



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. (11) 공개번호 10-2006-0129162
C08L 83/04 (2006.01) (43) 공개일자 2006년12월15일

(21) 출원번호 10-2006-7003999
(22) 출원일자 2006년02월27일
심사청구일자 없음
번역문 제출일자 2006년02월27일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/014679 (87) 국제공개번호 WO 2005/030874
국제출원일자 2004년09월29일 국제공개일자 2005년04월07일

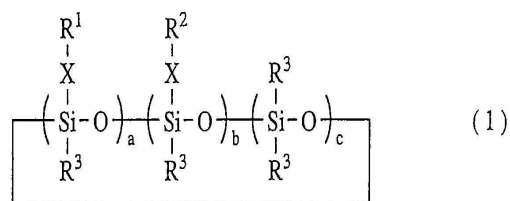
(30) 우선권주장 JP-P-2003-00337806 2003년09월29일 일본(JP)
(71) 출원인 지이 도시바 실리콘즈 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 미나토쿠 롯폰기 6초메 2반 31고
(72) 발명자 호시노 치사토
일본 도쿄도 1060032 미나토쿠 롯폰기 6초메 2반 31고 지이도시바 실리콘즈 가부시키키가이샤 내
(74) 대리인 김정옥
박종혁
정삼영

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 열 전도성 실리콘 조성물

(57) 요약

본 발명은 하기 일반식 (1)로 표시되는 가수 분해성 기 함유 실록산을 함유하는 것을 특징으로 하는 열 전도성 실리콘 조성물이다.



R¹: 탄소 수 1~4의 알콕시실록시기를 함유하는 기

R²: 하기 일반식 (2)로 표시되는 실록산 또는 탄소 수 6~18의 1가의 탄화 수소기

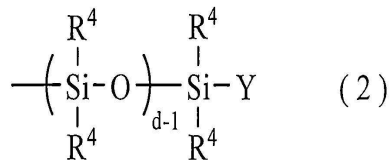
X: 탄소 수 2~10의 2가의 탄화 수소기

a, b: 1 이상의 정수

c: 0 이상의 정수

a+ b+ c의 합: 4 이상의 정수

R³: 탄소 수 1~6의 1가의 탄화 수소기 또는 수소 원자이며, 각각의 R³는 동일하거나 서로 다를 수 있다.



R⁴: 탄소 수 1~12의 1가의 탄화 수소기

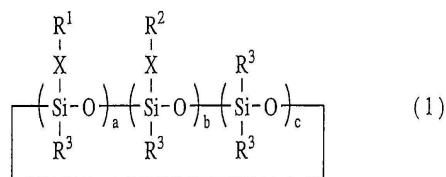
Y: 메틸기, 비닐기 및 R¹으로부터 선택되는 기

d: 2~500의 정수

특허청구의 범위

청구항 1.

하기 일반식 (1)로 표시되는 가수 분해성 기 함유 실록산을 함유하는 것을 특징으로 하는 열 전도성 실리콘 조성물.



R¹: 탄소 수 1~4의 알콕시실록시기를 함유하는 기

R²: 하기 일반식 (2)로 표시되는 실록산 또는 탄소 수 6~18의 1가의 탄화 수소기

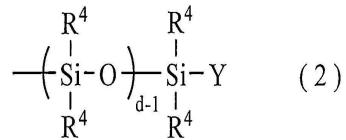
X: 탄소 수 2~10의 2가의 탄화 수소기

a, b: 1 이상의 정수

c: 0 이상의 정수

a+ b+ c의 합: 4 이상의 정수

R³: 탄소 수 1~6의 1가의 탄화 수소기 또는 수소 원자로서, 각각의 R³는 동일하거나 서로 다를 수 있다.



R⁴: 탄소 수 1~12의 1가의 탄화 수소기

Y: 메틸기, 비닐기 및 R¹으로부터 선택되는 기

d: 2~500의 정수

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

가수 분해성 기 함유 실록산을 경화성 작용기를 갖는 베이스 폴리머 100 중량부에 대하여 1 중량부 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 3.

제 2 항에 있어서,

가수 분해성 기 함유 실록산과 경화성 작용기를 갖는 베이스 폴리머의 전체량 100 중량부에 대하여 열 전도성 충전제를 10~3000 중량부 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 4.

제 3 항에 있어서,

열 전도성 충전제가 알루미늄, 산화 마그네슘, 질화 붕소, 질화 알루미늄, 실리카분, 금속 분체, 다이아몬드, 수산화 알루미늄, 카본 및 이들을 표면 처리한 것으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

열 전도성 실리콘 조성물이 부가 반응 경화형인 것을 특징으로 하는 조성물.

명세서

기술분야

본 발명은 열 전도성 실리콘 조성물에 관한 것이다.

배경기술

종래로부터 파워 트랜지스터, IC, CPU 등으로 대표되는 전자 부품의 발열체의 축열을 막기 위하여 열 전도성이 높은 열 전도성 그리스(grease)나 열 전도성 시트가 사용되고 있다. 열 전도성 그리스의 경우, 전자 부품의 형상에 영향을 받지 않고 손쉽게 도포할 수 있다는 이점이 있는 반면, 다른 부품을 오손시키거나 장기간 사용하면 오일 분의 유출이 있는 등의 문제점을 안고 있다. 또한 열 전도성 시트는 다른 부품의 오손이나 오일 분의 유출은 없지만, 밀착성이 그리스보다 떨어지므로 열 전도성 시트의 경도를 낮추어 밀착성을 높이는 방법이 채택되고 있다(JP-A 1-49959, JP-B 2623380).

한편, 실리콘 고무는 그 뛰어난 성질로부터 열 전도성 시트에 많이 사용되고 있으며, 실리콘 고무의 열 전도성을 개량하기 위해서는, 실리카분, 알루미늄, 질화 붕소, 질화 알루미늄, 산화 마그네슘 등으로 대표되는 바와 같이 바인더인 실리콘보다 열 전도성이 높은 충전제를 첨가하면 좋다는 것이 알려져 있다.

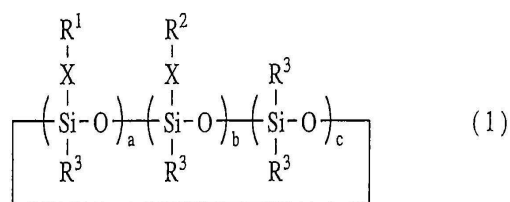
그러나, 상기 충전제를 바인더인 실리콘 내에 충전하고자 하면, 아무래도 컴파운드 점도가 크게 상승하고, 그 결과 유동성이 저하되어 버리기 때문에 작업에 지장을 초래하거나, 사용하는 충전제에 따라서는 균일하게 분산될 때까지 상당한 시간을 요하여 생산성이 저하된다는 문제점이 있었다. 이를 해결하기 위하여, 이들 열 전도성 충전제에 각종 표면 처리제(알콕시실란, 직쇄상 알콕시올리고머, 직쇄상 비닐기 함유 알콕시올리고머 등)로 표면 처리를 실시하여 충전성을 높이는 수단이 제안된 바 있는데(JP-A 2000-1616, JP-A 2000-256558, JP-A 2003-213133), 처리제 자체의 내열성에 문제를 가지고 있거나 제조하기가 어렵고, 나아가서는 유동성 개선에 관하여 충분한 효과를 얻고 있다고 하기는 어려웠다. 특히, 최근의 전자 부품 등은 고출력화에 따른 발열량도 커져 보다 높은 열 전도율을 갖는 방열 부재가 필요해지고 있으며, 이러한 요청에 따르기 위해서는 열 전도성 충전제를 고충전시키는 것이 필요해져, 전술한 문제점에 더욱 박차를 가하고 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 이러한 종래 기술의 문제점을 해결하고, 열 전도성 충전제를 고충전하여도 컴파운드의 유동성이 악화되지 않으므로 가공성도 뛰어난 열 전도성 실리콘 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명자들은 이러한 목적을 달성하기 위하여 예의 검토를 거듭한 결과, 특정한 가수 분해성 기 함유 실록산이 열 전도성 충전제의 표면 처리에 효과가 있다는 사실을 발견하고, 고배합하여도 컴파운드의 유동성이 저하되지 않고 뛰어난 가공성도 부여할 수 있으므로, 각종 전자 기기, 집적 회로 소자 등의 방열 부재로서 폭 넓게 유효하게 이용할 수 있다는 것을 밝혀내어 본 발명에 도달하였다.

즉, 본 발명은 일반식 (1)로 표시되는 가수 분해성 기 함유 실록산을 함유하는 것을 특징으로 하는 열 전도성 실리콘 조성물이다.



R¹: 탄소 수 1~4의 알콕시실록시기를 함유하는 기

R²: 하기 일반식 (2)로 표시되는 실록산 또는 탄소 수 6~18의 1가의 탄화 수소기

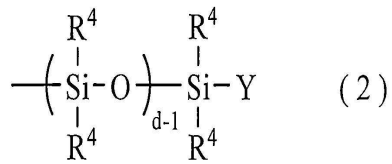
X: 탄소 수 2~10의 2가의 탄화 수소기

a, b: 1 이상의 정수

c: 0 이상의 정수

a+b+c의 합: 4 이상의 정수

R³: 탄소 수 1~6의 1가의 탄화 수소기 또는 수소 원자이며, 각각의 R³는 동일하거나 서로 다를 수 있다.



R⁴: 탄소 수 1~12의 1가의 탄화 수소기

Y: 메틸기, 비닐기 및 R¹으로부터 선택되는 기

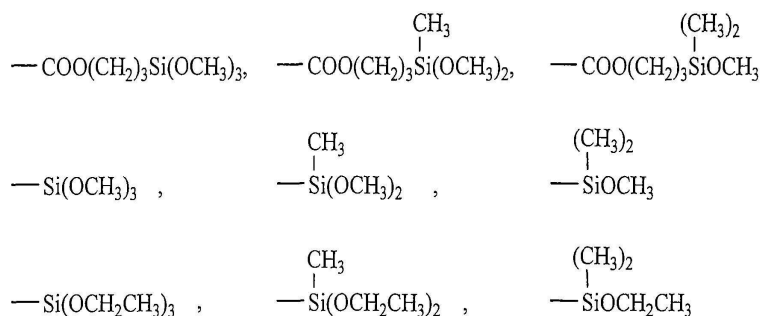
d: 2~500의 정수

실시예

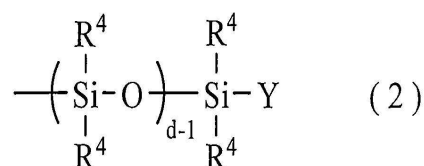
이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

일반식 (1)로 표시되는 가수 분해성 기 함유 실록산은 환상 구조를 갖는 것을 가장 큰 특징으로 한다. 이러한 환상 구조를 갖는 실록산을 사용하는 경우, 가수 분해성 기의 수를 환상 구조 내에 많이 도입할 수 있고, 아울러 그것이 위치적으로 집중되어 있으므로 열 전도성 충전제의 처리 효율도 높아 보다 고충전될 수 있을 것으로 기대된다. 또한 이러한 실록산을 제조하려면, 예컨대 수소가 함유된 환상 실록산과 한쪽 말단에 비닐기를 갖는 실록산, 비닐기와 가수 분해성 기를 함유한 실란 화합물을 부가 반응시킴으로써 용이하게 얻을 수 있다는 이점이 있다.

R¹은 탄소 수 1~4의 알콕시실록시기를 함유하는 가수 분해성의 작용기로서, 보다 구체적으로는 이하의 구조를 갖는 것이 예시된다.



R²는 올리고실록산류 또는 장쇄 알킬로 이루어지는 기로부터 선택된다. 올리고실록산류의 경우, 일반식 (2)와 같이 기재된다.



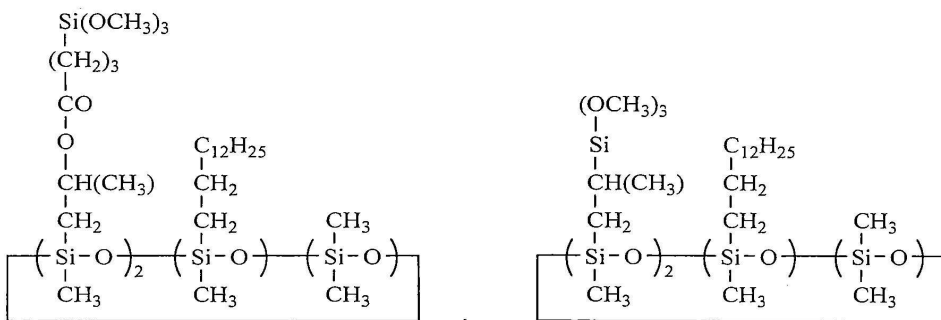
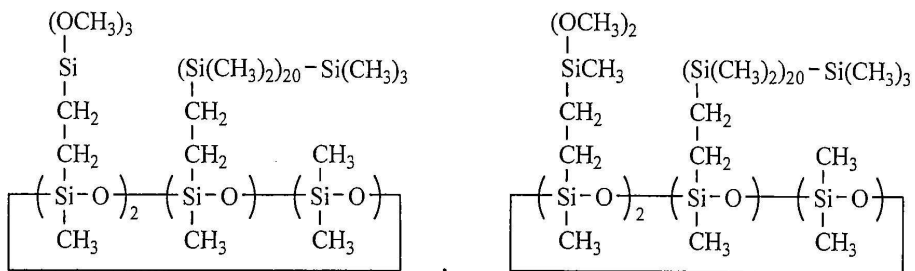
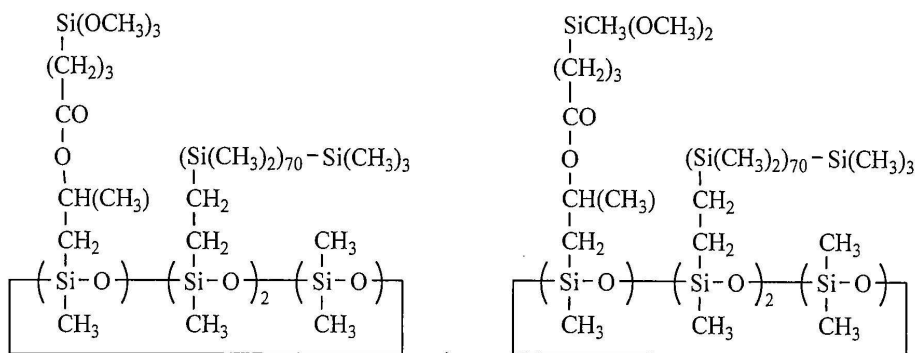
d의 수는 2~500의 범위, 바람직하게는 4~400이다. 2보다 작으면 열 전도성 충전제를 배합하여도 컴파운드의 유동성에 대한 효과가 적어지고, 따라서 고배합에 따른 효과를 기대할 수 없게 된다. 500을 초과하면 그 자체의 점도도 높아지기 때

문에 열 전도성 충전제를 배합하여도 역시 컴파운드의 유동성에 대한 효과가 적어진다. 또한 R⁴는 탄소 수 1~12의 1가의 탄화 수소기로서, 알킬기, 퍼플루오로알킬기, 아릴기 등을 들 수 있는데, 합성이 용이하다는 점에서 메틸기인 것이 바람직하다. Y는 메틸기, 비닐기 및 R¹으로부터 선택되는 기인데, 합성이 용이하다는 점에서 메틸기, 비닐기인 것이 바람직하다.

또한 R²가 장쇄 알킬기인 경우, 탄소 수 6~18의 범위, 바람직하게는 6~14이다. 탄소 수가 6보다 작으면 열 전도성 충전제를 배합하여도 컴파운드의 유동성에 대한 효과가 적어지고, 따라서 고배합에 따른 효과를 기대할 수 없게 된다. 탄소 수가 18을 초과하면 고체를 이루게 되므로 취급이 불편해지고, 그 자체를 균일하게 분산시키는 것이 곤란해진다.

또한 R¹, R²는 X(탄소 수 2~10의 2가의 탄화 수소기)를 사이에 두고 환상 실록산과 결합된다. 이 X로서는, -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₃)-, -CH₂CH(CH₃)CH₂- 등의 알킬렌기가 예시된다.

R³는 탄소 수 1~6의 1가의 탄화 수소기 또는 수소 원자로서, 각각의 R³는 동일하여도 서로 다를 수도 있는데, 합성이 용이하다는 점에서 메틸기, 수소기인 것이 바람직하다. a와 b는 1 이상의 정수, 바람직하게는 1~2이다. c는 0 이상의 정수, 바람직하게는 0~1이다. a+b+c의 합은 4 이상의 정수인데, 합성이 용이하다는 점에서 4인 것이 바람직하다. 이러한 가수 분해성 기 함유 실록산의 대표적인 예로서 하기 화합물을 들 수 있는데, 본 발명은 이에 한정되지 않는다.



가수 분해성 실록산의 배합량은 경화성 작용기를 갖는 베이스 폴리머 100 중량부에 대하여 1 중량부 이상인 것이 필요하다. 1 중량부 미만이면 열 전도성 충전제의 표면 처리 효과가 적어져 고배합을 할 수 없게 된다. 또한 지나치게 많으면 경화 후의 물성에 악영향을 주기 때문에, 바람직하게는 5~500 중량부이다.

열 전도성 충전제로서는, 일반적으로 공지의 무기 충전제가 예시되는데, 특히 열 전도성이 요구되는 경우, 알루미늄, 산화 마그네슘, 질화 붕소, 질화 알루미늄, 실리카분, 금속 분체, 다이아몬드, 수산화 알루미늄, 카본 및 이들을 표면 처리한 것이 예시된다. 특히 바람직한 것은 알루미늄으로서, 이들은 평균 입자 직경 $0.1\mu\text{m}$ 이상인 것이면 특별히 그 종류를 막론하고 사용할 수 있고, 또한 2종류 이상 병용하여 세밀한 충전을 행하면 보다 높은 배합이 가능해진다.

이들 충전제의 배합량은 가수 분해성 분해성 기 함유 실록산과 경화성 작용기를 갖는 베이스 폴리머의 전체량 100 중량부에 대하여 10~3000 중량부이며, 특히 고충전 영역 100~2800 중량부에서 본 발명의 효과가 현저하게 발휘된다.

이러한 열 전도성 실리콘 조성물은 생산성 및 작업성이라는 관점에서 부가 반응 경화형으로 이루어지는 것이 바람직하다.

이러한 부가 반응 경화형 폴리오르가노실록산은 (a) 베이스 폴리머인 비닐기 함유 폴리오르가노실록산, (b) 가교제인 수소기 함유 폴리오르가노실록산, (c) 경화용 촉매인 백금 화합물로 이루어지는 것임은 주지한 바와 같다.

(a) 성분의 비닐기 함유 폴리오르가노실록산으로서, 하나의 분자 내에 규소 원자에 결합한 유기기 중 적어도 평균적으로 0.5개 이상의 비닐기가 함유되어 있어야 한다. 0.5개보다 적으면 가교에 관여하지 않는 성분이 증가하기 때문에 충분한 경화물이 얻어지지 않는다. 0.5개 이상이면 기본적으로 경화물은 얻어지지만, 지나치게 많으면 경화물의 내열성이 저하되어 버리기 때문에 0.5~2.0개인 것이 바람직하다. 이 비닐기는 분자쇄 말단, 분자쇄 측단의 어느 위치에 결합되어 있어도 좋으나, 경화 속도의 저하, 경화물의 내열성의 악화 등을 방지하기 위하여 분자쇄 말단에 있는 것이 바람직하다.

비닐기 함유 폴리오르가노실록산에서의 기타 작용기로서는 1가의 치환 또는 치환되지 않은 탄화 수소기로서, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 헥실, 도데실 등의 알킬기; 페닐 등의 아릴기; 2-페닐에틸, 2-페닐프로필 등의 아릴알킬기; 클로로메틸, 3,3,3-트리플루오로프로필 등의 치환 탄화 수소기 등이 예시된다. 또한, 일반적으로는 메틸기, 페닐기가 함성이 용이하므로 바람직하다.

이러한 비닐기 함유 폴리오르가노실록산의 구조는 직쇄상, 분기상 중 어느 것이어도 좋다. 또한 그 점도는 특별히 제한되지 않으나, 23°C 에서의 점도가 $0.01\sim 50\text{Pa}\cdot\text{s}$ 인 것이 바람직하다.

일반적으로 비닐기 함유 폴리오르가노실록산은 헥사메틸사이클로트리실록산, 옥타메틸사이클로테트라실록산, 테트라비닐테트라메틸사이클로테트라실록산 등의 환상 실록산과 $\text{R}_3\text{SiO}_{0.5}$ (R은 1가의 탄화 수소기) 단위를 갖는 오르가노실록산을 알칼리, 산 등의 적절한 촉매로 평형화 중합시키고, 그 후에 중화 공정, 여분의 저분자 실록산분을 제거하는 공정으로 얻어지는 것은 주지한 바와 같다.

(b) 성분의 수소기 함유 폴리오르가노실록산은 가교제가 될 성분이다. 그 배합량은 (a) 성분의 비닐기 한 개에 대하여 수소 원자가 0.2~5.0개가 되는 양이다. 0.2개보다 적으면 경화가 충분히 진행되지 않고, 5.0개를 초과하면 경화물이 너무 딱딱해지고, 또한 경화 후의 물성에도 악영향을 미친다. 또한 하나의 분자에 포함되는 규소 원자에 결합한 수소기 수는 적어도 2개 이상인 것이 필요한데, 기타 조건, 수소기 이외의 유기기, 결합 위치, 중합도, 구조 등에 대해서는 특별히 한정되지 않으며, 또한 2종 이상의 수소기 함유 폴리오르가노실록산을 사용하여도 좋다.

(c) 성분의 백금 화합물은 (a) 성분의 비닐기와 (b) 성분의 수소기를 반응시켜 경화물을 얻기 위한 경화용 촉매이다. 이 백금 화합물로서는 염화 백금산, 백금 올레핀 착체, 백금 비닐실록산 착체, 백금 인 착체, 백금 알코올 착체, 백금 블랙 등이 예시된다. 그 배합량은 (a) 성분의 비닐기 함유 폴리오르가노실록산에 대하여 백금 원소로서 0.1~1000ppm이 되는 양이다. 0.1ppm보다 적으면 충분히 경화되지 않고, 또한 1000ppm을 초과하여도 특별히 경화 속도의 향상은 기대할 수 없다.

이러한 열 전도성 충전제를 배합시킨 컴파운드를 조제하는 방법으로는, 가수 분해성 실록산과 경화성 작용기를 갖는 베이스 폴리머와 충전제를 혼련 기기를 사용하여 그대로 조제하여도 좋고, 혹은 가수 분해성 실록산과 충전제에 먼저 표면 처리제를 제공한 후, 경화성 작용기를 갖는 베이스 폴리머에 분산하여 조제하여도 좋다. 또한 필요에 따라, 가열, 감압 또는 기타 공지에 따른 처리를 실시하여도 좋다.

또한 본 발명의 조성물에는 본 발명의 효과를 손상하지 않는 범위에서 필요에 따라 반응 억제제, 안료, 난연제, 접착 부여제, 내열 부여제, 유기 용제 등을 적당히 배합할 수 있다.

본 발명의 가수 분해성 실록산을 사용하면 열 전도성 충전제를 고배합하는 것이 가능해지고, 또한 그 때의 컴파운드의 유동성도 저하되지 않아 뛰어난 가공성도 부여할 수 있다. 따라서 각종 전자 기기, 집적 회로 소자 등의 방열 부재로서 폭넓게 유효하게 이용할 수 있다.

실시예

이하에 본 발명의 실시예를 나타낸다. 이하의 실시예 및 비교예에서 부는 모두 중량부를 나타낸다.

실시예 1, 비교예 1

A 성분: 23℃에서의 점도가 300cP인 양 말단에 비닐기를 함유한 폴리디메틸실록산 50부, B 성분: 하기식 (B-1)로 표시되는 가수 분해성 폴리실록산 50부, C 성분: 평균 입자 직경 8 μ m의 알루미나 (C-1) 1200부, 평균 입자 직경 0.4 μ m의 알루미나 (C-2) 150부, 평균 입자 직경 0.2 μ m의 알루미나 (C-3) 150부를 니더(kneader)로 소정의 방법으로 혼련하여 컴파운드를 조제하였다. 또한 D 성분: 가교제로서 양 말단에 트리메틸실릴기 및 측쇄부가 메틸하이드로젠기 53몰%와 디메틸기 47몰%로 이루어지는 메틸하이드로젠폴리실록산 0.16부, E 성분: 반응 억제제로서 1-에틴일-1-사이클로헥산을 0.03부 및 F 성분: 경화용 촉매로서 염화 백금산의 비닐실록산 착체 화합물부(백금량 1.85%) 0.016부 첨가하고, 균일하게 혼합하였다.

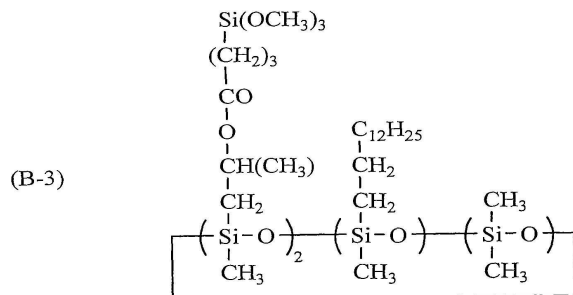
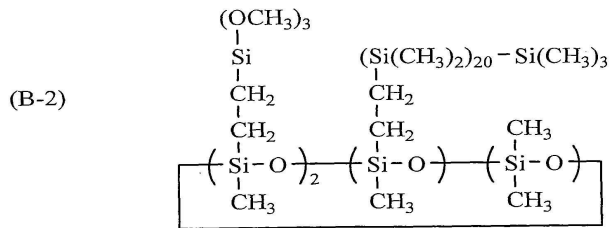
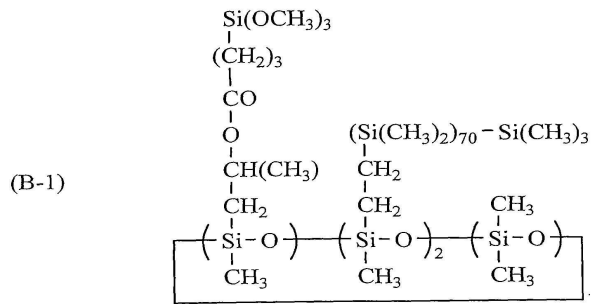
이 조성물에 대하여 23℃에서의 컴파운드의 점도를 측정하고 상태를 관찰하였다. 또한, 이 컴파운드를 소정의 크기의 금형에 충전하고, 150℃에서 1시간 동안 가열 경화시켜 열 전도율을 측정하고 상태를 관찰하였다. 얻어진 결과를 표 1에 나타내었다. 또한 비교를 위하여 가수 분해성 실록산을 첨가하지 않은 것에 대해서도 동일한 방법으로 조제, 평가를 행하였다.

실시예 2~3

실시예 1에서 A 성분 및 B 성분의 비율을 변경하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 조제, 평가를 행하였다.

실시예 4~5

실시예 1에서 B 성분의 가수 분해성 실록산으로서 하기식 (B-2) 및 (B-3)으로 표시되는 것을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 조제, 평가를 행하였다.



[표 1]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 1
A 성분	50	80	30	50	50	100
B 성분	B-1	20	70	-	-	-
	B-2	-	-	50	-	-
	B-3	-	-	-	50	-
C 성분	C-1	1200	1200	1200	1200	1200
	C-2	150	150	150	150	150
	C-3	150	150	150	150	150
D 성분	0.16	0.22	0.11	0.16	0.16	0.16
E 성분	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
F 성분	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016	0.016
점도	790	1200	760	750	1250	측정 불가
컴파운드 상태	유동성	유동성	유동성	유동성	유동성	컴파운드 조제 불가
열전도율	W/mK	4.9	4.9	5.0	4.9	-
경화물 상태	균일한 고무상	균일한 고무상	균일한 고무상	균일한 고무상	균일한 고무상	-

표 1에 나타낸 바와 같이, 가수 분해성 실록산이 함유되는 열 전도성 실리콘 조성물은 열 전도성 충전제를 고배합하여도 컴파운드의 유동성이 악화되지 않는다는 사실이 확인되었으며, 그 이후의 가공도 가능하였다. 이에 대하여, 가수 분해성 실록산이 포함되어 있지 않은 것은 컴파운드의 조제조차 불가능하기 때문에, 그 이후의 가공도 행할 수 없었다.