



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119384723 A

(43) 申请公布日 2025. 01. 28

(21) 申请号 202280095613.0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2022.12.23

H01L 23/36 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

H01L 23/373 (2006.01)

2024.10.31

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/047751 2022.12.23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/134904 JA 2024.06.27

(71) 申请人 株式会社力森诺科

地址 日本

(72) 发明人 里卡多·米佐古奇·戈歌尔

高桥信行 小船美香

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

专利代理师 白丽

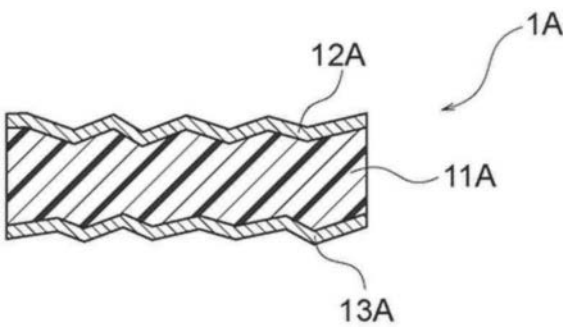
权利要求书1页 说明书23页 附图3页

(54) 发明名称

导热片、散热装置以及导热片的制造方法

(57) 摘要

一种导热片,其具备:导热层,所述导热层含有选自鳞片状粒子、椭圆体状粒子以及棒状粒子中的至少1种石墨粒子(A),在为上述鳞片状粒子的情况下面方向沿导热层的厚度方向取向,在为上述椭圆体状粒子的情况下长轴方向沿导热层的厚度方向取向,在为上述棒状粒子的情况下长轴方向沿导热层的厚度方向取向;和黏合层,所述黏合层包含树脂成分和导热性填料,所述黏合层位于上述导热层的主表面的至少一部分上。



1. 一种导热片,其具备:

导热层,所述导热层含有选自鳞片状粒子、椭圆体状粒子以及棒状粒子中的至少1种石墨粒子(A),在为所述鳞片状粒子的情况下面方向沿所述导热层的厚度方向取向,在为所述椭圆体状粒子的情况下长轴方向沿所述导热层的厚度方向取向,在为所述棒状粒子的情况下长轴方向沿所述导热层的厚度方向取向;和

黏合层,所述黏合层包含树脂成分及导热性填料,所述黏合层位于所述导热层的主表面的至少一部分上。

2. 根据权利要求1所述的导热片,其中,所述树脂成分包含选自固化性的树脂成分、压敏胶黏性的树脂成分以及热塑性的树脂成分中的至少1种。

3. 根据权利要求2所述的导热片,其中,所述树脂成分为固化性的树脂成分,所述黏合层为经半固化的状态。

4. 根据权利要求1~权利要求3中任一项所述的导热片,其中,所述树脂成分包含热塑性的树脂成分。

5. 根据权利要求1~权利要求4中任一项所述的导热片,其中,所述热塑性的树脂成分包含热塑性环氧树脂。

6. 根据权利要求1~权利要求5中任一项所述的导热片,其中,所述导热性填料为选自银、铜、铝、氧化铝、氢氧化铝、氧化镁、氧化铍、氮化硼、氮化铝、氮化硅、碳化硅、二氧化硅、氟化铝、氟化钙以及氧化锌中的至少1种粒子。

7. 根据权利要求6所述的导热片,其中,所述导热性填料为银粒子。

8. 根据权利要求1~权利要求7中任一项所述的导热片,其中,所述导热性填料的含有率相对于所述黏合层总量为70质量%~99质量%。

9. 根据权利要求1~权利要求8中任一项所述的导热片,其中,所述黏合层的平均厚度为 $2\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$ 。

10. 一种散热装置,其具备发热体、散热体、以及配置于所述发热体及所述散热体之间的权利要求1~权利要求9中任一项所述的导热片,

其中,所述黏合层位于所述导热层的位于所述发热体侧的主表面以及位于所述散热体侧的主表面中的至少一个主表面的至少一部分上。

11. 一种散热装置,其具备发热体、散热体、以及配置于所述发热体及所述散热体之间的权利要求1~权利要求9中任一项所述的导热片,

其中,在所述发热体与所述导热片的界面以及所述散热体与所述导热片的界面中的至少一个界面上,按照气体区域的面积相对于测定区域的面积的比例计算的空隙率为0%~25%。

12. 一种导热片的制造方法,其为制造权利要求1~权利要求9中任一项所述的导热片的导热片的制造方法,

所述导热片的制造方法具有:

准备含有所述石墨粒子(A)的组合物的工序;

使用所述组合物形成所述导热层的工序;以及

在所述导热层的主表面的至少一部分上形成黏合层的工序。

导热片、散热装置以及导热片的制造方法

技术领域

[0001] 本公开涉及导热片、散热装置以及导热片的制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,使用多层配线板的半导体封装中的配线及电子部件的搭载密度的高密度化导致的发热量增大,并且半导体元件的高度集成化导致的每单位面积的发热量增大,期望提高自半导体封装的散热性。

[0003] 通常简便地使用通过在半导体封装等发热体与铝、铜等散热体之间夹持导热润滑脂或导热片并使其密合而散热的散热装置。通常,与导热润滑脂相比,导热片在组装散热装置时的作业性方面更优异。

[0004] 近年来,CPU(中央处理装置,Central Processing Unit)的芯片存在由于多核化以及多芯片化而大面积化的倾向。此外,还存在发热体CPU与散热体的压接压力降低的倾向。因此,要求导热片在压接时具有柔软性。此外,要求导热片具有即使由于芯片高低差而使导热片变厚也为低热阻的优异导热性。

[0005] 作为导热片,还已知有填充有导热性填料的树脂片。作为填充有导热性填料的导热性优异的树脂片,提出了选择高导热性的无机粒子作为导热填料、进而使无机粒子相对于片材面垂直地取向的树脂片。

[0006] 例如提出有导热性填料(氮化硼)在与片材面基本垂直的方向上取向的导热片(例如参照专利文献1)、以及分散在凝胶状物质中的碳纤维相对于片材面垂直地取向的结构的导热片(例如参照专利文献2)。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2002-26202号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2001-250894号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的技术问题

[0012] 专利文献1以及2中研究了通过使导热性填料、碳纤维等沿相对于片材面垂直的方向取向从而抑制热阻的方法。为了应对伴随半导体的高性能化以及大型化的发热量增大,期望导热片更进一步的低热阻化。因此,优选在考虑除导热片中所含有的导热性填料、碳纤维等的取向以外的手段的基础上实现低热阻化。

[0013] 本发明的一个方式的目的在于提供热阻小的导热片、具备该导热片的散热装置以及可以制造热阻小的导热片的导热片的制造方法。

[0014] 用于解决技术问题的手段

[0015] 为了解决上述技术问题的具体的手段包含以下方式。

[0016] <1>一种导热片,其具备:

[0017] 导热层,所述导热层含有选自鳞片状粒子、椭圆体状粒子以及棒状粒子中的至少1种石墨粒子(A),在为上述鳞片状粒子的情况下面方向沿上述导热层的厚度方向取向,在为上述椭圆体状粒子的情况下长轴方向沿上述导热层的厚度方向取向,在为上述棒状粒子的情况下长轴方向沿上述导热层的厚度方向取向;和

[0018] 黏合层,所述黏合层包含树脂成分及导热性填料,所述黏合层位于所述导热层的主表面的至少一部分上。

[0019] <2>根据<1>所述的导热片,其中,上述树脂成分包含选自固化性的树脂成分、压敏胶黏性的树脂成分以及热塑性的树脂成分中的至少1种。

[0020] <3>根据<2>所述的导热片,其中,上述树脂成分为固化性的树脂成分,上述黏合层为经半固化的状态。

[0021] <4>根据<1>~<3>中任一项所述的导热片,其中,上述树脂成分包含热塑性的树脂成分。

[0022] <5>根据<1>~<4>中任一项所述的导热片,其中,上述热塑性的树脂成分包含热塑性环氧树脂。

[0023] <6>根据<1>~<5>中任一项所述的导热片,其中,上述导热性填料为选自银、铜、铝、氧化铝、氢氧化铝、氧化镁、氧化铍、氮化硼、氮化铝、氮化硅、碳化硅、二氧化硅、氟化铝、氟化钙以及氧化锌中的至少1种粒子。

[0024] <7>根据<6>所述的导热片,其中,上述导热性填料为银粒子。

[0025] <8>根据<1>~<7>中任一项所述的导热片,其中,上述导热性填料的含有率相对于所述黏合层总量为70质量%~99质量%。

[0026] <9>根据<1>~<8>中任一项所述的导热片,其中,上述黏合层的平均厚度为 $2\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$ 。

[0027] <10>一种散热装置,其具备发热体、散热体、以及配置于所述发热体及所述散热体之间的<1>~<9>中任一项所述的导热片,

[0028] 其中,上述黏合层位于上述导热层的位于上述发热体侧的主表面以及位于上述散热体侧的主表面中的至少一个主表面的至少一部分上。

[0029] <11>一种散热装置,其具备发热体、散热体、以及配置于上述发热体及上述散热体之间的<1>~<9>中任一项所述的导热片,

[0030] 其中,在上述发热体与上述导热片的界面以及上述散热体与上述导热片的界面中的至少一个界面上,按照气体区域的面积相对于测定区域的面积的比例计算的空隙率为0%~25%。

[0031] <11>一种导热片的制造方法,其为制造<1>~<9>中任一项所述的导热片的导热片的制造方法,

[0032] 上述导热片的制造方法具有:准备含有上述石墨粒子(A)的组合物的工序;使用上述组合物形成上述导热层的工序;以及在上述导热层的主表面的至少一部分上形成黏合层的工序。

[0033] 发明的效果

[0034] 根据本公开,能够提供热阻小的导热片、具备该导热片的散热装置以及可以制造热阻小的导热片的导热片的制造方法。

附图说明

[0035] 图1是本发明的一个实施方式的导热片的示意性结构图。

[0036] 图2是本发明的一个实施方式的发热体为半导体芯片、散热体为散热器的散热装置的示意性截面图。

[0037] 图3是本发明的一个实施方式的散热装置中组装的导热片的示意性结构图。

[0038] 图4是表示实施例1~2以及比较例1中利用图像解析得到的界面的状态的图。

[0039] 图5是表示实施例3~7以及比较例2~4中利用图像解析得到的界面的状态的图。

具体实施方式

[0040] 以下,详细地说明用于实施本发明的实施方式。但本发明不限于以下的实施方式。以下的实施方式中,除特别明示的情况外,其构成要素(也包括要素步骤等)不是必须的。数值及其范围也一样,不限制本发明。

[0041] 本公开的用语“工序”除包括独立于其它工序的工序之外,还包括在不能与其它工序明确区分的情况下只要能够实现该工序的目的的该工序。

[0042] 本公开中用“~”表示的数值范围中包含“~”的前后记载的数值分别作为最小值以及最大值。

[0043] 在本公开中分段记载的数值范围中,一个数值范围中记载的上限值或下限值可以替换为其它的分段记载的数值范围的上限值或下限值。另外,本公开中记载的数值范围中,该数值范围的上限值或下限值也可以替换为实施例中示出的值。

[0044] 本公开中,各成分可以包含多种相当于其的物质。组合物中存在多种相当于各成分的物质,的情况下,各成分的含有率或含量只要没有特别的限定则是指组合物中存在的该多种物质的合计的含有率或含量。

[0045] 本公开中,相当于各成分的粒子也可以含有多种。组合物中存在多种相当于各成分的粒子的情况下,各成分的粒径只要没有特别的限定则是指组合物中存在的该多种粒子的混合物的值。

[0046] 本公开的用语“层”或“膜”除包括在观察该层或膜所存在的区域时在整个该区域形成的情况之外,还包含仅在该区域的一部分形成的情况。

[0047] 本公开中的用语“层叠”表示将层进行重叠,两个以上的层可以是结合在一起,两个以上的层也可以是可装卸的。

[0048] (导热片)

[0049] 本公开的导热片具备:导热层,所述导热层含有选自鳞片状粒子、椭圆体状粒子以及棒状粒子中的至少1种石墨粒子(A),在为上述鳞片状粒子的情况下面方向沿上述导热层的厚度方向取向,在为上述椭圆体状粒子的情况下长轴方向沿上述导热层的厚度方向取向,在为上述棒状粒子的情况下的长轴方向沿上述导热层的厚度方向取向;和黏合层,所述黏合层包含树脂成分和导热性填料,所述黏合层位于上述导热层的主表面的至少一部分上。

[0050] 可以认为,本公开的导热片通过具备石墨粒子(A)沿导热层的厚度方向取向的导热层,从而厚度方向的导热性优异,显示低的热阻。

[0051] 进而可以认为,导热片通过具备包含石墨粒子(A)的导热层并且还具备上述的黏

合层,从而显示更低的热阻。推测其理由如下所述。需要说明的是,本公开不受以下推测的限定。石墨粒子(A)沿导电层的厚度方向取向的导热片在与被黏合体接触的表面存在凹凸,热阻的大部分来源于导热片和与导热片接触的发热体、散热体等被黏合体的接触产生的间隙引起的阻力(也称作“接触热阻”)。本公开的导热片通过在导热层的主表面的至少一部分上配置包含树脂成分和导热性填料的黏合层,在加热压接导热片与发热体、散热体等被黏合体时,由于热、压力等,黏合层发生软化、变形等。通过黏合层发生软化、变形等,加热压接导热片与被黏合体时产生的间隙(例如来源于导热片的凹凸的间隙)被该黏合层填埋。由此,导热片与被黏合体的间隙减少,并且借助黏合层使导热片与被黏合体密合,因此,接触热阻大幅降低。

[0052] 发热体、散热体等被黏合体的表面存在凹凸的情况下,也容易产生接触热阻。这种情况下,通过调整导热片中所含的导热性填料等的取向的方法难以降低热阻。另一方面,通过使用本公开的导热片,能够借助黏合层使导热片与表面存在凹凸的被黏合体密合。此时,加热压接导热片与被黏合体时产生的间隙(例如来源于被黏合体的凹凸的间隙)被黏合层填埋,因此接触热阻大幅降低。

[0053] 本公开的导热片所含的导热层至少包含石墨粒子(A),还可以在发挥本公开的效果的范围内包含后述的成分。以下,说明本公开的导热层中所用的材料。

[0054] <石墨粒子(A)>

[0055] 导热片所含的导热层中含有石墨粒子(A)。可以认为,石墨粒子(A)主要作为高导热性填料发挥作用。石墨粒子(A)为选自鳞片状粒子、椭圆体状粒子以及棒状粒子中的至少1种。此外,石墨粒子(A)在为鳞片状粒子的情况下面方向沿导热层的厚度方向取向,在为椭圆体状粒子的情况下长轴方向沿导热层的厚度方向取向,以及在为棒状粒子的情况下长轴方向沿导热层的厚度方向取向。此外,优选的是,石墨粒子(A)晶体中的六元环面在为鳞片状粒子的情况下沿面方向取向,在为椭圆体状粒子的情况下沿长轴方向取向,以及在为棒状粒子的情况下沿长轴方向取向。六元环面是指六方晶系中形成了六元环的面,即(0001)晶面。

[0056] 石墨粒子(A)的形状更优选为鳞片状。通过选择鳞片状的石墨粒子,具有导热性进一步提高的倾向。认为这是因为,例如鳞片状的石墨粒子在导热层中更容易沿规定的方向取向。

[0057] 可以通过X射线衍射测定来确认石墨粒子(A)的晶体中的六元环面是否沿鳞片状粒子的面方向、椭圆体状粒子的长轴方向或者棒状粒子的长轴方向取向。具体地,石墨粒子(A)的晶体中的六元环面的取向方向通过以下的方法确认。

[0058] 首先,制作石墨粒子(A)的鳞片状粒子的面方向、椭圆体状粒子的长轴方向或者棒状粒子的长轴方向沿片材的面方向取向的测定用试样片材。作为测定用试样片材的具体的制作方法,例如可以列举出以下的方法。

[0059] 将树脂和相对于树脂为10体积%以上的量的石墨粒子(A)的混合物片材化。其中,所用的“树脂”只要是不出现妨碍X射线衍射的峰的材料并且可以形成为片状物的材料,就没有特别的限制。具体地,可以使用丙烯酸橡胶、NBR(丙烯腈丁二烯橡胶)、SIBS(苯乙烯-异丁烯-苯乙烯共聚物)等具有作为粘合剂的凝聚力的非晶树脂。

[0060] 将该混合物的片材压制到为原来的厚度的1/10以下,将多张压制后的片材层叠形

成层叠体。重复3次以上的将该层叠体进一步压到1/10以下的操作,得到测定用试样片材。通过该操作,测定用试样片材中,石墨粒子(A)在为鳞片状粒子的情况下成为面方向沿测定用试样片材的面方向取向的状态,在为椭圆体状粒子的情况下成为长轴方向沿测定用试样片材的面方向取向的状态,以及在为棒状粒子的情况下成为长轴方向沿测定用试样片材的面方向取向的状态。

[0061] 对如上所述地制作的测定用试样片材的表面进行X射线衍射测定。测定在 $2\theta=77^\circ$ 附近出现的与石墨的(110)面对应的峰的高度 H_1 和在 $2\theta=27^\circ$ 附近出现的与石墨的(002)面对应的峰的高度 H_2 。这样制作的测定用试样片材的 H_1 除以 H_2 得到的值为 $0\sim 0.02$ 。

[0062] 由此,“石墨粒子(A)的晶体中的六元环面在为鳞片状粒子的情况下沿面方向取向,在为椭圆体状粒子的情况下沿长轴方向取向,以及在为棒状粒子的情况下沿长轴方向取向”是指,对含有石墨粒子(A)的片材的表面进行X射线衍射测定,将在 $2\theta=77^\circ$ 附近出现的与石墨粒子(A)的(110)面对应的峰的高度除以在 $2\theta=27^\circ$ 附近出现的与石墨粒子(A)的(002)面对应的峰的高度得到的值为 $0\sim 0.02$ 的状态。

[0063] 本公开中,X射线衍射测定在以下的条件下进行。

[0064] 装置:例如Burker AXS Corporation“D8DISCOVER”

[0065] X射线源:波长 1.5406nm 的 $\text{CuK}\alpha$ 、 40kV 、 40mA

[0066] 步长(测定步幅宽度): 0.01°

[0067] 步长时间(step time):720秒

[0068] 其中,“石墨粒子在为鳞片状粒子的情况下面方向沿导热层的厚度方向取向,在为椭圆体状粒子的情况下长轴方向沿导热层的厚度方向取向,以及在为棒状粒子的情况下的长轴方向沿导热层的厚度方向取向”是指,在为鳞片状粒子的情况下面方向与导热层的表面(主表面)形成的角度(以下也称作“取向角度”)为 60° 以上,在为椭圆体状粒子的情况下长轴方向与导热层的表面(主表面)形成的角度(以下也称作“取向角度”)为 60° 以上,以及在为棒状粒子的情况下长轴方向与导热层的表面(主表面)形成的角度(以下也称作“取向角度”)为 60° 以上。取向角度优选为 80° 以上,更优选为 85° 以上,进一步优选为 88° 以上。

[0069] 取向角度是用SEM(扫描型电子显微镜)观察导热层的截面、对于任意的50个石墨粒子(A)测定在为鳞片状粒子的情况下的面方向、在为椭圆体状粒子的情况下的长轴方向、以及在为棒状粒子的情况下的长轴方向与导热层表面(主表面)形成的角度(取向角度)时的平均值。

[0070] 石墨粒子(A)的粒径没有特别的限定。石墨粒子(A)的平均粒径优选以质均粒径计为导热层的平均厚度的 $1/2$ 以上且平均厚度以下。若石墨粒子(A)的质均粒径为导热层的平均厚度的 $1/2$ 以上,则导热层中可形成有效的导热通路,具有热传导率提高的倾向。若石墨粒子(A)的质均粒径为导热层的平均厚度以下,则能够抑制石墨粒子(A)从导热层的表面突出,具有导热层的表面的密合性优异的倾向。

[0071] 按照在为鳞片状粒子的情况下的面方向、在为椭圆体状粒子的情况下的长轴、以及在为棒状粒子的情况下的长轴方向沿厚度方向取向的方式制作导热层的方法没有特别的限定,例如可以使用日本特开2008-280496号公报记载的方法。具体地,可以使用下述方法:使用组合物制作片材,将该片材层叠制作层叠体,将该层叠体的侧端面(例如按照相对于从层叠体的主表面出来的法线为 $0^\circ\sim 30^\circ$ 的角度)进行切片的方法(以下也称作“层叠切

片法”)。

[0072] 此外,使用上述层叠切片法的情况下,作为原料使用的石墨粒子(A)的粒径优选以质均粒径计为导热层的平均厚度的1/2倍以上,也可以超过平均厚度。作为原料使用的石墨粒子(A)的粒径也可以超过导热层的平均厚度的原因在于,例如即使含有粒径超过导热层的平均厚度的石墨粒子(A),由于是连同石墨粒子(A)一起切片来形成导热层,因此结果石墨粒子(A)不会从导热层的表面突出。此外,这样连同石墨粒子(A)一起切片时,产生大量贯通导热层的厚度方向的石墨粒子(A),可形成极为有效的导热通路,具有导热性进一步提高的倾向。

[0073] 使用层叠切片法的情况下,作为原料使用的石墨粒子(A)的粒径更优选以质均粒径计为导热层的平均厚度的1倍~5倍,进一步优选为2倍~4倍。若石墨粒子(A)的质均粒径为导热层的平均厚度的1倍以上,则可进一步形成有效的导热通路,导热性进一步提高。若为导热层的平均厚度的5倍以下,则能够抑制石墨粒子(A)在表面部分所占的面积变得过大,能够抑制密合性的降低。

[0074] 石墨粒子(A)的质均粒径(D50)使用应用了激光衍射/散射法的激光衍射式粒度分布装置(例如日机装株式会社“Microtrac Series MT3300”)测定,从小粒径侧描绘质量累积粒度分布曲线的情况下对应于质量累积达到50%的粒径。

[0075] 导热层还可以含有除鳞片状粒子、椭圆体状粒子以及棒状粒子以外的石墨粒子,可以含有球状石墨粒子、人造石墨粒子、薄片化石墨粒子、酸处理石墨粒子、膨胀石墨粒子、碳纤维薄片等。

[0076] 作为石墨粒子(A),优选为鳞片状粒子,从容易得到结晶度高且大粒径的鳞片的观点出发,优选将片材化的膨胀石墨粉碎得到的鳞片状的膨胀石墨粒子。

[0077] 例如从导热性与密合性的平衡的观点出发,导热层中的石墨粒子(A)的含有率优选为15体积%~50体积%,更优选为20体积%~45体积%,进一步优选为25体积%~40体积%。

[0078] 若石墨粒子(A)的含有率为15体积%以上,则具有导热性提高的倾向。此外,若石墨粒子(A)的含有率为50体积%以下,则具有能够抑制压敏胶黏性以及密合性的降低的倾向。

[0079] 此外,导热层含有除鳞片状粒子、椭圆体状粒子以及棒状粒子以外的石墨粒子的情况下,优选石墨粒子整体的含有率为上述范围。

[0080] 石墨粒子(A)的含有率(体积%)是通过下式求出的值。

[0081] 石墨粒子(A)的含有率(体积%) = $[(Aw/Ad) / \{(Aw/Ad) + (Xw/Xd)\}] \times 100$

[0082] Aw:石墨粒子(A)的质量组成(质量%)

[0083] Xw:其它任意成分的质量组成(质量%)

[0084] Ad:石墨粒子(A)的密度(本公开中以Ad为2.1进行计算)

[0085] Xd:其它任意成分的密度

[0086] <在25℃下呈液态的成分(B)>

[0087] 本公开的导热片所含的导热层中还可以含有在25℃下呈液态的成分(以下也称作“液态成分(B)”)。本公开中,“在25℃下呈液态”是指在25℃下显示流动性和粘性、并且表示粘性的尺度的粘度在25℃下为0.0001Pa·s~1000Pa·s的物质。本公开中的“粘度”定义为

在25℃下使用流变仪以 5.0s^{-1} 的剪切速度测定时的值。详细而言,“粘度”是使用安装有锥板(直径40mm,锥角 0°)的旋转式剪切粘度计在温度25℃下测定的剪切粘度。

[0088] 液态成分(B)的25℃下的粘度优选为 $0.001\text{Pa}\cdot\text{s}\sim 100\text{Pa}\cdot\text{s}$,更优选为 $0.01\text{Pa}\cdot\text{s}\sim 10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

[0089] 液态成分(B)只要在25℃下呈液态则没有特别的限定,优选为高分子化合物(聚合物)。作为液态成分(B),可以列举出聚丁烯、聚异戊二烯、多硫化物、丙烯腈橡胶、有机硅橡胶、烃树脂、萜烯树脂、丙烯酸树脂等。其中,从耐热性的观点出发,液态成分(B)优选包含聚丁烯。液态成分(B)可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0090] 其中,聚丁烯是指将异丁烯或者正丁烯聚合得到的聚合物。也包含将异丁烯和正丁烯共聚得到的聚合物。结构上看,是指具有“ $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ”或者“ $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ ”所示的结构单元的聚合物。有时也被称为聚异丁烯。聚丁烯只要含有上述结构即可,对于其它的结构没有特别的限定。

[0091] 作为聚丁烯,可以列举出丁烯的均聚物、以及丁烯与其它单体成分的共聚物。作为与其它单体成分的共聚物的例子,可以列举出异丁烯与苯乙烯的共聚物或者异丁烯与乙烯的共聚物。共聚物可以是无规共聚物、嵌段共聚物以及接枝共聚物中的任一种。

[0092] 作为聚丁烯,例如可以列举出日油株式会社的“日油PolybuteneTM·EMAWET(注册商标)”、JXTG Nippon Oil&Energy Corporation的“Nisseki Polybutene”、JXTG Nippon Oil&Energy Corporation的“Tetrax”、JXTG Nippon Oil&Energy Corporation的“Himol”、以及巴工业株式会社的“Polyisobutylene”。

[0093] 可以认为,液态成分(B)例如主要兼作耐热性以及耐湿度性优异的应力缓和剂和压敏胶黏性赋予剂发挥作用。另外,通过与后述的热熔剂(D)并用,具有可以进一步提高凝聚力以及加热时的流动性的倾向。

[0094] 从进一步提高压敏胶黏力、密合性、片材强度、耐水解性等观点出发,导热层中,液态成分(B)的含有率优选为10体积%~55体积%,更优选为15体积%~50体积%,进一步优选为20体积%~50体积%。

[0095] 若液态成分(B)的含有率为10体积%以上,则具有压敏胶黏性以及密合性进一步提高的倾向。若液态成分(B)的含有率为55体积%以下,则具有能够进一步有效抑制片材强度以及导热性的降低的倾向。

[0096] <丙烯酸酯系高分子(C)>

[0097] 导热片所含的导热层还可以含有丙烯酸酯系高分子(C)。可以认为,丙烯酸酯系高分子(C)例如主要兼作压敏胶黏性赋予剂和为了追随翘曲而使厚度复原的弹性赋予剂发挥作用。

[0098] 丙烯酸酯系高分子(C)例如优选使用以丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、丙烯腈、丙烯酸、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸-2-乙烯己酯等作为主要的原料成分、并根据需要与丙烯酸甲酯等共聚而得到的丙烯酸酯系高分子(所谓的丙烯酸橡胶)。丙烯酸酯系高分子(C)可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0099] 丙烯酸酯系高分子(C)的重均分子量优选为 $100,000\sim 1,000,000$,更优选为 $250,000\sim 700,000$,进一步优选为 $400,000\sim 600,000$ 。若重均分子量为 $100,000$ 以上,则具有膜强度优异的倾向,若为 $1,000,000$ 以下,则具有柔软性优异的倾向。

[0100] 重均分子量通过凝胶渗透色谱法并使用标准聚苯乙烯的标准曲线进行测定。

[0101] 丙烯酸酯系高分子 (C) 的玻璃化转变温度 (T_g) 优选为20℃以下,更优选为-70℃ ~ 0℃,进一步优选为-50℃ ~ -20℃。若玻璃化转变温度为20℃以下,则具有柔软性以及压敏胶黏性优异的倾向。

[0102] 玻璃化转变温度 (T_g) 可以通过进行利用拉伸的动态粘弹性测定、由该测定导出的tanδ算出。

[0103] 丙烯酸酯系高分子 (C) 可以通过内部添加从而存在于整个导热层中,还可以通过在表面涂布或含浸而使其在表面局部存在。尤其,若在单面涂布或者在单面含浸,由于可以仅对单面赋予强的粘性,因此从得到操作性良好的片材的方面出发是优选的。

[0104] 导热层中,丙烯酸酯系高分子 (C) 的含有率优选为3体积% ~ 25体积%,更优选为5体积% ~ 20体积%,进一步优选为7体积% ~ 15体积%。

[0105] <热熔剂 (D)>

[0106] 导热片所含的导热层还可以含有热熔剂 (D)。热熔剂 (D) 具有提高导热层的强度、以及提高加热时的流动性的效果。

[0107] 作为热熔剂 (D),例如可以列举出芳香族系石油树脂、萘烯酚醛树脂、以及环戊二烯系石油树脂。此外,热熔剂 (D) 也可以是氢化芳香族系石油树脂或者氢化萘烯酚醛树脂。热熔剂 (D) 可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0108] 其中,使用聚丁烯作为液态成分 (B) 的情况下,热熔剂 (D) 优选包含选自氢化芳香族系石油树脂以及氢化萘烯酚醛树脂中的至少1种。这些热熔剂 (D) 稳定性高并且与聚丁烯的相容性优异,因此,构成导热层的情况下,具有能够实现更优异的导热性、柔软性、以及操作性的倾向。

[0109] 作为可以从市售得到的氢化芳香族系石油树脂,例如可以列举出荒川化学工业株式会社的“Arkon”、以及出光兴产株式会社的“i-marv”。另外,作为可以从市售得到的氢化萘烯酚醛树脂,例如可以列举出YASUHARA CHEMICAL CO.,LTD.的“CLEARON”。另外,作为可以从市售得到的环戊二烯系石油树脂,例如可以列举出Japan Zeon Corporation的“Quintone”、以及丸善石油化学株式会社的“MARUKA LYNCR”。

[0110] 热熔剂 (D) 在25℃下为固态,优选软化温度为40℃ ~ 150℃。若使用热塑性的树脂作为热熔剂 (D),则热压接时的软化流动性提高,结果具有密合性提高的倾向。此外,若软化温度为40℃以上,则能够保持室温附近的凝聚力,结果具有容易得到所需要的片材强度从而处理性优异的倾向。若软化温度为150℃以下,则热压接时的软化流动性变高,结果具有密合性提高的倾向。软化温度更优选为60℃ ~ 120℃。此外,软化温度通过环球法 (JIS K 2207:1996) 测定。

[0111] 从提高压敏胶黏力、密合性、片材强度等的观点出发,导热层中的热熔剂 (D) 的含有率优选为3体积% ~ 25体积%,更优选为5体积% ~ 20体积%,进一步优选为5体积% ~ 15体积%。

[0112] 若热熔剂 (D) 的含有率为3体积%以上,则具有压敏胶黏力、加热流动性、片材强度等变得充分的倾向,若为25体积%以下,则具有柔软性变得充分从而操作性以及耐热循环性优异的倾向。

[0113] <抗氧化剂 (E)>

[0114] 导热片所含的导热层例如还可以出于赋予高温时的热稳定性的目的而含有抗氧化剂(E)。作为抗氧化剂(E),可以列举出酚系抗氧化剂、磷系抗氧化剂、胺系抗氧化剂、硫系抗氧化剂、胍系抗氧化剂、酰胺系抗氧化剂等。抗氧化剂(E)可以根据使用的温度条件等适宜选择,更优选为酚系抗氧化剂。抗氧化剂(E)可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0115] 作为可以从市售得到的酚系抗氧化剂,例如可以列举出株式会社ADEKA的ADK STAB AO-50、ADK STAB AO-60、以及ADK STAB AO-80。

[0116] 导热层中的抗氧化剂(E)的含有率没有特别的限定,优选为0.1体积%~5体积%,更优选为0.2体积%~3体积%以下,进一步优选为0.3体积%~1体积%以下。若抗氧化剂(E)的含有率为0.1体积%以上,则具有能获得充分的抗氧化效果的倾向。若抗氧化剂(E)的含有率为5体积%以下,则具有能抑制导热层的强度降低的倾向。

[0117] <其它成分>

[0118] 根据目的,导热片所含的导热层还可以含有除石墨粒子(A)、液态成分(B)、丙烯酸酯系高分子(C)、热熔剂(D)、以及抗氧化剂(E)以外的其它成分。例如,从阻燃性的观点出发,导热层还可以含有阻燃剂。阻燃剂没有特别的限定,可以从通常使用的阻燃剂中适宜选择。例如可以列举出红磷系阻燃剂以及磷酸酯系阻燃剂。其中,从安全性优异、通过增塑效果提高密合性的观点出发,优选磷酸酯系阻燃剂。

[0119] 作为红磷系阻燃剂,除可以使用单纯的红磷粒子以外,还可以使用出于提高安全性或者稳定性的目的而实施了各种涂覆的红磷系阻燃剂、母料化的红磷系阻燃剂等。具体地,可以列举出磷化学工业株式会社のノーバレット、ノーバエクセル、ノーバクエル、ノーバペレット(均为商品名)等。

[0120] 作为磷酸酯系阻燃剂,可以列举出磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯等脂肪族磷酸酯;磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸甲苯二苯酯、磷酸三(二甲苯基)酯、磷酸甲苯基二(2,6-二甲苯基)酯、磷酸三(叔丁基化苯基)酯、磷酸三(异丙基化苯基)酯、磷酸三芳酯异丙基化物等芳香族磷酸酯;间苯二酚双二苯基磷酸酯、双酚A双(二苯基磷酸酯)、间苯二酚双[二(二甲苯基)磷酸酯]等芳香族缩合磷酸酯等。

[0121] 它们之中,从耐水解性优异、并且通过增塑效果从而提高密合性的效果优异的观点出发,优选双酚A双(二苯基磷酸酯)。

[0122] 导热层中的阻燃剂的含有率没有特别的限定,可以以能发挥阻燃性的量来使用,优选设定为30体积%以下左右,从抑制阻燃剂成分渗出到导热层表面引起的热阻恶化的观点出发,优选设定为20体积%以下。

[0123] 导热层的平均厚度没有特别的限定,可以根据目的适当选择。导热层的厚度可以根据所使用的半导体封装等的规格适当选择。具有厚度越小则热阻越降低的倾向,具有厚度越大则翘曲追随性提高的倾向。导热层的平均厚度可以为20 μm ~3000 μm ,从导热性以及密合性的观点出发,优选为30 μm ~500 μm ,更优选为50~400 μm 。

[0124] 通过使用电子显微镜观察测定对象的截面或者通过使用测微计随机测定3个部位的厚度,计算其算术平均值作为导热层的平均厚度。

[0125] <黏合层>

[0126] 本公开的导热片具备黏合层,所述黏合层包含树脂成分和导热性填料,所述黏合层位于上述导热层的主表面的至少一部分上。

[0127] 作为树脂成分,可以列举出固化性的树脂成分、压敏胶黏性的树脂成分、热塑性的树脂成分等。作为固化性的树脂成分,可以列举出热固化性的树脂成分、光固化性的树脂成分等。树脂成分可以含有1种以上的固化性的树脂成分,还可以含有1种以上的压敏胶黏性的树脂成分,也可以含有1种以上的热塑性的树脂成分。此外,树脂成分还可以是2种以上的树脂成分的混合物。

[0128] 作为固化性的树脂成分,例如可以列举出环氧树脂、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、尿素树脂、不饱和聚酯树脂、醇酸树脂、氨基甲酸酯树脂、双马来酰亚胺树脂等聚酰亚胺树脂、聚酰胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、有机硅树脂以及热固化型(甲基)丙烯酸树脂。其中,从密合性的观点出发,优选环氧树脂。

[0129] 作为压敏胶黏性的树脂成分、热塑性的树脂成分等,例如可以列举出聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚碳酸酯(PC)、聚苯乙烯、聚氯乙烯、乙烯基系聚合物、聚酯、聚酰胺、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物树脂(ABS树脂)、热塑型(甲基)丙烯酸树脂、丙烯腈-乙烯-丙烯-二烯-苯乙烯共聚物树脂(AES树脂)、热塑性环氧树脂、苯氧基树脂以及热塑性弹性体。通过使用热塑性的树脂成分,容易通过加热将黏合层软化、熔融等,再循环性以及修复性优异。进而,与使用了固化性的树脂成分(尤其热固化性的树脂成分)的导热片相比,使用了热塑性的树脂成分的导热片的保存稳定性更优异,室温下也可以保存。其中,从可以利用加热而低粘度化、能够进一步减少被黏合体与导热片之间的间隙的观点出发,热塑性的树脂成分优选热塑性环氧树脂。

[0130] 热塑性的树脂成分可以为非晶性热塑性树脂,非晶性热塑性树脂例如可以为热塑性环氧树脂以及苯氧基树脂中的至少一者。非晶性热塑性树脂是指具有熔点(T_m)、但在使用差示扫描量热计(DSC)的测定中无法确认到作为明确的吸热峰的伴随熔融的吸热峰或者上述吸热峰非常小的树脂。

[0131] 非晶性热塑性树脂的熔融热优选为15J/g以下,更优选为11J/g以下,进一步优选为7J/g以下,特别优选为4J/g以下,最优选熔融峰为检测限以下。

[0132] 上述熔融热根据DSC(差示扫描量热计)的吸热峰的面积和热塑性的树脂成分的质量计算。此时,使用除导热性填料等黏合层中所含的成分之外的热塑性的树脂成分的质量计算熔融热。

[0133] 例如,熔融热可以如下所述地求出。

[0134] 首先,称量2mg~10mg试样,放入铝制盘中,使用DSC(例如Rigaku Corporation.制造的DSC8231)以10°C/min升温到200°C以上,得到DSC曲线。接着,根据由该DSC曲线求出的熔融时的吸热峰的面积和上述称量值计算熔融热。

[0135] 热塑性环氧树脂优选为(a) 2官能环氧树脂单体或低聚物与(b) 含有选自酚性羟基、羧基、巯基、异氰酸酯基以及氰酸酯基中的相同或不同的2个官能团的2官能性化合物的聚合物。前述的聚合物可以通过在咪唑催化剂等催化剂的存在下对(a)成分以及(b)成分进行加热来生成。

[0136] 上述(a) 2官能环氧树脂单体或低聚物是指分子内具有2个环氧基的环氧树脂单体或低聚物。

[0137] 作为上述(a)的具体例子,可以列举出双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、2官能的苯酚酚醛清漆型环氧树脂、双酚AD型环氧树脂、联苯型环氧树脂、2官能的萘型环氧树脂、

2官能的脂环式环氧树脂、2官能的缩水甘油基酯型环氧树脂(例如邻苯二甲酸二缩水甘油酯、四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯以及二聚酸二缩水甘油酯)、2官能的缩水甘油胺型环氧树脂(例如二缩水甘油基苯胺以及二缩水甘油基甲苯胺)、2官能的杂环式环氧树脂、2官能的二芳基砜型环氧树脂、对苯二酚型环氧树脂(例如对苯二酚二缩水甘油基醚、2,5-二-叔丁基对苯二酚二缩水甘油基醚以及间苯二酚二缩水甘油基醚)、2官能的亚烷基缩水甘油基醚系化合物(例如丁二醇二缩水甘油基醚、丁烯二醇二缩水甘油基醚以及丁炔二醇二缩水甘油基醚)、含有2官能的缩水甘油基的乙内酰脲化合物(例如1,3-二缩水甘油基-5,5-二烷基乙内酰脲以及1-缩水甘油基-3-(缩水甘油氧基烷基)-5,5-二烷基乙内酰脲)、含有2官能的缩水甘油基的硅氧烷(例如1,3-双(3-缩水甘油氧基丙基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷以及 α,β -双(3-缩水甘油氧基丙基)聚二甲基硅氧烷)以及它们的改性物。它们之中,从反应性以及作业性方面出发,优选双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂以及联苯型环氧树脂。

[0138] 作为上述(b)的包含酚羟基的2官能性化合物,可以列举出邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚等具有1个苯环的单核体芳香族二羟基化合物类;双(4-羟基苯基)丙烷(双酚A)、双(4-羟基苯基)甲烷(双酚F)、双(4-羟基苯基)乙烷(双酚AD)、双(4-羟基苯基)砜(双酚S)等双酚类;二羟基萘等具有缩合环的化合物;二烯丙基间苯二酚、二烯丙基双酚A、三烯丙基二羟基联苯等导入有烯丙基的2官能酚化合物、二丁基双酚A等。

[0139] 作为上述(b)的包含羧基的2官能性化合物,可以列举出己二酸、琥珀酸、丙二酸、环己烷二羧酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸等。

[0140] 作为上述(b)的包含巯基的2官能性化合物,可以列举出双巯基乙酸乙二醇酯、双巯基丙酸乙二醇酯等。

[0141] 作为上述(b)的包含异氰酸酯基的2官能性化合物,可以列举出二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HMDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)等。

[0142] 作为上述(b)的包含氰酸酯基的2官能性化合物,可以列举出2,2-双(4-氰酰苯基)丙烷、1,1-双(4-氰酰苯基)乙烷、双(4-氰酰苯基)甲烷等。

[0143] 上述(b)中,包含酚羟基的2官能性化合物从得到热塑性的聚合物的观点出发是优选的,包含2个酚性羟基并且包含双酚结构或联苯结构的2官能性化合物从耐热性以及黏合性的观点出发是优选的,双酚A、双酚F或双酚S从耐热性以及成本的观点出发是优选的。

[0144] 上述(a)为双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、联苯型环氧树脂、且上述(b)为双酚A、双酚F或双酚S的情况下,由上述(a)和(b)的聚合得到的聚合物优选以对亚苯基结构和醚键为主骨架、具有用亚烷基将它们连接而成的主链、和侧链配置有通过加聚生成的羟基的结构。

[0145] 通过由对亚苯基骨架组成的直链状的结构,能够提高聚合后的聚合物的机械强度,并且通过侧链配置的羟基,能够提高密合性。结果,能够在维持热固化性树脂的作业性的同时实现高的黏合强度。

[0146] 热塑性环氧树脂的环氧当量(分子量/环氧基数)可以为1600g/eq以上,还可以为2000g/eq以上,还可以为5000g/eq以上,也可以为9000g/eq以上。

[0147] 环氧树脂的环氧当量采用通过基于JIS K 7236:2009的方法测定的值。

[0148] 黏合层可以含有苯氧基树脂作为热塑性的树脂成分。

[0149] 苯氧基树脂例如是由双酚类以及表氯醇合成的多羟基聚醚,具有热塑性。

[0150] 苯氧基树脂的制造中,已知有利用二元酚类与表氯醇的直接反应的方法、利用二元酚类的二缩水甘油基醚与二元醇类的加聚反应的方法。二元酚类与表氯醇的直接反应的情况下,作为二元酚类,例如可以列举出双酚A、双酚F、双酚S、联苯酚、联苯二醇、二苯基茱等酚类;乙二醇、丙二醇、二乙二醇等脂肪族二醇。其中,从成本、黏合性、粘度、耐热性等等的观点出发,优选双酚A、双酚F、双酚S等。它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0151] 苯氧基树脂优选包含与环氧树脂类似的化学结构,以对亚苯基结构和醚键为主骨格,包含将它们连接而成的主链和侧链配置有羟基的结构。

[0152] 对于热塑性环氧树脂以及苯氧基树脂,利用GPC(凝胶渗透色谱法)测定得到的聚苯乙烯换算的值即重均分子量各自独立地优选为10,000~500,000,更优选为18,000~300,000,进一步优选为20,000~200,000。重均分子量是根据由GPC检测出的洗脱峰位置计算的、分别以标准聚苯乙烯换算的分子量的值。若重均分子量为该值的范围,则热塑性与耐热性的平衡良好。若重均分子量为10,000以上,则耐热性优异,若为500,000以下,则熔融时的粘度变低,黏合性变高。

[0153] 作为导热性填料,可以列举出导热性优异的含金属的粒子、非金属粒子等,例如可以列举出金属、金属氧化物、金属氮化物、金属氢氧化物、金属碳化物、金属氟化物以及碳。导热性填料例如可以为热传导率为10W/(m·K)以上的填料。导热性填料可以是绝缘性的,也可以是导电性的。

[0154] 导热性填料可以为选自银、铜、铝、氧化铝、氢氧化铝、氧化镁、氧化铍、氮化硼、氮化铝、氮化硅、碳化硅、二氧化硅、氟化铝、氟化钙以及氧化锌中的至少1种粒子。其中,从导热性的观点出发,优选银粒子。

[0155] 氮化硼为绝缘性粒子,从这方面出发,优选在要求绝缘性的用途中使用。但是,氮化硼的形状为鳞片状,热传导率具有各向异性,容易沿面方向取向,结果,具有厚度方向的热传导率变低的倾向。因此,使用氮化硼的情况下,从导热性的观点出发,需要按照氮化硼沿厚度方向取向的方式来形成黏合层,黏合层的形成工序容易变得繁杂。

[0156] 另一方面,银、铜、铝等金属粒子与氮化硼等陶瓷填料相比,热传导率高,热传导率的各向异性也小。因此,形成黏合层时不需要使金属粒子沿厚度方向取向,容易形成热传导率优异的黏合层,导热片的热阻能适当地降低。因而,通过使用银粒子作为金属粒子,会以较低的温度进行粒子之间的烧结。因此,通过烧结可形成银粒子的网络,具有与其他的导热性填料相比能够得到更高的热传导率的倾向。此外,烧结后的银粒子与发热体、散热体等被黏合体的密合性优异,因此具有热阻可进一步降低的倾向。

[0157] 导热性填料优选包含银粒子。导热性填料包含银粒子的情况下,银粒子的含有率相对于100质量%导热性填料可以为50质量%~100质量%,还可以为80质量%~100质量%,也可以为90质量%~100质量%。

[0158] 从导热性优异的观点以及进一步减少被黏合体与导热片之间的间隙的观点出发,导热性填料的粒径可以为0.1 μm ~50 μm ,还可以为0.2 μm ~20 μm ,也可以为0.5 μm ~10 μm 。

[0159] 导热性填料的粒径(D50)使用应用了激光衍射/散射法的激光衍射式粒度分布装置(例如日机装株式会社制造的“Microtrac Series MT3300”)测定,从小粒径侧描绘质量累积粒度分布曲线的情况下对应于质量累积达到50%的粒径。

[0160] 本公开的导热片中,黏合层位于导热层的主表面的至少一部分上即可,黏合层可以位于整个该主表面上,黏合层也可以位于该主表面的一部分(例如与发热体、散热体等被黏合体接触的部分)上。

[0161] 黏合层可以位于1个主表面上,黏合层也可以位于2个主表面上。

[0162] 例如从导热性与密合性的平衡的观点出发,黏合层中所含的树脂成分的含有率相对于黏合层总量优选为1质量%~30质量%,更优选为3质量%~25质量%,进一步优选为5质量%~20质量%。

[0163] 黏合层包含热塑性的树脂成分的情况下,热塑性的树脂成分的含有率相对于树脂成分总量可以为50质量%以上,还可以为60质量%以上,还可以为80质量%以上,还可以为90质量%以上。

[0164] 前述的热塑性的树脂成分的含有率的上限没有特别的限定,可以为100质量%,也可以为95质量%以下。

[0165] 例如从导热性与密合性的平衡的观点出发,黏合层中所含的导热性填料的含有率相对于黏合层总量优选为70质量%~99质量%,更优选为75质量%~97质量%,进一步优选为80质量%~95质量%。

[0166] 黏合层中所含的树脂成分以及导热性填料的合计含有率相对于黏合层总量可以为80质量%~100质量%,还可以为90质量%~100质量%。

[0167] 黏合层中还可以含有除树脂成分以及导热性填料以外的成分,也可以不含有。作为除树脂成分以及导热性填料以外的成分,可以列举出在上述的导热层的项目中说明过的热熔剂(D)、抗氧化剂(E)、其它成分等。

[0168] 黏合层包含热固化性的树脂成分的情况下,从提高操作性的观点出发,黏合层优选为经半固化的状态。例如,通过对包含热固化性的树脂成分以及导热性填料的树脂组合物实施加热、干燥等处理来得到为经半固化的状态的黏合层。

[0169] 本公开中,经半固化的状态是指黏合层的粘度在常温(25~30℃)下为 $10^4\text{Pa}\cdot\text{s}$ ~ $10^6\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。需要说明的是,上述粘度通过DMA(动态粘弹性测定装置;频率1Hz,负荷10g;升温速度20℃/分钟)测定。

[0170] 得到经半固化的状态的黏合层的方法没有特别的限定。例如,对导热层的主表面赋予包含热固化性的树脂成分、导热性填料、溶剂等的树脂组合物,并对赋予的树脂组合物进行加热、干燥等即可。或者,也可以对剥离膜赋予树脂组合物,然后加热、干燥等后,将由经加热、干燥等的树脂组合物形成的黏合层热辊层压到导热层的主表面上。作为加热、干燥等的方法,可以列举出热真空压制、热辊层压等。

[0171] 上述黏合层的平均厚度优选为 $2\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$,更优选为 $2\mu\text{m}$ ~ $30\mu\text{m}$,进一步优选为 $2\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$ 。通过黏合层的平均厚度为 $2\mu\text{m}$ 以上,具有能够进一步减少被黏合体与导热片之间的间隙从而进一步降低接触热阻的倾向。通过黏合层的平均厚度为 $50\mu\text{m}$ 以下,具有导热片的导热性更优异的倾向。

[0172] 可以通过使用电子显微镜观察作为测定对象的导热层的截面,随机地测定3个部位的厚度,将其算术平均值作为黏合层的平均厚度。或者,通过使用测微计对不含黏合层的导热层以及包含黏合层的导热片随机地测定3个部位的厚度,分别求出其算术平均值作为导热层的平均厚度以及导热片的平均厚度。然后,可以通过从导热层的平均厚度减去导热

片的平均厚度来求出黏合层的平均厚度。

[0173] 导热层的2个主表面上形成有黏合层的情况下,黏合层的平均厚度是指2个主表面上形成的黏合层的厚度的合计值。

[0174] 从进一步减少与被黏合体黏合时的被黏合体与导热片之间的间隙的观点出发,导热片(与被黏合体黏合前)的表面粗糙度Ra可以为 $10\mu\text{m}$ 以下,从导热片的生产率的观点出发,可以为 $2\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 。

[0175] 本公开中,表面粗糙度Ra是基于JIS B0601:2013测定的值。

[0176] 导热片中,优选导热层的厚度方向的热传导率大于黏合层的厚度方向的热传导率。例如,导热层的厚度方向的热传导率相对于黏合层的厚度方向的热传导率的比率(导热层的热传导率/黏合层的热传导率)大于1即可,例如可以大于1且为20以下,还可以大于1且为10以下,也可以为 $2 \sim 8$ 。

[0177] 导热层的厚度方向的热传导率以及黏合层的热传导率可以通过氙灯闪射(Xe-flash)法测定。需要说明的是,树脂成分包含固化性的树脂成分的情况下,黏合层的热传导率是指固化后的黏合层的热传导率。

[0178] 黏合层的热传导率可以为 $5.0\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以上,还可以为 $5.0\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K}) \sim 20\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,也可以为 $7.0\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K}) \sim 15\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。

[0179] 导热片还可以在至少一个面上具有保护膜,优选在两个面上具有保护膜。由此,能够保护导热片的压敏胶黏面。

[0180] 保护膜例如可以使用聚乙烯、聚酯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚醚萘二甲酸酯、甲基戊烯等的树脂膜、铜版纸、铜版布,以及铝等的金属箔。这些保护膜可以单独使用1种,也可以将2种以上组合制成多层膜。保护膜优选经过了有机硅系、二氧化硅系等脱模剂等的表面处理。

[0181] 导热片的用途没有特别的限定。在以半导体芯片作为发热体、以散热器作为散热体的情况下,本公开的导热片尤其优选作为介于半导体芯片与散热器之间的导热片(TIM 1; Thermal Interface Material 1,热界面材料1)、芯片接合膜(die bonding film)等半导体芯片用的膜状黏合材料等。导热片用作芯片接合膜的情况下,可以作为与切割带(dicing tape)层叠而成的切割-芯片接合(Dicing-Die Bonding)一体成型膜。

[0182] 使用图1对导热片的实施方式进行说明。本公开的导热片不限于以下的实施方式。

[0183] 图3所示的导热片1A具备导热层11A以及黏合层12A、13A,黏合层12A位于导热层11A的一个主表面上,并且黏合层13A位于导热层11A的另一主表面上。

[0184] 如图1所示,导热片1A中的导热层11A可以由于2个主表面具有凹凸形状从而不平坦。或者,导热片1A中的导热层11A也可以2个主表面是平坦的(例如参照图3)。

[0185] (导热片的制造方法)

[0186] 导热片的制造方法只要是能够得到具有上述的构成的导热片的方法则没有特别的限定。导热片的制造方法具有:制备含有上述石墨粒子(A)的组合物的工序(也称作“准备工序”);使用上述组合物形成上述导热层的工序(也称作“形成工序”),以及在上述导热层的主表面的至少一部分上形成黏合层的工序(也称作“黏合层形成工序”)。

[0187] <准备工序>

[0188] 准备工序中,准备含有石墨粒子(A)和任意的其它成分(例如在 25°C 下呈液态的成

分(B)、丙烯酸酯系高分子(C)、热熔剂(D)、抗氧化剂(E)、其它成分)的组合物。作为配合各成分的方法,只要能将各成分均匀地混合,可以使用任意的的方法,没有特别的限定。此外,组合物也可以通过购买市售的物质来准备。组合物的制备的详情可以参照日本特开2008-280496号公报的段落[0033]。

[0189] <形成工序>

[0190] 形成工序中,使用含有石墨粒子(A)和任意的其它成分的组合物形成上述导热层。例如,将上述的组合物成型为片材状来形成导热层即可。

[0191] 形成工序优选具有:将上述组合物片材化而得到片材的工序(也称作“片材制作工序”);制作上述片材的层叠体的工序(也称作“层叠体制作工序”);以及将上述层叠体的侧端面进行切片的工序(也称作“切片工序”)。

[0192] <<片材制作工序>>

[0193] 片材制作工序只要能将之前的工序中得到的组合物片材化,可以通过任意的的方法来进行,没有特别的限定。例如优选使用选自轧制、压制、挤出、以及涂布中的至少1种成型方法来实施。片材制作工序的详情可以参照日本特开2008-280496号公报的段落[0034]。

[0194] <<层叠体制作工序>>

[0195] 层叠体制作工序形成之前的工序中得到的片材的层叠体。层叠体例如可以将独立的多片片材依次叠合来制作,也可以折叠1片片材来制作,还可以卷绕1片片材来制作。层叠体制作工序的详情可以参照日本特开2008-280496号公报的段落[0035]~[0037]。

[0196] <<切片工序>>

[0197] 切片工序只要能够将之前的工序中得到的层叠体的侧端面切片,可以是任意的的方法,没有特别的限定。从利用贯通导热层的厚度方向的石墨粒子(A)形成极有效的导热通路、进一步提高导热性的观点出发,优选按照石墨粒子(A)的质均粒径的2倍以下的厚度进行切片。切片工序的详情可以参照日本特开2008-280496号公报的段落[0038]。

[0198] <黏合层形成工序>

[0199] 黏合层形成工序只要能够在导热层(例如切片得到的切片片材)的主表面的至少一部分上形成黏合层,可以是任意的的方法,没有特别的限定。例如,可以通过在导热层的主表面上赋予包含热固化性的树脂成分、导热性填料、溶剂等的树脂组合物,并对赋予的树脂组合物进行加热、干燥等使溶剂挥发即可。或者,也可以在剥离膜上赋予树脂组合物,接着进行加热、干燥等后,将由经加热、干燥等的树脂组合物形成的黏合层热辊层压到导热层的主表面上。作为加热、干燥等的方法,可以列举出热真空压制、热辊层压等。在导热层的主表面上形成的黏合层可以是经半固化的状态。

[0200] 导热片的制造方法还可以具有在黏合层形成工序后在导热片上贴附保护膜并进行层压的工序(也称作“层压工序”)。

[0201] <层压工序>

[0202] 层压工序只要将黏合层形成工序中得到的导热片贴附到保护膜,可以是任意的的方法,没有特别的限定。

[0203] 通过该方法制造导热片,容易形成有效的导热通路,因此具有可得到高导热性和密合性优异的导热片的倾向。

[0204] (散热装置)

[0205] 本公开的散热装置是具备发热体、散热体、以及配置于上述发热体以及上述散热体之间的本公开的导热片的装置,其中,上述黏合层位于上述导热层的位于上述发热体侧的主表面以及位于上述散热体侧的主表面中的至少一个主表面的至少一部分上。优选的是,黏合层分别位于导热层的位于发热体侧的主表面的至少一部分上以及位于散热体侧的主表面的至少一部分上,更优选的是,黏合层分别位于位于发热体侧的主表面的与发热体相向的区域以及位于散热体侧的主表面的与散热体相向的区域上。

[0206] 作为发热体,可以列举出半导体芯片、半导体封装、电源模组等。作为散热体,可以列举出散热器、热沉(heat sink)、水冷管等。

[0207] 以下,使用图2更具体地说明散热装置的一个例子。对使用半导体芯片作为发热体、使用散热器作为散热体的散热装置进行说明。半导体芯片以及散热器分别是发热体以及散热体的一个例子,本公开并不限于它们。使导热片1的一个面与半导体芯片2密合,并使导热片1的另一面与散热器3密合来使用。半导体芯片2使用底填料5固定到基板4上,散热器3使用密封材料6固接到基板4上,通过按压提高导热片1与半导体芯片2以及散热器3的密合性。此外,不必一定是相对于1片导热片1,发热体以及散热体各为1个。例如,可以相对于1片导热片1设置多个半导体芯片2,还可以相对于多片导热片1设置1个半导体芯片2,还可以相对于多片导热片1设置多个半导体芯片2。黏合层位于导热片1的半导体芯片2侧的主表面上以及导热片1的散热器3侧的主表面上。例如,图3所示的导热片1中,黏合层13位于导热片1的半导体芯片2侧的主表面上,黏合层12位于导热片1的散热器3侧的主表面上。进而,也可以黏合层13与半导体芯片2接触,也可以黏合层12与散热器3接触。

[0208] 散热装置通过在发热体与散热体之间配置本公开的导热片而成。通过隔着导热片层叠发热体与散热体,能够将发热体发出的热有效地传导到散热体。通过有效地进行热传导,能够提供在散热装置的使用中寿命提高、长期使用中也稳定地发挥作用的散热装置。

[0209] 能够特别适当使用导热片的温度范围例如可以为 $-10^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$,还可以为 $-10^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$,也可以为 $-10^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ 。因此,作为发热体,例如可以列举出半导体封装、显示器、LED、电灯、汽车用电源模组以及产业用电源模组作为优选的发热体的例子。

[0210] 作为散热体,例如可以列举出利用了铝或铜的散热片、板等的热沉,与热管连接的铝或铜的块,利用泵使冷却液体在内部循环的铝或铜的块,以及珀尔帖元件及具备该元件的铝或铜的块。

[0211] 散热装置通过使导热片的各个面与发热体和散热体接触而构成。使发热体与导热片的一个面接触的方法、以及使散热体与导热片的另一面接触的方法只要是能够在充分密合的状态下分别进行固定的方法则没有特别的限定。

[0212] 例如可以列举出:将导热片配置于发热体与散热体之间,用可以加压到 $0.05\text{MPa} \sim 1\text{MPa}$ 左右的夹具进行固定,在该状态下使发热体发热,或者利用烘箱等加热到 $80^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 左右的方法。此外,可以列举出使用可以在 $80^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、 $0.05\text{MPa} \sim 1\text{MPa}$ 下进行加热加压的压制机的方法。该方法的优选压力的范围为 $0.10\text{MPa} \sim 1\text{MPa}$,优选的温度的范围为 $100^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 。通过将压力设定为 0.10MPa 以上或者将加热温度设定为 100°C 以上,具有可得到优异的密合性的倾向。此外,通过压力为 1MPa 以下或者加热温度为 180°C 以下,具有密合的可靠性进一步提高的倾向。可以认为,这是因为,能够抑制导热片被过度压缩从而厚度变薄、或者能够抑制周边部件的应变或残余应力变得过大。

[0213] 作为配置于发热体与散热体之间的导热片,只要为上述导热片则没有特别的限定。例如,可以将图1所示的导热片配置于发热体与散热体之间。

[0214] 使用图1所示的导热片1A的情况下,通过在发热体与散热体之间配置有导热片1的状态下进行加热加压,位于导热片1A的主表面上的黏合层12A以及13A发生软化或变形。加热压接导热片1A与发热体以及散热体时产生的间隙被发生软化、变形等后的黏合层填埋。由此,能够减少导热片与发热体或者散热体之间的间隙,并且借助黏合层使导热片与被黏合体密合。即使在使用图1所示的表面不平坦的导热片1A的情况下,也可以在发热体与散热体之间配置有导热片1A的状态下进行加热加压。由此,不平坦的导热片1A由于加压而平坦化,制造散热装置时,成为如图3所示的平坦的导热片1,因此能够抑制导热片与被黏合体的间隙的产生。

[0215] 例如通过应用包含热固化性的树脂成分的黏合层,由于加热压接而变形后的黏合层将导热片与被黏合体的间隙填埋,并且热固化性的树脂成分由于加热而固化。由此,能够借助黏合层使导热片与被黏合体密合。

[0216] 例如通过应用包含热塑性的树脂成分的黏合层,通过加热压接而软化后的黏合层将导热片与被黏合体的间隙填埋。

[0217] 由此,导热片与发热体或者散热体之间的间隙减少,从而接触热阻大幅降低。

[0218] 导热片在压接后减少的厚度相对于在配置到发热体与散热体之间进行压接之前的初始厚度的比例(压缩率)可以为1%~35%。

[0219] 固定除使用夹子之外,还可以使用螺钉、弹簧等夹具,进一步通过黏合剂等通常使用的手段进行固定时,从使密合持续方面来说是优选的。

[0220] 在发热体与导热片的界面以及散热体与导热片的界面上,按照气体区域的面积相对于测定区域的面积的比例计算的空隙率优选为0%~25.0%,更优选为0%~20.0%。由此,加热压接导热片与发热体或散热体时产生的间隙(例如来源于导热片的凹凸的间隙以及来源于发热体或散热体的凹凸的间隙)减少。结果,推测接触热阻大幅降低。

[0221] 本公开中,优选黏合层所在的导热层的主表面侧以及黏合层所不在的导热层的主表面侧这两者的情况下的空隙率都满足上述的数值范围。

[0222] 黏合层所在的导热层的主表面侧上,前述的空隙率优选为0%~10.0%,更优选为0%~5.0%,进一步优选为0%~2.0%。

[0223] 本公开中,界面的空隙率可以如下所述地求出。首先,使用超声波图像诊断装置(例如Insight-300,Insight K.K.),通过反射法在35MHz的条件下观察界面的贴附状态。计算没有贴附的气体区域的面积的比例,基于下式求出界面的空隙率即可。

[0224] 界面的空隙率(%) = $100 \times (\text{气体区域的面积} / \text{测定区域的面积})$

[0225] 界面的空隙率的数值范围可以通过例如调整黏合层的厚度、形成黏合层的树脂组合物的组成、导热片的压缩率等进行调整。

[0226] [实施例]

[0227] 以下,通过实施例详细说明本发明,但本发明不限于这些实施例。

[0228] (实施例1~实施例2)

[0229] 将下述材料按照表1所示的混合比率(体积%)投入到混炼机(MORIYAMA CORPORATION,DS3-SGHM-E型加压双臂型捏合机)中,在温度为150℃的条件下进行混炼,得

到组合物。

[0230] <石墨粒子(A)>

[0231] (A)-1:鳞片状的膨胀石墨粒子(Showa Denko Materials Co.,Ltd.“HGF-L”,质均粒径:270 μm ,通过前述的使用X射线衍射测定的方法确认到,晶体中的六元环面沿鳞片状粒子的面方向取向)。

[0232] <液态成分(B)>

[0233] (B)-1:异丁烯-正丁烯共聚物(日油株式会社“日油PolybuteneTM•EMAWET(注册商标),等级30N”)

[0234] (B)-2:异丁烯的均聚物(新日本石油株式会社“Tetrax6T”)

[0235] <丙烯酸酯系高分子(C)>

[0236] (C)-1:丙烯酸酯共聚树脂(丙烯酸丁酯/丙烯酸乙酯/丙烯腈/丙烯酸共聚物,重均分子量:53万,Tg=-39 $^{\circ}\text{C}$)

[0237] <热熔剂(D)>

[0238] (D)-1:氢化石油树脂(荒川化学工业株式会社“ArkonP90”)

[0239] <抗氧化剂(E)>

[0240] (E)-1:受阻酚系抗氧化剂(株式会社ADEKA“ADK STAB A0-60”)

[0241] (导热层的制作)

[0242] 将混炼得到的组合物放入挤出成型机(株式会社Parker,商品名:HKS 40-15型挤出机),挤成宽度20cm、厚度1.5mm~1.6mm的平板形状,得到一次片材。将得到的一次片材用40mm $\times$ 150mm的模具刀片进行压制冲裁,将61张冲裁出的片材层叠,按照高度为80mm的方式夹着高度80mm的间隔件对层叠方向以90 $^{\circ}\text{C}$ 施加30分钟压力,得到40mm $\times$ 150mm $\times$ 80mm的层叠体。接着,将该层叠体的80mm $\times$ 150mm的侧端面用木工用切片机进行切片,得到厚度0.11mm的导热层。

[0243] (导热片的制作)

[0244] (实施例1)

[0245] 准备包含6质量份热固化性的树脂成分(双酚F型环氧树脂)、4质量份(甲酚酚醛清漆型环氧树脂)、8质量份(酚醛树脂)、6质量份(丙烯酸酯系树脂)、76质量份导热性填料(银粒子,粒径1.5 μm)以及39质量份溶剂(环己酮)的树脂组合物。将准备的树脂组合物涂布到剥离膜上,用130 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱使树脂组合物干燥。在如上所述地得到的导热层的1个主表面上以70 $^{\circ}\text{C}$ 进行热辊层压,得到在1个主表面上形成有黏合层(表2中的黏合层1)的导热片。

[0246] (实施例2)

[0247] 准备包含4质量份热固化性的树脂成分(双酚F型环氧树脂)、3质量份(甲酚酚醛清漆型环氧树脂)、6质量份(酚醛树脂)、5质量份(丙烯酸酯系树脂)、83质量份导热性填料(银粒子,粒径1.5 μm)以及39质量份溶剂(环己酮)的树脂组合物。将准备的树脂组合物涂布到剥离膜上,用130 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱使树脂组合物干燥。在如上所述地得到的导热层的1个主表面上以70 $^{\circ}\text{C}$ 进行热辊层压,得到在1个主表面上形成有黏合层(表2中的黏合层2)的导热片。

[0248] (比较例1)

[0249] 将表1所示的各材料按照表1的混合比率(体积%)通过与实施例1~实施例2相同的工序进行混炼、层叠、压制、以及切片,制作导热层。各比较例中,不形成黏合层,将导热层

用作导热片。

[0250] 表1

		体积%
石墨粒子(A)	(A)-1	33.8
液态成分(B)	(B)-1	28.4
	(B)-2	13.1
[0251] 丙烯酸酯系 高分子(C)	(C)-1	10.0
热熔剂(D)	(D)-1	14.3
抗氧化剂(E)	(E)-1	0.4
合计体积%		100

[0252] 实施例1~2以及比较例1的导热片中,通过以下的方法进行各评价。结果示于表2以及图4。

[0253] (热阻的测定)

[0254] 热阻使用台式氙灯闪射法分析仪(LFA467Hyper Flash)测定。将 $\Phi 14\text{mm}$ 的导热片夹于1mm的铜板之间,制作3层结构的试样。作为试样制作条件,以温度150℃、压力0.14MPa加压3分钟。包含热固化性树脂的情况下,为了将树脂固化,用175℃的烘箱加热1小时,在常温充分冷却。此外,作为测定的前处理,用碳喷雾对铜表面实施黑化处理,然后进行测定。得到从3层结构中去除了铜板部分的影响后的热传导率 λ ,根据得到的热传导率 λ 和厚度 t ,按照下式如下所述地计算每单位面积(1cm²)的热阻值 $X(\text{K} \cdot \text{cm}^2/\text{W})$ 。

[0255] $X = (10 \times t) / \lambda$

[0256] t : 实施例1~4或比较例1的导热片的厚度(mm)

[0257] λ : 热传导率(W/(m·K))

[0258] (界面的空隙率的评价)

[0259] 对于按照(热阻的测定)所述的方法制作的3层结构的试样,如下所述地进行界面的空隙率的评价。使用超声波图像诊断装置(Insight-300,Insight K.K.),通过反射法在35MHz、增益水平为10dB、对比度阈值为30%~70%的条件下观察界面的贴附状态。进一步,通过图像解析软件(ImageJ)将其图像二值化(具体地,将直方图的0~83作为黑色部、将84~255作为白色部进行黑白化),计算 $\Phi 11\text{mm}$ 的面积(测定区域的面积,需要说明的是,图4中示出的是 $\Phi 14\text{mm}$ 的图像)中没有贴附的气体区域的面积的比例,基于下式求出界面的空隙率(%)。

[0260] 界面的空隙率(%) = $100 \times (\text{气体区域的面积} / \text{测定区域的面积})$

[0261] (厚度的评价)

[0262] 实施例1~2中使用测微计测定进行热辊层压之前的黏合层的厚度。接着,对实施例1~2以及比较例1的导热片,在相同的条件下进行压缩。然后使用测微计测定压缩后的导热片的最大厚度(表2中的“压缩后的厚度”)。

[0263] 表2

[0264]

		实施例 1	实施例 2	比较例 1
黏合层	—	1	2	—
黏合层的厚度	μm	25	20	—
黏合层的热传导率	$\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$	6.7	10	—
涂布面	—	单面	单面	无
压缩后厚度	mm	0.125	0.114	0.103
热阻	$\text{K}\cdot\text{cm}^2/\text{W}$	0.161	0.132	0.164
热阻的变化率（以比较例1为基准）	%	-2%	-20%	—
界面的空隙率（面1：具有黏合层的面）	%	0.4	0	28.2
界面的空隙率（面2：无黏合层的面）	%	22.3	8.1	24.3
导热层的热传导率/黏合层的热传导率	—	6.5	4.3	—

[0265] 确认到,使用包含树脂成分和导热性填料的树脂组合物、并且在导热层的主表面上形成有黏合层的实施例1~2中,与没有在导热层的主表面形成该黏合层的比较例1相比,可以降低热阻。

[0266] (导热层1的制作)

[0267] 将表1所示的各材料按照表1的混合比率(体积%)通过与实施例1~实施例2相同的工序进行混炼、层叠、压制、以及切片,制作导热层1。

[0268] (导热层2的制作)

[0269] 对于表1的配合,将石墨粒子(A)的配合比例增加到40.0体积%,其它成分的配合比例变更为表3所示,除此之外,与导热层1同样地制作导热层2。

[0270] 表3

[0271]

		体积%
石墨粒子(A)	(A) - 1	40.0
液态成分(B)	(B) - 1	25.7
	(B) - 2	11.9
丙烯酸酯系 高分子(C)	(C) - 1	9.1
热熔剂(D)	(D) - 1	13.0
抗氧化剂(E)	(E) - 1	0.3
合计体积%		100.0

[0272] (导热片的制作)

[0273] (实施例3)

[0274] 准备下述所示的包含16质量份双酚A型环氧树脂、1质量份双酚S、83质量份导热性填料(银粒子,粒径 $1.5\mu\text{m}$)、0.1质量份三苯基磷以及32质量份溶剂(甲乙酮)的树脂组合物。将准备的树脂组合物涂布到剥离膜上,在 70°C 、5分钟的条件加热后,在 160°C 、2小时的条

件下加热,使双酚A型环氧树脂以及双酚S反应形成热塑性环氧树脂。在如上所述地得到的导热层1的1个主表面上在140℃的条件下进行热辊层压,得到在1个主表面上形成有黏合层(表4中的黏合层3)的导热片。

[0275] 需要说明的是,使用测微计测定的进行热辊层压之前的黏合层的厚度为10 μ m。

[0276] 将制作用于后述的热阻测定的3层结构试样时的压力设定为0.14MPa。

[0277] (实施例4)

[0278] 与实施例3同样地操作,得到在1个主表面上形成有黏合层(表4中的黏合层3)的导热片。

[0279] 将制作用于热阻测定的3层结构试样时的压力条件变更为0.28MPa,除此之外,与实施例3同样地进行热阻的测定。

[0280] (实施例5)

[0281] 在如上所述地得到的导热层1的2个主表面上进行热辊层压,除此之外,与实施例3同样地操作,得到在2个主表面上形成有黏合层(表4中的黏合层3)的导热片。

[0282] 将制作用于后述的热阻测定的3层结构试样时的压力设定为0.14MPa。

[0283] (实施例6)

[0284] 与实施例5同样地操作,得到在2个主表面上形成有黏合层(表4中的黏合层3)的导热片。

[0285] 将制作用于热阻测定的3层结构试样时的压力条件变更为0.28MPa,除此之外,与实施例5同样地进行热阻的测定。

[0286] (实施例7)

[0287] 将导热层1变更为导热层2,除此之外,与实施例6同样地操作,得到在2个主表面上形成有黏合层(表4中的黏合层3)的导热片。

[0288] 将制作用于后述的热阻测定的3层结构试样时的压力设为0.28MPa。

[0289] (比较例2以及3)

[0290] 比较例2以及3中,没有形成黏合层,将导热层1用作导热片。

[0291] 将制作用于后述的热阻测定的3层结构试样时的压力分别设定为0.14MPa以及0.28MPa。

[0292] (比较例4)

[0293] 比较例2以及3中,没有形成黏合层,将导热层2用作导热片。

[0294] 将制作用于后述的热阻测定的3层结构试样时的压力设定为0.28MPa。

[0295] 实施例3~7以及比较例2~4的导热片中,与前述同样地求出压缩后的导热片的厚度,如下所述地求出导热片的热阻。结果示于表4。

[0296] (热阻的测定)

[0297] 热阻使用台式氙灯闪射法分析仪(LFA 447Hyper Flash)测定。将15mm见方的导热片夹于1mm的铜板之间,制作3层结构的试样。作为试样制作条件,以温度150℃、压力0.14MPa或0.28MPa进行加压。为了将树脂与铜板充分地密合,用150℃的烘箱加热30分钟后,用180℃的烘箱加热1小时,在常温充分冷却。此外,作为测定的前处理,用碳喷雾对铜表面实施黑化处理,然后进行测定。得到从3层结构中去除了铜板部分的影响后的热传导率 λ ,根据得到的热传导率 λ 和厚度 t ,按照下式如下所述地计算每单位面积(1cm²)的热阻值 X

(K · cm²/W)。

[0298] $X = (10 \times t) / \lambda$

[0299] T: 实施例1 ~ 4或比较例1的导热片的厚度 (mm)

[0300] λ : 热传导率 (W/(m · K))

[0301] 表4

[0302]

	单位	实施例					比较例		
		3	4	5	6	7	2	3	4
导热层		1	1	1	1	2	1	1	2
黏合层		单面	单面	两面	两面	两面	-	-	-
压力	MPa	0.14	0.28	0.14	0.28	0.28	0.14	0.28	0.28
温度		150C/30min + 180C/1h					-		
压缩后厚度	mm	0.103	0.098	0.113	0.104	0.097	0.095	0.100	0.092
热阻	K · cm ² /W	0.128	0.103	0.116	0.081	0.078	0.178	0.136	0.156

[0303] 与实施例1以及2同样地求出实施例3 ~ 7中导热层的热传导率/黏合层的热传导率。进而,如下所述地求出界面的空隙率。结果示于表5以及图5。

[0304] 需要说明的是,黏合层配置于导热层的两面的情况下,界面的空隙率(有黏合层的面)为两面的空隙率的算术平均值。

[0305] 导热层的两面都没有配置黏合层的情况下,界面的空隙率(无黏合层的面)为两面的空隙率的算术平均值。

[0306] (界面的空隙率的评价)

[0307] 对于按照(热阻的测定)所述的方法制作的3层结构的试样,如下所述地进行界面的空隙率的评价。使用超声波图像诊断装置(Insight-350,Insight K.K.),通过反射法在75MHz、增益水平为10dB、对比度阈值为30% ~ 70%的条件下观察界面的贴附状态。进一步,通过图像解析软件(ImageJ)将其图像二值化(具体地,将直方图的0 ~ 216作为黑色部、将217 ~ 255作为白色部进行黑白化),计算10.4mm见方的面积(测定区域的面积)中没有贴附的气体区域的面积的比例,基于下式求出界面的空隙率(%)。

[0308] 界面的空隙率(%) = 100 × (气体区域的面积/测定区域的面积)

[0309] 表5

[0310]

	单位	实施例					比较例		
		3	4	5	6	7	2	3	4
导热层		1	1	1	1	2	1	1	2
黏合层		单面	单面	两面	两面	两面	-	-	-
界面的空隙率 (具有黏合层的面)	%	0.2	0.2	0.1	0	0.1	-	-	-
界面的空隙率 (无黏合层的面)	%	22.6	13.0	-	-	-	61.7	36.7	63.0
导热层的热传导率 /黏合层的热传导率	-	5.1	5.1	5.1	5.1	7.2	-	-	-

[0311] 如表4所示确认到,使用包含热塑性的树脂成分和导热性填料的树脂组合物、并且在导热层的主表面上形成有黏合层的实施例3 ~ 7中,与没有在导热层的主表面形成该黏合层的比较例2 ~ 4相比,可以降低热阻。

[0312] 如表5所示,实施例3~7的界面的空隙率的值比较例2~4低,推测可以通过降低界面的空隙率来降低热阻。

[0313] 本说明书中记载的所有文献、专利申请、以及技术标准通过引用并入本说明书中,其程度与具体且单独地描述通过引用并入各个文献、专利申请和技术标准的程度相同。

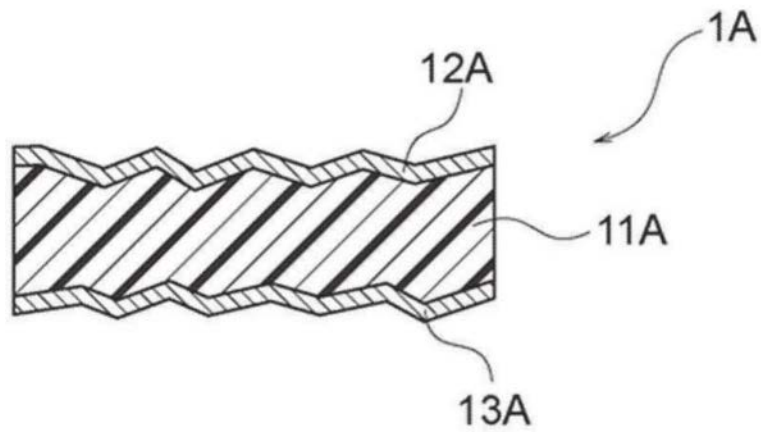


图1

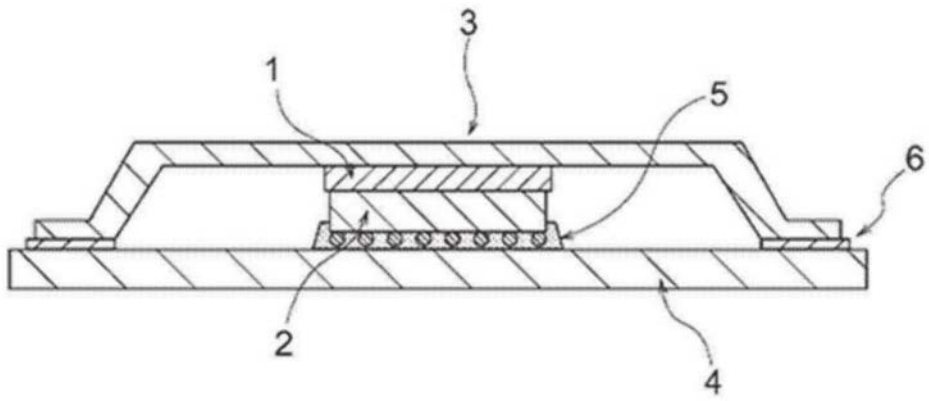


图2

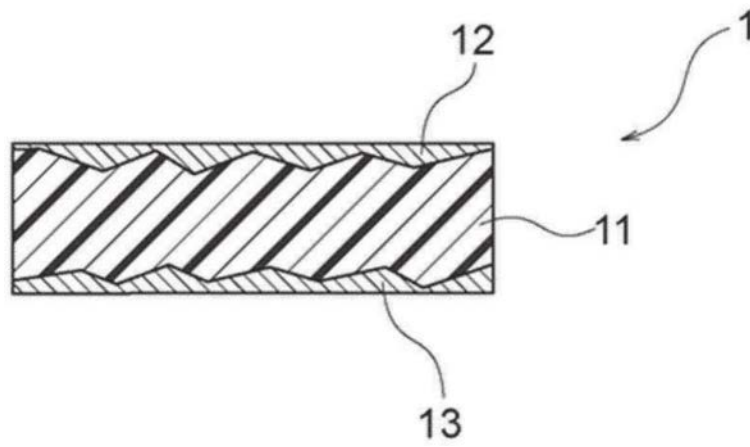


图3

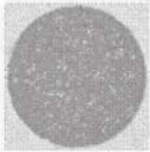
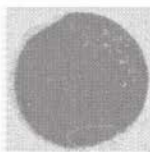
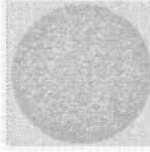
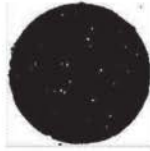
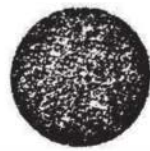
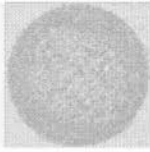
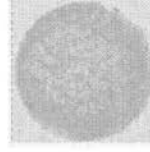
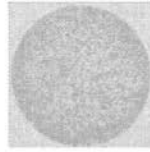
		实施例1	实施例2	比较例1
面1	G-SAM Φ 14mm			
	界面的空隙			
	界面的空隙率 Φ 11mm, %	0.4	0.0	28.2
面2	G-SAM Φ 14mm			
	界面的空隙			
	界面的空隙率 Φ 11mm, %	22.3	8.1	24.3

图4

	单位	比较例2	比较例3	比较例4	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7
面1	C-SAM 10.4mm见方								
	界面的空隙								
	界面的空隙率 %	56.6	19.5	55.8	45.1	25.7	0.0	0.0	0.0
面2	C-SAM 10.4mm见方								
	界面的空隙								
	界面的空隙率 %	66.8	53.9	70.2	0.2	0.2	0.1	0.0	0.2

图5