

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 6 月 18 日 (18.06.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/119756 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08L 63/00 (2006.01) *C08K 7/18* (2006.01)
C08K 3/38 (2006.01) *C09K 5/14* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2019/124829
- (22) 国际申请日: 2019 年 12 月 12 日 (12.12.2019)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201811534861.2 2018 年 12 月 14 日 (14.12.2018) CN
- (71) 申请人: 中国科学院深圳先进技术研究院 (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。
- (72) 发明人: 孙蓉 (SUN, Rong); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。任琳琳 (REN, Linlin); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。曾小亮 (ZENG,

Xiaoliang); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。许建斌 (XU, Jianbin); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。汪正平 (WONG, Chingping); 中国广东省深圳市南山区深圳大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。

(74) 代理人: 深圳市铭粤知识产权代理有限公司 (MING & YUE INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM); 中国广东省深圳市南山区南山街道前海路泛海城市广场 2 栋 604 室, Guangdong 518066 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(54) Title: THERMAL INTERFACE MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种热界面材料及其制备方法

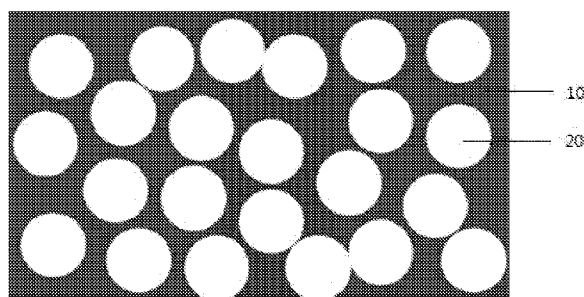


图 1

(57) Abstract: Disclosed in the present invention are a thermal interface material and a preparation method therefor. The preparation method for the thermal interface material comprises the steps: S1. stirring and uniformly mixing spherical boron nitride, a thermosetting resin, a curing agent, a catalyst, and a coupling agent to acquire a mixed slurry; and S2. heat-curing the mixed slurry to obtain a thermal interface material. Also disclosed in the present invention is a thermal interface material, comprising a polymer matrix and spherical boron nitride uniformly filling the polymer matrix. In the present invention, spherical boron nitride is used to fill the resin, increasing the amount of boron nitride filling the resin, and thereby increasing the thermal conductivity coefficient of the thermal interface material; in addition, the viscosity of the thermal interface material is reduced, increasing the operability of the thermal interface material. The preparation method of the present invention is simple and easy to implement, the cost of the raw materials is low, and the prepared thermal interface material has a high thermal conductivity coefficient and can be used in the field of heat dissipation for high-density electronic devices.

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

(57) 摘要: 本发明公开了一种热界面材料及其制备方法。该热界面材料的制备方法包括步骤: S1、将球形氮化硼、热固性树脂、固化剂、催化剂和偶联剂搅拌混合均匀, 获得混合浆料; S2、将混合浆料进行热固化, 得到热界面材料。本发明还公开了一种热界面材料, 其包括聚合物基体以及均匀填充在该聚合物基体中的球形氮化硼。本发明采用球形氮化硼填充树脂, 提高了氮化硼在树脂中的填充量, 从而提高了热界面材料的导热系数; 同时降低了热界面材料的粘度, 提高了热界面材料的可操作性。本发明的制备方法简单易行, 原料成本低廉, 制备的热界面材料导热系数较高, 可广泛应用于高密度电子器件散热领域。

一种热界面材料及其制备方法

技术领域

5 本发明属于电子器件散热领域，尤其涉及一种热界面材料及其制备方法。

背景技术

随着电子器件向微型化、小型化方向发展，以及电子芯片的集成度越来越高，电子器件的工作效率和可靠性越来越依赖于散热问题的解决，因此电子封装的散热变得越发重要。热界面材料一般应用于集成电路（芯片）或微处理器
10 与散热片或均热片以及均热片与散热片之间的固体界面。热界面材料导热系数的高低直接影响芯片的散热性能。因此，开发热界面材料显得尤为重要。

无机填料填充的聚合物基热界面材料通过向聚合物基体中填充具有高导热率的陶瓷或金属颗粒的方式，实现传热性能的提高。聚合物热界面材料保持了聚合物的加工温度低、柔性、易操作的特点，结合无机填料高导热系数的特
15 点，是目前热界面材料最为常用的材料。由于陶瓷颗粒具有导热系数高、绝缘性好、耐击穿电压强的特点，是目前最为常用的无机填料，常用的陶瓷填料包括氧化铝、氮化铝、氮化硼、氮化硅、碳化硅。

氮化硼具有良好的电绝缘性，具有非常好的抗氧化性和抗腐蚀性。常见的氮化硼有无定型、立方和六方等多种晶型。六方氮化硼是最稳定的晶型，有类
20 似于石墨的层状结构，有“白石墨”之称，受到广泛的研究和应用。氮化硼由于其本身的优越性能，在作为导热绝缘聚合物复合材料的导热填料时具有很好的应用前景。

然而，目前采用的氮化硼一般都是片状结构且其密度较强，当树脂与其混合时，树脂与氮化硼表面的摩擦阻力升高，导致树脂聚合物的粘度急剧上升，
25 一般达到 600 Pa·s 以上，由此难以高填充氮化硼，导致氮化硼的填充量最高只能达到 35 wt%，所以制备的聚合物热界面材料导热系数都低于 1 W/(m·K)。

发明内容

为解决上述现有技术存在的氮化硼填料添加量有限、热界面材料粘度太大

及导热系数较低等问题，本发明从氮化硼填料的填充量、粒径大小、几何形状以及填料-基体间相互作用方面考虑，提供了一种球形氮化硼填充量高达 60 wt%、粘度不超过 600 Pa·s 和导热系数可达 6 W/(m·K)的热界面材料及其制备方法。为了达到上述发明目的，本发明采用了如下的技术方案：

5 本发明提供了一种热界面材料的制备方法，包括步骤：

S1、将 10~60 质量份的球形氮化硼、10~50 质量份的热固性树脂、10~50 质量份的固化剂、1~5 质量份的催化剂和 1~5 质量份的偶联剂进行混合，得到混合浆料。

10 S2、在 60℃~200℃条件下对所述混合浆料进行加热固化 0.5 h~6 h，得到热界面材料。

其中，步骤 S1 中所述混合浆料的总质量份为 100。

可选地，在所述步骤 S1 中，还包括将不超过 10 质量份的稀释剂一并混合，以获得所述混合浆料。

可选地，将六方氮化硼一次颗粒进行烧结得到所述球形氮化硼。

15 可选地，所述球形氮化硼的粒径为 5 μm~200 μm。

可选地，所述热固性树脂为液体环氧树脂或有机硅树脂；所述固化剂为甲基六氢苯酚、乙二胺、三乙烯四胺和间苯二胺中的至少一种；所述催化剂为 2-乙基-4-甲基咪唑、N,N-二甲基苄胺和三-(二甲胺基甲基)苯酚中的至少一种；所述偶联剂为硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂和双金属偶联剂中的
20 至少一种。

可选地，所述稀释剂为缩水甘油醚类化合物。

本发明还提供一种热界面材料，该热界面材料包括聚合物基体以及均匀填充在所述聚合物基体中的球形氮化硼。

可选地，所述球形氮化硼为六方氮化硼一次颗粒经烧结获得的球形氮化硼。

25 可选地，所述热界面材料中球形氮化硼的填充量不低于 20 wt%，以使所述热界面材料的导热系数不低于 2.0 W/(m·K)。

可选地，所述热界面材料中球形氮化硼的填充量不低于 35 wt%且不高于 60 wt%，以使所述热界面材料的粘度不低于 65 Pa·s 且不高于 600 Pa·s、导热系

数不低于 $2.8 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 且不高 于 $6 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

可选地，所述热界面材料中球形氮化硼的填充量不低于 10% 且不高 于 35 wt%，以使所述热界面材料的粘度不高 于 $65 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、导热系数不低于 $0.5 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 且不高 于 $2.8 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

5 本发明采用球形氮化硼填充聚合物基体，降低了球形氮化硼表面与聚合物基体的摩擦阻力，增加了球形氮化硼在聚合物基体中的填充量，从而提高了热界面材料的导热系数；同时降低了热界面材料的粘度，提高了热界面材料的可操作性能。本发明克服了现有技术存在的热界面材料的氮化硼添加量有限、粘度太大和导热系数较低的缺陷。

10

附图说明

通过结合附图进行的以下描述，本发明的实施例的上述和其它方面、特点和优点将变得更加清楚，附图中：

图 1 是本发明所述的热界面材料的结构示意图：

15 图中，10 为聚合物基体，20 为球形氮化硼；

图 2 是根据本发明热界面材料的制备方法的示意图。

具体实施方式

以下，将参照附图来详细描述本发明的实施例。然而，可以以许多不同的形式来实施本发明，并且本发明不应该被解释为限制于这里阐述的具体实施例。
20 相反，提供这些实施例是为了解释本发明的原理及其实际应用，从而使本领域的其他技术人员能够理解本发明的各种实施例和适合于特定预期应用的各种修改。

具体参照图 1，本发明公开了一种热界面材料，该热界面材料包括聚合物基体 10 以及均匀填充在该聚合物基体 10 中的球形氮化硼 20。

25 更为具体地，本发明的上述球形氮化硼是一种通过六方氮化硼一次颗粒经烧结获得的球形氮化硼；由此，相比现有技术中将片状氮化硼或者氮化硼一次颗粒与树脂直接聚合，本发明的球形氮化硼的表面与聚合物基体的摩擦阻力大大降低，内部热阻也大大减小。

再者，在本发明得到的热界面材料中，球形氮化硼形貌保持良好，六方氮化硼一次颗粒沿不同方向取向，有效抑制了导热系数的各向异性，从而进一步提高了热界面材料的导热性能。

可选地，热界面材料中球形氮化硼的填充量可以控制不低于 20 wt%，以使热界面材料的导热系数不低于 2.0 W/(m·K)。

更可选地，热界面材料中球形氮化硼的填充量可以控制不低于 35 wt% 且不高于 60 wt%，以使热界面材料的粘度不低于 65 Pa·s 且不高于 600 Pa·s、导热系数不低于 2.8 W/(m·K) 且不高于 6 W/(m·K)。

可选地，热界面材料中球形氮化硼的填充量可以控制不低于 10% 且不高于 35 wt%，以使热界面材料的粘度不高于 65 Pa·s、导热系数不低于 0.5 W/(m·K) 且不高于 2.8 W/(m·K)。

该热界面材料的球形氮化硼的最大填充量可高达 60 wt%，粘度不超过 600 Pa·s，最大导热系数可高达 6 W/(m·K)。

值得说明的是，首先，从结构上来说，本发明的热界面材料中填充的是球形氮化硼，而现有技术中的热界面材料填充的是片状氮化硼或者氮化硼一次颗粒；其次，从性能方面来说，与现有的热界面材料相比，在相同的填充量条件下，本发明的热界面材料具有更低的粘度、更高的导热系数。可见，本发明的热界面材料相比现有技术中的以其他材料进行填充的热界面材料，具有更低的粘度、更高的填充量，由此导热系数也更高，能够获得更好的应用效果。

具体参阅图 2，本发明还提供了上述热界面材料的制备方法，包括以下步骤：

在步骤 S1 中，将 10~60 质量份的球形氮化硼、10~50 质量份的热固性树脂、10~50 质量份的固化剂、1~5 质量份的催化剂和 1~5 质量份的偶联剂进行混合，形成 100 质量份的混合浆料。

具体来讲，将六方氮化硼一次颗粒进行烧结得到球形氮化硼。

可选择地，该步骤中所使用的球形氮化硼的粒径为 5 μm~200 μm。

在该步骤中，其混合操作采用的是高速混料机进行混合，具体控制转速为 800 rpm~2500 rpm、混料时间为 0.5 min~10 min。

更为具体地,在该步骤中,热固性树脂可以为液体环氧树脂或有机硅树脂。液体环氧树脂优选为双酚 A 型液态环氧树脂、双酚 F 型液态环氧树脂和脂环族液态环氧树脂中的至少一种。有机硅树脂优选为聚甲基硅树脂、聚乙基硅树脂、聚苯基硅树脂和聚苯基甲基硅树脂中的至少一种。

5 固化剂可以为甲基六氢苯酚、乙二胺、三乙烯四胺和间苯二胺中的至少一种。

催化剂可以为 2-乙基-4-甲基咪唑、N,N-二甲基苄胺和三-(二甲胺基甲基)苯酚中的至少一种。

偶联剂可以为硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂和双金属偶联剂
10 中的至少一种。硅烷偶联剂优选为 KH550 偶联剂、KH560 偶联剂和 KH570 偶联剂中的至少一种。加入偶联剂一方面是为了改善球形氮化硼和热固性树脂的相容性,另一方面是为了增强球形氮化硼和热固性树脂间界面作用,从而增强互相渗透的导热网络。

可选择地,在获得混合浆料的过程中,还可加入不超过 10 质量份的稀释
15 剂。

稀释剂优选为缩水甘油醚类化合物;该缩水甘油醚类化合物进一步优选为正丁基缩水甘油醚、二缩水甘油醚、1,4-丁二醇二缩水甘油醚、多缩水甘油醚和三羟基甲基丙烷缩水甘油醚中的至少一种。

值得说明的是,当混合浆料的料体太粘稠导致气泡难以脱除时,可以考虑
20 通过抽真空或加入消泡剂的方式消除混料过程中带入的气泡。其中,消泡剂可以采用改性有机硅酮复合物。

在步骤 S2 中,于 60℃~200℃条件下,对混合浆料进行加热固化 0.5 h~6 h,得到热界面材料。

可选择地,可采用烘箱为热固性树脂的固化过程提供能量,当然也可以采
25 用红外加热等其他加热方式。

值得说明的是,本发明的球形氮化硼,其球形度好、粒径范围大、机械强度高,在混料过程中与聚合物基体的摩擦阻力小,不易被破坏,有高的形貌保持度。将粒径为 200 μm 的球形氮化硼与热固性树脂等材料在 2000 rpm 的转速下混合 10 min 后,球形氮化硼依然能承受住混料时受到的剪切力。

因此,本发明的热界面材料通过聚合物基体及填充在其内部的球形氮化硼达到了球形氮化硼填充量高达 60 wt%、粘度不超过 600 Pa·s、导热系数高达 6 W/(m·K)的效果,较现有技术中的一般热界面材料,氮化硼添加量增大、粘度降低和导热系数提高。

5 值得说明的是,一般来讲,导热系数的测定方法分为稳态法和非稳态法两大类。其中非稳态法的测定范围在 0.1 W/(m·K)~2000 W/(m·K),一般常用的非稳态法是激光闪射法。但是对于低导热材料,是不适合用激光脉冲法来进行测试的,这是因为激光闪射法通常是采用很薄的试样或者是采用高功率的激光脉冲。如果制样很薄,就会导致测量的结果离散性较大、测出的结果代表性不强;
10 而高功率的激光脉冲会产生大量的热,在低导热材料的分解温度和熔点都不高的情况下,使用高功率的激光脉冲可能会导致试样发生化学反应或分解反应,所测得的导热系数也并非该待测材料真正的导热系数。而稳态法测定低导热材料的导热系数时不会出现上述问题。本发明的热界面材料属于低导热材料,因此对于本发明的热界面材料的导热系数的测定,为了获得更加可靠的结果数据,
15 本发明选择采用稳态热流法进行导热系数的测定。

以下通过具体的实施例以进一步阐述本发明的上述热界面材料及其制备方法,但本发明并不限制于此,以下实施例仅是本发明的上述热界面材料及其制备方法的具体示例。

实施例一

20 取 10 质量份的粒径为 5 μm 的球形氮化硼、50 质量份的双酚 A 型液态环氧树脂、33 质量份的甲基六氢苯酐固化剂、1 质量份的 2-乙基-4-甲基咪唑催化剂、1 质量份的 KH560 硅烷偶联剂、5 质量份的正丁基缩水甘油醚混合,在转速为 800 rpm 的条件下将上述物质混合 10 min,得到混合均匀的混合物。将得到的混合物放置于烘箱中,在常压、200℃条件下将上述混合物固化 0.5 h,得
25 到热界面材料。

依据上述制备方法制备得到的热界面材料,其包括聚合物基体和均匀地填充在该聚合物基体内部的球形氮化硼,其中,球形氮化硼的填充量为 10 wt%。

本实施例的热界面材料的粘度为 2 Pa·s。在常温、20 psi 压力条件下,采用稳态热流法,测定得到该热界面材料的导热系数为 0.5 W/(m·K)。

实施例二

取 60 质量份的粒径为 200 μm 的球形氮化硼、10 质量份的双酚 F 型液态环氧树脂、10 质量份的三乙烯四胺固化剂、5 质量份的 N, N-二甲基苄胺催化剂、5 质量份的 KH550 硅烷偶联剂、10 质量份的 1, 4-丁二醇二缩水甘油醚进行混合，在转速为 1500 rpm 的条件下将上述物质混合 5 min，得到混合均匀的混合物。将得到的混合物放置于烘箱中，在常压、60℃条件下将上述混合物固化 6 h，得到热界面材料。

依据上述制备方法制备得到的热界面材料，其包括聚合物基体和均匀地填充在该聚合物基体内部的球形氮化硼，其中，球形氮化硼的填充量为 60 wt%。

10 本实施例的热界面材料的粘度为 600 Pa·s。在常温、20 psi 压力条件下，采用稳态热流法，测定得到该热界面材料的导热系数为 6.0 W/(m·K)。

实施例三

取 20 质量份的粒径为 100 μm 的球形氮化硼、30 质量份的脂环族液态环氧树脂、40 质量份的乙二胺固化剂、4 质量份的三-(二甲胺基甲基)苯酚催化剂、15 2 质量份的 KH550 硅烷偶联剂、4 质量份的 1, 4-丁二醇二缩水甘油醚混合，在转速为 2500 rpm 的条件下将上述物质混合 0.5 min，得到混合均匀的混合物。将得到的混合物放置于烘箱中，在常压、120℃条件下将上述混合物固化 3 h，得到热界面材料。

依据上述制备方法制备得到的热界面材料，其包括聚合物基体和均匀地填充在该聚合物基体内部的球形氮化硼，其中，球形氮化硼的填充量为 20 wt%。

20 本实施例的热界面材料的粘度为 5 Pa·s。采用稳态热流法，在常温、20 psi 压力条件下，测定得到该热界面材料的导热系数为 2.0 W/(m·K)。

实施例四

取 40 质量份的粒径为 50 μm 的球形氮化硼、20 质量份的双酚 A 型液态环氧树脂、20 质量份的甲基六氢苯酐固化剂、5 质量份的 N, N-二甲基苄胺和三-(二甲胺基甲基)苯酚组成的催化剂、5 质量份的 KH560 硅烷偶联剂、10 质量份的正丁基缩水甘油醚混合，在转速为 2000 rpm 的条件下将上述物质混合 3 min，得到混合均匀的混合物。将得到的混合物放置于烘箱中，在常压、200℃条件下将上述混合物固化 3 h，得到热界面材料。

依据上述制备方法制备得到的热界面材料，其包括聚合物基体和均匀地填充在该聚合物基体内部的球形氮化硼，其中，球形氮化硼的填充量为 40 wt%。

本实施例的热界面材料的粘度为 110 Pa·s。采用稳态热流法，在常温、20 psi 压力条件下，测定得到该热界面材料的导热系数为 3.0 W/(m·K)。

5 实施例五

取 45 质量份的粒径为 200 μm 的球形氮化硼、20 质量份的双酚 A 型液态环氧树脂、18 质量份的甲基六氢苯酚固化剂、5 质量份的 N,N-二甲基苄胺和三-(二甲胺基甲基)苯酚组成的催化剂、2 质量份的 KH560 硅烷偶联剂、10 质量份的正丁基缩水甘油醚混合，在转速为 1500 rpm 的条件下将上述物质混合 8 min，得到混合均匀的混合物。将得到的混合物放置于烘箱中，在常压、200℃ 条件下将上述混合物固化 3 h，得到热界面材料。

依据上述制备方法制备得到的热界面材料，其包括聚合物基体和均匀地填充在该聚合物基体内部的球形氮化硼，其中，球形氮化硼的填充量为 45 wt%。

本实施例的热界面材料的粘度为 120 Pa·s。采用稳态热流法，在常温、20 psi 压力条件下，测定得到该热界面材料的导热系数为 4.3 W/(m·K)。

实施例六

取 35 质量份的粒径为 200 μm 的球形氮化硼、30 质量份的双酚 A 型液态环氧树脂、28 质量份的甲基六氢苯酚固化剂、1 质量份的 2-乙基-4-甲基咪唑催化剂、1 质量份的 KH560 硅烷偶联剂、5 质量份的正丁基缩水甘油醚混合，在转速为 2000 rpm 的条件下将上述物质混合 10 min，得到混合均匀的混合物。将得到的混合物放置于烘箱中，在常压、200℃ 条件下将上述混合物固化 1 h，得到热界面材料。

依据上述制备方法制备得到的热界面材料，其包括聚合物基体和均匀地填充在该聚合物基体内部的球形氮化硼，其中，球形氮化硼的填充量为 35 wt%。

本实施例的热界面材料的粘度为 65 Pa·s。采用稳态热流法，在常温、20 psi 压力条件下，测定得到该热界面材料的导热系数为 2.8 W/(m·K)。

虽然已经参照特定实施例示出并描述了本发明，但是本领域的技术人员将理解：在不脱离由权利要求及其等同物限定的本发明的精神和范围的情况下，可在此进行形式和细节上的各种变化。

权利要求书

1、一种热界面材料的制备方法，其中，包括步骤：

S1、将 10~60 质量份的球形氮化硼、10~50 质量份的热固性树脂、10~50 质量份的固化剂、1~5 质量份的催化剂和 1~5 质量份的偶联剂进行混合，得到
5 混合浆料；

S2、在 60℃~200℃条件下对所述混合浆料进行加热固化 0.5 h~6 h，得到热界面材料；

其中，步骤 S1 中所述混合浆料的总质量份为 100。

2、根据权利要求 1 所述的制备方法，其中，在所述步骤 S1 中，还包括将
10 不超过 10 质量份的稀释剂一并混合，以获得所述混合浆料。

3、根据权利要求 1 所述的制备方法，其中，将六方氮化硼一次颗粒进行烧结得到所述球形氮化硼。

4、根据权利要求 2 所述的制备方法，其中，将六方氮化硼一次颗粒进行烧结得到所述球形氮化硼。

15 5、根据权利要求 3 所述的制备方法，其中，所述球形氮化硼的粒径为 5 μm ~200 μm 。

6、根据权利要求 5 所述的制备方法，其中，所述热固性树脂为液体环氧树脂或有机硅树脂；所述固化剂为甲基六氢苯酚、乙二胺、三乙烯四胺和间苯二胺中的至少一种；所述催化剂为 2-乙基-4-甲基咪唑、N, N-二甲基苄胺和三
20 -(二甲胺基甲基)苯酚中的至少一种；所述偶联剂为硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂和双金属偶联剂中的至少一种。

7、根据权利要求 2 所述的制备方法，其中，所述稀释剂为缩水甘油醚类化合物。

8、一种热界面材料，其中，所述热界面材料包括聚合物基体以及均匀填充在所述聚合物基体中的球形氮化硼。
25

9、根据权利要求 8 所述的热界面材料，其中，所述球形氮化硼为六方氮化硼一次颗粒经烧结获得的球形氮化硼。

10、根据权利要求 8 所述的热界面材料，其中，所述热界面材料中球形氮

化硼的填充量不低于 20 wt%，以使所述热界面材料的导热系数不低于 2.0 W/(m·K)。

11、根据权利要求 9 所述的热界面材料，其中，所述热界面材料中球形氮化硼的填充量不低于 20 wt%，以使所述热界面材料的导热系数不低于 2.0 W/(m·K)。

12、根据权利要求 10 所述的热界面材料，其中，所述热界面材料中球形氮化硼的填充量不低于 35 wt%且不低于 60 wt%，以使所述热界面材料的粘度不低于 65 Pa·s 且不低于 600 Pa·s、导热系数不低于 2.8 W/(m·K)且不低于 6 W/(m·K)。

10 13、根据权利要求 8 所述的热界面材料，其中，所述热界面材料中球形氮化硼的填充量不低于 10%且不低于 35 wt%，以使所述热界面材料的粘度不低于 65 Pa·s、导热系数不低于 0.5 W/(m·K)且不低于 2.8 W/(m·K)。

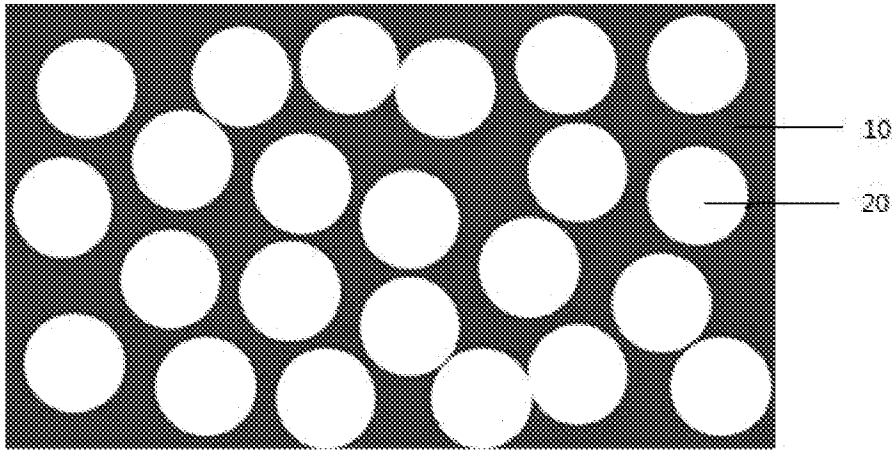


图 1

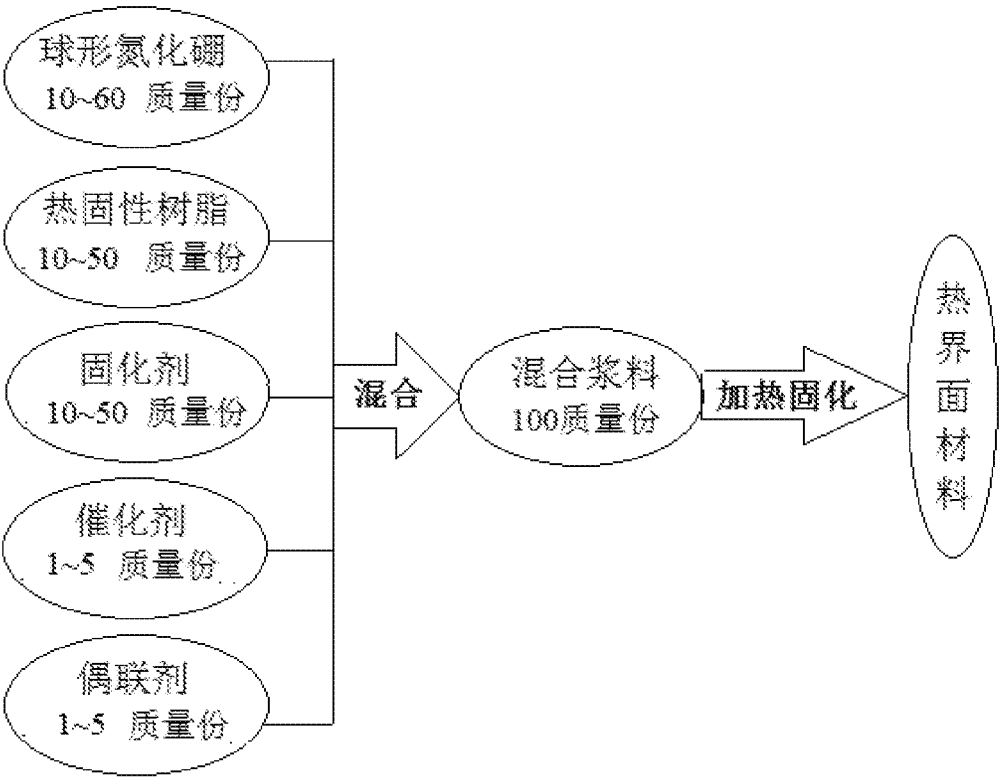


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/124829

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 63/00(2006.01)i; C08K 3/38(2006.01)i; C08K 7/18(2006.01)i; C09K 5/14(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L, C08K, C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNKI, CNPAT, WPI, EPODOC, ISI web of Knowledge: 球, 氮化硼, BN, 热固性树脂, 环氧树脂, 有机硅, 固化剂, 偶联剂, 导热, 散热, boron nitride, borazon, spher+, thermosetting resin, epoxy, silicone, conduct+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 109651761 A (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 19 April 2019 (2019-04-19) claims 1-13	1-13
X	CN 106519581 A (HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 22 March 2017 (2017-03-22) claims 1-9, and embodiments 5-7	1-13
X	CN 101035876 A (MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC.) 12 September 2007 (2007-09-12) claims 1-3, description, page 8, paragraphs 2 and 5, page 10, paragraph 3, and gel embodiment 1	1-13
X	US 2018230290 A1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 16 August 2018 (2018-08-16) reference example 1	7-11
A	CN 107805473 A (YANTAI DARBOND TECHNOLOGY CO., LTD.) 16 March 2018 (2018-03-16) entire document	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 February 2020

Date of mailing of the international search report

25 February 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/124829**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 106044727 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 26 October 2016 (2016-10-26) entire document	1-13
A	CN 106700427 A (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 24 May 2017 (2017-05-24) entire document	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/124829

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109651761	A	19 April 2019	None			
CN	106519581	A	22 March 2017	CN	106519581	B	02 November 2018
CN	101035876	A	12 September 2007	None			
US	2018230290	A1	16 August 2018	None			
CN	107805473	A	16 March 2018	None			
CN	106044727	A	26 October 2016	JP	5915509	B2	11 May 2016
				US	9822294	B2	21 November 2017
				JP	2015006985	A	15 January 2015
				US	2014349105	A1	27 November 2014
				TW	201643108	A	16 December 2016
				EP	3269682	B1	01 January 2020
				KR	20140103106	A	25 August 2014
				JP	5679083	B2	04 March 2015
				EP	2786961	A1	08 October 2014
				TW	I616398	B	01 March 2018
				TW	201331124	A	01 August 2013
				TW	I572555	B	01 March 2017
				JP	2013241321	A	05 December 2013
				KR	20190026954	A	13 March 2019
				TW	201643110	A	16 December 2016
				TW	I643811	B	11 December 2018
				EP	2786961	B1	13 September 2017
				CN	103958400	B	29 June 2016
				KR	101960996	B1	21 March 2019
				CA	2857154	C	24 September 2019
				CN	105947997	B	21 December 2018
				CN	103958400	A	30 July 2014
				US	2017335160	A1	23 November 2017
				TW	201643109	A	16 December 2016
				US	9783722	B2	10 October 2017
				EP	3269682	A1	17 January 2018
				TW	I547436	B	01 September 2016
				CN	105947997	A	21 September 2016
				US	10400151	B2	03 September 2019
				CN	106044727	B	25 September 2018
				WO	2013081061	A1	06 June 2013
				CA	2857154	A1	06 June 2013
				EP	2786961	A4	07 October 2015
CN	106700427	A	24 May 2017	CN	106700427	B	24 December 2019

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/124829

A. 主题的分类 C08L 63/00(2006.01)i; C08K 3/38(2006.01)i; C08K 7/18(2006.01)i; C09K 5/14(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																										
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C08L, C08K, C09K 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNKI, CNPAT, WPI, EPDOC, ISI web of Knowledge:球, 氮化硼, BN, 热固性树脂, 环氧树脂, 有机硅, 固化剂, 偶联剂, 导热, 散热, boron nitride, borazon, spher+, thermosetting resin, epoxy, silicone, conduct+																										
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 109651761 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2019年 4月 19日 (2019 - 04 - 19) 权利要求1-13</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 106519581 A (华中科技大学) 2017年 3月 22日 (2017 - 03 - 22) 权利要求1-9, 实施例5-7</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 101035876 A (莫门蒂夫性能材料股份有限公司) 2007年 9月 12日 (2007 - 09 - 12) 权利要求1-3, 说明书第8页第2段和第5段, 第10页第3段, 凝胶实施例1</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 2018230290 A1 (DU PONT) 2018年 8月 16日 (2018 - 08 - 16) 对比例1</td> <td>7-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 107805473 A (烟台德邦科技有限公司) 2018年 3月 16日 (2018 - 03 - 16) 全文</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106044727 A (三菱化学株式会社) 2016年 10月 26日 (2016 - 10 - 26) 全文</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106700427 A (深圳先进技术研究院) 2017年 5月 24日 (2017 - 05 - 24) 全文</td> <td>1-13</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 109651761 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2019年 4月 19日 (2019 - 04 - 19) 权利要求1-13	1-13	X	CN 106519581 A (华中科技大学) 2017年 3月 22日 (2017 - 03 - 22) 权利要求1-9, 实施例5-7	1-13	X	CN 101035876 A (莫门蒂夫性能材料股份有限公司) 2007年 9月 12日 (2007 - 09 - 12) 权利要求1-3, 说明书第8页第2段和第5段, 第10页第3段, 凝胶实施例1	1-13	X	US 2018230290 A1 (DU PONT) 2018年 8月 16日 (2018 - 08 - 16) 对比例1	7-11	A	CN 107805473 A (烟台德邦科技有限公司) 2018年 3月 16日 (2018 - 03 - 16) 全文	1-13	A	CN 106044727 A (三菱化学株式会社) 2016年 10月 26日 (2016 - 10 - 26) 全文	1-13	A	CN 106700427 A (深圳先进技术研究院) 2017年 5月 24日 (2017 - 05 - 24) 全文	1-13
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
PX	CN 109651761 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2019年 4月 19日 (2019 - 04 - 19) 权利要求1-13	1-13																								
X	CN 106519581 A (华中科技大学) 2017年 3月 22日 (2017 - 03 - 22) 权利要求1-9, 实施例5-7	1-13																								
X	CN 101035876 A (莫门蒂夫性能材料股份有限公司) 2007年 9月 12日 (2007 - 09 - 12) 权利要求1-3, 说明书第8页第2段和第5段, 第10页第3段, 凝胶实施例1	1-13																								
X	US 2018230290 A1 (DU PONT) 2018年 8月 16日 (2018 - 08 - 16) 对比例1	7-11																								
A	CN 107805473 A (烟台德邦科技有限公司) 2018年 3月 16日 (2018 - 03 - 16) 全文	1-13																								
A	CN 106044727 A (三菱化学株式会社) 2016年 10月 26日 (2016 - 10 - 26) 全文	1-13																								
A	CN 106700427 A (深圳先进技术研究院) 2017年 5月 24日 (2017 - 05 - 24) 全文	1-13																								
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																										
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 </td> <td> “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件 </td> </tr> </table>			* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																						
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																									
国际检索实际完成的日期 2020年 2月 12日		国际检索报告邮寄日期 2020年 2月 25日																								
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 李晨 电话号码 62084450																								

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/124829

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	109651761	A	2019年 4月 19日	无	
CN	106519581	A	2017年 3月 22日	CN 106519581	B 2018年 11月 2日
CN	101035876	A	2007年 9月 12日	无	
US	2018230290	A1	2018年 8月 16日	无	
CN	107805473	A	2018年 3月 16日	无	
CN	106044727	A	2016年 10月 26日	JP 5915509 B2	2016年 5月 11日
				US 9822294 B2	2017年 11月 21日
				JP 2015006985 A	2015年 1月 15日
				US 2014349105 A1	2014年 11月 27日
				TW 201643108 A	2016年 12月 16日
				EP 3269682 B1	2020年 1月 1日
				KR 20140103106 A	2014年 8月 25日
				JP 5679083 B2	2015年 3月 4日
				EP 2786961 A1	2014年 10月 8日
				TW 1616398 B	2018年 3月 1日
				TW 201331124 A	2013年 8月 1日
				TW 1572555 B	2017年 3月 1日
				JP 2013241321 A	2013年 12月 5日
				KR 20190026954 A	2019年 3月 13日
				TW 201643110 A	2016年 12月 16日
				TW 1643811 B	2018年 12月 11日
				EP 2786961 B1	2017年 9月 13日
				CN 103958400 B	2016年 6月 29日
				KR 101960996 B1	2019年 3月 21日
				CA 2857154 C	2019年 9月 24日
				CN 105947997 B	2018年 12月 21日
				CN 103958400 A	2014年 7月 30日
				US 2017335160 A1	2017年 11月 23日
				TW 201643109 A	2016年 12月 16日
				US 9783722 B2	2017年 10月 10日
				EP 3269682 A1	2018年 1月 17日
				TW 1547436 B	2016年 9月 1日
				CN 105947997 A	2016年 9月 21日
				US 10400151 B2	2019年 9月 3日
				CN 106044727 B	2018年 9月 25日
				WO 2013081061 A1	2013年 6月 6日
				CA 2857154 A1	2013年 6月 6日
				EP 2786961 A4	2015年 10月 7日
CN	106700427	A	2017年 5月 24日	CN 106700427	B 2019年 12月 24日