[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01L 23/42 (2006.01)
H01L 23/373 (2006.01)
H01L 21/56 (2006.01)

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480032519.2

[43] 公开日 2006 年 12 月 6 日

[11] 公开号 CN 1875480A

[22] 申请日 2004.8.5
[21] 申请号 200480032519.2
[30] 优先权
[32] 2003. 9. 3 [33] US [31] 10/654,391
[86] 国际申请 PCT/US2004/025262 2004.8.5
[87] 国际公布 WO2005/024942 英 2005.3.17
[85] 进入国家阶段日期 2006.4.30
[71] 申请人 通用电气公司
地址 美国纽约州
[72] 发明人 桑迪普·S·托纳皮 钟 泓
戴维·L·西蒙娜
雷蒙德·A·菲利昂

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
代理人 封新琴 巫肖南

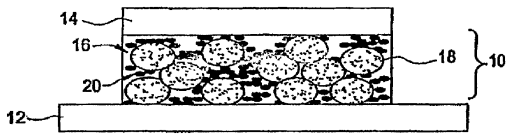
权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 2 页

[54] 发明名称

使用导电性纳米颗粒的导热材料

[57] 摘要

热界面组合物(10)包含有与聚合物基质(16)共混的非导电性微米尺寸的填料(18)和导电性纳米颗粒(20)。该组合物提高了聚合物复合材料的体积导热率以及降低了存在于热界面材料与相应的配合面之间的热界面阻力。该组合物是非导电性的。含有纳米颗粒(20)的制剂与不含纳米颗粒(20)的制剂相比还表现出更少的微米尺寸颗粒(18)的相分离。用于增强传热的方法包括在发热元件(12)与散热片(14)之间使用该组合物。还披露了使用该组合物的电子元件。



1. 一种热界面组合物(10)，其包含聚合物基质(16)、至少一种微米尺寸的填料(18)和导电性纳米颗粒(20)的共混物，其中该热界面组合物(10)是非导电性的。

2. 如权利要求 1 的热界面组合物(10)，其中微米尺寸的填料(18)选自：热解法二氧化硅、熔凝硅石、细碎的石英粉末、无定形硅石、炭黑、石墨、金刚石、氢氧化铝、金属氮化物、金属氧化物及其组合。

3. 如权利要求 1 的热界面组合物(10)，其中导电性纳米颗粒(20)选自：铜、银、铂、钯、金、石墨、铝、掺杂硅和碳化硅。

4. 一种增强传热的方法，其包括：

将发热元件(12)设置成与包含聚合物基质(16)、至少一种微米尺寸的填料(18)和导电性纳米颗粒(20)的共混物的非导电性热界面组合物(10)接触；和

将散热片(14)设置成与热界面组合物(10)接触。

5. 一种电子元件，其包括：

发热元件(12)；

散热片(14)；和

插入在发热元件(12)与散热片(14)之间的非导电性热界面组合物(10)，该非导电性热界面组合物(10)包含聚合物基质(16)、至少一种微米尺寸的填料(18)和导电性纳米颗粒(20)的共混物。

6. 一种增强传热的方法，其包括：

将发热元件(30)设置成与印刷电路板(34)接触；

将部件(30)接触到印刷电路板(34)的至少一个电触点上以形成电连接；和

将包含聚合物基质(16)、至少一种微米尺寸的填料(18)和导电性纳米颗粒(20)的共混物的热界面组合物(10)涂覆在部件(30)与印刷电路板(34)之间，

其中该热界面组合物(10)封装至少一个电连接。

7. 一种增强传热的方法，其包括：

将包含聚合物基质(16)、至少一种微米尺寸的填料(18)和导电性纳米颗粒(20)的共混物的热界面组合物(10)涂覆在含有多个芯片部位的半导体晶片

上，所述的芯片部位含有多个电触点；

将至少一个焊接球(32)放置在所述的多个触点上；

将热界面组合物(10)部分固化以使得至少一个焊接球(32)的顶部暴露；

将晶片锯切成单个的半导体芯片；

将至少一个半导体芯片设置于印刷电路板(34)上，以使得至少一个焊接球(32)对齐，以与印刷电路板(34)的至少一个电触点形成至少一个电连接；

将至少一个半导体芯片和板(34)加热以同时将焊接球(32)熔化和将热界面组合物(10)固化；和

将至少一个半导体芯片和板(34)冷却以将焊接球固化和将热界面组合物(10)定形，以使得热界面组合物(10)封装至少一个电连接。

8. 一种增强传热的方法，其包括：

将包含聚合物基质(16)和导电性纳米颗粒(20)的共混物的热界面组合物(10)涂覆在印刷电路板(34)上；

将含有至少一个电触点的发热元件(30)与至少一个焊接球(32)设置在印刷电路板(34)上，以使至少一个焊接球(32)与印刷电路板(34)的至少一个电触点对齐上，从而形成至少一个电连接；

将部件(30)和板(34)加热以同时将焊接球(32)熔化和将热界面组合物(10)固化；和

将部件(30)和板(34)冷却以将焊接球固化和将热界面组合物(10)定型，以使得热界面组合物(10)封装至少一个电连接。

9. 一种电子元件，其包括：

发热元件(30)；

印刷电路板(34)；和

介于发热元件(30)与印刷电路板(34)之间的热界面组合物(10)，该热界面组合物(10)包含聚合物基质(16)和导电性纳米颗粒(20)的共混物。

10. 一种底层填充组合物，其包含聚合物基质和导电性纳米颗粒(20)的共混物，其中该底层填充组合物是非导电性的。

使用导电性纳米颗粒的导热材料

技术领域

本发明涉及了将导电性纳米颗粒与非导电性微米尺寸的填料结合使用以增强聚合物基质的导热性。

背景技术

许多电子元件在工作期间产生了热。如果没有以有效的方式将这些热从电子元件中除去，则它们将会累积。然后可能导致电子元件发生故障或者永久性损坏。因此，通常在电路和电气系统中实施热处理技术(thermal management technique)以促进在工作期间除热。

热处理技术通常涉及到使用一些形式的散热片(heat sink)以在电气系统中将热引导远离高温区域。散热片是一种由高导热性材料(例如通常为金属)形成的结构体，高导热性材料被机械性地连接到电子元件上以有助于除热。在一种相对简单的形式中，散热片可以包括金属片(例如铝或铜)，该金属片在工作期间与电路接触。来自于电路的热通过元件之间的机械界面流入散热片。

在典型的电子元件中，通过将散热片的平整表面对着电子元件的平整表面设置并且使用一些形式的粘合剂或固定剂将散热片保持在适当位置，在工作期间将散热片机械性地连接到发热元件(heat producing component)上。正如所意识到的，散热片的表面和元件的表面将几乎不会极其平坦或光滑，因此在这些表面之间通常会存在空气间隙(air gaps)。正如公知的那样，在两个相对的面之间的空气间隙的存在降低了通过这些表面之间的界面的传热能力。因此，这些空气间隙降低了散热片作为热处理装置的效率和价值。为了解决该问题，已经开发出了称作热界面材料或TIMs(thermal interface materials)的聚合物组合物，将其放置到传热表面之间以降低其间的热阻。许多TIM应用，包括用于电子元件的那些都要求TIM是电绝缘的。同样，在许多TIM应用中，TIM必须足够地顺从(compliant)以在元件的热膨胀系数(CTE)与散热片的相比明显不同(更高或更低)的那些情况下提供发热元件

与散热片的机械隔离。TIM 的厚度和材料组成可以由机械顺从性(mechanical compliance)的需要来限制。TIM 的最小厚度由元件和散热片上的表面平整度来确定。

现有的热界面材料的体积导热率(bulk thermal conductivity)很大程度上受到聚合物基质的低导热率(对于常用于 TIMs 中的聚合物而言，为~0.2W/m-K)的限制。为了增强它们的导热性，使许多 TIM 材料填充了具有较高导热率(>10W/m-K)的颗粒。通过一些评定方法("Thermal Conductivity Polymer Composition(导热性聚合物组合物)"，D. M. Bigg., Polymer Composites(聚合物复合材料)，1986 年 6 月，7 卷，3 期)，通过对聚合物复合材料进行电绝缘，可获得最大体积导热率仅仅为基础聚合物基质的 20-30 倍。一旦填料的导热率超过基础聚合物基质的 100 倍，则该数值极少变化，这与填料的种类无关。因此，与散热片的导热率相比，聚合物材料的导热率低，导致了不能有效地将热从发热元件转移到散热片。另外，由于 1)微孔或纳米孔，和 2)由填料沉降或者微米尺寸的填料不能渗透到比填料尺寸更小的表面凹凸(surface irregularity)中而造成的填料耗尽层(filler-depleted layer)，因此有效的传热能力被界面的缺陷进一步降低。

尽管金属和其它的导电性材料通常是导热材料，但是对于非导电应用而言，这些较高性能的材料不能用于 TIM 中或者它们必须用非导电性材料涂覆，由此增加了成本、降低了热性能，并且潜在的风险是，非导电性涂层中具有可能造成电短路(electrical short)的开孔。因此，在大多数情况下必须使用非导电性的材料，由此限制了材料的选择并且通常限制了导热性。

除了填料之外，对增强 TIMs 的导热性的尝试还包括了使用纳米颗粒材料。例如，美国专利申请序列号 10/426,485 披露了将非导电性的纳米颗粒用于聚合物基质中以提高 TIM 体系的导热性。然而，出于上述原因，用作纳米颗粒的材料的选择受到限制。

在工作期间产生较少热的情况下的其它电子元件应用中，使用了可替代的热冷却方法。这些元件通常会进入便携式的电子器件例如手提个人电脑、移动电话、数字辅助器和电子照相机。通常借助于一排焊接球(solder sphere)将这些元件装配在由聚合物材料组成的印刷电路板上。在正常热循环期间，由于环境变化和由于动力循环而引起的与焊接点(solder joints)的完整性相关的可靠性关注导致了使用树脂底层填充材料(resin underfill material)，

该材料填充在电子元件下方的焊接球之间的间隙 zhong 。在许多应用中，最初的热冷却路径是从元件进入印刷电路板。在没有任何底层填料或者在底层填料是差导热体的情况下，从元件到板的唯一热通道是通过该焊接。可以通过将导热性填料加入到底层填充树脂中来提高热性能。在该应用领域中，树脂不能是导电的，因为这将使元件的 I/O 基座短路。因此，底层填充树脂被限制于非导电性填料的使用。正如在 TIM 材料中的情况那样，这限制了可以获得的导热率。因此，需要改进的组合物，非导电性的底层填充材料中，该材料在印刷电路板与发热元件之间有效地传热。

因此，在非导电性的应用中尤其是需要一种改进的组合物，以用于在散热片与发热元件之间有效地传热。

发明内容

本发明的热界面组合物是包含非导电性微米尺寸的填料颗粒和导电性纳米颗粒的聚合物基质。本发明的热界面材料是非导电性的。该热界面组合物可以用作散热片与电子元件之间的热界面材料或者用作便携式电子器件中的电子元件的底层填充材料。

在本文中还披露了包括发热元件和散热片或散热器的电子元件，该发热元件和散热片各自与包含非导电性微米尺寸的填料颗粒和导电性纳米颗粒的热界面组合物接触。在一个实施方案中，该电子元件是包括印刷电路板的芯片。

本发明的提高传热效率的方法包括以下步骤：在发热元件与散热片或散热器之间插入热界面组合物，所述热界面组合物包含非导电性微米尺寸的填料颗粒和导电性纳米颗粒。在发热元件是芯片的情况下，将该热界面组合物放置在芯片与印刷电路板之间。

在另一个实施方案中，在禁止使用大颗粒的那些应用中，本发明的提高传热效率的方法包括以下步骤：在芯片与印刷电路板之间插入含有导电性纳米颗粒的热界面组合物。

附图说明

图 1 是包含微米尺寸的填料颗粒和导电性纳米颗粒的非导电性 TIM 的横截面。

图 2 是图 1 的部分放大图，其表示导电性纳米颗粒如何提高在微米尺寸的填料颗粒与电子器件之间的导热性。

图 3 是 TIM 的横截面的放大部分，其表示导电性纳米颗粒提高了微米尺寸的填料颗粒之间的导热性。

图 4 是电绝缘底层填充材料的横截面的放大部分，该底层填充材料使用了导电性纳米颗粒来提高微米尺寸的填料颗粒之间的导热性。

发明详述

本发明提供了一种在聚合物基质中包含非导电性微米尺寸的填料颗粒和导电性纳米颗粒的热界面组合物。该导电性纳米颗粒用于提高热界面组合物的导热性。这里所使用的“热界面组合物”是可用于在电气系统中将热量带出高温区域的任何材料，并且可以包括放置在电子器件的散热片与发热元件之间的热界面材料(“TIM”)或者用于集成电路封装(即芯片)中来填充芯片与基材之间的间隙并且通过除去热循环期间所产生的热而提高焊料的疲劳寿命的底层填充材料。本发明还提供了一种在聚合物基质中包含导电性纳米颗粒而没有非导电性微米尺寸的填料颗粒的热界面组合物，该组合物尤其适用于由于机械或光学上的要求而不能使用微米尺寸的颗粒情况下的那些应用。这些应用包括，但不限于，已经发现微米尺寸或更大的颗粒造成焊接点缺陷的非流动性底层填充应用；对晶片锯切(wafer sawing)而需要纯的树脂的晶片级底层填充应用；和所得材料的光学性能将抑制微米尺寸颗粒的光子器件的装配。

该热界面组合物本身是非导电性的。与非导电性微米尺寸的填料颗粒和单独的基质的类似共混物相比，本发明的包含非导电性微米尺寸的填料颗粒和导电性纳米颗粒的基质可以实现更高的导热性。纳米颗粒因此提高了基质的体积导热率，同时保持了使得容易加工和操作的粘度。此外，纳米颗粒可以渗透到微米尺寸的填料所不能进入的表面孔隙和表面凹凸内，由此降低了界面阻力的影响。

用于本发明的有机基质可以是任何聚合物材料，包括可固化的和非固化的基质。合适的有机基质包括，但不限于，聚二甲基硅氧烷树脂、环氧树脂、丙烯酸酯树脂、其它有机官能化的聚硅氧烷树脂、聚酰亚胺树脂、氟碳树脂、苯并环丁烯树脂、氟化的聚烯丙醚、聚酰胺树脂、聚酰亚胺酰

胺树脂、甲阶酚醛树脂、芳族聚酯树脂、聚苯醚(PPE)树脂、双马来酰亚胺三嗪树脂、氟树脂和本领域普通技术人员所公知的任何其它聚合物体系。(对于常用的聚合物，参见"Polymer Handbook(聚合物手册)"，Branduf，J.,; Immergut，E.H; Grulke，Eric A; Wiley Interscience Publication，纽约，第4版(1999); "Polymer Data Handbook (聚合物数据手册)" Mark，James，Oxoford University Press, New York (1999))。

优选的可固化聚合物基质是丙烯酸酯树脂、环氧树脂、聚二甲基硅氧烷树脂和其它有机官能化的聚硅氧烷树脂，这些基质可以通过游离自由基聚合(free radical polymeriation)、原子转移、自由基聚合(radical polymeriation)、开环聚合、开环易位聚合(ring-opening metathesis polymerization)、阴离子聚合、阳离子聚合或本领域普通技术人员所公知的任何其它方法而形成交联网络。合适的可固化的硅酮树脂包括，例如描述于"Chemistry and Technology of Silicon(硅酮的化学性质和技术)"，Noll，W.; Academic Press, 1968 中的可加成固化和可缩合固化的那些基质。

在聚合物基质并不是可固化的聚合物的情况下，可以将所得的热界面组合物配制成凝胶、润滑脂(grease)或者相变材料，这些材料可以在制造期间将元件保持在一起并且在器件工作期间传热。

本发明的组合物的第二组分是大多数的至少一种微米尺寸的填料(a plurality of at least one micro-sized filler)。该微米尺寸的填料是导热性材料，并且可以是增强的或未增强的。合适的微米尺寸的填料包括：热解法二氧化硅、熔凝硅石、细碎的石英粉末、无定形硅石、炭黑、石墨、金刚石、氢氧化铝、金属氮化物(例如氮化硼、氮化铝和二氧化硅涂覆的氮化铝)、金属氧化物(例如铝、镁、锌、钛、锆、铍或铁的氧化物)，及其组合。该填料基于最终组合物的总重量通常为约 10wt%-约 95wt%。更通常地，该填料基于最终分散组合物的总重量为约 30wt%-约 90wt%。

微米尺寸的填料颗粒的大小可以在约 1-约 100 微米之间的范围内，优选约 10-约 50 微米的范围。微米尺寸的填料的尺寸选择是通过在其最终用途应用中的目标粘合层的厚度(通常约 10-约 150 微米)而确定的。该填料颗粒的尺寸应当小于使用其的热界面组合物的固化厚度。

本发明的组合物的第三组分是导电性纳米颗粒。本发明而使用的导电性纳米颗粒可以由金属例如铜、银、金、铂、钯、石墨或铝，或者半导电

材料例如掺杂硅或碳化硅所组成。本发明使用的导电性纳米颗粒在它们的表面上不需要非导电性的涂层。

在用于含有微米尺寸的填料的热界面组合物中的情况下，该导电性纳米颗粒以最终组合物的总重量通常为约 3wt%-约 50wt%，优选约 10wt%-约 30wt%。这对应于热界面组合物的约 1 体积%-约 25 体积%，优选为最终组合物总体积的约 2 体积%-约 15 体积%。

在用于其中由于机械或光学上的要求而没有使用微米尺寸的颗粒的热界面组合物应用中的情况下，该导电性纳米颗粒基于最终组合物的总重量通常为约 10wt%-约 85wt%，优选约 50wt%-约 75wt%。

优选地，该导电性纳米颗粒具有约 1-约 250 纳米的尺寸，优选约 10-约 100 纳米的范围。

尽管本发明的热界面组合物例如 TIMs 非常适用于非导电性的应用，但本发明的组合物还可以用于非-TIM 应用的树脂体系，这种树脂体系要求是非导电性的但是需要改进另一种材料的性能例如导热性、模量、介电常数或折射率。这些材料包括模件、上模件(overmoulding)、底层填料、晶片级底层填料、非流动的底层填料和内插件(interposer)。

尽管加入微米尺寸的填料能够显著提高组合物的导热性，但通过加入导电性纳米颗粒可以极大地成倍增加微米尺寸的填料对聚合物基质的导热性的作用。在一个微米尺寸的颗粒触及到另一个微米尺寸的颗粒或者与另一个微米尺寸的颗粒紧密相邻的区域中，导电性纳米颗粒使得一个微米尺寸的颗粒与另一个热连接。这在微米尺寸的颗粒之间生成了多个热通道，所述热通道与它们之间的直接导热通道平行，并且增加了它们之间的直接导热通道。从而增强了颗粒之间的热连接和从颗粒到表面的热连接。

举例来说，如果聚合物基质(例如导热率为约 0.12W/m-K 的环氧芳族聚酰胺(epoxy aramid))添加有 80-90wt%的合适的微米尺寸填料，则其导热率可以被增至约 2.0W/m-K。然而，通过加入 20-40wt%的本发明的导电性纳米颗粒，则聚合物基质的初始导热率可以增至 0.4-0.6W/m-K，与缺少纳米颗粒的组合物相比增加了 3 倍-5 倍。因此，例如在热界面组合物是 TIM 的情况下，随后将 70-80wt%合适的微米尺寸填料加入到具有纳米颗粒的树脂中得到了具有 4.0-6.0W/m-K 的 TIM，比没有纳米颗粒的 TIM 增加 2 倍-3 倍。为了达到类似的高导热率而单独加入微米-颗粒则会得到以下的组合物，该

组合物非常粘稠的、不容易加工并且当用于制造电子器件(尤其是半导体芯片，包括触发电路/芯片器件(flip/chip device))的时候将不能如所需要的那样流动。此外，高重量百分比装填量(例如 80-90%范围)的导电性纳米颗粒将同样得到导电性的 TIM。另一方面，使用本发明的导电性纳米颗粒提供了增强的导热性而不会显著地将填充树脂的粘度升高至将会具有不足的流动性能而不能在商业上使用的那一点下，同时保持了电绝缘。

在本发明的组合物中，与纳米颗粒相比，微米颗粒大大约 100-5000 倍。因此，本发明的 TIMs 的粘合层的厚度为约 10-约 150 微米，更优选约 20-约 70 微米的范围。

根据本发明，导电性纳米颗粒的导热率通常比非导电性纳米颗粒(涂覆或未涂覆的)的导热率更高，并且比涂覆的纳米颗粒的生产成本更低。在填料与树脂之间很少可能发生相分离，提供了较长的储存寿命和产品稳定性。

为了形成本发明的组合物，将微米尺寸的填料和导电性纳米颗粒与有机基质相结合。为了促进纳米颗粒和微米尺寸的填料与有机基质结合，可以任选地向组合物中加入一种或多种溶剂。合适的溶剂包括，但不限于，异丙醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-甲氧基-2-乙酸丙酯、甲苯、二甲苯、N-甲基吡咯烷酮、二氯苯及其组合。

纳米颗粒和微米尺寸的填料与有机基质结合的方式并不是关键的。

为了除去酸性或碱性的杂质，可以用酸或碱或者用离子交换树脂来处理该组合物。可以有利地使该组合物在约 0.5 托-约 250 托和在约 20℃-约 140℃的温度下经受真空，以基本除去任何的低沸点组分例如溶剂、残余的水，及其组合。结果得到纳米颗粒和微米尺寸的填料在有机基质中的分散体，在这里称为最终分散体或最终组合物。这里将“基本除去低沸点组分”定义为除去了低沸点组分总量的至少约 90%。

纳米颗粒在本发明组合物中的存在还提高了当微米尺寸的填料存在时组合物的稳定性。纳米颗粒阻止或降低了微米尺寸填料沉降的速率，从而降低了在界面材料中形成填料耗尽层的可能性。因此，也可以使用本发明的热界面组合物的导电性纳米颗粒来减缓含有微米尺寸填料的聚合物组合物的相分离。该聚合物组合物通过以下方式形成：提供聚合物基质并且将其与微米尺寸的填料共混以形成聚合物组合物，然后将导电性纳米颗粒与聚合物组合物共混。

本发明的组合物还可以包含其它的附加材料。例如，可以将固化催化剂加入到最终分散体中以促进最终组合物的固化。一般而言，该催化剂为固化组合物总重量的约 10 份/每百万(ppm)至小于约 2%。阳离子固化催化剂的实例包括，但不限于，鎓催化剂(onium catalyst)例如双芳基碘鎓盐(例如双(十二烷基苯基) 碘鎓六氟锑酸盐、(辛氧基苯基苯基) 碘鎓六氟锑酸盐、双芳基碘鎓四(五氟苯基)硼酸盐)、三芳基锍盐，及其组合。自由基固化催化剂的实例包括，但不限于，各种过氧化物(例如过氧苯甲酸叔丁酯)、偶氮化合物(例如 2-2'-偶氮双异丁腈)和硝基氧化物(nitroxide)(例如 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶基氧基(即 4-羟基 TEMPO)。对于可加成固化的硅酮树脂，优选的催化剂是各种第 8-10 族的过渡金属(例如钌、铑、铂)络合物。对于可缩合固化的硅酮，优选的催化剂是有机锡或有机钛络合物。这些催化剂的详细结构是本领域普通技术人员所公知的。

任选地，对于可阳离子固化的聚合物基质而言，可以将有效量的产生自由基化合物作为任选试剂加入。合适的产生自由基化合物包括芳族邻二叔醇(aromatic pinacol)、苯偶姻烷基醚、有机过氧化物及其组合。该产生自由基化合物有助于鎓盐在较低的温度下分解。

对于环氧树脂，可以将硬化剂例如羧酸酐固化剂和含有羟基部分的有机化合物作为任选的试剂与固化催化剂一起加入。在这些情况下，固化催化剂可以选自，但不限于，胺、烷基取代的咪唑、咪唑鎓盐、膦、金属盐、三苯基膦、烷基咪唑、乙酰丙酮化铝及其组合。可以任选地掺入固化剂例如多官能的胺作为交联剂。示例性的胺包括，但不限于，乙二胺、丙二胺、1,2-苯二胺、1,3-苯二胺、1,4-苯二胺，和任何其它含有 2 个或多个氨基的化合物。

对于环氧树脂，示例性的酐固化剂通常包括：甲基六氢邻苯二甲酸酐、1,2-环己烷二羧酸酐、双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧酸酐、甲基双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧酸酐、邻苯二甲酸酐、均苯四酸二酐、六氢邻苯二甲酸酐、十二碳烯基琥珀酸酐、二氯马来酸酐、氯菌酸酐、四氯邻苯二甲酸酐等等。也可以使用包含至少两种酐固化剂的组合。说明性实例描述于“Chemistry and Technology of the Epoxy Resins(环氧树脂的化学性质和技术)” B.Ellis(编辑) Chapman Hall，纽约，1993 和“Epoxy Resin Chemistry and Technology(环氧树脂化学性质和技术”，由 C.A.May，Marcel Dekker 编辑，纽约，第二版，1998

中。

对于可加成固化的硅酮树脂而言，可以掺入交联剂例如含多官能的Si-H的硅酮液体，以使得在最终制剂中Si-H与乙烯基的摩尔比为0.5-5.0，优选为0.9-2.0。

对于可加成固化的硅酮树脂而言，可以任选地包括有抑制剂以改变固化性能(curing profile)并且获得所希望的储存寿命。抑制剂包括，但不限于，膦化合物、胺化合物、异氰脲酸酯、炔基醇、马来酸酯和本领域普通技术人员所公知的任何其它化合物。

也可以将活性有机稀释剂加入总的固化组合物中以降低组合物的粘度。活性稀释剂的实例包括，但不限于，3-乙基-3-羟甲基-氧杂环丁烷、十二烷基缩水甘油醚、4-乙烯基-1-二环氧化环己烷(4-vinyl-1-cyclohexane diepoxide)、二(β-(3,4-环氧基环己基)乙基)四甲基二硅氧烷、各种二烯(例如1,5-己二烯)、链烯烃(例如正辛烯)、苯乙烯系化合物、含丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的化合物(例如甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷)，及其组合。也可以将非活性稀释剂加入组合物以降低制剂的粘度。非活性稀释剂的实例包括，但不限于，低沸点脂族烃(例如辛烷)、甲苯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、1-甲氧基丙基乙酸酯、乙二醇、二甲醚及其组合。

粘合增进剂(adhesion promoter)也可以被加入最终分散体中，并且其包括：三烷氧基有机硅烷(例如γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、双(三甲氧基甲硅烷基丙基)富马酸酯)，其有效量通常可为最终分散体总重量的约0.01wt%-约2wt%。

可以任选地将阻燃剂加入到最终分散体中，其量相对于最终组合物的总量为约0.5wt%-约20wt%。阻燃剂的实例包括：磷酰胺、磷酸三苯酯(TPP)、间苯二酚二磷酸酯(RDP)、双酚-A-二磷酸酯(BPA-DP)、有机膦氧化物、卤代环氧树脂(四溴双酚A)、金属氧化物、金属氢氧化物，及其组合。

也可以将导热率高于有机基质的其它非导电性纳米颗粒与导电性纳米颗粒结合使用以制备本发明的组合物。合适的其它非导电性纳米颗粒包括，但不限于，胶态硅石、多面体低聚硅倍半氧烷(“polyhedral oligomeric silsequioxane, POSS”)、纳米尺寸的金属氧化物(例如氧化铝、二氧化钛、氧化锆)，和纳米尺寸的金属氮化物(例如氮化硼、氮化铝)。在特别有用的实施方案中，其它的纳米颗粒被官能化以增强它们在有机基质中的融合，并

且其包括例如有机官能化的 POSS 材料或胶态硅石。胶态硅石的粒径通常为约 1 纳米("nm")-约 250nm，更通常为约 5nm-约 150nm。

最终组合物可以手工混合或者通过标准的混合装置例如料团混合机、链罐式混合机(chain can mixer)、行星式混合机、双螺杆挤出机、两辊或三辊式磨碎机等混合。组合物的组分的共混可以通过被本领域普通技术人员所使用的任何方法以间歇、连续或半连续的方式进行。

固化工艺可以通过本领域普通技术人员所公知的任何方法来进行。可以通过例如热固化、紫外光固化、微波固化、电子束固化及其组合的这些方法来进行固化。固化通常在约 20℃-约 250℃，更通常为约 20℃-约 150℃的温度下进行。通常在约 1 个大气压("atm")-约 5 吨压力/每平方英寸，更通常约 1 个大气压-约 100 磅/每平方英寸("psi")的压力下进行固化。另外，固化可以通常进行约 30 秒-约 5 小时，更通常约 90 秒-约 60 分钟。任选地，可以将固化的组合物在约 100℃-约 150℃的温度下后固化约 1 小时-约 4 小时。

导电性纳米颗粒的加入被用来提高基础聚合物基质的体积导热率，以在被放置到两个物体之间(尤其是对非导电性应用而言)，例如电子元件的部件之间时提供改进的导热性。另外，本发明的热界面组合物降低了对热流动的界面阻力，而界面阻力固有地存在于传热地任何两个元件之间的表面上。本发明的热界面组合物可用于电子方面的器件例如计算机、半导体或者在元件之间需要传热的任何器件。

在一个实施方案中，电子元件包括了半导体芯片作为发热元件。在这种情况下，发热元件可以是芯片载体、区域阵列封装、芯片刻度封装(chip scale packafe)或者其它的半导体封装结构。在其它实施方案中，半导体芯片本身是发热元件。

可以通过本领域所公知的任何方法来实现本发明的热界面组合物的涂覆。常规的方法包括：丝网印刷、雕版印花(stencil printing)、注射器分布(syringe dispensing)和贴片机(pick and place equipment)。

在另一个方面中，可以将本发明的组合物成型为片材并且切割成任意所希望的形状。在该实施方案中，可以有利地使用该组合物来制造可以位于电子元件之间的预成型的热界面垫(thermal interface pad)。

现在将相对于附图更详细地描述本发明。图 1 是本发明的非导电性

TIM10 的横截面。将该 TIM 放置在电子器件 12 与散热片/散热器 14 之间。该 TIM 材料是聚合物树脂 16 例如环氧基或硅酮基材料，其还含有多个非导电性微米尺寸的颗粒 18 和更小的导电性纳米颗粒 20。粘合层厚度通常为约 10-约 150 微米，优选约 20-约 70 微米的 TIM 填充了任何的空气间隙并且促进了传热。

图 2 是图 1 中所描绘的 TIM 体系的横截面图的放大。该图描绘了两个微米尺寸的填料颗粒 18 和许多导电性纳米颗粒 20。该图突出显示了在一个微米尺寸的填料颗粒 18 与器件表面 12 之间和在两个微米尺寸的填料颗粒之间的界面区域。导电性纳米颗粒存在于这些界面区域以及树脂 16 的大部分区域中。该 TIM 体系重要的热改进是在三个界面区域中的提高的热传导效应：微米尺寸的填料颗粒 18 到电子器件 12 的表面区域；微米尺寸的填料颗粒 18 到微米尺寸的填料颗粒 18 的区域；和微米尺寸的填料颗粒 18 到散热片/散热器 14 的表面的区域(未示出)。

图 3 是 TIM 的放大部分的横截面，其显示出导电性纳米颗粒 20 和它们提高微米尺寸的颗粒 18 对微米尺寸的颗粒 18 的导热性的能力。在一个微米尺寸的颗粒触及到另一个微米尺寸的颗粒或者与另一个微米尺寸的颗粒紧密相邻的区域中，导电性纳米颗粒使得一个微米尺寸的颗粒与另一个热连接。这在微米尺寸的颗粒 18 之间生成了多个热通道，所述热通道与它们之间的直接导热通道平行，并且增加了它们之间的直接导热通道。只要微米尺寸的颗粒是非导电性的，则导电性纳米颗粒将不会产生从器件到基材的导电路径。

然而，尽管理论上可以使纳米颗粒定向形成一长串的导电性纳米颗粒，从而产生穿过 TIM 粘合层的直接电连接，但在实际中 TIM 内的一定数量和尺寸的这些颗粒的结合使得这种定向是不可能的。当考虑到目标 TIM 的厚度(10-150 微米)、TIM 中纳米颗粒的量(约 3-约 50wt%和 1-25%体积%)，和优选的纳米颗粒尺寸(10-100 纳米)时，为了使 TIM 是电中性的，在连续路径中全部接触的一串 200-5000 个导电性纳米颗粒将能够从电子器件 12 的表面延伸到散热片/散热器 14 的表面。正如将容易地被本领域技术人员所理解的那样，尤其是在微米尺寸的非导电性颗粒存在的情况下，导电性纳米颗粒不可能形成连续的电路径，并且因此在电子器件 12 与散热片/散热器 14 之间的电连接，这将必然中断由导电性纳米颗粒形成的短的导电路径，导

致了整个电绝缘连接。

在另一个实施方案中，可以将本发明的组合物作为底层填充材料而用于电子元件中。在该实施方案中，将导电性纳米颗粒加入到也含有非导电性微米尺寸的颗粒的聚合物树脂中，其中所得的基质体系是非导电性的并且用作电子元件用的底层填充材料。该元件使用了焊接球以将元件与印刷电路板电连接。在这种情况下，本发明的组合物的涂覆通常在元件装配到印刷电路板上和焊料回流到印刷电路板之后。作为选择，可以在布置元件之前将底层填充树脂涂覆到板上。在该方法中，当树脂固化时，回流焊料。另一个可供选择的方法涉及到将导热性底层填充树脂涂覆到含有多个电子元件和焊接球阵列的半导体晶片上。在将晶片锯切以使得每一元件分开之后，将元件装配在印刷电路板上。在该方法中，当树脂固化时，回流焊料。

图 4 是借助于热性底层填充材料 36，通过焊接球 32 将发热元件 30 电连接到印刷电路板 34 上的放大部分的横截面，热性底层填充材料 36 密封元件表面 38、板表面 40 和焊接球 32。导热性树脂 16 包含导电性纳米颗粒 20 和非导电性微米尺寸的颗粒 18。该导热性底层填充材料填充了在元件与板之间的 50-500 微米的间隙。

在仍然另一个实施方案中，将导电性纳米颗粒加入到不含微米尺寸的颗粒的聚合物树脂中，其中所得的基质体系是非导电性的，并且该树脂被用电子元件用的底层填充材料，电子元件使用焊接球以将元件与印刷电路板电连接。这些应用包括，但不限于，已经发现微米尺寸或更大的颗粒造成焊接点缺陷的非流动性底层填充应用；对晶片锯切而需要纯的树脂的晶片级底层填充应用；和所得材料的光学性能将抑制微米尺寸颗粒的光子器件的装配。

本发明的用于增强传热的方法包括：将发热元件设置成与包含聚合物基质、至少一种微米尺寸的填料和导电性纳米颗粒的共混物的非导电性热界面组合物接触，和将散热片设置成与该热界面组合物接触。在电子元件是芯片的情况下，将发热元件放置成与印刷电路板接触，并且在元件与印刷电路板的至少一个电触点之间形成电连接。将包含聚合物基质、至少一种微米尺寸的填料和导电性纳米颗粒的共混物的热界面组合物涂覆在元件与印刷电路板之间，以使得该热界面组合物封装至少一个电连接。在选择性实施方案中，用于封装至少一个电连接的热界面组合物包含聚合物基质

和导电性纳米颗粒的共混物。

在另一个实施方案中，用于增强传热的方法包括：将本发明的热界面组合物涂覆到含有多个芯片部位(die site)的半导体晶片上，所述的芯片部位含有多个电触点；然后将至少一个焊接球放置在所述的多个触点上。将该热界面组合物部分固化以使得至少一个焊接球的顶部暴露，之后将晶片锯切成单个的半导体芯片。然后将单个的芯片设置于印刷电路板上，以使得至少一个焊接球对齐，以与印刷电路板的至少一个电触点形成至少一个电连接。然后将元件和板加热以同时将焊接球熔化和将热界面组合物固化，之后将元件和板冷却以将焊接球固化和将热界面组合物定形，以使得该热界面组合物封装至少一个电连接。

尽管已经以典型的实施方案解释和描述了本发明，但并不意味着将其限制于所示出的细节，因为可以作出各种改进和替换而只要不以任何方式偏离本发明的精神。正如此，本领域技术人员可以仅仅采用常规的试验而作出本文中所披露的另一些改进和等价实施方案，并且所有这些改进和等价实施方案被认为处在由下面的权利要求书所定义的披露内容的精神和范围内。

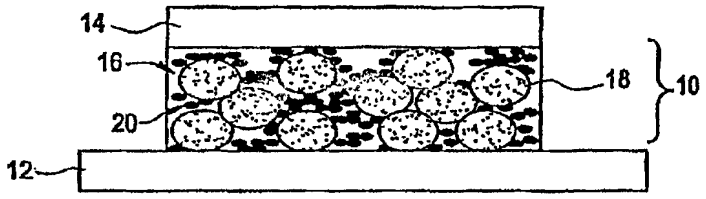

14
16
18
10
20
12

图 1

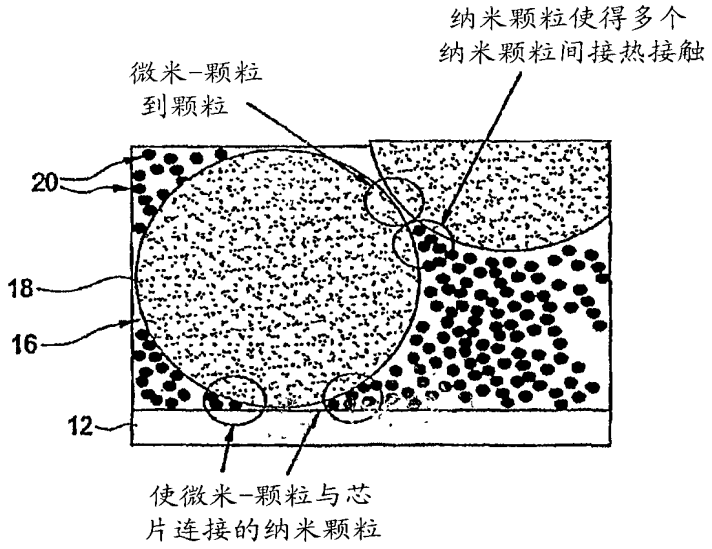

纳米颗粒使得多个
纳米颗粒间接热接触
微米-颗粒
到颗粒
20
18
16
12
使微米-颗粒与芯
片连接的纳米颗粒

图 2

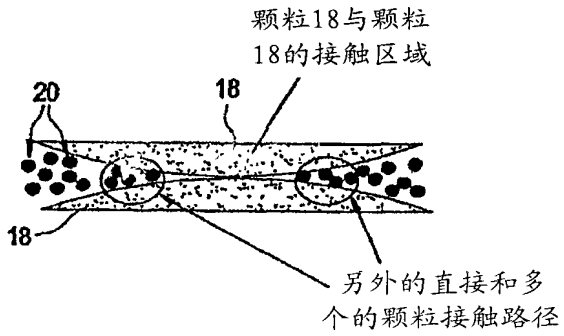

颗粒18与颗粒
18的接触区域
20
18
18
另外的直接和多
个的颗粒接触路径

图 3

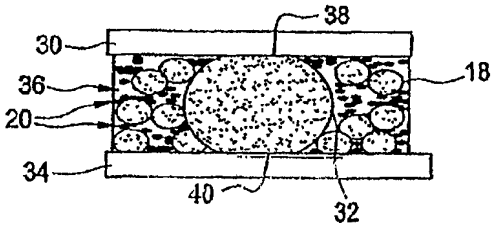

38
30
36
20
34
40
32
18

图 4