



(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 I522423 B

(45) 公告日：中華民國 105 (2016) 年 02 月 21 日

(21) 申請案號：100127809 (22) 申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 04 日
 (51) Int. Cl. : C08L83/04 (2006.01) C08K3/36 (2006.01)
 (30) 優先權：2010/08/31 日本 2010-194013
 (71) 申請人：道康寧東麗股份有限公司 (日本) DOW CORNING TORAY CO., LTD. (JP)
 日本
 (72) 發明人：小川琢哉 OGAWA, TAKUYA (JP)；柴田一聖 SHIBATA, KAZUSATO (JP)
 (74) 代理人：陳長文
 (56) 參考文獻：
 CN 101104738
 審查人員：林佳慧
 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 28 頁

(54) 名稱

聚矽氧烷組合物及其硬化物

POLYSILOXANE COMPOSITION AND CURED PRODUCT THEREOF

(57) 摘要

本發明係關於一種聚矽氧烷組合物，其包含：

(A) 於一分子中含有至少 2 個不飽和脂肪族烴基之至少 1 種之有機聚矽氧烷

(B) 於一分子中含有至少 2 個矽原子鍵結氫原子之至少 1 種之有機氫化聚矽氧烷

(C) 矽氫化反應觸媒；以及

(D) 長短徑比為 1~1.5 且總粒子中之粒徑 50 μm 以上之粒子之比例為 5 重量%以下之無機粒子，並且滿足特定之條件。本發明之組合物係可形成加工性良好且硬化後熱膨脹率非常小之硬質硬化物。

The present invention relates to a polysiloxane composition which satisfies specific conditions and comprises (A) at least one organopolysiloxane having at least two unsaturated aliphatic hydrocarbon groups per molecule, (B) at least one organohydrogenpolysiloxane having at least two silicon atom-bonded hydrogen atoms per molecule, (C) a hydrosilylation reaction catalyst, and (d) inorganic particles wherein the long diameter/short diameter ratio thereof is from 1 to 1.5, and the amount of particles having a diameter of 50 μm or more is 5wt% or less relative to the total weight of the particles. The composition according to the present invention has good processability and can give a hard cured product with a very small thermal expansion coefficient by being cured.

發明專利說明書

公告本

(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：100127809

※ 申請日：100.8.4

※IPC 分類：C08L 83/04 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

聚矽氧烷組合物及其硬化物

POLYSILOXANE COMPOSITION AND CURED PRODUCT THEREOF

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種聚矽氧烷組合物，其包含：

(A)於一分子中含有至少2個不飽和脂肪族烴基之至少1種之有機聚矽氧烷

(B)於一分子中含有至少2個矽原子鍵結氫原子之至少1種之有機氫化聚矽氧烷

(C)矽氫化反應觸媒；以及

(D)長短徑比為1~1.5且總粒子中之粒徑50 μm以上之粒子之比例為5重量%以下之無機粒子，並且

滿足特定之條件。本發明之組合物係可形成加工性良好且硬化後熱膨脹率非常小之硬質硬化物。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to a polysiloxane composition which satisfies specific conditions and comprises (A) at least one organopolysiloxane having at least two unsaturated aliphatic hydrocarbon groups per molecule, (B) at least one organohydrogenpolysiloxane having at least two silicon atom-bonded hydrogen atoms per molecule, (C) a hydrosilylation reaction catalyst, and (d) inorganic particles wherein the long diameter/short diameter ratio thereof is from 1 to 1.5, and the amount of particles having a diameter of 50 μm or more is 5wt% or less relative to the total weight of the particles. The composition according to the present invention has good processability and can give a hard cured product with a very small thermal expansion coefficient by being cured.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本申請案係基於2010年8月31日向日本提出申請之日本專利特願2010-194013號主張優先權，並於本文中引用其內容。

本發明係關於一種耐熱性及成形加工性優異之聚矽氧烷組合物及其硬化物。

【先前技術】

廣泛應用為改善聚矽氧烷系材料之耐熱性而將二氧化矽、氧化鋁、雲母、滑石等無機粒子填充至該材料中之技術，但隨著無機粒子之填充量之增大，耐熱性會變良好，另一方面，該材料之加工性或流動性則惡化。因此，為兼顧耐熱性及加工性這樣相反的特性，例如於日本專利特開2003-137627號公報、日本專利特表2005-503467號公報中，揭示有控制需填充之無機材料之形狀及大小，並調配球狀粒子之方法。又，例如於日本專利特開2007-332104號公報、2008-19426號公報、2008-38137號公報中，揭示有利用適當之材料對無機粒子之表面進行處理，以高濃度分散至聚矽氧烷之方法。然而，藉由該等技術所得之材料並非硬質，又，熱膨脹較大，故而不適於高溫下之使用。

然而，SiC、GaN等功率半導體之廣範實用化之時期已迫在眉睫。該實用化之關鍵在於高耐熱性之密封材料，但就其而言，業者期望一種亦能夠經受住200°C以上之連續使用，不會引起由於受熱歷程而自基板剝離，且以線膨脹

係數為代表之熱膨脹較小之材料。

作為低熱膨脹性之聚矽氧烷系材料，例如於日本專利特表2006-503142號公報中揭示有可硬化之新穎矽氧樹脂。該矽氧樹脂之硬化物之熱膨脹性低於通常之矽氧樹脂之硬化物，但室溫至100°C為止之溫度區域中之線膨脹係數成為約100 ppm之值，熱膨脹依然較大。而且，於日本專利特表2006-503142號公報中僅記載有200°C左右為止之線膨脹係數。

為跨越250°C以上之高溫區域維持低熱膨脹性，無機粒子之填充較為重要。於日本專利特開平5-105814號公報中揭示有將球狀無機粒子調配至硬化性聚矽氧烷中之組合物，但因硬化後呈凝膠狀，故耐熱性不充分，線膨脹係數亦較大。又，於日本專利再公表2003-29353號公報中揭示有包含含有環氧基之聚矽氧烷及球狀無機粒子之低熱膨脹性材料，但因該材料係使用溶劑而確保流動性之組合物，故不宜用作密封材料。

又，可進行轉注成形之固體環氧樹脂係被廣泛眾所周知(例如，參照日本專利特開平8-311159號公報)，但高壓下將黏度較高之流動物注入至模具內，因此不適用於精密形狀之成形或電子零件之密封，並且玻璃轉移溫度較低者居多，且該溫度以上之線膨脹係數並非足夠小。

如此，目前未提出有形成加工性良好且硬化後線膨脹係數非常小之硬質材料之聚矽氧烷組合物及其低熱膨脹性硬化物。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利特開2003-137627號公報

[專利文獻2]日本專利特表2005-503467號公報

[專利文獻3]日本專利特開2007-332104號公報

[專利文獻4]日本專利特開2008-19426號公報

[專利文獻5]日本專利特開2008-38137號公報

[專利文獻6]日本專利特表2006-503142號公報

[專利文獻7]日本專利特開平5-105814號公報

[專利文獻8]日本專利再公表2003-29353號公報

[專利文獻9]日本專利特開平8-311159號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

本發明之目的在於提供一種形成加工性良好且硬化後熱膨脹率非常小之硬質硬化物之聚矽氧烷組合物及其硬化物。

[解決問題之技術手段]

本發明之目的係由一種聚矽氧烷組合物達成，該聚矽氧烷組合物包含：

(A)於一分子中含有至少2個不飽和脂肪族烴基之至少1種之有機聚矽氧烷

(B)於一分子中含有至少2個矽原子鍵結氫原子之至少1種之有機氫化聚矽氧烷

(C)矽氫化反應觸媒；以及

(D)長短徑比為1~1.5且總粒子中之粒徑50 μm 以上之粒子之比例為5重量%以下之無機粒子，並且

(A)有機聚矽氧烷中之不飽和脂肪族烴基之重量分率為0.5~10重量%，

相對於聚矽氧烷組合物之(D)無機粒子之調配比率為55~85體積%，

[(A)有機聚矽氧烷中之不飽和脂肪族烴基之重量分率] \times [(B)有機氫化聚矽氧烷中之矽原子鍵結氫原子之重量分率]之值為0.04~8，

25 $^{\circ}\text{C}$ 下之黏度為500 Pa \cdot s以下。

上述(A)有機聚矽氧烷之25 $^{\circ}\text{C}$ 下之黏度較佳為0.05~20 Pa \cdot s。

上述(B)有機氫化聚矽氧烷中之矽原子鍵結氫原子之重量分率較佳為0.1重量%以上。

上述(B)有機氫化聚矽氧烷之25 $^{\circ}\text{C}$ 下之黏度較佳為0.1 Pa \cdot s以下。

[(A)有機聚矽氧烷中之不飽和脂肪族烴基之重量分率] \times [(B)有機氫化聚矽氧烷中之矽原子鍵結氫原子之重量分率]之值較佳為0.1~7。

[(A)有機聚矽氧烷中之不飽和脂肪族烴基之重量分率] \times [(B)有機氫化聚矽氧烷中之矽原子鍵結氫原子之重量分率]之值更佳為0.5~4.5。

[(B)有機氫化聚矽氧烷中之矽原子鍵結氫原子之莫耳數]/[(A)有機聚矽氧烷中之不飽和脂肪族烴基之莫耳數]之

值較佳為0.5~1.5。

上述(C)矽氫化反應觸媒較佳為鉑族金屬系觸媒。

上述(D)無機粒子較佳為含有至少1種之金屬氧化物粒子。

上述金屬氧化物粒子較佳為二氧化矽。

本發明之聚矽氧烷組合物較佳為更包含至少1種之(E)接著賦予劑。

本發明之聚矽氧烷組合物較佳為不包含溶劑。

本發明之聚矽氧烷組合物係可形成30°C~300°C之線膨脹係數為 $80 \times 10^{-6}/K$ 以下、較佳為 $50 \times 10^{-6}/K$ 以下之硬化物。

本發明係亦關於一種使上述聚矽氧烷組合物進行硬化所得之硬化物。

[發明之效果]

本發明之聚矽氧烷組合物係儘管包含相對多量之無機粒子，亦因低黏度，故而可形成加工性良好且硬化後熱膨脹率非常小之硬質硬化物。

尤其是，於本發明之聚矽氧烷組合物不包含溶劑之情形時，不存在溶劑所引起之基板、電子材料等之變質之虞，又，硬化物中不會產生溶劑所引起之空隙、溶劑之揮發所引起之硬化物之龜裂。因此，可較佳地用作半導體等之密封材料。

而且，本發明之硬化物係30°C~300°C之線膨脹係數為 $100 \times 10^{-6}/K$ 以下、較佳為 $70 \times 10^{-6}/K$ 以下、更佳為 $50 \times 10^{-6}/K$ 以下，膨脹率非常小，並且可保持足夠之硬度。因此，本

發明之硬化物係即便於如超過200°C之環境下，亦可長時間連續使用，例如不會自基板剝離，因此尤其適於功率半導體之密封。

【實施方式】

[(A)成分]

作為(A)於一分子中含有至少2個不飽和脂肪族烴基之至少1種之有機聚矽氧烷，只要於一分子中具有至少2個脂肪族不飽和烴基，就無結構上之限制，例如可使用直鏈狀、支鏈狀或網狀之有機聚矽氧烷。對於有機聚矽氧烷上之脂肪族不飽和烴基之位置，亦無限制，亦可位於主鏈上或末端之任一處。(A)成分亦可單獨使用，亦可將結構不同之兩種以上之有機聚矽氧烷併用。

作為(A)成分中之不飽和脂肪族烴基，較佳為碳原子數2~20者。作為碳原子數2~20之一價不飽和脂肪族烴基，例如可列舉乙烯基、1-丙烯基、烯丙基、異丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、戊烯基、己烯基等直鏈或支鏈狀之烯基，以及環戊烯基、環己烯基等環烯基，進而環戊烯基乙基、環己烯基乙基、環己烯基丙基等環烯基烷基。較佳為烯基，尤佳為乙烯基及己烯基。

(A)成分之除不飽和脂肪族烴基以外之與矽原子鍵結之基係經取代或未經取代之一價烴基、或具有反應性官能基之一價有機基。

經取代或未經取代之一價烴基典型的是經取代或未經取代之碳原子數1~20、較佳為碳原子數1~10、更佳為碳原子

數1~4之一價飽和烴基，碳原子數6~20、更佳為碳原子數6~12之一價芳香族烴基。再者，(A)成分亦可具有羥基或甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等碳原子數1~12之烷氧基作為一價有機基。

作為碳原子數1~20之一價飽和烴基，例如可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基等直鏈或支鏈狀之烷基，以及環戊基、環己基、環庚基、環辛基等環烷基。

作為碳原子數6~20之一價芳香族烴基，例如可列舉苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等芳基。較佳為苯基。再者，於本說明書中，所謂芳香族烴基係除僅包含芳香族烴之基以外，亦包括芳香族烴與脂肪族飽和烴複合而成之基。作為芳香族烴與飽和烴複合而成之基之例，例如可列舉苜基、苜乙基等芳烴基。

上述一價烴基上之氫原子亦可由1個以上之取代基取代，該取代基例如選自由鹵素原子(氟原子、氯原子、溴原子及碘原子)、羥基、醯胺基、酯基、羧基及異氰酸酯基所組成之群。較佳為具有至少1個上述取代基之一價飽和或芳香族烴基。具體而言可列舉3,3,3-三氟丙基、3-氯丙基、3-羥丙基、3-(2-羥乙氧基)丙基、3-羧丙基、10-羧癸基、3-異氰酸酯丙基等。

作為具有反應性官能基之一價有機基，例如可列舉具有選自由羥基、巰基、環氧基、胺基、醯胺基、酯基、羧基

及異氰酸酯基所組成之群之反應性官能基之一價飽和或芳香族烴基。存在於一價有機基中之反應性官能基可為1個，亦可為複數個。較佳之R¹係具有至少1個上述反應性官能性基之一價飽和或芳香族烴基。作為反應性官能基，具體而言可列舉3-羥丙基、3-(2-羥乙氧基)丙基、3-巰基丙基、2,3-環氧丙基、3,4-環氧丁基、4,5-環氧戊基、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、2-(3,4-環氧環己基)乙基、3-(3,4-環氧環己基)丙基、胺基丙基、N-甲胺基丙基、N-丁胺基丙基、N,N-二丁胺基丙基、3-(2-胺基乙氧基)丙基、3-(2-胺基乙基胺基)丙基、3-羧丙基、10-羧癸基、3-異氰酸酯丙基等。

作為(A)成分，較佳為直鏈狀或支鏈狀之聚矽氧烷，但亦可少量含有環狀之甲基乙烯基聚矽氧烷。作為直鏈狀之(A)成分，較佳為具有二有機矽氧烷單元及三有機矽氧烷氧基單元之聚合物，例如例示有分子鏈兩末端封鎖二甲基乙烯基矽氧烷基之二甲基聚矽氧烷、分子鏈兩末端封鎖二甲基乙烯基矽氧烷基之二甲基矽氧烷-甲基苯基矽氧烷共聚物、分子鏈兩末端封鎖二甲基乙烯基矽氧烷基之二甲基矽氧烷-甲基乙烯基矽氧烷共聚物、分子鏈兩末端封鎖三甲基矽氧烷基之二甲基矽氧烷-甲基乙烯基矽氧烷共聚物、分子鏈兩末端封鎖三甲基矽氧烷基之二甲基矽氧烷-甲基苯基矽氧烷共聚物、分子鏈兩末端封鎖矽氧烷醇基之二甲基矽氧烷-甲基乙烯基矽氧烷共聚物、分子鏈兩末端封鎖矽氧烷醇基之甲基乙烯基聚矽氧烷、由乙

基、丙基等之除甲基以外之烷基或3,3,3-三氟丙基等鹵化烷基取代該等聚合物之甲基之一部分而成的聚合物，以及該等聚合物之2種以上之混合物，尤佳為僅於分子鏈兩末端具有不飽和脂肪族烴基、尤其是烯基之直鏈狀之二有機矽氧烷。

作為支鏈狀之(A)成分，尤佳為具有二有機矽氧烷單元、有機倍半矽氧烷單元及三有機矽氧烷基單元之聚合物。作為該等單元中之矽原子鍵結有機基，較佳為甲基、乙基、丙基等烷基；乙烯基、烯丙基、丁烯基、己烯基等烯基；苯基、甲苯基等芳基；3,3,3-三氟丙基等鹵化烷基等一價烴基，亦可具有少量之烴基，更具有甲氧基等烷氧基，但該聚合物中之至少2個矽原子鍵結有機基必須為不飽和脂肪族烴基，尤其是烯基。又，對於該等單元之比率並無限定，但較佳為該聚合物中，二有機矽氧烷單元為80.00~99.65莫耳%之範圍內之量，有機倍半矽氧烷單元為0.10~10.00莫耳%之範圍內之量，以及剩餘之莫耳%為三有機矽氧烷基單元。

其次，對(A)成分之黏度進行說明。於併用兩種以上之有機矽氧烷作為(A)成分之情形時，所謂成分(A)之黏度係指其混合物之黏度。黏度係使用通常利用之方法，例如流變儀、旋轉黏度計等進行測定，推薦利用JIS K7117-2所揭示之方法，使用剪切速度 10 s^{-1} 時之黏度。為良好地保持聚矽氧烷組合物之加工性及機械強度，該值較佳為 25°C 下 $0.05 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $20 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下。若未達 $0.05 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ，則聚矽氧

烷組合物之力學強度不充分，若超過20 Pa·s，則有聚矽氧烷組合物之加工性下降之虞。較佳之黏度範圍為25°C下0.1 Pa·s以上10 Pa·s以下。

其次，對(A)成分之不飽和脂肪族烴基之重量分率進行說明。於併用兩種以上之有機聚矽氧烷作為(A)成分之情形時，所謂成分(A)之不飽和脂肪族烴基之重量分率係指其混合物之不飽和脂肪族烴基之重量分率。上述重量分率表示(A)成分之不飽和脂肪族烴基之含量，其值為0.5重量%以上10重量%以下。於偏離該範圍之情形時，有難以將聚矽氧烷組合物之硬化物之線膨脹係數控制為所需值，又，硬化物變脆弱之虞。較佳範圍為0.8重量%以上10重量%以下，更佳範圍為1重量%以上7重量%以下。

本發明之組合物中之(A)成分之調配量係與下述(B)成分相關，只要[(A)有機聚矽氧烷中之不飽和脂肪族烴基之重量分率]×[(B)有機氫化聚矽氧烷中之矽原子鍵結氫原子之重量分率]之值成為0.04~8，就無特別限定，例如可占該組合物之1~20質量(重量)%或5~10質量(重量)%。

[(B)成分]

作為(B)於一分子中含有至少2個矽原子鍵結氫原子之至少1種之有機氫化聚矽氧烷，只要於一分子中具有至少2個矽原子鍵結氫原子，就無結構上之限制，例如可使用直鏈狀、支鏈狀或網狀之有機氫化聚矽氧烷。對於有機氫化聚矽氧烷上之矽原子鍵結氫原子之位置，亦無限制，亦可位於主鏈上或末端之任一處。(B)成分亦可單獨使用，亦可

將結構不同之兩種以上之有機氫化聚矽氧烷併用。

例如作為(B)成分，例示有1,1,3,3-四甲基二矽氧烷、1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷、分子鏈兩末端封鎖三甲基矽氧基之甲基氫化聚矽氧烷、分子鏈兩末端封鎖三甲基矽氧基之二甲基矽氧烷-甲基氫化矽氧烷共聚物、分子鏈兩末端封鎖二甲基氫化矽氧基之二甲基聚矽氧烷、分子鏈兩末端封鎖二甲基氫化矽氧基之二甲基矽氧烷-甲基氫化矽氧烷共聚物、分子鏈兩末端封鎖三甲基矽氧基之甲基氫化矽氧烷-二苯基矽氧烷共聚物、分子鏈兩末端封鎖三甲基矽氧基之甲基氫化矽氧烷-二苯基矽氧烷-二甲基矽氧烷共聚物、具有 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 單元與 $\text{SiO}_{4/2}$ 單元之共聚物、具有 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 單元與 $\text{SiO}_{4/2}$ 單元與 $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{3/2}$ 單元之共聚物。

其次，對(B)成分之黏度進行說明。於併用兩種以上之有機氫化聚矽氧烷作為(B)成分之情形時，所謂成分(B)之黏度係指其混合物之黏度。黏度係使用通常利用之方法，例如流變儀、旋轉黏度計等進行測定，推薦利用JIS K7117-2所揭示之方法，使用剪切速度 10 s^{-1} 時之黏度。為良好地保持聚矽氧烷組合物之加工性及機械強度，(B)成分之黏度較佳為 25°C 下 $0.1\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下。若 25°C 下超過 $0.1\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ，則有聚矽氧烷組合物之加工性下降之虞。較佳範圍為 25°C 下 $0.05\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下。

其次，對(B)成分之矽原子鍵結氫原子之重量分率進行說明。於併用兩種以上之有機氫化聚矽氧烷作為(B)成分

之情形時，所謂成分(B)之矽原子鍵結氫原子之重量分率係指其混合物之矽原子鍵結氫原子之重量分率。上述重量分率表示(B)成分之矽原子鍵結氫原子之含量，該值較佳為0.1重量%以上。於偏離該範圍之情形時，有難以將聚矽氧烷組合物之硬化物之線膨脹係數控制為所需值之虞。較佳範圍為0.15重量%以上，更佳範圍為0.2重量%以上。

於本發明之聚矽氧烷組合物中， $[(A)有機聚矽氧烷中之不飽和脂肪族烴基之重量分率] \times [(B)有機氫化聚矽氧烷中之矽原子鍵結氫原子之重量分率]$ 之值為0.04~8。若該值未達0.04，則聚矽氧烷組合物之硬化物之線膨脹係數不會足夠低，於超過8之情形時，聚矽氧烷硬化物非常脆弱，故不適宜。該值之較佳範圍為0.1以上7以下，更佳範圍為0.5以上4.5以下，進而較佳之範圍為1以上4.5以下。

本發明之聚矽氧烷組合物中之 $[(B)有機氫化聚矽氧烷中之矽原子鍵結氫原子之莫耳數] / [(A)有機聚矽氧烷中之不飽和脂肪族烴基之莫耳數]$ 之值較佳為0.5~1.5。於偏離該範圍之情形時，有硬化不充分，殘存反應性基之分解會引起保存穩定性下降之虞。更佳範圍為0.5以上1.4以下，進而更佳範圍為0.7以上1.3以下。

本發明之組合物中之(B)成分之調配量係與(A)成分相關，只要 $[(A)有機聚矽氧烷中之不飽和脂肪族烴基之重量分率] \times [(B)有機氫化聚矽氧烷中之矽原子鍵結氫原子之重量分率]$ 之值成為0.04~8，就無特別限定，例如可占該組合物之1~10質量(重量)%或2~5質量(重量)%。

[(C)成分]

(C)成分係矽氫化反應觸媒，且係用以促進(A)成分之不飽和脂肪族烴基與(B)成分之矽原子鍵結氫原子之加成反應而使本發明之聚矽氧烷組合物硬化之觸媒。作為(C)成分，例如可列舉氯鉑酸、氯鉑酸之醇溶液、鉑與烯烴之錯合物、鉑與1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷之錯合物、承載有鉑之粉體等鉑系觸媒；與四(三苯基膦)鈀、鈀黑、三苯基膦之混合物等鈀系觸媒；進而可列舉銻系觸媒，較佳為鉑系觸媒、鈀系觸媒等鉑族金屬系觸媒，更佳為鉑系觸媒。

(C)成分之調配量係觸媒量，於使用鉑系觸媒作為(C)成分之情形時，實用上較佳為於本發明之聚矽氧烷組合物中，該觸媒之鉑金屬以重量單元計成為0.01~1000 ppm之範圍內之量，尤佳為成為0.1~500 ppm之範圍內之量。

[(D)成分]

(D)成分係長短徑比為1以上1.5以下之無機粒子。此處，長短徑比係利用掃描式電子顯微鏡等顯微鏡法測定之粒子之[長徑]/[短徑]之比率。於該比率超過1.5之情形時，所得之聚矽氧烷組合物之加工性顯著下降，故不適宜。長短徑比較佳為1.2以下，更佳為1.1以下，進而更佳為1.0。因此，較佳為球狀無機粒子。又，(D)成分之總粒子中之粒徑50 μm 以上之粒子之比例必須為5重量%以下。此處，所謂粒徑係指利用雷射散射-繞射式粒度分佈測定裝置等測定之粒子之長徑。若該比例超過5重量%，則組合物之均

勻性容易消失，故而不適宜。

相對於本發明之聚矽氧烷組合物總量之(D)成分之調配比率為55~85體積%，更佳為60~85體積%。若未達55體積%，則無法同時滿足硬化後之低熱膨脹性與硬化前之良好加工性兩者，因此不適宜。於將線膨脹係數設為60 ppm/K以下之情形時，(D)成分之調配量較佳為70~85體積%，更佳範圍為75~82體積%。以重量百分率計，(D)成分之調配量較佳為60~95重量%，更佳為75~90重量%。

(D)成分亦可為單一之無機粒子，又，亦可為2種以上之無機粒子之混合物。只要無機粒子之材質為無機物質，就無特別限定，較佳為金屬氧化物。因此，(D)成分之無機粒子較佳為含有至少1種之金屬氧化物粒子。作為金屬氧化物，可列舉二氧化矽、氧化鋁、二氧化鈦、氧化鋯、滑石、玻璃、氧化鋅等，但就耐熱性、加工性及經濟性之觀點而言，較佳為二氧化矽。尤佳為(D)成分中之90重量%以上為二氧化矽。

[任意成分]

於本發明之聚矽氧烷組合物中，除上述(A)~(D)成分以外，視需要亦可調配眾所周知之各種添加劑。例如，為賦予接著性，可調配(E)接著賦予劑。作為接著賦予劑，較佳為於一分子中含有至少2種反應性基之直鏈狀或環狀之聚矽氧烷類，該反應性基係選自矽原子鍵結氫原子、矽原子鍵結烯基(作為一例，乙烯基)、矽原子鍵結烷氧基、含有矽原子鍵結環氧基之有機基、含有矽原子鍵結丙烯基之

有機基。具體而言，作為接著賦予劑，可列舉3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷等含有丙烯醯氧基之有機烷氧基矽烷；3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷等含有環氧基之有機烷氧基矽烷等矽烷偶合劑； γ -縮水甘油氧基丙基三烷氧基矽烷與分子鏈末端封鎖矽烷醇基之二甲基聚矽氧烷之縮合反應產物、 γ -縮水甘油氧基丙基三烷氧基矽烷與分子鏈末端封鎖矽烷醇基之甲基乙烯基聚矽氧烷之縮合反應產物、 γ -縮水甘油氧基丙基三烷氧基矽烷與分子鏈末端封鎖矽烷醇基之二甲基矽氧烷-甲基乙烯基矽氧烷共聚物之縮合反應產物。對於接著賦予劑之調配量，並無特別限制，但為充分發揮接著賦予劑之效果，相對於聚矽氧烷組合物之總量，較佳為0.2~3重量%之範圍。若偏離該範圍，則有硬化後所得之接著性不充分，或者低熱膨脹性受損之虞。

於本發明之聚矽氧烷組合物中，亦可包含用以提高儲藏穩定性及操作作業性之反應抑制劑。作為反應抑制劑，例如可列舉2-甲基-3-丁炔-2-醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、2-苯基-3-丁炔-2-醇、1-乙炔-1-環己醇等炔醇；3-甲基-3-戊烯-1-炔、3,5-二甲基-3-己烯-1-炔等烯炔化合物；1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基環四矽氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四己烯基環四矽氧烷、苯并三唑。對於反應抑制劑之調配量，並無限定，但相對於本發明之聚矽氧烷組合物之總量，較佳為0.0001~5重量%之範圍。

本發明之聚矽氧烷組合物較佳為不包含溶劑。作為溶

劑，例如可列舉甲醇、乙醇等醇系溶劑，乙二醇單甲醚等醚系溶劑，丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮等酮系溶劑，N,N-二甲基甲醯胺等醯胺系溶劑，甲苯、二甲苯等芳香族烴系溶劑，醋酸乙酯等酯系溶劑，丁腈等腈系溶劑等。於本發明之聚矽氧烷組合物不包含溶劑之情形時，不需要硬化物之乾燥，故而可縮短加工時間。尤其是，於將不包含溶劑之本發明之聚矽氧烷組合物用作半導體等之密封材料之情形時，不存在溶劑所引起之基板、電子材料等之變質之虞，又，硬化物中不會產生溶劑所引起之空隙、溶劑之揮發所引起之硬化物之龜裂。

本發明之聚矽氧烷組合物係可藉由混合成分(A)、(B)、(C)及(D)而製造。對於混合成分(A)、(B)、(C)及(D)之方法，並無限制，可採用帶型攪拌機、自轉-公轉攪拌機、粉碎-混合機等眾所周知之混合方法。對於混合順序，亦無限制，亦可將上述成分一次性進行混合，亦可預先混合兩種或三種成分，其後混合剩餘成分。又，對於混合時之溫度，亦無特別限制，於室溫至200°C之間適當選擇。例如存在如下情況，即，一面預先將成分(A)與(D)或成分(B)與(D)自50°C加溫至150°C左右，一面進行混合，繼而混合剩餘成分，藉此達成更為良好之混合。

本發明之聚矽氧烷組合物具有25°C下500 Pa·s以下、較佳為0.05~400 Pa·s、更佳為0.1~300 Pa·s、進而更佳為1~200 Pa·s之黏度。黏度係使用通常利用之方法，例如流變儀、旋轉黏度計等進行測定，推薦利用JIS K7117-2所揭

示之方法，使用剪切速度 10 s^{-1} 時之黏度。若黏度超過 $500\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ，則操作性及加工性下降。

本發明之聚矽氧烷組合物係藉由室溫或加熱而進行硬化，為使其迅速硬化，較佳為進行加熱。作為該加熱溫度，較佳為 300°C 以下，較佳為 $50\sim 200^\circ\text{C}$ 之範圍內。

本發明之聚矽氧烷組合物之硬化物之 $30^\circ\text{C}\sim 300^\circ\text{C}$ 之線膨脹係數較佳為 $100\times 10^{-6}/\text{K}$ 以下，更佳為 $80\times 10^{-6}/\text{K}$ 以下，進而較佳為 $70\times 10^{-6}/\text{K}$ 以下，進而較佳為 $50\times 10^{-6}/\text{K}$ 以下。此處，線膨脹係數係依據JIS K7197之方法進行測定。因此，本發明之硬化物之熱膨脹率非常小。

又，本發明之聚矽氧烷組合物之硬化物係基於依據ASTM D2240之方法，利用ASKER硬度計D型測定之情形時，具有較佳為20以上、更佳為30以上、進而更佳為40以上、尤佳為50以上之硬度。因此，本發明之硬化物係具有充分之硬度。

而且，本發明之聚矽氧烷組合物之硬化物係亦具備對各種基板良好之接著性。

[產業上之可利用性]

本發明之聚矽氧烷組合物係具有低黏度，故而可形成加工性良好且硬化後熱膨脹率非常小之硬質硬化物。因此，本發明之硬化物係即便於如超過 200°C 之環境下，亦可長時間連續使用，例如不會自基板剝離，因此有效用作各種光學-電性-電子零件用之接著劑-密封劑，適於半導體之密封、尤其是功率半導體之密封。

[實施例]

以下，藉由實施例及比較例，對本發明進行更詳細地舉例證明，但本發明並不限定於實施例。

實施例1~9及比較例1~5中使用之聚矽氧烷成分、以及彼等之乙烯基及氫原子之含量及黏度係如表1及表2所示。其中，於實施例1~9及比較例1~5之聚矽氧烷組合物中，以聚矽氧烷組合物中之鉑含量成為10~15 ppm之方式，調配氫鉑酸乙烯酯矽氧烷錯合物之聚矽氧烷溶液(鉑含量0.2重量%)作為矽氫化反應觸媒。

作為聚矽氧烷A1，使用分子鏈兩末端封鎖二甲基乙烯基矽烷氧基之聚二甲基矽氧烷(實施例1~5、7~9、比較例1、3~5)、或分子鏈末端封鎖二甲基乙烯基矽烷氧基之二甲基矽氧烷-甲基倍半矽氧烷共聚物(實施例6、比較例2)。

作為聚矽氧烷A2，使用分子鏈兩末端封鎖二甲基矽烷醇基之甲基乙烯基矽氧烷-二甲基矽氧烷共聚物。

作為聚矽氧烷B，使用分子鏈兩末端封鎖三甲基矽烷基之甲基氫化矽氧烷-二甲基矽氧烷共聚物。

作為接著賦予劑E，使用分子鏈兩末端封鎖縮水甘油氧基丙基二甲氧基矽烷基之甲基乙烯基矽氧烷-二甲基矽氧烷共聚物。

作為金屬氧化物粒子D，使用下述粒子。

微粒子D1：龍森股份有限公司製造之MSS-7LV(二氧化矽)

不包含平均粒徑：9 μm ；長短比：1.05；粒徑50 μm 以

上之粒子

微粒子D2：Admatechs股份有限公司製造之FEB24D1(G)
(二氧化矽)

不包含平均粒徑：11 μm ；長短比：1.05；粒徑50 μm 以上之粒子

微粒子D3：電氣化學工業股份有限公司製造之DAW-07(氧化鋁)

包含平均粒徑：9 μm ；長短比：1.1；粒徑50 μm 以上之粒子4重量%

微粒子D4：US Silica製造之MIN-U-SIL 10(二氧化矽)

不包含平均粒徑：10 μm ；長短比：3.0(非球形)；粒徑50 μm 以上之粒子

聚矽氧烷組合物之黏度係依據JIS K7117-2，利用TA INSTRUMENTS製造之AR2000EX，測定剪切速度10 s^{-1} 時之25 $^{\circ}\text{C}$ 下之值。

聚矽氧烷硬化物之線膨脹係數係依據JIS K7197，利用ULVAC理工製造之TM9200測定30 $^{\circ}\text{C}$ 至300 $^{\circ}\text{C}$ 下之值。

聚矽氧烷硬化物之硬度係依據ASTM D2240，藉由ASKER硬度計D型進行測定。

聚矽氧烷硬化物之接著性係藉由西進商事製造之黏結強度試驗機Model SS-100KP，測定面積50 mm^2 之圓形被黏附部位上進行硬化所得之硬化物對作為散熱基板之氧化鋁的接著強度。

[實施例1~9]

利用自轉-公轉攪拌機混合聚矽氧烷A與金屬氧化物粒子D後，於150°C下加熱30分鐘。充分混合所得之混合物與剩餘成分，製備實施例1~9之聚矽氧烷組合物。將該組合物中之[聚矽氧烷B中之氫原子之莫耳數]/[聚矽氧烷A中之烯基之莫耳數]之值設為1.3。如表1所示，確認實施例1~9之組合物之黏度均為200 Pa·s以下，且具有良好之流動性。又，將實施例1~9之組合物在200°C下加熱90分鐘，使其硬化，結果成為白色硬質固體。繼而，測定實施例1~9之硬化物之線膨脹係數，結果如表1所示，線膨脹係數均為 $80 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 以下，且表示低熱膨脹性。進而，測定實施例1~9之硬化物之硬度，結果硬度均為20以上，且表示良好之硬度。

[比較例1~5]

以與實施例1~9相同之方式，製備聚矽氧烷組合物。[聚矽氧烷中之烯基重量分率]×[氫原子重量分率]之值未達0.04者(比較例1)及超過8者(比較例2)、金屬氧化物粒子D之含量較少者(比較例3)、使用非球形之金屬氧化物粒子D者(比較例4)、以及具有矽原子鍵結不飽和脂肪族基之有機聚矽氧烷中之矽原子鍵結烯基之含量未達0.5重量%者(比較例5)係線膨脹係數或黏度太高而欠缺耐熱性或作業性者，或者由於硬化物脆弱而無法製作試片。

[表 1]

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7	實施例8	實施例9
(A1)聚矽氧烷(wt%)	7.7	7.7	7.8	3.6	7.0	3.65	1.75	6.8
乙烯基含量(wt%)	0.5	0.5	1	0.5	0.5	0.09	0.5	0.5
黏度(Pa·s)	0.4	0.4	0.1	0.4	0.4	38	0.4	0.4
(A2)聚矽氧烷(wt%)	0.2	0.2	—	3.6	2.3	3.65	1.75	8.3
乙烯基含量(wt%)	11	11	—	11	11	11	11	11
黏度(Pa·s)	0.02	0.02	—	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
(A1) + (A2) 混合後之乙烯基含量(wt%)	0.77	0.77	1	5.75	3.1	5.55	5.75	6.27
(A1) + (A2) 混合後之黏度(Pa·s)	0.3	0.3	0.1	0.1	0.2	10	0.1	0.07
(B)聚矽氧烷(wt%)	1.1	1.1	1.2	2.8	1.7	2.7	1.5	5.9
氫原子含量(wt%)	0.76	0.76	0.76	0.76	0.76	0.76	0.76	0.76
黏度(Pa·s)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
(D)金屬氧化物(種類)	D1	D2	D2	D1	D1	D1	D3	D1
重量(wt%)	89.0	89.0	89.0	89.0	89.0	89.0	94.0	78.0
體積(v%)	79	79	79	79	79	79	80	62
(E)接著賦予劑(wt%)	2.0	2.0	2.0	1.0	—	1.0	1.0	1.0
乙烯基含量(wt%)	5.3	5.3	5.3	5.3	—	5.3	5.3	5.3
黏度(Pa·s)	70	185	35	48	95	110	50	4
線膨脹係數($\times 10^{-6}/K$)	49	37	30	22	20	15	18	66
硬度(D型)	50	55	65	70	67	68	70	25
接著強度(MPa)	6	5	3	1	1	1	1	3

[表 2]

表2

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
(A1)聚矽氧烷(wt%)	4.2	—	10.0	7.7	6.4
乙烯基含量(wt%)	0.5	—	0.5	0.5	0.3
黏度(Pa·s)	0.4	—	0.4	0.4	0.6
(A2)聚矽氧烷(wt%)	—	5.9	10.0	0.2	—
乙烯基含量(wt%)	—	11	11	11	—
黏度(Pa·s)	—	0.02	0.02	0.02	—
(A1)+(A2)混合後之乙烯基含量(wt%)	0.5	11	5.75	0.77	0.3
(A1)+(A2)混合後之黏度(Pa·s)	0.4	0.02	0.1	0.3	0.6
(B)聚矽氧烷(wt%)	5.8	4.1	7.0	1.1	3.6
氫原子含量(wt%)	0.06	0.76	0.76	0.76	0.10
黏度(Pa·s)	0.05	0.01	0.01	0.01	0.05
(D)金屬氧化物(種類)	D1	D1	D1	D4	D1
重量(wt%)	89.0	89.0	72.0	89.0	89.0
體積(v%)	79	79	54	79	79
(E)接著賦予劑(wt%)	1.0	1.0	1.0	2.0	1.0
乙烯基含量(wt%)	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3
黏度(Pa·s)	115	30	2	固體	120
線膨脹係數($\times 10^{-6}/K$)	85	NA	120	NA	85
硬度(D型)	10	NA	5	NA	18
接著強度(MPa)	7	NA	1	NA	7

NA：無法測定

七、申請專利範圍：

1. 一種聚矽氧烷組合物，其包含：

(A)於一分子中含有至少2個不飽和脂肪族烴基之至少1種之有機聚矽氧烷

(B)於一分子中含有至少2個矽原子鍵結氫原子之至少1種之有機氫化聚矽氧烷

(C)矽氫化反應觸媒；以及

(D)長短徑比為1~1.5且總粒子中之粒徑50 μm 以上之粒子之比例為5重量%以下之無機粒子，並且

(A)有機聚矽氧烷中之不飽和脂肪族烴基之重量分率為0.5~10重量%，

相對於聚矽氧烷組合物之(D)無機粒子之調配比率為55~85體積%，

[(A)有機聚矽氧烷中之不飽和脂肪族烴基之重量分率] \times [(B)有機氫化聚矽氧烷中之矽原子鍵結氫原子之重量分率]之值為0.04~8，

25 $^{\circ}\text{C}$ 下之黏度為500 Pa·s以下。

2. 如請求項1之聚矽氧烷組合物，其中上述(A)有機聚矽氧烷之25 $^{\circ}\text{C}$ 下之黏度為0.05~20 Pa·s。

3. 如請求項1或2之聚矽氧烷組合物，其中上述(B)有機氫化聚矽氧烷中之矽原子鍵結氫原子之重量分率為0.1重量%以上。

4. 如請求項1或2之聚矽氧烷組合物，其中上述(B)有機氫化聚矽氧烷之25 $^{\circ}\text{C}$ 下之黏度為0.1 Pa·s以下。

5. 如請求項1或2之聚矽氧烷組合物，其中 $[(A) \text{有機聚矽氧烷中之不飽和脂肪族烴基之重量分率}] \times [(B) \text{有機氫化聚矽氧烷中之矽原子鍵結氫原子之重量分率}]$ 之值為0.1~7。
6. 如請求項1或2之聚矽氧烷組合物，其中 $[(A) \text{有機聚矽氧烷中之不飽和脂肪族烴基之重量分率}] \times [(B) \text{有機氫化聚矽氧烷中之矽原子鍵結氫原子之重量分率}]$ 之值為0.5~4.5。
7. 如請求項1或2之聚矽氧烷組合物，其中 $[(B) \text{有機氫化聚矽氧烷中之矽原子鍵結氫原子之莫耳數}] / [(A) \text{有機聚矽氧烷中之不飽和脂肪族烴基之莫耳數}]$ 之值為0.5~1.5。
8. 如請求項1或2之聚矽氧烷組合物，其中上述(C)矽氫化反應觸媒為鉑族金屬系觸媒。
9. 如請求項1或2之聚矽氧烷組合物，其中上述(D)無機粒子含有至少1種之金屬氧化物粒子。
10. 如請求項9之聚矽氧烷組合物，其中上述金屬氧化物粒子為二氧化矽。
11. 如請求項1或2之聚矽氧烷組合物，其包含至少1種之(E)接著賦予劑。
12. 如請求項1或2之聚矽氧烷組合物，其不包含溶劑。
13. 如請求項1或2之聚矽氧烷組合物，其形成 $30^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 之線膨脹係數為 $100 \times 10^{-6}/\text{K}$ 以下之硬化物。
14. 如請求項13之聚矽氧烷組合物，其形成 $30^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 之線膨脹係數為 $50 \times 10^{-6}/\text{K}$ 以下之硬化物。

15. 一種硬化物，其係使如請求項1至14中任一項之聚矽氧烷組合物進行硬化所得者。