



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0131325
(43) 공개일자 2024년08월30일

- (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 7/18 (2006.01) H01L 23/373 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08L 83/04 (2013.01)
C08J 5/18 (2021.05)
- (21) 출원번호 10-2024-7018532
- (22) 출원일자(국제) 2022년09월05일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년06월03일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/033235
- (87) 국제공개번호 WO 2023/135857
국제공개일자 2023년07월20일
- (30) 우선권주장
JP-P-2022-004460 2022년01월14일 일본(JP)

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

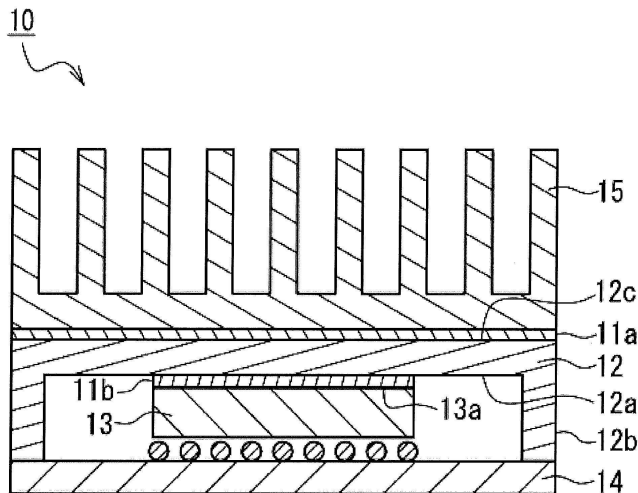
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 열전도성 조성물 및 이것을 이용한 열전도성 시트와 그 제조 방법

(57) 요약

열경화성 수지로 이루어지는 매트릭스 수지와 경화 촉매와 열전도성 입자를 포함하는 열전도성 조성물로서, 상기 매트릭스 수지 100질량부에 대하여, 상기 열전도성 입자는, (a) 평균 입자경이 100 μm를 초과하는 구상 알루미늄이 600~1500질량부, (b) 평균 입자경 1 μm 이하의 알루미늄이 100~400질량부, (c) 평균 입자경 0.8~150 μm 질화알루미늄이 500~1500질량부를 포함하고, 상기 열전도성 조성물의 경화 전의 탈포 후 가소도가 80 이하이다. 이에 의하여, 열전도율이 높고, 또한 조성물의 가소도는 낮고, 성형 가공성이 양호한 열전도성 조성물 및 이것을 이용한 열전도성 시트와 그 제조 방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08K 3/22 (2013.01)

C08K 3/28 (2013.01)

C08K 7/18 (2013.01)

H01L 23/3737 (2013.01)

C08J 2383/04 (2013.01)

C08K 2003/2227 (2013.01)

C08K 2003/282 (2013.01)

C08K 2201/005 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

열경화성 수지로 이루어지는 매트릭스 수지와 경화 촉매와 열전도성 입자를 포함하는 열전도성 조성물로서, 상기 매트릭스 수지 100질량부에 대하여, 상기 열전도성 입자는,

- (a) 평균 입자경이 100 μm 를 초과하는 구상 알루미늄이 600~1500질량부,
- (b) 평균 입자경 1 μm 이하의 알루미늄이 100~400질량부,
- (c) 평균 입자경 0.8~150 μm 질화 알루미늄이 500~1500질량부

를 포함하고, 상기 열전도성 조성물의 경화 전의 탈포 후 가소도가 80 이하인 것을 특징으로 하는 열전도성 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 열전도성 조성물의 경화 전의 탈포 후 가소도가 70 이하인, 열전도성 조성물.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 열전도성 조성물의 경화물의 열전도율은 7.3W/m·K 이상인, 열전도성 조성물.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 열전도성 조성물의 경화물의 ASKER C 경도가 50 이하인, 열전도성 조성물.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서,

상기 매트릭스 수지는, 부가 경화형 실리콘 폴리머, 과산화물 경화형 실리콘 폴리머 및 축합형 실리콘 폴리머로부터 선택되는 적어도 하나인, 열전도성 조성물.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 있어서,

상기 매트릭스 수지 성분 100질량부에 대하여, 추가로 실란 커플링제를 0.1~10질량부 첨가하는, 열전도성 조성물.

청구항 7

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 있어서,

상기 (c)의 질화 알루미늄의 형상은 부정형 파쇄 형상인, 열전도성 조성물.

청구항 8

청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 기재된 열전도성 조성물은 시트로 성형되어 있는 것을 특징으로 하는 열전도성 시트.

청구항 9

청구항 8에 있어서,
 상기 열전도성 시트의 두께는 0.2~10mm의 범위인, 열전도성 시트.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 전기·전자 부품 등의 발열부와 방열체의 사이에 개재시키는 데에 적합한 열전도성 조성물 및 이것을 이용한 열전도성 시트와 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근의 CPU 등의 반도체의 성능 향상은 눈부시며 그에 수반하여 발열량도 방대해지고 있다. 그 때문에 발열하는 것과 같은 전자 부품에는 방열체가 장착되고, 반도체와 방열부의 밀착성을 개선하기 위하여 열전도성 시트가 사용되고 있다. 기기의 소형화, 고성능화, 고집적화에 수반하여 열전도성 시트에는 유연함, 고열 전도성이 요구되고 있다. 종래, 열전도성 시트로서 특허문헌 1~4 등이 제안되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0003] (특허문헌 0001) 일본국 특허공표 2021-518466호 공보
- (특허문헌 0002) 일본국 재공표 특허 2020-137970호 공보
- (특허문헌 0003) 일본국 재공표 특허 2018-088416호 공보
- (특허문헌 0004) 일본국 특허공개 2016-216523호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 그러나, 종래의 열전도성 조성물 및 이것을 이용한 열전도성 시트는, 열전도율을 높게 하면, 조성물의 가소도가 높아져, 성형 가공성이 나빠진다고 하는 문제가 있었다.

[0005] 본 발명은 상기 종래의 문제를 해결하기 위하여, 열전도율이 높고, 또한 조성물의 가소도는 낮고, 성형 가공성이 양호한 열전도성 조성물 및 이것을 이용한 열전도성 시트와 그 제조 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 열전도성 조성물은, 열경화성 수지로 이루어지는 매트릭스 수지와 경화 촉매와 열전도성 입자를 포함하는 열전도성 조성물로서, 상기 매트릭스 수지 100질량부에 대하여, 상기 열전도성 입자는,

[0007] (a) 평균 입자경이 100 μm를 초과하는 구상 알루미늄이 600~1500질량부,

[0008] (b) 평균 입자경 1 μm 이하의 알루미늄이 100~400질량부,

[0009] (c) 평균 입자경 0.8~150 μm 질화 알루미늄이 500~1500질량부

[0010] 를 포함하고, 상기 열전도성 조성물의 경화 전의 탈포 후 가소도가 80 이하이다.

[0011] 본 발명의 열전도성 시트는, 상기의 열전도성 조성물이 시트로 성형되어 있다.

[0012] 본 발명의 열전도성 시트의 제조 방법은, 상기의 열전도성 조성물을 진공 탈포하고, 압연하여, 시트 성형한 후에 가열 경화시켜 열전도성 시트를 제조한다.

발명의 효과

[0013] 본 발명은, 상기 조성으로 함으로써, 열전도율이 높고, 또한 조성물의 가소도는 낮고, 성형 가공성이 양호한 열전도성 조성물 및 이것을 이용한 열전도성 시트를 제공할 수 있다. 구체적으로는, 상기 열전도성 조성물의 경화 전의 탈포 후 가소도가 80 이하이며, 바람직한 열전도율은 7.3W/m·K 이상이다. 또 본 발명의 열전도성 시트의 제조 방법은, 조성물의 가소도가 낮고, 성형 가공성이 양호한 점에서, 연속 시트 성형이 가능해진다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 열전도성 시트의 사용 방법을 나타내는 모식적 단면도이다.
 도 2의 A-B는 본 발명의 일 실시예에 있어서의 시료의 열전도율의 측정 방법을 나타내는 모식적 설명도이다.
 도 3은 본 발명의 일 실시 형태에서 사용하는 부정형 과쇄 형상 질화 알루미늄의 외관 사진(배율 100배)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 본 발명은, 매트릭스 수지와 경화 촉매와 열전도성 입자를 포함하는 열전도성 조성물이다. 매트릭스 수지는, 실리콘 고무, 실리콘 겔, 아크릴 고무, 불소 고무, 에폭시 수지, 페놀 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 멜라민 수지, 아크릴 수지, 실리콘 수지, 불소 수지 등의 열경화성 수지가 바람직하다. 그 중에서도 실리콘이 바람직하고, 엘라스토머, 겔, 퍼티 또는 그리스 등이다. 실리콘의 경화 시스템은 과산화물, 부가, 축합 등 어떠한 방법을 이용해도 된다. 실리콘은 내열성이 높은 점에서 바람직하다. 또, 주변에 대한 부식성이 없는 것, 계외로 방출되는 부생성물이 적은 것, 심부까지 확실하게 경화하는 것 등의 이유에 의하여 부가 반응형인 것이 바람직하다.

[0016] 매트릭스 수지 성분 100질량부에 대하여, 열전도성 입자는 다음과 같이 첨가한다.

[0017] (a) 평균 입자경이 100 μm를 초과하는 구상 알루미늄이 600~1500질량부이며, 바람직하게는 600~1400질량부이다. 상기 구상 알루미늄은, 평균 입자경이 100 μm를 초과하고 150 μm 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 평균 입자경 102~140 μm이며, 더욱 바람직하게는 104~130 μm이다.

[0018] (b) 평균 입자경 1 μm 이하의 알루미늄이 100~400질량부이며, 바람직하게는 150~350질량부이다. 상기 알루미늄은, 평균 입자경이 0.05~1 μm가 바람직하고, 보다 바람직하게는 평균 입자경 0.1~0.9 μm이며, 더욱 바람직하게는 0.1~0.9 μm이다. 상기 알루미늄의 형상은, 구상이어도 되고 부정형 과쇄 형상(이하 「부정형」이라고도 한다)이어도 된다.

[0019] (c) 평균 입자경 0.8~150 μm 질화 알루미늄이 500~1500질량부이고, 바람직하게는 600~1400질량부이며, 보다 바람직하게는 700~1400질량부이다. 상기 질화 알루미늄은, 평균 입자경이 0.8~140 μm 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 평균 입자경 0.8~130 μm이며, 더욱 바람직하게는 0.9~120 μm이다. 상기 질화 알루미늄의 형상은 부정형 과쇄 형상이 바람직하다.

[0020] 상기 열전도성 조성물의 경화 전의 진공 탈포 후 가소도는 80 이하이며, 바람직한 가소도는 1~80, 보다 바람직하게는 5~70이다. 이에 의하여, 조성물의 가소도는 낮고, 성형 가공성이 양호한 열전도성 조성물이 얻어진다. 가소도는, JIS K 6300-3, ISO 2007:1991에 따라, 윌리스 가소도계(Wallace plastometer)를 사용하여, 측정 온도 25℃에 있어서, 2장의 금속 플레이트 사이에 시료를 일정 하중(100N), 일정 시간(15초)으로 압축한 후의 두께(t)를 압축 전의 두께(t₀)로 나눈 값을 가소도(P₀=t/t₀×100)로 구한다. P₀이 작을수록 유연한 것을 나타낸다.

[0021] 상기 열전도성 조성물의 경화물의 열전도율은 7.3W/m·K 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 7.3~20W/m·K, 더욱 바람직하게는 7.5~17W/m·K이며, 특히 바람직하게는 8~15W/m·K이다. 이에 의하여 열전도율이 높고, TIM(Thermal Interface Material)로서 적합하다.

[0022] 상기 열전도성 조성물의 경화물의 ASKER C 경도는 50 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 10~50, 더욱 바람직하게는 15~45이다. 이에 의하여, 발열체 및 방열체(히트 싱크)에 대한 추종성이 양호해진다.

[0023] 상기 매트릭스 수지 성분 100질량부에 대하여, 추가로 실란 커플링제를 0.1~10질량부 첨가하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5~7질량부 첨가한다. 실란 커플링제는, 열전도성 입자의 표면에 피복되어(표면 처리), 매트릭스 수지에 충전되기 쉬워짐과 더불어, 열전도성 입자에 경화 촉매가 흡착되는 것을 방지하여,

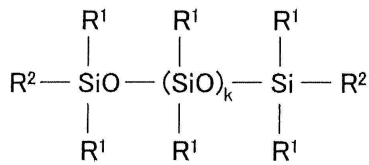
경화 저해를 방지하는 효과가 있다. 이것은 보존 안정성에 유용하다. 실란 커플링제는, $R(CH_3)_aSi(OR')_{4-a}$ (R은 탄소수 1~20의 비치환 또는 치환 유기기, R'은 탄소수 1~4의 알킬기, a는 0 혹은 1)로 나타내어지는 실란 화합물, 혹은 그 부분 가수분해물이 있다. $R(CH_3)_aSi(OR')_{4-a}$ (R은 탄소수 1~20의 비치환 또는 치환 유기기, R'은 탄소수 1~4의 알킬기, a는 0 혹은 1)로 나타내어지는 알콕시실란 화합물(이하 간단하게 「실란」이라고 한다.)은, 일례로서 메틸트리메톡시실란, 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.

- [0024] 상기 (c)의 질화 알루미늄의 형상은 부정형 파쇄 형상인 것이 바람직하다. 부정형 파쇄 형상 질화 알루미늄은 입수하기 쉽다. 도 3은 본 발명의 일 실시 형태에서 사용하는 부정형 파쇄 형상 질화 알루미늄의 외관 사진(배율 100배)이다.
- [0025] 본 발명의 상기 열전도성 조성물은 시트로 성형되어 있는 열전도성 시트인 시트이면 범용성이 높고, TIM으로서 적합하다. 열전도성 시트의 두께는 0.2~10mm의 범위가 바람직하다.
- [0026] 본 발명의 열전도성 시트의 제조 방법은, 상기 열전도성 조성물을 진공 탈포하고, 압연하여, 시트 성형한 후에 가열 경화시켜 열전도성 시트로 한다. 진공 탈포는, 상기 열전도성 조성물(컴파운드)을 -0.08~-0.1Pa의 압력으로 감압하고, 5~10분간 정도 두고, 탈포한다. 압연은 롤 압연 가공, 프레스 가공 등이 있지만, 롤 압연 가공은 연속 생산이 가능한 점에서, 롤 압연 가공이 바람직하다.
- [0027] 상기 열전도성 조성물의 절연 파괴 전압(JIS K6249)은, 7~16kV/mm인 것이 바람직하다. 이에 의하여, 전기적 절연성이 높은 열전도성 시트로 할 수 있다.
- [0028] 상기 열전도성 조성물의 체적 저항률(JIS K6249)은, $10^{10} \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 인 것이 바람직하다. 이에 의하여, 전기적 절연성이 높은 열전도성 시트로 할 수 있다.
- [0029] 본 발명의 일례로서, 부가 반응형 실리콘 조성물(미경화 조성물)의 경우는, 하기 조성의 콤파운드가 바람직하다.
- [0030] A 매트릭스 수지 성분
- [0031] 매트릭스 수지 성분은, 하기 (A1) (A2)를 포함한다. (A1)+(A2)로 100질량부로 한다.
- [0032] (A1) 1분자 중에 적어도 2개의 규소 원자에 결합한 알케닐기를 함유하는 직쇄상 오르가노폴리실록산
- [0033] (A2) 가교 성분: 1분자 중에 적어도 2개의 규소 원자에 결합한 수소 원자를 함유하는 오르가노하이드로젠폴리실록산이, 상기 A 성분 중의 규소 원자 결합 알케닐기 1몰에 대하여, 1몰 미만의 양
- [0034] 상기 (A1) (A2) 성분 이외에 반응기를 갖지 않는 오르가노폴리실록산을 포함해도 된다.
- [0035] B 열전도성 입자
- [0036] 열전도성 입자는 매트릭스 수지 100질량부에 대하여, 다음과 같이 한다.
- [0037] (a) 평균 입자경이 100 μm 를 초과하는 구상 알루미늄이 600~1500질량부,
- [0038] (b) 평균 입자경 1 μm 이하의 알루미늄이 100~400질량부,
- [0039] (c) 평균 입자경 0.8~150 μm 질화 알루미늄이 500~1500질량부
- [0040] C 백금계 금속 촉매: 매트릭스 수지 성분에 대하여 질량 단위로 0.01~1000ppm의 양
- [0041] D 그 외 첨가제: 경화 지연제, 착색제 등; 임의량, 실란 커플링제
- [0042] 이하, 각 성분에 대하여 설명한다.
- [0043] (1) 베이스 폴리머 성분(A1 성분)
- [0044] 베이스 폴리머 성분은, 1분자 중에 규소 원자에 결합한 알케닐기를 2개 이상 함유하는 오르가노폴리실록산이며, 알케닐기를 2개 이상 함유하는 오르가노폴리실록산은 본 발명의 실리콘 고무 조성물에 있어서의 주제(主劑)(배

이스 폴리머 성분)이다. 이 오르가노폴리실록산은, 알케닐기로서, 비닐기, 알릴기 등의 탄소 원자수 2~8, 특히 2~6의, 규소 원자에 결합한 알케닐기를 1분자 중에 2개 갖는다. 점도는 25℃에서 10~1000000mPa·s, 특히 100~100000mPa·s인 것이 작업성, 경화성 등에서 바람직하다.

[0045] 구체적으로는, 하기 일반식(화학식 1)으로 표시되는 1분자 중에 2개 이상 또한 분자쇄 말단의 규소 원자에 결합한 알케닐기를 함유하는 오르가노폴리실록산을 사용한다. 측쇄는 알킬기로 봉쇄된 직쇄상 오르가노폴리실록산이다. 25℃에 있어서의 점도는 10~1000000mPa·s인 것이 작업성, 경화성 등에서 바람직하다. 또한, 이 직쇄상 오르가노폴리실록산은 소량의 분기상 구조(3관능성 실록산 단위)를 분자쇄 중에 함유하는 것이어도 된다.

[0046] [화학식 1]



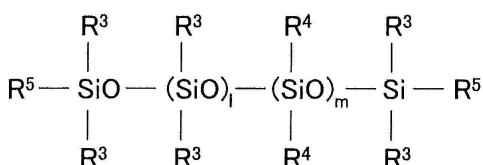
[0047]

[0048] 식 중, R¹은 서로 동일 또는 이종의 지방족 불포화 결합을 갖지 않는 비치환 또는 치환 1가 탄화 수소기이고, R²는 알케닐기이며, 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 1~6인 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 아릴알킬기, 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 2~3인 것이 바람직하고, 구체적으로는 비닐기, 알릴기, 프로페닐기, 이소프로페닐기, 부테닐기, 이소부테닐기, 헥세닐기, 시클로헥세닐기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 비닐기이다. 일반식 (1)에 있어서, k는, 일반적으로는 0 ≤ k ≤ 10000을 만족하는 0 또는 양의 정수이며, 바람직하게는 5 ≤ k ≤ 2000, 보다 바람직하게는 10 ≤ k ≤ 1200을 만족하는 정수이다.

[0049] A1 성분의 오르가노폴리실록산으로서 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 병용해도 된다. 분자 구조는 직쇄상, 환상, 분기상, 3차원 망상 중 어느 분자 구조의 것이어도 된다. 바람직하게는, 주쇄가 디오르가노실록산 단위의 반복으로 이루어지고, 분자쇄 양 말단이 트리오르가노실록시기로 봉쇄된, 25℃에서의 점도가 10~1000000mPa·s, 특히 100~100000mPa·s인 직쇄상 오르가노폴리실록산이다.

[0050] 알케닐기는 분자 중 어느 하나의 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 양 말단의 규소 원자 상에 각각 1~3개의 알케닐기를 갖고(단, 이 분자쇄 말단의 규소 원자에 결합한 알케닐기가, 양 말단 합계로 3개 미만인 경우에는, 분자쇄 비말단(분자쇄 도중)의 규소 원자에 결합한 알케닐기), 예를 들면 디오르가노실록산 단위 중의 치환기로서, 적어도 1개 갖는 직쇄상 오르가노폴리실록산이며, 상기에서도 기술한 바와 같이 25℃에 있어서의 점도가 10~1,000,000mPa·s인 것이 작업성, 경화성 등에서 바람직하다. 또한, 이 직쇄상 오르가노폴리실록산은 소량의 분기상 구조(3관능성 실록산 단위)를 분자쇄 중에 함유하는 것이어도 된다.

[0051] [화학식 2]



[0052]

[0053] 식 중, R³은 서로 동일 또는 이종의 비치환 또는 치환 1가 탄화 수소기이고, 적어도 1개가 알케닐기이다. R⁴는 서로 동일 또는 이종의 지방족 불포화 결합을 갖지 않는 비치환 또는 치환 1가 탄화 수소기이고, R⁵는 알케닐기

이며, 1, m은 0 또는 양의 정수이다. 여기서, R³의 1가 탄화 수소기로서는, 탄소 원자수 1~10, 특히 1~6인 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.

[0054] 또, R⁴의 1가 탄화 수소기로서도, 탄소 원자수 1~10, 특히 1~6인 것이 바람직하고, 상기 R¹의 구체적인 예와 동일한 것을 예시할 수 있지만, 단 알케닐기는 포함하지 않는다. R⁵의 알케닐기로서는, 예를 들면 탄소수 2~6, 특히 탄소수 2~3인 것이 바람직하고, 구체적으로는 상기 식(화학식 1)의 R²와 같은 것이 예시되고, 바람직하게는 비닐기이다. 1, m은, 일반적으로는 0 < 1+m ≤ 10000을 만족하는 0 또는 양의 정수이며, 바람직하게는 5 ≤ 1+m ≤ 2000, 보다 바람직하게는 10 ≤ 1+m ≤ 1200이고, 또한 0 < 1/(1+m) ≤ 0.2, 바람직하게는, 0.0011 ≤ 1/(1+m) ≤ 0.1을 만족하는 정수이다.

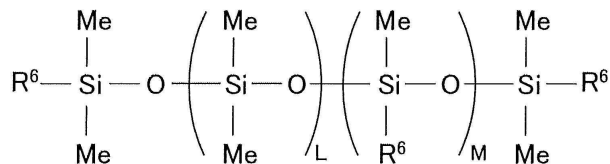
[0055] (2) 가교 성분(A2 성분)

[0056] 본 발명의 A2 성분의 오르가노하이드로젠폴리실록산은 가교제로서 작용하는 것이고, 이 성분 중의 SiH기와 A 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, 3차원 망상 구조 중 어느 것이어도 되지만, 1분자 중의 규소 원자의 수(즉, 중합도)는 2~1000, 특히 2~300 정도인 것을 사용할 수 있다.

[0057] 수소 원자가 결합하는 규소 원자의 위치는 특별히 제약은 없고, 분자쇄의 말단이어도 되고 분자쇄 비말단(분자쇄 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.

[0058] A2 성분의 오르가노하이드로젠폴리실록산으로서의 하기 구조의 것을 예시할 수 있다.

[0059] [화학식 3]



[0060]

[0061] 상기의 식 중, R⁶은 서로 동일 또는 이종의 알킬기, 페닐기, 에폭시기, 아크릴로일기, 메타아크릴로일기, 알콕시기, 수소 원자이며, 적어도 2개는 수소 원자이다. L은 0~1,000의 정수, 특히 0~300의 정수이며, M은 1~200의 정수이다.

[0062] (3) 촉매 성분(C 성분)

[0063] C 성분의 촉매 성분은 하이드로실릴화 반응에 이용되는 촉매를 이용할 수 있다. 예를 들면 백금족, 염화 제2 백금, 염화 백금산, 염화 백금산과 1가 알코올의 반응물, 염화 백금산과 올레핀류나 비닐실록산의 착체, 백금 비스아세토아세테이트 등의 백금계 촉매, 팔라듐계 촉매, 로듐계 촉매 등의 백금족 금속 촉매를 들 수 있다.

[0064] (4) 열전도성 입자(B 성분)

[0065] B 성분의 열전도성 입자는 함계량으로, 매트릭스 성분인 A 성분 100질량부에 대하여 1,200~3,400질량부 첨가하는 것이 바람직하다. 이에 의하여 열전도율을 높게 유지할 수 있다.

[0066] 본 발명에서는, 열전도성 입자는 평균 입자경이 상이한 3종류 이상의 무기 입자를 병용한다. 이와 같이 하면 큰 입자의 사이에 작은 입자경의 열전도성 무기 입자가 채워져, 최밀 충전에 가까운 상태로 충전할 수 있어, 열전도성이 높아진다.

[0067] (5) 그 외 첨가제

[0068] 본 발명의 조성물에는, 필요에 따라 상기 이외의 성분을 배합할 수 있다. 예를 들면 벤갈라, 산화 티탄, 산화 세륨 등의 내열 향상제, 난연 조제(助劑), 경화 지연제 등을 첨가해도 된다. 착색, 조색의 목적으로 유기 혹은 무기 안료를 첨가해도 된다. 상기의 실란 커플링제를 첨가해도 된다.

[0069] 이하 도면을 이용하여 설명한다. 이하의 도면에 있어서, 동일 부호는 동일물을 나타낸다. 도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 열전도성 시트를 방열 구조체(10)에 내장한 모식적 단면도이다. 열전도성 시트(11b)는, 반도체 소자 등의 전자 부품(13)이 발하는 열을 방열하는 것이고, 히트 스프레더(12)의 전자 부품(13)과 대치하는 주면(主面)(12a)에 고정되고, 전자 부품(13)과 히트 스프레더(2)의 사이에 협지(挾持)된다. 또, 열전도 시트(11a)는, 히트 스프레더(12)와 히트 싱크(15)의 사이에 협지된다. 그리고, 열전도 시트(11a, 11b)는, 히트 스프레더(2)와 함께, 전자 부품(13)의 열을 방열하는 방열 부재를 구성한다. 히트 스프레더(12)는, 예를 들면 방형판 형상으로 형성되고, 전자 부품(13)과 대치하는 주면(12a)과, 주면(12a)의 외주를 따라 세워 설치된 측벽(12b)을 갖는다. 히트 스프레더(2)는, 측벽(12b)에 둘러싸인 주면(12a)에 열전도 시트(11b)가 설치되고, 또 주면(12a)과 반대 측의 타면(12c)에 열전도 시트(11a)를 개재하여 히트 싱크(15)가 설치된다. 전자 부품(13)은, 예를 들면, BGA 등의 반도체 소자이며, 배선 기판(14)에 실장되어 있다.

[0070] [실시예]

[0071] 이하 실시예를 이용하여 설명한다. 본 발명은 실시예에 한정되는 것은 아니다. 각종 파라미터에 대해서는 하기 기재된 방법으로 측정했다.

[0072] <열전도율>

[0073] 열전도성 실리콘 고무 시트의 열전도율은, 핫 디스크(ISO/CD 22007-2 준거)에 의하여 측정했다. 이 열전도율 측정 장치(1)는 도 2의 A에 나타내는 바와 같이, 폴리이미드 필름제 센서(2)를 2개의 시료(3a, 3b) 사이에 끼우고, 센서(2)에 정전력을 가하여, 일정 발열시켜 센서(2)의 온도 상승값으로부터 열 특성을 해석한다. 센서(2)는 선단(4)이 직경 7mm이며, 도 2의 B에 나타내는 바와 같이, 전극의 2중 스파이럴 구조로 되어 있고, 하부에 인가 전류용 전극(5)과 저항값용 전극(온도 측정용 전극)(6)이 배치되어 있다. 열전도율은 이하의 식(수학식 1)으로 산출한다.

[0074] [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)

[0075]

[0076] <경도>

[0077] 열전도성 실리콘 고무 시트의 경도는, ASKER C(ASTM D2240:2021)에 따라 측정했다. 참고를 위하여, SHORE 00(JIS K 7312:1996) 경도도 측정했다.

[0078] <가소도>

[0079] 가소도는, JIS K 6300-3:2019, ISO 2007:1991에 따라, 윌리스 가소도계(Wallace plastometer)를 사용하여, 측정 온도 23℃에 있어서, 2장의 금속 플레이트 간에 시료를 일정 하중(100N), 일정 시간(15초)으로 압축한 후의 두께(t)를 압축 전의 두께(t₀)로 나눈 값을 가소도(P₀=t/t₀×100)로 구했다. P₀이 클수록 유연한 것을

나타낸다. 진공 전 가소도는, 콤팩운드를 작성한 상태의 가소도이다. 탈포 후 가소도는 콤팩운드를 작성한 후, -0.1Pa의 감압 상태에서 5분간 탈포한 후의 가소도이다. 콤팩운드는 탈포한 후에 시트 성형하는 점에서, 탈포 후 가소도는 중요하다.

- [0080] (실시에 1~10, 비교예 1~4)
- [0081] 1. 재료 성분
- [0082] (1) 폴리오르가노실록산(A 성분)
- [0083] 시판의 폴리오르가노실록산을 포함하는 2액 실은 경화 실리콘 폴리머(실리콘 성분)를 사용했다. 한쪽의 액(A액)에는, 베이스 폴리머 성분(A 성분 중 A1 성분)과 백금족계 금속 촉매가 포함되어 있고, 다른 쪽의 액(B액)에는, 베이스 폴리머 성분(A 성분 중 A1 성분)과 가교제 성분(A 성분 중 A2 성분)인 오르가노하이드로젠폴리실록산이 포함된다.
- [0084] (2) 열전도성 입자(B 성분)
- [0085] 표 1에 기재된 열전도성 입자를 사용했다. 평균 입자경은, 레이저 회절 광 산란법에 의한 입도 분포 측정에 있어서, 체적 기준에 의한 누적 입도 분포의 D50(메디안 직경)이다. 이 측정기로서는, 예를 들면 호리바 제작소 사 제조의 레이저 회절/산란식 입자 분포 측정 장치 LA-950S2가 있다. 표 중의 μm 앞의 수치는 각 입자의 평균 입자경이다. 또 표 중의 AIN은 질화 알루미늄의 약어이다.
- [0086] (3) 백금족계 금속 촉매(C 성분)
- [0087] 추가의 백금족계 금속 촉매로서, 백금-비닐디실록산 착체를 사용했다. 또한, 상기와 같이 2액 실은 경화 실리콘 폴리머(실리콘 성분)에는 백금족계 금속 촉매가 포함되어 있다. 각 실시예의 실리콘 조성물의 조제 시에, 폴리오르가노실록산이 충분히 1차 경화하도록, 추가의 백금족계 금속 촉매를, 실리콘 성분 100질량부(100g)에 대하여 2질량부(2g) 첨가했다.
- [0088] 2. 콤팩운드
- [0089] 각 재료에 대하여 상기 표 1에 나타내는 양을 계량하고, 그들을 혼합 장치에 넣고 콤팩운드로 했다. 표 1에 있어서, 각 재료의 양을, 실리콘 성분(2액 실은 경화 실리콘 폴리머)을 100질량부(100g)로 한 경우의 양(질량부)으로 기재하고 있다. 이 콤팩운드는 -0.1Pa의 감압 상태에서 5분간 탈포했다.
- [0090] 3. 시트 성형 가공
- [0091] 이형 처리를 한 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름 사이에 상기 콤팩운드를 끼워 넣고, 등속 롤로 두께 2.0mm의 시트 형상으로 롤 압연 성형하고, 100℃, 15분 가열 경화하여, 열전도성 실리콘 고무 시트를 성형했다. 이상의 조건과 결과를 표 1 및 2에 나타낸다.

표 1

		실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	실시에 6	실시에 7
매트릭스	베이스 폴리머 :A1 (g)	50	50	50	50	50	50	50
	베이스 폴리머 :A2 (g)	50	50	50	50	50	50	50
첨가제	데실트리메톡시실란 (g)	—	—	2	2	2	2	2
촉매	백금 촉매 (g)	2	2	2	2	2	2	2
열전도성 입자	(a) 구상 알루미나 108 μm (g)	1200	1000	1200	1400	900	600	1000
	(b) 구상 알루미나 0.3 μm (g)	—	—	—	—	—	—	—
	(b) 부정형 알루미나 0.2 μm (g)	—	—	—	—	—	—	—
	(b) 부정형 알루미나 0.3 μm (g)	280	150	280	280	280	280	350
	(c) 부정형 AIN 1 μm (g)	250	300	300	300	300	—	—
	부정형 알루미나 2 μm (g)	—	200	—	—	—	400	200
	(c) 부정형 AIN 5 μm (g)	100	—	—	—	—	—	—
	(c) 부정형 AIN 15 μm (g)	—	—	—	—	—	—	—
	(c) 부정형 AIN 20 μm (g)	450	500	600	600	600	600	500
	구상 알루미나 80 μm (g)	—	—	—	—	—	—	—
	(c) 부정형 AIN 80 μm (g)	—	—	—	—	—	—	100
(c) 부정형 AIN 108 μm (g)	—	—	—	—	300	400	100	
결과	열전도율(W/mK) [핫 디스크]	9.6	8.8	9.7	10.5	11.0	9.7	8.6
	경도 [ASKER C]	19	30	32	35	37	31	31
	경도 [SHORE 00]	33	50	52	60	59	55	56
	진공 전 가소도	27.5	32.6	33.8	42.2	52.9	49.5	43.5
	탈포 후 가소도	27.5	35.5	34.8	51.9	57.5	61.1	44.9

[0092]

표 2

		실시에	실시에	실시에	비교예	비교예	비교예	비교예
		8	9	10	1	2	3	4
매트릭스	베이스 폴리머 : A1 (g)	50	50	50	50	50	50	50
	베이스 폴리머 : A2 (g)	50	50	50	50	50	50	50
첨가제	데실트리메톡시실란 (g)	2	2	2	2	2	2	—
촉매	백금 촉매 (g)	2	2	2	2	2	2	2
열전도성 입자	(a) 구상 알루미늄 108 μm (g)	1200	1300	1300	—	550	1000	—
	(b) 구상 알루미늄 0.3 μm (g)	—	—	150	—	—	—	—
	(b) 부정형 알루미늄 0.2 μm (g)	—	150	—	—	—	—	—
	(b) 부정형 알루미늄 0.3 μm (g)	280	—	—	280	280	480	350
	(c) 부정형 AIN 1 μm (g)	300	450	400	300	300	300	—
	부정형 알루미늄 2 μm (g)	—	—	—	—	—	—	400
	(c) 부정형 AIN 5 μm (g)	—	—	—	—	—	—	—
	(c) 부정형 AIN 15 μm (g)	600	500	500	—	—	—	400
	(c) 부정형 AIN 20 μm (g)	—	—	—	600	600	600	—
	구상 알루미늄 80 μm (g)	—	—	—	1200	550	—	1000
	(c) 부정형 AIN 80 μm (g)	—	—	—	—	—	—	—
(c) 부정형 AIN 108 μm (g)	—	—	—	—	200	—	—	
결과	열전도율 (W/mK) [핫 디스크]	9.8	9.6	8.9	10.0	11.2	9.6	8.3
	경도 [ASKER C]	34	36	49	55	53	61	38
	경도 [SHORE 00]	60	60	70	73	70	75	61
	진공 전 가소도	48.0	36.4	51.3	72.1	87.8	62.2	66.2
	탈포 후 가소도	52.1	40.6	52.2	93.6	96.7	84.0	96.1

[0093]

[0094]

이상의 실시예와 같이, 실리콘 고무 100질량부에 대하여, 열전도성 입자는, 상기 매트릭스 수지 100질량부에 대하여, 상기 열전도성 입자는,

[0095]

(a) 평균 입자경이 100 μm를 초과하는 구상 알루미늄이 600~1500질량부,

[0096]

(b) 평균 입자경 1 μm 이하의 알루미늄이 100~400질량부,

[0097]

(c) 평균 입자경 0.8~150 μm 질화 알루미늄이 500~1500질량부

[0098]

인 것에 의하여, 열전도율이 높고, 또한 조성물의 탈포 후의 가소도가 낮은 것을 확인할 수 있었다.

[0099]

이에 대하여 비교예 1은, (a) 성분이 없고, 비교예 2는 (a) 성분은 있지만 첨가량이 적고, 비교예 3은 (b) 성분의 첨가량이 적고, 비교예 4는 (a) 성분이 없고, 또한 (c) 성분이 적기 때문에, 모두 탈포 후의 가소도는 바람직하지 않았다.

산업상 이용가능성

[0100]

본 발명의 열전도성 조성물 및 열전도성 시트는, 전기·전자 부품 등의 발열부와 방열체의 사이에 개재시키는 데에 적합하다.

부호의 설명

[0101]

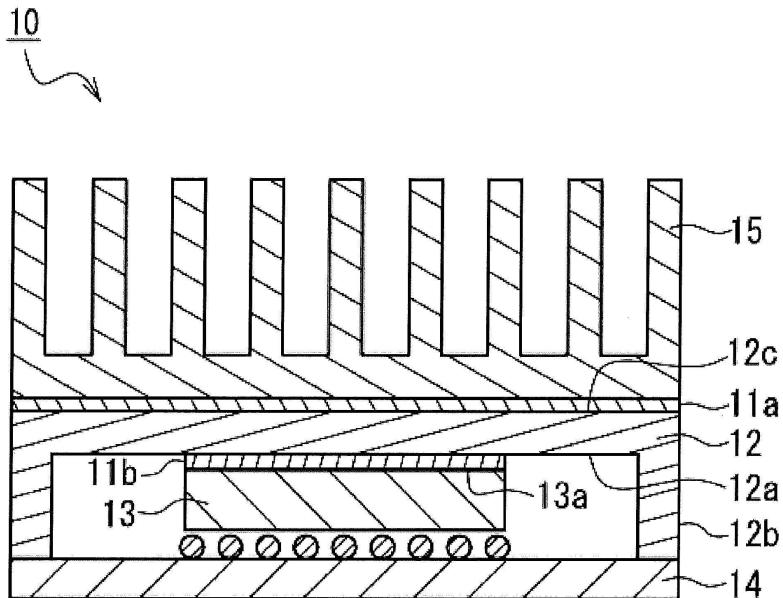
1 열전도율 측정 장치

2 센서

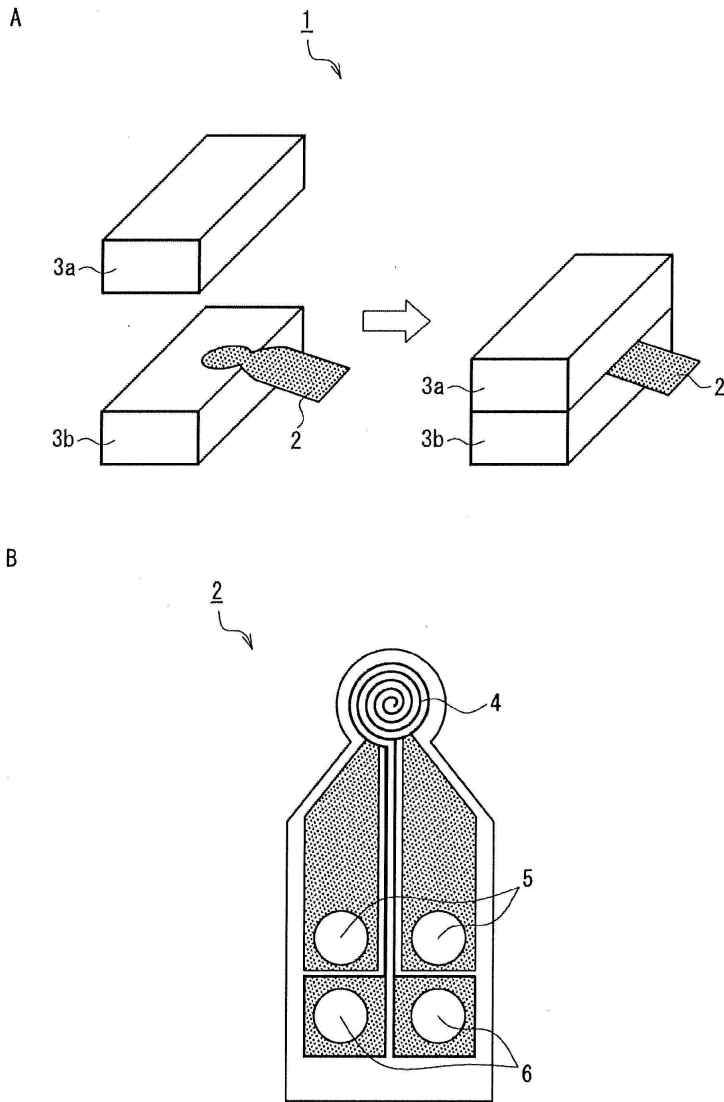
- 3a, 3b 시료
- 4 센서의 선단
- 5 인가 전류용 전극
- 6 저항값용 전극(온도 측정용 전극)
- 10 방열 구조체
- 11a, 11b 열전도성 시트
- 12 히트 스프레더
- 13 전자 부품
- 14 배선 기판
- 15 히트 싱크

도면

도면1



도면2



도면3

