



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년08월11일
(11) 등록번호 10-2288665
(24) 등록일자 2021년08월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 3/08 (2006.01) C08G 77/12 (2006.01)
C08G 77/20 (2006.01) C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/5415 (2006.01) C08L 83/04 (2006.01)
H01L 23/373 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08K 3/08 (2013.01)
C08G 77/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7011288
(22) 출원일자(국제) 2017년10월18일
심사청구일자 2020년06월24일
(85) 번역문제출일자 2019년04월19일
(65) 공개번호 10-2019-0077345
(43) 공개일자 2019년07월03일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2017/037633
(87) 국제공개번호 WO 2018/079362
국제공개일자 2018년05월03일
(30) 우선권주장
JP-P-2016-213632 2016년10월31일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2008056761 A
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 지요다꾸 오메마치 2쵸메 6방 1고
(72) 발명자
아키바, 쇼타
일본 3790224 군마켄 안나카시 마쓰이다마찌 히토
미 1-10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리
콘 덴시 자이료 기쥬쯔 쟁쥬쇼 내
츠지, 겐이치
일본 3790224 군마켄 안나카시 마쓰이다마찌 히토
미 1-10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리
콘 덴시 자이료 기쥬쯔 쟁쥬쇼 내
야마다, 구니히로
일본 3790224 군마켄 안나카시 마쓰이다마찌 히토
미 1-10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리
콘 덴시 자이료 기쥬쯔 쟁쥬쇼 내
(74) 대리인
장수길, 박보현

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 강윤욱

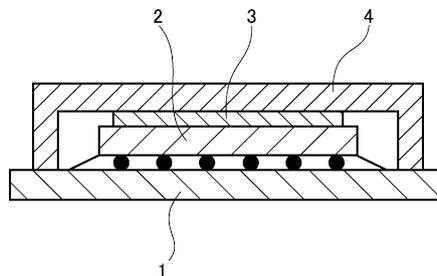
(54) 발명의 명칭 열 전도성 실리콘 조성물, 반도체 장치 및 반도체 장치의 제조 방법

(57) 요약

하기의 성분 (A), (B), (C) 및 (D)를 함유하는 열 전도성 실리콘 조성물.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



(A) 다음의 평균 조성식 (1)



(식 (1) 중, R^1 은 수소 원자 또는 1가 탄화수소기를 나타내고, a 는 $1.8 \leq a \leq 2.2$ 의 수이다)로 표시되는, 25°C에 있어서의 동점도가 10 내지 100,000mm²/s인 오르가노폴리실록산

(B) 평균 입경이 3 내지 600nm인 은나노 입자

(C) 평균 입경이 0.7 내지 100 μ m이고, 10W/m² 이상의 열 전도율을 갖고, 또한 성분 (B) 이외인 열 전도성 충전재

(D) 백금계 촉매, 유기 과산화물 및 축합 반응용 촉매로 이루어지는 군에서 선택되는 촉매

(52) CPC특허분류

C08G 77/20 (2013.01)

C08K 5/005 (2013.01)

C08K 5/5415 (2013.01)

C08L 83/04 (2013.01)

H01L 23/373 (2013.01)

C08K 2003/0806 (2013.01)

C08K 2201/001 (2013.01)

C08K 2201/006 (2013.01)

C08K 2201/011 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP2014181316 A

WO2016116959 A1

JP2009108312 A

JP2013538924 A

JP2006274155 A

JP2008038137 A

KR1020070021933 A

KR1020080006482 A

KR1020130045816 A

명세서

청구범위

청구항 1

하기의 성분 (A), (B), (C) 및 (D)를 함유하는 열 전도성 실리콘 조성물.

(A) 하기 평균 조성식 (1)



(식 (1) 중, R^1 은 수소 원자, 히드록시기 또는 탄소수 1 내지 18의 포화 혹은 불포화의 1가 탄화수소기를 나타내고, a 는 $1.8 \leq a \leq 2.2$ 의 수이다)

로 표시되는, 25℃에 있어서의 동점도가 10 내지 100,000mm²/s인 오르가노폴리실록산

(B) 평균 입경이 3 내지 600nm인 은나노 입자

성분 (A) 100질량부에 대하여, 50 내지 1700질량부

(C) 평균 입경이 0.7 내지 100 μ m이고, 10W/m² 이상의 열 전도율을 갖는 은 분말 또는 알루미늄 분말이고, 또한 성분 (B) 이외인 열 전도성 충전재

성분 (A) 100질량부에 대하여, 50 내지 3000질량부

(D) 백금계 촉매, 유기 과산화물 및 촉합 반응용 촉매로 이루어지는 군에서 선택되는 촉매

촉매량

청구항 2

제1항에 있어서, 150℃, 90분의 조건에서 가열 후의 열 저항과 가열 전의 열 저항의 비(가열 후의 열 저항/가열 전의 열 저항)의 값이 0.5 이하이고, 또한 (150℃, 90분의 조건에서 가열 후의 접착 강도)/(60℃, 90분의 조건에서 가열 후의 접착 강도)의 값이 2.0 이상인 열 전도성 실리콘 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 성분 (C)의 열 전도성 충전재가, 평균 입경이 0.7 내지 20 μ m의 은 분말인 열 전도성 실리콘 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 성분 (B)의 은나노 입자의 질량 α 와 성분 (C)의 열 전도성 충전재의 질량 β 의 질량비 α/β 가 0.03 내지 34인 열 전도성 실리콘 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 성분 (C)의 열 전도성 충전재의, 탭 밀도가 3.0 내지 7.0g/cm³이고, 비표면적이 0.08 내지 2.0 m²/g인 열 전도성 실리콘 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 성분 (A)의 전부 또는 일부가, 성분 (E): 1분자 중에 적어도 2개의 규소 원자에 결합한 알케닐기를 갖는 오르가노폴리실록산 및/또는, 성분 (F): 1분자 중에 적어도 2개의 규소 원자에 결합한 수소 원자를 갖는 오르가노하이드로젠폴리실록산인 열 전도성 실리콘 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 또한, 성분 (G)로서, 하기 평균 조성식 (2)



(식 (2) 중, R^2 는 탄소수 1 내지 18의, 치환기를 갖고 있어도 되는 포화 또는 불포화의 1가 탄화수소기, 에폭시기, 아크릴기 및 메타크릴기 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 기를 나타내고, R^3 은 탄소수 1 내지 18의 1가 탄화수소기를 나타내고, b 는 $1 \leq b \leq 3$ 의 수이다)

로 표시되는 오르가노실란을, 성분 (A) 100질량부에 대하여 0.1 내지 20질량부 포함하는 열 전도성 실리콘 조성물.

청구항 8

발열성 전자 부품과, 방열체를 구비하고 있는 반도체 장치로서, 상기 발열성 전자 부품과 방열체와의 사이에, 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 열 전도성 실리콘 조성물이 개재되어 있는 것을 특징으로 하는 반도체 장치.

청구항 9

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 열 전도성 실리콘 조성물을, 발열성 전자 부품과 방열체와의 사이에서, 0.01MPa 이상의 압력을 가한 상태에서 80℃ 이상으로 가열하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 반도체 장치의 제조 방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은, 열 전도성이 우수한 실리콘 조성물 및 이것을 사용한 반도체 장치에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 전자 부품의 대부분은 사용 중에 열이 발생하므로, 그 전자 부품을 적절하게 기능시키기 위해서는, 그 전자 부품으로부터 열을 제거하는 것이 필요하다. 특히 퍼스널 컴퓨터에 사용되고 있는 CPU 등의 집적 회로 소자는, 동작 주파수의 고속화에 의해 발열량이 증대되고 있으며, 열 대책이 중요한 문제가 되었다. 따라서, 이 열을 방열하는 많은 방법이 제안되어 있다. 특히 발열량이 많은 전자 부품에서는, 전자 부품과 히트 싱크 등의 부재 사이에 열 전도성 그리스나 열 전도성 시트의 열 전도성 재료를 개재시켜서 열을 발산시키는 방법이 제안되어 있다.

[0003] 일본특허공개 평2-153995호 공보(특허문헌 1)에는, 특정한 오르가노폴리실록산에 일정 입경 범위의 구상 육방정계 질화알루미늄 분말을 배합한 실리콘 그리스 조성물이, 개시되어 있다. 일본특허공개 평3-14873호 공보(특허문헌 2)에는, 입경이 미세한 질화알루미늄 분말과 입경이 큰 질화알루미늄 분말을 조합한 열 전도성 오르가노실록산 조성물이 개시되어 있다. 일본특허공개 평10-110179호 공보(특허문헌 3)에는, 질화알루미늄 분말과 산화아연 분말을 조합한 열 전도성 실리콘 그리스가, 개시되어 있다. 일본특허공개 제2000-63872호 공보(특허문헌 4)에는, 오르가노실란으로 표면 처리한 질화알루미늄 분말을 사용한 열 전도성 그리스 조성물이 개시되어 있다.

[0004] 질화알루미늄의 열 전도율은 70 내지 270W/mK이다. 질화알루미늄보다 열 전도성이 높은 재료로서 열 전도율 900 내지 2,000W/mK의 다이아몬드가 있다. 일본특허공개 제2002-30217호 공보(특허문헌 5)에는, 실리콘 수지에, 다이아몬드, 산화아연, 분산제를 사용한 열 전도성 실리콘 조성물이 개시되어 있다.

[0005] 또한, 일본특허공개 제2000-63873호 공보(특허문헌 6)나 일본특허공개 제2008-222776호 공보(특허문헌 7)에는, 실리콘 오일 등의 기유에 금속 알루미늄 분말을 혼합한 열 전도성 그리스 조성물이 개시되어 있다.

[0006] 나아가 열 전도율이 높은 은 분말을 충전제로서 사용하는 실리콘 고무 조성물이, 일본특허 제3130193호 공보(특허문헌 8), 일본특허 제3677671호 공보(특허문헌 9) 등도 개시되어 있다.

[0007] 상기 열 전도성 재료나 열 전도성 그리스 중에는 높은 열 전도율을 나타내는 것도 있지만, 높은 열 전도성을 나타내는 것은, 접촉 강도가 충분하지 않기 때문에, 열 전도성 그리스 조성물과 발열성 전자 부품 또는 방열체가 박리하여, 열 저항이 증가해 버려, 신뢰성이 부족한 것이 있다. 따라서, 어느 것의 열 전도성 재료나 열 전도성 그리스도, 최근의 발열량이 큰 CPU 등의 집적 회로 소자에 충분히 대응할 수 없게 되었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 일본특허공개 평2-153995호 공보
- (특허문헌 0002) 일본특허공개 평3-14873호 공보
- (특허문헌 0003) 일본특허공개 평10-110179호 공보
- (특허문헌 0004) 일본특허공개 제2000-63872호 공보
- (특허문헌 0005) 일본특허공개 제2002-30217호 공보
- (특허문헌 0006) 일본특허공개 제2000-63873호 공보
- (특허문헌 0007) 일본특허공개 제2008-222776호 공보
- (특허문헌 0008) 일본특허 제3130193호 공보
- (특허문헌 0009) 일본특허 제3677671호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 따라서, 본 발명의 목적은, 양호한 방열 효과와 강한 집착 강도를 갖는 열 전도성 실리콘 조성물 및 이것을 갖는 고신뢰성의 반도체 장치를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해서 예의 연구를 거듭한 결과, 특정한 입경을 갖는 은나노 입자 및 특정한 분말을 특정한 오르가노폴리실록산 중에 혼합함으로써, 방열 효과가 비약적으로 향상됨과 함께 집착 강도도 증가하는 것을 알아내고, 본 발명을 완성했다. 즉, 본 발명은, 다음의 열 전도성 실리콘 조성물 등을 제공하는 것이다.

- [0011] [1]

- [0012] 하기의 성분 (A), (B), (C) 및 (D)를 함유하는 열 전도성 실리콘 조성물.

- [0013] (A) 하기 평균 조성식 (1)

- [0014] $R_a^1SiO_{(4-a)/2}$ (1)

- [0015] (식 (1) 중, R¹은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 18의 포화 혹은 불포화의 1가 탄화수소기를 나타내고, a는 1.8 ≤ a ≤ 2.2의 수이다)

- [0016] 로 표시되는, 25℃에 있어서의 동점도가 10 내지 100,000mm²/s인 오르가노폴리실록산

- [0017] (B) 평균 입경이 3 내지 600nm인 은나노 입자

- [0018] 성분 (A) 100질량부에 대하여, 50 내지 1700질량부

- [0019] (C) 평균 입경이 0.7 내지 100μm이고, 10W/m² 이상의 열 전도율을 갖고, 또한 성분 (B) 이외인 열 전도성 충전제

- [0020] 성분 (A) 100질량부에 대하여, 50 내지 3000질량부

- [0021] (D) 백금계 촉매, 유기 과산화물 및 촉합 반응용 촉매로 이루어지는 군에서 선택되는 촉매

- [0022] 촉매량

- [0023] [2]
- [0024] 150℃, 90분의 조건에서 가열 후의 열 저항과 가열 전의 열 저항의 비(가열 후의 열 저항/가열 전의 열 저항)의 값이 0.5 이하이고, 또한 (150℃, 90분의 조건에서 가열 후의 접착 강도)/(60℃, 90분의 조건에서 가열 후의 접착 강도)의 값이 2.0 이상인 [1] 기재의 열 전도성 실리콘 조성물.
- [0025] [3]
- [0026] 성분 (C)의 열 전도성 충전재가, 평균 입경이 0.7 내지 20 μ m의 은 분말인 [1] 또는 [2] 기재의 열 전도성 실리콘 조성물.
- [0027] [4]
- [0028] 성분 (B)의 은나노 입자의 질량 α 와 성분 (C)의 열 전도성 충전제의 질량 β 의 질량비 α/β 가 0.03 내지 40인 [1] 내지 [3] 중 어느 하나의 열 전도성 실리콘 조성물.
- [0029] [5]
- [0030] 성분 (C)의 열 전도성 충전제의, 탭 밀도가 3.0 내지 7.0g/cm³이고, 비표면적이 0.08 내지 2.0m²/g인 [1] 내지 [4] 중 어느 하나의 열 전도성 실리콘 조성물.
- [0031] [6]
- [0032] 성분 (A)의 전부 또는 일부가, 성분 (E): 1분자 중에 적어도 2개의 규소 원자에 결합한 알케닐기를 갖는 오르가노폴리실록산 및/또는, 성분 (F): 1분자 중에 적어도 2개의 규소 원자에 결합한 수소 원자를 갖는 오르가노하이드로젠폴리실록산인 [1] 내지 [5] 중 어느 하나의 열 전도성 실리콘 조성물.
- [0033] [7] 또한, 성분 (G)로서, 하기 평균 조성식 (2)
- [0034]
$$R^2_bSi(OR^3)_{4-b} \quad (2)$$
- [0035] (식 (2) 중, R²는 탄소수 1 내지 18의, 치환기를 갖고 있어도 되는 포화 또는 불포화의 1가 탄화수소기, 에폭시기, 아크릴기 및 메타크릴기 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 기를 나타내고, R³은 탄소수 1 내지 18의 1가 탄화수소기를 나타내고, b는 1≤b≤3의 수이다)
- [0036] 로 표시되는 오르가노실란을, 성분 (A) 100질량부에 대하여 0.1 내지 20질량부 포함하는 [1] 내지 [6] 중 어느 하나의 열 전도성 실리콘 조성물.
- [0037] [8]
- [0038] 발열성 전자 부품과, 방열체를 구비하고 있는 반도체 장치로서, 상기 발열성 전자 부품과 방열체와의 사이에, [1] 내지 [7] 중 어느 하나의 열 전도성 실리콘 조성물이 개재되어 있는 것을 특징으로 하는 반도체 장치.
- [0039] [9]
- [0040] [1] 내지 [7] 중 어느 하나의 열 전도성 실리콘 조성물을, 발열성 전자 부품과 방열체와의 사이에서, 0.01MPa 이상의 압력을 가한 상태에서 80℃ 이상으로 가열하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 반도체 장치의 제조 방법.

발명의 효과

[0041] 본 발명의 열 전도성 실리콘 조성물은, 경화 후, 양호한 방열 효과와 강한 접착 강도를 갖기 때문에, 이것을 사용하면 고신뢰성의 반도체 장치가 얻어진다.

도면의 간단한 설명

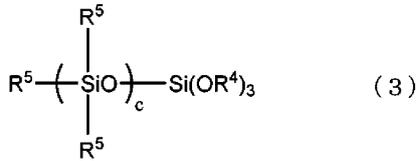
[0042] 도 1은 본 발명의 반도체 장치의 일례를 나타내는 종단면 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0043] 본 발명의 열 전도성 실리콘 조성물에 대해서 이하 상세히 기술한다. 이하의 설명에서는, 본 발명의 열 전도성 실리콘 조성물을, 간단히 「조성물」이라고 기재하는 경우가 있다.

- [0044] 성분 (A):
- [0045] 성분 (A)의 오르가노폴리실록산은, 하기 평균 조성식 (1)
- [0046] $R^1_aSiO_{(4-a)/2}$ (1)
- [0047] [식 (1) 중, R^1 은 수소 원자, 히드록시기 또는 탄소수 1 내지 18의 포화 혹은 불포화의 1가 탄화수소기의 군 중에서 선택되는 1종 혹은 2종 이상의 기를 나타내고, a 는 $1.8 \leq a \leq 2.2$ 이다.]
- [0048] 로 표시되는, 25℃에 있어서의 동점도가 10 내지 100,000mm²/s인 오르가노폴리실록산이다.
- [0049] 상기 식 (1)에 있어서, R^1 로 나타나는 탄소수 1 내지 18의 포화 또는 불포화의 1가 탄화수소기로서는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 헥실기, 옥틸기, 데실기, 도데실기, 테트라데실기, 헥사데실기, 옥타데실기 등의 알킬기; 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 시클로알킬기; 비닐기, 알릴기 등의 알케닐기; 페닐기, 톨릴기 등의 아릴기; 2-페닐에틸기, 2-메틸-2-페닐에틸기 등의 아르알킬기; 3,3,3-트리플루오로프로필기, 2-(퍼플루오로부틸)에틸기, 2-(퍼플루오로옥틸)에틸기, p-클로로페닐기 등의 할로겐화탄화수소기를 들 수 있다. 본 발명의 실리콘 조성물을 그리스로서 사용하는 경우, a 는 실리콘 그리스 조성물로서 요구되는 조도의 관점에서 1.8 내지 2.2가 좋고, 특히 1.9 내지 2.1이 바람직하다.
- [0050] 또한, 본 발명에서 사용하는 오르가노폴리실록산의 25℃에 있어서의 동점도는, 10mm²/s보다 낮으면 조성물로 했을 때 오일 블리드가 나오기 쉽고, 100,000mm²/s보다 높으면 조성물의 점도가 높아지기 때문에 취급성이 저하된다. 그 때문에, (A) 성분의 오르가노폴리실록산의 25℃에 있어서의 동점도는 10 내지 100,000mm²/s인 것이 필요하며, 특히 30 내지 10,000mm²/s인 것이 바람직하다. 또한, 오르가노폴리실록산의 동점도는 오스트발트 점도계로 측정된 25℃에서의 측정값이다.
- [0051] 성분 (E) 및 (F):
- [0052] 성분 (A)의 전부 또는 일부는, 성분 (E) 1분자 중에 적어도 2개의 규소 원자에 결합한 알케닐기를 함유하는 오르가노폴리실록산 및/또는, 성분 (F) 1분자 중에 적어도 2개의 규소 원자에 결합한 수소 원자를 함유하는 오르가노하이드로겐폴리실록산인 것이 바람직하다.
- [0053] 성분 (E)의 규소 원자에 결합한 알케닐기를 함유하는 오르가노폴리실록산은, 1분자 중에 적어도 2개(통상 2 내지 50개), 바람직하게는 2 내지 20개, 보다 바람직하게는 2 내지 10개 정도의 규소 원자에 결합한 알케닐기를 갖는 것이다. 성분 (E)의 오르가노폴리실록산의 알케닐기로서는, 예를 들어 비닐기, 알릴기, 부테닐기, 펜테닐기, 헥세닐기, 헵테닐기 등을 들 수 있고, 특히 비닐기가 바람직하다. 성분 (E)의 알케닐기는, 분자쇄 말단의 규소 원자에 결합되어 있어도 되고, 분자쇄 비말단의 규소 원자에 결합되어 있어도 되고, 그 양쪽이어도 된다.
- [0054] 성분 (E)의 오르가노폴리실록산에 있어서, 알케닐기 이외의 규소 원자에 결합하는 유기기로서는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기 등의 알킬기; 페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 나프틸기 등의 아릴기; 벤질기, 페네틸기 등의 아르알킬기; 클로로메틸기, 3-클로로프로필기, 3,3,3-트리플루오로프로필기 등의 할로겐화알킬기 등을 들 수 있고, 특히 메틸기, 페닐기가 바람직하다.
- [0055] 이러한 성분 (E)의 분자 구조로서는, 예를 들어 직쇄상, 일부 분지를 갖는 직쇄상, 환상, 분지쇄상, 삼차원 망상 등을 들 수 있지만, 기본적으로 주쇄가 디오르가노실록산 단위(D 단위)의 반복을 포함하고, 분자쇄 양 말단이 트리오르가노실록시기로 봉쇄된 직쇄상의 디오르가노폴리실록산, 직쇄상의 디오르가노폴리실록산과 분지쇄상 혹은 삼차원 망상의 오르가노폴리실록산 혼합물이 바람직하다.
- [0056] 성분 (F)의 오르가노하이드로겐폴리실록산은, 1분자 중에 적어도 2개(통상, 2 내지 300개), 바람직하게는 2 내지 100개 정도의 규소 원자에 결합한 수소 원자(즉, SiH기)를 갖는 것이며, 직쇄상, 분지상, 환상, 혹은 삼차원 망상 구조의 수지상물의 어느 것이든 무방하다. 성분 (F)의 수소 원자는, 분자쇄 말단의 규소 원자에 결합되어 있어도 되고, 분자쇄 비말단의 규소 원자에 결합되어 있어도 되고, 그 양쪽이어도 된다.
- [0057] 성분 (F)의 오르가노하이드로겐폴리실록산에 있어서, 수소 원자 이외의, 규소 원자에 결합한다. 해당 유기기로서는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기 등의 알킬기; 페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 나프틸기 등의 아릴기; 벤질기, 페네틸기 등의 아르알킬기; 클로로메틸기, 3-클로로프로필기, 3,3,3-트리플루오로프로필기 등의 할로겐화알킬기 등을 들 수 있고, 특히 메틸기, 페닐기가 바람직하다.

[0058] 또한, 성분 (A)의 평균 조성식 (1)로 표시되는 오르가노폴리실록산과 아울러, 하기 일반식 (3)으로 표시되는, 가수분해성을 갖는 오르가노폴리실록산(성분 (H))을 배합해도 된다. 이 가수분해성 오르가노폴리실록산의 함량은, 성분 (A)에 대하여 0.1 내지 20질량%의 양이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 내지 10질량%이다.



[0059]

[0060] 식 (3) 중, R⁴는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, R⁵는 서로 독립된, 탄소수 1 내지 18의, 치환기를 갖고 있어도 되는, 포화 또는 불포화의, 1가 탄화수소기이고, c는 5 내지 120의 수이다. 상기 식 (3)으로 표시되는 오르가노폴리실록산은, 실리콘 조성물 중에 분말을 고충전하는 것을 보조한다. 또한, 해당 오르가노폴리실록산에 의해 분말의 표면을 소수화 처리할 수도 있다.

[0061] 상기 식 (3) 중, R⁴는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기 등의 탄소수 1 내지 6의 알킬기 등을 들 수 있고, 특히 메틸기, 에틸기가 바람직하다. R⁵는 서로 독립된, 탄소수 1 내지 18, 바람직하게는 탄소수 1 내지 10의, 치환기를 갖고 있어도 되는, 포화 또는 불포화의, 비치환 또는 치환의 1가 탄화수소기이다. 해당 1가 탄화수소기로서는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 헥실기, 옥틸기, 데실기, 도데실기, 테트라데실기, 헥사데실기 및 옥타데실기 등의 알킬기; 시클로펜틸기 및 시클로헥실기 등의 시클로알킬기; 비닐기 및 알릴기 등의 알케닐기; 페닐기 및 톨릴기 등의 아릴기; 2-페닐에틸기 및 2-메틸-2-페닐에틸기 등의 아릴알킬기; 또는, 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부를 불소, 브롬, 염소 등의 할로젠 원자, 시아노기 등으로 치환한 것, 예를 들어 3,3,3-트리플루오로프로필기, 2-(퍼플루오로부틸)에틸기, 2-(퍼플루오로옥틸)에틸기, p-클로로페닐기 등을 들 수 있다. 이 중, 특히 메틸기가 바람직하다. 상기 식 (3) 중, c는 5 내지 120의 수이고, 바람직하게는 10 내지 90의 수이다.

[0062] 성분 (B):

[0063] 성분 (B)는, 평균 입경이 3 내지 600nm인 은나노 입자이다. 성분 (B)의 은나노 입자의 평균 입경은, 3nm보다 작으면 얻어지는 조성물의 점도가 상승하여, 작업성이 악화된다. 또한, 600nm보다 크면 은나노 입자의 열 전도 경로의 형성이 곤란해져서, 열 전도성이 저하되어 버린다. 따라서, 성분 (B)의 은나노 입자의 평균 입경은 3 내지 600nm이고, 바람직하게는 50 내지 400nm, 보다 바람직하게는 100 내지 350 μ m이다. 또한, 본 발명에 있어서, 은나노 입자의 평균 입경은, 주사형 전자 현미경(SEM)을 사용해서 배율 5000배로 600개의 입자의 투영 직경의 정 방향 직경을 측정함으로써 구한 평균값이다.

[0064] 본 발명에 있어서 사용하는 성분 (B)의 은나노 입자는, 카르복실산염의 은염과 지방족 제1급 아민을 혼합하고, 이어서 환원제를 첨가하여, 반응 온도 20 내지 80 $^{\circ}$ C에서 은나노 입자를 석출시킴으로써 제조할 수 있다. 또한, 성분 (B)의 은나노 입자는, 공지된 은 분말을 사용해도 된다.

[0065] 성분 (B)의 은나노 입자의 배합량은, 성분 (A) 100질량부에 대하여 50질량부보다 적으면 얻어지는 조성물의 열 전도율이 낮아진다. 성분 (B)의 은나노 입자의 배합량이 1,700질량부보다 많으면 얻어지는 조성물의 점도가 상승해서 작업성이 악화된다. 그 때문에, 성분 (B)의 은나노 입자의 배합량은 50 내지 1,700질량부이고, 바람직하게는 250 내지 1,100질량부, 보다 바람직하게는 400 내지 800질량부이다.

[0066] 성분 (C):

[0067] 성분 (C)는 평균 입경이 0.7 내지 100 μ m이고, 10W/m $^{\circ}$ C 이상의 열 전도율을 갖는 성분 (B) 이외인 열 전도성 충전제이다. 성분 (C)의 열 전도성 충전제의 평균 입경은, 0.7 μ m보다 작으면 얻어지는 조성물의 열 전도율이 낮아지고, 100 μ m보다 크면 얻어지는 조성물의 열 저항이 높아져서, 성능이 저하되어 버리기 때문에, 0.7 내지 100 μ m의 범위가 좋고, 바람직하게는 1 내지 50 μ m, 보다 바람직하게는 1.5 내지 30 μ m이다. 또한, 본 발명에 있어서, 열 전도성 충전제의 평균 입경은, 니키소(주)제 마이크로트랙 MT3300EX(레이저 회절·산란식 입자 직경 분포 측정 장치)에 의해 측정할 수 있는 체적 기준의 체적 평균 직경 [MV]이다.

[0068] 성분 (C)의 열 전도율은, 10W/m $^{\circ}$ C 이상이고, 10 내지 2000W/m $^{\circ}$ C가 좋고, 바람직하게는 100 내지 2,000W/m $^{\circ}$ C, 보다 바람직하게는 200 내지 2000W/m $^{\circ}$ C이다. 열 전도율이 10W/m $^{\circ}$ C보다 작으면 조성물의 열 전도율이 작아진다.

또한, 본 발명에 있어서 열 전도성 충전재의 열 전도율은, 교토 덴시 고교(주)제 QTM-500(신속 열 전도율계)에 의해 측정된 값이다.

- [0069] 성분 (C)의 열 전도성 충전재의 배합량은, 성분 (A) 100질량부에 대하여 50 내지 3,000질량부이고, 바람직하게는 100 내지 1,700질량부, 보다 바람직하게는 200 내지 1,200질량부이다. 성분 (C)의 열 전도성 충전재의 배합량이 성분 (A) 100질량부에 대하여 50질량부보다 적으면 얻어지는 조성물의 열 전도율이 낮아지고, 3,000질량부보다 많으면 얻어지는 조성물의 점도가 상승해서 작업성이 악화된다.
- [0070] 성분 (C)의 열 전도성 충전재로서는, 은, 알루미늄, 산화아연, 산화티타늄, 산화마그네슘, 알루미늄, 수산화 알루미늄, 질화붕소, 질화알루미늄, 다이아몬드, 금, 구리, 카본, 니켈, 인듐, 갈륨, 금속 규소 등의 분말을 들 수 있고, 은 분말이 바람직하다.
- [0071] 성분 (C)의 열 전도성 충전재로서 은 분말을 사용하는 경우, 은 분말의 평균 입경은, 0.7 내지 20 μ m가 바람직하다. 은 분말의 평균 입경이 0.7 μ m보다 작으면 얻어지는 조성물의 열 전도율이 낮아지고, 20 μ m보다 크면 얻어지는 조성물의 열 저항이 높아져서, 성능이 저하된다. 그 때문에, 은 분말의 평균 입경은, 0.7 내지 20 μ m가 좋고, 바람직하게는 1 내지 15 μ m, 보다 바람직하게는 1.5 내지 10 μ m이다. 또한, 성분 (C)의 은 분말은, 공지된 은 분말을 사용해도 된다. 은 분말의 형상은, 특별히 한정되지 않고 예를 들어, 구상, 입상, 혹은 플레이크상(인편상)의 은 분말을 사용하는 것이 가능하다.
- [0072] 성분 (B)의 은나노 입자의 질량 α 와 성분 (C)가 열 전도성 충전제인 경우의 열 전도성 충전제의 질량 β 의 질량비 α/β 는 0.03보다 작으면 얻어지는 조성물의 열 전도율이 저하되고, 40보다 크면 얻어지는 조성물의 점도가 상승해서 작업성이 악화된다. 그 때문에, 상기의 질량비 α/β 는 0.03 내지 40이 바람직하고, 특히 0.1 내지 10이 바람직하고, 또한 0.3 내지 3이 바람직하다.
- [0073] 성분 (C)의 열 전도성 충전제는, 탭 밀도가 3.0 내지 7.0g/cm³이고, 비표면적이 0.08 내지 2.0m²/g인 것이 바람직하다. 성분 (C)의 열 전도성 충전제의 탭 밀도는, 3.0g/cm³보다 작으면 성분 (C)의 조성물에 대한 충전율이 높아지지 않기 때문에, 조성물의 점도가 올라가서, 작업성이 나빠질 우려가 있다. 그 때문에, 성분 (C)의 열 전도성 충전제의 탭 밀도는, 3.0 내지 7.0g/cm³가 좋고, 바람직하게는 4.0 내지 7.0g/cm³, 보다 바람직하게는 4.5 내지 7.0g/cm³이다. 또한, 본 명세서에 기재된 열 전도성 충전제로서 사용되는 은 분말의 탭 밀도는 은 분말 100g을 채서, 갈때기로 100ml 메스실린더에 살짝 떨어뜨린 후, 실린더를 탭 밀도 측정기에 얹어 낙차 거리 20mm, 60회/분의 속도로 600회 낙하시켜서, 압축한 은 분말의 용적을 측정된 값이다.
- [0074] 또한, 성분 (C)의 열 전도성 충전제의 비표면적은, 2.0m²/g보다 크면 조성물에 대한 충전율이 높아지지 않게 되고, 점도가 올라가 버려, 작업성이 나빠진다. 그 때문에 성분 (C)의 은 분말의 비표면적은 0.08 내지 2.0m²/g이 좋고, 바람직하게는 0.08 내지 1.5m²/g, 보다 바람직하게는 0.08 내지 1.0m²/g이다. 성분 (C)의 열 전도성 충전제로서의 은 분말의 비표면적은, BET법에 의해 산출했다. 먼저 은 분말 약 2g을 샘플로 취하고, 60 \pm 5 $^{\circ}$ C에서 10분간 탈가스한 후, 비표면적 자동 측정 장치에서 총 표면적을 측정했다. 그 후, 샘플량을 채서, 하기 식 (4)에서 계산하여, 산출한 것이다.
- [0075] 비표면적(m²/g)=총 표면적(m²)/샘플량(g) (4)
- [0076] 또한, 성분 (C)의 열 전도성 충전제는 필요에 따라서 오르가노실란, 오르가노실라잔, 오르가노폴리실록산, 유기 불소 화합물 등으로 소수화 처리를 실시해도 된다. 소수화 처리법으로서는, 일반 공지된 방법이면 되며, 예를 들어 알루미늄 분말과 오르가노실란 혹은 그의 부분 가수분해물을 트리 믹스(등록상표), 트윈 믹스(등록상표), 플래너터리 믹서(등록상표), 울트라 믹서(등록상표), 하이비스디스퍼 믹스(등록상표) 등의 혼합기로 혼합하는 방법을 들 수 있다. 이때, 필요하면 50 내지 100 $^{\circ}$ C로 가열해도 된다. 또한, 혼합에는 톨루엔, 크실렌, 석유에테르, 미네랄 스피릿, 이소파라핀, 이소프로필알코올, 에탄올 등의 용제를 사용해도 되고, 그 경우에는 혼합 후 용제를 진공 장치 등을 사용해서 제거하는 것이 바람직하다. 또한, 희석 용제로서 본 발명의 액체 성분인 성분 (A)의 오르가노폴리실록산을 사용하는 것도 가능하다. 이 경우 미리 처리제인 오르가노실란 혹은 그의 부분 가수분해물을 오르가노폴리실록산과 혼합하고, 거기에 성분 (C)의 열 전도성 충전제를 첨가해서 처리와 혼합을 동시에 행할 수 있다. 이 방법으로 제조된 조성물도 또한 본 발명의 범위 내이다.
- [0077] 또한, 본 발명의 열 전도성 실리콘 조성물은 성분 (A), 성분 (B), 성분 (C) 및 하기의 성분 (D) 이외에, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 무기 화합물 분말 및/또는 유기 화합물 재료를 함유하게 해도 된다. 해당 무기 화합물 분말은, 열 전도율이 높은 것이 바람직하고, 예를 들어 알루미늄 분말, 산화아연 분말, 산화티타늄 분말, 산화마그네슘 분말, 알루미늄 분말, 수산화 알루미늄 분말, 질화붕소 분말, 질화알루미늄 분말,

다이아몬드 분말, 금 분말, 구리 분말, 카본 분말, 니켈 분말, 인듐 분말, 갈륨 분말, 금속 규소 분말, 이산화 규소 분말 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 들 수 있다. 유기 화합물 재료도, 열 전도율이 높은 것이 바람직하며, 예를 들어 탄소 섬유, 그래핀, 그래파이트, 카본 나노 튜브, 카본 재료 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 들 수 있다.

[0078] 이들 무기 화합물 분말의 표면과 유기 화합물 재료의 표면은, 필요에 따라서 오르가노실란, 오르가노실라잔, 오르가노폴리실록산, 유기 불소 화합물 등으로 소수화 처리를 실시해도 된다. 무기 화합물 분말과 유기 화합물 재료의 평균 입경은, 조성물에 대한 충전율을 높이기 위해, 0.5 내지 100 μm 가 바람직하고, 특히 바람직하게는 1 내지 50 μm 이다. 또한, 탄소 섬유의 섬유 길이는 10 μm 보다 작거나 500 μm 보다 크면 얻어지는 조성물에 대한 충전율이 높아지지 않게 된다. 그 때문에, 성분 (A), 성분 (B), 성분 (C) 및 성분 (D) 이외의 성분인, 무기 화합물 분말과 유기 화합물 재료의 평균 입경은 10 내지 500 μm 가 바람직하고, 특히 바람직하게는 30 내지 300 μm 이다. 상기의 무기 화합물 분말과 유기 화합물 재료의 총 배합량은, 성분 (A) 100질량부에 대하여 3,000질량부보다 많아지면 유동성이 나빠져서 취급성이 나빠진다. 그 때문에, 상기 무기 화합물 분말과 유기 화합물 재료의 총 배합량은, 성분 (A) 100질량부에 대하여 0.1 내지 3,000질량부가 바람직하고, 특히 바람직하게는 0.1 내지 2,000질량부이다.

[0079] 성분 (D):

[0080] 성분 (D)는, 백금계 촉매, 유기 과산화물 및 축합 반응용 촉매로 이루어지는 군에서 선택되는 촉매이며, 본 발명 조성물은, 해당 성분 (D)의 촉매가 배합됨으로써, 경화성의 조성물로 할 수 있다.

[0081] 본 발명 조성물을 히드로실릴화 반응에 의해 경화시킨 경우에는, 성분 (A)로서의 성분 (E) 및 성분 (F)에, 성분 (D)로서의 백금계 촉매를 첨가한다. 성분 (F)의 배합량은, 성분 (E)의 알케닐기 1몰에 대하여 성분 (F)의 규소 원자 결합 수소 원자가 0.1 내지 15.0몰이 되는 양으로 하는 것이 바람직하고, 0.1 내지 10.0몰이 되는 양으로 하는 것이 더 바람직하고, 0.1 내지 5.0몰이 되는 양으로 하는 것이 특히 바람직하다. 백금계 촉매로서는, 예를 들어 백금-디비닐테트라메틸디실록산 착체, 염화 백금산, 염화 백금산의 알코올 용액, 백금의 올레핀 착체, 백금의 알케닐 실록산 착체, 백금의 카르보닐 착체를 들 수 있다. 본 발명 조성물에 있어서, 백금계 촉매의 함유량은, 본 발명 조성물의 경화에 필요한 양, 소위 촉매량이며, 구체적으로는, (A) 성분의 배합량에 대하여 본 성분 (D) 중의 백금 금속의 농도가 질량 단위로 0.1 내지 2,000ppm이 되는 양인 것이 바람직하고, 특히 0.1 내지 1, 500ppm이 되는 양인 것이 바람직하다.

[0082] 또한, 본 발명 조성물의 경화 속도를 조절하여, 취급 작업성을 향상시키기 위해서, 2-메틸-3-부틴-2-올, 2-페닐-3-부틴-2-올, 1-에티닐-1-시클로hex산을 등의 아세틸렌계 화합물; 3-메틸-3-펜텐-1-인, 3,5-디메틸-3-헥센-1-인 등의 엔-인 화합물; 그 외, 히드라진계 화합물, 포스핀계 화합물, 머캅탄계 화합물 등의 경화 반응 억제제를 함유할 수 있다. 이 경화 반응 억제제의 함유량은 한정되지 않지만, (A) 성분 100질량부에 대하여 0.0001 내지 1.0질량부로 하는 것이 바람직하다.

[0083] 한편, 본 발명 조성물을 유기 과산화물에 의한 프리 라디칼 반응에 의해 경화시킨 경우에는, 경화 촉매는 유기 과산화물을 사용하는 것이 바람직하다. 이 유기 과산화물로서는, 예를 들어 벤조일퍼옥사이드, 디(p-메틸벤조일)퍼옥사이드, 디(o-메틸벤조일)퍼옥사이드, 디쿠밀퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-비스(t-부틸퍼옥시)hex산, 디-t-부틸퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시벤조에이트, 1,1-디(t-부틸퍼옥시)시클로hex산을 들 수 있다. 이 유기 과산화물의 함유량은, 본 발명 조성물의 경화에 필요한 양, 소위 촉매량이며, 구체적으로는, (A) 성분 100질량부에 대하여 0.1 내지 8질량부로 하는 것이 바람직하다.

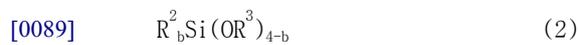
[0084] 또한, 본 발명 조성물을 축합 반응에 의해 경화시킨 경우에는, 조성물 중에, 경화제로서, 1분자 중에 적어도 3개의 규소 원자 결합 가수분해성기를 갖는 실란 혹은 실록산올리고머 및 경화 촉매로서 축합 반응용 촉매를 함유하게 하는 것이 바람직하다. 여기서, 규소 원자 결합 가수분해성기로서는, 알콕시기, 알콕시알콕시기, 아실옥시기, 케토옥시기, 알케녹시기, 아미노기, 아미녹시기, 아미드기가 예시된다. 또한, 이 실란의 규소 원자에는 상기 가수분해성기 이외에, 유기기가 결합할 수 있다. 유기기로서는, 예를 들어 상기와 마찬가지로 직쇄상 알킬기, 분지쇄상 알킬기, 환상 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 아르알킬기, 할로겐화알킬기가 결합되어 있어도 된다. 이러한 실란 혹은 실록산올리고머로서는, 예를 들어 테트라에톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 메틸트리스(메틸에틸케토옥시)실란, 비닐트리아세톡시실란, 에틸오르토실리케이트, 비닐트리(이소프로페녹시)실란을 들 수 있다. 이 실란 혹은 실록산올리고머의 함유량은, 본 발명 조성물의 경화에 필요한 양, 소위 촉매량이며, 구체적으로는, (A) 성분 100질량부에 대하여 0.01 내지 20질량부가 바람직하고, 특히 0.1 내지 10질량부가 바람직하다.

[0085] 또한, 축합 반응용 촉매는 임의의 성분이며, 예를 들어 아미녹시기, 아미노기, 케토옥심기 등의 가수분해성기를 갖는 실란을 경화제로서 사용하는 경우에는 필수가 아니다. 이러한 축합 반응용 촉매로서는, 예를 들어 테트라부틸티타네이트, 테트라이소프로필티타네이트 등의 유기 티타늄산 에스테르; 디이소프로폭시비스(아세틸아세테이트)티타늄, 디이소프로폭시비스(에틸아세토아세테이트)티타늄 등의 유기 티타늄킬레이트 화합물; 알루미늄트리(아세틸아세토네이트), 알루미늄트리(에틸아세토아세테이트) 등의 유기 알루미늄 화합물; 지르코늄테트라(아세틸아세토네이트), 지르코늄테트라부틸레이트 등의 유기 지르코늄 화합물; 디부틸주석디옥토에이트, 디부틸주석디라우레이트, 부틸주석-2-에틸헥소에이트 등의 유기주석 화합물; 나프텐산주석, 올레산주석, 부틸산주석, 나프텐산코발트, 스테아르산아연 등의 유기 카르복실산의 금속염; 헥실아민, 인산도데실아민 등의 아민 화합물, 및 그의 염; 벤질트리에틸암모늄아세테이트 등의 4급 암모늄염; 아세트산칼륨 등의 알칼리 금속의 저급 지방산염; 디메틸히드록실아민, 디에틸히드록실아민 등의 디알킬 히드록실아민; 구아니딜기 함유 유기 규소 화합물; 테트라메틸구아니딜프로필트리메톡시실란을 들 수 있다.

[0086] 본 발명 조성물에 있어서, 이 축합 반응용 촉매의 함유량은 임의량이고, 배합하는 경우에는, 구체적으로는, (A) 성분 100질량부에 대하여 0.01 내지 20질량부로 하는 것이 바람직하고, 특히 0.1 내지 10질량부로 하는 것이 바람직하다.

[0087] 성분 (G):

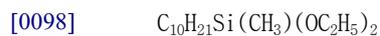
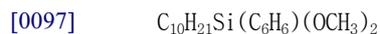
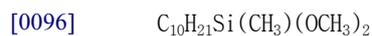
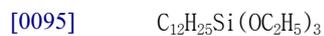
[0088] 또한, 본 발명 조성물에는, 성분 (G)로서, 하기 일반식 (2)로 표시되는 오르가노실란을 배합해도 된다.



[0090] 식 (2) 중, R^2 는 탄소수 1 내지 18의, 바람직하게는 1 내지 6의, 치환기를 갖고 있어도 되는 포화 또는 불포화의 1가 탄화수소기, 에폭시기, 아크릴기 및 메타크릴기 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 기를 나타내고, R^3 은 탄소수 1 내지 18의, 바람직하게는 1 내지 6의 1가 탄화수소기를 나타내고, b는 $1 \leq b \leq 3$ 이다.

[0091] 상기 일반식 (2)의 R^2 의 구체예로서는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 헥실기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 도데실기, 테트라데실기 등의 알킬기; 시클로알킬알케닐기, 아크릴기, 에폭시기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 시클로알킬기; 비닐기, 알릴기 등의 알케닐기; 페닐기, 톨릴기 등의 아릴기; 2-페닐에틸기, 2-메틸-2-페닐에틸기 등의 아르알킬기; 3,3,3-트리플루오로프로필기, 2-(퍼플루오로부틸)에틸기, 2-(퍼플루오로옥틸)에틸기, p-클로로페닐기 등의 할로젠화탄화수소기 등을 들 수 있다. 1가 탄화수소기의 치환기로서는, 아크릴로일옥시기, 메타크릴로일옥시기 등을 들 수 있다. 또한, b는 1 내지 3의 수이다. R^3 으로서, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기 등의 탄소수 1 내지 6의 1종 혹은 2종 이상의 알킬기를 들 수 있고, 특히 메틸기, 에틸기가 바람직하다.

[0092] 성분 (G)의 일반식 (2)로 표시되는 오르가노실란의 구체예로서는, 하기의 것을 들 수 있다.



[0102] 성분 (G)의 오르가노실란을 본 발명 조성물에 배합하는 경우에는, 성분 (A) 100질량부에 대하여 0.1 내지 20질

량부로 첨가하는 것이 좋고, 보다 바람직하게는 0.1 내지 10질량부 첨가한다.

- [0103] 본 발명의 실리콘 조성물의 제조 방법은, 종래 공지된 실리콘 그리스 조성물의 제조 방법을 따르면 되며, 특별히 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 (A) 내지 (D) 성분, 및 필요에 따라서 그 밖의 성분을, 트리 믹스(등록상표), 트윈 믹스(등록상표), 플래너터리 믹서(등록상표), 울트라 믹서(등록상표), 하이비스디스퍼 믹스(등록상표) 등의 혼합기로 30분 내지 4시간 혼합함으로써 제조할 수 있다. 또한, 필요에 따라, 50 내지 200℃의 범위의 온도에서 가열하면서 혼합해도 된다.
- [0104] 본 발명의 열 전도성 실리콘 조성물은, 25℃에서 측정되는 절대 점도가 10 내지 600Pa·s이고, 바람직하게는 15 내지 500Pa·s이고, 나아가 15 내지 400Pa·s인 것이 바람직하다. 절대 점도가 상기 범위 내인 것에 의해 양호한 열 전도성 실리콘 조성물을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 열 전도성 실리콘 조성물은, 작업성도 우수하다. 해당 절대 점도는, 각 성분을 상술한 배합량으로 조정함으로써 얻을 수 있다. 상기 절대 점도는, 가부시 키가이샤 말콤파사제의 형번 PC-1TL(10rpm)을 사용하여 측정된 결과이다.
- [0105] 본 발명의 열 전도성 실리콘 조성물의 경화 방법:
- [0106] 본 발명의 열 전도성 실리콘 조성물은, 경화함으로써 사용할 수 있다. 본 발명의 열 전도성 실리콘 조성물은, 가열함으로써 경화시킬 수 있다. 가열 온도는, 바람직하게는 80℃ 이상, 보다 바람직하게는 90 내지 300℃, 더욱 바람직하게는 100 내지 300℃, 특히 바람직하게는 120 내지 300℃이다. 가열 온도가 80℃ 이상이면, 은나노 입자 및 은 분말이 열 전도 경로를 효율적으로 형성하여, 본 발명의 열 전도성 실리콘 조성물의 열 전도성이 향상된다. 또한, 가열 온도가 300℃ 이하이면, 열 전도성 실리콘 조성물을 적당한 정도로 하는 것이 가능하다.
- [0107] 가열 시간은, 바람직하게는 1분 이상, 보다 바람직하게는 10 내지 300분, 더욱 바람직하게는 30 내지 300분, 특히 바람직하게는 60 내지 300분이다. 가열 시간이 1분 이상이면, 은나노 입자 및 은 분말이 열 전도 경로를 형성하여, 열 전도성이 향상된다. 또한, 가열 시간이 300분 이하이면, 열 전도성 실리콘 조성물을 적당한 정도로 하는 것이 가능하다. 또한, 가열 시에 압력을 가해도 된다. 압력은 바람직하게는 0.01MPa 이상, 보다 바람직하게는 0.05 내지 100MPa, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 100MPa이다.
- [0108] 본 발명의 열 전도성 실리콘 조성물은 150℃, 90분의 조건에서의 가열 경화 후에 얻어지는 실리콘 조성물의 열 저항과 가열 경화 전의 열 저항의 비(가열 후의 열 저항/가열 전의 열 저항)의 값이 0.5 이하이고, 바람직하게는 0.3 이하이다. 이 값은 작을수록 좋지만, 사실상의 하한은 0.01이다. 본 발명의 열 전도성 실리콘 조성물의, 150℃, 90분의 조건에서의 가열 후의 열 저항은, 바람직하게는 5.0mm²·K/W 이하이고, 보다 바람직하게는 3.5mm²·K/W 이하이고, 더욱 바람직하게는 2.5mm²·K/W 이하이고, 특히 바람직하게는 2.0mm²·K/W 이하이다. 또한 본 발명의 열 전도성 실리콘 조성물의 가열 전 25℃에서 열 저항은, 바람직하게는 50mm²·K/W 이하이고, 보다 바람직하게는 25mm²·K/W 이하이고, 더욱 바람직하게는 20mm²·K/W 이하이고, 특히 바람직하게는 15mm²·K/W 이하이다. 열 저항은, 다음의 측정 방법을 하기와 같다. 즉, 먼저, φ12.7mm의 알루미늄판 2매 사이에, 조성물을 끼워 넣고, 0.14MPa의 압력을 가한 상태에서, 실온에서 15분 방치하여, 시험편을 제작하여, 해당 조성물의 가열 전의 열 저항을 측정한다. 또한, 그 후 0.35MPa의 압력을 가한 상태에서 150℃의 오븐에 90분간 장입해서 시험편을 구성하는 조성물을 가열 경화시켜서, 해당 조성물의 가열 후의 열 저항을 측정한다.
- [0109] 본 발명의 열 전도성 실리콘 조성물은, 실리콘 웨이퍼에 부착된 후에 측정된 접착 강도에 관해서, 150℃, 90분의 조건에서 가열 경화시킨 후의 접착 강도와 60℃, 90분의 조건에서 가열 경화시킨 후의 접착 강도의 비의 값이, 2.0 이상이고, 바람직하게는 4.0 이상이다. 본 발명의 조성물의 80℃ 이상의 온도에서 가열 후의 접착 강도는, 바람직하게는 5.0kgf/cm² 이상, 보다 바람직하게는 8.0kgf/cm² 이상, 더욱 바람직하게는 10.0kgf/cm² 이상, 특히 바람직하게는 15.0kgf/cm² 이상이다. 본 발명의 조성물의 80℃ 미만의 온도에서 가열 후의 접착 강도는, 바람직하게는 0.5kgf/cm² 이상, 보다 바람직하게는 1.0kgf/cm² 이상, 더욱 바람직하게는 2.0kgf/cm² 이상, 특히 바람직하게는 2.5kgf/cm² 이상이다.
- [0110] 본 발명의 조성물의 접착 강도는, 다음 방법으로 측정된 것이다. 조성물을 1mm×1mm의 실리콘 웨이퍼와 2.5mm×2.5mm의 실리콘 웨이퍼 사이에 끼워넣고 1.8kgf의 클립에 의해 가압하면서 60℃에서 90분간 가열하여, 접착 강도를 측정한다. 또한, 조성물을 1mm×1mm의 실리콘 웨이퍼와 2.5mm×2.5mm의 실리콘 웨이퍼 사이에 끼워넣고 1.8kgf의 클립에 의해 가압하면서 150℃에서 90분간 가열하여, 접착 강도를 측정한다.
- [0111] 반도체 장치:
- [0112] 본 발명의 반도체 장치는, 발열성 전자 부품의 표면과 방열체와의 사이에, 본 발명의 열 전도성 실리콘 조성물이 개재하는 것을 특징의 하나로 한다. 본 발명의 열 전도성 실리콘 조성물은, 10 내지 200um의 두께로 개재시

키는 것이 바람직하다. 본 발명의 반도체 장치의 구조예를 도 1에 도시하지만 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다. 도 1에 있어서, 1은 기판, 2는 발열성 전자 부품(CPU), 3은 열 전도성 실리콘 조성물층, 4는 방열체(리드)이다.

[0113] 본 발명의 반도체 장치를 제조하기 위해서는, 본 발명의 열 전도성 실리콘 조성물을, 발열성 전자 부품과 방열체와의 사이에서, 0.01MPa 이상의 압력을 가한 상태에서 80℃ 이상으로 가열하는 방법이 바람직하다. 이때, 발열성 전자 부품과 열 전도성 실리콘 조성물과 방열체를 적층시킨 적층 구조를 포함하는 구조체에 가하는 압력은, 0.01MPa 이상이 바람직하고, 특히 0.05MPa 내지 100MPa가 바람직하고, 또한 0.1MPa 내지 100MPa가 바람직하다. 가열하는 온도는, 80℃ 이상이 필요하고, 바람직하게는 90℃ 내지 300℃이고, 보다 바람직하게는 100℃ 내지 300℃이고, 더욱 바람직하게는 120℃ 내지 300℃이다. 상기에 예시하는 방법으로 얻어지는 열 전도성 실리콘 조성물의 경화물의 성상은 한정되지 않지만, 예를 들어 겔상, 저경도의 고무상, 혹은 고경도의 고무상을 들 수 있다. 본 발명의 열 전도성 실리콘 조성물의 고무상 경화물의 경도는, 아스카 고무 경도계 C형으로 측정할 수 있다. 고무상 경화물의 아스카 고무 경도계 C형에 의한 경도는, 약 80이 기준이 되고, 일례로서 경도가 80 미만인 경우에는 저경도의 고무상 경화물로서, 경도가 80 이상인 경우에는 고경도의 고무상 경화물로서 취급되는 경우가 있다.

[0114] 실시예

[0115] 이하, 본 발명의 효과를 보다 명확히 할 목적으로, 실시예 및 비교예에 의해 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명은 이에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0116] 본 발명에 따른 효과에 관한 시험은 다음과 같이 행하였다.

[0117] [점도]

[0118] 실시예 또는 비교예의 조성물의 절대 점도는, 말콤 점도계(타입 PC-1TL)를 사용해서 25℃에서 측정했다.

[0119] [열 저항 측정]

[0120] φ12.7mm인 알루미늄판 2매 사이에 실시예 또는 비교예의 조성물을 끼워 넣은 제1 알루미늄판/조성물/제2 알루미늄판의 적층 구조를 구비하는 적층체를 0.14MPa의 압력을 가한 상태로, 실온에서 15분 방치하여, 시험편을 제작하고, 각 시험편에 있어서의 조성물의 가열 전의 열 저항을 측정했다. 또한, 그 후, 각 시험편에 0.35MPa의 압력을 가한 상태로 150℃의 오븐에 90분간 장입해서 각 조성물을 가열 경화시켜서, 각 시험편에 있어서의 조성물의 가열 후의 열 저항을 측정했다. 또한, 이 열 저항 측정은 나노 플래시(네취사 제조, LFA447)에 의해 행하였다.

[0121] [압축 시의 최소 두께(BLT) 측정]

[0122] φ12.7mm이고 두께가 1mm인 알루미늄판 2매의 두께를 측정하고, 계속해서 상기 열 저항 측정에서 사용하는 적층체와 마찬가지로 적층 구조를 구비하는 적층체를 제작하고, 그 후, 해당 적층체를 0.14MPa의 압력을 가한 상태로, 실온에서 15분 방치하여, BLT 측정용 시험편을 제작하여, 각 시험편의 가열 전의 시험편 두께를 측정했다. 또한, 그 후, 각 시험편에 0.35MPa의 압력을 가한 상태로 150℃의 오븐에 90분간 장입해서 각 조성물을 가열 경화시켜서, 각 시험편의 가열 후의 두께를 측정했다. BLT는 하기 식 (5)에서 계산하여, 산출한 것이다.

[0123] $BLT(\mu m) = \text{시험편의 두께}(\mu m) - \text{사용한 알루미늄판 2매의 두께}(\mu m)$ (5)

[0124] 또한, 두께의 측정은 디지털 표준 외측 마이크로미터((주)미츠토요사제, MDC-25MX)에 의해 행하였다.

[0125] [접착 강도]

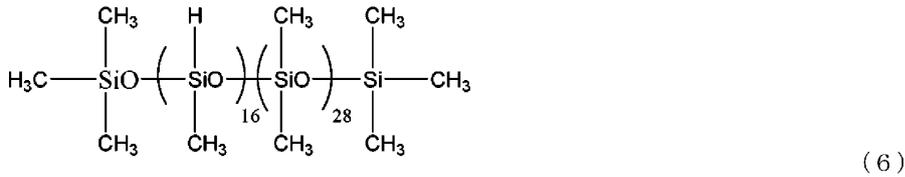
[0126] 실시예 또는 비교예의 각 조성물을 1mm×1mm의 실리콘 웨이퍼와 2.5mm×2.5mm의 실리콘 웨이퍼 사이에 끼워 넣은, 해당 제1 실리콘 웨이퍼/조성물/제2 실리콘 웨이퍼의 적층 구조를 구비하는 적층체를 1.8kgf의 클립에 의해 가압하면서 60℃에서 90분간 가열하여, 접착 강도를 측정했다. 또한, 상기와 마찬가지로 적층 구조를 구비하는 각 적층체를 1.8kgf의 클립에 의해 가압하면서 150℃에서 90분간 가열하여, 접착 강도를 측정했다. 또한, 접착 강도의 측정은 Dage Deutschland GmbH제 Dage series-4000PXY에 의해 행하였다.

[0127] 실시예 또는 비교예의 각 조성물을 형성하는 각 성분을 다음에 나타낸다.

[0128] 성분 (A)

[0129] A-1: 양 말단이 디메틸비닐실릴기로 봉쇄되고, 25℃에 있어서의 동점도가 600mm²/s인 디메틸폴리실록산

[0130] A-2: 하기 식 (6)으로 표시되는 25℃에 있어서의 동점도가 30mm²/s인 오르가노하이드로젠폴리실록산



[0131]

[0132] A-3: 양 말단이 수산기로 봉쇄되고, 25℃에 있어서의 동점도가 5000mm²/s인 디메틸폴리실록산

[0133] 성분 (B)

[0134] B-1: 평균 입경이 350nm인 은나노 입자

[0135] B-2: 평균 입경이 100nm인 은나노 입자

[0136] B-3: 평균 입경이 600nm인 은나노 입자

[0137] B-4(비교예): 평균 입경이 0.5nm인 은나노 입자

[0138] B-5(비교예): 평균 입경이 650nm인 은나노 입자

[0139] 성분 (C)

[0140] C-1: 평균 입경이 2.5μm, 열 전도율 420W/m℃, 탭 밀도가 5.0g/cm³, 비표면적이 0.80m²/g인 플레이크상 은 분말

[0141] C-2: 평균 입경이 3.5μm, 열 전도율 420W/m℃, 탭 밀도가 6.2g/cm³, 비표면적이 0.48m²/g인 플레이크상 은 분말

[0142] C-3: 평균 입경이 1.0μm, 열 전도율 420W/m℃, 탭 밀도가 5.4g/cm³, 비표면적이 0.87m²/g인 구상 은 분말

[0143] C-4: 평균 입경이 20μm, 열 전도율 230W/m℃, 탭 밀도가 1.5g/cm³, 비표면적이 0.3m²/g인 알루미늄 분말

[0144] C-5(비교예): 평균 입경이 110μm, 열 전도율 230W/m℃, 탭 밀도가 2.0g/cm³, 비표면적이 0.12m²/g인 알루미늄 분말

[0145] 성분 (D)

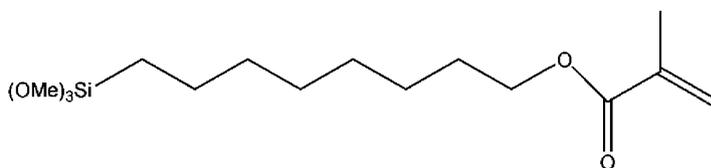
[0146] D-1(백금 촉매): 백금 원자로서 1wt% 함유하는, 백금-디비닐테트라메틸디실록산 착체의 A-1 용액

[0147] D-2(유기 과산화물): 퍼옥사이드, 니혼 유시(주)제의 상품명 퍼핵사 C

[0148] D-3(축합 반응용 촉매): 테트라메틸구아니딜프로필트리메톡시실란

[0149] 성분 (G)

[0150] G-1: 하기 식으로 표시되는 오르가노실란



[0151]

[0152] 성분 (H) 경화 반응 억제제

[0153] H-1: 1-에틸닐-1-시클로헥산올

[0154] 성분 (I) 경화제

[0155] I-1: 비닐트리(이소프로페녹시)실란

[0156] 실시예 1 내지 15 및 비교예 1 내지 7

[0157]

하기 표 1 내지 3에 나타내는 조성으로, 다음과 같이 혼합해서 실시예 1 내지 15 및 비교예 1 내지 7의 조성물을 얻었다. 즉, 5리터 플라네타리 믹서(이노우에 세이사쿠쇼(주)사제)로 성분 (A) 및 (G)를 혼련하고, 성분 (B) 및 (C)를 첨가하여 25℃에서 1.5시간 더 혼합했다. 다음에 성분 (D), (H) 또는 (I)를 첨가해서 균일해지도록 혼합했다.

표 1

단위 : 질량부

	실시예							
	1	2	3	4	5	6	7	8
A-1	95	95	95	95	95	95	95	95
A-2	5	5	5	5	5	5	5	5
A-3								
B-1	400	800	800	500	500	500	500	500
B-2								
B-3								
B-4								
B-5								
C-1	200	200	1200	500				500
C-2					500			
C-3						500		
C-4							500	
C-5								
D-1	6.73	6.73	6.73	6.73	6.73	6.73	6.73	6.73
D-2								
D-3								
G-1								10
H-1	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17
I-1								
성분 B의 질량 α 와 성분 C의 질량 β 의 질량비 (α/β)	2.00	4.00	0.67	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
점도 (P a · s)	123	355	399	193	174	200	280	153
가열 전의 B L T (μ m)	44	67	72	42	83	40	45	42
가열 후의 B L T (μ m)	20	48	53	27	44	24	40	27
가열 전의 열 저항 ($\text{mm}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$)	17.7	18.8	15.6	13.2	8.0	16.3	11.2	18.2
가열 후의 열 저항 ($\text{mm}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$)	2.7	1.8	1.6	1.5	1.4	1.7	3.2	2.8
가열 후의 열 저항 / 가열 전의 열 저항	0.15	0.10	0.10	0.11	0.18	0.10	0.29	0.15
60℃경화 시의 접착 강도 ($\text{k g f}/\text{c m}^2$)	1.8	4.2	4.8	4.5	2.1	3.7	2.3	2.5
150℃경화 시의 접착 강도 ($\text{k g f}/\text{c m}^2$)	10.5	12.4	22.8	16.8	15.2	21.6	16.5	12.8
150℃경화 시의 접착 강도 / 60℃경화 시의 접착 강도	5.83	2.95	4.75	3.73	7.24	5.84	7.17	5.12

[0158]

표 2

단위 : 질량부

	실시예						
	9	10	11	12	13	14	15
A-1	95	95	95	95	95	95	
A-2	5	5	5	5	5	5	
A-3							100
B-1	500			50	1700	1700	500
B-2		500					
B-3			500				
B-4							
B-5							
C-1	500	500	500	1700	3000	100	500
C-2							
C-3							
C-4							
C-5							
D-1							
D-2	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	
D-3							7.00
G-1							
H-1							
I-1							1
성분 B의 질량 α 와 성분 C의 질량 β 의 질량비 (α/β)	1.00	1.00	1.00	0.03	0.57	17.00	1.00
점도 ($P a \cdot s$)	197	389	168	300	458	400	190
가열 전의 B L T (μm)	40	44	53	40	80	60	45
가열 후의 B L T (μm)	25	22	32	20	58	25	28
가열 전의 열 저항 ($mm^2 \cdot K/W$)	13.8	11.7	16.8	9.8	19.6	16.7	13.0
가열 후의 열 저항 ($mm^2 \cdot K/W$)	1.5	2.8	1.9	3.5	1.6	1.5	1.7
가열 후의 열 저항 / 가열 전의 열 저항	0.11	0.24	0.11	0.36	0.08	0.09	0.13
60°C경화 시의 접착 강도 (kgf/cm^2)	4.2	2.2	3.3	1.9	5.0	3.0	4.0
150°C경화 시의 접착 강도 (kgf/cm^2)	17.0	12.3	18.9	10.0	24.8	20.8	14.8
150°C경화 시의 접착 강도 / 60°C경화 시의 접착 강도	4.05	5.59	5.73	5.26	4.96	6.93	3.70

[0159]

표 3

단위 : 질량부

	비교예						
	1	2	3	4	5	6	7
A-1	95	95	95	95	95	95	95
A-2	5	5	5	5	5	5	5
A-3							
B-1	40	1800	500	500	500		
B-2							
B-3							
B-4						500	
B-5							500
C-1	500	200		40		500	500
C-2					3100		
C-3							
C-4							
C-5			500				
D-1	6.73	6.73	6.73	6.73	6.73	6.73	6.73
D-2							
D-3							
G-1							
H-1	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17
I-1							
성분 B의 질량 α 와 성분 C의 질량 β 의 질량비 (α/β)	0.08	9.00	1.00	12.50	0.16	1.00	1.00
점도 (Pa·s)	100	그리스상이 되지 않음	189	111	그리스상이 되지 않음	그리스상이 되지 않음	223
가열 전의 BLT (μm)	22		150	44			55
가열 후의 BLT (μm)	20		140	20			33
가열 전의 열 저항 ($\text{mm}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$)	15.8		33.0	30.2			18.7
가열 후의 열 저항 ($\text{mm}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$)	12.2		14.0	15.7			18.0
가열 후의 열 저항 / 가열 전의 열 저항	0.77		0.42	0.52			0.96
60°C경화 시의 접착 강도 (kgf/cm^2)	1.8		4.8	3.9			4.2
150°C경화 시의 접착 강도 (kgf/cm^2)	3.2		12.8	7.5			8.0
150°C경화 시의 접착 강도 / 60°C경화 시의 접착 강도	1.78		2.67	1.92			1.90

[0160]

산업상 이용가능성

[0161] 본 발명은, 반도체 장치의 발열성 전자 부품과 방열체와의 접착제로서 유용하다.

부호의 설명

- [0162]
- 1 : 기판
 - 2 : 발열성 전자 부품(CPU)
 - 3 : 열 전도성 실리콘 조성물층
 - 4 : 방열체(리드)

도면

도면1

