

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.10.027

电子封装用环氧树脂基复合材料研究进展

张超,白瑞钦,马勇,韩永芹,李廷希

(山东科技大学材料科学与工程学院,山东青岛 266590)

摘要: 基于电子封装对材料性能的要求,介绍以环氧树脂 (EP) 为基体、添加不同类型填料所制备的复合材料,总结了近期国内外在该领域的研究进展。指出杂化填料及多种类型填料混合使用将赋予复合材料更优异的整体性能,但是杂化填料的制备工艺较复杂且成本较高,需要找到适合大规模低成本生产的杂化填料制备方法。优化复合材料制备工艺,减少纳米填料在 EP 基体中的聚集,构建导热通路并且切断导电通路,减少复合材料中的孔隙以减少应力集中点,制备具有特殊形貌及优异综合性能的杂化材料作为填料将是未来的研究热点。

关键词: 电子封装; 环氧树脂; 杂化填料; 复合材料; 热导率

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)10-0144-06

Progress on Research in Epoxy Resin Matrix Composites for Electronic Packaging

Zhang Chao, Bai Ruiqin, Ma Yong, Han Yongqin, Li Tingxi

(College of Material Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

Abstract : Based on the requirement of electronic packaging on material properties, the composite materials prepared with epoxy (EP) resin as matrix with different types of fillers were introduced, and the recent research progress in this field at home and abroad was summarized. It is pointed out that hybrid fillers and various kinds of fillers will give the composites more excellent overall performance, but the preparation process of hybrid fillers is more complicated and the cost is higher. It is necessary to find a suitable method of preparing hybrid filler for large-scale and low-cost production. It will be a hot research topic in the future to optimize the preparation process of composites, reduce the aggregation of nano filler in EP matrix, construct the thermal conduction pathway and cut off the conductive pathway, reduce the pores in the composites to reduce the stress concentration point, and prepare hybrid materials with special morphology and excellent comprehensive performance as filler.

Keywords : electronic packaging ; epoxy resin ; hybrid filler ; composite ; thermal conductivity

如今电子技术与集成电路技术发展迅猛,出现了柔性电子器件、3D 集成电路、大功率电子设备、微体积电子设备、系统级封装、圆片级芯片尺寸封装等概念新技术。电子封装是将电子产品中较脆弱的部分用封装材料保护起来,以提高电子产品的运行功率与寿命。芯片又称集成电路,在电器元件中起到重要作用,相当于大脑对于人体。芯片是脆弱且易受损伤的,将芯片用特定材料封装成我们经常看到的矩形形状,此称为一级封装,为电子封装工艺中的关键点。新的电子技术对封装材料的性能提出了更高要求,例如高散热性,低吸水性,热膨胀系数 (CTE) 与元件匹配,抗氧化,优异

的力学性能,合适的电导率,低成本,可返修性,无铅环保,减小 α 粒子含量等。在电子封装中塑料封装逐渐成为主流,环氧树脂 (EP) 在塑料封装中应用最为广泛,但是纯 EP 不能满足封装的性能要求,因此 EP 基复合材料受到越来越多的研究者关注,在 EP 基体中加入各种类型填料,制备具有特殊性能的复合材料具有很大应用价值。常见的填料类型有橡胶等弹性体, SiO_2 等无机材料,一维纳米线、二维纳米片等纳米材料,以及两种及以上类型的杂化填料等。通过特殊的工艺,可以将填料在 EP 基质中制造出不同的形态,例如可以形成连通的导热通路来增强复合材料的导热性能^[1-3]。

基金项目: 山东省自然科学基金项目 (ZR2019BB063), 山东科技大学人才引进科研启动基金项目 (2014RCJJ002)

通讯作者: 李廷希,教授,研究方向为功能高分子材料 E-mail: litx@sdu.edu.cn

收稿日期: 2019-07-12

引用格式: 张超,白瑞钦,马勇,等. 电子封装用环氧树脂基复合材料研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(10):144-149.

Zhang Chao, Bai Ruiqin, Ma Yong, et al. Progress on research in epoxy resin matrix composites for electronic packaging[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(10):144-149.

EP 在用于电子封装方面有以下优点: (1) 固化时体积收缩率较小; (2) 对多种基板有良好的粘附性; (3) 通过选择合适的固化剂可以改变其固化温度、交联密度; (4) 用于成品制作所需压力较小; (5) 绝缘性能优异; (6) 抗化学药品及水汽腐蚀性较好。然而 EP 的缺点是易脆易老化变黄, 纯 EP 热导率很低, 仅为 $0.2 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, CTE 与硅芯片差异较大。添加不同填料制备 EP 基复合材料可以提高材料的热导率, 提高韧性, 降低吸湿性, 降低 CTE, 在电子封装领域有很大应用价值。笔者将结合电子封装对材料性能的要求, 介绍以 EP 为基质, 添加不同类型填料所制备的复合材料。

1 EP/BN 复合材料

氮化硼 (BN) 具有优异的导热性和电绝缘性, 广泛应用于导热绝缘复合材料的制备, 层状结构使其具有柔韧性, 以形成各种各样的纳米结构, 例如 BN 纳米管、BN 纳米片、BN 纳米花、BN 球状纳米颗粒等, 与其它纳米结构相比, 纳米 BN 具有强抗氧化性与结构稳定性^[4-6]。

BN 作为填料与 EP 制备复合材料可以提高导热率, EP/BN 复合材料近年来受到广泛关注。Leng Xinyu 等^[7]采用聚苯乙烯 (PS) 微球为模板, 与不同尺寸六方氮化硼 (h-BN) 混合, 经过热压成型、烧蚀致孔和浸润 EP 等步骤制备了具有 3D 导热网络结构的 EP/h-BN 复合材料。不同微观尺寸的 h-BN 在 EP 中形成了连续的导热网络, 复合材料的导热系数大幅提高, 当 h-BN ($15 \mu\text{m}$): h-BN ($1 \mu\text{m}$) = 9 : 1 (体积比) 时, 复合材料有效导热系数达到 $1.98 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 热膨胀系数降低到 $43.27 \mu\text{m}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。同时, 复合材料的热稳定性、介电性能、动态力学性能等都有所提升。将不同粒径 h-BN 微片混合使用, 有利于导热网络的构筑, 进一步提高复合材料的导热性能^[8]。

通过利用冰模板或发泡方法制备泡沫状结构的填料, 其具有连续导热通路, 赋予所制备复合材料优异的导热性能。Tian Zhilin 等^[9]开发了一种直接发泡方法来制造三维互连分级多孔 BN 改性 EP 复合材料, 用十二烷基硫酸钠 (SDS) 作为发泡剂和表面活性剂防止 BN 聚集, 用明胶来保持 BN 泡沫的结构完整性, 加入微米和亚微米尺寸 BN 作为泡沫孔壁材料, 而后将 EP、固化剂等加入 BN 泡沫中制备具有优异热导率的复合材料。

Hu Jiantao 等^[10]通过结合冰-模板自组装和渗透方法制备 EP/有序三维氮化硼 (3D-BN) 网状复合材料, 通过冷冻干燥法获得垂直排列的 BN 泡沫, 并用 EP 填充泡沫。所得到的复合材料在低 BN 体积含量 (9.29%) 下表现出高导热率, 导热系数为 $2.85 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。

采用 BN 作为填料时需要注意 BN 在基质中的排列分散状态, BN 在基质中沿面内取向有序分散所制备的复合材

料的导热系数高于 BN 沿面外取向分散时。Ahn Hongjun 等^[11]研究发现, 对于给定的 BN 添加量, 具有面内取向的聚乙烯醇 (PVAL)/BN 复合材料显示出比具有面外取向的复合材料更高的导热性。

与单层或多层石墨烯相比, BN 的可控层数剥离相对困难, 产率相对较低。在一些研究中, 高质量分数 BN 加入聚合物基体中才能获得相对理想的热导率, 但是在实际电子封装应用中不允许加入高质量分数的无机填料^[12], 制备低 BN 添加量高热导率的复合材料可作为研究的方向^[13]。

2 EP/AlN 复合材料

氮化铝 (AlN) 是一种导热性能出色、热导率理论值高达 $320 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 、热膨胀系数小的无机材料, 其介电常数低, 热膨胀系数与 Si 相适宜, 同时其电绝缘性能较好, 但是其缺点是易受潮。AlN 作为填料与 EP 制备复合材料对于电子封装应用有很大吸引力^[14]。

K. Kim 等^[15]用强顺磁性氧化铁 (Fe_3O_4) 纳米球修饰 AlN 表面产生磁性, 通过在 EP 热固化期间施加外部磁场, AlN 成功地在膜平面的垂直方向上重新排列。垂直排列的 AlN 有效地产生热传输通道并且将热导率从 $0.915 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 提高到 $1.754 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。与 AlN 随机取向的复合材料相比, 在具有 20% 的低填料负载下热导率增加 1.92 倍。

曾阳等^[16]采用钛酸酯偶联剂 LD-144 对 AlN 粉末进行表面改性, 通过机械搅拌, 超声波处理制备 EP/AlN 高导热电子封装材料。发现偶联剂对 AlN 粉末的改性有利于其与基体 EP 的界面结合, 且随着填料 AlN 含量的增加, 复合材料的导热性能提升明显, 热膨胀系数有一定程度下降。

3 EP/弹性体复合材料

EP 固化后交联密度大、脆性大、耐冲击性较差是其显著缺点, 增加其韧性较为普遍的方法有橡胶类弹性体增韧、热塑性树脂增韧、超支化聚合物增韧、碳纤维玻璃纤维等复合增韧、纳米填料增韧等^[17]。

H. Kishi 等^[18]将聚甲基丙烯酸甲酯 -b- 聚丙烯酸正丁酯 -b- 聚甲基丙烯酸甲酯三嵌段共聚物 (丙烯酸 BCP) 与双酚 A 二缩水甘油醚共混, 使用酚醛树脂以及小于 1% 的固化催化剂使共混物固化。发现通过改变催化剂的类型可以改变 EP/丙烯酸 BCP 共混物的断裂韧性和弹性模量。

低分子量液体橡胶、核壳橡胶可以作为第二相添加到 EP 基质中。反应性液体橡胶首先溶解在 EP 中, 在添加固化剂之后, 随着 EP 开始固化并且分子量上升, 橡胶开始沉淀出来形成第二相颗粒。还有非反应性的核壳橡胶加入 EP 制备复合材料, 核壳橡胶颗粒由软橡胶核和硬壳组成, 直径通常在亚微米范围内, 常用核材料包括丁二烯、丙烯酸酯聚氨酯和硅氧烷等, 壳材料有聚甲基丙烯酸甲酯等。对于电子封

装应用,可以用液体橡胶作为添加相来提高 EP 基复合材料的电绝缘性。端羟基聚丁二烯 (HTPB) 和端羧基聚丁二烯 (CTPB) 液体橡胶具有优异的电绝缘性能,其可以降低界面处的空间电荷积累并且抑制高电压下 EP 共混物中电流的形成^[19-21]。

可以同时利用弹性体/热塑性塑料和纳米尺寸填料来改性 EP 体系,这种混合改性主要有助于定制多种力学性能,而不会影响其它所需的性能。液体端羧基丁腈橡胶 (CTBN) 可以作为添加相增韧 EP,还可以与 SiO₂ 联合使用添加到 EP 中来改善复合材料整体性能。C. W. Wise 等^[22] 的研究表明,CTBN 通过杂质催化机制大大提高了 EP 与胺类固化剂之间的固化反应速率。

4 EP/SiO₂ 复合材料

在电子封装用 EP 模塑料中,纳米 SiO₂ 是最常用的填料,可以改善 EP 的热稳定性并降低内应力,芯片为硅质材料,作为底部填充材料的 EP 中加入 SiO₂ 形成过渡。合适的表面改性将产生强大的填充物-基质界面,并且高度抑制填充物的聚集。SiO₂ 添加量、粒子形状与结构、粒度分布、在基体中的分散性、是否经过表面修饰以及表面修饰基团的类型,对 EP 的固化行为、热/力学性能、热膨胀系数、黏度都有明显影响^[23-24]。

H. M. Lee 等^[25] 研究了在电子封装应用中用于 40 μm 超细间距铜柱/锡银微凸块互连的非导电膜 (NCFs) 中纳米 SiO₂ 填料和尺寸的影响。添加 SiO₂ 后 NCFs 中大分子链的迁移率发生了变化。随着 SiO₂ 含量的增加和直径的减小,最初的电阻和间隙高度增加。使用 SiO₂ 可以提高细间距板上芯片互连的可靠性。然而,过高的 SiO₂ 含量和小尺寸导致可靠性降低。

Li Gang 等^[26-27] 系统研究了 SiO₂ 表面经过不同硅烷偶联剂改性后与 EP 复合所制备复合材料的流变性能、热力学性能、粘结性能。发现表面改性能够降低底部填充黏度,并且非极性基团 (例如甲基丙烯酰氧基和苯基) 对于其极性基团 (例如氨基和环氧基团) 的表面改性效率更高。同时,填充有非极性基团改性 SiO₂ 底部填充物表现出高粘合强度。用非极性甲基丙烯酰氧基和苯基基团进行的表面修饰能够有效地降低纳米复合材料的 CTE,而其它基团对 CTE 没有显著贡献。这些性能的改善可归因于 SiO₂ 纳米复合材料中界面相容性和粘附性的改变。

T. Kang 等^[28] 制备了表面接枝苯环基团的 SiO₂ 纳米粒子。当 SiO₂ 分散在有机溶剂 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 中时,改性 SiO₂ 在高浓度 (20%) 下具有更好的分散能力。

5 EP/Si₃N₄ 复合材料

氮化硅 (Si₃N₄) 导热系数为 170 ~ 450 W/(m·K),具有

中等各向异性导热率并且是化学惰性的,可作为填充材料与 EP 制备复合材料。T. Kusunose 等^[29] 优化 Si₃N₄ 的合成工艺制得 β-Si₃N₄ 纳米线,后通过热压将 β-Si₃N₄ 添加到 EP 中。β-Si₃N₄ 纳米线沿热压垂直方向有序排列,由于具有高导热率的 β-Si₃N₄ 纳米线形成长导热通路,含有 60% Si₃N₄ 纳米线的 EP 复合材料在与热压方向垂直和平行的方向分别显示出 9.2 W/(m·K) 和 5.7 W/(m·K) 的高导热率。M. R. Hayward 等^[30] 用 γ-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷 (GPS) 偶联剂官能化直径 300 nm 的 Si₃N₄ 纤维,增强纤维在 EP 复合材料中的分散和界面粘合,改善了复合材料的力学性能。

6 杂化填料/混合填料填充 EP

单一类型填料性能相对单一,将两种及两种以上类型材料结合制备杂化填料或者混合使用,可以赋予复合材料多种优异性能,例如构建更多的导热通路同时切断导电通路,同时也可以避免单一纳米填料的聚集现象。

Guo Yu 等^[31] 制备了 3D 石墨烯海绵 (GS) 负载氮化硼 BN (BN@GS) 骨架,流程如图 1 所示。然后,用 EP 渗透 BN@GS 海绵以制备复合材料。通过调节 GS 与 BN 的质量比和 BN 的尺寸来控制 BN@GS 的微观结构,以获得导热绝缘的聚合物复合材料。复合材料的导热系数在低 GS 载荷 (0.157%) 下达到 0.588 W/(m·K),是没有石墨烯的 EP/BN 复合材料的两倍。当 BN 与 GS 的质量比为 60 : 1 和 100 : 1 时,复合材料的电导率对应于绝缘体区域。GS 的 3D 连续网络赋予复合材料在相对较低的填料负载下具有增强的导热性。此外,BN 的加入切断了电子的传输,复合材料具有电绝缘性。引入混合填料可以在相对低的填料负载下保证增强的导热性和电绝缘性。与纯 EP 相比,EP/BN@GS 复合材料的力学性能显著提高。这项工作为未来的导热和电绝缘复合材料设计提供了指导,用于微电子封装材料可以满足日益增长的散热需求。

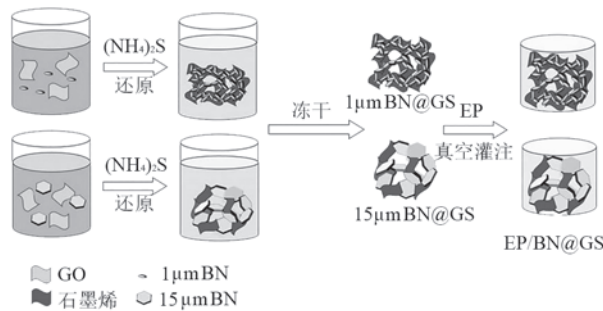


图 1 EP/BN@GS 复合材料制备流程示意图

A. Agrawal 等^[32] 研究了 Al₂O₃/固体玻璃微球增强 EP 复合材料用于电子封装,发现添加适当比例填料的 EP 复合材料热导率增强,玻璃化转变温度提高,热膨胀系数降低,

介电特性和整体力学性能提高,该复合材料可用于微电子应用,包括印刷电路板、衬底、互连、层间电介质、封装、散热片和热界面材料。

具有电绝缘且导热性能优良的一维纳米线与热导率较高的二维纳米片混合使用,纳米线可以作为支撑体将纳米片撑开,从而使填料分散均匀并且增加接触点。Wang Yi 等^[33]制备了填充有一维 SiC 纳米线(SiCNWs)-二维石墨烯纳米片(GNPs)混合纳米填料的 EP 复合材料,含有 7% SiCNWs-GNP 的 EP 复合材料的导热率比纯 EP 的导热率高 65.2%,而复合材料的电绝缘性能仍然较为优异。

对填料进行表面改性,接枝上与 EP 具有一定反应性的官能团,可以提高填料与基体表面的相互作用,使填料分散更均匀。Li Shasha 等^[34]制备了表面接枝 1,3,5-三缩水甘油酯的功能化氧化石墨烯,然后通过热压法制备了填充酚醛 EP 复合材料,复合材料的热导率从 $0.044 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 提高到 $1.091 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。

电子器件朝向更加功能集成、柔性和可拉伸方向的发展,因此需要具有高热稳定性和尺寸稳定性以及光学透明性的柔性基板。Xiong Bing 等^[35]报道了光学透明的 PVAL-co-PE 纳米纤维改性 EP 膜,其具有协同增强的热稳定性,非常低的 CTE 和优异的力学性能。纳米纤维负载含量高达 61.7% 时复合膜仍具有光学透明性。含有 61.7% 纤维时复合膜的断裂强度比纯 EP 膜增加 2.3 倍。PVAL-co-PE 纳米纤维具有非常低的 CTE 值 ($3.634 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 并且可以用作增强剂以减少 EP 的热膨胀。此外, Xiong Bing 等还开发了一种基于透明复合薄膜的柔性交流电致发光器件,实验结果表明透明复合薄膜可以作为柔性电子器件的基板。

H. N. Tien 等^[36]报道,含有一维 Ag 纳米线和二维化学还原石墨烯杂化物的 EP 复合材料表现出协同效应,杂化物也可作为聚合物基体物理和化学交联的位点。

H. Palza 等^[37]制备了添加有粘土颗粒的聚合物/CNT 材料。良好分散的粘土颗粒显著降低了材料的导电性。一维纳米颗粒和二维层状薄片的杂化形成了三维网络结构,与单一纳米材料相比,它可以实现出色的性能和定制的性能。

Liu Shaoqing 等^[38]报道了通过使用还原氧化石墨烯(RGO)包封的铜球(Cu@RGO)杂化物作为填料,制备具有增强导热性的 EP 基复合材料,其导热通路构建如图 2 所示。Cu@RGO 杂化物表现出具有高抗氧化性的三维结构。Cu@RGO 杂化材料的含量为 80% 时,得到的复合材料导热率高达 $7 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,比仅填充 Cu 球的复合材料高 2.6 倍。高导热率可能归因于球形 Cu 和 RGO 纳米片之间的协同效应,这增强了铜的抗氧化性并增加了热传递路径,同时降低了

Cu 和 EP 之间的界面热阻。此外, EP/Cu@RGO 复合材料显示出降低的 CTE,增加的玻璃化转变温度和增强的剪切强度。这种独特的三维核壳 Cu@RGO 结构及其具有高导热性和尺寸稳定性的 EP 复合材料可适用于先进电子封装技术中的优异热界面材料。

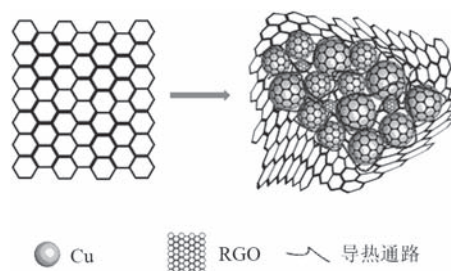


图 2 EP/Cu@RGO 复合材料中表面导热通路构建示意图

Zeng Cen 等^[39]合成了一种新型的液晶砒二酰亚胺聚氨基酯(LCPBI)。通过 $\pi-\pi$ 堆积相互作用制备 LCPBI 非共价官能化的 RGO。非共价官能化石墨烯纳米片(LCPBI/RGO)以及使用硅烷偶联剂(KH-550)接枝的改性 Al_2O_3 纳米颗粒(Al_2O_3 -APS)可用于改善 EP 复合材料的热性能。研究证明混合 LCPBI/RGO 和 Al_2O_3 -APS 填料可以改善 EP 复合材料的导热性。例如,具有 30% Al_2O_3 -APS 和 0.3% LCPBI/RGO 的 EP 复合材料的导热率为 $0.329 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,与纯 EP 相比增加了 105.6%。混合填料的加入同时提高了复合材料的玻璃化转变温度和储能模量。

具有不同微观结构的同一种化学物质,混合使用作为填料在这里归纳为混合填料,该混合填料对复合材料性能提高有明显影响。Guo Liangchao 等^[40]制备了添加有不同结构 ZnO 粉末的 EP 复合材料,与 ZnO 微米颗粒(ZnO MPs)相比,填充有四足形 ZnO(T-ZnO)晶须的 EP 具有优异的热传输性能。添加 50% T-ZnO 的 EP 复合材料的导热率达到 $4.38 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,与纯 EP 相比提高约 1816%。相反,相同质量分数的 ZnO MPs 对 EP 热传导性改善较少。这是因为 T-ZnO 晶须充当 EP 基体中的导热桥。此外, T-ZnO 还大大降低了 EP 的 CTE,并且提高了玻璃化转变温度 (215.7°C)。该材料满足先进电子封装要求。

作为电子封装材料,EP 基复合材料应该具有低吸水性,以提高器件防潮性能。Jia Xiaolong 等^[41]制备了填料为丁基缩水甘油醚(BGE)活化蒙脱土(BGE-MMT)的 EP 复合材料。BGE-MMT 表现出低黏度、优异分散性和与 EP 基体有高化学反应性的优点。EP/BGE-MMT 复合材料的拉伸和弯曲性能得到增强,证实了 BGE-MMT 在 EP 中的良好分散以及两种组分之间的强界面粘合。更重要的是,在 EP 基体中分散良好的 BGE-MMT 可以显著提高 EP 复合材料的

防潮性能。与纯 EP 相比, EP/BGE-MMTs 复合材料的水分扩散系数从 $10.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 降至 $0.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。防潮性能的提高归因于剥落的 MMT 的二维层状结构,将水分子的有效穿透路径延伸成曲折形式。

电导率高的物质,例如 MWCNT,其同时具有较高热导率,通过将 SiO_2 电绝缘物质涂覆在 MWCNT 表面形成壳,可以制备热导率优异而不失电绝缘性能的杂化材料。Li Ao 等^[42]通过溶胶-凝胶法将均匀的 SiO_2 壳涂覆在 MWCNT 表面制备 MWCNT@ SiO_2 ,并且将 MWCNT@ SiO_2 作为填料掺入 EP 基质中。随着 MWCNTs 和 MWCNT@ SiO_2 的加入,EP 固化反应转化率和速率增加,而活化能降低。官能化 MWCNT 的 SiO_2 壳改善了界面结合性并使 MWCNT 在基质中更好分散。同时,通过将 MWCNT@ SiO_2 引入 EP 基体中,热力学性能和导热性得到显著改善并且保持较高的电阻率。

不同粒径尺寸的球形纳米粒子混合使用作为填料在这里也归纳为混合填料,可以使填料粒子在基体中形成更多接触点,从而搭建更多导热通路。Chen Chao 等^[43]通过将两种尺寸的球形 Al_2O_3 按一定比例添加到 EP 基质中,所得复合材料热导率高达 $1.364 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,黏度降低至 $21.8 \text{ Pa} \cdot \text{s}$,复合材料同时拥有优良的电气绝缘性能,高的热稳定性,低 CTE 和良好的力学性能,可以用于电子封装用底部填充材料。追踪该作者之前的工作,通过将 SiO_2 涂覆与 MWCNT 作为填料添加到 EP 基质中,所得复合材料有较高的热导率与电绝缘性;通过同时添加 SiO_2 与银纳米线 (AgNWs) 于 EP 中制备复合材料,纳米 SiO_2 被吸到 AgNWs 的表面上,形成电绝缘层以破坏相邻 AgNWs 之间的导电通路,从而保持 EP 基体的电绝缘,同时材料有较高的热导率;通过将 TiO_2 涂覆于不同长径比 AgNWs 表面作为填料添加到 EP 中,所得复合材料有高体积电阻率和低介电性能,且热导率降低^[44-47]。

7 结语与展望

通过以上分析发现,复合材料可以将各组分的性能优点结合,EP 基复合材料在电子封装领域将会得到更大程度开发应用。杂化填料以及多种类型填料混合使用将赋予复合材料更优异的整体性能,但是杂化填料的制备工艺较复杂且成本较高,因此仍然需要更详细的了解填料对复合材料性能影响的机理,需要找到适合大规模低成本生产的杂化填料制备方法。应该降低填料的添加量,从而制备低填料高性能复合材料。优化复合材料制备工艺,减少纳米填料在 EP 基体中的聚集,构建导热通路并且切断导电通路,减少复合材

料中的孔隙以减少应力集中点,制备具有特殊形貌及优异综合性能的杂化材料作为填料将是未来的研究热点。

参考文献

- [1] Wong C P, et al. Recent advances on polymers and polymer nanocomposites for advanced electronic packaging applications[C]// 2005 conference on high density microsystem design and packaging and component failure analysis. IEEE, 2005:1-16.
- [2] 杨媛媛,等. 化学推进剂与高分子材料, 2017, 15(3):54-57.
Yang Yuanyuan, et al. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2017, 15(3):54-57.
- [3] Lu Jianqiang. Proceedings of the IEEE, 2009, 97(1):18-30.
- [4] Amir Pakdel, et al. Chemical Society Reviews, 2014, 43(3):934-959.
- [5] Lin Yi, et al. Nanoscale, 2012, 4(22):6908-6939.
- [6] Meng Wenjun, et al. Journal of Materials Chemistry C, 2014, 2(47):10049-10061.
- [7] 冷鑫钰,等. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(3):102-107.
Leng Xinyu, et al. Polymeric Materials Science and Engineering, 2019, 35(3):102-107.
- [8] 沈衡,等. 高分子通报, 2016(9):27-33.
Shen Heng, et al. Polymer Bulletin, 2016(9):27-33.
- [9] Tian Zhilin, et al. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(36):17540-17547.
- [10] Hu Jiantao, et al. Acs Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(15):13544-13553.
- [11] Ahn Hongjun, et al. Thermochimica Acta, 2014, 590:138-144.
- [12] Meziani M J, et al. Chem Phys Chem, 2015, 16(7):1339-1346.
- [13] Wu Yuming, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(4):76-766.
- [14] Ma Aijie, et al. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2010, 49(4):354-358.
- [15] Kim K, et al. Composites Part B:Engineering, 2016, 93:67-74.
- [16] 曾阳,等. 化工新型材料, 2016(5):40-42.
Zeng Yang, et al. New Chemical Materials, 2016(5):40-42.
- [17] Heng Zhengguang, et al. RSC Advances, 2015, 5(53):42362-42368.
- [18] Kishi H. Polymer, 2019, 176:89-100.
- [19] Puglia D, et al. Materials Science and Engineering, R:Reports, 2017, 116:1-29.
- [20] Dong Lina, et al. Journal of Electronic Materials, 2016,

- 45(7):3 776–3 785.
- [21] Zhou Wenying, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 124(5):4 346–4 351.
- [22] Wise C W, et al. *Polymer*, 2000, 41(12):4 625–4 633.
- [23] Yu Wenqi, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(18):8 897–8 906.
- [24] Zhang Hui, et al. *Polymer*, 2008, 49(17):3 816–3 825.
- [25] Lee H M, et al. *IEEE*, 2017:399–404.
- [26] Li Gang, et al. *Polymer*, 2018, 156:111–120.
- [27] Li Gang, et al. *Composites Part A:Applied Science and Manufacturing*, 2019, 118:223–234.
- [28] Kang T, et al. *Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 501:24–31.
- [29] Kusunose T, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(10):3 440–3 445.
- [30] Hayward M R, et al. *Composite Interfaces*, 2019, 26(3):263–273.
- [31] Guo Yu, et al. *Polymer Composites*, 2019, 40(S2):E1 600–E1 611.
- [32] Agrawal A, et al. *Polymer Composites*, 2019, 40:2 573–2 581.
- [33] Wang Yi, et al. *RSC Advances*, 2014, 4(103):59 409–59 417.
- [34] Li Shasha, et al. *RSC Advances*, 2018, 8(37):20 505–20 516.
- [35] Xiong Bing, et al. *Nanoscale*, 2017, 9(48):19 216–19 226.
- [36] Tien H N, et al. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(17):8 649–8 653.
- [37] Palza H, et al. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2012, 297(5):474–480.
- [38] Liu Shaoqing, et al. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(2):257–265.
- [39] Zeng Cen, et al. *RSC Advances*, 2015, 5(45):35 773–35 782.
- [40] Guo Liangchao, et al. *RSC Advances*, 2018, 8(22):12 337–12 343.
- [41] Jia Xiaolong, et al. *RSC Advances*, 2015, 5(56):44 853–44 864.
- [42] Li Ao, et al. *RSC Advances*, 2016, 6(28):23 318–23 326.
- [43] Chen Chao, et al. *Composites Part A:Applied Science and Manufacturing*, 2019, 118:67–74.
- [44] Chen Chao, et al. *Composites Science and Technology*, 2014, 105:80–85.
- [45] Chen Chao, et al. *Composites Science and Technology*, 2016, 128:207–214.
- [46] Jiang Yunliang, et al. *Composites Science and Technology*, 2018, 165:206–213.
- [47] Cui Wei, et al. *Carbon*, 2011, 49(2):495–500.
- (上接第 143 页)
- [21] Wang A, et al. *Wear*, 1999, 225–229(4):724–727.
- [22] Scholes S C, et al. *Proc Inst Mech Eng H*, 2007, 221(3):281–289.
- [23] Scholes S C, et al. *J Mater Sci Mater Med*, 2009, 20(1):163–170.
- [24] Scholes S C, et al. *Wear*, 2010, 268(3–4):380–387.
- [25] Scholes S C, et al. *Wear*, 2000, 241(2):209–213.
- [26] Borruto A. *Med Eng Phys*, 2010, 32(8):908–913.
- [27] Grupp T M, et al. *Biomaterials*, 2010, 31(3):523–531.
- [28] Wang A, et al. *Tribology International*, 1998, 31(11):661–667.
- [29] Bao Qibin, et al. *Sas Journal*, 2007(1):36–45.
- [30] Xin H, et al. *Wear*, 2013, 303(1–2):473–479.
- [31] Brockett C L, et al. *J Mech Behav Biomed Mater*, 2016, 63:10–16.
- [32] Xin H, et al. *Open Biomed Eng J*, 2012, 6:73–79.
- [33] Song J, et al. *Polymers*, 2018, 10(2):1–15.
- [34] Bijwe J, et al. *Wear*, 2005, 258(10):1 536–1 542.
- [35] Song J, et al. *Tribology International*, 2018, 122:218–227.
- [36] Brockett C L, et al. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*, 2012, 100(6):1 459–1 465.
- [37] Kraft M, et al. *Spine J*, 2012, 12(7):603–611.
- [38] Langohr G, et al. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J:Journal of Engineering Tribology*, 2011, 225(6):499–513.
- [39] Scholes S C, et al. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part H–Journal of Engineering in Medicine*, 2008, 222(3):273.
- [40] Wang Q Q, et al. *J Mater Sci Mater Med*, 2012, 23(6):1 533–1 542.
- [41] Wang A, et al. *Wear*, 1997, 203:230–241.
- [42] Smith S L, et al. *Journal of Materials Science*, 1999, 34(21):5 159–5 162.
- [43] Bennett D B, et al. *Journal of Arthroplasty*, 2000, 15(7):909–915.
- [44] Bennett D, et al. *Proc Inst Mech Eng H*, 2002, 216(6):393–402.
- [45] Brockett C L, et al. *Wear*, 2017, 374–375:86–91.
- [46] Sinha S K, et al. *Polymer tribology[M]*. London:World Scientific, 2009:213–222.
- [47] Cassinelli E H, et al. *Spine*, 2001, 1(3):205–214.
- [48] Wang A, et al. *Journal of Biomedical Materials Research Part B Applied Biomaterials*, 2004, 68B(1):45–52.