



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110564376 A

(43)申请公布日 2019.12.13

(21)申请号 201910797550.3

(22)申请日 2019.08.27

(71)申请人 华进半导体封装先导技术研发中心
有限公司

地址 214135 江苏省无锡市新吴区菱湖大
道200号传感网国际创新园D1栋

(72)发明人 曹立强 丁飞

(74)专利代理机构 北京三聚阳光知识产权代理
有限公司 11250

代理人 李静

(51)Int.Cl.

G09K 5/14(2006.01)

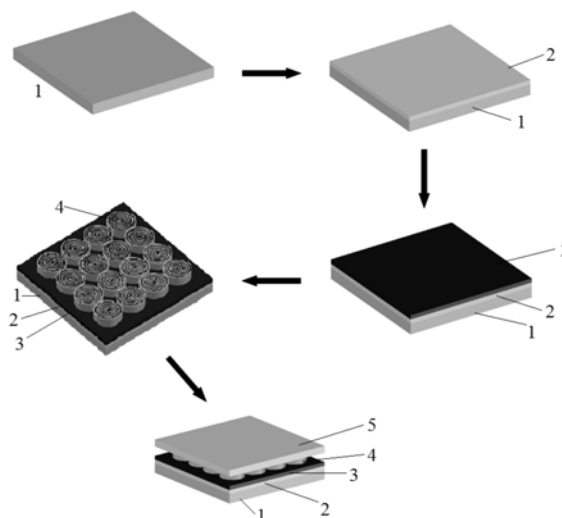
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

一种用于热管理的复合材料及其制备方法

(57)摘要

本发明属于石墨烯制备技术领域,具体涉及一种用于热管理的复合材料及其制备方法。该复合材料包括间隔设置的两金属层和设置于所述两金属层的第一传热层和第二传热层,且所述第一传热层和所述第二传热层的传热界面相互垂直;该复合材料为水平方向和垂直方向融合为一体的热管理材料,是一种垂直位于热源与热沉之间的高效热管理结构,该复合材料具有较好的导热性和与集成电路芯片热膨胀系数匹配性。



1. 一种用于热管理的复合材料,其特征在于,包括,间隔设置的两金属层和设置于所述两金属层的第一传热层和第二传热层,且所述第一传热层和所述第二传热层的传热界面相互垂直。

2. 根据权利要求1所述的用于热管理的复合材料,其特征在于,所述第一传热层和所述第二传热层层叠设置。

3. 根据权利要求1或2所述的用于热管理的复合材料,其特征在于,所述第一传热层为石墨烯薄膜,且所述石墨烯薄膜与所述两金属层平行设置。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的用于热管理的复合材料,其特征在于,所述第二传热层为若干石墨烯薄膜,且所述若干石墨烯薄膜与所述两金属层垂直设置。

5. 根据权利要求4所述的用于热管理的复合材料,其特征在于,所述第二传热层包括若干石墨烯薄膜卷,所述石墨烯薄膜卷为圆柱形,且其横截面成螺旋状。

6. 根据权利要求5所述的用于热管理的复合材料,其特征在于,圆柱形石墨烯薄膜卷的直径为0.5-5mm,高为0.1-10mm。

7. 根据权利要求1-6任一项所述的用于热管理的复合材料,其特征在于,所述两金属层包括第一金属层和第二金属层;

所述第一金属层的导电率不低于 $1 \times 10^7 / \text{m} \cdot \Omega$;

所述第二金属层的导电率不低于 $1 \times 10^7 / \text{m} \cdot \Omega$ 。

8. 根据权利要求7所述的用于热管理的复合材料,其特征在于,所述第一金属层为铜、铝、银、银铜合金;

所述第二金属层为铜、铝、银。

9. 一种制备权利要求1-8任一项所述的用于热管理的复合材料的方法,其特征在于,包括,

将第一金属层、第一传热层、第二传热层和第二金属层依次叠放在热沉基板上,经熔覆后得到所述复合材料。

10. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于,所述熔覆的温度不低于所述第一金属层和第二金属层中较高熔点者的熔点温度;

所述熔覆的时间为0.5-2h。

11. 根据权利要求9或10所述的制备方法,其特征在于,所述熔覆的升温速率为 $1-20^\circ\text{C}/\text{min}$;熔覆后的降温速率为 $1-20^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

12. 根据权利要求9-11任一项所述的制备方法,其特征在于,所述熔覆是在真空或惰性气氛下进行;

所述熔覆的真空度为 $(1 \times 10^{-3}-1) \text{Pa}$ 。

13. 根据权利要求9-12任一项所述的制备方法,其特征在于,所述石墨烯薄膜是采用氧化石墨烯真空抽滤与化学还原结合的方法制备得到;或,

采用化学气相沉积法制备得到。

一种用于热管理的复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于石墨烯制备技术领域,具体涉及一种用于热管理的复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着电子电路集成规模的日益提高,集成电路工作时的单位面积发热量相应升高,导致封装系统的失效概率大幅增加。为了提高集成电路的封装可靠性,从而对具有高导热性和与集成电路芯片膨胀系数相匹配的新热管理材料提出了迫切的需求。

[0003] 石墨烯是目前发现的最薄的二维材料,它是单层碳原子紧密堆积而形成的炭质材料,具有极高的面内导热系数,热导率可高达 $5000\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$,高于碳纳米管和金刚石,所以石墨烯是目前性能最优的导热材料,在热管理材料领域中存在巨大的应用潜力,而且当前石墨烯制备技术已趋于成熟,其生产成本大幅下降,使石墨烯在复合材料中的大规模应用成为可能。

[0004] 中国专利文献CN108581253A,公开了一种三明治型石墨烯基散热板的封装方法,该方法包括激光打孔、表面金属化、装配与封装,该方法制备得到的三明治型石墨烯基散热板,其中,石墨烯只能发挥水平面内传热的优势,垂直传热需要表面金属铜和过孔金属铜来实现。此外,热管理材料石墨烯/金属基复合材料与集成电路芯片热膨胀系数相匹配性较差,且材料结构和功能比较单一,现有技术中,多采用方法改性或添加助剂等方式来对石墨烯进行改性,使石墨烯只能满足单一维度上的热管理。

发明内容

[0005] 因此,本发明要解决的技术问题在于克服现有技术中与石墨烯相关的热管理材料的导热性较差、与集成电路芯片热膨胀系数匹配性不满足要求等缺陷,从而提供一种用于热管理的复合材料及其制备方法。

[0006] 为此,本发明提供了以下技术方案。

[0007] 本发明提供了一种用于热管理的复合材料,包括,间隔设置的两金属层和设置于所述两金属层的第一传热层和第二传热层,且所述第一传热层和所述第二传热层的传热界面相互垂直。

[0008] 所述第一传热层和所述第二传热层层叠设置。

[0009] 所述第一传热层为石墨烯薄膜,且所述石墨烯薄膜与所述两金属层平行设置。

[0010] 所述第二传热层为若干石墨烯薄膜,且所述若干石墨烯薄膜与所述两金属层垂直设置。

[0011] 所述第二传热层包括若干石墨烯薄膜卷,所述石墨烯薄膜卷为圆柱形,且其横截面成螺旋状。

[0012] 进一步地,圆柱形石墨烯薄膜卷的直径为 $0.5\text{--}5\text{mm}$,高为 $0.1\text{--}10\text{mm}$;进一步地,所述石墨烯薄膜卷的直径和高度可以根据实际要求进行调整。

- [0013] 所述两金属层包括第一金属层和第二金属层；
- [0014] 所述第一金属层的导电率不低于 $1 \times 10^7 / \text{m} \cdot \Omega$ ；所述第二金属层的导电率不低于 $1 \times 10^7 / \text{m} \cdot \Omega$ 。
- [0015] 所述第一金属层为铜、铝、银、银铜合金等高导电率材料；所述第二金属层为铜、铝、银等高导电率材料。
- [0016] 本发明还提供了一种制备上述用于热管理的复合材料的方法，包括，
- [0017] 将第一金属层、第一传热层、第二传热层和第二金属层依次叠放在热沉基板上，经熔覆后得到所述复合材料。
- [0018] 所述熔覆的温度不低于所述第一金属层和第二金属层中较高熔点者的熔点温度；
- [0019] 所述熔覆的时间为0.5-2h。
- [0020] 所述熔覆的升温速率为 $1-20^\circ\text{C}/\text{min}$ ；熔覆后的降温速率为 $1-20^\circ\text{C}/\text{min}$ 。
- [0021] 所述熔覆是在真空或惰性气氛下进行；
- [0022] 所述熔覆的真空度为 $(1 \times 10^{-3}-1) \text{Pa}$ 。
- [0023] 所述石墨烯薄膜是采用氧化石墨烯真空抽滤与化学还原结合的方法制备得到；或，
- [0024] 采用化学气相沉积法制备得到。
- [0025] 采用氧化石墨烯真空抽滤与化学还原结合的方法制备得到所述石墨烯薄膜，具体为，氧化石墨烯粉体分散于去离子水中，超声分散，配成 $0.1-1.0\text{g}/\text{L}$ 的氧化石墨烯分散液，然后采用真空抽滤法制备得到石墨烯薄膜，在 $0.5-1.5\text{bar}$ 压力下成膜，经还原后得到石墨烯薄膜。
- [0026] 采用真空抽滤与化学还原结合的方法制备得到的石墨烯薄膜的尺寸参数：长为 $10-100\text{mm}$ ，宽为 $10-100\text{mm}$ ，厚度为 $20-200\mu\text{m}$ ；采用化学气相沉积法制备得到的石墨烯薄膜的参数：长为 $10-100\text{mm}$ ，宽为 $10-100\text{mm}$ ，厚度为 $20-200\mu\text{m}$ ；
- [0027] 所述热沉基板材料为 WCu 、 MoCu 、 Cu-Mo (Cu)- Cu 、金刚石- Cu 、铁镍钴合金或不锈钢；所述热沉基板的参数：长为 $10-100\text{mm}$ ，宽为 $10-100\text{mm}$ ，厚度为 $200-2000\mu\text{m}$ ；
- [0028] 所述第一金属层和所述第二金属层的厚度不小于 0.03mm 。
- [0029] 本发明技术方案，具有如下优点：
- [0030] 1. 本发明提供的用于热管理的复合材料，包括间隔设置的两金属层和设置于所述两金属层的第一传热层和第二传热层，且所述第一传热层和所述第二传热层的传热界面相互垂直；该复合材料为水平方向和垂直方向融合为一体的热管理材料，是一种垂直位于热源与热沉之间的高效热管理结构，该复合材料具有较好的导热性和与集成电路芯片热膨胀系数匹配性。
- [0031] 2. 本发明提供的用于热管理的复合材料，该复合材料第一传热层为石墨烯薄膜，实现了水平方向的传热，第二传热层为若干石墨烯薄膜，且若干石墨烯薄膜与两金属层垂直设置，实现了垂直方向的传热，使复合材料具有面内垂直传热与平面结构面内水平传热相结合的石墨烯，是一种垂直位于热源与热沉之间的高效热管理结构。
- [0032] 该复合材料能够充分发挥石墨烯的高面内导热率和金属的高导电率性，可根据与集成电路芯片膨胀系数匹配性的实际需求，选择不同的金属层，并调整石墨烯薄膜卷的高度，实现调节复合材料的热膨胀系数，能够适用不同热膨胀系数要求的集成电路芯片。

[0033] 3. 本发明提供的用于热管理的复合材料, 第一金属层和第二金属层材料的限定具有材料高电导率的特性同时适于熔覆法制备材料对材料低熔点的需要; 热沉基板材质的选择可以满足对热膨胀系数热导率的要求。

[0034] 4. 本发明提供的用于热管理的复合材料的制备方法, 该方法通过熔覆的方式, 使第一金属层和第二金属层熔化, 第一传热层通过第一金属层与热沉基板无缝隙连接, 使第一传热层和第二传热层完全被金属层包覆, 实现复合材料的水平传热, 第二传热层阵列分布在第一传热层上, 实现复合材料的垂直传热, 石墨烯分别以阵列螺旋结构和平面结构嵌入热沉基板中, 使热沉基板、第一金属层、第一传热层、第二传热层和第二金属层融合为一体热管理材料, 实现多维度的热管理, 使用于热管理的复合材料形成具有面内垂直传热与平面结构面内水平传热相结合的石墨烯, 是一种垂直位于热源与热沉之间的高效热管理结构。

[0035] 本发明提供的制备方法能够充分发挥石墨烯的高面内导热率和金属层的高导电率性, 且热沉基板可根据与集成电路芯片热膨胀系数匹配性的实际需求, 选择不同热膨胀系数的热沉基板材料, 调整石墨烯薄膜卷的高度, 实现调节石墨烯/金属基复合材料的整体热膨胀系数, 能够适用不同热膨胀系数要求的集成电路芯片; 石墨烯/金属基复合材料稳定位于热源与热沉基板之间, 极大的提高了散热效率, 在电子封装领域具有极大的应用价值。

[0036] 5. 本发明提供的用于热管理的复合材料的制备方法, 该方法通过控制熔覆的气氛和真空度, 可以防止金属材料及石墨烯在熔覆过程中发生氧化, 影响材料的结合界面和结合强度; 控制熔覆温度和时间可以保证金属层能充分熔融, 与其他材料界面完全粘合, 实现材料的一体化; 在熔覆过程中通过控制温度的升温速率和降温速率, 可以防止材料制备过程中因内应力过大造成材料失效。

[0037] 6. 本发明提供的用于热管理的复合材料的制备方法, 该方法中的石墨烯薄膜通过氧化石墨烯真空抽滤与化学还原结合的方法或化学气相沉积的方法制备得到, 其中, 真空抽滤法可以制备得到分布均匀、高质量、厚度精确、导热性好的单层或多层石墨烯; 化学气相沉积可以制备得到质量高、面积大、连续性好的单层或多层石墨烯。

附图说明

[0038] 为了更清楚地说明本发明具体实施方式或现有技术中的技术方案, 下面将对具体实施方式或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍, 显而易见地, 下面描述中的附图是本发明的一些实施方式, 对于本领域普通技术人员来讲, 在不付出创造性劳动的前提下, 还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0039] 图1是本发明实施例1中用于热管理的复合材料的叠放结构示意图;

[0040] 图2是本发明实施例1中用于热管理的复合材料的正视图;

[0041] 图3是本发明实施例1中熔覆时复合材料在熔覆装置中放置的示意图;

[0042] 图4是本发明实施例1熔覆后复合材料的结构示意图;

[0043] 图5是本发明实施例1熔覆后复合材料第二金属透视后第二传热层的结构示意图;

[0044] 附图标记:

[0045] 1-热沉基板; 2-第一金属层; 3-第一传热层; 4-第二传热层; 5-第二金属层; 6-模具; 7-加热装置。

具体实施方式

[0046] 提供下述实施例是为了更好地进一步理解本发明,并不局限于所述最佳实施方式,不对本发明的内容和保护范围构成限制,任何人在本发明的启示下或是将本发明与其他现有技术的特征进行组合而得出的任何与本发明相同或相近似的产物,均落在本发明的保护范围之内。

[0047] 实施例中未注明具体实验步骤或条件者,按照本领域内的文献所描述的常规实验步骤的操作或条件即可进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市购获得的常规试剂产品。

[0048] 实施例1

[0049] 本实施例提供了一种用于热管理的复合材料及其制备方法,具体包括如下步骤:

[0050] 石墨烯薄膜的制备:将氧化石墨烯粉体分散于去离子水中,超声分散,配成1.0g/L的氧化石墨烯分散液,采用真空抽滤法制备得到长50mm、宽为30mm和厚度为200 μ m的石墨烯薄膜,在1bar的压力下成膜,然后采用HI溶液还原后得到石墨烯薄膜;

[0051] 螺旋结构石墨烯:卷曲石墨烯薄膜形成直径为1mm的圆柱形的石墨烯薄膜卷,并使石墨烯薄膜的横截面成螺旋状。切割所述石墨烯薄膜卷使其高度为0.3mm,备用;

[0052] 熔覆法制备用于热管理的复合材料:以长宽厚为10mm \times 10mm \times 0.5mm的WCu10作为热沉基板1,在热沉基板上依次叠放长宽厚为10mm \times 10mm \times 0.05mm的铜箔(第一金属层2)、10mm \times 10mm \times 0.3mm石墨烯薄膜(第一传热层3)、16个上述螺旋结构石墨烯(第二传热层4)和10mm \times 10mm \times 0.3mm铜薄板(第二金属层5),叠放过程见图1和图2,然后,在真空度 1.3×10^{-2} Pa条件下,以5 $^{\circ}$ C/min的升温速率升至1300 $^{\circ}$ C,保温1h,,熔覆结束后,以10 $^{\circ}$ C/min的速率降至室温,得到用于热管理的复合材料,其正视图见图4;图3为用于热管理的复合材料在熔覆装置中的示意图;图5中的a和b是复合材料第二金属层透视后的第二传热层的螺旋结构示意图。

[0053] 实施例2

[0054] 本实施例提供了一种用于热管理的复合材料及其制备方法,具体包括如下步骤:

[0055] 石墨烯薄膜的制备:将氧化石墨烯粉体分散于去离子水中,超声分散,配成0.1g/L的氧化石墨烯分散液,采用真空抽滤法制备得到长为100mm、宽为100mm和厚度为200 μ m的石墨烯薄膜,成膜压力为0.5bar,然后采用硼氢化钠溶液还原后得到石墨烯薄膜;

[0056] 螺旋结构石墨烯:卷曲石墨烯薄膜形成直径为5mm的圆柱形的石墨烯薄膜卷,并使石墨烯薄膜的横截面成螺旋状。切割所述石墨烯薄膜卷使其高度为0.5mm,备用;

[0057] 熔覆法制备用于热管理的复合材料:以50mm \times 50mm \times 0.5mm的MoCu30作为热沉基板,在热沉基板上依次叠放100mm \times 50mm \times 0.03mm铜箔(第一金属层2)、100mm \times 50mm \times 0.02mm石墨烯薄膜(第一传热层3)、25个上述螺旋结构石墨烯(第二传热层4)和50mm \times 50mm \times 0.5mm铜薄板(第二金属层5),然后,在真空度 1.3×10^{-2} Pa条件下,以5 $^{\circ}$ C/min的速率升温至1300 $^{\circ}$ C,保温0.5h,熔覆结束后,以10 $^{\circ}$ C/min的速率降至室温,得到用于热管理的复合材料。

[0058] 实施例3

[0059] 本实施例提供了一种用于热管理的复合材料及其制备方法,具体包括如下步骤:

[0060] 石墨烯薄膜的制备:采用化学气相沉积法,铜表面生长单层石墨烯薄膜,得到长为

100mm、宽为50mm和厚度为30 μ m的铜-石墨烯薄膜；

[0061] 螺旋结构石墨烯：卷曲石墨烯薄膜形成直径为3mm的圆柱形的铜-石墨烯薄膜卷，并使铜-石墨烯薄膜的横截面成螺旋状。切割所述铜-石墨烯薄膜卷使其高度为0.5mm，备用；

[0062] 熔覆法制备用于热管理的复合材料：以50mm \times 50mm \times 0.5mm的WCu20作为热沉基板，在热沉基板上依次叠放50mm \times 50mm \times 0.03mm铝箔（第一金属层2）、50mm \times 50mm \times 0.03mm铜-石墨烯薄膜（第一传热层3）、64个上述螺旋结构石墨烯（第二传热层4）和50mm \times 50mm \times 0.5mm铝薄板（第二金属层5），然后，在真空度 1×10^{-1} Pa条件下，以19 $^{\circ}$ C/min的速率升温至850 $^{\circ}$ C，保温1h，熔覆结束后，以2 $^{\circ}$ C/min的速率降至常温，得到用于热管理的复合材料。

[0063] 实施例4

[0064] 本实施例提供了一种用于热管理的复合材料及其制备方法，具体包括如下步骤：

[0065] 石墨烯薄膜的制备：采用化学气相沉积法，铜表面生产单层石墨烯薄膜，得到长为100mm、宽为100mm和厚度为20 μ m的铜-石墨烯薄膜；

[0066] 螺旋结构石墨烯：卷曲石墨烯薄膜形成直径为2mm的圆柱形的铜-石墨烯薄膜卷，并使铜-石墨烯薄膜的横截面成螺旋状。切割所述铜-石墨烯薄膜卷使其高度为0.3mm，备用；

[0067] 熔覆法制备用于热管理的复合材料：以20mm \times 20mm \times 0.5mm Cu-Mo-Cu(1:1:1)作为热沉基板，在热沉基板上依次叠放20mm \times 20mm \times 0.03mm银箔（第一金属层2）、20mm \times 20mm \times 0.02mm铜-石墨烯薄膜（第一传热层3）、25个上述螺旋结构石墨烯（第二传热层4）和20mm \times 20mm \times 0.3mm银薄板（第二金属层5），然后在真空度1Pa条件下，以10 $^{\circ}$ C/min的速率升温至1100 $^{\circ}$ C，保温1h，熔覆结束后，以20 $^{\circ}$ C/min的速率降至室温，得到用于热管理的复合材料。

[0068] 实施例5

[0069] 本实施例提供了一种用于热管理的复合材料及其制备方法，具体包括如下步骤：

[0070] 石墨烯薄膜的制备：采用化学气相沉积法，铜表面生产单层石墨烯薄膜，得到长为100mm、宽为80mm和厚度为20 μ m的铜-石墨烯薄膜；

[0071] 螺旋结构石墨烯：卷曲石墨烯薄膜形成直径为2mm的圆柱形的石墨烯薄膜卷，并使石墨烯薄膜的横截面成螺旋状。切割所述石墨烯薄膜卷使其高度为0.3mm，备用；

[0072] 熔覆法制备用于热管理的复合材料：以20mm \times 20mm \times 0.5mm MoCu15作为热沉基板，在热沉基板上依次叠放20mm \times 20mm \times 0.03mm银箔（第一金属层2）、20mm \times 20mm \times 0.5mm铜-石墨烯薄膜（第一传热层3）、36个上述螺旋结构石墨烯（第二传热层4）和20mm \times 20mm \times 0.3mm铜薄板（第二金属层5），然后，在真空度为 1×10^{-3} Pa条件下，以5 $^{\circ}$ C/min的速率升温至1200 $^{\circ}$ C，保温1h，熔覆结束后，以10 $^{\circ}$ C/min的速率降至室温，得到用于热管理的复合材料。

[0073] 试验例

[0074] 本试验例提供了实施例1-5制备得到的复合材料的性能测试及测试结果，测试方法如下，测试结果见表1；

[0075] 表1实施例1-5制备得到的复合材料的性能测试结果

[0076]

示例	实施例 1		实施例 2		实施例 3		实施例 4		实施例 5	
	热沉 基板 WCu10	M1	热沉 基板 MoCu30	M2	热沉 基板 WCu20	M3	热沉 基板 Cu-Mo-Cu	M4	热沉 基板 MoCu15	M5
热导率 W/(M·K)	183	418	190	435	202	432	255	475	172	386
热膨胀系 数($10^{-6}/K$)	6.4	8.1	9.2	10.6	8.2	11.0	8.9	10.2	6.7	8.4

[0077] 表1中的M1、M2、M3、M4、M5分别代表实施例1-5制备得到的用于热管理的复合材料。

[0078] 从表1中可知,本发明制备得到的用于热管理的复合材料可以通过调整金属层种类、石墨烯薄膜卷的高度等参数,实现调节复合材料的热膨胀系数,适用于不同热膨胀系数要求的集成电路芯片;本发明提供的用于热管理的复合材料具有较高的热导率。

[0079] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引申出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

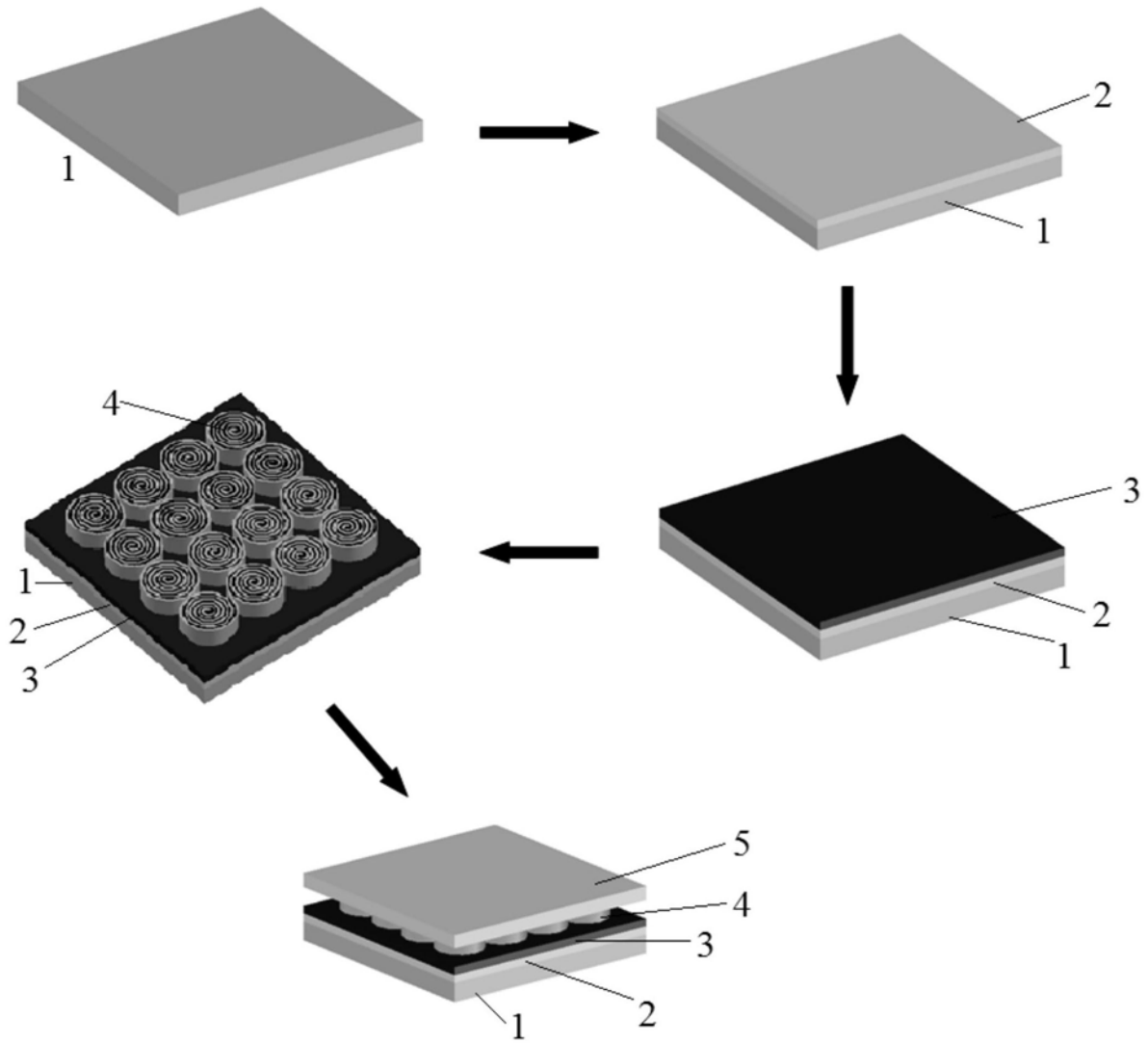


图1



图2

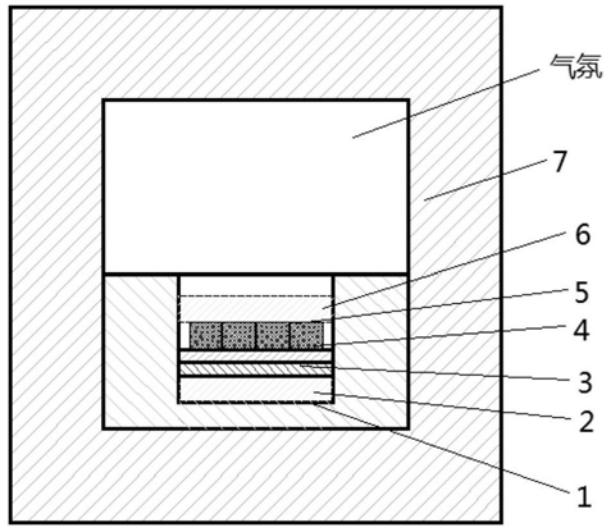


图3

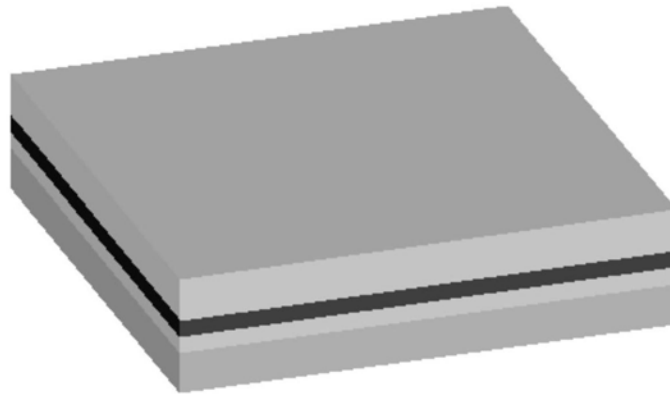


图4

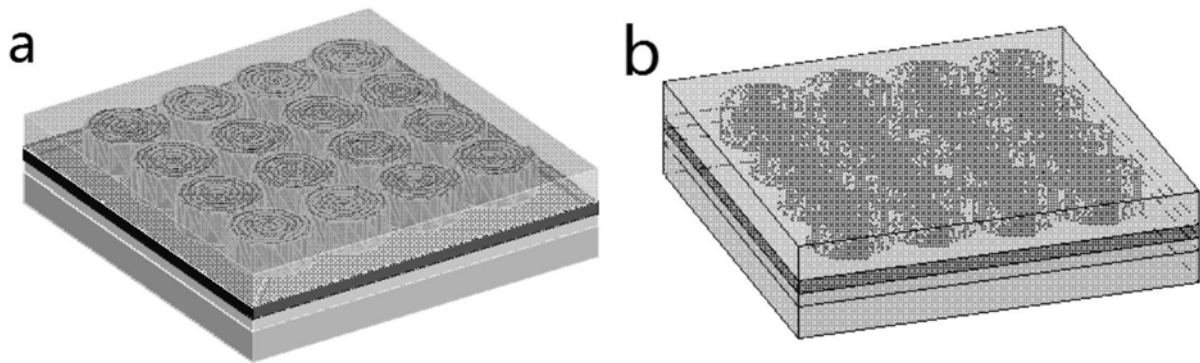


图5