

LED 散热铝基板用导热介质材料的制备与性能研究

马振辉 黄金亮 殷 镖 顾永军 陈冠羽

(河南科技大学材料学院, 洛阳 471003)

摘要 通过浇注工艺制备环氧树脂(EP)/ Si_3N_4 复合材料,研究 Si_3N_4 含量对复合材料的热学和力学性能的影响。结果表明,复合材料的热导率和升温速率随 Si_3N_4 含量的增加而增大,当 Si_3N_4 体积分数为25%时,热导率达到 $0.511 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,平均线性热膨胀系数随 Si_3N_4 含量的增加不断下降,在 Si_3N_4 体积分数为25%时,平均线性热膨胀系数为 $49.18 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$,而EP/ Si_3N_4 复合材料的剪切强度则随着 Si_3N_4 的含量的增加先升高后下降,最高达47.6 MPa。

关键词 环氧树脂 Si_3N_4 颗粒 热导率 线性热膨胀系数 剪切强度

在资源愈加短缺的今天,LED作为一种节能、环保的新型光源,越来越受到人们的重视^[1]。然而,LED芯片的有源区面积小,工作电流大,造成LED芯片的工作温度高。尤其是大功率LED,芯片承受的热流量更大,若不采取有效的散热措施,会使芯片温度过高,将导致LED的光效率减小,芯片发射光谱发生红移,色温质量下降,并加速LED芯片蜕化,使器件寿命缩短^[2-3]。而芯片产生的热量绝大部分是通过热传导的方式传到芯片底部的基板上,再以热对流的方式耗散掉^[4]。因此,LED基板材料要求具有较高的导热性能。

目前,常用的LED散热基板,其结构为:下层为铝板,上层为铜线路及焊接电极,中间为高分子绝缘介质层。虽然铝和铜的热导率很高,但是传统的绝缘层使用的FR-4半固化片热导率较低 $[0.15 \sim 0.25 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})]$,绝缘层成为LED基板的散热瓶颈。且在高温下,由于热膨胀不一致,可能会产生绝缘层和金属基底分层的现象。因此,研究开发导热性好、线性热膨胀系数与金属基板材料相匹配且具有一定的粘结强度和刚度的绝缘层材料对大功率LED的应用具有重要意义^[5]。研究表明,由陶瓷颗粒如 SiO_2 ^[6]、 Al_2O_3 ^[7]、 AlN ^[8]、 SiC ^[9]等作为填充料制备的聚合物基复合材料显示出优良的导热性能、低膨胀性和介电绝缘性等。

笔者^[10]选用热导率大、平均线性热膨胀系数小的 Si_3N_4 作为改善环氧树脂(EP)导热性能的填充材料,通过对 Si_3N_4 表面改性,制备出EP/ Si_3N_4 复合材料,研究了 Si_3N_4 含量对复合材料热导率、线性热膨胀系数及剪切强度的影响,以期为大功率LED散热基板中的高导热绝缘介质材料的开发提供试验依据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

双酚A型EP(E-51)、固化剂、低分子聚酰胺(651):江苏丹徒树脂厂;
偶联剂(KH-550):南京曙光化工厂;
 Si_3N_4 粉体:粒径为 $1 \mu\text{m}$,热导率为 $80 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,秦皇岛一诺高新材料有限公司;
丙酮:市售。

1.2 仪器与设备

扫描电子显微镜(SEM):JSM-5610LV型,日本Joel公司;
热导率测定仪:YBF-3型,杭州大华仪器制造有限公司;
热膨胀仪:PCY-Ⅲ型,湘潭华丰仪器制造有限公司;
电子拉伸试验机:AG-I250kN型,日本岛津公司。

1.3 试样制备

(1) Si_3N_4 的改性

将 Si_3N_4 粉体在 150°C 干燥4 h,以2%(占粉体的质量百分数)的比例配制偶联剂-丙酮溶液。将干燥的 Si_3N_4 粉体加入到配制好的溶液中,机械搅拌2 h,超声波震荡30 min,然后边加热边搅拌使溶剂基本挥发,置于真空干燥箱内烘干,研磨,装瓶待用。

(2) EP/ Si_3N_4 复合材料的制备

分别称取一定量的EP和 Si_3N_4 粉体,在烧杯中混合后,边加热边搅拌,搅拌40 min后,超声波震荡30 min,然后在真空干燥箱中抽真空1.5 h。再加入固化剂,缓慢搅拌,反复抽真空数次,浇注到自制模

具中。80℃固化4h,随炉冷却至室温后取出脱模。

1.4 性能测试

导热性能按 GB 3399-1982 测试;

热膨胀性能按 GB 1036-1989 测试,试样尺寸为 6 mm×6 mm×50 mm,测试温度为室温~80℃,升温速率为 5℃/min;

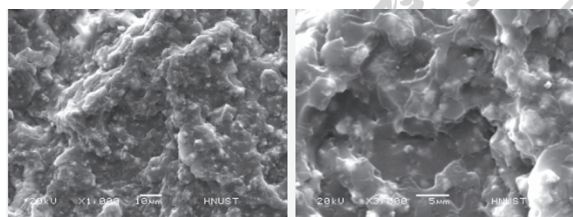
剪切强度按 GB 7124-1986 测试,拉伸速率 2 mm/min;

SEM 观察:将试样拉伸断面进行喷金处理后用 SEM 观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的微观组织

应用于散热基板的绝缘层材料,其微观组织即所添加无机填料的分散情况直接影响到复合材料的各项性能指标。图 1 是添加体积分数为 25% 的 Si_3N_4 后 EP 复合材料的微观组织形貌 SEM 照片。从图 1 可看出,经过偶联剂处理的 Si_3N_4 颗粒与 EP 结合紧密,说明 Si_3N_4 和 EP 亲和性良好,这就大大降低了 EP 与 Si_3N_4 的两相界面热阻,改善了复合材料的热导率^[11]。



(a) (b)
a—放大 1000 倍; b—放大 3000 倍

图 1 体积分数为 25% 的 Si_3N_4 的 EP 复合材料的微观组织

2.2 Si_3N_4 用量对 EP/ Si_3N_4 复合材料热导率的影响

EP 的热导率约为 0.203 W/(m·K),而 Si_3N_4 的热导率为 80 W/(m·K),远大于 EP 的热导率。对于 EP/ Si_3N_4 复合材料,热导率取决于 Si_3N_4 、EP 的固有属性及它们之间的界面状态^[12]。图 2 示出 Si_3N_4 含量对 EP/ Si_3N_4 复合材料热导率的影响。由图 2 可看出,EP/ Si_3N_4 复合材料的热导率随 Si_3N_4 含量的增多而不断提高。 Si_3N_4 用量较小时,虽然其均匀分散于 EP 中,但 Si_3N_4 近似于孤岛的形式存在,彼此之间没有接触和相互作用,材料的热导率不大。随着 Si_3N_4 含量的不断增加,导热粒子之间的树脂厚度不断减小,体系内部热阻减小,所以,热导率增大。当 Si_3N_4 的体积分数达到 25% 时,复合材料的

热导率为 0.511 W/(m·K),约为纯 EP 的 2.5 倍。

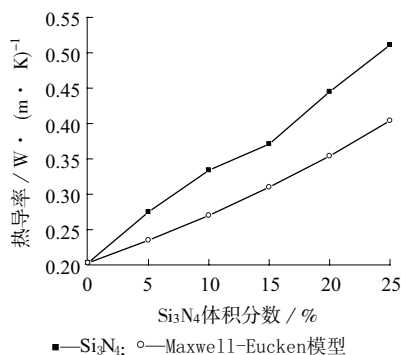


图 2 不同含量 Si_3N_4 对 EP/ Si_3N_4 复合材料热导率的影响

对于热导率的预测,国内外研究者提出了多种导热模型^[13-15],其中 Maxwell-Eucken 模型^[13]预测了球状填料在树脂中无相互作用的均一无规则分散时的热导率,其方程为:

$$\lambda_c = \frac{2\lambda_p + \lambda_t + 2V_t(\lambda_t - \lambda_p)}{2\lambda_p + \lambda_t - V_t(\lambda_t - \lambda_p)} \times \lambda_p$$

式中: λ ——热导率,下标 c、f、p 分别表示复合材料、填充粒子、基体;

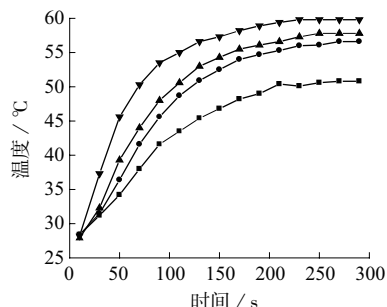
V_t ——体积分数。

图 2 中,实验所测得的复合材料的热导率均明显大于 Maxwell-Eucken 模型的预测值。这从侧面说明,填料在基体中不再是孤立的,在填料含量较高时,粒子之间开始相互作用,并在热流方向上形成了一定的导热网链,从而使得复合材料的热导率不断提高。因此, Si_3N_4 颗粒的加入,在一定程度上降低了 LED 散热铝基板中树脂绝缘层造成的热阻,提高了铝基板的传热能力,有利于 LED 芯片产生热量的快速散失,减小了由于散热不畅造成的光效下降以及 LED 芯片的烧损。

2.3 Si_3N_4 含量对 EP/ Si_3N_4 复合材料升温速率的影响

为更直观地观察 EP/ Si_3N_4 复合材料的实际传热效果,将制备的 $\Phi 130 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的 EP/ Si_3N_4 复合材料试样置于 70℃ 的热源上,保持界面接触良好,在相同的时间内测试另一面的温度,其时间-温度关系如图 3 所示。结果表明,加入 Si_3N_4 的复合材料的升温速率优于纯 EP 的升温速率,且随着填料含量的增加,其升温速率及最终热稳定时的温度也随之增加。在 290 s 时,添加 Si_3N_4 体积分数分别为 5%、10%、25% 的 EP/ Si_3N_4 复合材料,其另一面的温度分别为 56.6、57.8、59.8℃,而纯 EP 的稳定温度仅为 50.8℃。这也说明,加入 Si_3N_4 后的复合

材料具有更优良的传热性能。从侧面反映了随着 Si_3N_4 体积分数的增加,颗粒与颗粒之间接触更多,在热流方向上形成了更多的导热网链,从而使其传热速度增大。



■—0% Si_3N_4 ; ●—5% Si_3N_4 ; ▲—10% Si_3N_4 ; ▼—25% Si_3N_4

图3 不同含量 Si_3N_4 对 EP/ Si_3N_4 复合材料升温速率的影响

2.4 Si_3N_4 含量对 EP/ Si_3N_4 复合材料热膨胀性能的影响

对于散热铝基板的绝缘层,其平均线性热膨胀系数不能与铝相差太大,否则在温度升高时,因两者的平均线性热膨胀系数相差很大,产生较大的热应力,将会导致界面破坏,铝基板开裂或变形,失去绝缘介质层的绝缘性和导热性。图4为不同含量 Si_3N_4 对 EP/ Si_3N_4 复合材料平均线性热膨胀系数的影响。由图4可看出,随着 Si_3N_4 含量的不断增加,复合材料的平均线性热膨胀系数降低了很多,当 Si_3N_4 体积分数为 25% 时,其平均线性热膨胀系数降至 $49.18 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$,比纯 EP 的下降 39.9%。这是由于纯 EP 的平均线性热膨胀系数为 $81.82 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$,而 Si_3N_4 的为 $2.75 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$,相差了一个数量级。由于 Si_3N_4 的热稳定性高,复合材料受热后,EP 分子链的运动受到 Si_3N_4 的限制,束缚了环氧分子的热膨胀运动,使得材料的平均线性热膨胀系数降低。同时, Si_3N_4 含量的增多,基体 EP 减少,根据复合材料的相补效应,复合材料的平均线性热膨胀系数随 Si_3N_4 的含量增加不断下降。针对 LED 所用的散热铝基板,绝缘介质上表面的铜箔线路层的平均线性热膨胀系数为 $16.7 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$,下部的铝基板的平均线性热膨胀系数为 $13.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$,与 EP 的平均线性热膨胀系数 ($81.82 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$) 相差较大,向 EP 中增加了体积分数为 25% 的 Si_3N_4 后,其平均线性热膨胀系数下降至 $49.18 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$,与表面的铜线路层和铝基板的平均线性热膨胀系数相差变小。从而在一定程度上降低了由于热膨胀不同造成的热应力,提高了绝缘层与上下面的铜线路层和铝

基板的匹配性,降低了基板变形开裂的倾向。

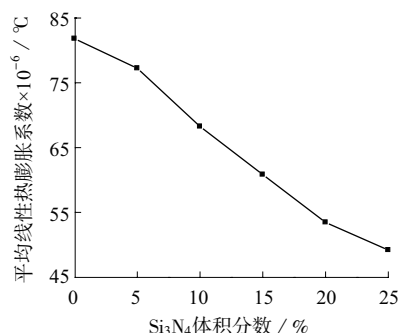


图4 不同含量 Si_3N_4 对复合材料平均线性热膨胀系数的影响

2.5 Si_3N_4 含量对 EP/ Si_3N_4 复合材料剪切强度的影响

在 LED 铝基板中,绝缘层承担着粘结铝基板和铜箔的作用。因此,为保持基板的力学性能,该绝缘层应保持一定的粘结强度。在胶粘剂领域,通常剪切强度是表征胶粘剂性能好坏的主要指标。图5为 EP/ Si_3N_4 复合材料的剪切强度随 Si_3N_4 含量的变化规律。从图5可以看出, Si_3N_4 的加入,改善了 EP 的剪切强度,随着 Si_3N_4 含量的增加,剪切强度先增加后减小。其中,当 Si_3N_4 体积分数为 12.2% 时,剪切强度达到最高,由纯 EP 的 3.30 MPa 提高至 4.76 MPa,比纯 EP 提高了 44.2%。

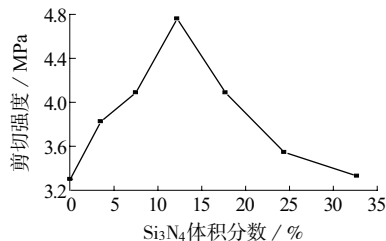


图5 不同含量 Si_3N_4 对 EP/ Si_3N_4 复合材料与铝基体剪切强度的影响

对未添加 Si_3N_4 的 EP,由于树脂本身强度远大于树脂与金属间的粘结强度,因此,试样断口主要为界面断裂。当树脂中添加改性后的 Si_3N_4 颗粒后, Si_3N_4 通过偶联剂与 EP 以化学键形式牢牢结合在一起,均匀嵌在 EP 固化后形成的三维网状结构中,起到明显的“钉扎”作用^[16],有效地增强了 EP 的承载力和表面粘着性。同时,颗粒对裂纹扩展具有约束作用,部分颗粒横跨在裂纹面上,钝化了裂纹尖端,吸收了一部分能量,阻止裂纹的进一步扩展,从而使剪切强度提高。但当 Si_3N_4 含量增大到一临界值后,再继续增加 Si_3N_4 含量, Si_3N_4 在 EP 中分散的均匀性变差,部分 Si_3N_4 粉体发生团聚,破坏了基体的连续性,使 EP/ Si_3N_4 复合材料本身的剪切强度下降;

同时,铝片之间的EP/Si₃N₄复合材料中的气孔和缺陷增多,使得EP对铝片的有效粘结面积降低,从而导致剪切强度降低。

3 结论

(1)随着Si₃N₄含量的增加,EP/Si₃N₄复合材料的热导率不断提高。当Si₃N₄体积分数为25%时,复合材料的热导率为0.511 W/(m·K),约为纯EP的2.5倍。Si₃N₄的加入减小了绝缘层的热阻,有效地提高了LED基板的散热能力。

(2)EP/Si₃N₄复合材料的平均线性热膨胀系数随着Si₃N₄的体积分数的增加不断下降,在Si₃N₄体积分数为25%时,平均线性热膨胀系数为49.18×10⁻⁶/℃,提高了与同线路层及铝基板的热匹配性,在一定程度上提高了基板的抗开裂、变形的能力。

(3)EP/Si₃N₄复合材料的剪切强度随着Si₃N₄含量的增加,先增大后减小,最高达到4.76 MPa。

参考文献

- [1] 彭万华. 半导体照明产业市场潜力巨大[J]. 中国科技投资, 2008(6): 38-39.
- [2] 张万江, 江磊, 江程, 等. LED道路照明灯具散热系统分析[J]. 中国照明电器, 2009(2): 6-10.
- [3] 李华平, 柴广跃, 彭文达, 等. 大功率LED的封装及其散热基板研究[J]. 半导体光电, 2007, 28(1): 47-50.
- [4] 殷录桥, 李清华, 张建华. 提高大功率LED散热和出光封装材料的研究[J]. 半导体技术, 2008, 33(4): 281-285.
- [5] 刘正春, 王志法, 姜国圣. 金属基电子封装材料进展[J]. 兵器材料科学与工程, 2001, 24(2): 49-54.
- [6] 毕博, 高志敖, 张以河, 等. 数字散斑相关方法测量聚酰亚胺无机纳米杂化材料的热膨胀系数[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(1): 119-122.
- [7] 韩艳春, 傅仁利, 何洪, 等. 复合陶瓷颗粒/环氧模塑料的制备与性能[J]. 电子与封装, 2007, 7(1): 4-7.
- [8] 汪雨获, 周和平. AlN/聚乙烯复合基板的导热性能[J]. 无机材料学报, 2000, 15(6): 1030-1036.
- [9] Chisholm N, Mahfuz H, Rangari V K, et al. Fabrication and mechanical characterization of carbon/SiC-epoxy nanocomposites[J]. Composite Structures, 2005, 67(1): 115-124.
- [10] 沈源, 傅仁利, 何洪, 等. 氮化硅/环氧复合电子基板材料制备及性能[J]. 热固性树脂, 2007, 22(1): 16-18.
- [11] 刘运春, 殷陶, 陈元武, 等. PPS/Al₂O₃导热复合材料的研究及其应用[J]. 工程塑料应用, 2009, 37(2): 48-51.
- [12] 舒明勇. HDPE/PP的热导率和热扩散率[J]. 西昌学院学报: 自然科学版, 2010, 24(1): 44-47.
- [13] Sundstrom D W, Lee Yu-Der. Thermal conductivity of polymers filled with particulate solids[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1972, 16(12): 3159-3167.
- [14] Agari Y, Ueda A, Nagai S. Thermal conductivity of polymer composite[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1993, 4(9): 1625-1634.
- [15] Plast O H. Thermal conductivity of composite materials[J]. Rubber Process, 1981(1): 9-12.
- [16] 黄元林, 刘谦, 宋巍. 环氧树脂/CTBN/无机颗粒高分子合金修补剂材料的制备与性能分析[J]. 装甲兵工程学院学报, 2010, 24(2): 79-82.

STUDY ON PREPARATION AND PERFORMANCE OF HEAT CONDUCTION MEDIUM MATERIAL USED ON ALUMINUM SUBSTRATE FOR HEAT DISSIPATION OF LED

Ma Zhenhui, Huang Jinliang, Yin Biao, Gu Yongjun, Chen Guanyu

(School of Materials Science & Engineering, Henan University of Science & Technology, Luoyang 471003, China)

ABSTRACT Epoxy/Si₃N₄ composites were fabricated by casting method. The effects of the Si₃N₄ content on thermal and mechanical properties of the composites were investigated. The results indicated that with the Si₃N₄ content increasing, the thermal conductivity and heating rate of the composites increased. When the volume fraction of Si₃N₄ was 25%, the thermal conductivity was 0.511 W/(m·K). And the average coefficient of linear thermal expansion decreased with the Si₃N₄ content increasing. When the volume fraction of Si₃N₄ was 25%, the average coefficient of linear thermal expansion was 49.18×10⁻⁶/℃. The shear strength of the composites increased first and then decreased with the Si₃N₄ content increasing up to 4.76 MPa.

KEYWORDS epoxy resin, Si₃N₄ particles, thermal conductivity, coefficient of linear thermal expansion, shear strength

东丽试制 100%植物原料的 PET 纤维

东丽成功实现了植物含量 100%的植物聚对苯二甲酸乙二酯(PET)纤维化。虽尚处于实验室水平,但植物含量 100%的 PET 纤维化“在全球尚属首次”。

此次试制采用了美国 Gevo 公司合成的植物含量 100%的对二甲苯原料。使用东丽技术将由二甲苯衍生出的对苯

二甲酸和由市售生物乙醇生成的乙二醇聚合,可获得植物含量 100%的 PET。据称,这种 PET 与来自石油的 PET 具有相同的特性。

Gevo 利用以基因技术改性的微生物,确立了用植物原料异丁醇合成对二甲苯的工艺。另外,东丽将在“日本环保产品展 2011”上展出此次试制的 PET 纤维。(工塑网)