



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103911006 B

(45)授权公告日 2017.07.28

(21)申请号 201310001028.2

C08K 13/06(2006.01)

(22)申请日 2013.01.04

C08K 9/10(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C08K 3/04(2006.01)

申请公布号 CN 103911006 A

C08K 7/24(2006.01)

C08K 5/5425(2006.01)

(43)申请公布日 2014.07.09

(56)对比文件

(73)专利权人 华越科技股份有限公司

CN 102220006 A,2011.10.19,

地址 中国台湾桃园县中坜市自强一路11-2号

CN 102757648 A,2012.10.31,

CN 101942197 A,2011.01.12,

(72)发明人 曾程睿

CN 102827480 A,2012.12.19,

US 6,476,098 B1,2002.11.05,

(74)专利代理机构 天津三元专利商标代理有限公司 12203

谢丽雨等.“镀镍石墨/甲基乙烯基硅橡胶导电复合材料的制备与性能”.《合成橡胶工业》.2008,第31卷(第2期),140-144.

代理人 胡晚华

审查员 杨士霞

(51)Int.Cl.

C08L 83/07(2006.01)

C09K 5/14(2006.01)

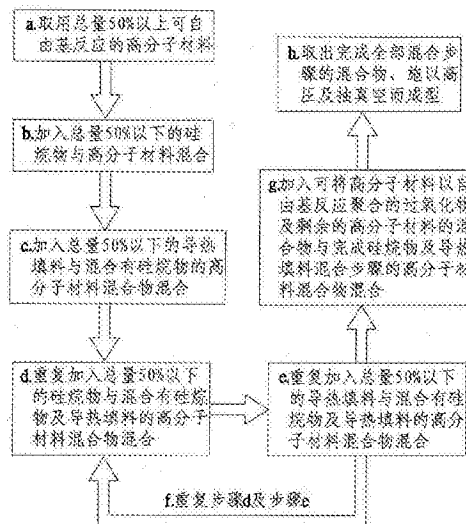
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

热传导复合材料及制造方法

(57)摘要

一种热传导复合材料及制造方法,该复合材料包括:高分子聚合物,包含可自由基反应的高分子材料与可将该高分子材料以自由基反应聚合的过氧化物;导热填料,至少包含两种性质兼容的导热材料;以及硅烷物,至少包含两种不同的官能基,一种官能基可参与该高分子聚合物自由基聚合反应,另一种官能基可于该导热填料表面生成化学键结。本发明具有降低接触热阻及材料热阻的功效。



1. 一种热传导复合材料,其特征在于,包括:

高分子混合物,包含可自由基反应的高分子材料与可将该高分子材料以自由基反应混合的过氧化物;

导热填料,至少包含两种性质兼容的导热材料;以及

硅烷物,至少包含两种不同的官能基,一种官能基可参与该高分子混合物自由基混合反应,另一种官能基可于该导热填料表面生成化学键结;

所述高分子材料为含有至少两个乙烯基官能基的聚二甲基硅氧烷;该导热填料含有具孔洞及可压缩性的石墨粉体与以镍包裹石墨的复合无机材料;该硅烷物含有乙烯基与烷氧基。

2. 根据权利要求1所述的热传导复合材料,其特征在于,所述导热填料以镍包裹石墨的复合无机材料与石墨粉体的混掺具有可压缩性,以降低石墨粉体形成片状后的空隙而降低热阻抗;石墨本质的酸性及吸附水份的特性,致使该硅烷物的烷氧基与之发生水解缩合的化学反应,而于石墨表面形成化学键,使得石墨表面因与该硅烷物的结合而具有乙烯基,进而参与该高分子材料借由过氧化物所发生的反应,导致石墨与高分子混合物形成化学键,以降低高分子混合物与填料间的空隙而降低热阻抗。

3. 根据权利要求1或2所述的热传导复合材料,其特征在于,进一步于所述热传导复合材料的至少一面复合胶合层,该胶合层可为黏而不沾手或完全不具黏着性,该胶合层由加成型液态高分子材料制成而与该高分子混合物可自由基反应的高分子材料同为以硅氧烷高分子为主链,该加成型液态高分子材料由至少含有乙烯基及氢基的两种高分子材料经加成反应而成。

4. 根据权利要求3所述的热传导复合材料,其特征在于,所述高分子混合物反应的温度为150~200℃,时间为2~10分钟。

## 热传导复合材料及制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明是有关一种热传导复合材料及制造方法,尤指一种具有降低接触热阻及材料热阻功效的设计。

### 背景技术

[0002] 电子产品的开发越来越轻薄短小,随之而来的是产品的稳定性越益重要,因此更显得热管理方面的重要性;而无论是何种型态(例如笔记型电脑、桌上型电脑、手机或其它仪器装置),热的产生源自于电子组件的高速运作,其产生的热(称为热源),若不于短时间内降低其温度,将热移往低温(热井),则电子组件会有损坏的可能,导致电子产品寿命减少或是质量不稳定的问题。

[0003] 然而,将热由热源移往热井,其有三个途径,分别为辐射、对流及传导,而以传导最为有效;移除热时,可为其中之一途径,或是二种途径合并的,端视仪器装置的热管理方式而定。在电子组件或仪器装置内部的情况,以对流及传导途径居多,而传导途径的效果又优于对流途径,此乃因固体的热阻抗远低于气体的热阻抗之故。再者,热源与热井彼此相互接触的点越多,其热阻抗越低,而当热源表面与热井表面越趋于平整,当此二平整表面接触时,所剩余的没接触到的空隙越少,热传导的效果越好,这是因为有低的热阻抗。

[0004] 因此,当热源表面与热井表面因接触所产的空隙越少,遂将热对流途径转成热传导途径,而此热井即是大众所熟知的散热材料、导热材料或是接口导热材料;此途径改变的同时,其目的是在于降低接触面的热阻抗值,因此热阻抗值越低,是越有利于热源表面热的移除;不过,除了热源表面与热井表面接触界面的热阻抗值之外,热井制造时各原料间的接触面,亦是影响热阻抗值的另一关键。

[0005] 此外,中国台湾省的TWI325752揭示热辐射薄板装配了一石墨薄板以及在其表面上的一层电绝缘的弹性层,弹性层是由一种弹性组成物所形成,弹性组成物包含一种微粒状的导热性填料;中国台湾省的TWM412971揭示一种石墨散热器,包括一散热主体及一保护层,散热主体为一石墨基材,保护层至少部分包覆该石墨基材,其中保护层的材质为合成树脂或天然树脂,面借由在石墨基材上设置保护层以改善石墨散热器掉粉的缺点;中国台湾省的TW201024399揭示一种含碳金属复合材料及其制作方法,含碳金属复合材料包括多个石墨、多个导热颗粒以及一金属基质。

[0006] 因此,上揭专利,如我们所熟知石墨、氧化铝、氧化锌、氮化铝、氮化硼、铝粉、铜粉等,都是具有非常好热传导效果的导热填料;然而,若是以单一填料型态存在,例如单一的石墨导热均匀层或石墨基材,而无与具化学键结的化合物为一基础物质形成复材,石墨导热均匀层、石墨基材或金属复合材料,机械性质不会优于具有化学键结的化合物,例如弯曲性及柔软性或外施以微小力量,其结构体会有崩解之虞;况且石墨导热均匀层、石墨基材或含碳金属复合材料,对于发热源的接触接口,其接触热阻会高于具有化学键结的化合物,降低热传导效果。

[0007] 另外,中国台湾省的TWM308849揭示一种多层复合材料,包含一或若干导热层以及

一或若干电磁波吸收层,且各层之间彼此以交互叠置而密接组成,选用比例10%~70%之间的一种或两种胶材与90%~30%之间的一种或两种热传导粉体搭配为导热层;中国台湾省的TWM390642揭示的散热膜,由一石墨材料以及一树脂材料所形成,树脂材料中的填充物为氧化锆、氧化铈、氧化铝、奈米碳管、氧化铁、氧化镁、氧化锌、氧化钛及奈米氧化物;中国台湾省的TW201012910揭示一种热传导复合层,包含凝胶状导热层以及离型层,导热层填充物包含氧化铝粉末、硼氮化物粉末、铝氮化物粉末、氧化镁粉末、氧化锌粉末、硅碳化物粉末、石英粉末、氢氧化铝粉末、碳纤维粉末、鑽石粉末、石墨粉末、铝粉单一一种或两种以上组合;中国台湾省的TW1273118揭示复材,由含硼的天然石墨、人造石墨、膨胀石墨、碳黑、碳质纤维、气相法碳质纤维、碳质毫微管,与酚树脂、不饱和聚酯树脂、环氧树脂、乙烯酯树脂、丙烯酸酯树脂制成;中国台湾省的TW200837083揭示传导性复材,由一聚烯烃聚合物及一膨胀的石墨组成;中国台湾省的TWM401536揭示方便重黏妥的复合导散热结构,由一层陶磁粉末组成物及充填于陶磁粉末的热固性胶、一金属基材及一层自黏性硅胶组成,陶磁粉末组成物可为碳化硅、氮化铝、氧化锌、氧化铝或由石墨所取代。

[0008] 于是,上揭专利制作的导热材料,使用的导热填料与胶料为众所周知的技艺,但其对导热填料与胶材彼此混练,不论是使用一种或两种以上的导热填料或是一种或两种以上的胶材,最重要的是材料间的兼容性,故不同的导热填料间或胶材与导热填料间的兼容性要高,所制作的导热材料才会有低的热阻抗值;因此,若是使用两种以上的导热填料,则选用相似性高的导热填料,让导热填料间的兼容性提升,且对导热填料并用界面改质剂,改善导热填料与胶材间的兼容性,如此才能制作较佳的导热材料。

## 发明内容

[0009] 本发明所要解决的主要技术问题在于,克服现有技术存在的上述缺陷,而提供一种热传导复合材料及制造方法,其具有降低接触热阻及材料热阻的功效。

[0010] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:

[0011] 一种热传导复合材料,其特征在于,包括:高分子聚合物,包含可自由基反应的高分子材料与可将该高分子材料以自由基反应聚合的过氧化物;导热填料,至少包含两种性质兼容的导热材料;以及硅烷物,至少包含两种不同的官能基,一种官能基可参与该高分子聚合物自由基聚合反应,另一种官能基可于该导热填料表面生成化学键结。

[0012] 此外,该高分子材料为含有至少两个乙烯基官能基的聚二甲基硅氧烷;该导热填料含有具孔洞及可压缩性的石墨粉体与以镍包裹石墨的复合无机材;该硅烷物含有乙烯基与烷氧基。又,该导热填料以镍包裹石墨的复合无机材与石墨粉体的混掺具有可压缩性,以降低石墨粉体形成片状后的空隙而降低热阻抗;石墨本质的酸性及吸附水份的特性,致使该硅烷物的烷氧基与之发生水解缩合的化学反应,而于石墨表面形成化学键,使得石墨表面因与该硅烷物的结合而具有乙烯基,进而参与该高分子材料借由过氧化物所发生的聚合反应,导致石墨与高分子聚合物形成化学键,以降低高分子聚合物与填料间的空隙而降低热阻抗。再者,进一步于该热传导复合材料的至少一面复合胶合层,该胶合层可为黏而不沾手或完全不具黏着性,端视用途而定,该胶合层由加成型液态高分子材料制成而与该高分子聚合物可自由基反应的高分子材料同为以硅氧烷高分子为主链,该加成型液态高分子材料由至少含有乙烯基及氢基的两种高分子材料经加成聚合反应而成。另,该高分子聚合物

聚合反应的温度为150~200℃,时间为2~10分钟。

[0013] 本发明的热传导复合材料制造方法,包括下列步骤:a.取用可自由基反应的高分子材料,而取用量占高分子材料总需求量的50%以上;b.加入含有可参与高分子材料自由基反应与可于导热填料表面生成化学键结的硅烷物,而加入量占硅烷物总需求量50%以下,并将加入的硅烷物与于步骤a取用的高分子材料混合;c.加入至少包含两种性质兼容导热材料的导热填料,而加入量占导热填料总需求量50%以下,并将加入的导热填料与完成步骤b的混合物混合,直到混合物外观呈现光亮或无明显填料出现;d.加入与步骤b相同的硅烷物,而加入量占硅烷物总需求量50%以下,并将加入的硅烷物与完成步骤c的混合物混合;e.加入与步骤c相同的导热填料,而加入量占导热填料总需求量50%以下,并将加入的导热填料与完成步骤d的混合物混合,直到混合物外观呈现光亮或无明显填料出现;f.重复步骤d及步骤e,直到硅烷物及导热填料的总需求量完全加入;g.加入可将高分子材料以自由基反应聚合的过氧化物及剩余的高分子材料的混合物与完成步骤f的混合物混合;以及h.取出完成步骤g的混合物,施以高压及抽真空而成型。

[0014] 另者,步骤a的高分子材料取用量占高分子材料总需求量85~95%,步骤b及步骤d的硅烷物加入量占硅烷物总需求量25~40%,步骤c及步骤e的导热填料加入量占导热填料总需求量25~40%。又,步骤a的高分子材料取用量占高分子材料总需求量90%,步骤b及步骤d的硅烷物加入量占硅烷物总需求量33.3%,步骤c及步骤e的导热填料加入量占导热填料总需求量33.3%。再者,步骤c至步骤f在减压及升温至100~130℃的环境中进行,辅助混拌效果;步骤g在室温的环境中进行;步骤h在升温至150~200℃的环境中进行。另,步骤c至步骤f在减压及升温至110℃的环境中进行;步骤h在升温至170℃的环境中进行。

[0015] 本发明的有益效果是,其具有降低接触热阻及材料热阻的功效。

## 附图说明

[0016] 下面结合附图和实施例对本发明进一步说明。

[0017] 图1是本发明的热传导复合材料结构示意图。

[0018] 图2是本发明的热传导复合材料制造方法的工序流程图。

[0019] 图中标号说明:

[0020] 10高分子聚合物

[0021] 20导热填料

[0022] 21石墨粉体

[0023] 22复合无机材

[0024] 30硅烷物

## 具体实施方式

[0025] 首先,请参阅[图1]所示,本发明的热传导复合材料,是以高分子聚合物10为基材混合导热填料20以及含官能基硅烷物30;该高分子聚合物10包含了可自由基反应的高分子材料以及可将该高分子材料以自由基反应聚合的过氧化物,而聚合反应的温度较佳为150~200℃,时间为2~10分钟,更佳的温度为170℃,时间为5分钟,进而获得熟化的高分子聚合物,该高分子材料为含有至少两个乙烯基官能基的聚二甲基硅氧烷;该导热填料20至少

包含了两种性质极为兼容的热传导性物,其中一种为具孔洞及可压缩性的石墨粉体21,另一种为以镍为外层包裹石墨为内层的复合无机材22;含官能基硅烷物30至少含有两种不同的官能基,其中一种官能基可同时参与上述可自由基反应的高分子材料进行自由基聚合反应,比较适当的官能基为乙烯基,另一种官能基可于石墨填料表面生成化学键结,比较适当的官能基为烷氧基。

[0026] 再者,请参阅[图2]所示,本发明的热传导复合材料制造方法,首先,取用总需求量85%~95%的可自由基反应的高分子材料,比较适当的用量为90%;接续,加入总需求量25~40%的含官能基硅烷物混合,比较适当的用量为33.3%,应用二滚筒、捏拌机或三滚筒将其混合均匀,比较适当的机器为捏拌机;接续,加入总需求量25~40%的导热填料(预先混合至少包含两种性质兼容的导热材料)混合,比较适当的用量为33.3%,并且同时在减压环境中进行,直到混合物外观呈现光亮、油亮或无明显填料出现,此时可以外部热水或热煤油等介质加热至100~130℃,比较适当的温度为110℃,辅助混拌效果;接续,再次加入总需求量25~40%的含官能基硅烷物混合,比较适当的用量为33.3%,以相同的混拌机与相同的温度及相同的减压环境混合均匀;接续,再次加入总需求量25~40%的导热填料混合,比较适当的用量为33.3%,以相同的混拌机与相同的温度及相同的减压环境混合均匀,直到混合物外观呈现光亮、油亮或无明显填料出现;接续,加入剩余的含官能基硅烷物混合,以相同的混拌机与相同的温度及相同的减压环境混合均匀;接续,加入剩余的导热填料混合,以相同的混拌机与相同的温度及相同的减压环境混合均匀,直到混合物外观呈现光亮、油亮或无明显填料呈现;接续,通入冷水或冷煤油等介质,将外部温度降至室温;接续,加入可将高分子材料以自由基反应聚合的过氧化物及剩余的高分子材料的混合物,以相同的混拌机与相同的温度及相同的减压环境混合均匀;接续,取出最终混合物,再借油压机以高压及抽真空成型,成型时需加热温度至150~200℃,比较期望的温度为170℃;借此,经由以上程序制作出导热填料中两性性质兼容的导热填料间可紧密压合且填料与高分子材料间具有化学键结的热传导复合材料。

[0027] 基于上述构成,本发明使用的导热填料中,以镍为外层包裹石墨为内层的复合无机材,除了与石墨粉体有很好的兼容性之外,其与石墨粉体混掺时具可压缩性,可将石墨粉体形成片状后的空隙予以填充,减少了填料中自由空间,提供了降低材料热阻的解决途径;另外,借由石墨本质的酸性及吸附水份的特性,含官能基硅烷物的烷氧基可与之发生水解缩合的化学反应,亦即含官能基硅烷物可于石墨表面形成化学键,使得石墨表面因与含官能基硅烷物的结合而具有乙烯基,当可自由基反应的高分子材料借由过氧化物发生聚合反应时,乙烯基可一并参与此聚合反应,导致石墨与高分子聚合物形成化学键,除了复合后材料表面平整且减少了高分子聚合物与填料间的自由空间,提供了降低接触热阻及材料热阻的解决途径。

[0028] 然是,本发明是渐近式与完整在导热填料表面形成化学键,亦即初次加入导热填料之前,已有含官能基硅烷物与可自由基反应的高分子材料的混合物,此时导热填料在此混合物中的固含量是低的,故会有极佳混掺效果,导热填料可均匀分散在混合物中,故控制外部的加热温度及因导热填料本质酸性特性及吸附的水份,可与含官能基硅烷物的烷氧基进行水解缩合化学反应及形成化学键结,进而达到预期的低黏度的混合物;当接续加入第二次含官能基硅烷物于此混合物中,除了获得有更低黏度的混合物之外,亦创造了与第一

次相同的混合环境,有利于加入第二次导热填料的混掺以及发生预期的水解缩合化学反应;接续加入第三次含官能基硅烷物以及第三次导热性填料发生预期的水解缩合化学反应;经过如此程序,但不限于三次,其可分为四次或五次,考虑工时成本,比较适当的次数为三次,此时可获得均匀混合物,当将过氧化物加入时,其以可自由基反应的高分子材料为载体,有助于过氧化物的均匀分散在混合物中,同时缩短混掺时间;而此分次渐近式的加料方式,有助于混掺的同时完成在填料表面生成化学键结的表面改质。

[0029] 另者,本发明尚可进一步于热传导复合材料的一面或两面提供胶合层,且该胶合层不是为加强热传导复合材料的机能性而制作,该胶合层可为黏而不沾手或完全不具黏着性,端视用途而定,该胶合层由加成型液态高分子材料制成,该加成型液态高分子材料与上述可自由基反应的高分子材料为同一类型,即同为以硅氧烷高分子为主链,该加成型液态高分子材料由至少两种高分子材料经加成聚合反应而成,其分别为含有乙烯基及氢基,其可经由催化剂,比较适当的催化剂为含铂成份的催化剂,其可将乙烯基与氢基以适当的比例于130~170℃,比较适当的温度为150℃,经1~10分钟,比较适当的时间为5分钟,可以获得胶合层。然而,在尚未生成胶合层之前,可先于热传导复合材料的一面以喷涂的方式适量的加入延迟剂,必要时可加入溶剂,再以上述温度及时间,以连续式制程发生加成聚合反应,可在热传导复合材料的一面获得可与热传导复合材料的乙烯基生成化学键结,进而形成黏而不沾手的胶合层;又,一般制作导热复材的黏而不沾手胶合层时,是在混合物基材中加入硅油,此种方式必会有硅油渗出的情形发生,而本发明应用基材本身调整乙烯基与氢基的适当比例,不会有硅油渗出的问题发生。

[0030] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例而已,并非对本发明作任何形式上的限制,凡是依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰,均仍属于本发明技术方案的范围。

[0031] 综上所述,本发明在结构设计、使用实用性及成本效益上,完全符合产业发展所需,且所揭示的结构亦是具有前所未有的创新构造,具有新颖性、创造性、实用性,符合有关发明专利要件的规定,故依法提起申请。

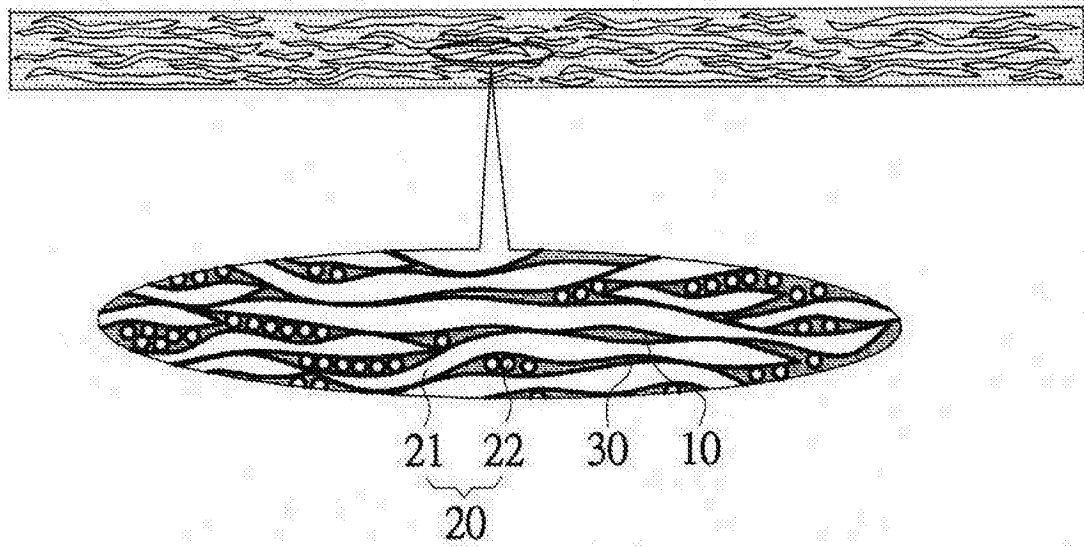


图1



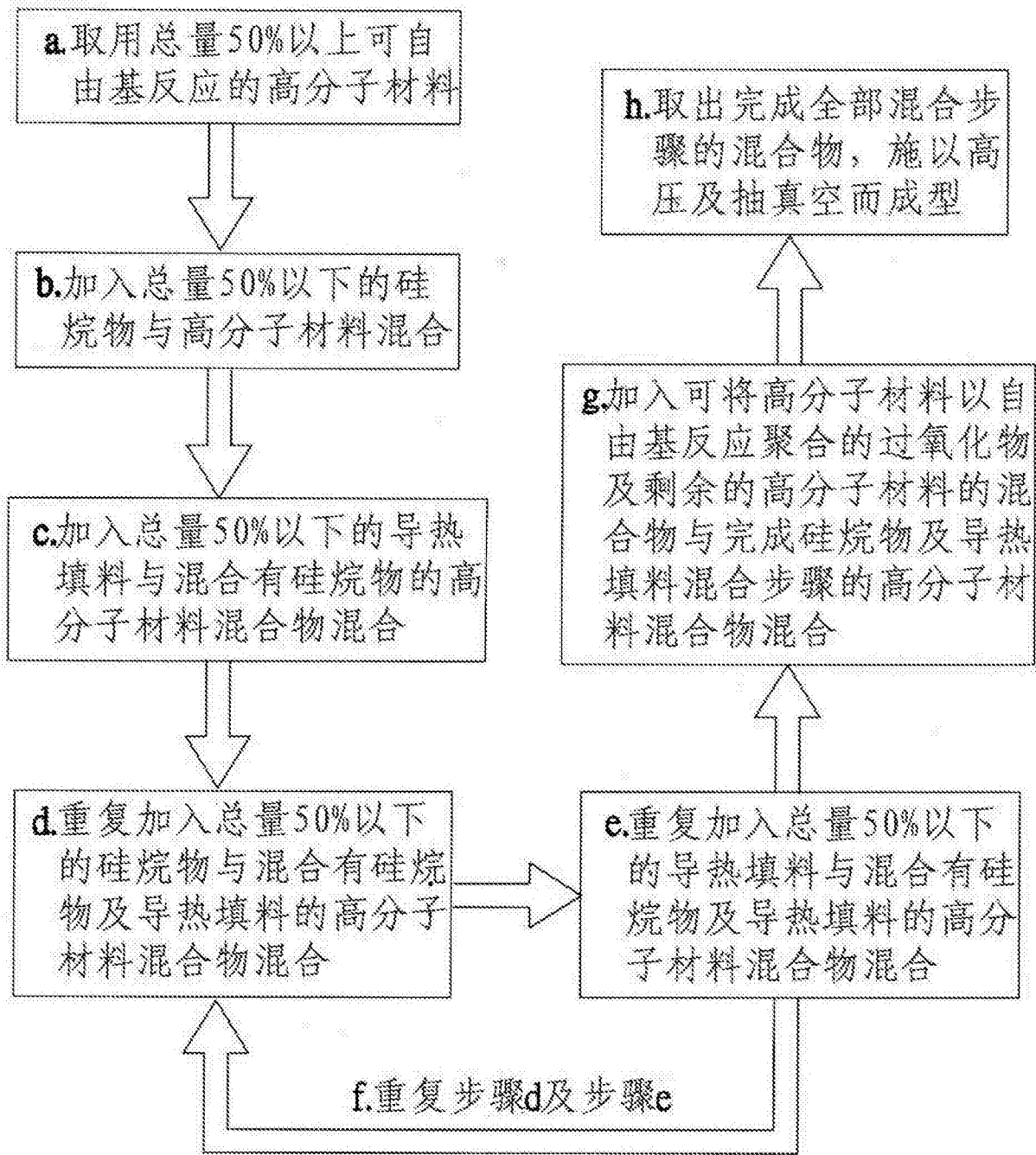


图2