

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5296085号
(P5296085)

(45) 発行日 平成25年9月25日(2013.9.25)

(24) 登録日 平成25年6月21日(2013.6.21)

(51) Int.Cl.

F 1

CO8L 101/00	(2006.01)	CO8L 101/00
CO8K 3/08	(2006.01)	CO8K 3/08
CO8K 7/06	(2006.01)	CO8K 7/06

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2010-530911 (P2010-530911)
 (86) (22) 出願日 平成19年12月31日 (2007.12.31)
 (65) 公表番号 特表2011-500935 (P2011-500935A)
 (43) 公表日 平成23年1月6日 (2011.1.6)
 (86) 國際出願番号 PCT/KR2007/007010
 (87) 國際公開番号 WO2009/054567
 (87) 國際公開日 平成21年4月30日 (2009.4.30)
 審査請求日 平成22年12月15日 (2010.12.15)
 (31) 優先権主張番号 10-2007-0106602
 (32) 優先日 平成19年10月23日 (2007.10.23)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

前置審査

(73) 特許権者 500005066
 チエイル インダストリーズ インコーポ
 レイテッド
 大韓民国 730-710 キョンサンブ
 ッド クミーシ コンダンドン 290
 (74) 代理人 110000671
 八田國特許業務法人
 (72) 発明者 キム、スン ジュン
 大韓民国, 431-723 キョンギード
 , アンヤンーシ, ドンガシーク, ボムギエ
 ードン, モクリョン ウスン アパートメ
 ント, ナンバー301-307

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】熱伝導性ポリマーコンポジットおよびこれを用いた成形品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結晶性高分子樹脂を 30 ~ 64 体積 % ;
アルミニウムフィラーを 35 ~ 69 体積 % ; および
 前記結晶性高分子樹脂の融点温度より固相線温度が低い低融点金属を 1 ~ 10 体積 % で含
 む熱伝導性ポリマーコンポジットであって、

前記アルミニウムフィラーが纖維状アルミニウムフィラーおよび板状アルミニウムフィ
ラーを 9 : 1 ~ 1 : 9 の比率 (体積比) でから構成され、

前記板状アルミニウムフィラーがアスペクト比 (長さ / 厚さ) が 10 ~ 100, 000
 であり、

前記低融点金属がスズおよびアルミニウムから構成される金属固溶体である、
 なお、難燃剤を含まない、熱伝導性ポリマーコンポジット。

【請求項 2】

前記結晶性高分子樹脂が、ポリフェニレンスルフィド (PPS)、液晶高分子 (LCP)
)、ポリアミド (PA)、シンジオタクチックポリスチレン (sPS)、ポリエーテルエ
 テルケトン (PETE)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリブチレンテレ
 フタレート (PBT)、ポリオキシメチレン (POM)、ポリプロピレン (PP)、また
 はポリエチレン (PE) からなる群から選択される 1 つ以上である、請求項 1 に記載のポ
 リマーコンポジット。

【請求項 3】

10

20

前記纖維状アルミニウムフィラーがアスペクト比(長さ/直径)10~10,000である、請求項1または2に記載のポリマーコンポジット。

【請求項4】

請求項1~3のいずれか1項に記載のポリマーコンポジットから製造される成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、優れた熱伝導性および機械的強度を有するポリマーコンポジットに関する。より具体的には、混合金属フィラーおよび低融点金属を含む、優れた熱伝導性および機械的強度を有する熱伝導性ポリマーコンポジットに関する。

10

【背景技術】

【0002】

電気/電子部品または製品の消費電力が増加するにつれて、熱伝導性材料の使用範囲および使用量が増加する傾向にある。

【0003】

従来の熱伝導性材料としては主に金属が用いられてきた。しかしながら、金属は、成形性、生産性および部品デザイン性が低く、これらの制限のため、金属の代用材料を開発するために多くの努力がなされてきた。

【0004】

その代用材料として熱伝導性高分子が提案されている。この材料は、射出成形法における高い生産性および精密なデザイン性に利点がある。しかし、金属に代替されうる熱伝導性高分子材料は、熱伝導率が最大で約10[W/mK]であるため、高い熱伝導率を必要とする部品には、未だ金属が用いられている。

20

【0005】

現在、熱伝導性高分子材料の開発では、熱伝導性フィラーの含量を最小化することで、最適な熱伝導性を得る試みがなされており、そうすることで射出成形を目的とした流動性と適正水準の物性を確保しようとしている。

【0006】

熱伝導性ポリマーコンポジットと関連して、特開2006-22130号公報には、結晶性高分子、低融点金属および金属粉末と相溶性が低い無機粉末、および纖維補強材料を含むコンポジットが開示されている。ここに開示された熱伝導体は、低融点金属および金属粉末と相溶性の低い無機粉末から構成され、全ての熱伝導性フィラー間で接触効率を最大化させることにより熱伝導性を増加させる本発明と比較して、異なるアプローチをとっている。さらに、マトリックス、すなわち結晶性高分子は互いに相溶性の低い材料を高含量で含み、物性に悪影響を及ぼすおそれがあり、物性を補強するためにはガラス纖維を添加しなければならない短所がある。

30

【0007】

特開2006-257174号公報には、膨張性黒鉛と一般黒鉛をそれぞれこの順に1/9~5/5の比率で用いた熱伝導性ポリマーコンポジットが開示されている。この発明は、膨張性黒鉛と一般黒鉛との比率を調整して、黒鉛間での接触確率を高めることにより、熱伝導性を増加させたコンポジットに関するものである。しかしながら、黒鉛を使用しているために、材料自体の粘度が高く、材料が容易に壊れうる短所があり、さらに材料の表面から黒鉛が剥落するスラーピングの問題もある。

40

【0008】

米国特許第6,048,919号には、アスペクト比が少なくとも10:1である熱伝導性フィラーおよびアスペクト比が5:1未満の熱伝導性フィラーをそれぞれ体積比が30~60%および25~60%で含むコンポジットが開示されている。この発明では、本発明の纖維状および板状フィラー並びに低融点金属間での最適化された接触確率よりも、熱伝導性フィラー間の接触確率が低い。さらにこの発明では、物性に対する考慮を欠いている。

50

【先行技術文献】**【特許文献】****【0009】**

【特許文献1】特開2006 22130号公報

【特許文献2】特開2005 074116号公報

【特許文献3】米国特許第6,048,919号明細書

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0010】**

したがって、本発明は前記問題点を考慮して開発されたものである。本発明の目的は、10 金属フィラーが低含量であっても優れた熱伝導性を有し、熱伝導性フィラーを効果的に複合化することにより、機械的強度を補強しうる熱伝導性ポリマーコンポジットを提供することにある。

【0011】

本発明は上記目的に制限されず、他の目的は下記発明の説明から当業者により明らかに理解されるであろう。

【課題を解決するための手段】**【0012】**

本発明の様態によると、結晶性高分子樹脂を30～85体積%、混合金属フィラーを5～69体積%、および前記結晶性高分子樹脂の融点温度より固相線温度が低い低融点金属を1～10体積%で含む熱伝導性ポリマーコンポジットにより、上記目的および他の目的が達成されうる。20

【0013】

主に熱伝導性高分子材料は、高分子／熱伝導性フィラーを複合化することにより開発されてきた。そして現在、高分子／熱伝導性フィラーコンポジット以外の高分子材料で熱伝導性を顕著に増加させる他の方法が非常に望まれている。

【0014】

一般的な高分子材料は、0.1～0.4[W/mK]の熱伝導率をもつ断熱剤である。一般的な高分子材料と熱伝導性フィラーとを複合化する場合には、最大熱伝導率が10[W/mK]を獲得しうる。しかしながら、かような高い熱伝導率を獲得するためには高含量の熱伝導性フィラーを用いる場合、ポリマーコンポジットの粘度は急激に増加し、機械的物性は急激に低下する。そのため、熱伝導性高分子材料の実際の長所を実現することは難しくなる。30

【0015】

熱伝導性高分子材料の開発において、フーリエの法則によって算出されるポリマーコンポジットの理論的な熱伝導率は、実際の熱伝導率とは大きく異なっている。すなわち、フーリエの法則によって算出されるポリマーコンポジットの熱伝導率の最大値は、実際の熱伝導率よりも著しく高い値となることから、当該コンポジットの実際の物性は、一般的に理論的な計算値の最大値と最小値の間に設定される。つまり、何らかの理由で、ポリマーコンポジットの実際の熱伝導率は、添加される熱伝導性フィラーの熱伝導率には遠く及ばない。この差の主な原因是、前記熱伝導性ポリマーコンポジット、特に、熱伝導性フィラーと高分子との接触面は、非常に多くのフォノンが分散され、これによって熱伝導が妨げられている。そのため、熱伝導性フィラーの機能は、コンポジット中では著しく制限されることが推定されている。40

【0016】

しかし、本発明者らは多くの実験を行い、その結果、熱伝導性フィラー／高分子の接触面でのフォノン散乱は、低含量（フィラー／フィラーの接触が発生しない範囲のフィラー含量）を含むポリマーコンポジットにおいては大きな違いが起こりうることを示唆した。しかし、熱伝導性フィラー／高分子の接触面でのフォノンの散乱は、高い熱伝導率を得るために高含量（フィラー／フィラーの接触が発生する範囲のフィラー含量）を含むポリマ50

一コンポジットでは熱伝導性を減少させる主な問題とはならない。その代わりに、本発明者らは、熱伝導性フィラー／熱伝導性フィラー間の接触面におけるフォノン散乱が熱伝導性を減少させる主な原因であると推定した。

【0017】

すなわち、熱伝導性フィラー／熱伝導性フィラーの接触面におけるフォノン散乱が、熱伝導性フィラー自体の熱伝導性の著しい減少を引き起こしている。

【0018】

熱伝導性フィラー／熱伝導性フィラーの接触面においてフォノン散乱が発生したとしても、フィラーがポリマーコンポジット内で分離された場合よりは熱伝導性は高い。そのため、熱伝導性ポリマーコンポジットの開発において重要な要因は、熱伝導性フィラー間の接触確率を増加させることである。すなわち、高分子自体の熱伝導性は大部分が熱伝導性フィラーの熱伝導性に比べて低いため、熱伝導性フィラー／高分子の接触面におけるフォノン散乱のレベルはポリマーコンポジット全体には大きな影響を及ぼさないと考えられる。

10

【0019】

その結果として、フィラー／フィラーの接触面におけるフォノン散乱の最小化と同時に、フィラー間の接触確率を最大化することが、熱伝導性ポリマーコンポジットの開発において重要な要因でありうる。しかしながら、フィラー／フィラーの接触面は、制御可能な要因というより、材料特有のものであるため、フィラー／フィラーの接触確率を最大化することが熱伝導性ポリマーコンポジットの開発において主要な要因でありうる。

20

【0020】

以上のことから、本発明者らは、フィラー間の接触確率を最大化しうる材料組成を探索した。その結果、結晶性高分子樹脂を30～85体積%、混合金属フィラーを5～69体積%、および結晶性高分子樹脂の融点温度より低い固相線温度をもつ低融点金属を1～10体積%で含む、熱伝導性および機械的強度に優れた熱伝導性ポリマーコンポジットを開発するに至った。

【0021】

はじめに、本発明の樹脂組成物を形成する構成成分について説明する。

【0022】

(A) 結晶性高分子樹脂

30

本発明の熱伝導性ポリマーコンポジットの構成成分として用いられる高分子樹脂は、結晶性高分子樹脂であることが好ましい。これは結晶性樹脂が非結晶性樹脂よりも伝導性が高いためである。これにより、最終的なポリマーコンポジットの熱伝導性は用いられる高分子樹脂の熱伝導性に依存して変化する。

【0023】

前記結晶性高分子樹脂の例としては、これらに制限されないが、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、液晶高分子(LCP)、ポリアミド(PA)、シンジオタクチックポリスチレン(sPS)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリオキシメチレン(POM)、ポリブロピレン(PP)またはポリエチレン(PE)が挙げられ、これらを単独で、または2種以上を組み合わせて使用されうる。

40

【0024】

本発明の結晶性高分子樹脂は、熱伝導性ポリマーコンポジットの最終含量に対して、30～85体積%、好ましくは50～79体積%で含まれうる。結晶性高分子樹脂の含量が85体積%を超える場合には、熱伝導性を必要とする実際の使用環境に適した一定水準以上の熱伝導性を確保することが難しくなる。結晶性高分子樹脂の含量が30体積%未満である場合には、ポリマーコンポジットを製造することが難しくなる。

【0025】

(B) 混合金属フィラー

本発明の熱伝導性ポリマーコンポジットの他の構成成分として、2つ以上の形状を有す

50

る金属が混合された混合金属フィラーがある。前記混合フィラーは、熱伝導性フィラー間の接触を最大化するために用いられる。

【0026】

物性を補強できる形状の纖維状金属フィラーおよびフィラー間の接触確率が高い板状金属フィラーを9:1~1:9の体積比で混合することが特に好ましい。熱伝導性フィラー間の接触効率の観点から、前記纖維状フィラーおよび板状フィラーの体積比が4:6~6:4であることがより好ましい。

【0027】

前記纖維状または板状の金属フィラーは、アルミニウム、銅、亜鉛、マグネシウム、ニッケル、銀、クロム、鉄、モリブデンまたはステンレススチールなど、またはこれらの混合物のような熱伝導性に優れた金属を用いて製造され、切削法、ミリング法、溶融噴射法、電解法、粉碎法、化学的還元法などの方法を用いて纖維または板状に製造される。

10

【0028】

纖維状金属フィラーはアスペクト比(長さ/直径)が10~10,000、好ましくは、50~300である。アスペクト比が10,000を超える場合には、コンポジットの製造の工程が難しくなる。アスペクト比が10未満である場合には、フィラー間の接触確率および物性について非効率的となる。

【0029】

板状金属フィラーは、アスペクト比(長さ/厚さ)が10~100,000、好ましくは、50~500である。アスペクト比が100,000を超える場合には、樹脂内の充填率が大きく低下し、樹脂内において含浸の問題が生じうる。アスペクト比が10未満である場合には、フィラー間の接触確率が非効率的となる。

20

【0030】

本発明の混合金属フィラーは、熱伝導性ポリマーコンポジットに対して、5~69体積%、好ましくは、20~45体積%で含まれる。混合金属フィラーの含量が69体積%を超える場合には、ポリマーコンポジットの製造の工程が困難である。コンポジットが製造されたとしても、粘度が著しく高いために典型的な射出成形を用いて加工するのが難しくなる。また、含量が5体積%未満である場合には、熱伝導性を必要とする適用分野に用いるための一定水準以上の熱伝導性を確保することが難しくなる。

【0031】

30

(C) 低融点金属

本発明の熱伝導性ポリマーコンポジットのさらに他の構成成分である低融点金属は、2種以上の金属元素から構成される固溶体である。前記低融点金属は、上述した結晶性高分子の融点温度より固相線温度が低い金属固溶体であることが特に望ましい。

【0032】

具体的には、固相線温度が前記結晶性高分子の融点温度より20以上低い前記低融点金属は、フィラー間のネットワークが効率的に付与され、製造工程の便宜上、優れている。製品の安定性については、前記低融点金属の固相線温度が、ポリマーコンポジットが用いられる環境より100以上高いことが好ましい。

【0033】

40

一般的に、前記低融点金属は、主にスズ、ビスマスまたは鉛から製造される。前記主要な成分および銅、アルミニウム、ニッケルまたは銀のような金属元素の含量を調節することで、固相線温度、液相線温度、または機械的強度のような物性を制御しうる。前記低融点金属の例として、スズ、ビスマス、鉛またはこれらの混合物が89質量%以上100質量%未満で含まれ、銅、アルミニウム、ニッケル、銀またはこれらの混合物が0質量%を超えて11質量%以下で含まれる低融点金属が挙げられる。しかしながら、上述した固相線温度が結晶性高分子の融点温度より低い限り、上述した構成成分およびその構成比率を有する前記低融点金属に限定されない。

【0034】

例えば、アルミニウムを金属フィラーとして使用する場合は、固溶体の成分にアルミニ

50

ウムを含むことが好ましい。銅を金属フィラーとして使用する場合には、固溶体の成分に銅を含むことが好ましい。

【0035】

一方、自然環境への配慮の観点から、前記低融点金属は、ビスマスまたは鉛の代わりに、主にスズを用いて製造されることが好ましい。

【0036】

本発明の低融点金属は、最終的な熱伝導性ポリマーコンポジットの好ましくは1～10体積%、より好ましくは1～5体積%で含まれる。含量が10体積%を超える場合には、低融点金属は樹脂との界面エネルギーが高いため、含浸／分散することが難しく、低融点金属の含量が1体積%未満である場合には、フィラー間のネットワーク付与機能が不十分となり、これによってフィラー間の接触確率の向上効果が減少する。

10

【0037】

本発明の熱伝導性ポリマーコンポジットは、タルク、シリカ、マイカ、アルミナ、ガラス繊維のような添加剤を含みうる。これらの無機充填材の添加によって機械的な強度および熱たわみ温度などの物性を向上させうる。また、本発明の樹脂組成物は、紫外線吸収剤、熱安定剤、酸化防止剤、難燃剤、滑剤、染料および／または顔料などをさらに含みうる。これら添加剤が用いられる使用量や使用法は当業者によく知られた事項である。

【0038】

本発明の熱伝導性ポリマーコンポジットから製造される部品は、高い熱伝導性を有するため、一般的な発熱性部品から発生する熱を効率的に放散させうる。例えば、一般的な電源、電気／電子機器などの放熱、またはパーソナルコンピュータ、デジタルビデオディスクドライブのような電子機器に用いられるL S I またはC P U の集積回路の放熱に使用され、前記製品に十分な信頼性を与える。

20

【発明の効果】

【0039】

本発明によると、熱伝導性フィラーの含量が比較的に少ない場合であっても、優れた熱伝導性および機械的強度を有するポリマーコンポジットを得ることができる。これにより、本ポリマーコンポジットは、電気／電子部品の放熱部品用の材料として効果的に用いられる。したがって、本発明の熱伝導性ポリマーコンポジットを用いることで、発熱性電気／電子部品または当該部品を含む電気／電子機器の安定性または寿命を改善させうる。

30

【発明を実施するための形態】

【0040】

以下、本発明の適切な実施例により、本発明の要素および作用をより詳細に説明するが、これらの実施例は、本発明をいかようにも制限するものではない。本明細書に記載されていない内容は、当業者であれば、容易に技術的に想到し得ることであり、発明の詳細な説明への記載は省略する。

【0041】

本発明の実施例および比較例で用いられた構成成分の詳細な説明は以下の通りである。

【0042】

(A) 結晶性高分子

40

本発明の実施例において、結晶性高分子樹脂としてP P S (ポリフェニレンスルフィド)を用いた。このP P S樹脂は、シェブロンフィリップス化学株式会社製のR y t o n P R - 3 5 である。窒素雰囲気、3 1 5 . 5 で測定されたゼロ粘度は1 0 0 0 [P] であった。

【0043】

(B) 混合金属フィラー

本発明の実施例において用いられる混合金属フィラーのうち、纖維状金属フィラーは、平均直径4 0 μm 、平均長2 . 5 m m、およびアスペクト比(長さ／直径)6 2 . 5 を有するアルミニウムであり、板状金属フィラーは、平均厚さ3 5 0 n m、平均長4 0 μm 、およびアスペクト比(長さ／厚さ)1 1 4 を有するアルミニウムである。

50

【0044】

(C) 低融点金属

本発明の実施例において用いられる低融点金属は、スズを主成分とするスズ／アルミニウム低融点金属であった。具体的には、スズ99.7重量%、およびアルミニウム0.3重量%であり、固相線温度が228であるスズ／アルミニウム固溶体を用いた。

(実施例1～6)

上述した構成成分を用いて、表1の実施例1～6に示した組成の熱伝導性ポリマーコンポジットは、二軸押出器および射出成形機のようなポリマーコンポジットを製造する典型的な工程により製造した。熱伝導率は保護熱流計法で測定し、機械的物性はASTM D790に準拠して測定した。その結果を表1に示した。

10

【0045】

【表1】

[表1](単位:体積%)

	実施例					
	1	2	3	4	5	6
PPS	60	60	60	60	60	60
繊維状アルミニウム	19.5	28.5	19	9.5	18.5	17.5
板状アルミニウム	19.5	9.5	19	28.5	18.5	17.5
低融点金属(Sn/Al)	1	2	2	2	3	5
熱伝導率 [W/mK]	2.70	2.73	2.99	2.85	3.05	3.33
曲げ弾性率 [kgf/cm ²]	123,000	124,000	121,000	100,000	115,000	91,000
曲げ強度 [kgf/cm ²]	850	830	810	750	790	650

20

【0046】

(比較例1～6)

上述した構成成分に加えて、炭素繊維、黒鉛またはアルミニウムパウダーを含むポリマーコンポジットを、二軸押出器および射出成形機のようなポリマーコンポジットを製造する典型的な工程により製造した。その具体的な組成、熱伝導率および機械的物性を表2に示した。熱伝導率および機械的な物性は、実施例1～6と同じ方法で測定した。

30

【0047】

【表2】

[表2](単位:体積%)

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
PPS	60	60	60	60	60	60
繊維状アルミニウム	20	40	—	—	—	—
板状アルミニウム	20	—	40	—	—	—
炭素繊維 ¹⁾	—	—	—	40	—	—
黒鉛 ²⁾	—	—	—	—	40	—
アルミニウムパウダー ³⁾	—	—	—	—	—	40
熱伝導率 [W/mK]	2.64	2.38	2.49	2.13	4.0	2.3
曲げ弾性率 [kgf/cm ²]	123,000	130,000	106,500	190,000	85,000	101,000
曲げ強度 [kgf/cm ²]	860	1,000	700	2,010	450	630

【0048】

1)：直径11μm、長さ6mmであるピッチ系炭素繊維

2)：平均粒径80μmである人工黒鉛

3)：平均粒径40μmであるアルミニウムパウダー

前記結果から、繊維状アルミニウムの含量が高くなるにつれて、曲げ弾性率または曲げ強度のような機械的特性は優れた値となると評価された。低融点金属の含量を増加させることにより、フィラー間の接触効率が最大化され、熱伝導率にプラス効果となる。一方、熱伝導率に関しては、繊維状および板状アルミニウムの体積比が5:5である場合に、熱伝導性が最も優れていると評価された。

【0049】

従来の熱伝導性フィラーとして好ましい炭素繊維については、機械的特性は優れているが、熱伝導性は低下する結果となった。黒鉛に関しては、熱伝導性は優れているが、機械的特性が著しく低下した。また、黒鉛についてはよく知られているが、ポリマーコンポジットの粘度が増加すると、スラーピングを引き起こす。

【0050】

以上の結果から、本発明に従って、混合金属フィラーと低融点金属を用いて熱伝導性フィラー間の接触を最大化することにより、熱伝導性フィラーが比較的に低含量である熱伝導性に優れたポリマーコンポジットが得られ、これにより従来の熱伝導性高分子における高粘度の問題が解決される。また、本発明では、熱伝導性フィラー形態を効果的に複合化することにより、低い機械的強度を克服し、黒鉛系の熱伝導性フィラーを使用しないことで、スラーピングのような問題を解決した。

【0051】

本発明の好ましい実施形態について、例示目的で開示されているが、当業者であれば、添付の特許請求の範囲に記載される発明の範囲および思想に逸脱することなく、様々な修飾、付加、および変更が可能である。

フロントページの続き

(72)発明者 ホン , チャン ミン

大韓民国 , 437 - 756 キョンギ - ド , イワン - シ , オジョン - ドン , ハンジン ローズヒル
アパートメント , ナンバー 110 - 901

審査官 安田 周史

(56)参考文献 特開平 11 - 329074 (JP, A)

特開 2001 - 338529 (JP, A)

特表 2007 - 517928 (JP, A)

国際公開第 2006 / 132185 (WO, A1)

特開 2006 - 328352 (JP, A)

特開 2004 - 140267 (JP, A)

特開平 10 - 060287 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C08L 101/00

C08K 3/08

C08K 7/06