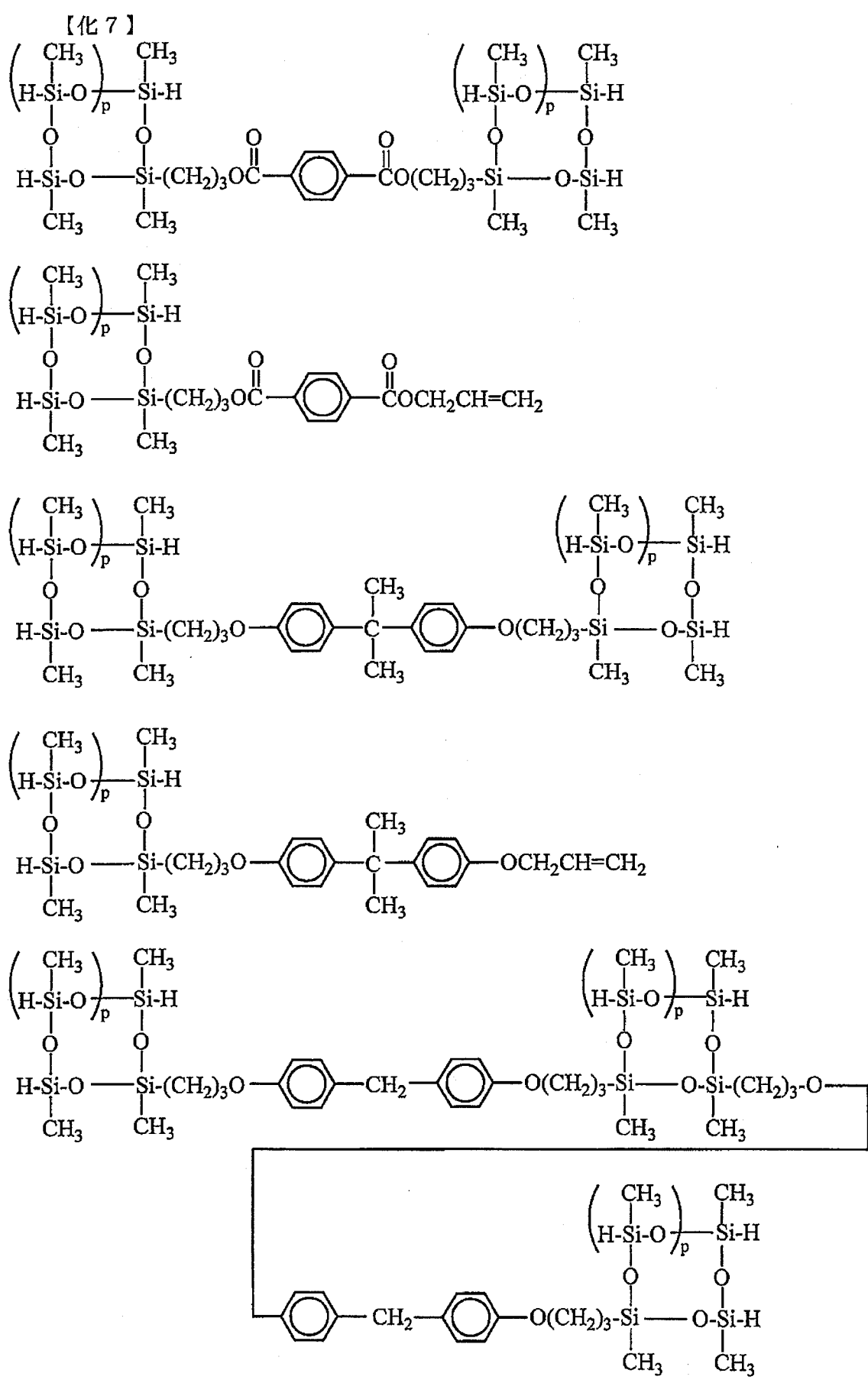
【0034】就上述有機矽化合物，較佳為1分子中具有至少1個，較佳為1～4個伸苯基系骨架，且1分子中具有至少1個，較佳為1～20個，再更佳為2～10個左右之Si-H基(即鍵結於矽原子之氫原子)者。再者，亦可包含1種或2種以上之環氧丙氧基等的環氧基、三甲氧基矽基、三乙氧基

矽基、甲基二甲氧基矽基等的烷氧基矽基、酯基、丙烯基、甲基丙烯基、羧酸酐基、異氰酸酯基、胺基、鹽胺基等官能基。矽原子數為1~100，較佳為2~30，更佳為2~20，再更佳為4~10。結構不特別限定，可適宜使用直鏈狀或環狀之有機矽氧烷寡聚物或有機矽烷等有機矽化合物。

【0035】作為此種化合物，具體而言可例示下述所示化合物。

【0036】

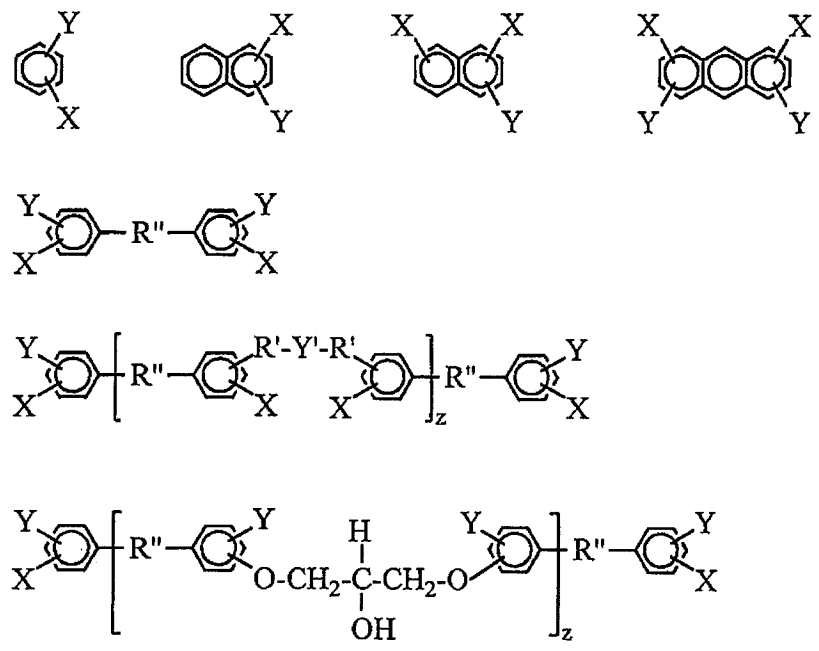




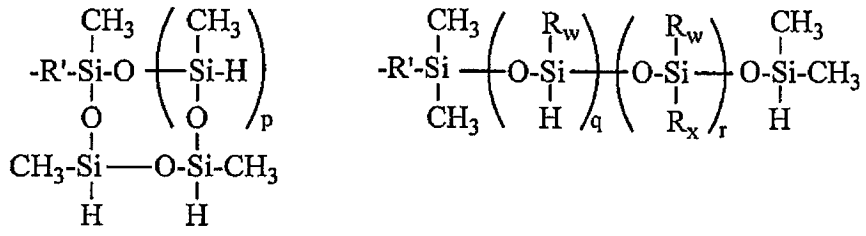
(p獨立為1～4)。

【0037】

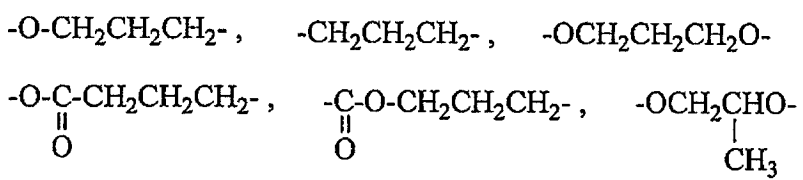
【化8】



[式中，X為 $-O-CH_2-\underset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{CH}}}-CH_2-$ ，Y為下述



(R'為選自下述

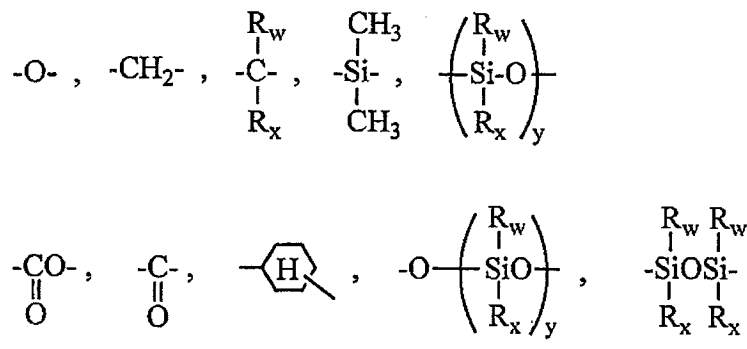


之基， R_w ， R_x 為未取代或經取代之一價烴基。p為1～4，q為1～50，r為0～100，較佳的是q為1～20，r為1～

50)。

所示之基，R''為選自

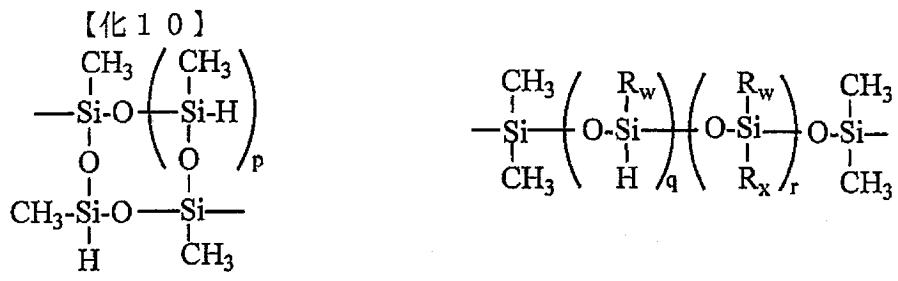
【化 9】



(R_w, R_x係與上述相同，y=1~100)。

之基，Y'為

【0038】



(R_w, R_x係與上述相同，p為1~4，q為1~50，r為0~100，較佳的是q為1~20，r為1~50)
z為1~50]。

【0039】此外，作為上述R_w, R_x之未取代或經取代之一價烴基，較佳為碳原子數1~12，尤為1~8者，除了可舉出烷基、芳基、芳烷基、烯基等外，作為經取代之一價烴基，可舉出經烷氧基、丙烯基、甲基丙烯基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、胺基、烷胺基等取代者。

【0040】作為(g-2)成分，上述例示化合物中，亦可使用進一步導入三甲氧基矽基、三乙氧基矽基、甲基二甲氧基矽基等的烷氧基矽基、丙烯基、甲基丙烯基、酯基、羧酸酐基、異氰酸酯基、胺基、醯胺基等的有機矽化合物。

【0041】作為(g-2)成分之有機矽化合物之與矽原子鍵結之氫原子(Si-H基)的含量，較佳為0.001～0.01莫耳/g，更佳為0.002～0.01莫耳/g。基於充分的接著性觀點，較佳為0.001莫耳/g以上，多於0.01莫耳/g時，(g-2)成分之有機矽化合物會在室溫下形成不穩定的物質。

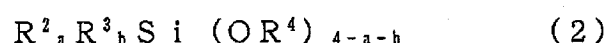
【0042】(g)成分之摻混量，相對於(a)成分100質量份為0.1～20質量份，較佳為0.5～15質量份，更佳為1.0～10質量份。當(g)成分之添加量未達0.1質量份及超過20質量份時，無法獲得期望的接著性。此外，就組成物全體，Si-H基的個數/烯基的個數所示之比較佳為達0.5～50.0的量，更佳為達1.0～30.0的量，再更佳為達2.0～20.0的量。

【0043】

[(h)成分]

本發明之聚矽氧組成物較佳含有選自下述(h-1)及(h-2)的1種以上之表面處理劑。藉由摻混表面處理劑，在調製聚矽氧組成物時，可使(b)成分之熱傳導性填充材均勻地分散於由(a)成分所構成的基質中。

【0044】(h-1)：下述通式(2)



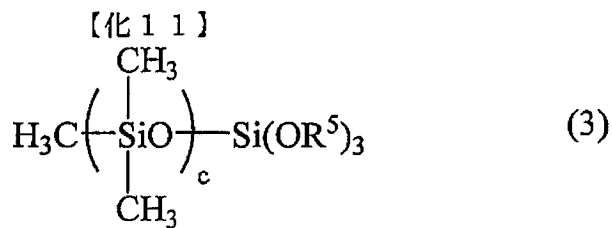
(式中， R^2 獨立為碳原子數6～15之烷基， R^3 獨立為未取代或經取代之碳原子數1～8之一價烴基， R^4 獨立為碳原子數1～6之烷基， a 為1～3之整數， b 為0～2之整數，惟 $a+b$ 為1～3之整數)

所示之烷氧基矽烷化合物。

【0045】作為 R^2 所示之烷基，可舉出例如己基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、十四烷基等。此 R^2 所示之烷基的碳原子數若滿足6～15的範圍則成為充分提升(C)成分的浸潤性，操作處理性佳，組成物的低溫特性良好者。

【0046】作為 R^3 所示之未取代或經取代之一價烴基，可舉出例如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、三級丁基、戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基等的烷基、環戊基、環己基、環庚基等的環烷基、苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、聯苯基等的芳基、苄基、苯乙基、苯丙基、甲基苄基等的芳烷基，以及該等基之碳原子所鍵結的氫原子之一部分或全部經氟、氯、溴等的鹵素原子、氰基等取代之基，例如氯甲基、2-溴乙基、3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基、氯苯基、氟苯基、氰乙基、3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己基等，代表性為碳原子數1～10，特別代表性為碳原子數1～6者，較佳可舉出甲基、乙基、丙基、氯甲基、溴乙基、3,3,3-三氟丙基、氰乙基等碳原子數1～3之未取代或經取代之烷基及苯基、氯苯基、氟苯基等的未取代或經取代之苯基。

【0047】(h-2)：下述通式(3)



(式中， R^5 獨立為碳原子數1～6之烷基， c 為5～100之整數)

所示之分子鏈單末端經三烷氧基封端之二甲基聚矽氧烷

此外， R^5 所示之烷基可舉出與上述通式(2)中之 R^4 所示之烷基相同者。

【0048】 作為表面處理劑，可為(h-1)成分與(h-2)成分之任一者或組合兩者。(h)成分之摻混量，相對於(a)成分100質量份，較佳為0.1～40質量份，更佳為1～20質量份。(h)成分之摻混量未達0.1質量份時，有不易將(b)成分填充於(a)成分之虞；又，超過40質量份時，則有硬化物的接著強度降低之虞。

【0049】

[其他成分]

本發明之聚矽氧組成物中，除此之外亦可在不損及本發明目的之範圍內添加熱傳導性填充劑之表面處理劑、著色用之顏料・染料、難燃性賦予劑、用來提升其他機能的各種添加劑。

【0050】

[熱傳導性薄膜狀硬化物]

熱傳導性薄膜狀硬化物可例如藉由包含將上述必須成分及任意成分均勻地混合而得到聚矽氧組成物，再將此聚矽氧組成物在基材，較佳為經表面脫模處理之基材上成形為薄膜狀並使其硬化之步驟的製造方法而得。

【0051】在基材上的成形方法，可舉出使用棒塗佈機、刀塗佈機、缺角輪塗佈機、旋轉塗佈機等在基材上塗佈液狀之材料等，但不限定於上述記載方法。

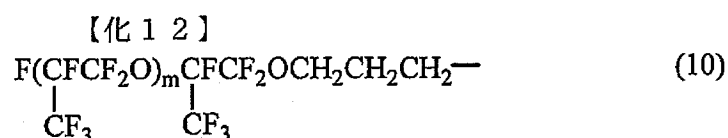
【0052】又，成形後用來加熱之加熱溫度條件，添加溶劑時，只要是使所用之溶劑揮發，且使(a)成分與(c)成分可反應之程度的溫度即可，基於生產性等觀點較佳為60～150℃，更佳為80～150℃。若未達60℃，硬化反應較慢而導致生產性變差；若超過150℃，則有作為基材使用之薄膜變形之虞。此外，硬化時間通常為0.5～30分鐘，較佳為1～20分鐘。

【0053】熱傳導性薄膜狀硬化物的厚度為20～1,000μm，更佳為30～500μm。成形厚度若未達20μm時，有操作處理性差且黏著感變差之虞。另一方面，成形厚度若超過1,000μm則有無法獲得期望的熱傳導性之虞。又，進行塗敷成形時，為了調整黏度亦可添加甲苯或二甲苯等溶劑。

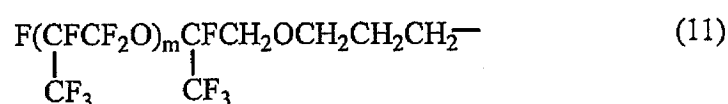
【0054】作為基材，較佳為對紙或聚對苯二甲酸乙二酯(PET)薄膜實施過聚矽氧接著劑用之表面脫模處理的基材。薄膜的厚度較佳為15～100μm。作為處理方法，係藉由凹版塗佈機或觸塗機，於PET上塗佈表面脫模處理成

分。作為表面脫模處理所使用之表面脫模處理成分，較佳為非二甲基聚矽氧系聚合物，更佳為主鏈包含全氟烷基或全氟聚醚基等氟取代基之改質聚矽氧。具體而言，上述全氟聚醚基能以下述式(10)～(12)表示。

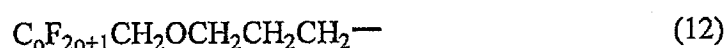
【0055】



(m=1～5)



(m=1～5)



(o=3～10)

【0056】又，作為具有所述氟取代基之改質聚矽氧，具體而言可舉出信越化學工業(股)製之X-70-201、X-70-258等。

【0057】硬化後之熱傳導性薄膜狀硬化物，透過以與基材(薄膜)相同的脫模處理薄膜作為隔膜，貼合於與基材相反之一面，而能夠使輸送、定尺寸切割等的操作處理更為容易。此時，亦可改變與基材薄膜之脫模劑的處理量或種類、薄膜的材質，而賦予基材薄膜與隔膜之剝離力的輕重。如此所得之熱傳導性硬化物，係在剝離隔膜或基材

(薄膜)後黏貼於發熱元件或放熱構件，其後剝離其餘的薄膜，由此，縱為薄膜仍可容易地配置，且顯示優良的熱傳導特性。

【0058】此外，熱傳導性薄膜狀硬化物的熱傳導率較佳為 0.7W/mK 以上，更佳為 1W/mK 以上。上限不特別限定，可採 5W/mK 以下。此外，熱傳導率的測定方法為實施例記載之方法。

【0059】於 150°C 下之對鋁之剪切接著強度較佳為 0.5MPa 以上，上限不特別限定，可採 15MPa 以下，更佳為 $1\sim 5\text{MPa}$ 。此外，於 150°C 下之對鋁之剪切接著強度的測定方法為實施例記載之方法。

【0060】

[熱傳導性構件]

可獲得將上述聚矽氧組成物，在基材，較佳為經表面脫模處理之基材上成形為薄膜狀並使其硬化之具有上述基材與熱傳導性薄膜狀硬化物的熱傳導性構件。

[實施例]

【0061】以下示出實施例及比較例具體地說明本發明，惟本發明不受下述實施例所限制。無特別表記之組成物的「%」為質量%，Me表示甲基。

【0062】下述表示下述實施例及比較例所使用之(a)~(h)成分。

(a)成分：平均聚合度8,000之經二甲基乙烯基兩末端

封止之二甲基聚矽氧烷

(b)成分：

(b-1)平均粒徑 $1\mu\text{m}$ ：粒狀氧化鋁

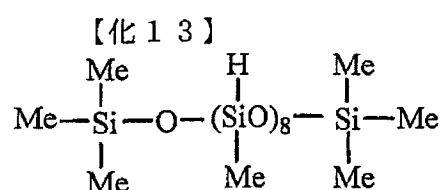
(b-2)平均粒徑 $1\mu\text{m}$ ：球狀氧化鋁

(b-3)平均粒徑 $10\mu\text{m}$ ：球狀氧化鋁

(b-4)平均粒徑 $10\mu\text{m}$ ：粒狀氮化硼

(b-5)平均粒徑 $45\mu\text{m}$ ：球狀氧化鋁

【0063】(c)成分：下述式所示之平均聚合度8之側鏈具有Si-H基之氫聚矽氧烷



【0064】(d)成分：

5%氯鉑酸2-乙基己醇溶液

(e)成分：

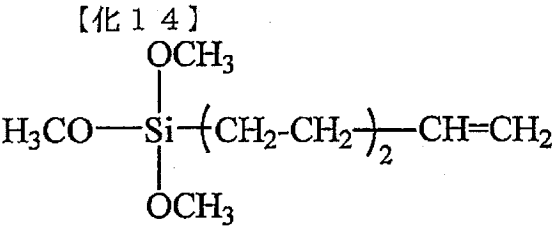
作為加成反應控制劑，係乙炔基亞甲基卡必醇

(f)成分：

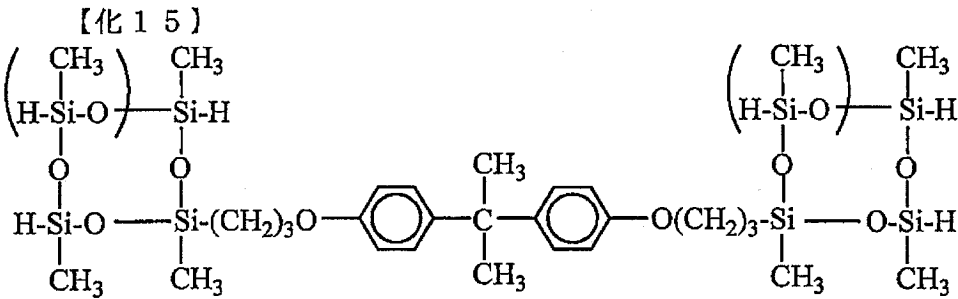
聚矽氧樹脂甲苯溶液(不揮發分60%， $(\text{R}^1_3\text{SiO}_{1/2}$ 單元： M 單元)/ $(\text{SiO}_{4/2}$ 單元： Q 單元)， M/Q (莫耳比)=1.15)， R^1 為甲基)，表中以()表示聚矽氧樹脂的量。

【0065】(g)成分：

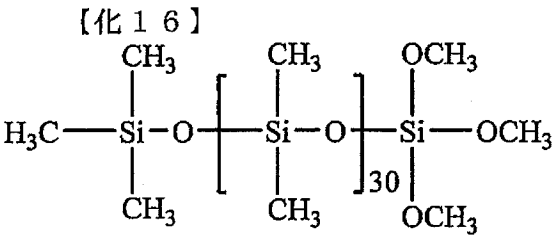
(g-1)成分：下述式所示之成分



(g-2)成分：下述式所示之成分



【 0066 】 (h)成分：下述式所示之平均聚合度 30 之單末端經三甲氧基矽基封端之二甲基聚矽氧烷



【 0067 】

[實施例及比較例]

〈聚矽氧組成物的調製〉

將 (a), (b), (c), (e), (f), (h) 成分倒入品川式萬能攪拌機，混合 60 分鐘，接著添加 (d) 成分，均勻地混合，進一步添加 (g) 成分而得到聚矽氧組成物。

【 0068 】

〈硬化物的成型〉

對所得聚矽氧組成物適量添加甲苯，塗佈於經表面脫模處理(主鏈包含全氟烷基之改質聚矽氧)之厚 $38\mu\text{m}$ 的PET薄膜上，以 80°C 使甲苯揮發，接著以 120°C 、10分鐘使其硬化，而得到具有厚度 $200\mu\text{m}$ 之熱傳導性薄膜狀硬化物的熱傳導性黏著膠帶。

【0069】

[評定方法]

對熱傳導性薄膜狀硬化物進行下述評定。

○轉印性：將熱傳導性薄膜狀硬化物貼附於鋁板時，評定是否可獲得期望的密接性。將可獲得密接性者評為「○」、難以達到密接性者評為「×」。

○剝離後的操作處理性：著眼於本體形狀來評定撕除熱傳導性黏著膠帶後之熱傳導性薄膜狀硬化物其用手的操作處理性。將操作處理性佳者評為「○」、難以達到操作處理性者評為「×」。

○熱傳導率：將熱傳導性黏著膠帶夾入鋁板間，以室溫/20psi/1h壓接後，以雷射閃光法測定熱阻，由厚度與熱阻的關係導出。

○對鋁之剪切接著強度：將熱傳導性黏著膠帶夾入 $10\times 10\text{mm}$ 見方的鋁板間，以 120°C /20psi/1h壓接後，測定於 150°C 下之剝離剪切強度。

【0070】

【表 1】

組成 (質量份)		實施例					
		1	2	3	4	5	6
(a)		100	100	100	100	100	100
(b)	(b-1)	300	500		300	50	300
	(b-2)						
	(b-3)	400	700			400	
	(b-4)			1,000			500
	(b-5)				600		
(c)		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
(d)		0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
(e)		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
(f)		200 (120)	200 (120)	200 (120)	200 (120)	200 (120)	200 (120)
(g)	(g-1)	5	2	10	1	0	5
	(g-2)	0	3	5	1	15	5
(h)		10	10	10	10	10	10
((c)成分之直接鍵結 於矽原子的氫原子 (Si-H基)的個數)/((a) 成分之烯基的個數)		3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
轉印性		○	○	○	○	○	○
操作處理性		○	○	○	○	○	○
熱傳導率(W/mK)		1.0	2.7	2.4	1.8	0.7	2.2
對鋁之剪切 接著強度(MPa)		2.5	3.0	2.4	2.1	2.3	2.0

【 0071】

【表 2】

組成 (質量份)		比較例					
		1	2	3	4	5	6
(a)		100	100	100	100	100	100
(b)	(b-1)	50	500		300	50	300
	(b-2)						
	(b-3)	100	700			400	
	(b-4)			1,000			500
	(b-5)				600		
(c)		1.0	0.15	1.0	1.0	1.0	1.0
(d)		0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
(e)		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
(f)		200 (120)	200 (120)	50 (30)	200 (120)	200 (120)	200 (120)
(g)	(g-1)	5	2	10	0.05	30	20
	(g-2)	0	3	5	0.03	0	20
(h)		10	10	10	10	10	10
((c)成分之直接鍵結 於矽原子的氫原子 (Si-H基)的個數)/((a) 成分之烯基的個數)		3.5	0.4	3.5	3.5	3.5	3.5
轉印性		○	○	×	○	○	○
操作處理性		○	×	○	○	○	○
熱傳導率 (W/mK)		0.3	2.7	2.7	2.0	0.6	2.0
對鋁之剪切 接著強度(MPa)		2.4	ND	ND	0.4	0.3	0.5

【0072】就實施例1~6，硬化後的轉印性與操作處理性優良，且就熱傳導率與高溫安裝時的接著強度，均可獲得優良的熱傳導性硬化物。

就比較例1，由於(b)成分之熱傳導性填充劑為200質量份以下，而無法獲得期望的熱傳導率。

就比較例2，由於(c)成分之有機氫聚矽氧烷之直接鍵結於矽原子之氫原子與(a)成分之烯基的莫耳比小於0.5，而難以達到硬化物的操作處理性。

就比較例 3，由於 (f) 成分之聚矽氧樹脂少於 50 質量份，而難以達到硬化物的轉印性。

就比較例 4～6，由於 (g) 成分之接著成分未處於 0.1～20 質量份的範圍，而無法獲得期望之於高溫下之剪切接著強度。

如以上所述，本發明可提供容易操作處理性，且對構件的轉印性亦優良，於高溫安裝時具有良好的接著強度之熱傳導性硬化物。



201940657

【發明摘要】

【中文發明名稱】

熱傳導性薄膜狀硬化物及其製造方法，以及熱傳導性構件

【中文】

本發明提供一種熱傳導性薄膜狀硬化物，其係可操作處理之聚矽氧組成物的硬化物，其對構件的轉印性、剝離後的操作處理性良好，於高溫下亦顯示與發熱性元件之良好的接著強度。

一種熱傳導性薄膜狀硬化物，其係使聚矽氧組成物硬化而成，該聚矽氧組成物係含有：

(a)1分子具有2個以上烯基之有機聚矽氧烷：100質量份；

(b)熱傳導性填充劑：200～2,000質量份；

(c)1分子具有2個以上直接鍵結於矽原子之氫原子之有機氫聚矽氧烷：Si-H/烯基達0.5～50.0的量；

(d)鉑族金屬系化合物：以鉑族金屬系元素量計，相對於(a)成分為0.1～1,000ppm(質量)；

(e)反應控制劑：所需量；

(f)聚矽氧樹脂：50～300質量份；

(g)選自下述(g-1)及(g-2)的接著成分：0.1～20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

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種熱傳導性薄膜狀硬化物，其係使聚矽氧組成物硬化而成，該聚矽氧組成物係含有：

(a)1分子中具有至少2個烯基之有機聚矽氧烷：100質量份；

(b)熱傳導性填充劑：200～2,000質量份；

(c)1分子中具有至少2個直接鍵結於矽原子之氫原子之有機氫聚矽氧烷：((c)成分之直接鍵結於矽原子之氫原子的個數)/((a)成分之烯基的個數)達0.5～50.0的量；

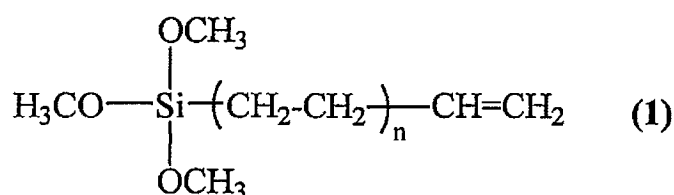
(d)鉑族金屬系化合物：以鉑族金屬系元素量計，相對於(a)成分為0.1～1,000ppm(質量)；

(e)反應控制劑：所需量；

(f)聚矽氧樹脂：50～300質量份；及

(g)選自下述(g-1)及(g-2)的接著成分：0.1～20質量份

(g-1)下述通式(1)所示之化合物



(n為1～15之整數)

(g-2)1分子中具有至少1個伸苯基系骨架，且具有至少1個與矽原子鍵結之氫原子的矽原子數1～100之有機矽化合物。

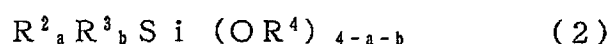
【第2項】

如請求項1之熱傳導性薄膜狀硬化物，其中(f)成分為包含 $R^1_3SiO_{1/2}$ 單元(R^1 表示不含有脂肪族不飽和鍵的未取代或經取代之一價烴基)與 $SiO_{4/2}$ 單元，且 $(R^1_3SiO_{1/2} \text{ 單元})/(SiO_{4/2} \text{ 單元})$ 所示之莫耳比為0.1~3.0的聚矽氧樹脂。

【第3項】

如請求項1或2之熱傳導性薄膜狀硬化物，其中聚矽氧組成物係進一步含有選自下述(h-1)及(h-2)的1種以上之表面處理劑：0.1~40質量份；

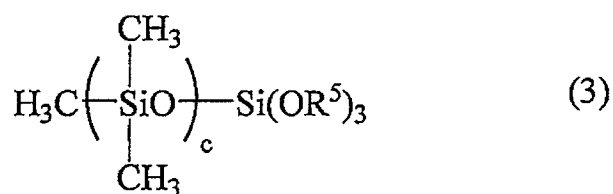
(h-1)：下述通式(2)



(式中， R^2 獨立為碳原子數6~15之烷基， R^3 獨立為未取代或經取代之碳原子數1~8之一價烴基， R^4 獨立為碳原子數1~6之烷基， a 為1~3之整數， b 為0~2之整數，惟 $a+b$ 為1~3之整數)

所示之烷氧基矽烷化合物

(h-2)：下述通式(3)



(式中， R^5 獨立為碳原子數1~6之烷基， c 為5~100之整數)

所示之分子鏈單末端經三烷氧基封端之二甲基聚矽氧烷。

【第4項】

如請求項1或2之熱傳導性薄膜狀硬化物，其中(b)成分為選自金屬、氧化物及氮化物的熱傳導性填充劑。

【第5項】

一種製造如請求項1或2之熱傳導性薄膜狀硬化物的製造方法，其係包含將含有下述各者之聚矽氧組成物，在經表面脫模處理之基材上成形為薄膜狀並使其硬化之步驟；

(a)1分子中具有至少2個烯基之有機聚矽氧烷：100質量份；

(b)熱傳導性填充劑：200～2,000質量份；

(c)1分子中具有至少2個直接鍵結於矽原子之氫原子之有機氫聚矽氧烷：((c)成分之直接鍵結於矽原子之氫原子的個數)/((a)成分之烯基的個數)達0.5～50.0的量；

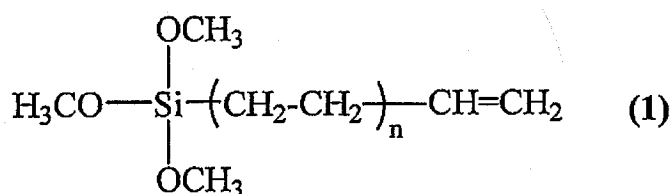
(d)鉑族金屬系化合物：以鉑族金屬系元素量計，相對於(a)成分為0.1～1,000ppm(質量)；

(e)反應控制劑：所需量；

(f)聚矽氧樹脂：50～300質量份；

(g)選自下述(g-1)及(g-2)的接著成分：0.1～20質量份

(g-1)下述通式(1)所示之化合物



(n為1～15之整數)

(g-2)1分子中具有至少1個伸苯基系骨架，且具有至少1個與矽原子鍵結之氫原子的矽原子數1～100之有機矽化合物。

【第6項】

如請求項5之製造方法，其中表面脫模處理所使用之處理成分為主鏈包含氟取代基之改質聚矽氧。

【第7項】

一種熱傳導性構件，其係將含有下述各者之聚矽氧組成物，在聚矽氧接著劑用之經表面脫模處理之基材上成形為薄膜狀並使其硬化之具有上述基材與熱傳導性薄膜狀硬化物者；

(a)1分子中具有至少2個烯基之有機聚矽氧烷：100質量份；

(b)熱傳導性填充劑：200～2,000質量份；

(c)1分子中具有至少2個直接鍵結於矽原子之氫原子之有機氫聚矽氧烷：((c)成分之直接鍵結於矽原子之氫原子的個數)/((a)成分之烯基的個數)達0.5～50.0的量；

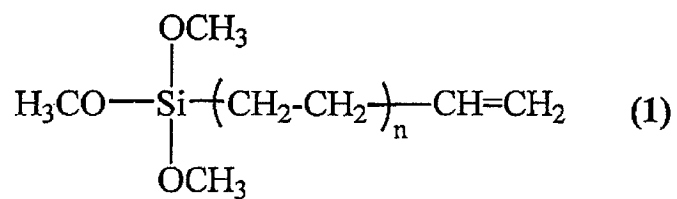
(d)鉑族金屬系化合物：以鉑族金屬系元素量計，相對於(a)成分為0.1～1,000ppm(質量)；

(e)反應控制劑：所需量；

(f)聚矽氧樹脂：50～300質量份；及

(g)選自下述(g-1)及(g-2)的接著成分：0.1～20質量份

(g-1)下述通式(1)所示之化合物



(n為1～15之整數)

(g-2)1分子中具有至少1個伸苯基系骨架，且具有至少1個與矽原子鍵結之氫原子的矽原子數1～100之有機矽化合物。

【第8項】

如請求項7之熱傳導性構件，其中表面脫模處理所使用之處理成分為主鏈包含氟取代基之改質聚矽氧。