

申請日期	91.1.25
案 號	91101240
類 別	C08L83/04, H01B1/64

A4

C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

~~新 型~~

一、發明 新 型 名 稱	中 文	撓性可交聯熱界面材料
	英 文	"COMPLIANT AND CROSSLINKABLE THERMAL INTERFACE MATERIALS"
二、發明 創 作 人	姓 名	1. 麥 努 顏 MY NGUYEN 2. 瓊 斯 古 朗 迪 JAMES GRUNDY 3. 卡 爾 艾 德 華 CARL EDWARDS
	國 籍	均美國 U.S.A.
三、申請人	住、居所	1. 美國加州保威市伊迪納路13015號 13015 Edina Way, Poway, CA 92064, U.S.A. 2. 美國加州聖地牙哥市卡米尼多皮塔耶路10208號 10208 Caminito Pitaya, San Diego, CA 92131, U.S.A. 3. 美國加州聖地牙哥市米提諾路10743號 10743 Matinal Circle, San Diego, CA 92127, U.S.A.
	姓 名 (名 稱)	美商哈尼威爾國際公司 HONEYWELL INTERNATIONAL INC.
	國 籍	美國 U.S.A.
	住、居所 (事務所)	美國紐澤西州摩里斯鎮哥倫比亞路101號 101 Columbia Road, Morristown, NJ 07962 U.S.A.
	代 表 人 姓 名	羅傑 H. 克里斯 ROGER H. CRISS

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權
美國 2001年01月30日 09/774,466 ☒有☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：

寄存日期：

，寄存號碼：

裝

訂

線

五、發明說明(1)

本申請案主張美國實用申請案第09/774466之權利該案之全文以引用的方式併入本文中。

背景

當電子裝置變得更小且以較高之速率操作時，以熱的形式所發射之能量劇增。工業上之普遍實施是單獨使用熱潤滑脂、或潤滑脂狀物質或使用於此等裝置中之載體上來轉移過量熱散逸越過有形之界面。最普通型的熱界面物質是熱潤滑脂、相變化物質和彈性體帶。因為經散佈在極薄層中之能力及提供接鄰表面間之密切接觸，熱潤滑脂或相變化物質較彈性體帶具有較低之熱阻力。一般之熱阻抗數值範圍在 0.6 至 $1.6^{\circ}\text{C cm}^2/\text{w}$ 。

熱潤滑脂的嚴重缺點即：在熱循環後例如自 -65°C 至 150°C ，或在當使用於VLSI晶片中時之功率循環後，熱性能顯著退化。亦頃發現：當由於表面平面度之大偏差造成間隙形成在電子裝置中之匹配表面間時，或當為了其他原因例如製造容許公差等而有大間隙存在在匹配表面間時，此等物質之性能退化。當此等物質的熱可轉移性崩潰時，使用此等物質在其中的電子裝置的性能受到嚴重影響。本發明提供特別適合於使用於電子裝置中作為界面物質之熱界面物質。

發明概要

依照本發明，提供一種撓性可交聯材料其包括一種矽酮樹脂混合物，例如乙烯系矽酮、乙烯系Q樹脂、氫化物官能之矽氧烷和鉑-乙烯基矽氧烷的混合物，一種潤溼增進劑及至少一種熱傳導填料。該撓性熱傳導材料具有加強熱散

五、發明說明(2)

逸在高功率半導體裝置中的能力並維持穩定熱性能。在熱-機械應力期間或使用它在其中之電子裝置的波動功率循環期間，它不會易與界面層離或相分離。

可將撓性可交聯熱界面材料經由將各組份混合在一起而產生一種糊予以調配，可將此糊經由分配方法施加至任何特別表面上並在室溫或升高之溫度下固化。亦可將它調配成為高撓性、固化之，黏性彈性體薄膜或薄片供其他界面應用於此情況，舉例而言，可將它預施加在熱匯座上，或在任何其他界面情況中。

欲被有利摻合入之填料包括至少一種熱傳導填料例如銀、銅、鋁及其合金；氮化硼、氮化鋁、經銀蓋覆之銅、經銀蓋覆之鋁和碳纖維。另外，摻合減少樹脂的氧化之抗氧化劑、促進表面潤濕之潤濕劑增進劑，固化加速劑例如可能容許在室溫下固化，增加分散性之黏度降低劑以及交聯助劑等亦可能有用。時常亦需要包括填料的大體上圓球形粒子來限制界面應用中撓性材料的壓縮性，即：限制或控制厚度。

亦頃發現：樹脂系統的熱傳導係數，例如填料與上文所討論之聯合矽酮樹脂混合物的組合之熱傳導係數經由摻合碳微纖維連同其他填料入該系統中可予特別改良。

詳細敘述

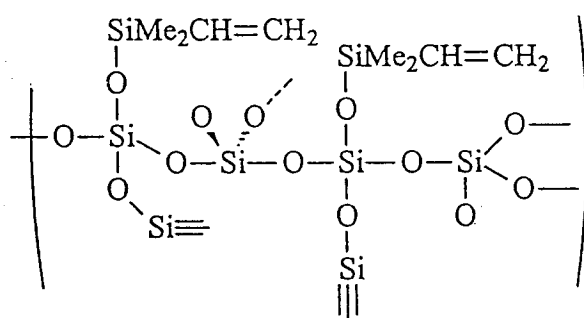
一種撓性可交聯熱界面材料經由聯合一種矽酮樹脂混合物例如乙烯系矽酮、乙烯系Q樹脂、氮化物官能之矽氧烷和鉑-乙烯基矽氧烷之混合物，一種有機鈦酸鹽潤溼增進劑及至少一種熱傳導填料予以調配。可聯合一種以上之矽酮

五、發明說明 (3)

樹脂混合物而產生撓性可交聯熱界面材料。含有矽酮樹脂之界面材料連同適當熱填料顯示小於 $0.5\text{cm}^2\text{°C/w}$ 的熱性能。與熱潤滑脂不同，在 IC 裝置中之熱循環或流動循環後，該材料的熱性能不會退化因為於熱活化時，液體矽酮樹脂會交聯而形成軟凝膠。而且，當經施加作為界面材料時，它不會如於使用熱潤滑脂時之"被擠出"且在熱循環期間，不會顯示界面層離。可將新材料提供作為可分配之液體糊而經由分配方法予以施加，然後視需要予以固化。亦可將它提供作為極具撓性，經固化，彈性體薄膜或薄片以使預施加在界面表面上，例如熱匯座。有利地，可使用具有大於約 0.2 而較佳至少約 $0.4\text{w/m}^2\text{°C}$ 的熱傳導係數之填料。最適宜，需要具有不小於約 $1\text{w/m}^2\text{°C}$ 熱傳導係數的填料。該撓性熱傳導材料加強高功率半導體裝置的熱散逸。可將糊調配成為官能之矽酮樹脂與熱填料的混合物。

如本文所使用者，術語"撓性"包括在室溫下係柔順和可成形之一種材料的性質，與在室溫下係固體且堅硬的性質相對。如本文中所使用者，術語"可交聯"係關於尚未予以交聯之那些材料或化合物。

乙烯基 Q 樹脂是具有下列基本聚合物結構之經活化之固化特用矽酮橡膠：



五、發明說明 (4)

乙烯基 Q 樹脂亦是用於加成固化彈性體之透明增強添加劑。具有至少 20% Q-樹脂之乙烯基 Q 樹脂分散體的實例是 VQM-135(DMS-V41 Base)、VQM-146(DMS-V46 Base) 和 VQX-221(在二甲苯基中，50%)。

舉例而言，一種所預期之矽酮樹脂混合物可如下予以形成：

組份	以重量計%	備註/功能
乙烯基矽酮	75(70-97範圍)	以乙烯基對端之矽氧烷
乙烯基 Q 樹脂	20(0-25範圍)	強化之添加劑
氫化物官能之矽氧烷	5(3-10範圍)	交聯劑
鉑-乙烯基矽氧烷	20-200 ppm	觸媒

可將該樹脂混合物在室溫下或升高之溫度下固化而形成撓性彈性體。該反應是經由於一種觸媒存在下(例如鉑錯合物或鎳錯合物)利用氫化物官能之矽氧烷將乙烯基官能之矽氧烷氫矽烷化(加成固化)。較佳之鉑觸媒是 SIP 6830.0，SIP 6832.0 和鉑-乙烯基矽氧烷。

所預期之乙烯基矽酮實例包括具有約 10000 至 50000 分子量之以乙烯基封端之聚二甲基矽氧烷。所預期之氫化物官能之矽氧烷實例包括具有約 500 至 5000 分子量之甲基氫矽氧烷-二甲基矽氧烷共聚物。物理性質可自在極低交聯密度時之極軟凝膠物質變更至具有較高交聯密度時之韌性彈性體網路。

欲予分散入樹脂混合物中之熱填料粒子有利地應具有高熱傳導係數。適當填料物質包括銀、銅、鋁及其合金；氮化硼，鉛球體，氮化鋁，經銀蓋覆之銅、經銀蓋覆之鋁和

五、發明說明 (5)

碳纖維、氮化硼和銀或氮化硼和銀/銅等的組合亦提供加強之熱傳導係數，數量為至少 20 wt.%之氮化硼，數量為至少 70 wt.%之鋁球體及數量為至少約 60 wt.%之銀特別有用。

具有特別效力的是包括特別形式的碳纖維之填料稱為"蒸氣生長之碳纖維"(VGCF)例如可購自俄亥俄州 Cedarville 市之 Applied Sciences 公司。VGCF 或"碳微纖維"是經由熱處理之高度石墨化型之碳纖維(熱傳導係數=1900W/m°C)。加成約 0.5 wt.%碳微纖維提供顯著增加之熱傳導係數。此等纖維以不同長度和直徑可供利用；即：長度自 1 毫米至數十厘米及直徑自 0.1 μm 以下至超過 100 μm 。一種有用之形式具有不大於約 1 μm 直徑和約 50 至 100 μm 長度並具有較使用具有大於 5 μm 直徑之其他一般碳纖維約 2 至 3 倍之熱傳導係數。

難以摻合大量的 VGCF 入樹脂系統中例如上文所討論之矽酮樹脂混合物中。當將碳纖維，例如(約 1 μm 或更小)添加至樹脂時，彼等不能充分混合因為為了有利改良熱傳導係數必須相對於樹脂的數量摻合大量的纖維。然而，余等發現：可將相當大量的碳微纖維添加至具有相當大量的其他填料之樹脂系統。當較可能單獨添加至聚合物而連同其他纖維添加時，可將較大數量的碳微纖維加至樹脂中，因此提供關於改良熱界面材料的熱傳導係數之較大利益。所需要者，碳微纖維：聚合物的比率係在 0.05 至 0.50 (以重量計)之範圍內。

亦屬有利的是：摻合實質上球形填料粒子而使填充密度達極大。另外，實質上球形形狀或其類似者亦可在壓緊期間提供厚度的一些控制。填料粒子的分散可經由添加官能

五、發明說明(6)

之有機金屬偶合劑或潤溼劑予以便利，例如有機矽烷、有機鈦酸鹽，有機鋇等。使用作為樹脂中填料之一般粒子大小可能在約1至20 μm 的範圍內而最大是約100 μm 。可添加抗氧化劑來抑制樹脂混合物凝膠的氧化和熱降解，一般使用之抗氧化劑包括Irganox 1076，酚型的Irganox 565、一種胺型(在0.01%至約1 wt.%)均可購自紐約，Hawthorne之Ciba Giegy公司。

為了舉例說明本發明，許多實例經由混合下列實例A至F中所述之各組份予以製備。所顯示之此等實例包括：一或數種的視需要之加成物，例如抗氧化劑或潤濕增進劑。此等加成物的數量可變更但是通常，彼等可能以下列適量數量(以wt.%計)而有益地存在：填料多達總量(填料加樹脂)的95%、潤溼性增進劑：0.1至5%(總量的)；黏著促進劑，0.01至1%(總量的)及抗氧化劑，0.01至1%(總量的)。請注意：加成至少約0.5%碳纖維顯著增加熱傳導係數。此等實例亦顯示所預期之混合物的各種物理-化學量度。

熱糊實例

組份	A	B	C	D	E	F
矽酮樹脂混合物	25	20	24.8	19.8	16	12
環氧矽烷			0.1	0.1	0.1	0.1
以矽烷醇封端之乙烯基矽氧烷			0.1	0.1	0.1	0.1
有機鈦酸鹽					3.8	3.8
鋁球	75	80	75	80	80	84
黏度(Pa.s)	80	275	78	280	85	180
黏合強度(psi)	100	45	250	180	160	250
模數25C(Mpa)	20	35	22	30	14	28
熱阻抗($\text{cm}^2\text{C/w}$)	0.44	0.55	0.40	0.50	0.28	0.25
熱傳導係數(w/mC)	1.8	1.5	1.8	1.5	3.0	3.2

五、發明說明 (7)

環氧矽烷和以矽烷醇封端之乙烷基矽氧烷是促進黏著之添加劑。有機鈦酸鹽充作潤濕增進劑而減少糊黏度及增加填料負載。所使用之有機鈦酸鹽是三異硬脂基鈦酸異丙酯。有機鈦酸鹽的一般結構是 $\text{RO-Ti}(\text{OXRY})$ 其中RO是一個可水解之基團，X和Y是黏合劑官能基團。鋁球具有 $1-20\mu\text{m}$ 範圍內之粒子大小。

因此，業已揭示：撓性可交聯熱界面材料的特定具體實施例和應用。然而，對於熟諳此藝者顯然可見：只要不脫離本文中之發明概念，除去已經敘述者以外，許多更多修正係屬可能。因此，除去所附隨之申請專利範圍的要旨中以外，本發明主題內容不受限制。而且，於解釋說明書和申請專利範圍時，應將所有之術語以與上下文一致之最廣義可能方式予以解釋。特別，術語"comprises"和"comprising"應被解釋為係以非獨特方式述及元件、組件或步驟，指示：所參考之元件、組件或步驟可能存在，或予以利用，或與並未予以特別地參考之其他元件、組件或步驟相聯合。

四、中文發明摘要 (發明之名稱：撓性可交聯熱界面材料)

本發明中所敘述者是具有至少一種矽酮樹脂混合物，至少一種潤溼增進劑及至少一種熱傳導填料之撓性可交聯熱界面材料及製造和使用它之方法；以及改良聚合物和樹脂系統的熱傳導係數之方法。

英文發明摘要 (發明之名稱："COMPLIANT AND CROSSLINKABLE THERMAL INTERFACE MATERIALS")

Described is a compliant and crosslinkable thermal interface material of at least one silicone resin mixture, at least one wetting enhancer and at least one thermally conductive filler, and a method of making and using same; as well as a method of improving thermal conductivity of polymer and resin systems.

六、申請專利範圍

1. 一種有用於作為電子裝置之界面材料的撓性可交聯材料，其包括至少一種矽酮樹脂混合物、至少一種潤溼增進劑、碳微纖維及至少一種熱傳導填料，其中至少一種矽酮樹脂混合物包括以乙烯基封端之矽氧烷、一種增強添加劑、一種交聯劑和一種觸媒。
2. 如申請專利範圍第1項之撓性可交聯材料，其中以乙烯基封端之矽氧烷是乙烯基矽酮。
3. 如申請專利範圍第1項之撓性可交聯材料，其中增強添加劑是乙烯基Q樹脂。
4. 如申請專利範圍第1項之撓性可交聯材料，其中交聯劑包括一種氫化物官能之矽氧烷。
5. 如申請專利範圍第1項之撓性可交聯材料，其中觸媒包括一種鉑錯合物。
6. 如申請專利範圍第5項之撓性可交聯材料，其中鉑錯合物是鉑-乙烯基矽氧烷化合物。
7. 如申請專利範圍第1項之撓性可交聯材料，其中潤溼增進劑包括一種有機-鈦酸鹽化合物。
8. 如申請專利範圍第1項之撓性可交聯材料，其中填料包括至少一種下列物質：銀、銅、鋁及其合金；氮化硼、氮化鋁、鋁球、經銀蓋覆之銅、經銀蓋覆之鋁和碳纖維；及其混合物。
9. 如申請專利範圍第1項之撓性可交聯材料，其中填料包括碳微纖維及包括下列各項之至少一種其他填料：銀、銅、鋁及其合金；氮化硼、氮化鋁、經銀蓋覆之

六、申請專利範圍

銅、經銀蓋覆之鋁和碳纖維，及其混合物。

10. 如申請專利範圍第1項之撓性可交聯材料，其中至少一部份的填料包括大體上圓球形粒子。
11. 如申請專利範圍第1項之撓性可交聯材料，其另外包括一種抗氧化劑。
12. 如申請專利範圍第11項之撓性可交聯材料，其中抗氧化劑係以0.01至1 wt.%的數量存在。
13. 一種使用作為電子裝置之界面材料的撓性可交聯材料的可分配糊，其包括至少一種矽酮樹脂混合物、至少一種潤溼增進劑、碳微纖維及至少一種熱傳導材料。
14. 一種使用作為電子裝置之界面材料的撓性可交聯材料的薄片，其包括至少一種矽酮樹脂混合物、至少一種潤溼增進劑、碳微纖維及至少一種熱傳導材料。
15. 一種製造撓性可交聯材料的方法，其包括將至少一種矽酮樹脂混合物與至少一種潤溼增進劑、碳微纖維及至少一種熱傳導材料聯合。
16. 如申請專利範圍第15項之方法，其另外包括調配該材料的可分配糊。
17. 如申請專利範圍第15項之方法，其另外包括模製該材料成為能被切成適當大小之薄片或薄膜並施加在電子裝置中各組件間作為界面。
18. 一種增加聚合物的熱傳導係數的方法，其包括將碳微纖維及至少一種熱傳導填料摻合入其中。
19. 如申請專利範圍第18項之方法，其中碳微纖維係以至少

六、申請專利範圍

約 0.5 wt.% 的數量，或以至少 0.05 的碳微纖維：聚合物的比率而存在。

20. 如申請專利範圍第 19 項之方法，其另外包括加成摻合包括至少一種下列物質之填料：銀、銅、鋁和其合金；氮化硼、氮化鋁、經銀蓋覆之銅、經銀蓋覆之鋁和碳纖維，及其混合物。

21. 一種使用作為電子裝置之界面材料的撓性可交聯材料的薄膜，其包括至少一種矽酮樹脂混合物、至少一種潤溼增進劑、碳微纖維及至少一種熱傳導材料。