臺灣鑛業，第 64 卷第 4 期，第 10-18 頁，民國 101 年 12 月

絹雲母及絹雲母/氮化硼複合材料添加物應用於導熱工程塑料之研究

Study of Thermally Conductive Plastic Using Sericite Mica and Sericite Mica / Boron Nitride Composite Fillers

林怡君[1]　江肇銘[2]　洪孟昌[3]　林怡錠[4]

I-Chun Lin[1], Laifair Chiang[2], Meng-Chang Hung[3], I-Ting Lin[4]

摘　要

同時具備導熱及電器絕緣之電子產品封裝材料需求量日益增加，而在人工合成導熱陶瓷粉末中以氮化硼粉末之熱性質及低硬度特性最為適合作為導熱塑料之添加材料，但由於氮化硼之價格昂貴且於塑料中分散不易，使得氮化硼遲遲無法大量應用於導熱塑料製作。本篇研究則是利用天然絹雲母材料（KF-2000）及絹雲母/氮化硼複合材料（CB-560、CB-680、及CB-890）作為工程塑膠之添加材料，大幅降低原料成本，可提升填充材料於塑料中之分散性，並且以定性及定量方式證明複合塑料之熱性質遠優於純塑膠材料（熱傳導係數增至 2~3 倍、熱擴散係數增至 3~5 倍、及熱容只有~1/2 倍）。

關鍵詞：絹雲母、氮化硼、複合塑膠、導熱塑料、熱管理。

Abstract

The demand of thermal insulating plastics as package materials is rapidly increases. Boron nitride(BN), which has the properties of high thermal conductivity and low hardness, is the best candidate as the thermal conductive filler of composite plastic. However, BN's disadvantages of high cost and low dispersity in resin restrict the feasibility to the application of composite plastic. In this study, we used natural sericite mica powder (KF-2000) and the sericite mica/ BN composite powders (CB-560, CB-680, and CB-890) to be the fillers of thermal insulating plastic. The investigated powders reduced the material cost significantly and improved the powder dispersity in resin. The thermal properties of composite plastic have been proven much better than the neat Nylon-66 plastic with 2~3 folds thermal conductivity, 3~5 folds thermal diffusivity and just ~1/2 folds heat capacity.

Key words: sericite mica, boron nitride, plastic composite, thermally conductive plastic, thermal management.

一、前　言

隨著科技進步，電子產品之電路複雜度及效能快速提升；但電子產品體積卻不斷的縮小，此現象使得導熱封裝材料之需求則日益增加。為了兼顧塑膠封裝材料的絕緣性及導熱性，很多文獻（Wong and Bollampally 1999; Hill and Supancic 2002; Huang et al., 2011）提出利用陶瓷粉末作為塑料填充材與塑膠混料，作成複合式工程導熱塑料。

100 年 11 月 23 日收件　101 年 11 月 16 日受理

向陽礦業股份有限公司 [1]博士後研究員 [2]總經理 [3]經理 [4]研究員 ([1] Postdoctoral Researcher, [2]President, [3]Marketing Manager, [4]Researcher, Sunshine Mineral Company)。

常見的導熱陶瓷粉末包括氧化鋁（Al_2O_3）、氮化鋁（AlN）、氮化矽（Si_3N_4）、碳化矽（SiC）、氮化硼（BN）…等（Huang et al., 2011），以上粉末之熱傳導係數皆相當高，約為30~300W/mK（Huang et al. 2011）。但上述粉末中，除了氮化硼之外，其他材料之硬度相當高（莫氏硬度>7），其主要應用於機械研磨材料，若用在複合塑膠之填充材料時，此高硬度粉末則容易磨損加工機臺；而氮化硼種類中，六方氮化硼（hBN）為低硬度片狀粉末（莫氏硬度為2），常被作為磨潤材料（Patel, 2005），因此相當適合作為複合塑膠添加材料，因此近十年，有相當多氮化硼導熱複合塑料的研究（Ishihara 2002; Ng et al., 2005; Zhou et al., 2007; Kochetov et al., 2010; Kemaloglu et al., 2010）。

上述的導熱粉末皆為人工合成粉末，其中六方氮化硼粉末則是在1,000~2,000℃高溫環境下，將三氯化硼經過氮化或氨解後製作而成，此製程之能量損耗相當高，因而使得氮化硼之價格總是高居不下（Patel, 2005）；另外，氮化硼為一片狀粉末，其晶格為氮與硼組成之平面六角結構，而在此平面結構上並無可用之官能基可與其他物質相互反應接合，其反應官能基只分布在片狀結構之側邊，因此能夠提供反應之官能基相當有限（Sato et al., 2010），其使得氮化硼於塑料中分散及接合之效果皆不良，此為應用生產時面臨之最大問題。上述兩點缺點則使得性質（熱性質及低硬度）相當優秀之氮化硼至今仍然無法被大量應用在導熱工程塑料中。

本篇研究中，使用天然絹雲母材料及絹雲母/氮化硼複合材料作為工程塑膠之添加材料，其大幅降低原料成本（Xanthos, 2005），並且利用絹雲母於塑料中易分散特性，改善氮化硼粉末於塑料中之分散問題，此產品概念及應用已獲取中華民國發明專利（專利公開號為 201209010）。另外，許多文獻（Xanthos, 2005; 陳福田，1988）中也提出雲母填充材可提供複合塑料其他額外之功能，其包括提升複合塑材之機械強度、熱變形溫度（HDT）、電器絕緣性、耐火能力、抗紫外線、及降低塑料加工收縮率、透氣及透水性……等；但截至目前為止，並未有任何文獻針對雲母複合塑料之熱性質進行研究，但由文獻（Gray and Uher, 1977）可知，雲母粉末之熱傳導係數（平行片狀平面之熱傳導係數約為 4W/mK，垂直片狀平面之熱傳導係數約為 0.45W/mK），其值皆較塑料之熱傳導係數高出許多（0.1 ~0.3W/mK），因此添加至塑料中，必定能提升塑料之熱傳導性質。本研究中將以定性及定量方式比較討論添加雲母粉末及雲母/氮化硼複合粉末之複合塑料之熱性質，其中研究之熱性質包括熱傳導係數、熱擴散係數、及熱容。

二、實驗方法

（一）材料

實驗中以尼龍66作為塑膠基材，並分別添加絹雲母粉末以及絹雲母/氮化硼複合粉末製作複合工程塑膠。

文中所使用之絹雲母（Sericite mica）粉末為向陽礦業股份有限公司所生產之KF-2000；而氮化硼（Boron Nitride）粉末為國研氮化股份有限公司所生產之SW-08。絹雲母粉末與氮化硼粉末之電子掃瞄（SEM）影像如圖1(a)及(b)所示。由圖1(a)可見天然生成之絹雲母為鯊片狀，有稜有角，形狀相當銳利；而圖1(b)則顯示以人工高溫燒結

產生之氮化硼粉末形狀較滑順，無明顯稜角。圖1(c)則為兩粉末之粒徑分布比較圖，絹雲母之粒徑分布廣且粒徑較大，其分布於0.05~30μm，平均粒徑為11±2μm；氮化硼之粒徑較均勻，其分布於1~20μm，平均粒徑較小，為6±2μm。

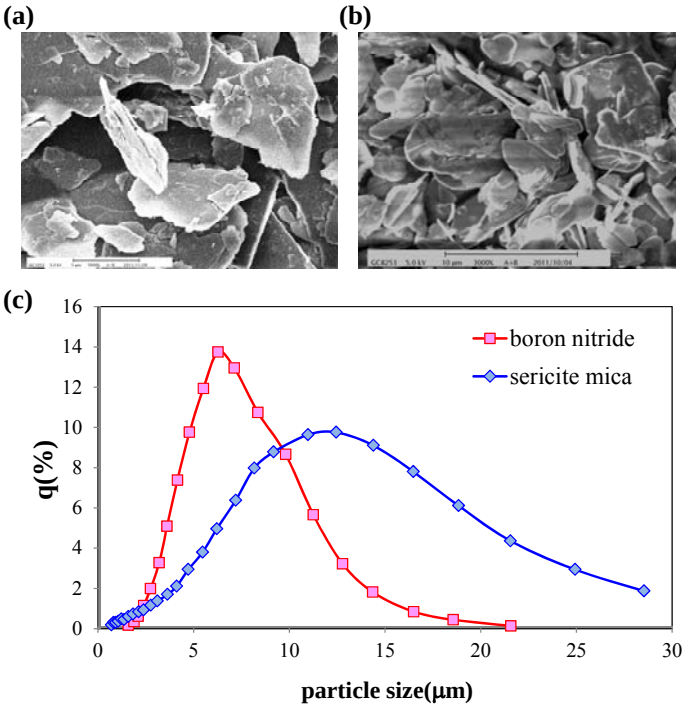


圖 1、(a)絹雲母粉末 SEM 照片；(b)氮化硼粉末 SEM 照片；及(c)絹雲母粉末及氮化硼粉末粒徑分布圖。

（二）複合粉末製備

絹雲母/氮化硼複合粉末之製備步驟為：

1.分別秤量絹雲母及氮化硼粉末，均勻混合，各組實驗之配比分別為80%絹雲母加20%氮化硼、70%絹雲母加30%氮化硼、及50%絹雲母加50%氮化硼，此3種複合粉末分別命名為CB-560、CB-680、及CB-890。

2.將均勻混合之絹雲母/氮化硼粉末，以高溫燒結，其燒結條件為850~950℃，4小時。

3.將高溫燒結後之絹雲母/氮化硼複合粉末以1%重量百分比的硅烷（信越化學，KBE）作表面處理。

圖 2(a)為 50%絹雲母/50%氮化硼粉末經上述各步驟（1.混合、2.共燒、3.表面處理）製備之粉末粒徑分布圖，經過第 1 步驟（混合步驟）產生之混合粉末，其粒徑大小即為絹雲母粉末及氮化硼粉末之粒徑平均值，其值約為 9 ±2μm；而經過第 2 步驟（共燒步驟）後，粉末粒徑增加至 11±2μm；再經第 3 步驟（表面處理步驟），粉末粒徑再稍微增大，但其平均值亦約為 11±2μm。以 JEOL JSM-6510 電子顯微鏡拍攝 CB-890 複合粉末之電子顯微照片及 EDS 元素分布圖，如圖 2(b)所示，其中綠色區域代表絹雲母中的矽（Si），紅色區域代表氮化硼中的氮（N）；照片顯示氮化硼粉體附著於絹雲母片表面及周圍，且較小的氮化硼粉末及雲母粉末則團聚在一起；綜合圖 2(a)及(b)結果可知，絹雲母及氮化硼兩粉末經過共燒步驟相互貼附，使得複合粉末粒徑增大。由此結果可知絹雲母粉末扮演載體（carrier）角色，乘載不易分散之氮化硼粉末。而圖 2(c)則顯示絹雲母/氮化硼複合粉末振實密度（tap density）與氮化硼含量（重量百分比，W_{BN}）之關係，由圖可見絹雲母粉末之振實密度為 0.64g/cm^3，較氮化硼粉末之振實密度（0.28 g/cm^3）大很多；而絹雲母/氮化硼複合粉末之振實密度與其含量配比（W_{BN}）呈線性關係。

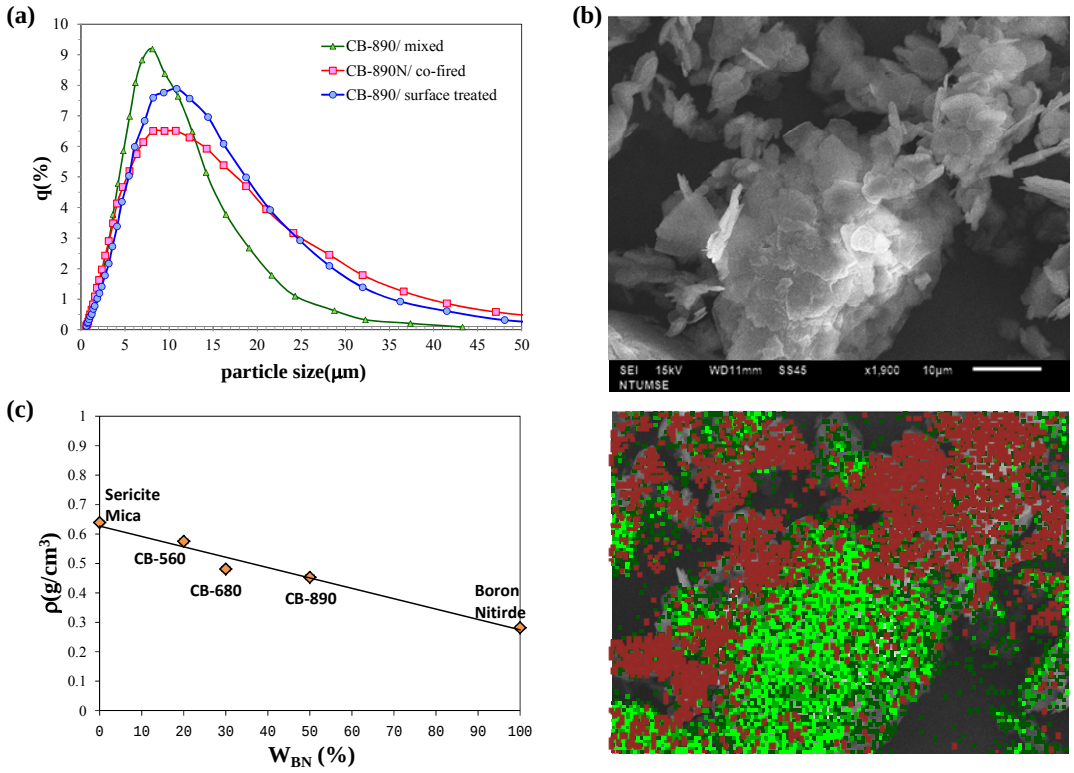


圖 2、(a) 絹雲母/氮化硼複合粉末之製備過程之粒徑分析變化圖；(b)絹雲母/氮化硼複合(CB-890)粉末 SEM 及 EDS 元素分布圖，其中綠色代表雲母中的矽(Si)，紅色表示氮化硼中的氮(N)；(c)絹雲母與氮化硼粉末及其複合粉末之振實密度與氮化硼含量關係圖。

（三）複合工程塑膠製作

本研究利用射出成型技術製作塑膠試片，試片種類包含尼龍 66 塑膠試片、絹雲母/尼龍 66 複合塑膠試片、及絹雲母/氮化硼/尼龍 66 複合塑膠試片。一次導入成型機之材料總重為 4 公斤，複合塑料中填充材料（絹雲母粉末或絹雲母/氮化硼複合粉末）占總重之 40%，即為 1.6 公斤。成型之試片尺寸為 74×45×3mm（或一部分 2mm，一部分 3mm）。

（四）量測儀器

1.熱性質量測

本研究中以ISO-22007方式測試尼龍66塑膠片材及複合塑膠片材之熱性質，ISO-22007方法又稱為Hot Disk法（Singh et al., 2003），其可同時量測物件之熱傳導係數（Thermal Conductivity, K）、熱擴散係數（Thermal Diffusivity, α）、及熱容（Heat Capacity, C_p）。此法為一種暫態量測法，將加熱片緊附待測物件表面，透過即時監測加熱片之電阻變化，則可轉換求得加熱器瞬時溫度改變，繼而推算出待測物件之熱傳量，而求得其熱性質；而此暫態量測技術之量測時間相當短，一般為5-20秒。本文所使用的機臺為Hot Disk®公司的產品TPS2500S。

2.熱影像拍攝

熱於塑膠片中擴散情形由紅外線熱像儀拍攝，本研究中使用之紅外線熱像儀為日

本 AVIONICS 公司的 TVS-8500，其最大拍攝速度為每秒 120 張，溫度解析度為 0.025℃。為了量得正確溫度，塑膠片表面放射率必須校正，因此在每一片待測塑膠片表面噴上黑體漆（TASCO, THI-1B），固定其放射率（=0.94）。並將一組片狀加熱器以導熱膠帶貼於塑膠片背面之中間位置，並以電源供應器穩定提供 10W 電源，使加熱器持續加熱塑膠片（74 × 45 × 3mm），最後以紅外線熱像儀擷取熱影像（每秒 1 張）。

三、結果與討論

（一）複合工程塑膠

射出成型之塑膠試片外型如圖 3 所示，其中(a)-(c)圖分別為尼龍 66 塑膠試片、絹雲母/尼龍 66 複合塑膠試片、及絹雲母/氮化硼/尼龍 66 複合塑膠試片。由圖可見填充粉末可增加塑膠材料的不透明性。當單純以絹雲母粉末（KF-2000）作為填充材時，試片呈灰綠色，較無光澤；而以 50%絹雲母/50%氮化硼複合粉末（CB-890）作為填充材料時，試片呈白色且具光澤。以下文章將以「KF-2000 複合塑膠」稱呼絹雲母/尼龍 66 複合塑膠試片；以「CB-890 複合塑膠」稱呼以 50%絹雲母/50%氮化硼複合粉末作為填充材之絹雲母/氮化硼/尼龍 66 複合塑膠試片。



圖 3、(a)尼龍 66 塑膠片；(b)KF-2000 複合塑膠片；及 CB-890 複合塑膠片之外觀。

尼龍 66 塑膠試片及 CB-890 複合塑膠試片之斷面 SEM 照片分別如圖 4(a)及(b)所示。比較兩圖可發現，兩者之微結構型態差異相當大：圖 4(a)顯示尼龍 66 塑膠之微結構呈纖維狀;而圖 4(b)顯示 CB-890 複合塑膠之微結構顯示片狀絹雲母/氮化硼複合粉末被包覆於塑膠材料中。

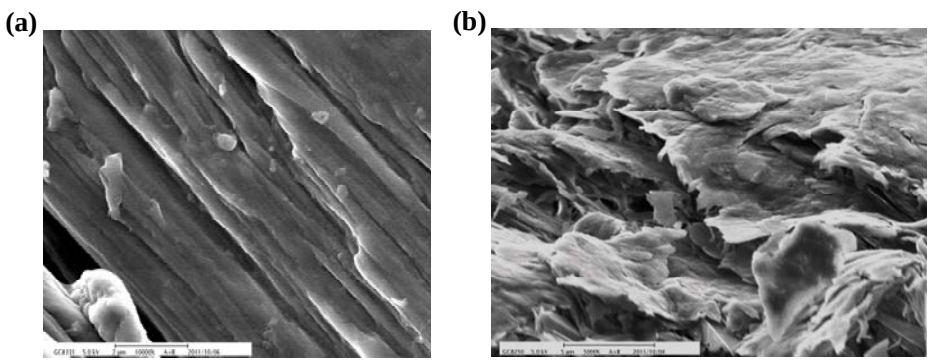


圖 4、(a)尼龍 66 塑膠；及(b)CB-890 複合塑膠之 SEM 照片。

（二）熱性質量測

本研究利用HotDisk暫態量測法量測塑膠片之熱性質，量測結果如圖 5 所示，其中圖(a)-(c)分別顯示熱傳導係數（Thermal Conductivity, K）、熱擴散係數（Thermal Diffusivity, α）、及熱容（Heat Capacity, C_p）之量測結果；各圖之橫軸表示氮化硼粉末於填充材中所占比例（W_{BN}），因此 W_{BN}=0 表示填充材中不含氮化硼粉末，其可為純尼龍 66 塑膠材料或是絹雲母/尼龍 66 複合塑膠（KF-2000 複合塑膠）。而各圖中紅色方塊符號表示純尼龍 66 塑膠材料之數據，而亮藍色圓形符號表示添加 40%填充材料之複合塑膠，而各點表示不同比例之絹雲母及氮化硼粉末（分別為 KF-2000，CB-560，CB-680 及 CB-890 填充粉末）。

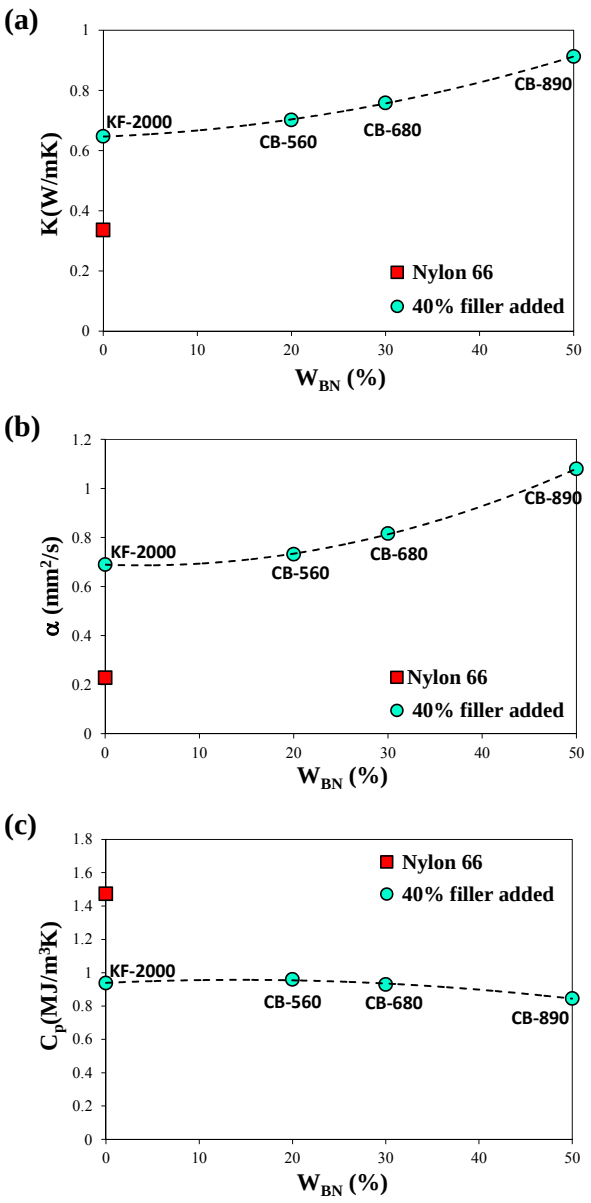


圖 5、塑膠材料之(a)熱傳導係數；(b)熱擴散係數；及(c)比熱與氮化硼添加量(W_{BN})之關係圖。

實驗結果顯示添加 40%填充材料之複合工程塑膠之熱性質皆較單純之尼龍 66 塑膠提升許多，其熱傳導係數為單純尼龍 66 塑膠材料之 2~3 倍、熱擴散係數為單純尼龍 66 塑膠材料之 3~5 倍，可見複合材料之熱傳導效率及速率皆大幅提昇；而其熱容只有單純尼龍 66 塑膠材料之~1/2，其表示複合塑膠中有較少的熱量累積，因此可加速熱量之吸收及排出，此特性使得此類複合塑料特別適合用於高速射出成型製程中。

當填充材料中氮化硼比例（W_{BN}）增加時，複合材料之熱傳導係數及熱擴散係數皆提高，而熱容稍微降低，因此從圖 5(a)、(b)、及(c)中曲線可各別獲得方程式：$K= 0.0001W_{BN}^2 + 0.0012W_{BN} + 0.6468$；$\alpha= 0.0002W_{BN}^2 - 0.0014W_{BN} + 0.6893$；及 $C_P= -0.0001W_{BN}^2 + 0.0025W_{BN} + 0.9390$。

（三）熱影像量測

以 10W 功率持續加熱塑膠片時，塑膠片背面之熱影像如圖 6 所示，其中圖 6(a)為尼龍 66 塑膠（左）與 KF-2000 複合塑膠（右）之比較；圖 6 (b)為尼龍 66 塑膠（左）與 CB-890 複合塑膠（右）之比較。由圖 6(a)及(b)兩圖皆可發現，當塑膠中含有 40%填充材料時，其熱分布區域皆較單純尼龍 66 塑膠片廣，其表示在固定時間內複合塑膠之熱擴散速度較尼龍 66 塑膠片快，此結果與上節所提之 HotDisk 量測結果相互印證。

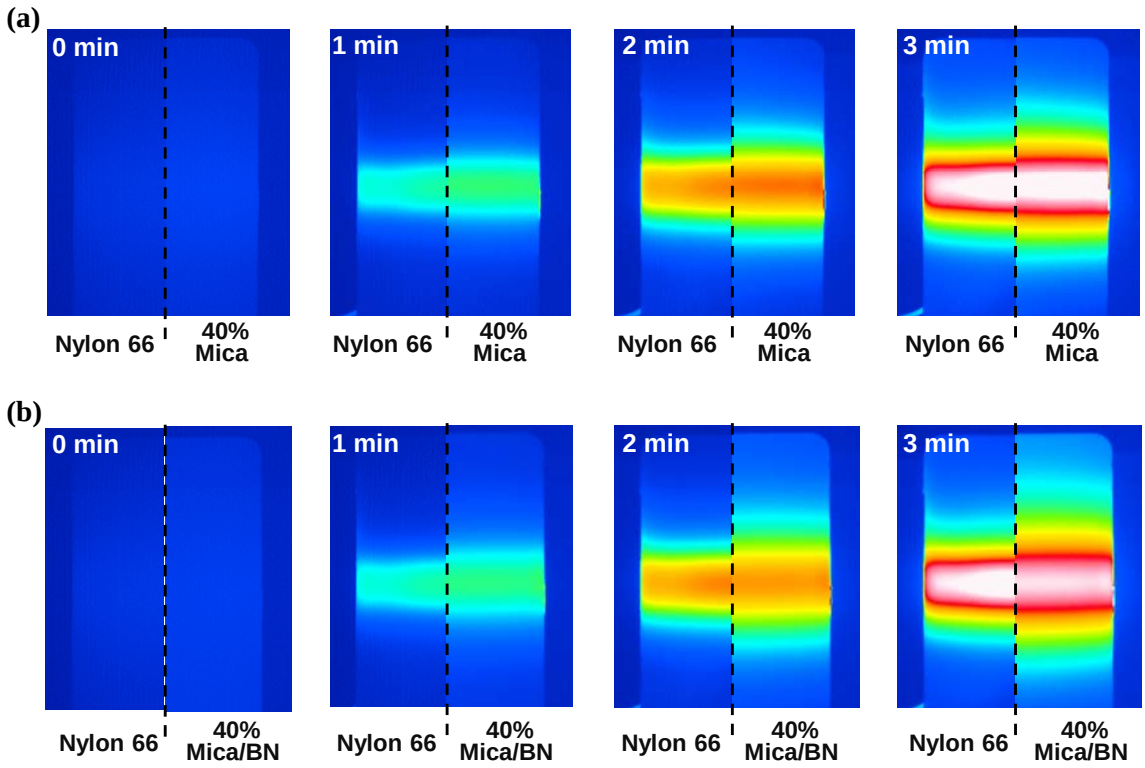


圖 6、(a)尼龍 66 塑膠與 KF-2000 複合塑膠；(b)尼龍 66 塑膠與 CB-890 複合塑膠之動態熱影像比較結果。

圖 7 為加熱第 3 分鐘時，塑膠試片中心垂直軸之溫度分布比較圖，圖中紅色實線尼龍 66 塑膠，而綠色點線及藍色虛線分別表示 KF-2000 複合塑膠及 CB-890 複合塑膠。比較三者溫度分布可發現尼龍 66 塑膠之溫度最集中，且高溫溫度最高；而加入填充粉末之複合塑膠之熱分布區域較大，且高溫溫度皆降低，其中 CB-890 複合塑膠之最高溫下降幅度超過 10℃。由此溫度分布比較結果可得知在相同的加熱功率及相同單位長度下，複合塑膠之溫度分布皆較尼龍 66 塑膠均勻，因此複合塑膠之溫度差異較小；綜合以上論述，我們可得知（KF-2000 及 CB-890）複合塑膠之熱傳導係數（單位長度、單位溫差下，物體可傳導之熱功率大小）較尼龍 66 塑膠大，此結果亦與上節所提之 HotDisk 量測結果相互印證。

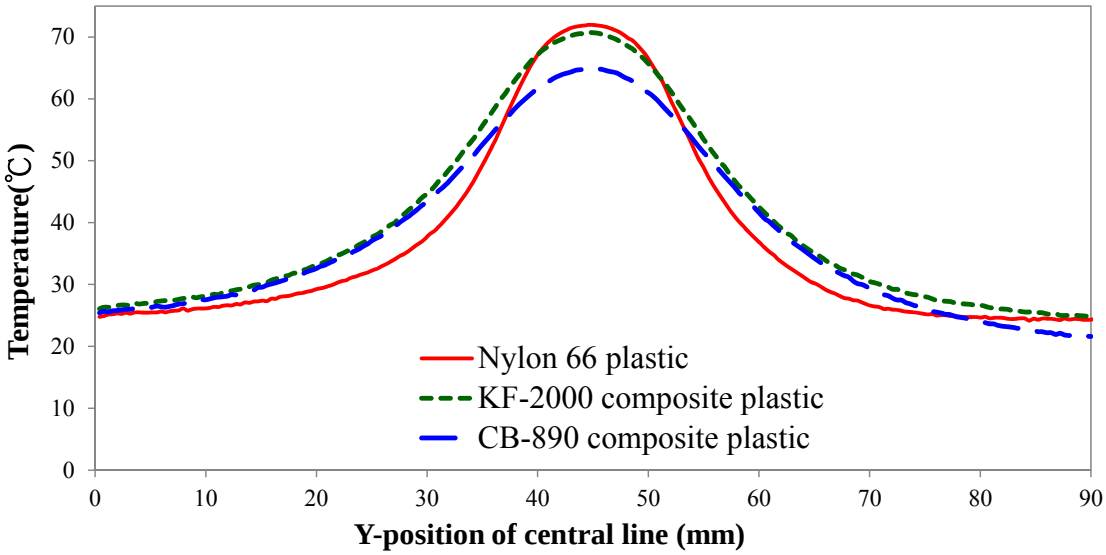


圖 7、尼龍 66 塑膠、KF-2000 複合塑膠、及 CB-890 複合塑膠之中線溫度分布圖。

四、結　　論

本文提出利用天然絹雲母材料及絹雲母/氮化硼複合材料作為工程塑膠之填充材料，代替高成本且低分散性之氮化硼粉末。研究中利用 ISO-22007 方法（Hot Disk 法）定性量測塑料之熱性，其包括塑料之熱傳導係數、熱擴散係數、及熱容；由量測結果得知添加天然絹雲母材料（KF-2000）或絹雲母/氮化硼複合材料（CB-560、CB-680、及 CB-890）之複合塑料，其熱性質遠優於純塑膠材料：其熱傳導性質為純塑料之 2~3 倍、熱擴散係數為純塑料之 3~5 倍，其證實複合材料之熱傳導效率及速率皆大幅提昇；而其熱容只有純塑料之~1/2，此表示複合塑膠中有較少的熱量累積，有助於熱量之吸收及排出。而透過比較紅外線動態影像及塑膠表面溫度分布結果可知，當在塑料中添加天然絹雲母或絹雲母/氮化硼複合時，其熱擴散速度增快、表面溫度分布變得較均勻、且其斷面最高溫度較低，此定性測試結果再次證實天然絹雲母或絹雲母/氮化硼複合添加材料之散熱功效。

五、致　　謝

本研究承蒙臺灣大學應用力學所王安邦教授協助及許書申同學幫忙，借用紅外線測像儀及提供技術支援；以及臺灣大學機械工程學系施文彬副教授團隊以及臺大材料系電顯室陳學人先生及謝坤州先生協助 SEM 影像拍攝，使本研究得以順利完成，在此特別感謝。

參考文獻

陳福田（1988）防火複合板材。中華民國專利 127429。

Gray AS, Uher C (1977) THERMAL-CONDUCTIVITY OF MICA AT LOW-TEMPERATURES. J Mater Sci 12 (5):959-965. doi:10.1007/bf00540978.

Hill RF, Supancic PH (2002) Thermal Conductivity of Platelet-Filled Polymer Composites. Journal of the American Ceramic Society 85 (4):851-857. doi:10.1111/j.1151-2916.2002.tb00183.x.

Huang XY, Jiang PK, Tanaka T (2011) A Review of Dielectric Polymer Composites With High Thermal Conductivity. IEEE Electr Insul Mag 27 (4):8-16.

Ishihara N (2002) Thermally conductive sheet. US Patent.

Kemaloglu S, Ozkoc G, Aytac A (2010) Thermally Conductive Boron Nitride/SEBS/EVA Ternary Composites: "Processing and Characterization". Polymer Composites 31 (8):1398-1408. doi:10.1002/pc.20925.

Kochetov R, Andritsch T, Morshuis PHF, Smit JJ (2010) Effect of filler size on complex permittivity and thermal conductivity of epoxy-based composites filled with BN particles. In: Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), 2010 Annual Report Conference on, 17-20 Oct. 2010. pp 1-4.

Ng HY, Lu X, Lau SK (2005) Thermal conductivity of boron nitride-filled thermoplastics: Effect of filler characteristics and composite processing conditions. Polymer Composites 26 (6):778-790. doi:10.1002/pc.20151.

Patel SH (2005) Surface Property Modifiers. In: Xanthos M (ed) Functional Fillers for Plastics. Wiley-VCH, pp 339-366.

Sato K, Horibe H, Shirai T, Hotta Y, Nakano H, Nagai H, Mitsuishi K, Watari K (2010) Thermally conductive composite films of hexagonal boron nitride and polyimide with affinity-enhanced interfaces. Journal of Materials Chemistry 20 (14).

Singh K, Saxena NS, Sreekala MS, Thomas S (2003) Temperature dependence of the thermal conductivity and thermal diffusivity of treated oil-palm-fiber-reinforced phenolformaldehyde composites. Journal of Applied Polymer Science 89 (13):3458-3463. doi:10.1002/app.12557.

Wong CP, Bollampally RS (1999) Comparative study of thermally conductive fillers for use in liquid encapsulants for electronic packaging. Advanced Packaging, IEEE Transactions on 22 (1):54-59.

Xanthos M (2005) Mica Flakes. In: Xanthos M (ed) Functional Fillers for Plastics. Wiley-VCH, pp 149-162.

Zhou W, Qi S, An Q, Zhao H, Liu N (2007) Thermal conductivity of boron nitride reinforced polyethylene composites. Materials Research Bulletin 42 (10):1863-1873. doi:10.1016/j.materresbull.2006.11.047.

中華民國專利證書

發明第 I 380969 號

發明名稱：雲母／氮化硼複合式陶瓷粉體之組成與應用

專利權人：向陽礦業股份有限公司

發明人：林怡君、江肇銘、洪孟昌、林怡錠

專利權期間：自2013年1月1日至2031年10月18日止

上開發明業經專利權人依專利法之規定取得專利權

經濟部智慧財產局
局長 王美花

中華民國 102 年 1 月 1 日

注意：專利權人未依法繳納年費者，其專利權自原繳費期限屆滿後消滅。