



(10) 申请公布号 CN 116568754 A

(43) 申请公布日 2023.08.08

(21) 申请号 202080107843.5

(22) 申请日 2020.12.24

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2023.06.09

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/CN2020/138821 2020.12.24

(87) PCT国际申请的公布数据
W02022/133850 EN 2022.06.30

(71) 申请人 陶氏环球技术有限责任公司
地址 美国密歇根州
申请人 美国陶氏有机硅公司

(72) 发明人 何超 D·巴格瓦加 张纪光
凌玲 陈红宇 魏鹏 郑艳 陈晨

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

专利代理师 郭辉 张佳鑫

(51) Int.Cl.
C08L 29/04 (2006.01)

权利要求书1页 说明书14页

(54) 发明名称

热界面材料

(57) 摘要

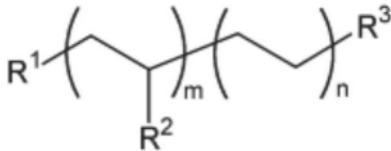
公开了一种热界面材料,该热界面材料包含:(A)每分子具有至少两个羟基基团的聚烯烃;(B)至少一种导热填料;(C)熔点为25℃至150℃的相变材料;以及(D)偶联剂,其中各自基于本发明热界面材料的总质量计,组分(B)的含量为至少80质量%,组分(C)的含量为0.01质量%至1质量%,并且组分(D)的含量为0.1质量%至1质量%。本发明的热界面材料随着其温度的升高而变得更软,同时其在功率循环期间在电子装置中不会表现出泵出。

1. 一种热界面材料,所述热界面材料包含:

- (A) 每分子具有至少两个羟基基团的聚烯烃;
- (B) 至少一种导热填料;
- (C) 熔点为25°C至150°C的相变材料;以及
- (D) 偶联剂,

其中各自基于本发明热界面材料的总质量计,组分(B)的含量为至少80质量%,组分(C)的含量为0.01质量%至1质量%,并且组分(D)的含量为0.1质量%至1质量%。

2. 根据权利要求1所述的热界面材料,其中组分(A)是由以下通式表示的聚烯烃:



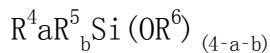
其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地为氢原子、羟基基团或具有1至12个碳的烷基基团,前提条件是全部 R^1 至 R^3 中的至少两者为羟基基团;并且“m”为正数,“n”为0或正数,前提条件是“m+n”是满足如通过凝胶渗透色谱法测量的2,000至100,000的数均分子量的正数。

3. 根据权利要求1所述的热界面材料,其中组分(B)是选自氧化铝、铝、氧化锌、氮化硼、氮化铝或三水合氧化铝的至少一种导热填料。

4. 根据权利要求1所述的热界面材料,其中组分(C)是选自 C_{12} - C_{25} 醇、 C_{12} - C_{25} 酸、 C_{12} - C_{25} 酯、蜡或它们的组合的至少一种相变材料。

5. 根据权利要求1所述的热界面材料,其中组分(D)是选自硅基偶联剂、钛基偶联剂或铝基偶联剂的至少一种偶联剂。

6. 根据权利要求5所述的热界面材料,其中组分(D)是由以下通式表示的硅基偶联剂:



其中每个 R^4 独立地为具有6至15个碳的烷基基团,每个 R^5 独立地为具有1至5个碳的烷基基团或具有2至6个碳的烯基基团,每个 R^6 独立地为具有1至4个碳的烷基基团;并且“a”是1至3的整数,“b”是0至2的整数,前提条件是“a+b”是1至3的整数。

7. 根据权利要求1所述的热界面材料,所述热界面材料还包含:(E)抗氧化剂。

8. 根据权利要求1所述的热界面材料,所述热界面材料还包含:(F)填料-聚合物相互作用促进剂。

9. 根据权利要求8所述的热界面材料,组分(F)是选自液体聚丁二烯、硅烷接枝聚烯烃或双(三烷氧基甲硅烷基烷基)胺的至少一种填料-聚合物相互作用促进剂。

10. 根据权利要求1所述的热界面材料,所述热界面材料还包含:(G)溶剂。

热界面材料

技术领域

[0001] 本发明涉及热界面材料。

背景技术

[0002] 热界面材料 (TIM) 是可用于电子装置中的两个部件之间的热传递的导热材料。例如, TIM通常用于将热从诸如中央处理单元 (CPU) 或图形处理单元 (GPU) 之类的发热电子部件传递到诸如散热片之类的散热器。近来, 发热电子部件使用增加的功率, 具有增加的功能, 从而需要更高的散热。并且, 对于比如GPU和AI芯片的应用, 使用裸管芯设计是一种趋势。因此, 期望TIM的热阻抗 (TI) 具有小于 $0.1^{\circ}\text{Ccm}^2/\text{W}$ 的值。

[0003] 电子装置中热传递的TIM是本领域熟知的。例如, 专利文献1描述了一种导热材料, 其包含: (a) 100重量份的蜡, (b) 10重量份至1,000重量份的液体聚合物诸如聚异丁烯, (c) 10重量份至2,000重量份的导热填料, 以及 (d) 0重量份至1,000重量份的软化剂。

[0004] 专利文献2描述了一种热界面材料, 其包含: 至少一种聚合物、至少一种导热填料以及至少一种相变材料, 其中至少一种相变材料包括根据ASTM D 1321在 25°C 下测定的针入度值为至少50的蜡。

[0005] 专利文献3描述了一种热界面材料, 其包含: 至少一种相变材料、至少一种聚合物基质材料、具有第一粒度的至少一种第一导热填料以及具有第二粒度的至少一种第二导热填料。

[0006] 专利文献4描述了一种导热组合物, 其包含: 导热填料以及由熔点为 35°C - 120°C 的相变材料、非离子表面活性剂和非挥发性组分构成的粘结剂, 其中各自相对于100质量份的粘结剂, 相变材料的含量为10质量份或更高, 非离子表面活性剂的含量为60质量份或更高, 并且非挥发性组分的含量为30质量份或更低。

[0007] 然而, TIM通常在功率循环期间从电子装置中的两个部件泵出并分离, 特别是当这两个部件具有不同的热膨胀系数时。裸管芯设计可导致大量泵出, 因为TIM直接应用在集成电路 (IC) 与金属散热片之间。泵出导致增加的体热电阻和增加的界面电阻。对于高端应用, 体电阻和界面电阻的这种变化是不可接受的, 这是由于在性能上所产生的显著成果。在诸如GPU或AI芯片之类的裸管芯设计中, TIM还应在功率循环的情况下稳定以泵出。在至少5000次功率循环之后, TIM应显示最小的泵出, 小于5%。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1: 国际公布No. W02003/004580 A1

[0011] 专利文献2: 国际公布No. W02015/120773 A1

[0012] 专利文献3: 国际公布No. W02016/086410 A1

[0013] 专利文献4: 国际公布No. W02016/185936 A1

发明内容

[0014] 技术问题

[0015] 本发明的一个目的是提供一种热界面材料,该材料随着其温度的升高而变得更软,同时其在功率循环期间在电子装置中不会泵出。

[0016] 问题的解决方案

[0017] 本发明的热界面材料包含:

[0018] (A) 每分子具有至少两个羟基基团的聚烯烃;

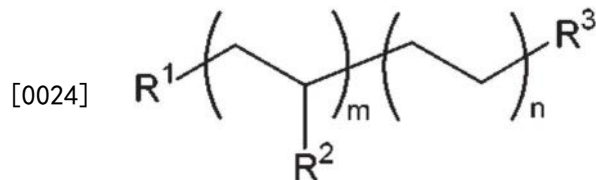
[0019] (B) 至少一种导热填料;

[0020] (C) 熔点为25°C至150°C的相变材料;以及

[0021] (D) 偶联剂,

[0022] 其中各自基于本发明热界面材料的总质量计,组分(B)的含量为至少80质量%,组分(C)的含量为0.01质量%至1质量%,并且组分(D)的含量为0.1质量%至1质量%。

[0023] 在各种实施方案中,组分(A)是由以下通式表示的聚烯烃:



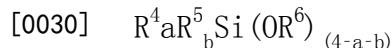
[0025] 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地为氢原子、羟基基团或具有1至12个碳的烷基基团,前提条件是全部 R^1 至 R^3 中的至少两者为羟基基团;并且“m”为正数,“n”为0或正数,前提条件是“m+n”是满足如通过凝胶渗透色谱法测量的2,000至100,000的数均分子量的正数。

[0026] 在各种实施方案中,组分(B)是选自氧化铝、铝、氧化锌、氮化硼、氮化铝或三水合氧化铝的至少一种导热填料。

[0027] 在各种实施方案中,组分(C)是选自 C_{12} - C_{25} 醇、 C_{12} - C_{25} 酸、 C_{12} - C_{25} 酯、蜡或它们的组合的至少一种相变材料。

[0028] 在各种实施方案中,组分(D)是选自硅基偶联剂、钛基偶联剂或铝基偶联剂的至少一种偶联剂。

[0029] 在各种实施方案中,组分(D)是由以下通式表示的硅基偶联剂:



[0031] 其中每个 R^4 独立地为具有6至15个碳的烷基基团,每个 R^5 独立地为具有1至5个碳的烷基基团或具有2至6个碳的烯基基团,每个 R^6 独立地为具有1至4个碳的烷基基团;并且“a”是1至3的整数,“b”是0至2的整数,前提条件是“a+b”是1至3的整数。

[0032] 在各种实施方案中,热界面材料还包含:(E)抗氧化剂。

[0033] 在各种实施方案中,热界面材料还包含:(F)填料-聚合物相互作用促进剂。

[0034] 在各种实施方案中,组分(F)是选自液体聚丁二烯、硅烷接枝聚烯烃或双(三烷氧基甲硅烷基烷基)胺的至少一种填料-聚合物相互作用促进剂。

[0035] 在各种实施方案中,热界面材料还包含:(G)溶剂。

[0036] 发明效果

[0037] 本发明的热界面材料随着其温度的升高而变得更软,同时其在功率循环期间在电子装置中不会泵出。

[0038] 定义

[0039] 术语“包含”或“含有”以其最广泛的意义用于本文中,以意指并涵盖“包括”、“包含”、“基本上由……组成”、以及“由……组成”的概念。使用“例如”、“举例来说”、“诸如”和“包括”来列出示例性示例,不意味着仅限于所列出的示例。因此,“例如”或“诸如”意指“例如,但不限于”或“诸如,但不限于”并且涵盖其他类似或等同的示例。如本文所用,术语“约”用于合理地涵盖或描述通过仪器分析测量或作为样品处理的结果的数值的微小变型。此类微小变型可以为数值的大约 $\pm 0-25$ 、 $\pm 0-10$ 、 $\pm 0-5$ 或 $\pm 0-2.5\%$ 。另外,术语“约”当与值的范围相关联时适用于两个数值。另外,术语“约”甚至在未明确说明时也适用于数值。

[0040] 术语“热阻抗”或“TI”在本文中用于表示TIM的功效。基材之间的TIM的热阻抗通过以下表达式计算:

$$[0041] \quad \theta = (d/\kappa) + R_{\text{contact}}$$

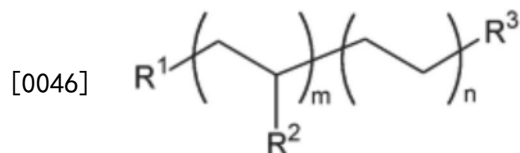
[0042] 其中 θ 是TIM的热阻抗, d 是粘结线厚度(BLT), κ 是TIM的热导率,并且 R_{contact} 是TIM和邻接基材的接触电阻值的总和。

具体实施方式

[0043] 将详细阐释本发明的热界面材料。

[0044] 组分(A)是分散组分(B)的基质材料,并且是每分子具有至少两个羟基基团的聚烯烃。组分(A)的示例性聚烯烃包括聚乙烯、聚丙烯、聚异丁烯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-异丁烯共聚物、乙烯-丁烯-苯乙烯共聚物;以及氢化聚合物,诸如氢化聚烷基二烯多元醇(包括氢化聚丁二烯多元醇、氢化聚丙二烯多元醇和氢化聚戊二烯一元醇)、氢化聚烷基二烯二醇(包括氢化聚丁二烯二醇、氢化聚丙二烯二醇和氢化聚戊二烯二醇)。

[0045] 其中,组分(A)优选地为由以下通式表示的聚烯烃:



[0047] 在上式中, R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地为氢原子、羟基基团或具有1至12个碳的烷基基团,前提条件是全部 R^1 至 R^3 中的至少两者为羟基基团。上式中的烷基基团的示例包括甲基基团、乙基基团、丙基基团、异丙基基团、丁基基团、异丁基基团、叔丁基基团、戊基基团、新戊基基团、己基基团、环己基基团、庚基基团、辛基基团、壬基基团、癸基基团、十一烷基基团和十二烷基基团;

[0048] 在上式中,“ m ”是正数,“ n ”是0或某数,然而,“ $m+n$ ”是满足如通过凝胶渗透色谱法测量的2,000至100,000,优选地3,000至100,000的数均分子量的正数。

[0049] 组分(A)在25°C下的状态不受限制,但其优选地为液体。组分(A)优选地具有一定熔体粘度,例如在45°C下的熔体粘度为1Pa·s至100Pa·s。需注意,在本说明书中,可以根据JISK7117-1:处于液态或作为乳液或分散体的塑料树脂-通过布氏试验方法测定表观粘度,或ISO 2555:处于液态或作为乳液或分散体的塑料树脂,通过布氏试验方法测定表观粘度来测量粘度。

[0050] 示例性的可商购获得的聚烯烃是NISSO-PB GI-3000,可得自Nippon Soda Co., Ltd。

[0051] 组分(B)是至少一种导热填料,其可以是可用于TIM中的任一种导热填料。例如,组分(B)可以是选自金属、合金、非金属、金属氧化物或陶瓷的任何一种导热填料或多种导热填料的任何组合。示例性金属包括但不限于铝、铜、银、锌、镍、锡、铟和铅。示例性非金属包括但不限于碳、石墨、碳纳米管、碳纤维、石墨烯和氮化硅。示例性金属氧化物和陶瓷包括但不限于氧化铝、氮化铝、氮化硼、氧化锌和氧化锡。期望地,组分(B)是选自由氧化铝、铝、氧化锌、氮化硼、氮化铝和三水合氧化铝组成的组中的任一者或多于一者的任何组合。甚至更期望地,组分(B)是选自平均粒度为5 μm 至15 μm 的球形铝颗粒、平均粒度为1 μm 至3 μm 的球形铝颗粒、平均粒度为0.1 μm 至0.5 μm 的氧化锌颗粒中的任一者或多于一者的任何组合。使用激光衍射粒度分析仪(CILAS920粒度分析仪或Beckman Coulter LS 13 320 SW),根据操作软件确定填料粒子的平均粒度作为中值粒度(D50)。

[0052] 以相对于本发明热界面材料的总质量的质量%计,组分(B)的量为至少80质量%,优选地85质量%或更多,甚至90质量%或更多,同时通常为95质量%或更少,94质量%或更少,甚至93质量%或更少。

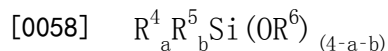
[0053] 组分(C)是在电子装置的操作温度下经历可逆固-液相变化的相变材料。组分(C)的熔点为25 $^{\circ}\text{C}$ 至150 $^{\circ}\text{C}$,优选地25 $^{\circ}\text{C}$ 至100 $^{\circ}\text{C}$,25 $^{\circ}\text{C}$ 至80 $^{\circ}\text{C}$,另选地25 $^{\circ}\text{C}$ 至70 $^{\circ}\text{C}$ 。当冷却到其熔点以下时,组分(C)固化而没有显著的体积变化,从而保持发热电子部件和散热器之间的紧密接触。需注意,在本说明书中,熔点($^{\circ}\text{C}$)可以根据ASTM D3418通过差示扫描量热计(DSC)测量。

[0054] 组分(C)的示例性相变材料包括C₁₂-C₂₅醇、C₁₂-C₂₅酸、C₁₂-C₂₅酯、蜡以及它们的组合。合适的C₁₂-C₂₅酸和醇包括肉豆蔻醇、1,2-十四烷二醇、鲸蜡醇、硬脂醇、1-二十烷醇、二十五烷醇、肉豆蔻酸和硬脂酸。优选的蜡包括微晶蜡、石蜡和其他蜡状C₁₈-C₄₀烃,诸如十八烷、十九烷、二十烷、二十一烷、二十二烷、二十三烷、三十烷和三十六烷。

[0055] 组分(C)的量在本发明热界面材料的0.01质量%至1质量%范围内。然而,基于本发明热界面材料的质量计,其期望地为0.05质量%或更多、0.15质量%或更多、甚至0.2质量%或更多,同时通常为2.0质量%或更少、1.5质量%或更少、1.0质量%或更少、甚至0.5质量%或更少。这是因为当组分(C)的含量等于或大于上述范围的下限时,本发明材料的可处理性良好,而当组分(D)的含量等于或小于上述范围的上限时,本发明材料的可物理特性良好。

[0056] 组分(D)是偶联剂并且可用于帮助组分(B)分散在组分(A)中。组分(D)不受限制,但其优选地为硅基偶联剂、钛基偶联剂或铝基偶联剂。

[0057] 硅基偶联剂优选地是由以下通式表示的烷氧基硅烷化合物:



[0059] 在该式中,R⁴独立地为具有6至15个碳的烷基基团。示例性烷基基团包括己基基团、庚基基团、辛基基团、壬基基团、癸基基团、十一烷基基团和十二烷基基团。

[0060] 在该式中,R⁵独立地为具有1至5个碳的烷基基团或具有2至6个碳的烯基基团。示例性烷基基团包括甲基基团、乙基基团、丙基基团、异丙基基团、丁基基团、异丁基基团、叔丁基基团、戊基基团和新戊基基团。示例性烯基基团包括乙烯基基团、烯丙基基团、丁烯基基团、戊烯基基团和己烯基基团。

[0061] 在该式中,R⁶独立地为具有1至4个碳的烷基基团。示例性烷基基团包括甲基基团、

乙基基团、丙基基团、异丙基基团、丁基基团、异丁基基团和叔丁基基团。

[0062] 在该式中，“a”是1至3的整数，“b”是0至2的整数，前提条件是“a+b”是1至3的整数，另选地“a”是1，“b”是0或1的整数，或另选地“a”是1，“b”是0。

[0063] 组分(D)的示例性硅基偶联剂包括己基三甲氧基硅烷、庚基三甲氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷、癸基三甲氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、十二烷基甲基二甲氧基硅烷、十二烷基三乙氧基硅烷、十四烷基三甲氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷、十八烷基甲基二甲氧基硅烷、十八烷基三乙氧基硅烷、十九烷基三甲氧基硅烷以及它们中的至少两者的任何组合。

[0064] 组分(D)的示例性钛基偶联剂包括异丙基三异硬脂酰钛酸酯、异丙基三(焦磷酸二辛酯)钛酸酯、异丙基三(N-氨基乙基,氨基乙基)钛酸酯、四辛基双(二十三烷基磷酸酯)钛酸酯、四(2,2-二烯丙氧基甲基-1-丁基)双(二十三烷基)磷酸酯钛酸酯、双(焦磷酸二辛酯)氧乙酸钛酸酯、双(焦磷酸二辛酯)乙烯钛酸酯、异丙基三辛酰基钛酸酯、异丙基甲基异硬脂酰基钛酸酯、异丙基三十二烷基苯磺酰基钛酸酯、异丙基异硬脂酰基钛酸酯、异丙基三(磷酸二辛酯)钛酸酯、异丙基三苯基钛酸酯和四异丙基双(亚磷酸二辛酯)钛酸酯。

[0065] 组分(D)的示例性铝基偶联剂包括乙酰乙酸烷基酯二异丙醇铝。

[0066] 组分(D)的量在本发明热界面材料的0.1质量%至1质量%范围内。然而,基于本发明热界面材料的质量计,其期望地为0.2质量%或更多、0.3质量%或更多、甚至0.5质量%或更多,同时通常为3.0质量%或更少、2.5质量%或更少、2.0质量%或更少、甚至1.0质量%或更少。这是因为当组分(D)的含量等于或大于上述范围的下限时,组分(B)在本发明热界面材料中的分散良好,而当组分(D)的含量等于或小于上述范围的上限时,本发明热界面材料的稳定性良好。

[0067] 本发明热界面材料还可包含(E)抗氧化剂。组分(E)的示例性抗氧化剂包括受阻酚,诸如四[亚甲基(3,5-二-叔丁基-4-羟基氢-肉桂酸酯)]甲烷;双[(β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)甲基羧乙基)]-硫化物,4,4'-硫代双(2-甲基-6-叔丁基苯酚),4,4'-硫代双(2-叔丁基-5-甲基苯酚),2,2'-硫代双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)和硫代二亚乙基双(3,5-二叔丁基-4-羟基)-氢化肉桂酸酯;亚磷酸酯和亚膦酸酯,诸如三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯和二-叔丁基苯基-亚磷酸酯;硫代化合物,诸如二月桂基硫代二丙酸酯、二肉豆蔻基硫代二丙酸酯和二硬脂基硫代二丙酸酯;各种硅氧烷;聚合2,2,4-三甲基-1,2-二氢喹啉,n,n'-双(1,4-二甲基戊基-对苯二胺),烷基化二苯胺,4,4'双(α,α-二甲基苄基)二苯胺,二苯基-对苯二胺,混合二芳基-对苯二胺和其他受阻胺抗降解剂或稳定剂。

[0068] 组分(E)的量不受限制,但基于本发明热界面材料的质量计,其期望地为0.01质量%或更多、0.05质量%或更多、甚至0.1质量%或更多,同时通常为1.0质量%或更少、0.5质量%或更少、甚至0.2质量%或更少。这是因为当组分(E)的含量等于或大于上述范围的下限时,组分(A)在本发明热界面材料中的稳定性良好,而当组分(E)的含量等于或小于上述范围的上限时,本发明热界面材料的机械特性良好。

[0069] 本发明材料还可包含(F)填料-聚合物相互作用促进剂。组分(F)优选地是至少一种填料-聚合物相互作用促进剂,其选自液体聚丁二烯、硅烷接枝聚烯烃、通过马来化聚烯烃的反应获得的硅烷官能化聚烯烃、或双(三烷氧基甲硅烷基烷基)胺。组分(F)的示例性液体聚丁二烯包括丁二烯均聚物、丁二烯-苯乙烯共聚物以及马来化聚丁二烯。示例性的可商

购获得的液体聚丁二烯是 Ricon® 130MA8, 可得自TOTAL Cray Valley。

[0070] 组分(F)的量不受限制,但基于本发明热界面材料的质量计,其期望地为0.1质量%或更多、0.5质量%或更多、甚至1.0质量%或更多,同时通常为3.0质量%或更少、2.5质量%或更少、甚至2.0质量%或更少。这是因为当组分(F)的含量等于或大于上述范围的下限时,组分(A)在本发明热界面材料中的稳定性良好,而当组分(F)的含量等于或小于上述范围的上限时,本发明热界面材料的机械特性良好。

[0071] 本发明材料还包含(G)溶剂。组分(G)的示例性溶剂包括脂族烃溶剂,诸如甲苯、二甲苯、对二甲苯、间二甲苯、均三甲苯、溶剂石脑油H、溶剂石脑油A、IsoparH以及其他石蜡油和异链烷烃流体;烷烃,诸如戊烷、己烷、异己烷、庚烷、壬烷、辛烷、十二烷、2-甲基丁烷、十六烷、十三烷、十五烷、环戊烷、2,2,4-三甲基戊烷;以及硅氧烷低聚物。示例性的可商购获得的硅氧烷低聚物是DOWSIL™ OS-20,可得自Dow Silicones Corporation。

[0072] 组分(G)的量不受限制,但基于本发明热界面材料的质量计,其期望地为0.1质量%或更多、0.5质量%或更多、1.0质量%或更多、1.5质量%或更多、甚至2.0质量%或更多,同时通常为5.0质量%或更少、3.0质量%或更少、甚至2.5质量%或更少。这是因为当组分(G)的含量等于或大于上述范围的下限时,组分(A)在本发明材料中的稳定性良好,而当组分(G)的含量等于或小于上述范围的上限时,本发明材料的机械特性良好。

[0073] 本发明热界面材料还可包含附加组分,诸如一种或多种添加剂。这样的添加剂包括但不限于抗静电剂、增色剂、染料、润滑剂、填料(诸如TiO₂或CaCO₃)、遮光剂、成核剂、加工助剂、UV稳定剂、防结块剂、滑爽剂、增滑剂、阻燃剂、抗微生物剂、减臭剂、抗真菌剂以及它们的组合。

[0074] 可通过在环境温度下合并所有成分来制备本发明热界面材料。现有技术中描述的任何混合技术和装置都可用于此目的。使用的特定装置将取决于成分和最终组合物的粘度。在混合期间冷却各成分可能是理想的,以避免过早固化。

[0075] 本发明热界面材料可以作为膜施加,该膜被模切成适当的形状并且在组装之前直接施加在IC或散热片上。相反,本发明热界面材料可作为用于模版或丝网印刷的热油脂或化合物印刷在部件上。

[0076] 实施例

[0077] 下文将使用实践例和比较例来详细描述本发明的热界面材料。然而,本发明不受下文列出的实践例描述的限制。

[0078] <热阻抗(TI)和粘结线厚度(BLT)测试>

[0079] 根据ASTM D-5470标准,通过由LonGwin制造的LW-9389TIM热电阻和电导率测量设备评价热阻抗(TI)和粘结线厚度(BLT)。施加到热界面材料上的压力为40PSI。对于一个样品,测试时间为15分钟。温度为80℃。

[0080] <热测试载体(TTV)测试>

[0081] 将以下计算机部件用于测试:

[0082] • CPU:AMD Ryzen 72700X 8核:

[0083] • 主板:ASUS TUF X470-PLUS GAMING;

[0084] • 存储器:KINSTON DDR4 2666 8GB;

[0085] • 显卡:ASUS Radeon RX Vega 648GB Overlooked 2048位HBM2 PCI Express

3.0HDCP Ready Video Card;

[0086] • 固态硬盘: Intel SSD 760P系列(256GB, M.280mm PCIe 3.0x4, 3D2, TLC);

[0087] • 监视器: Dell U2417H;

[0088] • 键盘: Dell;

[0089] • 鼠标: Dell;

[0090] • 电脑机箱: Antec P8 ATX;

[0091] • 电源: Antec NE0650W;

[0092] • KVM: MT-viki HK04。

[0093] TTV编程: GPU功率循环测试用于对GPU施加压力并将其推至其绝对极限, 该绝对极限反映了应用于芯片组的热界面材料(TIM)的可靠性, 特别是用于监测泵出问题。建立该测试的目标是导致崩溃或过热, 以确保有问题的TIM在正常或密集使用期间不会出现这种情况。功率循环测试方法通过充分利用其处理功率来实现, 使用卡可用的所有电功率, 同时尽可能远地推动冷却和温度。

[0094] 要设置功率循环程序, 只需在线免费下载以下功能软件, 并且不限于一种选择。

[0095] • Windows平台上的稳定且密集的显卡/GPU压力测试: FurMark、3DMark或UnigineHeaven

[0096] • GPU监视器: MSI Afterburner, ASUS GPU Teak II

[0097] • 风扇控制器: SpeedFan

[0098] • 循环实现程序的AUTOIT

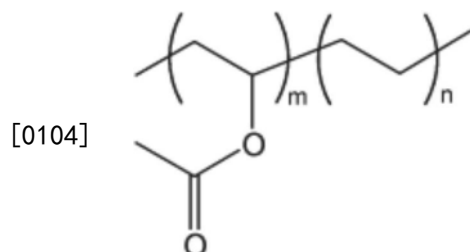
[0099] 通过在2.5分钟内达到规定的高温, 同时在另外2.5分钟内稳定地冷却GPU来进行功率循环测试, 对于每个循环, 温度间隔为35°C至85°C。在压力测试之后, 拆卸GPU卡以检测散热片和芯片组两侧上的TIM形态的劣化。可进一步执行图形分析软件以确定缺失面积的总量, 其可转化为TIM的泵出程度, 并收集5%面积泵出的循环数。泵出面积计算的示例如下:

[0100] 1) 得到泵出图片:

[0101] 2) 使用软件Labelme标记管芯面积(A1)和总泵出面积(A2): 计算泵出比率 = $100 \times (A1 - A2) / A1\%$ 。

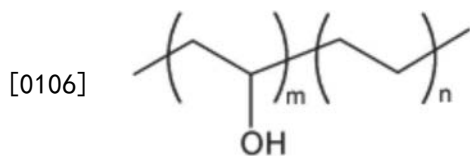
[0102] <合成例1>

[0103] 将25g的由以下通式表示的乙烯和乙酸乙烯酯的共聚物(商品名: Nexxstar™ Low EVA-00111, 可从ExxonMobil商购获得; 乙酸乙烯酯含量为7.5质量%):



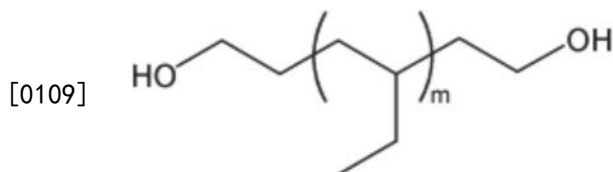
[0105] 和300mL的二甲苯添加到1000mL圆底烧瓶中, 搅拌并加热到130°C以形成溶液, 然后冷却到80°C, 并且添加10g的NaOH, 将混合物在80°C下搅拌3小时, 然后添加10mL的甲醇, 并且在80°C下进一步搅拌2.5小时, 之后, 添加500mL的乙醇以形成白色固体粉末。过滤白色

粉末,并用丙酮、水、HCl(水溶液,pH 4)洗涤直至pH 7,以及丙酮。最终产物在真空中干燥过夜,并通过FTIR如下确认结构:EOH产品没有乙酸酯吸收,但显示出增加的OH吸收。



[0107] <合成例2>

[0108] 将20g的聚丁二烯(商品名:NISSO-PB GI-3000,可从Nippon Soda Co.,Ltd.商购获得;Mn=3,100;45℃下的粘度=31.5Pa s;Tg=-37℃),由下式表示:



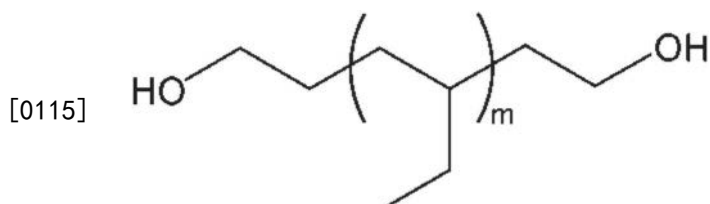
[0110] 添加到100mL圆底烧瓶中,然后在搅拌下添加0.01g二月桂酸二丁基锡和4.01g异氰酸十八烷基酯。将最终混合物在40℃下搅拌5小时以得到最终产物。通过FTIR确认原料聚丁二烯中的羟基基团被消耗,并且在最终产物中鉴定出氨基甲酸酯基团。

[0111] <实践例1至4和比较例1至4>

[0112] 使用下述组分制备了在表1中示出的热界面材料。

[0113] 将以下组分用作组分(A)。

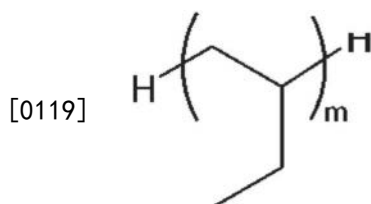
[0114] 组分(a-1):由下式表示的聚丁二烯:



[0116] (商品名:NISSO-PB GI-3000,可从Nippon Soda Co.,Ltd.商购获得;Mn=3,100;45℃下的粘度=31.5Pa s;Tg=-37℃)

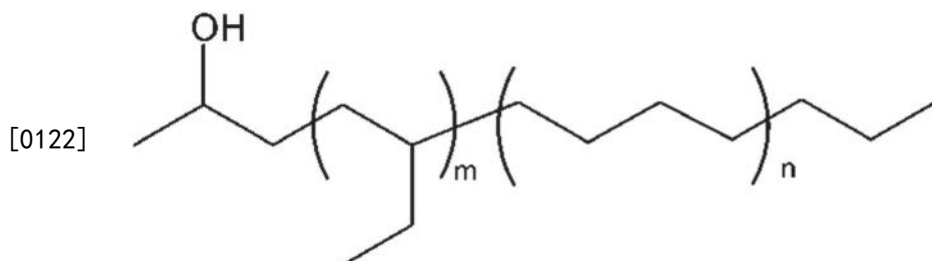
[0117] 组分(a-2):在合成例1中制备的聚乙烯。

[0118] 使用以下组分作为组分(A)的比较。组分(a-3):由下式表示的氢化聚丁二烯:



[0120] (商品名:NISSO-PB BI-3000,可从Nippon Soda Co.,Ltd.商购获得;Mn=3,300;45℃下的粘度=18.0Pa s;Tg=-44℃)

[0121] 组分(a-4):由下式表示的聚丁二烯:



[0123] (商品名:Krasol[®]LBH 5000M,可从Cray Valley Co.,Ltd.商购获得;Mn=4,500; 25°C下的粘度=2.5Pa s;Tg=-45°C)

[0124] 组分(a-5):在合成例2中制备的聚丁二烯。

[0125] 将以下组分用作组分(B)。

[0126] 组分(b-1):平均粒径为0.2μm的氧化锌填充剂(商品名:ZOCO 102,可从Zochem LLC商购获得)

[0127] 组分(b-2):平均粒径为2μm的球形铝填料(商品名:TCP-02,可从TOYOALUMINUM K.K.商购获得)

[0128] 组分(b-3):平均粒径为9μm的球形铝填料(商品名:TCP-09,可从TOYOALUMINUM K.K.商购获得)

[0129] 将以下组分用作组分(C)。

[0130] 组分(c-1):十八烷(熔点=约28°C)

[0131] 组分(c-2):三十六烷(熔点=75°C-78°C)

[0132] 组分(c-3):1-二十烷醇(熔点=64°C-66°C)

[0133] 组分(c-4):1,2-十四烷二醇(熔点=约67°C)

[0134] 组分(c-5):石蜡(熔点=52°C-54°C)

[0135] 将以下组分用作组分(D)。

[0136] 组分(d-1):正癸基三甲氧基硅烷

[0137] 将以下组分用作组分(E)。

[0138] 组分(e-1):受阻酚类抗氧化剂(商品名:Irganox[®]1010,可从BASF商购获得)

[0139] [表1]

项目	类别		实践例			
			IE1	IE2	IE3	IE4
[0140] 热界面材料的组成 (质量份)	(A)	(a-1)	63.71	63.71	63.71	61.97
		(a-2)	0	0	0	1.74
		(a-3)	0	0	0	0
		(a-4)	0	0	0	0
		(a-5)	0	0	0	0
	(B)	(b-1)	173.7	173.7	173.7	173.7
		(b-2)	251.2	251.2	251.2	251.2
		(b-3)	502.5	502.5	502.5	502.5
	(C)	(c-1)	0.75	0	0	0
		(c-2)	1.50	0	0	0
		(c-3)	0	0	2.25	0
		(c-4)	0	2.25	0	2.25
	(D)	(d-1)	6.49	6.49	6.49	6.49
	(E)	(e-1)	0.15	0.15	0.15	0.15
	组分(A)的总含量 (质量%)			6.37	6.37	6.37
组分(B)的总含量 (质量%)			92.74	92.74	92.74	92.74
组分(C)的总含量 (质量%)			0.22	0.22	0.22	0.22
组分(D)的总含量 (质量%)			0.65	0.65	0.65	0.65
TI (°C·cm ² /W)			0.071	0.048	0.051	0.078
BLT (μm, 40PSI, 80°C, 15分钟)			< 20	< 20	< 20	< 20
导致 5%面积泵出的 TTV 循环数			6858	10025	10364	9303

[0141] [表1] (续)

项目	类别		比较例			
			CE1	CE2	CE3	CE4
[0142] 热界面材料的组成 (质量份)	(A)	(a-1)	0	0	0	65.96
		(a-2)	0	0	0	0
		(a-3)	63.71	0	0	0
		(a-4)	0	63.71	0	0
		(a-5)	0	0	63.71	0
	(B)	(b-1)	173.7	173.7	173.7	173.7
		(b-2)	251.2	251.2	251.2	251.2
		(b-3)	502.5	502.5	502.5	502.5
	(C)	(c-1)	0.75	0.75	0.75	0
		(c-2)	1.50	1.50	1.50	0
		(c-3)	0	0	0	0
		(c-4)	0	0	0	0

	(D)	(d-1)	6.49	6.49	6.49	6.49
	(E)	(e-1)	0.15	0.15	0.15	0.15
组分(A)的总含量 (质量%)			6.37	6.37	6.37	6.60
组分(B)的总含量 (质量%)			92.74	92.74	92.74	92.74
组分(C)的总含量 (质量%)			0.22	0.22	0.22	0
组分(D)的总含量 (质量%)			0.65	0.65	0.65	0.65
TI (°C·cm ² /W)			0.068	0.076	0.088	0.075
BLT (μm, 40PSI, 80°C, 15分钟)			< 20	< 20	26	< 20
导致 5%面积泵出的 TTV 循环数			378	340	1795	2272

[0144] <实践例5至7和比较例5至9>

[0145] 使用上述组分和下述组分制备了在表2中示出的热界面材料。

[0146] 将以下组分用作组分(F)。

[0147] 组分(f-1):在25°C下粘度为6,500mPa·s的与马来酸酐加合的液体聚丁二烯(商品名:Ricon[®]130MA8,可从Cray Valley商购获得)

[0148] 组分(f-2):双(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺

[0149] 将以下组分用作组分(G)。

[0150] 组分(g-1):硅氧烷低聚物(商品名:DOWSIL[™] OS-20,可从Dow Silicones Corporation商购获得)

[0151] [表2]

项目	类别	实践例			比较例	
		IE5	IE6	IE7	CE5	
热界面材料的组成(质量份)	(A)	(a-1)	61.46	61.32	61.32	0
		(a-3)	0	0	0	63.71
		(a-4)	0	0	0	0
		(a-5)	0	0	0	0
	(B)	(b-1)	173.7	173.7	173.7	173.7
		(b-2)	251.2	251.2	251.2	251.2
		(b-3)	502.5	502.5	502.5	502.5
	(C)	(c-1)	0	0	0	0
		(c-2)	0	0	0	0
		(c-3)	4.50	2.25	2.25	2.25
	(D)	(d-1)	6.49	6.49	6.49	6.49
	(E)	(e-1)	0.15	0.15	0.15	0.15
	(F)	(f-1)	0	1.96	1.96	0
		(f-2)	0	0.43	0.43	0
	(G)	(g-1)	0	0	23.0	0
组分(A)的总含量(质量%)		6.15	6.13	5.99	6.37	
组分(B)的总含量(质量%)		92.74	92.74	90.65	92.74	

[0152]

组分(C)的总含量(质量%)		0.45	0.22	0.22	0.22
组分(D)的总含量(质量%)		0.65	0.65	0.63	0.65
组分(E)的总含量(质量%)		0	0.24	0.23	0
TI (°C·cm ² /W)		0.063	0.065	0.068	0.071
BLT (μm, 40PSI, 80°C, 15分钟)		< 20	< 20	< 20	< 20
导致5%面积泵出的TTV循环数		5046	>11758	>11067	437

[0153]

[0154] [表2](续)

项目		类别	比较例				
			CE6	CE7	CE8	CE9	
[0155] 热界面材料的组成 (质量份)	(A)	(a-1)	0	0	56.96	68.13	
		(a-3)	0	0	0	0	
		(a-4)	63.71	0	0	0	
		(a-5)	0	63.71	0	0	
	(B)	(b-1)	173.7	173.7	173.7	173.7	
		(b-2)	251.2	251.2	251.2	251.2	
		(b-3)	502.5	502.5	502.5	502.5	
	(C)	(c-1)	0	0	0	0.75	
		(c-2)	0	0	0	1.50	
		(c-3)	2.25	2.25	9.00	2.25	
	(D)	(d-1)	6.49	6.49	6.49	0	
	(E)	(e-1)	0.15	0.15	0.15	0.15	
	(F)	(f-1)	0	0	0	1.70	
		(f-2)	0	0	0	0.37	
	(G)	(g-1)	0	0	0	0	
	组分(A)的总含量 (质量%)			6.37	6.37	5.70	6.81
	组分(B)的总含量 (质量%)			92.74	92.74	92.74	92.74
	组分(C)的总含量 (质量%)			0.45	0.22	0.90	0.22
	组分(D)的总含量 (质量%)			0.65	0.65	0.63	0
组分(E)的总含量 (质量%)			0	0	0	0.21	
TI ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^2/\text{W}$)			0.092	0.096	0.065	0.217	
BLT (μm , 40PSI, 80°C , 15 分钟)			< 20	< 20	< 20	29	
导致 5%面积泵出的 TTV 循环数			1696	2253	1333	-	

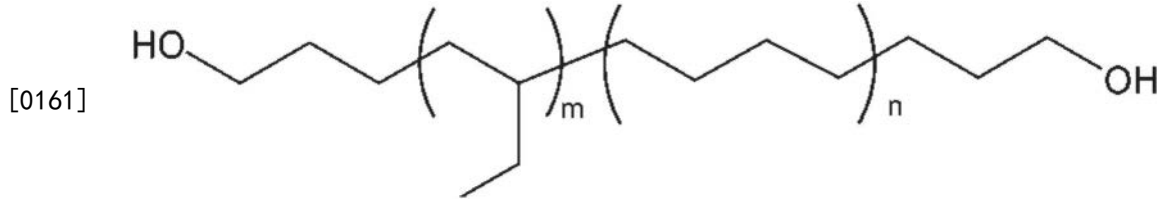
[0156] 根据表1和表2中的结果,证实了用于组分(A)的聚烯烃中的羟基基团对于防止泵出是重要的,因为比较热界面材料(CE1、CE2、CE5和CE6)与本发明热界面材料(IE1、IE3和IE4)相比具有较差的抗泵出。用异氰酸十八烷基酯处理(封端)羟基也证实了该发现,因为比较热界面材料(CE3和CE7)与本发明热界面材料(IE1和IE3)相比在防止泵出方面较差。组分(B)的相变材料(特别是含羟基基团的烃蜡)的适当负载有助于改善热导率和防止泵出,因为比较热界面材料(CE4)与本发明热界面材料(IE1、IE2和IE3)相比显示出较差的抗泵出性能和较高的TI。

[0157] 然而,相变材料的高负载(这是否与相变材料相同)将损害抗泵出性能,因为0.45质量%的相变材料(IE5)刚好满足通过标准,而0.9质量%的相变材料(CE8)未能通过。还需要偶联剂,因为比较热界面材料(CE9)显示出比本发明热界面材料(IE1和IE6)高得多的TI,并且不能用于TTV测试。重要的是引入用于组分(F)相互作用促进剂的填料-聚合物相互作用促进剂将进一步改善本发明热界面材料(IE6)的抗泵出性能,并且引入用于组分(G)的溶剂将使得制剂类似油脂,而不是垫(IE7)。

[0158] [比较例10-15]

[0159] 使用上述组分和下述组分制备了在表3中示出的热界面材料。

[0160] 进一步将以下组分用作组分(A)。组分(a-6):由下式表示的聚丁二烯:



[0162] (商品名:Krasol[®]H-LBH P 3000,可从Cray Valley Co.,Ltd.商购获得;

[0163] Mn=3,000;25°C下的粘度=1.5Pa s;Tg=-45°C)

[0164] 进一步将以下组分用作组分(D)。

[0165] 组分(d-2):异丙基三(焦磷酸二辛酯)钛酸酯

[0166] 使用以下组分作为交联剂的组分(H)。

[0167] 组分(h-1):甲基化三聚氰胺-甲醛树脂(商品名:CYMEL[®]325树脂,可从CYTEC Industries Inc.商购获得)

[0168] 将以下组分用作催化剂的组分(I)。

[0169] 组分(i-1):磺酸(商品名:NACURE[®]155,可从King Industries Inc.商购获得)

[0170] [表3]

项目		类别	比较例			
			CE10	CE11	CE12	CE13
热界面材料的组成(质量份)	(A)	(a-1)	0	0	53.92	0
		(a-6)	51.45	47.47	0	61.41
	(B)	(b-1)	173.7	173.7	173.7	173.7
		(b-2)	251.2	251.2	251.2	251.2
		(b-3)	502.5	502.5	502.5	502.5
	(C)	(c-1)	5.37	5.00	1.22	0.75
		(c-2)	0	0	0	1.50
		(c-5)	9.14	8.44	2.23	0
	(D)	(d-1)	6.49	6.49	6.49	0
		(d-2)	0	0	0	6.49
	(E)	(e-1)	0.15	0.15	0.15	0.15
	(F)	(f-1)	0	0	0	0
		(f-2)	0	0	0	0
(H)	(h-1)	0	4.59	7.81	2.30	
(I)	(i-1)	0	0.46	0.78	0	
组分(A)的总含量(质量%)			5.15	4.75	5.39	6.14
组分(B)的总含量(质量%)			92.74	92.74	92.74	92.74
组分(C)的总含量(质量%)			1.45	1.34	0.35	0.23
组分(D)的总含量(质量%)			0.65	0.65	0.65	0.65
组分(F)的总含量(质量%)			0	0	0	0
TI(°C·cm ² /W)			0.053	0.074	0.075	0.071
BLT(μm, 40PSI, 80°C, 15分钟)			< 20	< 20	< 20	< 20
导致5%面积泵出的TTV循环数			657	218	102	118

[0172] [表3](续)

项目	类别		比较例		
			CE14	CE15	
[0173] 热界面材料的组成 (质量份)	(A)	(a-1)	62.16	46.22	
		(a-6)	0	0	
	(B)	(b-1)	173.7	173.7	
		(b-2)	251.2	251.2	
		(b-3)	502.5	502.5	
	(C)	(c-1)	0.75	0	
		(c-2)	1.50	0	
		(c-5)	0	14.30	
	(D)	(d-1)	6.49	6.49	
		(d-2)	0	0	
	[0174]	(E)	(e-1)	0.15	0.15
		(F)	(f-1)	1.55	4.47
(f-2)			0	0.98	
(H)		(h-1)	0	0	
(I)		(i-1)	0	0	
组分(A)的总含量 (质量%)			6.22	4.62	
组分(B)的总含量 (质量%)			92.74	92.74	
组分(C)的总含量 (质量%)			0.23	1.43	
组分(D)的总含量 (质量%)			0.65	0.65	
组分(F)的总含量 (质量%)			0	0.54	
TI (°C·cm ² /W)			0.053	0.106	
BLT (μm, 40PSI, 80°C, 15 分钟)			<20	30	
导致 5%面积泵出的 TTV 循环数			2057	-	

[0175] 根据表3中的结果,证实了来自现有技术其他比较热界面材料(CE10-CE14)显示出较差的抗泵出性能。组分(F)的填料-聚合物相互作用促进剂的过量负载将损害TI性能(CE15)。因此,本发明热界面材料在TIM应用中显示出更有前景。

[0176] 工业适用性

[0177] 本发明的热界面材料随着其温度的升高而变得更软,同时在功率循环期间在电子装置中不表现出泵出。因此,热界面材料可用于热耦合材料以将热从诸如中央处理单元(CPU)或图形处理单元(GPU)之类的发热电子部件传递到诸如散热片之类的散热器。