

# 氮化铝基导热复合材料的制备及性能

王琦, 王函, 李森, 郭钊颖

(北京科技大学, 北京 100083)

**摘要:** 以 AlN 角形粉和 AlN 球形粉为填料, 以 PDMS 为有机基体, 制备不同固含量的导热复合材料, 研究了 AlN 形态、AlN 填充分数及粉体表面改性等对导热复合材料粘度及热导率的影响。研究表明, 与角形 AlN 粉体相比, 球形 AlN 粉体可显著降低复合材料的粘度, 因而有利于获得更高的填充分数和更大的复合热导率。利用 KH570 对 AlN 粉体进行表面改性, 有利于降低界面热阻, 提高复合热导率, 改性浓度(质量分数)为 2.0% 时, 复合材料热导率可提高 22.5%。

**关键词:** 氮化铝; 复合材料; 热导率

中图分类号: TQ174.75<sup>+</sup>8.12

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)02-0629-05

随着电子产品及其器件的小型化和高度集成化, 散热问题已经成为制约电子技术发展的重要瓶颈, 而其中决定散热功效的热界面材料等导热复合材料更是受到人们越来越多的关注<sup>[1-5]</sup>。目前商业导热复合材料一般由具有塑性的有机物和导热填料复合而成。由于有机物的热导率很低, 一般小于 0.5 W/m·K<sup>[6]</sup>, 所以导热复合材料的热导率主要由导热填料决定。目前市场上应用最广泛的填料是以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等为代表的氧化物填料, 但氧化铝的本征热导率只有 38~42 W/m·K<sup>[6]</sup>, 受其限制, 将很难制备出满足未来散热材料市场需求的导热复合材料。与之相比, AlN 的理论热导率高达 320 W/m·K, 且具有热膨胀系数小、绝缘性能好、介电常数低、与硅膨胀系数相匹配等优异性能, 因此以 AlN 粉体为填料来制备导热复合材料近年来受到热捧<sup>[7-10]</sup>。

尽管 AlN 基导热复合材料具有重要的科学意义和广阔的市场价值, 但如何在极限加工条件下, 获得高的 AlN 填充分数进而获得更高的复合热导率, 仍然是学术界面临的一大问题。据此, 本研究将采用改变 AlN 填料的形态、对 AlN 颗粒进行表面处理等手段, 提高 AlN 在有机基体中的填充分数, 进而制备高性能的导热复合材料。

## 1 实验

本研究选用的有机基体为美国道康宁公司生产的 Sylgard184 硅橡胶, 包括基本组分和固化剂两部分。基本组分主要成分为聚二甲基硅氧烷 (PDMS), 固化

剂所用比例为基本组分的 10%。

所用的导热填料为: AlN 角形粉, 日本德山公司, H 级, 平均粒径 1.13 μm; AlN 球形粉, 实验室自制<sup>[11]</sup>, 平均粒径 30 μm。各粉体形貌如图 1 所示。

采用上海源叶生物科技有限公司生产的硅烷偶联剂 KH570 作为粉体表面改性剂。

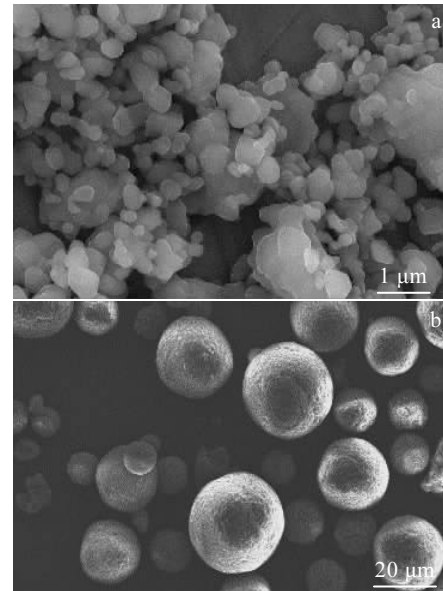


图 1 原料粉体 SEM 照片

Fig.1 SEM images of the raw materials: (a) AlN angular powders and (b) AlN spherical powders

收稿日期: 2019-02-26

基金项目: 国家重点研发计划 (2017YFB0310301); 国家自然科学基金 (51602017)

作者简介: 王琦, 女, 1988 年生, 博士, 副教授, 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083, 电话: 010-62332457, E-mail: wangqi15@sutb.edu.cn

首先称取一定质量的硅橡胶底胶，并按其质量比 10% 加入固化剂，充分搅拌均匀。之后，按照一定比例（固含量（体积分数）为 10%~60%），将导热填料粉体加入硅橡胶中，持续搅拌至细腻均匀无肉眼可见颗粒，放入真空干燥箱中在室温下静置以除去气泡。随后将混合后的复合物倒入硅橡胶模具中压成直径 12.5 mm、厚度 2 mm 的圆片，在 80 °C 加热固化 1 h 后，即得到导热复合材料。

使用硅烷偶联剂 KH570 对 AlN 粉体进行表面改性。首先称量预处理的粉体及粉体质量的 1.0%~6.0% 的 KH570，将 KH570 加入粉体质量的 50% 的无水乙醇中，磁力搅拌至混合均匀；随后将 AlN 粉体加入上述混合液中，磁力搅拌 1 h，使 AlN 粉体与 KH570 充分接触。最后，经离心、多次乙醇洗涤、充分干燥后即得到改性的 AlN 粉体。

复合材料制备完成后，分别测量其热扩散系数  $\alpha$ ，等压热容  $C_p$  和密度  $\rho$ ，之后根据以下公式计算复合材料的热导率  $\lambda$ ：

$$\lambda = \alpha C_p \rho \quad (1)$$

热扩散系数  $\alpha$  利用德国耐驰公司生产的 LFA467 型激光导热仪进行测量。测量时，每个待测样品取 3 个点，最后取所有测量值的平均值。

复合材料比热容通过下式求得：

$$C_p = C_{p1}\varphi_1 + C_{p2}\varphi_2 \quad (2)$$

其中， $C_{p1}$  和  $C_{p2}$  分别表示 PDMS 和填料的比热容； $\varphi_1$  和  $\varphi_2$  分别表示复合材料中 PDMS 和填料的质量分数。

复合材料的密度  $\rho$  利用阿基米德排水法进行测量。首先测量样品在空气中的质量  $m_a$ ，然后测量其在水中的质量  $m_w$ ，由式（3）计算出样品的密度  $\rho$ ：

$$\rho = \frac{m_a \rho_w}{m_a - \rho_w} \quad (3)$$

式中， $\rho_w$  是水的密度，测量时取 1.0 g/cm<sup>3</sup>。

此外，采用 JSM-7001F 扫描电子显微镜观察复合材料断面形貌；利用 FTIR-8400S 型傅里叶红外光谱仪，对改性前后的粉体进行红外光谱分析；使用数显式粘度计对填料/PDMS 混合体系进行粘度测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 AlN 粉体形态及固含量对复合材料性能的影响

为研究 AlN 粉体形态对导热复合材料性能的影响，分别采用市售的 AlN 角形粉和自制的 AlN 球形粉，制备不同固含量（10%~60%）的导热复合材料，并分别进行粘度和热导率的测量。

图 2 给出了以 AlN 角形粉和 AlN 球形粉为填料时，复合体系粘度与填料固含量的关系。可以看到，

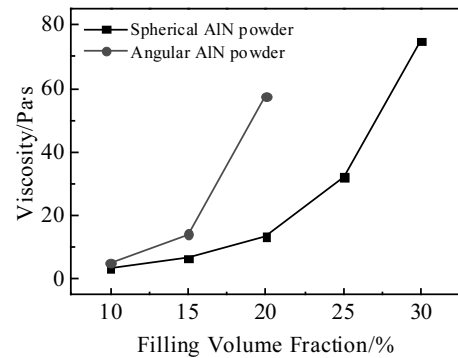


图 2 AlN 粉体形态对复合材料粘度的影响

Fig.2 Influence of AlN powder morphology on viscosity of composites

复合材料的粘度总是随着填充分数的提高而上升，即填充的颗粒越多，AlN/PDMS 复合体系的粘度越大。但不论填料的固含量是多少，以 AlN 角形粉为填料时，其体系粘度均明显大于 AlN 球形粉。这主要是由两方面原因引起的：首先，球形态粉体相对于角形粉，其颗粒流动性更好，在硅橡胶中更容易分散，因此复合体系整体粘度较低；此外，填料的粒径也会对复合体系的流动性产生重要影响，本实验选用的角形粉平均粒径显著小于球形粉，填料粒径越小，彼此间碰撞摩擦的几率越大，越易引起颗粒之间的团聚，造成复合体系粘度升高。

另外，需要注意的是，AlN 角形粉在填充量超过 20% 时，复合体系的粘度已增大至超过粘度计量程而无法测量。从实验结果来看，AlN 球形粉更容易在极限加工粘度下获得更高的填充分数，进而获得更高的复合热导率。

图 3 为以 AlN 角形粉和 AlN 球形粉为填料时，复合材料热导率与填料固含量的关系。从图中可以看出，两种形态的 AlN 粉体对复合材料热导率的影响趋势相同，复合热导率都随着填充分数的增大而增大，但在填充体积分数小于 30% 时，复合热导率增长速度较为缓慢，而填充体积分数超过 30% 后，复合热导率增长较快。这主要是因为，当填料填充分数较低时，AlN 颗粒以单独分散的状态存在于硅橡胶中，导热主要依靠硅橡胶，所以增大填充分数对热导率的增长影响不明显；而填充体积分数大于 30% 后，硅橡胶中的 AlN 颗粒较多，互相接触，彼此链接形成导热链，并且填充分数越多，导热链的数量越多，因而复合材料热导率迅速提高。

图 4 给出了以球形 AlN 粉体为填料时，不同填充体积分数的复合材料断面的 SEM 照片。从图中可以侧

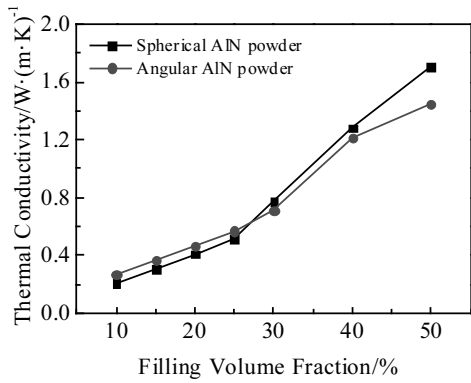


图 3 AlN 粉体形态对复合材料热导率的影响

Fig.3 Influence of AlN powder morphology on thermal conductivity of composites

面反映出球形 AlN 颗粒在硅橡胶中的分布情况。可以明显看出，当填充量为 10%和 20%时，球形 AlN 颗粒在硅橡胶中以孤岛形式分布，彼此接触面积较小；当填充量超过 30%后，单位面积导热填料颗粒数量显著增多，AlN 颗粒间彼此接触形成导热链，促进热导率大幅提高。

此外，从图 3 中还可以看到，在填充体积分数小于 30%时，AlN 角形粉填充的复合材料热导率要高于 AlN 球形粉填充的，而当体积分数大于 30%后，AlN 球形粉填充的要高于 AlN 角形粉的。在其他条件相同的情况下，AlN 角形粉和 AlN 球形粉的差别，一

个在于颗粒内部自身结构，另一个在于颗粒外部形态。在填充分数较小时，AlN 颗粒孤立地分布在硅胶中，且颗粒与硅胶之间的接触界面较小，所以颗粒本身的热导率是决定复合热导率的关键。AlN 球形粉是以小颗粒 AlN 粉体为原料，经造粒烧结后制备的，而造粒粉在致密化过程中，如图 1b 所示，颗粒内部会形成大量晶界，这些晶界的存在可能导致 AlN 球形颗粒的本征热导率低于 AlN 角形粉，所以在低填充体积分数时，复合材料热导率较低。而当填充体积分数超过 30%后，单位体积内的填料粒子数量显著增多，因而导热链数量的多少和填料与基体间的界面热阻对复合材料热导率起着至关重要的作用。如前所述，AlN 角形粉的粒度较小，AlN 角形粉与基体间形成的界面更多，即界面热阻更大；此外，AlN 角形粉在硅胶胶中的流动性和分散性较差，颗粒之间彼此容易团聚造成导热通道的减少。因此，在这两方面共同作用下，导致填充体积分数较高时，AlN 角形粉填充的复合材料热导率低于 AlN 球形粉填充的。

### 2.2 AlN 粉体表面改性对复合材料性能的影响

AlN 粉体表面一般会吸附一层-OH 基团，直接与硅橡胶复合时，会因为颗粒表面与有机物的相容性差而发生团聚，造成导热性能下降。因此一般通过化学或物理的办法改变 AlN 颗粒的表面基团，提高其与有机基体的亲和力。本实验采用常用的硅烷偶联剂 KH570 对 AlN 球形粉进行表面改性，并研究 AlN 粉体表面改性对复合材料性能的影响规律。

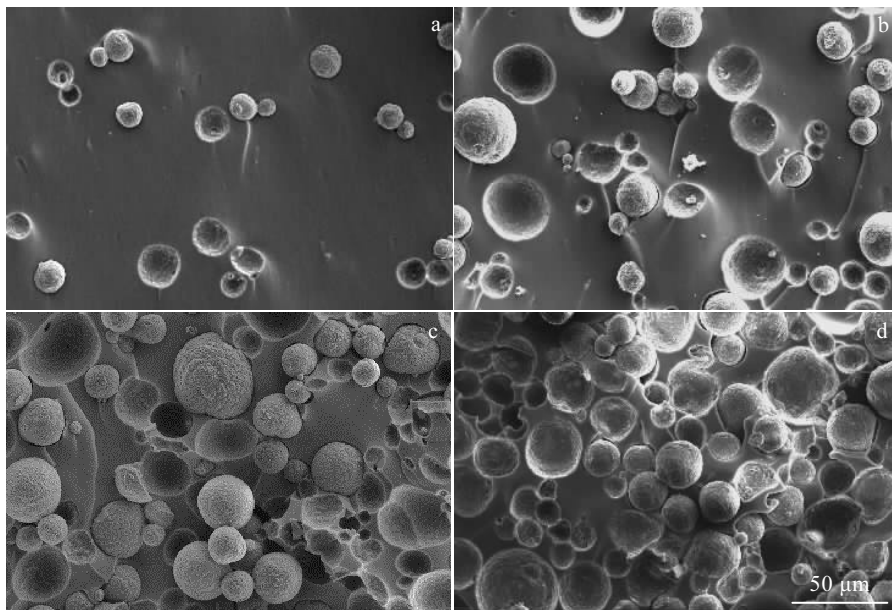


图 4 不同填充体积分数的复合材料断面的 SEM 形貌

Fig.4 SEM images of cross section of composites with various filling fraction: (a) 10%, (b) 20%, (c) 30%, and (d) 50%

图 5 为未处理的 AlN 球形粉及经过 2%KH570 处理后的 AlN 球形粉的红外光谱图。KH570 分子一般含有烷氧基和碳碳不饱和双键。从图 5 可以看出, 与未处理的 AlN 球形粉体相比, 处理过粉体在 2926 和 1637  $\text{cm}^{-1}$  处存在明显的特征峰, 其中 2926  $\text{cm}^{-1}$  处对应着 C-H 键的伸缩振动峰<sup>[12]</sup>, 1637 $\text{cm}^{-1}$  处对应的是 KH570 中的 C=C 键的振动峰<sup>[13]</sup>。因此, 可以证明少量 KH570 分子已经与 AlN 粉体表面的 -OH 基团反应成键, 即桥连在 AlN 颗粒表面。

为进一步研究硅烷偶联剂 KH570 用量对复合材料热导率的影响, 分别采用质量分数为 1%、2%、4% 和 6% 的 KH570 对 AlN 球形粉进行表面改性, 然后将处理前后的粉体与硅橡胶复合, 制备填料体积分数 30% 的复合材料。偶联剂用量对复合材料热导率的影响如图 6 所示。

从图中可以看出, 随着 KH570 用量的增加, 复合材料热导率呈现先增大后减小的趋势。当不使用

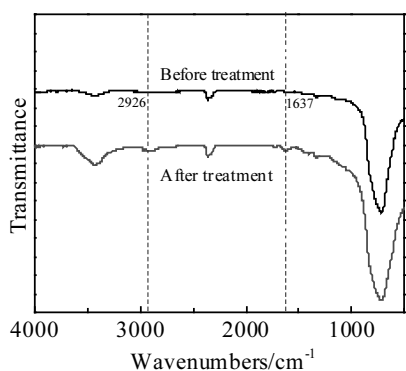


图 5 KH570 处理前后的 AlN 球形粉的红外光谱图  
Fig.5 IR spectra of AlN spherical powders before and after KH570 treatment

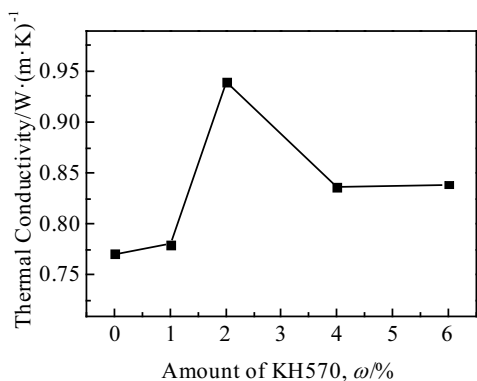


图 6 KH570 用量对复合材料热导率的影响  
Fig.6 Influence of the amount of KH570 on thermal conductivity of composites

KH570 改性时, AlN 颗粒在基体中的分散性较差, 并且颗粒表面难以与有机基体紧密接触, 界面热阻较大, 因而热导率较低; 使用少量偶联剂改性可以使 AlN 颗粒表面桥连上一层有机基团, 提高分散性的同时也减少了颗粒与基体之间的结合缺陷, 复合热导率得以提升。但当 KH570 用量过多时, 过量的 KH570 分子会包覆在 AlN 颗粒的表面, 增大 AlN 粉体与硅橡胶之前的结合界面层厚度, 使界面热阻大大增加, 因而又会导导致热导率的降低。从研究结果来看, 使用 2% 的 KH570 可以达到最佳的改性效果, 与未处理的粉体相比, 复合材料热导率可提高约 22.5%。

### 3 结 论

1) 与 AlN 角形粉相比, AlN 球形粉作为导热填料, 可显著降低 AlN/PDMS 复合体系的粘度, 有利于获得更高的填充分数和更大的复合热导率。

2) 复合材料的热导率随填料添加量的增多而增大; 填充分数较低时, AlN 角形粉填充的复合材料热导率要高于 AlN 球形粉填充的; 填充分数较高时, 由于更好的分散性能和更低的界面热阻, AlN 球形粉填充的热导率要高于 AlN 角形粉的。

3) 利用适量的 KH570 改性 AlN 粉体, 可改善其与有机基体的相容性, 提高复合热导率; 但 KH570 用量过多时, 会造成界面热阻增大, 使热导率下降; 使用 2% 的 KH570 可以达到最佳的改性效果, 与未处理的粉体相比, 复合材料热导率可提高约 22.5%。

### 参考文献 References

[1] Cui Wei(崔 巍), Zhu Yuan(祝 渊), Yuan Xuanyi(袁轩一) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(S1): 443

[2] Chung D D L. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2001, 10: 56

[3] Chen Hongyu, Ginzburg Valeriy, Yang Jian *et al.* *Progress in Polymer Science*[J], 2016,59: 41

[4] Donnay Martin, Tzavalas Spiros, Logakis Emmanuel. *Composites Science and Technology*[J], 2015, 110: 152

[5] Zhou Wenying, Qi Shuhua, Tu Chunchao *et al.* *Journal of Applied Polymer Science*[J], 2007, 104: 1312

[6] Huang Xingyi, Jiang Pingkai, Tanaka Toshikatsu *et al.* *IEEE Electrical Insulation Magazine*[J], 2011, 27(4): 8

[7] Bae Jongwoo, Kim Wonho, Cho Sukhyeon. *Journal of Materials Science*[J], 2000, 35(23): 5907

[8] Huan Xingyi, Iizuka Tomonori, Jiang Pingkai *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2012, 116(25): 13 629

- [9] Lee Eunsung, Lee Sangmock. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2008, 91(4): 1169
- [10] Ohashi Masayoshi, Kawakami Shoji, Yokogawa Yoshiyuki *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2005, 88: 2615
- [11] Wang Qi, Ge Yiyao, Sun Siyuan *et al.* *Ceramics International* [J], 2017, 43(2): 2027
- [12] Liu Jianhong(柳建宏), Yu Jie(于 杰), He Min(何 敏) *et al.* *Chinese Journal of Colloid & Polymer*(胶体与聚合物)[J], 2010, 28(1): 19
- [13] Ma Wenshi(马文石), Dong Anhui(董安辉). *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2007, 9: 23

## Preparation and Properties of AlN-Based Thermal Conductive Composites

Wang Qi, Wang Han, Li Sen, Guo Zhaoying

(University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Thermal conductive composites with various filling fractions were prepared using angular and spherical AlN powders as fillers and PDMS as organic matrix. The influence of particle morphology, filling fraction and surface treatment on the viscosity and thermal conductivity of composites was deeply investigated. The results indicate that the AlN spherical powders can significantly reduce the viscosity of composites compared with the AlN angular powders, which is in favor of obtaining higher filling fraction and larger composite thermal conductivity. In addition, the surface treatment of AlN powders with KH570 is beneficial to reduce the interface thermal resistance and to improve the composite thermal conductivity. When the concentration of KH570 is 2.0wt%, the highest composite thermal conductivity is obtained, which is ~22.5% higher than that of untreated fillers.

**Key words:** AlN; composite; thermal conductivity

---

Corresponding author: Wang Qi, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-62332457, E-mail: wangqi15@ustb.edu.cn