



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108102579 B

(45)授权公告日 2020.04.21

(21)申请号 201711427827.0

(22)申请日 2017.12.26

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108102579 A

(43)申请公布日 2018.06.01

(73)专利权人 昆明贵金属研究所
地址 650106 云南省昆明市五华区科技路
988号(昆明贵金属研究所)

(72)发明人 李俊鹏 王成 陈家林 李文琳
刘继松 黄宇宽 古天鹏 王珂
冯清福

(74)专利代理机构 昆明今威专利商标代理有限
公司 53115
代理人 赛晓刚

(51)Int.Cl.

C09J 9/02(2006.01)

C09J 183/04(2006.01)

C09J 163/00(2006.01)

C09J 11/04(2006.01)

审查员 余子敬

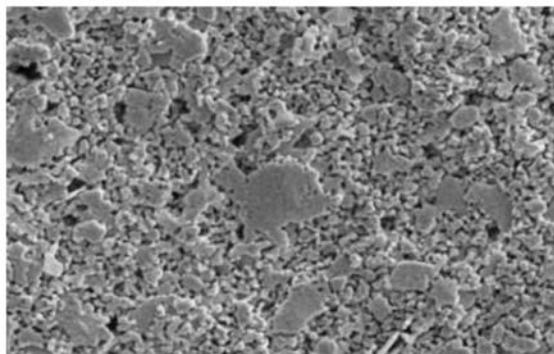
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种高导热导电胶的制备方法及应用

(57)摘要

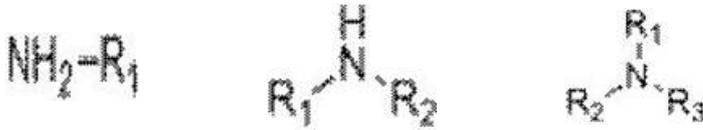
本发明公开了一种高导热导电胶的制备方法及应用,满足高频、高热、高密度电子芯片与热沉之间的传热,提高大功率电子元器件服役的可靠稳定性。本发明所述的一种高导热导电胶所用的导电填料为:片状银粉及有机银络合物热还原出的纳米银,该导电导热胶由质量百分含量如下的各原料组成:65~75wt%的片状银粉,13~22wt%有机银络合物,12~18wt%有机载体。本发明采用有机银络合物溶液,实现了对浆料粘度的有效调控,减少片银作为“框架”引起的微观界面缺陷,提高了声子传输效率,构筑更为高效的导热通路;另一方面加热固化时,有机银络合物发生原位还原烧结的同时树脂受热发生固化,可以实现与基板和芯片有效链接,构建高热传导结构。



1. 一种高导热导电胶,其特征在于,由质量百分含量如下的各原料组成:65~75wt%的片状银粉,13~22wt%有机银络合物,12~18wt%有机载体;将有机载体和片状银粉使用双行星搅拌机预混合成浆,将预混初浆使用三辊研磨机研磨分散,直到浆料细度小于7 μm 即可,最后减压脱泡即得到一种高导热导电胶;

该导电胶的导电导热相为金属银,其中银粉的来源除了片状银粉的加入外,还包括有机银络合物热还原出的纳米银,所述片状银粉的振实密度4.6~5.9g/cm³,平均粒径5.1~6.8 μm ,比表面积1.1~2.0m²/g;

所述的有机银络合物为不同银源与有机胺搭配具有热敏还原特性的活性银颗粒释放体,其中所述有机银络合物可以用分子式:[A]_nAg_mX表示,A为有机胺,分子式H₂N-R₁、NH-R₁R₂、N-R₁R₂R₃,如下结构:



式中,R₁、R₂、R₃基为满足(1)或(2)的条件的取代基,

(1) 当R₁、R₂、R₃基的碳原子数在1至5之间,为具有直链或者支链结构的脂肪族烷基或脂环族烷基、或者含有伯氨基或仲氨基取代的烷基所组成的取代基团、或者含有羟基或醚取代的烷基所组成的取代基团;

(2) 当R₁、R₂、R₃基的碳原子数在5以上,为具直链或者支链结构的脂肪族或脂环族烷基、芳基或芳烷基,或者含有伯氨基或仲氨基取代的烷基、芳基或芳烷基所组成的取代基团或含有羟基或醚取代的烷基、芳基或芳烷基所组成的取代基团。

2. 根据权利要求1所述的一种高导热导电胶,其特征在于:[A]_nAg_mX式中n为1~4的整数,m为1~3的整数,有机银盐与有机胺的摩尔比1:2~1:8。

3. 根据权利要求2所述的一种高导热导电胶,其特征在于,有机银盐Ag_mX为草酸银、磷酸银、乳酸银、柠檬酸银、四氟硼酸银、乙酰丙酮银的一种或者多种。

4. 根据权利要求1所述的一种高导热导电胶,其特征在于:有机银络合物的制备如下:将有机银盐和有机胺混合加入到有机溶剂中,通过磁力搅拌溶解形成有机银络合物溶液,

有机载体的制备包括如下:

将改性树脂溶于溶剂中,恒温65~75℃水浴搅拌2~3h,待溶解完全后,依次添加固化剂,高转速下分散1~2h,辅之超声分散40~70min,得分散均匀的有机载体。

5. 根据权利要求4所述的一种高导热导电胶,其特征在于,所述改性树脂为超支化聚合物改性得到的酚醛环氧树脂、有机硅树脂,所述的超支化聚合物为AB₂型超支化聚酯,其单体中同时包含羧基、羟基两个官能团,两者发生化学反应形成酯键;

所述有机溶剂为松油醇、丁基卡必醇、二甲基甲酰胺、二乙二醇丁醚醋酸酯、叔丁基甲基醚、DBE的一种或者多种混合溶剂;

所述固化剂为含有少量催化剂PPTS或TSOH的双氰胺或者异氰酸酯或者氨基树脂。

6. 一种高导热导电胶的制备方法,其特征在于含有以下工艺步骤:按如下由质量百分含量如下的各原料组成:44~56wt%的片状银粉,25~35wt%有机银络合物,15~25wt%有机载体,将24~44wt%超支化聚合物改性得到的酚醛环氧树脂、有机硅树脂溶于52~73wt%松油醇、

丁基卡必醇、二甲基甲酰胺、二乙二醇丁醚醋酸酯、叔丁基甲基醚、DBE一种或者多种混合溶剂中,恒温65~75℃水浴搅拌2~3h,待溶解完全后冷却至室温,添加3~6wt%含有少量催化剂PPTS或TSOH的双氰胺或异氰酸酯或者氨基树脂的固化剂,高转速下分散1~2h,并超声分散40~70min,得分散均匀的有机载体,将有机载体和片状银粉使用双行星搅拌机预混合成浆,将预混初浆使用三辊研磨机研磨分散,直到浆料细度小于7 μm 即可,最后减压脱泡即得到一种高导热导电胶。

7.一种高导热导电胶的制备方法,其特征在于含有以下工艺步骤:

取反应瓶,将8份草酸银与45份乙二胺加入到5倍卡必醇乙酸酯中,磁力搅拌溶解制得有机银络合物,将30wt%超支化聚合物改性得到的酚醛环氧树脂、有机硅树脂按照W:W=1:1加入到68wt%戊二酸二甲酯、DBE混合溶剂中,其中V:V=1:1,恒温65℃水浴搅拌搅拌3h,待溶解完全后冷却至室温,添加2wt%含有少量催化剂PPTS的双氰胺,高转速下分散2h,并超声分散50min,得分散均匀的有机载体,按如下质量百分比称取原料:75wt%片状银粉,振实密度5.6g/cm³,平均粒径6.1 μm ,比表面积1.5m²/g,13wt%有机银络合物,12wt%有机载体;将有机载体和片状银粉使用双行星搅拌机预混合成浆,将预混初浆使用三辊研磨机研磨分散,直到浆料细度小于6 μm 即可,最后减压脱泡即得到一种高导热导电胶。

一种高导热导电胶的制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及热管理材料技术领域,涉及一种高导热导电胶的制备方法及应用。

背景技术

[0002] 传统导电胶致密性差,颗粒界面间搭接差,未能形成相互接触的有效热导网络,因此,传统导电胶目前只能应用在功率密度较低的封装系统中,而不能满足对大功率密度封装系统散热的需求。

[0003] 金属单质银具有良好的导热导电特性,相比于非金属导热导电相,可以大大提高导热导电胶的综合性能。然而在聚合物基体中,均匀的分散这些具有较高的表面自由能、容易聚集在一起的纳米银粒子是一个重大的挑战,而通过固化过程中还原银的前驱体原位形成银纳米粒子可有效解决这个问题。纳米银粒子具有较高的表面活性能够在低温下发生烧结现象,与片银共同形成致密立体的网状结构,能够大幅度提高导电胶的电性能。

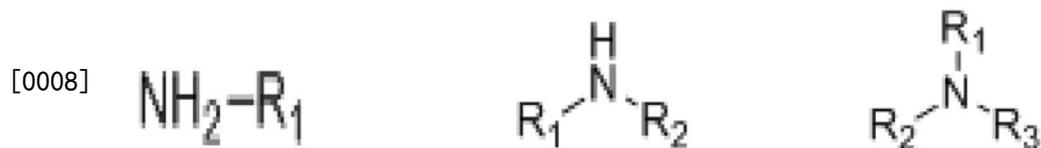
发明内容

[0004] 本发明是以纯银为导电导热相一种高导热导电胶的制备方法及应用,具有优异的导电导热性能。由于传统导电导热胶体系纳米银粉的加入使得浆料的粘度过高,不利于浆料的转移印刷,且纳米银过厚的有机包覆层,抑制了纳米银的烧结活性,影响导电导热胶的性能。本发明采用有机银络合物溶液,一方面不仅实现了对浆料粘度的有效调控,而且具备低温还原烧结特性的络合物释放体吸附于片银表面,固化时热还原出的纳米银颗粒发生“低温烧结”,形成致密立体的网状结构,从而减少片银作为“框架”引起的微观界面缺陷,提高了声子传输效率,构筑更为高效的导热通路;另一方面加热固化时,有机银络合物发生原位还原烧结的同时树脂受热发生固化,可以实现与基板和芯片有效链接,构建高热传导结构。

[0005] 为了实现上述目的,按照本发明的一个方面,提供一种高导热导电胶的制备方法及应用,其特征在于,由质量百分含量如下的各原料组成:65~75wt%的片状银粉,13~22wt%有机银络合物,12~18wt%有机载体。

[0006] 优选的,该导电胶的导电相为金属银,其中银粉的来源除了片状银粉的加入外,还包括有机银络合物热还原出的纳米银。

[0007] 优选的,有机银络合物为不同银源与有机胺搭配具有热敏还原特性的活性银颗粒释放体,其中所述有机银络合物可以用分子式: $[A]_nAg_mX$ 表示。A为有机胺,分子式 H_2N-R_1 、 $NH-R_1R_2$ 、 $N-R_1R_2R_3$ 。



[0009] 式中, R_1 、 R_2 、 R_3 基为满足(1)或(2)的条件取代基。

[0010] (1)当 R_1 、 R_2 、 R_3 基的碳原子数在1至5之间,为具有直链或者支链结构的脂肪族烷基

或脂环族烷基、或者含有伯氨基或仲氨基取代的烷基所组成的取代基团。

[0011] (2) 当 R_1 、 R_2 、 R_3 基的碳原子数在5以上,为具直链或者支链结构的脂肪族或脂环族烷基、芳基或芳烷基,或者含有伯氨基或仲氨基取代的烷基、芳基或芳烷基所组成的取代基团。

[0012] 例如:乙二胺、三乙二胺、丙二胺、乙醇胺、六亚甲基二胺、正丁胺、异丁胺、仲丁胺、2,4-二甲基苯胺、邻乙基苯胺的一种或者多种。 Ag_mX 为有机银盐,例如:草酸银、磷酸银、乳酸银、柠檬酸银、四氟硼酸银、乙酰丙酮银的一种或者多种。式中 n 为1~4的整数, m 为1~3的整数。有机银盐与有机胺的摩尔比1:2~1:8。

[0013] 优选的,有机银络合物为不同银源与有机胺搭配具有热敏还原特性的活性银颗粒释放体。其中所述有机银络合物另一种分子式可以用: $RCOOAg$ 表示。 R 为满足(1)或(2)的条件的基团。

[0014] (1) 当 R 基的碳原子数在1至5之间,为具有直链或者支链结构的脂肪族烷基。

[0015] (2) 当 R 基的碳原子数在5以上,为具直链或者支链结构的脂肪族或脂环族烷基、芳基或芳烷基。

[0016] 例如:乙烷、1,2-二甲基丁烷、2,4-二甲基苯、十二烷基环己烷、 $C_6H_{12}C(CH_3)_2$ 的一种或者多种。

[0017] 优选的,有机银络合物的制备如下:

[0018] 将有机银盐和有机胺混合加入到有机溶剂中,通过磁力搅拌溶解形成有机银络合物溶液。

[0019] 优选的,所述片状银粉的振实密度 $4.6\sim 5.9g/cm^3$,平均粒径 $5.1\sim 6.8\mu m$,比表面积 $1.1\sim 2.0m^2/g$ 。

[0020] 本发明的一种高导热导电胶的制备方法及应用,其特征在于,有机载体的制备包括如下步骤:

[0021] 将改性树脂溶于溶剂中,恒温 $65\sim 75^\circ C$ 水浴搅拌 $2\sim 3h$,待溶解完全后,依次添加固化剂,高转速下分散 $1\sim 2h$,辅之超声分散 $40\sim 70min$,得分散均匀的有机载体。

[0022] 优选的,所述改性树脂树脂为超支化聚合物改性得到的酚醛环氧树脂、有机硅树脂。

[0023] 优选的,超支化聚合物为 AB_2 型超支化聚酯。其单体中同时包含羧基、羟基两个官能团,两者发生化学反应形成酯键。例如由偏苯三酸酐、二缩三乙二醇为单体制备的超支化聚酯。

[0024] 优选的,所述有机溶剂为松油醇、丁基卡必醇、二甲基甲酰胺、二乙二醇丁醚醋酸酯、柠檬酸三丁酯、环己异龙脑酯、叔丁基甲基醚、DBE的一种或者多种混合溶剂。

[0025] 优选的,所述固化剂为固化剂为含有少量催化剂PPTS或TSOH的双氰胺或者异氰酸酯或者氨基树脂。

[0026] 按照本发明的另一方面,一种高导热导电胶的制备方法,其特征在于,银浆制备包括如下步骤:

[0027] 将有机载体和片状银粉使用双行星搅拌机预混合成浆,将预混初浆使用三辊研磨机研磨分散,直到浆料细度小于 $5\sim 7\mu m$ 即可,最后减压脱泡即得到一种高导热导电胶。

[0028] 通过本发明所构思的以上技术方案与现有技术相比,具有以下有益效果:相比于

传统导电导热胶体系纳米银粉的加入使得浆料的粘度过高,不利于浆料的转移印刷,且纳米银过厚的有机包覆层,抑制了纳米银的烧结活性,影响导电导热胶的性能。本发明采用有机银络合物溶液,一方面不仅实现了对浆料粘度的有效调控,而且具备低温还原烧结特性的络合物释放体吸附于片银表面,固化时热还原出的纳米银颗粒发生“低温烧结”,形成致密立体的网状结构,从而减少片银作为“框架”引起的微观界面缺陷,提高了声子传输效率,构筑更为高效的导热通路;另一方面加热固化时,有机银络合物发生原位还原烧结的同时树脂受热发生固化,可以实现与基板和芯片有效链接,构建高热传导结构。

附图说明

- [0029] 图1是本发明实施例1制得的导热导电胶固化后的扫描电镜图;
[0030] 图2是本发明实施例2制得的导热导电胶固化后的扫描电镜图;
[0031] 图3是本发明实施例3制得的导热导电胶固化后的扫描电镜图。

具体实施方式

[0032] 1、本发明实施例的导电导热胶由质量百分含量如下的各原料组成:65~75wt%的片状银粉,13~22wt%有机银络合物,12~18wt%有机载体。

[0033] 其中,该导电胶的导电相为金属银,其中银粉的来源除了片状银粉的加入外,还包括有机银络合物热还原出的纳米银。其中有机银络合物为不同银源与有机胺搭配具有热敏还原特性的活性银颗粒释放体。例如:乙二胺草酸银、乙二胺硝酸银、乙醇铵柠檬酸银等或者 $C_6H_{11}C(CH_3)_2COOAg$ 。片状银粉的振实密度 $4.6\sim 5.9g/cm^3$,平均粒径 $5.1\sim 6.8\mu m$,比表面积 $1.1\sim 2.0m^2/g$ 。树脂为超支化聚合物改性得到的酚醛环氧树脂、有机硅树脂。超支化聚合物为 AB_2 型超支化聚酯,其单体中同时包含羧基、羟基两个官能团,两者发生化学反应形成酯键。例如由偏苯三酸酐、二缩三乙二醇为单体制备的超支化聚酯。有机溶剂为松油醇、丁基卡必醇、二甲基甲酰胺、二乙二醇丁醚醋酸酯、柠檬酸三丁酯、环己异龙脑酯、叔丁基甲基醚、DBE的一种或者多种混合溶剂。固化剂为含有少量催化剂PPTS或TSOH的双氰胺或者异氰酸酯或者氨基树脂。

[0034] 本发明实施例的导电导热胶的制备方法包括如下步骤:

[0035] 制备一种高导热导电胶,包括如下步骤:将银粉与有机载体及有机膨润土混合分散制得导电浆料。具体地,按如下由质量百分含量如下的各原料组成:44~56wt%的片状银粉,25~35wt%有机银络合物,15~25wt%有机载体。将24~44wt%超支化聚合物改性得到的酚醛环氧树脂、有机硅树脂溶于52~73wt%松油醇、丁基卡必醇、二甲基甲酰胺、二乙二醇丁醚醋酸酯、柠檬酸三丁酯、环己异龙脑酯、叔丁基甲基醚、DBE的一种或者多种混合溶剂中,恒温 $65\sim 75^\circ C$ 水浴搅拌2~3h,待溶解完全后冷却至室温,添加3~6wt%含有少量催化剂PPTS或TSOH的双氰胺或者异氰酸酯或者氨基树脂的固化剂,高转速下分散1~2h,并超声分散40~70min,得分散均匀的有机载体。将有机载体和片状银粉使用双行星搅拌机预混合成浆,将预混初浆使用三辊研磨机研磨分散,直到浆料细度小于 $5\sim 7\mu m$ 即可,最后减压脱泡即得到一种高导热导电胶。

[0036] 实施例1

[0037] 取反应瓶,将8份草酸银与45份乙二胺加入到5倍卡必醇乙酸酯中,磁力搅拌溶解

制得有机银络合物。

[0038] 将30wt%超支化聚合物改性得到的酚醛环氧树脂、有机硅树脂按照(W:W=1:1)加入到68wt%戊二酸二甲酯、DBE混合溶剂中(V:V=1:1),恒温65℃水浴搅拌3h,待溶解完全后冷却至室温,添加2wt%含有少量催化剂PPTS的双氰胺,高转速下分散2h,并超声分散50min,得分散均匀的有机载体。

[0039] 按如下质量百分比称取原料:75wt%片粉(振实密度5.6g/cm³,平均粒径6.1μm,比表面积1.5m²/g),13wt%有机银络合物,12wt%有机载体;将有机载体和片状银粉使用双行星搅拌机预混合成浆,将预混初浆使用三辊研磨机研磨分散,直到浆料细度小于6μm即可,最后减压脱泡即得到一种高导热导电胶。

[0040] 实施例2

[0041] 取反应瓶,将10份乳酸银、柠檬酸银(W:W=1:2)与25份仲丁胺、2,4-二甲基苯胺(V:V=2:1)加入到8倍丁基卡必醇、四氢呋喃混合溶剂中(V:V=2:1)中,磁力搅拌溶解制得有机银络合物。

[0042] 将32wt%超支化聚合物改性得到的酚醛环氧树脂、有机硅树脂按照(W:W=2:1)加入到65wt%松油醇、二乙二醇丁醚醋酸酯混合溶剂中(V:V=3:1),恒温70℃水浴搅拌2.5h,待溶解完全后冷却至室温,添加3wt%含有少量催化剂TSOH的氨基树脂,高转速下分散1h,并超声分散40min,得分散均匀的有机载体。

[0043] 按如下质量百分比称取原料:70wt%片粉(振实密度5.9g/cm³,平均粒径5.8μm,比表面积1.1m²/g),17wt%有机银络合物,13wt%有机载体;将有机载体和片状银粉使用双行星搅拌机预混合成浆,将预混初浆使用三辊研磨机研磨分散,直到浆料细度小于5μm即可,最后减压脱泡即得到一种高导热导电胶。

[0044] 实施例3

[0045] 取反应瓶,将15份AgNO₃与30份C₆H₁₁C(CH₃)₂COONa加入到5倍松油醇中,磁力搅拌溶解制得有机银络合物。

[0046] 将40wt%超支化聚合物改性得到的酚醛环氧树脂、有机硅树脂按照(W:W=1:2)加入到57wt%环己异龙脑酯、叔丁基甲基醚混合溶剂中(V:V=1:2),恒温75℃水浴搅拌2h,待溶解完全后冷却至室温,添加3wt%少量催化剂PPTS异氰酸酯,高转速下分散1.5h,并超声分散60min,得分散均匀的有机载体。

[0047] 按如下质量百分比称取原料:65wt%片粉(振实密度5.1g/cm³,平均粒径5.1μm,比表面积1.7m²/g),20wt%有机银络合物,15wt%有机载体;将有机载体和片状银粉使用双行星搅拌机预混合成浆,将预混初浆使用三辊研磨机研磨分散,直到浆料细度小于5μm即可,最后减压脱泡即得到一种高导热导电胶。

[0048] 将上述实施例制备的导电导热胶进行性能测试,具体测试方法如下。

[0049] (1) 固化膜层扫描电镜分析

[0050] 在丙酮擦拭过的有机玻璃板上,通过300目网板,印制导电膜层,放入烘箱,175~200℃固化1~2h,使用场发射扫描电镜对其表面形貌进行观察。

[0051] (2) 导热性能测试

[0052] 将固化后的导电导热胶磨制成上下表面光滑平行的圆片状,直径在11.8mm左右,厚度约1mm,然后在样品表面喷碳遮光,使用型号Netch LFA 447热导仪测得导电导热胶的

传热性能。

[0053] (3)电性能测试

[0054] 体积电阻的测试,将导电导热胶均匀印刷在玻璃板上,放置到120℃的热台上固化1h,使得溶剂挥发。继续加热到175~200℃,固化1~2h。同时在导电导热胶两端引出电极,并把电极连接到低阻系统上进行原位监测浆料在固化和后固化过程中的电阻变化。

[0055] 上述实施例制备的导电浆料的部分测试结果如表1所示。

[0056] 表1实施例1~3制备的导电浆料的性能指标

性能指标	实施例1	实施例2	实施例3
固化时间 (min)	60	90	120
固化温度 (°C)	200	185	175
电导率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$<3 \times 10^{-5}$	$<3 \times 10^{-5}$	$<3 \times 10^{-5}$
热导率 ($\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$)	84	87	93

[0058] 由表1可以看出,本发明可以在低温固化后,导电导热胶拥有较低的电阻率,保证了电荷的有效传输,同时具有良好的导热性。

[0059] 本发明制得的高导热导电胶,具有优异的导电导热性能,相比于传统导电导热胶体系纳米银粉的加入使得浆料的粘度过高,不利于浆料的转移印刷,且纳米银过厚的有机包覆层,抑制了纳米银的烧结活性,影响导电导热胶的性能。本发明采用有机银络合物溶液,一方面不仅实现了对浆料粘度的有效调控,而且具备低温还原烧结特性的络合物释放体吸附于片银表面,固化时热还原出的纳米银颗粒发生“低温烧结”,形成致密立体的网状结构,从而减少片银作为“框架”引起的微观界面缺陷,提高了声子传输效率,构筑更为高效的导热通路;另一方面加热固化时,有机银络合物发生原位还原烧结的同时树脂受热发生固化,可以实现与基板和芯片有效链接,构建高热传导结构。

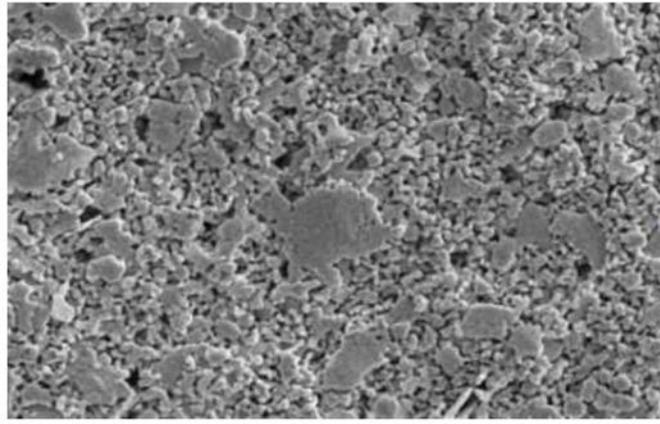


图1

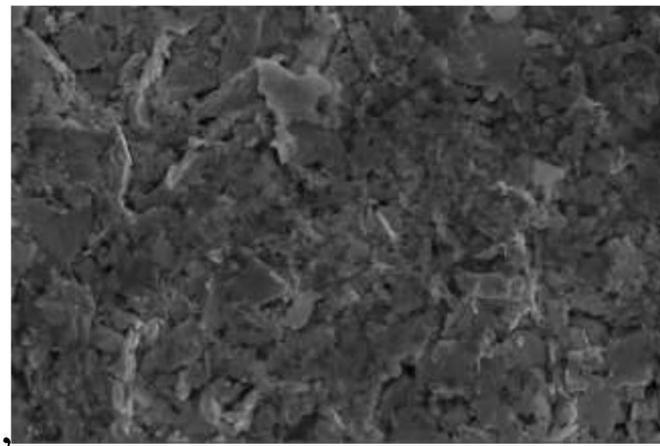


图2

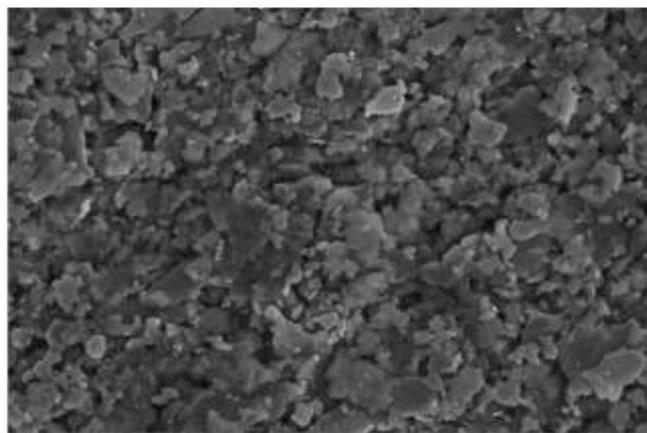


图3