



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101962465 A

(43) 申请公布日 2011. 02. 02

(21) 申请号 200910158209. X

C08K 3/36(2006. 01)

(22) 申请日 2009. 07. 21

H01L 33/00(2006. 01)

(71) 申请人 聚鼎科技股份有限公司

地址 中国台湾新竹市

(72) 发明人 王绍裘 沙益安 陈国勋

(74) 专利代理机构 隆天国际知识产权代理有限公司

72003

代理人 吴小瑛 吕俊清

(51) Int. Cl.

C08L 63/00(2006. 01)

C08L 71/12(2006. 01)

C08L 63/02(2006. 01)

C08L 63/04(2006. 01)

C08K 3/28(2006. 01)

C08K 3/22(2006. 01)

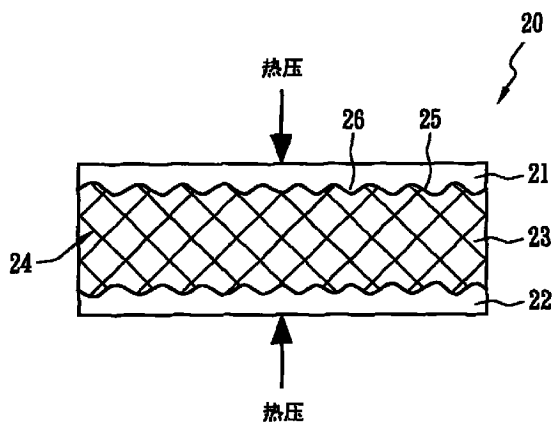
权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 1 页

(54) 发明名称

导热电绝缘高分子材料及包含该导热电绝缘高分子材料的散热基板

(57) 摘要

一种导热电绝缘高分子材料, 包含高分子成分、固化剂和导热填料。高分子成分包含热塑型塑料和热固型环氧树脂, 其中该热塑型塑料占该导热电绝缘高分子材料的体积百分比介于 3% 至 30% 之间, 其中该热固型环氧树脂选自末端环氧官能基环氧树脂、侧链型环氧官能基环氧树脂或四官能基环氧树脂的群组或其混合物。固化剂在固化温度下固化该热固型环氧树脂。导热填料均匀分散于该高分子成分中且占该导热电绝缘高分子成分的体积百分比介于 40% 至 70% 之间。导热电绝缘高分子材料具一交互穿透结构且其导热系数大于 0.5W/mK。



1. 一种导热电绝缘高分子材料,包含:

高分子成分,包含热塑型塑料和热固型环氧树脂,其中该热塑型塑料占该导热电绝缘高分子材料的体积百分比介于 3%至 30%之间,其中该热固型环氧树脂选自末端环氧官能基环氧树脂、侧链型环氧官能基环氧树脂或四官能基环氧树脂组成的组或其混合物;

固化剂,在固化温度下固化该热固型环氧树脂;以及

导热填料,均匀分散于该高分子材料中且占该导热电绝缘高分子材料的体积百分比介于 40%至 70%之间;

其中该导热电绝缘高分子材料具有交互穿透结构且其导热系数大于 0.5W/mK。

2. 根据权利要求 1 所述的导热电绝缘高分子材料,其中该热塑型塑料和热固型环氧树脂彼此互溶。

3. 根据权利要求 1 所述的导热电绝缘高分子材料,其中该热塑型塑料和热固型环氧树脂均为均匀相。

4. 根据权利要求 1 所述的导热电绝缘高分子材料,其中该固化剂的固化温度高于 80°C。

5. 根据权利要求 1 所述的导热电绝缘高分子材料,其中该热塑型塑料为超高分子量苯氧基树脂。

6. 根据权利要求 5 所述的导热电绝缘高分子材料,其中该超高分子量苯氧基树脂的分子量大于 30000。

7. 根据权利要求 1 所述的导热电绝缘高分子材料,其中该热塑型塑料包含羟基-苯氧基树脂醚高分子结构。

8. 根据权利要求 7 所述的导热电绝缘高分子材料,其中该羟基-苯氧基树脂醚高分子结构通过双环氧化物与双官能基物种的聚合反应而成。

9. 根据权利要求 1 所述的导热电绝缘高分子材料,其中该热塑型塑料通过液态环氧树脂与双酚 A 反应而成。

10. 根据权利要求 1 所述的导热电绝缘高分子材料,其中该热塑型塑料=通过液态环氧树脂与二价酸反应而成。

11. 根据权利要求 1 所述的导热电绝缘高分子材料,其中该热塑型塑料通过液态环氧树脂与胺类反应而成。

12. 根据权利要求 1 所述的导热电绝缘高分子材料,其中该热固型环氧树脂为未固化的液态环氧树脂。

13. 根据权利要求 1 所述的导热电绝缘高分子材料,其中该热固型环氧树脂为聚合环氧树脂。

14. 根据权利要求 1 所述的导热电绝缘高分子材料,其中该热固型环氧树脂进一步包括酚醛环氧树脂或双酚 A 树脂。

15. 根据权利要求 1 所述的导热电绝缘高分子材料,其中该热固型环氧树脂进一步包括双酚 A 环氧树脂。

16. 根据权利要求 1 所述的导热电绝缘高分子材料,其中该导热填料为氮化物、氧化物或氮化物与氧化物的混合物。

17. 根据权利要求 16 所述的导热电绝缘高分子材料,其中该氮化物选自氮化锆、氮化

硼、氮化铝或氮化硅。

18. 根据权利要求 16 所述的导热电绝缘高分子材料,其中该氧化物选自氧化铝、氧化镁、氧化锌、二氧化硅或二氧化钛。

19. 一种散热基板,包含:

第一金属层;

第二金属层;以及

导热电绝缘高分子材料层,其包含权利要求 1 所述的导热电绝缘高分子材料,该导热电绝缘高分子材料层迭设于该第一金属层和该第二金属层之间并形成物理接触;

其中该散热基板的厚度大于 0.1mm,且可耐大于 500 伏特的电压。

20. 根据权利要求 19 所述的散热基板,其中该热塑型塑料和热固型环氧树脂彼此互溶。

21. 根据权利要求 19 所述的散热基板,其中该导热电绝缘高分子材料层与该第一和第二金属层的接口包含至少一微粗糙面,该微粗糙面包含多个瘤状突出物。

22. 根据权利要求 21 所述的散热基板,其中所述的多个瘤状突出物包含铜、镍、锌或砷金属镀层。

23. 根据权利要求 21 所述的散热基板,其中所述的多个瘤状突出物包含有机硅、有机钛涂层。

导热电绝缘高分子材料及包含该导热电绝缘高分子材料的 散热基板

技术领域

[0001] 本发明关于一种导热电绝缘 (heat-conductive dielectric) 高分子材料及一种包含该导热电绝缘高分子材料的散热基板 (heat dissipation substrate), 特别是关于具有一交互穿透结构 (inter-penetrating-network; IPN) 的导热电绝缘高分子材料以及包含该导热电绝缘高分子材料的散热基板。

背景技术

[0002] 近几年来, 白光发光二极管 (LED) 是最被看好且最受全球瞩目的新兴产品。它具有体积小、耗电量低、寿命长和反应速度佳等优点, 能解决过去白炽灯泡所难以克服的问题。LED 应用于显示器背光源、迷你型投影机、照明及汽车灯源等市场愈来愈获得重视。

[0003] 然而, 对于照明用的高功率 LED 而言, 其输入 LED 的功率约只有 15 ~ 20% 转换成光, 其余 80 ~ 85% 转换成热。这些热如果无法适时逸散至环境, 将使得 LED 元件的介面温度过高而影响其发光强度及使用寿命。因此, LED 元件的热管理问题愈来愈受到重视。

[0004] 图 1 是习知应用于一电子元件 (例如 LED 元件, 图未示) 的散热基板 10 的示意图。该散热基板 10 包含一绝缘导热材料层 12 及二叠设于该绝缘导热材料层 12 上下表面的金属箔 11。该电子元件则设置于该上金属箔 11 上方。该散热基板 10 的习知制程是先将一液态环氧树脂 (liquid epoxy) 加上导热填料 (例如氧化铝颗粒) 混炼后加上固化剂 (curing agent), 以形成一树脂浆 (slurry)。接着将该树脂浆利用真空去除其中所含的气体后, 涂抹在该下金属箔 11 上。之后, 将该上金属箔 11 置于该树脂浆表面, 以形成一金属箔 / 树脂浆 / 金属箔的复合结构。随后, 将该复合结构经过热压及固化后形成该散热基板 10。其中该树脂浆经热压及固化即形成该绝缘导热材料层 12。

[0005] 然而, 该习知制程因受限于该树脂浆的性质而有以下的缺点: (1) 该习知制程必须于一特定时间内完成, 否则该树脂浆将固化而无法涂抹在金属箔上, 造成该树脂浆的浪费; 及 (2) 该习知制程在进行热压步骤时, 部分之树脂浆将溢出两金属箔 11 外, 且当到达一热压温度时会发生固体与液体分层 (separation) 的现象, 使得导电填料于该绝缘导热材料层 12 中分布不均, 进而影响该散热基板 10 的散热效率。另, 针对该树脂浆也有储存不易的问题且因该树脂浆呈现的黏滞状态而限制该散热基板制程的弹性 (例如无法有效率地制作具不同形状的散热基板)。

[0006] 申言之, 习知技艺的导热电路基板的制作是将液态环氧树脂、导热填料和固化剂等材料混合而成的树脂浆涂布于金属基材上, 然后将其加热以形成胶态 (B-stage), 最后再利用热压合制作成一电路板; 或者以 FR4 电路板而言, 将环氧树脂涂布于玻璃纤维布上, 加热形成胶态 (B-stage) 后, 再由热压制程制作出一玻璃纤维电路板。

[0007] 上述习知技艺的制程需使用黏稠度较低的树脂浆, 然而低黏度的树脂浆会因导热填料沉降而产生发生固体与液体分层的现象, 此现象会造成混合不均, 进而影响到散热效率, 而且该树脂浆也有储存不易的问题。以玻璃纤维制作的电路板, 由于玻璃纤维的导热系

数低（约为 0.36W/mK），故其导热效果不佳。

[0008] 综上所述，习知技艺的导热电路基板需使用低黏度的树脂浆，而易发生固体与液体分层的问题。此外，由于玻璃纤维的导热系数低，因此以玻璃纤维制作的电路板导热效果不佳。故，如何开发一导热绝缘材料，并可同时当作电路板的高效率热传媒介，已成为相当重要的课题。

发明内容

[0009] 本发明一方面是提供一种导热电绝缘高分子材料，其具有一交互穿透结构的特性而呈现橡胶状 (rubbery)，藉此提高其可加工性 (processibility) 及其散热特性。

[0010] 本发明另一方面是提供一种包含该导热电绝缘高分子材料的散热基板，其具有优异的散热特性及耐高电压介电绝缘特性。

[0011] 本发明揭示一种导热电绝缘高分子材料，其具有一交互穿透结构，其包含一高分子成分、一固化剂 (curing agent) 及一导热填料 (heat-conductive filler)。该高分子成分包含一热塑型塑料 (thermoplastic) 及一热固型环氧树脂 (thermosetting epoxy)。该固化剂用以在固化温度下固化该热固型环氧树脂。该导热填料均匀分散于该高分子成分中。该导热电绝缘高分子材料的导热系数大于 0.5W/mK。其中该热塑型塑料与该热固型环氧树脂彼此互溶且呈均匀相 (homogeneous)，藉此使得该导热填料均匀散布于该交互穿透结构中，以达到最佳的导热效果。该热塑型塑料占该高分子成分的重量百分比介于 10% 至 75% 之间，且因热塑型塑料的特性使该导热电绝缘材料可以经由热塑型塑料制程（如：挤押出片 (extrusion)，轮压出片 (calendering)，或射出成型 (injection molding)）成形，又因含有热固型塑料，在高温下得以固化交联，而形成一热塑型塑料与热固型塑料交互穿透的结构，此结构不但可以有耐高温不变型的热固型塑料特性，又拥有强韧不易脆裂的热塑型塑料的特性，并可与金属电极或基板产生强力接着。该导热填料占该导热电绝缘高分子材料的体积百分比介于 40% 至 70% 之间。本发明另揭示一种散热基板，其包含一第一金属层、一第二金属层以及一导热电绝缘高分子材料层。该导热电绝缘高分子材料层迭设于该第一金属层及该第二金属层之间并形成物理接触，另可藉由氢键或凡得瓦力形成金属层与热固型塑料间的作用力，亦可使用经过化学性表面处理的金属材料，可与热固型塑料形成更稳固的化学键结，且其导热系数大于 0.5W/mK。该散热基板的厚度小于 0.5mm 且可耐大于 1000 伏特的电压。

[0012] 在本发明另一实施例中，一种导热电绝缘高分子材料，包含一高分子成分、一固化剂及一导热填料。高分子成分包含一热塑型塑料及一热固型环氧树脂，其中该热塑型塑料占该导热电绝缘高分子材料的体积百分比介于 3% 至 30% 之间，其中该热固型环氧树脂选自自由末端环氧官能基环氧树脂、侧链型环氧官能基环氧树脂或四官能基环氧树脂组成的组或其混合物。固化剂在固化温度下固化该热固型环氧树脂。导热填料均匀分散于该高分子材料中且占该导热电绝缘高分子材料的体积百分比介于 40% 至 70% 之间。导热电绝缘高分子材料具有交互穿透结构且其导热系数大于 0.5W/mK。

附图说明

[0013] 图 1 是习知应用于一电子组件的散热基板示意图；以及

[0014] 图 2 是本发明的散热基板示意图。

具体实施方式

[0015] 本发明的导热电绝缘高分子材料包含一具交互穿透结构的高分子成分、一固化剂及一导热填料。该高分子成分包含一热塑型塑料及一热固型环氧树脂，且该热固型环氧树脂占该高分子成分的重量百分比介于 10% 至 75% 之间。该固化剂用以在固化温度下固化该热固型环氧树脂。该导热填料均匀分散于该高分子成分中，且占该导热电绝缘高分子材料的体积百分比介于 40% 至 70% 之间。其中该导热电绝缘高分子材料的导热系数大于 0.5W/mK。

[0016] 图 2 是本发明的散热基板 20 示意图，包含一第一金属层 21、一第二金属层 22 及一具一交互穿透结构 24 的导热电绝缘高分子材料层 23。该第一金属层 21 及第二金属层 22 与该导热电绝缘高分子材料层 23 间的界面形成物理接触 (physical contact)，且其中至少一接口为微粗糙面 25，该微粗糙面包含多个瘤状突出物 26，且该瘤状突出物的粒径 (diameter) 主要分布于 0.1 至 100 微米之间，藉此增加彼此间的拉力强度。该多个瘤状突出物 26 包含铜、镍、锌或砷等金属镀层，或包含有机硅、有机钛等涂层。

[0017] 该导热电绝缘高分子材料层 23 及该散热基板 20 的制作方法例示如下。首先将该热塑型塑料及该热固型环氧树脂以 200℃ 加热混合大约 30 分钟以生成一均匀胶体。再将该导热填料加入该均匀胶体后混合均匀以形成一均匀橡胶状材料，再将固化剂与加速剂于 80℃ 温度下加入该均匀橡胶状材料，其中该均匀橡胶状材料具交互穿透结构 24。接着利用一热压机以 100℃ 将该均匀橡胶状材料置于二离形膜之间，并以 30kg/cm² 的压力整平以形成该导热电绝缘高分子材料层 23，其是一呈片状的导热电绝缘复合材料。为要制作该散热基板 20，将该二离形膜自该导热电绝缘高分子材料层 23 的上下表面剥除。之后，将该导热电绝缘高分子材料层 23 置于该第一金属层 21 及该第二金属层 22 之间；再经 160℃ 30 分钟的热压后（并控制其厚度，例如 0.2mm），即形成一厚度为 0.2mm 的散热基板 20。该片状导热电绝缘复合材料因已具交互穿透结构 24，热塑型塑料能有效降低材料应力，故不会产生传统基板于热压合后的板弯翘，并由于高分子材料的黏滞系数高（约 10⁵ 至 10⁷ 泊 (poise)），故不会发生分层的现象。其中该第一金属层 21 及该第二金属层 22 的材质可选用铜、镍等或以电镀及其它物理镀膜方式处理的金属。该片状导热电绝缘复合材料的外观呈现橡胶状（非树脂浆状 (slurry)）因而具有方便储存、加工的特性。此外，该导热电绝缘复合材料亦可利用一般使用于热塑型塑料的加工方法加以加工，例如注模加工法或射出成型法等，藉此提高其可加工性。

[0018] 表一所示为本发明四实施例及一比较例的散热基板所使用的导热电绝缘高分子材料层及其比较例的成分、外观、导热特性及相对应的散热基板耐电压的比较表。表一中各实施例及比较例的散热基板厚度均为 0.2mm。

[0019] 表一

[0020]

	成分(体积百分比%)				未固化的外观	是否分层 (100℃)	可否挤压成片状	导热系数 (W/mK)	崩溃电压 (KV)
	导热填料 Al ₂ O ₃	液态环氧树脂 DER331	固化剂 100S / UR500	热塑型塑料 苯氧基树脂					
实施例1	40	42	2.5/0.21	15	橡胶状	否	是	0.51	8.2
实施例2	60	28	1.7/0.14	10	橡胶状	否	是	1.45	7.5
实施例3	60	19	1.1/0.1	20	橡胶状	否	是	1.52	7.8
实施例4	70	23.5	1.4/0.12	5	橡胶状	否	是	2.43	6.9
比较例	60	38	2.3/0.19	0	树脂浆状	是	否	1.48	7.4

[0021] 表一中的氧化铝(导热填料)的颗粒平均粒径大小分布于5至45 μm 之间,其产自Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisya公司;液态环氧树脂是采用陶氏化学公司(Dow Chemical Company)的DER331TM,其为一种热固型环氧树脂;固化剂是采用Degussa Fine Chemicals公司的二氰二胺(dicyandiamide, Dyhard100STM)以及加速剂UR-500;热塑型塑料是一超高分子量苯氧基树脂(ultrahigh molecular weight phenoxy resin PKHHTM. from Phenoxy Associates),其分子量(重均分子量, Mw)大于30000。

[0022] 由表一可知,本发明的实施例1~4中,因热固型环氧树脂(表一中的实施例及比较例是使用液态环氧树酯)与热塑型塑料经添加固化剂反应后生成该交互渗透结构,使得所生成的导热电绝缘高分子材料层具有橡胶状的外观,适合于挤压的加工制程且于100℃的热压合制程中不会发生分层的现象。另,根据表一所示的导热系数及崩溃电压,本发明四实施例确可满足应用于电子组件散热条件的需求。

[0023] 本发明导热电绝缘高分子材料中的该热塑型塑料及该热固型环氧树脂实质上彼此互溶(substantially mutually soluble)。「实质上彼此互溶」意谓当该热塑型塑料及该热固型环氧树脂混合后形成一具单一玻璃化转变温度(single glass transition temperature)的溶液。因为该热塑型塑料及该热固型环氧树脂彼此互溶,当二者混合时,该热塑型塑料将溶解至该热固型环氧树脂中,使得该热塑型塑料的玻璃化转变温度实质地降低,并允许二者的混合发生在低于该热塑型塑料的正常软化温度(normal softening temperature)。所形成的混合物(即该高分子成分)于室温下呈橡胶状(或固态),易于称重及储存。例如,即使该热固型环氧树脂是一液态环氧树脂,在与该热塑型塑料混合之

后所形成的混合物,其本身虽非液态但却可被制成一似皮革的坚韧薄膜 (toughleathery film)。于 25°C 下,该混合物具一相当高的黏滞系数 (约 105 至 107 泊 (poise)),其为避免该高分子成分发生沉淀 (settling) 或重新分布 (redistribution) 的重要因素。此外,该混合物在一般进行混合的温度下 (约 40°C 至 100°C) 具有一足够低的黏滞系数 (于 60°C 下,约 104 至 105 泊),使得添加的固化剂及导热填料可均匀分布在该混合物中并进行反应。该混合物的众多例子可参考美国专利申请号 07/609,682 (1990 年 11 月 6 日申请,目前已放弃) 及 PTC 专利公开号 W092/08073 (1992 年 5 月 14 日公开) (于本文中一并作为参考)。

[0024] 本发明的导热电绝缘高分子材料中的固化剂 (curing agent) 的固化温度 T_{cure} 高于 100°C,用以固化 (即交联 (crosslink) 或催化聚合 (catalyze polymerization)) 该热固型环氧树脂。该固化剂在高于混合温度 T_{mix} 时将该热固型环氧树脂快速固化,其中该混合温度 T_{mix} 是指该热塑型塑料、该热固型环氧树脂及该固化剂混合时的温度,且该混合温度 T_{mix} 一般约自 25°C 至 100°C。该固化剂于该混合温度 T_{mix} 下混合时,并不会起始一实质固化过程 (substantial curing)。于本发明中该固化剂的添加剂量是可使该热固型环氧树脂于高于该混合温度 T_{mix} 时被固化。较佳地,该固化剂于小于约 100°C 时不会起始该实质固化过程且使得该导热电绝缘高分子材料于 25°C 下保持在实质未固化状态 (substantially uncured) 达至少半年之久。

[0025] 除了上述表一的材料选用外,本发明导热电绝缘高分子材料中的热塑型塑料可选自一实质非结晶热塑型树脂 (essentially amorphous thermoplastic resin),其定义请参考“赛池灵 (Saechtling) 供工程师和用户使用的国际塑料工艺手册 (International plastic Handbook for the Technology, Engineer and User),第二版,1987 年,汉斯出版商 (Hanser Publishers),慕尼黑 (Munich)”的第 1 页。「实质非结晶」意谓该树脂中的「结晶性」(crystallinity) 部分至多占 15%,较佳地至多占 10%,特别地至多占 5%,例如:占 0 至 5% 的结晶性。该实质非结晶热塑型树脂是一高分子量的聚合物,在室温下呈现坚硬状 (rigid) 或橡胶状 (rubbery),其在该高分子成分于未固化状态时 (uncured state) 用以提供强度 (strength) 及高黏滞性 (high viscosity) 等性质。该实质非结晶热塑型树脂在该高分子成分中所占的体积百分比一般介于 10% 至 75%,较佳地介于 15% 至 60%,特别地介于 25% 至 45%。该实质非结晶热塑型树脂可以选自聚砜 (polysulfone)、聚醚砜 (polyethersulfone)、聚苯乙烯 (polystyrene)、聚氧化二甲苯 (polyphenylene oxide)、聚苯硫醚 (polyphenylene sulfide)、聚酰胺 (polyamide)、苯氧基树脂 (phenoxy resin)、聚亚酰胺 (polyimide)、聚醚酰亚胺 (polyetherimide)、聚醚酰亚胺与硅酮的嵌段共聚合物 (polyetherimide/silicone block copolymer)、聚氨酯 (polyurethane)、聚酯树脂 (polyester)、聚碳酸酯 (polycarbonate)、压克力树脂 (acrylic resin) (例如:聚甲基丙烯酸甲酯 (polymethyl methacrylate)、苯乙烯 (styrene)/ 丙烯腈 (Acrylonitrile) 及苯乙烯嵌段共聚合物 (styrene block copolymers))。

[0026] 另该热塑型塑料最佳地可包含一羟基-苯氧基树脂醚 (hydroxy-phenoxy ether) 高分子结构。该羟基-苯氧基树脂醚由一双环氧化物 (diepoxide) 与一双官能基物种 (difunctional species) 的一适当化学计量混合物 (stoichiometric mixture) 经聚合反应而成。该双环氧化物是一具环氧当量 (epoxy equivalent weight) 约自 100 至 10000 的环氧树脂。例如:双酚 A 的二缩水甘油醚 (diglycidyl ether of bisphenol

A)、4,4' - 磺酰二苯酚 (4,4' -sulfonyldiphenol) 的二缩水甘油醚、4,4' - 二羟基二苯醚 (4,4' -oxydiphenol) 的二缩水甘油醚、4,4' - 二羟基二苯甲酮 (4,4' -dihydroxybenzophenone) 的二缩水甘油醚、对苯二酚 (hydroquinone) 的二缩水甘油醚及 9,9-(4- 羟苯基) 氟 (9,9-(4-hydroxyphenyl)fluorine) 的二缩水甘油醚。该双官能基物种是一二元酚 (dihydric phenol)、一二羧酸 (dicarboxylic acid)、一伯胺 (primary amine)、一二硫醇 (dithiol)、二磺酰胺 (disulfonamide) 或一双二级胺 (bis-secondary amine)。该二元酚可选自 4,4' - 亚异丙基双酚 (4,4' -isopropylidene bisphenol) (双酚 A)、4,4' - 磺酰二苯酚、4,4' - 二羟基二苯醚、4,4' - 二羟基二苯甲酮或 9,9- 双 (4- 羟苯基) 芴。该二羧酸可选自间苯二甲酸 (isophthalic acid)、对苯二甲酸 (terephthalic acid)、4,4' - 联苯二甲酸 (4,4' -biphenylenedicarboxylic acid) 或 2,6- 萘二甲酸 (2,6-naphthalenedicarboxylic acid)。该双二级胺可选自哌嗪 (piperazine)、二甲基哌嗪 (dimethylpiperazine) 或 1,2- 双 (N- 甲基氨基) 乙烷 (1,2-bis(N-methylamino)ethane)。该伯胺可选自对甲氧基苯胺 (4-methoxyaniline) 或乙醇胺 (2-aminoethanol)。该二硫醇可为 4,4' - 二巯基二苯醚 (4,4' -dimercaptodiphenyl ether)。该二磺酰胺可选自 N, N' - 二甲基 -1,3- 苯二磺酰胺 (N, N' -dimethyl-1,3-benzenedisulfonamide) 或 N, N' - 双 (2- 羟乙基) -4,4- 联苯基二磺酰胺 (N, N' -bis(2-hydroxyethyl)-4,4-biphenyldisulfonamide)。此外,该双官能基物种亦可是包含两种可与环氧基 (epoxide group) 反应的不同功能团 (functionality) 的混合物;例如;水杨酸及 4- 羟基苯甲酸。

[0027] 本发明导热电绝缘高分子材料中的热塑型塑料亦可选自一液态环氧树脂与双酚 A、双酚 F 或双酚 S 的生成物 (reaction product)、一液态环氧树脂与一二价酸 (diacid) 的生成物或一液态环氧树脂与一胺类 (amine) 的生成物。

[0028] 本发明导热电绝缘高分子材料中的热固型环氧树脂除表一所述的材料外,亦可选自"赛池灵 (Saechtling) 供工程师和用户使用的国际塑料工艺手册 (International plastic Handbook for the Technology, Engineer and User), 第二版,1987 年,汉斯出版商 (Hanser Publishers), 慕尼黑 (Munich)" 的第 1 页及第 2 页中所定义的热固型树脂 (thermosetting resin)。该热固型树脂在该高分子成分中所占的体积百分比一般介于 90% 至 25%, 较佳地介于 85% 至 40%, 特别地介于 75% 至 55%。且该高分子成分中的该实质非结晶热塑型树脂与该热固型树脂的体积比大约介于 1 : 9 至 3 : 1。该热固型树脂较佳地具有大于 2 的功能团。于室温下,该热固型树脂呈现液态或固态。若该热固型树脂在不加入热塑型树脂的条件下而固化,则该热固型树脂将呈现坚硬状或橡胶状。较佳的热固型树脂是一未固化环氧树脂 (uncured epoxy resin), 特别是定义于 ASTM D 1763 的未固化的液态环氧树脂。关于液态的环氧树脂可参考"由美国材料信息学会 (ASM International) 出版的工程材料手册第 2 卷:工程塑料 (Volume 2 of Engineered Materials Handbook, Engineering Plastics)" 第 240 ~ 241 页的叙述。有关「环氧树脂」一词是指包含至少两个环氧官能基 (epoxyfunctional group) 的传统二聚环氧树脂 (dimeric epoxy)、寡聚环氧树脂 (oligomeric epoxy) 或聚合环氧树脂 (polymeric epoxy)。该环氧树脂的种类可以是双酚 A 与环氧氯丙烷 (epichlorohydrin) 的生成物、酚 (phenol) 与甲醛 (formaldehyde, 其是一种酚醛清漆树脂 (novolac resin)) 的生成物、及

环氧氯丙烷、环脂化合物 (cycloaliphatic) 和过酸环氧树脂 (peracid epoxies)、缩水甘油酯 (glycidyl esters)、环氧氯丙烷与对氨基苯酚 (p-amino phenol) 的生成物、环氧氯丙烷与乙二醛四苯酚 (glyoxal tetraphenol) 的生成物、酚醛环氧树脂 (novolac epoxy) 或双酚 A 环氧树脂 (bisphenol A epoxy)。商用上可取得的环氧化酯 (epoxidic ester) 较佳地是 3,4-环氧环己烷-甲酸 3,4-环氧环己基甲酯 (3,4-epoxycyclohexylmethyl 3,4-epoxycyclohexane-carboxylate) (例如: 联合碳化物 (Union Carbide) 公司的 ERL 4221 或西巴-盖吉 (Ciba Geigy) 公司的 CY-179) 或己二酸双 (3,4-环氧环己基甲基) 酯 (bis(3,4-epoxycyclohexylmethyl) adipate) (例如: 联合碳化物 (Union Carbide) 公司的 ERL 4299)。商用上可取得的双酚 A 的二缩水甘油醚 (DGEBA) 可选自西巴-盖吉 (Ciba Geigy) 公司的 Araldite 6010、陶氏化学公司的 DER 331 及壳牌化学公司 (Shell Chemical Company) 的 Epon 825、828、826、830、834、836、1001、1004 或 1007 等。另, 聚环氧化酚甲醛酚醛清漆预聚合物 (polyepoxidized phenolformaldehyde novolac prepolymer) 可选自陶氏化学公司的 DEN 431 或 438 及西巴-盖吉 (Ciba Geigy) 公司的 CY-281。而聚环氧化甲酚甲醛酚醛清漆预聚合物 (polyepoxidized cersol formaldehyde novolac prepolymer) 则可选自西巴-盖吉 (Ciba Geigy) 公司的 ENC 1285、1280 或 1299。多元醇的多缩水甘油醚 (Polyglycidyl ether of polyhydric alcohol) 可选自西巴-盖吉 (Ciba Geigy) 公司的爱牢达 (Araldite) RD-2 (是以丁烷-1,4-二醇 (butane-1,4-diol) 为基础) 或选自壳牌化学公司的 Epon 812 (是以甘油 (glycerin) 为基础)。一合适的烷基环烷基烃的二环氧化物 (diepoxide of an alkylcycloalkyl hydrocarbon) 是乙烯基环己烷的二氧化物 (vinyl cyclohexane dioxide), 例如: 联合碳化物 (Union Carbide) 公司的 ERL 4206。另, 一合适的环烷基醚的二环氧化物 (diepoxide of acycloalkyl ether) 是双 (2,3-二环氧环戊基)-醚 (bis(2,3-diepoxy cyclopentyl)-ether), 例如: 联合碳化物 (Union Carbide) 公司的 ERL 0400。此外, 商用上可取得的软性环氧树脂 (flexible epoxy resin) 包含聚乙二醇二环氧化物 (polyglycol diepoxy) (例如: 陶氏化学公司的 DER 732 及 736)、亚油酸二聚体的二缩水甘油酯 (diglycidyl ester of linoleic dimer acid) (例如: 壳牌化学公司的 Epon 871 及 872) 及双酚的二缩水甘油酯 (diglycidyl ester of a bisphenol), 其中芳香环 (aromatic ring) 是藉由一长脂肪链 (long aliphatic chain) 连接 (例如: 莫贝化学公司 (Mobay Chemical company) 的勒库塞穆 (Lekutherm) X-80)。

[0029] 此外, 上述具有多个功能团的热固型树脂可选自陶氏化学公司的 DEN4875 (其是一固态酚醛清漆环氧树脂, solid epoxy novolac resin)、壳牌化学公司的 Epon 1031 (其是一四官能基固态环氧树脂, tetrafunctional solid epoxy resin) 及西巴-盖吉 (Ciba-Geigy) 公司的爱牢达 (Araldite) MY 720 (N, N, N', N' -四缩水甘油基-4,4' -亚甲基双苯胺 (N, N, N', N' -tetraglycidyl-4,4' -methylenebisbenzenamine)。另, 双官能基环氧树脂 (difunctional epoxy resin, 其是一双环氧化物) 可选自壳牌化学公司的 HPT1071 (是一固态树脂, N, N, N', N' -四缩水甘油基-a, a' -双 (4-氨基苯基) 对-二异丙基苯 (N, N, N', N' -tetraglycidyl-a, a' -bis(4-aminophenyl) p-diisopropylbenzene))、HPT 1079 (是一固态双酚-9-芴的二缩水甘油醚 (diglycidyl ether of bisphenol-9-fluorene)) 或西巴-盖吉 (Ciba-Geigy) 公司的爱牢达 (Araldite) 0500/0510 (对氨基苯酚的三缩水甘油醚 (triglycidylether

ofpara-aminophenol))。

[0030] 用于本发明的该固化剂可选自间苯二酰肼 (isophthaloyl dihydrazide)、二苯甲酮四甲酸二酐 (benzophenone tetracarboxylic dianhydride)、二乙基甲苯二胺 (diethyltoluene diamine)、3,5-二甲硫基-2,4-甲苯二胺 (3,5-dimethylthio-2,4-toluene diamine)、二氰二胺 (dicyandiamide, 可取自美国氰胺 (American Cyanamid) 公司的柯若藻 (Curazol) 2PHZ) 或 DDS (二氨基二苯砜 (diaminodiphenyl sulfone), 可取自西巴-盖吉 (Ciba-Geigy) 公司的卡尔库乐 (Calcure))。该固化剂亦可选自一取代二氰二胺 (substituted dicyandiamides, 例如 2,6-二甲苯基双胍 (2,6-xylenyl biguanide))、一固态聚酰胺 (solid polyamide, 例如: 西巴-盖吉 (Ciba-Geigy) 公司的 HT-939 或太平洋安可 (Pacific Anchor) 公司的安可米 (Ancamine) 2014AS)、一固态芳香胺 (solid aromatic amine, 例如: 壳牌化学公司的 HPT 1061 及 1062)、一固态酐硬化剂 (solid anhydride hardener, 例如: 苯均四甲酸二酐 (pyromellitic dianhydride; PMDA))、一酚醛树脂硬化剂 (phenolic resin hardener, 例如: 聚对羟基苯乙烯 (poly(p-hydroxy styrene)、咪唑 (imidazole)、2-苯基-2,4-二羟基甲基咪唑 (2-phenyl-2,4-dihydroxymethylimidazole) 及 2,4-二氨基-6[2'-甲基咪唑基(1)]乙基-s-三嗪异氰酸酯加合物 (2,4-diamino-6[2'-methylimidazolyl(1)]ethyl-s-triazine isocyanate adduct)、三氟化硼 (boron trifluoride) 及一胺络合物 (amine complex, 例如: 太平洋安可 (Pacific Anchor) 公司的安可 (Anchor) 1222 及 1907) 及三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (trimethylol propane triacrylate)。

[0031] 针对该热固型环氧树脂而言,一较佳的固化剂是上述的二氰二胺,且可配合一固化加速剂 (curing accelerator) 使用。常用的固化加速剂包含脲 (urea) 或脲化合物 (urea compound)。例如: 3-苯基-1,1-二甲基脲 (3-phenyl-1,1-dimethylurea)、3-(4-氯苯基)-1,1-二甲基脲 (3-(4-chlorophenyl)-1,1-dimethyl urea)、3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲 (3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethyl urea)、3-(3-氯-4-甲基苯基)-1,1-二甲基脲 (3-(3-chloro-4-methylphenyl)-1,1-dimethyl urea) 及咪唑 (例如: 2-十七烷基咪唑 (2-heptadecylimidazole)、1-氰基乙基-2-苯基咪唑-偏苯三酸酯 (1-cyanoethyl-2-phenylimidazole-trimellitate) 或 2-[β-{2'-甲基咪唑基-(1')}]乙基-4,6-二氨基-s-三嗪 (2-[.beta.-{2'-methylimidazolyl-(1')}]ethyl-4,6-diamino-s-triazine))。

[0032] 若该热固型环氧树脂是一氨基甲酸酯 (urethane), 则该固化剂可使用一封闭型异氰酸酯 (blocked isocyanate) (例如: 烷基酚封闭型异氰酸酯 (alkyl phenolblocked isocyanate), 其可取自莫贝公司 (Mobay Corporation) 的戴斯坎普 (Desmocap) 11A) 或一酚封闭型聚异氰酸酯加成物 (phenol blocked polyisocyanate adduct) (例如: 莫贝公司 (Mobay Corporation) 的莫杜 (Mondur) S)。若该热固型环氧树脂是一不饱和聚酯树脂 (unsaturated polyester resin), 则该固化剂可使用一过氧化物 (peroxide) 或其它自由基催化剂 (free radical catalyst), 例如: 过氧化二异丙苯 (dicumyl peroxide)、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷 (2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane)、过氧化叔丁基异丙苯 (t-butyl cumyl peroxide) 及 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己炔-3 (2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexyne-3)。此外, 该不饱和聚酯树脂可利

用放射线照射 (irradiation, 例如 : 紫外线照射、高能电子束照射或 γ 辐射) 以产生交联。

[0033] 某些热固型环氧树脂不需使用固化剂即可固化。例如 : 若该热固型环氧树脂是一双马来酰亚胺 (bismaleimide, BMI), 则该双马来酰亚胺将于一高温下产生交联且一固化剂 (co-curing agent), 例如 0,0' - 二烯丙基双酚 A (0,0' -diallyl bisphenol A), 可一起添加使得已固化的双马来酰亚胺更加坚韧。

[0034] 上述可利用过氧化物交联剂 (peroxide crosslinking agent)、高能电子束或 γ 辐射以产生交联的树脂, 较佳地可以添加不饱和交联帮助剂 (unsaturated crosslinking aid), 例如 : 三聚异氰酸三烯丙酯 (triallyl isocyanurate, TAIC)、三聚氰酸三烯丙酯 (triallyl cyanurate, TAC) 或三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (trimethylol propane triacrylate, TMPTA)。

[0035] 上述的导热填料于其它实施例中可选自一氮化物或一氧化物。该氮化物可以使用氮化锆、氮化硼、氮化铝或氮化硅。该氧化物可以使用氧化铝、氧化镁、氧化锌或二氧化钛。

[0036] 本发明另一实施例中, 高分子材料的成分包含热塑型塑料和热固型环氧树脂, 其中热塑型塑料占该高分子材料的体积百分比介于 3% 至 30% 之间。上述的热塑型塑料可为一超高分子量苯氧基树脂, 其中该超高分子量苯氧基树脂的分子量可大于 30000。热塑型塑料亦可包含一羟基 - 苯氧基树脂醚高分子结构, 其中该羟基 - 苯氧基树脂醚高分子结构可由双环氧化物与双官能基物种经聚合反应而成。该热塑型塑料又可分别由液态环氧树脂与双酚 A、液态环氧树脂与二价酸、液态环氧树脂与胺类等方式反应而成。

[0037] 上述的热固型环氧树脂可包含未固化的液态环氧树脂、聚合环氧树脂、酚醛环氧树脂或双酚 A 树脂。热固型环氧树脂亦可由多种环氧树脂混合而成, 其中, 至少包括末端环氧官能基的环氧树脂、侧链型环氧官能基、或四官能基的环氧树脂或其组合物, 且该热固型环氧树脂占该高分子材料的体积百分比介于 70% 至 97% 之间。该固化剂用以在固化温度下固化该热固型环氧树脂, 其中该固化温度高于 80°C。侧链型环氧官能基的环氧树脂可采用南亚塑料公司 (NAN YA Plastic corporation) NPCN 系列 (例如 NPCN-703) 或长春石化集团 (Chang Chun Group) BNE-200。

[0038] 同样地, 该导热填料可包含一种或多种陶瓷粉末, 陶瓷粉末可选自氮化物、氧化物或前述氮化物与前述氧化物的混合物。该氮化物可以使用氮化锆、氮化硼、氮化铝或氮化硅。该氧化物可以使用氧化铝、氧化镁、氧化锌、二氧化硅或二氧化钛。一般而言, 氧化物的导热性较差, 而氮化物则填充量不高, 因此若同时混合氧化物及氮化物, 可具互补效果。

[0039] 举例而言, 绝缘材料可利用以下方法制成 : 绝缘材料的混掺首先将包含该热塑型塑料及该热固型环氧树脂的高分子材料以 200°C 加热混合大约 30 分钟以生成一均匀胶体。之后加入导热填料于该均匀胶体后混合均匀以形成一均匀橡胶状材料, 再将固化剂 (二氰二胺 ; Dicy) 与加速剂于高于 80°C 温度下加入该均匀橡胶状材料, 以形成一绝缘材料, 其中该均匀橡胶状材料具交互穿透结构 (inter-penetrating network), 且由于该热塑型塑料与该热固型环氧树脂彼此互溶且呈均匀相 (homogeneous), 藉此使得该导热填料均匀散布于该交互穿透结构中, 以达到最佳的导热效果。

[0040] 因热塑型塑料的特性使该导热电绝缘材料可以经由热塑型塑料制程成形, 又因含有热固型塑料, 在高温下得以固化交联, 而形成一热塑型塑料与热固型塑料交互穿透的结构, 此结构不但可以有耐高温不变型的热固型塑料特性, 又拥有强韧不易脆裂的热塑型塑

料的特性,并可与金属电极或基板产生强力接着。

[0041] 表二是本发明的绝缘材料组成的实施例,其中热塑型塑料是采用酚醛树脂,其体积百分比介于3%~30%。热固型环氧树脂包含双酚A环氧树脂及多官能基环氧树脂。多官能基环氧树脂包含侧链型环氧官能基的环氧树脂及四官能基环氧树脂。导热填料则包含氧化铝,或另外加入氮化硼及氮化铝,其总体积百分比介于40%~70%之间。本实施例中,固化剂是采用Dicy(二氰二胺)。由表二可知,另外添加氮化铝的例4和例5所制成的绝缘材料具有较高的导热率。例1至例5均有相当优良的绝缘耐电压特性,且均通过于2大气压、121℃温度经48小时的高压高湿测试。另外,于氧化铝中另添加氮化硼或氮化铝者(例4和例5),可大幅提高导热率。

[0042] 表二

[0043]

		例 1	例 2	例 3	例 4	例 5
材料组成	双酚 A 环氧树脂	12	24	23	23	23
[vol%]	多官能基环氧树脂	8	10	13	16	16
	酚醛树脂	30	8	6	3	3
	氧化铝	50	58	58	53	53
	氮化硼	0	0	0	0	5
	氮化铝	0	0	0	5	0
	固化剂	Dicy (二氰二胺)	Dicy (二氰二胺)	Dicy (二氰二胺)	Dicy (二氰二胺)	Dicy (二氰二胺)
物理特性	导热率 (W/Mk)	1.5	1.8	1.8	4.5	3.9
	玻璃转移温度	105	130	140	150	150
	剥离力(kg/cm)	1.85	1.82	1.86	1.61	1.52
	绝缘耐电压 (KV/mm)	52	48	51	50	55
	高压高湿测试 (48 小时)	通过	通过	通过	通过	通过

[0044] 另表三显示相关对照例组,其中绝缘材料是采用与表一相同的材料,但其中成分比例不同。例6作为导热填料的氮化铝的体积百分比很高(42%),其虽然具良好的导热率,但由于氮化铝于高压高湿环境下容易形成氧化铝并释放出氨气,导致其并未通过前述48小时的高压高湿测试。因此,氮化铝的比例有一定限制。氮化硼虽具有良好的导热率,但由于氮化硼为片状结构,并具有极佳的润滑性,添加量过多时将造成剥离力大幅下降。因此氮化硼的添加的比例有一定限制。

[0045] 表三(表二的对照组)

[0046]

		例 6	例 7
材料组成	双酚 A 环氧树脂	32	25
[vol%]	多官能基环氧树脂	14	11
	酚醛树脂	12	10
	氧化铝	0	0
	氮化硼	0	54
	氮化铝	42	0
	固化剂	Dicy (二氰二胺)	Dicy (二氰二胺)
物理特性	导热率	3.9 W/mK	1.8W/mK
	玻璃转移温度	130	130
	剥离力(kg/cm)	1.81	0.8
	绝缘耐电压(KV/mm)	50	48
	高压高湿测试(48 小时)	未通过	通过

[0047]

[0048] 类似图 2 所示,可以上述导热电绝缘高分子材料亦制成散热基板,其亦可于该导热电绝缘高分子材料层与该第一和第二金属层的接口形成微粗糙面,使得该微粗糙面包含复数个瘤状突出物。一实施例中,该散热基板的厚度大于 0.1mm,且可耐大于 500 伏特的电压。

[0049] 于进行上述热压合制程时,该绝缘材料因已具交互穿透结构,故不会发生分层的现象。该金属层的材料选自铜、铝、镍、铜合金、铝合金、镍合金、铜镍合金及铝铜合金。该绝缘材料的外观呈现橡胶状(非树脂浆状)因而具有方便储存、加工的特性。此外,该绝缘材料亦可利用一般使用于热塑型塑料的加工方法加以加工,藉此提高其可加工性。

[0050] 本发明的技术内容及技术特点已揭示如上,然而熟悉本项技术的人士仍可能基于本发明的教导及揭示而作种种不背离本发明精神的替换及修饰。因此,本发明的保护范围应不限于实施例所揭示者,而应包括各种不背离本发明的替换及修饰,并为以下的申请专利范围所涵盖。

[0051] 【主要组件符号说明】

[0052] 10 散热基板

[0053] 11 金属箔

[0054] 12 绝缘导热材料层

[0055] 20 散热基板

[0056] 21 第一金属层

[0057] 22 第二金属层

[0058] 23 导热电绝缘高分子材料层

[0059] 24 交互穿透结构

[0060] 25 微粗糙面

[0061] 26 瘤状突出物。

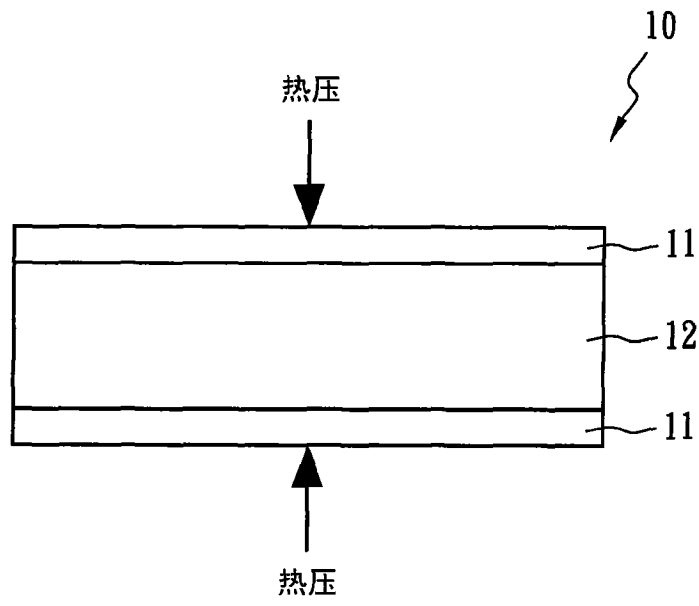


图 1

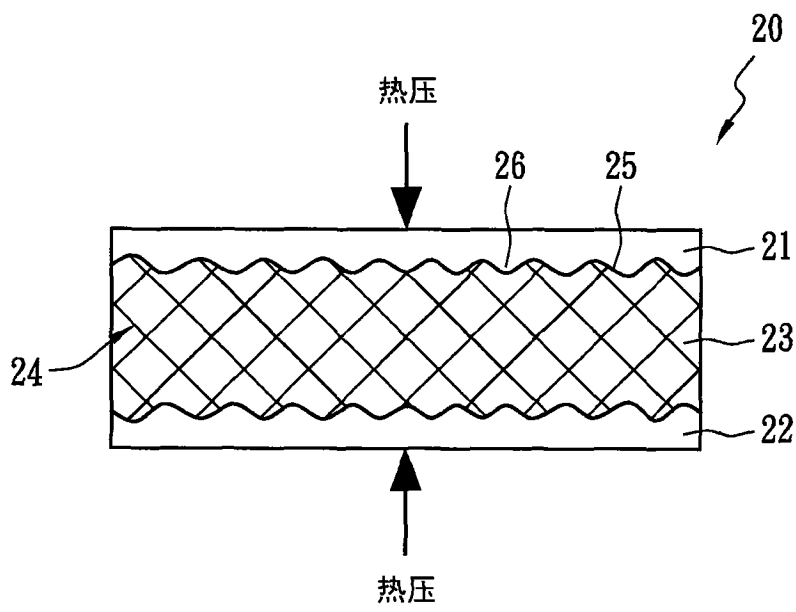


图 2