

定向生长碳纳米管阵列热界面材料技术研究

马梦颖¹ 罗斌¹ 王亭亭² 尚金堂¹

¹(东南大学电子科学与工程学院微电子机械系统教育部重点实验室 南京 210096)

²(海思半导体有限公司 上海 200040)

摘要 热界面材料技术是三维系统级封装中的关键技术。文章采用新型定向生长碳纳米管阵列方法制备了热界面材料,并研究了其导热性能。实验结果表明,通过采用50/100/100 nm厚的Ti/Ni/Au金属层和Sn64Bi35Ag1导热焊料,可成功实现碳纳米管阵列的100%转移;通过热释放胶带(Nitto Denko, Part Number: #3198MS)可获得悬浮碳纳米管阵列。文章还通过LFA 447激光导热仪分别测量了热界面材料在25℃、75℃和125℃下的热扩散系数,并计算了其表观热导率,还进行了热循环可靠性测试。结果表明,所选用碳纳米管阵列的表观热导率高于42 W/(m·K),200次热循环后的表观热导率高于41 W/(m·K);转移后的碳纳米管阵列的表观热导率高于28 W/(m·K),200次热循环后仍高于24 W/(m·K)。

关键词 碳纳米管阵列;热界面材料;3D封装

中图分类号 TN 04 **文献标志码** A

Study on Thermal Interface Material Using Vertically Aligned Carbon Nanotube

MA Mengying¹ LUO Bin¹ WANG Tingting² SHANG Jintang¹

¹(Key Lab of MEMS of Ministry of Education, School of Electronic Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China)

²(HiSilicon Technologies Co., Ltd., Shanghai 200040, China)

Abstract Thermal interface material (TIM) technology is of great importance in the 3D system packaging. In this paper, the preparation of thermal interface materials using vertically aligned carbon nanotube (VACNT) array and its characterization were investigated. The transfer process of VACNT was successfully performed by a Ti/Ni/Au metal layer with a thickness of 50/100/100 nm and Sn64Bi35Ag1 solder. A thermal release adhesive tape (Nitto Denko, Part Number: #3198MS) was used to obtain suspended VACNT array. The LFA 447 was used to characterize the thermal diffusivity $\alpha(T)$ and apparent thermal conductivity $\lambda(T)$ of VACNT array at 25℃, 75℃ and 125℃, respectively. Thermal cycle reliability test was also carried out. Results show that the apparent $\lambda(T)$ is over 42 W/(m·K) for VACNT array on the Si growth substrate and over 41 W/(m·K) for transferred CNT array. After 200 thermal cycles, the $\lambda(T)$ is over 28 W/(m·K) for CNT array on its Si growth substrate and over 24 W/(m·K) for transferred CNT array.

Keywords carbon nanotube array; thermal interface material; 3D packaging

收稿日期: 2014-09-03

作者简介: 马梦颖, 硕士研究生, 研究方向为微电子机械系统封装; 罗斌, 硕士研究生, 研究方向为微电子机械系统封装; 王亭亭, 硕士, 研究方向为微电子机械系统封装; 尚金堂(通讯作者), 博士, 教授, 研究方向为微电子机械系统制造和封装, 生物、纳米制造和封装, 集成电路(IC)系统集成封装技术, 微电子系统先进封装材料, E-mail: jshang@seu.edu.cn。

1 引言

随着无线通信和消费类电子产品的高速发展, 系统级微型化集成正逐渐成为发展趋势。新一代的三维(3D)系统级集成与封装技术是目前延续或者超越摩尔定律的重要途径之一。微系统高频高速、多功能、高性能、小体积的集成与封装发展趋势, 使其设计功率和功率密度持续增加, 易使工作温度过高而造成门延迟升高、材料加速疲劳等问题, 从而使芯片性能、可靠性和寿命大大降低^[1]。因此, 将封装体内产生的热量有效排出, 有助于保证系统高效可靠地运行。

通用性散热技术是将芯片热量直接或通过均热片间接传递至具有强散热能力的热沉上。虽然液体冷却、微流道冷却等热沉冷却技术具有较高散热能力, 但上述方法主要依靠固-固接触方法连接芯片与热沉, 接触表面存在微米级的粗糙度和弯曲, 实际界面接触面积少, 大部分界面间充斥着热传递性能极差的空气(热导率为 $0.023 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$), 使界面热阻过大。采用具有高导热性能的热界面材料填充芯片和热沉的固-固接触界面间的间隙, 可有效增大界面导热能力。

未来芯片的功率可能会达到 510 W , 芯片上热流分布不均匀, 往往导致芯片上存在“热点”, 致使局部功率密度超过 $300 \text{ W}/\text{cm}^2$ ^[2]。实用高效的热界面材料既要有效降低界面接触热阻, 又要在工作芯片产生的高温恶劣环境中保持材料稳定性, 并能承受住芯片安装与系统封装时的机械压力和剪切力等。因此, 对新型热界面材料的研究是 3D 系统集成与封装技术的热点与难题。

目前, 国内外主要采用有机类热界面材料、低熔点合金焊料和相变材料等三类热界面材料。虽然有机类热界面材料粘结性高、柔性好、易操作、成本低, 但导热性能较差, 并且有机物易降解, 致使材料改性^[3]。低熔点合金焊料导热系数较高, 柔性好, 但其具有热膨胀系数高、热疲劳

强度低和易形成空洞等缺点, 容易带来界面分层等失效问题^[4]。相变材料吸热量大, 但安装和工作过程易发生泄漏, 可操作性差^[5]。

近年来的研究表明, 碳纳米管(Carbon Nanotube, CNT)不仅具有良好的力学和电学性能, 还具有高热导率和强热稳定性^[6]。其中, 垂直生长碳纳米管阵列(Vertically Aligned Carbon Nanotube, VACNT)具有良好的径向导热性。Berber 等^[11]利用分子动力学模拟方法表征出单臂碳纳米管在室温下的热导率高达 $6600 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。但是, 实际应用中, 定向生长碳纳米管阵列的导热性能往往很低, 这主要取决于两个因素: (1)碳纳米管阵列的质量: 在生长过程中, 碳纳米管阵列内部往往会有很多缺陷, 从而导致导热性能的大幅度降低; 碳纳米管阵列的致密度也会显著影响整体的表观导热性能, 致密度越高, 导热性能越好, 因而提高碳纳米管阵列的生长质量尤为重要; (2)碳纳米管阵列与热沉、芯片的接触热阻: 碳纳米管阵列端部与热沉、芯片之间的晶格失配以及接触是否良好会显著影响界面热阻的大小, 如何降低接触热阻也非常关键。

现有文献报道的碳纳米管阵列的热导率千差万别, 这是由于采用不同方法合成的碳纳米管阵列的性能不同, 其致密度、直径、分布、壁数、缠绕方式、对准方式、端头结构、封装方式, 以及与生长衬底粘结方式等性能不同, 致使其导热性能不同; 同时, 碳纳米管的多孔结构限制了其测试普适性, 不同测试方法将带来不同误差, 使测试所得的表观热导率千差万别^[10]。较好情况下, 碳纳米管阵列在转移前的表观热导率范围约为 $42\sim 3000 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[12-14]。采用不同转移方法所得碳纳米管阵列的转移质量不同。转移成功情况下, 转移后碳纳米管阵列的表观热导率为 $17 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[15]、 $25 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[16]、 $27 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[17], 甚至是 $74\sim 83 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[18]。

本文从上述降低界面接触热阻方面对定向生

长碳纳米管阵列热界面材料技术进行了研究。文章采用化学气相沉积(CVD)方法制备的垂直定向生长碳纳米管阵列作为热界面材料:首先采用导热焊料将碳纳米管阵列转移至硅片-铜片界面,然后借助于 LFA 447 激光导热仪测量生长衬底上碳纳米管阵列和转移后碳纳米管阵列的相关性能,最后进行热循环可靠性测试。

2 实验方法

2.1 碳纳米管阵列的制备

本项目采用的定向生长碳纳米管阵列购于苏州纳米所。该样品采用化学气相沉积方法制备。可以在大尺寸的衬底上制备出较长的、有着良好取向的垂直排列碳纳米管阵列,制备方法如下:首先,对洁净的硅圆片进行表面氧化,生长约 100 nm 厚的干氧层;然后采用原子层沉积的方法在二氧化硅层上淀积 5~20 nm 厚的铝氧化层(Al_2O_3);再采用电子束蒸发的方法在铝氧化层上制备 2~5 nm 厚的铁(Fe)催化剂层。根据热界面材料样品的尺寸要求将硅圆片划成需要的大小,本研究采用的 VACNT 样品的大小为 1 cm×1 cm。之后便可以采用热 CVD 方法在氩气、氢气和乙烯的混合气氛下合成 VACNT,温度可以控制在 750~1000℃,气流可以控制在: $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4=380/180/150$ sccm。通过控制反应时间的长短,可以制备不同高度的碳纳米管阵列。

2.2 碳纳米管阵列的转移

垂直生长碳纳米管阵列(VACNT)的平均热导率可达 200 W/(m·K),甚至更高^[7]。然而,将其转移后,碳纳米管阵列的端面上与固体平面接触的碳纳米管数量较少,从而导致导热面积较小,热阻较大;同时,碳纳米管本身与低熔点焊料金属并不润湿,碳纳米管阵列与固体界面通过范德华力接触,致使由声子散热导致的界面热阻较大。

为获得高效连接的碳纳米管热界面材料,降低芯片-碳纳米管阵列-热沉的接触热阻,在转移碳纳米管阵列前,本文在碳纳米管阵列表面磁控溅射一层 Ti(50 nm)/Ni(100 nm)/Au(100 nm)金属过渡层。其中, Ti 层为粘结层, Ni 层为浸润层, Au 层为抗氧化层。经实验证明,磁控溅射 Ti/Ni/Au 金属层后,更容易将碳纳米管阵列转移至目标基片上,而没有 Ti/Ni/Au 金属层过度的转移工艺不能完全将碳纳米管阵列从生长衬底上剥离,甚至出现完全不能转移的情况。

本实验选择 1 cm×1 cm 的铜片和硅片(铜片厚度 600 μm,硅片厚度 500 μm)作为测试用目标基片,借助于导热焊料将碳纳米管阵列热界面材料从生长基片上转移至目标基片之间,形成硅-碳纳米管阵列-铜的测试样品。之后通过测试中间碳纳米管阵列热界面材料层的热扩散系数和表观热导率,比较碳纳米管转移实验的可行性与可重复性。

实验所选焊料为 Sn64Bi35Ag1,热导率为 37.4 W/(m·K)。首先制备硅生长衬底-碳纳米管-硅测试用目标基片三重结构,其中,碳纳米管阵列和硅测试用目标基片之间的粘结方式为所选导热焊料固化粘附层;再将碳纳米管阵列从生长衬底上剥离;最后,在铜目标基片上涂覆一层相同材质的导热焊料粘附层,将其与转移下来的碳纳米管阵列粘结,制备出测试用硅-碳纳米管阵列-铜样品。每次涂覆的导热焊料厚度不宜过大,以免对测试结果造成不可忽略的影响。

在上述转移碳纳米管阵列实验中,需在粘结碳纳米管阵列和硅目标基片,以及粘结碳纳米管阵列和铜目标基片时施加适当的压力,以排出多余空气,使其紧密粘结,且不能损坏碳纳米管阵列原有结构;在剥离碳纳米管阵列时,也需施加足够拔力以克服碳纳米管阵列和生长衬底之间的范德瓦耳斯力。考虑到实际生产中硅目标基片和铜目标基片将换成芯片和热沉,而上述转移实验

中的压力和拔力可能会损害芯片和热沉的可靠性, 且小型芯片和热沉不利于手动施加压力和拔力, 因此, 本实验还研究了不借助于目标基片的碳纳米管阵列剥离工艺。制备出的硅生长衬底-碳纳米管阵列结构将首先置于 400℃ 高温熔炉中常压加热 10 分钟, 以减弱碳纳米管阵列和生长衬底之间的范德瓦尔斯力; 然后在碳纳米管阵列表面溅射 Ti/Ni/Au 金属层; 最后借助于热释放胶带(Nitto Denko, Part Number: #3198MS) 将碳纳米管阵列从生长衬底上剥离。其中, 该胶带的热释放温度为 90℃ 或 120℃。而在此温度下, 胶带将失去粘性, 最终可得到悬浮碳纳米管阵列。

2.3 热循环可靠性测试

为详细系统地研究碳纳米管阵列转移前后的导热能力及热导可靠性, 本实验将硅生长衬

底-碳纳米管阵列、硅-碳纳米管阵列-铜分别通过 200 次热循环实验, 比较实验前后样品的导热性能。所用热循环参数见表 1。测试温度分别为 25℃、75℃ 和 125℃。

2.4 导热测试

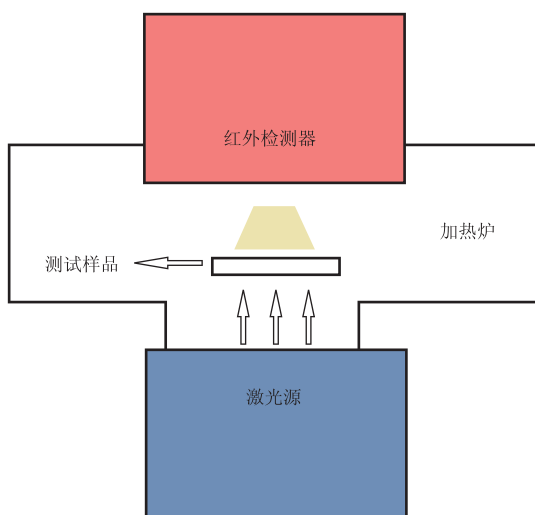
材料导热性能的测试方法可分为稳态法和瞬态法。其中, 稳态法测温范围和热导率范围较窄; 瞬态法应用范围则较广, 尤其适合高热导率材料及高温下的测试。因此, 本实验借助于 LFA 447 激光导热仪, 采用激光闪射(Flash Method)瞬态法测试样品的导热性能。

激光闪射法可直接测量材料的热扩散系数^[9,10], 其基本原理示意图如图 1(a)所示。在设定测试温度下, LFA 447 内置激光源或闪光氙灯瞬间发射光脉冲, 均匀照射至样品下表面, 其表层吸收

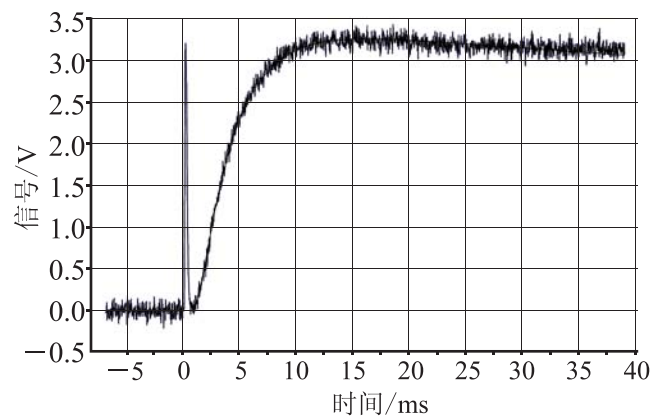
表 1 热循环条件

Table 1. Thermal cycle process conditions

最高温度/℃	高温保持时间/min	最低温度/℃	低温保持时间/min	升温时间/min	降温时间/min	周期
125	15	-40	15	10	10	50



(a) 激光闪射法测试原理图



(b) 硅衬底上碳纳米管阵列上表面温升曲线

图 1 激光闪射法测试方法

Fig. 1. Laser flash test method

光能后温度瞬间升高, 并作为热端将能量传导至上表面冷端传播。内置红外检测器将连续测量样品上表面中心部位温升过程, 所得温升曲线如图 1(b) 所示。LFA 447 相应分析软件将直接输出上表面半升温时间 t_{50} , 即为样品在接受光脉冲照射后红外检测器所检测到的样品上表面温度升高到最大值一半时所需要的时间。采用 Parker 分析方法, 测试温度为 T 时的热扩散系数定义^[8]为:

$$\alpha(T) = 0.1388 \times d^2 / t_{50}(T) \quad (1)$$

其中, $\alpha(T)$ 为热扩散系数; d 为样品厚度。

测试温度为 T 时的热导率计算公式^[8]为:

$$\lambda(T) = \alpha(T) \times C_p(T) \times \rho(T) \quad (2)$$

其中, $\lambda(T)$ 为热导率, 可由 LFA 447 激光导热仪内置算法软件计算得出; $\alpha(T)$ 为采用 LFA 447 激光导热仪测试得出的热扩散系数; $C_p(T)$ 为测样比热; $\rho(T)$ 为测样密度。

由于碳纳米管阵列的表面是多孔的、不均匀的, 如果激光束直接照射到碳纳米管阵列表面, 表面热分布将不均匀。在碳纳米管阵列表面磁控溅射 Ti/Ni/Au 金属层有助于改善此问题。这是因为金属是热的良导体, 能使激光在照射到样品表面后迅速形成均匀二维分布。

3 结果与讨论

3.1 碳纳米管阵列生长与转移研究

化学气相沉积法可成功制备垂直排列碳纳米管阵列, 其厚度几十微米到 1 毫米不等。图 2 所示为碳纳米管阵列在高倍率下的 SEM 照片。生长的碳纳米管阵列密度为 1.343 g/cm^3 , 比热为 $0.67 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$ 。

本文主要研究厚度 $100 \mu\text{m}$ 碳纳米管阵列的导热性能, 因此, 磁控溅射 Ti/Ni/Au 金属层实验和转移实验主要针对此类碳纳米管阵列。

当不溅射 Ti/Ni/Au 金属层或溅射厚度过少时, 将出现碳纳米管阵列不能完全转移的情况,

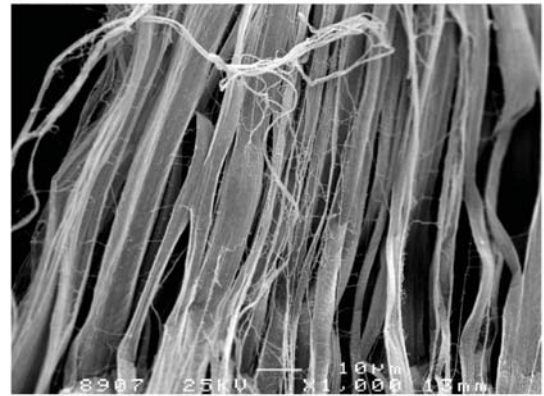
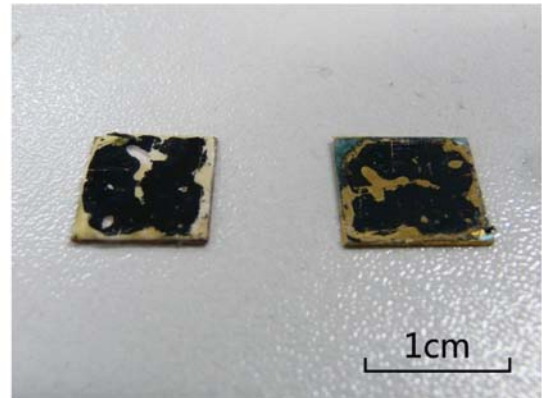
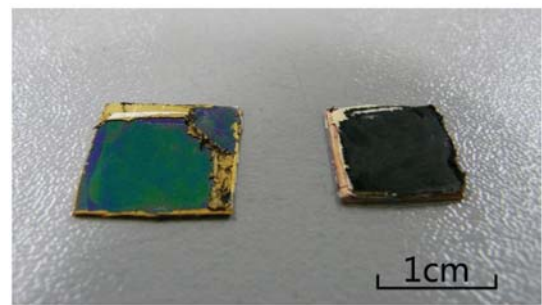


图 2 碳纳米管阵列 SEM 照片

Fig. 2. SEM image of carbon nanotube array



(a) Ti/Ni/Au 厚度过小造成不完全转移



(b) 合适 Ti/Ni/Au 厚度保证完全转移

图 3 碳纳米管阵列转移情况

Fig. 3. Transfer of carbon nanotube array

图 3(a) 所示为由于金属层厚度设置不准确而造成不完全转移情形。这是因为 Ti 金属粘结层润湿碳纳米管顶端, 并与其形成牢固接触, 减少界面电阻, 其相互间接触力大于碳纳米管和生长衬底间的范德瓦尔斯力, 从而更容易进行碳纳米

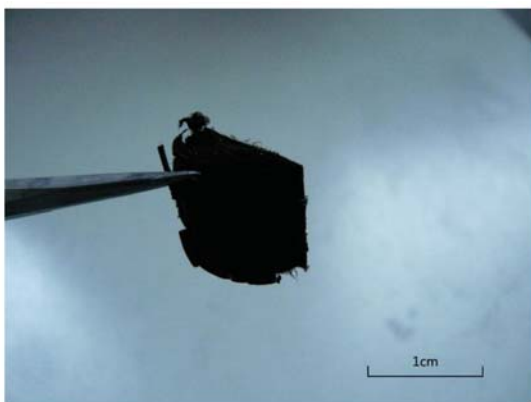
管阵列剥离实验; Ni 金属浸润层可润湿 Ti 金属层和导热焊料, 形成牢固粘结, 避免出现分层现象; Au 金属抗氧化层稳定性高, 能有效防止 Ti 和 Ni 氧化。

实验结果表明, 当 Ti/Ni/Au 金属层的厚度为 50/100/100 nm 时, 采用导热焊料可基本实现碳纳米管阵列的 100% 转移, 如图 3(b) 所示。

图 4(a) 所示为采用热释放胶带 (Nitto Denko, Part Number: #3198MS) 转移的 $1\text{ mm} \times 1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 悬浮碳纳米管阵列。由于碳纳米管阵列非常柔软, 难以固定, 且阵列中碳纳米管间距很小, 彼此联系, 因此很难进一步操作悬浮碳纳米管阵列。图 4(b) 所示为对大面积悬浮碳纳米管阵列进行切割后的结果, 预计切割尺寸为 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$,



(a) $1\text{ mm} \times 1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 悬浮碳纳米管阵列



(b) 切割形成的悬浮碳纳米管阵列

图 4 悬浮碳纳米管阵列

Fig. 4. Suspended carbon nanotube array

但很难保证边界完整性, 边界处竖直排列的紧密碳纳米管被拉成倾斜的丝, 致使切割界面不均匀。在实际生产中, 若用此方法将碳纳米管阵列从生长衬底上转移至芯片和热沉之间, 需事先设计好碳纳米管阵列的尺寸, 尽可能避免切割悬浮碳纳米管阵列的工艺, 或者在切割大块悬浮碳纳米管阵列时保留足够的边界余量, 从而保证芯片和热沉之间碳纳米管阵列的完整性。

3.2 碳纳米管阵列导热性能研究

本文主要利用 LFA 447 激光导热仪研究了 25°C 、 75°C 和 125°C 测试温度下生长衬底上的碳纳米管阵列、采用导热焊料转移后的碳纳米管阵列的导热性能和热循环后的导热稳定性。由于悬浮碳纳米管阵列过于柔软, 表面翘曲严重, 致使碳纳米管阵列放置在 LFA 447 激光导热仪内时, 当不平整的下表面接受激光聚焦照射时, 实际激光聚焦焦点可能不在碳纳米管阵列上表面上, 而在表面翘曲后留下的空气隙上。同理, 当不平整的上表面接受红外检测器检测时, 实际探测点可能不在碳纳米管阵列上表面, 而在表面翘曲后留下的空气隙上。因此, 通过测试生长衬底上的平整碳纳米管阵列来研究初始碳纳米管阵列的导热性能。

本研究采用的样品热性能随机性较大(性能略), 其应用性能差别也较大。不同批次的样品的致密度差别也较大。导热性高的可以达到 $80\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 而差的只有 $0.5\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。在作为热界面材料应用时, 通常较厚的样品 ($>300\text{ }\mu\text{m}$) 比较容易转移, 而较薄的样品转移的成功率往往不高。因此, 若要将定向生长碳纳米管阵列作为热界面材料, 材料的致密度以及生长缺陷的控制是亟待解决的问题。同时, 虽然碳纳米管阵列可实现 100% 的转移, 但转移过程所施加的拔力和压力不能保证每次既不损坏碳纳米管阵列界面微细结构, 又能有效排尽界面空气, 得到低热阻的接触界面。因此, 高质量的转移工艺和有效的转移

界面检测方法至关重要。

本实验导热性能测试的已知参数如表 2 所示。其中, Ti/Ni/Au 金属层和转移用导热焊料厚度及比重相对于测试样品可忽略不计。

图 1(b)所示为采用导热焊料转移碳纳米管阵列所制备的硅-碳纳米管阵列-铜测试样品在 25℃ 时的上表面温升曲线。结果显示, 相同样品测试结果的重复性很好, 其他样品温升曲线具有相似的形状。

表 3 显示了本实验部分较良好稳定的测试结果, 其中每组数据均为对样品重复测试三次后求取的平均值。表中热扩散系数和表观热导率关系并不完全满足公式(2), 这是由于本实验所用 LFA 447 激光导热仪最多只能测试三层结构的导热性能, 而 Ti/Ni/Au 金属层和 Sn64Bi35Ag1 厚度和比重很小, 在测试和计算中忽略不计, 虽不会对真实性造成很大影响, 但仍存在小量误差。

由表 3 可知, 硅生长衬底上的碳纳米管具有良好的导热性能, 其表观热导率高于 40 W/(m·K)。转移后的碳纳米管阵列的表观热导率差异性较大, 从 0.5~80 W/(m·K)不等。在较好的测试结果中, 转移碳纳米管阵列的表观热导率高于 28 W/(m·K), 200 次热循环后仍高于 24 W/(m·K), 与前人较好的测试结果类似^[15-17]。

采用导热焊料转移的碳纳米管阵列导热性能较好, 但明显不及硅生长衬底上的碳纳米管阵列。这是因为在转移实验中, 粘结碳纳米管阵列与目标基片时施加的压力, 以及将碳纳米管阵列剥离生长基片时施加的拔力会对碳纳米管阵列的结构造成影响, 因此, 合适完美的转移操作工艺至关重要; 同时, 在测试时忽略了薄层导热焊料 Sn64Bi35Ag1 的影响, 但它又是真实存在于硅目标基片和铜目标基片之间的, 该焊料较低的热导率(37.4 W/(m·K))降低了测试所得的样品热导率

表 2 LFA 测试已知参数

Table 2. Known parameters for LFA

材料	厚度/ μm	密度/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	比热/ $(\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	热扩散系数/ $(\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1})$	表观热导率/ $(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
硅	500	2.33	0.71	90.8	150.21
铜	600	8.6	0.3846	121	400.21
碳纳米管	100	1.343	0.67	待测	待测

表 3 碳纳米管阵列的导热性能

Table 3. Thermal transfer properties of carbon nanotube array

类型	生长衬底上的碳纳米管阵列						转移样品中的碳纳米管阵列					
	热循环前			热循环后			热循环前			热循环后		
测试温度/ $^{\circ}\text{C}$	25	75	125	25	75	125	25	75	125	25	75	125
热扩散系数/ $(\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1})$	56.532	52.432	50.531	49.753	48.753	47.754	43.764	38.643	36.864	39.643	35.864	33.864
表观热导率/ $(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	43.296	42.574	42.231	43.257	42.574	41.126	32.132	30.468	28.658	30.685	28.521	24.998

数值, 从而降低了碳纳米管阵列表观热导率测试数值, 因此, 在实际工业生产中, 应选择热导率较好的转移材料来转移碳纳米管阵列, 使芯片-碳纳米管热界面材料-热沉的整体导热性能优越。

操作工艺的重要性还体现在同一类型样品的测试结果中, 如对于硅-碳纳米管阵列-铜结构的样品, 虽然样品制备方法相同, 但制备工艺中存在随机误差, 因此制备工序越多, 不同样品导热性能越容易存在差异。

碳纳米管的导热性能在不同温度下差异较大, 温度越高, 热扩散系数和表观热导率越小。

经过 200 次热循环后, 碳纳米管阵列的导热性能有所下降, 生长衬底上碳纳米管的表观热导率无明显下降, 转移后的碳纳米管阵列的表观热导率平均降低 $1.685 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。初步考虑为是由于导热焊料的影响, 后续研究将筛选更适合转移的导热焊料或导热胶。

4 结 论

本文采用 Ti/Ni/Au 金属层和 Sn64Bi35Ag1 导热焊料成功完成了定向生长碳纳米管阵列转移工艺, 同时采用热释放胶带 (Nitto Denko, Part Number: #3198MS) 获得了悬浮碳纳米管阵列。结果表明, Ti/Ni/Au 金属层至关重要, 它可保证碳纳米管阵列 100% 的转移。

本文采用 LFA 447 激光导热仪测试了 VACNT 的导热性能, 并进行了热循环可靠性测试。由于 VACNT 密度、比热等参数难以精确获得, 因此这种测量方法获得的热导率有一定误差, 结果可能总体偏大一些。采用红外线方法测量温度场分布可望获得更精确的结果, 但有待进一步研究。采用 LFA 447 测量得到的 VACNT 样品导热性能离散性很大。这是因为, 碳纳米管阵列较低的致密度以及生长缺陷会大幅度降低其导热性能, 因而影响其可靠性和应用。因此, 垂直

生长碳纳米管阵列可控性制备、高效转移工艺和转移界面有效监测方法是亟待解决的关键问题。

基于上述结果, 将来有必要进一步对热界面材料的热阻特性进行深入研究。

致 谢

感谢与美国佐治亚理工学院的汪正平教授、林玮博士的有益讨论。

参 考 文 献

- [1] Prasher R. Thermal interface materials: historical perspective, status, and future directions [J]. Proceedings of the IEEE, 2006, 94(8): 1571-1586.
- [2] Schmidt R. Challenges in electronic cooling—opportunities for enhanced thermal management techniques—microprocessor liquid cooled minichannel heat sink [J]. Heat Transfer Engineering, 2004, 25(3): 3-12.
- [3] Howe TA, Leong CK, Chung DDL. Comparative evaluation of thermal interface materials for improving the thermal contact between an operating computer microprocessor and its heat sink [J]. Journal of Electronic Materials, 2006, 35(8): 1628-1635.
- [4] Maguire L, Behnia M, Morrison G. Systematic evaluation of thermal interface materials—a case study in high power amplifier design [J]. Microelectronics Reliability, 2005, 45(3-4): 711-725.
- [5] Pritchard LS, Acarnley PP, Johnson CM. Effective thermal conductivity of porous solder layers [J]. IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies, 2004, 27(2): 259-267.
- [6] Kim P, Shi L, Majumdar A, et al. Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes [J]. Physical Review Letters, 2001, 87(21): 215502.
- [7] Hone J, Llaguno MC, Nemes NM, et al. Electrical and thermal transport properties of magnetically aligned single wall carbon nanotube films [J].

- Applied Physics Letters, 2000, 77 (5): 666-668.
- [8] Parker WJ, Jenkins RJ, Butler CP, et al. Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity [J]. Journal of Applied Physics, 1961, 32(9): 1679-1684.
- [9] Lin W, Wong CP. A highly reliable measurement of thermal transport properties of vertically aligned carbon nanotube arrays [C] // IEEE 61st Electronic Components and Technology Conference, 2011: 1536-1540.
- [10] Lin W, Shang JT, Gu WT, et al. Parametric study of intrinsic thermal transport in vertically aligned multi-walled carbon nanotubes using a laser flash technique [J]. Carbon, 2011, 50(4): 1591-1603.
- [11] Berber S, Kwon YK, Tomanek D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes [J]. Physical Review Letters, 2000, 84(20): 4613-4616.
- [12] Pop E, Mann D, Wang Q, et al. Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature [J]. Nano Letters, 2006, 6(1): 96-100.
- [13] Pettes MT, Shi L. Thermal and structural characterizations of individual single, double, and multi-walled carbon nanotubes [J]. Advanced Functional Materials, 2009, 19(24): 3918-3925.
- [14] Choi TY, Poulidakos D, Tharian J, et al. Measurement of the thermal conductivity of individual carbon nanotubes by the four-point three-omega method [J]. Nano Letters, 2006, 6(8): 1589-1593.
- [15] Yang DJ, Zhang Q, Chen G, et al. Thermal conductivity of multiwalled carbon nanotubes [J]. Physical Review B, 2002, 66(16): 165440.
- [16] Yi W, Lu L, Zhang DL, et al. Linear specific heat of carbon nanotubes [J]. Physical Review B, 1999, 59(14): R9015-R9018.
- [17] Wang XW, Zhong ZR, Xu J. Noncontact thermal characterization of multiwall carbon nanotubes [J]. Journal of Applied Physics, 2005, 97(6): 064302.
- [18] Hu XJ, Padilla AA, Xu J, et al. 3-Omega measurements of vertically oriented carbon nanotubes on silicon [J]. Journal of Heat Transfer, 2006, 128(11): 1109-1113.