



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104396356 B

(45)授权公告日 2017.06.27

(21)申请号 201380034018.7

(22)申请日 2013.03.07

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104396356 A

(43)申请公布日 2015.03.04

(30)优先权数据

61/665,524 2012.06.28 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.12.25

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/029571 2013.03.07

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/003835 EN 2014.01.03

(73)专利权人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 杨瑞 罗慧 卡尔·E·菲舍尔

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 顾晋伟 刘媛

(51)Int.Cl.

H05K 7/20(2006.01)

B32B 27/38(2006.01)

H01L 33/64(2006.01)

审查员 李国强

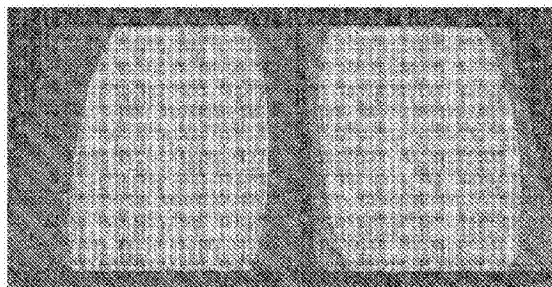
权利要求书1页 说明书13页 附图1页

(54)发明名称

导热基板制品

(57)摘要

本发明公开了导热制品,所述导热制品包括聚合物层,所述聚合物层包含非织造聚合物材料。具体地,本发明公开了柔性导热聚合物层,所述柔性导热聚合物层包含环氧树脂和嵌入所述环氧树脂中的长股线聚合物非织造材料。聚合物非织造材料在约280℃下可以是热稳定的。



1. 一种制品,包括:

柔性导热聚合物层,所述柔性导热聚合物层包含环氧树脂和嵌入所述环氧树脂中的被蚀刻的长股线聚合物非织造材料,其中所述被蚀刻的长股线聚合物非织造材料具有小于 $3\text{g}/\text{m}^2$ 的密度,

其中所述被蚀刻的长股线聚合物非织造材料包括液晶聚合物并且具有允许所述环氧树脂形成从所述柔性导热聚合物层的一个表面至所述柔性导热聚合物层的另一个表面的连续路径的开口,以及

所述制品能够被折叠至 180° 并且展开而不开裂。

2. 根据权利要求1所述的制品,其中所述聚合物非织造材料在约 280°C 下是热稳定的。

3. 根据权利要求1所述的制品,所述制品是独立式的。

4. 根据权利要求1所述的制品,所述制品具有小于约 $50\mu\text{m}$ 的厚度。

5. 根据权利要求1所述的制品,所述制品具有约 $15\mu\text{m}$ 至约 $35\mu\text{m}$ 的厚度。

6. 根据权利要求1所述的制品,其中所述环氧树脂填塞有导热粒子和导电粒子之一或二者。

7. 根据权利要求6所述的制品,其中所述导热粒子具有大于 $10\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 的热导率。

8. 根据权利要求6所述的制品,其中所述粒子具有约 $0.5\mu\text{m}$ 至约 $20\mu\text{m}$ 的最大尺寸。

9. 根据权利要求6所述的制品,其中所述粒子占所述环氧树脂组分的最高至约75重量%。

10. 根据权利要求1所述的制品,其中所述非织造材料为等于或小于约 $50\mu\text{m}$ 厚。

11. 根据权利要求1所述的制品,其中所述非织造材料为等于或小于约 $30\mu\text{m}$ 厚。

12. 根据权利要求1所述的制品,其中所述非织造材料为等于或小于约 $20\mu\text{m}$ 厚。

13. 根据权利要求1所述的制品,其中所述非织造材料为约10微米至约20微米厚。

14. 根据权利要求1所述的制品,其中所述非织造材料选自熔喷非织造材料、纺粘非织造材料和静电纺丝非织造材料。

15. 根据权利要求1所述的制品,还包括位于所述聚合物层的一侧或两侧上的导电层。

16. 根据权利要求15所述的制品,其中所述导电层选自铜、铝以及它们的合金。

17. 根据权利要求1所述的制品,其中所述非织造材料在一个方向上具有10N或更大的拉伸强度。

导热基板制品

技术领域

[0001] 本发明涉及导热基板制品。具体地，它涉及电气或电子制品中的导热层。

背景技术

[0002] 各种电气和电子应用需要除热或者将热传递离开特定设备或位置。导热制品在此类应用中是可用的。一种这样的应用是用于发光二极管(LED)设备中的柔性印刷电路。柔性印刷电路通常包括一侧或两侧常常覆盖导电层的聚合物层。LED可位于柔性印刷电路的导电层或聚合物层上。消散并且去除由LED产生的热是任何LED设备都存在的问题。

发明内容

[0003] 为了解决与诸如LED设备的各种设备相关联的除热问题，本发明的实施例提供薄的结实的柔性聚合物层，该聚合物层可用于形成例如薄的结实的柔性印刷电路。薄的聚合物层有助于使对热传递例如热从聚合物层一侧上的LED传递到聚合物层相对侧上的导热层的阻碍最小化。在至少一个实施例中，聚合物层包括导热填料，该导热填料进一步帮助通过聚合物层的热传递。

[0004] 在一些情况下，可希望具有导电并且导热的薄的结实的柔性聚合物层。在至少一个实施例中，聚合物层包括导电填料，该导电填料也可以是导热的。

[0005] 在一些情况下，可希望具有可经受得住无铅焊料流动工艺的聚合物层，该工艺可使聚合物层经受大于约280℃的温度，持续至少90秒。

[0006] 本发明的一个实施例的特征是包含柔性导热聚合物层的制品，该柔性导热聚合物层包含环氧树脂和嵌入环氧树脂的长股线聚合物非织造材料。在至少一个实施例中，聚合物非织造材料可在没有熔融并且优选没有改变任何特性的情况下耐受至少约280℃的温度持续至少90秒。

[0007] 本发明的至少一个实施例的优点是它具有约1 Ω或更小的电阻。

[0008] 本发明的至少一个实施例的优点是它适于作为使电气或电子部件接地以及消散热的装置。

[0009] 本发明的至少一个实施例的优点是它适用于静电放电消散。

[0010] 本发明的至少一个实施例的优点是它提供结实的柔性聚合物层，该聚合物层适用于经受双面铜图案化蚀刻工艺的覆铜层压结构。能够同时蚀刻两个铜层而不是一次蚀刻一个铜层，使得能够降低工艺成本。

[0011] 本发明的至少一个实施例的另一个优点是非织造材料的存在允许更薄的聚合物层，因为非织造材料的强度使聚合物层能够自支承，即使环氧树脂涂层是薄的。

[0012] 在本专利申请中：

[0013] “自支承”是指这样的材料膜、材料片或材料层，这种材料膜、材料片或材料层具有足够的结构完整性，使得其能够在无需单独的支承层的情况下被处理和/或经受标准制造工艺；

[0014] “长股线非织造材料”是指其中股线的平均长度等于或大于约100 μm 的非织造材料；

[0015] “高温”是指具有大于约280 $^{\circ}\text{C}$ 、优选大于约300 $^{\circ}\text{C}$ 、更优选大于约320 $^{\circ}\text{C}$ 、并且最优选大于约330 $^{\circ}\text{C}$ 的熔体温度。

[0016] 从以下附图、具体实施方式和权利要求中，本发明的其它特征和优点将显而易见。

[0017] 附图

[0018] 图1至图3为本发明的聚合物层(右侧)和对比样本(左侧)的数字图像，示出了对被弯曲到180 $^{\circ}$ 的样本的效应。

具体实施方式

[0019] 本发明的至少一个实施例提供了聚合物层，该聚合物层包含带环氧树脂涂层的非织造聚合物材料，其中非织造材料基本上嵌入环氧树脂中。本发明的聚合物层的实施例可适用于多种电气或电子应用中，其中希望具有柔性自支承的导热(并且任选地导电)层。例如，本发明的聚合物层的实施例可适用于一个金属层或两个金属层(即两侧的)的柔性印刷电路中。本发明的仅聚合物层的实施例和本发明的柔性印刷电路的实施例可适用于LED设备以及其它应用中。

[0020] 为了产生带环氧树脂涂层的非织造聚合物材料，可将环氧树脂组合物涂覆到非织造材料上。合适的环氧树脂组合物可由可热固化的环氧树脂制成。环氧树脂组合物这个术语将一般用来指未固化的组合物。示例性环氧树脂组合物包括一种或多种芳族聚环氧化合物以及一种或多种9,9-双(氨基苯基)芴固化剂。合适的芳族聚环氧化合物包括多元酚的聚缩水甘油醚和环氧树脂，其可以商品名EPON 1001F和EPON 1050购自德克萨斯州休斯顿的壳牌化学公司(Shell Chemical Company, Houston, Tex.)。其它合适的树脂包括双酚A的二缩水甘油醚和酚醛环氧树脂的共混物，例如基于树脂的总重量计，75重量%至90重量%的EPON 1001F和25重量%至10重量%的EPON 1050F。用于环氧树脂组合物的合适的固化剂包括但不限于二(4-氨基苯基)砒和9,9-双(氨基苯基)芴，如美国专利4,684,678中所述。

[0021] 环氧树脂可在将其应用至非织造材料时固化，但是也可保持非固化状态。它可随后固化，例如当它被掺入到结构或设备中时。固化环氧树脂通常将致使它附着到相邻材料。

[0022] 在本发明的至少一个实施例中，用导热粒子填塞聚合物层的环氧树脂，以增加聚合物层的热导率。合适的导热粒子包括但不限于氧化铝、氮化铝、氢氧化铝和氮化硼。在至少一个实施例中，导热粒子具有大于10W/m $\cdot$ K的热导率。

[0023] 添加到环氧树脂的导热粒子的类型和量将影响所得的聚合物层的热导率。在一些实施例中，本发明的至少一些实施例的聚合物材料的热导率为大于约0.5W/m $\cdot$ K，优选大于约1.0W/m $\cdot$ K，更优选大于约1.3W/m $\cdot$ K，并且最优选大于约1.6W/m $\cdot$ K。

[0024] 在本发明的至少一个实施例中，用导电粒子填塞该层的环氧树脂以提供电导率。在大多数情况下，导电粒子也是导热的并且将增加该层的热导率。合适的导电粒子的非限制性实例包括但不限于：各种类型的碳，诸如碳粒子，例如炭黑、碳纳米管、石墨烯等等；金属和金属粉末，诸如铜、铝、金、银、铬、钯、镍以及它们的合金；具有导电涂层的绝缘粒子，诸如带金属(或金属合金)涂层的玻璃珠，例如带银涂层的玻璃珠等等。在本发明的至少一个实施例中，用导热粒子和导电粒子两者填塞聚合物层的环氧树脂。

[0025] 添加到环氧树脂的导电粒子的类型和量将影响所得的聚合物层的电导率和电阻。在一些实施例中,例如具有带银涂层的玻璃珠的那些,电阻为 $1\ \Omega$ 或更小。这些实施例可良好地适用于其中需要高度导电材料的应用。在一些实施例中,例如具有碳粒子的那些,电阻为约 $100\ \Omega$ 或更小。这些实施例可良好地适用于其中不期望高度导电材料的应用。例如,载有电子部件的基板优选具有一定的导电性,以便消散静电导电电荷,但所具有的导电性不足以使电荷传输至电子设备。

[0026] 在本发明的至少一个实施例中,导热和/或导电粒子占环氧树脂的最高至约75重量%。粒子的形状(这可影响粒子在处理期间的流动能力)和密度影响任何指定实施例的优选重量%。

[0027] 粒子可以为任何形状,并且可以是规则或不规则形状的。示例性形状包括球形、小板形、立方体形、针状、扁圆形、扁球体形、棱锥形、棱柱形、片状、杆状、板状、纤维状、薄片形、须状以及它们的混合物。合适的粒度,例如直径或最大尺寸(即,任何特定形状的最大尺寸,例如长度、宽度、厚度),可具有约100nm至约500nm的下限范围和约2微米(μm)至约20 μm 的上限范围。在至少一个实施例中,球形粒子具有约0.5 μm 至约3 μm 的直径。在至少一个实施例中,球形粒子具有在约0.5 μm 至约3 μm 的范围内的平均直径。在至少一个实施例中,粒子具有约0.5 μm 至约20 μm 的最大尺寸。在至少一些实施例中,优选具有一定范围的粒度,因为与仅使用较大尺寸的粒子时相比,这样可添加更多粒子。通常,粒子具有允许至少两至三个粒子在聚合物层厚度内垂直堆叠的尺寸。

[0028] 一般来讲,已知的是,为了实现具有高热导率的基于树脂的层,可能需要高填充水平的导热粒子。然而,这可使得基于树脂的材料非常易碎。如果它是易碎的,那么基于树脂的层不能承受作为自支承层被加工。例如,对于两金属层结构,如果基于树脂的层是易碎的并且两个金属层均待图案化蚀刻,那么一次仅蚀刻一个层以使得基于树脂的层总是支承在至少一侧上是必要的。例如,在蚀刻第一金属层后,将支承层应用到经过蚀刻的金属层上方,然后蚀刻另一个金属层。

[0029] 本发明的实施例通过将聚合物非织造材料添加至基于树脂的层改善了所得的层的强度,从而克服了脆性问题。本发明的至少一个实施例提供了柔性并且稳固的聚合物层。即使非织造材料和环氧树脂各自通过自身不是自支承的,但是当组合时它们可产生自支承层。图1至图3中示出了相比于带环氧树脂涂层的玻璃纤维聚合物层的本发明的至少一些实施例的强度和柔性。图1并排示出了对比性带环氧树脂涂层的玻璃材料(左侧)和本发明的带环氧树脂涂层的非织造材料(右侧)的实例。如图2所示,将两个样本都折叠至 180° 的角度。如图3中可以看出,当展开样本时,本发明的带环氧树脂涂层的非织造材料保持完整,而对比性带环氧树脂涂层的玻璃材料已沿着折叠线开裂。在本发明的至少一个实施例中,如果需要,这种强度和柔性允许同时蚀刻聚合物层两侧上的金属层。这使得更快和更有效的制造工艺成为可能。

[0030] 合适的非织造材料可由能够成型为长股线非织造材料的任何材料制成。在一些实施例中,优选可成型为长股线的高温非织造材料的材料。此类材料包括但不限于液晶聚合物(LCP),其可形成高温非织造材料。合适的非织造材料还可由耐较低温度的材料制成,或通过将LCP与耐较低温度的材料组合制成。此类材料包括尼龙、聚酯、聚苯乙烯、聚丙烯腈、聚丙烯、聚偏二氟乙烯(PVDF)和杂化材料,诸如聚(醚砜)-聚偏二氟乙烯(PES-PVDF)、聚醚

酰亚胺-聚偏二氟乙烯 (PEI-PVDF)、聚丙烯腈-聚偏二氟乙烯 (PAN-PVDF)、乙烯三氟氯乙烯 (ECTFE)、以及它们的组合。在一些实施例中,这些耐较低温度的材料可以以最高至约20重量%至约25重量%的量与LCP混合。非织造材料可具有任何合适的长股线形式,诸如但不限于熔喷非织造材料、纺粘非织造材料和静电纺丝非织造材料。可向非织造材料的前体材料中添加各种添加剂,以影响非织造材料的某些特性,例如电性能、机械性能、化学性能和热性能。

[0031] 在一些实施例中,用于制造非织造材料的前体材料可包含交联剂,使得非织造材料中的纤维可在非织造材料形成后被交联。合适的交联剂可为热交联剂、电子束交联剂和UV交联剂,并且包括但不限于氰尿酸三烯丙酯(triallylcyanurate)和异氰尿酸三烯丙酯(triallylisocyanurate)。交联剂可以任何合适的量通常为约2重量%至约3重量%添加。交联非织造材料可改善诸如热稳定性、耐溶剂性和耐久性的性能。

[0032] 虽然非织造材料本身可具有低热导率,但是因为它具有开口,这些开口允许聚合物层的环氧树脂材料(其可堵塞有可导热和/或导电的传导粒子)形成从聚合物层的一个表面至另一个表面的连续路径,所以在至少一些实施例中,与不具有非织造材料的环氧树脂相比,该非织造材料并不降低聚合物层的热导率。此外,代替或除了用导电粒子堵塞环氧树脂之外,在本发明的一些实施例中,非织造材料中的纤维还可堵塞有导电粒子,即,导电粒子嵌入非织造材料的纤维中,以增加聚合物层的导电性。可将粒子堵塞在用于形成非织造纤维的熔融材料中,但是这并不是优选的,因为这可能产生弱纤维。在非织造材料形成后,例如通过溶剂涂覆、粉末涂覆或溅射涂覆来施加粒子。合适的导电粒子包括以上所述的相同粒子,这些粒子可被添加至环氧树脂组合物。可使用适于提供聚合物层的期望特性的量的导电粒子来堵塞非织造材料。在至少一个实施例中,以最高至用于形成非织造材料的前体材料的约30重量%的量堵塞粒子。

[0033] 可向用于形成非织造材料的前体材料中添加其它材料,以改变其它性能。例如,可添加二氧化硅来改变非织造材料的机械性能。

[0034] 优选的是,非织造材料是薄的,例如小于约50 μm 厚。在至少一个实施例中,非织造材料为等于或小于约30 μm 厚。在至少一个实施例中,非织造材料为等于或小于约20 μm 厚。在一些实施例中,非织造材料为约10 μm 至约20 μm 厚。在本发明的至少一个实施例中,非织造材料具有小于约7g/m²的密度。在本发明的至少一个实施例中,非织造材料具有小于约3g/m²的密度。在本发明的至少一个实施例中,非织造材料在至少一个方向上例如沿材料的长度或宽度具有10N或更高的拉伸强度。

[0035] 为了提供更薄的非织造材料,非织造材料可被蚀刻。例如,可通过使用诸如美国专利No.7,348,045中所述的强碱性蚀刻溶液以与LCP膜类似的方式对LCP非织造材料进行蚀刻。强碱性蚀刻溶液包含碱金属盐和任选地增溶剂。单独的碱金属盐溶液可用作聚酰亚胺的蚀刻溶液,但是当蚀刻诸如LCP的材料时蚀刻速率低。然而,当增溶剂与碱金属盐蚀刻剂结合时,其可用于有效地蚀刻在聚合物主链中具有羧酸酯单元的聚酰亚胺共聚合物和LCP。

[0036] 适用于蚀刻溶液中的水溶性盐包括例如氢氧化钾(KOH)、氢氧化钠(NaOH)、取代的氢氧化铵诸如四甲基氢氧化铵和氢氧化铵、或它们的混合物。可用的碱性蚀刻溶液包含碱金属盐的水溶液,所述碱金属盐包括碱金属氢氧化物,尤其是氢氧化钾,以及它们与胺的混合物,如美国专利No.6,611,046B1和No.6,403,211B1中所述。蚀刻溶液的可用浓度根据待

蚀刻膜的厚度而变。用于蚀刻LCP的合适的盐的典型可用浓度范围具有约30重量%至40重量%的下限范围和约50重量%至约55重量%的上限范围。合适的增溶剂的典型可用浓度具有约10重量%至约15重量%的下限范围和约30重量%至约35重量%的上限范围。对于产生强碱性溶液,KOH与增溶剂一起使用是优选的,因为包含KOH的蚀刻溶液具有较高的蚀刻速率。在蚀刻期间,蚀刻溶液的温度通常为约50℃ (122°F) 至约120℃ (248°F),优选地为约70℃ (160°F) 至约95℃ (200°F)。

[0037] 通常,蚀刻溶液中的增溶剂为胺化合物,优选地为链烷醇胺。用于根据本发明的蚀刻溶液的增溶剂可选自:胺,包括乙二胺、丙二胺、乙胺、甲基乙胺;以及链烷醇胺,诸如乙醇胺、二乙醇胺、丙醇胺等等。包含胺增溶剂的蚀刻溶液在以上提及的百分比范围内可最有效地工作。这使人想到,可能存在用于蚀刻液晶聚合物时起作用的双重机制,即,胺在水溶液中碱金属盐的有限浓度范围内最有效地起到用于液晶聚合物的增溶剂的作用。

[0038] 在至少一个实施例中,通过使用纳米纤维形成非织造材料来将非织造材料制得较薄,即非织造材料中的纤维具有在纳米范围内的直径,即,小于一微米,并且通常为约20纳米至约500纳米。纳米纤维非织造材料可使用与形成其它非织造材料所用材料相同的材料制成。在至少一个实施例中,由于其如此小,与具有较大直径纤维的相同厚度的非织造材料相比之下,使用纳米纤维的步骤允许具有多层纤维的薄的非织造材料。在一些实施例中,纳米纤维可提供更均匀和/或更密集的纤维基质。纳米纤维和纳米纤维非织造材料可通过任何合适的方法制成,通常为静电纺丝法。纳米纤维、纳米纤维网或材料和静电纺丝更详细地描述于以下文献中:“聚合物纳米纤维和纳米纤维网:一类新的非织造布”,Timothy Grafe等人,发表于INTC 2002:国际非织造技术会议(INDA-TAPPI联合会议),乔治亚州亚特兰大,2002年9月24-26日(“Polymeric Nanofibers and Nanofiber Webs:A New Class of Nonwovens,”Timothy Grafe,et al.,presented at INTC 2002:International Nonwovens Technical Conference (Joint INDA-TAPPI Conference),Atlanta,Georgia, September 24-26,2002)。

[0039] 一种用于制造本发明的制品的方法包括首先提供合适的非织造材料并且用环氧树脂组合物涂覆该材料,使得非织造材料嵌入固化的环氧树脂材料中。环氧树脂层可为足够薄的,使得非织造材料的部分暴露在固化的环氧树脂组合物的表面处,但是在本发明的至少一些实施例中,环氧树脂组合物完全覆盖非织造材料。希望使环氧树脂组合物填充非织造材料内的所有孔和空隙。因此,通常优选的是,提供组合物的相对精确的施加,诸如使用狭缝模,将组合物保持在合适的粘度下,控制线速度和干燥速度并且使用轧辊或其它装置将环氧树脂组合物压制到非织造材料的孔中。所得的制品优选地为自支承片材。环氧树脂在其施加后可部分或完全固化。使用这种方法,只要带环氧树脂涂层的非织造材料是自支承的,非织造材料/层就不需要独立地为自支承的。非织造材料可在片材或膜上形成,或由片材或膜支承,然后用环氧树脂材料涂覆。

[0040] 形成自支承的带环氧树脂涂层的非织造聚合物材料之后,可使用卷对卷处理通过以层合工艺在第一金属层与第二金属层之间进料带环氧树脂涂层的非织造材料来制备本发明的覆金属制品。金属层可或不单独地涂覆有环氧树脂。然后可在足以固化环氧树脂组合物的时间和温度下加热所得的层合体。

[0041] 另一种用于制造本发明的覆金属制品的方法包括提供第一金属层和第二金属层,

每个金属层具有两个反向的主表面。金属层可为任何合适的材料,诸如铜或铝。然后可将环氧树脂组合物涂覆到金属层中的每一个的第一主表面上。然后可将两个金属层层压在一起,其中它们的带环氧树脂涂层侧面向彼此并且在金属层的带环氧树脂涂层的主表面之间具有非织造层。如果以卷对卷处理来进行这种制造方法,那么非织造层通常需要在起初为自支承的,以使它耐受在层压过程期间施加的张力。由于层被层压在一起,环氧树脂填充非织造材料中的孔,使得环氧树脂和非织造材料基本上形成单层。可控制涂覆在金属层表面上的环氧树脂的量、层压压力以及非织造材料的厚度,使得非织造材料接触或不接触金属层之一或二者的第一主表面。然后可在足以固化环氧树脂组合物的时间和温度下加热所得的层合体。

[0042] 在制造覆金属制品时,如果金属在与环氧树脂组合物接触时足够软或在层压和/或固化期间变得柔软,那么可增强聚合物层与金属层的粘附性;即,金属薄片在它接触环氧树脂组合物之前被退火或在后续处理期间变成经过退火的。退火可通过在涂覆步骤之前加热金属层来实现,或者如果金属退火温度处于或低于环氧树脂组合物的固化温度,那么可由于固化或干燥步骤而实现退火。优选使用所具有的退火温度低于发生固化时的温度的金属层。退火条件将根据所用金属层而不同。通常,就铜而言,在所述工艺中的这些阶段中的任一阶段,使用10g负载,金属层获得小于约75kg/mm²的维氏硬度。铜达到此硬度的典型温度范围为约100℃至约180℃,更典型地为约120℃至约160℃。

[0043] 在至少一个实施例中,可仅包含带环氧树脂涂层的非织造聚合物层的最终制品的厚度为小于约50μm。在至少一个实施例中,厚度为小于约30μm。在至少一个实施例中,厚度为小于约20μm。在至少一个实施例中,厚度为约15μm至约80μm。在至少一个实施例中,厚度为约15μm至约60μm。在至少一个实施例中,厚度为约15μm至约35μm。

[0044] 在至少一个实施例中,最终制品的厚度为小于约50μm,该最终制品可在两个导电层之间包括带环氧树脂涂层的非织造聚合物层。在至少一个实施例中,厚度为约15μm至约80μm。在至少一个实施例中,厚度为约15μm至约60μm。在至少一个实施例中,厚度为约15μm至约35μm。

[0045] 尽管本发明的覆金属制品可按其制成的原样起作用,但是该制品也可被图案化,例如以形成分立的岛状物,或者移除一些区域的材料,例如以为LED提供接触焊盘。可采用本领域已知的任何合适的图案形成技术。图案化的制品可被用作电路制品本身或用作电路制品中的部件。术语“导电迹线”是指设计用于载流的导电材料的条带或图案。用于导电迹线的合适的材料包括铜、铝、锡、焊料、银糊剂、金以及它们的组合。

[0046] 本发明的覆金属制品的实施例还可包括一个或多个另外的层,例如热界面材料(TIM)或散热片。TIM可包含粘合剂,该粘合剂将诸如铜或铝箔或刚性基板的散热片附接到制品。

[0047] 本发明的制品的实施例可包括附加层,以将其准备用于印刷电路板(PCB)或柔性电路中。所述附加层可为刚性或柔性的。示例性刚性层包括玻璃纤维/环氧树脂复合材料(可以商品名PCL-FR-226购自新罕布什尔州富兰克林的宝利德公司(Polyclad, Franklin, N.H.))、陶瓷、金属或它们的组合。示例性柔性层包括环氧树脂膜诸如聚酰亚胺或聚酯、金属箔、或它们的组合。聚酰亚胺可以商品名KAPTON购自杜邦公司(DuPont),聚酯可以商品名SCOTCHPAR购自明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul, Minn.)。这些附加层也

可包含位于层顶部上或嵌入层内的导电迹线。

[0048] 本发明的实施例还包括电气设备,该电气设备包括本发明的制品,在PCB的电路或柔性电路中起作用。示例性电气设备包括蜂窝电话、电话、传真机、计算机、打印机、传呼机以及本领域技术人员所认知的其它设备。

[0049] 本发明的实施例还包括组件,在该组件中,本发明的未固化制品被放置在诸如金属框架的结构与诸如电子设备的设备之间,并且随后固化,以同时将该设备附着到该结构并且为该设备提供接地路径。

[0050] 实例

[0051] 以下实例说明了本发明,但这些实例中列举的特定材料及其用量以及其它条件和细节不应当解释为是对本发明的不当限制。

[0052] 材料

[0053] • 环氧树脂:EPON 1001F;EPON 1050,德克萨斯州休斯顿的壳牌化学公司(Shell Chemical Company,Houston,Texas)

[0054] • 4-氨基苯基砒(DDS):97%纯度,西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich)

[0055] • 氮化铝(AlN):粒度:1 μ m,德山美国公司(Tokuyama America,Inc.)

[0056] • 氮化硼(BN):粒度:1 μ m,西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich)

[0057] • 溶剂:甲基乙基酮(MEK)

[0058] • LCP(液晶聚合物)非织造材料:MBBK6CZS0,基重:6g/m²(gsm),可乐丽美国公司(Kuraray America,Inc.)

[0059] • 玻璃纤维非织造材料:基重:4.5g/m²(gsm),纽约州纽堡的TFP公司(Technical Fibre Products,Newburgh,NY)

[0060] • 芳族聚酰胺-PET(聚对苯二甲酸乙二酯)非织造材料:基重:12g/m²(gsm),明尼苏达州圣保罗的3M公司电气市场部(Electrical Markets Division,3M Company,St.Paul,MN)

[0061] • 铜箔:35 μ m厚(1oz)电沉积的(ED)铜箔,南卡罗来纳州卡姆登的橡木三井公司(Oak Mitsui,Camden,SC)

[0062] • PET(聚对苯二甲酸乙二酯)衬片:厚度:25.4 μ m(1密耳),南卡罗来纳州格里尔的三菱聚酯薄膜公司(Mitsubishi Polyester Film,Greer,SC)

[0063] • 炭黑:ENSACO 250G导电性碳黑粉末,瑞士博迪奥的特密高有限公司(TIMCAL Ltd.,Bodio,Switzerland)

[0064] • 带银涂层的玻璃珠:TP12S16(12 μ m直径)(开发阶段产品),宾夕法尼亚州马尔文的波特工业有限责任公司(Potters Industries LLC,Malvern,PA)

[0065] • 分散剂:SOLSPERSE 76500,50%活性聚合物分散剂的乙酸正丁酯溶液,英国曼切斯特布莱克利的路博润有限公司(Lubrizol Ltd.,Blackley,Manchester,UK)

[0066] 设备

[0067] • 混合:SpeedMixer DAC 150FVZ,南卡罗来纳州兰德隆的夫拉克泰克公司(FlackTek,Inc.,Landrum,SC)

[0068] • 层压:标准轧辊层压机

[0069] • 固化:标准烘箱

[0070] • 热导率测试:改进的ASTM D5470-06热流量计:用六个均匀间隔开的热电偶测量直径为2英寸并且长度为约3英寸的热仪表棒和冷仪表棒,这些热电偶中的第一个远离棒之间的界面5.0mm。这些棒由黄铜构造,具有130W/m·K的基准热导率。仪表棒的接触操作面的平行度为在约5μm内,并且测试期间样本上的力为约120N。在测试期间,通过具有2μm的标称精度的数字位移转导物测量样本的厚度。

[0071] • 电阻测试:具有LD3测试固定装置和电缆的QuadTech 7600Plus LCR仪表,马萨诸塞州马尔伯勒的阔德泰科公司(QuadTech, Inc., Marlborough, MA),测量范围为000.0001mΩ至99.99999MΩ。

[0072] 热导率测试

[0073] 在测试每个样本之前,将仪表棒放置成与界面流体(水)接触以消除热接触电阻。当仪表棒达到平衡时,将数字位移转导物归零,并且将样本放置在打开的仪表棒之间。将少量的界面流体放置在样本的每个侧面上以消除热接触电阻。闭合仪表棒并且施加法向力。在整个测试持续时间期间,通常为约30分钟,对通过仪表棒的热流和样本的厚度进行测量。通常在约10分钟内达到平衡。

[0074] 使用下式,由样本厚度(L)、仪表棒的热导率($k_{\text{仪表}}$)、仪表棒中的温度梯度(dt/dx)以及样本上的外推温差(T_u-T_l)计算每个样本的热导率 $k_{\text{样本}}$:

[0075]
$$k_{\text{样本}} = \frac{k_{\text{仪表}} \cdot \left(\frac{dt}{dx} \right)}{(T_u - T_l)/L}$$

[0076] 电阻测试

[0077] 在LCR仪表上选择选择电阻测量Rp。该选择提供了电阻值的读出。在LCR仪表上将频率选择为1000Hz。将样本放置在测试固定装置中。读出电阻值。如果需要,可使用下式,使用该电阻值来计算样本材料的电阻率 ρ :

[0078]
$$\rho = R_p \cdot A / t$$

[0079] 其中Rp为样本的电阻(以Ω为单位测量),A为样本的有效面积(以cm²为单位测量),并且t为在测试固定装置的电极之间的间距(以cm为单位测量)。

[0080] 实例1

[0081] 步骤1:对于四个样本中的每一个,根据表1,将预先确定的量的材料添加至烧杯。

[0082] 表1

[0083]

材料	样本1a	样本1b	样本1c	样本1d
MEK	80g	80g	80g	80g
EPON 1001F	32g	32g	32g	32g
EPON 1050	8g	8g	8g	8g
DDS	6.5g	6.5g	6.5g	6.5g
BN	9g	24g	32g	0g

[0084] 步骤2:使用高速混合器,将材料混合10分钟,从而得到均匀分布的涂料溶液。

[0085] 步骤3:将LCP(液晶聚合物)非织造材料(纤维网)靠着PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)衬片放置,并且将涂料溶液涂覆到非织造材料中,由此衬片用作涂料溶液的止挡件。将带涂

层的非织造材料风干过夜,从而在去除衬片后得到具有50 μ m厚度的干膜。

[0086] 步骤4:使用轧辊层压机,在163 $^{\circ}$ C的温度、0.9米/分钟的线速度下,将50 μ m厚的干膜层压在两个铜箔之间。

[0087] 步骤5:使用烘箱,将层合结构在190 $^{\circ}$ C下在空气中固化4小时,以形成两金属层的层合体。

[0088] 步骤6:在热导率测试下,该两金属层的层合体的四个样本各自经受如上所述的热导率测试。结果提供于表2中。

[0089] 表2

[0090]

	样本1a	样本1b	样本1c	样本1d
热导率 [W/m $\cdot$ K]	0.54	0.66	0.78	0.30

[0091] 实例2

[0092] 步骤1:对于四个样本中的每一个,根据表3,将预先确定的量的材料添加至烧杯。

[0093] 表3

[0094]

材料	样本2a	样本2b	样本2c	样本2d
MEK	80g	80g	80g	80g
EPON 1001F	32g	32g	32g	32g
EPON 1050	8g	8g	8g	8g
DDS	6.5g	6.5g	6.5g	6.5g
AIN	48g	57g	70g	100g

[0095] 步骤2:使用高速混合器,将材料混合10分钟,从而得到均匀分布的涂料溶液。

[0096] 步骤3:将LCP(液晶聚合物)非织造材料(纤维网)靠着PET(聚对苯二甲酸乙二酯)衬片放置,并且将涂料溶液涂覆到非织造材料中,由此衬片用作涂料溶液的止挡件。将带涂层的非织造材料风干过夜,从而在去除衬片后得到具有50 μ m厚度的干膜。

[0097] 步骤4:使用轧辊层压机,在163 $^{\circ}$ C的温度、0.9米/分钟的线速度下,将50 μ m厚的干膜层压在两个铜箔之间。

[0098] 步骤5:使用烘箱,将层合结构在190 $^{\circ}$ C下在空气中固化4小时,以形成两金属层的层合体。

[0099] 步骤6:在热导率测试下,该两金属层的层合体的四个样本各自经受如上所述的热导率测试。结果提供于表4中。

[0100] 表4

[0101]

	样本2a	样本2b	样本2c	样本2d
热导率 [W/m $\cdot$ K]	0.76	0.88	0.96	1.53

[0102] 实例3

[0103] 步骤1:对于四个样本中的每一个,根据表5,将预先确定的量的材料添加至烧杯。

[0104] 表5

[0105]

材料	样本3a	样本3b	样本3c	样本3d
MEK	80g	80g	80g	80g
EPON 1001F	32g	32g	32g	32g
EPON 1050	8g	8g	8g	8g
DDS	6.5g	6.5g	6.5g	6.5g
AIN	18g	25g	32g	41g
BN	18g	11g	14g	14g

[0106] 步骤2:使用高速混合器,将材料混合10分钟,从而得到均匀分布的涂料溶液。

[0107] 步骤3:将LCP(液晶聚合物)非织造材料(纤维网)靠着PET(聚对苯二甲酸乙二酯)衬片放置,并且将涂料溶液涂覆到非织造材料中,由此衬片用作涂料溶液的止挡件。将带涂层的非织造材料风干过夜,从而在去除衬片后得到具有50 μ m厚度的干膜。

[0108] 步骤4:使用轧辊层压机,在163 $^{\circ}$ C的温度、0.9米/分钟的线速度下,将50 μ m厚的干膜层压在两个铜箔之间。

[0109] 步骤5:使用烘箱,将层合结构在190 $^{\circ}$ C下在空气中固化4、时,以形成两金属层的层合体。

[0110] 步骤6:在热导率测试下,该两金属层的层合体的四个样本各自经受如上所述的热导率测试。结果提供于表6中。

[0111] 表6

[0112]

	样本3a	样本3b	样本3c	样本3d
热导率 [W/m $\cdot$ K]	0.73	0.78	0.78	0.78

[0113] 实例4

[0114] 步骤1:根据表7,将预先确定的量的材料添加至烧杯。

[0115] 表7

[0116]

材料	样本4
MEK	80g
EPON 1001F	32g
EPON 1050	8g
DDS	6.5g
AIN	100g

[0117] 步骤2:使用高速混合器,将材料混合10分钟,从而得到均匀分布的涂料溶液。

[0118] 步骤3:将玻璃纤维非织造材料(纤维网)靠着PET(聚对苯二甲酸乙二酯)衬片放置,并且将涂料溶液涂覆到非织造材料中,由此衬片用作涂料溶液的止挡件。将带涂层的非织造材料风干过夜,在去除衬片后得到具有70 μ m厚度的干膜。

[0119] 步骤4:使用轧辊层压机,在163 $^{\circ}$ C的温度、0.9米/分钟的线速度下,将70 μ m厚的干膜层压在两个铜箔之间。

[0120] 步骤5:使用烘箱,将层合结构在190 $^{\circ}$ C下在空气中固化4小时,以形成两金属层的

层合体。

[0121] 步骤6:在热导率测试下,该两金属层的层合体的样本经受如上所述的热导率测试。结果提供于表8中。

[0122] 表8

[0123]

	样本4
热导率 [W/m • K]	1.66

[0124] 实例5

[0125] 步骤1:根据表9,将预先确定的量的材料添加至烧杯。

[0126] 表9

[0127]

材料	样本5
MEK	80g
EPON 1001F	32g
EPON 1050	8g
DDS	6.5g
AIN	100g

[0128] 步骤2:使用高速混合器,将材料混合10分钟,从而得到均匀分布的涂料溶液。

[0129] 步骤3:将芳族聚酰胺-PET(聚对苯二甲酸乙二酯)非织造材料(纤维网)靠着PET(聚对苯二甲酸乙二酯)衬片放置,并且将涂料溶液涂覆到非织造材料中,由此衬片用作涂料溶液的止挡件。将带涂层的非织造材料风干过夜,在去除衬片后得到具有70μm厚度的干膜。

[0130] 步骤4:使用轧辊层压机,在163℃的温度、0.9米/分钟的线速度下,将70μm厚的干膜层压在两个铜箔之间。

[0131] 步骤5:使用烘箱,将层合结构在190℃下在空气中固化4小时,以形成两金属层的层合体。

[0132] 步骤6:在热导率测试下,该两金属层的层合体的样本经受如上所述的热导率测试。结果提供于表10中。

[0133] 表10

[0134]

	样本5
热导率 [W/m • K]	1.00

[0135] 实例6

[0136] 步骤1:根据表11,将预先确定的量的材料添加至烧杯。

[0137] 表11

[0138]

材料	样本6
EPON 1001F	12.7g
EPON 1540	3.17g

MEK	27.8g
SOLSPERSE 76500	1.8g
DDS	2.6g
ENSACO 250G	6.2g

[0139] 步骤2:使用速度为33000RPM的高速混合器,将材料混合5分钟,从而得到均匀分布的涂料溶液。

[0140] 步骤3:将LCP(液晶聚合物)非织造材料(纤维网)靠着PET(聚对苯二甲酸乙二酯)衬片放置,并且将涂料溶液涂覆到非织造材料中,由此衬片用作涂料溶液的止挡件。将带涂层的非织造材料在烘箱中在80℃下干燥30分钟,从而在去除衬片后得到具有50μm厚度的干膜。

[0141] 步骤4:使用轧辊层压机,在149℃(300°F)的温度和689kPa(100PSI)的压力下,将50μm厚的干膜层压在两个铜箔之间。

[0142] 步骤5:使用烘箱,将层合结构在190℃下在空气中固化2小时,以形成两金属层的层合体。

[0143] 步骤6:在热导率测试和电阻测试下,该两金属层的层合体的样本分别经受如上所述的热导率测试和电阻测试。结果提供于表12中。

[0144] 表12

[0145]

	样本6
热导率 [W/m • K]	0.6
电阻 [Ω]	100

[0146] 实例7

[0147] 步骤1:根据表13,将预先确定的量的材料添加至烧杯。

[0148] 表13

[0149]

材料	样本7
EPON 1001F	12.7g
EPON 1540	3.17g
MEK	27.8g
SOLSPERSE 76500	1.8g
DDS	2.6g
ENSACO 250G	3g
TP12S16	20g

[0150] 步骤2:使用速度为33000RPM的高速混合器,将材料混合5分钟,从而得到均匀分布的涂料溶液。

[0151] 步骤3:将LCP(液晶聚合物)非织造材料(纤维网)靠着PET(聚对苯二甲酸乙二酯)衬片放置,并且将涂料溶液涂覆到非织造材料中,由此衬片用作涂料溶液的止挡件。将带涂层的非织造材料在烘箱中在80℃下干燥30分钟,从而在去除衬片后得到具有50μm厚度的干膜。

[0152] 步骤4:使用轧辊层压机,在149℃ (300°F) 的温度和689kPa (100PSI) 的压力下,将50μm厚的干膜层压在两个铜箔之间。

[0153] 步骤5:使用烘箱,将层合结构在190℃下在空气中固化2小时,以形成两金属层的层合体。

[0154] 步骤6:在热导率测试和电阻测试下,该两金属层的层合体的样本分别经受如上所述的热导率测试和电阻测试。结果提供于表14中。

[0155] 表14

[0156]	
	样本7
热导率 [w/m • K]	0.8
电阻 [Ω]	0.6

[0157] 在不脱离本发明的范围和实质的前提下,本发明的各种修改和更改对本领域的技术人员来说将是显而易见的,并且应该理解,本发明不应不当地受限于本文所述的示例性实施例。

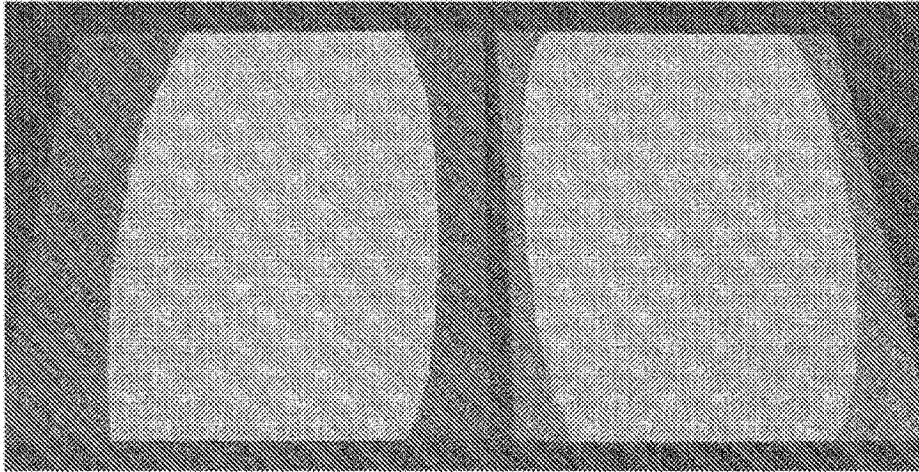


图1

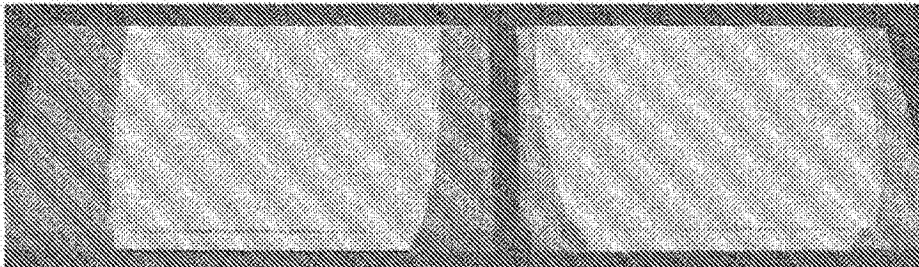


图2

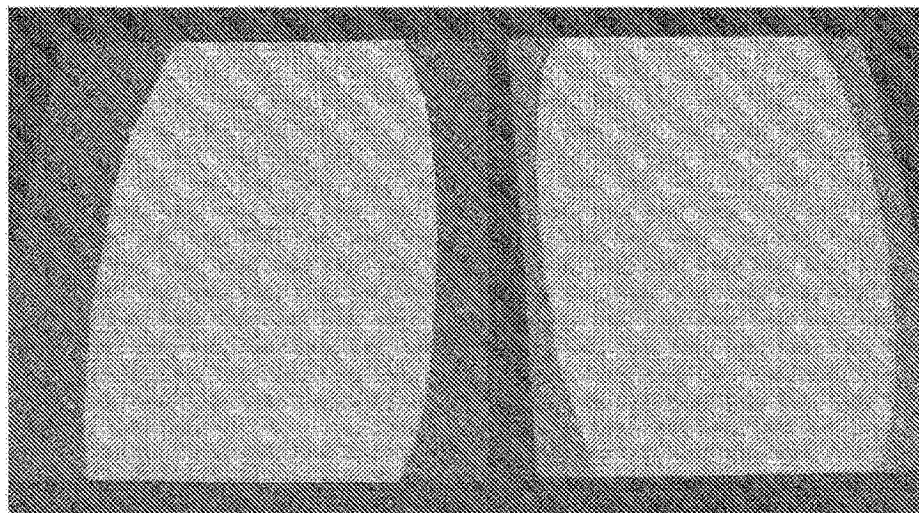


图3