

电子封装用氰酸酯复合材料的研究

Novel Cyanate Ester Resin Composites for Microelectrical Packaging

薛洁¹, 叶菊华², 管清宝², 刘萍², 梁国正²

(1 苏州大学 医学部药学院药理学系, 江苏 苏州 215123;

2 苏州大学 材料科学与工程系, 江苏 苏州 215123)

XUE Jie¹, YE Ju-hua², GUAN Qing-bao², LIU Ping², LIANG Guo-zheng²

(1 Department of Pharmacology, College of Pharmaceutical Science, Soochow

University, Suzhou 215123, Jiangsu, China; 2 Department of Materials Science and

Engineering, Soochow University, Suzhou 215123, Jiangsu, China)

摘要: 采用氮化铝(AlN)和纳米氮化铝(n-AlN)、二氧化硅(SiO₂)以及经过硅烷偶联剂(KH560)处理的 AlN 和 SiO₂ 与氰酸酯(CE)树脂共混,设计制备了 AlN/CE, n-AlN/CE, AlN-SiO₂/CE 和 AlN(KH560)-SiO₂(KH560)/CE 复合材料。研究了填料的种类、粒径、含量和表面性质对复合材料导热性能、介电性能的影响。结果表明:填料对复合材料的导热性能有显著影响,用 n-AlN 和 AlN 混合填充 CE,不同粒径的 AlN 可以形成紧密堆砌而提高热导率 λ 。高含量的 AlN 添加到 CE 中会提高复合材料的介电常数,但将 SiO₂ 部分取代 AlN,能减少介电常数的增加量。

关键词: 氰酸酯;氮化铝;导热;复合材料

doi: 10.3969/j.issn.1001-4381.2013.04.012

中图分类号: TQ322.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2013)04-0063-05

Abstract: Three composites based on CE resin, aluminum nitride (AlN), nano AlN (n-AlN) and silicon dioxide (SiO₂), and silane coupling agent (KH560) modified AlN and SiO₂, coded as AlN/CE, n-AlN/CE, AlN-SiO₂/CE and AlN(KH560)-SiO₂(KH560)/CE composite, respectively, were prepared. The influences of the sort, size and surface nature of fillers on the thermal conductivity and dielectric properties of composites were investigated in detail. The results show that properties of fillers have great influence on the thermal conductivity of composites. When CE resin was filled by n-AlN and AlN, the resultant composites increased thermal conductivity due to the close arrangement. The composite with a higher content of AlN had higher dielectric constant. But when SiO₂ was used to replace AlN, the increasement of dielectric constant was reduced.

Key words: cyanate ester; aluminum nitride; thermal conductivity; composite

电子封装技术是将构成电子回路的半导体元件、电子器件组合成电子设备的综合技术^[1]。目前电子封装技术正朝着高密度、高频、高速方向发展。为了满足微电子工业,尤其是高性能微电子产品的发展需要,电子封装材料必须具备更高更多的性能,包括高导热性、低介电常数(ϵ)和介电损耗($\tan\delta$)、优良的热稳定性和力学性能。现有的电子封装材料主要是环氧树脂(EP)^[2,3],然而,它已经不再能满足高性能电子封装的要求。

氰酸酯树脂(Cyanate Ester, CE)是高性能热固性树脂,具备突出的综合性能,特别是优异的介电性能,表现为在宽频和较大温度范围内低的介电常数和介电损耗角正切值^[4-6]。此外,它 also 具有优良的耐热性、力学性能和工艺性。CE 被视为制备电子封装材料最具

竞争力的树脂。但是,CE 树脂的导热性能比较差,这限制了它作为高性能电子封装材料的应用范围。

然而,对电子封装材料来说,CE 的导热系数太低。科研人员开始研究提高材料导热性能的方法,其中,设计由高导热的无机填料填充高分子材料被视为最经济有效的方法^[7-11]。氮化铝(AlN)是一种高导热填料^[12],有很多研究者用 AlN 或相似的陶瓷来制备高导热材料,如 AlN/PI, AlN/EP 复合材料等。研究结果表明,这些复合材料虽然具有良好的导热性能,但介电常数 ϵ 高,限制了其在高性能电子封装产品中的应用。

本工作研制了 AlN 和二氧化硅(SiO₂)填充的 CE 树脂电子封装材料,讨论了影响复合材料结构与性能的主要因素,以期阐明 CE 基电子封装材料结构与性

能之间的规律,获得新型电子封装用 CE 基复合材料。

1 实验

1.1 原料

双酚 A 型氰酸酯树脂单体(CE),工业品,浙江盛大化学化工有限公司;氮化铝(AlN,粒径 4μm),工业品,安徽省合肥健坤化工有限公司;氮化铝(n-AlN,纳米级),合肥开尔纳米有限公司;二氧化硅(SiO₂,粒径 4μm),广州市从化中川石英砂厂;硅烷偶联剂(KH560),工业品,南京曙光化工集团有限公司。

1.2 复合材料的制备

填料的表面处理:先将填料分散在 KH560 的乙醇水溶液中,35℃水浴下充分搅拌,经过抽滤、干燥、粉碎、过筛、封存。经过表面处理的 SiO₂ 和 AlN 分别记为 SiO₂(KH560)和 AlN(KH560)。

AlN/CE 复合材料的制备:按配方(表 1)将一定质量的 CE 固体粉末加热到 150℃,保温搅拌直至得到澄清的液体。然后,在恒定的温度下将 AlN 加入到熔融的 CE 中形成混合物,保温 40min。将所得的混合物倒入预热的金属模具中。而后将模具置于平板硫化机上,按照 170℃/1h+200℃/2h 固化,压制压力为 10MPa。固化结束后,将复合材料自然冷却、脱模,烘箱中于 220℃后处理 4h,最终得到 CE 复合材料,记为 AlN_x/CE,其中 *x* 为 AlN 的质量分数。

表 1 AlN/CE 复合材料的配方

Table 1 Formulations of AlN/CE composites

Sample	Mass/g		Volume fraction of AlN/%
	CE	AlN	
AlN10/CE	90	10	2.73
AlN15/CE	85	15	5.98
AlN20/CE	80	20	8.27
AlN30/CE	70	30	13.4
AlN45/CE	55	45	25.3
AlN50/CE	50	50	26.5
AlN60/CE	40	60	35.1
AlN70/CE	30	70	45.7
n-AlN10/CE	90	10	2.73
n-AlN20/CE	80	20	8.27
n-AlN30/CE	70	30	13.4

混合粒径 n-AlN/CE 复合材料的制备:将一定质量的 CE 固体粉末加热到 150℃,保温搅拌直到得到澄清的液体。然后,在恒定的温度下将一定量的 n-AlN 和 AlN(总填料体积分数为 13.4%)加入到熔融的 CE 中形成混合物,保温 40min,然后模压、冷却、脱模、后处理。模压和后处理方法同 AlN/CE 复合材料,所得

复合材料记为 n-AlN_v/CE,其中 *v* 为 n-AlN 的体积分数。表 2 是混合粒径 n-AlN/CE 复合材料的配方。

表 2 混合粒径 n-AlN/CE 复合材料的配方

Table 2 Formulations of n-AlN/CE with different sizes composites

Sample	Mass/g			Volume fraction of n-AlN/%
	CE	AlN	n-AlN	
n-AlN0/CE	70	30	0	0
n-AlN3.35/CE	70	22.5	7.5	3.35
n-AlN6.70/CE	70	15	15	6.70
n-AlN13.4/CE	70	0	30	13.4

AlN-SiO₂/CE 的制备:以 AlN 和 SiO₂ 为混合填料,CE 为基体制备了三元复合材料,其制备过程与制备 AlN/CE 复合材料一样,但此时的填料是以一定比例的 AlN 和 SiO₂ 组成的复合填料,并且填料包括 AlN,SiO₂,AlN(KH560)和 SiO₂(KH560)。未经过表面处理的 CE 复合材料标记为 AlN-SiO₂_y/CE,其中 *y* 为 AlN 与 SiO₂ 的质量之和占总质量的比例。相应地,填料经过表面处理的 CE 复合材料标记为 AlN(KH560)-SiO₂(KH560)_y/CE。表 3 是三元复合材料的配方。

表 3 AlN-SiO₂/CE 复合材料的配方

Table 3 Formulations of AlN-SiO₂/CE composites

Sample	Mass/g			Volume fraction of filler/%
	CE	AlN	SiO ₂	
AlN-SiO ₂ 15/CE	85	11.25	3.75	6.23
AlN-SiO ₂ 30/CE	70	22.5	7.5	13.9
AlN-SiO ₂ 50/CE	50	37.5	12.5	27.3
AlN-SiO ₂ 60/CE	40	45.0	15.0	36.0
AlN-SiO ₂ 70/CE	30	52.5	17.5	46.8
AlN(KH560)-SiO ₂ (KH560)15/CE	85	11.25	3.75	6.23
AlN(KH560)-SiO ₂ (KH560)30/CE	70	22.5	7.5	13.9
AlN(KH560)-SiO ₂ (KH560)50/CE	50	37.5	12.5	27.3
AlN(KH560)-SiO ₂ (KH560)60/CE	40	45.0	15.0	36.0
AlN(KH560)-SiO ₂ (KH560)70/CE	30	52.5	17.5	46.8

1.3 分析测试

凝胶时间:采用铁板法。温度以铁板上凹面温度为准,以试样刚熔融时为计时起点,试样刚好拉不出丝为计时终点。

导热性能:用 DRP-II 型导热系数测试仪测试材料的导热系数。将试样裁成正方形样品,并将上下表面用砂纸打磨光滑。

介电性能:将材料加工成直径为(10±1)mm 的标准试样,并量取每个试样的厚度,使用 Novocontrol

Concept 80 型宽频介电频谱仪测试室温下在 $10 \sim 10^6$ Hz 频率范围内试样的 ϵ 和 $\tan\delta$ 。

2 结果与讨论

2.1 填料对氰酸酯树脂体系固化行为的影响

图 1 是不同填料体积分数 ($0\% \sim 30\%$) 下, n-AlN/CE 与 AlN/CE 凝胶时间的比较 (150°C)。可以看出, 无论 n-AlN 还是 AlN 均能显著降低树脂的凝胶时间, 而且在相同填料含量下, n-AlN/CE 的凝胶时间远低于 AlN/CE。前者的凝胶时间约为后者的 40%, 这是因为 n-AlN 的粒子半径比较小, 比表面积大, 粒子表面缺陷多, 活性相对较大, 对 CE 的凝胶有显著的促进作用。随着 n-AlN 含量的进一步增加, n-AlN 对树脂凝胶的促进效果进一步增强。

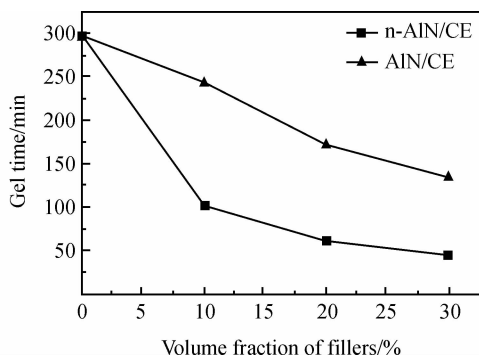


图 1 n-AlN/CE 与 AlN/CE 体系的凝胶时间与填料含量的关系曲线 (150°C)

Fig. 1 The gel time as a function of filler content at 150°C for n-AlN/CE and AlN/CE system

图 2 是 AlN30/CE 和 n-AlN30/CE 在不同温度下的凝胶时间, 可以看出, 随着温度的增加, 各体系的凝胶时间明显缩短。而在相同温度下, n-AlN30/CE 的凝胶时间要远低于 AlN30/CE, 当温度为 170°C 时, 前者约为后者的六分之一。这也说明了 n-AlN 对 CE 固化

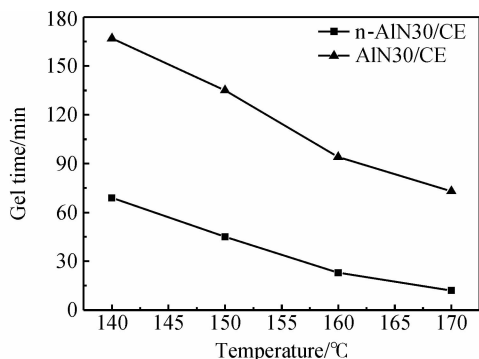


图 2 n-AlN30/CE 与 AlN30/CE 体系的凝胶时间-温度曲线

Fig. 2 The gel time of n-AlN30/CE and AlN30/CE system as a function of temperature

的催化作用要高于 AlN。

2.2 填料对 AlN/CE 复合材料导热性能的影响

将 n-AlN 和 AlN 以不同的配比添加到熔融 CE 中, 通过与制备 AlN/CE 复合材料相似的制备工艺, 并保持总填料体积分数 (13.4%) 不变, 得到了混合粒径的 n-AlN/CE 复合材料。图 3 给出了混合粒径的 n-AlN/CE 复合材料的导热系数。可以发现, n-AlN 体积分数为 6.7% 时, 复合材料的 λ 值符合加和定律。而 n-AlN 体积分数为 3.35% 时, 复合材料的 λ 值远高于 n-AlN13.4/CE 和 n-AlN0/CE 的 λ 值。这是因为 n-AlN 粒径很小, 易于充满填料间的空隙, 使填料之间的堆砌更加紧密, 从而减少了复合材料的热阻, 有利于形成良好的导热网络^[13,14], 热流更容易从高导热的 AlN 填料上通过。而当 n-AlN 体积分数为 3.35% 时, 填料之间的堆砌最为紧密, 所以, 此时复合材料的 λ 值高于加和定律得出的值。

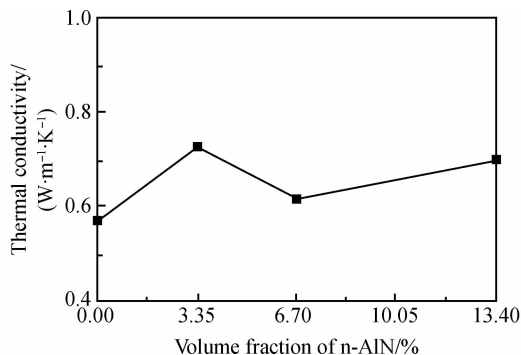


图 3 微纳混合粒径 n-AlN/CE 复合材料的导热系数

Fig. 3 Dependence of thermal conductivity of n-AlN/CE composites on the volume fraction of n-AlN

2.3 氰酸酯树脂基复合材料的介电性能

介电性能是电子封装材料最重要的性能指标之一。聚合物在外场(电、力、温度等)作用下, 可以产生极化现象。在外电场作用下, 由于分子极化将引起电能的贮存和损耗, 对基体而言, 低介电常数和低介电损耗角正切值是高性能电子封装材料必备的关键性能。

2.3.1 填料对复合材料介电常数的影响

图 4 给出了三种复合材料的 ϵ 与填料体积分数之间的关系。可以看出: ①所有复合材料的 ϵ 随着填料含量的增加明显增加, 这是因为无论是 AlN 还是 SiO_2 , 它们的 ϵ 均高于 CE 基体的 ϵ 值; ②在整个填料含量变化的范围内, 当三种复合材料的填料体积分数相同时, AlN/CE 复合材料的 ϵ 要比其他两种三元复合材料的 ϵ 高。假设复合材料具有相同的填料含量, 则 AlN 在三元复合材料中的含量低于在二元复合材料中的含量。由于 AlN 的 ϵ ($\epsilon \approx 8.8$) 要比 SiO_2 的

ϵ ($\epsilon \approx 4.2$) 高得多, 所以三元复合材料的 ϵ 低于二元复合材料的 ϵ 值; ③两种三元复合材料的 ϵ 的高低都与填料的含量有关。即当填料体积分数在 30% 以下时, $\text{AlN}(\text{KH560})\text{-SiO}_2(\text{KH560})/\text{CE}$ 的 ϵ 略高于 $\text{AlN-SiO}_2/\text{CE}$ 复合材料的 ϵ 相应值, 而当填料体积分数高于 30% 时, 前者明显低于后者。填料的表面处理有助于减少复合材料的极化, 从而减少复合材料的 ϵ , 这种作用在填料含量较高的时候较为明显。

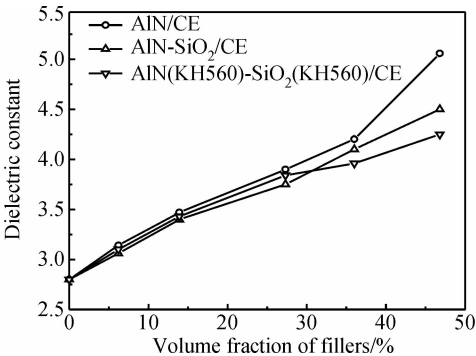


图 4 复合材料的介电常数与填料含量的关系曲线
Fig. 4 Dielectric constant of the composites with different filler contents

2.3.2 填料对复合材料介电损耗的影响

图 5(a) 为 $\text{AlN-SiO}_2/\text{CE}$ 复合材料在不同频率下

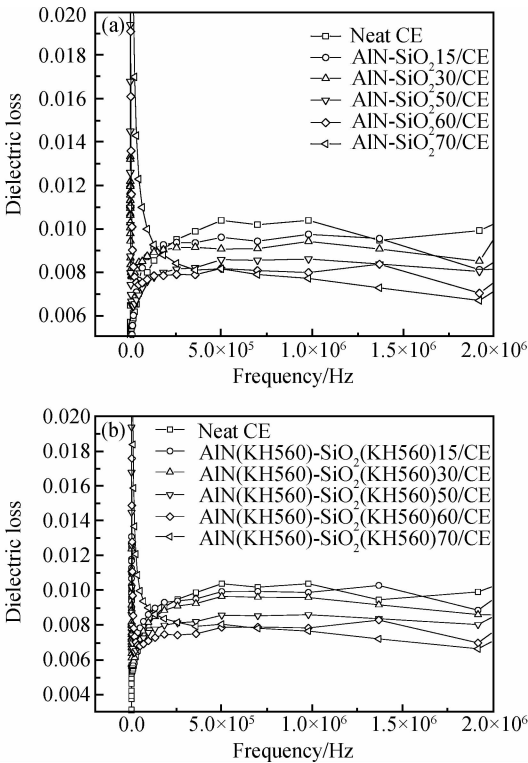


图 5 复合材料在不同频率下的介电损耗
(a) $\text{AlN-SiO}_2/\text{CE}$; (b) $\text{AlN}(\text{KH560})\text{-SiO}_2(\text{KH560})/\text{CE}$
Fig. 5 Dependence of dielectric loss on frequency
(a) $\text{AlN-SiO}_2/\text{CE}$; (b) $\text{AlN}(\text{KH560})\text{-SiO}_2(\text{KH560})/\text{CE}$

的介电损耗曲线。

可以看出, 所有 $\text{AlN-SiO}_2/\text{CE}$ 复合材料均保持低的介电损耗 (在 10^{-3} 数量级), 并保持相对稳定, 这有利于减少信号在传输过程中的衰减。同时还可以发现, 随着 AlN 和 SiO_2 含量的不断增加, $\text{AlN-SiO}_2/\text{CE}$ 复合材料的介电损耗也不断下降。这种变化并不难理解, 通过一般的加和法则可以解释。 AlN 和 SiO_2 的介电损耗要远低于 CE 树脂, 所以 $\text{AlN-SiO}_2/\text{CE}$ 复合材料的介电损耗会低于 CE 树脂, 并且随着填料含量的不断增加而下降。图 5(b) 是 $\text{AlN}(\text{KH560})\text{-SiO}_2(\text{KH560})/\text{CE}$ 复合材料在不同频率下的介电损耗曲线, 复合材料介电损耗与填料含量的关系表现出与图 5(a) 相同的规律。

为了探究填料经过表面改性之后对复合材料介电损耗的影响, 选取各配方在 1.0M 下的介电损耗进行比较, 并绘制了散点图 (图 6)。可以看出当填料含量相同时, $\text{AlN-SiO}_2/\text{CE}$ 复合材料的介电损耗与 $\text{AlN}(\text{KH560})\text{-SiO}_2(\text{KH560})/\text{CE}$ 相近, 说明填料表面改性对复合材料介电损耗的影响不明显。

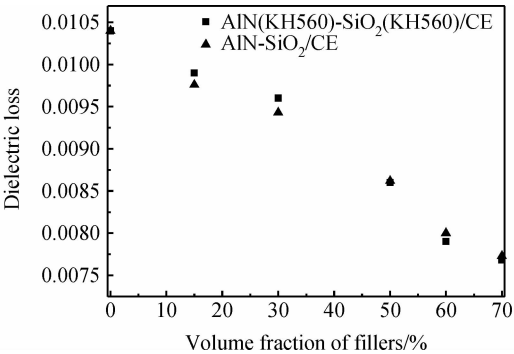


图 6 $\text{AlN-SiO}_2/\text{CE}$ 和 $\text{AlN}(\text{KH560})\text{-SiO}_2(\text{KH560})/\text{CE}$ 复合材料 1MHz 下的介电损耗与填料含量的关系曲线
Fig. 6 Dependence of dielectric loss of $\text{AlN-SiO}_2/\text{CE}$ and $\text{AlN}(\text{KH560})\text{-SiO}_2(\text{KH560})/\text{CE}$ composites at 1MHz on the filler content

3 结论

- (1) 随着 AlN 含量的增加, AlN/CE 的凝胶时间不断降低。与 AlN 相比, $n\text{-AlN}$ 对 CE 固化的促进作用更为明显。
- (2) 用 $n\text{-AlN}$ 和 AlN 混合填充 CE , 不同粒径的 AlN 可以形成紧密堆砌而提高热导率 λ 。
- (3) CE 基复合材料的介电常数 ϵ 随着填料含量的增加而升高。在相同填料含量下, $\text{AlN-SiO}_2/\text{CE}$ 复合材料的 ϵ 要比 AlN/CE 复合材料的 ϵ 低。 $\text{AlN-SiO}_2/$

CE 复合材料的介电损耗依赖于填料的含量,随着填料含量的增加,AlN-SiO₂/CE 复合材料的介电损耗不断降低,但是填料的表面处理对复合材料的介电损耗影响并不明显。

参考文献

- [1] 祝大同. 覆铜板用新型材料的发展(一)[J]. 印制电路信息, 2001,(12):7-11.
- [2] 王严杰, 张续柱, 肖忠良, 等. 高频低介电常数改性环氧树脂覆铜板的研制[J]. 工程塑料应用, 2002,30(4):35-37.
WANG Yan-jie, ZHANG Xu-zhu, XIAO Zhong-liang, et al. Development of copper clad based on modified epoxy resin with high frequency and low dielectric constant[J]. Engineering Plastics Application, 2002,30(4):35-37.
- [3] 李晓云, 张之圣, 曹俊峰. 环氧树脂在电子封装中的应用及发展方向[J]. 电子元件与材料, 2003,22(2):36-37.
LI Xiao-yun, ZHANG Zhi-sheng, CAO Jun-feng. The application of epoxy resin to the electronic encapsulation[J]. Electronic Components & Materials, 2003,22(2):36-37.
- [4] HAMERTON I, HAY J N. Recent developments in the chemistry of cyanate esters[J]. Polymer International, 1998,47(4):465-473.
- [5] 颜红侠, 梁国正, 马晓燕, 等. 氰酸酯树脂的增韧改性研究进展[J]. 材料导报, 2004,18(11):57-60.
YAN Hong-xia, LIANG Guo-zheng, MA Xiao-yan, et al. Recent developments in the toughening of cyanate-ester polymers[J]. Materials Review, 2004,18(11):57-60.
- [6] HUANG P Z, GU A J, LIANG G Z, et al. Curing behavior and dielectric properties of hyperbranched poly(phenylene oxide)/cyanate ester resins[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011,121(4):2113-2122.
- [7] GOERTZEN W K, KESSLER M R. Dynamic mechanical analysis of fumed silica/cyanate ester nanocomposites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2008,39(5):761-768.
- [8] GAO Y W, GU A J, JIAO Y C, et al. High-performance hexagonal boron nitride/bismaleimide composites with high thermal

conductivity, low coefficient of thermal expansion, and low dielectric loss[J]. Polymer for Advanced Technologies, 2012,23(5):919-928.

- [9] KUME S, YAMADA I, WATARI K, et al. High-thermal-conductivity AlN filler for polymer/ceramics composites[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2009,92(S1):153-156.
- [10] XIONG J W, ZHENG Z, QIN X M, et al. The thermal and mechanical properties of a polyurethane/multi-walled carbon nanotube composite[J]. Carbon, 2006,44(13):2701-2708.
- [11] PONG Z, KONG L X, LI S D. Dynamic mechanical analysis of polyvinylalcohol/silica nanocomposite[J]. Synthetic Metals, 2005,152(1-3):25-28.
- [12] 秦明礼, 曲选辉, 黄栋生, 等. 氮化铝(AlN)陶瓷的特性、制备及应用[J]. 陶瓷工程, 2000,(4):39-42.
QIN Ming-li, QU Xuan-hui, HUANG Dong-sheng, et al. Properties, fabrication and application of aluminum nitride(AlN) ceramics[J]. Ceramics Engineering, 2000,(4):39-42.
- [13] 周文英, 齐暑华, 涂春潮, 等. 混杂填料填充导热硅橡胶性能研究[J]. 材料工程, 2006,(8):15-19.
ZHOU Wen-ying, QI Shu-hua, TU Chun-chao, et al. Properties of heat conductive silicone rubber filled with hybrid fillers[J]. Journal of Materials Engineering, 2006,(8):15-19.
- [14] 林晓丹, 曾幸荣, 张金柱, 等. 不同粒径氧化镁对 ABS 导热塑料热导率的影响[J]. 中国塑料, 2006,20(4):91-94.
LIN Xiao-dan, ZENG Xing-rong, ZHANG Jin-zhu, et al. Effect of MgO particles with different size on thermal conductivity of thermally conductive ABS plastics[J]. China Plastics, 2006,20(4):91-94.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51173123);江苏省高校自然科学基金研究重大项目资助(11KJA430001);苏州市应用基础研究计划资助(SYG201141);江苏省博士后科研计划资助(1101041C)

收稿日期:2011-11-22;**修订日期:**2012-10-22

作者简介:薛洁(1976-),女,博士后,从事聚合物基复合材料方面研究工作,联系地址:苏州大学独墅湖校区二期云轩楼 2205(215123), E-mail:xuejie@suda.edu.cn

《材料工程》投稿须知

一、征稿范围

《材料工程》为月刊,在国内外公开发行人,是北京大学图书馆出版的《中文核心期刊要览》和科技引文统计源(核心)收录期刊,为中国科学引文数据库源期刊以及中国学术期刊(光盘版)等机构入编期刊。美国《工程索引》(EI Compendex)、剑桥科学文摘(CSA)、美国化学文摘(CA)和日本科学技术数据库(JST)等多家国外权威检索系统收录。本刊主要刊登新材料、新工艺、新技术在工程化过程中的最新研究成果。

二、投稿约定

- 1) 本刊接受科研论文、综述性文章及快报等方式的论文。
- 2) 本刊网上投稿系统已建成,网址为 <http://jme.biam.ac.cn>
- 3) 本刊暂不收取审稿费,对刊登的稿件收取发表费,在邮寄录用通知时,通知作者交付发表费。论文发表后,支付相应稿酬(包括提供给各检索机构的稿酬),并赠送当期杂志。