

环氧树脂基导热复合材料研究进展

赵亚林^{1,3},周正荣^{1,3},马俊丽^{1,3},劳皓吉^{2,3}

(1. 中国科学院理化技术研究所,北京 100190; 2. 宁波材料技术与工程研究所,宁波 315201;
3. 中国科学院大学,北京 100049)

摘要:环氧树脂由于具有优良的机械性能、介电性能以及良好的加工性,在电器封装、电路板、涂料和联合剂等方面得到广泛应用。在电子领域应用时,由于环氧树脂具有较低的热导率,容易在器件运行过程中产生热量积累,导致器件使用寿命大幅缩短。通过向环氧树脂中填充高导热填料,可以极大提高其热导率。本文简单介绍了环氧树脂基导热复合材料的导热机理,重点从多种填料间的协同效应、构建有效 3D 导热网络两个方面总结了近几年的研究进展,并对未来的发展方向进行了展望。

关键词:环氧树脂; 填料; 协同效应; 导热网络

引言

随着电子产品高速发展,电子元件对小型化、集成化、功能化和高功率的要求不断提高^[1]。高功率密集封装会使电子元件在运行过程中积累大量的热,若热量无法有效散出,将大幅缩减电子器件的寿命。因此,电子封装材料的散热成为影响电子器件性能和可靠性的关键问题^[2]。就封装材料种类而言,主要有金属封装材料、陶瓷封装材料和塑料封装材料。陶瓷类和金属类封装材料具有较高的气密性和可靠性,但由于价格昂贵而主要用于航空、航天和军事领域中;而民用领域中主要采用塑料封装。环氧树脂由于其优良的机械性能、介电性能以及良好的加工性能,在塑料封装材料中的使用占比达到 90% 以上^[3]。但环氧树脂导热系数较低($0.1\sim0.3\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$),不能有效传递热量^[4\sim7]。提高环氧树脂导热性能,较为经济有效的方法是填充高导热填料,形成环氧树脂基导热复合材料。目前使用较多的填料有氮化铝(AlN)^[8,9]、氮化硼(BN)^[10]、碳化硅(SiC)^[11\sim13]和氧化铝(Al_2O_3)^[14,15]。为了获得足够高的热导率,需要大量的填料来形成导热通路,但是,高填料含量会导致复合材料的机械性能降低、加工复杂、密度和成本变高^[16]。

近年来,许多研究团队采用混合导热填料,在降低填料含量的同时来提高导热性。本文将从多种混合填料间的协同效应以及如何构建有效的 3D 导热网络两个角度出发,综述近年来环氧树脂基导热复合材料研究进展,并对其未来新的发展方向进行展望。

1 导热机理

在固体传热过程中,主要有声子、电子、光子三种热传导载体。对于绝大多数高分子材料而言,由于无自由电子存在,分子运动困难,传热过程主要依靠晶格振动来完成,声子充当主要的导热载体。由于内部分子链的无规则缠绕、分子无法自由行动,环氧树脂不能形成完整的晶体;同时分子链对声子的散射作用,导致环氧树脂导热率低^[17],所以环氧树脂基导热复合材料导热性的提高主要取决于填料本身的导热率、填料在树脂基体中分布情况以及填料与基体的相互作用^[18]。低填充时,填料孤立分散在基体中,彼此之间无接触,导热性提高不明显;随着填料含量的增加,填料相互接触并在基体中形成导热通路,使复

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.12.003
收稿:2019-09-23;修回:2020-10-26;
作者简介:赵亚林(1995-),男,硕士研究生在读,研究方向为环氧树脂的低温物性研究;E-mail: zhaoyalin18@mails.ucas.ac.cn.

合材料的导热性明显提高;填料含量的继续增加将会使导热通路相互交织缠绕形成导热网络,导热性进一步提高并趋于稳定^[19]。其导热机理如图 1 所示。

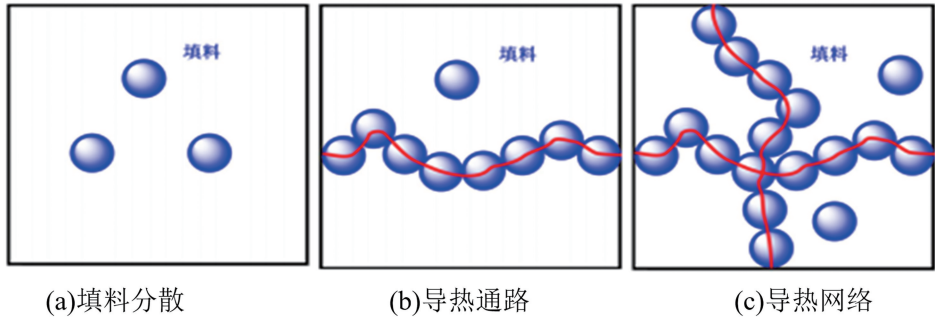


图 1 环氧树脂基导热复合材料导热机理示意图^[19]

Figure 1 Schematic diagram of thermal conductivity mechanism of epoxy resin based thermal conductivity composites^[19]

2 多种填料的协同效应

环氧树脂基导热复合材料的制备过程中,一般使用的填料主要有氧化物、硅类化合物、氮化物、碳化物、无机碳材料和金属离子等^[17]。而在填料协同效应的研究中,一般从选择合适的填料混合着手,对它们之间的协同效应进行研究。

人们已对硅类化合物作为填料来提高复合材料热导率进行了系列研究。Luo 等^[20]分别制备了 OAPS(八氨基苯基倍半硅氧烷)/SiC/EP、SiC/EP 和 A151(苯基三氯硅烷)/SiC/EP 三种复合材料,并比较了它们的导热性。其中,OAPS/SiC/EP 复合材料表现出最佳导热性能。SiC 含量为 20%(wt)时,OAPS/SiC/EP 复合材料的导热率为 $0.34\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,比纯环氧树脂高出 55%。这是由于有机填料降低了界面热阻,改善了 OAPS/SiC 在环氧树脂基体中的分散。Li 等^[21]采用溶胶-凝胶法将 SiO_2 涂敷到片状石墨上,制备出 SiO_2 -石墨/EP 复合材料。利用两种填料间尺寸上的协同作用,提高了复合材料的热导率。填料含量为 50%(wt)时,复合材料导热率提高到 $3.08\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

氮化硼也常常被选择作为填料制备复合材料。Jeong 等^[22]制备了立方氮化硼(c-BN)/六方氮化硼(h-BN)/EP 复合材料。利用薄片状 h-BN 与球形 c-BN 在形状上的协同作用,实现低负载填料下提高复合材料的导热性。结果表明,h-BN/c-BN 混合填料对基体的导热性提高比单一填料效果更加明显。最近,Zhang 等^[23]在此基础上加入 Au 纳米颗粒,进一步制备了 Au-h-BN/c-BN/EP 复合材料。少量金纳米粒子的加入降低了界面热阻,进一步提高了复合材料的导热性。

石墨烯超高的热导率,加上其特有的片状结构,使石墨烯与 Al_2O_3 球形颗粒填料组合成为研究较多的一种混合填料。层状 GNP 和球形 Al_2O_3 之间的协同效应有利于在树脂基体中形成导热网络。Guan 等^[24]用 68% Al_2O_3 、7%改性的 GNP(m-GNP)和 5%氢氧化镁为主要填料合成了导热系数为 $2.2\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 的环氧树脂基导热复合材料。Feng 等^[25]在此基础上,对石墨烯表面接枝多磷酸胺低聚物,原位引入 EP/ Al_2O_3 复合材料体系中。改性石墨烯的加入不仅减弱了 Al_2O_3 微粒的沉降,而且增强了界面相互作用,这两者都导致三元复合材料的导热性增强(如图 2 所示)。当石墨烯含量为 1%(wt)时,复合材料的热导率与等量的 Al_2O_3 /EP 相比提高了 16.7%。

近年来,聚多巴胺(PDA)逐渐被用于修饰导热填料。Li 等^[26]利用多巴胺在碱性水溶液中自聚成聚多巴胺(PDA)涂层粘附在基材表面的特性,制备出具有聚多巴胺涂层的铜纳米线(CuNWs)和氧化石墨烯纳米片(GO),并以其作为混合填料制备了导热环氧树脂复合材料。由于 CuNWs-PDA/GO-PDA 和树脂之间良好的界面粘合性以及 CuNWs-PDA 和 GO-PDA 之间的协同效应,环氧复合材料表现出较高

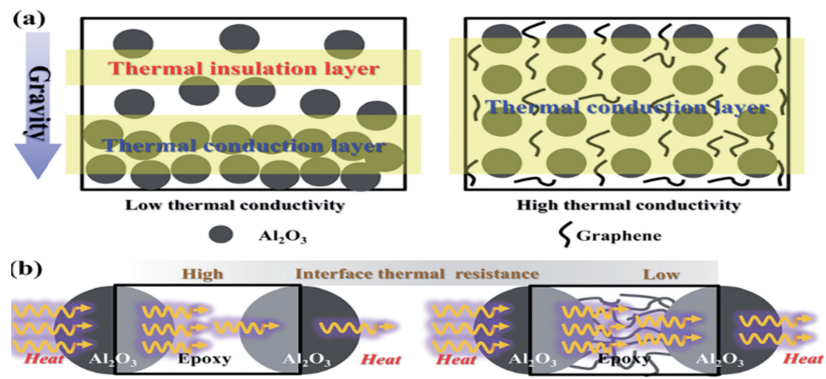


图 2 通过添加石墨烯制备 EP/Al₂O₃ 复合材料的导热率的示意图：

(a)改善颗粒的分散和(b)增加热传导路径^[25]

Figure 2 Schematic illustrations of the increased thermal conductivity of EP/Al₂O₃ composites by adding graphene:

(a) improving dispersion of particles and (b) increasing thermal conduction paths^[25]

的导热率。Yuan 等^[27]制备了 EP/CuNWs@PDA 复合材料。实验表明,可通过改变反应时间控制来 PDA 层的厚度,聚多巴胺涂层不仅保护 CuNWs 不被氧化,而且还改善了 CuNWs 在环氧基质中的分散性,降低了界面热阻。当 PDA-25-CuNWs(25nm 厚的 PDA)含量为 3.1%(vol)时,复合材料的导热率达 2.87W·m⁻¹·K⁻¹。

此外,银纳米颗粒和其它无机导热填料组合的研究也有报道。Chen 等^[28]通过引入 SiO₂ 纳米粒子 (SNP)来制造高导热环氧基电子封装材料。由于 SNP 与银纳米线 (AgNWs)之间形状上的协同作用,促进了 AgNWs 在环氧基质中的分散。通过掺入 SNP 增强的环氧基质,能够有效减轻了刚性 AgNWs 与环氧基质之间的模量失配。与没有 SNP 的 EP/AgNWs 复合材料相比,EP/SNP/AgNWs 在不降低其机械性能的情况下,导热性能明显改善。Wang 等^[29]证明环氧树脂与氮化硼纳米片和银纳米粒子 (BNNSs/AgNPs)复合后,热导率有显著提高。将 BNNSs/AgNPs 掺入液晶环氧树脂(LCER)中,得到的平面内热导率为 12.55W·m⁻¹·K⁻¹,其中 BNNSs 体积分数为 25.1%。Ren 等^[30]利用 AgNPs 与其它填料间的协同作用,在 Al₂O₃ 填料表面上通过银沉积产生银纳米颗粒“桥”(如图 3 所示),银“桥”的存在降低了界面热阻,并改善了平面外复合材料的导热系数。当 AgNPs 含量为 1.96%时,Al₂O₃-AgNPs/EP 复合材料的面外导热系数增加到 1.304W·m⁻¹·K⁻¹,是 Al₂O₃/EP 复合材料的 1.43 倍。

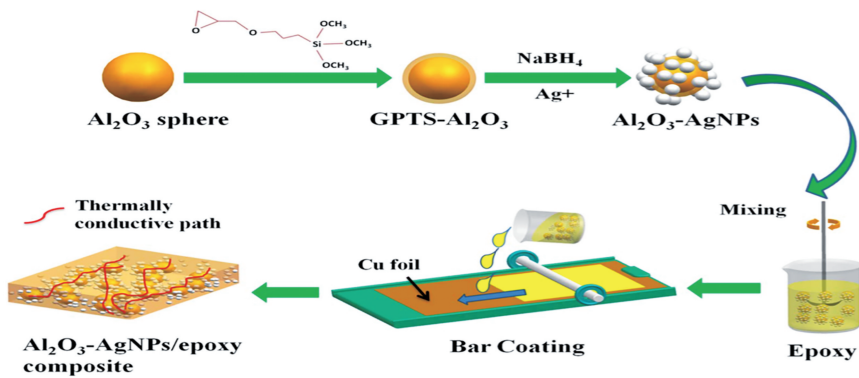


图 3 Al₂O₃-AgNPs/环氧复合材料制备流程图^[30]

Figure 3 Flow chart of the preparation of Al₂O₃-AgNPs/epoxy composite^[30]

3 构架有效的 3D 导热网络

要实现低填料下复合材料热导率较大幅度提高,除了利用混合填料间的协同效应,还可以通过构建有效 3D 导热网络,降低填料与树脂基体之间的界面热阻,从而进一步提高复合材料的热导率。Conrado 和 Pavese^[31] 提出将环氧树脂填充到自支撑石墨烯气凝胶中。石墨烯薄片形成的 3D 导热网络结构增强了复合材料的导热性能。Han 等^[32] 利用双向冷冻技术构建了具有 3D 导热网络的 BNNS/EP 复合材料。BNNS 组装成具有长程排列层状的气凝胶,然后将环氧树脂渗入其中,构筑出高度有序排列的 3D 导热网络(如图 4 所示)。在 BNNS 的含量为 15vol% 时,热导率为 $6.07\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,在相对较低的填料负载下实现较高的导热率。

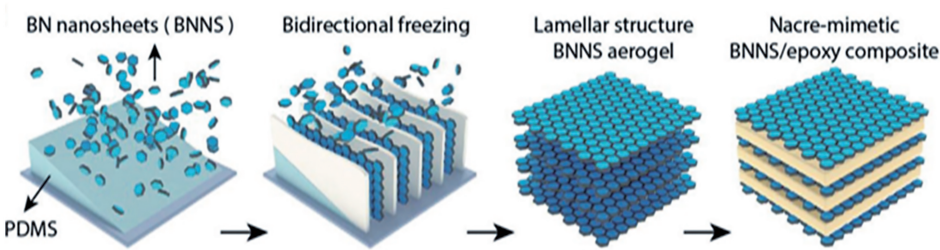


图 4 使用双向冷冻技术和环氧树脂渗透的制造路线的示意图^[32]

Figure 4 Schematic illustration of the fabrication route using a bidirectional freezing technique together with epoxy resin infiltration^[32]

Jia 等^[33] 利用水热法制备 CNTs/MoS₂/GO 纳米材料,并随后将其与 EP 复合。其中 MoS₂ 纳米片降低 CNT 与 GO 之间的界面热阻,同时 CNT 表面氨基化的 MoS₂ 可通过化学键合与树脂基体连接,降低了填料与基体的界面热阻。此外,具有大比表面积的 MoS₂ 和石墨烯片能更有效地从环氧基质中收集热量;然后利用高导热系数的 CNTs 接收并传输来自 MoS₂ 和 GO 的热量,进一步促进散热,最终形成三维良好互连的 EP-GO-MoS₂-CNTs 导热网络(如图 5 所示),从而最大化利用 GO 和 CNTs 导热的协同效应。当 CNTs/MoS₂/GO 纳米材料含量为 15% 和 20% 时,其面内热导率和面外热导率分别为 4.6 和 $0.495\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

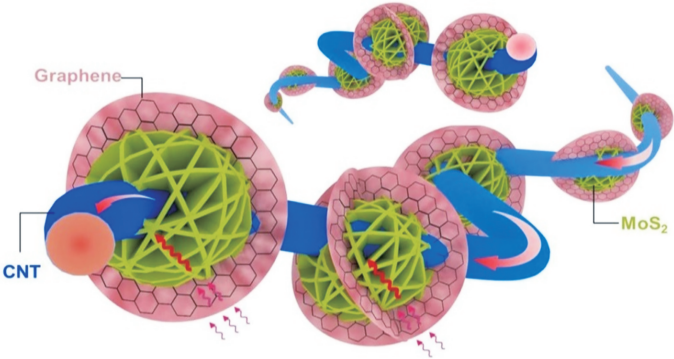


图 5 CNT/MoS₂/石墨烯纳米填料的结构图和环氧树脂基体中的传热过程^[33]

Figure 5 Structural diagram of CNT/MoS₂/graphene nanofiller and heat transfer process in the epoxy resin matrix^[33]

利用填料间的相互组装构成 3D 导热网络结构,操作较为复杂,且组装过程不易控制。Wang 等^[34] 则利用现成的三聚氰胺(MF)三维骨架结构作为基底,使用层组装方法,利用静电相互作用将 BNNS 涂覆到 MF 骨架上,得到 BNNS 包覆的三聚氰胺泡沫骨架材料(MF@BNNS),扫描电镜结果显示,BNNS

沿着 MF 骨架逐个接触并良好堆叠,形成连续的导热网络(如图 6 所示)。所制备的 EP/MF@BNNS 复合材料在 BNNS 含量 1.1%(vol)时的热导率达到 $0.6\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,与纯环氧树脂相比,提高了 233%。

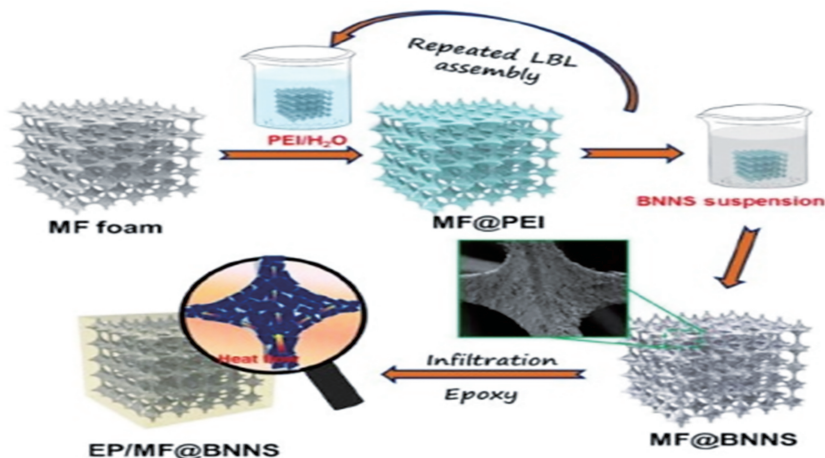


图 6 MF@BNNS 泡沫和 EP/MF@BNNS 复合材料的形成过程示意图^[34]

Figure 6 Schematic illustration of the formation process of MF@BNNS foam and EP/MF@BNNS composites^[34]

4 结论与展望

从近几年的研究发展情况可以看出,合理地混入导热填料(组合)对于复合材料热导率的提升效果远远优于单一填料。本文从多种填料间的协同效应以及构建有效 3D 导热网络两个方面对环氧树脂基导热复合材料的发展情况进行总结式概括。综合以上所述来看,现阶段在实现超低填料提高环氧树脂复合材料导热性方面仍有很大提升空间,也是未来发展的必然趋势。因此,寻求更加合理的混合填料组合、搭建更加高效的导热通路以及构建更加有效的 3D 导热网络以提高复合材料热导率仍然是未来最主要的研究方向。

参考文献:

- [1] Du F P, Yang W, Zhang F, Tang C Y, Liu S P, Yin L, Law W C. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7(26):14397~14403.
- [2] Liang J Z, Liu G S. J Mater Sci, 2009, 44(17):4715~4720.
- [3] Singh A K, Panda B P, Mohanty S, Nayak S K, Gupta M K. Polym-Plast Technol Eng, 2017, 57(9):903~934.
- [4] Dai Z, Zhu S, Liu S, Guan S. High Perform Polym, 2012, 24(7):609~615.
- [5] He H, Fu R, Shen Y, Han Y, Song X. Compos Sci Technol, 2007, 67(11/12):2493~2499.
- [6] Yu J, Huang X, Wu C, Wu X, Wang G, Jiang P. Polymer, 2012, 53(2):471~480.
- [7] Naito K, Yang J M, Xu Y, Kagawa Y. Carbon, 2010, 48(6):1849~1857.
- [8] Shi Z, Radwan M, Kirihara S, Miyamoto Y, Jin Z. Appl Phys Lett, 2009, 95(22):2241041~2241043.
- [9] Hsieh C Y, Chung S L. J Appl. Polym Sci, 2006, 102(5):4734~4740.
- [10] Teng C C, Ma C C M, Chiou K C, Lee T M, Shih Y F. Mater Chem Phys, 2011, 126(3):722~728.
- [11] Zhou T, Wang X, Liu X, Xiong D. Carbon, 2010, 48(4):1171~1176.
- [12] Ma A J, Li H, Chen W, Hou Y. Polym-Plast Technol Eng, 2013, 52(3):295~299.
- [13] Li Y, Huang X, Hu Z, Jiang P, Li S, Tanaka T. ACS Appl Mater Interfaces, 2011, 3(11):4396~4403.
- [14] Im H, Kim J. Carbon, 2011, 49(11):3503~3511.
- [15] Ju H S, Im D H, Park S D, Lee H G, Kim E S. Jp J Appl Phys, 2012, 51:101-104.
- [16] Cao J-P, Zhao J, Zhao X, You F, Yu H, Hu G-H, Dang Z-M. Compos Sci Technol, 2013, 89:142~148.
- [17] Qin L, Li G, Hou J, Yu X, Ding H, Zhang Q, Wang N, Qu X. Polym Compos, 2015, 36(9):1675~1684.
- [18] Choy C L, Ong E L, Chen F C. J Appl Polym Sci, 1981, 26(2325~2336).

[19] Huang X, Jiang P. IEEE Electr Insulation Magazine, 2011, 4(27):8~16.

[20] Fu J F, Lu Q, Zong P S, Chen L Y, Ding G J, Dong X, Yu W Q, Shi L Y. Key Eng Mater, 2017, 727:553~557.

[21] Li W, Feng W, Huang H. J Mater Sci: Mater Electr, 2016, 27(6):6364~6370.

[22] Jeong S H, Song J B, Kim K L, Choi Y H, Lee H. Compos Part B: Eng, 2016, 107:22~28.

[23] Zhang Y, Gao W, Li Y, Zhao D, Yin H. RSC Adv, 2019, 9(13):7388~7399.

[24] Guan F L, Gui C X, Zhang H B, Jiang Z G, Jiang Y, Yu Z Z. Compos Part B: Eng, 2016, 98:134~140.

[25] Feng Y, Hu J, Xue Y, He C, Zhou X, Xie X, Ye Y, Mai Y W. J Mater Chem A, 2017, 5(26):13544~13556.

[26] Li M, Tang C, Zhang L, Shang B, Zheng S, Qi S. J Mater Sci: Mater Electr, 2017, 29(6):4948~4954.

[27] Yuan H, Wang Y, Li T, Ma P, Zhang S, Du M, Chen M, Dong W, Ming W. Compos Sci Technol, 2018, 164:153~159.

[28] Chen C, Wang H, Xue Y, Xue Z, Liu H, Xie X, Mai Y W. Compos Sci Technol, 2016, 128:207~214.

[29] Wang F, Yao Y, Zeng X, Huang T, Sun R, Xu J, Wong C P. RSC Adv, 2016, 6(47):41630~41636.

[30] Ren L, Li Q, Lu J, Zeng X, Sun R, Wu J, Xu J B, Wong C P. Compos Part A: Appl Sci Manufact, 2018, 107:561~569.

[31] Conrado F, Pavese M. J Nanomater, 2017, 2017:1~11.

[32] Han J, Du G, Gao W, Bai H. Adv Funct Mater, 2019, 29(13):119412~119420.

[33] Ji C, Yan C, Wang Y, Xiong S, Zhou F, Li Y, Sun R, Wong C P. Compos Part B: Eng, 2019, 163:363~370.

[34] Wang X, Wu P. Chem Eng J, 2018, 348:23~731.

Research Progress of Epoxy Resin Based Thermal Conductive Composites

ZHAO Ya-lin^{1,3}, ZHOU Zheng-rong^{1,3}, MA Jun-li^{1,3}, LAO Hao-ji^{2,3}

- (1. *Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;*
2. *Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China;*
3. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)*

Abstract:Epoxy resin has been widely used due to its excellent mechanical properties, dielectric properties and good processability, mainly in the fields of electrical packaging, circuit boards, coatings, and combination agents. Because of the low thermal conductivity of the epoxy resin, it is easy to generate heat accumulation during the operation of the device, resulting in a significant reduction in the service life of the device. Therefore, improving the thermal conductivity of epoxy resin is particularly important for their application. By filling high thermal conductive filler into the epoxy resin, the thermal conductivity can be greatly improved. This mini-review briefly introduces the thermal conductivity mechanism of epoxy resin-based thermal conductive composites, focusing on the synergistic effect between various fillers and constructing an effective thermal conductive network, and forecasts its new development direction.

Key words:Epoxy resin; Composites; Synergistic effect; Thermal conductive network