



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년10월25일
(11) 등록번호 10-0989031
(24) 등록일자 2010년10월14일

(51) Int. Cl.
C08L 53/00 (2006.01) C09K 3/00 (2006.01)
C08F 299/08 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-7013740(분할)
(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년03월18일
심사청구일자 2010년07월20일
(85) 번역문제출일자 2010년06월21일
(65) 공개번호 10-2010-0075699
(43) 공개일자 2010년07월02일
(62) 원출원 특허 10-2004-7016340
원출원일자(국제출원일자) 2003년03월18일
심사청구일자 2008년03월17일
(86) 국제출원번호 PCT/US2003/008097
(87) 국제공개번호 WO 2003/087221
국제공개일자 2003년10월23일
(30) 우선권주장
10/122,526 2002년04월12일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
EP01067164 A1
US06051216 A1
US06096414 A1

(73) 특허권자
다우 코닝 코포레이션
미국 미시간주 48686-0994 미드랜드 웨스트 살츠
버그 로드 2200 피.오.박스 994
(72) 발명자
바그와가르 도랍
미국 미시간주 48603 사기나우 처칠 레인 2850
모지카 앤드류
미국 미시간주 48623 프리랜드 다운스 코트 7700
웅웬 김마이 터
미국 미시간주 48640 미들랜드 나코마 5501
(74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 5 항

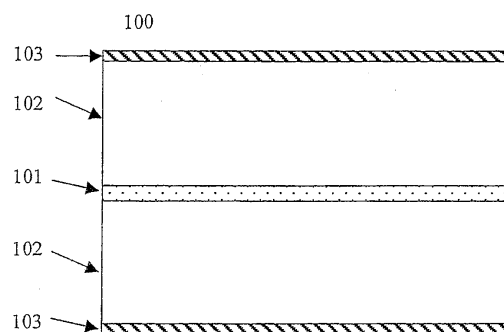
심사관 : 김수미

(54) 열 전도성 상 전이 물질

(57) 요약

본 발명의 상 전이 조성물은 실리콘-유기 블록 공중합체 및 열 전도성 충전제를 포함한다. 당해 조성물은 전자 소자에서 열 인터페이스 재료로서 사용될 수 있다. 당해 조성물은 목적하는 상 전이 온도를 갖도록 제조된다.

대표도 - 도1



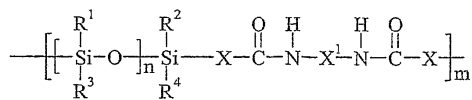
특허청구의 범위

청구항 1

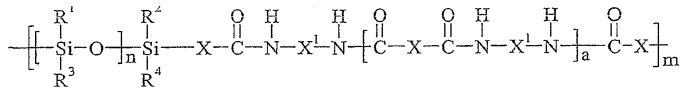
- (A) 화학식 1의 단위를 포함하는 제1 실리콘-유기 블록 공중합체와 화학식 2의 단위를 포함하는 제2 실리콘-유기 블록 공중합체로 이루어진 그룹으로부터 선택된 실리콘-유기 블록 공중합체인 매트릭스,
- (B) 열 전도성 충전제,
- (C) 임의로 화학식 3의 알콕시실란을 포함하는 처리제,
- (D) 임의로 산화방지제,
- (E) 임의로 촉매 억제제,
- (F) 임의로 실리콘 수지, 실리콘 왁스 또는 이들의 배합물,
- (G) 임의로 비히클,
- (H) 임의로 습윤제,
- (I) 임의로 소포제,
- (J) 임의로 안료,
- (K) 임의로 난연제,
- (L) 임의로 스페이서,
- (M) 임의로 저융점 금속 충전제 및
- (N) 임의로 강화 충전제
- 를 포함하고,

이때 성분(A) 및 성분(B)를 각각 조성물의 4 내지 60중량% 및 40 내지 96중량%로 포함하는, 열 인터페이스 재료로서 사용되는 조성물.

화학식 1



화학식 2



위의 화학식 1 및 2에서,

n은 1 내지 700이고,

m은 1 내지 300이며,

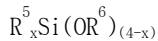
a는 1 내지 60이고,

X는 2가 탄화수소 그룹이며,

X¹은 2가 유기 그룹이고,

R¹, R², R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 실록산을 포함하는 쇠, 및 페닐이며, 여기서, 페닐은 메틸 및 에틸로부터 독립적으로 선택된 1 내지 3개의 라디칼로 임의로 치환될 수 있다.

화학식 3



위의 화학식 3에서,

R^5 는 치환되지 않은 탄소수 1 내지 50의 1가 탄화수소 그룹이고,

각각의 R^6 은 독립적으로, 탄소수 1 내지 4의 치환되지 않은 포화 탄화수소 그룹이며,

x는 1, 2 또는 3이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 제1 실리콘-유기 블록 공중합체에서 n이 10 내지 500이고, m이 1 내지 300이며, X가 탄소수가 1 내지 30이며, X^1 이 (i) 하이드록시, (ii) 탄소수 3 내지 8의 사이클로알킬 그룹, (iii) 탄소수 1 내지 3의 알킬 그룹으로부터 각각 독립적으로 선택된 1 내지 3개의 라디칼, 치환되지 않은 페닐 그룹 및 탄소수 1 내지 3의 알킬 그룹으로부터 각각 독립적으로 선택된 1 내지 3개의 라디칼로 치환된 페닐 그룹, (iv) 탄소수 1 내지 3의 하이드록시알킬 그룹 및 (v) 탄소수 1 내지 6의 알킬 아미노 그룹 중의 하나 이상으로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 40의 2가 탄화수소 그룹이고, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 가 각각 독립적으로 메틸 또는 에틸인 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 제2 실리콘-유기 블록 공중합체에서 n이 10 내지 500이고, m이 50 내지 300이며, X가 탄소수가 1 내지 30이며, X^1 이 (i) 하이드록시, (ii) 탄소수 3 내지 8의 사이클로알킬 그룹, (iii) 탄소수 1 내지 3의 알킬 그룹으로부터 각각 독립적으로 선택된 1 내지 3개의 라디칼, 치환되지 않은 페닐 그룹 및 탄소수 1 내지 3의 알킬 그룹으로부터 각각 독립적으로 선택된 1 내지 3개의 라디칼로 치환된 페닐 그룹, (iv) 탄소수 1 내지 3의 하이드록시알킬 그룹 및 (v) 탄소수 1 내지 6의 알킬 아미노 그룹 중의 하나 이상으로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 40의 2가 탄화수소 그룹이고, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 가 각각 독립적으로 메틸 또는 에틸인 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 성분(B)가 질화알루미늄, 산화알루미늄, 티탄바륨, 산화베릴륨, 질화붕소, 다이아몬드, 흑연, 산화마그네슘, 금속 입자, 탄화규소, 탄화텅스텐, 산화아연 또는 이들의 배합물을 포함하는 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 성분(D)가 존재하며, 페놀계 산화방지제 또는 페놀계 산화방지제와 안정제와의 배합물을 포함하는 조성물.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 열 전도성 상 전이 조성물(PCC: phase change composition), 이의 제조방법 및 이의 용도에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 실리콘-유기 블록 공중합체 및 열 전도성 충전제를 포함하는 PCC에 관한 것이다. PCC는 열 인터페이스 재료(TIM: thermal interface material)로서 사용될 수 있다.

배경기술

[0002] 반도체, 트랜지스터, 집적 회로(IC: integrated circuit), 개별 소자 및 당해 기술분야에 공지되어 있는 기타 부품과 같은 전자 부품은 정상 작동 온도에서 또는 정상 작동 온도 범위내에서 작동하도록 설계되어 있다. 그러나, 전자 부품이 작동함에 따라 열이 발생한다. 열이 충분히 제거되지 않으면, 전자 부품이 이의 정상 작동 온도를 상당히 초과하는 온도에서 작동할 것이다. 과도한 온도는 전자 부품의 성능 및 이와 관련한 소자의 작

동에 불리한 영향을 끼칠 수 있으며, 고장 사이의 평균 시간에 부정적인 영향을 끼칠 수 있다.

- [0003] 이러한 문제들을 피하기 위해, 전자 부품으로부터 방열판(heat sink)으로 열을 전도시켜 열을 제거할 수 있다. 이후, 방열판은 대류 또는 방사선 기술과 같은 임의의 편리한 수단에 의해 냉각시킬 수 있다. 열 전도 동안, 전자 부품과 방열판 사이의 표면 접촉에 의해 또는 전자 부품과 TIM을 갖는 방열판의 접촉에 의해, 열은 전자 부품으로부터 방열판으로 전달될 수 있다. 매질의 열 임피던스가 낮을수록 전자 부품으로부터 방열판으로의 열 이동이 증가한다.
- [0004] 전자 부품의 표면과 방열판의 표면은 통상적으로 완전히 매끄럽지 않아서, 표면들 사이의 완전한 접촉을 성취하기가 어렵다. 불량한 열 전도체인 공기 공간이 표면들 사이에 나타나서 임피던스를 증가시킨다. 당해 공간은 표면 사이에 TIM을 삽입함으로써 충전될 수 있다.
- [0005] 몇 가지 시판중인 TIM은 열 전도성 충전제로 충전된 유기 중합체 또는 엘라스토머이다. 그러나, 엘라스토머는 경화되지 않은 상태로 도포하기 어려울 수 있으며, 충분히 접촉되지 않거나 도포 전에 경화되는 경우 표면과 잘 맞지 않을 수 있다는 단점이 있다. 중합체는, 도포 후에 중합체가 공간으로부터 유출될 수 있다는 단점이 있다. 또한, 몇 가지 중합체는 충분한 열 전도성이 부족하다는 단점이 있을 수 있다.
- [0006] 또한, 전도성 충전제를 갖는 실리콘 그리스가 TIM으로서 제안되어 왔다. 그러나, 그리스는 도포하기 곤란할 수 있으며 도포 후에 공간으로부터 유출될 수 있다는 단점이 있다.
- [0007] PCC를 TIM으로서 사용하는 것이 제안되어 왔다. PCC가 저온에서 고체로 제조될 수 있고 상 전이 온도에서 변형될 수 있기 때문에, PCC는 상기 문제들의 해결에 유리하다. 상 전이 온도는 전자 부품의 정상 작동 온도와 동일하거나 그 이상일 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] PCC는 유기 물질, 예를 들면, 왁스 및 전도성 충전제를 포함할 수 있다. 그러나, 유기 왁스는, 전자 부품이 작동하는 동안, 유기 왁스의 도포 후에 공간으로부터 유출될 수 있다는 단점이 있다. 또한, 유기 왁스는 실온에서 취성일 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명은 상 전이 조성물(PCC), 이의 제조방법 및 용도에 관한 것이다. PCC는 매트릭스와 열 전도성 충전제를 포함한다. 매트릭스는 실리콘-유기 블록 공중합체를 포함한다.

도면의 간단한 설명

- [0010] 도 1은 본 발명에 따르는 인터페이스 재료이다.
- 도 2는 본 발명에 따르는 소자이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

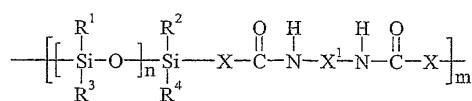
- [0011] 모든 양, 비 및 퍼센트는, 별도의 언급이 없는 한, 중량을 기준으로 한다. 다음은 본원에 사용한 정의에 대한 목록이다.
- [0012] [정의 및 용어의 사용]
- [0013] "A" 및 "an"은 각각 하나 이상을 의미한다.
- [0014] "알킬"은 포화 탄화수소 그룹을 의미한다.

- [0015] "배합"은 임의의 방법에 의해 2개 이상의 종류를 함께 포함하고 있음을 의미한다.
- [0016] "공중합체"는 2개 이상의 상이한 단량체로부터 제조된 중합체를 의미한다. 공중합체에는 단지 2개의 상이한 단량체로부터 제조된 중합체를 포함하지만, 이로써 제한되지 않는다.
- [0017] "상 전이 온도"는 고체인 결정성 또는 유리질 상으로부터, 분자간 쇠 회전을 나타냄을 특징으로 하는 반고체 상으로 전이되었음을 입증하는 온도 또는 온도 범위를 의미한다.
- [0018] "실리콘-유기 블록 공중합체"는 하나 이상의 Si-O-Si-R-Si 결합(여기서, R은 유기 그룹을 나타낸다)을 갖는 물질을 의미한다.
- [0019] "치환된"이라는 용어는 탄소원자에 결합되어 있는 하나 이상의 수소원자가 또 다른 치환체로 대체되었음을 의미한다.
- [0020] "처리된 표면"은 충전제 입자상의 모든 또는 일부 반응성 그룹들이 임의의 편리한 화학적 또는 비반응성 수단에 의해 반응성이 감소되었음을 의미한다.
- [0021] 본 발명은 상 전이 조성물(PPC)에 관한 것이다. PPC는 실리콘-유기 블록 공중합체를 포함하는 매트릭스(A), 열전도성 충전제(B), 임의로 처리제(C) 및 임의로 산화방지제(D)를 포함한다.
- [0022] PPC는 상 전이 온도를 갖도록 제조된다.

매트릭스

- [0024] 성분(A)는 PPC에서 성분을 결합시키는 매트릭스이다. 성분(A)는 실리콘-유기 블록 공중합체를 포함한다. PPC는 성분(A)를 4% 이상 또는 5% 이상 포함할 수 있다. PPC는 성분(A)를 60% 이하, 50% 이하, 20% 이하 또는 10% 이하 포함할 수 있다. 실리콘-유기 블록 공중합체는 당해 기술분야에 공지되어 있으며 시판중이다.
- [0025] 적합한 실리콘-유기 블록 공중합체는 실리콘 아크릴레이트 블록 공중합체, 실리콘-아미드 블록 공중합체, 실리콘-에폭시 블록 공중합체, 실리콘-에테르 블록 공중합체, 실리콘-이미드 블록 공중합체, 실리콘-스티렌 블록 공중합체, 실리콘-우레탄 블록 공중합체, 실리콘-우레아 블록 공중합체, 실리콘-비닐에테르 블록 공중합체, 이들의 배합물 및 기타 화합물을 포함한다. 실리콘-유기 블록 공중합체 및 이의 제조방법은 당해 기술분야에 공지되어 있으며, 예를 들면, 문헌[참조: Bogdan C. Simionescu, Valeria Harabagiu and Cristofor I. Simionescu, "Siloxane-Containing Polymers" in The Polymeric Materials Encyclopedia, CRC Press, Inc., 1996; James E. McGrath, "Research on Thermoplastic Elastomers" in Thermoplastic Elastomers, A Comprehensive Review, Edited by N. R. Legge, G. Holden, H. E. Schroeder, Hanser Publishers, 1987; Bruce Hardman and Arnold Torkelson, "Silicones" in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Edited by H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, J. I. Kroschwitz, John Wiley & Sons, 1989, vol. 15, page 243; and I. Yilgor, J. S. Riffle, G. L. Wilkes and J. E. McGrath, "Polymer Bulletin", 8,535-542(1982)]을 참조한다. 또한, 실리콘-유기 블록 공중합체 및 이의 제조방법은 미국 특허 제33,141호, 제4,558,110호, 4,631,329호 및 제4,793,555호에 기재되어 있다. 실리콘-우레탄 블록 공중합체 및 실리콘-아미드 블록 공중합체, 및 이들의 제조방법은 미국 특허 제4,501,861호, 제4,604,442호, 제5,981,680호 및 제6,051,216호에 기재되어 있다.
- [0026] 실리콘-아미드 블록 공중합체의 예로는 화학식 1의 단위를 포함하는 화합물이 있다.

화학식 1



[0027]

- [0028] 하첨자 n은, 화학식 1에 나타난 바와 같은 실록산 단위의 중합도에 대한 평균값이며, 당해 평균값은 화학식 1의 모든 단위에서 모든 실록산 분획을 기본으로 하는 평균 수이다. 개별적인 n 값을 변형시킬 수 있다. 하첨자 n은 1 이상, 10 이상, 12 이상 또는 15 이상이다. 하첨자 n은 700 이하, 500 이하, 50 이하, 45 이하, 30 이하

또는 18 이하이다.

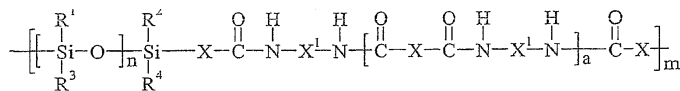
- [0029] 하첨자 m 은 1 이상, 4 이상, 45 이상, 55 이상 또는 60 이상이다. 하첨자 m 은 300 이하, 200 이하, 125 이하 또는 80 이하일 수 있다. 이론에 한정시키고자 하는 것은 아니지만, m 값이 증가하면 실리콘-유기 블록 공중합체의 용융 점도가 증가하여, 그 결과 PCC의 용융 점도(PCC의 상 전이 온도를 초과하는 온도로 가열하는 경우의 PCC의 점도)가 증가하는 것으로 사료된다. m 값의 상한치는, PCC가 작동 온도 및 압력 조건하에 적용될 기관을 순응시키고 습기를 제거하도록 하는 용융 점도를 제공하는 값으로 제한될 수 있다.
- [0030] X 는 2가 탄화수소 그룹이다. X 는 측쇄 또는 직쇄일 수 있다. X 는 포화될 수 있다. X 는 탄소수가 1 이상 또는 3 이상이다. X 는 탄소수가 30 이하 또는 10 이하일 수 있다.
- [0031] X^1 은 2가 유기 그룹이다. X^1 은 2가 탄화수소 그룹일 수 있다. X^1 에 대한 2가 탄화수소 그룹은 측쇄 또는 직쇄일 수 있다. X^1 에 대한 2가 탄화수소 그룹은 탄소수가 1 이상 또는 2 이상이다. X^1 에 대한 2가 탄화수소 그룹은 탄소수가 40 이하, 20 이하, 10 이하 또는 6 이하이다.
- [0032] X^1 에 대한 2가 탄화수소 그룹은 치환되지 않거나 치환될 수 있다. X^1 에 대한 2가 탄화수소 그룹은, 예를 들면, (i) 하이드록시, (ii) 탄소수 3 내지 8의 사이클로알킬 그룹, (iii) 탄소수 1 내지 3의 알킬 그룹으로부터 각각 독립적으로 선택된 1 내지 3개의 라디칼, 치환되지 않은 페닐 그룹 및 탄소수 1 내지 3의 알킬 그룹으로부터 각각 독립적으로 선택된 1 내지 3개의 라디칼로 치환된 페닐 그룹, (iv) 탄소수 1 내지 3의 하이드록시알킬 그룹 및 (v) 탄소수 1 내지 6의 알킬 아미노 그룹 중의 하나 이상으로 치환될 수 있다.
- [0033] X^1 에 대한 2가 유기 그룹은 (i) 1 내지 3개의 아미드 결합, (ii) 포화된 탄소수 5 또는 6의 사이클릭 2가 포화 탄화수소 그룹 및 (iii) 탄소수 1 내지 3의 알킬 그룹으로부터 각각 독립적으로 선택된 1 내지 3개의 라디칼로 임의로 치환된 페닐렌 중의 하나 이상을 함유하는 탄화수소쇄를 포함할 수 있다.
- [0034] X^1 은 화학식 $R^{20}T(R^{21})R^{22}$ [여기서, R^{20} 및 R^{22} 는 탄소수 1 내지 10의 2가 탄화수소 그룹이고, R^{21} 은 탄소수 1 내지 10의 1가 또는 2가 탄화수소 그룹이며, 이들 그룹은 서로 독립적이고, T 는 $C(R)$ (여기서, R 은 수소, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , 또는 3가 N, P 또는 Al일 수 있다)이며, 본원 명세서에서 언급하는 2가 및 3가는 특정 예에서 적합하게는 측쇄, 가교결합 등으로 이해되고 받아들여져야 한다]의 그룹일 수 있다.
- [0035] R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 할로젠화 알킬 그룹(예를 들면, 트리플루오로프로필), 실록산을 포함하는쇄(예를 들면, 폴리디메틸실록산 또는 실록산계 폴리아미드) 및 페닐(여기서, 페닐은 메틸 및 에틸로부터 독립적으로 선택된 1 내지 3개의 라디칼로 임의로 치환될 수 있다)이다. 또한, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 각각 메틸 및 에틸로부터 선택된다. 또한, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 각각 메틸이다.
- [0036] X , X^1 , n , R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 에 대한 각각의 값은 (화학식 1의 m 단위 사이의 임의의 값을 포함할 있는) 실리콘-아미드 블록 공중합체의 각각의 단위에 대해 동일하거나 상이할 수 있다. 이러한 변형은 화학식 1의 각각의 m 단위 내의 X 그룹에 대해 존재할 수 있거나 존재하지 않을 수 있다. 각각의 X^1 그룹은 지방족 또는 방향족이거나 이들 둘 다일 수 있다.
- [0037] 화학식 1과 관련하여 사용되는 경우, 별도의 언급이 없는 한, "실록산 그룹"은 화학식
$$\begin{array}{c} R^{30} \\ | \\ (-Si-O-), \\ | \\ R^{31} \end{array}$$
 (여기서, R^{30} 및 R^{31} 은 각각 독립적으로 유기 잔기로부터 선택되고, 각각의 R^{30} 및 R^{31} 은 탄소-규소 결합에 의해 규소에 연결된다)와 같은 실록산 단위를 갖는 그룹을 나타낸다. 또한, 화학식 1에서, X 및 X^1 에서의 탄소수는 임의의 분획 또는 치환체에서 탄소원자를 포함하지 않는다. 또한, 실리콘-아미드 블록 공중합체는 주쇄에 실록산 부분을 가지며, 펜던트 부분 또는 측쇄 부분에 실록산 부분을 임의로 가질 수 있다.
- [0038] 화학식 1의 허용가능한 변형은 (화학식 1의 m 단위와 심지어 X 그룹 사이에서의 변형을 포함할 수 있는) n , X , X^1 , R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 의 각종 값이 하나의 중합체성 분자에서 발생하는 실리콘-아미드 블록 공중합체(여기서, 이

러한 단위의 연속성은 선택적이거나, 랜덤하거나 차단될 수 있다)(1), 실리콘-아미드 블록 공중합체(2) 및 실리콘-아미드 블록 공중합체(1)와 트리스(2-아미노에틸)아민과 같은 유기 트리아민 또는 고급 아민에서 유기 디아민을 부분적으로 치환시켜 측쇄 또는 가교결합된 분자를 생성하는 실리콘-아미드 블록 공중합체(2)와의 물리적 블렌드 또는 선택적인 블록 공중합체(3) 또는 이들의 배합물을 포함한다.

[0039] 화학식 1은 교차 블록 공중합체 또는 (AB)_m형 공중합체이다. 화학식 1의 공중합체의 말단차단(endblocking) 방법에 따라, 화학식 1의 공중합체는 B(AB)_m 또는 A(BA)_m형 공중합체일 수 있다. 화학식 1의 공중합체는 아미드 그룹, 삼치환된 실리콘 그룹 또는 이들 둘 다로 말단차단될 수 있다.

[0040] 또한, 본 발명에 사용하기에 적합한 실리콘-아미드 블록 공중합체는 화학식 2의 단위를 포함할 수 있다.

화학식 2



[0041]

[0042] 위의 화학식 2에서,

[0043] X, X¹, R¹, R², R³, R⁴, n 및 m은 화학식 1에 대해 위에서 정의한 바와 같다.

[0044] a/m의 몰 비는 0.1 이상이다. 하첨자 a는 아미드 분획의 축합 화학에 의한 쇠 연장 정도에 대한 평균값을 나타낸다. 하첨자 a가 0이라면, 화학식 2의 구조는 화학식 1로 되돌아간다. 하첨자 a는 1이상, 2 이상 또는 10 이상이다. 하첨자 a는 60 이하 또는 55 이하이다. 개별적인 a 값을 변형시킬 수 있다. 화학식 2는 선택적인 블록 공중합체 또는 (AB)_m형 공중합체이다. 화학식 2의 공중합체의 말단차단 방법에 따라, 화학식 2의 공중합체는 B(AB)_m 또는 A(BA)_m형 공중합체일 수 있다. 화학식 2의 공중합체는 아미드 그룹, 삼치환된 실리콘 그룹 또는 이들 둘 다로 말단차단될 수 있다.

[0045] 화학식 2의 실리콘-아미드 블록 공중합체는 일본 특허 제63230781호, 국제 공개특허공보 제WO 2001/68363호 및 미국 특허 제4,283,346호에 기재되어 있는 바와 같이 먼저 축합 화학을 사용하여 디아미드를 개질시킨 다음, 미국 특허 제5,981,680호 및 미국 특허 제6,051,216호에 기재되어 있는 공정을 사용함으로써 제조할 수 있다. 화학식 2의 실리콘-아미드 블록 공중합체는, 적합한 출발물질을 변화시킴으로써 아래의 실시예 7에 기재되어 있는 방법을 사용하여 부적절한 실험없이 당해 기술분야의 숙련가에 의해 제조할 수 있다.

[0046] 본원에서 범위에 대한 기술이 그 자체의 범위에 대한 기술될 뿐만 아니라, 본원에 포함된 모든 것 및 끝도 포함되어야 함을 이해해야 한다. 예를 들면, 1 내지 10의 범위에 대한 기술은 1 내지 10의 범위 뿐만 아니라, 1, 2.7, 9 및 10을 개별적으로 나타내고 당해 범위내에 포함된 임의의 다른 수로 이해되어야 한다. 유사하게는, 탄소수 1 내지 5의 범위에 대한 기술은, 하나의 그룹으로서의 탄소수 1 내지 5의 탄화수소 뿐만 아니라, 개별적으로 탄소수 1의 탄화수소, 탄소수 2의 탄화수소, 탄소수 3의 탄화수소, 탄소수 4의 탄화수소 및 탄소수 5의 탄화수소인 것으로 이해되어야 한다.

[0047] 이론에 한정시키고자 하는 것은 아니지만, 실리콘-유기 블록 공중합체는 본질적으로 "열가소성 겔"을 형성하는 것으로 사료된다. 유기("경질") 분획은 본질적으로 열가소성의 (가역성) 가교결합 위치로서 작용하며 실리콘-유기 블록 공중합체의 연화점 또는 상 전이 온도를 나타내는 반면, 실리콘("연질") 분획은 가요성 및 탄성에 영향을 미친다. 경질 분획 대 연질 분획의 비는, 실리콘-유기 블록 공중합체가 전형적인 열가소성 엘라스토머에 비해 실온에서 특징적인 연질이며 보다 겔형이도록 신중하게 선택될 수 있다. 실리콘-유기 블록 공중합체 쇠의 구조는, 경질 분획의 화학적 성질과 길이 및 연질 분획의 길이는 상 전이 온도, 용융 점도 및 실온 모듈러스에 영향을 미친다. 또한, 기타 경질 분획, 예를 들면, 아크릴레이트, 에폭시, 에스테르 등은 연질 분획과 함께 사용될 수 있어서 유사한 "열가소성 겔" 특성을 갖는 실리콘-유기 블록 공중합체를 형성한다.

[0048] 충전제

[0049] 성분(B)는 열 전도성 충전제이다. 성분(B)는 성분(A)에 분산되어 있다. PCC 중의 성분(B)의 양은 성분(A)에

대해 선택된 물질, 성분(B)에 대해 선택된 물질 및 PCC의 목적하는 상 전이 온도를 포함하는 각종 인자에 좌우된다. 성분(B)의 양은 PCC의 40% 이상, 50% 이상 또는 85% 이상일 수 있다. 성분(B)의 양은 PCC의 96% 이하 또는 95% 이하일 수 있다. 성분(B)의 양이 너무 적은 경우, PCC는 몇 가지 용도에 있어서 불충분한 열 전도성을 가질 수 있다. 성분(B)에 대한 열 전도성 충전제의 정확한 양은 선택된 열 전도성 충전제의 밀도 및 열 전도도를 포함하는 각종 인자에 좌우될 것이다.

[0050] 성분(B)는 열 전도성, 전기 전도성 또는 이들 둘 다 일 수 있다. 또한, 성분(B)는 열 전도성이고 전기 절연성일 수 있다. 성분(B)에 대한 적합한 열 전도성 충전제로는 금속 입자, 금속 산화물 입자 및 이들의 배합물이 포함된다. 성분(B)에 대한 적합한 열 전도성 충전제의 예로는 질화알루미늄, 산화알루미늄, 티탄바륨, 산화베릴륨, 질화붕소, 다이아몬드, 흑연, 산화마그네슘, 금속 입자(예를 들면, 구리, 금, 니켈 또는 은), 탄화규소, 탄화텅스텐, 산화아연 및 이들의 배합물 등이 있다.

[0051] 열 전도성 충전제는 당해 기술분야에 공지되어 있으며[참조: 미국 특허 제6,169,142호(제4단락, 제7행 내지 제33행)], 시판중이다. 예를 들면, CB-A20S 및 Al-43-Me는 쇼와 덴코(Showa Denko)에서 시판중인 상이한 입자 크기의 산화알루미늄 충전제이고, AA-04, AA-2 및 AA18은 스미토모 케미칼 캄파니(Sumitomo Chemical Company)에서 시판중인 산화알루미늄 충전제이다.

[0052] 은 충전제는 미국 매사추세츠주 아틀레보로 소재의 메탈러 테크놀로지스 유.에스.에이. 코포레이션(Metalor Technologies U.S.A. Corp.)에서 시판중이다. 질화붕소 충전제는 미국 오하이오주 클리블랜드 소재의 어드밴스드 세라믹스 코포레이션(Advanced Ceramics Corporation)에서 시판중이다.

[0053] 충전제 입자의 형태는 특별히 제한되지는 않지만, 둥글게 되거나 구형인 입자인 것이, PCC 내의 충전제가 다량 부하되는 경우 점도가 바람직하지 않은 수준으로 증가하는 것을 방지할 수 있다.

[0054] 상이한 입자 크기와 상이한 입자 크기 분포를 갖는 충전제의 배합물이 성분(B)로서 사용될 수 있다. 예를 들면, 더 큰 평균 입자 크기를 갖는 제1 산화알루미늄과 더 작은 평균 입자 크기를 갖는 제2 산화알루미늄을 가장 유사한 충전 이론 분포 곡선을 충족시키는 비율로 배합하는 것이 바람직할 수 있다. 이는, 충전 효율을 개선시켜, 점도가 감소하고 열 전달이 향상될 수 있다.

[0055] 충전제의 평균 입자 크기는 성분(B)에 대해 선택된 충전제의 종류 및 PCC에 첨가된 정확한 양을 포함하는 각종 인자들에 좌우될 것이지만, 충전제는 평균 입자 크기가 0.2 μ m 이상 또는 2 μ m 이상일 수 있다. 충전제는 평균 입자 크기가 80 μ m 이하 또는 50 μ m 이하일 수 있다.

[0056] 성분(B)에 대한 충전제는 임의로 성분(C)인 처리제로 처리된 표면일 수 있다. 처리제 및 처리 방법은 당해 기술분야에 공지되어 있으며, 예를 들면, 미국 특허 제6,169,142호(제4단락, 제42행 내지 제5단락, 제2행)를 참조한다.

[0057] PCC는 성분(C)를 0.05% 이상 포함할 수 있다. PCC는 성분(C)를 5% 이하 또는 0.5% 이하 포함할 수 있다.

[0058] 처리제는 화학식 $R^5_xSi(OR^6)_{(4-x)}$ 의 알콕시실란(여기서, x는 1, 2 또는 3이거나, x는 3이고, R^5 는 탄소수가 1 이상 또는 8 이상이고 50 이하, 30 이하 또는 18 이하인 치환되거나 치환되지 않은 1가 탄화수소 그룹이고, R^6 은 탄소수 1 이상의 치환되지 않은 포화 탄화수소 그룹이다)일 수 있다. R^5 의 예로는 헥실, 옥틸, 도데실, 테트라데실, 헥사데실 및 옥타데실과 같은 알킬 그룹; 및 벤질, 페닐 및 페닐에틸과 같은 방향족 그룹이 있다. R^5 는 치환되지 않은 측쇄 또는 비측쇄의 포화 또는 불포화 그룹일 수 있다. R^5 는 치환되지 않은 비측쇄의 포화 그룹일 수 있다.

[0059] R^6 은 탄소수 1 이상의 치환되지 않은 포화 탄화수소 그룹이다. R^6 은 탄소수가 4 이하 또는 2 이하일 수 있다. 성분(C)의 예로는 헥실트리메톡시실란, 옥틸트리메톡시실란, 데실트리메톡시실란, 도데실트리메톡시실란, 테트라데실트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 페닐에틸트리메톡시실란, 옥타데실트리메톡시실란, 옥타데실트리메톡시실란 및 이들의 배합물 등이 있다.

[0060] 또한, 알콕시-작용성 오가노실록산이 처리제로서 사용될 수 있다. 알콕시-작용성 오가노실록산 및 이의 제조 방법은 당해 기술분야에 공지되어 있다[참조: 유럽 특허 제1 101 167호]. 예를 들면, 적합한 알콕시-작용성 오가노실록산은 화학식 $(R^0)_dSi(OSiR^7R^8)_{4-d}$ 을 포함한다. 당해 화학식에서, d는 1, 2 또는 3이거나, d는 3이다. R^7

은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 1가 포화 탄화수소 그룹 및 탄소수 1 내지 10의 1가 불포화 탄화수소 그룹으로부터 선택될 수 있다. 각각의 R^8 은 탄소수 11 이상의 1가 포화 탄화수소 그룹 또는 탄소수 11 이상의 1가 불포화 탄화수소 그룹일 수 있다. 각각의 R^9 는 알킬 그룹일 수 있다.

[0061] 금속 충전제는 옥타데실 머캅탄 등과 같은 알킬티올; 올레산, 스테아르산, 티탄산염, 티탄산염 커플링제, 지르콘산염 커플링제와 같은 지방산; 및 이들의 배합물 등으로 처리할 수 있다.

[0062] 알루미늄 또는 부동태화(passivation)된 질화알루미늄에 대한 처리제로는 알콕시실릴 작용성 알킬메틸 폴리실록산[예를 들면, 화학식 $R^{10}_bR^{11}_cSi(OR^{12})_{(4-b-c)}$ 의 부분 가수분해 축합물, 동시가수분해 축합물 또는 혼합물]; 가수분해성 그룹이 실라잔, 아크릴옥시 또는 옥시모인 유사한 물질이 포함될 수 있다. 이들 모두에서, 위의 화학식의 R^{10} 과 같이 Si로 제한되는 그룹은 장쇄 불포화 1가 탄화수소 또는 방향족-작용성 1가 탄화수소이다. R^{11} 은 1가 탄화수소 그룹이고, R^{12} 는 탄소수 1 내지 4의 1가 탄화수소 그룹이다. 위의 화학식에서, b는 1, 2 또는 3이고, c는 0, 1 또는 2이고, b와 c의 합은 1, 2 또는 3이다. 당해 기술분야의 숙련가는 부적절한 실험없이 충전제의 분산을 돕기 위한 특정한 처리를 최적화시킬 수 있다.

[0063] 기타 임의 성분

[0064] 열 전도성 충전제인 성분(B)는 임의로 열 전도성 충전제 이외에 강화 충전제를 포함할 수 있거나, 열 전도성 충전제의 일부 대신에 강화 충전제를 포함할 수 있다. 강화 충전제는 쇼핑 섬유(chopped fiber)(예를 들면, 쇼핑 KEVLAR®

)일 수 있다. 이론에 한정시키고자 하는 것은 아니지만, 쇼핑 KEVLAR®

은 강도와 열팽창계수(CTE)를 개선시키는 것으로 사료된다. 또한, 강화 충전제는 성분(C)로 처리될 수 있다.

[0065] 임의 성분(D)는 산화방지제이다. 이론에 한정시키고자 하는 것은 아니지만, 성분(D)는 통상적으로 유리 라디칼의 제거(scavenging)에 의해 실리콘-유기 블록 공중합체의 쇄 개열(chain cleavage)을 방지하는 것으로 사료된다. 성분(D)는 플라스틱에 통상적으로 사용되는 산화방지제를 포함할 수 있다. 성분(D)는 0.001% 이상 또는 0.05% 이상 및 1% 이하의 양으로 PCC에 첨가될 수 있다.

[0066] 적합한 산화방지제는 당해 기술분야에 공지되어 있으며, 시판중이다. 적합한 산화방지제는 페놀계 산화방지제, 및 페놀계 산화방지제와 안정제와의 배합물을 포함한다. 페놀계 산화방지제는 완전히 입체 장애된 페놀 및 부분적으로 장애된 페놀을 포함한다. 안정제에는 유기 인 유도체, 예를 들면, 3가 유기 인 화합물, 인산염, 유기 인산염 및 이들의 배합물; 티오시너지스트(thiosynergist), 예를 들면, 황화물, 디알킬디티오카바메이트, 디티오디프로피오네이트를 포함하는 유기황(organosulfur) 화합물 및 이들의 배합물; 및 입체 장애된 아민, 예를 들면, 테트라메틸-피페리딘 유도체가 포함된다. 적합한 산화방지제 및 안정제는 문헌[참조: Zweifel, Hans, "Effect of Stabilization of Polypropylene During Processing and Its Influence on Long-Term Behavior under Thermal Stress," Polymer Durability, Ciba-Geigy AG, Additives Division, CH-4002, Basel, Switzerland, American Chemical Society, vol. 25, pp. 375-396, 1996]에 기재되어 있다.

[0067] 적합한 페놀계 산화방지제는 미국에 소재한 시바 스페셜티 케미칼스(Ciba Specialty Chemicals)로부터의 비타민 E 및 IRGANOX®

1010를 포함한다. IRGANOX®

1010은 펜타에리트리톨 테트라키스(3-(3,5-디-*t*-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트)를 포함한다.

[0068] 임의 성분(E)는 촉매 억제제이다. 성분(E)는 첨가 반응 촉매 억제제일 수 있다. 첨가 반응 촉매 억제제는 당해 기술분야에 공지되어 있으며, 시판중이다[참조: 미국 특허 제5,929,164호(제1단락, 제65행 내지 제3단락, 제65행)].

[0069] 성분(E)는 포스핀, 디포스핀, 아민, 디아민, 트리아민, 유기 설파이드, 알케닐-작용성 화합물, 알킬닐-작용성 화합물, 하이드록시-작용성 화합물, 이들의 배합물, 또는 임의의 기타 전이 금속 촉매 독일 수 있다.

- [0070] 적합한 포스핀으로는 트리알킬 포스핀 및 트리아릴 포스핀, 예를 들면, 트리페닐 포스핀이 포함된다. 적합한 디포스핀으로는 테트라페닐에틸렌 디포스핀이 포함된다. 적합한 아민으로는 n-부틸 아민 및 트리에탄올아민이 포함된다. 적합한 디아민으로는 테트라메틸렌디아민이 포함된다. 적합한 유기 황화물로는 에틸 페닐 설파이드가 포함된다. 적합한 알케닐-작용성 화합물은 유기 화합물, 유기 실리콘 또는 유기실란일 수 있다. 적합한 알케닐-작용성 화합물로는 비닐실록산 및 비닐실란이 포함된다. 적합한 알킬닐 작용성 화합물은 유기 화합물, 예를 들면, 아세틸렌, 프로핀, 1-부틴, 1-펜틴, 4,4-디메틸-1-펜틴, 1-헥신, 5-메틸-1-헥신 및 1-데신일 수 있다.
- [0071] 화합물(E)는 PCC가 중앙 처리 장치(CPU) 소자에 사용되는 경우, PCC에 7년 이상 동안 기계적 안정성과 화학적 안정성을 제공하기에 충분한 양으로 첨가된다. 성분(E)의 양은 0.001% 이상일 수 있다. 성분(E)의 양은 1% 이하일 수 있다.
- [0072] 성분(F)는 성분(A) 이외에 첨가될 수 있거나, 성분(A)의 일부 대신에 첨가될 수 있는 임의의 매트릭스 물질이다. 성분(F)는 실리콘 수지를 포함할 수 있다. 이론에 한정시키고자 하는 것은 아니지만, 실리콘 수지의 첨가는 PCC에 실은 전착성을 제공하는 것으로 사료되며, 이는 적용을 용이하게 하는데 유리할 것이다. 성분(F)는 실리콘-유기 블록 공중합체와 어느 정도 혼화성인 유기 작용성 실리콘 왁스와 같은 왁스를 포함할 수 있다.
- [0073] 성분(G)는 용매 또는 희석액과 같은 비히클이다. 성분(G)는 PCC의 제조 과정에서, 예를 들면, 혼합 및 운반을 돕기 위해 첨가할 수 있다. 성분(G)의 전부 또는 이의 일부는, PCC가 제조된 후에 임의로 제거될 수 있다.
- [0074] 성분(H)는 습윤제이다.
- [0075] 성분(I)는 소포제이다.
- [0076] 성분(J)는 안료이다.
- [0077] 성분(K)는 난연제이다.
- [0078] 성분(L)은 스페이서이다. 스페이서는 유기 입자, 무기 입자 또는 이들의 배합물을 포함할 수 있다. 스페이서는 열 전도성, 전기 전도성 또는 이들 둘 다 일 수 있다. 스페이서는 입자 크기가 25 μ m 이상, 250 μ m 이하일 수 있다. 스페이서는 단분산(monodisperse) 비드를 포함할 수 있다. 성분(L)의 양은 입자의 분산, 배치 동안 가한 압력, 배치 온도 등을 포함하는 각종 인자들에 좌우된다. PCC는 성분(B)의 일부에 추가하여 또는 성분(B)의 일부 대신 첨가되는 성분(L)을 15% 이하 또는 5% 이하 함유할 수 있다.
- [0079] 성분(M)은 저융점 금속 충전제이다. 저융점 금속 충전제는 In, Sn 또는 이들의 합금을 포함할 수 있다. 저융점 금속 충전제는 임의로 Ag, Bi, Cd, Cu, Ga, Pb, Sb, Zn 또는 이들의 배합물을 추가로 포함할 수 있다. 적합한 저융점 금속 충전제의 예로는 In-Bi-Sn 합금, Sn-In-Zn 합금, Sn-In-Ag 합금, Sn-Ag-Bi 합금, Sn-Bi-Cu-Ag 합금, Sn-Ag-Cu-Sb 합금, Sn-Ag-Cu 합금, Sn-Ag 합금, Sn-Ag-Cu-Zn 합금 및 이들의 배합물이 포함된다. 저융점 금속 충전제는 매트릭스의 융점보다 높은 융점을 가질 수 있다. 저융점 금속 충전제의 융점은 250 $^{\circ}$ C 이하 또는 225 $^{\circ}$ C 이하일 수 있다. 저융점 금속 충전제의 융점은 50 $^{\circ}$ C 이상 또는 150 $^{\circ}$ C 이상일 수 있다. 저융점 금속 충전제는 공정 합금, 비공정 합금 또는 순수한 금속일 수 있다. 저융점 금속 충전제는 당해 기술분야에 공지되어 있으며, 시판중이다. 성분(M)은 성분(B) 이외에 첨가될 수 있거나, 성분(B)의 전부 또는 일부에 추가하여 또는 대신 첨가될 수 있다. PCC는 성분(M)을 96% 이하 함유할 수 있다.
- [0080] PCC의 제조방법
- [0081] 성분(A)는 PCC가 이의 상 전이 온도 미만에서 고체로 되고 상 전이 온도 이상에서 변형될 수 있도록 선택된다. 상 전이 온도는 PCC의 용도를 포함하여 각종 인자에 좌우되어 선택될 수 있다.
- [0082] 예를 들면, PCC는 전자 소자에서 TIM으로서 사용될 수 있다. 이러한 예에서, 상 전이 온도는 몇 가지 전자 소자에 대한 정상 작동 온도와 동일하거나 이보다 약간 낮은 온도일 수 있으며, 정상 작동 온도는, 예를 들면, 40 $^{\circ}$ C 이상, 45 $^{\circ}$ C 이상, 50 $^{\circ}$ C 이상, 55 $^{\circ}$ C 이상 또는 60 $^{\circ}$ C 이상일 수 있다. 정상 작동 온도는 80 $^{\circ}$ C 이하, 90 $^{\circ}$ C 이하 또는 100 $^{\circ}$ C 이하일 수 있다. 또한, 상 전이 온도는 최대 온도일 수 있는데, 전자 소자는 몇 가지 전자 소자에 대해, 예를 들면, 150 $^{\circ}$ C 이상, 250 $^{\circ}$ C 이하에서 견딜 수 있다.
- [0083] PCC는 1W/mK 이상, 3W/mK 이상 또는 5W/mK 이상의 열 전도도를 갖도록 제조된다. 열 전도도는 성분(B)에 대해

선택된 충전제의 양과 종류를 포함하는 각종 인자에 좌우된다.

- [0084] PCC는, 예를 들면, 모든 성분을 상 전이 온도보다 높은 온도에서 혼합하는 것과 같은 편리한 수단에 의해 제조될 수 있다. 예를 들면, 상 전이 온도가 90℃ 이상인 PCC의 경우, PCC는 모든 성분들을 100℃에서 혼합함으로써 제조될 수 있다.
- [0085] 성분(C)가 존재하는 경우, PCC는 성분(B)을 성분(C)로 표면 처리한 다음, PCC를 상 전이 온도를 초과하는 온도에서 혼합함으로써 임의로 제조될 수 있다. 그렇지 않으면, 상 전이 온도를 초과하는 온도에서 성분(C)는 다른 성분 중의 몇 가지 또는 이의 전부와 함께 혼합될 수 있다.
- [0086] 성분(G)가 존재하는 경우, PCC는 모든 성분들을 주위 온도에서 또는 승온하에 혼합하여 제조될 수 있다.
- [0087] 사용법
- [0088] 위에서 기재한 PCC는 열 인터페이스 재료(TIM)과 같은 인터페이스 재료로서 사용될 수 있다. 인터페이스 재료는 임의의 편리한 배열을 가질 수 있으며, 당해 기술분야의 숙련가는 성분(A) 및 기타 성분의 적합한 선택에 의해 배열을 조절할 수 있다. PCC는 주위 조건하에 형태 안정성을 갖도록 제조될 수 있다. PCC는 주위 조건하에 독립적으로 되도록 제조될 수 있다. PCC는 임의로 패드, 테이블, 시트 또는 테이프와 같은 평면 부재로서 제공될 수 있다. 또한, PCC는 반구형 누빈(hemispherical nubbin), 볼록한 부재, 피라미드형 또는 원뿔로서 제공될 수 있다. PCC는 주위 조건하에 전착성 또는 비전착성 고체가 되도록 제조될 수 있다.
- [0089] PCC는 임의로 PCC의 표면 위에 제거 가능한 박리 시트를 가질 수 있다. PCC가 주위 조건하에 점성인 경우, 박리 시트가 사용될 수 있다. 박리 시트는, 예를 들면, 비교적 낮은 표면 에너지를 갖는 왁스 피복되거나 실리콘 피복된 종이 또는 플라스틱 시트일 수 있다. PCC는 직접 공정(예를 들면, 분무-피복, 나이프-피복, 롤러 피복, 주조, 드럼 피복, 침지 등) 또는 박리 시트를 사용하는 간접 전달 공정과 같은 임의의 통상의 수단에 의해 표면 원료(face stock), 라이너 또는 기타 박리 시트에 도포될 수 있다. 용매, 희석액 또는 기타 비히클은 도포 전에 PCC에 첨가될 있으며, 이 후, 비히클을 제거하여 접착성 필름, 피복물 또는 박리 시트상의 PCC 잔류물을 잔류시킨다.
- [0090] PCC는 임의로, 예를 들면, PCC가 처리 동안 충분한 형태 안정성이 부족한 경우, 기관에 피복될 수 있다. 기관은 열 전도성 물질, 전기 전도성 물질 또는 이들 둘 다일 수 있다. 기관은, 예를 들면, 금, 은, 구리 또는 알루미늄 호일과 같은 금속 호일 또는 천공된 금속 호일; 폴리이미드; 폴리아미드; 미국 델라웨어주 윌밍톤 소재의 이. 아이. 듀폰 드 느루프 앤드 캄파니, 인코포레이티드사(E. I. Du Pont de Nemours and Company, Inc)로부터의 KAPTON®; 또는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 폴리에스테르(미국 델라웨어주 윌밍톤 소재의 이. 아이. 듀폰 드 느루프 앤드 캄파니, 인코포레이티드사로부터의 MYLAR®)일 수 있다. PCC는 기관의 하나 이상의 표면에 피복될 수 있다. 박리 시트는 피복된 기관의 양쪽 면에 사용될 수 있다. 이러한 인터페이스 재료는 도 1에 나타난다. 도 1에서, 인터페이스 재료(100)은 기관(101)과 기관(101)의 양면에 형성된 상기한 PCC 층(102)을 포함한다. 박리 라이너(103)는 PCC(102)의 노출된 표면들에 도포된다.
- [0091] 상기한 PCC를 포함하는 각종 표면 물질을 제조할 수 있다. 상기한 PCC는 미국 특허 제4,299,715호 및 제5,904,796호에 기재되어 있는 방법을 포함하는 각종 방법에 의해 인터페이스 재료를 제조하는데 사용될 수 있다.
- [0092] PCC는 열 공급원과 열 확산기 사이의 열 경로를 따라 삽입할 수 있다. PCC는 형태 안정한 PCC, 또는 PCC 함유 인터페이스 재료를 접착제 또는 프라이머를 사용하거나 사용하지 않고 열 공급원과 방열판 사이에 도포하거나, PCC를 고온 용융 분산시키거나, PCC를 용매 캐스팅하는 것과 같은 편리한 방식으로 삽입할 수 있다.
- [0093] 열 공급원은 반도체, 트랜지스터, 집적 회로 또는 개별 소자와 같은 전자 부품을 포함할 수 있다.
- [0094] 열 확산기는 방열판, 열 전도성 판, 열 전도성 커버, 팬, 순환 냉각제 시스템, 이들의 배합물 등을 포함할 수 있다. PCC는 전자 부품과 방열판의 직접 접촉시 사용될 수 있다. PCC를 전자 부품에 도포한 다음 방열판에 도포할 수 있거나, PCC를 방열판에 도포한 다음 전자 부품에 도포할 수 있다.

- [0095] 열 경로를 따라 PCC를 삽입하는 동안 또는 PCC를 삽입시킨 이후에, PCC를 상 전이 온도 이상의 온도로 가열할 수 있다. 압력을 가할 수 있다. 이 후, PCC를 냉각시킬 수 있다.
- [0096] 또한, 본 발명은 전자 부품(a), 인터페이스 재료(b) 및 방열판(c)을 포함하는 제품에 관한 것으로서, 인터페이스 재료는 전자 부품의 표면으로부터 방열판의 표면으로 확장되는 열 경로를 따라 배열되어 있으며, 인터페이스 재료는 상기한 PCC를 포함한다.
- [0097] 또한, 본 발명은 열 확산기(a) 및 열 확산기 표면상의 인터페이스 재료(b)을 포함하는 제품에 관한 것으로서, 인터페이스 재료와 열 확산기는 전자 부품과 방열판 사이에 열 전도성 경로의 일부를 포함하도록 배열되어 있으며, 인터페이스 재료는 상기한 PCC를 포함한다.
- [0098] 도 2는 본 발명에 따르는 소자(200)이다. 소자(200)는 스페이서(211)를 함유하는 다이 접착제(209)를 통해 기판(204)에 탑재된 전자 부품[집적 회로(IC) 칩으로서 나타냄](203)을 포함한다. 기판(204)은 패드(210)를 통해 이에 부착되어 있는 솔드 볼(205)을 갖는다. 제1 인터페이스 재료(TIM1)(206)을 IC 칩(203)과 금속 커버(207)와의 사이에 삽입시킨다. 금속 커버(207)는 열 확산기로서 작용한다. 제2 인터페이스 재료(TIM2)(202)은 금속 커버(207)와 방열판(201) 사이에 끼운다. 열은 소자가 작동하는 경우, 화살표(208)로 나타낸 열 경로를 따라 이동한다.
- [0099] 상기한 PCC를 포함하는 제품 및 소자를 제조할 수 있다. 예를 들면, 상기한 PCC는 본원에 기재되어 있는 인터페이스 재료 이외에 또는 본원에 기재되어 있는 인터페이스 재료 대신에 미국 특허 제5,912,805호, 제5,930,893호, 제5,950,066호, 제6,054,198호 및 제6,286,212호에 기재되어 있는 소자에서 열 전도성 인터페이스 재료로서 사용될 수 있다.
- [0100] 유기 그룹의 화학적 성질 및 실리콘-유기 블록 공중합체 쉼의 구조에 따라, 실리콘-유기 블록 공중합체는 PCC에 대해 하나 이상의 상 전이 온도를 제공할 수 있다. 다중상 전이 온도를 갖는 PCC는 PCC가 TIM으로서 사용되는 전자 소자의 작동 온도에서 펌프-아웃(pump-out)에 대한 내성 제공시 유리할 수 있다. 예를 들면, 실리콘-유기 블록 공중합체는 2개 이상의 상 전이 온도에서 선택될 수 있는데, 2개의 상 전이 온도는 전자 부품(예를 들면, 집적 회로)의 작동 온도가 2개의 상 전이 온도 사이에 존재한다. 상기한 소자는 더 높은 상 전이 온도를 초과하는 온도에서 조립할 수 있는데, PCC의 점도가 가장 낮으며 PCC가 가장 유순하다. 작동 온도에서, PCC는 반고체이고, 이에 따라, PCC는 크랙킹되지 않거나, 층 분리되지 않거나 집적 회로 상으로 압축 압력을 전달하지 않는 상당한 정도의 적합성을 제공하면서도, PCC는 여전히 펌프-아웃에 대한 안정성을 가질 것이다. 실시예 6은 1개 이상의 상 전이 온도를 갖는 실리콘-유기 블록 공중합체이다.
- [0101] [실시예]
- [0102] 이들 실시예는 당해 기술분야의 숙련자에게 본 발명을 예시하려는 것이며, 청구의 범위에 기재되어 있는 본 발명의 범주를 제한하려는 것은 아니다.
- [0103] 참조 실시예 1. 마티스 핫디스크 방법(Mathis Hotdisk method)
- [0104] 상 전이 물질의 열 전도성 측정은 마티스 핫디스크 장치에서 수행된다. 당해 방법의 기술적인 상세한 설명은 마티스 인스트루먼트 엘티디(Mathis Instrument LTD)사의 기기 메뉴에서 알 수 있다. 또한, 기술은 문헌[참조: Craig Dixon, Michael Strong, and S. Mark Zhang, Thermal Trends, Vol. 7, No. 5, page 1]에서 알 수 있다.
- [0105] 실시예 1 - 실리콘-유기 블록 공중합체 합성
- [0106] 운데실렌산(캐스헴 코포레이션(Cashem Corporation))을 180 내지 210℃에서 진공 증류에 의해 정제시킨다. 온도계, 전기 교반기, 질소 스위프(nitrogen sweep) 및 콘텐서가 장착된 1000ml 환저 플라스크를 70% 헥사메틸렌디아민 용액과 30% 물 용액(미국 텔라웨어주 월링톤 소재의 이.아이. 뒤퐁 드 느루브 앤드 캄파니, 인코포레이티드사) 153.5g 및 정제된 운데실렌산 346.5g으로 충전한다. 플라스크를 120℃로 가열하고, 해당 온도를 약 1시간 동안 유지한다. 이 후, 플라스크를 160℃로 가열하여, 반응 부산물로서 물이 형성되는 아미드를 형성한다. 반응을 160℃에서 1시간 동안 지속시키거나, 반응이 완결됨을 나타내는, 물이 콘텐서 트랩에서 검출되지 않을 때 까지 지속시킨다. 이 후, 플라스크를 소량의 질소로 퍼징하면서 진공하에 220℃로 1시간 동안 가

열하고, 추가로 240℃로 2시간 동안 가열하여 불순물을 제거한다. 이 후, 반응 혼합물을 냉각시키고, 알루미늄 호일로 줄을 그은 팬에서 수거한다.

[0107] 온도계, 전기 교반기 및 콘덴서가 장착된 5000ml 3구 환저 플라스크를 디메틸사이클로실록산 2978.4g, 테트라메틸디하이드로젠 디실록산 21.52g 및 트리플루오로메탄 설폰산 1.4g으로 충전한다. 플라스크를 90℃로 가열하고, 해당 온도를 약 4시간 동안 유지한다. 4시간 후에, 중탄산나트륨 70g을 첨가한다. 열을 제거하고, 플라스크의 내용물을 실온으로 냉각시킨 다음, 12시간 동안 혼합한다. 반응 혼합물을 여과하고, 온도계, 전기 교반기 및 콘덴서가 장착된 투명한 5000ml 3구 환저 플라스크로 옮긴다. 플라스크를 150℃로 가열하고, 진공 스트리핑시킨다. 이 후, 실록산에서 작용성 SiH의 수준을 적외선 분광분석법으로 측정한다. 생성된 생성물은 250 DP(여기서, DP는 중합도를 의미한다) 디메틸하이드로젠 말단차단된 폴리디메틸실록산이다.

[0108] 온도계, 전기 교반기 및 콘덴서가 장착된 1000ml 3구 환저 플라스크를 상기한 바와 같이 형성된 아미드 10g, 크실렌 300g 및 디메틸 실록산 중의 1,3-디에테닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 백금 착물 0.107g으로 충전한다. 플라스크를 115℃로 가열하고, 250 DP 디메틸하이드로젠 말단차단된 폴리디메틸 실록산 294.93g을 적하 깔때기를 통해 적가한다. 첨가한 후에, 반응물을 1시간 동안 혼합한다. 이 후, 플라스크를 150℃로 가열하고, 진공 스트리핑시켜 모든 잔류 용매를 확실하게 제거한다.

[0109] 생성된 공중합체는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)(폴리스티렌 표준액에 대해 보정됨)를 사용하여 측정한 수평균 분자량(M_n)이 50,981이고 중량평균 분자량(M_w)이 129,900이다. 온도 작용에 따른 동적 저장 탄성율(G'), 동적 손상 탄성율(G'') 및 착물 점도(η^*)의 측정은 Rheometric Scientific사로부터의 점탄성측정기(Advanced Rheometric Expansion System: ARES) 유량계에서 취득한다. 30℃에서, 공중합체는 G' 와 G'' 가 각각 $1.05 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ 및 $1.23 \times 10^5 \text{ dyn/cm}^2$ 인 연질 가요성 고체이다. 공중합체는 95℃에서 상 전이 온도를 나타내고, 착물 점도는 용융 상태(120℃)에서 368Poise로 측정된다.

[0110] 실시예 2 - 실시예 1의 실리콘-유기 블록 공중합체를 사용한 PCC의 형성

[0111] 실시예 1의 공중합체는 공중합체 및 충전제를 100℃ 이상으로 가열한 다음, 원심 혼합시킴으로써 Al_2O_3 충전제(쇼와-덴키 가부시키키가이샤(Showa-Denki K. K.)의 CB-A20S와 Al-43-Me 산화알루미늄 충전제의 1:1 혼합물)와 배합한다.

[0112] PCC는 충전제를 88.2중량%로 로딩하여 제조한다. PCC를 ARES 유량계로 측정하면 약 85℃에서 연화 전이 온도를 나타낸다.

[0113] PCC는 150℃에서 열간 가압소결 장치(Hot Press)에서 2개의 박리 라이너 사이에서 제조되어, 두께가 약 150 μm (6mil)인 가요성의 응집성 필름을 제공한다. 결합선 두께에서의 변화는 100℃에서 2개의 실리콘 웨이퍼 기판 사이의 압력의 작용으로서 측정한다. 결과를 표 1에 나타낸다. 당해 결과는 PCC가 연화 전이 온도를 초과하는 온도에서 약한 압력하에 유동할 수 있음을 나타낸다.

표 1

압력(psi)	결합선 두께(μm)
0.29	165
1.64	136
3.90	113
7.76	81
11.98	33

[0115] 실시예 3 및 실시예 4 - 상이한 충전제가 로딩된 PCC

[0116] PCC는, 상이한 충전제 로딩이 사용되는 것을 제외하고는, 실시예 2에서와 같이 제조한다. 열 전도성은 참조 실시예 1의 방법에 따라 마티스(Mathis)사의 고온 디스크(Hot Disk)에서 충전제 로딩의 작용으로서 측정한다. 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

[0117]

온도 (°C)	실시예 3	실시예 4
	열 전도도(W/m ² K)	
	충전제 60용적%	충전제 65용적%
25	2.14	2.46
40	1.97	2.53
60	1.88	2.40
80	1.92	2.10
100	1.75	2.02
120	1.64	2.01
60용적% 및 65용적%는 각각 충전제 로딩 85.6중량% 및 88.1중량%에 상응한다. W/m ² K 는 미터-켈빈당 와트를 의미한다.		

[0118]

실시예 5 - 실리콘-유기 블록 공중합체 합성

[0119]

운데실렌산(캐스렘 코포레이션)은 180 내지 210°C에서 진공 증류에 의해 정제한다. 온도계, 전기 교반기, 질소 스위프 및 콘덴서가 장착된 500ml 환저 플라스크를 2-메틸-1,5-펜탄 디아민(DuPont Dytec A 아민, 알드리치(Alrich)로부터 구입) 46.8g 및 정제된 unde실렌산 150.1g으로 충전한다. 플라스크를 120°C로 가열하고, 해당 온도를 약 1시간 동안 유지한다. 이 후, 상기 물질을 180°C로 가열하고, 반응 부산물로서 물을 갖는 아미드를 제조한다. 반응을 180°C에서 1시간 동안 지속시키거나, 반응이 완결됨을 나타내는, 물이 콘덴서 트랩에서 검출되지 않을 때 까지 지속시킨다. 이 후, 플라스크를 소량의 질소로 퍼징하면서 진공하에 220°C로 2시간 동안 가열하고, 추가로 240°C로 2시간 동안 가열하여 불순물을 제거한다. 이 후, 반응 혼합물을 냉각시키고, 알루미늄 호일로 줄을 그은 팬에서 수거한다.

[0120]

온도계, 전기 교반기 및 콘덴서가 장착된 500ml 3구 환저 플라스크를 디메틸 실록산 중의 상기한 바와 같이 형성된 아미드 10g, 톨루엔 200g 및 1,3-디에테닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 백금 착물 0.2g으로 충전한다. 플라스크를 115°C로 가열하고, 250 DP 디메틸하이드로젠 말단 차단된 폴리디메틸실록산(실시예 1에서와 같음) 176.3g을 적하 깔때기를 통해 적가한다. 첨가한 후에, 반응물을 1시간 동안 혼합한다. 이 후, 플라스크를 150°C로 가열하고, 진공 스트리핑시켜 모든 잔류 용매를 확실하게 제거한다.

[0121]

생성된 공중합체는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 측정된 M_n 이 17,380이고 M_w 가 56,970이다. ARES 유량계에서 공중합체의 동적 온도 램프 시험에서의 상 전이 온도는 약 45°C를 나타낸다. 30°C에서, 공중합체는 G' 와 G'' 가 각각 $3.23 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ 및 $5.78 \times 10^5 \text{ dyn/cm}^2$ 인 가요성 고체이다. 용융 점도는 120°C에서 19Poise이다.

[0122]

실시예 6 - 실리콘-유기 블록 공중합체 합성

[0123]

온도 탐침, 전기 교반기 및 콘덴서가 장착된 1000ml 3구 환저 플라스크를 디메틸 실록산 중의 실시예 1에 기재되어 있는 아미드 1.26g, 실시예 5에 기재되어 있는 아미드 3.76g, 톨루엔 100g 및 1,3-디에테닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 백금 착물 0.24g으로 충전한다. 플라스크를 115°C로 가열하고, 250 DP 디메틸하이드로젠 말단 차단된 폴리디메틸실록산(실시예 1에서와 같음) 88.28g을 적하 깔때기를 통해 적가한다. 첨가한 후에, 반응물을 1시간 동안 추가로 혼합한다. 이 후, 플라스크를 150°C로 가열하고, 진공 스트리핑시켜 모든 잔류 용매를 확실하게 제거한다. 생성된 중합체는 GPC(폴리스티렌 표준액에 대해 보정됨)를 사용하여 측정된 M_n 이 20,080이고 M_w 가 51,190이다.

[0124]

ARES 유량계상에서 공중합체의 온도-점도 스위프는 45°C와 85°C에서 2개의 상 전이 온도를 제공한다. 30°C에서, 공중합체는 G' 가 $3.93 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ 이고 G'' 가 $6.58 \times 10^5 \text{ dyn/cm}^2$ 인 가요성 고체이다. 상 전이 온도를 초과하는 용융 점도는 120°C에서 29Poise이다.

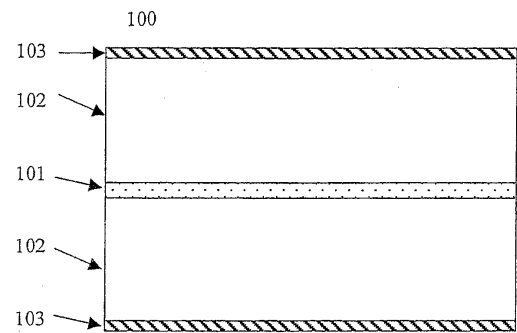
- [0125] 실시예 7 화합식 2의 실리콘-아미드 블록 공중합체의 제조방법
- [0126] 운데실렌산(캐스헴 코포레이션)은 180 내지 210℃에서 진공 증류에 의해 정제한다. 온도계, 전기 교반기, 질소 스위프 및 콘덴서가 장착된 500ml 환저 플라스크를 2-메틸-1,5-펜탄 디아민(DuPont Dytec A 아민, 알드리치로부터 구입) 40g 으로 채우고, 약 5분 동안 퍼징시켜 윗공간에 있는 모든 산소를 제거한다. 교반 제거 후에, 아디프산(듀폰(DuPont, Adipure 등급) 10.10g을 첨가한다. 이 후, 전자 교반기를 회전시키면, 혼합물은 담황색으로 변한다. 이 후, 정제된 운데실렌산 101.53g을 반응 혼합물에 서서히 첨가한다. 플라스크를 135℃로 가열하고, 해당 온도를 약 1시간 동안 유지한다. 이 후, 상기 물질을 170℃로 가열하고, 반응 부산물로서 물을 갖는 아미드를 제조한다. 이 후, 플라스크를 소량의 질소로 퍼징하면서 진공하에 220℃로 2시간 동안 가열하고, 추가로 240℃로 2시간 동안 가열하여 불순물을 제거한다. 이 후, 반응 혼합물을 냉각시키고, 알루미늄 호일로 줄을 그은 팬에서 수거한다.
- [0127] 온도계, 전기 교반기 및 콘덴서가 장착된 1000ml 3구 환저 플라스크를 디메틸 실록산 중의 상기한 바와 같이 형성된 아미드 5.09g, 톨루엔 100.75g 및 1,3-디에테닐-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 백금 착물 0.4g으로 충전한다. 플라스크를 115℃로 가열하고, 250 DP 디메틸하이드로겐 말단차단된 폴리디메틸실록산(실시예 1에서와 같음) 94.46g을 적하 깔때기를 통해 적가한다. 첨가한 후에, 반응물을 1시간 동안 혼합한다. 이 후, 플라스크를 150℃로 가열하고, 진공 스트리핑시켜 모든 잔류 용매를 확실하게 제거한다.
- [0128] 생성된 실리콘-아미드 블록 공중합체는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 측정한 M_n 이 21,270이고 M_w 가 64,360이다. ARES 유량계상에서 공중합체의 동적 온도 램프 시험에서의 상 전이 온도는 약 67℃를 나타낸다. 30℃에서, 공중합체는 G' 가 $1.63 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ 이고 G'' 가 $5.30 \times 10^5 \text{ dyn/cm}^2$ 인 가요성 고체이다. 120℃에서 용융 점도는 63Poise이다.

부호의 설명

- [0129] 100: 인터페이스 재료(interface material)
- 101: 기관
- 102: PCC 층
- 103: 박리 라이너(release liner)
- 200: 소자
- 203: 전자 부품(집적 회로 칩으로서 나타냄)
- 204: 기관
- 209: 다이 접착제
- 211: 스페이서
- 205: 솔더 볼(solder ball)
- 210: 패드
- 206: 제1 인터페이스 재료(TIM1)
- 207: 열 확산기(heat spreader)로서 작용하는 금속 커버
- 202: 제2 인터페이스 재료(TIM2)
- 208: 화살표로 나타낸 열 경로

도면

도면1



도면2

