

导热高分子材料在电子封装领域应用研究

石路晶, 贾长明

(天津中德职业技术学院, 天津 300350)

摘要: **目的** 综述导热高分子材料在电子封装领域的应用。**方法** 首先介绍了目前提高高分子材料导热性能的2种研究方法,即制备结构型和填充型导热高分子材料;其次分别概括了2种方法制备的导热高分子材料在国内外的研究进展,尤其对填充型导热高分子材料的研究情况进行了全面综述。**结果** 填充型比结构型导热高分子材料在操作实施方面具有更大的优势,加工工艺简单,投资成本低,适用于大多数高分子材料,是目前制备导热高分子材料的主要研究方法,而且填料的种类、形状、粒径和表面处理都对提高高分子材料的导热性能有重要影响。**结论** 提高高分子基体热导率应充分考虑多种因素的影响,在提高材料导热性能的同时应保证其他性能的稳定,以满足实际生产和生活需求。

关键词: 导热材料; 高分子; 填料; 电子封装

中图分类号: TB484.3; TQ317 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2014)17-0127-04

Research Advances in Application of Thermally Conductive Polymer Material in Electronic Packaging

SHI Lu-jing, JIA Chang-ming

(Tianjin Sino-German Vocational Training College, Tianjin 300350, China)

ABSTRACT: Objective To summarize the application of thermally conductive polymer materials in the field of electronic packaging. **Methods** Firstly, this article described two methods for preparing thermally conductive polymer materials, namely, structured polymer materials and particle-filled polymer materials; secondly, the development status of the two kinds of preparation methods at home and abroad were summarized, especially the particle-filled polymer materials. **Results** The particle-filled polymer materials had greater advantages over the other, such as simple processing, low cost, and suitable for most polymers, so it was the main research method for preparing thermally conductive polymer materials; the type, shape, size and surface treatment of fillers all had important influence on improving the thermal conductivity of polymer materials. **Conclusion** Improvement of the thermal conductivity of polymer matrix should fully consider the impact of various factors, while maintaining the stability of other properties, to meet the actual needs of industry and daily life.

KEY WORDS: thermally conductive materials; polymer; filler; electronic packaging

导热材料广泛应用于国防和国民经济的各个领域,尤其在微电子封装和元器件散热领域有重要应用。近年来,随着科学技术的迅猛发展,电子电器产品性能的不断提高和改善,电子元器件体积加倍缩小,芯片高密度组装,电子设备在高频率的工作下会富集大量的热量。为了保证设备在使用环境温度下

仍能高可靠性地正常运行并延长使用寿命,其在良好密封的同时产生的热量必须及时排出^[1,2],由此对导热材料提出了更高的要求。

传统的导热材料多为金属、金属氧化物以及非金属材料,其自身耐化学腐蚀性和电绝缘性差、加工成型成本高、力学性能不能满足实际需要等使其应用受

收稿日期: 2014-04-02

作者简介: 石路晶(1976—),女,天津人,硕士,天津中德职业技术学院讲师,主要研究方向为塑料及模具。

到了限制。20世纪90年代发展起来的高分子材料,由于具有优良的电绝缘性及良好的力学性能、耐化学腐蚀性和可靠的加工性能等,因而人们希望以高分子材料为基材制备新型导热材料。但高分子材料普遍存在导热性能差的缺陷^[3-4],因此采取有效的方法提高高分子基材的导热性能,成为研究新型导热高分子材料最重要的目标^[5]。

为了提高聚合物的热传导性能,可以制备具有结晶和高取向结构的聚合物材料,即合成结构型导热高分子材料;也可以向聚合物基体中添加导热填料来制备导热复合材料,即合成填充型导热高分子材料。制备结构型导热高分子材料加工工艺复杂,成本较高,且仅适用于少数聚合物,通常比较困难;采用填充导热填料来制备导热高分子材料,制备工艺简单,投资成本低,是目前制备导热高分子材料的主要方法^[6]。

1 结构型导热高分子材料研究进展

由于高分子依靠分子内晶格和声子的振动来传导热量^[7],但是其可活动的范围较小,导致高分子的热导率较低。结构型导热高分子材料是对普通高分子材料采取一定的方法,如外力拉伸或取向等,进而通过改变高分子的物理结构来实现导热性能的提高。Choy^[7]等研究了结晶度和取向对材料热导率的影响,通过对低密度聚乙烯(LDPE)沿拉伸方向和垂直方向热导率的测量发现,平行于拉伸方向的热导率随拉伸倍数的提高而增加,当拉伸倍数为25时,LDPE在拉伸方向上的杨氏模量和热导率分别达到64 GN/m²(220 K)和14 W/(m·K)(300 K),热导率较纯PE有了很大提高,这说明高度取向和结晶对材料的热导率提高是好的;Takezawa^[8]等合成和提纯了2种不同结构的环氧单体,用芳香二胺固化剂进行热固化,最终测得新物质热导率比常规环氧树脂高5倍。这是由于在固化树脂中形成了微观上各向异性、宏观上各向同性的类晶结构区,抑制了声子散射,树脂热导率得以提高;蔡忠龙^[9]等利用激光脉冲光热辐射法对超拉伸聚乙烯(PE)在拉伸、横向和厚度方向的热导率进行测试发现,当拉伸比为200时,材料热导率是拉伸前的2倍,成为热的良导体。其原因可能是分子链在外力作用下发生了取向,体系内形成了晶桥,晶型的形成有利于热传导。

制备结构型导热高分子材料,需要借助外力使高分子物理结构发生改变,制备工艺复杂,难度较大,因此在实际应用中受到使用限制。

2 填充型导热高分子材料研究进展

填充型导热高分子材料是将无机导热填料以一定的加工方式^[10,11]与普通高分子材料复合制备的。由于大部分高分子材料热导率本身很低,需要通过填充热导率较高的填料来增加高分子基体的热传导性能。因此,填料的种类、形状、粒径以及与基体界面间的作用,都对复合材料的导热性能有很大影响^[12-13]。

2.1 填料种类的影响

石墨和碳纤维(CF)作为一类具有较高内在导热率的碳基材料,均可以用来提高材料的热传导性能。胡祥等^[14]在氧化镁与氧化铝分别作填料的聚丙烯复合体系中加入少量的石墨,大幅度提高了材料的热导率,比未添加石墨的情况提高了50%~60%。Nithikarnjanatharn^[15]将2种长径比不同的CF与聚碳酸酯(PC)复合,最终得到导热性能较好的复合材料。

石墨烯是一种有效的强化传热填料,Yu^[16]利用石墨烯纳米片制备了环氧树脂基的热界面材料,当填充体积分数为25%的石墨烯纳米片时,体系热导率达到6.44 W/(m·K),此热导率值超过了传统填料在高填充量下的热导率值。于伟等^[17]进行尼龙6复合材料的研究,展示了石墨烯在热管理领域的巨大应用潜力。

无机非金属填料,如氮化铝(AlN)、氮化硼(BN)和二氧化硅(SiO₂)等是目前最常使用的导热填料,其不仅可以提高高分子材料的导热性能,同时保持良好的绝缘性能,使高分子材料的应用领域更为广泛。Zhou^[18]以AlN为导热填料,采用模压法制备的线性低密度聚乙烯(LLDPE)复合塑料,在填充70%(质量分数)AlN时,体系热导率达到1.25 W/(m·K),体积电阻率保持在10¹³ Ω·cm,可用作封装和基板材料。Li^[19]等将BN嵌入到聚酰亚胺(PI)基体中,制备的具有良好导热性能的复合材料,在微电子工业高温热耗散组件中有重要应用。杨庆浩^[20]研究了二氧化硅(SiO₂)填充的不饱和聚酯清漆,在提升涂料导热性能的同时,保持了涂料良好的绝缘性,满足了显示器等电子设备散热的要求。

不同导热填料在提高高分子导热性能上存在一

定的差别,在具体应用中,需要考虑填料的不同性质以及实际需要等选择合适的导热填料。

2.2 填料形状的影响

Sebnem^[21]对氮化硼(BN)填充的硅橡胶进行导热性能后发现,填料的长径比对获得高导热的复合体系有很重要作用。另外,Mikdam^[22]从统计连续介质理论角度进行分析,同样说明了纤维的长径比及其取向分布都会对复合材料的热导率有较大影响。

涂文英等^[23]采用球磨法分别制备了多层石墨、碳化硅(SiC)和氮化铝(AlN)填充的硅树脂导热复合材料,发现在相同的填充量下,径厚比大的片状多层石墨更易相互接触和形成导热网链,复合硅树脂热导率较高。

汪雨荻^[24]等选用3种不同形态的氮化铝(AlN)利用模压法制备了氮化铝/聚乙烯复合基板,对其导热性能研究后发现,AlN以晶须形态最佳,对提高体系热导率最有利,纤维次之,粉末最差。

以上研究表明,纤维的长径比及具有较高比表面积的填料如片状和晶须粒子,分散在高分子基体中更容易形成有效的导热通路,从而提高高分子热导率。

2.3 填料粒径的影响

Zhou^[25]分别用30, 10, 5 μm 的 Al_2O_3 颗粒与0.5 μm 粒子复配,研究了3种不同粒径的二元混合物对硅橡胶导热性能的影响,发现30 μm 与0.5 μm 复配的体系热导率最高,这是因为大小粒径粒子的复配使用,可以使粒子在基体内形成较高的组装密度,热阻减小,复合体系热导率提高。黄艳娜等^[26]用大、小2种粒径的 Al_2O_3 复配制备导热的环氧树脂灌封胶,同样发现小粒径粒子能够填充到大粒子的空穴中,2种粒子之间形成了较为合理的堆砌^[27],从而体系呈现出较高的热导率值。

裴昌龙等^[28]用3种不同尺寸的 Al_2O_3 填充环氧/有机硅树脂制备杂化封装胶,发现在相同的填充量下,纳米粒子比微米粒子填充的封装胶导热性能更好。这是因为纳米粒子相对于微米粒子具有更大的比表面积,粒子间的接触面积增大,体系内导热网链形成的概率增大,从而所制备的封装胶与单一环氧树脂相比其导热性能可提高约5倍。李国一等^[29]在对有机硅电子灌封胶研究时发现,灌封胶热导率随填料粒径而

变,而且只有选取合适的填料粒径和适当的粒径比,灌封胶才具有较高的导热性能,同时对其力学性能没有较大的影响。

选择合适的填料粒径不仅可以有效提高高分子热导率,同时复合材料能够获得较好的综合性能,而且不同粒径粒子混杂填充时彼此间会产生明显的协同作用,这对提高复合材料热导率帮助最大。

2.4 填料表面处理的影响

Wattanukul^[30]等采用4种阳离子表面活性剂改性氮化硼(BN)制备环氧树脂(EP)基复合材料,发现改性后的BN表面由亲水性变成了疏水性,基体对BN的润湿性增强,二者界面结合力增大,复合材料导热性能和力学性能都明显提高。其在电子封装、集成电路板等领域都有较好的应用。

Peng^[31]等采用硅烷偶联剂KH-570对纳米氧化铝(Al_2O_3)表面处理后发现,粒子与环氧树脂基体(EP)的相容性提高,能够在复合材料中均匀分散,复合材料的热导率也明显提高。申明霞^[32]等也使用偶联剂将氧化铝粒子进行表面改性,填充到乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)中,测试结果同样发现复合材料的界面结合性能及导热性能都有了很大的提高。

Cho^[33]等制备的铁氧化物改性的高取向BN纳米片填充的聚硅氧烷复合薄膜,在高导热电绝缘的半导体领域具有潜在应用。

无机导热粒子与高分子基体界面相容性差,且粒子较难均匀地分散在基体中,采用一定的方法对导热粒子进行适当的表面改性和处理,能够有效地减小2相界面热阻,提高复合材料的热导率。

3 结语

经过多年的研究,人们在提高高分子材料的导热性能方面已经取得了很大的成就,且对于2种制备工艺而言,填充型比结构型高分子材料在操作实施方面有更大的优势,应用范围更广泛,如导热塑料、导热橡胶、导热胶黏剂等。提高高分子基体导热性能的关键主要有以下方面。

- 1) 对于结构型材料,可考虑完善结晶度和提高在热流方向上的取向度来提高材料的热导率。

- 2) 对于填充型材料,首先对填料进行表面处理以

提高其与基体的相容性,使其在基体中能均匀分散;其次考虑多种填料混合填充的方式来提高材料热导率,并寻找出最合适的填料比例;最后采用一定的成型加工工艺,使得能够在较少填料量下,在提高材料热导率同时保证其他性能的稳定,使高分子材料能更有效地替代传统导热材料,从而在材料外包装领域得到更广泛的应用。

参考文献:

- [1] LEE E S, LEE S S, SHANFIELD D J, et al. Enhanced Thermal Conductivity of Polymer Matrix Composite Via High Solids Loading of Aluminum Nitride in Epoxy Resin[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91(4): 1169—1174.
- [2] PATEL H S, NAJI A M. Composites of Poly (keto-sulfide) Resin Systems and Their Thermal and Mechanical Properties [J]. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 2010, 59(3): 215—229.
- [3] HU Min, YU De-mei, WEI Jian-bo. Thermal Conductivity Determination of Small Polymer Samples by Differential Scanning Calorimetry[J]. *Polymer Testing*, 2007, 26(3): 333—337.
- [4] WARREN M, ROHSENOW H. *Handbook of Heat Transfer* [M]. Beijing: Science Press, 1985.
- [5] WILLIAM E, RAVI P, JACOB F, et al. Effect of Aggregation and Interfacial Thermal resistance on Thermal Conductivity of Nanocomposites and Colloidal Nanofluids[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2008, 51(5/6): 1431—1438.
- [6] LI Tung-lin, CHUNG H S L. Enhanced Thermal Conductivity of Polyimide Films Via a Hybrid of Micro-and Nano-sized Boron Nitride[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114(20): 6825—6829.
- [7] CHOY C L, LEUNG W P, MA T L. Study of Molecular Mobility in Ultraoriented Polypropylene by the Spin-probe Technique[J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 1985, 23(3): 557—563.
- [8] TAKEZAWA Y, AKATSUKA M, FARREN C. High thermal Conductive epoxy Resins with Controlled Order Structure[C]// *Proceedings of the 7th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials*, 2003.
- [9] 蔡忠龙, 黄远华, 杨光武. 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.
CAI Zhong-long, HUANG Yuan-hua, YANG Guang-wu. Elastic Modulus and Thermal Conductivity of Ultra-oriented Polyethylene[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 1997, 6(3): 331—333.
- [10] AGARI Y, UEDA A, NAGAI S. Thermal Conductivities of Composites in Several Types of Dispersion Systems[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1991, 42(6): 1665—1669.
- [11] ZHOU Wen-ying, QI Shu-hua, LI Hai-dong, et al. Study on Insulating Thermal Conductive BN/HDPE Composites[J]. *Thermochimica Acta*, 2007, 452(1): 36—42.
- [12] YUNG K C, ZHU B L, YUE T M, et al. Development of Epoxy-matrix Composite with both High-thermal Conductivity and Low-dielectric Constant Via Hybrid Filler Systems[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 116(1): 518—527.
- [13] 刘运春, 殷陶, 陈元武, 等. PPS/Al₂O₃ 导热复合材料的性能及应用[J]. *工程塑料应用*, 2009, 37(2): 48—51.
LIU Yun-chun, YiN Tao, CHEN Yuan-wu, et al. Properties and Applications of the Thermal Conductivity PPS/ Al₂O₃ Material[J]. *Engineering Plastics Application*, 2009, 37(2): 48—51.
- [14] 胡祥, 李瑞海. 高导热系数聚丙烯复合材料的制备与研究[J]. *塑料科技*, 2012, 40(12): 59—63.
HU Xiang, LI Rui-hai. Study on Polypropylene Composites with High Coefficient of Thermal Conductivity and Its Preparation[J]. *Plastics Science and Technology*, 2012, 40(12): 59—63.
- [15] JITTIVAT N, HISAIU, SHUICHI T, et al. The Rheological Behavior and Thermal Conductivity of Melt-compounded Polycarbonate/vapor-grown Carbon Fiber Composites[J]. *Polymer Journal*, 2012, 44(5): 427—432.
- [16] YU Ai-ping, PALANISAMY R, SUN Xiao-bo, et al. Enhanced Thermal Conductivity in a Hybrid Graphite Nanoplatelet-Carbon Nanotube Filler for Epoxy Composites [J]. *Advanced Materials*, 2008, 20: 4740—4744.
- [17] 于伟, 谢华清, 陈立飞, 等. 高导热含石墨烯纳米片尼龙6复合材料[J]. *工程热物理学报*, 2013, 34(9): 1749—1751.
YU Wei, XIE Hua-qing, CHEN Li-fei, et al. Graphene Nanoplatelets/Nylon 6 Composites With High Thermal Conductivity [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2013, 34(9): 1749—1751.
- [18] ZHOU Wen-ying. Thermal and Dielectric Properties of the AlN Particles Reinforced Linear Low-density Polyethylene Composites[J]. *Thermochim Acta*, 2011, 512(1/2): 183—188.
- [19] LI Tung-lin, LIEN H. Enhanced Thermal Conductivity of Polyimide Films via a Hybrid of Micro and Nano-Sized Boron Nitride[J]. *J Phys Chem B*, 2010, 114(20): 6825—6829.
- [20] 杨庆浩, 黄天柱, 杨林涛, 等. 显示器用导热聚酯涂料的研究[J]. *涂料工业*, 2013, 43(6): 8—11.
YANG Qing-hao, HUANG Tian-zhu, YANG Lin-tao, et al. A Study of Thermal Conductivity Polyester Coatings for Display

- WANG Ling-song, WANG Dong-ai, NIU Jun-meng, et al. On Block Stacking and Its Stowage Tools[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(1): 104—106.
- [12] 黄俊, 张德源, 杨学强, 等. 特形器材包装设计优化研究[J]. 包装工程, 2008, 29(9): 16—18.
HUANG Jun, ZHANG De-yuan, YANG Xue-qiang, et al. Study on Packaging Design Optimization of Special Shape Material[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(9): 16—18.
- [13] 陈兴刚, 刘振华, 郭宝华. 实施军用物资集装包装之我见[J]. 包装工程, 2006, 27(3): 229—233.
- *****
- (上接第 130 页)
- Device[J]. Paint and Coatings Industry, 2013, 43(6): 8—11.
- [21] KEMALOGU S, OZKOC G, Aytac A. Properties of Thermally Conductive Micro and Nano Size Boron Nitride Reinforced Silicon Rubber Composites[J]. Thermochimica Acta, 2010, 499(1/2): 40—47.
- [22] MIKDAM A, MAKRADI A, AHZI S, et al. Statistical Continuum Theory for the Effective Conductivity of Fiber Filled Polymer Composites: Effect of Orientation Distribution and Aspect Ratio[J]. Composites Science and Technology, 2010, 70(3): 510—517.
- [23] 涂文英, 张海燕, 林锦, 等. 多层石墨/硅树脂导热复合材料的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2013, 30(2): 70—74.
TU Wen-ying, ZHANG Hai-yan, LIN Jin, et al. Preparation and Properties of Multilayer Graphite/silicon Resin Thermal Conductive Materials[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(2): 70—74.
- [24] 汪雨狄, 周和平, 乔梁, 等. 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.
WANG Yu-di, ZHOU He-ping, QIAO Liang, et al. Thermal Conductivity of AlN/PE Composite Substrate[J]. Journal of Inorganic Materials, 2000, 15(6): 1030—1036.
- [25] ZHOU wen-ying, YU de-mei, WANG cai-feng, et al. Effect of Filler Size Distribution on the Mechanical and Physical Properties of Alumina-Filled Silicone Rubber[J]. Polymer Engineering and Science, 2008, 48(7): 1381—1388.
- [26] 黄艳娜, 周正发, 徐卫兵. 高导热低粘度环氧树脂灌封胶[J]. 化学与粘合, 2013, 35(6): 16—18.
HUANG Yan-na, ZHOU Zheng-fa, XU Wei-bing. Epoxy Potting Adhesive with High Thermal Conductivity and Low Viscosity[J]. Chemistry and Adhesion, 2013, 35(6): 16—18.
- [27] ZHUB L, MAJ, WU J, et al. Study on the Properties of the Epoxy-Matrix Composites Filled with Thermally Conductive AlN and BN Ceramic Particles[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 118: 2754—2764.
- CHEN Xing-gang, LIU Zhen-hua, GUO Bao-hua. Discussion on Implementing Integrated Packaging of Military Supplies[J]. Packaging Engineering, 2006, 27(3): 229—233.
- [14] ZHUANG Dong-han, WANG Zhi-wen. Failure Analysis of Materials[M]. Shanghai: East China University of Science and Technology Press, 2009: 301—312.
- [15] MIAO Hai-bin, REN Jun-dong, REN Xin-guang, et al. Corrosion of Vacuum Distillation Tower and Control[J]. Corrosion & Protection in Petrochemical Industry, 2009, 26(2): 32—35.
- *****
- [28] 裴昌龙, 贺英, 张瑶斐, 等. 高导热环氧/有机硅杂化封装胶的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(4): 140—142.
PEI Chang-long, HE Ying, ZHANG Yao-fei, et al. Synthesis and Properties of High Thermal Conductivity Epoxy/Organic Hybrid Packaging Adhesive[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2012, 28(4): 140—142.
- [29] 李国一, 陈精华, 林晓丹, 等. 导热有机硅电子灌封胶的制备与性能研究[J]. 有机硅材料, 2010, 24(5): 283—287.
LI Guo-yi, CHEN Jing-hua, LIN Xiao-dan, et al. Preparation and Properties of Thermal Conductive Silicone Encapsulant [J]. Silicone Material, 2010, 24(5): 283—287.
- [30] KARNTHIDAPORN W, HATHAIKARN M, NANTAYA Y. The Adsorption of Cationic Surfactants on BN Surface: Its Effects on the Thermal Conductivity and Mechanical Properties of BN-epoxy Composite[J]. Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects, 2010, 369(1/3): 203—210.
- [31] PENG Wen-yi, HUANG Xing-yi, YU Jin-hong, et al. Electrical and Thermophysical Properties of Epoxy/aluminum Nitride Nano-composites: Effects of Nanoparticle Surface Modification [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2010, 41(9): 1201—1209.
- [32] 申明霞, 崔寅鑫, 何辉, 等. 高含量氧化铝对 EVA 胶膜导热性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(10): 38—41.
SHEN Ming-xia, CUI Yin-xin, HE Hui, et al. The Influence of High-Al₂O₃ on the Thermal Conductivity of EVA Film[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2009, 25(10): 38—41.
- [33] CHO H B, TOKOI Y, TANAKA S, et al. Modification of BN Nanosheets and Their Thermal Conducting Properties in Nanocomposite Film with Polysiloxane According to the Orientation of BN[J]. Compos Sci Technol, 2011, 71(8): 1046—1052.