

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610091301.5

[51] Int. Cl.

*B32B 25/16 (2006.01)*

*B32B 25/10 (2006.01)*

*H01L 23/427 (2006.01)*

*H01L 23/433 (2006.01)*

*C08K 3/00 (2006.01)*

*D04H 13/00 (2006.01)*

[43] 公开日 2006年11月29日

[11] 公开号 CN 1868736A

[51] Int. Cl. (续)

*C09K 5/02 (2006.01)*

*B32B 27/12 (2006.01)*

[22] 申请日 2002.5.30

[21] 申请号 200610091301.5

分案原申请号 02811103.6

[30] 优先权

[32] 2001.5.30 [33] US [31] 60/294433

[32] 2002.1.14 [33] US [31] 10/047617

[71] 申请人 霍尼韦尔国际公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 M·阮 N·迪恩 K·富库亚马

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 赵苏林

权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图 4 页

[54] 发明名称

界面材料及其生产方法和应用

[57] 摘要

这里所述多层界面材料包括至少一种可交联的热界面组元和至少一种与该热界面组元耦接的柔性纤维界面组元。一种形成多层界面材料的方法包括：a) 提供一种可交联的热界面组元；b) 提供一种柔性纤维界面组元；和 c) 实体耦接该热界面组元和柔性纤维界面组元。至少一层附加层，包括基片层，可与该多层界面材料耦接。

- 1、一种多层界面材料，包括：  
至少一种不饱和可交联的热界面组元；和  
至少一种与所述热界面组元耦接的柔性纤维界面组元。
- 2、按照权利要求1的多层界面材料，其中所述至少一种热界面组元包括至少一种不饱和橡胶化合物、至少一种胺树脂和至少一种热传导填料。
- 3、按照权利要求2的多层界面材料，其中所述至少一种热界面组元还包括至少一种相变材料。
- 4、按照权利要求1的多层界面材料，其中该所述至少一种不饱和可交联的热界面组元橡胶化合物包括聚丁二烯、聚异戊二烯、聚苯乙烯-丁二烯及其组合。
- 5、按照权利要求2的多层界面材料，其中所述至少一种胺树脂包括三聚氰胺树脂。
- 6、按照权利要求5的多层界面材料，其中所述三聚氰胺树脂包括烷基化三聚氰胺树脂。
- 7、按照权利要求6的多层界面材料，其中所述烷基化三聚氰胺树脂包括丁基化三聚氰胺树脂。
- 8、按照权利要求2的多层界面材料，其中所述至少一种热传导填料包括金属粉末、氮化硼化合物或其组合。
- 9、按照权利要求8的多层界面材料，其中所述金属粉末包括铝粉、银粉、铜粉或其组合。
- 10、按照权利要求3的多层界面材料，其中所述至少一种相变材料包括蜡。
- 11、按照权利要求10的多层界面材料，其中所述蜡包括石蜡。
- 12、按照权利要求2的多层界面材料，还包括至少一种催化材料。
- 13、按照权利要求1的多层界面材料，其中该所述柔性纤维界面组元包括多个植绒热传导纤维。
- 14、按照权利要求13的多层界面材料，其中该所述多个植绒热传导纤维被嵌入粘合剂中。
- 15、按照权利要求14的多层材料，其中该所述多个植绒热传导纤维基本成直立方向被嵌入，部分纤维伸出粘合剂。

16、按照权利要求15的多层材料，其中所述多个植绒热传导纤维包括置于部分多个纤维之间的密封剂材料，其中所述多个纤维延伸出所述密封剂材料。

17、按照权利要求13的多层材料，其中所述多个植绒热传导纤维包括碳、石墨、金属、陶瓷、导电聚合物、金刚石或其组合。

18、按照权利要求17的多层材料，其中所述多个植绒热传导纤维包括碳。

19、按照权利要求13的多层材料，其中所述多个植绒热传导纤维包括至少约0.0005英寸的长度。

20、按照权利要求19的多层材料，其中所述多个植绒热传导纤维包括至少约0.001英寸的长度。

21、按照权利要求13的多层材料，其中所述多个植绒热传导纤维包括至少约3微米的纤维直径。

22、按照权利要求21的多层材料，其中所述多个植绒热传导纤维包括至少约30微米的纤维直径。

23、按照权利要求13的多层材料，其中所述密封剂包括凝胶材料。

24、按照权利要求23的多层材料，其中所述凝胶材料包括硅胶、喷射衬垫材料或其组合。

25、按照权利要求13的多层材料，其中所述多个植绒热传导纤维包括至少约25 W/mK的热导率。

26、一种多层组元，包括按照权利要求1的多层界面材料。

27、一种电子元件，包括按照权利要求1的多层界面材料。

28、一种多层组元，包括按照权利要求2的多层界面材料。

29、一种电子元件，包括按照权利要求2的多层界面材料。

30、一种多层组元，包括按照权利要求3的多层界面材料。

31、一种电子元件，包括按照权利要求3的多层界面材料。

32、一种胶带，包括按照权利要求3的多层界面材料。

## 界面材料及其生产方法和应用

本申请是分案申请，母案申请是申请日为2002年5月30日、申请号为02811103.6、发明名称为“界面材料及其生产方法和应用”的申请。

### 发明领域

本发明领域属于在电子元件、半导体元件及其它有关多层材料应用中的界面材料。

### 发明背景

电子元件用于消费和商用电子产品越来越多。电视、个人电脑、网络服务器、移动电话、寻呼机、掌型管理器、便携式收音机，汽车用立体声收音机、或遥控器(remote controls)都是这些消费和商用产品的一些实例。由于消费和商用电子技术需求增加，也要求同样产品变得更小，功能更多和对用户和商家携带更便。

由于产品尺寸缩小，包括这些产品的元件也必须变得更小。需要减小尺寸或缩小比例的那些元件的一些实例是印制电路或配线板、电阻器、线路(wiring)、键盘、触感垫(touch pads)和芯片插件(chip packaging)。因此，现在正在分解和研究这些元件，以确定是否有更好的构建材料和方法，能允许它们按比例缩小，以适应更小电子元件的需求。对于多层组元，一个目标似乎是减少层数，同时增加余下层的功能和耐用性。但是，如果器件操作一般都必须有几层和几个组元的话，这个任务可能困难。

此外，由于电子器件变得更小和运作更快，以热方式释放出的能量会剧烈增加。工业盛行的做法是利用热润滑脂，似润滑脂材料，单独地传送或通过器件中的载体传送这种过剩热量，使之穿越实体界面而逸散。最普通类型的热界面材料是热润滑脂、相变材料和弹性体胶带。热润滑脂或相变材料的热阻比弹性体胶带低，因为非常薄的膜层有散布能力，并造成相邻表面间的密切接触。典型热阻值变化在 $0.6-1.6^{\circ}\text{C cm}^2/\text{w}$ 范围。但是，热润滑脂的严重缺点是，当用于VLSI芯片中时，在如 $65-150^{\circ}\text{C}$ 之间热循环，或功率循环之后，其热性能显著恶化。此外，也已发现，由于表面平度偏差

大，引起电子器件配合面间形成间隙，或由于其它原因如制造公差等出现配合面间大间隙时，这些材料的性能会恶化。当这些材料传热性能破坏时，其中用这些材料的电子设备的性能也会受到不利影响。

因此，仍然需要：a)设计和生产符合使用规格且器件尺寸和层数减到最小的热界面材料和多层材料；b)按照对材料、组元或最后成品的匹配要求，生产出更有效的和设计更好的材料及/或组元；和c)研发可靠方法，生产理想的热界面材料及多层材料和包括所考虑的热界面和多层材料的组元。

### 发明综述

这里所述的多层界面材料包括至少一种可交联的热界面组元和至少一种与该热界面组元耦接的柔性纤维界面组元。一种形成所考虑的多层界面材料的方法包括：a)提供一种可交联的热界面组元；b)提供一种柔性纤维界面组元；和c)实体耦接该热界面组元和该柔性纤维界面组元。至少一层附加层，包括基片层，可与该多层界面材料相耦接。

这里所述多层界面材料的一种成分包括通过合并至少一种橡胶化合物、至少一种胺树脂和至少一种热传导填料的方法制成的至少一种可交联的热界面组元。这种所考虑的热界面组元为一种液体或“软凝胶”形态。凝胶态是通过在至少一种橡胶化合物组合物和至少一种胺树脂组合物之间的交联反应而产生的。更具体地说，将该胺树脂结合至橡胶组合物中，使橡胶化合物上的伯羟基交联，由此形成软凝胶相。因此，应考虑的是，至少部分该橡胶化合物应当包括至少一个末端羟基基团。

将胺或胺树脂主要加入或掺混至该橡胶组合物或混合物及/或橡胶化合物组合中，以促进在胺树脂与至少一种橡胶化合物上的伯位或端位羟基基团之间的交联反应。胺树脂和橡胶化合物间的交联反应会使该化合物成为“软凝胶”相，而不是液态。

一旦制成了包括至少一种橡胶化合物、至少一种胺树脂和至少一种热传导填料的热界面组元组合物，就必须对照该电子元件、供应商或电子产品的需要，确定该组合物是否需要相变材料，来改变该组合物的某些物理性能。

在热界面组元的应用中相变材料是有用的，因为它们在变动于固态和液态之间时会存储和释放热量。相变材料变为固态时放出热量，而恢复液态时它又吸收热量。相变温度就是熔化温度，在此温度下既可吸热又可排热。

这里公开的用于形成可交联的热界面组元的方法包括：a)提供至少一种饱和橡胶化合物、b)提供至少一种胺树脂、c)交联该至少一种饱和橡胶化合物和该至少一种胺树脂，形成一种交联后的橡胶-树脂混合物、d)添加至少一种热传导填料至该交联后的橡胶-树脂混合物中、和e)添加一种润湿剂至该交联后的橡胶-树脂混合物中。这种方法也可另外包括添加至少一种相变材料至该交联后的橡胶-树脂混合物中。

可以提供一种所考虑的热界面组元作为用分散方法进行涂布的一种可分配液浆，然后按需要再加以固化。也可以提供一种用于预涂在界面表面或其它材料上的高柔性被固化的弹性体膜或薄片，诸如预涂在散热器、基片及/或柔性纤维界面材料或组元上。还可提供和制造它为任何适宜以分散方法可涂于表面上的软凝胶或液体。另外，甚至可以构成一种可以直接涂于界面，基片、柔性纤维界面材料或组元及/或电子元件上的胶带。

柔性纤维界面组元包括多种热传导纤维、至少一种密封剂和至少一种最佳粘合剂材料。适宜的热传导纤维包括金刚石纤维、导电聚合物纤维、碳素纤维、石墨纤维和金属丝如铜纤维和铝纤维。这些热传导纤维被切割为某一具体长度，通常视用户或供应商需求/规格而定，如至少约0.0005-1英寸。热传导纤维也可被切割为至少约0.001英寸、至少约0.01英寸、及/或至少约0.1英寸。热传导纤维的直径可为至少约3微米、至少约30微米及/或至少约300微米。纤维直径至少约10微米的传导纤维是目前优选的。

这里所述所考虑的多层界面材料、热界面组元和柔性纤维界面组元的应用包括将这些材料掺混到多层材料、多层组元、电子元件、半导体元件、成品电子产品或成品半导体产品中。

本发明的各种目的、特征、方面和优点通过下述对本发明优选实施方案的详细说明会变得更为明显。

#### **附图说明**

图1表明柔性纤维界面组元的一个实施方案中位移对压力关系图形。

图2表明柔性纤维界面组元的一个实施方案中热阻对压力关系图形。

图3表明柔性纤维界面组元的一个实施方案中厚度对压力关系图形。

图4表明柔性纤维界面组元的一个实施方案中循环对压力关系图形。

图5A-C表明生产本发明一个优选实施方案中的柔性纤维界面组元的方法。

图6表明本发明柔性纤维界面组元的一个优选实施方案。

图7A-B表明本发明多层界面材料的几种优选实施方案。

### 详细说明

适宜界面材料或组元应与配合面(“湿”表面), 其体相热阻低和接触电阻低一致。体相热阻可以表示为材料或组元的厚度、热导率和面积的函数。接触电阻是量度材料或组元能与配合面、膜层或基片接触多好的一种尺度。界面材料或组元的热阻可以表示如下;

$$\Theta_{\text{界面}} = t/kA + 2\Theta_{\text{接触}} \quad \text{公式1}$$

此处  $\Theta$  是热阻。

t 是材料厚度、

k 是材料热导率

A 是界面面积

术语“ $t/kA$ ”代表材料体相热阻, “ $2\Theta_{\text{接触}}$ ”代表两表面处热接触电阻。适宜的界面材料或组元应该具有低的体相热阻和在配合面处具有低的接触电阻。

许多电子和半导体的应用, 要求界面材料或组元要适应由于生产引起表面光滑度的偏差及/或由于热膨胀系数(CTE)不匹配引起的组元翘曲。

只要界面薄, 即“t”值低, 对于k值低的材料如热润滑脂运行会很好。而如果界面厚度增加仅0.002英寸, 热性能就会急剧降低。此外, 对于这些应用, 配合组元间的CTE差异会随各温度或动力循环引起间隙膨胀和收缩。界面厚度的这种变化就可造成流体界面材料(诸如润滑脂)压出远离界面。

面积较大的界面, 更易于产生表面平度的制造偏差。为使热性能最佳, 这种界面材料应符合非平面, 因此接触电阻较低。

最佳界面材料及/或组元热导率高和机械柔量高, 施加作用力时会弹性地受到弯曲。高热导率降低了公式1第一项, 而高机械柔量又降低了第二项。这里所述多层界面材料和多层界面材料的单独组元达到了这些目标。当定向适当时, 这里所述的柔性纤维界面组元的热传导纤维将复盖配合面间的距离, 因此允许有从一表面至另一表面的连续高传导率的路径。如果纤维是柔性的, 而且能在其尖顶区域中移动, 则它能与该表面够构成较好的接触。这种接触会导致极佳的表面接触度, 并会使界面材料的接触电阻减到最小。

这里所述的多层界面材料包括至少一种可交联的热界面组元和至少一种与该热界面组元耦接的柔性纤维界面组元。形成所考虑的多层界面材料

的一种方法包括：a)提供一种可交联的热界面组元；b)提供一种柔性纤维界面组元；和c)实体耦接该热界面组元和该柔性纤维界面组元。至少一层附加层可与这里所述的多层界面材料耦接。该至少一层附加层可以包括另一种界面材料、表面、基片、粘合剂或任何其它适宜层。

### 可交联的热界面组元

一种所考虑的可交联热界面组元是采用将至少一种橡胶化合物、至少一种胺树脂和至少一种热传导填料合并一起的方法生产的。这种所考虑的热界面材料为一种液体或“软凝胶”的形态。这里所用的“软凝胶”指的是一种胶体，其中分散相已与连续相结合一起，形成了一种粘稠“胶冻状似”的产物。热界面组元的这种凝胶状态或软凝胶状态是通过在该至少一种橡胶化合物组合物和该至少一种胺树脂组合物之间的交联反应而产生的。更具体地说，是将该胺树脂掺混至该橡胶组合物中，使该橡胶化合物上的伯羟基基团交联，由此形成软凝胶相。因此，应考虑的是，至少部分橡胶化合物应包括至少一个末端羟基基团。这里所用的词组“羟基基团”指的是出现在许多无机和有机化合物中的单价基团-OH，它在溶液中可离子化产生OH基根。此外，这种“羟基基团”是醇的特征基团。如这里所用，该词组“伯羟基基团”指的是这种羟基基团处于分子或化合物的末端位置。这里所考虑的橡胶化合物也可以包括另外的仲、叔羟基或其它内羟基基团，这些羟基也可与胺树脂进行交联反应。这种另外的交联，视其中要掺混凝胶的产物或组元所需的最后凝胶状态而定，可能是理想的。

应考虑的是，该橡胶化合物可以是“可自交联的”。因为它们可能与其它橡胶化合物分子间交联或与其自身分子内交联，这要视该组合物的另外组分而定。也应考虑的是，该橡胶化合物可能通过胺树脂化合物进行交联，也可能表现出某些与其自身或与其它橡胶化合物的自交联活性。

在优选实施方案中，所用橡胶组合物或化合物可以是饱和的或不饱和的。在这种应用中，饱和橡胶化合物是优选的，因为它们对热氧化降解不太敏感。可用的饱和橡胶的实例是乙丙橡胶(EPR, EPDM)，聚乙烯/丁烯、聚乙烯-丁烯-苯乙烯、聚乙烯-丙烯-苯乙烯、氢化聚二烯烃“单醇”类(hydrogenated polyalkyldiene “mono-ols”)(诸如氢化聚丁二烯单醇、氢化聚丙二烯单醇、氢化聚戊二烯单醇)、氢化聚二烯烃“二醇”(hydrogenated polyalkyldiene “diols”)(诸如氢化聚丁二烯二醇、氢化聚丙二烯二醇、氢化聚戊二烯二醇)和氢化聚异戊二烯。但是，如果化合物是不饱和的，则最优选

的是该化合物要经受加氢过程以破坏或脱除其至少部分双键。这里所用的词组“加氢过程”指的是使不饱和有机化合物与氢反应，或直接将氢加至部分或所有的双键上，得到饱和产物(加成加氢)，或通过破坏全部双键，而使碎片进一步与氢反应(氢解)。不饱和橡胶和橡胶化合物的实例是聚丁二烯、聚异戊二烯、聚苯乙烯丁二烯及其它不饱和橡胶，橡胶化合物、或橡胶化合物的混合物/组合物。

如这里所用，术语“柔性的”包含材料或组元的特性，即尤其在约室温下受到弯曲和可成形的特性，与在室温下不受弯曲的固态相反。如这里所用，术语“可交联的”指的是还没有被交联的材料或化合物。

如这里所用，术语“交联”指的是一种其中至少两个分子，或长链分子的两个部分经化学相互作用而被连接一起的过程。这种相互作用可按许多不同方式发生，包括形成共价键，形成氢键合，疏水的、亲水的、离子的或静电的相互作用。此外，分子间相互作用也可以在分子和其本身之间，或在两个或更多个分子间的至少暂时的物理连接为特征。

可以组合各类型一种以上的橡胶化合物，产生一种可交联的热界面组元；但是，应考虑在优选热界面组元中至少一种橡胶化合物或成分应当是饱和化合物。含烯烃的或不饱和的热界面组元，与适宜的热填料一起，呈现热容量在 $0.5\text{cm}^2\text{C}/\text{w}$ (平方厘米 $^{\circ}\text{C}/\text{瓦}$ )以下。与热润滑脂不同，在IC(集成电路)器件中，在热循环或流动循环之后，热界面组元的热性能不会降低，因为液态烯烃和液态烯烃混合物(如包括胺树脂的那些)在加热活化后会交联形成软凝胶。此外，当用它作为一种热界面组元时，它不会像使用热润滑脂时那样被“挤出(squeezed out)”，也不会热循环过程中显现界面脱层(delamination)。

在橡胶组合物或橡胶化合物的混合物中，加入或掺混胺或胺树脂，主要是要促进胺树脂与至少一种橡胶化合物上的伯位或末端羟基之间的交联反应。胺树脂和橡胶化合物间的交联反应，使混合物中形成“软凝胶”相，而不是液态。对于胺树脂和橡胶混合物间及/或橡胶化合物自身间的交联度将决定该软凝胶的稠度。例如，如果胺树脂和橡胶化合物受到最小程度的交联(交联反应中实际使用可提供的交联位的10%)，则该软凝胶会更“似液态”。但是，如果胺树脂和橡胶化合物受到显著程度的交联(交联反应实际使用可提供交联位的40-60%，而且该橡胶化合物自身还可能有可量测程度的分子间或分子内交联)，则该凝胶会变得更稠而更“似固态”。

胺和胺树脂是那些在树脂骨架任何部分上包括至少一种胺取代基团的树脂。胺和胺树脂也可以是衍生于尿素、硫脲、三聚氰胺或同类化合物与醛尤其甲醛反应的合成树脂。典型和所考虑的胺树脂是伯胺树脂、仲胺树脂、叔胺树脂、缩水甘油基胺环氧树脂、烷氧苄基胺树脂、环氧胺树脂、三聚氰胺树脂、烷基化三聚氰胺树脂、和三聚氰胺-丙烯酸树脂。三聚氰胺树脂是这里所述的几种所考虑的实施方案中尤其适用和优选的，因为 a) 它们是环基化合物，因此其环含三个碳和三个氮原子、b) 它们可易于通过各种缩合反应与其它化合物和分子结合、c) 它们可以与其它分子和化合物反应，促进链增长和交联、d) 它们比脲树脂更耐水和耐热、e) 可使用它们的水溶性浆液或水中可分散的不溶性粉末、和f) 它们熔点高(325℃以上，和比较不易燃)。在树脂形成过程中，通过加入烷基醇，可形成烷基化三聚氰胺树脂，诸如丁基化三聚氰胺树脂、丙基化三聚氰胺树脂、戊基化三聚氰胺树脂、己基化三聚氰胺树脂等。这些树脂可溶于涂料和上釉溶剂和表面涂料中。

待分散于热界面组元或混合物中的热填料颗粒应热导率高有利。适宜的填料包括金属，诸如银、铜、铝、和它们的合金；及其它化合物，诸如氮化硼、氮化铝、银镀铜、镀银铝、导电聚合物和碳素纤维。氮化硼和银或氮化硼和银/铜的组合也具有增大的热导率。氮化硼用量至少20重量%，银用量至少约60重量%，是尤其适用的。优选地是，可以采用热导率约20以上，最优选至少约40w/m℃的填料。任选，最好填料热导率不少于约80 w/m℃。

如这里所用，术语“金属”指的是元素周期表中d-群(d-flock)和f-群(f-flock)的那些元素，以及那些具有似金属特性的如硅和锗的元素。如这里所用，词组“d-群”指的是环绕元素原子核3d、4d、5d和6d轨道有充填电子的那些元素。如这里所用，词组“f-单元”指的是环绕元素原子核4f和5f轨道有充填电子的那些元素，包括镧系和锕系元素。优选金属包括铟、银、铜、铝、锡、铋、镓和其合金、镀银铜、和镀银铝。术语“金属”也包括各种合金、金属/金属复合材料、金属陶瓷复合材料、金属聚合物复合材料，以及其它金属复合材料。如这里所用，术语“化合物”指的是可通过化学方法分解为元素的组成恒定的物质。

包括一种被称为“气相生长碳素纤维”(VGCF)的特殊型碳素纤维的填料是非常有效的，诸如应用科学公司(Applied Sciences, Cedarville, Ohio)提

供的。VGCF或“碳微纤维”是通过热处理后高度石墨化型的(热导率=1900 W/m°C)。添加约0.5重量%的碳微纤维,会使热导率显著升高。这种纤维可提供有不同长度和直径的;即从1毫米到数十厘米的长度和从0.1-100微米以上的直径。一种适用型的VGCF具有不大于约1微米的直径和约50至100微米的长度,其热导率约大于其它直径5微米以上的普通碳素纤维的两三倍。

在各聚合物体系和界面组元和体系中,如已述氢化橡胶和树脂的组合中,难以掺入大量的VGCF。当把碳微纤维如(约1微米或以下的)加至该聚合物中时,它们不能充分混合,主要是因为要使热导率达到明显有利的提高就必须对聚合物加入大量的纤维。但是,我们发现可以把比较大量的碳微纤维加至又有比较大量的其它常规填料的聚合物体系中。在添加其它可单独加至聚合物的纤维时可把较大量的碳微纤维添加至聚合物中,从而提高热界面组元的热导率有较大好处。最好,碳微纤维对聚合物重量比率在0.05-0.50范围。

只要已经制成了包括至少一种橡胶化合物、至少一种胺树脂和至少一种热传导填料的热界面组元,就必须按电子元件、供应商或电子产品的需求比较该组合物,确定是否需要加另外的相变材料,以改变该组合物的部分物理性能。尤其,如果按该组元或产物要求,需要该组合物或界面材料呈“软凝胶”态或部分液态,则可不加入另外的相变材料。但是,如果该组元、多层材料或产物要求该组合物或材料呈固态,则应添加至少一种相变材料。

这里所考虑的相变材料包括蜡、聚合物石蜡或其混合物,诸如石蜡。石蜡是一种化学通式 $C_nH_{2n+2}$ 和熔点在约20-100°C范围的固体烃类混合物。有些所考虑熔点的实例为约45°C和60°C。熔点在此范围的热界面组元是PCM45和PCM6OHD---二者由Honeywell电子材料公司生产。聚合物石蜡一般是聚乙烯石蜡、聚丙烯石蜡,其熔点范围约40-160°C。

PCM45包括热导率约3.0W/mK,热阻约 $0.25^\circ\text{C cm}^2/\text{W}$ ( $0.0038^\circ\text{C cm}^2/\text{W}$ )一般涂布厚度约0.0015英寸(0.04mm)并包括一种约5-30psi(磅/平方英寸)的一般柔度(属于塑性流动)。PCM45的典型特性是a)超高插件密度,80%以上,b)传导填料,c)热阻很低,和如前述的d)相变温度约45°。PCM6OHD包括热导率约5.0W/mK、热阻约 $0.17^\circ\text{C cm}^2/\text{W}$ ( $0.0028^\circ\text{C cm}^2/\text{W}$ ),一般涂布厚度约0.0015英寸(0.04毫米)并包括一般柔度约5-30psi(属于塑性流动)。PCM45的典型特性是a)超高插件密度,80%以上,b)传导填料,c)热阻很低,并如前

述的d)相变温度 $60^{\circ}$ 。TM350 (不包括相变材料的热界面组元, 由Honeywell 电子材料公司生产)包括热导率约 $3.0\text{W/mK}$ 、热阻约 $0.25^{\circ}\text{C cm}^2/\text{W}$ ( $0.0038^{\circ}\text{C cm}^2/\text{W}$ ), 一般涂布厚度约0.0015英寸(0.04mm)并包括约5-30psi的一般柔度(属于塑性流动)。TM350的典型特性是a)超高插件密度, 80%以上, b)传导填料, c)热阻很低, d)固化温度约 $125^{\circ}$ 和e)可有可无非聚硅氧烷基的热凝胶。

热界面组元应用中相变材料是可用的, 因为它们在变化于固态和液态之间时会存储和释放热量。相变材料在变成固态时放出热量。在回到液态时它吸收热量。相变温度是溶解温度, 在该温度下可进行吸热和排热。

但是, 石蜡基的相变材料的有几个缺点。在它们单独存在时, 它们非常易碎和难以处置。在热循环过程中它们也易于从涂布它们的器件间隙中被挤出, 非常像润滑脂。这里所述的橡胶树脂改性的石蜡聚合物石蜡体系避免了这些问题, 显著改善, 易于处理, 能够制造成柔性胶带或固体分层型, 并在压力下不被泵出或流出。尽管橡胶-树脂-石蜡混合物可以有同一或几乎同一的溶解温度, 但其熔体粘度很高, 不易流动。此外, 可以把这种橡胶-石蜡-树脂混合物设计成能自交联的, 能保证消除在某些应用场合中被泵出的问题。所考虑的相变材料的实例是马来酞化石蜡、聚乙烯-马来酞蜡和聚丙烯-马来酞蜡。这些橡胶-树脂-蜡混合物在约 $50\text{-}150^{\circ}\text{C}$ 温度下官能地形成, 形成一种交联后的橡胶树脂网络。

在这种热界面组元中, 掺混另外的填料, 物质或微粒, 诸如填料微粒、润湿剂或抗氧化剂, 也是有利的。对这种热界面组元, 可以加入基本球形的填料微粒, 使充填密度达到最大。另外, 基本球形或其他形等在压实过程中可有助于对厚度的部分控制。在这种橡胶材料中, 适用填料的典型微粒尺寸可在约1-20微米范围, 最大约100微米。

添加官能有机金属偶合剂或“湿润”剂, 诸如有机硅烷、有机酞酸酯、有机锆等, 能促进对填料微粒的分散。有机酞酸酯起湿润增强剂作用, 减低浆状物的粘度, 增加填料加入量。可以采用的一种有机酞酸酯是钛酸异丙基三异硬脂酯。有机酞酸酯的一般结构是 $\text{RO-Ti}(\text{OXRY})$ , 此处RO是可水解的基团, X和Y是粘合剂官能团。

也可以加入抗氧化剂, 抑制固化后橡胶凝胶或固体热界面组元的氧化和热降解。典型适用抗氧化剂包括一种苯酚型的Irganox 1076, 或一种胺型的Irganox 565, (约0.01-1重量%), 由Ciba Giegy(Hawthorne, N.Y)公司提供。典型固化促进剂包括叔胺诸如didecylanethylamine, (50 ppm—0.5重量%)。

对这种热界面组元可加入至少一种催化剂，促进至少一种橡胶化合物、至少一种胺树脂、至少一种相变材料、或所有三种材料间的交联或链反应。如这里所用，术语“催化剂”指的是能显著影响化学反应速率而本身不被消耗或受到化学变化的那些物质或条件。催化剂可以是无机的、有机的、或有机基团和金属卤化物的一种组合。光线和热，尽管它们不是物质，但也可起催化剂作用。在若干所考虑的实施方案中，这种催化剂是一种酸。在一些优选实施方案中，这种催化剂是有机酸，如羧酸，乙酸、甲酸、安息香酸、水杨酸，二羧酸如草酸、苯二甲酸、癸二酸、己二酸，油酸，棕榈酸，硬脂酸，苯基硬脂酸，氨基酸和磺酸。

这里公开的形成可交联的热界面组元的方法包括：a)提供至少一种饱和橡胶化合物、b)提供至少一种胺树脂、c)交联该至少一种饱和橡胶化合物和该至少一种胺树脂，形成一种交联橡胶树脂混合物、d)添加至少一种热传导填料至该交联橡胶树脂混合物中、和e)添加一种润湿剂至该交联橡胶树脂混合物中。这种方法也可另外包括添加至少一种相变材料至该交联橡胶树脂混合物中。如这里所讨论的，除胶带、电子元件、半导体元件、多层材料和电子和半导体产品之外，还可采用所考虑的方法形成液体和固体的热界面组元。

可以提供一种所考虑的热界面组元，作为可有可无的液态浆料，用分布方法进行涂布(诸如网目印刷)，然后按需要加以固化。也可构成一种用于预涂于诸如散热器界面表面的高柔性固化后弹性体膜或薄片。另外还可提供和制成可用任何适宜分布方法涂于表面上的软凝胶或液体。此外，甚至可以构成一种作为胶带的热界面组元，直接涂于界面表面上或电子元件上。

为说明这种热界面组元的几种实施方案，采用混合实施例A-F所述的组元的方法，制作了许多实施例。如表所示，也报告了这些组合物的性能，包括粘度、产物型态、热阻抗、弹性模数和热导率。

所示这些实施例包括一种或多种任选添加物，如抗氧化剂、浸湿性增强剂、固化促进剂、降低粘度剂和交联助剂。这些添加物数量可以不同，但一般它们可以达到以下近似量(重量%)适宜；填料最多为总量(填料加橡胶)的95%；润湿性增强剂0.1-1% (总量的)；抗氧化剂0.01-1% (总量的)；固化促进剂50 ppm-0.5% (总量的)；粘度降低剂0.2-15%；和交联助剂0.1-2%。应当指出，添加至少约0.5%碳素纤维的添加物会显著增加热导率。

组合物(重量%)	A	B	C	D	E	F
氯化聚丁烯单醇	7.5	6.3	10	11.33	5	18
氯化聚丁二烯二醇	无	无	2	无	无	无
石蜡	3.1	2.2	无	无	无	无
烷基化三聚氰胺树脂(丁基化的)	1.7	0.4	1.33	2	1	4
有机酞酸酯	1.5	1.0	6.67	6.67	4	8
磺酸催化剂	0.1	无	无	无	无	无
酚类抗氧化剂	0.1	0.1	无	无	无	无
铝粉	86	90	80	80	无	无
银粉	无	无	无	无	90	无
氮化硼	无	无	无	无	无	70
产品形态	胶带	胶带	液	液	液	液
热阻抗 ( $^{\circ}\text{Ccm}^2/\text{w}$ )	0.25	0.18	0.25	0.25	0.3	0.35
热导率 ( $\text{w.m}/^{\circ}\text{C}$ )	3.0	5.0	2.8	2.8	2.3	2.0
弹性模数, Pa	300000	270000	500000	300000	280000	270000
粘度, Pa.s	N/A	N/A	200	160	150	220

### 柔性纤维界面组元

柔性纤维界面组元，诸如这里所述的那些，包括多种热传导纤维、密封剂、和任选粘合剂。柔性纤维界面组元的实例可以在US专利申请序号：09/193415；US专利申请序号09/103416和US专利申请序号；09/333564中找到，所有这些其全部在此引以参考。此外，柔性纤维界面组元，诸如这里所述那些，是由Honeywell电子材料公司生产的，商品名称为GELVET。GELVET包括热导率约30.0W/mK，热阻约0.65 $^{\circ}\text{Ccm}^2/\text{W}$  (0.0010 $^{\circ}\text{Ccm}^2/\text{W}$ )，一般涂布厚度约0.012-0.100英寸(0.3-2.5mm)并包括在10psi下约25%以上的

偏差(deflection)。GELVBT的典型特性是：a)厚度可变范围宽、b)对几何学和热不匹配的适应性、c)热导率很高和d)组元长期使用可靠。图1-4显示GELVET组元的几种性能测定，包括位移与压力(图1)，热阻与压力(图2)，厚度与热阻(图3)和循环对热阻(图4)的关系。

适宜热传导纤维包括金刚石纤维、导电聚合物纤维、碳素纤维、石墨纤维和金属丝、诸如铜纤维和铝纤维。这些热传导纤维被切割为某一具体长度，例如至少约0.0005-1英寸。这里所考虑的热传导纤维也可被切割为至少约0.001英寸，至少约0.01英寸及/或到至少约0.1英寸。这里所考虑的热传导纤维直径可以至少约3微米，至少约30微米及/或至少约300微米。纤维直径至少约10微米的传导纤维是目前优选的。适宜的热传导纤维具有热导率至少约25 W/mK。某些适宜纤维是Amoco公司提供的那些，为K-1100、K-800、P-120、P-100、P-70和T50；以及由Toray公司提供的，如M46J和M46JB。

如有必要，可以清洗这里所公开的热传导纤维，脱除纤维上存在的任何涂料。一些市场供应的纤维是带表面所涂的涂层一起出售的，优选要通过清洗纤维脱除其涂层。在空气中加热纤维是一种清洗热传导纤维的方法，以烧去涂层，即校形(sizing)。但也可采用化学清洗方法。

一种形成柔性纤维界面组元的方法包括：a)提供某一长度的热传导性纤维，b)提供一片基片，c)对基片涂粘合剂，d)把纤维植绒(flocking)至该基片上；e)使纤维嵌入粘合剂，一部分纤维伸出粘合剂；f)固化该粘合剂；将可固化密封剂分布在伸出粘合剂的纤维之间和在该纤维自由端之下；g)压缩纤维与在纤维之间的密封剂，使进入粘合剂和h)在压缩同时固化该密封剂。

为制造柔性纤维界面组元，将第一粘合剂涂于基片上。该粘合剂可以包括任何适当材料，但可能包括低应力粘合剂，例如包括环氧化合物(如Eccobond 281，由Grace专用聚合物(Specialty Polymers)公司提供)，不过氰酸盐酯粘合剂、BMI硅酮、有机硅氧烷、凝胶剂和喷射衬垫材料(spray gasket materials)也是可用的。

例如通过电植绒方法，将纤维植绒至基片上，由此将纤维嵌入粘合剂中，如图5A所示。电植绒是一种众所周知的使相隔某一距离的二片板负荷相反极性的方法。对这种方法，Bolgen进行了一般描述(见Bolgen, Stig W, "Flocking Technology(植绒技术)", Journal of Coated Fabrics(涂层织物期刊), 21卷, 123页, 1991); Shigematsu 在 "Application of Electrostatic Flocking to Thermal Control Coating(静电植绒在热控涂料中的应用)"论文中尤其对碳纤

维电植绒进行了描述(见Proceedings of the 14th international Symposium on Space Technology and Science(第14届国际空间技术与科学会议论文集), 1984, 583页); Kato在“Formation of a Very Low-Reflectance Surface by Electrostatic Flocking(通过静电植绒形成极低反射能力的表面)”论文中进行了描述(见Proceedings of the 4th European Symposium on Space Environmental and Control Systems(第4届欧洲空间环境与控制系统会议论文集), 1991, 565页)。这些论文公开内容在此显然均整体引以参考。

在电植绒过程中, 在某一板片上的纤维聚集了板片的电荷, 并被吸向对面的板片。当纤维达到对面的板片时, 它们就嵌入了粘合剂。如果它们起初没有粘着, 纤维会往返跳动于板片之间直至嵌入粘合剂中, 而逃逸电场, 或板片上的电荷被除去。结果使纤维结构对准电场线路, 即成基本直立定向和具有似丝绒外观。

机械植绒涉及把涂过粘合剂的客体穿过一系列快速旋转滚筒或打浆杆(beaters bars), 造成基片振动。通过重力把纤维从料斗加料到基片上。由滚筒或打浆杆产生的振动使纤维定向, 并推动它们进入粘合剂。除去多余的纤维, 留下基本直立定向的纤维结构。

气动植绒利用一种气流, 运送纤维至涂过粘合层的表面。同时在纤维飞逝过程中, 纤维自身对准气流方向, 并定向嵌入粘合剂中。

不同植绒方法可以单独使用, 或彼此结合地使用, 如气动/静电植绒(pneumatic/electrostatic flocking)。对于这种组合方法, 含纤维的气流是通过喷嘴而被定向的。在喷嘴出口, 电荷使纤维沿电场线定向。结果也使纤维结构对准, 即具有基本直立的定向, 但是可能比单独利用任一方法时纤维结构更致密, 更均匀或产生得更迅速。

把植绒纤维固定于粘合剂中, 使其部分节段伸出粘合剂层, 被称为“游离纤维梢(free fiber tips)”。植绒后, 对游离纤维梢施加向下作用力(施压), 使纤维固定于粘合剂中, 并使嵌入粘合剂的纤维梢与涂有粘合剂的表面基片之间的距离缩到最小, 如图5B和图5C所示。

然后, 用任何适当方法固化该粘合剂, 包括自固化, 热固化及/或红外线固化。对于固化, 常常根据粘合剂和固化条件, 可采用在约150℃下加热约30分钟的方法。

如图6所示, 引入密封剂30, 如一种凝胶, 诸如GE RTV6166电介质凝胶, 由通用电气公司(General Electric Corporation)提供, 充填纤维32间的空

间，使游离纤维梢34伸出凝胶。完成这个过程，可采用对纤维进行模版印刷未固化的凝胶，或将该凝胶供给传播器(givers)，使凝胶浸吸或毛细管吸收至纤维中的方法。在所考虑的实施方案中，凝胶会自发湿润这些纤维并会毛细管吸收至这些纤维结构中。这种凝胶可包括或不包括热传导填料。可将释放衬里如涂蜡或涂聚硅氧烷纸置于这些纤维和未固化凝胶顶部，以防止固化后凝胶/纤维材料粘住固定夹具，并在载运或后续处置中对该界面材料构成保护。

压缩在纤维间有未固化凝胶的界面材料，使短于纤维标称截断长度，并使之固定就位于这个压缩后高度的位置。例如，如果纤维长约0.020英寸，则在固化该凝胶之前，将粘合剂固化后的凝胶引入并固定在约0.017英寸的高度，这样保持纤维处于这个高度同时使凝胶固化。

然后在压缩同时使凝胶固化，如热固化。加热一般加速固化，而且最好是构成一种所考虑的游离纤维梢结构。压缩和热固化二者均有助于构成游离纤维梢结构。热固化有利是因为凝胶的CTE比纤维的CTE高，而且在冷却至室温后，凝胶收缩比纤维收缩得更多，从而露出更多的纤维梢。

在界面材料生产中，可以延迟粘合剂的固化，使之与凝胶固化一致。在一组实施方案中，纤维是在固化凝胶和粘合剂的同时被固定的。如所指示，压缩是有利的，而且在压缩下进行固化也有利，因为凝胶可维持固化厚度，且纤维可能弹回稍微离开凝胶而直立。凝胶对纤维的粘结不牢，足以保持纤维处于固化之前所设想的原始位置。固化导致形成游离纤维梢，是所希望的，因为增加了与邻接表面的热接触。

形成所考虑的多层界面材料的方法包括：a)提供一种可交联的热界面组元；b)提供一种柔性纤维界面组元；和c)实体耦接该热界面组元和该柔性纤维界面组元。

采用先前这里所述的方法，分别单独制备和提供各可交联的热界面组元和柔性纤维界面组元。然后实体耦接这两种组元，产生一种多层界面材料。如这里所用，术语“界面”指的是使两部分物体或空间之间形成公共边界的一种耦接或键合。界面可以包括两部分物体或组元的实体搭接或耦接，或两部分物体或组元之间的实体吸引，包括键合力如共价键合，和离子键合，和非键合力如范德华力、静电力、库仑力、氢键合力及/或磁引力。如此处所述，也可以通过把某一组元涂于另一组元表面的方法使这两组元实体耦接。

然后可将多层界面材料涂到基片、另一种表面、或另一种多层材料上，如图7A和图7B所示。电子元件100包括多层界面材料110、基片分层120和附加层130。该多层界面材料110包括一层柔性纤维界面组元112和一层热界面组元114。这里所考虑的基片可以包括任何所希望的基本固体的物料。尤其理想的基片层应包括薄膜、玻璃、陶瓷、塑料、金属或镀金属或复合材料。在优选实施方案中，该基片包括一种砷化硅或砷化锗模具或晶片的表面、一个插件表面如在铜、银、镍或镀金导线框(gold plated leadframe)所遇见的、一个铜表面如在电路板或插件互连交线(package interconnect trace)中所遇见的、一个通路壁(via-well)或刚性元件界面(stiffener interface) (“铜”包括对裸铜(bare copper)和其氧化物的考虑)、一个聚合物基的插件或电路板界面诸如在聚酰亚胺基柔性插件(flex package)、铅或其它合金焊球表面、玻璃和聚合物如聚酰亚胺中所遇见的。当考虑粘合剂界面时，该“基片”甚至可以限定为另一种聚合物材料。在更优选实施方案中，该基片包括一层在插件与电路板工业中普通的材料如硅、铜、玻璃和另一种聚合物。

附加层材料可与层接口的材料耦接，以继续构建多层组元或印刷电路板。应考虑的是，附加层可能包括类似于这里已述的那些材料，包括金属、金属合金、复合材料、聚合物、单体、有机化合物、无机化合物、有机金属化合物、树脂、粘合剂和光波导向材料。

一层层压材料或覆盖材料层，视其组元所要求的规格而定，可与多层界面材料耦接。层压薄板一般被认为是纤维增强树脂的介电材料。覆盖材料是一种在把金属及其它材料如铜掺入层压薄板中时构成的亚型(subset)叠层薄板。(见Harper Charles A., *Electronic Packaging and Interconnection Handbook*(电子插件和互连手册), 再版, McGraw-Hill公司, 纽约, 1997)。

旋压层件和材料也可加至多层界面材料或随后的层件中。Michael B. Thomas提出了旋压叠层薄膜，参见“Spin-On Stacked films for Low  $k_{\text{eff}}$  Dielectrics”(用于低 $k_{\text{eff}}$ 电介质的旋压层叠薄膜”，*Solid State Technology*(固态技术)”(2001年7月)，这里整体引以参考。

对这里所述所考虑的热界面组元、多层界面材料和柔性纤维界面组元的应用包括把这些材料及/或组元掺入到另一种多层材料、电子元件或精加工电子产品中。如这里所考虑的，电子元件一般被认为是包括电子基产品中可用的任何多层组元。所考虑的电子元件包括电路板、芯片插件、分隔器薄片、电路板的介电组元，印刷线路板及电路板的其它组元，如电容器，

感应器和电阻器。

电子基产品，在它们要用于工业或为其它用户所用的意义上，可以是“精加工的”。精加工消费品的实例是电视、电脑、单元电话、呼唤器、掌型管理器、便携收音机、汽车用立体声收音机、和遥控器。也应考虑“中间”产品，诸如很可能用于成品中的电路板、芯片插件和键盘。

电子产品也可包括任何一种正处于从概念模型到最后放大/模型化的发展阶段的原型组元。一种原型可以或可不必包含对成品设想的所有实际组元，原型可以具有某些在进行初期测试时为了否定其对其它组元的初始影响由复合材料构建的组元。

因此，公开了界面材料的具体实施方案和应用。但对于本领域技术人员应当显而易见的是，除那些已述的之外，可能还有很多不会偏离这里本发明概念的改进。因此，除附后权利要求的精神外本发明主题是不受限制的。此外，在对本说明书及权利要求两方面的解释中，对所有的术语均应按按广义可能又与本申请文本范围一致的方式加以解释。尤其，对涉及要素、组元或步骤涉及的术语“包括”及“包含”，应以非唯一方式加以解释，说明这些相关要素、组元或步骤可以出现、或可被利用，或可与未特意提到的其它要素、组元或步骤相结合。

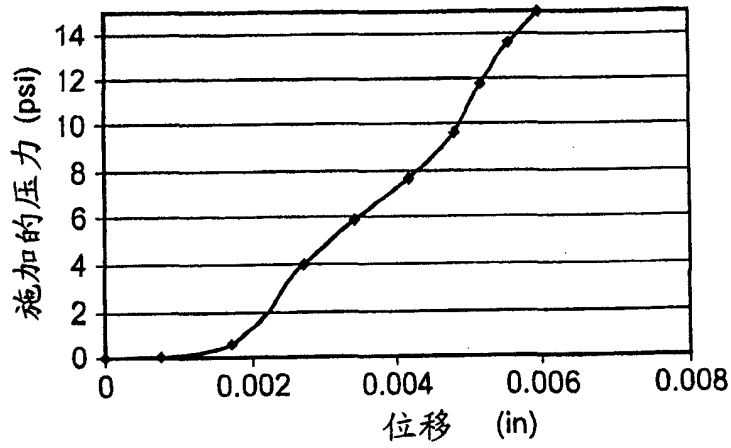


图 1

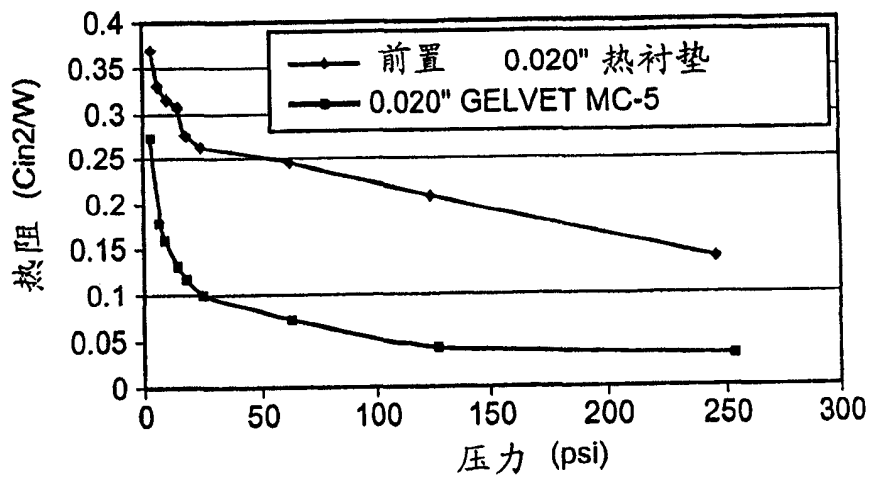


图 2

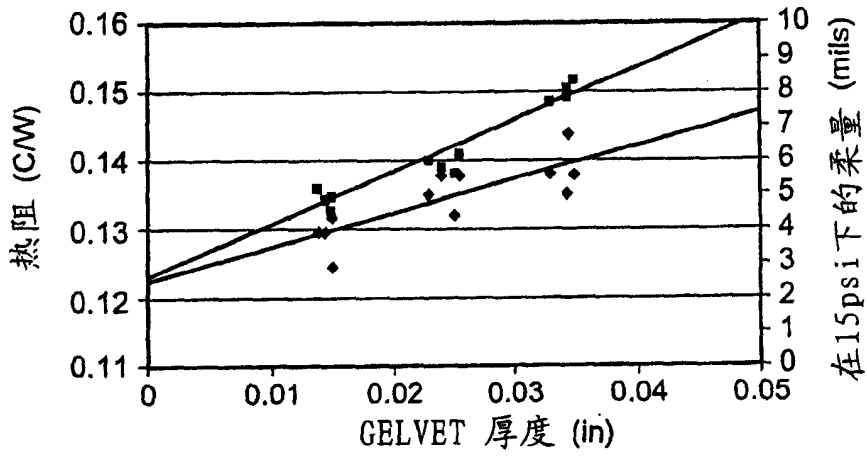


图 3

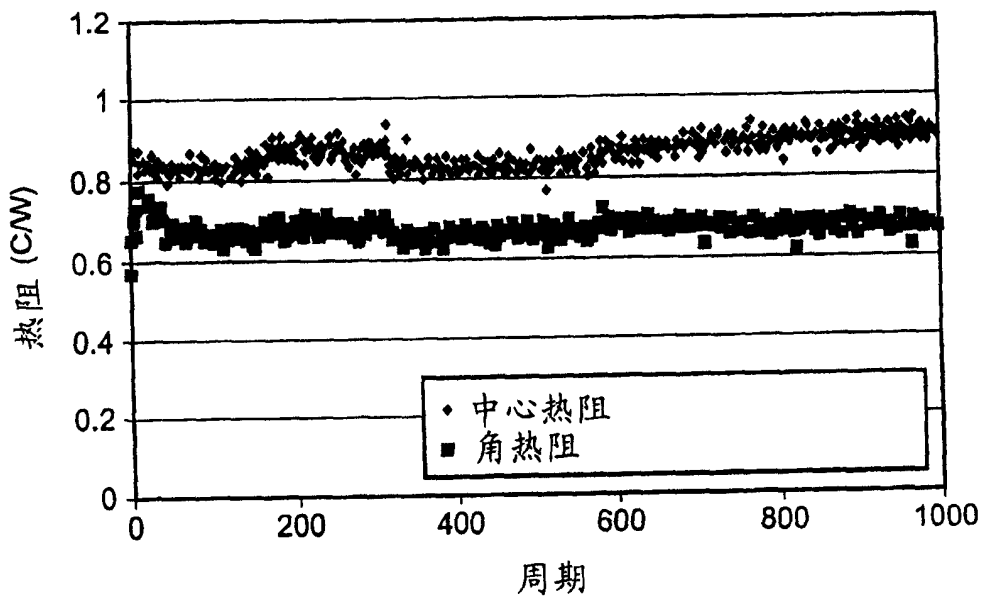


图 4

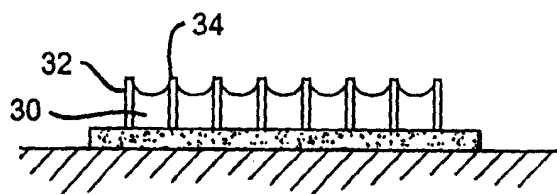
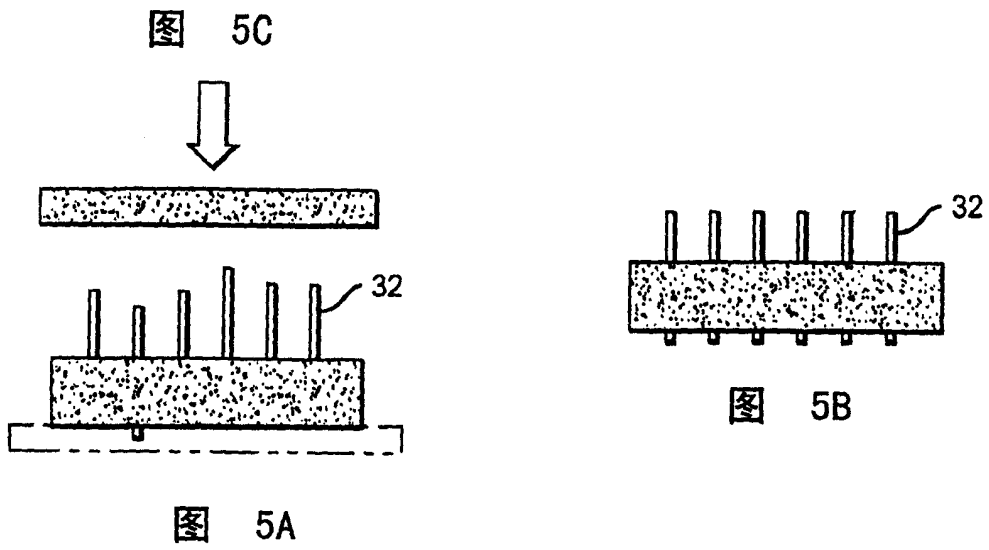


图 6

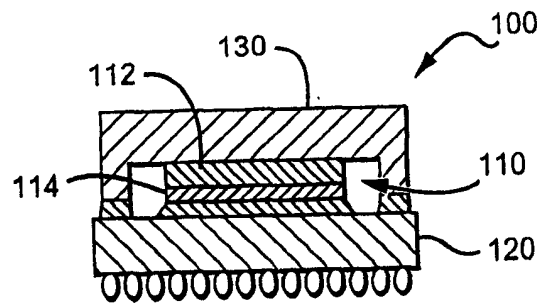


图 7A

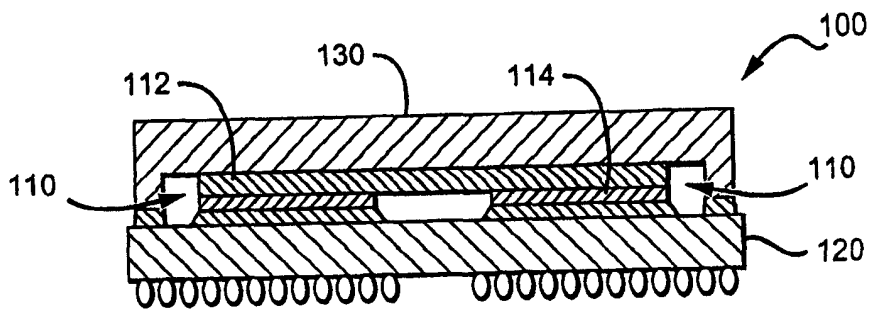


图 7B