

科技部補助產學合作研究計畫成果精簡報告

陶瓷顆粒/石墨烯/PDMS複合之熱界面材料開發

計畫類別：技術及知識應用型
計畫編號：MOST 107-2622-E-003-005-CC3
執行期間：107年11月01日至108年10月31日
執行單位：國立臺灣師範大學機電工程學系（所）

計畫主持人：楊啟榮

計畫參與人員：碩士級-專任助理：鄭嘉
碩士級-專任助理：施文浩

處理方式：
公開方式：立即公開

中華民國 109 年 02 月 06 日

中文摘要：近熱界面材料 (Thermal interface materials, TIM) 普遍用於 IC 封裝和電子產品的散熱，在熱管理中佔有十分關鍵的地位，其作用原理如下：電子元件表面和散熱器之間存在細微的不平整空隙，兩者實際接觸面積只有散熱器底座面積的 10%，其餘均為空氣間隙。而空氣導熱係數只有 0.025 W/mK，為熱的不良導體，嚴重阻礙熱量的傳導，造成散熱器的效能低下。使用具有高導熱性的熱界面材料取代空氣間隙，可以大幅度降低接觸熱阻，使散熱器的作用得到充分地發揮。本研究將選用高導熱陶瓷填料與高分子膠體基質，進行前處理、混拌，並添加自行開發擁有良好導熱率的新興碳材料：石墨烯、奈米碳管，使石墨烯薄片與大小複合的陶瓷填料顆粒產生協同效應 (Synergetic effect)，以實現高導熱性熱界面材料之開發。整體的計畫執行要點與工作要項包括：

1. 陶瓷填料大氣電漿處理：本研究將利用大氣電漿對氧化鋁 (Al₂O₃) 或氮化鋁 (AlN) 表面做改質處理，改變顆粒表面的官能基，提高陶瓷顆粒與聚二甲基矽氧烷 (Polydimethylsiloxane, PDMS) 間的黏著度，從而降低界面熱阻效應。並依據處理時間的調變、粉末之不同粒徑或形狀混摻比例等參數，進行熱傳導效果之探討。
2. 製備高導熱性寡層石墨烯：本實驗室已具備新穎且綠能的製程方法，使用碳酸鹽 (Carbonate) 作為環保的石墨插層材料，再結合熱震處理與超音波震盪增加剝離效果，且不需經過還原處理的程序。製程方式兼具環境友善、可批量生產並保有高熱傳導係數等石墨烯的優異特性。
3. 均勻混拌形成導熱膠材：將利用真空脫泡攪拌進行陶瓷填料與 PDMS 均勻混拌，其黏度性能約 25-50 Pa·s (25 °C)。並添加適當比例且表面改質過後的多壁奈米碳管以及寡層石墨烯。另外，管狀的奈米碳管混拌於石墨烯薄片中，可防止石墨烯互相堆疊，增加石墨烯表面積利用率，擴充散熱途徑，同時在石墨烯片之間形成導熱橋梁，提升導熱膠材的散熱率。
4. 熱界面材料之性能測試：將使用紅外線熱像儀對多組樣品進行初步定性量測，再將熱傳導特性優異的樣品，委外送件符合 ASTM D5470 規範之儀器，進行熱傳導係數的檢測。如此更能夠增進導熱膠材的研發進度，節省委外量測的次數與費用，並期望可以突破目前絕緣型 (體積電阻率 $\geq 10^{12} \Omega\text{-cm}$) 導熱膠材之熱傳導係數幾乎均小於 10 W/mK 的瓶頸。

中文關鍵詞：熱界面材料、陶瓷填料、石墨烯、協同效應、大氣電漿、聚二甲基矽氧烷

英文摘要：Thermal interface materials (TIMs) are widely used for heat dissipation in IC packages and electronic products, which will play an important role in thermal management. The working principle is as follows: there are fine irregular gaps between the surface of the electronic component and the heat sink, the effective contact area ratio is only 10% of the heat sink surface, the rest are air gaps. However, the thermal conductivity of air is only 0.025 W/mK, which is a poor thermal conductor that seriously hinders the heat

conduction and results in a poor performance of the heat sink. Using TIMs with high thermal conductivity instead of air gaps can significantly reduce the thermal resistance and make heat sink fully used. In this study, ceramic fillers with high thermal conductivity and polymer colloidal matrix will be pretreated and mixed. In addition, homemade emerging carbon materials with good thermal conductivity, graphene and carbon nanotube, also will be filled. The ceramic particles and graphene complex will create a synergetic effect to achieve the realization of thermal interface materials with high thermal conductivity.

The overall execution points of this project include:

1. Ceramic filler treatment with atmospheric plasma:

Atmospheric plasma treatment will be used for surface functionalization of alumina (Al_2O_3) or aluminum nitride (AlN). It will increase the adhesion between the ceramic particles and polydimethylsiloxane (PDMS) by changing the functional groups on the surface of the particles, thus decrease the thermal resistance of the interface. Based on the processing time, the powder blending ratio of different particle size or shape and other parameters, the performance of thermal conductivity will be assessed.

2. Preparation of few-layered graphene: We already have developed a novel and green energy process method, using carbonate as an environmentally friendly graphite intercalation material, combined with thermal shock treatment and ultrasonic agitation to increase the exfoliation effect, and does not require reduction procedure. This process has excellent properties like environmental friendliness, mass production and high quality graphene with good thermal conductivity.

3. Mixed evenly to form TIMs: The vacuum deaeration stirring will be used for uniformly mixing ceramic filler and PDMS. The viscosity is about 25–50 Pa·s (25 °C). Then add appropriate proportions of functionalized multi-wall carbon nanotubes and few-layer graphene. Tubular carbon nanotubes are mixed into the graphene sheets to prevent graphene restacked, thereby increasing the utilization ratio of the graphene surface area, expanding the heat dissipation pathway, forming a heat conductive bridge between the graphene sheets, hence improving the heat conductive performance.

4. Performance evaluation of TIMs: Preliminary qualitative measurements of multiple groups of samples will be carried out using an infrared thermal imager. The samples with good thermal conduction will be outsourced for thermal conductivity measurement based on the ASTM D5470 standard. In this way, the time and costs of R&D can be saved. It is

expected that the bottleneck, thermal conductivity less than 10 W/mK, of current insulation typed TIMs (volume resistivity $\geq 10^{12} \Omega\text{-cm}$) can be broken through.

英文關鍵詞： Thermal interface material, Ceramic filler, Graphene, Synergetic effect, Atmospheric plasma, Polydimethylsiloxane

陶瓷顆粒/石墨烯/PDMS複合之熱界面材料開發

Development of thermal interface materials using ceramic particles/graphene/PDMS complex

學門歸屬：固力學門
計畫編號：MOST 107-2622-E-003-005-CC3
執行期限：107年11月01日至108年10月31日
執行機關：國立臺灣師範大學機電工程學系
主持人：楊啓榮
E-mail：ycr@ntnu.edu.tw
研究人員：鄭嘉、施文浩

摘要

熱界面材料(Thermal interface materials, TIM) 普遍用於IC封裝和電子產品的散熱，在熱管理中佔有十分關鍵的地位，其作用原理如下：電子元件表面和散熱器之間存在細微的不平整空隙，兩者實際接觸面積只有散熱器底座面積的10%，其餘均為空氣間隙。而空氣導熱係數只有0.025 W/mK，為熱的不良導體，嚴重阻礙熱量的傳導，造成散熱器的效能低下。使用具有高導熱性的熱界面材料取代空氣間隙，可以大幅度降低接觸熱阻，使散熱器的作用得到充分地發揮。本研究將選用高導熱陶瓷填料與高分子膠體基質，進行前處理、混拌，並添加自行開發擁有良好導熱率的新興碳材料：石墨烯、奈米碳管，使石墨烯薄片與大小複合的陶瓷填料顆粒產生協同效應(Synergetic effect)，以實現高導熱性熱界面材料之開發。整體的計畫執行要點與工作要項包括：

1.陶瓷填料大氣電漿處理：本研究將利用大氣電漿對氧化鋁(Al_2O_3)或氮化鋁(AlN)表面做改質處理，改變顆粒表面的官能基，提高陶瓷顆粒與聚二甲基矽氧烷(Polydimethylsiloxane, PDMS)間的黏著度，從而降低界面熱阻效應。並依據處理時間的調變、粉末之不同粒徑或形狀混摻比例等參數，進行熱傳導效果之探討。

2.製備高導熱性寡層石墨烯：本實驗室已具備新穎且綠能的製程方法，使用碳酸鹽

(Carbonate)作為環保的石墨插層材料，再結合熱震處理與超音波震盪增加剝離效果，且不需經過還原處理的程序。製程方式兼具環境友善、可批量生產並保有高熱傳導係數等石墨烯的優異特性。

3.均勻混拌形成導熱膠材：將利用真空脫泡攪拌進行陶瓷填料與PDMS均勻混拌，其黏度性能約25-50 Pa·s (25 °C)。並添加適當比例且表面改質過後的多壁奈米碳管以及寡層石墨烯。另外，管狀的奈米碳管混拌於石墨烯薄片中，可防止石墨烯互相堆疊，增加石墨烯表面積利用率，擴充散熱途徑，同時在石墨烯片之間形成導熱橋梁，提升導熱膠材的散熱率。

4.熱界面材料之性能測試：將使用紅外線熱像儀對多組樣品進行初步定性量測，再將熱傳導特性優異的樣品，委外送件符合ASTM D5470規範之儀器，進行熱傳導係數的檢測。如此更能夠增進導熱膠材的研發進度，節省委外量測的次數與費用，並期望可以突破目前絕緣型(體積電阻率 $\geq 10^{12} \Omega\cdot\text{cm}$)導熱膠材之熱傳導係數幾乎均小於10 W/mK的瓶頸。

關鍵字：論文、格式、學門成果發表會

1. 前言

熱界面材料亦稱為界面導熱材料，是一種普遍用於IC封裝和電子散熱模組的材料，主要用於散熱模組中填補晶片以及金屬

散熱鰭片兩種零件接合或接觸時，所產生的微空隙及表面凹凸不平的孔洞，進而減少熱傳遞路徑上的阻抗，提高散熱效果。熱界面材料在熱管理學中佔有十分關鍵的地位，其作用原理如下：在微電子矽晶片表面和金屬散熱鰭片之間，雖然巨觀上都是十分平整的基板，但實際在微觀上卻存在許多極細微的凹凸不平空隙，實際計算兩者直接安裝在一起的真實接觸面積時，竟只有散熱器底座面積的10%，其餘均為空氣間隙【2】。因為空氣導熱係數只有 0.025 W/mK ，是熱的不良導體，而上述所存在的空氣間隙就會導致電子元件與散熱器間的接觸熱阻非常大，嚴重阻礙了熱量的傳導及溢散，最終造成熱量大量累積於電子元件中，使得元件工作性能低落，更甚至造成不可回復之損害。因此使用具有高導熱效果的熱界面材料填充這些間隙，除了能排除原先存在其中導熱效果較差的空氣，還能在電子元件和散熱器之間建立有效且快速的熱傳導通道，就可以大幅度降低接觸熱阻，使散熱器的作用得到充分地發揮，如Fig. 1所示【3】。

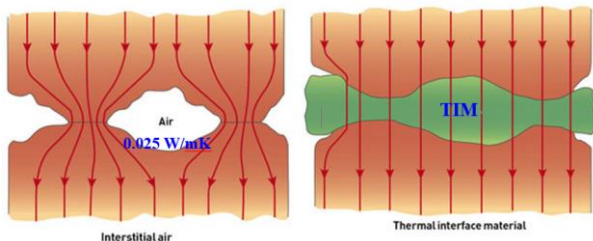


Fig. 1 TIM can be filled into the interface, so the heat accumulated in electronics components can be dissipated easier.

2. 實驗方法

2.1 大氣電漿表面改質技術

定實驗程序是先分別取用20公克 AlN 粉末、1公克MWCNTs及1公克Graphene。置入抽濾瓶(Filtering flask)中，並在瓶口加一玻璃漏斗，防止粉末在大氣電漿轟擊處理時從瓶口噴出；另外也可以從示意圖 (Fig. 2) 看到，實驗中為了防止瓶內氣體壓力過大，必須從抽濾瓶瓶側，拉一管線進行氣體洩壓，而為了防止材料逸散，又另加一抽濾瓶於氣體洩壓出口，期望材料逸散問題能改善，實

驗成本獲得降低，實驗初步以固定的轟擊總處理時間 5min、10 min及15min分別進行粉末表面改質測試，並以間隔每兩分鐘進行粉末搖勻的動作，使得瓶內顆粒能受到更均勻的電漿轟擊，提升表面改質處理的效果。大氣電漿處理技術配合所使用的不同製程氣體，可以進行物件表面的濕潤性(Wettability)處理亦或是在物件表面接上特定官能基。

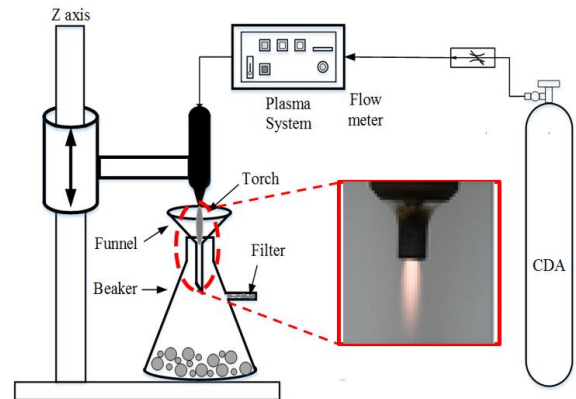


Fig. 2 Schematic diagrams of APP treatment.

2.2 調整導熱膠材中適當填充物重量百分比

將利用大氣電漿進行表面改質最佳化後的氮化鋁粉末、MWCNTs及Graphene。調整顆粒佔樣品總重不同的重量百分率，與PDMS膠體基質進行混拌，讓經過大氣電漿表面改質處理之氮化鋁粉末、MWCNTs及Graphene，可以與PDMS膠體基質有高度的密合度，並讓顆粒均勻分散在膠體之中，以利後續將製備完成的導熱膠材進行灌模成形並量測。另外，為避免混拌過程中PDMS膠體基質中會產生空氣捲入的氣泡，進而影響導熱性能的效果，故使用行星式脫泡攪拌機(Planetary degassing mixer)，進行填充顆粒與膠體基質的混拌，達到快速均勻混拌、避免氣泡生成的效果，大氣電漿表面改質的結果則可使其在膠體材料中增加懸浮性，避免填充顆粒產生快速沉降的現象。

2.3 導熱膠材性質量測

本研究將透過ASTM D5470之熱傳導係數量測法進行熱傳導係數量測，機台如Fig. 3 所示。為了評估本研究樣品適當的工作溫度區間以及樣品所能承受的極限溫度，將使用

了熱重分析儀(Thermogravimetric analysis, TGA)進行量測。



Fig. 3 ASTM D5470 量測設備

3. 結果與討論

本實驗分別採用顆粒大小為30 μm 與10 μm 的非球型氮化鋁粉末 (AlN)，在固定大氣電漿功率300 W及氣體成份為清潔乾燥空氣 (Clean dry air, CDA)下，改變電漿處理時間分別為0 min、5 min、10 min。以接觸角量測儀量測粉末親疏水性有無變化，如圖4-1所示。為了進一步了解官能基團種類，接著將利用傅立葉轉換紅外光譜 (Fourier transform infrared spectrometer, FTIR)進行量測，量測結果如下Fig. 4。Fig. 4 (a)-(c)大氣電漿表面改質處理前後的FTIR光譜圖，可明顯看出氮化鋁粉末在改質後(Fig. 4 (b)及(c))，多了1735 cm^{-1} 的C=O及2959 cm^{-1} 的C-H官能基團，並且在1000-1250 cm^{-1} 的Si-O-Si鍵結強度有所增強。

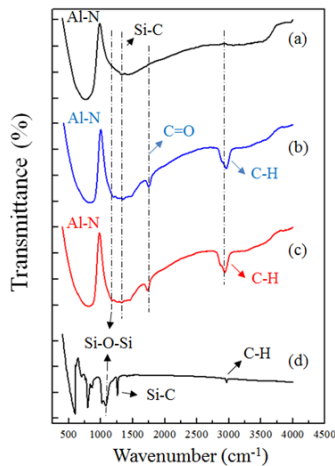


Fig 4. FTIR spectrum of (a) AlN before APP treatment, (b) AlN treated after 5 min, (c) AlN treated after 10 min, and (d) cured PDMS

本部分亦利用拉曼光譜，分析透過大氣電漿表面改質前後奈米碳材料的特性變化，量測結果如Fig. 5所示。從Fig. 5中可以看出石墨烯在大氣電漿處理前後，在拉曼光譜中特徵峰並無明顯變化，意思就是利用大氣電漿的表面改質，並不會對於石墨烯本質產生改變。

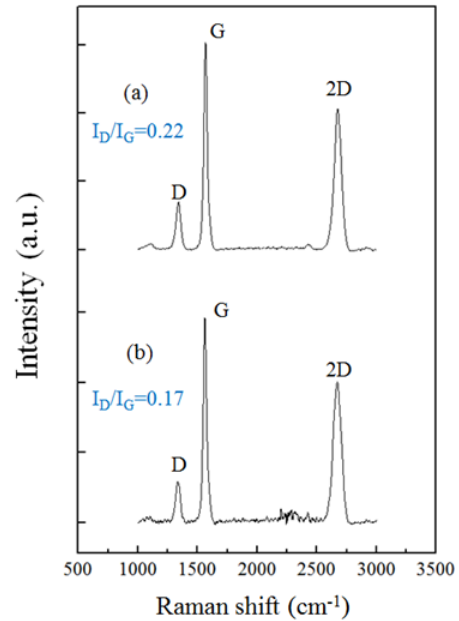


Fig 5. Raman spectrum of graphene (a) before and (b) after APP treatment for 10 min.

接著將導熱膠材送至符合ASTM D5470規範熱傳導係數量測裝置，進行熱傳導係數量測，並將結果繪製成Table 1及Fig. 6。

Table 1. Thermal conductivity of TIM filled with AlN before/after APP treatment.

Surface modification	Weight percentage	Thermal conductivity (W/mK)
Yes	15 wt%	0.19
	30 wt%	0.22
	45 wt%	0.35
	60 wt%	0.59
	75 wt%	1.62
No	75 wt%	1.01

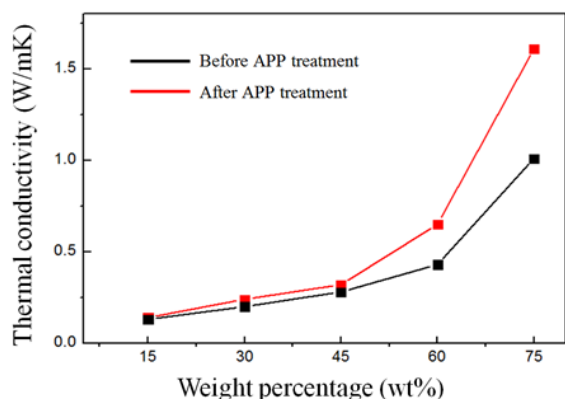


Fig 6. Thermal conductivity of TIM filled with AlN before/after APP treatment.

上述結果可以發現，當粉末重量百分比從15 wt%提升至75 wt%時，熱能的傳輸主要靠導熱性能較好的AlN顆粒傳遞，故熱傳導係數從0.19 W/mK上升至1.62 W/mK，上升比率為8.5倍。而在比較氮化鋁粉末經過大氣電漿表面改質前後，在相同重量百分比75 wt%下，熱傳導係數從改質前的1.01 W/mK提升至改質後的1.62 W/mK，提升的比率為1.6倍。為了進一步了解協同效應所帶來的影響，此部分也將透過量測及比較碳材添加前後的熱傳導係數，進行結果與討論，相關熱傳導係數如Table 2所示。

Table 2. Weight percentage of materials filled into thermal greases.

Sample	AlN (wt%)	MWCNTs (wt%)	Graphene (wt%)	Thermal conductivity (W/mK)
PDMS	0	0	0	0.16
Spherical typed	80	0	0	4.19
This work	60	2	2	7.02

從Table 2可以看到，純PDMS的熱傳導係數為0.16 W/mK，而添加大小粒徑的球型氮化鋁粉末80 wt%，能使熱傳導係數上升至4.19 W/mK。而降低20 wt%氮化鋁粉末，並以2 wt%的多壁奈米碳管及石墨烯取代後，熱傳

導係數將上升至7.02 W/mK，上升比率為1.7倍。雖然僅用較少比例的碳材取代20 wt%氮化鋁粉末，但透過導熱效果極佳的奈米碳材與氮化鋁顆粒間協同效應的作用下，使得顆粒間的搭接更為完全，在導熱膠材中形成導熱效率更好的途徑，且同時添加奈米碳管與石墨烯，亦能讓石墨烯團聚的現象大幅降低，使其維持優異的熱傳導特性，上述優點即是能使熱界面材料的熱傳導係數的原因。

4. 結論

1. 本計畫透過大氣電漿表面改質後，無論是氮化鋁或是奈米碳材料，皆能從傅立葉紅外線光譜圖或拉曼光譜圖中，證實有達到表面活化或是官能基團稼接/移除的效果，並認為上述效果能有效提升填充顆粒於膠體基質內的密合性。
2. 本計畫調整適當碳材料添加比例，以60 wt%的改質後氮化鋁，搭配各2 wt%的多壁奈米碳管及石墨烯，產生本研究最佳的熱傳導係數7.18 W/mK。

5. 誌謝

本報告為科技部計畫編號 MOST 107-2622-E-003-005-CC3之計畫，由於科技部的支持，使本計畫得以順利進行，特此致上感謝之意。

6. 參考文獻

1. K. M. F. Shali and A. A. Balandin, "Thermal properties of graphene and multilayer graphene: Applications in thermal interface materials", *Solid State Communications*, 152, pp. 1331-1340 (2012).
2. J. P. Gwinn and R. L. Webb, "Performance and testing of thermal interface materials", *Microelectronics Journal*, 34, pp. 215-222(2003).
3. <http://www.tglobal.com.tw/what-is-thermal-interface-material.php>

107年度專題研究計畫成果彙整表

計畫主持人：楊啟榮		計畫編號：107-2622-E-003-005-CC3			
計畫名稱：陶瓷顆粒/石墨烯/PDMS複合之熱界面材料開發					
成果項目		量化	單位	質化 (說明：各成果項目請附佐證資料或細項說明，如期刊名稱、年份、卷期、起訖頁數、證號...等)	
國內	學術性論文	期刊論文	0	篇	
		研討會論文	0		
		專書	0	本	
		專書論文	0	章	
		技術報告	0	篇	
		其他	0	篇	
國外	學術性論文	期刊論文	0	篇	
		研討會論文	0		
		專書	0	本	
		專書論文	0	章	
		技術報告	0	篇	
		其他	0	篇	
參與計畫人力	本國籍	大專生	0	人次	
		碩士生	2		國立臺灣師範大學機電工程學系微奈米光機電實驗室碩士生二名
		博士生	0		
		博士級研究人員	0		
		專任人員	0		
	非本國籍	大專生	0		
		碩士生	0		
		博士生	0		
		博士級研究人員	0		
		專任人員	0		
其他成果 (無法以量化表達之成果如辦理學術活動、獲得獎項、重要國際合作、研究成果國際影響力及其他協助產業技術發展之具體效益事項等，請以文字敘述填列。)					

本產學合作計畫研發成果及績效達成情形自評表

成果項目		本產學合作計畫預估研究成果及績效指標 (作為本計畫後續管考之參據)	計畫達成情形
技術移轉		預計技轉授權 1 項	完成技轉授權 1 項
專利	國內	預估 1 件	提出申請 1 件，獲得 0 件
	國外	預估 0 件	提出申請 0 件，獲得 0 件
人才培育		博士 1 人，畢業任職於業界 0 人	博士 1 人，畢業任職於業界 0 人
		碩士 2 人，畢業任職於業界 2 人	碩士 3 人，畢業任職於業界 0 人
		其他 2 人，畢業任職於業界 2 人	其他 2 人，畢業任職於業界 0 人
論文著作	國內	期刊論文 0 件	發表期刊論文 0 件
		研討會論文 0 件	發表研討會論文 1 件
		SCI論文 0 件	發表SCI論文 0 件
		專書 0 件	完成專書 0 件
		技術報告 0 件	完成技術報告 1 件
	國外	期刊論文 0 件	發表期刊論文 0 件
		學術論文 0 件	發表學術論文 0 件
		研討會論文 0 件	發表研討會論文 1 件
		SCI/SSCI論文 0 件	發表SCI/SSCI論文 1 件
		專書 0 件	完成專書 0 件
		技術報告 0 件	完成技術報告 0 件
		其他協助產業發展之具體績效	新公司或衍生公司 0 家
計畫產出成果簡述 ：請以文字敘述計畫非量化產出之技術應用具體效益。 (限600字以內)			
請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況作一綜合評估		<input checked="" type="checkbox"/> 達成目標 <input type="checkbox"/> 未達成目標 (請說明，以100字為限) <input type="checkbox"/> 實驗失敗 <input type="checkbox"/> 因故實驗中斷 <input type="checkbox"/> 其他原因 說明：	
本研究具有政策應用參考價值		<input checked="" type="checkbox"/> 否 <input type="checkbox"/> 是，建議提供機關	

	(勾選「是」者，請列舉建議可提供施政參考之業務主管機關)
本研究具影響公共利益之重大發現	<input type="checkbox"/> 否 <input type="checkbox"/> 是 說明：(以150字為限)