

# 用于电子封装的热传导液体材料

美国明尼苏达州 Chanhassen 市 Bergquist 公司: Samjay Misra 博士

## 摘要

单组份和双组份液体胶粘剂和密封剂一直是电子封装材料的一个重要组成部分。近来,随着热管理的需求,热传导液体以间隙填充物和胶粘剂的形式出现,为热提供传导路径。热传导液体虽然在许多方面与它的前身相类似,但是在某些方面还有很大的不同。这些材料的流变性操作和点涂性能是截然不同的。了解这些材料的基本性能可以最佳地利用热传导液体的优点。本文将讨论与热增强型液体(胶粘剂和间隙填充物)相关的性能、制造和可靠性问题。对固体焊盘类材料与未填充液体之间的不同性能进行比较。深入了解这类材料的存贮、操作、点涂和可靠性与性能。

## 关键词:

填料;分散液;流变性;热传导率;点涂;制造

## 前言

在电子组件中,芯片和元件、元件和基板、基板和热沉/底座之间的热路径不可避免地含有界面或间隙。这些界面是热流潜在的障碍物,会影响电气性能和可靠性。由于功率密度的提高,热管理问题越来越明显,因此热传导聚合物材料自上世纪 80 年代后期以来一直被应用于电子组装。初期的弹性体垫片具有相对较高的模数(0~10 MPa)和较低的热传导性( $<1\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),因而仅应用于替代云母/润滑脂组合。随着上世纪 90 年代电子封装功率密度的提高和形式的改变,普遍开展了对热传导材料的开发。电子热管理已成为电子设计的一个重要部分,而不是事后聪明。因此,热传导材料的设计和使用也获得长足发展。

热传导聚合物材料有各种包装方式,性能范围也比较广。近年来随着大批量制造的发展原位点涂和/或原位固化液体的采用已比较普及。这是因为热传导液体在材料的使用、组件应力、热性能提高和结构粘接等方面具有显著的有效性。

本文首先对热界面进行介绍。接着介绍热传导材料的基本结构和性能——热传导率和流变性,再接着介绍与应用性能和制造相关的问题,比较预成型垫片与“非传导”液体之间不同。最后对热传导液体材料的几个重要方面进行了总结。

## 热界面材料

热传导聚合物材料或热界面材料(TIMs)通常由分散有热传导粒子的聚合物基组成。术语热传导是相对的,表 1 列出了一些材料的热传导率。

表 1 一些材料的热传导率

| 材料     | 热传导率<br>( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) |
|--------|--|
| 氩      | 0.018  |
| 空气     | 0.026  |
| 一般弹性体  | 0.1~0.2  |
| 氧化铝    | 20   |
| 氮化铝    | 180  |
| 氮化硼    | 360(共面方向);<br>1(贯通面方向)                                     |
| 铝      | 220  |
| 铜      | 380  |
| 热解石墨   | 1500(共面方向);<br>50(贯通面方向)                                   |
| 金刚石    | 2000   |
| 单壁碳纳米管 | 6000(长度方向)   |
| 热界面材料  | 1~10   |

热传导材料的目的是消除空气间隙。正如表中所示,空气的热传导率比热界面材料要低 2~3 个数量级。消除热阻可明显提高热传送。

热传导率不是唯一影响热性能的变量——铜层会很好地令人

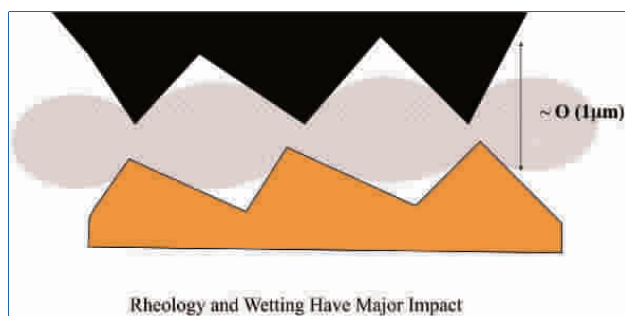


图 1 一种典型的热界面

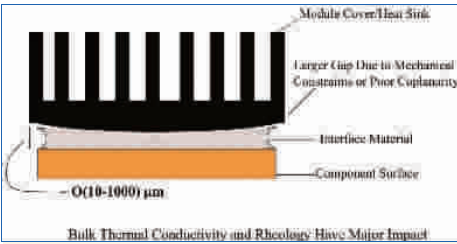


图 2 具有较大间隙的界面

满意。表面的贴合性和润湿性是成功的关键。TIM 的流变性,即材料在应力下的变形性能是关键。表面之间的界面在两个不同长度尺度上有间隙。第一个是小尺寸粗糙度(图 1)——通常 0 (1 μm)——通过界面材料的流动和润湿消除空气。

第二个是相对较大的间隙,由于表面的非共面性和不良共面性形成,如图 2 所示。这里热传导率起着非常重要的作用,TIM 的流变性也一样。要求热界面材料能够与表面贴合,在低的外界应力下产生变形,对电子元件无应变。

在这一区域液体材料与预成型垫片相比具有优势,因为组装期间元件应力的数量级较低。

影响最终性能的液体热界面材料的关键性能是热传导率、流变性、屈服应力和材料中添加粒子的尺寸。

热传导率

聚合物材料填充有热传导填

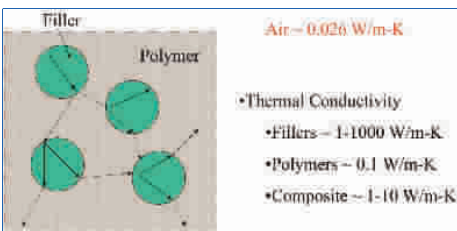


图 3 填充料分散状态下的热传送

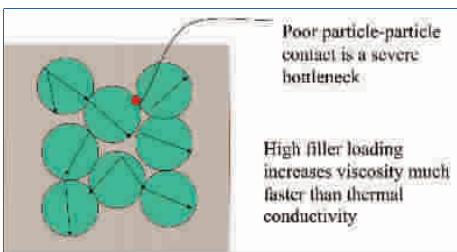


图 4 分散状态下热传送的局限性

料,其热传导率自然是填料和聚合物热传导率的函数。除此之外,填料的比列增加,热传导率提高。最后,粒子的长度与直径比是决定热传导聚合物热传导率的关键。

如图 3 所示,热在路径中传送是串并组合地通过聚合物(热传送慢)和填料(热传送快)。填料质量分数增加,热传导率提高,但不是无限地提高。

这是因为填料粒子是硬的,由于对填充物的限制,有一定的体积分数。热传送从粒子到粒子有明显的瓶颈,因为热(或声子)必须通过粒子间的小聚合物区(粒子与粒子的接触非常有限)。如图 4 所示。

一个被广泛使用的模型是 Nielsen 模型,它再现了填充聚合物的基本性能。

$$B = \frac{k_f/k_p - 1}{k_f/k_p + A}$$

$$\psi = 1 + \left( \frac{1 - \Phi_m}{\Phi^2} \right) \Phi \quad \text{方程 1a}$$

$$\frac{k_c}{k_p} = \frac{1 + AB\Phi}{1 - B\psi\Phi} \quad \text{方程 1b}$$

- 其中: $k_c$ ——综合热传导率;
- $k_p$ ——聚合物热传导率;
- $k_f$ ——填料热传导率;
- $\Phi$ ——填料含量;
- $A$ ——粒子几何形状的函数。

表 2 给出了各种粒子几何形

表 2 各种粒子几何形状的典型值

| Aspect Ratio | A值       |
|--------------|----------|
| 1.0          | 0.68平滑球形 |
|              | 0.44粗糙球形 |
| 6~8          | 0.44板状   |
| 18           | 0.32板/棒状 |
| 23           | 0.2棒状    |
| 27           | 0.18棒    |

状的典型值——在许多情况下这一值非常类似于流变性模型中最大填料分数。

流变性

已有有关分散液流变性的概

述。对于相对粘度非常低的分散液,粒子分散液的流变性模型用简单的爱因斯坦式模型已有一段时间。

$$\eta_r = \eta/\eta_0 = 1 + 2.5\Phi \quad \text{方程 2a}$$

其中  $\eta$  是分散液的粘度, $\eta_0$  是分散有粒子的聚合物液体的粘度。然而,热传导液体是非常稀的。对于这种分散液可用其它几种模型。

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{9}{8} \left[ \frac{(\Phi/\Phi_m)^{1/3}}{1 - (\Phi/\Phi_m)^{1/3}} \right]:$$

Frankel 与 Acrivos 方程 2b

$$\eta_r = 1 + 2.5\Phi + 10.05\Phi^2 + A \exp(B\Phi): \text{Thomas} \quad \text{方程 2c}$$

$$\log \eta_r = \frac{5}{2} \left( \frac{\Phi}{1 - k\Phi} \right): \text{Mooney}$$

方程 2d

$$\eta_r = \left[ \frac{1}{1 - \Phi/A} \right]^2: \text{Kitano 等人}$$

方程 2e

其中  $\Phi_m$  是最大填料分数。上面的方程代表的是方程 2e “低剪切”粘度的分散液,换句话说,它们适用于非常慢的变形的分散液。这些模型的典型趋势如图 5 所示。

粒子分散液的结构会对剪切速率非常敏感。一般剪切速率提高粘度降低——这些液体是非牛顿的。这种液体的剪切性能可安幂函数规律建模。

$$\eta = K\gamma^{n-1} \quad \text{方程 3}$$

其中, $K$  是常数, $\gamma$  是剪切速率, $n$  是表示剪切相关性的常数( $n < 1$  为剪切变稀液体, $n = 1$  为牛顿液体, $n > 1$  为胀流型式剪切增稠液体)。尽管大多数时候观察到剪切变稀性能,但是在高粒子填料和高剪切速率下会有剪切增稠,因为粒子彼此塞住不动,不能够快速滑过。

了解剪切变稀性能对于液体经历整个全范围的剪切速率的应用是很关键的。它在包装或圆筒中处于静止状态,在泵抽吸和点涂期间在高剪切速率下流动,一旦它被

完成点涂又再次处于无剪切状态。

长链聚合物既容易纠缠又容易交链,倾向于粘滞弹性体——即在各种时间应力或应变下表现出弹性和粘性两种性能。在较高频率下更显弹性,在低频或稳定剪切速率下更显粘性。这些性能的相对大小由储能模量  $G'$  和损耗模量  $G''$  来表示。表示按应变周期的弹性储能或通过粘滞耗散的损耗。一般热传导分散液没有长链聚合物,但由于粒子间流体的相互作用诱导的结构表现出一些粘滞弹性体性能。这种模型按照 Faulkner 和 Schmidt 表示为:

$$G'_R = 1.0 + 1.8\Phi \quad \text{方程 4a}$$

$$G''_R = 1.0 + 2.0\Phi + 3.3\Phi^2 \quad \text{方程 4b}$$

脚注 R 代表是简化的,即常态聚合物液体基的性能。

有两个常用术语。术语触变性和抗流变性分别描述随时间流逝的变稀和增稠性能——即描述时相关性能而非固定的剪切性能。在业界“触变性”通常用于描述剪切变稀性能——粒子分散液的典型性能。在本文我们使用这两个常用术语的后者。

### 粘合层——界面厚度

在胶粘剂、浆料或原位固化垫片的最终热性能和可靠性中的一个重要因素就是粘合层。这是制造操作完成后界面的厚度。

有时粘合层受最终应用的机械和电气要求的支配。在这种情况下,材料的流变性要满足制造要求。可以有高触变性材料,这种材料被原位点涂而且不外流,或是自流性的,即使在低剪切强度下也是低粘性。

如果粘合层不受外部机械性能的限制,最后的界面厚度将由下列因素确定:(1) 界面上的外力和材料的屈服强度或(2)粒子分散液中最大的粒子。

粒子分散液性能可以像塑胶,需要最小的变形应力。这种塑料性能可用 Herschel-Bulkely 模型建模。

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad \text{方程 5}$$

其中,  $\tau_0$  为屈服强度。当  $n=1$  时, Herschel-Bulkely 模型简化为熟悉的 Binyham 塑胶模型。

举例来说,  $\tau_0 < 50$  Pa, 像牛奶一样容易倒出, 是自流平性的; 在 50~120 Pa 之间, 分散液像奶昔一样稠, 但可以倒出; 在 150~250 Pa 之间, 它们是很触变性的, 当点涂时液滴保持其形状; 对于较高屈服强度的材料, 如果泵吸设备选择不合适会产生一些问题。

如果外部应力足以使液体变形, 粒子的尺寸及其浓度(加入量)和模数决定了最终的粘合层。一般在热传导液体中使用的陶瓷或金属粒子是高模数和高压碎强度的。因此不能获得低于  $D_{90}$  粒子尺寸分布的厚度——所有粒子中 90% 的粒子小于这一粒子尺寸。在某些情况下, 取决于加入量和组装工艺, 当粒子不能彼此流动通过时, 将产生“堵塞”。在这种情况下, 会叠层 3~4 个粒子的深度。

### 应用性能

与热性能相关的问题在许多文献中都有详细报道。这里我们将重点介绍热传导液的性能, 它们与垫片截然不同。首先液体可以有各种形式, 取决于应用的需求。一般种类如下:

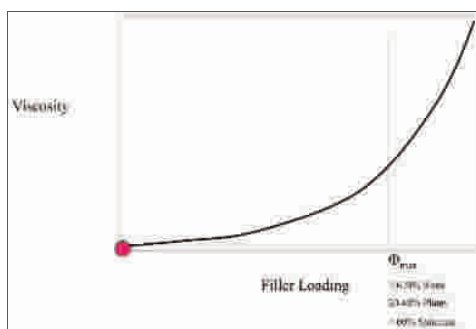


图 5 粘度模型

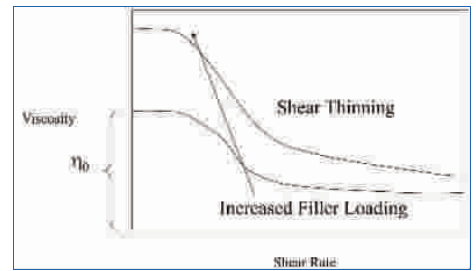


图 6 剪切变稀分散液

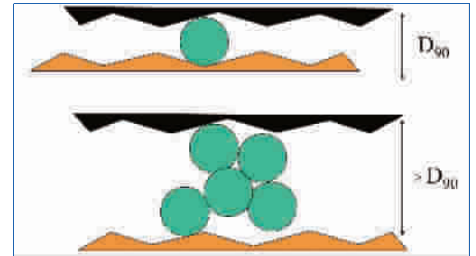


图 7 粒子尺寸对粘合层的限制

热润滑脂: 加入热传导粒子的较低粘度的聚合物液体。具有热塑性, 在外应力作用下连续变形, 没有限制。

热浆料或胶体: 含有较高分子量的直链或支链聚合物基的较高粘度材料。有一定的流变稳定性和弹性性能。最终有类似于润滑脂的热塑性。

可固化/反应性液体: 既是胶粘剂也是原位成型垫片(间隙填充物), 可以是单组份(1-k)或双组份(2-k)。这些热固性材料交链成网状物, 直到材料中内应力抵抗不住进一步的变形才变形。

热阻抗: 在电子组件中两点之间的热阻抗通常指的是测量温度差和功率耗散。热管理一般概述为

$$\theta = (T_1 - T_2) / P \quad \text{方程 6}$$

其中  $\theta$  为热阻抗,  $T_1$  和  $T_2$  为在两个不同位置测量的温度,  $P$  为电子器件或封装的功率输出。热阻抗可粗略地建模为:

$$\theta \approx \theta_c + l / K \cdot A \quad \text{方程 7}$$

其中  $\theta_c$  为接触阻抗, 它与表面粗糙度、润湿和两表面之间的流速有关。  $l$  为粘合层厚度, 与应用的几何形状、材料的流变性(屈服强度、粘度)、分散液粒子的尺寸和外应力有关。  $K$  为分散液的热传导率,  $A$

为表面之间热传送的有效面积。

一般垫片材料的模数范围为 105~107 Pa, 分散液屈服应力明显低于 103 Pa。因此, 实现类似的粘

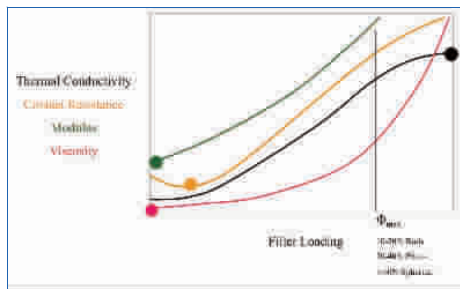


图 8 优化应用性能

合层所需的组装应力, 液体比垫片至少少两个数量级。从另一个角度看, 对于更薄的粘合层组装应力 (受元件或基板的机械强度支配) 可用液体实现, 因此更低的热阻。除此之外, 这种显著较低的屈服应力可使液体更好地流过和润湿表面, 因此比垫片显著地减小了接触阻抗  $\theta_c$ 。

**机械性能:** 由于更好的润湿和流动, 可固化液体 (尤其胶粘剂) 更好地耦合两表面之间的应力。这意味着与积层胶粘剂垫片或压力敏感胶粘剂相比, 在较低压力下应用, 液体胶粘剂可提供更好的粘接强度。

值得注意的一个性能是延伸率或韧性。随着填料体积分数的增加, 超过一个临界体积分数后, 最终固化的垫片延伸率显著下降, 粒子的长度与直径之比越大, 这一临界分数越低。一般在这一加入量之上延伸率低于 10%。这些性能对于在功率或热周期内由于 CTE 失配产生界面变形的应用来说应给予足够关注。

**性能优化:** 为了实现更好的热传导率, 应提高分散液的粒子浓度。然而也将导致更高的屈服应力 and 可能的更厚的粘合层, 这对热性能会产生不利影响 (图 8)。

除此之外, 更高的加入量导致

不良的接触阻抗以及不良的润湿和更低的韧性。所有这些也对热性能和机械性能不利。因此热传导液体的设计必须符合应用——换句话说性能需要根据综合应用性能以及制造和可靠性研究而优化。

### 制造研究

1-k 或 2-k 液体可以各种方式应用于表面。更多地取决于使用量、封装、搁置寿命和应用需求。使



图 9 液体浆料点涂液珠

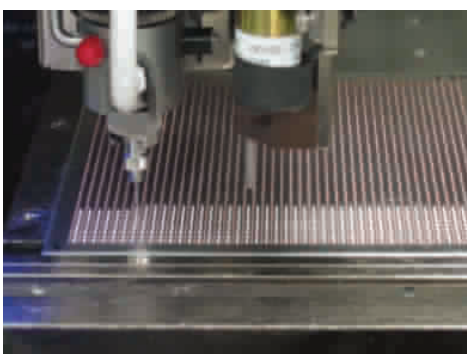


图 10 点涂的图案

用液体 (除了上面提到的性能外) 的好处是材料使用的目标性增强, 优化后可降低材料成本。

**流平/触变性:** 取决于几何形状以及点涂和最后组装之间的时间间隔, 要求液体具有不同的流变性。对于厚粘合层和点涂和组装之间时间较长的, 材料将需要具有高屈服应力, 将容易流动——即触变性材料。对于复杂的几何形状, 液体必须流动并润湿每一个地方, 将需要自流平材料——即没有屈服应力。

**组装应力:** 虽然液体点涂材料仅对组件施加很小的应力, 但是当施加压力引起材料流动时仍然有应力。如果材料的流变性使其在应力下容易流动, 那么一种选择方案会是采用细嘴点涂“液珠”。一般液珠在表面上接踪形成图案, 组装时所有的工作区域都被覆盖。用透明的胶质玻璃覆盖并模拟另一个表面, 对各种图案进行评价, 对材料的有效利用进行可见的检测。

在一些应用中, 既是高粘度又是易损元件 (如 <TCC 或薄的陶瓷基板), 材料将以更加均匀的图案进行涂覆, 以减小局部应力累积。自动点涂点线图案是可行的, 如图 10 所示。

另一个选择方案涉及液体的丝网印刷或模板印刷 (如果大粒子尺寸不能容易地通过丝网)。模板印刷可印刷各种图案的液体间隙填料, 如图 11 所示。

**磨蚀:** 一般热传导液体含有具有磨蚀作用的陶瓷粒子。在泵吸这些材料时, 与液体接触的部件会有磨蚀作用。制造必须考虑磨损和磨损件的替换或在固定成本中投资耐磨损件。许多泵和点涂设备制造者都对这些问题很重视。

**过滤分离/结块:** 正如前面提到的, 在高剪切力下, 粒子会有可能不能彼此流动通过开始集聚。除此之外, 如果有尖角处或接头, 粒子会在离心作用下分离并在死空

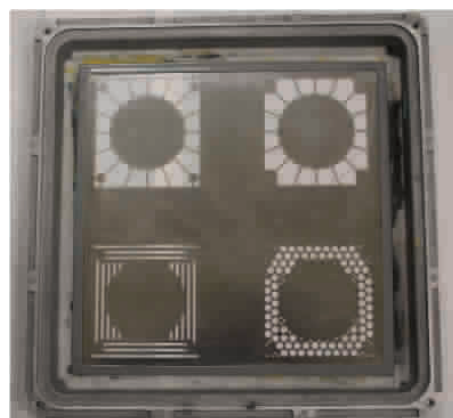


图 11 模板印刷的液体间隙填料

史上最大规模！ 迎接1,500家参展商和70,000名参观者！

14

亚洲最大规模的电子产品设计， 研究开发及制造行业的展览会

# NEPCON

## WORLD JAPAN

新的两展同时亮相！

39th INTERNEPCON JAPAN

27th ELECTROTEST JAPAN

11th IC PACKAGING TECHNOLOGY EXPO

11th PRINTED WIRING BOARDS EXPO

11th INTERNATIONAL ELECTRONIC COMPONENTS TRADE SHOW

3rd PHOTONICS JAPAN 2010 (FORMERLY LASER & OPTICS)

1st ADVANCED ELECTRONIC MATERIALS EXPO **NEW**

2nd INT'L AUTOMOTIVE ELECTRONICS TECHNOLOGY EXPO

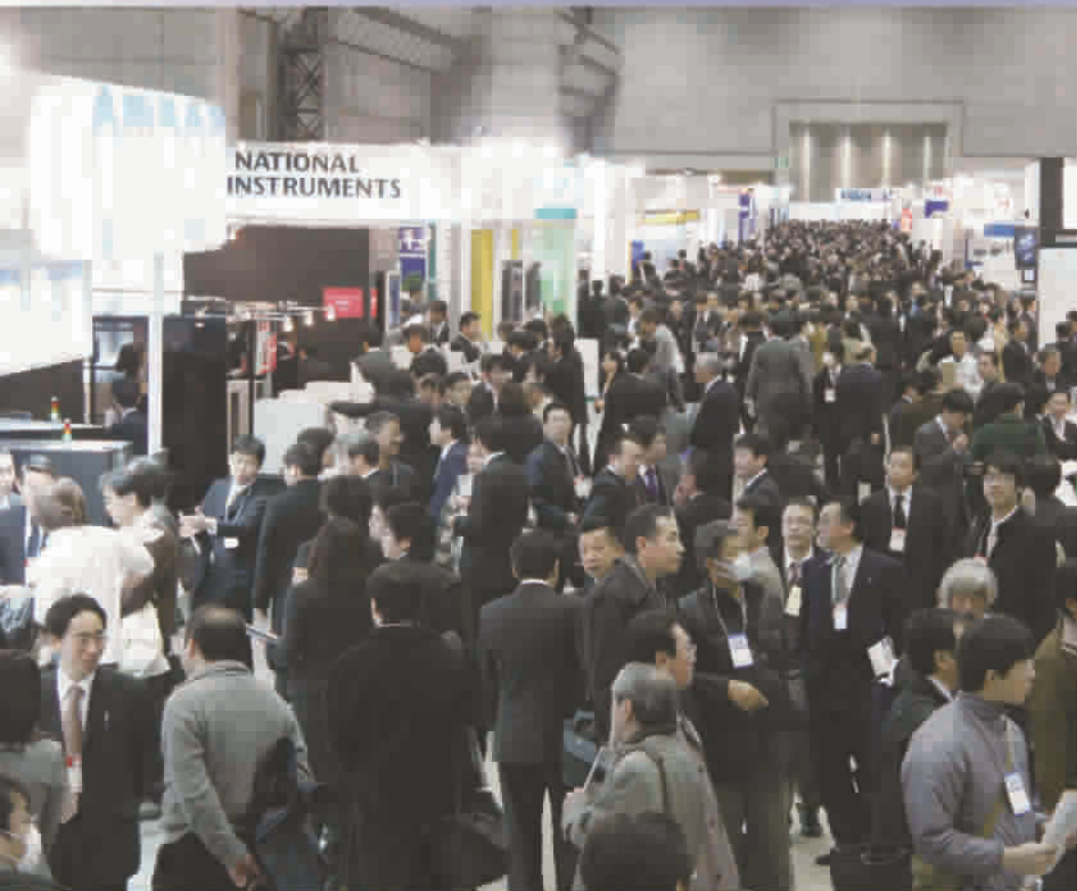
1st EV & HEV DRIVE SYSTEM TECHNOLOGY EXPO **NEW**

2010年1月20日(星期三) — 1月22日(星期五)

日本 东京有明国际展览中心 (Tokyo Big Sight, Japan)

主办单位: Reed Exhibitions Japan Ltd.

参展参观信息 >>> [www.nepconworld.jp/cn/](http://www.nepconworld.jp/cn/)



Organised by

 Reed Exhibitions

► NEPCON WORLD JAPAN 展会事务局

联系人: Hajime Suzuki (Mr.), Kanako Otsuka (Ms.), 金 大圆 (Mr.)

Reed Exhibitions Japan Ltd.  
18F Shinjuku-Nomura Bldg.,  
1-26-2 Nishishinjuku, Shinjuku-ku,  
Tokyo 163-0570, Japan

电话: +81-3-3349-8502  
传真: +81-3-3349-4900  
电子邮件: [jnw@reedexpo.co.jp](mailto:jnw@reedexpo.co.jp)

间中累积,引起填料局部集聚,累积形成结块。所有这些会引起管道和接头的粘牢——一般粗制接头或尖角与不良的泵吸性能有很大的关系。现在设备制造者已在考虑这些因素,生产性能稳健的泵吸系统。

**开放/工作时间:** 这主要是用于流变性随时间变化的固化材料——即粘性增加。开放时间是指点涂后到完成最后组装所需的时间窗;当点涂和组装之间的迟滞时间较大时,将需要较长的开放时间。另一个相关概念是操作期,是指胶粘剂在应用之前被预混合。有时胶粘剂或间隙填料在丝网或模板印刷前预混合。在这种情况下,在液体粘度增大和不能工作之前的一个时间限制——这就是操作期。

**搁置寿命:** 未填充的液体聚合物系统具有的基于反应物质寿命的存贮或搁置寿命限制。超期失去反应能力,材料不再具有同样的最终性能。热载聚合物系统也同样有类似的限制。除此之外,填料沉淀也对搁置寿命产生影响。大多数陶瓷比聚合物液体更致密,它们被分散后,随着时间的推移会沉淀。该沉淀速率取决于粒子的尺寸、浓度和粒子与聚合物液体的密度差。粒子的沉淀速度与其搁置寿命成反比例,近似如下:

$$\nu = \frac{1}{t_{\text{shelf}}} = \frac{2}{9} \frac{r^2 \Delta \rho g}{\eta} \quad \text{方程 8}$$

其中,  $\Delta \rho$  是密度差,  $g$  是重力加速度,  $\eta$  是分散液粘度(根据方程 2 取决于粒子的浓度),  $r$  是粒子半径。通常随着时间推移,如果分散液是静止的会有一些分层现象。搁置寿命一般定义为未发生不适合的沉淀和应用时材料的最终性能未改变的时间。如果材料的化学性稳定,也有再混合程序。

批量: 对于大批量使用(每个

应用 5~10 cc, 每年应用  $10^6 \sim 10^7$  cc), 用罐或桶包装材料在生产线上用泵吸设备传送材料比较经济。这一方案需要较高的固定设备成本, 但具有较低的操作消耗成本。对于中等批量的应用(每次~1 cc, 每年应用  $10^4 \sim 10^6$  cc) 液体可用 1 kg 或 2 kg 套筒包装, 可用简单的自动设备用活塞将材料推出套筒。在这种情况下, 由于额外的包装, 操作费用会稍高, 但固定成本会降低。最后, 对于小批量使用, 包装可用小套筒, 操作采用手动活塞系统。

### 结语

本文重点介绍了热传导聚合物分散液的基础性能——物理性能。由于这些材料的普遍应用, 无论是热设计工程师还是制造工程师都必须了解它们。由于液体热传导材料组装期间较低的模数和较好的润湿性, 因而可实现显著的成本节约和优良的性能。为了获得最大的成功, 必须注意由填料粒子引起的这些材料在存贮、操作和点涂过程中容易出现的问题。设备制造商已在重视这些问题, 目前也已有科学的、经济的、可行的解决方案。

### 参考文献

- [1] Bar-Cohen, A., "Computer-related thermal packaging at the millennial divide". Electronics Cooling, 2000, Vol6, No 1.
- [2] Azar, K., "The history of power dissipation". Electronics Cooling, 2000, Vol 6, No 1.
- [3] Harper, C.H., "Electronic Packaging and Interconnection Handbook", Mc Graw Hill 2000
- [4] Sergeant, J. E.; Krum, A., "Thermal Management Handbook: For Electronic Assemblies", Mc Graw Hill 2000.
- [5] Biggs, D. M. "Thermally Conductive

Polymer Compositions". Polymer Composites, 1986, Vol 7, No 3, p.125.

- [5] Agari, Y, Ueda, A., Nagai, S., J Applied Polymer Sci., 1985, Vol 42, p1655.
- [6] Progelhof, R. C., Throne, J. L., Ruetsch, R. R., "Methods of Predicting Thermal Conductivity of Composite Systems: A Review". Reg. Tech. Cond. - Soc. Plast. Eng., 1975, p221.
- [7] Nielsen, L. E., I&EC Fundamentals, 1974, Vol 13, No 1, p 17.
- [8] Metzner, A. B., J Rheology, 1985, Vol 29. p 739. (and references there in)
- [9] Schramm, L. L., "Emulsions, Foams, Suspensions: Fundamentals & Applications". Wiley 2006. (and references there in)
- [10] Larson, R. G., "The Structure and Rheology of Complex Fluids", Oxford 1998. (and references there in)
- [11] Einstein, A., Ann. Phys., 1906, Vol 19, p 289; 1911, Vol. 34, p 591.
- [12] Frankel, N.A.; Acrivos, A., Chem. Eng. Sci., 1967, Vol 22, p847.
- [13] Thomas, D.G., J. Colloid Sci., 1965, Vol 20, p267
- [14] Mooney, M., J. Colloid Sci., 1951, Vol 6, p162.
- [15] Kitano, T.; Kataoka, T.; Shirota, T., Rheol. Acta, 1981, Vol 20, p 207.
- [16] Bird, R. B.; Stewart, W.E.; Lightfoot, E.N., "Transport Phenomena", 2006, 2nd Ed, Wiley. (and references there in)
- [17] Faulkner, D. L.; Schmidt, L. R., Polym. Eng. Sci., 1977, Vol 17, p 657.
- [18] Herschel, W. H.; Bulkley, R., - Am. Soc. Test. Proc, 1926
- [19] McCabe, W. L.; Smith, J.; Harriot, P. "Unit Operation in Chemical Engineering", Mc Graw Hill 2005.