



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202144481 A

(43)公開日：中華民國 110 (2021) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：110111955

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 03 月 31 日

(51)Int. Cl. : C08L25/06 (2006.01) C08K3/38 (2006.01)

C08J9/18 (2006.01) C08J9/228 (2006.01)

(30)優先權：2020/03/31 日本 2020-064902

(71)申請人：日商日東電工股份有限公司 (日本) NITTO DENKO CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：大塚哲弥 OTSUKA, TETSUYA (JP)；三村貴信 MIMURA, TAKANOBU (JP)；加藤智也 KATO, TOMOYA (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：4 共 38 頁

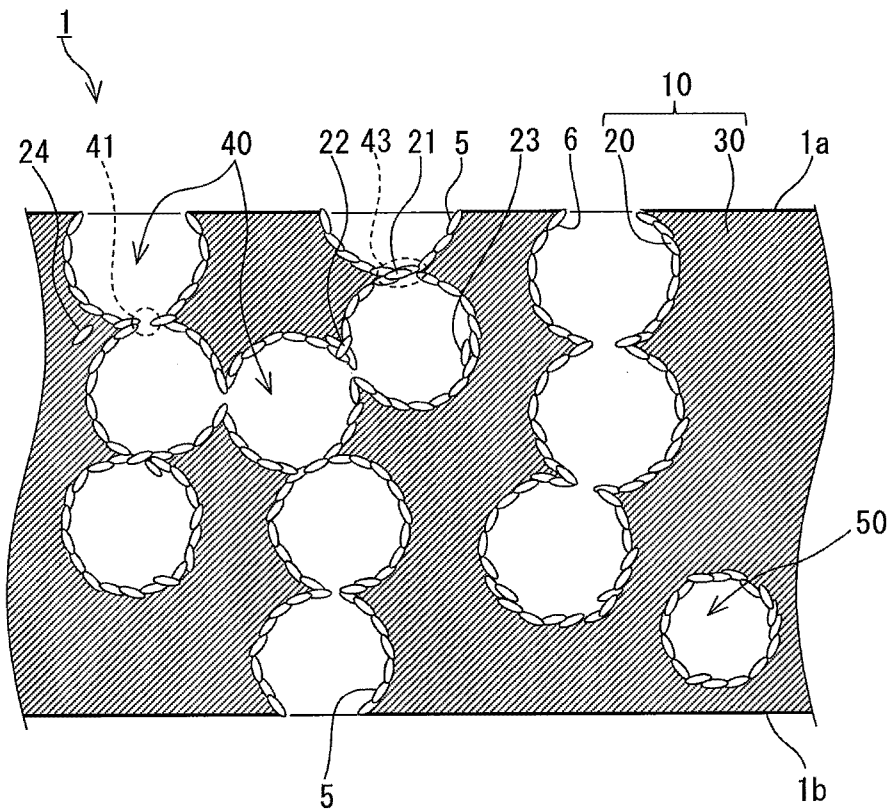
(54)名稱

複合材料

(57)摘要

本發明之複合材料 1 具備包含無機粒子 20 及樹脂 30 之固體部 10。於固體部 10 之內部形成有包含複數個空隙 40 之多孔質結構。將複合材料 1 壓縮 10%時之反作用力為 0.1 kPa ~ 1000 kPa，且複合材料 1 之導熱率為 0.5 W/(m · K)以上。此處，導熱率為依據美國材料試驗協會標準(ASTM) D5470-01 以 1 件試驗體及對稱構成方式所測得之值。

指定代表圖：



【圖1】

符號簡單說明：

- 1: 複合材料
- 1a: 表面
- 1b: 表面
- 5: 傳熱路徑
- 6: 傳熱路徑
- 10: 固體部
- 20: 無機粒子
- 21: 無機粒子
- 22: 無機粒子
- 23: 無機粒子
- 24: 無機粒子
- 30: 樹脂
- 40: 空隙
- 41: 連接部
- 43: 連接部
- 50: 空隙



202144481

【發明摘要】

【中文發明名稱】

複合材料

【中文】

本發明之複合材料1具備包含無機粒子20及樹脂30之固體部10。於固體部10之內部形成有包含複數個空隙40之多孔質結構。將複合材料1壓縮10%時之反作用力為0.1 kPa~1000 kPa，且複合材料1之導熱率為0.5 W/(m·K)以上。此處，導熱率為依據美國材料試驗協會標準(ASTM)D5470-01以1件試驗體及對稱構成方式所測得之值。

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

1:複合材料

1a:表面

1b:表面

5:傳熱路徑

6:傳熱路徑

10:固體部

20:無機粒子

21:無機粒子

22:無機粒子

23:無機粒子

24:無機粒子

30:樹脂

40:空隙

41:連接部

43:連接部

50:空隙

【發明說明書】

【中文發明名稱】

複合材料

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種複合材料。

【先前技術】

【0002】 先前，於發泡材料等具有複數個空隙之材料中，進行過提高導熱性之嘗試。

【0003】 例如，於專利文獻1中揭示有一種複合材料，其具備包含無機材料之鱗片狀之填料、及包含使該填料結合之熱固性樹脂之結合樹脂。該複合材料係以複數個空隙分散之形式而形成的發泡材料，填料於以其平坦面彼此重疊之形式堆積於空隙之內壁(技術方案1及圖1)。於專利文獻1中記載，若填料之平坦面之平均長度相對於填料之厚度之比率即縱橫比未達50，則填料之平坦面彼此難以重疊。

【0004】 亦提出有儘管使用無機填料但隔熱性亦優異之複合材料。於專利文獻2中揭示有一種聚胺基甲酸酯發泡體，其由包含多元醇、發泡劑、層狀黏土礦物等之組合物而獲得。該複合材料具有較高之獨立氣泡率，於其內部均勻地分散有作為無機填料之層狀黏土礦物。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 專利文獻1：日本專利特開2018-109101號公報

專利文獻2：日本專利特開2009-191171號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0006】 包含無機粒子作為填料之複合材料通常會為了提昇導熱性而更多地調配無機粒子，隨之，無機粒子對除導熱性以外之特性帶來之影響亦會變大。本發明之目的在於提供一種使該傾向得到緩和之新穎之複合材料。

[解決問題之技術手段]

【0007】 本發明提供一種複合材料，其係具備包含無機粒子及樹脂之固體部者，且於上述固體部之內部形成有包含複數個空隙之多孔質結構，將上述複合材料壓縮10%時之反作用力為0.1 kPa～1000 kPa，且上述複合材料之導熱率為0.5 W/(m·K)以上。

此處，上述導熱率為依據美國材料試驗協會標準(ASTM)D5470-01以1件試驗體及對稱構成方式所測得之值。

【0008】 就另一態樣而言，本發明提供一種複合材料，其係具備包含無機粒子及樹脂之固體部者，且於上述固體部之內部形成有包含複數個空隙之多孔質結構，上述複合材料之壓縮彈性模數為100 kPa～600 kPa，且上述複合材料之導熱率為0.5 W/(m·K)以上。

此處，上述導熱率為依據美國材料試驗協會標準(ASTM)D5470-01以1件試驗體及對稱構成方式所測得之值。

[發明之效果]

【0009】 根據本發明，能夠提供一種複合材料，其即便調配無機粒子至導熱率成為0.5 W/(m·K)以上之程度，亦容易根據壓縮力而變形。

【圖式簡單說明】

【0010】 圖1係模式性地表示本實施方式之複合材料之一例的剖視圖。

圖2係模式性地表示本實施方式之複合材料之又一例的剖視圖。

圖3係說明在本實施方式之複合材料中，藉由使用超高解析場發射型掃描電子顯微鏡之能量分散型X射線光譜法的測定位置之圖。

圖4係表示藉由光學顯微鏡對樣品1之複合材料之剖面進行觀察而得之結果的圖。

【實施方式】

【0011】 以下，參照圖式對本發明之實施方式加以說明。以下說明為本發明之例示，本發明並不限定於以下實施方式。

【0012】 如圖1所示，本實施方式之複合材料1具備固體部10。固體部10包含無機粒子20及樹脂30。於固體部10之內部例如形成有包含複數個空隙40之多孔質結構，該複數個空隙40經由無機粒子20互相相接，或不經由無機粒子20直接互相相接。例如無機粒子20之至少一部分存在於面向空隙40之固體部10之壁面。傳熱路徑5及6例如跨複數個空隙40，即經由複數個空隙40之周緣部而延伸。傳熱路徑5及6由複數個無機粒子20形成，該複數個無機粒子20係連續地配置，換言之，係以互相相接或接近之方式而配置。傳熱路徑5及6例如不通過固體部10之內部而延伸，更具體而言，係沿著固體部10之壁面而延伸。例如，部分傳熱路徑5自複合材料1之表面1a到達與該表面1a相反之側之表面1b。

【0013】 於複合材料1中，將複合材料壓縮10%時之反作用力為0.1 kPa~1000 kPa。將複合材料壓縮10%時之反作用力可為0.5 kPa~950

kPa，亦可為1 kPa～900 kPa。使複合粒子1壓縮10%時之反作用力例如可依據JIS K 7181:2011或JIS K 7220:2006而求出。於使複合粒子1壓縮10%時之反作用力之測定時，例如可使用TA Instruments製造之RSA-G2。

【0014】於複合材料1中，壓縮彈性模數為100 kPa～600 kPa。此處，壓縮彈性模數例如可使用用於動態黏彈性測定(DMA)之裝置來決定。複合材料1之壓縮彈性模數例如可使厚度4 mm、主面之面積25 mm²之複合材料1之主面以壓縮速度0.01 mm/s壓縮0%～5%，根據每壓縮0.2%所獲得之複合材料1之應力之值、及複合材料1之變形之值而算出。複合材料1之壓縮彈性模數之算出方法記載於實施例之欄中。

【0015】壓縮彈性模數可為200 kPa～580 kPa，亦可為250 kPa～570 kPa。壓縮彈性模數之上限值有時亦可為550 kPa。

【0016】複合材料1可發揮出優異之導熱率。複合材料1例如具有0.5 W/(m·K)以上之導熱率，可具有較佳為0.55 W/(m·K)以上、更佳為0.6 W/(m·K)以上、視情況為0.7 W/(m·K)以上之導熱率。導熱率之上限值不限定於特定之值。該值例如可為2.2 W/(m·K)，亦可為2.1 W/(m·K)，亦可為2.0 W/(m·K)。複合材料1之導熱率例如為依據美國材料試驗協會標準(ASTM)D5470-01以1件試驗體及對稱構成方式所測得之值。

【0017】於複合材料1中，ASKER C硬度例如為10～50。藉由此種構成，複合材料1可具有適當之剛性，因而能夠獲得更容易變形之複合材料。ASKER C硬度例如為依據日本工業標準(JIS) K 7312:1996所測得之值。ASKER C硬度可為15～47，亦可為18～45。

【0018】如專利文獻1中記載之技術，為了形成經由包含互相隔開之空隙之路徑的傳熱路徑，需要縱斷固體部10之內部之無機粒子，以使隔

開之空隙之外周彼此由無機粒子連結。因此，需要將無機粒子之縱橫比設定得較高。相對於此，根據圖1所示之形態，即便無機粒子20之縱橫比不高，亦得以確保傳熱路徑5及6，複合材料1可發揮出高導熱性能。複合材料1中亦可不包含連結鄰接之空隙40且於其間被固體部10包圍之無機粒子20。

【0019】 需要注意的是：並非所有傳熱路徑均出現於如圖1所示之特定剖面中，進而並非特定傳熱路徑之所有部分均出現於如圖1所示之特定剖面中。例如，就圖1所見，傳熱路徑6看起來並未延伸至表面1b。然而，傳熱路徑6通過不出現於該剖面之無機粒子而到達至表面1b。同樣地，僅藉由特定剖面無法確認所有空隙之接觸。例如，就圖1所見，空隙50是孤立的。然而，空隙50於紙面之厚度方向上與鄰接之另一空隙接觸。

【0020】 但是，無需所有傳熱路徑均自表面1a到達表面1b。又，亦無需多孔質結構中所包含之所有空隙均直接或經由無機粒子與另一空隙相接。

【0021】 連接部41及43中不存在樹脂30。連接部41中不存在樹脂30及無機粒子20。於連接部41中直接相接之空隙40形成1個連通之空間。於無機粒子21所存在之連接部43中互相相接之空隙40可經由無機粒子21之間之微小間隙形成1個連通之空間，亦可以互相分離之空間之形式而存在。但是，圖1中看起來經由無機粒子21相接之空隙40於與圖1不同之剖面中亦可直接相接地連通。

【0022】 如圖2所示，於空隙40之內部可存在粒子60。粒子60典型而言為樹脂粒子。該樹脂粒子可由下文所述之第1樹脂構成。粒子60可為

藉由熱處理而收縮之第1樹脂。收縮前之樹脂粒子可具有與空隙40相當之形狀。關於在空隙內佔據之樹脂，可如圖1所示地將其去除，亦可如圖2所示地變形而殘存。於後者之情形時，粒子60可與無機粒子20相接。有時於在特定剖面中無法確認到存在粒子60之空隙50之內部，觀察另一剖面亦可確認到存在粒子60。圖2所示之形態中，於空隙40及50之至少一部分存在小於該空隙之粒子60。

【0023】 空隙40之周緣之無機粒子20可露出於空隙40，亦可不露出。於沿著空隙40之周緣連續，即互相相接或接近地存在之無機粒子20與空隙40之壁面之間可存在不含無機粒子20之表層。

【0024】 無機粒子20不限定於特定之材料，例如只要具有較樹脂30之導熱率高之導熱率即可。無機粒子20之例為六角晶系氮化硼(h-BN)、氧化鋁、晶質二氧化矽、非晶性二氧化矽、氮化鋁、氧化鎂、碳纖維、銀、銅、鋁、碳化矽、石墨、氧化鋅、氮化矽、碳化矽、立方晶氮化硼(c-BN)、氧化鈹、及金剛石。無機粒子20之形狀不限定於特定之形狀。形狀之例為球形狀、桿狀(包含短纖維狀)、鱗片狀、及顆粒狀。所謂顆粒狀，例如意指使用黏合劑使複數個無機粒子20凝集而成之形狀或複數個無機粒子20之燒結體。

【0025】 無機粒子20之縱橫比不限定於特定之值。無機粒子20之縱橫比可未達50，可為40以下，進而可為30以下。無機粒子20之縱橫比可為1以上，亦可為超過1以上之值，例如2以上，進而3以上。只要未特別說明，則縱橫比由粒子之最大直徑相對於粒子之最小直徑之比(最大直徑/最小直徑)而定出。再者，於本說明書中，最小直徑由通過定出最大直徑之線段之中點的最短之線段而定出。

【0026】 無機粒子20之平均粒徑不限定於特定之值。無機粒子20之平均粒徑例如為 $0.05\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ ，可為 $0.1\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ 、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ 、 $0.5 \sim 10\ \mu\text{m}$ 。「平均粒徑」例如可藉由雷射繞射散射法而求出。平均粒徑例如為50%累積值(中值徑) d_{50} ，其係使用MicrotracBEL公司製造之粒度分佈計(Microtrac MT3300EXII)，根據以體積基準之分率表示頻度之粒度分佈曲線而求出。

【0027】 無機粒子20之形狀例如可根據使用掃描型電子顯微鏡(SEM)等之觀察來決定。例如於縱橫比(最大直徑/最小直徑)為1.0以上且未達1.7、尤其是1.0以上1.5以下、進而1.0以上1.3以下，且輪廓之至少一部分、尤其是實質上全部以曲線之形式被觀察到之情形時，可判斷無機粒子20為球形狀。

【0028】 鱗片狀係具有一對主面及側面之板狀之形狀。主面係無機粒子20之面積最大之面，通常為實質上平坦之面。於無機粒子20為鱗片狀之情形時，縱橫比被定義為主面之平均尺寸相對於平均厚度之比來代替上述定義。鱗片狀之無機粒子20之厚度意指一對主面間之距離。平均厚度可藉由如下方式而求出：使用SEM對任意50個無機粒子20之厚度進行測定，並算出其平均值。主面之平均尺寸可使用 d_{50} 之值，其係使用上述粒度分佈計而測得者。鱗片狀之無機粒子20之縱橫比可為1.5以上，1.7以上，進而5以上。

【0029】 桿狀係棒狀、柱狀、樹狀、針狀、及圓錐形狀等棒狀之形狀。桿狀之無機粒子20之縱橫比可為1.5以上、1.7以上、進而5以上。再者，不論無機粒子20之形狀如何，縱橫比之上限之例均如上所述。

【0030】 於無機粒子20為球形狀之情形時，平均粒徑例如為 $0.1\ \mu\text{m}$

~50 μm ，較佳為0.1 μm ~10 μm ，更佳為0.5 μm ~5 μm 。於無機粒子20為桿狀之情形時，無機粒子20之短軸長度例如為0.01 μm ~10 μm ，較佳為0.05 μm ~1 μm 。又，無機粒子20之長軸長度例如為0.1 μm ~20 μm ，較佳為0.5 μm ~10 μm 。於無機粒子20為鱗片狀之情形時，無機粒子20之主面之平均尺寸例如為0.1 μm ~20 μm ，較佳為0.5 μm ~15 μm 。又，無機粒子20之厚度例如為0.05 μm ~1 μm ，較佳為0.08 μm ~0.5 μm 。於無機粒子20為桿狀之情形時，無機粒子20之最小直徑(通常為短軸長度)例如為0.01 μm ~10 μm ，較佳為0.05 μm ~1 μm 。又，無機粒子20之最大直徑(通常為長軸長度)例如為0.1 μm ~20 μm ，較佳為0.5 μm ~10 μm 。只要無機粒子20之尺寸為此種範圍，則無機粒子20容易沿著空隙40而配置，因此可確實地形成跨複數個空隙40而延伸之傳熱路徑5。於無機粒子20為顆粒狀之情形時，平均粒徑例如為10 μm ~100 μm ，較佳為20 μm ~60 μm 。

【0031】 複合材料1中之無機粒子20之含量不限定於特定之值。複合材料1中之無機粒子20之含量例如為10質量%~80質量%，較佳為10質量%~70質量%，更佳為10質量%~55質量%。又，複合材料1中之無機粒子20之含量例如為1體積%~50體積%，較佳為2體積%~45體積%，更佳為5體積%~40體積%，尤佳為5體積%~30體積%。藉由適當調節無機粒子20之含量，複合材料1可發揮出更高之導熱性能，並且可具有適當之剛性。

【0032】 複合材料1中之無機粒子20之含量[質量%]可藉由燒除等將除無機粒子20以外之材料自複合材料1中去除而求出。為了進行精度高之測定，無機粒子之含量[質量%]亦可使用元素分析來算出。具體而言，於

複合材料1中加入酸，並照射微波，對複合材料1進行加壓酸分解。酸例如可使用氫氟酸、濃硫酸、濃鹽酸、及王水等。對進行加壓酸分解所獲得之溶液使用感應耦合電漿發射光譜分析法(ICP-AES)對元素進行分析。基於其結果，可求出無機粒子20之含量[質量%]。

【0033】 複合材料1中之無機粒子20之含量[體積%]可根據複合材料1中所包含之無機粒子20之質量及密度、及複合材料1之體積及空隙率而求出。具體而言，根據無機粒子20之質量及密度算出複合材料1中之無機粒子20之體積A。另外，基於複合材料1之空隙率算出不含空隙40之體積的複合材料1之體積B。無機粒子20之含量[體積%]可藉由 $(A/B) \times 100$ 而求出。空隙率之算出方法將於後文進行敘述。

【0034】 關於無機粒子20之密度，可將複合材料1於電爐中藉由高溫加熱使有機材料燒除，並針對殘餘之無機粒子20，依據日本工業標準(JIS) R 1628:1997或JIS Z 2504:2012而求出。

【0035】 無機粒子20之至少一部分存在於面向空隙40之固體部10之壁面。無機粒子20之另外一部分21及22可存在於空隙40之連接部43。於固體部10之壁面中，無機粒子之一部分23可與其他無機粒子進行積層。無機粒子20之至少一部分分別與鄰接之無機粒子接觸、或非常接近，而構成傳熱路徑5及6之一部分。但是，無機粒子20之另外一部分24亦可被樹脂30包圍而存在。換言之，固體部10於其內部可包含不與空隙40相接之無機粒子24。

【0036】 亦可無機粒子20實質上全部存在於固體部10之壁面及空隙40彼此之連接部41及43。於本說明書中，「實質上全部」意指70質量%以上，進而80質量%以上，尤其是90質量%以上。根據該形態，有助於提昇

導熱率之無機粒子之比率變高。固體部10之內部中之無機粒子20之分佈例如可使用超高解析場發射型掃描電子顯微鏡之能量分散型X射線光譜法進行分析。

【0037】 面向空隙40之固體部10之壁面之一部分亦可由除無機粒子20以外之材料構成，典型而言，可由樹脂30構成。樹脂30例如為下文所述之第2樹脂。

【0038】 構成固體部10之樹脂30例如為交聯聚合物，具體而言，為熱固性樹脂。熱固性樹脂之例為酚樹脂、脲樹脂、三聚氰胺樹脂、鄰苯二甲酸二烯丙酯樹脂、聚酯樹脂、環氧樹脂、苯胺樹脂、聚矽氧樹脂、呋喃樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、烷基苯樹脂、胍胺樹脂、二甲苯樹脂、及醯亞胺樹脂。樹脂之硬化溫度例如為25℃～160℃。

【0039】 空隙40及50之外形可為球形狀，亦可實質上為球形。於本說明書中，「實質上為球形」意指最大直徑相對於最小直徑之比(最大直徑/最小直徑)為1.0～1.5，尤其是1.0～1.3。但是，空隙40及50之外形不限定於特定之形狀。其外形可為桿狀、多面體狀，亦可為上述比過大而不能稱為球形狀之橢圓狀。空隙40及50亦可其50%以上、進而80%以上為球形狀。發泡技術中，由於空隙之形狀變得不規則，故而難以形成形狀如此一致之空隙。

【0040】 空隙40之平均直徑不限定於特定之值。該值例如為50 μm～5000 μm，較佳為100 μm～2000 μm，更佳為300 μm～1500 μm。於本說明書中，空隙40之「平均直徑」意指藉由SEM觀察複合材料1之剖面而求出之直徑之平均值。具體而言，針對能夠觀察整個空隙之任意100個空隙40測定其最大直徑及最小直徑，將其平均值作為各空隙之直徑，按照該

值從大到小，將15個空隙之直徑之平均值定義為「平均直徑」。但是，根據空隙40之大小不同，亦可使用光學顯微鏡代替SEM來測定平均直徑。再者，於下文所述之複合材料之製造方法中使用之第1樹脂之粒徑非常一致時，即便將其粒徑視為複合材料之空隙之平均直徑，其數值也不會產生實質之差異。

【0041】 於複合材料1中，空隙40之體積相對於複合材料1之體積之比，即空隙率不限定於特定之值。該空隙率例如為10體積%～60體積%，較佳為15體積%～50體積%，更佳為20體積%～45體積%。

【0042】 空隙率可藉由如下方式而求出：使用SEM觀察複合材料1之剖面，算出空隙40之總面積相對於所觀察到之總面積之比率，對10張不同剖面之圖像之比率取平均值。但是，於製造過程已知之情形時，亦可以如下方式而求出。根據下文所述之第1樹脂之質量及於第1樹脂之表面配置有無機粒子20之複合粒子之質量算出複合粒子中所包含之無機粒子20之質量。另外，藉由無機元素分析，算出複合材料1中之無機粒子20之含量[質量%]。根據無機粒子20之含量[質量%]及複合材料1之質量，算出複合材料1中之無機粒子20之質量。根據複合材料1中之無機粒子20之質量及複合粒子中所包含之無機粒子20之質量，算出製造複合材料1時所使用之複合粒子之數量。根據空隙40之平均直徑算出空隙40之體積。根據空隙40之體積與複合粒子之數量之乘積，求出複合材料1中之空隙40之總體積。藉由該值除以複合材料1之體積算出空隙率。

【0043】 複數個空隙40可具有實質上相似之外形。於本說明書中，所謂「實質上相似」，意指按照個數基準，空隙40之80%以上、尤其是90%以上具有同類之幾何學形狀，例如球形狀及正多面體狀。實質上相似

之複數個空隙40之外形較佳為球形狀。其外形亦可實質上為球形。發泡所形成之複數個空隙有時亦會隨著各者之膨脹而互相相接。然而，於此種情形時，由發泡產生之內部壓力通常會作用於空隙之連接部，使連接部附近較大程度地變形。因此，基於發泡之技術事實上無法形成互相相接並且實質上外形相似之複數個空隙。

【0044】 多孔質結構可具有自複合材料1之一主面至另一主面之貫通孔。於複合材料1為板狀之情形時，設置於複合材料1之一主面之空隙可與面向複合材料1之另一主面之空間連通。又，設置於複合材料1之一主面之空隙亦可與相接於與複合材料1之一主面交叉之側面的空間連通。藉由此種構成，複合材料1可兼顧導熱性及透氣性。於本說明書中，「主面」意指複合材料1之具有最大面積之面。

【0045】 複數個空隙40可局部地相接。藉此，即便於使空隙率增加之情形時，複合材料1之強度亦不易降低。連接部41中之空隙之連通部之直徑可為空隙40之平均直徑之25%以下、20%以下、進而15%以下。連通部之直徑可與平均直徑同樣地藉由SEM或X射線CT(Computed Tomography，電腦斷層攝影)進行測定。空隙40之連接部43由於被無機粒子21劃分而不存在連通部。

【0046】 本實施方式之複合材料1中，例如藉由下述式(1)而決定之值 P_0 可為30以上。藉由此種構成，能夠獲得彈性模數、硬度、緩衝性、及抗振性等物性及功能不易變化之複合材料1。另外，藉由此種構成，能夠使無機粒子20之使用量降低，因此能夠使複合材料1之製造成本降低。

$$P_0 = (\text{空隙40之平均直徑}[\mu\text{m}]/\text{無機粒子20之平均粒徑}[\mu\text{m}]) \times (\text{空隙率}[\text{體積}\%]/100) \text{ 式(1)}$$

【0047】 值 P_0 之上限值不限定於特定之值。該值例如為1000，較佳為700，更佳為500，特佳為450。

【0048】 根據以上說明可清楚，複合材料1亦可為非發泡體。如專利文獻1中記載之先前之發泡體不可能具有如圖1及2所示之特徵性結構，即微細且準確地控制無機粒子20之配置之結構。

【0049】 參照圖3，於以下例示在本說明書中用以求出複合材料1之特定區域中之各元素之組成的測定區域之決定方法。首先，針對複合材料1，藉由SEM對空隙40進行觀察。對藉由SEM所觀察到之空隙40之最長直徑進行測定，定出具有該最長直徑之長度 L 之線段A。繼而，定出線段B，該線段B通過線段A之中點與線段A正交，且自空隙40之一端至另一端具有長度 L' 。進而，定出長方形C，該長方形C以線段A之中點為重心，且相鄰之兩條邊分別與線段A及線段B平行且具有平行之線段A或線段B之2倍之長度(於與線段A平行之方向為 $2L$ ，於與線段B平行之方向為 $2L'$)。將自該長方形C除去空隙部分而得之區域定義為測定區域。

【0050】 將該測定區域內分割成由 $50\text{ }\mu\text{m}$ 見方之正方形所定出之複數個區域D。於複數個區域D之各者中，分析區域D中所包含之原子之比率。對於分析，例如使用超高解析場發射型掃描電子顯微鏡之能量分散型X射線光譜法。

【0051】 將在複數個區域D中進行上述分析之結果中的無機粒子中所包含之原子(例如B)之比率[原子%]成為最大之區域之值定義為 Y 。同樣地，將無機粒子中所包含之原子(例如B)之比率[原子%]成為最小之值定義為 X 。此時， Y/X 例如滿足 $Y/X \geq 2$ 之關係。上述 Y/X 之下限值可為2.2，亦可為2.5，有時亦可為3.0。 Y/X 之上限值不限定於特定之值。該值可為

10，亦可為9.5。再者，關於作為分析對象之原子，於無機粒子由化合物構成之情形時，可為該化合物之正離子之元素，於無機粒子由單質構成之情形時，可為構成該單質之元素。例如於無機粒子為氮化硼(BN)之情形時，分析對象之原子為硼(B)。於無機粒子為氧化鋁(Al_2O_3)之情形時，分析對象之原子為鋁(Al)。

【0052】 表現出Y之區域D亦可為於與空隙40之間不存在其他空隙之區域，即與空隙40鄰接之區域。本實施方式中，藉由下述式而決定之值Q例如為65以上。值Q可為68以上，亦可為70以上。值Q之最大值不限定於特定之值。該值可為100，亦可為95。

$$Q = 100 \times Y / (Y + X)$$

【0053】 <複合材料之製造方法>

以下，針對本實施方式之複合材料1之製造方法之一例進行說明。

【0054】 複合材料1含有包含第2樹脂之固體部10及複數個空隙40。複合材料1之製造方法依序具備如下步驟：將包含第2樹脂或第2樹脂之前驅物之流體填充於複數個包含第1樹脂(典型而言為樹脂粒子)之粒子集合體之空隙中；及對複數個樹脂粒子進行加熱使其收縮或將其去除，藉此形成複數個空隙40。此處，於複數個樹脂粒子之表面包含複數個無機粒子20。

【0055】 首先，製作第1樹脂與黏著劑之混合物，以獲得複合粒子。黏著劑係用於將無機粒子20貼附於第1樹脂之粒子表面的添著劑。黏著劑例如包含聚乙二醇(PEG)及/或乳液。繼而，於該混合物中加入無機粒子20並進行混合，藉此獲得於第1樹脂之表面配置有無機粒子20之複合粒子。混合之方法不限定於特定之方法。混合之方法之例為使用球磨機、珠

磨機、行星式攪拌機、超音波混合機、均質機、及自轉公轉混合機之混合。

【0056】 繼而，將複合粒子收容於模具之內部，以使複合粒子互相相接而形成粒子集合體。向該模具中進而加入另行製備之流體，而製備混合體。流體包含第2樹脂。流體亦可包含第2樹脂之前驅物。流體係被填充於複數個複合粒子之至少一部分互相相接之粒子集合體之空隙中。流體至少存在於複合粒子之表面及複合粒子彼此之接觸部分。以此方式而形成複數個複合粒子之至少一部分互相相接之複合粒子之集合體，以使由互相相接之無機粒子20所形成之傳熱路徑經由複數個複合粒子之表面而延伸。

【0057】 繼而，自混合體除去氣泡。自混合體除去氣泡之方法不限定於特定之方法。該方法之例為減壓脫氣。關於減壓脫氣，例如以25℃～200℃實施1秒鐘～10秒鐘。

【0058】 其後，藉由對混合體進行加熱而使流體之流動性降低。流體會因受到加熱而例如進行自第2樹脂之前驅物生成第2樹脂之反應，或進行第2樹脂之硬化，其流動性會降低。如此進行而生成包含第2樹脂之固體部10。藉此，可獲得複合材料之前驅物。

【0059】 繼而，使第1樹脂收縮或將第1樹脂自複合材料之前驅物中去除，藉此製作複合材料1。使第1樹脂收縮或將第1樹脂自複合材料之前驅物中去除之方法不限定於特定之方法。方法之例為對複合材料之前驅物進行加熱之方法、及使複合材料之前驅物浸漬於特定溶劑中之方法。亦可將該等方法併用。藉此形成空隙40。如此進行而使無機粒子20自第1樹脂之表面「轉印」至第2樹脂之表面，從而可獲得於第2樹脂之壁面具備無機粒子20之複合材料1。

【0060】 對複合材料之前驅物進行加熱之溫度不限定於特定之溫度，只要為能夠使第1樹脂軟化之溫度即可。該溫度例如可為95℃～130℃，亦可為120℃～160℃。

【0061】 於使複合材料之前驅物浸漬於特定溶劑中之情形時，溶劑不限定於特定之溶劑，只要不使第2樹脂溶解且能夠使第1樹脂溶解即可。溶劑之例為甲苯、乙酸乙酯、甲基乙基酮、及丙酮。

【0062】 第1樹脂(樹脂粒子)可具有中空結構。中空結構之中空部可為單一之中空部，亦可如發泡樹脂顆粒般由複數個中空部構成。於使用具有中空結構之樹脂粒子之情形時，藉由加熱處理，構成第1樹脂之樹脂會軟化，中空部會消失或收縮，於此相應，會形成複數個空隙40。但是，樹脂粒子之中空結構並非必須。於使複合材料之前驅物浸漬於特定溶劑中之情形時，第1樹脂例如較佳為較第2樹脂更容易溶解於溶劑中。根據此種方法，容易形成具有所需形狀之空隙40。第1樹脂例如為聚苯乙烯(PS)、聚乙烯(PE)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、乙烯乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、聚乙炔(PE)、聚氯乙烯(PVC)、聚丙烯(PP)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、乙烯-丙烯-二烯橡膠(EPDM)、及熱塑性彈性體(TPE)。樹脂粒子可藉由下文所述之方法而製作，亦可使用具有特定尺寸之市售樹脂粒子。作為原料之第2樹脂例如為交聯聚合物，為作為樹脂30於上述所例示之熱固性樹脂。

【0063】 第1樹脂不限定於特定尺寸。於第1樹脂為球形之情形時，其平均直徑例如為50 μm～5000 μm，較佳為300 μm～2000 μm，尤其是500 μm～1500 μm。藉由適當調節第1樹脂之尺寸，複合材料1可具有適當之空隙率。另外，複合材料可具有適當之空隙之尺寸。第1樹脂可使用選

自該等尺寸之複數種尺寸之樹脂。即，第1樹脂可具有互相實質上相似之外形。藉此，複合材料1可具有複數個空隙40互相實質上相似之外形。

【0064】 根據本實施方式之複合材料1之製造方法，無機粒子20之至少一部分可面向空隙40而存在。另外，藉由無機粒子20可形成跨複數個空隙40而延伸之傳熱路徑。

【0065】 根據本實施方式之複合材料1之製造方法，可於不歷經發泡步驟之情況下形成空隙40。即，空隙40並非藉由發泡而形成。

[實施例]

【0066】 藉由實施例進一步詳細地說明本發明。再者，本發明並不限定於以下實施例。

【0067】 (聚苯乙烯顆粒之製作)

將純水100重量份、磷酸三鈣0.2重量份、及十二烷基苯磺酸鈉0.01重量份加入至附帶攪拌機之高壓釜中。於該高壓釜中加入作為起始劑之過氧化苯甲醯0.15重量份及1,1-雙(第三丁基過氧基)環己烷0.25重量份，製作混合液。一面以350轉/分鐘對混合液進行攪拌，一面加入苯乙烯單體100重量份。其後，藉由使該溶液升溫至98℃而實施聚合反應。於聚合反應完成約80%時，以30分鐘使反應溶液升溫至120℃。其後，將反應溶液於120℃下保溫1小時，製作含有苯乙烯樹脂粒子之溶液。將含有苯乙烯樹脂粒子之溶液冷卻至95℃之後，將作為發泡劑之環己烷2重量份及丁烷7重量份壓入至高壓釜中。其後，使該溶液再次升溫至120℃。其後，將溶液於120℃下保溫1小時之後冷卻至室溫，藉此獲得聚合漿料。藉由對該聚合漿料進行脫水、洗淨、及乾燥，而獲得發泡性苯乙烯樹脂粒子。對該發泡性苯乙烯樹脂粒子進行篩分，而獲得粒徑為0.2 mm~0.3 mm之發

泡性苯乙烯樹脂粒子。將該發泡性苯乙烯樹脂粒子使用大開工業公司製造之加壓式發泡機(BHP)而獲得具有 $650\ \mu\text{m} \sim 1200\ \mu\text{m}$ 之平均直徑的球形狀之發泡聚苯乙烯顆粒。將該發泡聚苯乙烯顆粒使用標稱網眼(JIS Z 8801-1:2019)為 $1.18\ \text{mm}$ 及 $1\ \text{mm}$ 之JIS試驗用篩進行篩分。此時，使用通過標稱網眼為 $1.18\ \text{mm}$ 之篩且未通過標稱網眼為 $1\ \text{mm}$ 之篩的發泡聚苯乙烯顆粒。進而，將發泡聚苯乙烯顆粒使用網眼為 $0.69\ \text{mm}$ 及 $0.63\ \text{mm}$ 之奧谷金網製作所公司製造之平織金屬絲網進行篩分。此時，亦使用網眼通過 $0.69\ \text{mm}$ 之金屬絲網且未通過 $0.63\ \text{mm}$ 之金屬絲網的發泡聚苯乙烯顆粒。

【0068】 (樣品1)

以成為1：1之重量比之方式稱量上述球形狀之聚苯乙烯顆粒(平均直徑： $1000\ \mu\text{m}$)(鬆密度： $0.025\ \text{g}/\text{cm}^3$)及聚乙二醇(和光純藥公司製造，PEG-400)，並將其等加入至玻璃製容器中。使用THINKY公司製造之自轉公轉混合機(ARE-310)對該混合物進行攪拌。繼而，於該混合物中以聚苯乙烯顆粒與氮化硼成為1：2之重量比之方式進而加入昭和電工公司製造之鱗片狀之氮化硼(UHP-1K，主面之平均尺寸： $8\ \mu\text{m}$ ，厚度： $0.4\ \mu\text{m}$)，而製備混合物。將該混合物使用自轉公轉混合機以2000轉/分鐘(rpm)混練5分鐘，藉此製作被覆有氮化硼之聚苯乙烯顆粒。

【0069】 以10：5之重量比加入信越化學工業公司製造之聚矽氧樹脂(KE-106F)及聚矽氧油(KF-96-10CS)。於該混合物中以聚矽氧樹脂與硬化劑成為10：0.85之重量比之方式進而加入信越化學工業公司製造之硬化劑(CAT-106F)，藉此製作熱固性樹脂。

【0070】 將上述被覆有氮化硼之聚苯乙烯顆粒填充於 $95\ \text{mm} \times 95\ \text{mm} \times 24\ \text{mm}$ 之塑膠盒中，於塑膠盒上鋪設吉田隆不鏽鋼公司製造之平織金

屬絲網(直徑：0.18 mm，50網眼)，進而於其上鋪設不鏽鋼製穿孔金屬(直徑：5 mm，厚度：1 mm，間距：8 mm)，並藉由夾板將其固定。

【0071】於該塑膠盒中加入上述熱固性樹脂，進行減壓消泡。此時之壓力以錶壓計為-0.08 MPa～-0.09 MPa。重複3次該操作，使熱固性樹脂含浸於聚苯乙烯顆粒間。繼而，以80℃加熱2小時，藉此使聚矽氧樹脂硬化而獲得內包聚苯乙烯顆粒之樹脂成形品。將該樹脂成形品切斷為特定尺寸。將其以130℃加熱30分鐘，藉此使聚苯乙烯顆粒軟化而自樹脂成形品流出。藉此，製作樣品1之複合材料。

【0072】(樣品2～5)

除使用表3中記載之聚苯乙烯顆粒及氮化硼、及以成為表1中記載之分量之方式製備混合物以外，以與樣品1相同之方式獲得樣品2～4之複合材料。除使用表3中記載之聚苯乙烯顆粒及氮化硼、以成為表1中記載之分量之方式製備混合物、及使用包含30質量%氮化硼之聚矽氧樹脂代替熱固性樹脂以外，以與樣品1相同之方式獲得樣品5之複合材料。

【0073】(樣品6)

以成為表1中記載之分量之方式稱量上述聚苯乙烯顆粒(平均直徑：1000 μm)、昭和電工公司製造之氮化硼(UHP-1K，主面之平均尺寸：8 μm，厚度：0.4 μm)、及上述聚矽氧樹脂並將其等加入至玻璃製容器中使之混合。除僅將該混合物填充於塑膠盒中以外，以與樣品1相同之方式製作樣品6之複合材料。

【0074】(樣品7)

以成為表2中記載之分量之方式稱量Denka公司製造之氮化硼(HGP，主面之平均尺寸：5 μm，厚度：0.1 μm)、聚矽氧樹脂、及乙醇並進行加

入使之混合，藉此製備漿料狀之混合物。繼而，將混合物加入至直徑50 mm、高度7 mm之有底筒狀之模具內。繼而，將模具內之混合物以100℃加熱1小時，藉此由乙醇使聚矽氧樹脂發泡，並且使已發泡之聚矽氧樹脂硬化，由此獲得樣品7之複合材料。

【0075】(樣品8)

除使用日立化成公司製造之不飽和聚酯樹脂(WP-2820)代替聚矽氧樹脂、及對混合物以150℃加熱1小時以外，以與樣品7相同之方式獲得樣品8之複合材料。

【0076】(無機粒子之含量[體積%]之算出)

樣品1～8之複合材料中之無機粒子之含量[體積%]係以如下方式而求出。首先，自樣品1～8之複合材料將有機物去除，提取出無機粒子。藉由將所提取出之無機粒子之質量除以氫化硼之密度2.3 g/cm³而算出無機粒子之體積A。另外，根據複合材料之體積及空隙率算出不含空隙之體積的複合材料之體積B。複合材料中之無機粒子之含量[體積%]係藉由 $(A/B) \times 100$ 而求出。

【0077】(無機粒子之含量[質量%]之算出)

樣品1～8之複合材料中之無機粒子之含量[質量%]係以如下方式而求出。首先，稱量樣品1～8之複合材料約10 mg並加入至氟樹脂製容器中。於該氟樹脂製容器中加入氫氟酸並栓緊。對氟樹脂製容器照射微波，並以最高溫度220℃進行加壓酸分解。於所獲得之溶液中加入超純水，定容為50 mL。對該溶液藉由Hitachi High-Tech Science公司製造之ICP-AES SPS-3520UV對硼進行定量，藉此求出無機粒子之含量[質量%]。

【0078】(導熱率之測定1)

依據美國材料試驗協會標準(ASTM)D5470-01(單向熱流穩態法)，使用RHESCA公司製造之導熱率測定裝置TCM1001，以1件試驗體及對稱構成方式藉由熱流計法測定樣品1~8之複合材料之導熱率。具體而言，首先將厚度 $t=4000\text{ }\mu\text{m}$ 之各複合材料切斷成 $20\text{ mm}\times 20\text{ mm}$ 之大小，獲得試片。於試片之主面之兩面以聚矽氧潤滑脂層之厚度成為 $100\text{ }\mu\text{m}$ 之方式塗佈Sunhayato公司製造之聚矽氧潤滑脂(SHC-20，導熱率： $0.84\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)。使用具有加熱塊(80°C)之上部桿及具有冷卻塊(20°C)之下部桿作為標準桿。使用無氧銅製之塊作為試驗塊。用無氧銅製之塊隔著聚矽氧潤滑脂層將試片夾住，而製作測定試樣。將該測定試樣夾於上部桿與下部桿之間。於試片之厚度方向上進行加熱。

【0079】根據下述式(2)及(3)決定試片之上表面與下表面之間之溫度差 ΔT_s 。於式(2)及(3)中， ΔT_c 為無氧銅製之塊(試驗塊)的上層之上表面與下層之下表面之間之溫度差。另外， q_1 為由基於上部桿之複數個測溫點之溫度差而算出之溫度梯度決定的熱通量 $[\text{W}/\text{m}^2]$ ， q_2 為由基於下部桿之複數個測溫點之溫度差而算出之溫度梯度決定的熱通量 $[\text{W}/\text{m}^2]$ 。 t_b 為無氧銅製之塊的厚度之和。 k_b 為無氧銅製之塊的導熱率。

$$\Delta T_s = \Delta T_c - (q_s \times t_b) / k_b \quad \text{式(2)}$$

$$q_s = (q_1 + q_2) / 2 \quad \text{式(3)}$$

【0080】根據下述式(4)決定試片之厚度方向上之導熱率 λ_1 $[\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})]$ 。將藉由上述(導熱率之測定1)所獲得之導熱率之值 λ_1 示於表3及4。

$$\lambda_1 = q_s \times t / \Delta T_s \quad \text{式(4)}$$

【0081】(壓縮彈性模數之測定)

使用TA Instruments公司製造之動態黏彈性測定裝置RSA G2對樣品1~

8之複合材料之壓縮彈性模數進行測定。以壓縮速度0.01 mm/s使厚度4 mm、主面之面積25 mm²之複合材料之主面壓縮0%~5%。此時，複合材料之主面每壓縮0.2%時測定複合材料之變形x及複合材料之應力y。使用各測定點之複合材料之變形x之值及複合材料之應力y之值分別算出複合材料之變形x之算術平均 x_{ave} 及複合材料之應力y之算術平均 y_{ave} 。彈性模數b按照以下式(5)算出。

$$b = \Sigma \{ (x - x_{ave})(y - y_{ave}) \} \div \Sigma (x - x_{ave})^2 \quad \text{式(5)}$$

【0082】 (壓縮10%時之反作用力)

使用TA Instruments公司製造之動態黏彈性測定裝置RSA G2於室溫下使厚度4 mm、主面之面積100 mm²之複合材料厚度壓縮10%，將經過30秒後所測得之壓力作為反作用力。

【0083】 (ASKER C硬度之測定)

依據日本工業標準(JIS) K 7312:1996，使用高分子計器公司製造之ASKER橡膠硬度計C型對樣品1~8之試片之ASKER C硬度進行測定。於測定時，使用將3件厚度為4 mm之複合材料進行積層而成之試片。將結果示於表3及4。

【0084】 樣品1~5之複合材料之壓縮彈性模數為100 kPa~600 kPa。另外，樣品1~5之複合材料之導熱率為0.5 W/(m·K)以上。因此可知，樣品1~5之複合材料容易根據壓縮力而變形。

【0085】 如圖4所示，樣品1之複合材料具備包含無機粒子及樹脂之固體部，於固體部之內部包含複數個空隙。進而，於樣品1之複合材料中，空隙分別具有互相實質上相似之外形。另外，空隙之外形實質上為球形。進而，複數個空隙直接或經由上述無機粒子互相相接。

【0086】 [表1]

	樣品1	樣品2	樣品3	樣品4	樣品5	樣品6
聚苯乙烯顆粒[質量%]	7	10	5	6	7	5
聚乙二醇[質量%]	7	5	5	5	7	5
氮化硼[質量%]	14	32	34	21	15	20
樹脂[質量%]	72	53	56	68	40	70

【0087】 [表2]

	樣品7	樣品8
氮化硼[質量%]	60	61
聚矽氧樹脂[質量%]	39	-
不飽和聚酯樹脂[質量%]	-	38
乙醇[質量%]	1	1

【0088】 [表3]

	樣品1	樣品2	樣品3	樣品4	樣品5	樣品6
空隙之平均直徑[μm]	1000	650	1000	1000	1000	1000
空隙率[體積%]	27	30	29	25	34	47
無機粒子	縱橫比	20	7	7	65	20
	平均粒徑[μm]	-	-	-	-	-
	主面之平均尺寸[μm]	8	0.7	0.7	13	8
	厚度[μm]	0.4	0.1	0.1	0.2	0.4
	含量[質量%]	14	32	34	21	45
	含量[體積%]	6	10	12	8	23
導熱率λ ₁ [W/(m·K)]	1.32	1.93	1.73	1.15	1.85	0.14
P ₀	34	279	414	19	43	59
壓縮彈性模數[kPa]	490	293	316	495	562	91
ASKER C硬度	27	20	30	42	43	6

【0089】 [表4]

	樣品7	樣品8
空隙之平均直徑[μm]	200	200
空隙率[體積%]	50	50
無機粒子	縱橫比	50
	主面之平均尺寸[μm]	5
	厚度[μm]	0.1
	含量[質量%]	60
	含量[體積%]	31
導熱率λ ₁ [W/(m·K)]	2.27	2.36
P ₀	20	20
壓縮彈性模數[kPa]	757	2450
ASKER C硬度	55	96

【0090】(水分散型丙烯酸系黏著劑之製備)

於具備冷凝管、氮氣導入管、溫度計、及攪拌機之反應容器中加入離子交換水40重量份，一面導入氮氣一面以60℃攪拌1小時以上進行氮氣置換。於該反應容器中加入2,2'-偶氮雙[N-(2-羧基乙基)-2-甲基丙脒] n 水合物(聚合起始劑)0.1重量份，而製備混合液。一面使該混合液保溫於60℃一面歷時4小時緩慢地滴加單體乳液A進行乳化聚合反應而獲得反應液。作為單體乳液A，係使用將丙烯酸2-乙基己酯98重量份、丙烯酸1.25重量份、甲基丙烯酸0.75重量份、月桂硫醇(鏈轉移劑)0.05重量份、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷(信越化學工業股份有限公司製造，商品名「KBM-503」)0.02重量份、及聚氧乙烯月桂基硫酸鈉(乳化劑)2重量份加入至離子交換水30重量份中進行乳化而得者。單體乳液A滴加結束後，將該反應液進而以60℃保持3小時，其後，將反應液冷卻至室溫。繼而，於該反應液中添加10%氨水，並將反應液之pH值調整至7，而獲得丙烯酸系聚合物乳液(水分散型丙烯酸系聚合物)A。對上述丙烯酸系聚合物乳液A中所包含之丙烯酸系聚合物每100重量份加入以固形物成分基準計10重量份之黏著賦予樹脂乳液(荒川化學工業股份有限公司製造，商品名「E-865NT」)，而獲得混合物。進而，以該混合物：蒸餾水之重量比表示，以成為10：5之方式於該混合物中加入蒸餾水，而獲得水分散型丙烯酸系黏著劑。

【0091】(樣品9)

以成為1：1之重量比之方式稱量上述球形狀之聚苯乙烯顆粒(平均直徑：1000 μm)(鬆密度：0.025 g/cm^3)及水分散型丙烯酸系黏著劑，並將其等加入至玻璃製容器中。將該混合物加入至SEISANNIPPONSHA製造之

Uni Pack L-4中，並將Uni Pack密閉，用手搖晃該Uni Pack 5分鐘，藉此使混合物混合。繼而，以聚苯乙烯顆粒與氮化硼成為7：19之重量比之方式於Uni Pack中進而對該混合物加入昭和電工公司製造之鱗片狀之氮化硼(UHP-1K，主面之平均尺寸：8 μm ，厚度：0.4 μm)，而製備混合物。用手搖晃該Uni Pack 5分鐘，藉此製作被覆有氮化硼之聚苯乙烯顆粒。

【0092】 以10：5之重量比加入信越化學工業公司製造之聚矽氧樹脂(KE-106F)及聚矽氧油(KF-96-10CS)。於該混合物中以聚矽氧樹脂與硬化劑成為10：0.17之重量比之方式進而加入信越化學工業公司製造之硬化劑(CAT-106)，藉此製作熱固性樹脂。

【0093】 將上述被覆有氮化硼之聚苯乙烯顆粒填充於95 mm×95 mm×24 mm之塑膠盒中，於塑膠盒上鋪設吉田隆不鏽鋼公司製造之平織金屬絲網(直徑：0.18 mm，50網眼)，進而於其上鋪設不鏽鋼製穿孔金屬(直徑：5 mm，厚度：1 mm，間距：8 mm)，並藉由夾板將其固定。

【0094】 於該塑膠盒中加入上述熱固性樹脂，進行減壓消泡。此時之壓力以錶壓計為-0.08 MPa～-0.09 MPa。重複3次該操作，使熱固性樹脂含浸於聚苯乙烯顆粒間。繼而，以80℃加熱2小時，藉此使聚矽氧樹脂硬化而獲得內包聚苯乙烯顆粒之樹脂成形品。將該樹脂成形品切斷為特定尺寸。將切斷後之樹脂成形品整體含浸於乙酸乙酯中30分鐘，藉此使聚苯乙烯顆粒溶解，從而自樹脂成形品流出。其後，將樹脂成形品以90℃乾燥3小時。藉此而製作樣品9之複合材料。

【0095】 (樣品10)

除使用表5中記載之聚苯乙烯顆粒及氮化硼、以成為表5中記載之分量之方式製備混合物以外，以與樣品9相同之方式獲得樣品10之複合材

料。

【0096】(樣品11及12)

使用表5中記載之聚苯乙烯顆粒及氮化硼，使用以成為5.35：10之重量比之方式將SANYU REC公司製造之胺基甲酸酯樹脂UF-820A與硬化劑(UF-820B)混合而成者代替熱固性樹脂，以成為表5中記載之分量之方式製備混合物，除此以外，以與樣品9相同之方式獲得樣品11及12之複合材料。

【0097】(樣品13～19)

以成為表6中記載之分量之方式稱量氮化硼、聚矽氧樹脂、及乙醇並進行加入，使之混合，藉此製備漿料狀之混合物。繼而，將混合物加入至直徑50 mm、高度7 mm之有底筒狀之模具內。繼而，將模具內之混合物以100℃加熱1小時，藉此由乙醇使聚矽氧樹脂發泡，並且使已發泡之聚矽氧樹脂硬化，由此獲得樣品13～19之複合材料。

【0098】(導熱率之測定2)

依據美國材料試驗協會標準(ASTM)D5470-01(單向熱流穩態法)，使用RHESCA公司製造之導熱率測定裝置TCM1001，以1件試驗體及對稱構成方式藉由熱流計法測定樣品9～19之複合材料之導熱率。具體而言，首先將厚度 t 之各複合材料切斷成20 mm×20 mm之大小，獲得試片。於試片之主面之兩面以聚矽氧潤滑脂層之厚度成為300 μm 以下之特定厚度之方式塗佈Sunhayato公司製造之聚矽氧潤滑脂(SHC-20，導熱率：0.84 W/(m·K))。使用具有加熱塊(110℃)之上部桿及具有冷卻塊(20℃)之下部桿作為標準桿。使用無氧銅製之塊作為試驗塊。用無氧銅製之塊隔著聚矽氧潤滑脂層將試片夾住，而製作測定試樣。將該測定試樣夾於上部桿與下部桿

之間。於試片之厚度方向上進行加熱。

【0099】 根據下述式(6)及(7)決定試片之上表面與下表面之間之溫度差 ΔT_s 。於式(6)及(7)中， ΔT_c 為無氧銅製之塊(試驗塊)的上層之上表面與下層之下表面之間之溫度差。另外， q_1 為由基於上部桿之複數個測溫點之溫度差而算出之溫度梯度決定的熱通量 $[W/m^2]$ ， q_2 為由基於下部桿之複數個測溫點之溫度差而算出之溫度梯度決定的熱通量 $[W/m^2]$ 。 t_b 為無氧銅製之塊的厚度之和。 k_b 為無氧銅製之塊的導熱率。

$$\Delta T_s = \Delta T_c - (q_s \times t_b) / k_b \quad \text{式(6)}$$

$$q_s = (q_1 + q_2) / 2 \quad \text{式(7)}$$

【0100】 根據下述式(8)決定試片之厚度方向上之導熱率 $\lambda_2 [W/(m \cdot K)]$ 。

$$\lambda_2 = q_s \times t / \Delta T_s \quad \text{式(8)}$$

【0101】 將由上述(導熱率之測定2)所獲得之導熱率之值 λ_2 示於表5及6。再者，試片之厚度 t 係藉由使用相機之測定來決定。

【0102】 (組成分析)

使用Hitachi High-Technologies公司製造之超高解析場發射型掃描電子顯微鏡(SU8220)對樣品1~19之複合材料之特定區域進行測定，藉由能量分散型X射線光譜法算出複合材料之特定區域內包含之無機粒子中所包含之原子之比率。首先，針對樣品1~19之複合材料，藉由上述方法定出測定區域。於該測定區域中，測定無機粒子中所包含之原子之比率。於無機粒子為氮化硼之情形時，作為測定對象之原子為硼(B)。於測定區域內，將無機粒子中所包含之原子之比率[原子%]之最大值設為Y，將無機粒子中所包含之原子之比率[原子%]之最小值設為X，算出Y/X。又，藉

由上述方法算出值Q。將結果示於表5～7。

【0103】 關於樣品9～19之複合材料，壓縮彈性模數之測定、壓縮10%時之反作用力之測定、及ASKER C硬度之測定係藉由上述方法而進行。將結果示於表5及6。

【0104】 樣品9～12之複合材料中，將複合材料壓縮10%時之反作用力為0.1 kPa～1000 kPa。另外，樣品9～12之複合材料之導熱率為0.5 W/(m・K)以上。又，樣品9～12之複合材料之壓縮彈性模數為100 kPa～600 kPa。因此可知，樣品9～12之複合材料容易根據壓縮力而變形。

【0105】 樣品1～5之複合材料中，將複合材料壓縮10%時之反作用力為0.1 kPa～1000 kPa。另外，樣品1～5之複合材料之導熱率為0.5 W/(m・K)以上。

【0106】 [表5]

		樣品9	樣品10	樣品11	樣品12
聚苯乙烯顆粒[質量%]		7	10	7	7
水分散型丙烯酸系黏著劑[質量%]		7	5	7	7
氮化硼[質量%]		19	28	20	14
樹脂[質量%]		67	57	66	72
空隙之平均直徑[μm]		1000	650	1000	1000
空隙率[體積%]		27	30	27	27
無機粒子	縱橫比	20	7	20	50
	主面之平均尺寸[μm]	8	0.7	8	5
	厚度[μm]	0.4	0.1	0.4	0.1
	含量[質量%]	19	28	20	12
	含量[體積%]	7	9	7	4
導熱率λ ₂ [W/(m・K)]		1.02	1.21	1.09	0.89
P ₀		34	279	34	54
壓縮10%時之反作用力[kPa]		3	5	4	8
ASKER C硬度		4	4	4	5
Y/X		4.7	9.4	5.1	5.9
Q		82.5	90.4	83.6	85.5

【0107】 [表6]

		樣品 13	樣品 14	樣品 15	樣品 16	樣品 17	樣品 18	樣品 19
氮化硼[質量%]		60	14	20	20	20	34	60
聚矽氧樹脂[質量%]		39	84	78	78	78	64	38
乙醇[質量%]		2	2	2	2	2	2	2
空隙之平均直徑[μm]		200	200	200	200	200	200	200
空隙率[體積%]		50	50	50	50	50	50	50
無機粒子	縱橫比	50	50	20	7	50	7	20
	主面之平均尺寸[μm]	5	5	8	0.7	5	0.7	8
	厚度[μm]	0.1	0.1	0.4	0.1	0.1	0.1	0.4
	含量[質量%]	60	14	20	20	20	34	60
	含量[體積%]	31	6	7	7	7	12	32
導熱率λ ₂ [W/(m·K)]		1.79	0.12	0.13	0.12	0.13	0.38	1.24
P ₀		20	20	13	143	20	143	13
壓縮10%時之反作用力[kPa]		14000	90	110	100	130	260	17000
ASKER C硬度		42	6	7	6	7	12	54
Y/X		1.2	1.3	1.5	1.3	1.4	1.3	1.2
Q		55.1	55.7	60.5	55.9	57.6	56.8	55.3

【0108】 [表7]

	樣品1	樣品2	樣品3	樣品4	樣品5	樣品6	樣品7	樣品8
壓縮10%時之反作用力[kPa]	421	174	384	490	882	10	18000	262000
Y/X	4.4	9.2	5.7	5.9	1.4	1.3	1.8	1.3
Q	81.6	90.2	85.0	85.4	58.9	56.4	64.4	56.2

【符號說明】

【0109】

1:複合材料

1a:表面

1b:表面

2:複合材料

2L:長度

2L':長度

5:傳熱路徑

6:傳熱路徑

10:固體部

20:無機粒子

21:無機粒子

22:無機粒子

23:無機粒子

24:無機粒子

30:樹脂

40:空隙

41:連接部

43:連接部

50:空隙

60:粒子

A:線段

B:線段

C:長方形

D:區域

L:長度

L':長度

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種複合材料，其係具備包含無機粒子及樹脂之固體部者，且於上述固體部之內部形成有包含複數個空隙之多孔質結構，

將上述複合材料壓縮10%時之反作用力為0.1 kPa～1000 kPa，且上述複合材料之導熱率為0.5 W/(m·K)以上；

此處，上述導熱率為依據美國材料試驗協會標準(ASTM)D5470-01以1件試驗體及對稱構成方式所測得之值。

【請求項2】

一種複合材料，其係具備包含無機粒子及樹脂之固體部者，且於上述固體部之內部形成有包含複數個空隙之多孔質結構，

上述複合材料之壓縮彈性模數為100 kPa～600 kPa，且上述複合材料之導熱率為0.5 W/(m·K)以上；

此處，上述導熱率為依據美國材料試驗協會標準(ASTM)D5470-01以1件試驗體及對稱構成方式所測得之值。

【請求項3】

如請求項1或2之複合材料，其中上述無機粒子之至少一部分存在於面向上述空隙之上述固體部之壁面，

上述複數個空隙直接或經由上述無機粒子互相相接，且

由互相相接之上述無機粒子形成了跨上述複數個空隙而延伸之傳熱路徑。

【請求項4】

如請求項1至3中任一項之複合材料，其中藉由下述式(1)決定之值 P_0

為30以上；

$P_0 = (\text{上述空隙之平均直徑}[\mu\text{m}] / \text{上述無機粒子之平均粒徑}[\mu\text{m}]) \times (\text{空隙率}[\text{體積}\%] / 100)$ 式(1)。

【請求項5】

如請求項4之複合材料，其導熱率為0.5 W/(m · K)以上。

【請求項6】

如請求項1至5中任一項之複合材料，其ASKER C硬度為10～50。

【請求項7】

如請求項1至6中任一項之複合材料，其中上述複數個空隙具有實質上相似之外形。

【請求項8】

如請求項7之複合材料，其中上述空隙之上述外形實質上為球形。

【請求項9】

如請求項3之複合材料，其中上述無機粒子實質上全部存在於上述壁面及上述空隙彼此之連接部。

【請求項10】

如請求項1至9中任一項之複合材料，其中該複合材料為非發泡體。

【請求項11】

如請求項1至10中任一項之複合材料，其中上述空隙之平均直徑為50 μm ～5000 μm ，

上述無機粒子之平均粒徑為0.1 μm ～50 μm 。

【請求項12】

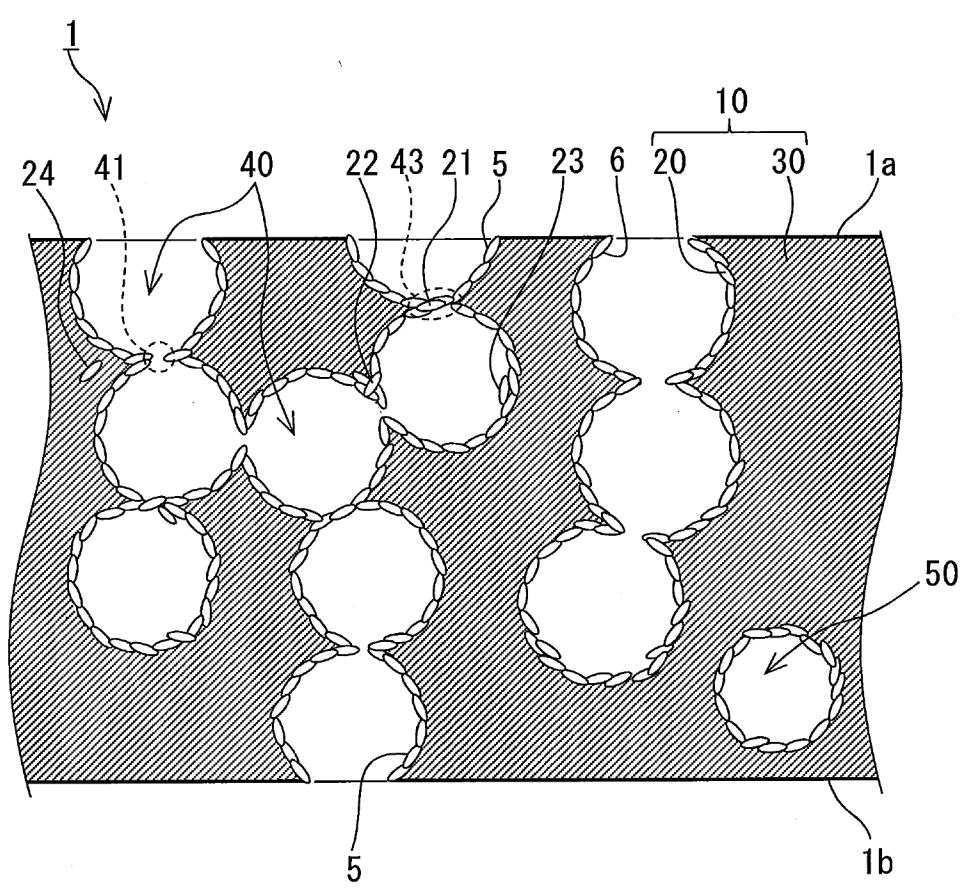
如請求項1至11中任一項之複合材料，其中上述無機粒子之縱橫比為

1以上且未達50。

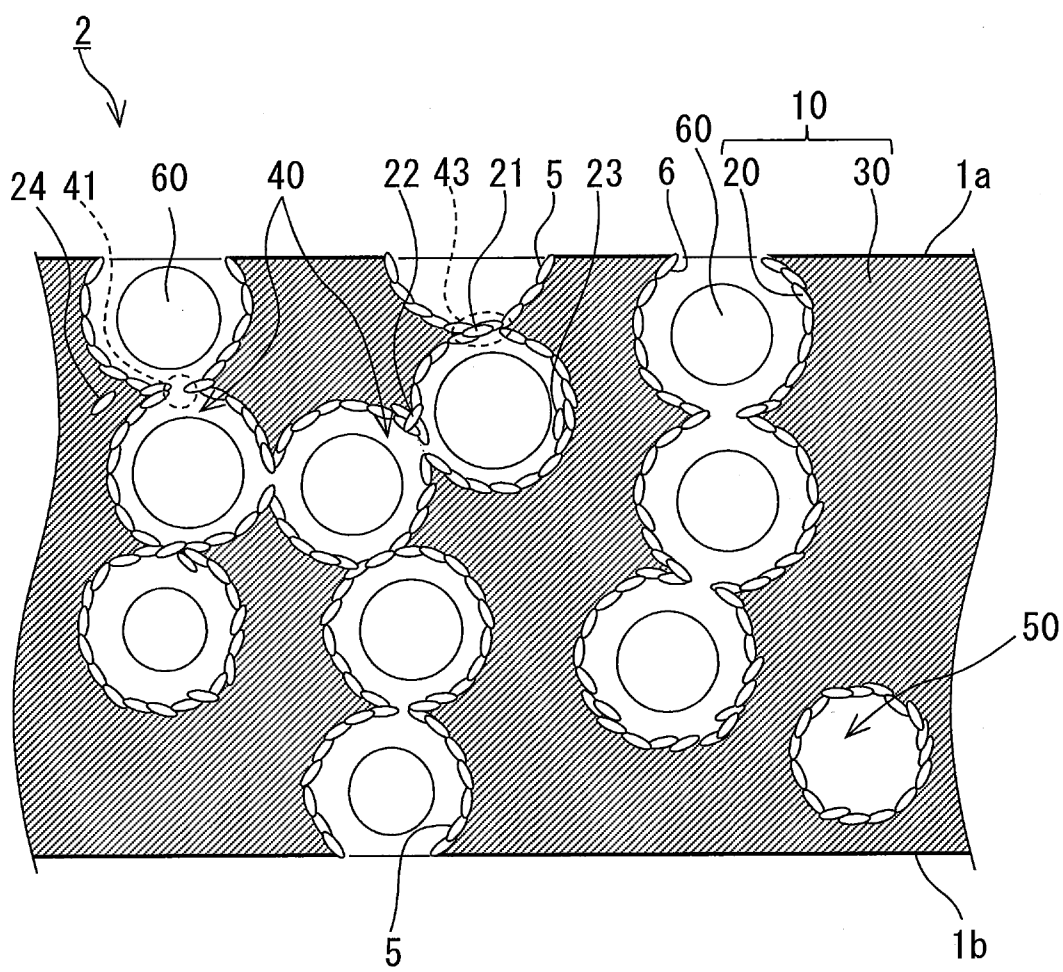
【請求項13】

如請求項1至12中任一項之複合材料，其空隙率為10體積%～60體積%。

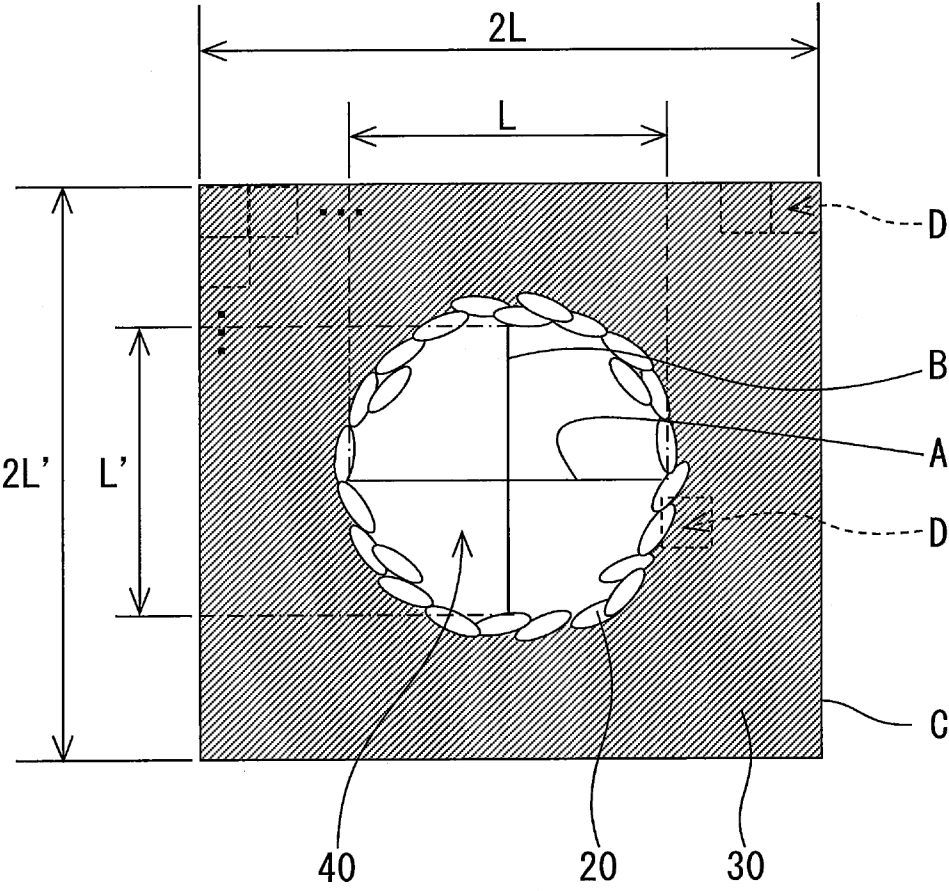
【發明圖式】



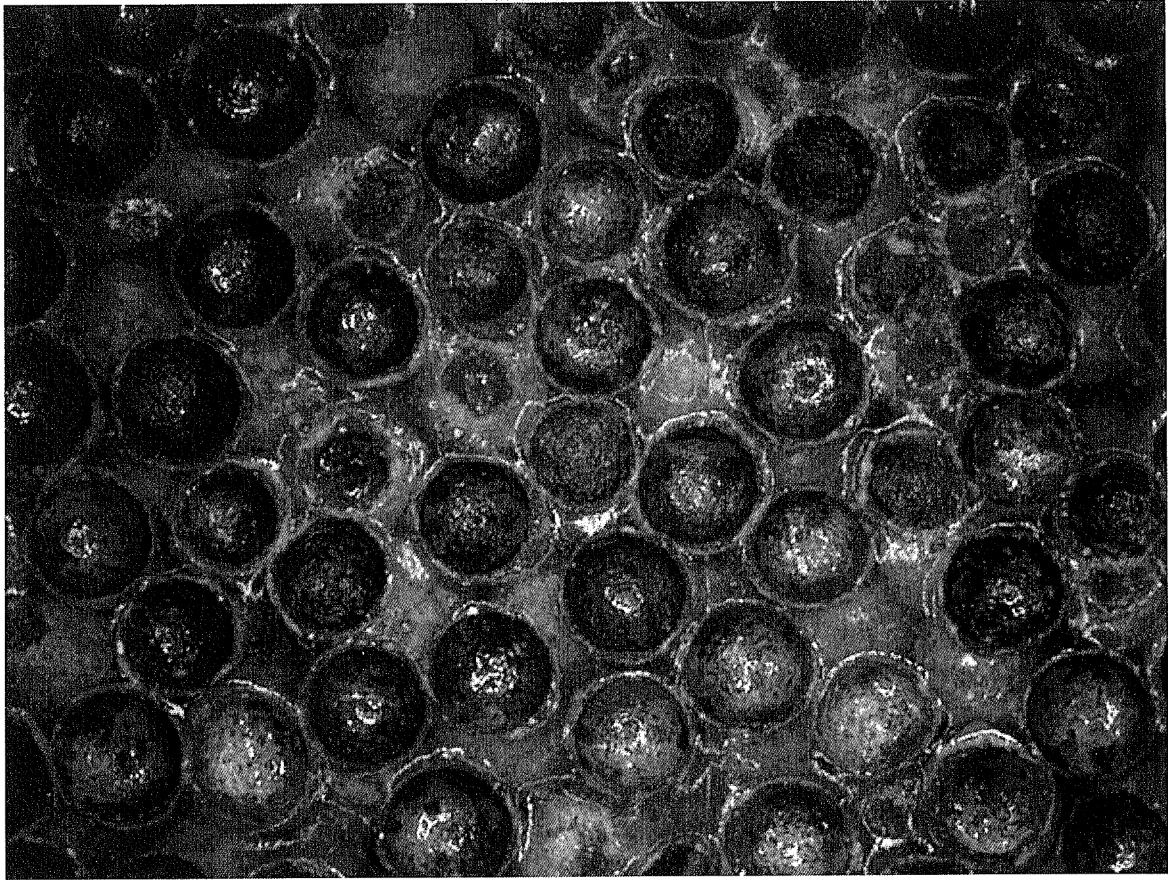
【圖1】



【圖2】



【圖3】



【圖4】