

低温固化电子浆料高导热性能研究进展

黄宇宽¹, 甘国友¹, 徐顺涛¹, 李文琳², 李俊鹏²

(1. 昆明理工大学, 云南 昆明 650093)

(2. 昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 云南 昆明 650106)

摘要: 电子浆料作为一种性能优异的热界面材料, 广泛应用于超高速电脑芯片、功率半导体器件以及高亮度 LED 中, 可以通过低温固化方式实现芯片与热沉之间的机械连接、电连接和热连接并能满足高温环境下的使用要求。本文综述了纳米银和碳纳米管应用于低温固化电子浆料提高导热性能的最新研究进展。基于二者对电子浆料导热结构的影响分别介绍了: (1) 纳米银尺寸、表面包覆剂以及烧结结构内部孪晶的形成对电子浆料导热性能的影响; (2) 制备定向碳纳米管阵列以及阵列连接界面改性修饰, 在芯片与热沉之间形成高导热通路制备热界面材料; (3) 银修饰碳纳米管的界面效应以及其与银粉烧结键合形成三维复合导热结构对提升电子浆料导热性能的影响。并对未来纳米银与碳纳米管提高电子浆料导热性能的发展方向进行了展望。

关键词: 电子浆料; 纳米银; 碳纳米管; 导热性能

中图分类号: TG146.3⁺2; TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)10-3394-07

随着信息技术向着高密度和高速化方向发展, 一个电子系统的大部分功能向单芯片集成, 发热量也逐渐增大, 尤其是微波模块中的功率芯片随着功率的增加和尺寸的缩小, 芯片的温度不断上升, 内部热流密度随之增加, 因而需要将芯片装配在热沉材料上以提高散热效率, 这种趋势将现在的功率封装与热管理技术推向极限^[1-8]。传统封装互连的软钎料含有对人体的有害元素铅, 现已逐步被其他封装材料取代; 金锡焊料具有较高的导热率, 常用于功率器件的焊接, 但金锡焊料的焊接温度较高, 在焊接过程中会导致功率芯片损坏^[9-11]。电子浆料在热界面材料领域获得广泛应用, 传统低温固化电子浆料(导电胶)可以满足互联封装和电学导通的要求但存在导热性不足的缺点, 亟待发展新材料、新方法突破低温固化电子浆料导热性不足的瓶颈。近年来, 纳米银和碳纳米管在制备热界面材料方面取得较大进展, 逐渐成为产业和研发的热点^[12-19]。

Asoror 等^[17]研究了银纳米颗粒低温烧结活性, 通过对纳米银颗粒尺寸的调控, 在 200 °C 以内实现了纳米银颗粒间形成颈项连接烧结结构, 同时与芯片、热沉基体表面建立固态扩散冶金结合。Li 等^[18]发现 10 和 50 nm 银颗粒混合烧结会引起混沌区结晶, 这些晶粒将进一步形成孪晶, 由于生成带有取向性的孪晶拥

有紧密的晶界, 消除了纳米银烧结界面晶格差异大导致电子散射过多的不利影响, 从而使烧结结构获得高导热率, 满足大功率元器件使用要求。

碳纳米管在其轴向上具有极高的导热率, 实验室测得单根多壁碳纳米管的热导率高于 3000 W/m·K^[20]。碳纳米管单独作为导热填料制备电子浆料时, 通过改善碳纳米管在聚合物基体中的分散、界面取向程度和提高含量等手段均对浆料的导热性能提升不大, 聚合物载体中添加体积分数 1%~16.7% 的碳纳米管, 导热率仅为 0.46~4.87 W/m·K。碳纳米管填充到电子浆料中呈现杂乱无章分布、大量管间接触导致高热阻, 以及在体系内残留空隙等抑制了碳纳米管优异导热性能的发挥^[20-25]。针对以上问题, 可以通过以下 2 个方法提高电子浆料的导热性能: (1) 定向排列碳纳米管阵列结构, 通过管间填充、两端复合方式实现热量沿着碳纳米管轴向高效传输, 为两个界面间热的运输提供有效的通道^[26,27]; (2) 纳米银修饰的碳纳米管和银粉搭配通过低温烧结键合构建三维导热结构, 减少了界面之间的声子散射, 实现了芯片与热沉之间高效的热传导, 表现出比单一填料更加优异的导热性能, 进而有效地提高电子浆料的导热率^[28-32]。

本文总结了近年来纳米银和碳纳米管应用于低温

收稿日期: 2018-10-14

基金项目: 国家自然科学基金(51771084); 云南省科技计划(2016DC032)

作者简介: 黄宇宽, 男, 1993 年生, 硕士, 昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650000, 电话: 0871-68329378, E-mail: 1220341000@qq.com

固化电子浆料提升导热性能的最新研究进展, 展望了未来提升电子浆料导热性能的发展方向。

1 低温烧结纳米银提高电子浆料导热性能研究

纳米银提高电子浆料导热性能主要有以下 2 个优点: (1) 纳米银的尺寸效应实现了低温烧结活性, 能满足低温制成热界面材料的应用要求^[33-35]; (2) 纳米银低温烧结可以实现金属-金属键合连接, 获得类似本体金属结构特点(如图 1 所示), 内部缺陷减少, 降低了电子的界面散射, 提高了烧结结构的导热性能, 同时金属键合连接能够满足元器件在高温下的服役可靠性要求^[36,37]。

1.1 纳米银尺寸、表面包覆剂对纳米银浆导热性能的影响

Yu 等^[33]通过调控醋酸银和聚丙烯酸钠的比例制备了粒径分别为 20、30 和 100 nm 的银颗粒, 研究颗粒尺寸效应以及烧结温度对纳米银烧结结构的影响。分别将 3 种粒径的纳米银浆(15%, 质量分数, 下同)涂覆在砂纸打磨过的铜箔上, 空气中干燥后在 30 MPa 压强下等离子烧结 30 min 制样。研究发现, 30 nm 银浆在低于 150 °C、100 nm 银浆在低于 200 °C 下烧结不能热压成型, 热压后铜基板容易分离。20 nm 银浆在 200 °C 热压烧结与铜片界面间产生较大缝隙, 升温到 250 °C 热压烧结形成致密烧结层并与铜基体紧密连接, 具有较低的热阻(小于 2.0 mm²·K/W)。研究发现, 随着银颗粒尺寸增大和烧结温度降低, 内部结构缺陷增多, 相应的热阻增高。

Yan 等^[34]研究了在甲酸-低氧气氛下采用纳米银浆和铜基板烧结制备绝缘栅双极型晶体管(IGBT)模块。保护气氛对纳米银浆烧结结构导热性能具有重要影响, 气氛中的氧会促进有机物的分解, 有利于银颗粒之间的烧结扩散, 促进银胶在低温烧结过程中键合连接, 但同时会造成铜基板氧化, 氧化铜会阻隔纳米银的扩散进而降低烧结层与铜基板之间的结合力。他

们采用甲酸-低氧气氛, 利用甲酸 300 °C 加热分解产生氢气提供还原功能, 保护铜基板不被氧化, 少量氧气的引入促进包覆剂的分解, 减少了结构内部空隙。在该体系中, 他们利用 ANSYS 软件设计了一个简化导热模型, 研究 IGBT 模块中管芯连接材料的热阻, 模拟计算得到烧结银试样的导热率为 240 W/m·K, 传统焊料(Sn5.0Pb92.5Ag2.5)试样的导热率为 26 W/m·K。模拟计算表明, 低温烧结纳米银浆可作为高温使用的热界面材料, 同时具有替代高铅焊料封装电子元件的可行性。

Mocicki 等^[35]采用羧酸盐、胺盐和聚合物分别作为表面包覆剂包覆纳米银颗粒, 在特定烧结温度下, 对比 3 种纳米银颗粒表面包覆剂层含量随烧结时间的变化。发现聚合物包覆层在 150 °C 下分解量最少, 可以防止包覆剂低温分解致使纳米银预先聚结形成大颗粒影响最终烧结结构的均匀性, 230 °C 下包覆层残留量少, 可以提高烧结结构致密性。实验结果表明, 聚合物包覆层具有比羧酸盐、胺盐更优异的性能。将聚合物包覆的纳米银、微米级片状银粉与树脂载体(5%)混合制备电子浆料, 在相同银含量条件下, 改变纳米银与片状银粉质量比, 在 200 °C 和 10 MPa 烧结 1 h 制备热界面材料样品。研究发现, 相同条件下随纳米银含量增加, 烧结结构致密性增加, 导热率增大, 电子浆料中纳米银添加量为 95% 时, 导热率达到 175 W/m·K。

1.2 纳米银浆烧结结构中孪晶的形成对导热性能的影响

Wang 等^[36]以柠檬酸钠作为有机包覆剂制备平均粒径为 13 nm 银浆, 研究有机包覆层厚度对纳米银烧结结构和烧结机理以及对导热性能的影响。较厚的包覆层阻碍了纳米银颗粒间的相互接触, 烧结结构呈现松塔状, 有机残余物分布在链状之间; 通过水洗减薄纳米银包覆层厚度, 促进纳米银烧结结构致密化, 通过透射电镜(TEM)观测球状纳米银烧结呈现三维烧结链接形成网络状结构, 200 °C/20 min 烧结产物的导热率达到 229 W/m·K。薄的有机包覆层有利于纳米银烧结过程中形成高密度孪晶和大量连贯的孪晶界, 结构中大量孪晶的形成降低了烧结结构的界面能。由于孪晶界对电子散射仅为普通大角度晶界的十分之一, 使得孪晶结构具有超低的热阻。该体系纳米银浆具有低温无压快速烧结的优点, 有望应用于聚合物基材和柔性电子器件领域。

Ji 等^[37]研究硝酸钠与柠檬酸钠絮凝剂对纳米银浆烧结结构以及导热性能的影响。通过 TEM 分别观察硝酸钠与柠檬酸钠絮凝的纳米银浆在不同温度下烧结结构, 发现硝酸钠絮凝体系烧结结构具有更高的结晶度, 试样在 513 K 温度下烧结导热率达到 110 W/m·K。研究

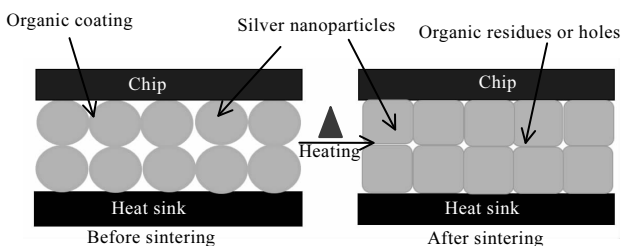


图 1 低温烧结纳米银原理示意图

Fig.1 Mechanism of low-temperature sintered nano silver

发现,壳层消失时即烧结的早期阶段,纳米银颗粒发生接触或碰撞聚结(OA)形成单个簇。柠檬酸钠絮凝体系银浆生成了约 10 nm 间隔的银枝晶,但在枝晶间隙有碳残留阻碍烧结致密化;他们发现硝酸钠絮凝的纳米银可以在更低温度下结晶,枝晶的间隙更小,结晶度更高。当温度进一步升高时,银颗粒尺寸长大方式更适合 Ostwald (OR) 烧结机制,硝酸钠絮凝体系包覆层较薄,促进银颗粒间原子交换,大幅缩短银枝晶间隙,提高烧结纳米银结晶度生成大量孪晶,孪晶界降低了结晶和再结晶的界面能,极大地提高了纳米银浆的导热性能。

Li 等^[18]采用粒径 10 和 50 nm 的纳米银以质量比为 2:1 混搭制备水基银浆,10 nm 的银粒子可以增加初始填充密度,而 50 nm 银粒子作为“框架”能减少初始晶体缺陷和稳定烧结结构。在 10 和 50 nm 的纳米银混搭制备的水基银浆中加入硝酸钠絮凝,采用离心分离得到纳米银混合物,在 250 °C 烧结 30 min 其导热率达到 278.5 W/m·K。通过对不同烧结时间下样品的 TEM 分析,研究该体系银浆烧结过程中孪晶形成机制:随着温度的升高和时间的延长,包覆层发生分解,10 nm 银颗粒率先锚定在大颗粒表面形成类似射线状晶粒,射线状晶粒会逐渐旋转引起混沌区的结晶,混沌区将进一步形成孪晶,同时产生的结晶应力会使孪晶与取向相近的高密度孪晶结合并形成三维网状烧结结构。孪晶可以有效地降低电子散射和位错运动,提高电子浆料的导热率和界面链接强度。基于此论文的理论分析,将对未来制备更高导热性能的电子浆料提供理论指导,同时该体系纳米银浆可以满足元器件高温环境的使用要求。

2 碳纳米管用于电子浆料对导热性能的影响

定向生长碳纳米管阵列具有较低的本体热阻,在芯片和热沉之间形成高导热通路。碳纳米管具有低热膨胀系数以及低弹性模量,同时碳纳米管受到外界载荷时不易发生形变,能够吸收芯片与金属基底热膨胀系数不匹配产生的热应力。因此,碳纳米管阵列在热界面材料中的应用获得广泛研究^[38-42]。

Sihn 等^[38]采用环氧树脂填充垂直排列碳纳米管阵列一端制备热界面材料,并研究了其导热性能。通过化学气相沉积法在石英衬底上生长垂直排列的多壁碳纳米管阵列,在阵列的一端浸渍环氧树脂,用氢氟酸(HF)刻蚀衬底剥离碳纳米管-环氧树脂阵列,并用氧等离子体刻蚀剥离侧,在其阵列膜两侧包覆 900 nm 的金层以减少由表面粗糙度引起的热阻。在石墨片表面溅射金-钯(Au-Pd),用钎焊接 Au-Pd 溅射包覆的石墨片与碳纳米管环氧树脂阵列制备三明治结构热界面

材料,金属化界面连接有利于界面间声子散射降低。测量该复合材料密度和比热容并用激光闪点法测试热扩散系数,计算得到该热界面材料的导热率为 250.4 W/m·K。通过有限元数值模拟研究表明,多壁碳纳米管两端与基体过渡区减小,界面错配导致的声子散射降低,改善了粘接界面的声子传输,进而提高了该热界面材料的导热率。

Lee 等^[39]在镀铬的铜基板上合成垂直排列碳纳米管(VACNTs)阵列,之后用铜胶或环氧树脂填充碳纳米管空隙制备热界面材料。基板上直接生长的碳纳米管与基板粘结强度较弱,通过在碳纳米管之间填充铜胶或环氧树脂,对比两者对热导率和抗压缩性能的影响。虽然铜胶和环氧树脂填充的碳纳米管试样都可以实现热源和热沉之间的热传导,但是相同热源温度下导热率高的材料比导热率低材料热存储少,因此,可以通过在外加热源下测试封装后碳管阵列的温度直观地对比材料的导热性能。相同热源温度下铜胶填充碳纳米管样品比环氧树脂填充碳纳米管样品温度高,表明环氧树脂填充的碳纳米管具有更低的热阻(0.277 cm²·K/W)。这是由于环氧树脂封装的碳纳米管阵列更加致密,复合材料导热性能更好,并且在进行负载弯曲实验时环氧树脂填充的碳纳米管样品的厚度变化小,可以降低外界载荷对碳纳米管阵列的影响。环氧树脂填充碳纳米管阵列拥有更高的导热性与强度,具备作为固体器件封装材料的可行性。

Taphouse^[40]在硅衬底表面沉积钛、铝、铁得到厚度分别为 30、10 和 3 nm 的催化层制备定向生长的多壁碳纳米管阵列。将溶于三氯甲烷的聚苯乙烯(PS)和 3-己基噻吩聚合物(P3HT)分别喷涂碳纳米管阵列尖端,通过光声法(PA)研究修饰后阵列热阻的变化。研究表明,采用聚合物涂覆碳纳米管阵列尖端增加了阵列与基板的接触面积使得热阻显著降低。相同条件下测得 P3HT、PS 涂覆以及未涂覆的碳纳米管阵列的热阻分别为 4.9±0.3、8.5±0.5 和 20±6 mm²·K/W。结果表明,采用 P3HT 涂覆碳纳米管阵列尖端封装热阻和传统金属焊料相当,这是由于 P3HT 可以优先缠绕纳米管轴向并与 CNTs 间形成π-π共价键作用实现碳纳米管间紧密连接。将两种聚合物改性阵列在 130 °C 下烘烤 110 h 发现热阻变化不大,表明 P3HT 和 PS 涂覆碳纳米管尖端的样品具有良好的热稳定性,同时这种简便的喷涂工艺具有大规模应用的可行性。

Mcnamara 等^[41]使用化学气相沉积法(CVD)以氧化铝和铁作为催化剂在硅片上沉积制备 100~200 μm 厚度的 VACNT 阵列。在硅基体上涂覆导热率为 50 W/m·K 的导热银胶(TCA),在 207 kPa 下将 VACNT

阵列压入 TCA 层中, 200 °C 固化 15 min 形成 Si-VACNT-TCA-Si, 剥离去除硅片, 将涂覆 TCA 的铜基底贴合裸露的 VACNT 面, 相同条件下压合固化形成 Si-TCA-VACNT-TCA-Cu 三明治结构。银颗粒为碳纳米管阵列提供了额外的导热通路, 同时采用银胶连接阵列与铜和硅基底可以更好地承受铜和硅之间热膨胀系数 (CTE) 不匹配产生的热应力。通过外加热源使三明治结构形成温度梯度, 并采用稳态红外热像仪实时测量试样的温度, 利用公式 (1) 计算得到试样的整体热阻:

$$R = \frac{(T_{\text{High}} - T_{\text{Low}})A_c}{Q} \quad (1)$$

式中, R 为热阻, T 为温度, A_c 为横截面积, Q 为热源功率。发现 Si-TCA-VACNT-TCA-Cu 热阻为 $4 \text{ mm}^2\cdot\text{K}/\text{W}$, 比用铟 (In) 作为 VACNT 焊接剂制备 Si-In-VACNT-In-Cu 试样的热阻低, 并通过热循环和老化试验表明 Si-TCA-VACNT-TCA-Cu 可靠性更高。

定向技术应用于铜、石墨烯等材料制备的阵列结构同样具有高导热性^[43,44]。密集垂直排列的金属铜纳米线阵列 (CuNWs) 具有高的纵/横比, 使其具有非常好的力学性能并形成独特的热传导结构, 极大地提高了界面热传递效率和器件的可靠性能。Barako 等^[43]使用电沉积牺牲多孔膜方法制备密集垂直排列的铜纳米线阵列 (见图 2)。在 50 °C 加热融化导热蜡浸入铜纳米线阵列, 测得阵列的轴向导热率为 $70 \text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 。分析认为, 电沉积铜形成了致密的多晶颗粒, 形成热流沿铜纳米线轴向运输的独特热传导结构, 电子沿着定向排列铜纳米线的传输极大地减少了电子表面散射和晶界散射, 有助于阵列高效的热传导, 高导热率的铜纳米线阵列应用于高热流密度器件封装有很大的应用前景。

Li 等^[44]采用环氧树脂填充垂直排列多层石墨烯 (MLG) 制备复合材料研究其导热性能。通过聚四氟乙烯膜真空过滤 MLG 溶液得到自组装各向异性 MLG 结构, 把添加量为 11.8% 的各向异性 MLG 浸入环氧树

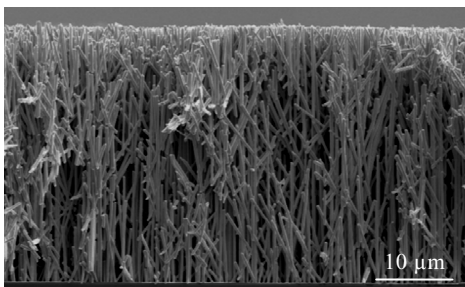


图 2 定向生长铜纳米线截面 SEM 图

Fig.2 SEM image of cross-section of copper nanowires aligned vertically

脂基载体。测量了复合材料在平行和垂直方向上的热导率。40 °C 垂直方向热导率为 $5.43 \text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$, 水平方向热导率为 $16.75 \text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 。并研究了测试样品导热率随温度的变化, 发现随温度的增加 (40~90 °C) 导热率增大, 测试温度为 90 °C 时其垂直方向导热率为 $7.55 \text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$, 水平方向导热率达到 $33.54 \text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 。随着温度的升高, MLG 受热膨胀, 使得 MLG 的取向程度提高和堆积密度增加, MLG 与环氧树脂的接触面积增加, 因此该复合材料的导热率随温度升高明显增加。垂直方向导热率随温度变化不大, 主要是因为垂直方向上 MLG 阻止了 MLG 间环氧树脂的膨胀, 以及在平行和垂直方向上热膨胀系数不同, 导致了该复合材料在平行和垂直方向上导热率贡献不同, 因此两个方向导热率差异很大。

3 纳米银与碳纳米管复合提高电子浆料导热性能研究

3.1 纳米银修饰碳纳米管的制备方法及其对导热性能的影响

纳米银的团聚现象在一定程度上限制了纳米银的应用, 通过制成银修饰碳纳米管, 一方面可以有效地控制纳米银生长来控制纳米银粒径, 使其保持良好的烧结活性, 另一方面, 充分发挥碳纳米管的高电导热性以及热界面材料的增韧效果。通过在碳纳米管表面修饰纳米银可改善碳纳米管在聚合物中的润湿分散性, 同时能降低碳纳米管与载体界面的接触热阻, 以及表面的纳米银形成额外导热通路进一步提高电子浆料导热性能^[45-47]。

Singh 等^[45]用硫酸和硝酸对多壁碳纳米管 (MWCNT) 表面进行功能化改性引入羧基官能团, 通过羧基官能团吸附银离子, 利用二甲基甲酰胺 (DMF) 还原实现 MWCNT 与纳米银之间键合连接制备纳米银修饰碳纳米管 (Ag-MWCNT) (如图 3 所示)。碳纳米管表面的纳米银可以降低碳纳米管间的范德华力, 提高碳纳米管

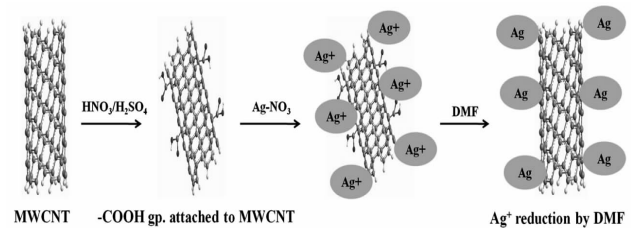


图 3 纳米银修饰碳纳米管示意图 (Ag-MWCNT)

Fig.3 Schematic diagram of nano Ag decorated MWCNTs (Ag-MWCNT)

在树脂基体中的分散性。分别将 MWCNT 和 Ag-MWCNT 填充到环氧树脂中测试导热性能,发现样品的导热率随温度升高而增大,当 MWCNT 和 Ag-MWCNT 添加量为 0.5% 时,90 °C 试样热导率分别为 0.51 和 0.88 W/m·K,但是 Ag-MWCNT 添加量为 1% 时,样品导热率降低,分析认为是由于 Ag-MWCNT 发生团聚,减少了 Ag-MWCNT 与树脂的接触面积所致。

Pal 等^[46]采用硫酸和硝酸 ($V(\text{H}_2\text{SO}_4):V(\text{HNO}_3)=3:1$) 与十二烷基硫酸钠 (SDS) 分别对 MWCNT 表面改性,制备共价功能化碳纳米管 (C-MWCNT) 和非共价改性碳纳米管 (N-MWCNT),在乙醇溶液中分别把两种改性碳纳米管与硝酸银混合,水合肼还原制备 Ag/C-MWCNT 和 Ag/N-MWCNT 纳米粉,干燥后的纳米粉在 320 MPa 下压制成型,800 °C 烧结 12 h 测试样品导热性能。对比研究了银、Ag/C-MWCNT 和 Ag/N-MWCNT 的导热性能,发现 Ag/N-MWCNT 的导热率最高。非共价改性主要以弱的 π - π 堆叠或库仑引力作用在碳纳米管表面吸附金属离子,未对碳纳米管自由电子结构造成破坏,因此 Ag/N-MWCNT 获得更高的导热性能;MWCNT 共价功能化会在碳纳米管结构中产生大量缺陷,导致声子散射和自由电子不连续影响导热性能。Ag/N-MWCNT 的导热率随碳纳米管含量增加而增大,体积分数为 6% 时导热率达到纳米银压制样品的 1.2 倍。这主要得益于 Ag/N-MWCNT 中声子和电子对热量传输的共同作用。

Chen 等^[47]采用碳酸氢铵和 MWCNT 球磨进行氨基官能团化改性,与 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 络合物和十二烷基硫酸钠 (SDS) 混合,以甲醛作为还原剂制备银修饰碳纳米管。通过控制还原反应时间实现对附载纳米银尺寸的调控,还原时间为 1.5 h 时纳米银尺寸达到 5 nm。采用 Ag-MWCNT 制备纳米流体测试导热率,发现随着 MWCNT 表面纳米银尺寸增大导热率增加。研究发现表面附载的纳米银降低了碳纳米管与基液界面间的热阻促进了声子传输,有利于提高热交换效率。

3.2 纳米银与碳纳米管低温复合烧结对电子浆料导热性能的影响

碳纳米管、纳米银修饰碳纳米管与银颗粒搭配作为复合型导热填料,有助于通过烧结组织结构调变弥补单一填料应用于电子浆料导热性能不足。碳纳米管的引入增强了体系的机械强度和热稳定性,同时碳纳米管表面纳米银与银颗粒烧结连接降低了填料间载流子传输势垒,大幅度提高了填料界面间声子、电子的传输效率,使电子浆料导热性能得到大幅提高^[28,29,48]。

Choi 等^[48]利用热塑性嵌段共聚物 PS-b-P4VP 包覆碳纳米管与微米银颗粒混合制备 Ag/MWNTs/PS-b-

P4VP,在 10.0 MPa 和 160 °C 条件下热压成型试样导热率达到 152.8 W/m·K。对比了分别以 PS-b-P4VP、无定形 PS 和聚偏氟乙烯 PVDF 作为载体,添加体积分数 70% 银粉测试导热率时发现 PS 和 PVDF 体系导热率低于 PS-b-P4VP。由于 PS-b-P4VP 高粘弹性特点,能够适应热压条件下复合结构中银颗粒发生延展形变,形成了金属-金属间无缝接触,建立了大量的导热通路,实现了复合材料体系高导热性能,但是高银含量的 Ag/PS-b-P4VP 体系存在脆性,碳纳米管的引入增强了体系的机械强度和热稳定性。

Kim 等^[28]将硝酸处理的 MWNT 与醋酸银混合,煅烧后在 250 °C 氢气气氛中还原制备 Ag-MWNT,把 Ag-MWNT 添加到银含量为 60% 的纳米银浆中制备电子浆料,研究了不同烧结温度和碳纳米管添加量对烧结结构的影响。在 200 °C 条件下纳米银发生聚集和迁移,颗粒间形成颈项链接,残留有机溶剂和聚合物限制了碳纳米管表面纳米银和邻近银颗粒键合链接;在 300 °C 烧结过程中有机溶剂和聚合物挥发分解完全,同时碳纳米管的引入阻止烧结过程中纳米银的粗化。随着碳纳米管含量增加,纳米银颗粒和碳纳米管颈项生长形成较大团簇,颗粒间链接形成导热网络提高了热量传输。MWNT 含量为 3% 的电子浆料在 300 °C 烧结,导热率达到 21.1 W/m·K,应用于封装大功率发光二极管 (LED) 提高了器件的散热效率和服役稳定性。

Suh, Oh 等^[29,49]研究了纯碳纳米管、纳米银颗粒、纳米银线、银修饰碳纳米管与片状银粉搭配对电子浆料导热性能的影响。通过测试电导率、载流子浓度、载流子迁移率、导热率等参量,发现 Ag/MWNT 浆料体系综合性能最好,碳纳米管表面附载的纳米银具有较高的烧结活性,可以实现碳纳米管在片状银粉间构筑良好的导热通路 (见图 4),提升载流子浓度和载流子迁移率。

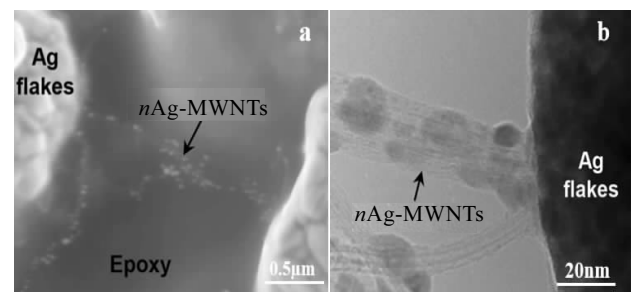


图 4 环氧树脂载体中银修饰碳纳米管桥连接片状银粉的 SEM 像和片状银粉与银修饰碳纳米管连接界面放大 TEM 形貌
Fig.4 SEM image of $n\text{Ag-MWNTs}$ bridging Ag-flake islands in the epoxy (a) and TEM image of the interface between Ag flakes and $n\text{Ag-MWNTs}$ (b)

发现银修饰碳纳米管添加量(体积分数)为 2.3%时,浆料在 180 °C 固化 4 h 导热率高达 160 W/m·K,相对于未添加 Ag/MWNT 导热率提升了 9634%。碳纳米管表面纳米银与片状银粉连接界面发生了烧结键合,提高了载流子的界面传输。基于 Wiedemann-Franz 定律,提出了一个新的模型来验证该材料的热输运机理,理论计算中考虑了银颗粒和碳纳米管之间界面热阻(RINT)。计算表明,碳纳米管负载的纳米银起到连接碳纳米管与片状银粉的桥梁作用,提高了载流子界面传递效率。

4 结 语

1) 低温烧结纳米银浆制备热界面材料较传统封装材料具有更加优异的导热性能。未来提高电子浆料导热和可靠性能可以通过不同尺寸纳米银搭配,在烧结结构内部形成高密度孪晶降低电子散射;以及发展纳米银新的可控制备方法和表面包覆剂提高烧结结构的均匀性和致密性等加以解决。

2) 通过制备定向碳纳米管阵列将平行热流方向的导热率提升了几个数量级,但仍需考虑到碳纳米管阵列的可转移性和界面连接热阻。未来可以通过优化制备工艺和界面改性两个方面入手,进一步提高碳纳米管阵列与基体的导热效率。

3) 碳纳米管表面纳米银与银颗粒大幅度提高了载流子传输效率,但是复合型导热填料需要充分考虑结构内部的界面热阻和匹配性,未来需要进一步研究复合型导热填料中导热机理,研究碳纳米管表面官能团含量,表面纳米银负载量和结晶度等对导热结构的影响,并充分发掘各导热相的潜力,进一步提升电子浆料的导热性能。

参考文献 References

[1] Shahil K M F, Balandin A A, Shahil K M F. *Nano Letters*[J], 2012, 12(2): 861

[2] Sun X, Yu A, Ramesh P *et al. Journal of Electronic Packaging* [J], 2011, 133(2): 161

[3] Goyal V, Balandin A A. *Applied Physics Letters*[J], 2012, 100(7): 709

[4] Shen X, Jiang C, Li Y *et al. Applied Physics Letters*[J], 2016, 109(20): 402

[5] Yuan W, Xiao Q, Li L *et al. Applied Thermal Engineering* [J], 2016, 106: 1067

[6] Chen L, Zhao P, Xie H *et al. Composites Science & Technology* [J], 2016, 125: 17

[7] Kul E, İAladağ L, Yeildal R. *Journal of Prosthetic Dentistry*[J], 2016, 116(5): 803

[8] Gao Hong(高宏). *Preparation, Structure and Properties of High Performance Silver-filled Epoxy Electrically Conductive Adhesives*(高性能银填充环氧导电胶的制备、结构与性能)[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2011

[9] Yu F, Cui J, Zhou Z *et al. IEEE Transactions on Power Electronics*[J], 2017, 32(9): 7083

[10] Gao Y, Marconnet A M, Xiang R *et al. Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology*[J], 2013, 3(9): 1524

[11] Paknejad S A, Mannan S H. *Microelectronics Reliability*[J], 2017, 70: 1

[12] Zhou Y, Luo Z, Zhuang X *et al. Materials Letters*[J], 2016, 182: 323

[13] Seo M, Kim J S, Lee J G *et al. Thin Solid Films*[J], 2016, 616: 366

[14] Wang Shuai(王帅). *Rapid Low Temperature Sintering Mechanism of Ag Nanoparticle Paste and Properties of the Joint* (纳米银浆低温快速烧结机理及其接头性能研究)[D]. Shenzhen: Graduate School, Harbin Institute of Technology, 2014

[15] Rivière L, Lonjon A, Dantras E *et al. European Polymer Journal*[J], 2016, 85: 115

[16] Piao L, Lee K H, Min B K *et al. Bulletin- Korean Chemical Society*[J], 2011, 32(1): 117

[17] Asoro M A, Kovar D, Damiano J. *Microscopy & Microanalysis*[J], 2010, 16 (S2): 1802

[18] Li M, Xiao Y, Zhang Z *et al. Acs Appl Mater Interfaces*[J], 2015, 7(17): 9157

[19] Wu H, Chiang S, Han W *et al. Composites Science & Technology*[J], 2014, 99(4):109

[20] Evgin T, Koca H D, Horny N *et al. Composites Part A Applied Science & Manufacturing*[J], 2016, 82: 208

[21] Kuo C H, Huang H M. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*[J], 2011, 103(2): 533

[22] Marconnet A M, Yamamoto N, Panzer M A *et al. ACS Nano* [J], 2011, 5(6): 4818

[23] Talaei Z, Mahjoub A R, Rashidi A M *et al. International Communications in Heat & Mass Transfer*[J], 2011, 5(6): 4818

[24] Bonnet P, Sireude D, Garnier B *et al. Applied Physics Letters*[J], 2007, 91(20): 787

[25] Wang J, Zhang C, Du Z *et al. RSC Advances*[J], 2016, 6(38): 31 782

[26] Huang X, Zhi C, Jiang P. *Journal of Physical Chemistry*[J], 2012, 116(44): 23 812

[27] Xu J, He Y. *International Journal of Polymer Science*[J],

- 2015, 21: 1
- [28] Kim K S, Park B G, Kim H *et al.* *Current Applied Physics*[J], 2015, 15: 36
- [29] Suh D, Moon C M, Kim D *et al.* *Advanced Materials*[J], 2016, 28(33): 7220
- [30] Xiong Nana(熊娜娜), Wang Yuehui(王悦辉), Li Jingze(李晶泽) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(10): 2589
- [31] Xiang Hongyin(向红印), Gao Guanming(高官明), Huang Peide(黄培德) *et al.* *Materials Review*(材料导报)[J], 2016, 30(S1): 64
- [32] Moon K S, Dong H, Maric R *et al.* *Journal of Electronic Materials*[J], 2005, 34(2): 168
- [33] Yu H, Li L, Zhang Y. *Scripta Materialia*[J], 2012, 66(11): 931
- [34] Yan H, Mei Y, Li X *et al.* *Applied Power Electronics Conference & Exposition*[C]. Tampa: IEEE, 2017
- [35] Moscicki A, Falat T, Kinart A *et al.* *Electronics Packaging Technology Conference*[C]. Singapore: IEEE, 2014
- [36] Wang S, Li M, Ji H *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2013, 69(11-12): 789
- [37] Ji H, Wang S, Li M *et al.* *Materials Letters*[J], 2014, 116(2): 219
- [38] Sihm S, Ganguli S, Roy A K *et al.* *Composites Science and Technology*[J], 2008, 68(3-4): 658
- [39] Lee Y T, Shanmugan S, Mutharasu D. *Applied Physics A*[J], 2014, 114(4): 1145
- [40] Taphouse J H, Bougher T L, Singh V *et al.* *Nanotechnology* [J], 2013, 24(10): 105 401
- [41] Mcnamara A J, Joshi Y, Zhang Z *et al.* *Journal of Electronic Packaging*[J], 2015, 137(3): 31 014
- [42] Peacock M A, Roy C K, Hamilton M C *et al.* *International Journal of Heat & Mass Transfer*[J], 2016, 97: 94
- [43] Barako M T, Roy-Panzer S, English T S *et al.* *Journal of Geophysical Research Oceans*[J], 2015, 120(1): 451
- [44] Li Q, Guo Y, Li W *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2014, 26(15): 4459
- [45] Singh A K, Panda B P, Mohanty S *et al.* *Journal of Materials Science Materials in Electronics*[J], 2017, 28(12): 8908
- [46] Pal H, Sharma V. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2015, 25(1): 154
- [47] Chen L, Xie H, Yu W. *Journal of Materials Science*[J], 2012, 47(14): 5590
- [48] Choi J R, Jung H, Yu S *et al.* *Nanoscale*[J], 2015, 7(5): 1888
- [49] Oh Y, Chun K Y, Lee E *et al.* *Journal of Materials Chemistry* [J], 2010, 20(18): 3579

Recent Progress of High Thermal Conductivity of Low Temperature Curing Electronic Paste

Huang Yukuan¹, Gan Guoyou¹, Xu Shuntao¹, Li Wenlin², Li Junpeng²

(1. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

(2. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: Electronic paste is an excellent thermal interface material (TIM), which is widely used in ultra-high speed computer chips, power semiconductor devices and LED, and it can achieve mechanical connection, electric connection and thermal connection between chip and heat sink by low temperature curing process, which can satisfy the application requirements and service conditions at high temperature. This paper reviewed the recent development of nano silver and carbon nanotubes application in low temperature curing electronic paste. Based on the influence on thermal conductivity structure of silver nanoparticles and carbon nanotubes, we separately presented: (1) the influence of the size of nano silver, surface coated agent and twins growth mode on the thermal conductivity in electronic paste; (2) the vertically aligned carbon nanotubes are prepared and the joint interface are modified and decorated, and TIM is prepared to form high thermal conduction path by connecting chip and heat sink; (3) the interface influence of silver nanoparticles decorated carbon nanotubes and the effect of silver powder to prepare three-dimensional composite thermal conductive structure by sintered bonding on enhancing the thermal conductivity of electronic paste. Finally, we expressed the expectation for nano silver and carbon nanotubes application in improving the thermal conductivity of the electronic paste in the future.

Key words: electronic paste; silver nanoparticles; carbon nanotubes; thermal conductivity

Corresponding author: Li Junpeng, Ph. D., Associate Professor, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, P. R. China, Tel: 0086-871-68329378, E-mail: lijunpeng@ipm.com.cn