

改性氮化铝对有机硅树脂导热性能的影响

莫文蔚^{1,2} 廖 兵¹ 年福伟¹ 黄健恒¹ 黄福仁¹ 李 桃¹ 庞 浩^{1*}

(1.中国科学院广州化学研究所,中国科学院纤维素化学重点实验室,广州 510650;
2.中国科学院大学,北京 100049)

摘 要 为了进一步提高氮化铝(AlN)填充有机硅树脂的导热能力,采用丁二酸(Sa)和硅烷偶联剂 KH-570 共同对 AlN 表面进行处理,并填充到甲基含氢硅油交联的甲基乙烯基硅油树脂(SR)中,制得氮化铝-丁二酸/有机硅复合材料(SR/Sa-AlN)。研究结果表明,Sa 的加入有助于 AlN 的表面改性,提高复合材料的导热能力;粒径为 2.0 μm 改性的 SR/Sa-AlN 有机硅复合材料的效果最好,采用粒径为 2.0 μm 的改性 SR/Sa-AlN 与碳化硅(SiC)(粒径 40nm)复配,配合比为 60:40 条件下,制得的有机硅树脂基导热复合材料(SR/Sa-AlN/SiC)的导热系数为 1.285W/(m $\cdot$ °C),达到了工业对导热胶的应用要求。

关键词 有机硅树脂,导热系数,氮化铝,导热填料

Influence of modified AlN on thermal conductivity of silicone resin

Mo Wenwei^{1,2} Liao Bing¹ Nian Fuwei¹ Huang Jianheng¹ Huang Furen¹
Li Tao¹ Pang Hao¹

(1.Guangzhou Institute of Chemical Research,CAS,Guangzhou 510650;
2.University of Chinese Academy of Sciences,Beijing 100049)

Abstract To further improve the thermal conductivity of organic silicon resin filled by aluminum nitride(AlN), the surface of aluminum nitridetreated by succinic acid and silane coupling agent KH-570(notd as Sa-AlN),and then filled it to the methyl hydrogen silicone oil crosslinked methyl vinyl silicone resin (notd as SR)to prepared the thermal conductive composite material(SR/Sa-AlN).The results showed that the addition of succinic acid was useful for the surface modification of AlN and can improve the thermal conductivity of composite.AlN with the particle size of 2.0 μm (SR/Sa-AlN) showed much higher thermal conductivity than others,and the thermal conductivity increased with the increase of AlN dosage.In addition,the thermal conductivity of SR/Sa-AlN/SiC(when the weight ratio of SR/Sa-AlN/SiC was 60:40) was measured to be 1.285W/(m $\cdot$ °C),which satisfied the industry application of thermal conductive adhesive.

Key words silicone resin,thermal conductivity,aluminium nitride,thermal conductive filler

散热已经成为电子集成技术发展所要面对的主要问题,因此具有高导热性的聚合物基复合材料成了电子工业领域的研究热点之一。在聚合物基复合材料中,由于有机硅树脂可在很宽的温度范围内长期保持弹性,固化时不吸热、不放热,并具有优良的电气性能和化学稳定性能,是聚合物基复合材料基体树脂的首选材料^[1-2]。但其导热系数较低,用于电子器件的热界面层,其较低的热传导效率易使电子器件可靠性下降,寿命减短。因此,科研人员在有机硅树脂基体中添加氮化铝(AlN)^[3-4]、氧化铝

(Al₂O₃)^[5]、氮化硼(BN)^[6-7]等导热填料^[8-9]提升其导热性能。AlN 具有优异的本征导热系数高达 320W/(m $\cdot$ °C),常作为电子工业的导热复合材料。但 AlN 在吸潮后会与水发生反应水解产生的氢氧化铝[Al(OH)₃]会使 AlN 在复合体系中的导热通路产生中断,降低了复合材料的导热能力。

为了克服 AlN 易水解的缺点,一般通过偶联剂对其表面进行处理,以相对减少水解,提高整个复合材料的导热能力。填料的表面处理以及改性是提高复合材料的导热性能的热点之一^[10-11]。但由于粒子

基金项目:广东省科学院实施创新驱动发展能力建设专项资金(2017GDASCX-0705)

作者简介:莫文蔚(1992-),男,硕士,主要从事聚合物基导热材料的研究。

联系人:庞浩(1973-),男,博士生导师,研究员,主要从事功能高分子方向的研究。

的表面会被有机层包覆,影响偶联剂的吸附以及粒子间的界面接触,因此采用酸性较弱的短链二元酸来对粒子表面的有机层进行去除,增大粒子间的接触面积,从而提高复合材料的导热能力。

本研究对 AlN 进行了两种方式的改性:采用丁二酸(Sa)和硅烷偶联剂(KH-570)共同改性得到丁二酸-氮化铝(Sa-AlN);单独 KH-570 改性制得 Si-AlN。填充有机硅树脂制得导热复合材料,考察了不同改性方式、粒径、填充量对导热性能的影响。并与碳化硅(SiC)按照适当的配合比进行混合得到复配的导热填料,综合比较各种改性产物的导热性能。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

八甲基环四硅氧烷(D_4^I)、四甲基四乙烯基环四硅氧烷(D_4^{VI})均为工业级,元强化工有限公司;四甲基环四硅氧烷(D_4^H ,工业级),浙江润禾有机硅新材料影响公司;1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙烯基二硅氧烷(MM^{VI})、1,1,3,3-四甲基-1,3-二氢基二硅氧烷(MM^H)、甲基乙烯基硅油树脂(SR)、四甲基氢氧化铵甲醇溶液(浓度为 25%)、Amberlyst@15 酸性阳离子交换树脂、Sa、KH-570(试剂级),阿拉丁试剂有限公司;Karstedt 催化剂,上海中子星化工科技有限公司;MQ 树脂,湖北嘉韵化工公司;导热填料:AlN(粒径分别为 50nm、2.0 μ m、5.0 μ m)、SiC(粒径为 40nm),国药集团化学试剂有限公司。

真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;电动搅拌器(RW 20 型),德国 IKA 公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, TENSOR 27 型),德国布鲁克公司;界面材料热阻及热传导系数测量仪(LW-9389 型),米力光国际贸易有限公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 有机硅树脂的合成

将 100mmol 的 D_4^I 与 30mmol 的 D_4^{VI} 加入 250mL 的三口烧瓶中,并滴加入 0.8g 的四甲基氢氧化铵甲醇溶液(wt,质量分数为 25%),减压除水(-0.08 MPa, 40°C)1h;随后升温至 $90\sim 100^\circ\text{C}$,待反应体系的黏度增大时,滴加入 5mmol 的 MM^{VI} ,并通氮气升温至 110°C ,反应 4h;随后升温至 170°C ,通 N_2 除去催化剂,再升温至 195°C 减压蒸馏(-0.08 MPa)1~2h,即制得无色透明黏稠液体。

将 100mmol 的 D_4^I 与 30mmol 的 D_4^H 加入 250mL 的三口烧瓶中,减压除水(-0.08 MPa,

40°C)1h;随后加入 Amberlyst@15 酸性阳离子树脂,滴加入 5mmol 的 MM^H ,升温至 75°C 反应 4h;随后抽滤除去催化剂,再升温至 195°C 减压蒸馏(-0.08 MPa)1~2h,即制得无色透明黏稠液体。

将乙烯基硅油以及含氢硅油按照一定的配合比进行混合,在 Karstedt 催化剂作用下升温固化,即制得无色透明的有机硅树脂 SR。

1.2.2 Sa 和硅烷偶联剂对 AlN 的表面改性

使用前先将 AlN 采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司) 130°C 真空干燥 12h。将一定质量烘干的 AlN 与 Sa 以及硅烷偶联剂 KH-570 加入三口烧瓶中,加入 150mL 的甲苯作溶剂。通氮气升温至 110°C 反应 12h,冷却至常温,过滤并用无水乙醇洗涤至少 3 遍。采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)烘干即制得 Sa 改性后的 AlN,记为 Sa-AlN。

硅烷偶联剂 KH-570 对 AlN 表面进行处理的步骤与上述方法一致,制得的样品记为 Si-AlN。

1.2.3 有机硅树脂基导热复合材料的制备

将 3 种不同粒径的 Sa-AlN、Si-AlN 以及纯 AlN 粉末按照一定的质量分数添加到 SR 中,采用电动搅拌器(RW 20 型,德国 IKA 公司)搅拌均匀后加入抑制剂丙炔醇和 Karstedt 催化剂,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司) 85°C 烘干 1h,再升温至 125°C 处理 2h,冷却得到一系列改性方法以及粒径不同的有机硅树脂基导热复合材料样品,具体配方见表 1。对 SR/Sa-AlN 填充体系,保持 SR 的用量为 100 份(wt,质量分数,下同),分别填充 20 份、40 份、60 份以及 80 份粒径为 5.0 μ m 的 SR/Sa-AlN。在此基础上,以 Sa-AlN 和 SiC 的复合物为填料(其相对于 SR 的总用量控制为 60 份,但分别设计 Sa-AlN 和 SiC 和二者的用量配合比为 100:0~0:100),制备了一系列 SR/Sa-AlN/SiC 复合导热材料样品。

表 1 有机硅树脂基导热复合材料的配方

AlN 粒径	改性方法	填料用量/ 质量份	基体树脂 及用量/ 100 份	样品命名
0.05 μ m	Sa+KH-570	20、40、60、80	SR	SR/Sa-AlN-0.05
0.05 μ m	KH-570	20、40、60、80	SR	SR/Si-AlN-0.05
2.0 μ m	Sa+KH-570	20、40、60、80	SR	SR/Sa-AlN-2.0
2.0 μ m	KH-570	20、40、60、80	SR	SR/Si-AlN-2.0
5.0 μ m	Sa+KH-570	20、40、60、80	SR	SR/Sa-AlN-5.0
5.0 μ m	KH-570	20、40、60、80	SR	SR/Si-AlN-5.0

1.3 样品的测试

采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, TENSOR 27 型, 德国布鲁克公司)对样品进行测试, KBr 压片法, 测试范围 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。采用界面材料热阻及热传导系数测量仪(LW-9389 型, 米力光国际贸易有限公司)对样品进行导热系数测试。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

SR/Sa-AlN/SiC 的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出, 在 $3600 \sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 Si—OH 的振动峰; 在 2969 cm^{-1} 处的吸收峰为 Si—CH₃ 的振动峰, 1270 cm^{-1} 处的吸收峰是 C—CH₃ 的变形振动吸收峰; 在 3050 cm^{-1} 以及 1635 cm^{-1} 处的吸收峰是少量的 CH₂=CH₂ 的振动吸收峰; 而 $1130 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 处的宽而强的吸收带对应有机硅树脂 Si—O—Si 的反对称伸缩振动特征吸收峰, 研究结果表明: 合成的有机硅树脂为甲基乙基硅油与含氢硅油通过硅氢加成固化所得, 经界面材料热阻及热传导系数测量仪(LW-9389 型, 米力光国际贸易有限公司)对样品进行导热系数测试, 其导热系数为 $0.218 \text{ W}/(\text{m} \cdot ^\circ\text{C})$ 。

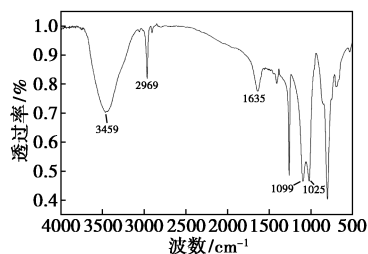


图 1 SR/Sa-AlN/SiC 的 FT-IR 谱图

2.2 SEM 分析

AlN(a)、Si-AlN(b)、Sa-AlN(c)的 SEM 图见图 2。从图 2(a)可以看出, 没经任何改性的 AlN 以松散的块状大颗粒的形式存在, 颗粒之间几乎没有任何紧密的表面接触, 并且会有小范围的颗粒团聚的形式存在, 这也是为什么添加纯的 AlN 制得的复合材料的初始黏度较大、导热系数较低的原因所在, 它不能在基体树脂形成良好的导热通路, 导致基体树脂与填料表面接触面积过大, 从而增大了界面热阻, 所以需要对填料的表面进行处理或改性。从图 2(b)可以看出, 改性之后的 Si-AlN 不是以松散的大颗粒形式存在, Si-AlN 颗粒之间能够紧密接触, 小尺寸的粒子数增多, 硅烷偶联剂水解后产生的羟基能与粒子表面的羟基发生化学键合, 在粒子表面形

成偶联剂吸附层, 削弱了粒子相互之间的团聚作用, 在与基体树脂复合之后能够形成比较好的导热通路, 从而提高材料的导热性。从图 2(c)可以看出, Sa-AlN 已经不是以颗粒状的形式存在, Sa 一方面去除了粒子表面的有机层, 另一方面促进了偶联剂的水解, 使 AlN 表面水解的羟基能够更好地与水解的偶联剂进行产生化学键合, 促进了偶联剂填料表面的吸附, 从而使粒子之间的连接更为紧密, 形成了类似于絮状的结构, 并且使整个体系能够通过偶联剂吸附层的作用下连接在一起, 能够更好的形成导热通路, 有利于导热性能的提高。

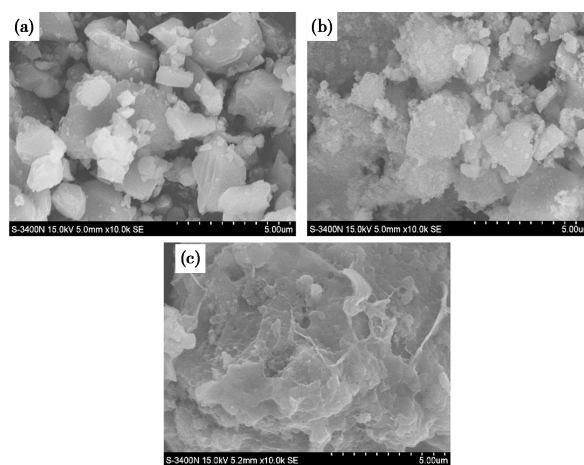


图 2 AlN(a)、Si-AlN(b)、Sa-AlN(c)的 SEM 图

2.3 复配填料对导热复合材料导热性能的影响

将不同填料复配后再用于填充制备高性能导热复合材料是近年来填充型导热复合材料的研究热点^[12], 通过添加复配填料可以得到导热性能更优的复合材料。SiC 的导热系数非常高, 采用纳米级的 SiC 与上述制得的微米级的 Sa-AlN-2.0 进行复配, 以此来提高复合材料的导热性能。在 Sa-AlN(粒径为 $2.0 \mu\text{m}$) 与 SiC(粒径为 40 nm) 的配合比为 $100:0 \sim 0:100$ 条件下, 对制得的 SR/Sa-AlN/SiC(复合填料总质量份为 60 份, 有机硅树脂基体为 100 份)的导热系数的影响见图 3。从图可以看出, 在 Sa-AlN(粒径为 $2.0 \mu\text{m}$) 与 SiC(粒径为 40 nm) 的配合比为 $100:0 \sim 60:40$ 范围内, 随着 Sa-AlN:SiC 的配合比的变化, SR/Sa-AlN/SiC 复合材料的导热系数呈先增大后减小的趋势, 而在 $40:60 \sim 0:100$ 的范围内, 随着 Sa-AlN:SiC 配合比中 Sa-AlN 用量进一步减小, SR/Sa-AlN/SiC 的导热系数呈逐渐降低趋势, 在 Sa-AlN:SiC = $60:40$ 条件下, 制得的 SR/Sa-AlN/SiC 导热系数为 $1.285 \text{ W}/(\text{m} \cdot ^\circ\text{C})$, 具有最优的导热能力。虽然 SiC 的导热系数大于 AlN, 但

由于 SiC 的粒径较小,比表面积较大,与有机硅基体树脂接触的面积更大,界面热阻也将更大,因此一般情况下用相同质量份的 SiC 替代等量的 Sa-AlN 将不利于复合材料导热系数的提升。研究结果表明:在 Sa-AlN:SiC=60:40 条件下,Sa-AlN 和 SiC 在有机硅树脂的分子链间形成了最大限度的致密堆积,由于所使用的 SiC 粒子的粒径小于 Sa-AlN,因此相对于纯 Sa-AlN 填料而言,Sa-AlN:SiC 的配合比为 60:40 条件下的 Sa-AlN/SiC 复配填料的这种致密堆积程度极有可能导致其导热粒子间的间隙更小,能够更好的形成导热通路,从而使复合材料表现出优于 SR/Sa-AlN 的导热性能。

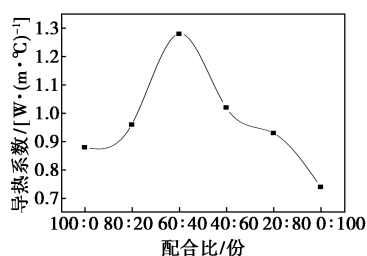


图 3 不同填料复配对 SR/Sa-AlN/SiC 导热性能的影响

3 结论

为了提高 AlN 填充有机硅树脂的导热性能,采取 As 和 KH-570 共同改性的方式对 AlN 的表面进行改性处理,填充到 SR 中制得 SR/Sa-AlN/SiC 导热复合材料。通过添加不同粒径的改性 AlN,均能显著提升 SR 的导热性能,并且采用 Sa-AlN 添加制得的复合材料性能更优。在 Sa-AlN:SiC 按 60:40 的质量配合比制得的 SR/Sa-AlN/SiC 复合材料的导热性能得到了进一步的提升,达到 $1.285 W/(m \cdot ^\circ C)$,符合工业应用对导热胶的导热性能的要求。

参考文献

- [1] 王亚龙.导热有机硅复合材料的制备与应用性能研究[D].天津:天津大学,2014.
- [2] 冒小峰.双组份加成型导热绝缘灌封硅橡胶的制备与性能研究[D].北京:北京化工大学,2009.
- [3] Wang Y, Qiao X, Wan J, et al. Preparation of aln microspheres/uhmwpe composites for insulating thermal conductors[J]. Rsc Advances, 2016, 83(6): 80262-80267.
- [4] 刘闻凤,翟晶,王刘彬,等.有机硅树脂基导热复合材料的制备与导热性能研究[J].化工新型材料,2015,43(9):143-146.
- [5] 周宏霞,王明明.BN/Al₂O₃/环氧树脂导热复合材料的制备与性能[J].粘接,2012,(11):52-55.
- [6] Lee J, Jung H, Yu S, et al. Boron nitride nanosheets (bnnss) chemically modified by "grafting-from" polymerization of poly(caprolactone) for thermally conductive polymer composites[J]. Chemistry-an Asian Journal, 2016, 11(13): 1921-1928.
- [7] Li F, Wu C, Qian R, et al. Nano-micro structure of functionalized boron nitride and aluminum oxide for epoxy composites with enhanced thermal conductivity and breakdown strength [J]. RSC Advances, 2014, 40(4): 21010-21012.
- [8] 许强.导热硅橡胶的制备和性能研究[D].济南:山东大学,2010.
- [9] Wang D, Zheng Z, Lv J, et al. Enhanced thermal conductive 3d-sic/al-si-mg interpenetrating composites fabricated by pressureless infiltration[J]. Ceramics International, 2017, 43(2): 1755-1761.
- [10] 金天鹏.高填充导热硅橡胶复合体系设计及影响规律的研究[D].北京:北京化工大学,2013.
- [11] 杜茂平,魏伯荣,宫大军.混合填料对导热硅橡胶性能的影响[J].有机硅材料,2007(6):325-328,375-376.
- [12] 周文英,李勤,齐暑华,等.复合型散热硅橡胶研究[J].高分子材料科学与工程,2007,23(4):242-245,249.

收稿日期:2017-04-12

修稿日期:2018-06-05

(上接第 107 页)

3 结论

以二苯基硅二醇、乙烯基三甲氧基硅烷为原料,采用一步缩聚法在 100℃ 缩聚反应 3h 制得折射率 1.58 的高折射率苯基硅树脂,此制备方法工艺简单、溶剂使用量少、易于控制。制得的高折射率苯基硅树脂,与苯基硅油、苯基含氢硅树脂、增粘剂、铂金催化剂和抑制剂,混合后制备的高折射率苯基硅树脂固化物,用于密封 SMD5050 型 LED 灯珠时,具

有耐高温回流焊、耐受冷热冲击和耐受高温高湿的高可靠性,因而特别适合 LED 封装。

参考文献

- [1] 东莞市贝特利新材料有限公司.一种苯基硅树脂的制备方法:中国,CN101875724A[P].2010-11-03.
- [2] 苏州大学.一种甲基苯基乙烯基硅树脂的制备方法:中国,CN101717512A[P].2010-06-02.
- [3] 幸松民,王一路.有机硅合成工艺及产品应用[M].北京:化学工业出版社,2000:819-820.

收稿日期:2017-03-30

修稿日期:2018-05-17