

导热吸波硅橡胶的功能特性及应用研究

郑 凯¹ 贾 琨^{1,2*} 刘 伟^{1,2} 李克训^{1,2} 王东红^{1,2}

(1.中国电子科技集团公司第三十三研究所,太原 030032;

2.电磁防护材料及技术山西省重点实验室,太原 030032)

摘 要 首先阐述了电子设备对高效散热和电磁兼容问题的迫切解决需求,同时说明了材料导热和吸波的基本原理,分析出材料导热性能的提升与吸波效能之间存在的矛盾,并以复合添加羰基铁粉、碳基吸波剂、 Al_2O_3 、 ZnO 为功能填料,采用高温模压成型工艺制得导热吸波硅橡胶。结果表明:所制备的导热吸波硅橡胶反射率 $<-10\text{dB}$ ($10\sim 14\text{GHz}$),导热系数 $>1.5\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,在保证高效电磁波吸收特性的基础上显著地改善了硅橡胶的导热性能,并从微观组织结构的角度解释了材料高性能热传导机制和电磁波吸收机理,结合实际应用背景,说明了导热吸波硅橡胶典型的应用方式,为解决电子器件散热和电磁干扰问题,提出了一种便于操作、行之有效的新型方法。

关键词 导热吸波材料,散热方案,电磁兼容,羰基铁, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$

Characteristic and application of the heat-conducting silastic absorbing material

Zheng Kai¹ Jia Kun^{1,2} Liu Wei^{1,2} Li Kexun^{1,2} Wang Donghong^{1,2}

(1.NO.33 Research Institute of China Electronics Technology Group Corporation, Taiyuan 030032; 2. Electromagnetic Protection Materials and Technology Key Laboratory of Shanxi Province, Taiyuan 030032)

Abstract The problems urgently needed to solved of electronic equipment for efficient heat dissipation and electromagnetic compatibility were expounded, and illustrated the basic principle of heat conduction and absorbing of material. The conflict between the improvement of the material thermal conductivity performance and absorbing efficiency was analyzed. By adding carbonyl iron powder, carbon absorbing agent, Al_2O_3 and ZnO as the functional fillers, heat-conducting absorbing silicon rubber was prepared by mould pressing craft with high temperature. The results showed that the reflectivity of prepared absorbing silicone rubber $<-10\text{dB}$ ($10\text{GHz}\sim 14\text{GHz}$), the coefficient of thermal conductivity $>1.5\text{W}/\text{mK}$, on the basis of ensured efficient electromagnetic wave absorption characteristics, significantly improved the performance of thermal conductivity of the silicone rubber. The mechanisms of high performance heat transfer and the electromagnetic wave absorption of the materials were explained from the perspective of microstructure. Combined with the practical application background, the application of thermal conductive absorbing silicone rubber was illustrated. The typical way was put forward to solve the problem of cooling and electromagnetic interference for electronic device.

Key words heat-conducting absorbing material, thermal solution, EMC, carbonyl iron, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$

随着电子设备功率和集成度的增加,系统内部的功率密度也越来越高,大量废热在设备运行过程中产生。由于电子设备工作环境狭小,空气流通差,废热无法及时传递到环境中,导致器件温度上升,造成设备工作性能下降甚至烧毁。因此在高功率芯

片、密闭环境中的处理器等位置需要考虑器件的散热问题,通常采用导热硅橡胶的方式把多余的热量传导至外界低温环境中,使器件不至过热,且表层热量沿面方向扩散均匀,避免点热源事故发生^[1-2]。

人们在通过导热硅橡胶解决散热问题的同时,

基金项目:国家自然科学基金(U1710115);山西省自然科学基金面上项目(201701D121050);四川省军民融合产业发展专项基金项目(zyf-2017-70)

作者简介:郑凯(1982-),男,硕士,工程师,主要研究方向为碳纳米吸波材料。

联系人:贾琨,男,硕士,工程师,主要研究方向为碳纳米功能材料。

发现电子设备的电磁污染、信息泄露等问题也越来越严重。首先,密闭环境中具有电磁辐射及高产热的电子元器件,其自身在工作时会向外界发射电磁辐射,会对周围设备造成电磁干扰。其次,各种电磁波辐射引起的信息泄露也存在威胁政治、经济、外交安全的隐患^[3]。而导热硅橡胶已经占据了厚度空间,结构上已经没有多余的厚度空间允许使用吸波材料。因此,设备的高效散热和复杂电磁环境兼容已经成为电子封装领域必须解决的问题,针对这一问题最有效的手段是开发新型导热吸波材料,在导出元器件内部多余热量的同时解决电磁兼容。

1 实验部分

1.1 样品的制备

采用偶联剂 KH570 对填料表面有机官能化程度进行调控,在保持填料表面结构完整的同时提高与基底材料的界面结合性能,按照设定的质量比将硅橡胶和经过预处理的吸波剂(碳基铁粉、自制的碳基吸波剂)、导热填料(Al_2O_3 、 ZnO 等复合成分)在开放式双辊筒开炼机上混炼数次,混炼 30min 后静置冷却。用平板硫化机将混炼后的生胶料在温度为 170°C ,压力为 10MPa 下,调整模具厚度,模压硫化 10min,制备出导热吸波材料样品。

1.2 表征分析

采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance 型,德国 Bruker 公司)对样品进行晶体结构和物相分析;采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-6700F 型,日本电子株式会社)对导热吸波硅橡胶形貌、内部结构和粒径等微观结构参数进行分析;按 ASTM D5470 标准测试样品的导热系数,参照 GJB2038A—2011 标准中的弓形法测试样品的吸波性能。

2 结果与讨论

2.1 材料的导热和吸波机理分析

2.1.1 材料的导热机理分析

目前电子设备中常用的散热材料是通过各类散热颗粒的混配和有效填充实现的,导电性差,不会影响设备的电路连接,特性柔软;通过挤压变形,填充缝隙时可以有效地排除空气,接触界面可以获得更低的热阻^[4-5]。材料散热性能的评判标准是单位时间通过单位截面积的导热界面材料(TIM)的热流量 Q 的大小,即导热系数 K 的大小,导热系数 K 和热阻 R_{th} 的关系参考式(1)。

$$R_{\text{th}} = \frac{1}{K} = \frac{\Delta T \times A}{Q} \quad (1)$$

式中, R_{th} 为热阻, K/W ; K 为导热系数, $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$; ΔT 为沿热量传递方向的温度差, $^\circ\text{C}$; A 为沿热量传递截面积, m^2 ; Q 为热流量, J 。

2.1.2 材料的吸波机理分析

吸波材料是指通过材料的介质损耗使电磁波能量转化为热能或其他形式的能量,材料的吸波性能可以用宏观的电磁理论进行分析,工程上通常使用材料的介电常数和磁导率来评价材料的吸波性能,要求材料满足衰减匹配、阻抗匹配的标准和计算公式^[6]。

其中,阻抗匹配设计是提高吸波材料电磁波入射比例和吸收效果的前提条件。阻抗匹配特性即创造特殊的边界条件使入射电磁波在材料介质表面的反射系数 R 最小(理想情况 $R=0$),从而尽可能地使电磁波从表面进入介质内部,如式(2)~(4)所示。最简单的情况是电磁波从自由空间垂直射到介质表面,对于单层吸波材料模型,一束正弦波平面波垂直照射到接有负载的单层吸收板上,在界面处发生反射和入射现象,则反射系数取决于界面处波阻抗 Z_{in} 和空气的阻抗 Z_0 。反射率由反射系数决定^[7]。

$$R = \frac{Z_{\text{in}} - Z_0}{Z_{\text{in}} + Z_0} \quad (2)$$

$$Z_{\text{in}} = \frac{E}{H} = \sqrt{\frac{\mu_r \mu_0}{\epsilon_r \epsilon_0}} \quad (3)$$

$$Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \quad (4)$$

式中, R 为反射系数,无量纲量; Z_0 为空气阻抗, Ω ; Z_{in} 为特征阻抗, Ω ; E 为电场强度, V/m ; H 为磁场强度, A/m ; μ_r 为相对磁导率,无量纲量; μ_0 为磁导率, H/m ; ϵ_r 为相对介电常数,无量纲量; ϵ_0 为介电常数, F/m 。

因此,要获得性能优良的吸波材料,必须综合考虑阻抗匹配、衰减匹配等因素,尤其是材料的介电常数、磁导率和厚度参数等参数。

2.2 材料散热能力与吸波性能存在的矛盾

普通导热硅橡胶因具有优异的柔韧性、良好的压缩性能以及优良的热导率,常用作通讯设备、计算机等精密电子设备的散热材料。常规使用方法是在硅橡胶内部填充高质量比的导热填料,在结构内部形成导热链或导热网,提高硅橡胶的整体热传导性能。因此,要求材料低缺陷、高连续性、微观有序。

而目前主要的吸波材料是将硅橡胶、吸波体(铁氧体、金属颗粒等)在开放式双辊筒开炼机上进行混炼,冷却后用平板硫化机将混炼后的生胶料在高温下模压硫化,完成吸波材料的制备。重点利用吸波

剂的散射效应、电磁耦合损耗以及极性官能团的极化损耗;要求材料充分分散、隔离,即内部高密度缺陷,以提高吸波效果和频段宽度,与材料导热性能的提升存在相互制约。

2.3 导热吸波硅橡胶物相和组织结构分析

白炭黑作为传统的硅橡胶补强填料,结构与硅橡胶相似,粒径细、比表面积大,但是容易吸附水分子,影响材料的导热性能^[8]。为了保证硅橡胶的导热性能,在制备过程中采用 α 相纳米 Al_2O_3 、 ZnO 作为导热增强剂,两种增强相经活化处理后,与硅橡胶分子的相容性增大,在硅橡胶网络结构中起到支撑与互穿的作用,不仅有利于硅橡胶材料结构的稳定性,还可以显著地提高橡胶的导热性能^[9-11]。

在确定导热增强剂的基础上,为保证材料的吸波性能,需要在硅橡胶中添加羰基铁和自制碳基吸波剂。羰基铁在低频率情况下,磁性频谱较好,对电磁波具有较强的磁损耗效果,可在2mm厚度内实现较好的吸波效果,是吸收电磁波的主要成分^[12-13];自制的碳基吸波剂由于其特殊结构和介电性能,具有较高的介电常数,可以提高整体材料的阻抗匹配特性,实现硅橡胶吸收频段的拓展^[14],同时兼具质量轻、稳定性好等一系列优点,与羰基铁粉复合使用可以充分发挥两种成分的优势,使整个材料体系在宽频范围内具有优异的电磁波吸收性能。导热吸波硅橡胶样品的XRD谱图见图1。由图可见,测试结果与成分配方基本一致,由于碳基吸波剂以及除 Al_2O_3 、 ZnO 的导热填料添加质量分数较低,在曲线中并没有显示出其特征峰。

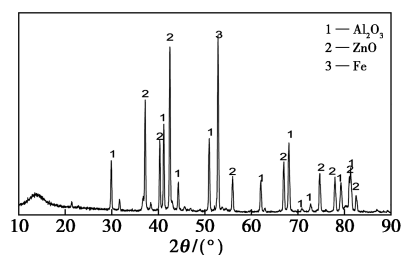


图1 导热吸波硅橡胶样品的XRD谱图

由于添加的碳基吸波剂、羰基铁粉颗粒尺寸均接近纳米级别,比表面积大、颗粒相互间容易产生吸附作用,在基体材料中会发生团聚问题;同时吸波剂与液体硅橡胶混合时,两物质之间存在界面不相容性,容易出现大面积成分偏析。因此,要充分发挥吸波剂的作用必须解决吸波颗粒在材料内部成分偏析、分布不均匀的问题,实现吸波剂与高分子聚合物的充分融合分散。

采用偶联剂KH570对吸波剂颗粒表面有机官能化程度进行调控,并在成型过程中添加微量正己烷等低温分散剂,在保持吸波剂表面结构完整的同时提高与基底材料的界面结合性能^[15],解决吸波剂在硅橡胶中的分散性问题,同时不破坏导热填料的高效热传导特性,按照配方设计的质量比将导热增强剂、吸波剂与液体硅橡胶混合,通过模压成型工艺制备得到导热吸波硅橡胶。最终样品的微观结构如图2所示。由图可见,纳米导热颗粒、吸波剂均匀分布在硅橡胶内部,实现了在加入较低质量比的前提下,填料在硅胶基体中的密集分布,颗粒之间相互接触,形成局部的导热链或导热网,从而使硅橡胶整体的导热性显著提高。同时,由于磁性金属颗粒和碳基吸波剂导电性接近半导体,避免了因碳纳米材料的添加造成硅橡胶整体导电性能的提高而造成的电磁波难以进入材料内部。

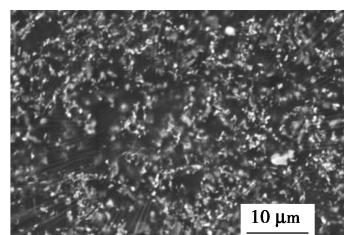


图2 导热吸波材料的微观结构图

2.4 导热吸波硅橡胶的性能指标参数分析

2.4.1 材料导热系数的测量

针对硅橡胶导热系数在 $0.5 \sim 10 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 的性能特点,结合高导热硅橡胶在实际使用过程中,热量的传输主要是以Z方向为主的工作特点,认为ASTM-D5470《热导性电绝缘材料热传输特性标准试验方法》更适合本样品导热系数的测试^[16]。测试结果表明导热吸波硅橡胶的导热系数不低于 $1.5 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,相比市场上成熟的吸波硅橡胶 $0.5 \sim 0.8 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 的导热系数,已有提升。

2.4.2 材料的吸波性能分析

样品的反射率测试设备为RAM反射率测试系统(1504B型)。导热吸波硅橡胶与普通导热硅橡胶的雷达波反射率曲线见图3,测试时电磁场极化方向与其表面水平。由图可见,在 $8 \sim 18 \text{ GHz}$ 的范围内,样品仍表现出较好的吸波性能。其中在 $10 \sim 14 \text{ GHz}$ 范围内,反射率 $\leq -10 \text{ dB}$ 。随着频率的升高,反射率整体上呈递减的趋势。普通导热硅橡胶由于不含有吸波剂成分,在整个频段范围基本无吸波性能。测试结果表明,通过在硅橡胶基体中添加

复合填料,在小幅度降低材料导热性能的基础上,显著地提升了电磁波吸收性能,为电子通信产品在散热和电磁兼容方面提供了良好的解决方案。

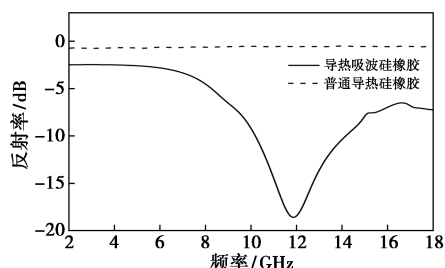


图3 导热吸波硅橡胶与普通导热硅橡胶的反射损耗曲线对比图

2.5 硅橡胶的导热性能与吸波功能协同调控机理

本实验所制备的导热吸波硅橡胶的导热系数较原始硅橡胶 $0.168 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 已经有了大幅度提升,通过分析,其原因是在基体材料添加的吸波剂(羰基铁粉导热系数大约在 $20\sim 30 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 左右),在发挥吸波作用的同时也在一定程度上起到了提升基体导热性能的作用。材料整体导热性能的提升主要是通过导热填料在基体材料中形成有效的导热网络,球形 Al_2O_3 、 ZnO 颗粒在基体中形成的导热通路是通过点接触形成的^[17-18],容易形成接触空隙,颗粒尺寸较小的羰基铁粉恰好分布在这些间隙中间,形成 Al_2O_3 -羰基铁粉复合导热通路,棒状的碳基吸波剂分散在整个材料内部、微观界面处,电子-声子耦合机制也可以发挥高效热传导的作用,对整个复合材料导热性能起到辅助提升作用^[19],在实现吸波硅橡胶的同时具备了较好的导热性能。

2.6 导热型硅橡胶的应用解决方案

导热吸波硅橡胶适用于密闭环境中具有强电磁辐射干扰及高产热的电子元器件需求。由于这类电子元器件自身在工作时会发射电磁辐射,不仅热量不容易散出,且周围电子器件也将会受到电磁干扰,需要同时解决散热和电磁兼容问题。

传统的解决方法是将强电磁辐射干扰及高产热的电子元器件与其他器件进行物理与电磁隔离,并对该器件进行单独的散热处理。通常是在强电磁辐射干扰器件外部均配备电磁屏蔽外壳,用来解决电磁兼容问题。然而,电磁屏蔽的原理就是利用磁性或导电材料中导电组分的高导电性将电磁辐射限制在某一规定的范围内,抑制或避免电磁干扰源对周围空间接收器的干扰,实现内部电磁波不泄露,并不能从根本上减弱或消除电磁辐射,器件自身产生的电磁波会在屏蔽结构内部不断地反射,导致屏蔽壳

体内部的电子元器件受到由屏蔽壳体内侧反射回来的电磁波干扰,长时间在电子干扰环境下工作,可能会造成电子器件的性能下降^[20]。对于目前电子设备的小型化和高度集中的电子元器件在电路板上的排列或堆垛,以及电子器件尺寸日益纳米尺度化的发展趋势,传统的物理隔离方法已经无法满足实际应用的要求。

由于具有明显优于常规吸波贴片的导热性能,因此在使用过程中新型导热吸波硅橡胶可以应用于电磁辐射干扰及高产热的电子元器件,在吸收电磁波的同时,将电子器件产生的热量传导到外界空间,实现电磁防护与良好散热的双重保障。

3 结论

采用高温模压成型工艺制备的导热吸波硅橡胶反射率 $< -10 \text{ dB}$ ($10\sim 14 \text{ GHz}$),导热系数 $> 1.5 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,在保证高效电磁波吸收的基础上同时具有高效热传导功能,结合自身柔性特质,将高产热部件与外部散热结构直接相连接,提升散热效率来解决设备的过热问题,同时通过吸收内部电磁杂波解决设备内部或设备之间的电磁干扰行为,虽然目前样品的导热系数与专用的导热硅橡胶 [$3\sim 5 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$] 存在一定的差距,但是随着材料制备技术的不断提升,这必将成为一种行之有效的解决散热和电磁干扰的方法。

参考文献

- [1] 赵维维,傅仁利,顾席光,等.聚合物基复合材料的界面结构与导热性能[J].材料导报,2013,27(5):76-79.
- [2] 李诚斌.浅析薄小电子产品的散热设计与软性导热材料的应用[J].技术与市场,2008(10):72.
- [3] 步文博.吸波材料的基础研究及微波损耗机理的探讨[J].材料导报,2001,15(5):34-37.
- [4] 王星,王玉璋.颗粒填充型复合材料有效导热系数的数值计算方法[J].材料导报,2013,27(20):143-147.
- [5] 汪磊,刘伟德.导热型吸波复合材料的特性及应用[J].安全与电磁兼容,2015(3):53-56.
- [6] 毕德显.电磁场理论[M].北京:电子工业出版社,1985:450-454.
- [7] 刘伟德.电磁波吸收材料的电磁兼容解决方案[J].电磁干扰与兼容,2008(1):38-42.
- [8] 王林,张利,刘小兰,等.硅橡胶补强填料的研究进展[J].山东化工,2010,39(12):33-36.
- [9] Fu Y X, He Z X, Mo D C, et al. Thermal conductivity enhancement of epoxy adhesive using graphene sheets as additives[J]. International Journal of Thermal Sciences, 2014, 86: 276-283.

(下转第 84 页)