

低硬度高导热硅胶材料的制备研究

王执乾, 范晋锋, 张小刚, 张贵恩

中国电子科技集团公司第三十三研究所, 山西 太原

收稿日期: 2022年7月26日; 录用日期: 2022年8月19日; 发布日期: 2022年8月26日

摘要

随着高功率芯片功率密度越来越大, 单位体积内发热量越来越高, 对导热硅胶材料提出更高的设计要求, 如硬度、导热特性。本文对低硬度高导热硅胶材料进行了研究, 分析了导热系数、硬度与微米级 Al_2O_3 、纳米级 AlN 、端羟基乙烯基硅油填充量之间的关系, 并对其变化趋势进行了探讨。给出了低硬度高导热硅胶材料的合理配比, 所得导热硅胶的导热系数高达 $8.06 \text{ W/m}\cdot\text{K}$, 硬度仅仅30 (shore 00)。

关键词

氧化铝, 氮化铝, 高导热, 导热硅胶

Research on Preparation of Low Hardness and High Thermal Conductive Silica Gel Material

Zhiqian Wang, Jinfeng Fan, Xiaogang Zhang, Gui'en Zhang

No.33 Research Institute of China Electronics Technology Group Corporation, Taiyuan Shanxi

Received: Jul. 26th, 2022; accepted: Aug. 19th, 2022; published: Aug. 26th, 2022

Abstract

With the increasing power density of high-power chips, the calorific value per unit volume is getting higher and higher, which puts forward higher design requirements for thermal conductive silica gel materials, such as hardness and thermal conductivity. The low hardness and high thermal conductivity silica gel material has been studied. The relationship between thermal conductivity, hardness and micron-level Al_2O_3 , nano-level AlN , and hydroxyl-terminated vinyl silicone oil filling is analyzed, and its changing trend is discussed. A reasonable ratio of low-hardness and high-

thermal-conductivity silica gel materials is given. The thermal conductivity of the obtained thermal-conductivity silica gel is as high as 8.06 W/m·K, and the hardness is only 30 (shore 00).

Keywords

Alumina, Aluminum Nitride, High Thermal Conductivity, Thermally Conductive Silica Gel

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

由于工业生产和科学技术的进步,高功率芯片的体积越来越小,发热功率越来越大,芯片温度每升高 2℃,稳定性下降 10%,芯片工作温度为 50℃时的寿命只有 25℃时的 1/6 [1] [2],芯片不仅需要高性能的导热材料将热量传递出去,而且需要导热材料具有高绝缘、低硬度特性。传统的导热硅胶材料由于填充量大、硬度较高,难以适应高功率芯片的低硬度设计需求[3] [4] [5]。

因此,研制低硬度高导热硅胶材料成为目前的一个研究热点[6] [7] [8]。有机硅胶材料具有耐高低温特性、柔软、电绝缘性能优异、易加工成型等优点[9] [10],在有机硅胶材料中填充高导热绝缘特性的无机填料,是制备导热硅胶材料常用的方法。

本文以有机硅液体硅胶为原料,氧化铝、氮化铝为高导热绝缘填料,端羟基硅油为润湿剂,经真空搅拌、三维高速旋转、压延、硫化、裁切等工艺制得了热导率达 8.06 W/m·K,硬度达 30 (shore 00)的低硬度高导热硅胶材料,该材料具有极低的硬度、高导热性能,可以满足高功率芯片在低应力状态下的散热需求,有效祛除冷热界面间空气,可将散热器功效提高 40%多,并保护芯片不受应力破坏。

2. 实验部分

2.1. 原材料

高强度甲基乙烯基硅橡胶(厂家:广州兆瞬有机硅);气相法白炭黑(厂家:德蓝化工);微米级 Al_2O_3 (厂家:新日铁);纳米级 AlN (厂家:圣戈班科技);端羟基乙烯基硅油(厂家:广州兆瞬有机硅);偶联剂(厂家:南京轩浩新材料);硫化剂(厂家:广州兆瞬有机硅);分散促进剂(厂家:禾大分散剂);Pt 催化剂(厂家:广州兆瞬有机硅);其他助剂均为工业常用材料。

2.2. 配方

实验的基本配方(质量份)为:高强度甲基乙烯基硅橡胶 100,白炭黑 2~4,端羟基乙烯基硅油 1.5~2.8,分散促进剂 1.2~3.0,硫化剂 5.2~8.3, Pt 催化剂 0.6~0.8,硅烷偶联剂 3.6~8.0,微米级 Al_2O_3 1000~1200,纳米级 AlN 200~400。

2.3. 仪器与设备

真空捏合机;三维旋转脱泡机;压延机;硫化机;导热系数仪;Shore 00 硬度计。

2.4. 实验过程

将微米级 Al_2O_3 、纳米级 AlN 分别用 0.3%~0.5%的硅烷偶联剂溶液常温浸泡预处理并搅拌均匀,过

滤后，于 120℃ 下干燥 8 h 至恒重。

按一定配比称取各种原材料，将高强度甲基乙烯基硅橡胶、白炭黑、端羟基乙烯基硅油、分散促进剂、Pt 催化剂、氧化铝粉、氮化铝粉置入真空捏合机，充分搅拌；再加入一定比例的硫化剂，置于三维旋转脱泡机中均匀除泡；接着，在室温条件下，将振动好的胶料置于压延机中压延成型为板材；最后于硫化机上高温硫化成型。

2.5. 性能测试

材料的导热系数测试选择 Hotdisk2500S 导热系数仪测试；材料的硬度选择 Shore 00 硬度计测试。

3. 结果与讨论

导热硅胶的导热性能与所用导热填料的种类、用量密切相关。本文主要研究的导热填料有微米级 Al_2O_3 与纳米级 AlN 。

3.1. 微米级 Al_2O_3 导热填料用量

微米级 Al_2O_3 导热填料用量与材料导热系数的关系列在图 1 中。

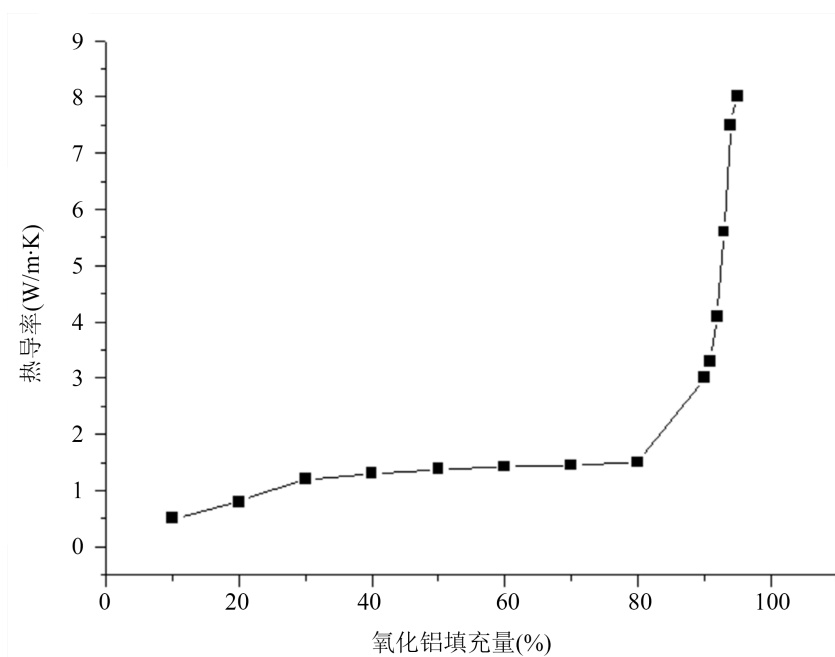


Figure 1. Alumina filler content thermal conductivity graph

图 1. 氧化铝填料含量 - 热导率图

微米级 Al_2O_3 可以大幅提高有机硅体系的导热性能，其导热性能随着微米级 Al_2O_3 填充量的增加而升高，当微米级 Al_2O_3 填充量低于 80% 时，有机硅导热系数升高幅度缓慢，此时 Al_2O_3 粒子被有机硅包覆，彼此间相互孤立，未形成连续的导热通路；随着 Al_2O_3 的增加超过 80% 后，有机硅导热系数升高幅度明显增大，此时微米级氧化铝已经搭接连通，形成连续导热通路，粒子间相互堆积，传热速率急剧加快。但从加工性能的角度来看，当微米 Al_2O_3 填充量大于 93% 时，胶料黏度变大，分散和压延成型都很困难，且胶料的硬度极高，力学性能极差，故微米级 Al_2O_3 填充量不能超过 93%。

导热填料用量与材料硬度之间的关系列在图 2 中。

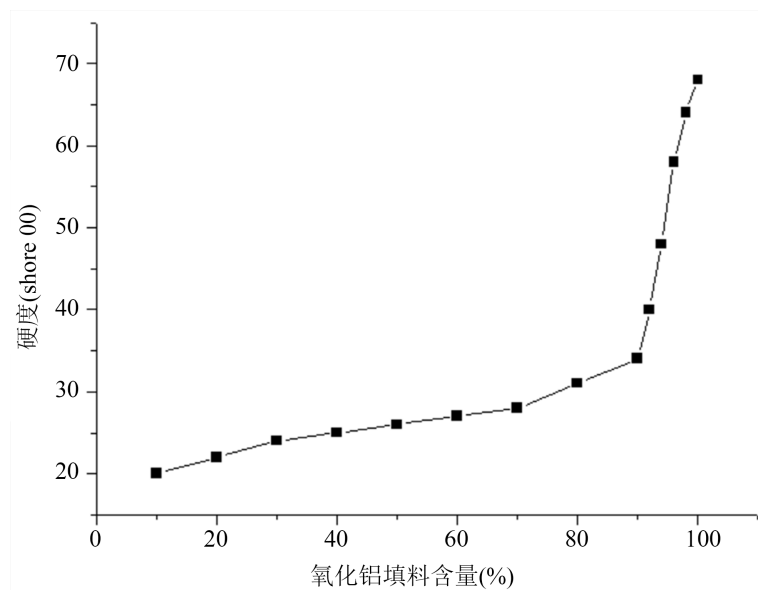


Figure 2. Alumina filler content hardness graph

图 2. 氧化铝填料含量 - 硬度图

从图 2 可以看到，材料的导热系数随导热填料填充量的变化过程可分成 2 个阶段，第 1 个阶段是指导热填料填充量从 10% 到 90%，硬度增加非常缓慢，即从 20 (shore 00) 增加到 33 (shore 00)，说明导热填料在有机硅内部没有完成有序堆积，硬度变化较慢；第 2 个阶段是指导热填料填充量从 90% 到 95%，硬度迅速增加，从 33 (shore 00) 增加到 70 (shore 00)，说明导热填料在有机硅内部虽然形成良好的导热通路，但是导热填料密集堆积后导致硬度很高，力学性能较差，难以适应高功率芯片的低硬度设计需求。

因此需要进一步对导热填料与液体硅橡胶进行进一步优化设计。

3.2. 纳米级 AlN 导热填料用量

单纯通过添加氧化铝的用量，虽然可以提升导热性能，但是其力学性能很差，主要原因是单纯的氧化铝为微米级氧化铝，粒径较大，不同颗粒之间仍有较大的空隙被液体硅橡胶占据(如图 3(a))，而液体硅橡胶的导热性能很差，进而影响整体的导热性能，我们通过引入粒径更小、导热性能更高的氮化铝进行微小空隙的填充(如图 3(b))，实现氮化铝填充于氧化铝的空隙部位，形成密集的导热通路。

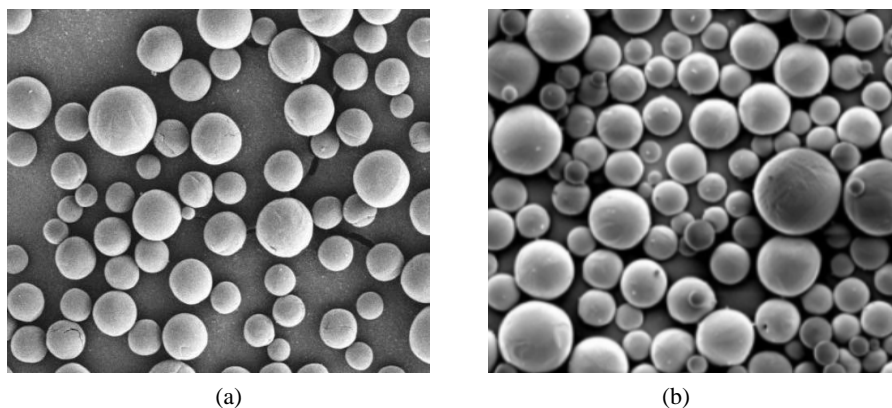


Figure 3. (a) SEM diagram of alumina filling, (b) SEM diagram of alumina aluminum nitride

图 3. (a) 氧化铝填充 SEM 图, (b) 氧化铝氮化铝 SEM 图

当微米级 Al_2O_3 达到一定阈值时，粒子与粒子之间形成很多间隙，这些间隙将影响导热性能的传递，因此需要添加必要的纳米级 AlN ，用于填充微米级 Al_2O_3 之间的间隙，不同的导热网链会相互联结和贯穿，在有机硅基体中形成贯穿整个材料的导热网络，起到进一步提升导热性能的作用。

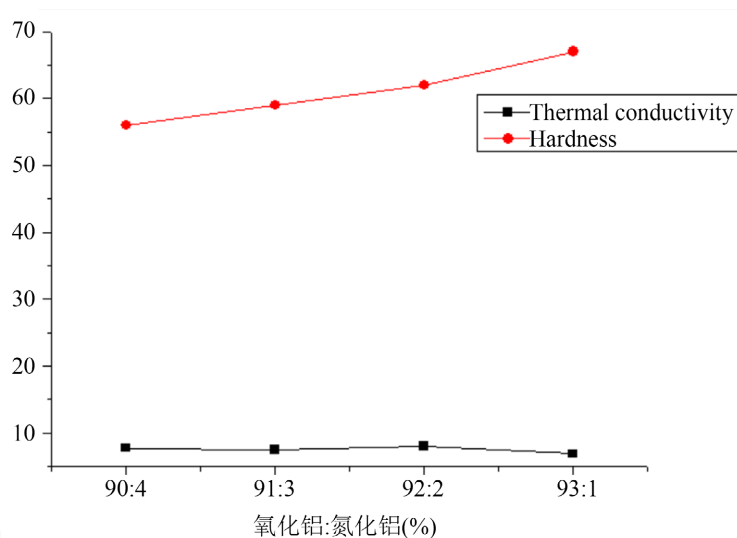


Figure 4. Al_2O_3 :ALN content thermal conductivity and hardness graph

图 4. Al_2O_3 :ALN 含量 - 热导率和硬度图

从图 4 可以看到，微米级 Al_2O_3 与纳米级 AlN 复合填充时，可以一定程度上解决高填充状态下导热系数不降低的同时，降低产品的硬度，更利于加工与成型。当 Al_2O_3 : AlN 为 92%:2% 时，产品导热系数为 $8.06 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ，硬度为 60 (shore 00)，比单纯使用氧化铝填充，硬度下降了 14.3%。虽然硬度有所下降，但仍无法满足高功率芯片在低应力状态下的散热需求，因此需进一步对基体进行配方优化。

3.3. 端羟基乙烯基硅油含量

在基础配方中加入端羟基乙烯基硅油，分子中羟基与白炭黑的活性基反应，起到结构控制剂的作用，分子中乙烯基与硅橡胶中乙烯基发生交联反应，起到了比单纯添加乙烯基硅油更佳的效果，由于其黏度低，仅有 100 cps，当端羟基乙烯基硅油添加量为 1.5%~2.8%，产品硬度会很大程度的下降，当端羟基乙烯基硅油添加量为 2.8% 时，产品硬度降到 30 (shore 00)，如图 5，可以满足高功率芯片在低应力设计要求。

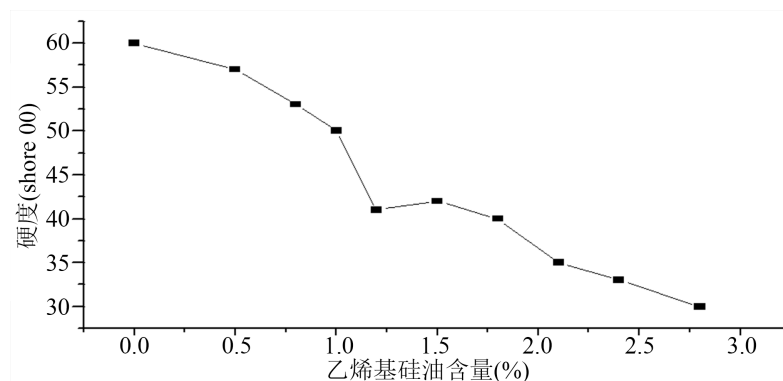


Figure 5. Vinyl silicone fluid content hardness

图 5. 乙烯基硅油含量 - 硬度

综上所述, 端羟基乙烯基硅油添加量为 2.8%, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{AlN}$ 为 92%:2%时, 导热硅胶导热系数为 8.06 $\text{W/m}\cdot\text{K}$, 硬度为 30 (shore 00), 可以很好的满足高功率芯片在低应力设计要求。

4. 结论

为了解决导热硅胶低硬度与高导热相互矛盾的特点, 通过微米级氧化铝、纳米级氮化铝的复配, 以及端羟基乙烯基硅油的润湿填充实验, 得出相应数据, 分析结论如下:

1) 当 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{AlN}$ 为 92%:2%, 端羟基乙烯基硅油添加量为 2.8%时, 导热硅胶导热系数为 8.06 $\text{W/m}\cdot\text{K}$, 硬度为 30 (shore 00)。

2) 该材料的导热性能为 8.06 $\text{W/m}\cdot\text{K}$, 硬度为 30 (shore 00), 使用时针对芯片大小、芯片发热量、空间尺寸合理选择。

参考文献

- [1] 潘大海, 刘梅, 孟岩, 等. 导热绝缘室温硫化硅橡胶的研制[J]. 橡胶工业, 2004(51): 534-536.
- [2] 潘世濠, 代培刚, 陈英杰, 等. 氮化铝/尼龙 6 复合材料导热性能的研究[J]. 广州化工, 2015, 43(11): 83-85.
- [3] Cheng Y.F., Yang W.B., Wei, X., *et al.* (2013) Study on Preparation and Properties of Thermally Conductive and Insulating PA Composites. *Journal of Functional Materials*, **44**, 748-751.
- [4] 金宏, 赵春宝, 等. 环氧树脂/氧化锌晶须/氮化硼导热绝缘复合材料的研究[J]. 塑料科技, 2010, 38(10): 73-78.
- [5] 马传国, 容敏智, 章明秋. 导热高分子复合材料的研究与应用[J]. 材料工程, 2002(7): 40-45.
- [6] 储九荣, 张晓辉, 徐传骧. 导热高分子材料的研究与应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(4): 17-21.
- [7] 涂春潮, 齐暑华, 等. 填充型导热橡胶研究进展[J]. 合成橡胶工业, 2006, 26(9): 305-309.
- [8] 李光吉, 冯晖, 童奇勇. 四针状氧化锌晶须/PP 导热绝缘复合材料的制备与性能研究[J]. 材料研究与应用, 2008, 2(4): 511-516.
- [9] Tang, M.M., Rong, M.Z., Ma, C.G., *et al.* (2003) Effect of Surface Treatment and Particle Size of Alumina Filler on Thermal Conductivity of SBR. *China Synthetic Rubber Industry*, **26**, 104-107.
- [10] 吕百龄, 刘登祥. 橡胶原材料手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996.