

高導熱性陶瓷鍍膜沉積及特性分析

任泰欣 蘇彥彰 姚品全*

大葉大學材料科學與工程學系

彰化縣大村鄉學府路 168 號

*pcyao@mail.dyu.edu.tw

摘要

本研究以兩種不同粒徑規格的六方晶系氮化硼(hexagonal boron nitride, h-BN)粉體為前驅物，經由化學活化(chemical activation)調配鍍膜液，運用網印法及旋轉塗佈法，於經過氫氧化鉀表面處理過的蘇打玻璃(soda lime glass)基板上，沉積具有良好導熱與電氣絕緣功能之陶瓷薄膜。上述薄膜製程，若經由良好的製程調控，薄膜呈現亮白色並且稍有光澤，以此進行薄膜表面形貌、微結構組成形狀的研究，應用此鍍膜作為散熱材料，探討其散熱性質與商品化應用評估。本研究使用非真空鍍膜系統替代昂貴的真空鍍膜設備，並以商業化的 BN 粉體為原料，因此可以降低成本及免除有害溶劑、藥品之使用，有利於大量生產，因此預期將可運用於家電、3C 產品、日用品與建材等領域。

關鍵字：氮化硼、網印法、熱傳導性。

Boron nitride films deposition and its thermal conductivity evaluation

TAI-SHIN RAN, YEN-CHANG SU, PIN-CHUAN YAO*

Department of Materials Science and Engineering, Da Yeh University

No.168, University Rd., Dacun, Changhua 51591, Taiwan(R.O.C.)

*pcyao@mail.dyu.edu.tw

ABSTRACT

In this study, two commercial hexagonal boron nitride (hexagonal Boron nitride, h-BN) powders of different sizes were employed as precursors in preparing the deposition solution. A soda glass substrate, after treatment by dipping in dilute KOH solution, was coated with a BN layer by screen printing and spin-coating techniques. The morphology and microstructural properties of the as-deposited film were systematically investigated. It shows that a compact and conformal thin film was derived after thermal annealing at 550 °C for 3 h. The resultant film, having good thermal conductivity and electrical insulation, could be one of the promising film materials as functional coating in application such as laptop PC box, architecture, etc.

Key Words : BN, Screen printing, thermal conductivity.

一、前言

氮化硼是一種非氧系陶瓷材料，BN 最為特殊之處，在於氮化硼化合物後具有與碳元素相似的電子組態，其晶型結構近似碳，因此具有優異的材料性質。六方晶系氮化硼 (hexagonal Boron Nitride, h-BN) 其結構類似石墨，特性柔軟，化學穩定性最佳；等軸晶系氮化硼 (cubic Boron Nitride, c-BN, b-BN) 其結構類似鑽石，因而成為硬度僅次於鑽石的材料，且其熱安定性與化學穩定性優於鑽石。

表 1. 各氮化硼之性質比較

Material	a-BN	h-BN	c-BN	w-BN	graphite	diamond
Density(g/cm ³)	2.28	~2.1	3.45	3,49	~2.1	3.515
Mohs hardness		1-2	9.5~10	~10 ^[4]	1-2	10
Knoophardnees (GPa)	10		45	34		100
Bulk modulus(GPa)	100	36.5	400	400	34	440
Thermal conductivity(W/m.k)	3	600 \parallel 30 \perp	740		600-2000 \parallel 2-800 \perp	600- 2000
Thermal expansion(10 ⁻⁶)		-2.7 \parallel 38 \perp	1.2	2.7	1.5 \parallel 25 \perp	0.8
Bandgap(eV)	5.05	5.2	6.4	4.5-5. 5	0	5.5
Refractive index	1.7	1.8	2.1	2.05		2.4
Magnetic susceptibility		-0.48 \parallel 17.3 \perp			-0.7-2.7 \parallel -20-28 \perp	-1.6

由於 h-BN 是熱力學最穩定態，開發最早，BN 粉體已被大量運用於高溫坩鍋與蒸發容器、鑄造工業、玻璃工業、塑膠加工等產業，目前已有許多習知的 BN 粉體，BN 粉體在用於功能性鍍膜稍有難度，原因在於 BN 粉體是一種化學安定的物質，缺乏足夠的反應性，無法與其他 BN 粉體以及基板形成適當的化學鍵結，形成足夠的薄膜結構，因此如欲將現有 BN 商品做為鍍膜材料，必須克服以上限制。本實驗進行此研究，採用商品化的 BN 的先驅物，著重於供應商品較多，有價格低廉、加工較易、與其他材料相容性較優等特點。

二、實驗方法

本專題整體研究包含蘇打玻璃表面處理、BN 粉體特性分析、化學活性處理、鍍膜液調配、基板表面改質、網印製程、旋塗製程、退火製程以及鍍膜樣品分析與熱傳導評估等。

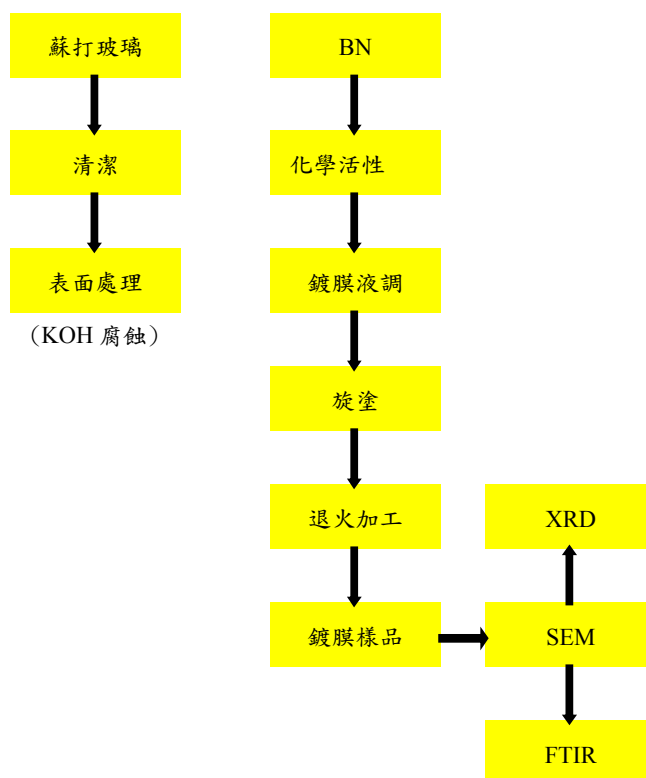


圖 1. 實驗流程圖

蘇打玻璃表面處理:蘇打玻璃是一種非常容易取得之材料，也是鍍膜最常採用基板之一，蘇打玻璃問題在於鈍性過高，不易與其他材料產生反應，因此附著性是一項大問題，因此本實驗採用氫氧化鉀作為蘇打玻璃表面改質之材料，原理為利用氫氧化鉀微鹼的特性，將蘇打玻璃浸泡於氫氧化鉀溶液，使蘇打玻璃表產生細小孔洞，增加 BN 薄膜附力及附著面積。

BN 粉體基本特性分析:BN 粉體通常富含雜質與雜相，這些雜質與雜項往往影響後續鍍膜誠品與其特性，本實驗採用的粉體共分兩種規格:SW08 與 NW04 如下表 2。

表 2. SW08 與 NW04 比較表

Model	color	crystal	Crystal size , um	Purity , %	Mean particlesize , um
SW08	White	hexgonal	3-7	>99	8±2
NW04	white	hexgona	0,3-0,5	99	4±2

化學活性處理:藉由化學處理方式，改變材料表面的物化特性，以 1 公克的 BN，投入 H₂SO₄/HNO₃ 的水溶液，攪拌反應 8 小時，離心過濾後的粉體，經過清洗與高溫鍛燒 (>600 °C)，完成活化反應。

鍍膜液調配:使用溶劑為水、異丙酮，添加黏著劑與分散劑，再添加高分子填充劑製造多孔結構，乾燥及高溫退火製程的數度已是關鍵，參考配方為 1 克經過活化反應處理的 BN 加入 10 ml 乙醇中，加入數滴 2-Pentanedione 與適量 polyethleneglycol。

網印製程:本實驗採用簡易的網印設備，全程手工操作，優點在於容易客製化，網印規格為(1)開孔率 39.1%(2)開孔率 44.5%。

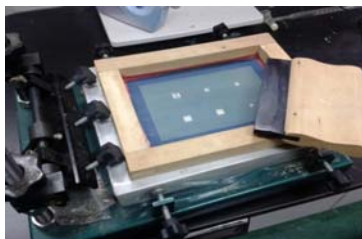


圖 2. 網印製程

旋轉塗佈製程:旋塗優點在於膜厚均一性良好，其缺點為材料使用率太低，90%以上光阻浪費掉，旋塗最重要在於控制化學物質的厚度，即稱為膜厚 (Film Thickness)，控制參數是旋轉數(RPM)及旋轉時間，轉數越快膜厚越薄，旋轉時間越長膜厚越薄，成品的好壞在膜厚度及膜厚均勻性。



圖 3. 旋轉塗佈製程

退火熱處理製程:將試片放置高溫退火爐內進行高溫退火(加入氫氣)，去除試片上的 PEG 顆粒及雜質，退火條件為 (30 min/500 °C)

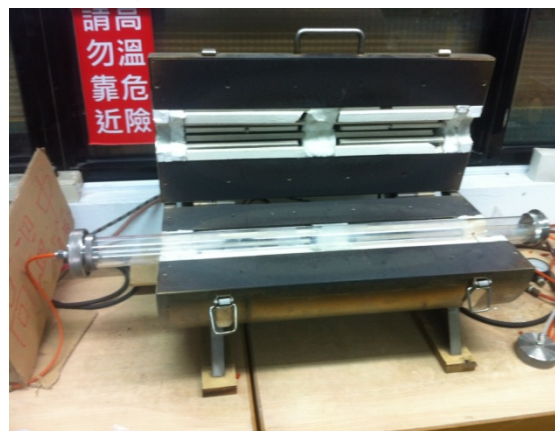


圖 4. 高溫退火爐

熱傳導度評估(散熱特性測試):本研究採用較為簡易的模式，使用紅外線溫度測量計，及利用熱傳導公式: $q = Q/t = k A (T_h - T_c)/d = \Delta T/(d/kA) = \Delta T/R$ 中 d 為材料之厚度，A 為截面積，k 為熱導係數，其單位為 W/mK。R 則為熱阻，等於 d/kA 。

三、結果與討論

本實驗使用 BN 粉體為 3~7 μm，濃度單位以每 10 毫升水加入 2 g 氮化硼為一個基準點，由於 BN 粉體不溶於水，於是選用 PEG 作為 BN 溶液的助溶劑，PEG 優點在於具有不易反應，幾乎不會改變 BN 溶液成分的特性，至於玻璃的表面處理，則選用氫氧化鉀作為材料，鍍膜方式則選用網印法及旋塗法，之後再將度模式片經過 500 °C 半小時退火處理，目的在於去除 PEG 及試片上雜質，接著接著將試片作 XRD 分析如圖 5

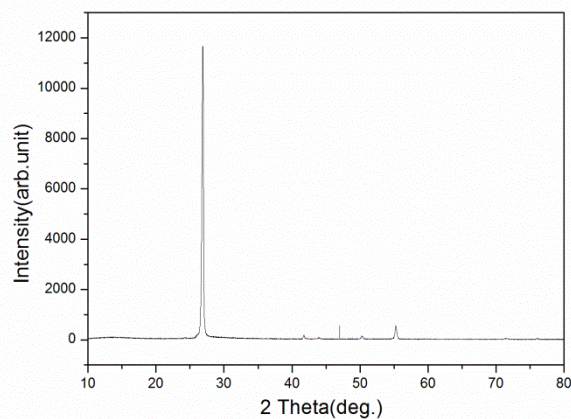


圖 5.XRD 分析圖

以及 SEM 分析，於圖表可看出薄膜生長均勻，並且有

一定厚度，圖 6 圖 7 分別為網印製程及旋轉塗佈製程，鍍膜之 SEM 分析圖，由表 3 可看出塗佈 BN 薄膜可增加其散熱速度，於 900 秒後溫度可差距 29 °C。

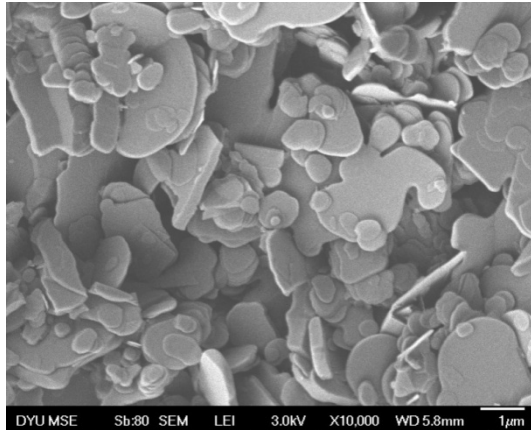


圖.6 BN 網印法 SEM 分析 10000 倍

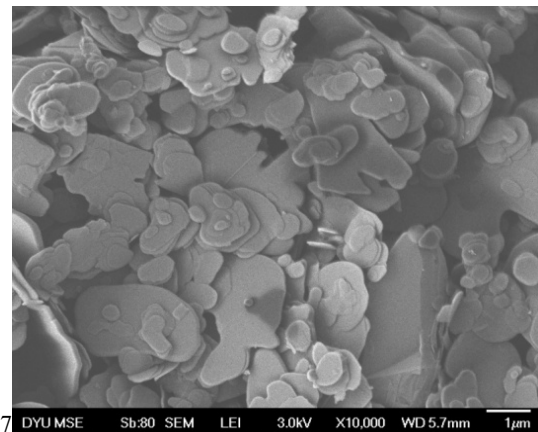


圖.7 BN 旋塗法 SEM 分析 10000 倍

表 3. BN 鍍膜散熱速率比較

時間 配方	原始溫度	300秒	600秒	900秒
鍍膜前	450°C	376°C	288°C	142°C
鍍膜後	450°C	361°C	250°C	113°C

四、結論

本研究以兩種不同粒徑規格的六方晶系氮化硼 (hexagonal boron nitride, h-BN) 粉體為前驅物，經由化學活化 (chemical activation) 調配鍍膜液，運用網印法及旋轉塗佈法，於經過氫氧化鉀表面處理過的蘇打玻璃 (soda lime glass) 基板上，沉積具有良好導熱與電氣絕緣功能之陶瓷薄膜。上

述薄膜製程，若經由良好的製程調控，薄膜呈現亮白色並且稍有光澤，使用非真空鍍膜系統替代昂貴的真空鍍膜設備，並以商業化的 BN 粉體為原料，因此可以降低成本及免除有害溶劑、藥品之使用，有利於大量生產，因此預期將可運用於家電、3C 產品、日用品與建材等領域。

參考文獻

- [1]. Teng, Chih-Chun, Chen-Chi M. Maa, Kuo-Chan Chiou, Tzong-Ming Lee, Yeng-Fong Shih (2011) Synergetic effect of hybrid boron nitride and multi-walled carbon nanotubes on the thermal conductivity of epoxy composites, *Materials Chemistry and Physics* **126**, 722-728
- [2]. Ishida, Hatsuo and SarawutRimdit (1998) Very high thermal conductivity obtained by boron nitride-filled polybenzine, *Thermochimica Acta* **320**, 177
- [3]. http://en.wikipedia.org/wiki/Boron_nitride.
- [4]. Hector, Andrew L. (2007) Materials synthesis using oxide free sol-gel systems. *Chem. Soc. Rev.* **36**, 1745-1753