(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
C08L 83/07

(45) 공고일자 2004년05월17일
(11) 등록번호 10-0405841
(24) 등록일자 2003년11월04일

(21) 출원번호 10-1996-0018498
(22) 출원일자 1996년05월25일

(65) 공개번호 10-1996-0041281
(43) 공개일자 1996년12월19일

(30) 우선권주장 95-153886 1995년05월29일 일본(JP)

(73) 특허권자 다우 코닝 도레이 실리콘 캄파니 리미티드
일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1-1-3

(72) 발명자 미네 가쓰토시
일본국 치바켄 이치하라시 치구사 가이간 2-2

야마카와 기미오
일본국 치바켄 이치하라시 치구사 가이간 2-2

요코야마 노리야스
일본국 치바켄 이치하라시 치구사 가이간 2-2

(74) 대리인 이병호

심사관 : 손창호

(54) 열전도성실리콘고무조성물

요약

본 발명은 분자당 2개 이상의 규소 결합 알케닐 그룹을 함유하는 유기폴리실록산(A) 100중량부, 분자당 2개 이상의 규소 결합 수소 원자를 함유하는 유기수소폴리실록산 (B) 0.1 내지 50중량부, 분자당 규소 결합 하이드록실 그룹당 1개 이상의 규소 결합 알콕시 그룹을 함유하는 유기실록산 (C) 0.1 내지 10중량부, 평균 입자 직경이 10㎛ 이하인 구형 또는 비구형 미세 분말(i) 5 내지 95중량% 및 평균 입자 직경이 10 내지 50㎛인 구형 또는 비구형 알루미나 미세 분말(ii) 95 내지 5중량%를 포함하는 알루미나 미세 분말(D) 300 내지 1200중량부 및 하이드로실릴화 반응 촉매(E)를 촉매량으로 포함하는 열 전도성 실리콘 고무 조성물에 관한 것이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 열 전도성 실리콘 고무 조성물, 특히 알루미나 미세 분말이 쉽게 침전되지 않고 만약 침전되더라도 쉽게 균일하게 재분산될 수 있는 열전도성 실리콘 고무 조성물에 관한 것이다.

트랜지스터, 집적회로 및 기억 소자와 같은 전자 부품을 적재하기 위한, 인쇄 회로판 및 혼성 집적회로와 같은 전자 장치가 최근 보다 조밀해지고 보다 집적화되고 있기 때문에, 다양한 유형의 열 전도성 실리콘 고무 조성물이 상기 장치로부터 열을 효율적으로 제거하는데 사용되어 왔다. 종래의 열 전도성 실리콘 고무 조성물에는 접착 촉진제를 함유하고 비닐 그룹을 함유하는 유기폴리실록산, 유기수소 폴리실록산, 알루미나 미세 분말, 점착촉진제 및 백금 촉매를 함유하는 열 전도성 실리콘 고무 조성물(일본 공개특허공보 제86-157569호 참조); 분자내에 알케닐 그룹을 0.1mol % 이상 함유하는 유기폴리실록산, 분자내의 규소 원자와 결합되는 수소를 2개 이상 함유하는 유기수소폴리실록산, 평균 입자 직경이 10 내지 50㎛인 구형 알루미나 미세 분말, 평균 입자 직경이 10㎛ 이하인 구형 또는 비구형 알루미나 미세 분말 및 백금 또는 백금 화합물을 포함하는 열 전도성 실리콘 고무 조성물(일본 공개특허공보 제88-251466호 참조); 알케닐 그룹을 함유하는 유기폴리실록산, 유기수소폴리실록산, 평균 입자 직경이 0.1 내지 5㎛인 무정형 알루미나 미세 분말, 평균 입자 직경이 5 내지 50㎛인 구형 알루미나 미세 분말 및 백금 촉매를 포함하는 열 전도성 실리콘 고무 조성물(일본 공개특허공보 제90-41362호 참조); 및 분자내에 알케닐 그룹을 평균 0.5개 이상 함유하는 유기폴리실록산, 분자내의 규소 원자와 결합되는 수소 원자를 2개 이상 함유하는 유기수소폴리실록산, 평균 입자 직경이 50㎛ 미만이고 주축 대 종축의 비가 1.0 대 1.4인 고순도 알루미나 미세 분말 및 백금 촉매를 포함하는 열 전도성 실리콘 고무 조성물(일본 공개특허공보 제93-105814호 참조)과 같은 부가 반응에 의해 경화된 열 전도성 실리콘 고무 조성물이 포함된다.

이러한 유형의 열 전도성 실리콘 고무 조성물을 경화시켜 수득한 실리콘 고무의 열 전도율을 증가시키기 위해서는, 일반적으로 당해 조성물에 알루미나 미세 분말을 다량으로 배합한다. 그러나, 알루미나 미세 분말은 비중이 매우 크기 때문에 실리콘 고무 조성물중에서 침전되기 쉽다. 또한, 조성물로부터 침전된 알루미나 미세 분말을 쉽게 재분산시킬 수 없다는 문제가 있다.

본 발명자들은 위의 문제들을 해결하기 위해 집중적으로 연구한 결과 본 발명에 이르렀다.

구체적으로, 본 발명의 목적은 열 전도성이 큰 실리콘 고무를 생성시키기 위해 다량의 알루미나 미세 분말이 배합되었음에도 불구하고 알루미나 미세 분말이 쉽게 침전되지 않고 알루미나 미세 분말이 침전되더라도 쉽게 균일하게 재분산될 수 있는 열 전도성 실리콘 고무 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명은, 분자당 평균 2개 이상의 규소 결합된 알케닐 그룹을 함유하는 유기폴리실록산(A) 100중량부, 분자당 평균 2개 이상의 규소 결합된 수소 원자를 함유하는 유기수소폴리실록산(B) 0.1 내지 50중량부, 분자당 평균 하나 이상의 규소 결합된 라디칼(여기서, 라디칼은 하이드록실 그룹 및 알콕시 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된다)을 함유하는 유기실록산(C) 0.1 내지 10중량부, 평균 입자 직경이 10㎛ 이하인 제1 알루미나 미세 분말(i) 5 내지 95중량부 및 평균 입자 직경이 10 내지 50㎛인 제2 알루미나 미세 분말(ii) 95 내지 5중량부를 포함하는 알루미나 미세 분말(D) 300 내지 1,200중량부(여기서, 제1 미세 분말과 제2 미세 분말은 각각 구형 미세 분말 및 비구형 미세 분말로 이루어진 그룹으로부터 선택된다) 및 촉매량의 하이드로실릴화 반응 촉매(E)를 포함하는 열 전도성 실리콘 고무 조성물에 관한 것이다.

본 발명에 따른 열 전도성 실리콘 고무 조성물은 하기에서 보다 상세히 설명될 것이다.

성분(A), 즉 유기폴리실록산이 당해 조성물의 기재이고 이는 분자당 규소 원자에 결합된 알케닐 그룹의 수를 평균 2개 이상 함유한다. 성분(A) 중의 규소 원자와 결합되는 알케닐 그룹은, 예를 들면, 비닐 그룹, 알릴 그룹, 부테닐 그룹, 펜테닐 그룹, 헥세닐 그룹 및 헵테닐 그룹을 포함한다. 이들 중 비닐 그룹이 특히 바람직하다. 성분(A)중의 알케닐 그룹은 예를 들면, 분자 쇄의 말단 및/또는 분자쇄의 측쇄에 위치한다. 성분(A)중의 알케닐 그룹 이외에 규소 원자와 결합되는 유기 그룹은 예를 들면, 알킬 그룹 (예: 메틸 그룹, 에틸 그룹, 프로필 그룹, 부틸 그룹, 펜틸 그룹, 헥실 그룹 및 헵틸 그룹), 아릴 그룹(예: 페닐 그룹, 톨릴 그룹, 자일릴 그룹 및 나프틸 그룹), 아르알킬 그룹(예 : 벤질 그룹 및 펜에틸 그룹) 및 할로겐화 그룹 (예: 클로로메틸 그룹, 3-클로로프로필 그룹 및 3,3,3-트리플루오로프로필 그룹)이 포함되는데, 이들중 메틸 그룹과 페닐 그룹이 특히 바람직하다. 성분(A)의 분자 구조는 예를 들면, 직쇄 형태, 일부 측쇄를 갖는 직쇄 형태, 환 형태 및 측쇄 형태일 수 있는데, 직쇄 형태가 특히 바람직하다. 성분(A)의 점도에 대해 제한은 없지만, 25℃에서 점도 범위가 10 내지 500,000 cP인 것이 바람직하며, 50 내지 100,000 cP가 특히 바람직하다. 이는 성분(A)의 점도가 25℃에서 10cP 이하인 경우 수득된 실리콘 고무의 물리적 특성이 열화되며, 점도가 500,000 cP를 초과하는 경우 수득된 조성물의 취급성이 저하되기 때문이다.

성분(A), 즉 유기폴리실록산은, 예를 들면, 분자쇄의 양말단이 트리메틸실록시 그룹으로 차단된 디메틸 실록산과 메틸 비닐 실록산의 공중합체; 분자쇄의 양말단이 트리메틸실록시 그룹으로 차단된 메틸 비닐 폴리실록산; 분자쇄의 양말단이 트리메틸실록시 그룹으로 차단된 디메틸 실록산, 메틸비닐 실록산 및 메틸 페닐 실록산의 공중합체; 분자쇄의 양말단이 디메틸비닐실록산 그룹으로 차단된 디메틸 폴리실록산; 분자쇄의 양말단이 디메틸 비닐실록산 그룹으로 차단된 메틸비닐 폴리실록산; 분자쇄의 양말단이 디메틸 비닐 실록산 그룹으로 차단된 디메틸 실록산과 메틸 비닐 실록산의 공중합체; 분자쇄의 양말단이 디메틸 비닐 실록산 그룹으로 차단 된 디메틸 실록산, 메틸 비닐 실록산 및 메틸 페닐 실록산의 공중합체; 일반식 $R^1_3SiO_{1/2}$ 의 실록산 단위, 일반식 $R^1_2R^2SiO_{1/2}$ 의 실록산 단위, 일반식 $R^1_2SiO_{2/2}$ 의 실록산 단위 및 소량의 구조식 SiO4/2의 실록산 단위로 구성된 유기폴리실록산 공중합체; 일반식 $R^1_2R^2SiO_{1/2}$ 의 실록산 단위, 일반식 $R^1_2SiO_{2/2}$ 의 실록산 단위 및 구조식 $SiO_{4/2}$ 의 실록산 단위로 구성된 유기폴리실록산 공중합체; 일반식 $R^1R^2SiO_{2/2}$ 의 실록산 단위, 일반식 $R^1SiO_{3/2}$ 의 실록산 단위 및 일반식 $R^2SiO_{3/2}$ 의 실록산 단위로 구성된 유기폴리실록산 공중합체; 및 이들 유기폴리실록산 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다. 상기 일반식에서, R^1 은 알케닐 그룹 이외의 1가 탄화수소 그룹, 예를 들면, 알킬 그룹(예: 메틸 그룹, 에틸 그룹, 프로필 그룹, 부틸 그룹, 펜틸 그룹, 헥실 그룹 또는 헵틸 그룹), 아릴 그룹(예: 페닐 그룹, 톨릴 그룹, 자일릴 그룹 또는 나프틸 그룹), 아르알킬 그룹(예: 펜에틸 그룹) 또는 할로겐화 알킬 그룹(예: 클로로메틸 그룹, 3-클로로프로필 그룹 또는 3,3,3-트리플루오로프

로필 그룹)이다. 상기 일반식에서, R ^{2} 는 알케닐 그룹, 예를 들면, 비닐 그룹, 알릴 그룹, 부테닐 그룹, 펜테닐 그룹, 헥세닐 그룹 또는 헵테닐 그룹이다.

성분(B), 즉 유기수소폴리실록산은 당해 조성물의 가교결합제이고 분자당 규소 원자에 결합된 수소 원자의 수가 2개 이상이다. 성분(B)중의 규소 원자와 결합되는 수소 원자의 결합 위치는 예를 들면, 분자쇄의 말단 및/또는 분자쇄의 측쇄일 수 있다. 성분(B)중의 규소 원자에 결합되는 유기 그룹은 예를 들면, 알킬 그룹(예: 메틸 그룹, 에틸 그룹, 프로필 그룹, 부틸 그룹, 펜틸 그룹, 헥실 그룹 및 헵틸 그룹), 아릴 그룹(예: 페닐 그룹, 톨릴 그룹, 자일릴 그룹 및 나프틸 그룹), 아르알킬 그룹(예 : 펜에틸 그룹) 또는 할로겐화 알킬 그룹(예: 클로로메틸 그룹, 3-클로로프로필 그룹 또는 3,3,3-트리플루오로프로필 그룹)을 포함한다. 메틸 그룹 및 페닐 그룹이 특히 바람직하다. 성분(B)의 분자 구조는 예를 들면, 직쇄 형태, 약간의 측쇄를 갖는 직쇄 형태, 환 형태 및 측쇄 형태일 수 있으며, 직쇄 형태가 특히 바람직하다. 성분(B)의 점도에 대한 제한은 없지만, 25℃에서의 점도 범위가 1 내지 500,000 cP인 것이 바람직하며, 5 내지 100,000 cP가 특히 바람직하다. 이는 성분(B)의 점도가 25℃에서 1 cP 미만인 경우 실리콘 고무의 물리적 특성이 열화되며, 점도가 500,000cP을 초과하는 경우 조성물의 취급성이 저하되기 때문이다.

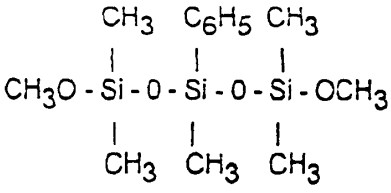
성분(B), 즉 유기수소폴리실록산은 예를 들면, 분자쇄 양말단이 트리메틸실록시 그룹으로 차단된 메틸하이드로겐 폴리실록산, 분자쇄의 양말단이 트리메틸실록시 그룹으로 차단된 디메틸 실록산과 메틸하이드로겐 실록산의 공중합체; 분자쇄 양말단이 트리메틸실록시 그룹으로 차단된 디메틸 실록산, 메틸하이드로겐 실록산 및 메틸 페닐 실록산의 공중합체; 분자쇄의 양말단이 디메틸하이드로겐 실록산 그룹으로 차단된 디메틸 폴리실록산; 분자쇄의 양말단이 디메틸하이드로겐 실록산 그룹으로 차단된 디메틸 폴리실록산; 분자쇄의 양말단이 디메틸하이드로겐 실록산 그룹에 의해 차단된 디메틸과 메틸페닐 실록산의 공중합체, 분자쇄의 양 말단이 디메틸하이드로겐 실록산 그룹으로 차단된 메틸페닐 폴리실록산; 일반식 $R^{1}_{3}SiO_{1/2}$ 의 실 록산 단위, 일반식 $R^{1}2HSiO_{1/2}$ 의 실록산 단위 및 구조식 SiO $_{4/2}$ 의 실록산 단위로 구성된 유기폴리실록산 공중합체; 일반식 $R^{1}_{2}HSiO_{1/2}$ 의 실록산 단위 및 구조식 SiO $_{4/2}$ 의 실록산 단위로 구성된 유기폴리실록산 공중합체; 일반식 R ^{1} HSiO $_{2/2}$ 의 실록산 단위, 일반식 R ^{1} SiO $_{3/2}$ 의 실록산 단위 및 구조식 HSiO $_{3/2}$ 의 실록산 단위로 구성된 유기폴리실록산 공중합체 및 이들 유기폴리실록산의 둘 이상의 혼합물을 포함할 수 있다. 상기 일반식에서, R ^{1} 은 알케닐 그룹이외의 1가 탄화수소 그룹, 예를 들면, 알킬 그룹(예: 메틸 그룹, 에틸 그룹, 프로필 그룹, 부틸 그룹, 펜틸 그룹, 헥실 그룹 또는 헵틸 그룹), 아릴 그룹(예: 페닐 그룹, 톨릴 그룹, 자일릴 그룹 또는 나프틸 그룹), 아르알킬 그룹(예: 벤질 그룹 또는 펜에틸 그룹) 또는 할로겐화 알킬 그룹(예: 클로로메틸 그룹, 3-클로로프로필 그룹 또는 3,3,3-트리플루오로프로필 그룹)이다.

본 발명의 조성물에 존재하는 성분(B)의 양은 성분(A) 100중량부당 0.1 내지 50중량부이다. 이는 성분(B)의 양이 성분(A) 100중량부당 0.1중량부 미만인 경우 수득된 조성물이 충분히 경화되지 않으며, 양이 50중량부를 초과하는 경우 수득된 조성물이 충분히 경화되지 않거나 수득된 실리콘 고무의 물리적 특성이 시간이 경과함에 따라 변화되기 때문이다.

성분(C), 즉 유기실록산은 조성물에 요변성을 제공하며 다량으로 충전되는 알루미나 분말의 침전을 억제한다. 또한, 이 성분은 미세한 알루미나 분말이 침전 되는 경우에도 미세한 알루미나 분말의 균일한 재분산을 용이하게 한다. 성분(C)는 분자내 규소 원자와 결합된 알콕시 그룹 하나 이상 또는 규소 원자와 결합된 하이드록실 그룹을 하나 이상 함유한다. 성분(C)의 규소 원자와 결합되는 알콕시 그룹은 예를 들면, 메톡시 그룹, 에톡시 그룹, 프로폭시 그룹 또는 부톡시 그룹일 수 있으며, 메톡시 그룹이 특히 바람직하다. 당해 성분(C)의 규소 원자와 결합되는 그룹은 예를 들면, 알킬 그룹(메틸 그룹, 에틸 그룹, 프로필 그룹, 부틸 그룹, 헥실 그룹 또는 옥틸 그룹), 알케닐 그룹(예: 알릴 그룹 또는 헥세닐 그룹), 아릴 그룹(예: 페닐 그룹, 톨릴 그룹 또는 자일릴 그룹), 할로겐화 알킬 그룹(예: 3,3,3-트리플루오로프로필 그룹 또는 3-클로로프로필 그룹), 작용성 유기 그룹(예: 3-글리시독시프로필 그룹, 3-메타크릴옥시프로필 그룹, 3-아미노프로필 그룹 또는 N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필 그룹), 알콕시실릴 알킬 그룹(예: 트리메톡시실릴 에틸 그룹 또는 메틸디메톡시실릴 에틸 그룹) 또는 규소와 결합된 수소 원자일 수 있다. 성분(C)의 분자 구조는 예를 들면, 직쇄 형태, 환 형태, 측쇄 형태 또는 약간의 측쇄를 갖는 직쇄 형태일 수 있다. 이는 둘 이상의 분자 구조의 혼합 형태일 수도 있다. 성분(C)의 분자량에 대한 제한은 없지만, 조성물에 충분한 요변성을 제공할 수 있기 때문에, 이는 이량체 이상의 중합도를 가져야 하고 25℃에서 이의 점도는 3 내지 2,000 cP 범위이어야 한다.

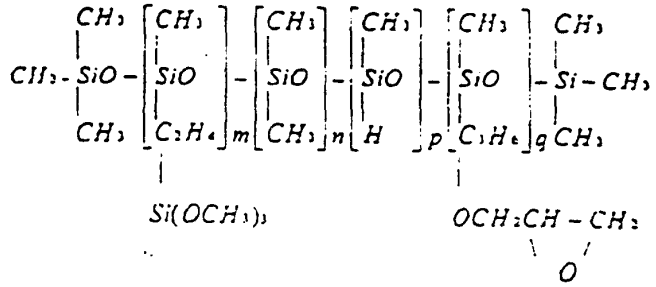
규소 원자와 결합된 알콕시 그룹으로 구성되는 성분(C)은 예를 들면, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라이소프로폭시실란, 메틸 트리메톡시실란, 메틸 트리에톡시실란, 디메틸 디메톡시실란, 비닐 트리메톡시실란, 메틸비닐 디메톡 시실란, 메틸페닐 디메톡시실란, 페닐 트리메톡시실란, 페닐 트리메톡시실란, 트리메틸 메톡시실란, 3,3,3-트리플루오로프로필 트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필 트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸 디메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸 디메톡시실란, 3-아미노프로필 트리메톡시실란, 3-아미노프로필 트리에톡시실란 및 N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필 트리메톡시실란과 같은 알콕시실란 하나 이상으로 이루어진 부분적으로 가수분해된 축합물일 수 있다. 이러한 부분적으로 가수분해된 축합물은 예를 들면, 메틸 폴리실리케이트, 에틸 폴리실리케이트 또는 하기 구조식(1)의 유기실록산 올리고머이다:

화학 구조식(1)

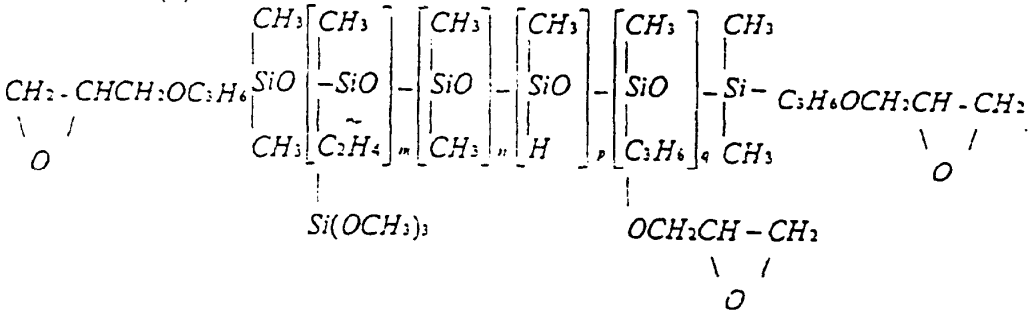


또한, 규소 원자와 결합된 알콕시 그룹을 함유하는 성분(C)는 예를 들면, 하기 일반식(2), (3) 및 (4)의 유기실록산일 수 있다.

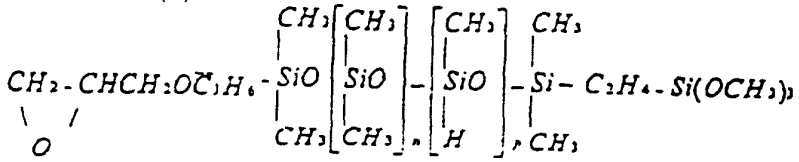
화학 일반식 (2)



화학 일반식 (3)



화학 일반식 (4)



상기식에서,

m은 1 이상의 정수이고,

n, p 및 q는 각각 0 이상의 정수이다.

또한, 성분(C)가 규소 결합 하이드록실 라디칼을 함유하는 경우, 성분(C)를 포함하는 유기실록산은 분자쇄의 양말단이 실란올 그룹으로 차단된 디유기실록산 올리고머, 예를 들면, 분자쇄의 양말단이 실란올 그룹으로 차단된 디메틸실록산 올리고머; 분자쇄의 양말단이 실란올 그룹으로 차단된 메틸 비닐 실록산과 디메틸 실록산의 공중합체 올리고머; 분자쇄의 양말단이 실란을 그룹으로 차단된 메틸페닐 실록산 올리고머 및 분자쇄의 양말단이 실란올 그룹으로 차단된 메틸비닐 실록산 올리고머를 포함할 수 있다.

본 발명의 조성물에 존재하는 성분(C)의 양은 성분(A) 100중량부당 0.1 내지 10중량부이다. 이는 성분(A) 100중량부당 배합되는 성분(C)의 양이 0.1 중량부 미만인 경우 수득된 조성물의 안정성이 저장 동안에 열화되고, 배합되는 양이 10중량부를 초과하는 경우 수득된 조성물이 저장 동안에 겔화되거나 경화되고, 수득된 실리콘 고무의 물리적 특성이 열화되기 때문이다.

성분(D)는 알루미나 미세 분말이다. 이것은 본 발명의 조성물이 경화되는 경우 조성물을 경화시키고 수득된 실리콘 고무에 높은 열 전도율을 제공하는 성분이다. 성분(D)는 평균 입자 직경이 10㎛ 미만인 구형 또는 비구형 알루미나 미세 분말(i) 5 내지 95중량% 및 평균 입자 직경이 10 내지 50㎛인 구형 또는 비구형 알루미나 미세 분말(ii) 95 내지 5 중량%로 이루어져 있다. 이들 두가지 유형의 분말 혼합물로 이루어진 알루미나 분말을 본 조성물에서 상기 언급된 성분(C)와 혼합하는 경우, 알루미나 미세 분말의 침전은 쉽게 일어나지 않고 침전된 알루미나 미세 분말의 재분산을 용이하게 한다. 본 발명의 바람직한 양태에서, 성분(D)의 알루미나 미세 분말은 유기규소 화합물로 처리된다. 알루미나 미세 분말의 표면 처리에 사용될 수 있는 유기규소 화합물은 예를 들면, 메틸 트리메톡시실란, 비닐 트리메톡시실란, 비닐 트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필 트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란, 3-아미노프로필 트리메톡시실란, 3-아미노프로필 트리에톡시실란 및 N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필 트리메톡시실란과 같은 알콕시 실란; 메틸 트리클로로실란, 디메틸 디클로로실란 및 트리메틸모노클로로실란과 같은 클로로실란; 헥사메틸 디실라잔 및 헥사메틸 사이클로트리실라잔과 같은 실라잔, 및 분자쇄의 양말단이 실란올 그룹으로 차단된 디메틸실록산 올리고머, 분자쇄의 양말단이 실란올 그룹으로 차단된 디메틸실록산과 메틸 비닐 실록산의 공중합체 올리고머, 분자쇄의 양말단이 실란올 그룹으로 차단된 메틸비닐 실록산 올리고머 및 분자쇄의 양 말단이 실란올 그룹으로 차단된 메틸페닐 실록산 올리고머와 같은 실록산 올리고머를 포함한다. 알루미나 미세 분말을 유기규소 화합물로 처리하는 적절한 방법은, 알루미나 미세 분말 및 유기규소를 직접 혼합하는 무수 처리 방법, 유기규소 화합물을 먼저 톨루엔, 메탄올 또는 헵탄과 같은 유기 용매와 혼합한 다음, 유기규소 화합물/유기 용매 혼합물을 알루미나 미세 분말과 혼합하는 습식처리 방법, 알루미나 미세 분말을 성분(A)와 유기규소 화합물의 혼합물에 배합시키는 제1 동일계 처리 방법, 및 알루미나 미세 분말을 먼저 성분(A)과 혼합한 다음 분말/성분(A) 혼합물을 유기규소 화합물과 혼합하는 제2 동일계 처리 방법을 포함하지만, 이로써 제한되지는 않는다.

본 발명에 존재하는 성분(D)의 양은 성분(A) 100중량부당 300 내지 1200중량부이다. 성분(D)의 양이 300부 미만인 경우, 조성물이 경화될 때 생성되는 실리콘 고무는 열 전도성이 충분하지 않다. 양이 1200부를 초과하는 경우, 생성되는 조성물의 점도가 현저하게 증가하고 취급성이 매우 악화된다.

성분(E), 즉 하이드로실릴화 반응 촉매가 조성물의 경화를 촉진시키는데 사용된다. 성분(E)는 예를 들면, 백금 미세 분말, 백금 블랙, 백금 함유 실리카 미세 분말, 백금 함유 활성탄, 염화백금산, 사염화 백금, 염화백금산의 알콜 용액, 백금과 올레핀 착체 및 백금과 알케닐 실록산(예: 디비닐 테트라메틸 디실록산)의 착체와 같은 백금 촉매, 팔라듐 촉매(예: 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐); 로듐 촉 매, 이들 금속 촉매 함유 실리콘 수지; 폴리스티렌 수지, 나일론 수지, 폴리카보네이트 수지와 같은 입자 직경이 10㎛ 미만인 열가소성 수지 분말일 수 있다.

당해 조성물에 사용되는 성분(E)의 양은 촉매적 양이다. 예를 들면, 성분(E)의 금속 원자의 양은 중량을 기준으로 하여 성분(A)에 대하여 0.1 내지 500ppm, 바람직하게는 1 내지 50ppm이어야 한다. 이는 양이 0.1ppm 미만인 경우 수득되는 조성물의 경화 속도가 저하되기 때문이다. 성분(E)의 양이 500ppm을 초과하는 경우에는 경제적이지 못하다.

본 발명의 조성물은 상기한 바와 같이 성분(A) 내지 성분(E)를 균일하게 혼합하여 제조한다. 상기 조성물에 사용될 수 있는 기타 임의의 성분은 예를 들면, 발연 실리카, 침강 실리카, 이산화 티탄, 카본 블랙, 알루미나, 석영 분말, 유리 섬유와 같은 무기 충전제 및 이들 충전제를 유기알콕시실란, 유기클로로실란 및 유기실라잔과 같은 유기규소 화합물로 표면 처리하여 수득되는 충전제를 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다. 실온에서 조성물의 취급성을 향상시키기 위해서 경화 억제제를 혼합하는 것이 바람직하다. 당해 경화 억제제는 예를 들면, 3-메틸-1-부틴-3-올, 3,5-디메틸-1-헥신-3-올 및 2-페닐-3-부틴-2-올과 같은 알킨 알콜; 3-메틸-3-펜텐-1-인 및 3,5-디메틸-3-헥센-1-인과 같은 에닌 화합물; 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라비닐 사이클로테트라실록산, 1,3,5,7-테트라메틸-1,3,5,7-테트라헥산일 사이클로테트라실록산 및 벤조트리아졸일 수 있다. 혼합되는 이들 경화 억제제의 양은 조성물의 중량을 기준으로 하여 10 내지 50,000ppm이어야 한다. 본 발명의 조성물은 하나 이상의 규소 결합 수소 원자 또는 규소 결합 알케닐 그룹을 함유 하는 유기폴리실록산, 규소 결합 수소 원자 또는 규소 결합 알케닐 그룹을 함유하지 않는 유기폴리실록산, 변형 경화 억제제, 저장 안정화제, 내열성 증가제, 난연제 또는 착색제를, 임의의 성분이 본 발명의 목적을 방해하지 않는 범위로 존재하는 한, 함유할 수도 있다.

본 발명의 열 전도성 실리콘 고무 조성물을 제조하는 방법에 있어서 특정 제한은 없다. 예를 들면, '로스(ROSS)' 혼합기 또는 유성형(planetary) 혼합기와 같은 혼합 장치를 사용하여 제조할 수 있다. '로스'는 찰스 로스 앤드 선 캄파니(Charles Ross and Son Company of Hauppauge, New York)의 등록 상표이다. 본 발명의 열 전도성 실리콘 고무 조성물의 열 전도성이 큰 실리콘 고무를 형성할 수 있다. 예를 들면, 이들은 트랜지스터, 집적회로 및 기억 소자등과 같은 전자 부품을 적재하기 위한 인쇄회로판 및 혼성 집적회로용 포팅제 및 접착제로서, 반도체 소자용 접착제로서 및 엔진 설치용 밀봉제로서 사용될 수 있다. 이러한 열 전도성 실리콘 고무 조성물을 경화시켜 수득한 실리콘 고무는 상기 시약을 형성할 수 있으며 열방출 시트로서 사용될 수 있다.

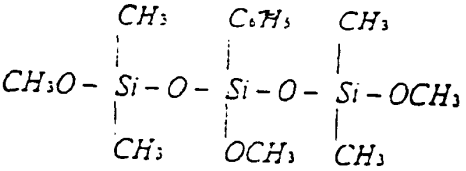
실시예

본 발명자는 다음의 실시예를 통해 본 발명의 열 전도성 실리콘 고무 조성물을 상세히 기술한다. 실시예에서 점도는 25℃에서 측정한 값이다. 열 전도성 실리콘 고무 조성물의 요변성은 간단한 원통형 회전 점도계(회전 점도계의 회전수는 가변적임)를 사용하여 점도 측정시에 측정되며, 이는 각 회전수에서 점도 측정값의 비율(3rpm에서 점도/6rpm에서 점도)로 나타낸다. 열 전도성 실리콘 고무 조성물의 열 안정성은 1개월 동안 냉온 보관(10℃)한 후의 조성물의 외관 및 재혼합 능력을 기준으로 평가한다. 실리콘 고무의 경도를 평가하기 위해, 열 전도성 실리콘 고무 조성물을 150℃에서 60분간 가열하고 수득된 실리콘 고무의 경도를, JIS K 6301에 명시되어 있는 바와 같은 JIS A 경도계를 사용하여 측정한다. 실리콘 고무의 열 전도성은, 열 전도성 실리콘 고무 조성물을 150℃에서 60분간 가열하고 수득된 실리콘 고무를 Shortherm QTM(제조원: Showa Denko Company, Ltd ; 비정상 열 방사방법)을 사용하여 측정한다.

실시예 1

점도가 100 cP이고 분자쇄의 양말단이 디메틸비닐실록산 그룹으로 차단된 디메틸폴리실록산 100중량부, 점도가 5 cP이고 분자쇄의 측쇄가 규소 원자와 결합된 수소 결합을 평균 3개 함유하는, 양말단이 트리메틸실록시 그룹으로 차단된 디메틸실록산과 메틸하이드로겐 실록산의 공중합체 5중량부, 점도가 12 cP인 하기 구조식(5)의 유기실록산 올리고머 1중량부, 평균 입자 직경이 9㎛인 구형 알루미나 미세 분말 400중량부, 평균 입자 직경이 25㎛인 비구형 알루미나 미세 분말 200중량부, 1,1,3,3-테트라메틸-1,3-디비닐디실록산의 백금 착체(분자쇄의 양말단이 전술한 디메틸비닐 실록산 그룹으로 차단된 디메틸폴리실록산에 대한 백금 금속 원자의 양은 5ppm이다) 및 2-페닐-3-부틴-2-올 0.1중량부를 로스 혼합기를 사용하여 균일하게 혼합하여 열 전도성 실리콘 고무 조성물을 제조한다. 표 1은 열 전도성 실리콘 고무 조성물의 저장 안정성과 이를 경화시켜 수득한 실리콘 고무의 열 전도성을 나타낸다.

화학 구조식 (5)



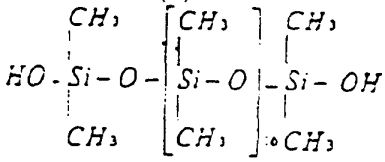
실시예 2

실시예 1에서 사용된 유기실록산 올리고머 3중량부를 혼합하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 열 전도성 실리콘 고무 조성물을 제조한다. 표 1은 상기 열 전도성 실리콘 고무 조성물의 저장 안정성과 이를 경화시켜 수득한 실리콘 고무의 열 전도성을 나타낸다.

실시예 3

실시예 1의 유기실록산 올리고머 대신에 분자쇄의 양말단이 실란올 그룹으로 차단된, 점도가 40 cP인 하기 구조식(6)의 디메틸실록산 올리고머 1중량부를 혼합하는 것을 제외하고는, 실시예 1에서와 동일한 방법으로 열 전도성 실리콘 고무 조성물을 제조한다. 표 1은 상기 열 전도성 실리콘 고무 조성물의 저장 안정성과 이를 경화시켜 수득한 실리콘 고무의 열 전도성을 나타낸다.

화학 구조식 (6)



비교 실시예 1

실시예 1에서 사용된 유기실록산 올리고머를 혼합하지 않는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 열 전도성 실리콘 고무 조성물을 제조한다. 표 1은 상기 열 전도성 실리콘 고무 조성물의 저장 안정성과 이를 경화시켜 수득한 실리콘 고무의 열 전도성을 나타낸다.

비교 실시예 2

실시예 1에서 사용된 평균 입자 직경이 9㎛인 구형 알루미나 미세 분말 400중량부 및 평균 입자 직경이 25㎛인 비구형 알루미나 미세 분말 200중량부 대신에 평균 입자 직경이 25㎛인 비구형 알루미나 미세 분말 600중량부를 혼합하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 열 전도성 실리콘 고무 조성물을 제조한다. 표 1은 상기 열 전도성 실리콘 고무 조성물의 저장 안정성과 이를 경화시켜 수득된 실리콘 고무의 열 전도성을 나타낸다.

비교 실시예 3

실시예 1에서 사용된 유기실록산 올리고머 대신에 3-글리시독시프로필 트리메톡시실란 1중량부를 혼합하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 열 전도성 실리콘 고무 조성물을 제조한다. 표 1은 상기 열 전도성 실리콘 고무 조성물의 저장 안정성과 이를 경화시켜 수득한 실리콘 고무의 열 전도성을 나타낸다.

[표 1]

	본 발명			비교 실시예		
열전도성 실리콘 고무 조성물 점도 (poise)	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 1	실시예 2	실시예 3
3rpm에서의 점도	400	950	1050	180	230	170
6rpm에서의 점도	260	700	700	160	190	150
요변성	1.5	1.4	1.5	1.1	1.2	1.1
저장 안정성 1개월 냉온 저장후의 외관	상부에 매우 약간의 투명 액상층이 형성되고 하부에 매우 약간의 알루미나 미세 분말층이 침전된다			상부에 투명한 액상층과 하부에 침전된 알루미나 미세 분말층을 분명하게 구별할 수 있다.		
재혼합능	전체는 쉽게 혼합될 수 있고 하부에 침전된 알루미나 미세 분말층은 쉽게 재혼합될 수 있다.			하부에 침전된 알루미나 미세 분말층은 균일하게 재혼합하기 어려울 정도로 매우 단단하다.		
실리콘 고무 경도 (JIS A)	82	80	82	80	81	80
열 전도성 (cal/cm · sec℃)	3.5×10^{-3}	3.5×10^{-3}	3.5×10^{-3}	3.5×10^{-3}	2.9×10^{-3}	3.5×10^{-3}

실시예 4

실시예 1에서 사용된 평균 입자 직경이 9㎛인 구형 알루미나 미세 분말 400중량부 및 평균 입자 직경이 25㎛인 비구형 알루미나 미세 분말 200중량부 대신에, 평균 입자 직경이 9㎛인 비구형 알루미나 미세 분말 300중량부 및 평균 입자 직경이 2㎛인 구형 알루미나 미세 분말 300중량부를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 열 전도성 실리콘 고무 조성물을 제조한다. 표 2는 상기 열 전도성 실리콘 고무 조성물의 저장 안정성과 이를 경화시켜 수득된 실리콘 고무의 열 전도성을 나타낸다.

비교 실시예 4

실시예 4에서 사용된 유기실록산 올리고머를 혼합하지 않는 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 열 전도성 실리콘 고무 조성물을 제조한다. 표 2는 상기 열 전도성 실리콘 고무 조성물의 저장 안정성과 이를 경화시켜 수득한 실리콘 고무의 열 전도성을 나타낸다.

실시예 5

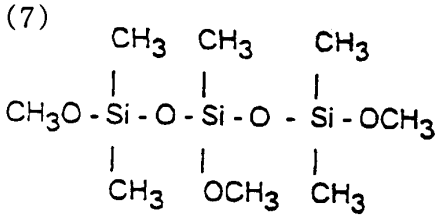
실시예 1에서 사용된 평균 입자 직경이 9㎛인 구형 알루미나 미세 분말 400중량부 및 평균 입자 직경이 25㎛인 비구형 알루미나 미세 분말 200중량부 대신에 평균 입자 직경이 9㎛인 구형 알루미나 미세 분말 400중량부 및 평균 입자

직경이 20μm인 구형 알루미나 미세 분말 200중량부를 혼합하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 열 전도성 실리콘 고무 조성물을 제조한다. 표 2는 상기 열 전도성 실리콘 고무 조성물의 저장 안정성과 이를 경화시켜 수득된 실리콘 고무의 열 전도성을 나타낸다.

실시예 6

점도가 100 cP이고, 분자쇄의 양 말단이 디메틸비닐실록산으로 차단된 디메틸폴리실록산 100중량부, 헥사메틸디실라잔 5중량부 및 물 1중량부를 미리 로스 혼합기속에서 혼합한 다음, 평균 입자 직경이 9μm인 구형 알루미나 미세 분말 400중량부 및 평균 입자 직경이 25μm인 비구형 알루미나 미세 분말 200중량부를 실온에서 균일하게 혼합한다. 이후에 , 생성물을 150℃ 및 10mmHg의 감압하에 가열하면서, 미반응된 헥사메틸디실라잔, 물 및 암모니아와 같은 부산물을 제거하면서 혼합 한다. 이어서, 실온으로 냉각시키고, 점도가 5 cP이고 분자쇄의 측쇄에서 규소 원자와 결합된 평균 3개의 수소 원자를 함유하고 분자쇄의 양말단이 트리메틸실록산 그룹에 의해 차단된 디메틸실록산 및 메틸하이드로겐실록산으로 구성되는 공중합체 5중량부, 점도가 12cP인 하기 구조식(7)의 유기실록산 올리고머 1중량부, 1,1,3,3-테트라메틸-1,3-디비닐디실록산 백금착체(분자쇄의 양말단이 상기한 바와 같은 디메틸비닐실록산 그룹에 의해 차단된 디메틸폴리실록산에 대한 백금 금속 원자의 양은 5ppm이다) 및 2-페닐-3-부틴-2-올 0.1중량부를 균일하게 혼합한다. 표 2는 상기 열 전도성 실리콘 고무 조성물의 저장 안정성 및 이를 경화시켜 수득한 실리콘 고무의 열 전도성을 나타낸다.

화학 구조식(7)



[표 2]

	본 발명			비교 실시예
열 전도성 실리콘 고무 조성물의 점도 (poise)	실시예 4	실시예 5	실시예 6	비교 실시예 4
3rpm에서의 점도	360	390	380	170
6rpm에서의 점도	250	280	250	150
요변성	1.4	1.4	1.5	1.1
저장 안정성 1개월 동안 냉온보관한 후의 외관	상부에 매우 약간의 투명 액상층이 형성되고 하부에는 매우 약간의 알루미나 미세 분말층이 침전된다.			상부의 투명한 액체층과 하부의 침전된 알루미나 미세 분말층은 뚜렷이 구별된다
재혼합능	전체는 쉽게 혼합될 수 있고 하부에 침전된 알루미나 미세 분말층은 쉽게 재혼합될 수 있다.			하부의 침전된 알루미나 미세 분말층은 극히 경화되어 있어서 균일하게 재혼합되기가 어렵다.
실리콘 고무 경도 (JIS A)	82	81	81	81
열 전도성 (cal/cm·sec℃)	3.2×10^{-3}	3.3×10^{-3}	3.5×10^{-3}	3.2×10^{-3}

본 발명의 열 전도성 실리콘 고무 조성물은 열 전도성이 높은 실리콘 고무를 제조하기 위해 다량의 알루미나 미세 분말을 혼합하더라도 알루미나 미세 분말이 쉽게 침전되지 않고 침전되더라도 쉽게 균일하게 재분산될 수 있음을 특징으로 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

분자당 평균 2개 이상의 규소 결합 알케닐 그룹을 함유하는 유기폴리실록산(A) 100중량부,
분자당 평균 2개 이상의 규소 결합 수소 원자를 함유하는 유기수소폴리실록산(B) 0.1 내지 50중량부,
하이드록실 그룹 및 알콕시 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 규소 결합 라디칼을 분자당 평균 1개 이상 함유하는 유기실록산(C) 0.1 내지 10중량부,
평균 입자 직경이 10μm 이하인 제1 미세 분말(i) 5 내지 95중량부와 평균 입자 직경이 10 내지 50μm인 제2 미세 분말(ii) 95 내지 5중량부를 포함(여기서, 제1 미세 분말과 제2 미세 분말은 구형 미세 분말 및 비구형 미세 분말로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택된다)하는 알루미나 미세 분말(D) 300 내지 1200중량부 및
하이드로실릴화 반응 촉매(E)를 촉매량으로 포함하는, 열 전도성 실리콘 고무 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 성분(D)가 유기규소 화합물로 표면처리된 알루미나 미세 분말인 열 전도성 실리콘 고무 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서, 성분(A)의 규소 결합 알케닐 그룹이 비닐, 알릴, 부테닐, 펜테닐, 헥세닐 및 헵테닐 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 열 전도성 실리콘 고무 조성물.

청구항 4.

제3항에 있어서, 성분(A)의 규소 결합 알케닐 그룹이 비닐 그룹인 열전도성 실리콘 고무 조성물.

청구항 5.

제1항에 있어서, 성분(A)의 25℃에서의 점도가 10 내지 500,000cP인 열 전도성 실리콘 고무 조성물.

청구항 6.

제5항에 있어서, 성분(A)의 25℃에서의 점도가 50 내지 100,000cP인 열 전도성 실리콘 고무 조성물.

청구항 7.

제1항에 있어서, 성분(B)인 유기수소폴리실록산이 알킬, 아릴, 아르알킬 및 할로겐화 알킬 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택된 규소 결합 유기 그룹을 함유하는 열 전도성 실리콘 고무 조성물.

청구항 8.

제7항에 있어서, 성분(B)인 유기수소폴리실록산의 규소 결합 유기 그룹이 메틸 및 페닐 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 열 전도성 실리콘 고무 조성물.

청구항 9.

제1항에 있어서, 성분(B)의 25℃에서의 점도가 1 내지 500,000cP인 열 전도성 실리콘 고무 조성물.

청구항 10.

제9항에 있어서, 성분(B)의 25℃에서의 점도가 5 내지 100,000cP인 열 전도성 실리콘 고무 조성물.

청구항 11.

제1항에 있어서, 성분(C)인 유기실록산이 규소 결합 알콕시 그룹을 평균 1개 이상 함유하는 열 전도성 실리콘 고무 조성물.

청구항 12.

제11항에 있어서, 성분(C)인 유기실록산의 규소 결합 알콕시 그룹이 메톡시, 에톡시, 프로폭시 및 부톡시 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 열 전도성 실리콘 고무 조성물.

청구항 13.

제12항에 있어서, 성분(C)인 유기실록산의 규소 결합 알콕시 그룹이 메톡시 그룹인 열 전도성 실리콘 고무 조성물.

청구항 14.

제1항에 있어서, 성분(C)인 유기실록산의 25℃에서의 점도가 3 내지 2,000cP인 열 전도성 실리콘 고무 조성물.