

微系统用高导热绝缘相变材料的制备与性能研究

严英占¹, 彭志龙¹, 陈显才², 王执乾³, 范晋锋³, 吴点宇³

¹中国电子科技集团公司信息科学研究院, 北京

²中国电子科技集团公司第二十九研究所, 四川 成都

³中国电子科技集团公司第三十三研究所, 山西 太原

收稿日期: 2023年12月7日; 录用日期: 2024年1月26日; 发布日期: 2024年2月5日

摘要

针对微系统发热量的热流密度已超过 $5 \times 10^5 \text{ W/m}^2$, 造成功率芯片热流密度大、阵列芯片间温度差异大、温度波动大等问题, 本文采用低温冷冻法在多孔氮化铝中填充正二十二烷制备复合相变材料。DSC测试表明相变温度在 54°C 左右, 相变潜热在 178 J/g 左右, 具有较高的相变温度、相变潜热, 可以为微系统电子元器件的整体散热提供解决方案。

关键词

高导热, 绝缘, 复合相变材料

Preparation and Properties Study of High Thermal Conductivity Insulating Phase Change Materials for Microsystems

Yingzhan Yan¹, Zhilong Peng¹, Xiancai Chen², Zhiqian Wang³, Jinfeng Fan³, Dianyu Wu³

¹Information Science Academy of China Electronics Technology Group Corporation, Beijing

²The 29th Research Institute of China Electronics Technology Group Corporation, Chengdu Sichuan

³The 33rd Research Institute of China Electronics Technology Group Corporation, Taiyuan Shanxi

Received: Dec. 7th, 2023; accepted: Jan. 26th, 2024; published: Feb. 5th, 2024

Abstract

Since the heat flux of the microsystem has exceeded $5 \times 10^5 \text{ W/m}^2$, in order to solve the problems of

文章引用: 严英占, 彭志龙, 陈显才, 王执乾, 范晋锋, 吴点宇. 微系统用高导热绝缘相变材料的制备与性能研究[J]. 物理化学进展, 2024, 13(1): 35-40. DOI: 10.12677/japc.2024.131005

high heat flux of the microsystem power chip, large temperature fluctuation and large temperature difference between the array chips, this paper adopts the cryogenic freezing method and fills n-docosane with porous aluminum nitride to prepare composite phase change materials. The DSC test shows that the phase transition temperature is about 54°C, and the latent heat of phase transition is about 178 J/g, which has a high phase transition temperature and latent heat, and can provide a solution for the overall heat dissipation of the electronic components of the microsystem.

Keywords

High Thermal Conductivity, Insulation, Composite Phase Change Material

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

微系统是集成了微电子、光电子、微机电系统(MEMS)、架构、算法五大基础要素,采用系统设计思想和方法,集成传感、通信、处理、执行、微能源五个功能单元的多种功能微装置。随着先进制造技术朝着小型化、轻型化、集成化、通用化、综合化方向发展,微系统集成度不断增加,尺寸也不断缩小,高度集成的微系统技术对信息系统的通信、传感、处理和执行产生了很大影响,总热耗面临指数上升。微系统电子器件的可靠性对温度十分敏感,器件温度在 70°C~80°C 水平上温度每升高 2°C,可靠性下降 10%。微系统的发热量的热流密度已超过 $5 \times 10^5 \text{ W/m}^2$,新的散热结构设计需要考虑散热能力达到 $1 \times 10^6 \text{ w/m}^2$ 量级,而表面温度却要求低于 120°C。如何在微米/纳米尺度上实现微系统的高效热管理技术已成为微系统技术需要突破的一大关键瓶颈[1] [2] [3]。

相变材料具有单位体积储热密度大、相变过程温度变化范围窄、能量转换过程温度比较稳定等优点而备受关注。正二十二烷因其储热密度高、不易挥发、来源广泛和无过冷析出等优势成为低温(<100°C)储热中常用的相变材料。本文提出了一种基于微系统发热芯片热传导的自适应散热材料,通过在发热器件部位集成相变材料,该材料具有储热能力强、散热能力强、温度控制精确、时间尺度上的温度均匀性好等优点,可以显著提高发热芯片的稳定性,适用于电子芯片、功率器件或其他设备的热管理使用[4] [5] [6]。

文中介绍了氮化铝陶瓷/正二十二烷复合相变材料的制备方法与性能研究,可以为微系统散热提供一种新材料。

2. 试验部分

2.1. 试剂与材料

正二十二烷(纯度: 99.0%、厂家: 广州中佳); 二甲基硅油(纯度: 99%、厂家: 齐民化工); 双组份加成型液体硅橡胶(纯度: 99.0%、厂家: 佛山标美); 导热氮化铝粉(纯度: 99.9%、厂家: 广州方达); 硅烷偶联剂(厂家: 南京轩浩); 羧甲基纤维素钠(天津恒兴化学试剂有限公司); 无水乙醇(分析纯, 上海吉至化学试剂); 丙三醇(分析纯, 上海吉至化学试剂)。

2.2. 多孔氮化铝陶瓷制备

以微米级 ALN 为原料, 无水乙醇为溶剂, 质量分数为 0.3%的羧甲基纤维素钠为分散剂, 加入滴丙

三醇作为消泡剂，通过三辊研磨机湿法混合 10~12 h，形成浆料，将浆料注入量筒中静置 5~6 h 至浆料不发生分层，然后注入冰箱中的模具冷冻(-50℃, 10~12 h)，然后放在马弗炉中烧结(升温速率为 10℃/min)，保温 2~3 h，随炉温冷却后至室温。

2.3. 氧化铝陶瓷/正二十二烷复合相变材料的制备

将相变温度为 55℃的正二十二烷通过加热融化后，并搅拌 20 min 至均匀，将多孔氧化铝基体，在真空状态下浸渍于融化后的正二十二烷中，浸渍 10~15 min，浸渍完成后，然后将试样放入电加热等温烘箱中进行烘干，得到氧化铝陶瓷/正二十二烷复合相变材料。

2.4. 表征方法

采用差示扫描量热仪测定样品的相变温度和相变潜热，测定条件为氮气气氛；采用扫描电子显微镜表征样品的微观形貌；采用 KZT 型工频耐压试验仪测量样品的击穿电压强度；采用 Hotdisk 导热系数测定仪测量样品的导热性能；采用热重仪测量样品的质量损失性能。

3. 结果与讨论

3.1. 氧化铝陶瓷/正二十二烷复合相变材料微观形貌

多孔氧化铝陶瓷在正二十二烷中重复浸渍 3 次后得到了大孔隙、高比表面积和高储能性能的复合相变材料。分析得出，以多孔氧化铝微米尺度的分层孔道为基础，借助微孔结构的微观结构，形成在微孔中的表面张力，实现对正二十二烷的有效吸收，并通过与 AlN 的表面吸附作用，实现对正二十二烷的有效约束，从而实现对正二十二烷分子链的有效调控。影响了正二十二烷分子链在复合过程中的自由运动，从而导致正二十二烷在孔道内堵塞。

图 1 为样品显微镜照片，可以看出，样品形成了定向连续排列且孔洞结构为独立的孔结构，孔径约为 130~160 μm，层厚度约为 50 μm，冷冻过程中，在温差的作用下冰晶定向连续生长，氧化铝颗粒被定向生长的冰晶排挤呈定向排列，干燥后冰晶生华，最终在材料内部形成复杂的多孔层状结构。

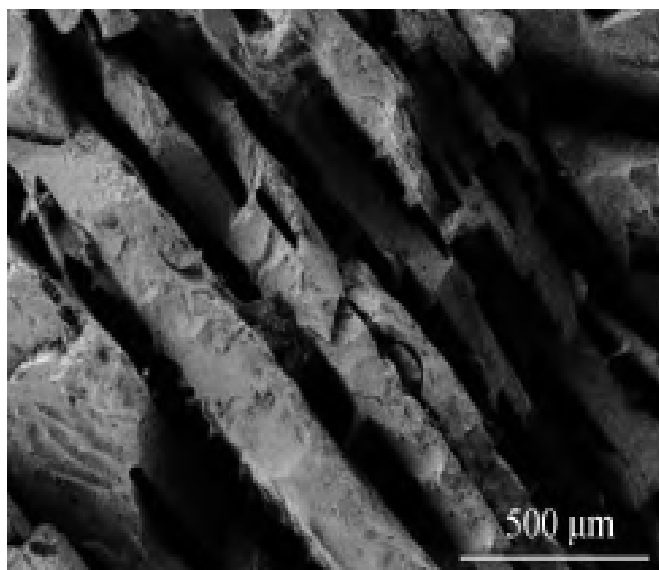


Figure 1. Microelectron micrograph
图 1. 显微镜照片

3.2. 氮化铝陶瓷/正二十二烷复合相变材料性能表征

图 2 为氮化铝陶瓷/正二十二烷复合相变材料的 DSC 曲线，横坐标为相变复合材料的温度，纵坐标为热流，并计算出相变复合材料的相变温度和相变潜热。由图可知，相变峰为复合材料固液晶型熔化过程相变峰。复合材料熔融温度为 54.8℃，相变潜热为 178 J/g，基本保留了正二十二烷的储热性能，说明相变复合材料热性能优异。

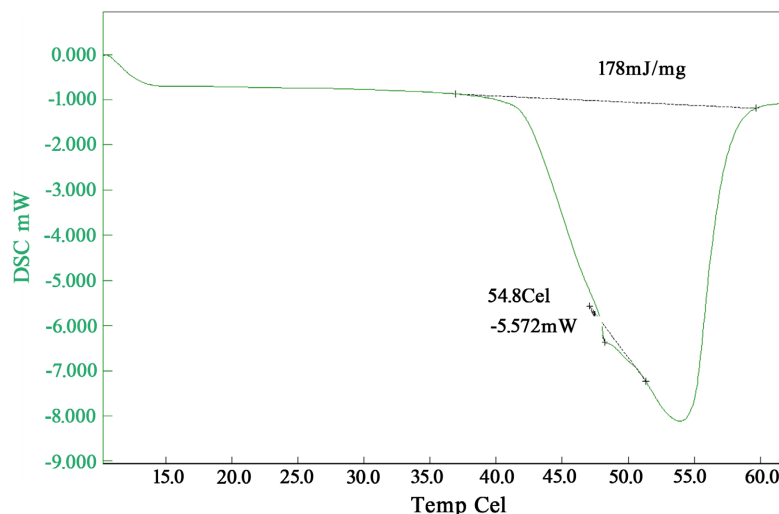
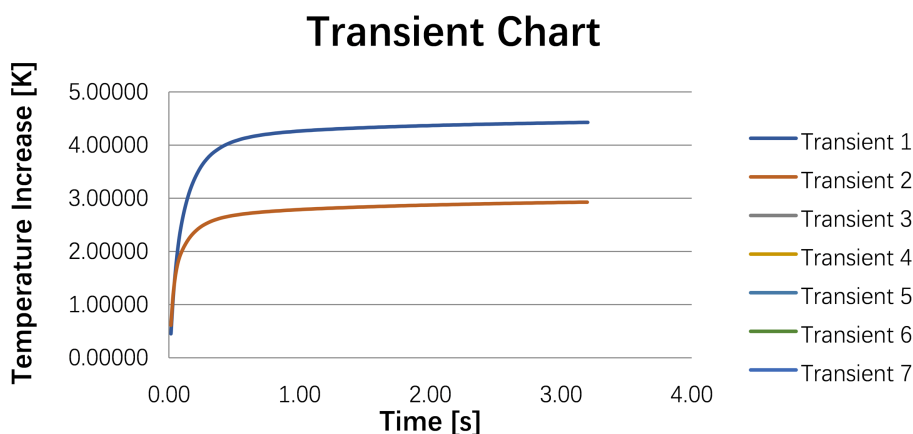


Figure 2. DSC curve of phase change composite material

图 2. 相变复合材料 DSC 曲线图

图 3 为正二十二烷与氮化铝陶瓷/正二十二烷复合相变材料的热性能测试曲线图，在复合相变材料中正二十二烷的负载量较高，基体孔道内除了部分限制的正二十二烷分子链外，还有许多游离的正二十二烷分子链，表现出某种程度的结晶性能；低温干燥法制备的样品的相变潜热较大，具有复杂的分级多孔结构，可以在内部形成分级热传递网络结构，实现高效传热，显著提升其导热性能。复合相变材料在室温下的热导率为 4.622 W/m·K，是正二十二烷(0.22 W/m·K)热导率的 20 倍。

file	Temperature	Th. Conductivity	Th. Diffusivity	Spec. Heat
正二十二烷.hotb	25.0 °C	0.224 W/mK	0.158 mm ² /s	1.4114 MJ/m ³ K
氮化铝陶瓷/正二十二烷复合相变材料.hotb	24.8 °C	4.622 W/mK	4.139 mm ² /s	1.1166 MJ/m ³ K



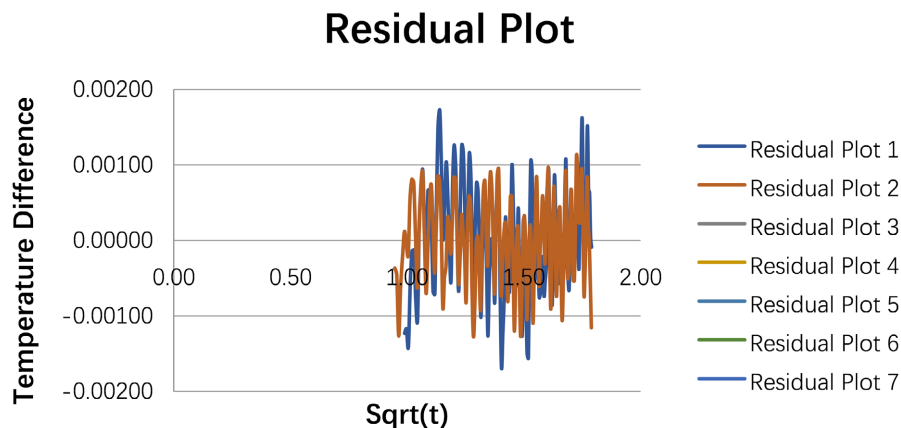


Figure 3. Thermal performance test curve of composite phase change materials
图 3. 复合相变材料的热性能测试曲线图

进一步使用 KZT 型工频耐压试验仪测试复合相变材料的电绝缘特性, 其击穿电压强度达到 6000 V/mm, 表明制备的导热相变材料具有较高的击穿电压, 适用于微系统电子元件电气绝缘的要求。

为了进一步探讨复合相变材料的包装安全性, 在 30℃至 70℃下进行了 200 次加热和冷却循环试验, 并计算了循环试验后样品的质量损失率。从外观看, 在整个热循环过程中复合相变材料表面没有出现裂纹, 也没有观察到液体从材料表面溢出。这归因于复合材料具有复杂的分级多孔结构, 以及复杂孔的毛细管作用和表面张力, 多孔材料可以保护熔融的正二十二烷并阻止相变材料从固体渗漏到液体的现象。

图 4 为复合相变材料的质量损失率随循环次数变化的关系曲线。经 200 次加热冷却循环后, 复合相变材料质量损失约为 5.6%, 说明多孔氮化铝基体具有优异的吸附能力, 能有效抑制正二十二烷在固-液相变过程中的泄露。

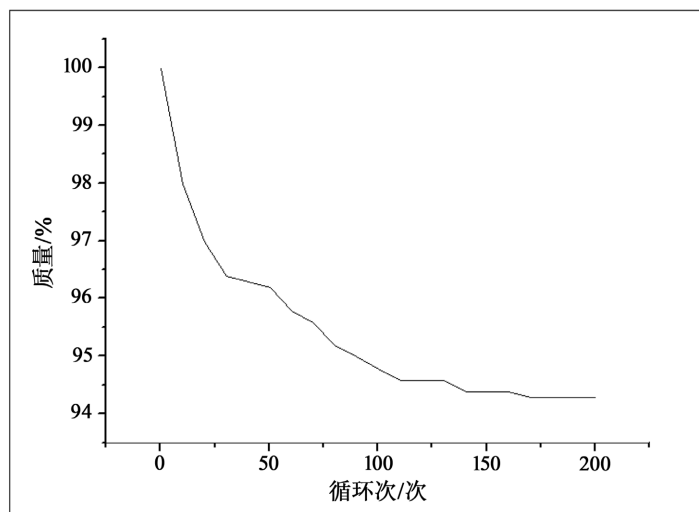


Figure 4. Relationship curve between mass loss and cycle number of composite phase change materials
图 4. 复合相变材料质量损失与循环次数的关系曲线

4. 结论

本文通过低温冷冻法成功制备了氮化铝陶瓷/正二十二烷复合相变材料, 正二十二烷填充于多孔氮化

铝微孔结构中, 采用差示扫描量热仪、工频耐压试验仪、热性能测试仪等对材料进行综合性能分析, 得出相变材料不仅具有优异的储热性能, 同时具有较高的导热、耐电压特性。

复合相变材料安装于微系统电子元器件发热部位, 当电子元器件温度过高时, 复合相变材料发生相变变软, 利用正二十二烷的相变特性、氮化铝的高导热特性, 有效吸收电子元器件的热量, 为电子元器件科学降温, 同时起到电子绝缘效果, 不会造成电子元器件的短路, 进而提升电子元器件的安全性与可靠性。

参考文献

- [1] 何天白. 功能高分子与新技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [2] 余怀强, 等. 微系统热管理技术的新发展[J]. 压电与声光, 2018(6): 40-46.
- [3] Cheng, Y.F., Yang, W.B., Wei, X., *et al.* (2013) Study on Preparation and Properties of Thermally Conductive and Insulating PA Composites. *Journal of Functional Materials*, **44**, 748-751.
- [4] Biswas, D.R. (2003) Thermal Energy Storage Using Sodium Sulfate Decahydrate and Water. *Solar Energy*, **19**, 99-100. [https://doi.org/10.1016/0038-092X\(77\)90094-9](https://doi.org/10.1016/0038-092X(77)90094-9)
- [5] Wang, Z.J., Zhang, J., Xu, S.H., *et al.* (2007) 1D Partially Oxidized Porous Silicon Photonic Crystal Reflector for Mid-Infrared Application. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **40**, 4482-4484. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/15/016>
- [6] 王韬, 安春全, 王杰军, 等. 一种基于微流道散热器的自适应散热微系统[J]. 电子元件与材料, 2020, 39(6): 55-60.