(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08L 83/04

(45) 공고일자 1998년12월01일
(11) 등록번호 특0152997
(24) 등록일자 1998년07월01일

(21) 출원번호 특1990-001394
(22) 출원일자 1990년02월06일
(65) 공개번호 특1990-013021
(43) 공개일자 1990년09월03일

(30) 우선권주장 308,151 1989년02월08일 미국(US)
(73) 특허권자 다우 코닝 코포레이션 노만 에드워드 루이스
미합중국 미시간 미들랜드
(72) 발명자 아담 리 피터슨
미합중국 미시간 미들랜드 아파트먼트 8 러셀 5017
(74) 대리인 이병호, 최달용

*심사관 : 김지수*

# (54) 열 전도성 오가노실록산 조성물

## 요약

내용 없음.

## 명세서

[발명의 명칭]

열전도성 오가노실록산 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명의 한 가지 목적은 오가노실록산 조성물(organosiloxane composition)에 입자 크기가 작고 열저노성이 우수한 질화알루미늄을 사용하는 것이다. 본 발명의 다른 목적은 고체 상태의 전자장치용 피복물, 캡슐화제(encapsulant) 및 포팅 화합물(potting compound)로서의 오가노실록산 조성물의 유용성을 유지하면서 선행기술의 충전제를 사용하여 성취할 수 있었던 열전도도에 비하여 오가노실록산 조성물의 열전도도를 증가시키는 것이다.

평균 입자 크기가 1μ 미만인 질화알루미늄과 평균 입자 크기가 약 10 내지 약 100μ인 공지의 열전도성 충전제를 배합(combination)함으로써 오가노실록산 조성물의 열전도도를 향상시킨다. 이러한 충전제의 배합물을 사용함으로써 성취되는 열전도도 값은 오가노실록산 조성물의 경화능력 또는 고체 상태의 전자장치 및 다른 기판에 대한 유용한 피복물 및 캡슐화제로서 작용하는 능력에 불리한 영향을 미치지 않고 존재할 수 있는 최대 부하량(loading)의 충전제만을 사용함으로써 수득할 수 있는 것보다 크다.

본 발명은 폴리오가노실록산과 미분된 고형의 열전도성 충전제를 포함하는 향상된 오가노실록산 조성물을 제공한다. 오가노실록산 조성물은 조성물 중에 필수적으로 평균 입자 크기가 1μ 이하인 질화알루미늄으로 이루어진 제1충전제(1) 60중량% 이하(혼합물의 중량을 기준으로 함) 및 평균 입자 크기가 10 내지 100μ인 추가의 열전도서 충전제(2) 하나 이상을 포함하는 열전도서 충전제의 혼합물(여기서, 이 혼합물은 조성물의 전체 중량의 85% 이하를 차지한다)을 포함함을 개선점으로 한다.

배합물에 대한 모든 열전도성 충전제의 상한선인 85중량%는 본 발명의 바람직한 2개의 열전도성 충전제, 즉 밀도가 약 2.0g/c.c.인 미분딘 규소 금속과 밀도가 2.2g/c.c.인 질화붕소를 포함하는, 밀도가 약 2.0 내지 3.0인 충전제와 질화알루미늄과의 혼합물을 기준으로 한다.

오가노실록산 조성물과 혼화성인 대부분의 다른 열전도성 충전제의 밀도는 2내지 3g/c.c.의 범위이다. 규소 금속과 같은 충전제의 제공된 중량이 차지하는 용적이, 밀도가 3.6g/c.c.인 산화마그넴슘 또는 밀도가 5.47g/c.c.인 산화아연과 같은 충전제의 동일한 중량이 차지하는 용적보다 실질적으로 더 클 것이라는 사실은 당해분야의 전문가에게 이해될 것이다. 이러한 밀도 범위 이내의 산화물을 열전도성 충전제의 성분으로서 제공하는 경우, 열전도도와 가공성의 최적 조합을 얻기 위해서는 전체 충전제 농축물이 본 발명의 조성물에 대하여 특정화된 상한선인 85중량% 이상이어야 한다.

본 발명의 조성물의 특징은 오가노실록산 조성물 중에 필수적으로 미분된 질화알루미늄과, 조성물의 폴리오가노실록산 부분과 혼화성이고 입자가 10 내지 100μ의 범위 이내인 하나 이상의 추가의 공지된 열전도성 충전제로 이루어진 열전도성 충전제의 배합물이 존재한다는 데 있다. 질화알루미늄 이외의 충전제의 밀도가 2 내지 3g/c.c.의 범위인 경우, 본 명세서의 앞부분에서 설명한 바와 같이, 질화알루미늄은 이 배합물의 약 60중량% 이하를 차지하고 열전도성 충전제의 전체 농축물은 전체 조성물의 85중량% 이하를 차지한다.

본 발명은 오가노실록산 조성물에 의해 나타나는 열전도도와 조성물의 레올러지(rheology) 특성에 대한 충전제 배합물의 상승작용을 기초로 한다. 구체적으로, 첨부하는 실시예는 평균 입자 크기가 1μ 이하인 질화알루미늄 75중량%를 함유하는 액체폴리디메틸실록산이 블렌딩(blending)하는 동안에 부스러져서 공

극이 없는 응집성 피복물로서 적용할 수 없는 무수 물질이라는 것을 설명한다. 마찬가지로, 동일한 폴리디메틸실록산과, 배합물의 중량을 기준으로 하여, 미분된 규소 금속 81중량%의 배합물은 공극이 없는 응집성 피복물로써 적용할 수 없다. 공극이 없어야 한다는 점이, 제공된 충전제로부터 최대의 열전도도를 얻는데 필수적이라는 사실은 당해분야의 전문가에게 이해될 것이다. 본 발명의 모든 열전도성 충전제는 평균 입자 크기가 1μ 미만인 미분된 질화알루미늄을 함유한다. 이 물질은 더 다우 케미칼 캄파니(The Dow Chemical Company)를 포함하여 많은 제조업자들이 시판하고 있다. 질화알루미늄은 전체 충전제의 60중량% 이하, 바람직하게는 20 내지 약 50중량%를 차지하고, 전체 오가노실록산 조성물의 약 40중량% 이상을 차지한다.

본 발명의 조성물의 특징인 높은 값의 열전도도는 질화알루미늄과 기타의 열전도성 충전제의 혼합 농축물이 전체 오가노실록산 조성물의 40중량% 미만인 경우에는 수득되지 않는다. 이와 같은 농축물의 값은 약 60 내지 85중량%인 것이 바람직하다.

질화알루미늄은 대기 습도의 존재하에서 서서히 가수분해되어 입자 크기가 질화알루미늄보다 크고 열전도도가 질화 알루미늄보다 작은 산화알루미늄 물질을 형성하는 것으로 공지되어 있다. 이러한 이유 때문에, 이러한 충전제의 저장 및 가공시에 질화알루미늄과 대시 수분과의 접촉을 최소화하는 것이 바람직하다.

위에서 기술한 것들을 포함하여, 미분된 질화알루미늄과의 배합물중에 본 발명의 열전도성 충전제의 제2성분으로서 이의 평균 입자 크기가 10 내지 약 100μ의 범위이내인 한 선행기술에 공지된 어떠한 열전도성 충전제도 사용할 수 있다. 제2성분은 단일 충전제 또는 2개 이상의 이들 충전제의 배합물을 포함할 수 있다. 미분된 금속 분말 및 금속 질화물은 이들 물질의 높은 열전도도와 목적하는 입자 크기가 10 내지 약 100μ의 범위 이내인 이들의 이용 가능성을 근거로 하여 바람직한 충전제이다. 규소 금속, 질화붕소 및 질화알루미늄은 이러한 이유로 인해 특히 바람직하다.

2개의 상이한 크기의 질화알루미늄 입자(하나는 1μ 미만이고, 다른 하나는 10 내지 100μ이다)를 본 발명의 열전도성 충전제 조성물로서 사용할 수 있다는 사실을 주지해야 한다.

공지된 액체 또는 고무 형태의 폴리오가노실록산은 본 발명의 열전도성 충전제 배합물을 위한 매트릭스 물질로서 사용할 수 있다. 폴리오가노실록산은 일반식 $R_nSiO_{(4-n)/2}$[여기서, R은 1가 탄화수소 라디칼 또는 치환된 1가 탄화수소 라디칼을 나타내고, n은 1, 2 또는 3의 정수를 나타낸다)의 하나 이상의 반복단위 형태로 존재하는 것이 특징이다. 제공된 폴리오가노실록산 분자중의 모든 반복단위에 대한 n의 평균값은 전형적으로 약 1.5내지 2.5의 범위일 것이다.

폴리오가노실록산의 개개의 분자는 하나 이상의 규소 원자에 결합된 하나 이상의 관능 그룹을 임의로 함유할 수 있다. 이들 그룹은 하이드록실, 아미노, 알콕시, 카복시, 머캅토, 수소원자 및 비닐과 같은 에틸렌계 불포화 탄화수소 라디칼을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다. 유리 라디칼 메카니즘 이외의 수단으로 폴리오가노실록산을 경화시키고자 하는 경우, 1분자당 2개 이상의 동일한 형태의 관능 그룹이 존재해야 한다.

통상적인 장치를 사용하여 실온에서 매끄럽고 응집성인 피복물로서 적용할 수 있는 열전도서 충전제를 조성물중에 총 60중량% 이상 혼입시키고자 하는 경우, 폴리오가노실록산의 25℃에서의 점도는 약 100 Pa.s 미만, 바람직하게는 약 50Pa.s 미만이어야 한다.

본 발명의 조성물이 비경화성 겔 또는 그리즈(grease)인 경우, 폴리오가노실록산은 전형적으로 적어도 한 부분의 반복단위가 디오가노실록산 단위이고 규소원자에 결합된 유기 그룹이 탄소수 내지 4의 알킬(예:메틸)인 트리오가노실록시말단화된 단독중합체 또는 공중합체이다. 경화 조성물이 액체 탄솨수소중에서의 가용화에 대해 내성을 나타내고자 하는 경우, 이러한 유기 그룹중의 적어도 한 부분은 플루오로알킬, 예를 들면, 3,3,3-트리플루오로프로필일 수 있다.

폴리오가노실록산 성분(들)은 경화된 물질의 목적하는 특성에 따라서 선형 또는 측쇄 배열일 수 있다. 상기 일반식에서 n의 평균값이 약 1.8 미만인 폴리오가노실록산은 비교적 고도의 측쇄화를 나타내어 수지상 물질로 경화되는 반면, 거의 선형 폴리디오가노실록산을 경화시킴으로써 수득되는 생성물은 일반적으로 가교결합 밀도가 높지 않은 경우 겔 또는 탄성 중합체이다.

경화성 형태의 임의의 열전도성 오가노실록산 조성물을 경화시키는데 사용되는 반응은 축합, 부가 또는 유리 라디칼 형태의 반응일 수 있다. 이들 반응은 모두 당해 분야에 잘 알려져 있으며, 따라서 본 명세서에 상세하게 기재할 필요가 없다.

경화된 오가노실록산 조성물을 생성하는 축합반응은 통상 대기 습도하에서 수행되며, 2개 이상의 하이드록실 그룹을 함유하는 폴리오가노실록산 및 분자당 3개 이상의 가수분애 가능한 그룹, 예를 들면, 알콕시, 아세톡시 또는 케톡시모를 함유하는 실란을 포함한다. 실란은 실란의 부분적으로 가수분해된 축합생성물로 대체될 수 있다.

부가 경화성 폴리오가노실록산 조성물은 분자당 2개 이상의 규소 결합된 비닐 또는 기타 에틸렌계 불포화 탄화수소 라디칼을 함유하는 폴리오가노실록산과 분자당 2개 이상의 규소 결합된 수소원자를 함유하는 오가노실록산 화합물 사이의 수소화규소 첨가반응(hydrosilation reaction)에 의해 경화된다. 이 반응은 전형적으로 촉매로서 백금족 금속 또는 이들의 화합물으 존재하에서 수행한다.

본 발명의 오가노실록산 조성물은 선행기술의 유사한 조도(consistency)의 충전된 오가노실록산 조성물에 비하여 열전도도가 높다는 점에서 특이하다. 이러한 특징은 본 발명의 조성물을 전자장치의 조작시 장치가 손상되는 것을 방지하기 위해서 소비해야만 하는 다량의 열을 생성하는 전자장치용 열전도성 피복물로서 특히 적합하게 만든다. 특히 바람직한 조성물은 75중량% 이상의 충전제를 함유하지만, 통상적인 기술을 사용하여 공극이 거의 없는 응집성 피복물로서 적용할 수 있다.

다음 실시예는 본 발명의 바람직한 실시양태를 기술하고자 하는 것이며, 첨부한 특허청구의 범위에서 정

의한 바와 같이 본 발명의 영역을 제한하고자 하는 것은 아니다. 달리 명시하지 않는 한, 실시예에서 나타낸 모든 부 및 백분율은 중량에 대한 것이며 점도는 25℃에서 측정한다.

실시예에 기록된 모든 열전도도 측정치는 다이나택(Dynatec)(R) C-매틱(Matic) 열전도도 기기를 사용하여 100℃의 평균 샘플 온도에서 수행한다. 두께가 0.25in(6.36㎜)인 샘플의 피복물을 직경이 2.25in(5.7㎝)인 2개의 내열성 유리 디스크 사이에 놓고 폴리테트라플루오로에틸렌으로 제조한 스페이서(spacer)로 분리한다.

측정기기는 상부 유리판과 하부 유리판 사이에 공지의 온도차 ($T_l$-$T_u$로 표시됨)를 적용하여 샘플을 통과하는 생성 열량(thermal flux)(Q)을 측정한다. 샘플의 내열성은 미리 측정한 표준 물질의 내열성 값의 함수로서 ($T_l$-$T_u$))Q의 보정 플로트(plot)로부터 수득한다[(℃.x㎡)/watt). 이어서, 와트/(metter ℃)의 단위로 표시되는 열전도도는 피복물의 두께(m)를 샘플의 내열성으로 나누어서 계산한다. 본 발명의 샘플의 경우, 피복물의 두께는 $6.35\times10^{-3}$m이다.

100℃의 평균 샘플 온도는 열전도도를 측정하는데 사용되는 장치의 부품을 형성하는 상부 및 하부 유리판 온도의 합의 ½이고, 수학적으로는, ($T_l$-$T_u$)/2로 나타낸다.

열전도도로 평가되는 샘플은 다음 실시예에서 기술되는 조건하에 시그마 블레이드 혼합기(sigma blade mixer)속에서 열전도성 충전제(들)를 폴리오가노실록산과 배합하여 제조한다. 폴리오가노실록산은 점도가 약 1 Pa.s이고 필수적으로 다음과 같은 농도의 반복단위로 이루어진 액체이다:디메틸실록산 단위 90몰%, 모노메틸실록산 단위 5몰%, 트리메틸실록시 단위 4몰% 및 디메틸비닐실록시 단위 1몰%, 이러한 형태의 폴리오가노 실록산 은 1983년 2월 22일자로 브라운(Brown) 등에게 허여된 미합중국 특허 제4,374,967호에서 기술되어 있다.

[실시예 1]

본 실시예는 질화알루미늄 및 미분된 규소 금속의 상이한 3가지 혼합물을 사용하여 수득한 폴리오가노실록산 조성물의 열전도도와 가공성이, 폴리오가노실록산내로 혼입될 수 있는 최대량의 이들 충전제만을 함유하는 조성물에 비하여 향상된다는 것을 입증한다. 질화알루미늄은 직경이 0.4 내지 0.8μ의 범위인 입자를 나타낸다. 미분된 규소 금속에 대한 입자 직경은 60μ 미만이 95%이고, 최대 입자 직경은 100μ이다. 미만이 95%이고, 최대 입자 직경은 100μ이다.

샘플을 제조하는데 사용하는 폴리오가노실록산 및 충전제(들)는 증기 가열된 쟈켓(steam heated jacket)이 장착된 혼합기 속에서 감압하에서 1시간 동안 혼합한다. 혼합기내의 온도는 약 100℃이다.

2개의 충전제의 농도와 생성된 조성물의 열전도도는 표 1에 나타내었다. 단지 충전제로서만 질화알루미늄 또는 미분된 규소 금속을 함유하는 샘플은 비교할 목적으로 평가하고, 샘플 번호 뒷부분에 C로 표시한다. 이들 대조용 샘플에는 배합 동안에 부숴지지 않는 물질내에 혼입될 수 있는 최대량의 충전제가 함유되어 있다. 대조용 샘플을 금속 기판 위에 도포하는 경우, 이는 공극이 없는 응집성 피복물로서 적용할 수 없다.

*[표 1]*

| 샘플 번호 | 질화알루미늄 | 규소 금속 | 열전도도 |
|---|---|---|---|
| [중량%] | [중량%] | [Watts/(m °C.)] | |
| 1C | 0 | 81.2 | 1.85 |
| 2C | 72 | 0 | 1.91 |
| 3 | 21 | 49 | 1.46 |
| 4 | 22.5 | 52.5 | 1.63 |
| 5 | 24.2 | 56.3 | 3.1 |
| 6 | 41.4 | 41.4 | 2.05 |
| 7 | 49.8 | 33.0 | 1.99 |

샘플을 열측정 장치의 2개의 유리 디스크 사이의 공간에 충전시켜 정확한 열전도도 값을 측정하기 위한,

공극이 없는 것으로 보여지는 물질을 형성시킬 수 있다. 샘플을 열전도도에 대하여 평가하고자 하는 경우, 물질을 샘플과 유리 디스크사이의 우수한 접촉을 보장하는 방법으로 2개의 유리 디스크 사이에 놓는 것이 중요하다.

샘플 1C, 2C, 6 및 7에 있어서의 충전제 부하량은 배합 조작시 부숴지지 않는 조성물내로 혼입될 수 있는 최대량이다.

본 발명의 조성물의 명백한 특징은 평활한 응집성 피복물로서 적용할 수 있는 독특한 성능에 있다. 대조용 샘플은, 이들이 정확한 열전도도 측정을 위해서 필요한 유리판 사이에 충전될 수 있다하더라도, 평활한 표면에 공극이 없는 연속 피복물로서 도포할 수는 없다.

[실시예 2]

본 실시예는 미분된 규소 금속에 대한 질화알루미늄의 80중량%의 상이한 중량비를 함유하는 본 발명의 열전도성 조성물의 제조 및 평가를 기술한다. 규소 금속은 폴리오가노실록산의 존재하에서 헥사메틸디실라잔으로 처리한다. 이어서, 반응하지 않은 처리제는 감압하에서 가열 제거하고, 필요량의 질화알루미늄을 가한다. 이어서, 조성물을 100℃의 온도로 가열된 시그마 블레이드 혼합기 속에서 균질하게 배합한다. 혼합기의 내용물을 감압하에 유지시켜서 충전제(들)와 함께 도입된 물을 제거한다.

이들 샘플에 대한 열전도도 값을 표2에 나타내었다.

*[표 2]*

| 샘플 번호 | Si(%) | AℓN(%) | 열전도도 |
|---|---|---|---|
| 6C | 80 | 0 | 1.68 |
| 7C | 72 | 8 | 1.61 |
| 8 | 64 | 16 | 1.81 |
| 9 | 60 | 20 | 1.78 |
| 10 | 48 | 32 | 1.76 |
| 11 | 40 | 40 | 1.84 |
| 12 | 32 | 48 | 1.61 |
| 13 | 20 | 60 | 1.68 |

이들 데이터는 질화알루미늄에 대한 규소 금속의 중량비가 약 1:1 내지 4:1인 경우, 즉 질화알루미늄이 전체 충전제의 20 내지 50%를 차지하는 경우, 열전도도가 최대로 된다는 것을 입증한다.

## *(57) 청구의 범위*

### 청구항 1

폴리오가노실록산과 미분된 고형의 열전도성 충전제를 포함하는 오가노실록산 조성물에 있어서, 조성물중에 필수적으로 평균 입자 크기가 1μ 이하인 질화알루미늄으로 이루어진 제1충전제(1) 20 내지 60중량%(혼합물의 중량을 기준으로 함)와 평균 입자 크기가 10 내지 100μ인 추가의 열전도성 충전제(2)를 하나 이상 포함하는 열전도서 충전제의 혼합물(여기서, 당해 혼합물은 조성물의 총 중량의 40 내지 85중량%를 차지한다)이 존재함을 특징으로 하는 오가노실록산 조성물.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 추가의 열전도성 충전제가 미분된 규소 금속, 질화붕소 및 질화알루미늄으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 하나 이상의 성분을 포함하고, 제1충전제가 전체 열전도성 충전제의 20 내지 50중량%를 차지하며, 열전도성 충전제의 혼합물이 조성물의 60 내지 85중량%를 차지하고, 폴리오가노실록산이 경화되지 않은 액체 물질이거나, 부가반응, 축합반응 또는 유리 라디칼 반응에 의해 경화 액체 물질인 오가노실록산 조성물.

**청구항 3**

제2항에 있어서, 폴리오가노실록산이 25℃에서의 점도가 100pA.S 미만인 경화되지 않은 액체이고, 폴리오가노실록산의 규소 결합된 유기 그룹이 메틸 또는 3,3,3-트리플루오로프로필이며, 열전도성 충전제 혼합물이 조성물의 75 내지 중량85%를 차지하는 오가노실록산 조성물.