

环氧树脂/改性 AlN 导热绝缘复合材料的制备与性能研究

赵广辉 周 柳 熊传溪

(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘要 将改性后的高导热的 AlN 与环氧树脂(EP)进行复合制备了 EP/改性 AlN 导热绝缘复合材料。研究了改性 AlN 的含量对 EP/改性 AlN 复合材料的导热性能、电绝缘性能、粘接性能、热稳定性能及微观结构的影响。结果表明, 当 AlN 体积分数为 30% 时, EP/改性 AlN 复合材料的热导率达到 $0.75 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 约为 EP 的 4 倍; 线胀系数为 $6.3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, 仅为 EP 的 50% 左右; 体积电阻率为 $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$, 具有电绝缘性能。EP/改性 AlN 复合材料具有优于 EP 的粘接能力。

关键词 导热 绝缘 氮化铝 环氧树脂 线胀系数

随着电子设备和元器件向薄、轻、小方向的发展, 散热在电子封装和热传导工业已经成为一个越来越重要的问题。有数据表明, 一般的电子元器件, 当温度超过允许的工作温度 8°C 时寿命就会降低 50%。功率管结点温度在 300°C 时, 只能工作半个月, 当结点温度降至 150°C 时, 其寿命会增加到 10 a。因此, 具有导热绝缘作用的封装材料, 对高频微电子元器件散热、提高器件工作效率、延长使用寿命等具有极其重要的作用。

导热绝缘聚合物材料主要包括本体型和填充型两种。本体型导热绝缘聚合物材料是聚合物在合成及成型加工过程中通过改变聚合物的链结构或聚集态结构而获得导热绝缘性能^[1-3]。这种方法合成工艺复杂、成本高, 因此限制了它的使用。填充型导热绝缘聚合物材料是在聚合物中加入导热绝缘填料, 按一定方式复合而获得的导热绝缘材料^[4-6]。目前国内外制备填充型导热绝缘聚合物材料的方法主要是填充法, 在聚合物中添加 SiC、BeO 等导热绝缘无机颗粒, 利用无机颗粒的原子晶体和致密结构, 以声子作为载流子, 来获得复合材料的导热绝缘性能。

AlN 是 III-V 族化合物, 呈六方晶的纤锌矿结构构造, 其禁带宽度为 6.2 eV , 具有优良的电绝缘性能, 同时由于其具有与硅相近的低热膨胀系数、高的力学强度和硬度、良好的导热性能^[7], 如果将其与环氧树脂(EP)复合, 有望制备出一种介电性能好、热膨胀系数低、强度高、硬度大、无毒的新型导热绝缘聚合物材料, 以用于大型、超大型集成电路中电子绝缘散热基板的封装等领域^[8]。笔者采用偶联剂改性 AlN 作为填充材料, EP 作为基体, 制备了 EP/改性 AlN 导热绝缘复合材料, 研究了改性 AlN 含量对复合材料的导热性能、热稳定性能、电绝缘性

能、粘接性能的影响, 提出了制备高粘接、低热膨胀、导热绝缘聚合物材料的新方法。

1 实验部分

1.1 主要原料

EP: E-44, 工业级, 湖南岳阳石化有限公司;
多乙烯多胺: 纯度 99.5%, 武汉宏大化学试剂厂;

硅烷偶联剂: WD-56, 武大有机硅新材料有限公司;

AlN 粉末: 平均粒度为 $2 \mu\text{m}$, 表观密度为 $3.26 \text{ g}/\text{cm}^3$, 纯度大于 95%, 福建施诺瑞新材料有限公司;

活性稀释剂: RZ1021, 粘度 $0.05 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (20°C), 武汉汉海合成树脂有限公司。

1.2 主要设备、仪器

超声波清洗器: KQ-200KDB 型, 昆山超声仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): S-4800 型, 日本日立公司;

热导率测定仪: Hotdisk-2500S 型, 瑞典 Hot-disk 公司;

高阻计: ZC36 型, 上海精密仪器仪表有限公司;

介电性能测试仪: HIOKI3532-50LCR 型, 数字电桥, 日本日置公司;

电子万能材料试验机: RGT-30I 型, 深圳瑞格尔仪器有限公司;

数显式粘度计: NDJ-8J 型, 上海精密仪器仪表有限公司;

线胀系数测定仪: DIL402 型, 德国 Netzsch 公司;

综合热分析仪: STAR 449C 型, 德国 Netzsch 公司。

1.3 试样制备

将硅烷偶联剂按比例用乙醇稀释后加入 AlN 粉末, 搅拌 4 h, 超声波分散 1 h, 过滤, 于 100℃ 下烘干得到改性 AlN。将 EP 和活性稀释剂按不同配比搅拌稀释, 混合均匀。取一定量稀释好的 EP, 分别加入不同体积分数的改性 AlN 粉末充分搅拌并超声波分散 60 min, 加入固化剂, 继续搅拌, 倒入模具中, 真空脱泡, 室温预固化 1 h, 80℃ 下固化 3 h, 脱模、裁切、打磨抛光后得到 EP/改性 AlN 导热绝缘复合材料试样。

1.4 性能测试

热导率测试: 根据瞬变平面热源法, 测定试样的热导率, 试样尺寸为 $\varnothing 40 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$;

电绝缘性能测试: 用高阻计测量试样的体积电阻率, 试样尺寸为 $\varnothing 50 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$;

介电性能测试: 用介电性能测试仪测试介电常数和介电损耗, 试样尺寸为 $\varnothing 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$;

粘接性能测试: 按 GB/T 7124-1986 测试, 以铝合金为基材, 粘接接头试样的表面处理依据 ISO 4588-1989, 将试样表面用砂纸打磨, 用清水冲洗干净, 60℃ 下烘干 2 h 后进行粘接, 用拉伸剪切强度方法表征试样的粘接性能;

线胀系数测试: 采用线胀系数测定仪测试, 以 10℃/min 的升温速率将试样从室温加热至 800℃;

热失重 (TG) 测试: 采用综合热分析仪以 10℃/min 的升温速率将试样从室温加热至 800℃, 测量整个过程中的吸热和放热状况;

SEM 观察: 将试样表面喷金, 利用 SEM 观察试样断面形貌并拍照。

2 结果与讨论

2.1 活性稀释剂的含量对 EP 粘度的影响

EP 的粘度是控制其加工过程的关键因素。粘度太高, 给工艺操作带来一定的不便, 因此需要添加稀释剂调节 EP 的粘度。图 1 示出稀释剂含量对 EP 粘度的影响。

由图 1 可以看出, 随着稀释剂含量的增加, EP 粘度逐渐下降。未加稀释剂前, EP 的粘度为 39.6 Pa·s (25℃), 流动性较差; 当稀释剂质量分数为 10% 时, EP 的粘度下降到 14.8 Pa·s, 粘度明显降低; 当稀释剂质量分数超过 20% 时, EP 粘度趋于稳定。因此稀释剂的最佳质量分数为 20%。

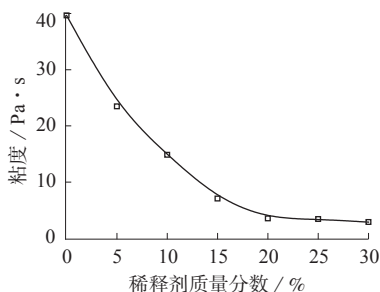


图 1 活性稀释剂含量对 EP 粘度的影响

2.2 EP/改性 AlN 复合材料的导热性能

图 2 所示为 AlN 含量对 EP/改性 AlN 复合材料热导率的影响。由于 AlN 的热导率为 20 ~ 180 W/(m·K), 而 EP 的热导率较低, 约为 0.18 W/(m·K), 所以 AlN 可显著提高 EP 的导热性能。

由图 2 可以看出, 改性 AlN 含量较低时, 复合材料热导率变化较小, 这是由于 AlN 被低热导率的 EP 包封起来, 处于隔离状态, 复合材料的热导率仍基本取决于 EP, 所以复合材料的热导率变化较小。当改性 AlN 体积分数达到 10% 时, 复合材料的热导率开始显著提高, 这是因为 AlN 颗粒之间相互接触, 颗粒之间彼此堆积, 形成了导热通路, 使得热流沿热阻很小的填料通过, 而不是穿过高热阻的树脂层, 于是显著提高了复合材料的热导率。当改性 AlN 体积分数达到 30% 时, 复合材料的热导率达到 0.75 W/(m·K), 约为 EP 的 4 倍。

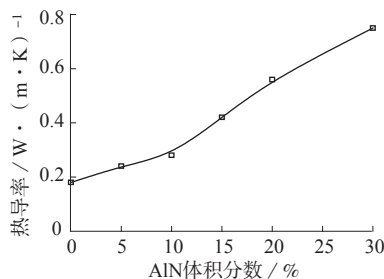


图 2 AlN 含量对 EP/改性 AlN 复合材料热导率的影响

2.3 EP/改性 AlN 复合材料的电绝缘性能

图 3 所示为 AlN 含量对 EP/改性 AlN 复合材料体积电阻率的影响。从图 3 可以看出, 未加改性 AlN 时, EP 的体积电阻率为 $1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$; 当改性 AlN 体积分数为 30% 时, 复合材料的体积电阻率为 $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$, 依然是绝缘材料。

图 4 为 1 MHz 下 AlN 含量对 EP/改性 AlN 复合材料介电性能的影响。由图 4 可以看出, 复合材料的介电常数随 AlN 含量的增加基本无太大变化, 但是复合材料的介电损耗则随着 AlN 含量的增加而降低。这是由于 AlN 作为一种低介电损耗填料, 对

于降低复合材料的介电损耗有一定的贡献。

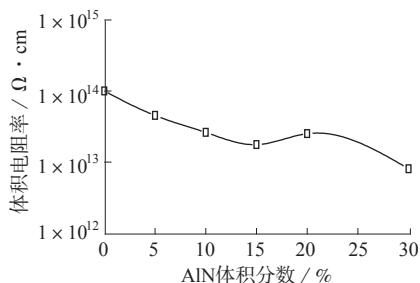


图3 AlN 含量对 EP/改性 AlN 复合材料体积电阻率的影响

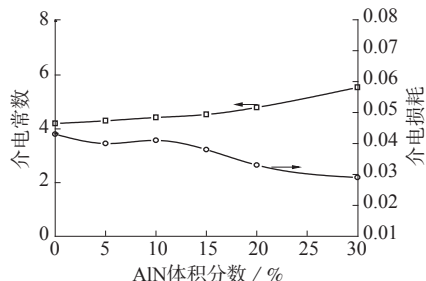


图4 AlN 含量对 EP/改性 AlN 复合材料介电性能的影响

2.4 EP/改性 AlN 复合材料的粘接性能

众所周知,在填充型导热绝缘聚合物材料中,一个普遍的问题是聚集的无机颗粒会影响聚合物的粘接性能。图5示出 AlN 含量对 EP/改性 AlN 复合材料粘接性能的影响。由图5可以看出,改性 AlN 含量较低时,复合材料与铝片的粘接性能反而提高,即使改性 AlN 的体积分数达到 30%,复合材料与铝片之间依然保持了纯 EP 的粘接性能。这说明改性 AlN 与 EP 基体具有较强的界面结合,即使在高 AlN 含量下也能有效保持 EP 优异的粘接性能。

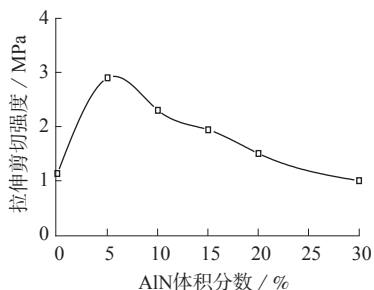
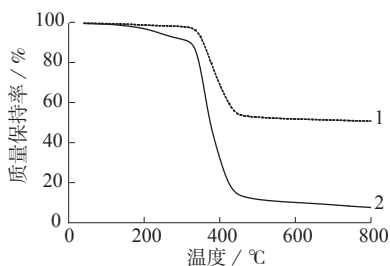


图5 AlN 含量对 EP/改性 AlN 复合材料粘接性能的影响

2.5 EP/改性 AlN 复合材料的热性能

用于封装的 EP 基体,稳定的热性能和低的热膨胀系数是衡量其性能是否优异的重要指标之一。图6是纯 EP 和 AlN 体积分数为 30% 时 EP/改性 AlN 复合材料的 TG 曲线。由图6可以看出,改性 AlN 提高了 EP 的热性能。这是因为 AlN 比 EP 的比热容要大得多,高温下,AlN 可比同等质量的 EP 吸收更多的热能,因此得以提高复合材料的热性能。



1—EP/改性 AlN 复合材料; 2—纯 EP

图6 EP 和 EP/改性 AlN 复合材料的 TG 曲线

图7所示为 AlN 含量对 EP/改性 AlN 复合材料线胀系数的影响。由图7可以看出,随着 AlN 含量的增加,复合材料的线胀系数明显下降。这是因为改性 AlN 与 EP 具有较强的粘接作用,复合材料受热时,细小的高熔点 AlN 和 EP 分子之间形成了很多的物理或化学交联点,制约了分子链的热运动,因此复合材料的线胀系数降低。当 AlN 体积分数为 30% 时,复合材料的线胀系数下降到 $6.3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$,仅为 EP 线胀系数的 50% 左右。因此,改性 AlN 的加入不仅提高了 EP 的导热、绝缘和粘接性能,而且对于 EP 线胀系数的降低也起了重要的作用。

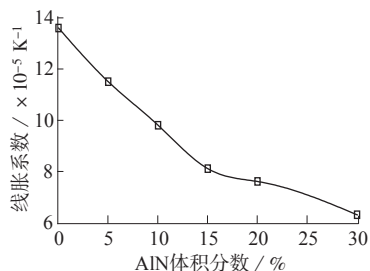


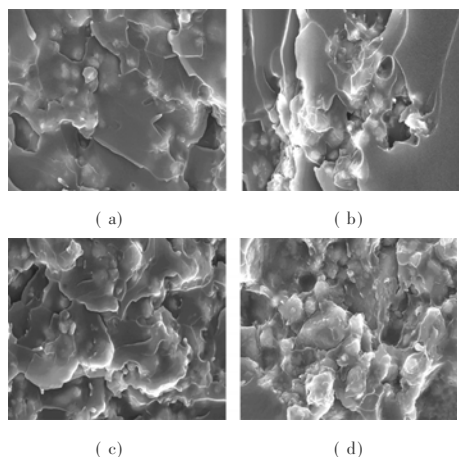
图7 AlN 含量对 EP/改性 AlN 复合材料线胀系数的影响

2.6 EP/改性 AlN 复合材料的微观形貌

图8为不同 AlN 含量下 EP/改性 AlN 复合材料试样断面的 SEM 照片。由图8可以看出,当 AlN 含量较低时,AlN 粒子分散在 EP 基体中呈“海岛”相结构。当 AlN 含量增加时,颗粒之间开始逐渐相互接触,形成连续的导热网络。导热网络的形成是 EP/改性 AlN 复合材料具有导热绝缘性能的主要原因。从图8还可以看出,改性 AlN 的体积分数为 5%~30% 时,EP 基体与改性 AlN 之间一直保持着紧密的界面结合,这是复合材料具有优异的粘接性能和热稳定性能的重要原因。

3 结论

(1) 对 AlN 进行偶联改性后与 EP 进行复合制备了粘接性能优异、热稳定性好的新型导热绝缘材料。



AlN 体积分数: a—5%; b—10%; c—20%; d—30%

图 8 不同 AlN 含量下 EP/改性 AlN 复合材料试样断面的 SEM 照片

(2) 当 AlN 体积分数为 30% 时, EP/改性 AlN 复合材料的热导率达到 $0.75 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 约为纯 EP 的 4 倍; 体积电阻率为 $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$, 依然为电绝缘材料。

(3) 改性 AlN 的加入没有影响 EP 的粘接性能。当 AlN 体积分数为 30% 时, 复合材料与铝片之间依然保持了 EP 优异的粘接性能。同时, AlN 的加入提

高了 EP 的热稳定性能, 当 AlN 体积分数为 30% 时, 复合材料的线胀系数仅为 EP 的 50% 左右。

参考文献

- [1] Ochi Y, Nakamura T, Kato T, et al. Thermal conductive property depended on network structure of acryl resin aligned by rubbing method [C]. Yokohama: 54th SPSJ Annual Meeting 2005 Polymer Preprints, 2005.
- [2] Grishchenko A E, Turkov V K, Nesterov A E. Anisotropy of thermal conductivity and its relation to the structure of oriented polyurethanes [J]. Composites: Part B, 2006, 25: 625–634.
- [3] 蔡忠龙, 黄远华. 超拉伸聚乙烯弹性模量和导热性能 [J]. 高分子学报, 1997, 6(3): 331–333.
- [4] Lee G W, Parka M, Kim J Y. Enhanced thermal conductivity of polymer composites filled with hybrid filler [J]. Composites: Part A, 2006, 37: 727–734.
- [5] Gibson A G, Greig D, Sahotai M, et al. Thermal on conductivity of ultrahigh-modulus polyethylene [J]. Journal of Polymer Science: Part C, 2004, 82(4): 256–259.
- [6] 张立群, 耿海洋, 朱虹, 等. 导热橡胶的制备与性能研究 [J]. 合成橡胶工业, 1998, 21(4): 207–211.
- [7] 马祥元, 彭金辉, 张利波. 氮化铝粉体制备方法的研究进展 [J]. 材料导报, 2005, 19(11): 314–317.
- [8] 李凝芳, 周毅. 氮化铝粉末的合成与高热导率 AlN 基片的研制 [J]. 材料导报, 1994(2): 38–43.

PREPARATION AND PROPERTIES OF EPOXY/MODIFIED AlN THERMAL CONDUCTIVE AND INSULATIVE COMPOSITE

Zhao Guanghui, Zhou Liu, Xiong Chuanxi

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

ABSTRACT The epoxy resin (EP)/modified AlN thermal conductive and insulative composite was prepared by blending the high thermal conductive modified AlN and EP. The effect of content of AlN on the thermal conductivity, electrical insulation, bonding capability, thermal stability and microcosmic structure of composite was investigated. The results indicated that when the volume fraction of AlN was 30%, the thermal conductivity of composite was $0.75 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ and was about 4 times that of pure EP; linearity expansion coefficient of composite was $6.3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ and was only 50% that of pure EP; the volume resistivity of composite was $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ and had the property of electrical insulation. The bonding capability of EP/modified AlN composite was better than that of pure EP.

KEYWORDS thermal conductivity, insulation, AlN, epoxy resin, thermal expansion coefficient

《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”、“企业风采”栏目

为作好广大作者、读者单位最新科研成果及新产品、新技术的推广服务,《工程塑料应用》杂志和“工程塑料网”(www.epa1973.com)网站已开设“技术转让与合作”栏目,以方便买卖双方的有效交流与沟通。栏目内容可涉及科研成果及专利技术的转让,公司新产品、新技术简介等方面。另外,为了全方位宣传塑料行业精英企事业单位形象,《工程塑料应用》杂志增设“企业风采”栏目。报道内容主要是企业发展历史、企业文化、企业管理、研发创新能力、新产品发布、攻关项目介绍,人物专访等。来稿字数控制在 5000 字以内,可以附带图片。

《工程塑料应用》为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,国内外公开发行,屡获国家期刊奖,是中国塑料行业的权威媒体,知名度高,发行量大。可确保您发布的信息有足够的浏览量。

欢迎各有关企事业单位踊跃投稿! 投稿时请加盖单位公章。具体刊登事宜请与编辑部直接联系。

地址: 济南市 108 信箱杂志社(250031) 电话: 0531-85878057 传真: 0531-85947355 E-mail: epa@epa1973.com