

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：96129386

※ 申請日期：96.8.9

※IPC 分類：C08L 83/04, 2006.01

C08K 3/08, 2006.01

3/22, 2006.01

H01L 23/29, 2006.01

一、發明名稱：(中文/英文)

可硬化之聚矽氧組合物及電子元件

CURABLE SILICONE COMPOSITION AND ELECTRONIC
COMPONENT

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日本商道康寧東麗股份有限公司

DOW CORNING TORAY CO., LTD.

代表人：(中文/英文)

小林 愈

KOBAYASHI, MASARU

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都千代田區丸之內一丁目 1 番 3 號

1-3, MARUNOUCHI 1-CHOME, CHIYODA-KU, TOKYO, 100-0005,
JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 森田 好次
MORITA, YOSHITSUGU
2. 一色 實
ISSHIKI, MINORU
3. 加藤 智子
KATO, TOMOKO

國 籍：(中文/英文)

1. 日本 JAPAN
2. 日本 JAPAN
3. 日本 JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2006 年 09 月 11 日；特願 2006-246080

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種可硬化之聚矽氧組合物，其至少包含以下組份：(A)含有環氧基之有機聚矽氧烷；(B)用於環氧樹脂之硬化劑；(C)導熱性金屬粉末；及(D)導熱性非金屬粉末；其展現較低黏度、優良可操縱性及可硬化性，且當硬化時形成具有可撓性、較低比重及優良導熱性之硬化體。使用藉由使上述組合物硬化而獲得之硬化體來密封或黏著結合之電子元件具有較高之可靠性。

六、英文發明摘要：

A curable silicone composition comprising at least the following components: (A) an epoxy-containing organopolysiloxane; (B) a curing agent for an epoxy resin; (C) a thermally conductive metal powder; and (D) a thermally conductive nonmetal powder; exhibits low viscosity, excellent handleability and curability and, when cured, forms a cured body of flexibility, low specific gravity, and excellent thermal conductivity. An electronic component sealed or adhesively bonded with use of a cured body obtained by curing the aforementioned composition provides high reliability.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1	半 導 體 組 件
2	基 板
3	球 狀 柵 格 陣 列
4	熱 散 布 機
5	熱 轉 移 材 料
6	散 熱 片
7	熱 轉 移 材 料

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種可硬化之聚矽氧組合物且係關於電子元件。更特定言之，本發明係關於可硬化之聚矽氧組合物，其展現優良可操縱性及可硬化性以及較低黏度，且當硬化時形成具有較高導熱性以及優良可撓性及較低比重之硬化體。本發明亦係關於藉由使用上述組合物之硬化體密封或黏著結合而具有優良可靠性之電子元件。

【先前技術】

已有人建議使用含有導熱性粉末的可硬化環氧樹脂組合物作為能夠有效傳遞由電子元件產生之熱之密封劑或黏著劑。然而，由於該組合物之硬化體具有較高彈性模數且具有剛性，因此有人曾建議添加含有環氧基之有機聚矽氧烷(參見日本未審查專利申請公開案(後文稱作 "Kokai")H05-295084)。

然而，包括含有環氧基之有機聚矽氧烷之可硬化環氧樹脂組合物仍具有過高剛性且不能提供所需之應力降低量。因此，該組合物聯合電子元件之使用受到限制，因為其會引起電子元件翹曲及組合物硬化體破裂，以致在組合物硬化體與電子元件之間可能產生間隙。

亦已建議藉由製備包含含有環氧基之有機聚矽氧烷及硬化劑之可硬化聚矽氧組合物來解決以上問題(參見 Kokai H05-320514、Kokai H07-53870及 Kokai 2005-154766)。為形成具有高導熱性之硬化體，該等組合物通常含有大量導

熱性金屬粉末，特別是銀粉。此舉却會增加成本及比重。另一方面，為了獲得導熱性硬化體且為了降低生產成本，可能將組合物與導熱性非金屬粉末組合，導熱性非金屬粉末之典型代表為氧化鋁。然而，添加氧化鋁會使組合物黏性過高且削弱組合物之可操縱性。

本發明之一目標為提供可硬化之聚矽氧組合物，其展現優良工業可操縱性及可硬化性以及較低黏度，且當硬化時形成具有優良導熱性以及可撓性及較低比重之硬化體。另一目標為提供藉助於上述組合物之硬化體來密封或黏著結合且具有較高可靠性之電子元件。

【發明內容】

本發明之可硬化之聚矽氧組合物的特徵在於至少包含以下組份：(A)含有環氧基之有機聚矽氧烷；(B)用於環氧樹脂之硬化劑；(C)導熱性金屬粉末；及(D)導熱性非金屬粉末。且本發明電子元件之特徵在於其係使用藉由使上述可硬化之聚矽氧組合物硬化而獲得之硬化體來密封或黏著結合。

本發明之作用

本發明之可硬化之聚矽氧組合物展現較低黏度及優良可操縱性及可硬化性，且當硬化時形成具有優良可撓性、較低比重及較高導熱性之硬化體。此外，由於本發明之可硬化組合物具有優良可硬化性，故其縮短加熱時間，允許於降低之溫度下硬化且降低由熱膨脹引起之內部應力。此外，由於本發明之電子元件係以組合物之硬化體密封或結

合，故具有較高可靠性。

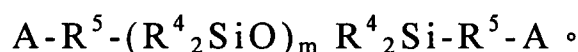
【實施方式】

首先詳細討論本發明之可硬化之聚矽氧組合物。

組成組份(A)之含有環氧基之有機聚矽氧烷為組合物之主要組份之一。關於此組份無特別限制，只要其於一個分子中含有至少一個環氧基即可。然而，較佳使用包含下列成份之組份(A)：(A₁)由以下平均單元式表示之含有環氧基之有機聚矽氧烷：



及/或(A₂)由以下通式表示之含有環氧基之有機聚矽氧烷：



在以上成份(A₁)之式中，R¹、R²及R³相同或不同且包含視情況經取代之單價烴基或含有環氧基之單價有機基團。單價烴基可以下列各基團例示：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或類似烷基；乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基或類似烯基；苯基、甲苯基、二甲苯基或類似芳基；苯甲基、苯乙基或類似芳烷基；及氯甲基、3,3,3-三氯丙基或類似經鹵素取代之烷基。在此等基團中，最佳為烷基及芳基，特別為甲基及苯基。含有環氧基之單價有機基團可以下列各基團例示：2-縮水甘油氧基乙基、3-縮水甘油氧基丙基、4-縮水甘油氧基丁基或類似縮水甘油氧基烷基；2-(3,4-環氧基環己基)乙基、3-(3,4-環氧基環己基)丙基、2-(3,4-環氧基-3-甲基環己基)-2-甲基乙基或類似環氧基環烷基烷基；及4-氧呋基丁基、8-氧呋基辛基或類

似氧呋基烷基。在此等基團中，最佳為縮水甘油氧基烷基及環氧基環烷基烷基，特別為3-縮水甘油氧基丙基及2-(3,4-環氧基環己基)乙基。在上式中，由 R^1 、 R^2 及 R^3 表示之一個分子之至少兩個基團為上述含有環氧基之單價有機基團。

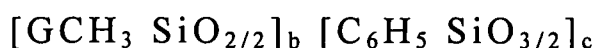
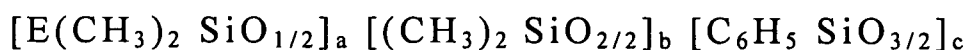
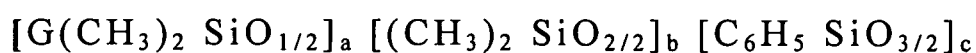
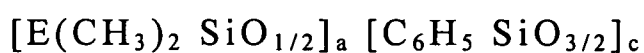
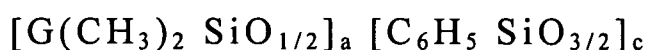
在一個分子中，由 R^3 表示之所有基團中至少20莫耳%，較佳至少50莫耳%及甚至更佳至少80莫耳%為芳基。若一個分子中由 R^3 表示之所有基團中之芳基含量低於所建議之下限，則將削弱由該組合物獲得之硬化體之黏著力或降低硬化體之機械特性。較佳地上述芳基為苯基。

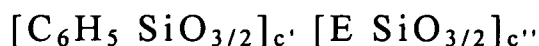
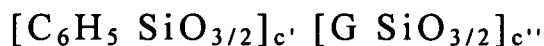
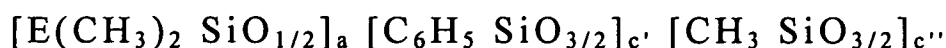
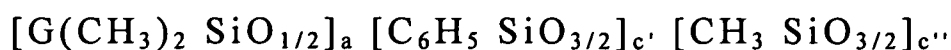
此外，在上式中，"a"、"b"及"c"為應滿足以下條件之數： $0 \leq a \leq 0.8$ ； $0 \leq b \leq 0.8$ ； $0.2 \leq c \leq 0.9$ ；且 $a+b+c=1$ 。在上式中，"a"為展示式 $R^1_3SiO_{1/2}$ 之矽氧烷單元之比率的數。若此組份僅包含式 $R^3SiO_{3/2}$ 之矽氧烷單元，則其黏性過高，且其將削弱所獲得組合物之可操縱性。因此，較佳滿足以下條件： $0 < a \leq 0.8$ ，較佳 $0.3 \leq a \leq 0.8$ 。在上式中，"b"為展示式 $R^2_2SiO_{1/2}$ 之矽氧烷單元之比率的數。為賦予此組份以適當分子量，防止此組份溢流至所獲得硬化體表面且提供具有優良機械強度之硬化體，應滿足以下條件： $0 \leq b \leq 0.6$ 。在上式中，"c"為展示式 $R^3SiO_{3/2}$ 之矽氧烷單元之比率的數。為改良組合物之可操縱性以及硬化體之改良黏著性、機械強度及可撓性，應滿足以下條件： $0.4 \leq c \leq 0.9$ 。

關於可含於成份(A₁)中之含有環氧基之單價有機基團的量無特定限制，但需要上述組份之環氧當量(藉由此組份

之質量平均分子量除以一个分子中之環氧基數所獲得之數)在100至2,000，較佳100至1,000且最佳100至700之範圍內。若環氧當量低於所建議之下限，則將削弱所獲得之硬化體之可撓性且若環氧當量超過所建議之上限，則將降低所獲得之組合物之可硬化性或硬化體之機械強度。此外，成份(A₁)可包含一種類型之有機聚矽氧烷或兩種或兩種以上類型之有機聚矽氧烷之混合物。關於25℃下之狀態不存在限制，且有機聚矽氧烷可呈(例如)液態或固態。當成份(A₁)呈固態時，其可與有機溶劑一起使用或其可經加熱且與另一組份均一混合。為提供與另一組份之良好混溶性且為促進可操縱性，建議使用液態成份(A₁)。又，關於成份(A₁)之質量平均分子量不存在限制，但建議該特徵在500至10,000，較佳750至3,000之範圍內。

可用作成份(A₁)之有機聚矽氧烷之實例係於以下由化學式給出，其中"a"、"b"及"c"與以上定義相同。然而，"a"與"b"均為不等於零之數且"c'"及"c''"為應滿足以下條件之數： $0.1 < c' < 0.8$ ； $0 < c'' < 0.2$ ； $0.2 \leq (c' + c'') \leq 0.9$ ； $0.2 \leq c' / (c' + c'')$ ；"G"表示3-縮水甘油氧基丙基且"E"表示2-(3,4-環氧基環己基)乙基。





關於製備成份(A₁)之方法無特別限制。舉例而言，此成份可根據以下方法製備：

藉由使具有含有環氧基之單價有機基團之苯基三烷氧基矽烷及烷氧基矽烷(例如3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷或2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷)進行共水解及縮合；

藉由使上述具有含有環氧基之單價有機基團之烷氧基矽烷及含有矽烷醇之有機聚矽氧烷(其係藉由使苯基三氯矽烷或苯基三烷氧基矽烷進行水解及縮合而獲得)進行脫醇縮合反應；

藉由使苯基三氯矽烷或苯基三烷氧基矽烷在含有二甲基氯矽烷之矽烷或具有矽鍵結之氫原子之類似矽烷存在下進行共水解及縮合，且接著使所獲得之具有矽鍵結之氫原子之有機聚矽氧烷及具有含有環氧基之單價有機基團之烯烴進行矽氫化反應；

藉由使有機聚矽氧烷(藉由使苯基三氯矽烷或苯基三烷氧基矽烷進行水解及縮合而獲得)及於兩個分子末端處經三甲基矽氧基封端之二甲基矽氧烷與甲基(3-縮水甘油氧基丙基)矽氧烷之共聚物或於兩個分子末端處經三甲基矽氧

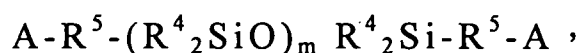
基封端之二甲基矽氧烷及甲基{2-(3,4-環氧基環己基)乙基}矽氧烷之共聚物在鹼性催化劑存在下進行平衡反應；

藉由使包含以式 $C_6H_5SiO_{3/2}$ 表示之矽氧烷單元之有機聚矽氧烷及環狀甲基(3-縮水甘油氧基丙基)矽氧烷或環狀甲基{2-(3,4-環氧基環己基)乙基}矽氧烷在鹼性催化劑存在下進行平衡反應；或

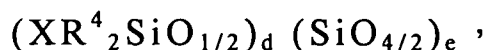
藉由使包含以式 $C_6H_5SiO_{3/2}$ 表示之矽氧烷單元組成之有機聚矽氧烷及環狀甲基(3-縮水甘油氧基丙基)矽氧烷或環狀甲基{2-(3,4-環氧基環己基)乙基}矽氧烷及環狀二甲基矽氧烷在酸性或鹼性催化劑存在下進行平衡反應。

此外，在組份(A₂)之式中，R⁴表示不含不飽和脂族鍵之視情況經取代之單價烴基。該等基團之特定實例為以下基團：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基或類似烷基；環戊基、環己基、環庚基或類似環烷基；苯基、甲苯基、二甲苯基或類似芳基；苄基、苯乙基、苯基丙基或類似芳烷基；3-氯丙基、3,3,3-三氯丙基或類似鹵化烷基。以上基團中最佳為烷基，特別為甲基。此外，上式中之R⁵為由下列各基團為代表之二價有機基團：伸乙基、伸甲基乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊基、伸己基或類似伸烷基；伸乙氧基伸乙基、伸乙氧基伸丙基、伸乙氧基伸丁基、伸丙氧基伸丙基或類似伸烷氧基伸烷基。此等基團中最佳為伸烷基，特別為伸乙基。在上式中，"m"為等於或大於1之整數且表示主分子鏈中有機聚矽氧烷之聚合度。關於"m"值無特別限制，但建議"m"為不超過500之整數。

在上式中：



"A"為由以下平均單元式表示之有機聚矽氧烷殘基：



其中 R^4 表示不含不飽和脂族鍵之視情況經取代之單價烴基； R^4 係由以上所示之相同基團為代表，其中最佳為烷基，特別為甲基。在上述式中，X表示單鍵、氫原子、由 R^4 表示之基團、含有環氧基之單價有機基團或烷氧基矽烷基。此等由 R^4 表示之基團可以與上述相同之基團例示。含有環氧基之單價有機基團可與以上關於 R^1 、 R^2 及 R^3 所例示之含有環氧基之單價有機基團相同。烷氧基矽烷基可以下列各基團例示：三甲氧基矽烷基乙基、三甲氧基矽烷基丙基、二甲氧基甲基矽烷基丙基、甲氧基二甲基矽烷基丙基、三乙氧基矽烷基乙基或三丙氧基矽烷基丙基。然而，在一個分子中，至少一個X應為單鍵且此鍵係用於在上述二有機聚矽氧烷中鍵結 R^5 。此外，一個分子中至少一個X為含有環氧基之單價有機基團，較佳為縮水甘油氧基烷基，且最佳為3-縮水甘油氧基丙基。在上式中，"d"為正數，"e"為正數且"d/e"為0.2至4範圍內之正數。

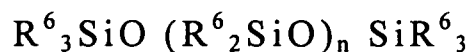
關於組份(A_2)之分子量無特別限制，但建議質量平均分子量在500至1,000,000之範圍內。又，關於組份(A_2)在25°C下之狀態不存在限制，但液態較佳。建議在25°C下組份(A_2)之黏度在50 mPa·s至1,000,000 mPa·s之範圍內。此組份可(例如)藉由Kokai H06-56999中所述之方法來製備。

在本發明之組合物中，組份(A)可包含單獨或呈混合物形式之上述成份(A₁)或(A₂)，但建議至少使用成份(A₂)。更特定言之，組份(A)可以單獨之成份(A₂)或呈(A₁)與(A₂)之混合物為代表。當組份(A)為(A₁)與(A₂)之混合物時，關於可使用之成份(A₂)之量無特別限制，但建議以每100質量份成份(A₁)0.1至800質量份，較佳1至500質量份且最佳10至200質量份之量添加此成份。若成份(A₂)係以低於所建議之下限之量使用，則將削弱由該組合物獲得之硬化體之可撓性。若成份(A₂)係以超過所建議之上限之量使用，則將使該組合物之黏性過高。

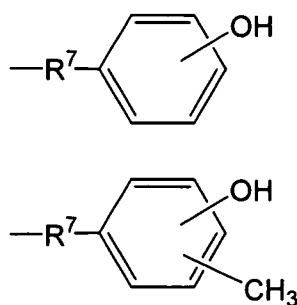
用於與環氧樹脂相互作用且組成組份(B)之硬化劑與組份(A)之環氧基反應且引起組合物硬化。組份(B)應較佳包含於一個分子中含有兩個或兩個以上與環氧基反應之官能基的化合物。上述官能基係由以下基團例示：初級胺、二級胺、羥基、酚系羥基、羧酸、酸酐、巰基或矽烷醇基。就更佳反應性及更長適用期之觀點而言，酚系羥基為較佳。更特定言之，組份(B)可包含含有酚系羥基之化合物。該等化合物之實例為以下物質：酚清漆型酚醛樹脂、甲酚清漆型酚醛樹脂、雙酚A型化合物或類似酚型樹脂；及具有酚系羥基之有機聚矽氧烷。就由該組合物獲得之硬化體之改良可撓性的觀點而言，較佳使用於一個分子中含有至少兩個酚系羥基之有機矽氧烷。關於該等可含於有機矽氧烷中之酚系羥基之量無特別限制，但建議酚系羥基之當量(藉由本發明組份之質量平均分子量除以於一個分子

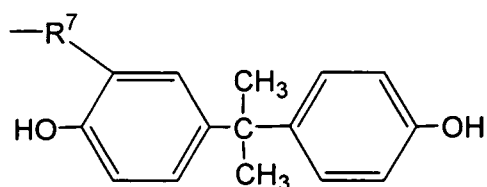
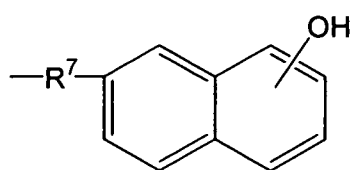
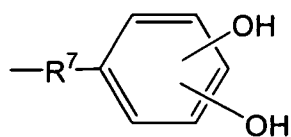
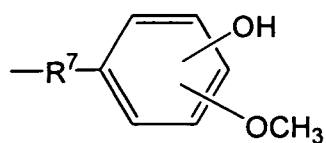
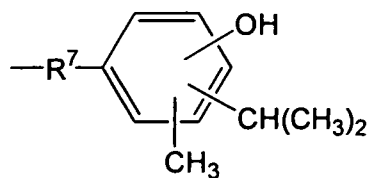
中所含有之酚系羥基數目所獲得之值)不超過1000且為達成更佳反應性，不超過500。

較佳地含有酚系羥基之組份(B)之有機矽氧烷係以下式表示：



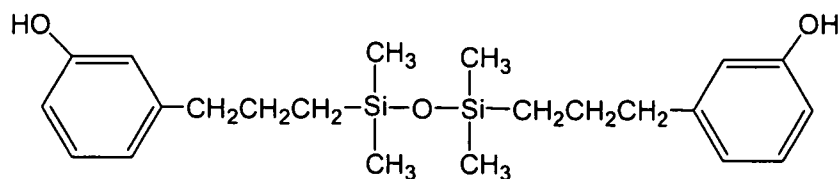
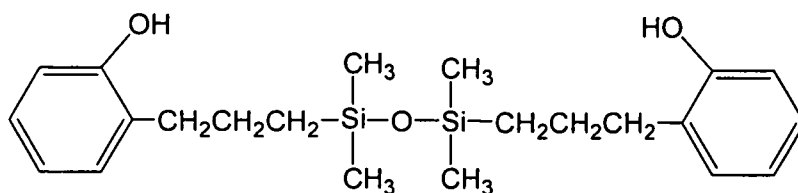
其中 R^6 為含有酚系羥基之視情況經取代之單價烴基或單價有機基團。此外，一個分子中至少一個 R^6 為含有酚系羥基之單價有機基團。上述單價烴基係以下列各基團例示：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基或類似烷基；環戊基、環己基、環庚基或類似環烷基；苯基、甲苯基、二甲苯基或類似芳基；苄基、苯乙基、苯基丙基或類似芳烷基；3-氯丙基、3,3,3-三氯丙基及類似鹵化烷基，其中烷基及芳基為較佳，特別為甲基及苯基。此外，含有酚系有機基團之單價有機基團可由以下給出之式例示，其中 R^7 表示二價有機基團，諸如伸乙基、伸甲基乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊基、伸己基或類似伸烷基；伸乙氧基伸乙基、伸乙氧基伸丙基、伸乙氧基伸丁基、伸丙氧基伸丙基或類似伸烷氧基伸烷基。較佳地，以上基團為伸烷基，特別為伸丙基。

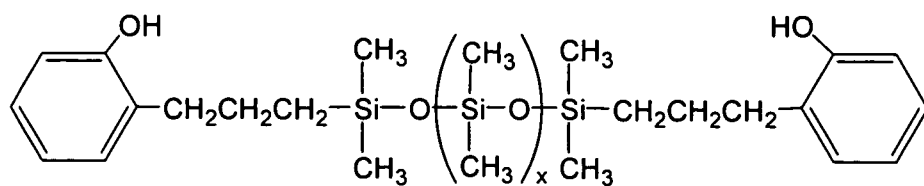
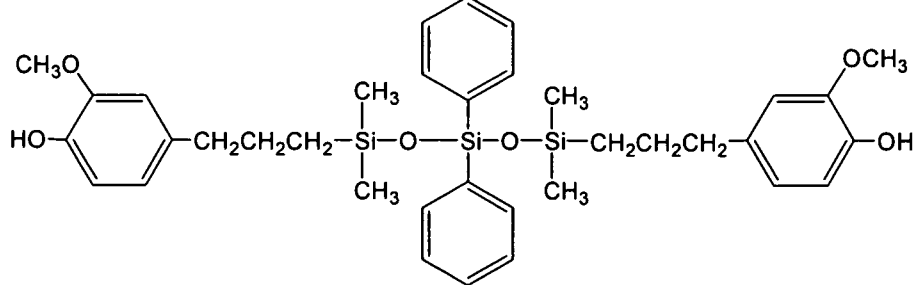
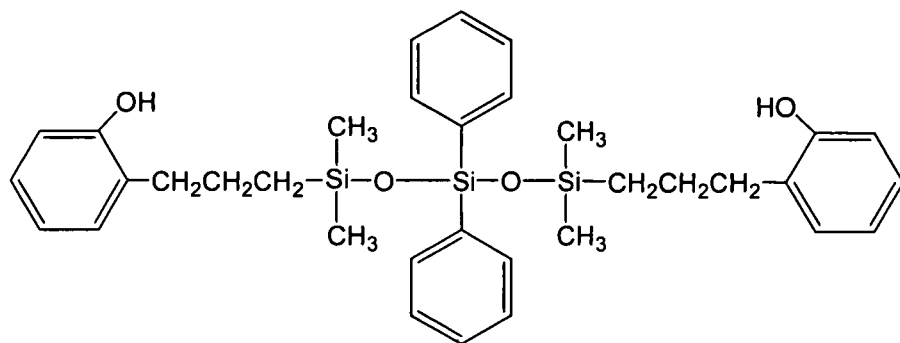
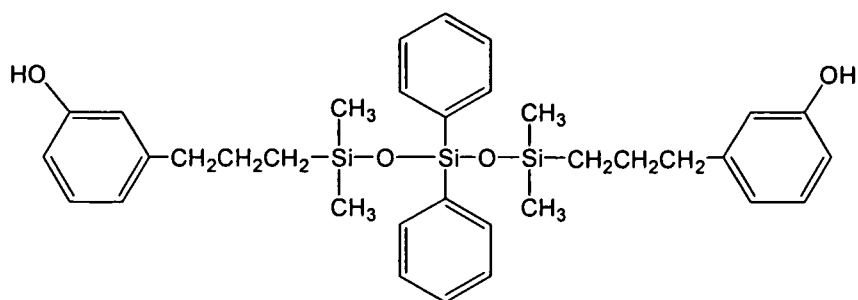
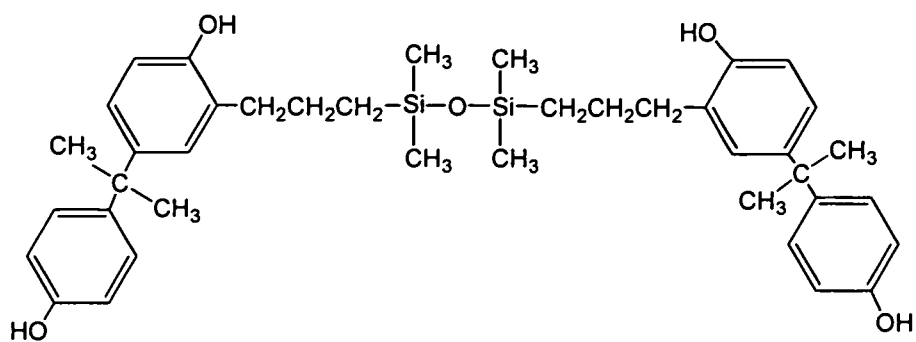
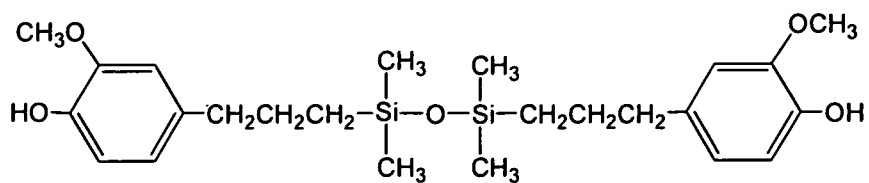


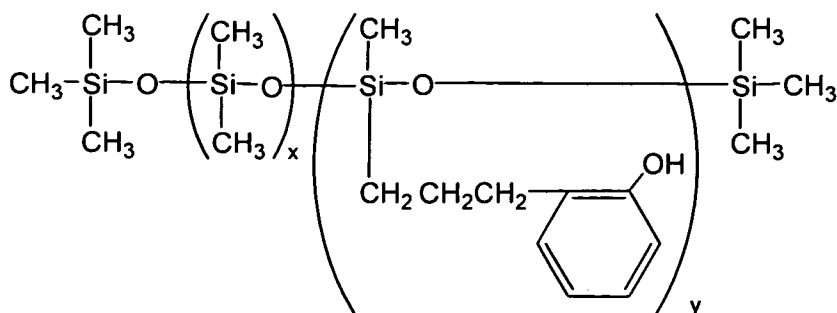


在上式中，"n"為0至1,000，較佳0至100且最佳0至20範圍內之整數。若"n"超過所建議之上限，則將削弱與組份(A)之混配及可操縱性。

上述組份(B)係以由以下所給出之式表示之有機矽氧烷例示，其中"x"為1至20之整數，且"y"為2至10之整數。







關於可用於製造組份(B)之方法無特別限制。舉例而言，此組份可藉由使含有烯基之酚化合物及具有矽鍵結之氫原子之有機聚矽氧烷進行矽氫化反應。

關於25℃下組份(B)之狀態無特別限制，且其可呈液體或固體形式。就與其他組份之可混性及更易操縱之觀點而言，液體形式為較佳。建議在25℃下組份(B)之黏度在1 mPa·s至1,000,000 mPa·s，較佳10 mPa·s至5,000 mPa·s之範圍內。若在25℃下黏度低於所建議之下限，則所獲得之硬化體之機械強度將降低。另一方面，若黏度超過所建議之上限，則將削弱組合物之可操縱性。

關於可用於組合物中之組份(B)之量無特別限制，但一般而言，建議以每100質量份組份(A)0.1至500質量份，較佳0.1至200質量份範圍內之量使用此組份。當組份(B)含有酚系羥基時，建議含於組份(B)中之酚系羥基與含於組合物中之所有環氧基之莫耳比在0.2至5，較佳在0.3至2.5，且最佳在0.8至1.5之範圍內。若含於組份(B)中之酚系羥基與含於組合物中之所有環氧基的莫耳比低於所建議之下限，則將難以確保所獲得之組合物完全硬化。另一方面，若上述比率超過所建議之上限，則將削弱由該組合物所獲

得之硬化體之機械特性。

組成組份(C)之導熱性金屬粉末係用於賦予由該組合物獲得之硬化體以導熱性。組份(C)係由以下金屬粉末例示：金、銀、銅、鎳、黃銅、形狀記憶合金、焊料或類似金屬粉末。此等粉末可包含鍍有金屬或經金屬塗佈之有機或無機粉末。較佳地至少一種類型之金屬粉末係選自金、銀、銅或鎳。關於組成組份(C)之顆粒形狀無特別限制，且顆粒可具有碎顆粒之形狀或不規則形狀、球狀、纖維狀、桿狀、薄片狀、鱗片狀、盤狀或螺旋狀。為獲得高導熱性硬化體，較佳地組份(C)為銀粉，特別為薄片狀銀粉。關於組份(C)之顆粒尺寸無特別限制，但一般而言該等顆粒之最大尺寸應不超過200 μm 且應具有0.001 μm 至50 μm 之平均尺寸。

關於可用於組合物中之組份(C)之量無特別限制。然而，可建議以每100質量份之組份(A)與(B)之總和不超過2,000重量份之量，特別以10至2,000質量份且較佳50至1,000質量份之量添加組份(C)。若組份(C)係以低於所建議之下限之量使用，則將難以提供具有高導熱性之硬化體。另一方面，若組份(C)係以超過所建議之上限之量使用，則所獲得之組合物將難以操縱。

組份(D)為用於賦予藉由使本發明組合物硬化獲得之硬化體以導熱性之導熱性非金屬粉末。當將此組份與組份(C)組合使用時，此舉改良所獲得組合物之流動性且降低硬化體之比重而不顯著降低導熱性。組份(D)可以下列各

物例示：氧化鋁、氧化鋅、氧化鎂、二氧化鈦、晶型二氧化矽或類似金屬氧化物；氮化鋁、氮化硼或類似金屬氮化物；碳化矽或類似金屬碳化物；氫氧化鋁、氫氧化鎂或類似金屬氫氧化物；碳奈米管、碳微纖維、金剛石、石墨或類似碳系統材料。較佳地，至少一種類型之導熱性非金屬粉末係選自由下列各物組成之群：金屬氧化物、金屬氮化物及金屬碳化物；特別係選自由下列各物組成之群：氧化鋁、氧化鋅、氮化鋁、氮化硼及碳化矽。最佳組份(D)為易於獲得且與組合物易混合之氮化鋁粉末。關於組份(D)之顆粒形狀無特別限制，且顆粒可具有碎顆粒之形狀或不規則形狀、球狀、纖維狀、桿狀、薄片狀、鱗片狀、盤狀或螺旋狀。舉例而言，粉末可包含不規則形狀之顆粒與球狀顆粒之混合物。關於顆粒尺寸無特別限制，但通常該等顆粒之最大尺寸應不超過200 μm 且應具有0.001 μm 至50 μm 之平均尺寸。

關於可添加至組合物中之組份(D)之量無特別限制。然而，一般而言，可以每100質量份之組份(A)與(B)之總和不超過2,000重量份之量，特別以10至2,000質量份且較佳50至1,000質量份之量添加組份(D)。若含有低於所建議下限之量之組份(D)，則將難以賦予硬化體以足夠高之導熱性。另一方面，若組份(D)之含量超過所建議之上限，則所獲得之組合物將難以操縱。建議組份(C)與(D)之總量低於每100質量份之組份(A)與(B)之總和2,000質量份且較佳在10至2,000質量份之範圍內。

若需要，則組合物可含有諸如(E)硬化促進劑之任意組份。該組份(E)可以下列各物為代表：三級胺化合物；有機金屬化合物，諸如有機鋁化合物、有機鋇化合物或其類似物；磷化氫或類似有機磷化合物；以及雜環胺化合物、硼錯合化合物、有機銨鹽、有機銻鹽、有機過氧化物及以上化合物之反應產物。該等化合物之特定實例為下列各物：三苯膦、三丁基膦、參(對甲基苯基)膦、參(壬基苯基)膦、三苯膦-三苯基硼酸鹽、四苯膦-四苯基硼酸鹽或類似磷化合物；三乙胺、苄基二甲基胺、 α -甲基苄基二甲基胺、1,8-重氮雙環[5,4,0]十一烯-7或類似三級胺；2-甲基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑或類似咪唑化合物。為延長本發明組合物之使用時間，組份(E)可包含呈囊封形式之硬化促進劑。該囊封硬化促進劑(可包含由含有胺型硬化促進物質之雙酚A環氧樹脂製成的囊封胺型硬化促進劑)可自Asahi Kasei Co., Ltd.以商標HX-3088購得。

關於可添加至組合物中之組份(E)之量無特別限制，但一般而言，可建議含有每100質量份之組份(A)與(B)之總和不超過50質量份，特別0.01至50質量份，且最佳0.1至5質量份之量之此組份。若組合物中組份(E)之含量低於所建議之下限，則將提供不充分之硬化過程促進作用。另一方面，若組份(E)之含量超過所建議之上限，則將削弱藉由使組合物硬化獲得之硬化體之機械特性。

為進一步改良組合物之可硬化性及可操縱性，以及硬化體之黏著性且調節硬化體之彈性模數，可將組合物與其他

有機環氧組份組合。關於該等有機環氧化合物在25℃下之狀態無特別限制，且其可呈液體或固體，但液態為較佳。該等環氧有機化合物可以下列各物為代表：雙酚A環氧樹脂、雙酚F環氧樹脂及脂環族環氧樹脂。關於可使用之上述有機環氧化合物之量無特別限制，但一般而言，其應以每100質量份之組份(A)與(B)之總和不超過500質量份且較佳0.1至500質量份範圍內之量添加。

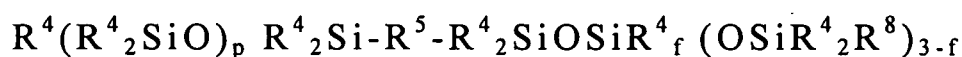
為改良組合物之黏著性，可將組合物與偶合劑組合。此偶合劑可以鈦酸鹽偶合劑、矽烷偶合劑或類似偶合劑例示。鈦酸鹽偶合劑可包含參(異硬脂酸)異丙氧基鈦。矽烷偶合劑可包含3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷或類似含有環氧基之烷氧基矽烷；N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷或類似含有胺之烷氧基矽烷；及3-巰基丙基三甲氧基矽烷或類似含有巰基之烷氧基矽烷。關於可使用之上述矽烷偶合劑之量無特別限制，但一般而言，建議以每100質量份之組份(A)不超過10質量份，較佳0.01至10質量份之量添加此偶合劑。

亦可將本發明組合物與其他任意組份組合，該等任意組份諸如四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、甲基苯基二甲氧基矽烷、甲基苯基二乙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、烯丙基三甲氧基矽烷、烯丙基

三乙氧基矽烷或十八基三甲氧基矽烷或含有長鏈烴基之類似矽烷或其他烷氧基矽烷。

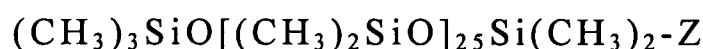
為改良硬化體之機械強度，組合物可含有填充劑，諸如熔融二氧化矽、沈澱狀二氧化矽、煙霧狀二氧化矽、烘焙二氧化矽、烘焙黏土、玻璃珠、滑石、碳酸鈣、黏土、硫酸鋇、氧化鋁、高嶺土(kaolin)、雲母、鋳或類似無機填充劑。

為降低黏度且改良組合物之可操縱性且降低硬化體之彈性模數，該組合物除組份(A)及(B)以外亦可包括另一種含有環氧基或酚系羥基及反應官能基之有機矽氧烷。該等官能基可包含環氧基反應性初級胺基，二級胺基、羥基、酚系羥基、羧酸基、酸酐基、巰基或矽烷醇基。就更佳反應性及適用期之觀點而言，使用酚系羥基為較佳。當組份(B)含有酚系羥基時，建議其官能基包含環氧基。建議該等其他有機矽氧烷具有大於組份(B)之官能基當量及小於組份(A)之分子量及黏度。該等有機矽氧烷可以下列各物例示：僅於一個分子末端上具有縮水甘油氧基丙基之聚有機矽氧烷；於兩個分子末端上均具有縮水甘油氧基丙基之聚有機矽氧烷；僅於一個分子末端上具有酚系羥基之聚有機矽氧烷或由以下通式表示之聚有機矽氧烷：

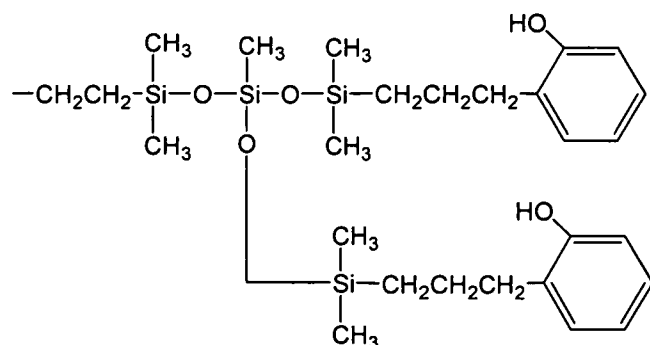


(其中 R^4 為不含不飽和脂族鍵之視情況經取代之單價烴基； R^5 為二價有機基團； R^8 為含有酚系羥基之單價烴基；"f" 為 0 或 1；且 "p" 為 1 至 400 範圍內之整數)。不含不飽和脂

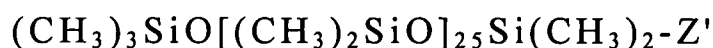
族鍵且於上式中以 R^4 表示之視情況經取代之單價烴基可與以上所例示者相同。較佳地以 R^4 表示之基團為烷基，特別為甲基。上式中以 R^5 表示之二價有機基團可為與以上所例示者相同基團。較佳地以 R^5 表示之基團為伸烷基，特別為伸乙基。此外，含有酚系羥基且於上式中以 R^8 表示之單價烴基可為與含有酚系羥基且早先以 R^6 表示之烴基相同的基團。在上式中，"f"為0或1；"p"為1至400，較佳1至100且最佳1至50範圍內之整數。上述含有酚系羥基之聚有機矽氧烷可包含下式之二甲基聚矽氧烷：



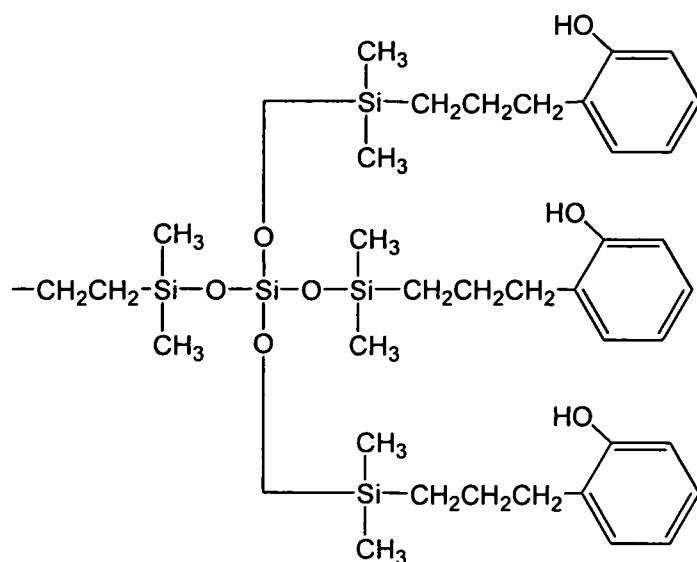
其中Z係以下式表示：



或下式之二甲基聚矽氧烷：



其中Z'係以下式表示：



關於可使用之上述含有環氧基或酚系羥基及反應官能基之有機矽氧烷的量無特別限制，但一般而言，建議使用每100質量份之組份(A)與(B)之總和不超過500質量份，較佳0.1到500質量份範圍內之量之該有機矽氧烷。

為降低黏度且改良組合物之可操縱性，可將組合物與溶劑組合。關於溶劑類型無特別限制，只要其溶解組份(A)及(B)即可，但較佳地溶劑應具有較低分子量且具有揮發性。該溶劑可以下列各物為代表：己烷、庚烷或類似脂肪烴；甲苯、二甲苯或類似芳族烴；及丙酮、甲基乙基酮或類似酮。關於可添加至組合物中之溶劑量無特別限制，但為改良組合物之可操作性，應以每100質量份之組份(A)與(B)之總和不超過100質量份之量添加溶劑。

本發明組合物係藉由在添加任意組份下(若需要)，將組份(A)至(D)混合來製備。關於用於製備組合物之方法無特別限制。舉例而言，可同時混合所有組份或可在將組份(A)與(B)預混合後添加組份(C)及(D)(若需要)以及任意組份。又，關於可用於混合之設備不存在限制。舉例而言，

其可為單機械軸型或雙機械軸型連續混合器、雙輥研磨機、Ross混合器、Hobart混合器、牙混合器、行星混合器或捏合混合器。

本發明組合物適用於轉注成形、射出成形、灌注、澆鑄、粉末塗覆、浸漬塗覆、浸漬等。使用方法可係選自灌注、分配、絲網印刷、塗佈等。

為便於使用少量組合物，液態或糊樣狀態為較佳。由於組合物硬化形成以優良可撓性及較高黏著性為特徵之導熱性硬化體，故可將組合物用作密封物質、澆鑄成形組合物、塗佈組合物、熱輻射組合物等。詳言之，對於熱移除而言，可將組合物用作熱介面材料(TIM)。

以下為本發明電子元件之詳細描述。本發明電子元件之特徵在於其係藉由使用本發明組合物之硬化體而密封及結合。該組份可包含二極體、電晶體、閘流體、單體IC、混合IC、LSI或VLSI。本發明半導體組件之實例為用於二極體、電晶體、閘流體、單體IC或混合IC之半導體組件。

圖1為作為本發明電子元件之實例展示之LSI的截面圖。此圖中所展示之電子元件使用本發明之可硬化聚矽氧組合物硬化體作為熱輻射材料，特別作為熱轉移材料(TIM)。圖1之電子元件係由經由提供於上述半導體組件上之焊料凸塊(例如球狀柵格陣列3)電連接至載有電路之基板2的半導體組件1組成。基板2可由下列各物製成：玻璃纖維加強型環氧樹脂、酚醛樹脂(Bakelite resin)、酚系樹脂或類似樹脂；氧化鋁或類似陶瓷；及銅、鋁或類似金屬。除組件

1以外可安裝於基板上之半導體組件為電阻器、電容器、線圈等。圖1中在半導體組件1與基板2之間展示側填滿材料。然而，使用側填滿材料為可選的。

於半導體組件1與熱散布器4之間安裝熱轉移材料5且將熱散布器4經由熱轉移材料7連接至散熱片6。熱散布器4及散熱片6可由鋁、銅、鎳或類似金屬製成。圖1中所展示之電子元件之特徵在於其熱轉移材料5及/或7包含本發明可硬化聚矽氧組合物之硬化體。本發明可硬化聚矽氧組合物之硬化體可用於將半導體組件1結合至熱散布器4或用於將熱散布器4結合至散熱片6。為便於維護，建議用於本發明電子裝置中之熱轉移材料包含導熱性油脂或其類似物。

關於製造本發明電子元件之方法無特別限制。舉例而言，以下方法可用於製造圖1之電子元件。首先將半導體組件1安裝於基板2上，且藉助於球狀柵格陣列3將半導體組件1電連接至基板上。其後，引入添加側填滿材料(若需要)。在下一步驟中，以導熱性可硬化之聚矽氧組合物塗佈半導體組件1之表面，安裝熱散布器4且使可硬化之聚矽氧組合物硬化。其次，將熱散布器4以導熱性可硬化之聚矽氧組合物或導熱性油脂塗佈且安裝散熱片6。若塗料係由可硬化之聚矽氧組合物製成，則使可硬化之聚矽氧組合物硬化。

實例

現在將參考應用及比較實例更詳細描述本發明之可硬化聚矽氧組合物及電子元件。可硬化之聚矽氧組合物及由其

製成之硬化體之特徵係藉由下述方法量測。在隨後的實例中，質量平均分子量為藉由凝膠滲透層析法使用甲苯作為溶劑測定之以聚苯乙烯為參照之質量平均分子量。

[黏度]

在25°C下可硬化之聚矽氧組合物之黏度係使用E型黏度計(TOKIMEC Co., Ltd.之產品，數位黏度計(Digital Viscometer)DV-U-E, II型; 2.5 rpm)來測定。

[複合彈性模數]

使可硬化之聚矽氧組合物於70 mmHg下消泡，將其傾入具有以下尺寸之空腔之模中：長度50 mm×寬度10 mm×深度2 mm，使其在130°C及2.5 MPa之條件下進行壓縮硬化歷時60 min且接著在150°C之烘箱中進行二級熱處理歷時3小時，藉此產生硬化樣本。藉由使用ARES流變儀(用於量測黏彈性之工具，Rheometric Scientific Co., Inc.之產物，型號RDA700)量測25°C下之複合彈性模數來將此樣本用於測定硬化體之可撓性。在1 Hz頻率及0.5%扭轉下進行量測。

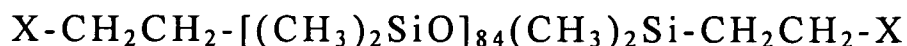
[耐熱性及熱導性]

將可硬化之聚矽氧組合物夾於一對矽晶片之間使得組合物形成一50 μm厚之層且接著藉由將該總成於熱空氣循環烘箱中在130°C下加熱1小時來使組合物硬化。其後，使產物在熱空氣循環烘箱中在150°C下進行後硬化3小時。因此，產生耐熱性量測樣本。硬化體之耐熱性及熱導係數係藉由使用Hitachi Seisakusho Co., Ltd.之耐熱性量測工具量測上述樣本之此等特徵來測定。

[實施實例 1]

可硬化之聚矽氧組合物係藉由混合下列組份來製備：

5.0 質量份之由下式表示之二甲基聚矽氧烷(質量平均分子
量=47,900；黏度=7,400 mPa·s；環氧當量=580)：

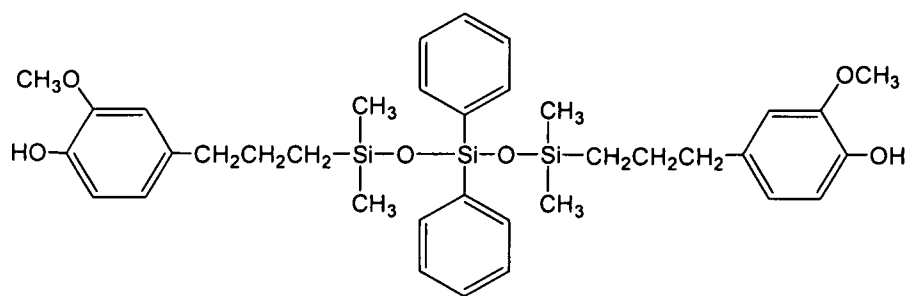


{在上式中，X為由以下平均單元式表示之矽氧烷殘基：



(其中Y表示比率為6:4之3-縮水甘油氧基丙基及3-三甲氧基
矽烷基丙基))；

2.0 質量份之由下式表示之有機三矽氧烷(黏度=2,600
mPa·s；酚系經基當量=330)：



35 質量%囊封胺催化劑中 1.0 質量份之雙酚F環氧樹脂與
雙酚A環氧樹脂之混合物(HX-3941HP；Asahi Kasei Co.,
Ltd.之產品)；

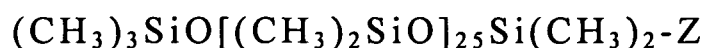
29.7 質量份之薄片狀銀粉(Fukuda Metal Foil Powder Co.,
Ltd.之產品；50%平均顆粒尺寸=不超過9 μm；振實密度
=4.2至5.4 g/cm³；且表觀密度=2.7至3.4 g/cm³)；

46.7 質量份之具有8.6 μm平均顆粒尺寸之球狀氧化鋁粉
末；

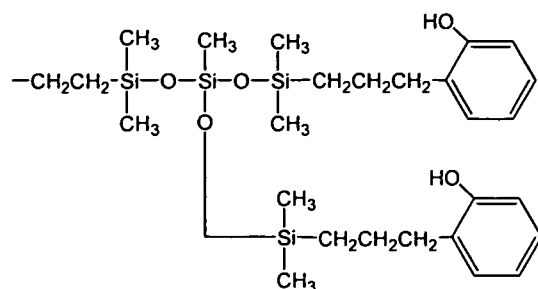
12.7 質量份之具有3 μm平均顆粒尺寸之不規則氧化鋁粉

末；及

3.0質量份之由下式表示之二甲基聚矽氧烷(質量平均分子
子量=2,500；黏度=75 mPa·s；)：



(其中Z係由下式表示)：



量測所獲得之可硬化之聚矽氧組合物的以下特徵：黏
度、硬化體之比重、複合彈性模數、耐熱性及熱導係數。
量測結果係於表1中展示。

[實施實例2]

可硬化之聚矽氧組合物係藉由混合下列組份來製備：

3.0質量份之由下式表示之二甲基聚矽氧烷(質量平均分
子量=47,900；黏度=7,400 mPa·s；環氧當量=580)：

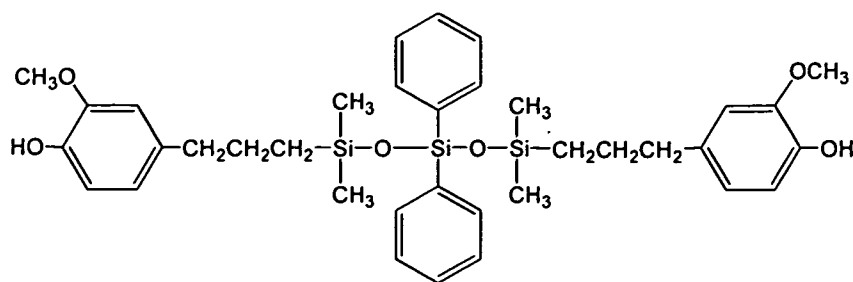


{在上式中，X為由以下平均單元式表示之矽氧烷殘基：



(其中Y表示比率為6:4之3-縮水甘油氧基丙基及3-三甲氧基
矽烷基丙基))；

1.0質量份之由下式表示之有機三矽氧烷(黏度=2,600
mPa·s；酚系羥基當量=330)：



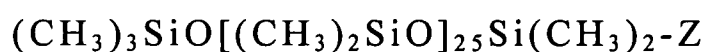
35質量%囊封胺催化劑中1.0質量份之雙酚F環氧樹脂與雙酚A環氧樹脂之混合物(HX-3941HP; Asahi Kasei Co., Ltd.之產品)；

28.7質量份之薄片狀銀粉(Fukuda Metal Foil Powder Co., Ltd.之產品；50%平均顆粒尺寸=不超過9 μm ；振實密度=4.2至5.4 g/cm^3 ；且表觀密度=2.7至3.4 g/cm^3)；

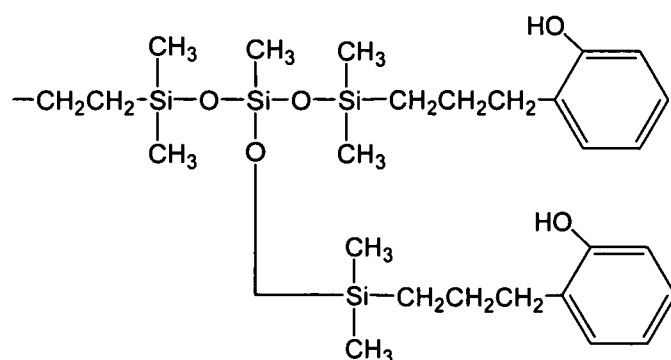
49.0質量份之具有8.6 μm 平均顆粒尺寸之球狀氧化鋁粉末；

13.4質量份之具有3 μm 平均顆粒尺寸之不規則氧化鋁粉末；及

3.0質量份之由下式表示之二甲基聚矽氧烷(質量平均分子量=2,500；黏度=75 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ；)：



(其中Z係由下式表示)：



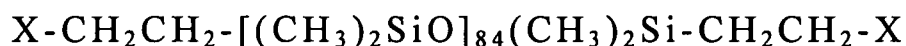
量測所獲得之可硬化之聚矽氧組合物的以下特徵：黏

度、硬化體之比重、複合彈性模數、耐熱性及熱導係數。
量測結果係於表1中展示。

[比較實例1]

可硬化之聚矽氧組合物係藉由混合下列組份來製備：

4.2質量份之由下式表示之二甲基聚矽氧烷(質量平均分子量=47,900；黏度=7,400 mPa·s；環氧當量=580)：

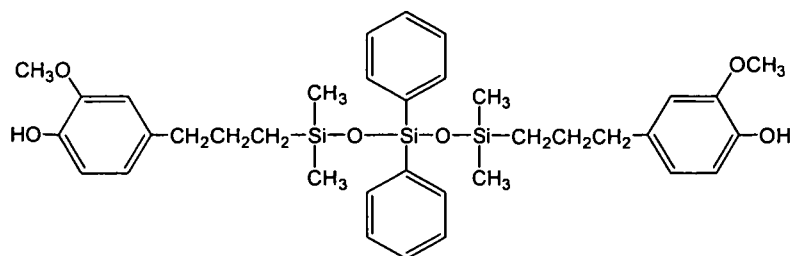


{在上式中，X為由以下平均單元式表示之矽氧烷殘基：



(其中Y表示比率為6:4之3-縮水甘油氧基丙基及3-三甲氧基矽烷基丙基))；

1.0質量份之由下式表示之有機三矽氧烷(黏度=2,600 mPa·s；酚系羥基當量=330)：

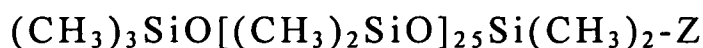


35質量%囊封胺催化劑中1.0質量份之雙酚F環氧樹脂與雙酚A環氧樹脂之混合物(HX-3941HP；Asahi Kasei Co., Ltd.之產品)；

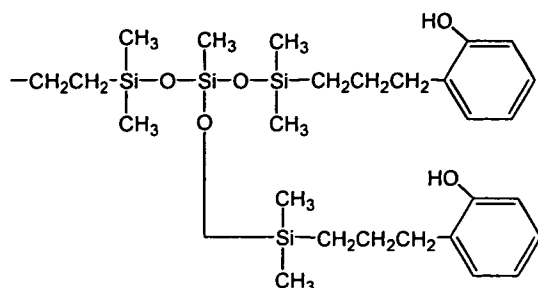
90.0質量份之薄片狀銀粉(Fukuda Metal Foil Powder Co., Ltd.之產品；50%平均顆粒尺寸=不超過9 μm；振實密度=4.2至5.4 g/cm³；且表觀密度=2.7至3.4 g/cm³)；及

3.6質量份之由下式表示之二甲基聚矽氧烷(質量平均分

子量=2,500；黏度=75 mPa·s；)：



(其中Z係由下式表示)：

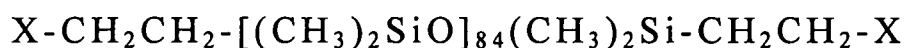


量測所獲得之可硬化之聚矽氧組合物的以下特徵：黏度、硬化體之比重、複合彈性模數、耐熱性及熱導係數。量測結果係於表1中展示。

[比較實例2]

可硬化之聚矽氧組合物係藉由混合下列組份來製備：

13.0質量份之由下式表示之二甲基聚矽氧烷(質量平均分子量=47,900；黏度=7,400 mPa·s；環氧當量=580)：

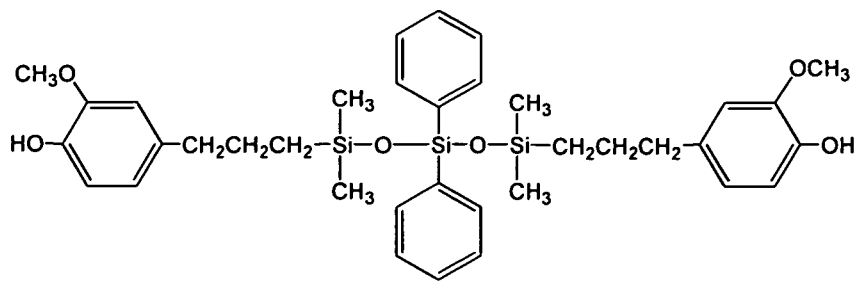


{在上式中，X為由以下平均單元式表示之矽氧烷殘基：



(其中Y表示比率為6:4之3-縮水甘油氧基丙基及3-三甲氧基矽烷基丙基))；

5.0質量份之由下式表示之有機三矽氧烷(黏度=2,600 mPa·s；酚系羥基當量=330)：

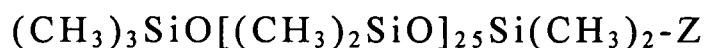


35質量%囊封胺催化劑中1.0質量份之雙酚F環氧樹脂與雙酚A環氧樹脂之混合物(HX-3941HP; Asahi Kasei Co., Ltd.之產品)；

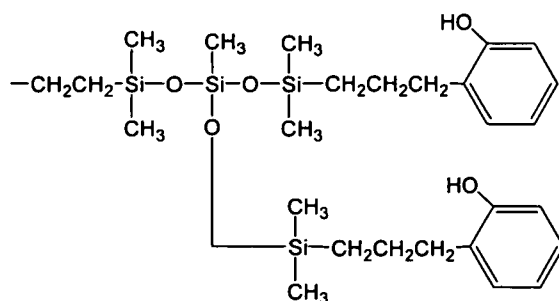
60.8質量份之具有8.6 μm平均顆粒尺寸之球狀氧化鋁粉末；

16.6質量份之具有3 μm平均顆粒尺寸之不規則氧化鋁粉末；及

3.6質量份之由下式表示之二甲基聚矽氧烷(質量平均分子量=2,500；黏度=75 mPa·s；)：



(其中Z係由下式表示)：



量測所獲得之可硬化之聚矽氧組合物的以下特徵：黏度、硬化體之比重、複合彈性模數、耐熱性及熱導係數。量測結果係於表1中展示。

表 1

特性	實例	本發明		比較實例	
		應用實例1	應用實例2	比較實例1	比較實例2
可硬化之聚矽氧組合物 黏度(Pa·s)		380	320	80	190
硬化體					
比重		2.8	3.4	5.4	2.0
複合彈性模數(MPa)		770	780	300	35
耐熱性(cm ² ·°C/W)		0.28	0.18	0.13	0.85
熱導率(W/m·K)		2.11	3.84	5.70	1.10

工業應用

本發明之可硬化之聚矽氧組合物適用於轉注成形、射出成形、灌注、澆鑄、粉末塗覆、浸漬塗覆、浸漬等。由於組合物硬化形成以優良可撓性及較高黏著性為特徵之導熱性硬化體，故可將該組合物用作密封組合物、澆鑄成形組合物、塗佈組合物、熱輻射組合物等。詳言之，為移除熱，可將該組合物用作熱介面材料(TIM)。

【圖式簡單說明】

圖1為作為本發明電子元件之實例LSI之剖視圖。

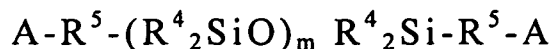
【主要元件符號說明】

- | | |
|---|--------|
| 1 | 半導體組件 |
| 2 | 基板 |
| 3 | 球狀柵格陣列 |
| 4 | 熱散布機 |
| 5 | 熱轉移材料 |
| 6 | 散熱片 |
| 7 | 熱轉移材料 |

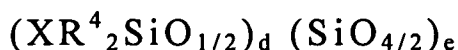
十、申請專利範圍：

1. 一種可硬化之聚矽氧組合物，其至少包含以下組份：

(A)由以下通式表示之含有環氧基之有機聚矽氧烷：



{其中 R^4 表示烷基、環烷基、芳基、芳烷基或鹵化烷基， R^5 為二價有機基團；且其中 A 為由以下平均單元式表示之有機聚矽氧烷殘基：



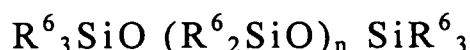
(其中 R^4 與以上定義相同；且 X 表示單鍵、氫原子、由以上所定義之 R^4 表示之基團、含有環氧基之單價有機基團或烷氧基矽烷基烷基；然而，至少一個 X 為單鍵且至少一個 X 為含有環氧基之單價有機基團；"d" 為正數；"e" 為正數；且 "d/e" 為 0.2 至 4 之正數)；且 "m" 為等於或大於 1 之整數}；

(B)用於環氧樹脂之硬化劑；

(C)導熱性金屬粉末；及

(D)導熱性非金屬粉末。

2. 如請求項 1 之可硬化之聚矽氧組合物，其中組份 (B) 為含有酚系羥基之化合物。
3. 如請求項 2 之可硬化之聚矽氧組合物，其中組份 (B) 為於一個分子中含有至少兩個酚系羥基之有機聚矽氧烷。
4. 如請求項 2 之可硬化之聚矽氧組合物，其中組份 (B) 為由以下通式表示之有機聚矽氧烷：



(其中 R^6 為烷基、環烷基、芳基、芳烷基或鹵化烷基或含有酚系羥基之單價有機基團；然而，含於一個分子中之至少兩個由 R^6 表示之基團為上述含有酚系基團之單價有機基團；且" n "為一0至1,000之整數)。

5. 如請求項1之可硬化之聚矽氧組合物，其中所含組份(B)之量為對每100質量份之組份(A)有0.1至500質量份之組份(B)。
6. 如請求項1之可硬化之聚矽氧組合物，其中組份(C)為選自由金、銀、銅及鎳組成之群之至少一種類型的導熱性金屬粉末。
7. 如請求項1之可硬化之聚矽氧組合物，其中所含組份(C)之量為對每100質量份之組份(A)及(B)之總和有10至2,000質量份之組份(C)。
8. 如請求項1之可硬化之聚矽氧組合物，其中組份(D)為選自由金屬氧化物、金屬氮化物及金屬碳化物組成之群之至少一種類型的導熱性非金屬粉末。
9. 如請求項1之可硬化之聚矽氧組合物，其中組份(D)為選自由氧化鋁、氧化鋅、氮化鋁、氮化硼及碳化矽組成之群之至少一種類型的導熱性非金屬粉末。
10. 如請求項1之可硬化之聚矽氧組合物，其中所含組份(D)之量為對每100質量份之組份(A)及(B)之總和有10至2,000質量份之組份(D)。
11. 如請求項1之可硬化之聚矽氧組合物，其另外包含(E)硬化促進劑。

12. 如請求項11之可硬化之聚矽氧組合物，其中組份(E)為囊封胺型硬化促進劑。
13. 如請求項11之可硬化之聚矽氧組合物，其中所含組份(E)之量為對每100質量份之組份(A)及(B)之總和有0.01至50質量份之組份(E)。
14. 一種電子裝置，其係使用藉由使如請求項1至13中任一項之可硬化之聚矽氧組合物硬化而獲得之硬化體來密封或黏著結合。

十一、圖式：

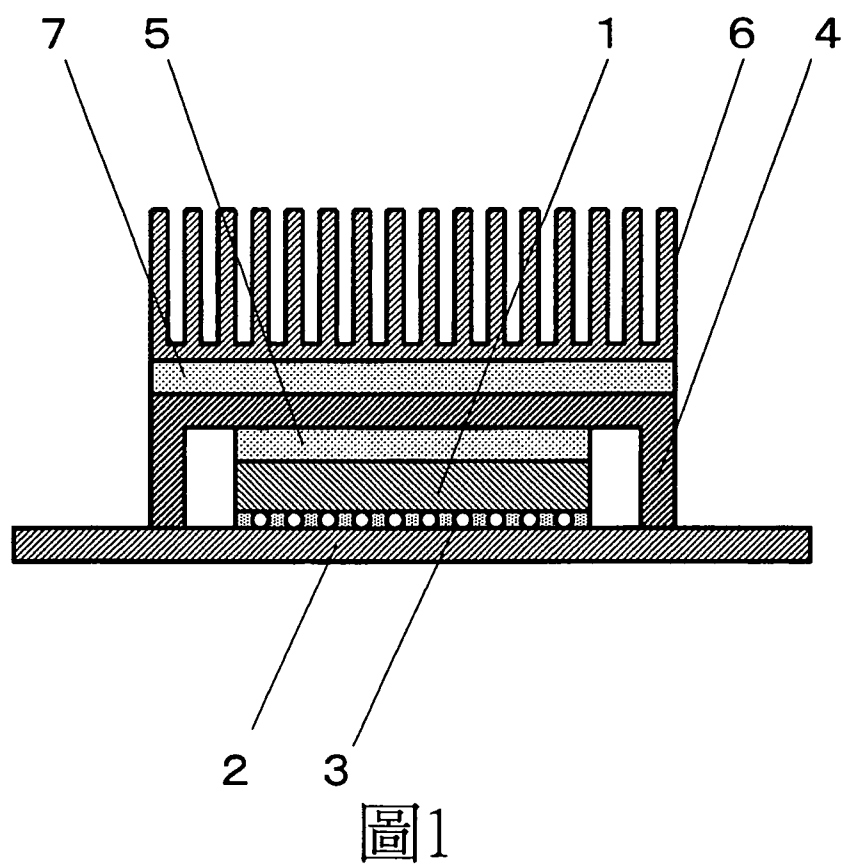


圖1