

铝基板表面微弧氧化膜厚度对其导电导热性的影响

张博, 蔡辉, 张阳, 孙万昌, 张菊梅

(西安科技大学 材料科学与工程学院, 西安 710054)

摘要: **目的** 对 LED 封装用铝基板表面进行微弧氧化处理, 用以调控其界面的导电导热行为, 并构建微弧氧化膜的厚度与其导电性及导热性之间的关联性。**方法** 采用 XRD 表征了不同厚度微弧氧化膜的相结构, 借助 SEM 观察了不同厚度膜层的表面微观形貌, 利用高阻计测试了不同外加电压下膜层的电阻率, 采用闪光法测定了不同温度下膜层的热扩散系数。**结果** 微弧氧化膜主要由 γ - Al_2O_3 相组成, 随膜层厚度的增加, 膜层的相结构无显著变化, 但其表面多孔结构出现了明显变化。膜层电阻率随膜厚的增大而升高, 在膜厚从 10 μm 增至 40 μm 的过程中, 电阻率增大了 4~8 倍。膜层电阻率随测试电压的升高而降低, 当测试电压从 50 V 升至 100 V 时, 电阻率降幅达 1~2 个数量级。膜层的热扩散系数随膜厚的增大出现波动, 当膜厚为 10~40 μm 时, 热扩散系数的变化量为 21.6~24.8 m^2/s 。膜层热扩散系数随测试温度的升高而降低, 降幅最高可达 8.9 m^2/s 。**结论** 厚度为 40 μm 的微弧氧化膜既具有高的电阻率 ($7.1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$), 又具有高的热扩散系数 (98.0 m^2/s), 有望满足 LED 铝基板的界面绝缘与散热要求。

关键词: 铝基板; 氧化铝; 微弧氧化; 膜厚; 电阻率; 热扩散系数

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)05-0023-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.05.005

Effect of Oxide Film Thickness on Electrical and Thermal Conductivity of Micro-arc Oxidize Aluminium Substrates

ZHANG Bo, CAI Hui, ZHANG Yang, SUN Wan-chang, ZHANG Ju-mei

(School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

ABSTRACT: The work aims to control interfacial electrical and thermal conductivity, and establish relevancy between thickness of micro-arc oxide film and its electrical and thermal conductivity by performing micro-arc oxidation to aluminum substrate for LED packaging use. Phase structure in micro-arc oxidation coatings of different thickness was characterized by XRD. Surface morphology of the coatings was observed using SEM. Electrical resistivity of the coatings was tested at different testing voltage with a high resistance meter. Thermal diffusivity of the coatings at different temperature was measured in laser flash method. The micro-arc oxidation coating was mainly composed of γ - Al_2O_3 phase. With the increase of coating thickness, phase

收稿日期: 2016-12-01; 修订日期: 2017-01-22

Received: 2016-12-01; Revised: 2017-01-22

基金项目: 陕西省自然科学基金基础研究计划项目 (2015JQ5163); 陕西省教育厅科研计划项目 (2013JK0900); 大学生创新创业训练计划项目 (201610704039)

Fund: Supported by the Natural Science Basic Research Plan in Shaanxi Province of China (2015JQ5163), the Scientific Research Program Funded by Shaanxi Provincial Education Department (2013JK0900), and the Undergraduate Training Programs for Innovation and Entrepreneurship (201610704039)

作者简介: 张博 (1989—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为金属/陶瓷复合材料。

Biography: ZHANG Bo (1989—), Male, Master, Research focus: metal/ceramic composites.

通讯作者: 蔡辉 (1982—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为表面工程。

Corresponding author: CAI Hui (1982—), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: surface engineering.

structure of the coatings changed slightly while porous structure on surfaces of the coatings changed remarkably. Electrical resistivity of the coatings increased as the coating thickness increased. The resistivity increased by 4~8 times as the coating thickness ranged from 10 μm to 40 μm . The resistivity decreased as the testing voltage increased. The resistivity decreased by 1~2 orders of magnitude when the voltage ranged from 50 V to 100 V. Furthermore, fluctuation was present in the thermal diffusivity of micro-arc oxidation coatings as the coating thickness increased. Variation of the thermal diffusivity was 21.6~24.8 m^2/s at the coating thickness of 10~40 μm . The diffusivity might decreased (by up to 8.9 m^2/s) as the testing temperature increased. The 40 μm -thick micro-arc oxidation coating not only exhibits high electrical resistivity of $7.1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$, but also high thermal diffusivity of 98.0 m^2/s , thus meeting the requirements of interfacial insulation and heat dissipation of LED aluminum substrate.

KEY WORDS: aluminum substrate; alumina; micro-arc oxidation; coating thickness; electrical resistivity; thermal diffusivity

铝因热导率高、质量轻、易加工等优点而作为 LED 散热基板,但其电绝缘性差,需要对其进行表面处理以增大绝缘电阻^[1]。氧化铝陶瓷具有电阻率大(可达 $10^{12} \Omega \cdot \text{m}$)、击穿电压高且化学稳定性好等特性,被广泛用于电器及微电子等领域的高散热界面材料及封装材料^[2-3]。因此,在铝基板表面制备氧化铝陶瓷膜有望对其导电导热行为实施调控。在众多表面处理技术中,阳极氧化和微弧氧化是在铝基体表面获得氧化铝膜的有效方法。方亮等^[1]对铝合金表面进行阳极氧化处理,并测试了绝缘性与散热性,结果表明,在膜厚为 18 μm 的条件下,阳极氧化膜的热阻为 1.57 $^\circ\text{C}/\text{W}$,电阻率为 $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{m}$ 。迄今为止,围绕阳极氧化工艺参数及膜厚等因素,对阳极氧化膜的击穿电压、漏电流、热导率、结温、热膨胀系数及耐热冲击性的影响进行了大量深入的研究^[4-7]。相比之下,微弧氧化制备出的氧化铝膜与铝基体以微冶金方式结合,可显著增强界面结合,以提升膜层的使用寿命^[8-10]。目前,关于铝合金微弧氧化膜绝缘性的研究主要包括:处理参数、电解液等因素对膜层绝缘电阻和击穿电压的影响,以及与阳极氧化膜的绝缘性对比等方面^[11-12]。对微弧氧化膜导热性的研究多采用平面热源法,测得的热导率分布在 1.6~2.5 $\text{W}/(\text{m} \cdot ^\circ\text{C})$ 范围内,因测试条件变化,热导率也可高达 20 $\text{W}/(\text{m} \cdot ^\circ\text{C})$ ^[13-15]。然而,对于同一微弧氧化膜的导电性与导热性缺乏关联性研究。

本文在 1061 纯铝板表面制备了不同厚度的微弧氧化膜,分别采用高阻计和激光导热仪测试了膜层的电阻率与热扩散系数,进而在对膜层相结构与微观结构表征的基础上,重点分析了膜厚对微弧氧化膜导电性与导热性的影响,并探讨了微弧氧化技术在 LED 散热铝基板表界面绝缘改性上应用的可行性。

1 试验

1.1 微弧氧化膜制备

所用铝基板为工业纯铝 1061,其化学成分(以

质量分数计)为: Si 0.25%, Fe 0.35%, Cu 0.05%, Mn 0.03%, Mg 0.03%, Zn 0.05%, Ti 0.03%, V 0.05%, Al 余量。试样尺寸为 100 mm \times 100 mm \times 2 mm。微弧氧化处理在 MAO240H 微弧氧化设备上,处理参数为:电压 400~600 V,频率 500 Hz,占空比 10%,微弧氧化时间 6~40 min。微弧氧化电解液为 15 g/L 硅酸钠+8 g/L 六偏磷酸钠混合溶液。处理过程中,主要通过改变微弧氧化时间及电压得到厚度分别为 10、20、30、40 μm 的微弧氧化膜。

1.2 性能测试及组织观察

采用 TT240 型涡流测厚仪测量微弧氧化膜的厚度。采用 ZC36 型高阻计测试在 50、100 V 条件下膜层的电阻值,并结合膜厚计算得到电阻率。采用 Netzsch LFA447 激光导热仪分别测试在 25、100、200 $^\circ\text{C}$ 时膜层的热扩散系数。采用 XRD-7000S 型 X 射线衍射仪(XRD)对膜层的物相进行分析。采用 JEOL JSM-6380F 型扫描电子显微镜(SEM)观察膜层的表面形貌。

2 结果及分析

2.1 膜层的相结构

图 1 是铝基体表面厚度分别为 10、20、30、40 μm 微弧氧化膜的 XRD 谱。其中, $2\theta=45.9^\circ$ 和 67.0° 的衍射峰分别对应 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(400)$ 和 (440) 晶面的衍射峰, $2\theta=38.5^\circ$ 、 65.1° 、 78.2° 的衍射峰分别对应 Al(111)、(220)和(311)晶面的衍射峰。由此推知,铝基体表面的微弧氧化膜主要由 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相组成,Al 衍射峰的出现主要源于铝基体的影响。进一步分析发现,随着微弧氧化膜厚度的增大,膜层的相结构无明显变化,仅表现为 Al_2O_3 峰逐渐增强,Al 峰逐渐减弱。虽然微弧氧化处理采用由硅酸钠和六偏磷酸钠组成的混合电解液,但是 XRD 图谱中未明显发现含 Si、P 元素物相的衍射峰。通常,铝合金微弧氧化膜主要由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 两种物相组成,其中 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 主要分布在微

弧氧化膜的表层，且由外向内， $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的含量逐渐减少， $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的含量则逐渐增多^[8-9]。相比之下，图 1 所示的结果说明铝基体表面的微弧氧化膜中仅含有 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相。在微弧氧化过程中，尽管微弧放电区的高温能够实现 Al 瞬间熔化，并与来源于电解液中的 O 反应生成 Al_2O_3 ，然而生成的 Al_2O_3 与周围的电解液接触后被迅速冷却，此条件有助于形成非稳态的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。同时电解液中硅酸钠和六偏磷酸钠的含量也会对陶瓷层中氧化铝的晶型产生影响^[11]。

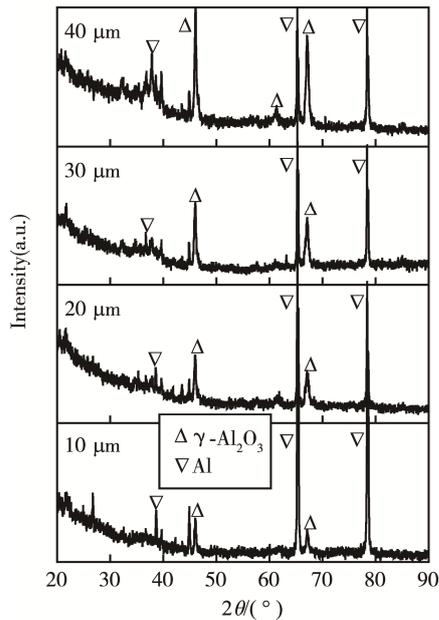


图 1 不同厚度微弧氧化膜的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of MAO coatings with different thickness

2.2 膜层的微观结构

图 2 为不同厚度微弧氧化膜表面形貌的 SEM 图像。可以看出，厚度为 10 μm 的微弧氧化膜 (图 2a) 表面弥散分布着大量孔径小于 2 μm 的孔隙。当膜层厚度增大至 20 μm 时 (图 2b)，孔径未出现显著变化，但孔隙分布发生了变化，局部孔隙连接形成类似微裂纹的表面形貌。当膜层厚度为 30、40 μm 时 (图 2c 和 d)，膜层表面形成了明显的颗粒状陶瓷相，孔径有所增大。相比之下，厚度为 40 μm 的膜层表面的陶瓷颗粒堆积特征更明显。微弧氧化过程中的放电通道导致膜层中孔隙的出现，当膜层较薄时，放电通道尺寸较小，因而膜层中的孔隙小；随着膜层生长增厚，单位放电区的尺寸增大引起膜层孔径的增大^[8-9]。放电区尺寸的增大还会导致生成的熔融氧化物增多，从而在电解液快速冷却作用下形成颗粒状陶瓷相。

2.3 膜层的电阻率

图 3 为在测试电压 50、100 V 的条件下，不同厚度微弧氧化膜的电阻率。由图 3 可知，在测试电压为 50 V 时，10、20、30、40 μm 厚的膜层的电阻率依次为 1.4×10^{12} 、 3.4×10^{12} 、 4.9×10^{12} 、 $7.1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ ；在测试电压为 100 V 时，相应的电阻率分别为 6.6×10^{10} 、 9.9×10^{10} 、 2.2×10^{11} 、 $6.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 。膜厚从 10 μm 增至 40 μm 的过程中，当测试电压为 50 V 时，膜层电阻率升高了约 4 倍；测试电压为 100 V 时，膜层电阻率升高了约 8 倍。可见膜层的电阻率随其厚度的增大而升高，并且测试电压越高，此特征越明显。

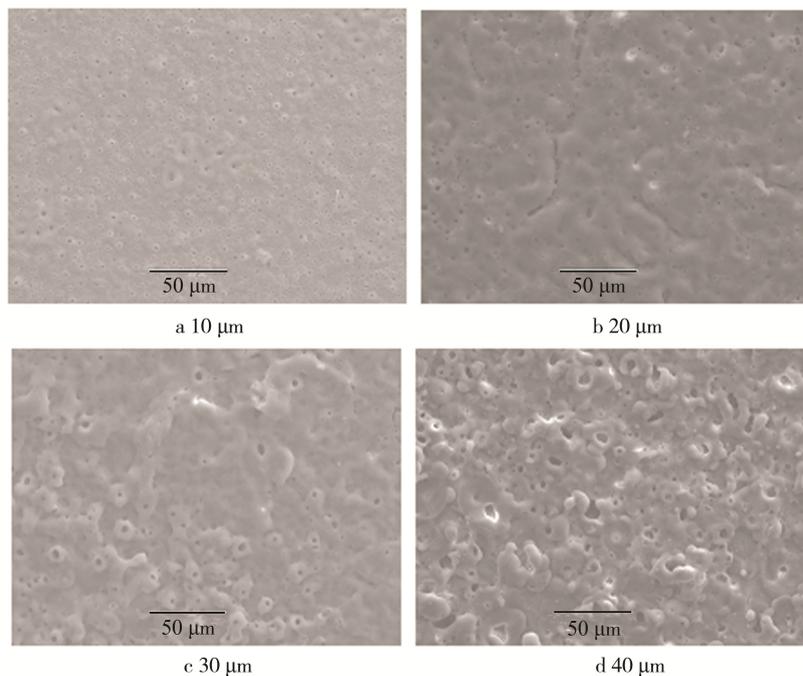


图 2 不同厚度微弧氧化膜表面形貌的 SEM 图像
Fig.2 SEM images of the surface morphology of MAO coatings with different thickness

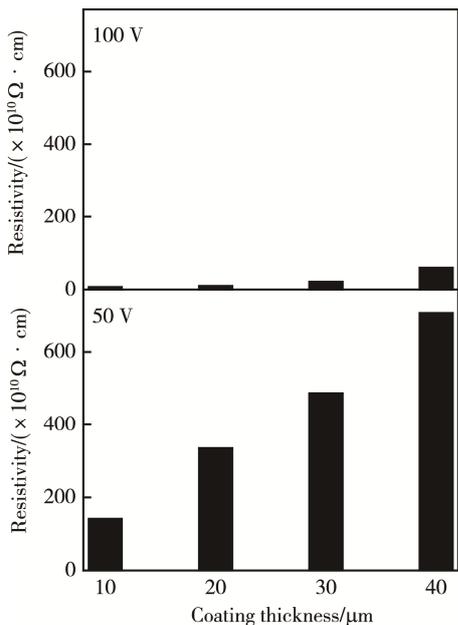


图3 测试电压分别为50、100 V条件下不同厚度微弧氧化膜的电阻率

Fig.3 Electrical resistivity of MAO coatings with different thickness under the testing voltage of 50 and 100 V respectively

对相同厚度的膜层而言，测试电压升高，其电阻率显著下降。当测试电压从50 V升至100 V时，10~20 μm 厚的膜层电阻率降低了约2个数量级，而30~40 μm 厚的膜层电阻率则下降了约1个数量级。据此推知，较薄的微弧氧化膜的绝缘性对测试电压具有显著依赖性。由于氧化铝中的自由电子数极少，当测试电压较低时，电场强度较小，提供给电子运动的能量也较小，导致能够脱离氧化铝束缚的电子数较少，形成的电流也较小，因此表现出较高的电阻率。反之，当外加电压较高时，能够脱离氧化铝束缚的电子数较多，形成的电流较大，所以电阻率较小^[16]。

2.4 膜层的热扩散系数

图4为在测试温度为25、100、200 $^{\circ}\text{C}$ 时，铝基体表面不同厚度微弧氧化膜的热扩散系数。由图4可知，当测试温度为25 $^{\circ}\text{C}$ 时，10、20、30、40 μm 厚的膜层的热扩散系数分别为83.8、73.2、90.2、98.0 m^2/s ；当测试温度为100 $^{\circ}\text{C}$ 时，相应的热扩散系数分别为88.0、70.3、82.5、91.9 m^2/s ；当测试温度为200 $^{\circ}\text{C}$ 时，相应的热扩散系数分别为75.5、68.8、81.3、90.9 m^2/s 。可以看出，在膜厚从10 μm 到40 μm 的变化过程中，膜层的热扩散系数出现了一定幅度的波动，因测试温度不同，其变化量在21.6~24.8 m^2/s 范围内变动。在不同测试温度下，厚度为40 μm 的微弧氧化膜的热扩散系数均最大，而20 μm 厚的膜层的热扩散系数最小。

通常用热导率表征物质传导热量的能力，而用热扩散系数反映不稳定导热时温度均匀化的速度。温度

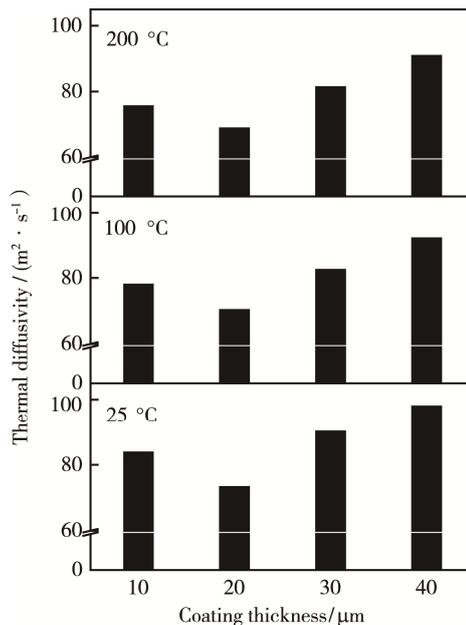


图4 测试温度分别为25、100、200 $^{\circ}\text{C}$ 条件下不同厚度微弧氧化膜的热扩散系数

Fig.4 Thermal diffusivity of MAO coatings with different thickness at the testing temperature of 25, 100, 200 $^{\circ}\text{C}$ respectively

均匀化的速度越大，导热能力越强，且通过引入密度和热容可实现两者之间的换算^[16-17]。本文未对微弧氧化膜的密度和热容进行实验测定，因而直接采用热扩散系数研究非稳态传热条件下微弧氧化膜的导热行为。结合测试结果可知，厚度40 μm 的微弧氧化膜具有较好的导热性。此外，对于相同厚度的微弧氧化膜，随着测试温度的升高，其热扩散系数均出现降低。当温度从25 $^{\circ}\text{C}$ 升至100 $^{\circ}\text{C}$ 时，厚度为10 μm 的微弧氧化膜的热扩散系数降低了8.3 m^2/s ，厚度为20 μm 的膜层降低了4.4 m^2/s ，厚度为30 μm 的膜层降低了8.9 m^2/s ，厚度为40 μm 的膜层降低了7.1 m^2/s 。材料的导热性能除了受其化学成分的影响外，其显微组织及温度也是影响导热性能的重要因素^[16-17]，因此微弧氧化膜内的孔隙等缺陷以及测试温度均会对膜层的导热产生影响。

3 结论

1) 铝基板表面的微弧氧化膜主要由 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相组成，膜厚增大，相结构无显著变化，但膜层表面的微观形貌发生变化。

2) 膜层电阻率随膜厚的增大而升高，在膜厚从10 μm 增至40 μm 的过程中，电阻率增大了4~8倍。同时，膜层电阻率随测试电压的升高而降低，当测试电压从50 V升至100 V时，电阻率降幅达1~2个数量级。

3) 膜层热扩散系数随膜厚的增大出现波动，当

膜厚为 10~40 μm 时,热扩散系数变化量为 21.6~24.8 m^2/s 。此外,膜层热扩散系数随测试温度的升高而降低,降幅最高可达 8.9 m^2/s 。

4) 厚度为 40 μm 的微弧氧化膜既具有高的电阻率 ($7.1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$), 又具有高的热扩散系数 (98.0 m^2/s), 有望满足 LED 铝基板的界面绝缘与散热要求。

参考文献:

- [1] 方亮, 钟前刚, 何建, 等. 大功率 LED 封装用散热铝基板的制备与性能研究[J]. 材料导报 B: 研究篇, 2011, 25(1): 130—134.
FANG Liang, ZHONG Qian-gang, HE Jian, et al. Study on the Fabrication and Performance of Aluminum Substrate for Heat Dissipation of High Power LED[J]. Materials Review B: Research Edition, 2011, 25(1): 130—134.
- [2] 马如璋, 蒋民华, 徐祖雄. 功能材料学概论[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006.
MA Ru-zhang, JIANG Min-hua, XU Zu-xiong. An Introduction to Functional Materials[M]. Beijing: China Metallurgical Press, 2006.
- [3] 宋健, 王明. 氧化铝陶瓷集成电路基板材料的制备及性能研究[J]. 中国陶瓷, 2014, 50(12): 64—66.
SONG Jian, WANG Ming. Study on the Preparation and Performance of Alumina Ceramics Used as Substrate Materials of Integrated Circuit[J]. China Ceramics, 2014, 50(12): 64—66.
- [4] 李艳菲, 张方辉, 梁田静, 等. LED 绝缘铝基板的制备与散热性能研究[J]. 功能材料, 2012, 43(11): 1421—1424.
LI Yan-fei, ZHANG Fang-hui, LIANG Tian-jing, et al. Study on the Fabrication and Thermal Performance of Aluminum Substrate for High Power LED[J]. Journal of Functional Materials, 2012, 43(11): 1421—1424.
- [5] 钟前刚, 方亮, 何建, 等. 阳极氧化铝基板封装 LED 的结温与热阻的研究[J]. 半导体光电, 2010, 31(6): 842—845.
ZHONG Qian-gang, FANG Liang, HE Jian, et al. Study on the Junction Temperature and Thermal Resistance of LEDs Packaged on Anodized Aluminum Substrate[J]. Semiconductor Optoelectronics, 2010, 31(6): 842—845.
- [6] 王勇涛, 张军, 徐文, 等. 高导热阳极氧化铝陶瓷膜铝基板的研制[J]. 绝缘材料, 2015, 48(8): 19—22.
WANG Yong-tao, ZHANG Jun, XU Wen, et al. High Thermal Conductive MCPCB Based on Anodized Oxide Aluminum Film[J]. Insulating Materials, 2015, 48(8): 19—22.
- [7] 茅艳婷, 张哲娟, 熊智淳, 等. 铝合金表面阳极氧化处理及膜层的散热性能[J]. 材料保护, 2014, 47(5): 14—18.
MAO Yan-ting, ZHANG Zhe-juan, XIONG Zhi-chun, et al. Fabrication of Anodic Alumina Film on Aluminum Alloy Plate and Evaluation of Its Heat Diffusion Behavior[J]. Materials Protection, 2014, 47(5): 14—18.
- [8] XIN S, SONG L, ZHAO R, et al. Properties of Aluminum Oxide Coating on Aluminum Alloy Produced by Micro-arc Oxidation[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 199: 184—188.
- [9] LV G, GU W, CHEN H, et al. Characteristic of Ceramic Coatings on Aluminum by Plasma Electrolytic Oxidation in Silicate and Phosphate Electrolyte[J]. Applied Surface Science, 2006, 253: 2947—2952.
- [10] SHEN D, ZOU J, WU L, et al. Effect of High Temperature Oxidation Prefab Film on Formation of Micro-arc Oxidation Coatings on 6061 Aluminum Alloy[J]. Applied Surface Science, 2013, 256: 431—437.
- [11] 何翔, 熊梦颖. 铝合金表面陶瓷化及绝缘性能研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2013, 36(1): 39—42.
HE Xiang, XIONG Meng-ying. Preparation and Insulating Property of Ceramic Coating on Aluminum Alloy Surface[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2013, 36(1): 39—42.
- [12] 石绪忠, 陈派明, 王岳, 等. 5A06 铝合金阳极氧化和微弧氧化膜绝缘性能研究[J]. 材料开发与应用, 2012, 27(1): 51—55.
SHI Xu-zhong, CHEN Pai-ming, WANG Yue, et al. The Insulation Properties of Anodic Oxidation and Microarc Oxidation Films on 5A06 Aluminum Alloy[J]. Development and Application of Materials, 2012, 27(1): 51—55.
- [13] 黄元林, 孙晓峰, 李占明, 等. 20 钢基体表面热浸镀铝+微弧氧化复合处理研究[J]. 装甲兵工程学院学报, 2015, 29(3): 105—107.
HUANG Yuan-lin, SUN Xiao-feng, LI Zhan-ming, et al. The Insulation Properties of Anodic Oxidation and Microarc Oxidation Films on 5A06 Aluminum Alloy[J]. Journal of Academy of Armored Force Engineering, 2015, 29(3): 105—107.
- [14] CURRAN J A, CLYNE T W. The Thermal Conductivity of Plasma Electrolytic Oxide Coatings on Aluminum and Magnesium[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 199: 177—183.
- [15] SHEN X, NIE X, HU H, et al. Effects of Coating Thickness on Thermal Conductivities of Alumina Coatings and Alumina/Aluminum Hybrid Materials Prepared Using Plasma Electrolytic Oxidation[J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 207: 96—101.
- [16] 吴其胜, 蔡安兰, 杨亚群. 材料物理性能[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2006.
WU Qi-sheng, CAI An-lan, YANG Ya-qun. Physical Properties of Materials[M]. Shanghai: East China University of Science and Technology Press, 2006.
- [17] 谢华清, 奚同庚. 低维材料热物理[M]. 上海: 上海科学技术文献出版社, 2008.
XIE Hua-qing, XI Tong-geng. Thermal Physics of Low-dimensional Materials[M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technological Literature Press, 2008.