



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0150441
(43) 공개일자 2024년10월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 83/04 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01) C08K 3/28 (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 83/04 (2013.01)
C08J 5/18 (2021.05)
(21) 출원번호 10-2024-7027618
(22) 출원일자(국제) 2022년10월07일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년08월19일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/037639
(87) 국제공개번호 WO 2023/162323
국제공개일자 2023년08월31일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-025596 2022년02월22일 일본(JP)

(71) 출원인
후지코분시교오교오가부시끼가이샤
일본국 450-0002 아이치켄 나고야시 나카무라쿠
메이에키 5초메 21-1 후지폴리 빌딩
(72) 발명자
스즈무라 가쓰유키
일본 아이치켄 나고야시 모리야마쿠 야부타쵸 510
후지코분시교오교오가부시끼가이샤 테크니컬센터
내
(74) 대리인
(유)한양특허법인

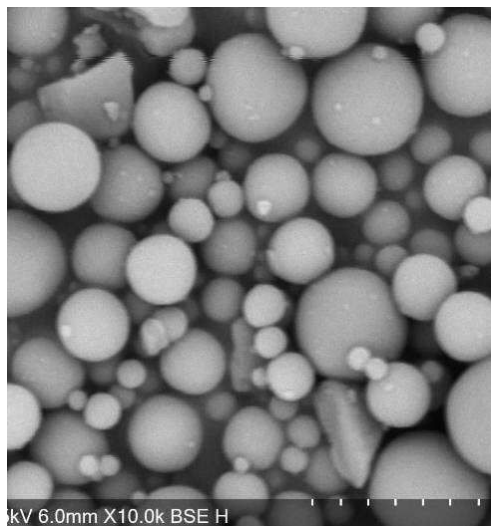
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 열전도성 조성물, 열전도성 시트 및 그 제조 방법

(57) 요약

경화성 폴리오르가노실록산 (A) 및 열전도성 무기 필러 (B)를 포함하는 열전도성 조성물로서, 경화성 폴리오르가노실록산 (A) 100질량부에 대해, 열전도성 무기 필러 (B)를 500~5000질량부 포함하고, 열전도성 무기 필러 (B)는, 평균 입자경 1 μ m 이상 10 μ m 미만의 구상 알루미늄 (B1)과, 평균 입자경 0.01 μ m 이상 1 μ m 미만의 파쇄상 알루미늄 (B2)를 포함하고, 경화성 폴리오르가노실록산 (A) 100질량부에 대해, 평균 입자경 1 μ m 이상 10 μ m 미만의 구상 알루미늄 (B1)의 비율은 0질량부 초과 1500질량부 이하, 평균 입자경 0.01 μ m 이상 1 μ m 미만의 파쇄상 알루미늄 (B2)의 비율은 0질량부 초과 1000질량부 이하이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C08K 3/22 (2013.01)

C08K 3/28 (2013.01)

C08K 9/04 (2013.01)

C08K 2003/2227 (2013.01)

C08K 2003/282 (2013.01)

C08K 2201/005 (2013.01)

C08K 2201/014 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

경화성 폴리오르가노실록산 (A) 및 열전도성 무기 필러 (B)를 포함하는 열전도성 조성물로서,

상기 경화성 폴리오르가노실록산 (A) 100질량부에 대해, 상기 열전도성 무기 필러 (B)를 500~5000질량부 포함하고,

상기 열전도성 무기 필러 (B)는, 평균 입자경 $1\mu\text{m}$ 이상 $10\mu\text{m}$ 미만의 구상 알루미늄 (B1)과, 평균 입자경 $0.01\mu\text{m}$ 이상 $1\mu\text{m}$ 미만의 파쇄상 알루미늄 (B2)를 포함하고,

상기 경화성 폴리오르가노실록산 (A) 100질량부에 대해, 상기 평균 입자경 $1\mu\text{m}$ 이상 $10\mu\text{m}$ 미만의 구상 알루미늄 (B1)의 비율은 0질량부 초과 1500질량부 이하, 상기 평균 입자경 $0.01\mu\text{m}$ 이상 $1\mu\text{m}$ 미만의 파쇄상 알루미늄 (B2)의 비율은 0질량부 초과 1000질량부 이하인 것을 특징으로 하는 열전도성 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 열전도성 무기 필러 (B)는, 추가로 평균 입자경 $10\mu\text{m}$ 이상 $150\mu\text{m}$ 이하의 구상 알루미늄 (B3)을, 0질량부 초과 3500질량부 이하 포함하는, 열전도성 조성물.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 열전도성 무기 필러 (B)는, 추가로 평균 입자경 $10\mu\text{m}$ 이상 $100\mu\text{m}$ 이하의 파쇄상 질화 알루미늄 (B4)를, 0질량부 초과 500질량부 이하 포함하는, 열전도성 조성물.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 경화성 폴리오르가노실록산 (A) 100질량부에 대해,

상기 (B2)는 0질량부 초과 800질량부 이하,

상기 (B3)은 0질량부 초과 3000질량부 이하,

상기 (B4)는 0질량부 초과 300질량부 이하인, 열전도성 조성물.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서,

상기 열전도성 무기 필러는, 실란 화합물, 티타네이트 화합물, 알루미늄이이트 화합물, 혹은 그 부분 가수분해물에 의해 표면 처리되어 있는, 열전도성 조성물.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 기재된 상기 열전도성 조성물이 시트상으로 성형되고, 경화된, 열전도성 시트.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

ASTM D575-91:2012에 따른 압축 하중의 측정 방법에 의한, 직경 28.6mm, 초기 두께 2mm의 상기 열전도성 시트의

50% 압축 시의 순간 하중값이 300N 이하인, 열전도성 시트.

청구항 8

청구항 6 또는 청구항 7에 있어서,

ASTM D575-91:2012에 따른 압축 하중의 측정 방법에 의한, 직경 28.6mm, 초기 두께 2mm의 상기 열전도성 시트의 50% 압축 시의 정상(定常) 하중값이 80N 이하인, 열전도성 시트.

청구항 9

청구항 6 내지 청구항 8 중 어느 한 항에 기재된 열전도성 시트의 제조 방법으로서, 청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 기재된 상기 열전도성 조성물의 콤팩운드를 시트상으로 성형하고, 가열 경화하는 것을 포함하는, 열전도성 시트의 제조 방법.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 가열 경화의 조건은, 온도 90~120℃, 시간 5~180분인, 열전도성 시트의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 열전도성 조성물, 열전도성 시트 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근의 CPU 등의 반도체의 성능 향상은 눈부시고 거기에 수반하여 발열량도 방대해져 있다. 그 때문에 발열하는 전자 부품에는 방열체가 장착되며, 예를 들면 반도체 등의 발열체와 방열체의 밀착성을 개선하기 위하여 열전도성 시트가 사용되고 있다. 그러나 최근, 기기의 소형화, 고성능화에 수반하여 열전도성 시트에는 높은 열전도율 및 정상(定常) 하중값이 낮고 유연한 특성이 요구되고 있다. 특허문헌 1에는, 경화 전의 열전도성 실리콘 조성물의 점도를 23℃에 있어서 800 Pa·s 이하로 하고, 압축성, 절연성, 열전도성 등을 개량하는 것이 제안되어 있다. 특허문헌 2에는, 열전도성 필러의 평균 입자경을 특정한 것으로 함으로써, 전자 부품에 대한 밀착성, 추종성을 향상시키는 것이 제안되어 있다. 특허문헌 3에는, 열전도성 시트 표면에 요철을 형성하고 유연성을 올려, 전자 부품에 대한 추종성을 향상시키는 것이 제안되어 있다. 본 출원인은, 특허문헌 4에 있어서, 가교 반응 후의 폴리머 점도가 낮은 매트릭스 수지를 사용함으로써, 정상 하중값이 낮은 열전도성 시트를 제안하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 일본국 특허공개 2013-147600호 공보
 (특허문헌 0002) 일본국 특허공개 2003-253136호 공보
 (특허문헌 0003) 일본국 특허공개 2001-217360호 공보
 (특허문헌 0004) W02020-179115호 명세서

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 그러나, 종래의 열전도성 조성물은, 경화 전의 콤팩운드(혼합 원료)의 점도가 높고, 성형성에 문제가 있으며, 또한 경화 후의 열전도성 시트의 정상 하중값이 높아, 추가적인 개선이 요구되고 있었다.

[0005] 본 발명은 상기 종래의 문제를 해결하기 위하여, 경화 전의 콤파운드(혼합물)의 점도가 낮고, 성형성을 향상시키며, 또한 경화 후의 열전도성 시트의 정상 하중값이 낮은 열전도성 조성물, 열전도성 시트 및 그 제조 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 열전도성 조성물은, 경화성 폴리오르가노실록산 (A) 및 열전도성 무기 필러 (B)를 포함하는 열전도성 조성물로서, 상기 경화성 폴리오르가노실록산 (A) 100질량부에 대해, 상기 열전도성 무기 필러 (B)를 500~5000질량부 포함한다. 상기 열전도성 무기 필러 (B)는, 평균 입자경 1 μ m 이상 10 μ m 미만의 구상 알루미늄 (B1)과, 평균 입자경 0.01 μ m 이상 1 μ m 미만의 파쇄상 알루미늄 (B2)를 포함한다. 상기 경화성 폴리오르가노실록산 (A) 100질량부에 대해, 상기 평균 입자경 1 μ m 이상 10 μ m 미만의 구상 알루미늄 (B1)의 비율은 0질량부 초과 1500질량부 이하, 상기 평균 입자경 0.01 μ m 이상 1 μ m 미만의 파쇄상 알루미늄 (B2)의 비율은 0질량부 초과 1000질량부 이하이다.

[0007] 본 발명의 열전도성 시트는, 상기 열전도성 조성물이 시트상으로 성형되고, 경화된, 열전도성 시트이다.

[0008] 본 발명의 열전도성 시트의 제조 방법은, 상기 열전도성 조성물의 콤파운드를 시트상으로 성형하고, 가열 경화하는 것을 포함한다.

발명의 효과

[0009] 본 발명의 열전도성 조성물은, 경화성 폴리오르가노실록산 (A) 및 열전도성 무기 필러 (B)를 포함하는 열전도성 조성물로서, 상기 경화성 폴리오르가노실록산 (A) 100질량부에 대해, 상기 열전도성 무기 필러 (B)를 500~5000질량부 포함하고, 상기 열전도성 무기 필러 (B)는, 평균 입자경 1 μ m 이상 10 μ m 미만의 구상 알루미늄 (B1)과, 평균 입자경 0.01 μ m 이상 1 μ m 미만의 파쇄상 알루미늄 (B2)를 포함하고, 상기 경화성 폴리오르가노실록산 (A) 100질량부에 대해, 상기 평균 입자경 1 μ m 이상 10 μ m 미만의 구상 알루미늄 (B1)의 비율은 0질량부 초과 1500질량부 이하, 상기 평균 입자경 0.01 μ m 이상 1 μ m 미만의 파쇄상 알루미늄 (B2)의 비율은 0질량부 초과 1000질량부 이하인 것에 의해, 경화 전의 콤파운드(혼합 원료)의 점도가 낮고, 성형성을 향상시키며, 또한 경화 후의 열전도성 시트의 순간 및 정상 하중값이 낮은 열전도성 조성물, 열전도성 시트 및 그 제조 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 열전도성 시트의 사용 방법을 나타내는 모식적 단면도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시 형태의 구상 알루미늄 (B1)의 주사 전자 현미경(SEM) 사진(배율 10,000배)이다.

도 3은 본 발명의 구상 알루미늄 (B1)에는 포함되지 않는 다각 형상 혹은 둥근 형상 알루미늄의 주사 전자 현미경(SEM) 사진이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에서 사용하는 압축 하중 측정 장치의 모식적 측면 단면도이다.

도 5의 A-B는 본 발명의 일 실시예에서 사용하는 열전도율의 측정 방법을 나타내는 설명도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 본 발명은, 경화성 폴리오르가노실록산 (A) 및 열전도성 무기 필러 (B)를 포함하는 열전도성 조성물이다. 경화성 폴리오르가노실록산 (A)는, 베이스 폴리머와 가교 성분과 촉매 성분으로 이루어지며, 부가 경화형 실리콘 폴리머인 것이 바람직하다. 열전도성 조성물은, 예를 들면 하기가 바람직하다.

[0012] (A1) 베이스 폴리머: 1분자 중에 평균 2개 이상 또한 분자쇄 양말단의 규소 원자에 결합한 알케닐기를 함유하는 직쇄상 오르가노폴리실록산.

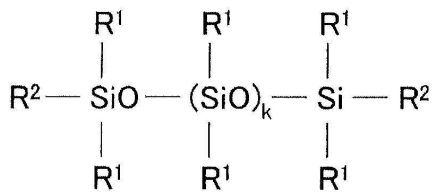
[0013] (A2) 가교 성분: 1분자 중에 평균 2개 이상의 규소 원자에 결합한 수소 원자를 함유하는 오르가노하이드로젠폴리실록산인, 상기 A1 성분 중의 규소 원자 결합 알케닐기 1몰에 대해, 0.1몰 이상 3몰 미만의 양.

[0014] (B) 열전도성 무기 필러 (B): 경화성 폴리오르가노실록산 (A) 100질량부에 대해 500~5000질량부이고, 바람직하게는 500~4000질량부이며, 보다 바람직하게는 500~3000질량부이다. 이에 의해, 열전도성 시트의 열전도율은 2.0W/m·K 이상이 되며, TIM(Thermal Interface Material)으로서 적합해진다.

- [0015] (C) 촉매 성분: A1 성분에 대해 금속 원자 중량으로 0.01~1000ppm. 촉매는 백금계 촉매가 바람직하다.
- [0016] 열전도성 무기 필러 (B)는, 평균 입자경 1 μ m 이상 10 μ m 미만의 구상 알루미늄 (B1)과, 평균 입자경 0.01 μ m 이상 1 μ m 미만의 파쇄상 알루미늄 (B2)를 포함하고, 경화성 폴리오르가노실록산 (A) 100질량부에 대해, 평균 입자경 1 μ m 이상 10 μ m 미만의 구상 알루미늄 (B1)의 비율은 0질량부 초과 1500질량부 이하이다. 바람직한 구상 알루미늄 (B1)의 비율은 경화성 폴리오르가노실록산 (A) 100질량부에 대해 0질량부 초과 1000질량부 이하이며, 보다 바람직하게는 0질량부 초과 800질량부 이하이다. 이에 의해, 경화 전의 콤팩운드(혼합 원료)의 점도가 낮고, 성형성을 향상시키며, 또한 경화 후의 열전도성 시트의 순간 및 정상 하중값이 낮은 열전도성 조성물, 당해 열전도성 조성물로 형성되는 열전도성 시트가 얻어진다. 또한, 평균 입자경 1 μ m 이상 10 μ m 미만의 비(非)구상(파쇄상) 알루미늄은 포함하지 않는 것이 바람직하다. 또, 본 명세서에 있어서 「구상 알루미늄」란, 용융법으로 얻어진 진구상(眞球狀) 알루미늄을 말한다.
- [0017] 경화성 폴리오르가노실록산 (A) 100질량부에 대해, 평균 입자경 0.01 μ m 이상 1 μ m 미만의 파쇄상 알루미늄 (B2)는 0질량부 초과 1000질량부 이하이며, 바람직하게는 0질량부 초과 800질량부 이하, 보다 바람직하게는 0질량부 초과 700질량부 이하이다.
- [0018] 열전도성 무기 필러 (B)는, 추가로 평균 입자경 10 μ m 이상 150 μ m 이하의 구상 알루미늄 (B3)을, 0질량부 초과 3500질량부 이하 포함하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0질량부 초과 3000질량부 이하, 더욱 바람직하게는 0질량부 초과 2000질량부 이하이다. 이에 의해, 경화 전의 콤팩운드(혼합 원료)의 점도가 더욱 낮고, 성형성을 향상시키며, 또한 경화 후의 열전도성 시트의 순간 및 정상 하중값이 낮은 열전도성 조성물, 열전도성 시트가 얻어진다.
- [0019] 열전도성 무기 필러 (B)는, 추가로 평균 입자경 10 μ m 이상 100 μ m 이하의 파쇄상 질화 알루미늄 (B4)를, 0질량부 초과 500질량부 이하 포함하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0질량부 초과 300질량부 이하, 더욱 바람직하게는 0질량부 초과 150질량부 이하이다. 이에 의해, 경화 전의 콤팩운드(혼합 원료)의 점도가 더욱 낮고, 성형성을 향상시키며, 또한 경화 후의 열전도성 시트의 순간 및 정상 하중값이 낮은 열전도성 조성물, 열전도성 시트가 얻어진다.
- [0020] 또한, 상기 이외의 열전도성 무기 필러를 더해도 된다. 예를 들면 질화 붕소, 산화 아연, 산화 마그네슘, 수산화 알루미늄, 탄화 규소, 실리카 등이다. 이들은 단독이어도 되고, 조합하여 첨가해도 된다. 이들은, 평균 입자경 10~150 μ m가 바람직하고, 형상은 파쇄상, 구상, 둥근 형상, 침상 등 어떠한 형상이어도 되고, 경화성 폴리오르가노실록산 (A) 100질량부에 대해, 0~3,000질량부 첨가할 수 있다.
- [0021] 열전도성 무기 필러는, 실란 화합물, 티타네이트 화합물, 알루미늄에이트 화합물, 혹은 그 부분 가수분해물에 의해 표면 처리되어 있어도 된다. 이에 의해, 경화 촉매나 가교제의 실활을 방지할 수 있고, 저장 안정성을 향상할 수 있다.
- [0022] 열전도성 조성물은, 시트 성형되고, 경화되어, 본 발명의 열전도성 시트가 된다. 당해 열전도성 시트는 범용성이 높고, TIM(Thermal Interface Material)으로서 적합하다. 열전도성 시트의 두께는 0.2~10mm의 범위가 바람직하다.
- [0023] 본 발명의 열전도성 실리콘 시트는, ASTM D575-91:2012에 따른 압축 하중의 측정 방법에 의한, 직경 28.6mm, 초기 두께 2mm의 시트의 50% 압축 시의 순간 하중값이, 300N 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1~270N이며, 더욱 바람직하게는 1~250N이다. 또, ASTM D575-91:2012에 따른 압축 하중의 측정 방법에 의한, 직경 28.6mm, 초기 두께 2mm의 시트의 50% 압축 시의 정상 하중값은 80N 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1~80N이며, 더욱 바람직하게는 1~50N이다.
- [0024] 본 발명에 있어서, 경화성 폴리오르가노실록산 (A)는, 실리콘 폴리머라고도 불리며, 내열성이 높고, 유연함도 있어, 방열 시트의 재료로서 양호한 특성을 갖는다. 실리콘 폴리머는 부가 경화형, 과산화물 경화형, 축합형 등 사용할 수 있지만, 이 중에서도 부가 경화형 실리콘 폴리머가 바람직하다.
- [0025] 본 발명의 열전도성 시트는, 경화성 폴리오르가노실록산 (A)와 열전도성 무기 필러 (B)를 포함하는, 하기 조성의 콤팩운드를 시트 성형하고, 가교하여 얻는 것이 바람직하다. 경화성 폴리오르가노실록산 (A)는, 베이스 폴리머와 가교 성분과 촉매 성분으로 이루어진다.
- [0026] (A1) 베이스 폴리머: 1분자 중에 평균 2개 이상 또한 분자쇄 양말단의 규소 원자에 결합한 알케닐기를 함유하는 직쇄상 오르가노폴리실록산.

- [0027] (A2) 가교 성분: 1분자 중에 평균 2개 이상의 규소 원자에 결합한 수소 원자를 함유하는 오르가노하이드로젠폴리실록산이, 상기 A1 성분 중의 규소 원자 결합 알케닐기 1몰에 대해, 0.1몰 이상 3몰 미만의 양.
- [0028] (B) 열전도성 무기 필러: 경화성 폴리오르가노실록산 (A) 100질량부에 대해 500~5000질량부이며, 바람직하게는 500~4000질량부이고, 보다 바람직하게는 500~3000질량부이다. 이에 의해 열전도성 시트의 열전도율은 2.0W/m·K 이상이 된다.
- [0029] (C) 촉매 성분: A1 성분에 대해 금속 원자 중량으로 0.01~1000ppm. 촉매는 백금계 촉매가 바람직하다.
- [0030] 본 발명의 열전도성 시트의 제조 방법은, 상기 열전도성 조성물의 콤팩운드를 진공 탈포하고, 압연하여, 시트 성형한 후에 가열 경화시키는 것을 포함한다. 시트상으로 성형되고, 가열 경화된 열전도성 조성물은 열전도성 시트가 된다. 진공 탈포에서는, 상기 열전도성 조성물(콤팩운드)을, 예를 들면 -0.08~-0.1MPa의 압력 하에, 5~10분간 정도 두어, 탈포한다. 압연 방법으로는, 롤 압연 가공, 프레스 가공 등이 있는데, 롤 압연 가공은, 연속 생산이 가능한 점에서 바람직하다. 롤 압연 가공에서는, 일례로서 상기 콤팩운드를 2장의 합성 수지 필름 사이에 끼우고, 그 위에서 롤로 압연한다. 상기 성형 시트의 가열 경화 조건은, 온도 90~120℃, 시간 5~180분이 바람직하다. 본 명세서에 있어서, 경화와 가교는 같다.
- [0031] 이하, 각 성분에 대하여 설명한다.
- [0032] (1) 베이스 폴리머(A1 성분)
- [0033] 베이스 폴리머는, 1분자 중에 규소 원자에 결합한 알케닐기를 2개 이상 함유하는 오르가노폴리실록산이며, 알케닐기를 2개 이상 함유하는 오르가노폴리실록산은 본 발명의 열전도성 조성물에 있어서의 주제(主劑)이다. 이 오르가노폴리실록산은, 비닐기, 알릴기 등의 탄소 원자수 2~8, 바람직하게는 2~6의, 규소 원자에 결합한 알케닐기를 1분자 중에 2개 이상 갖는다. 베이스 폴리머의 점도는 25℃에서 10~100,000mPa·s, 특히 100~10,000mPa·s인 것이 작업성, 경화성 등의 관점에서 바람직하다.
- [0034] 구체적으로는, 예를 들면, 베이스 폴리머로서, 하기 일반식(화학식 1)으로 표시되는 1분자 중에 평균 2개 이상 또한 분자쇄 양말단의 규소 원자에 결합한 알케닐기를 함유하는 오르가노폴리실록산을 사용한다. 촉매는 알킬기로 봉쇄된 직쇄상 오르가노폴리실록산이다. 베이스 폴리머의 25℃에 있어서의 점도는 10~100,000mPa·s인 것이, 작업성, 경화성 등의 관점에서 바람직하다. 또한, 이 직쇄상 오르가노폴리실록산은 소량의 분기상 구조(3 관능성 실록산 단위)를 분자쇄 중에 함유하는 것이어도 된다.

화학식 1



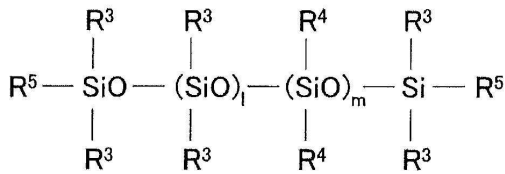
- [0035]
- [0036] 식 중, R¹은 서로 동일 또는 이종의 지방족 불포화 결합을 갖지 않는 비치환 또는 치환 1가 탄화 수소기이고, R²는 알케닐기이고, k는 0 또는 양의 정수이다. 여기서, R¹의 지방족 불포화 결합을 갖지 않는 비치환 또는 치환의 1가 탄화 수소기로서는, 예를 들면, 탄소 원자수 1~10, 특히 1~6의 것이 바람직하고, 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 네오펜틸기, 헥실기, 시클로헥실기, 옥틸기, 노닐기, 데실기 등의 알킬기, 페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 나프틸기 등의 아릴기, 벤질기, 페닐에틸기, 페닐프로필기 등의 아랄킬기, 그리고, 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부를 불소, 브롬, 염소 등의 할로젠 원자, 시아노기 등으로 치환한 것, 예를 들면 클로로메틸기, 클로로프로필기, 브로모에틸기, 트리플루오로프로필기 등의 할로젠 치환 알킬기, 시아노에틸기 등을 들 수 있다. R²의 알케닐기로서는, 예를 들면 탄소 원자수 2~6, 특히 2~3의 것이 바람직하고, 구체적으로는 비닐기, 알릴기, 프로페닐기, 이소프로페닐기, 부테닐기, 이소부테닐기, 헥세닐기, 시클로헥세닐기 등을 들 수 있으며, 바람직하게는 비닐기이다. 일반식 (1)에 있어서, k는, 일반적으로는 0 ≤ k ≤ 10000을 만족하는 0 또는 양의 정수이며, 바람직하게는 5 ≤ k ≤ 2000, 보다 바람직하게

는 $10 \leq k \leq 1200$ 을 만족하는 정수이다.

[0037] A1 성분의 오르가노폴리실록산으로서는 1분자 중에 예를 들면 비닐기, 알릴기 등의 탄소 원자수 2~8, 특히 2~6의 규소 원자에 결합한 알케닐기를 3개 이상, 통상, 3~30개, 바람직하게는, 3~20개 정도 갖는 오르가노폴리실록산을, 상기 일반식(화학식 1)으로 표시되는 오르가노폴리실록산과 병용해도 된다. 분자 구조는 직쇄상, 환상, 분기상, 삼차원 그물 형상 중 어느 분자 구조의 것이어도 된다. 바람직하게는, 주쇄가 디오르가노실록산 단위의 반복으로 이루어지며, 분자쇄 양말단이 트리오르가노실록시기로 봉쇄된, 25℃에서의 점도가 10~100,000mPa·s, 특히 100~10,000mPa·s인 직쇄상 오르가노폴리실록산이다.

[0038] 알케닐기는 분자의 몇개의 부분에 결합하고 있으면 된다. 예를 들면, 분자쇄 말단, 혹은 분자쇄 비말단(분자쇄 도중)의 규소 원자에 결합하고 있는 것을 포함해도 된다. 그 중에서도 하기 일반식(화학식 2)으로 표시되는 분자쇄 양말단의 규소 원자에 각각 1~3개의 알케닐기를 가지며(단, 이 분자쇄 말단의 규소 원자에 결합한 알케닐기가, 양말단 합계로 3개 미만인 경우에는, 분자쇄 비말단(분자쇄 도중)의 규소 원자에 결합한 알케닐기를, (예를 들면 디오르가노실록산 단위 중의 치환기로서) 적어도 1개 갖는 직쇄상 오르가노폴리실록산이며), 상기에서도 서술한 바와 같이 25℃에 있어서의 점도가 10~100,000mPa·s인 것이 작업성, 경화성 등에서 바람직하다. 또한, 이 직쇄상 오르가노폴리실록산은 소량의 분기상 구조(3관능성 실록산 단위)를 분자쇄 중에 함유하는 것이어도 된다.

화학식 2



[0039]

[0040] 식 중, R^3 은 서로 동일 또는 이종의 비치환 또는 치환 1가 탄화 수소기이며, 적어도 1개가 알케닐기이다. R^4 는 서로 동일 또는 이종의 지방족 불포화 결합을 갖지 않는 비치환 또는 치환 1가 탄화 수소기이고, R^5 는 알케닐기이고, l, m은 0 또는 양의 정수이다. 여기서, R^3 의 1가 탄화 수소기로서는, 탄소 원자수 1~10, 특히 1~6의 것이 바람직하고, 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 네오펜틸기, 헥실기, 시클로헥실기, 옥틸기, 노닐기, 데실기 등의 알킬기, 페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 나프틸기 등의 아릴기, 벤질기, 페닐에틸기, 페닐프로필기 등의 아랄킬기, 비닐기, 알릴기, 프로페닐기, 이소프로페닐기, 부테닐기, 헥세닐기, 시클로헥세닐기, 옥테닐기 등의 알케닐기나, 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부를 불소, 브롬, 염소 등의 할로겐 원자, 시아노기 등으로 치환한 것, 예를 들면 클로로메틸기, 클로로프로필기, 브로모에틸기, 트리플루오로프로필기 등의 할로겐 치환 알킬기나 시아노에틸기 등을 들 수 있다.

[0041] 또, R^4 의 1가 탄화 수소기로서도, 탄소 원자수 1~10, 특히 1~6의 것이 바람직하고, 상기 R^1 의 구체예와 동일한 것을 예시할 수 있는데, 단 알케닐기는 포함하지 않는다. R^5 의 알케닐기로서는, 예를 들면 탄소수 2~6, 특히 탄소수 2~3의 것이 바람직하고, 구체적으로는 상기 식(화학식 1)의 R^2 와 같은 것이 예시되며, 바람직하게는 비닐기이다.

[0042] l, m은, 일반적으로는 $0 < l+m \leq 10000$ 을 만족하는 0 또는 양의 정수이며, 바람직하게는 $5 \leq l+m \leq 2000$, 보다 바람직하게는 $10 \leq l+m \leq 1200$ 이고, 또한 $0 < l/(l+m) \leq 0.2$, 바람직하게는, $0.0011 \leq l/(l+m) \leq 0.1$ 을 만족하는 정수이다.

[0043] (2) 가교 성분(A2 성분)

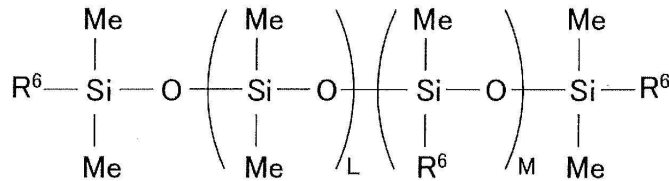
[0044] 본 발명의 A2 성분의 오르가노하이드로젠폴리실록산은 가교체로서 작용하는 것이며, 이 성분 중의 SiH기와 A1 성분 중의 알케닐기가 부가 반응(하이드로실릴화)함으로써 경화물을 형성하는 것이다. 이러한 오르가노하이드로젠폴리실록산은, 1분자 중에 규소 원자에 결합한 수소 원자(즉, SiH기)를 2개 이상 갖는 것이면 어느 것이어도 되고, 이 오르가노하이드로젠폴리실록산의 분자 구조는, 직쇄상, 환상, 분기상, 삼차원 그물 형상 구조 중

어는 것이어도 되지만, 1분자 중의 규소 원자의 수(즉, 중합도)는 2~1000, 특히 2~300 정도의 것을 사용할 수 있다.

[0045] 수소 원자가 결합하는 규소 원자의 위치는 특별히 제약은 없고, 분자쇄의 말단이어도 비말단(도중)이어도 된다. 또, 수소 원자 이외의 규소 원자에 결합한 유기기로서는, 상기 일반식(화학식 1)의 R¹과 동일한 지방족 불포화 결합을 갖지 않는 비치환 또는 치환 1가 탄화 수소기를 들 수 있다.

[0046] A2 성분의 오르가노하이드로젠폴리실록산으로서는 하기 구조의 것을 예시할 수 있다.

화학식 3



[0047]

[0048] 상기의 식 중, R⁶은 서로 동일 또는 이종의 수소, 알킬기, 페닐기, 에폭시기, 아크릴로일기, 메타아크릴로일기, 알콕시기이며, 적어도 2개는 수소이다. L은 0~1,000의 정수, 특히 0~300의 정수이고, M은 1~200의 정수이다.

[0049] (3) 촉매 성분(C 성분)

[0050] C 성분의 촉매 성분은, 본 조성물의 1단계쇄의 경화를 촉진시키는 성분이다. C 성분으로서, 하이드로실릴화 반응에 이용되는 촉매를 이용할 수 있다. 예를 들면 백금족, 염화 제2 백금산, 염화 백금산, 염화 백금산과 1가 알코올의 반응물, 염화 백금산과 올레핀류나 비닐실록산의 착체, 백금 비스아세트아세테이트 등의 백금계 촉매, 팔라듐계 촉매, 로듐계 촉매 등의 백금족 금속 촉매를 들 수 있다. C 성분의 배합량은, 경화에 필요한 양이면 되고, 원하는 경화 속도 등에 따라 적절히 조정할 수 있다. A1 성분에 대해 금속 원자 중량으로 0.01~1000ppm 첨가하는 것이 바람직하다.

[0051] (4) 열전도성 무기 필러(B 성분)

[0052] B 성분의 열전도성 무기 필러는 상기한 바와 같다. 또한, 알루미늄이나, 순도 99.5% 이상의 α-알루미늄이 바람직하다. 평균 입자경은, 레이저 회절 광산란법에 의해 측정되는, 체적 기준에 의한 누적 입도 분포의 D50(메디안 지름)이다. 이 측정기로서는, 예를 들면 HORIBA, Ltd. 제조의 레이저 회절/산란식 무기 필러 분포 측정 장치 LA-950S2가 있다.

[0053] 열전도성 무기 필러는, R_aSi(OR')_{4-a}(R은 탄소수 1~20의 비치환 또는 치환 유기기, R'은 탄소수 1~4의 알킬기, a는 0 혹은 1)로 나타내어지는 실란 화합물, 혹은 그 부분 가수분해물로 표면 처리하는 것이 바람직하다. R_aSi(OR')_{4-a}(R은 탄소수 1~20의 비치환 또는 치환 유기기, R'은 탄소수 1~4의 알킬기, a는 0 혹은 1)로 나타내어지는 알콕시실란 화합물(이하 간단히 「실란」이라고 한다.)은, 일례로서 메틸트리메톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 프로필트리메톡시실란, 부틸트리메톡시실란, 펜틸트리메톡시실란, 헥실트리메톡시실란, 헥실트리에톡시실란, 옥틸트리메톡시실란, 옥틸트리에톡시실란, 데실트리메톡시실란, 데실트리에톡시실란, 도데실트리메톡시실란, 도데실트리에톡시실란, 헥사데실트리메톡시실란, 헥사데실트리에톡시실란, 옥타데실트리메톡시실란, 옥타데실트리에톡시실란 등의 실란 화합물이 있다. 상기 실란 화합물은, 1종 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 표면 처리제로서, 상기 알콕시실란 화합물과 편말단 실라놀실록산을 병용해도 된다. 여기서 말하는 표면 처리란 공유 결합 외에 흡착 등도 포함한다.

[0054] (5) 그 외의 성분

[0055] 본 발명의 조성물에는, 필요에 따라 상기 이외의 성분을 배합할 수 있다. 예를 들면 벤갈라 등의 무기 안료, 필러의 표면 처리 등의 목적으로 알킬트리알콕시실란 등을 첨가해도 된다. 필러의 표면 처리 등의 목적으로 첨가하는 재료로서, 알콕시기 함유 실리콘을 첨가해도 된다.

[0056] 이하 도면을 이용하여 설명한다. 이하의 도면에 있어서, 동일 부호는 동일물을 나타낸다. 도 1은 본 발명의

일 실시 형태에 있어서의 열전도성 시트를 방열 구조체(30)에 장착한 모식적 단면도이다. 열전도성 시트(31b)는, 반도체 소자 등의 전자 부품(33)이 발하는 열을 방열하는 것이며, 히트 스프레더(32)의 전자 부품(33)과 대치하는 주면(32a)에 고정되고, 전자 부품(33)과 히트 스프레더(32) 사이에 협지된다. 또, 열전도성 시트(31a)는, 히트 스프레더(32)와 히트 싱크(35) 사이에 협지된다. 그리고, 열전도성 시트(31a, 31b)는, 히트 스프레더(32)와 더불어, 전자 부품(33)의 열을 방열하는 방열 부재를 구성한다. 히트 스프레더(32)는, 예를 들면 방형 판 형상으로 형성되며, 전자 부품(33)과 대치하는 주면(32a)과, 주면(32a)의 외주를 따라 세워 설치된 측벽(32b)을 갖는다. 히트 스프레더(32)의 측벽(32b)에 둘러싸인 주면(32a)에 열전도성 시트(31b)가 설치되고, 또 주면(32a)과 반대 측의 타면(32c)에 열전도성 시트(31a)를 개재하여 히트 싱크(35)가 설치된다. 전자 부품(33)은, 예를 들면, BGA 등의 반도체 소자이며, 배선 기관(34)에 실장되어 있다.

[0057] 도 2는 본 발명의 일 실시 형태의 구상 알루미늄 (B1)의 주사 전자 현미경(SEM) 사진(배율 10,000배)이다. 이 구상 알루미늄은 용융법에 따라 제조되고, 시판되고 있다(예를 들면, NIPPON STEEL Chemical & Material Co., Ltd. 제조, 상품명 "AZ2-75", 평균 입자경 2 μ m). 도 3은 본 발명의 구상 알루미늄 (B1)에는 포함되지 않는 다각 형상 혹은 둥근 형상 알루미늄의 주사 전자 현미경(SEM) 사진이다.

[0058] **실시예**

[0059] 이하 실시예를 이용하여 설명한다. 본 발명은 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0060] <압축 하중>

[0061] 압축 하중의 측정 방법은 ASTM D575-91:2012에 따랐다. 도 4는 본 발명의 일 실시 형태에서 사용하는 압축 하중 측정 장치의 모식적 측면 단면도이다. 이 압축 하중 측정 장치(1)는, 시료대(2)와 로드 셀(6)을 구비하며, 알루미늄 플레이트(3과 5) 사이에 열전도성 시트 시료(4)를 협지하고, 도 4와 같이 장착하고, 로드 셀(6)에 의해 규정된 두께까지 열전도성 시트 시료(4)를 압축한다. 시료의 두께의 50% 압축 시에 있어서의 하중값의 최대 하중값(순간 하중값)과, 그 압축을 1분간 유지 후의 하중값(정상 하중값)을 기록한다.

[0062] 측정 조건

[0063] 시료: 원형(직경 28.6mm, 두께 2mm)

[0064] 압축률: 50%

[0065] 알루미늄 플레이트 사이즈: 원형(직경 28.6mm)(압축면)

[0066] 압축 속도: 5mm/min

[0067] 압축 방식: TRIGGER 방식(하중 2N을 감지한 점을 측정 개시 위치로 하는 방식)

[0068] 측정 장치: Aikoh Engineering Co., Ltd. 제조, MODEL-1310NW(로드 셀 200kgf)

[0069] <열전도율>

[0070] 열전도성 시트의 열전도율은, 핫 디스크(ISO 22007-2:2008 준거)에 의해 측정했다. 이 열전도율 측정 장치(11)는 도 5의 A에 나타내는 바와 같이, 폴리이미드 필름제 센서(12)를 2개의 열전도성 시트 시료(13a, 13b) 사이에 끼우고, 센서(12)에 정전력을 가하고, 일정 발열시켜 센서(12)의 온도 상승값으로부터 열특성을 해석한다. 센서(12)는 선단(14)이 직경 7mm이며, 도 5의 B에 나타내는 바와 같이, 전극의 2중 스파이럴 구조로 되어 있으며, 하부에 인가 전류용 전극(15)과 저항값용 전극(온도 측정용 전극)(16)이 배치되어 있다. 열전도율은 이하의 식(수학식 1)으로 산출했다.

수학식 1

$$\lambda = \frac{P_0 \cdot D(\tau)}{\pi^{3/2} \cdot r} \cdot \frac{D(\tau)}{\Delta T(\tau)}$$

λ : 열전도율(W/m·K)

P_0 : 정전력(W)

r : 센서의 반경 (m)

τ : $\sqrt{\alpha \cdot t/r^2}$

α : 시료의 열확산율 (m²/s)

t : 측정 시간 (s)

$D(\tau)$: 무차원화된 τ 의 함수

$\Delta T(\tau)$: 센서의 온도 상승 (K)

[0071]

[0072]

<가공성>

[0073]

미경화 콤파운드가 점토상의 고형물이기 때문에, 가공성의 가부를 시트 성형 시의 롤 압연 성형성으로 판단했다. 평가 기준은 하기와 같다.

[0074]

A: 양호한 압연 성형성을 갖는다.

[0075]

B: 압연 가공은 곤란하지만 성형은 가능하다.

[0076]

C: 압연 성형 불가능하다.

[0077]

<경도>

[0078]

경화 시트의 경도는, ASTM D2240:2021에 규정되어 있는 Shore 00에 준거하여 측정했다.

[0079]

(실시에 1)

[0080]

(1) 매트릭스 수지 성분

[0081]

매트릭스 수지 성분으로서 시판의 2액 실온 경화 실리콘 폴리머를 사용했다. 이 2액 실온 경화 실리콘 폴리머의 A액에는 베이스 폴리머와 백금계 금속 촉매가 미리 첨가되어 있고, B액에는 베이스 폴리머와 가교 성분이 미리 첨가되어 있다. 사용한 시판의 2액 실온 경화 실리콘 폴리머는, 부가 반응 실리콘 폴리머이다.

[0082]

(2) 열전도성 무기 필러

[0083]

부가 반응 실리콘 폴리머 100g에 대해, 열전도성 무기 필러를 1890g으로 했다.

[0084]

부가 반응 실리콘 폴리머 100g에 대한 열전도성 무기 필러의 내역은 다음과 같다.

[0085]

(i) 파쇄상 알루미나 (B2), 평균 입자경 0.4 μm를 290g

[0086]

(ii) 구상 알루미나 (B1), 평균 입자경 4 μm를 330g

[0087]

(iii) 구상 알루미나 (B3), 평균 입자경 75 μm를 1200g

[0088]

(iv) 파쇄상 질화 알루미늄 (B4), 평균 입자경 14 μm를 70g

[0089]

(3) 열전도성 시트 성형

[0090]

상기 미경화의 2액 실온 경화 실리콘 폴리머와 열전도성 무기 필러를 균일하게 혼합하여 콤파운드로하고, 이 콤파운드는 -0.1MPa의 압력 하(감압 상태)에서 5분간 탈포했다. 다음으로, 2장의 폴리에스테르(PET) 필름 사이에 끼워 두께 2mm로 롤 압연하고, 100℃에서 120분간 경화 처리했다.

[0091]

얻어진 열전도성 시트의 물성은 표 1에 나타내는 바와 같다.

[0092] (실시예 2~5, 비교예 1~6)

[0093] 표 1 및 표 2에 나타내는 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 실시했다. 실시예 2, 3, 5, 6의 구상 알루미늄이나 도 2의 사진에 나타내는 형상이다. 비교예 7, 9의 둥근 형상 알루미늄이나 도 3의 사진에 나타내는 형상이다.

[0094] 이상의 조건과 결과를 표 1 및 표 2에 정리하여 나타낸다.

표 1

	실시예 1	비교예 1	실시예 2	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 7	비교예 8
부가 반응 실리콘 폴리머 (g)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
알루미늄	파쇄상 (B2), 0.2 μ m (g)	-	-	-	-	-	-	290	-	-	-	-	-
	파쇄상 (B2), 0.4 μ m (g)	290	290	290	290	290	290	-	400	400	375	290	-
	파쇄상, 2 μ m (g)	-	330	-	-	330	330	330	-	-	-	-	-
	구상 (B1), 2 μ m (g)	-	-	330	-	-	-	-	230	-	355	-	390
	둥근 형상, 3 μ m (g)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	330	-
	구상 (B1), 4 μ m (g)	330	-	-	-	-	-	-	-	230	-	-	-
	구상 (B3), 10 μ m (g)	-	-	-	330	-	-	-	-	-	-	-	-
	구상 (B3), 35 μ m (g)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	구상 (B3), 75 μ m (g)	1200	1200	1200	1200	900	600	900	1200	1200	1225	1200	1418
	파쇄상 (B4), 14 μ m (g)	70	70	70	70	70	70	70	-	70	-	70	82
열전도성 무기 필러 함계량 (g)	1890	1890	1890	1890	1890	1890	1890	1820	1900	1955	1890	1890	
가공성	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	C
경화 시트의 열전도율 (W/m·K)	6.85	6.68	6.81	6.23	6.46	6.26	6.01	6.33	7.09	7.22	7.07	6.97	-
경도 (Shore 00)	41	52	33	55	48	42	44	41	54	52	40	63	-
50% 압축 하중값(순간) (N)	119	786	68	832	644	620	630	393	218	215	215	938	-
50% 압축 하중값(정상) (N)	12	176	7	249	124	108	134	88	39	32	142	-	

[0095]

표 2

		실시예 6	실시예 7	비교예 9	비교예 10
부가 반응 실리콘 폴리머 (g)		100	100	100	100
알루 미나	파쇄상 (B2), 0.2 μm (g)	—	—	—	—
	파쇄상 (B2), 0.4 μm (g)	200	200	200	200
	파쇄상, 2 μm (g)	—	—	—	800
	등근 형상, 3 μm (g)	—	—	800	—
	구상 (B1), 2 μm (g)	800	—	—	—
	구상 (B1), 4 μm (g)	—	800	—	—
알루미늄 합계량 (g)		1000	1000	1000	1000
가공성		A	A	A	B
경화 시트의 열전도율 (W/m·K)		2.35	2.86	2.48	2.38
경도 (Shore 00)		66	33	52	53
50% 압축 하중값(순간) (N)		103	152	1528	3266
50% 압축 하중값(정상) (N)		10	12	522	1164

[0096]

[0097]

표 1 및 표 2로부터 명백한 바와 같이, 각 실시예는, 열전도율은 높고, 순간 및 정상 하중값은 낮고, 압축 완화는 크고, 천천히 압축함으로써, 저하중으로 헐지 가능하며, 헐지체에 대한 데미지가 작고, 하중값이 낮고 유연한 점에서 전자 부품의 요철에 대한 추종성이 좋고, 초기 하중값도 있음으로써 시트의 취급성이 양호하다고 하는 것을 확인할 수 있었다. 실시예 6-7은 평균 입자경이 1~10 μm인 구상 알루미늄과 평균 입자경이 1 μm 미만인 파쇄상 알루미늄이뿐이며, 큰 입자경의 필러를 사용하지 않는 경우의 실시예이나, 마찬가지로 본 발명의 효과를 확인할 수 있었다.

[0098]

이에 반해, 비교예 8은 평균 입자경이 1 μm 미만인 파쇄상 알루미늄을 포함하지 않는 경우이며, 필러 합계 중량을 맞추기 위하여, 비율이 변하지 않도록 다른 필러를 늘렸다. 그 결과, 잘 뭉쳐지지 않아 가공성(성형성)이 크게 저하되었다.

[0099]

또, 비교예 9는 평균 입자경이 1~10 μm인 등근 형상 알루미늄과 평균 입자경이 1 μm 미만인 파쇄상 알루미늄이였으므로, 50% 압축 하중값(순간 및 정상)은 높았다. 비교예 10은 평균 입자경이 1~10 μm인 파쇄상 알루미늄과 평균 입자경이 1 μm 미만인 파쇄상 알루미늄이였으므로, 가공성은 좋지 않고, 50% 압축 하중값(순간 및 정상)은 높고, 바람직하지 않았다.

산업상 이용가능성

[0100]

본 발명의 열전도성 시트는, 반도체, LED, 가전 등의 전자 부품, 광 통신 기기를 포함하는 정보 통신 모듈, 차재(車載) 용도 등의 방열부와 방열부 사이의 방열체로서 유용하다.

부호의 설명

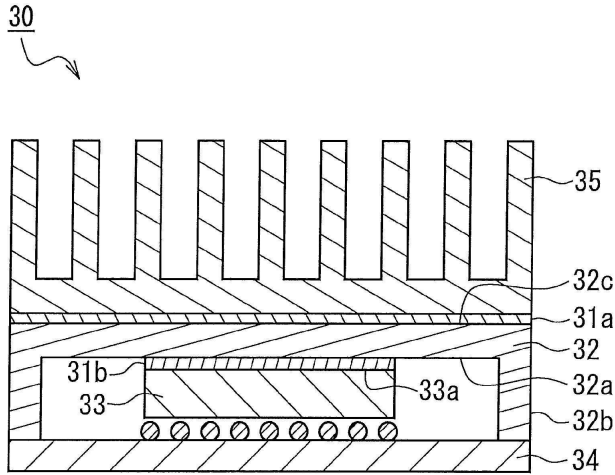
[0101]

- 1: 압축 하중 측정 장치
- 2: 시료대
- 3, 5: 알루미늄 플레이트
- 4: 열전도성 시트 시료
- 6: 로드 셀
- 11: 열전도율 측정 장치
- 12: 센서
- 13a, 13b: 열전도성 시트 시료
- 14: 센서의 선단
- 15: 인가 전류용 전극
- 16: 저항값용 전극(온도 측정용 전극)
- 30: 방열 구조체

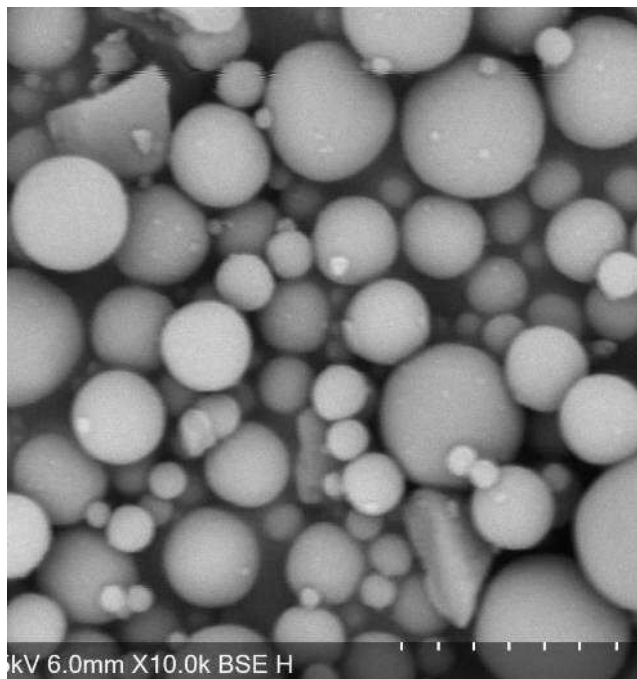
- 31a, 31b: 열전도성 시트
- 32: 히트 스프레더
- 32b: 히트 스프레더 측벽
- 33: 전자 부품
- 34: 배선 기판
- 35: 히트 싱크

도면

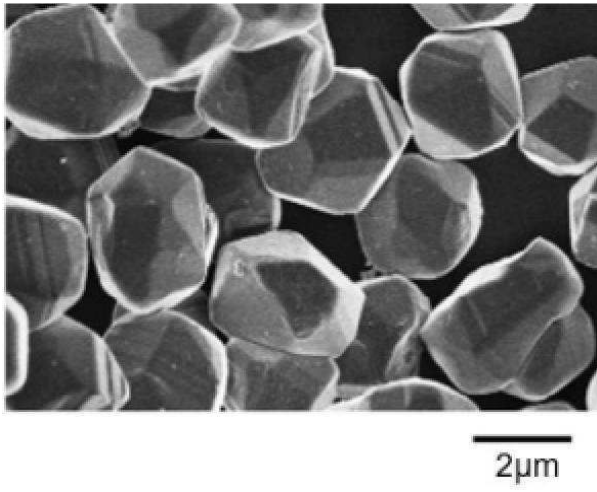
도면1



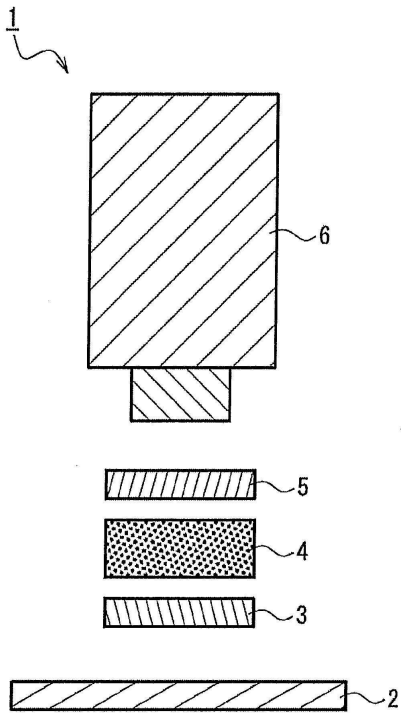
도면2



도면3



도면4



도면5

