



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I630188 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 07 月 21 日

(21)申請案號：103131527

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 09 月 12 日

(51)Int. Cl. : C04B35/04 (2006.01)

C08K3/22 (2006.01)

C09K5/14 (2006.01)

(30)優先權：2013/09/17 日本

JP2013-191546

(71)申請人：宇部材料股份有限公司 (日本) UBE MATERIAL INDUSTRIES, LTD. (JP)

日本

(72)發明人：西田直人 NISHIDA, NAOTO (JP)；山口誠治 YAMAGUCHI, SEIJI (JP)；吉田彰 YOSHIDA, AKIRA (JP)；新松智 SHIMMATSU, SATOSHI (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

JP 2010-173913A

審查人員：林春佳

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 15 頁

(54)名稱

熱傳導性填料及含有其之熱傳導性樹脂組成物

(57)摘要

一種熱傳導性填料，其包含燒結體，該燒結體至少含有氧化鎂、氧化鈣及氧化矽，其特徵在於：將以氧化鈣(CaO)來換算燒結體之全部組成中所含有之鈣元素而獲得之莫耳數設為 M_{Ca}，將以氧化矽(SiO₂)來換算燒結體之全部組成中所含有之矽元素而獲得之莫耳數設為 M_{Si}，此時，氧化鈣(CaO)相對於氧化矽(SiO₂)之以 M_{Ca}/M_{Si} 表示之莫耳比在 0.1 以上且未達 2.0 之範圍內。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

熱傳導性填料及含有其之熱傳導性樹脂組成物

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種熱傳導性填料及含有其之熱傳導性樹脂組成物，尤其是關於一種以氧化鎂為主成分之熱傳導性填料及含有其之熱傳導性樹脂組成物。

【先前技術】

【0002】 氧化鎂係熱傳導性或耐熱性等優異之無機化合物，且作為用以提高樹脂組成物之熱傳導性之熱傳導性填料而用於各種樹脂。於使用氧化鎂作為熱傳導性填料之情形時，其耐濕性（亦稱為抗水化性（slaking resistance））成為問題。先前，藉由以氧化矽等氧化物、或環氧、聚矽氧等樹脂被覆氧化鎂之表面，而防止水分向氧化鎂接觸。

【0003】 例如於專利文獻 1 中記載有如下情況：藉由以氧化矽（ SiO_2 ）被覆電子發射元件之氧化鎂填料而使電子發射元件之熱傳導率提高。又，於專利文獻 2 中記載有如下情況：藉由於氧化鎂粉末表面形成矽等被覆層，而製成耐濕性及熱傳導性優異之樹脂組成物。

【0004】

專利文獻 1：日本特開 2000—243225 號公報（請求項 1、段落 0015 等）

專利文獻 2：日本特開 2004—27177 號公報（請求項 1、段落 0011 等）

【發明內容】

【0005】 然而，就於氧化鎂之表面被覆被覆層之方法而言，有熱傳導性填料之製造變繁雜，生產性差之問題。

【0006】 本發明之目的在於提供一種耐濕性高且生產性亦良好之熱傳導性填料及含有其之熱傳導性樹脂組成物。

【0007】 本發明人等為達成上述目的而進行努力研究，結果發現：藉由將氧化鎂所含有之氧化矽與氧化鈣之莫耳比設在特定範圍內，從而即便不被覆表面亦可使熱傳導性填料之耐濕性變高，以致完成本發明。

【0008】 即，本發明係一種熱傳導性填料，其包含燒結體，該燒結體至少含有氧化鎂、氧化鈣及氧化矽，其特徵在於：於將以氧化鈣（CaO）來換算上述燒結體之全部組成中所含有之鈣元素而獲得之莫耳數設為 M_{Ca} ，將以氧化矽（ SiO_2 ）來換算上述燒結體之全部組成中所含有之矽元素而獲得之莫耳數設為 M_{Si} ，此時，上述氧化鈣（CaO）相對於上述氧化矽（ SiO_2 ）之以 M_{Ca}/M_{Si} 表示之莫耳比在 0.1 以上且未達 2.0 之範圍內。

【0009】 於該情形時，較佳為上述氧化鎂在 94.0～99.7 質量%之範圍內，上述氧化鈣在 0.1～1.5 質量%之範圍內，上述氧化矽在 0.1～3.0 質量%之範圍內。

【0010】 進而，較佳為於溫度 85℃、濕度 85%保持 48 小時後之以下述式（1）表示之質量增加率為 0.5 質量%以下。

質量增加率 = （保持後之熱傳導性填料之質量增加量 / 保持前之熱傳導性填料之質量）×100（%） 式（1）

【0011】 又，本發明係一種熱傳導性樹脂組成物，其含有上述任一記載之熱傳導性填料、與樹脂。

發明之效果

【0012】 根據本發明，可提供一種耐濕性高且生產性亦良好之熱傳導性填料及含有其之熱傳導性樹脂組成物。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0013】 <熱傳導性填料>

本發明之熱傳導性填料（以下，僅稱為「熱傳導性填料」）較佳為至少含有氧化鎂（MgO）、氧化鈣（CaO）及氧化矽（SiO₂）之燒結體。

【0014】 於熱傳導性填料中，除氧化鎂（MgO）、氧化矽（SiO₂）、氧化鈣（CaO）外，亦可含有該等所反應所得之化合物。

【0015】 關於熱傳導性填料，氧化鈣（CaO）相對於氧化矽（SiO₂）之莫耳比（以下，稱為 Ca/Si 比）在 0.1 以上且未達 2.0 之範圍內。此處，所謂氧化矽（SiO₂）之莫耳數，意指以氧化矽（SiO₂）來換算熱傳導性填料之全部組成中所含有之矽元素而獲得之莫耳數（MSi）。又，所謂氧化鈣（CaO）之莫耳數，意指以氧化鈣（CaO）來換算熱傳導性填料之全部組成中所含有之鈣元素而獲得之莫耳數（M_{Ca}）。又，Ca/Si 比係以 M_{Ca}/MSi 表示之值。

【0016】 若 Ca/Si 比低於 0.1，則氧化矽之比率相對變高，因此容易

使熱傳導性填料之強度變低。另一方面，若 Ca/Si 比成為 2.0 以上，則氧化鈣之比率相對變高，因此容易使耐濕性變低。 Ca/Si 比較佳在 0.4~1.5 之範圍內、更佳在 0.8~1.2 之範圍內。

【0017】 關於氧化鎂之含量，於將熱傳導性填料之全部質量設為 100 質量%時，較佳在 94.0~99.7 質量%之範圍內。若氧化鎂之含量低於 94.0 質量%，則容易使熱傳導性填料之熱傳導率變低。又，若氧化鎂之含量高於 99.7 質量%，則其他成分之含量相對變低，因此容易使耐濕性等變低。

【0018】 作為熱傳導性填料，亦可含有其他元素或化合物，例如亦可含有 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Na_2SO_4 等。進而， B_2O_3 亦為離子性雜質，而有引起電路之故障之可能性，因此若 B_2O_3 於熱傳導性填料中之含量較多，則於用於半導體封裝用零件等電子機器領域時存在異常。關於 B_2O_3 之含量，於將熱傳導性填料之全部質量設為 100 質量%時，較佳為 0.2 質量%以下、更佳為 0.1 質量%以下、尤佳為 0.05 質量%以下。

【0019】 再者，關於熱傳導性填料中所含有之各氧化物之莫耳數或莫耳比、質量%等之值，可利用使用有電感耦合電漿（ICP）發光分析裝置之 ICP 法、或使用有 EDTA（Ethylene Diamine Tetraacetic Acid，四乙酸乙二胺）等螯合劑之螯合劑滴定法等方法進行測定。再者，關於本發明中之莫耳數或莫耳比、質量%之值，係定義為利用下述之實施例所記載之與 ICP 法相同之方法而測得之值。

【0020】 關於熱傳導性填料之形狀，並無特別限制，但較佳為球狀或板狀者。此種形狀者由於熱傳導性填料彼此會接觸而容易形成熱傳導通路，因此熱傳導率容易變高。

【0021】 熱傳導性填料之粒徑並無特別限制，由中值粒徑（D50）表示之粒徑較佳在 $0.5\sim 100\mu\text{m}$ 之範圍內，更佳在 $1\sim 80\mu\text{m}$ 之範圍內，尤佳在 $5\sim 60\mu\text{m}$ 。若 D50 低於 $0.5\mu\text{m}$ ，則與樹脂混合而製成熱傳導性樹脂組成物時，黏度會上升而容易使操作性變差。另一方面，若 D50 超過 $100\mu\text{m}$ ，則粒徑過大，因此會損害熱傳導性樹脂組成物之外觀。關於熱傳導性填料之粒徑，亦可藉由組合破碎、分級而進行調整。

【0022】 熱傳導性填料之耐濕性優異，具體而言，容易使溫度 85°C 、濕度 85% 下保持 48 小時後之以下述式（1）表示之質量增加率變低，為 0.5 質量% 以下。

質量增加率 = （保持後之熱傳導性填料之質量增加量 / 保持前之熱傳導性填料之質量） $\times 100$ （%） 式（1）

【0023】 <熱傳導性填料之製造方法>

上述熱傳導性填料較佳為至少含有作為原料之氫氧化鎂、氧化鈣、氧化矽之混合物，可經過將混合物於高溫進行燒成之燒成步驟而進行製造。以下，對本發明之熱傳導性填料之製造方法進行說明。

【0024】 （1）原料製備

混合物係至少含有作為原料之氫氧化鎂（ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ）、氧化鈣（ CaO ）、氧化矽（ SiO_2 ）之混合物。作為氫氧化鎂之製造方法，可列舉：使海水與石灰反應而產生之方法、或自天然礦物之水滑石進行精製之方法等。又，氧化鈣可自石灰石等進行精製，氧化矽可自二氧化矽礦物等進行精製。作為原料混合物，可將經過高純度精製之氫氧化鎂、氧化鈣及氧化矽之 3 種原料進行混合而使用。又，作為原料，亦可使用作為雜質而含有於氫氧化鎂

之氧化鈣或氧化矽，藉此不添加以上述方式精製之氧化鈣或氧化矽。

【0025】 再者，關於鈣或矽等雜質量少的高純度之氫氧化鎂之製造方法，例如可參照日本特開昭 59-190217 號公報。又，關於含有氧化鈣或氧化矽作為雜質之氫氧化鎂，只要以最終所含有之成分成為任意比例之方式進行調整即可，於該文獻中，可藉由省略用以去除雜質之離子交換處理等而進行製造。作為原料之混合方法，亦可為乾式混合、濕式混合中之任一種，可列舉使用公知之混合機而進行機械混合之方法。

【0026】 (2) 燒成步驟

為將混合步驟中所獲得之混合物於高溫進行燒成之步驟。燒成可使用電爐、瓦斯爐、旋轉窯等公知之裝置而進行。燒成溫度可在 1400~2800℃ 之範圍內適當設定，較佳為 1600~2600℃、更佳為 2000~2400℃ 之範圍內。若燒成溫度低於 1400℃，則燒成不充分，氫氧化鎂難以結晶化而成為低密度，從而容易使強度變低。又，若燒成溫度高於 2800℃，則超出氧化鎂之熔點。

【0027】 <熱傳導性樹脂組成物>

上述熱傳導性填料可摻合於樹脂而提高樹脂組成物之熱傳導性。以下，對本發明之熱傳導性樹脂組成物（以下，僅稱為「熱傳導性樹脂組成物」）進行說明。

【0028】 作為摻合於熱傳導性樹脂組成物之樹脂之種類，可視用途等而適當設定，例如可為烯烴樹脂或丙烯酸系樹脂等熱塑性樹脂，亦可為環氧樹脂或酚系樹脂等熱硬化性樹脂。關於各成分之摻合量，於將熱傳導性樹脂組成物之全部質量設為 100 質量%時，熱傳導性填料為 1~90 質量份，

樹脂為 10～99 質量份。若熱傳導性填料之摻合量低於 1 質量份，則容易使獲得之樹脂組成物之熱傳導率變低。又，若熱傳導性填料之摻合量多於 90 質量份，則熱傳導性填料之比例變高，因此製造成本上升，除此以外，變得容易對樹脂特性產生不良影響。

【0029】 熱傳導性樹脂組成物可藉由利用公知之方法將樹脂與熱傳導性填料進行混合而製造。又，關於獲得之熱傳導性樹脂組成物，可利用擠出成形等公知之方法進行成形，並加工成所需之形狀。

【0030】 熱傳導性樹脂組成物之耐濕性優異，具體而言，容易使溫度 85℃、濕度 85% 下保持 48 小時後之以下述式 (2) 表示之質量增加率變低，為 0.1 質量% 以下。

式 (2)：

質量增加率 = (保持後之熱傳導性樹脂組成物之質量增加量 / 保持前之熱傳導性樹脂組成物之質量) × 100 (%)

【0031】 熱傳導性樹脂組成物可應用於各種物品，尤其是可較佳地用於要求高熱傳導率與耐濕性之物品。作為此種物品，例如於汽車領域中，可列舉燈插座、各種電氣零件。又，於電子機器領域中，可列舉：散熱器、晶片座、印刷配線基板、半導體封裝用零件、冷卻風扇用零件、讀取零件、連接器、開關、軸承、殼體等。

實施例

【0032】 以下，基於實施例而對本發明具體地進行說明，但該等並不限定本發明之目的，又，本發明並不限定於該等實施例。

【0033】 1. 評價方法

(1) 用於混練之物質

(a) 熱傳導性填料 (MgO-A、-B、-C、-D)

(b) 樹脂：乙烯丙烯酸乙酯 (EEA, ethylene ethyl acrylate) (Ube-Maruzen Polyethylene 公司製造, ZE708)

【0034】 2.熱傳導性填料之製造

藉由將調整了作為原料之氫氧化鎂、氧化鈣、氧化矽之含量之混合物於旋轉窯、1800℃下進行 30 分鐘燒成而製造氧化鎂粉末。所獲得之粉末係利用 200 網目之篩進行篩選分離而將粗大粒去除，使粒徑一致，將其製成熱傳導性填料。所準備之熱傳導性填料係分 4 個種類，將自 MgO-A 至 MgO-C 設為實施例 1~3，將 MgO-D 設為比較例 1。將各自之成分示於表 1。關於 CaO 與 SiO₂之含量，係依據 JIS R 2212-4，並藉由利用 ICP 法之分析而算出，關於 Ca/Si 比，係藉由如下方式求出：根據所獲得之 CaO 與 SiO₂之含量計算物質質量（莫耳數）並對其做除法。又，使用日機裝股份有限公司製造之 HRA 型 Microtrac 粒度分佈測定裝置，對所獲得之熱傳導性填料之中值粒徑（D50）進行測定。將該等之結果亦示於表 1。

【0035】 [表 1]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	比較例 1
樣品名稱	MgO-A	MgO-B	MgO-C	MgO-D
D50 (μm)	50.2	46.2	53.1	31.4
MgO (%)	95.5	97.0	99.5	99.0
CaO (%)	1.05	0.99	0.25	0.60
SiO ₂ (%)	2.82	1.06	0.18	0.21
B ₂ O ₃ (%)	0.31	0.84	0.003	0.026
Ca/Si 比 (莫耳比)	0.4	1.0	1.5	3.1

【0036】 3.熱傳導性填料之耐濕性試驗

針對「2.熱傳導性填料之製造」中所製造之熱傳導性填料，進行耐濕性之評價。評價方法係依據 EIAJ ED-4701/103 所規定之可靠性試驗（高溫高濕保存），將評價時間設定為 48 小時而進行。首先，將熱傳導性填料之樣品 20g 放入磁性盤，將裝有樣品之磁性盤放入溫度 85℃ 且濕度 85% 之恆溫恆濕槽（Yamato Scientific 製造之 IW222）並保持 48 小時。然後，自恆溫恆濕槽取出磁性盤，對樣品之質量增加率進行測定。以質量增加率 = （保持後之質量增加量（g）／最初之樣品質量（20g））×100（%）進行計算。將該質量增加率未達 0.5% 設為合格。將其結果示於表 2。

【0037】 [表 2]

	實施例 1-1	實施例 2-1	實施例 3-1	比較例 1-1
樣品名稱	MgO-A	MgO-B	MgO-C	MgO-D
Ca/Si 比 (莫耳比)	0.4	1.0	1.5	3.1
質量增加率 (質量%)	0.18	0.27	0.36	0.79
是否合格 (未達 0.5%)	合格	合格	合格	不合格

【0038】 4.樹脂與熱傳導性填料之混練（熱傳導性樹脂組成物之製造）

將熱傳導性填料以相對於 EEA 樹脂為 100 質量份之摻合比與樹脂進行混練。將摻合比例示於表 3。混練係使用混練裝置（東洋精機製作所製造之 Laboplastomill），於 160℃ 進行 10 分鐘。將混練物於 165℃ 進行熱壓製而製作 120mm×120mm×2mmT 之試片。

【0039】 [表 3]

	實施例 1-2	實施例 2-2	實施例 3-2	比較例 1-2
EEA	100	100	100	100
MgO-A	100			
MgO-B		100		
MgO-C			100	
MgO-D				100

【0040】 5.熱傳導性樹脂組成物之耐濕性評價

將於「4.樹脂與熱傳導性填料之混練（熱傳導性樹脂組成物之製造）」中所製作之試片加工為 50mm×50mm，以與「3.熱傳導性填料之耐濕性試驗」相同之方式，將其放入溫度 85℃ 且濕度 85% 之恆溫恆濕槽中並保持 48 小時。之後取出樣品，對質量增加率進行測定。以質量增加率＝（保持後之質量增加量（g）／最初之樣品質量（g））×100（%）進行計算。將該質量增加率未達 0.1% 設為合格。

【0041】 [表 4]

	實施例 1-3	實施例 2-3	實施例 3-3	比較例 1-3
樣品名稱	MgO-A	MgO-B	MgO-C	MgO-D
Ca/Si 比（莫耳比）	0.4	1.0	1.5	3.1
質量增加率（質量%）	0.07	0.05	0.07	0.11
是否合格（未達 0.1%）	合格	合格	合格	不合格

【0042】 根據以上結果，可知如下情況：Ca/Si 比在 0.1~2.0 之範圍

內之實施例 1~3 之熱傳導性填料、熱傳導性樹脂組成物於濕熱條件下之質量增加率均大幅低於比較例 1，而耐濕性優異。另一方面，可知如下情況：Ca/Si 比超過 2.0 之比較例 1 之熱傳導性填料、熱傳導性樹脂組成物之質量增加率均大幅高於實施例 1~3，而耐濕性極低。

【符號說明】

無

公告本

I630188

發明摘要

※ 申請案號：103131527

※ 申請日：103.9.12

※IPC 分類：C04B 35/44 2006.01)

C08K 3/22 2006.01)

C08K 5/14 2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

熱傳導性填料及含有其之熱傳導性樹脂組成物

【中文】

一種熱傳導性填料，其包含燒結體，該燒結體至少含有氧化鎂、氧化鈣及氧化矽，其特徵在於：將以氧化鈣(CaO)來換算燒結體之全部組成中所含有之鈣元素而獲得之莫耳數設為M_{Ca}，將以氧化矽(SiO₂)來換算燒結體之全部組成中所含有之矽元素而獲得之莫耳數設為M_{Si}，此時，氧化鈣(CaO)相對於氧化矽(SiO₂)之以M_{Ca}/M_{Si}表示之莫耳比在0.1以上且未達2.0之範圍內。

【英文】

無



【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 無 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

申請專利範圍

1. 一種熱傳導性樹脂組成物，其含有下述之熱傳導性填料、與樹脂，該熱傳導性填料包含燒結體，該燒結體至少含有氧化鎂、氧化鈣及氧化矽，並且，將以氧化鈣（CaO）來換算該燒結體之全部組成中所含有之鈣元素而獲得之莫耳數設為 M_{Ca} ，將以氧化矽（ SiO_2 ）來換算該燒結體之全部組成中所含有之矽元素而獲得之莫耳數設為 M_{Si} ，此時，該氧化鈣（CaO）相對於該氧化矽（ SiO_2 ）之以 M_{Ca}/M_{Si} 表示之莫耳比在 0.1 以上且未達 2.0 之範圍內。
2. 如申請專利範圍第 1 項之熱傳導性樹脂組成物，其中，該熱傳導性填料所含之該氧化鎂在 94.0~99.7 質量%之範圍內，該氧化鈣在 0.1~1.5 質量%之範圍內，該氧化矽在 0.1~3.0 質量%之範圍內。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之熱傳導性樹脂組成物，其中，該熱傳導性填料所含之 B_2O_3 為 0.1 質量%以下。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之熱傳導性樹脂組成物，其含有下述之熱傳導性填料、與樹脂，該熱傳導性填料為：由中值粒徑（D50）表示之粒徑為 $0.5\sim 100\mu m$ ，於溫度 $85^\circ C$ 、濕度 85% 保持 48 小時後之以下述式（1）表示之質量增加率為 0.5 質量%以下，
$$\text{質量增加率} = (\text{保持後之熱傳導性填料之質量增加量} / \text{保持前之熱傳導性填料之質量}) \times 100 (\%) \quad \text{式 (1)}。$$
5. 如申請專利範圍第 3 項之熱傳導性樹脂組成物，其含有下述之熱傳導性填料、與樹脂，該熱傳導性填料為：由中值粒徑（D50）表示之粒徑為 $0.5\sim 100\mu m$ ，於溫度 $85^\circ C$ 、濕度 85% 保持 48 小時後之以下述式（1）

表示之質量增加率為 0.5 質量%以下，

質量增加率 = (保持後之熱傳導性填料之質量增加量 / 保持前之熱傳導性
填料之質量) × 100 (%) 式 (1)。

6. 一種熱傳導性樹脂組成物之製造方法，係申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之熱傳導性樹脂組成物的製造方法，其包括如下步驟：

燒成步驟，係將至少含有氫氧化鎂、氧化鈣、氧化矽之原料在 1400 ~ 2800℃ 之範圍內進行燒成，而獲得包含下述燒結體之熱傳導性填料，該燒結體至少含有氧化鎂、氧化鈣及氧化矽；及

混合步驟，係將該熱傳導性填料與樹脂進行混合。

7. 一種物品，其至少含有申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之熱傳導性樹脂組成物，並且，該物品選自由燈插座、電氣零件、散熱器、晶片座、印刷配線基板、半導體封裝用零件、冷卻風扇用零件、讀取零件、連接器、開關、軸承、殼體所構成之群中。