

引文格式:

张晨旭, 毛大厦, 曾小亮, 等. 球型 Al_2O_3 -AlN 颗粒复配填充型硅橡胶的制备及导热性能研究 [J]. 集成技术, 2021, 10(1): 14-22.

Zhang CX, Mao DS, Zeng XL, et al. Study on the preparation and thermal conductivity of silicone rubber filled with spherical Al_2O_3 -AlN particles [J]. Journal of Integration Technology, 2021, 10(1): 14-22.

球型 Al_2O_3 -AlN 颗粒复配填充型硅橡胶的制备 及导热性能研究

张晨旭^{1,2} 毛大厦^{1,2} 曾小亮^{1,2*} 孙 蓉^{1,2*} 许建斌^{1,3} 汪正平⁴

¹(中国科学院深圳先进技术研究院 深圳 518055)

²(深圳先进电子材料国际创新研究院 深圳 518103)

³(香港中文大学电子工程系 香港 999077)

⁴(佐治亚理工学院材料科学与工程学院 亚特兰大 30332)

摘 要 以 Al_2O_3 和 AlN 的球形粉体颗粒作为导热填料、以硅橡胶为基体, 通过特定的工艺手段得到具有高导热特征的 Al_2O_3 -AlN/硅橡胶复合材料。结果表明: 根据颗粒级配理论模型的计算可得最密堆积配方, 该配方的复合材料在 96 wt% 填料填量下的热导率可高达 9.6 W/(m·K), 其热导率相比只填充 Al_2O_3 颗粒的样品提高了 60%。复合材料热导率的显著提高和样品内部导热路径的增多密切相关。通过极端的冷热循环应用条件模拟测试, 该复合材料的热导率保持良好, 表现出了良好的可靠性。

关键词 氧化铝; 氮化铝; 硅橡胶; 热导率

中图分类号 TG 156 **文献标志码** A **doi**: 10.12146/j.issn.2095-3135.20201223001

Study on the Preparation and Thermal Conductivity of Silicone Rubber Filled with Spherical Al_2O_3 -AlN Particles

ZHANG Chenxu^{1,2} MAO Dasha^{1,2} ZENG Xiaoliang^{1,2*} SUN Rong^{1,2*} XU Jianbin^{1,3} WONG Chinpung⁴

¹(Shenzhen Institute of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China)

²(Shenzhen Institute of Advanced Electronic Materials, Shenzhen 518103, China)

³(Department of Electronics Engineering, the Chinese University of Hong Kong, Hong Kong 999077, China)

⁴(School of Materials Science and Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta 30332, USA)

*Corresponding Author: xl.zeng@siat.ac.cn; rong.sun@siat.ac.cn

收稿日期: 2020-12-23 修回日期: 2020-12-28

基金项目: 广东省基础和应用基础研究项目(2019A1515110845); 中国科学院前沿科学重点研究项目(QYZDY-SSWJSC010); 国家科技部重点研发项目(2017YFB0406000); 中国科学院青年创新促进会基金项目(2019354); 深圳市基础研究计划项目(JCYJ20200109114401708); 深圳市科技与基础研究及学科布局项目(JCYJ20170818153048647)

作者简介: 张晨旭, 博士, 研究方向为聚合物基复合材料; 毛大厦, 硕士, 研究方向为导热复合材料; 曾小亮(通讯作者), 博士, 副研究员, 研究方向为高性能热界面材料, E-mail: xl.zeng@siat.ac.cn; 孙蓉(通讯作者), 博士, 研究员, 研究方向为先进电子封装材料与技术, E-mail: rong.sun@siat.ac.cn; 许建斌, 博士, 教授, 研究方向为纳米科学; 汪正平, 教授, 研究方向为电子封装材料与技术。

Abstract Al_2O_3 -AlN/silicone rubber composites with high thermal conductivity were prepared by using spherical Al_2O_3 and AlN as thermally conductive fillers. By using theory of granularity, we obtained the densest packing of fillers in the polymer composites. The results showed that the thermal conductivity of the composites reached up to 9.6 W/(m·K) at the loading of 96 wt%, which was 60% higher than that filled with Al_2O_3 . The significant increase of the thermal conductivity of the composites resulted from the increase of the internal thermal conductivity of the sample. Although the composites have undergone extreme cold and hot cycle application conditions, the thermal conductivity of the composites was maintained well, showing excellent reliability.

Keywords Al_2O_3 ; AlN; silicone rubber; thermal conductivity

Funding This work is supported by Basic and Applied Basic Research Program of Guangdong Province (2019A1515110845), Frontier Sciences Key Research Program of the Chinese Academy of Sciences (QYZDY-SSWJSC010), National Key R&D Project from Minister of Science and Technology of China (2017YFB0406000), Youth Innovation Promotion Association of the Chinese Academy of Sciences (2019354), Shenzhen Basic Research Plan Project (JCYJ20200109114401708), and Shenzhen, the Science, Technology and Fundamental Research and Discipline Layout Project (JCYJ20170818153048647)

1 引言

5G 通信、物联网、大数据和人工智能等新兴领域的兴起使得集成电路正朝着小型化、轻薄化和高度集成化的方向发展。然而,这一趋势会直接导致电子器件功率密度和工作温度的升高。如果电子器件的热量未能及时散出,不仅会显著降低其性能,而且严重时还会导致设备故障、报废,甚至存在安全隐患。因此,如何实现电子元件的高效散热是当今电子产品设计与组装所面临的关键问题。尤其是对于有着很高集成度的便携式电子产品,散热甚至成为了整个产业的主要技术瓶颈。高分子聚合物材料由于具有良好的电气绝缘性能、耐腐蚀、易加工、机械强度高等特点,是电子封装领域的首选材料。但大多数聚合物的热导率只有 $0.1\sim 0.5\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[1-2]。因此,如何有效提高聚合物材料的热导率一直都是研究人员所密切关注的问题。

硅橡胶^[3-5]是一种有机聚合物复合材料,它以线性聚硅氧烷为主体,在配以适量的交联剂、固化剂、催化剂及增强填料等后,可以硫化得到良好的弹性体。硅橡胶不仅有着其他任何弹性体所不及的适用温度区间($-100\sim 315\text{ }^\circ\text{C}$),而且还具有良好耐气候老化的特征,室外使用寿命可达 $100\sim 150$ 年^[5]。此外,硅橡胶还具有电绝缘性、疏水性和生化相容性等优良特性,故广泛应用于各个领域。通过往硅橡胶基体中添加适量的高导热填料颗粒的方法来提高材料的导热性能具有生产成本低、加工工艺简单等优点,受到国内外学者的广泛关注。

周文英等^[6]以 $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 、 $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 、 $15\text{ }\mu\text{m}$ 三种不同粒径的 Si_3N_4 颗粒为导热填料,分别按照 $15\text{ }\mu\text{m}/0.6\text{ }\mu\text{m}=25:1$ 和 $3.0\text{ }\mu\text{m}/0.6\text{ }\mu\text{m}=5:1$ 的级配配方来填充硅橡胶,控制总填料含量为 65 wt%,研究二元混杂体系中的小粒子相对含量对硅橡胶性能的影响。结果表明,两种级配下硅橡胶的热

导率分别在小粒子相对含量为 20% 和 40% 时达到最大值 1.79 W/(m·K) 和 1.58 W/(m·K)。高本征等^[7]采用不同含量及平均粒径的 Al_2O_3 颗粒填充甲基乙烯基硅橡胶, 发现在 Al_2O_3 颗粒填充量较高时, 颗粒粒径越大粉体之间更易于形成导热通路, 也更容易获得较高的热导率, 但在该研究中并未体现颗粒级配对材料热导率的影响。潘大海^[8]在填充硅橡胶前, 采用硅烷偶联剂对 Al_2O_3 粉体进行表面处理。结果表明, 表面处理后的 Al_2O_3 粉体与基体硅胶的相容性得到了大大的改善, 样品的热导率也得到了进一步提高。此外, 作者还发现若仅考虑导热性能, 大粒径 Al_2O_3 的填充效果优于小粒径 Al_2O_3 , 然而, 其相应复合材料的力学性能会有所降低。

本文以不同粒径的球型 Al_2O_3 和 AlN 颗粒为导热填料、以有机硅橡胶为基体, 制备了一系列 Al_2O_3 - AlN /硅橡胶复合材料, 分别研究了填料颗粒尺寸、填料级配和填料表面处理等因素对复合材料导热性能的影响。

2 实 验

2.1 实验原料

导热填料: Al_2O_3 颗粒, 平均粒径分别为 1 μm 、2 μm 、10 μm , 上海百图高新材料科技有限公司; AlN 颗粒, 平均粒径为 80 μm , 上海百图高新材料科技有限公司。基胶成分: 乙烯基硅油(黏度为 1 000 cps), 东莞市固泰胶业有限公司。催化剂: 铂金络合物(3 000 ppm), 东莞市固泰胶业有限公司。抑制剂: 乙炔环己醇(99% 纯度), 东莞市固泰胶业有限公司。交联剂: 侧含氢硅油, 广州天凌信息科技有限公司。扩链剂: 端含氢硅油, 江西海多化工有限公司。硅烷偶联剂: 癸基三甲氧基硅烷, 山东省曲阜晨光化工有限公司。其他试剂: 无水乙醇(分析纯), 中国国药化学试剂有限公司。

2.2 球型 Al_2O_3 - AlN 颗粒的表面改性和复配填充型硅橡胶的制备

首先, 在制备复合材料前, 采用硅烷偶联剂对粉体进行表面改性处理。实验操作步骤如下: 将 3 种不同粒径的 Al_2O_3 各 400 g 和癸基三甲氧基硅烷 8 g 加入含有 100 g 无水乙醇的烧瓶中均匀混合。随后将烧瓶置于水浴环境, 上方配以冷凝装置, 设置水浴温度为 80 $^{\circ}\text{C}$, 反应时间为 48 h。待反应结束后, 剩余粉体通过过滤收集并置于鼓风机干燥箱内, 干燥箱温度为 130 $^{\circ}\text{C}$, 干燥时长为 8 h, 最终得到表面处理后的 Al_2O_3 粉体颗粒。 AlN 颗粒的表面处理方式和上述步骤一致。

接着, 配置基体橡胶: 以液态乙烯基聚硅氧烷为聚合物基体、以低聚硅氧烷为硫化剂, 在铂金催化剂的作用下, 乙烯基和硅氢键可发生加成反应形成具有良好弹性特征的基体硅胶。本研究中, 交联剂、扩链剂、抑制剂和催化剂的质量分数分别为基胶总量的 5.0%~6.0%、1.5%~2.5%、0.2%~0.3% 和 1.0%~1.5%, 以上各成分均通过机械搅拌的方式混合均匀。

最后, Al_2O_3 - AlN /硅橡胶导热复合材料的制备流程如下: (1) 根据颗粒级配理论计算出最密堆积时 3 种不同尺寸 Al_2O_3 颗粒的比例, 并精确称量相应质量的表面改性后的 Al_2O_3 以及与其 1:1 配比的 AlN , 并将上述粉体颗粒与特定配比的硅胶基体置于不锈钢的混料罐中, 控制粉体填料的填量为 96 wt%; (2) 通过行星式搅拌机对上述混合物进行充分搅拌, 该过程持续保持真空状态以减少材料内部的起泡; (3) 将搅拌均匀的上述混合物置于两片离型膜之间, 用压延机将其压延成片状样品; (4) 将上述样品置于烘箱中进行固化处理, 固化温度为 120 $^{\circ}\text{C}$ 、固化时间为 2 h。

2.3 测试和表征

采用傅里叶红外吸收光谱(Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR)来表征颗粒表面官能团的变化情况, 仪器型号为 Bruker Vertex 70, 扫

描范围为 $3\,500\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 。采用扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 对 Al_2O_3 - AlN 复配粉体颗粒的粒径大小、表面形貌及复合材料的断面进行观察, 仪器型号为 FEI NOVA 4500。采用激光粒度分析仪来测量 Al_2O_3 和 AlN 颗粒的粒径分布情况, 仪器型号为 Mastersizer 3000。通过稳态法对样品进行导热性能测试, 仪器型号为 LW-9389, 每个编号样品测试 5 组, 每组测试 3 个不同厚度的样品, 测试压力为 20 psi。最后, 采用冷热循环冲击试验箱对复合材料样品进行可靠性验证, 仪器型号为 EHS-441M。其中, 冷热循环冲击条件设定为: 热环境 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 、冷环境 $-40\text{ }^\circ\text{C}$, 冷热环境分别停留时间为 15 min, 循环次数为 600 次, 根据每 200 次循环后样品的热导率变化来判断材料的耐冷热循环能力。

3 结果与讨论

3.1 Al_2O_3 和 AlN 颗粒的形貌表征

在本实验中, 采用扫描电子显微镜 (SEM) 对平均粒径大小不一的原始球型 Al_2O_3 和 AlN 颗粒

进行微观表征, 结果如图 1 所示。从图中可以明显看出, 3 种球型 Al_2O_3 颗粒的粒径分布相对均一, 尺寸分别为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 左右, 并且颗粒表面相对平整; AlN 颗粒也呈现出良好的球形形貌, 并且粒径分布均匀, 颗粒尺寸约为 $80\text{ }\mu\text{m}$, 但表面存在着明显的褶皱。

3.2 表面改性 Al_2O_3 - AlN 颗粒的红外光谱分析

图 2 为 Al_2O_3 和 AlN 颗粒改性前后的红外光谱分析结果。通过对比可知, Al_2O_3 和 AlN 颗粒的表面官能团在改性前后存在明显差异。其中, 初始粉体颗粒在 $3\,750\sim 3\,000\text{ cm}^{-1}$ 有着明显的特征峰, 该区域对应 $-\text{OH}$ 基团; 而改性后的粉体颗粒在 $3\,000\sim 2\,840\text{ cm}^{-1}$ 均出现了 $\text{C}-\text{H}$ 的特征峰。但是, $\text{C}-\text{H}$ 特征峰的出现只能证明粉体颗粒表面存在有机官能团, 而无法直接证明该有机官能团接枝成功, 还需其他特征峰来证明硅烷偶联剂的改性是否成功^[9]。改性后 3 种尺寸的 Al_2O_3 粉体均在 $1\,900\sim 1\,650\text{ cm}^{-1}$ 的区域检测出 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动区; 此外, 改性后的 Al_2O_3 粉体在 $1\,078\text{ cm}^{-1}$ 处的伸缩振动证明了 $\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$ 官能团的存在^[10], 该特征峰同样也出现在改性后的

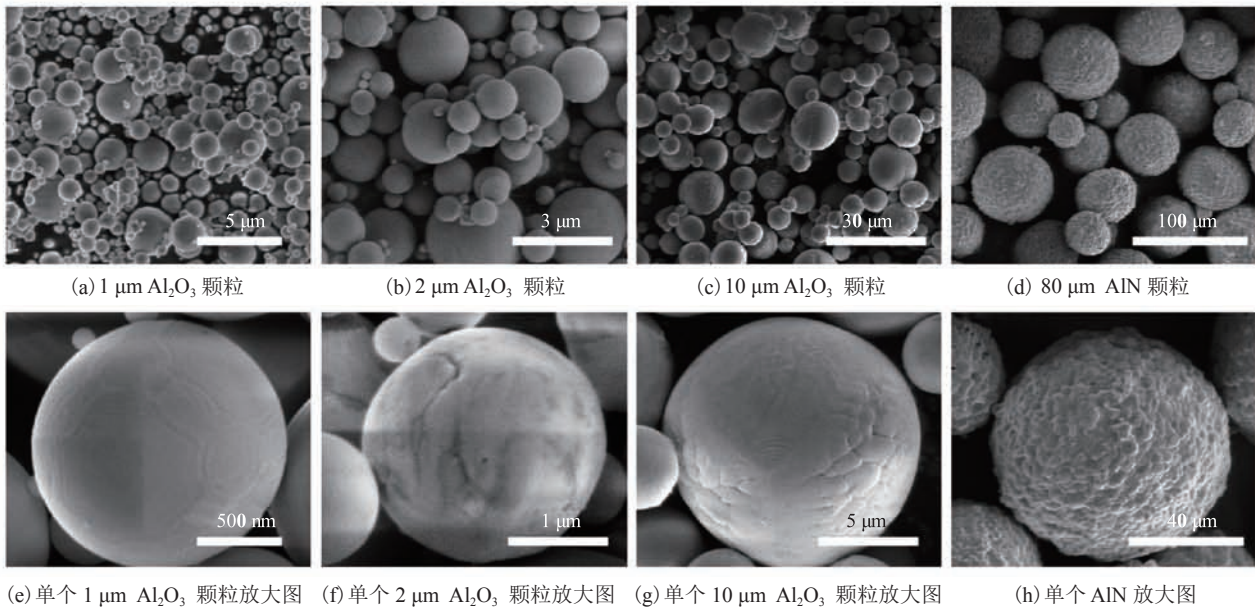


图 1 原始 Al_2O_3 和 AlN 颗粒形貌的扫描电子显微镜图

Fig. 1 Scanning electron microscope images of the original Al_2O_3 and AlN particles

AlN 粉体。综上所述,通过本研究的技术方案,硅烷偶联剂可以有效地接枝到 Al_2O_3 和 AlN 颗粒的表面,该粉体表面处理方式可以有助于改善填料颗粒与硅胶基体间的相容性,从而可进一步提高复合材料的性能。

3.3 Al_2O_3 和 AlN 粉体颗粒的粒径分布及级配理论分析

聚合物复合材料的导热性能和其内部导热填料的分布情况密切相关。在相同填料含量下,合理的填料级配有助于填料在聚合物基体中形成更多的导热通路或导热网络,从而增强材料内部声

子的传递效率并增强复合材料的热导率。然而,实际上的导热填料的尺寸都只是一个分布范围,并非是一个特定值。即使填料的平均粒径大小一样,不同材料的粒径分布也会存在较大差异。因此,不同研究报道中的最佳粒径比例的可参照程度不高。图 3 为颗粒填料填充于基体中的逾渗模型示意图。从图 3 可以明显看出,相比于单一粒径颗粒填充的复合材料,多尺度混合粒子填充的复合材料内部的导热路径更多。这主要是由于多尺度粒径的合理搭配可以更好地利用基体的内部空间,促使颗粒与颗粒之间的接触频率增大,

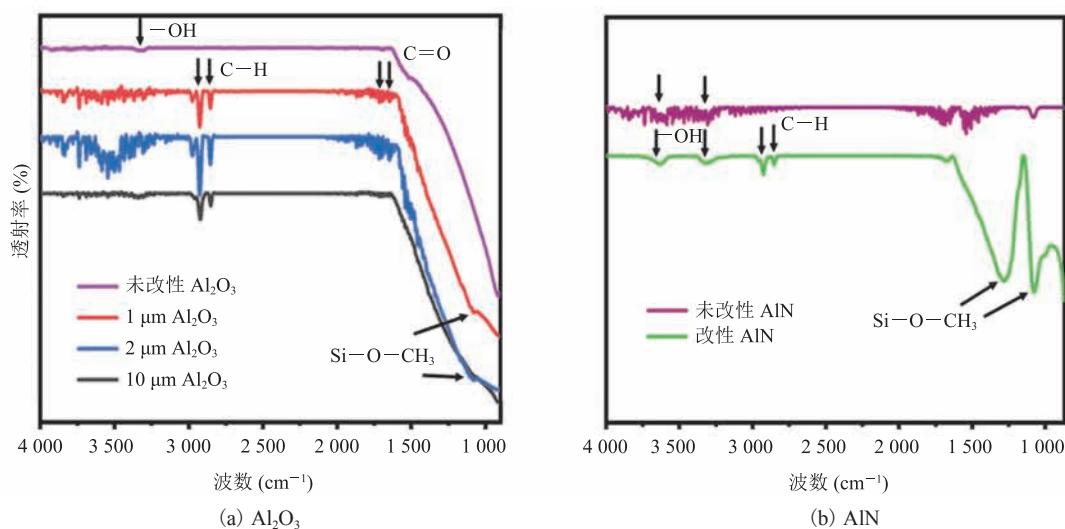


图 2 Al_2O_3 和 AlN 颗粒改性前后红外光谱图

Fig. 2 IR spectra of Al_2O_3 and AlN particles before and after modification

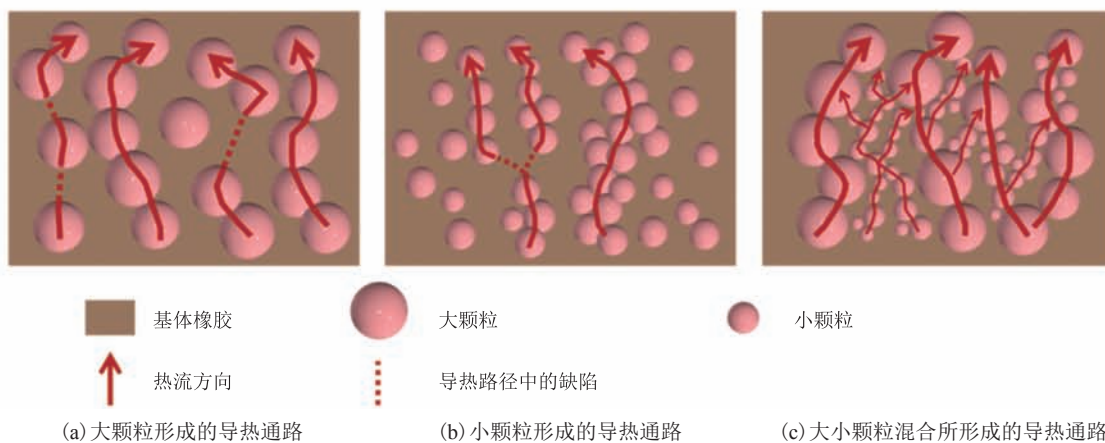


图 3 逾渗模型示意图

Fig. 3 Schematic diagrams of the percolation model

从而使得复合材料具有更好的导热性能和加工性能。此外, 从图 3(c)可以看出, 大颗粒填料所形成的导热路径起主要导热作用, 而小颗粒填料主要填补于大颗粒与大颗粒之间, 起到增加导热支流的作用。因此, 本研究以大颗粒尺寸的 AlN 为主要的导热路径构成, 通过对 3 种小尺寸的 Al_2O_3 颗粒进行合理的级配调整来达到提高复合材料热导率的目的。

本研究将根据紧密堆积模型 (Dinger-Funk Equation) ^[11-12] 来确定不同粒径填料颗粒的级配配比, 从而得到填料的最优级配方案。图 4 为 Al_2O_3 和 AlN 颗粒的粒径分析结果。根据结果可知, 1 μm 、2 μm 和 10 μm 的 Al_2O_3 颗粒实际分布范围分别为 [0.40 μm , 2.18 μm]、[2.18 μm , 5.84 μm] 和 [5.84 μm , 32.00 μm]。为了得到 3 种粒径颗粒在最密堆积时各成分的百分比, 本研究利用公式 (1) 计算得出各粒径下的累积粒子百分数。

$$U(D_p) = 100 \times \frac{D_p^n - D_{\min}^n}{D_{\max}^n - D_{\min}^n} \quad (1)$$

其中, $U(D_p)$ 为累积粒子百分比; D_p 为颗粒实测直径; D_{\max} 和 D_{\min} 分别为所有颗粒的最大实测直径和最小实测直径 (本研究中, $D_{\max} = 32.00 \mu\text{m}$ 、 $D_{\min} = 0.44 \mu\text{m}$); n 为级配系数, 在最密堆积时, $n = 0.37$ 。经计算可知, 1 μm 、2 μm 和 10 μm 三

种粒径的 Al_2O_3 颗粒在达到最密堆积时的实际分布如表 1 所示, 其对应百分比分别为 21.50%、20.30%、58.20%。因此, 可根据此最密堆积计算结果, 将改性后的 Al_2O_3 颗粒按照该规律进行配比, 然后再配以同等质量的 AlN 颗粒制备得到 Al_2O_3 -AlN/硅橡胶复合材料。为对比验证最大密堆积配方的实际效果, 本研究在该配方的基础上, 逐渐减少大粒径 Al_2O_3 颗粒的含量, 设计出一系列级配方案, 并将其分别编号为 I ~ IV。

表 1 最大密堆积下不同粒径 Al_2O_3 颗粒的累计百分含量表

Table 1 Cumulative percentage of Al_2O_3 particles with different particle sizes under maximum dense packing

粒子实测直径 D_p (μm)	累积粒子百分数 $U(D_p)$ (%)
32.00	100
5.84	41.8
2.18	21.5
0.40	0

3.4 Al_2O_3 -AlN/硅橡胶复合材料的导热性能

根据表 2 中的 4 种级配方案制备出相应的 Al_2O_3 -AlN/硅橡胶复合材料, 并同时制备出相同填充量下纯 Al_2O_3 颗粒填充的硅橡胶复合材料 (编号为 C) 作为对比样, 复合材料的热导率结果如图 5 所示。从图 5 可知, 最密堆积方案所对应的复合材料样品具有最高的热导率, 可达 9.6 W/(m·K), 该

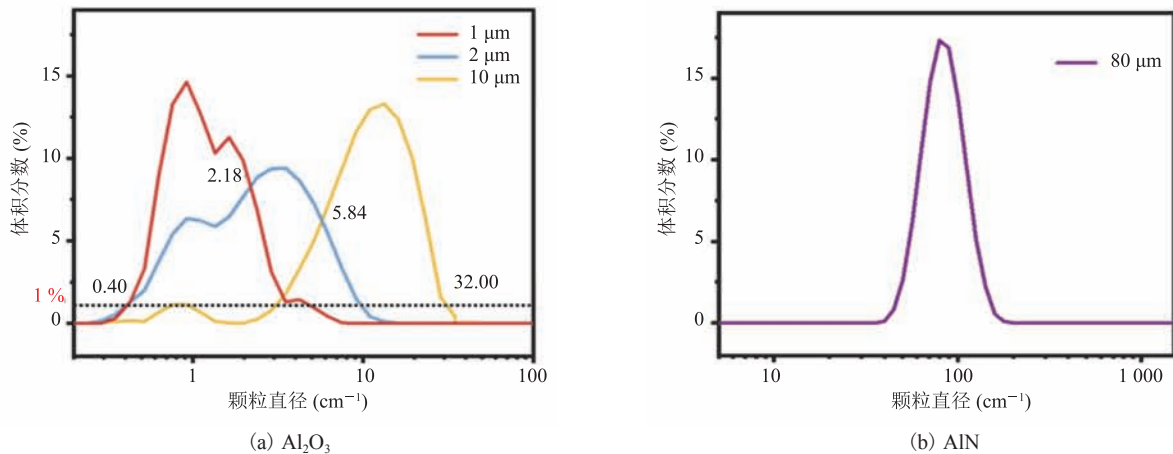


图 4 Al_2O_3 和 AlN 颗粒的粒度分布图

Fig. 4 Al_2O_3 and AlN particle size distribution diagrams

结果是单纯填充 Al_2O_3 颗粒样品的 1.6 倍。而随着大颗粒 Al_2O_3 含量的逐渐减少, 相应复合材料的热导率也开始逐渐降低。这充分证明了文中所述的级配理论模型具有很强的参考价值, 采用最密堆积的方式可以更加充分地发挥导热填料的作用, 从而有效增强复合材料的导热性能。此外, 从试验结果中还能明显看出, 对比未使用偶联剂改性的填料, 采用改性后填料所制备的复合材料样品的热导率均有所提高, 这也证明了填料表面接枝偶联剂可以增大其自身与基体硅橡胶的相容性, 降低两相界面热阻, 从而进一步提高样品的热导率。

表 2 不同粒径 Al_2O_3 颗粒的级配方案表

Tabl 2 Schemes of Al_2O_3 particles with different particle sizes

编号	不同粒径颗粒体积分数 (%)		
	1 μm	2 μm	10 μm
I	21.5	20.3	58.2
II	25	20	55
III	28	22	50
IV	30	25	45

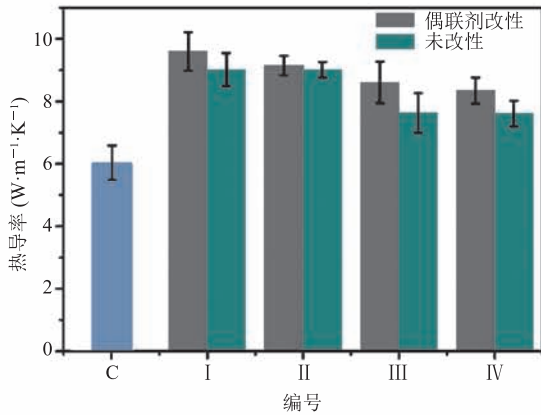


图 5 不同级配体系下的复合材料热导率测试值

Fig. 5 Thermal conductivity of composites with different grade schemes

3.5 Al_2O_3 -AlN/硅橡胶复合材料的断面形貌

图 6 分别为 4 种不同级配方案下所制得的复合材料样品的断面形貌图。从图中可以明显看出, 最密堆积方案的样品内部的大颗粒之间紧密接触, 无明显裂纹存在, 形成了良好的导热通

道, 如图 6(a) 标示所示。此外, 在大颗粒与大颗粒之间的间隙里还存在着许多密堆积的小颗粒, 这使得相距较远的大颗粒可以得到有效的连接, 从而形成更多的导热支流。因此, 在颗粒密堆积的条件下, 复合材料的热导率可以得到很大的提高。然而, 随着大颗粒的减少, 复合材料断面逐渐出现了较多的微裂纹, 如图 6(d) 红色箭头标示, 推测该现象是由于填料与填料之间缺少直接接触而导致的。随着颗粒与颗粒间距离的增大, 有效的导热路径逐渐减少, 从而导致 II、III、IV 号级配方案对应的复合材料热导率下降。

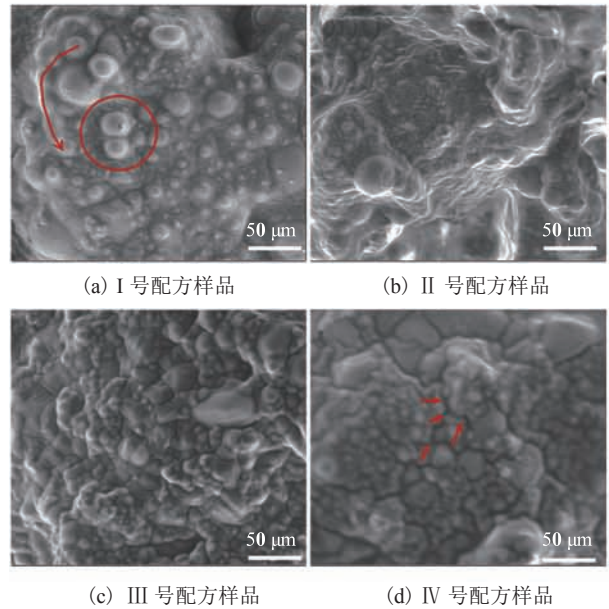


图 6 不同级配体系下的复合材料断面 SEM 图

Fig. 6 SEM images of thermal composites with different grade schemes

3.6 Al_2O_3 -AlN/硅橡胶复合材料的可靠性分析

为验证所制得的复合材料在实际使用中的可靠性, 本研究通过冷热循环冲击试验箱来模拟极端环境下的冷热循环测试, 结果如图 7 所示。从结果可知, 4 组复合材料样品在经历 600 次的冷热循环冲击后, 所有样品的热导率均只有略微的下降, 其中, I 号配方样品热导率更是仅下降了 6.1%。由此可知, 本研究所制得的复合材料在具有较高热导率的同时, 还有着相对稳定的物理、

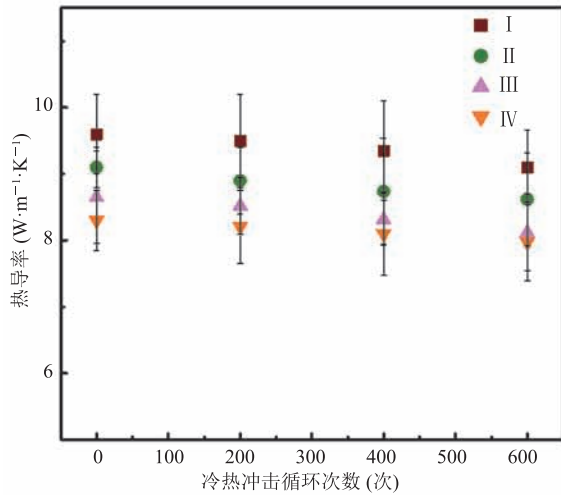


图 7 冷热循环冲击下复合材料的热导率变化图

Fig. 7 Variation of thermal conductivity of composites under cold and hot cycle impact

化学性质和极强的环境适应能力。该样品在应对高、低温循环时材料内部的化学变化, 以及热胀冷缩时内部的反复应力所带来的物理损伤均较小, 因此, 样品的可靠性十分良好。

4 讨论与分析

近年来, 国内外关于无机填料填充硅橡胶的制备和性能研究报道有很多, 但大部分的研究都集中于如何在较低填料含量下实现聚合物基体热导率的提高。上海交通大学 Song 等^[13]先是利用 Al_2O_3 颗粒、硅橡胶和发泡剂制备具有三维网络结构的 Al_2O_3 /硅橡胶泡沫; 然后, 采用渗透的方式在泡沫孔隙中再次填充硅橡胶基体, 得到了具有三维导热框架的复合材料样品; 最终结果显示, 在 Al_2O_3 填充量为 32.6 wt% 时, 复合材料的热导率可以达到 0.747 W/(m·K)。韩国成均馆大学的 Kim 等^[14]以 AlN 为导热填料、以环氧树脂为基体, 借助磁场使氮化铝在环氧树脂定向排列。在 AlN 含量为 20 vol% 时, 复合材料的热导率为 1.754 W/(m·K)。西北工业大学 Zhou 等^[15]以 Al_2O_3 颗粒为导热填料, 研究了 Al_2O_3 粒径对硅橡胶基体导热性能的

影响; 结果表明, 采用不同粒径颗粒混杂增强的硅橡胶表现出最为优异的导热性能, 在 64 vol% 填充量时, 复合材料的热导率最高可以达到 1.45 W/(m·K)。同样以 Al_2O_3 为导热填料, 北京化工大学 Yang 等^[16]针对 Al_2O_3 颗粒表面进行修饰, 制备了聚邻苯二酚聚胺和纳米银包裹的 Al_2O_3 颗粒, 并用此来增加硅橡胶的导热性能, 在填料含量为 30 vol% 时, 复合材料的热导率达到 0.44 W/(m·K)。尽管上述研究均提供了一些新的研究思路, 但其制备工艺流程相对复杂, 并且最终所制得的样品热导率较低, 缺乏实际应用价值。相比于上述几个工作, 虽然本文所制备的球型 Al_2O_3 -AlN 颗粒复配填充型硅橡胶填料含量相对较高, 但相应制备工艺简单, 仅通过调整填料级配就可以达到十分突出的导热性能。因此, 该材料在电子封装相关领域将具有广阔的应用前景。

5 结论

本文介绍了一种具有高导热特征的球型 Al_2O_3 -AlN 颗粒复配填充型硅橡胶热界面材料。采用硅烷偶联剂对填料颗粒进行表面处理, 可以有助于增强颗粒与硅胶基体的相容性。根据级配理论模型进行计算, 可以得到 3 种不同粒径的 Al_2O_3 在最密堆积方式下的含量百分比。此时, 最密堆积配方下的复合材料的热导率最高可达 9.6 W/(m·K)。此外, 在经历了极端的冷热循环冲击后, 该复合材料的热导率依然保持良好, 表现出了良好的可靠性。因此, 该复合材料在电子封装领域将具有很好的应用前景。

参考文献

- [1] Li TL, Hsu SLC. Enhanced thermal conductivity of polyimide films via a hybrid of micro- and nano-sized boron nitride [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2010, 114(20): 6825-6829.

- [2] Zeng X, Yao Y, Gong Z, et al. Ice-templated assembly strategy to construct 3D boron nitride nanosheet networks in polymer composites for thermal conductivity improvement [J]. *Small*, 2015, 11(46): 6205-6213.
- [3] Sengwa RJ, Choudhary S, Sankhla S. Dielectric properties of montmorillonite clay filled poly(vinyl alcohol)/poly(ethylene oxide) blend nanocomposites [J]. *Composites Science & Technology*, 2010, 70(11): 1621-1627.
- [4] Wang Z, Nelson JK, Koratkar N, et al. Dielectric properties of electrospun barium titanate fibers/graphene/silicone rubber composites [C] // 2011 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2011: 640-643.
- [5] Sarkarat M, Lanagan M, Ghosh D, et al. High field dielectric properties of clay filled silicone rubber composites [J]. *Materials Today Communications*, 2020, 23: 199047.
- [6] 周文英, 左晶. 二元混杂粒径氮化硅填充硅橡胶的性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2011, 27(3): 76-78, 82.
Zhou WY, Zuo J. Properties of silicone rubber filled with silicone nitride particles with binary particle size distribution [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2011, 27(3): 76-78, 82.
- [7] 高本征, 胡妞, 黄山. 不同粒径球形氧化铝粉体填充硅橡胶热导率研究 [J]. *当代化工*, 2015, 44(7): 1503-1505.
Gao BZ, Hu N, Huang S. Experimental study on thermal conductivity of silicone rubber filled with spherical Al_2O_3 particles of different diameters [J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2015, 44(7): 1503-1505.
- [8] 潘大海, 刘梅. 刚玉粉对室温硫化导热硅橡胶性能的影响 [J]. *有机硅材料*, 2004, 18(6): 9-12, 48-49.
Pan DH, Liu M. Effect of corundum power on the performance of RTV silicone rubber [J]. *Silicone Material*, 2004, 18(6): 9-12, 48-49.
- [9] Pakdel A, Zhi CY, Bando Y, et al. Low-dimensional boron nitride nanomaterials [J]. *Materials Today*, 2012, 15(6): 256-265.
- [10] Cm GFI. Infrared analysis of organosilicon compounds: spectra-structure correlations [M] // *Silicon Compounds: Silanes & Silicones*, 2013.
- [11] Mao L, Han JB, Zhao D, et al. Particle packing theory guided thermal conductive polymer preparation and related properties [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(39): 33556-33563.
- [12] Lu S, Xu JY, Bai E, et al. Preparation and dynamic performance of basalt fiber-reinforced lightweight concrete confined by brass strip [J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2017, 29(9): 236-243.
- [13] Song JN, Wu L, Zhang Y. Thermal conductivity enhancement of alumina/silicone rubber composites through constructing a thermally conductive 3D framework [J]. *Polymer Bulletin*, 2020, 77: 2139-2153.
- [14] Kim K, Kim J. Magnetic aligned AlN/epoxy composite for thermal conductivity enhancement at low filler content [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2016, 93: 67-74.
- [15] Zhou WY, Qi SH, Tu CH, et al. Effect of the particle size of Al_2O_3 on the properties of filled heat-conductive silicone rubber [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 104(2): 1312-1318.
- [16] Yang D, Wei QG, Li BY, et al. High thermal conductive silicone rubber composites constructed by strawberry-structured Al_2O_3 -PCPA-Ag hybrids [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020: 106260.