

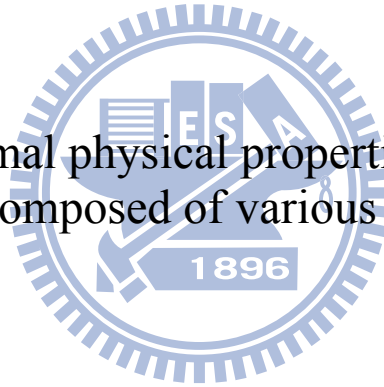
國立交通大學

工學院精密與自動化工程學程

碩士論文

不同碳形態之碳/鋁複材之熱物性研究

Study on the Thermal physical properties of Carbon/Aluminum  
composites composed of various carbon materials



研究生：蘇健忠

指導教授：徐瑞坤教授

中華民國九十九年六月

不同碳形態之碳/鋁複材之熱物性研究  
Study on the Thermal physical properties of  
Carbon/Aluminum composites composed of various carbon  
materials

研究生：蘇健忠

Student：Jiann-Jong Su

指導教授：徐瑞坤

Advisor：Ray-Quen Hsu

國立交通大學

工學院精密與自動化工程學程



A Thesis

Submitted to Degree Program of Automation and Precision Engineering  
College of Engineering

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Science

in

Automation and Precision Engineering

June 2010

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年六月

# 不同碳形態之碳/鋁複材之熱物性研究

學生：蘇健忠

指導教授：徐瑞坤

國立交通大學工學院精密與自動化工程學程

## 摘 要

本論文探討之碳/鋁複合材料之目的即在開發一種高熱傳導率、低膨脹係數和低密度的碳/鋁複合材料。隨著資訊產品效能的提升，散熱難度也愈趨困難，整個電子產業對散熱的需求更形迫切。在所有先進散熱材料中，碳/鋁複合材料由於具有高熱傳導，同時具有比鋁、銅等具有較低的密度與熱膨脹係數，非常具潛力的散熱材料。

具有優越的熱傳導率，同時具有低的密度與熱膨脹係數的散熱材料，是現階段競相開發研究的方向。本文針對幾種不同高性能的碳材料，如1D碳纖維材料、發泡碳材料、鑽石顆粒材料，將鋁材利用較低成本的壓力鑄造成形方式，進行碳/鋁複材成形後的熱物理特性研究。

應用壓力滲透製程開發出高體積分率(>60%)的1D碳纖維/鋁複材熱傳導率可達634 W/m·K(纖維方向)，密度在2.2 g/cm<sup>3</sup>，熱膨脹係數則在7.7 μm/m°C，碳纖維強化的體積分率介於60%~70%。鑽石/鋁複材熱傳導率可達770 W/m·K(纖維方向)，密度在3.1 g/cm<sup>3</sup>，熱膨脹係數則在7.2 μm/m°C。

關鍵字:熱傳導率、熱膨脹係數、碳纖維/鋁複合材料、發泡碳/鋁複合材料、鑽石顆粒/鋁複合材料、液相滲透

# Study on the Thermal physical properties of Carbon/ Aluminum composites composed of various carbon materials

student : Jiann - Jong Su

Advisors : Dr. Ray - Quen Hsu

Degree Program of Automation and Precision Engineering College of  
Engineering National Chiao Tung University

## ABSTRACT

The purpose of this study is to develop a high thermal dissipation density, low thermal expansion and low density composite for IC component. Along with the trends of increasing performance and reducing size of the electronic devices, thermal dissipation becomes one of the most urgent problem to be solved. This has lead to the requirement of developing a high performance material with high thermal conductivity better than conventional aluminum or copper. One of these high performance materials is a aluminum based carbon (fiber) reinforced composite.

In this study, we discussed the thermal physical properties of several carbon fibers, carbon foam and diamond particles reinforced composites. The result reveals that pressure infiltration fabricated 1D carbon fiber/Al composite has a volume fraction of 60%, a thermal conductivity of 634 W/m·k in fiber direction , a density of 2.2g/cm<sup>3</sup> and coefficient thermal expansion (CTE) of 7.74μm/m°C in fiber direction. Diamond/Al composite has a volume fraction of 57%, a thermal conductivity of 770W/m·k in fiber direction , a density of 3.1g/cm<sup>3</sup> and coefficient thermal expansion (CTE) of 7.2μm/m°C .

Key words : Thermal conductivity 、 Coefficient Thermal Expansion 、 carbon fiber/Al composites 、 carbon foam/Al composites 、 diamond/Al composites 、 liquid infiltration

## 誌 謝

碩士班學程中，指導教授徐瑞坤博士在學生的研究過程中悉心的教導讓學生感同身受，給予極大的協助和指正，感謝教授這段期間指導學生的辛勞，在此致上最誠摯的謝意。同時也感謝口試委員陳仁浩博士、洪景華博士在論文上給予更完善的端正。

實驗過程遭遇許多的問題和阻礙，承蒙工研院材化所黃振東博士、陳俊沐博士、張志忠等諸位長官，在百忙中給予論文及研究實驗作精闢的建議和教導，使得研究工作能順利進行。另感謝智威光電公司的長官王文寬博士在學生任職期間能體諒下屬，得以在繁忙的工作中騰出時間延續工作外的研究。

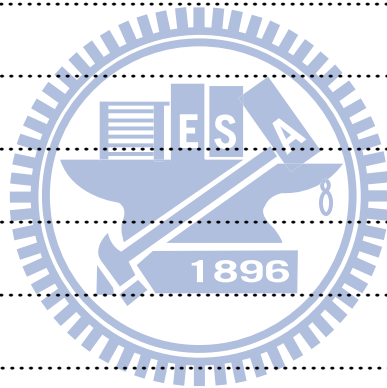
家庭一直是我前進的動力，感謝父母、月蘭、鈺婷、奕維多年來的陪伴和體諒，讓我能全心投入研究而無後顧之憂，也給我最大的力量來源促使碩士學程的完成。最後還要感謝一路上所有幫助過我的同學及朋友，在背後給予最大的支援和鼓勵。

# 目 錄

|                         |     |
|-------------------------|-----|
| 中文摘要 .....              | III |
| 英文提要 .....              | IV  |
| 誌謝 .....                | V   |
| 目錄 .....                | VI  |
| 圖目錄 .....               | IX  |
| 表目錄 .....               | XII |
| 第一章 緒論.....             | 1   |
| 1.1 研究背景.....           | 1   |
| 1.2 研究動機與目的.....        | 2   |
| 第二章 文獻回顧.....           | 4   |
| 2.1 碳/鋁複材在電子元件封裝應用..... | 4   |
| 2.2 熱傳導與熱膨脹之計算.....     | 7   |
| 2.3 碳/鋁複材競爭之材料.....     | 10  |
| 2.3.1 銅、鋁材料.....        | 10  |
| 2.3.2 鎢、鉬材料.....        | 11  |
| 2.3.3 kovar 材料.....     | 12  |
| 2.3.4 銅/鎢、銅/鉬材料.....    | 12  |
| 2.4 含碳之高導熱複材種類.....     | 13  |
| 2.4.1 碳/金屬複合材料.....     | 13  |
| 2.4.2 碳/碳複合材料.....      | 16  |
| 2.4.3 鑽石/鋁複合材料.....     | 18  |

|                        |    |
|------------------------|----|
| 2.5 碳/鋁複合材料之製作.....    | 20 |
| 2.5.1 真空壓力液相滲透.....    | 20 |
| 2.5.2 擠壓鑄造成形.....      | 21 |
| 2.5.3 真空熱壓成型.....      | 22 |
| 2.6 擠壓鑄造液相壓力滲透之理論..... | 23 |
| 第三章 實驗方法.....          | 27 |
| 3.1 高熱導材料預形體之製作.....   | 28 |
| 3.1.1 1D碳纖維預形體.....    | 28 |
| 3.1.2 發泡碳預形體.....      | 29 |
| 3.1.3 合成鑽石.....        | 30 |
| 3.2 複材擠壓成形製作.....      | 31 |
| 3.2.1 模具設計.....        | 32 |
| 3.2.2 液相滲透用鋁合金的選用..... | 34 |
| 3.2.3 模具預熱溫度.....      | 35 |
| 3.2.4 預形體預熱溫度控制.....   | 35 |
| 3.3 密度量測.....          | 38 |
| 3.4 熱膨脹係數量測.....       | 39 |
| 3.5 強度測試.....          | 40 |
| 3.6 熱傳導率量測.....        | 40 |
| 第四章 結果與討論.....         | 42 |
| 4.1 複材成形參數討論.....      | 42 |
| 4.1.1 預形體預熱溫度的影響.....  | 42 |

|                          |    |
|--------------------------|----|
| 4.1.2 鋁液滲透之壓力和速度控制.....  | 44 |
| 4.1.3 擠壓鑄造擠桿壓力和澆鑄溫度..... | 44 |
| 4.1.4 複材成形缺陷分析.....      | 46 |
| 4.2 碳/鋁複材組織分析.....       | 47 |
| 4.2.1 1D碳纖維預形體.....      | 47 |
| 4.2.2 發泡碳預形體.....        | 49 |
| 4.2.3 合成鑽石.....          | 50 |
| 4.3 密度量測.....            | 52 |
| 4.4 熱膨脹係數量測.....         | 54 |
| 4.5 強度測試.....            | 59 |
| 4.6 熱傳導率量測.....          | 60 |
| 第五章 結論.....              | 67 |
| 第六章 未來研究方向.....          | 70 |
| 參考文獻.....                | 71 |





## 圖目錄

|                              |    |
|------------------------------|----|
| 圖2.1 電子元件的散熱模組.....          | 6  |
| 圖2.2. 各種不同型式的碳纖維強化材 .....    | 14 |
| 圖2.3 各種碳纖維強化材之熱傳導率與電阻抗.....  | 14 |
| 圖2.4 Diamond/Al 複材的顯微結構..... | 19 |
| 圖2.5 壓力滲透鑄造製程.....           | 20 |
| 圖2.6 擠壓鑄造法.....              | 21 |
| 圖2.7 真空熱壓製程.....             | 22 |
| 圖2.8 各項製程參數對滲透長度之影響.....     | 26 |
| 圖3.1 實驗步驟流程圖.....            | 27 |
| 圖3.2 Allcomp 1D碳纖複材.....     | 28 |
| 圖3.3 Allcomp 1D碳纖複材組織.....   | 28 |
| 圖3.4 Allcomp 低密度發泡碳.....     | 29 |
| 圖3.5 Allcomp 發泡碳組織.....      | 30 |
| 圖3.6 合成鑽石顆粒.....             | 30 |
| 圖3.7 擠壓鑄造模具方案.....           | 32 |
| 圖3.8 模具設計製作圖.....            | 33 |
| 圖3.9 複材成形用模具.....            | 34 |
| 圖3.10 擠壓鑄造後碳/鋁複材.....        | 34 |

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| 圖3.11 預形體預熱爐.....                  | 36 |
| 圖3.12 溫降量測裝置.....                  | 37 |
| 圖3.13 溫降曲線.....                    | 37 |
| 圖3.14 精密天平.....                    | 38 |
| 圖3.15 TMA量測設備.....                 | 39 |
| 圖3.16 拉伸強度試驗機.....                 | 40 |
| 圖3.17 拉伸試片加工尺寸.....                | 40 |
| 圖3.18 Laser Flash 儀器構造示意圖.....     | 41 |
| 圖4.1 預形體未預熱之成形試片.....              | 42 |
| 圖4.2 不同碳材800°C及1000°C預熱後之表面變化..... | 43 |
| 圖4.3 壓縮變形後的預形體.....                | 44 |
| 圖4.4 受擠壓後的發泡碳/鋁複材.....             | 45 |
| 圖4.5 1D碳纖/鋁複材.....                 | 47 |
| 圖4.6 1D複材橫切及碳纖方向組織觀察.....          | 47 |
| 圖4.7 1D碳纖/鋁複材鋁液滲透後組織.....          | 48 |
| 圖4.8 1D碳纖/鋁複材過度氧化的碳纖.....          | 48 |
| 圖4.9 發泡碳/鋁複材.....                  | 49 |
| 圖4.10 發泡碳/鋁複材之微結構.....             | 50 |
| 圖4.11 鑽石/鋁複材試片及放大照片.....           | 51 |
| 圖4.12 鑽石/鋁複材表面包覆鋁材之試片及放大照片.....    | 51 |

|   |    |
|---|----|
| 圖4.13 1D碳纖/鋁複合材料TMA測試(a)垂直於纖維方向，(b)平行於纖維<br>方向..... | 55 |
| 圖4.14 發泡碳/鋁複材TMA測試.....                             | 56 |
| 圖4.15 鑽石/鋁複材TMA測試.....                              | 57 |
| 圖4.16 鑽石/鋁複材(表面包覆鋁層)TMA測試.....                      | 57 |
| 圖4.17 鑽石/鋁複材熱傳性質測試結果(a)未包覆鋁層(b)表面包覆鋁<br>層.....      | 62 |
| 圖4.18 鑽石/鋁複材界面微觀組織觀察.....                           | 65 |
| 圖5.1 電子構裝材料的熱導係數及熱膨脹係數分佈.....                       | 69 |



## 表 目 錄

|                                   |    |
|-----------------------------------|----|
| 表2.1 金屬封裝材料性能 .....               | 10 |
| 表2.2 不同碳纖維方向碳/碳複材的密度及熱傳率.....     | 17 |
| 表2.3 鑽石顆粒強化鋁基複合材料之性質.....         | 19 |
| 表3.1 鑽石粉末物理特性.....                | 31 |
| 表3.2 鋁合金A356.2 組成成分.....          | 35 |
| 表3.3 鋁合金A356.2 物理性質.....          | 35 |
| 表4.1 碳材預形體預熱溫度與滲透比較.....          | 42 |
| 表4.2 不同溫度對碳材重量的損耗.....            | 43 |
| 表4.3 擠壓壓力與澆鑄溫度對鑄件之影響.....         | 45 |
| 表4.4 複材之擠壓鑄造缺陷分析.....             | 46 |
| 表4.5 各種碳/鋁複合材料之密度量測值.....         | 53 |
| 表4.6 各種碳/鋁複合材料之孔洞缺陷體積百分比.....     | 53 |
| 表4.7 1D碳纖/鋁與發泡碳/鋁複材CTE量測結果.....   | 56 |
| 表4.8 鑽石/鋁複材CTE量測結果.....           | 58 |
| 表4.9 複材CTE利用混合規則推測後之數值與實驗值比較..... | 59 |
| 表4.10 複材拉伸測試結果.....               | 59 |
| 表4.11 1D碳纖維複材及發泡碳複材熱物性測試結果.....   | 60 |
| 表4.12 鑽石/鋁複材熱物性測試結果.....          | 62 |
| 表4.13 各種碳/鋁複材測量之物理性質與銅鋁比較.....    | 63 |

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| 表4.14 混合規則推測後之複材熱傳導係數數值與實驗值比較..... | 64 |
| 表4.15 本研究之1D碳纖/鋁複材與國外製作之效能比較.....  | 65 |
| 表4.16 本研究之鑽石/鋁複材與國外製作之效能比較.....    | 66 |
| 表4.17 本研究之發泡碳/鋁複材與國外製作之效能比較.....   | 66 |



# 第一章 緒論

## 1.1 研究背景

台灣是電子產品全球供應鏈中重要的一環，隨著消費電子產品市場的增加，散熱需求與挑戰也隨之增加。當這些電子元件或裝置因系統功能提昇所造成的熱負荷愈來愈高時，其累積的能量將使元件之工作溫度增加，相對地會嚴重影響產品的使用壽命與可靠度，因此如何提昇高性能散熱材料與技術，已是電子產業一個刻不容緩的課題。

因應電子構裝密度與發熱密度的持續增加，散熱與構裝用的材料除了需具有良好的熱傳導率，以迅速將電子元件產生的熱傳導出去外，還需具有與半導體元件及構裝基板材料相匹配的熱膨脹係數(Coefficient Thermal Expansion CTE)，以避免電子元件或焊錫因熱應力產生而造成失效。

低密度輕量化也是散熱材料需具備的特性，特別是在近年日益蓬勃的LED產業及一些可攜式產品上(如行動型電腦、行動電話和航空器)。這些材料特性已非一般傳統的單獨材料所能完全滿足，而必須運用到二種以上的材料組合才能達到上述高熱傳導率、低膨脹係數與低密度之特性要求，這也導致了先進熱理材料的發展[1~2]。

## 1.2 研究動機與目的

電子產品在運作時，電路中的電流會因阻抗的影響而產生不必要的熱能，如果這些熱能不能有效的排除，累積在電子元件上的話，電子元件有可能因為不斷升高的溫度而損害。依據工研院產經趨勢的報告，電子裝置損壞的原因中以高溫導致功能喪失所占的比重最高，達55%，高於其他振動、潮濕、灰塵等的原因。因此散熱裝置的優劣影響電子產品的運作甚巨，散熱議題已成為電子產品製造上的重要課題[3]。

美國半導體協會對未來半導體發展歷程(roadmap)之推測，在未來數年半導體元件的線寬將由目前的 $0.05\mu\text{m}$ 進展至 $0.03\mu\text{m}$ 以下，每顆晶片的電晶體數目將由目前的幾百萬個增加至上千萬個，工作頻率亦隨著增加，電腦發熱量所需的散熱模組之熱阻抗值要求亦越來越低。

工研院產經趨勢報導，高導熱材料一直是散熱產業的重點研發技術之一，其中包括各種形式的高導熱貼片材料。目前在可攜式產品(如手機、筆記型電腦、PDA等)的散熱材料已非一般傳統的材料所能完全滿足，高熱導材料正應用在不同的散熱領域。例如碳纖維強化複合材料，此類材料具有高熱傳導率、低膨脹係數和低密度(質量輕)的優點。然而國內仍在研發階段，業者若能加緊研發進而量產，將有助產業之發展[4]。

在所有先進散熱材料中，碳纖維與金屬複合材料(carbon fiber reinforced composites)由於具有高熱傳導，同時具有比鋁、銅等具有較低的密度與熱膨脹係數，因此一直被視為頗具潛力的散熱材料。這主要是碳纖維強化的複合材料，所添加的碳纖維本身即具有優越的導熱性與導電性，且熱膨脹係數極低，因此所製作的複合材料便具有不錯的熱性能與電性。

本研究目的即在開發一種具有高熱傳導(K)、低膨脹係數和低密度的碳/鋁複合材料，其熱物性超越銅、鋁，並利用低於國外製作成本的擠壓鑄造成形方式降低複材成本。本研究碳/鋁複合材料(Carbon/Al composites)、鑽石/鋁複合材料(Diamond/Al composites)，即在不同碳材中滲入鋁合金形成複材探討其熱物性的影響，所製作複材之熱傳導率可接近銅(400 W/m·K)或大於銅，比重小於4g/cm<sup>3</sup>，熱膨脹係數在25~50°C溫度下在10 μm/m°C以下。

由於高熱導的複合材料現階段大都由國外研究開發製作，製造技術難度及成本仍高。本研究的幾種高導熱碳/鋁複合材料，經由高性能散熱材料製作技術之建立，希望能得到好的散熱材料並降低成本，期能對日後電子構裝和晶片散熱所面臨的散熱需求有所助益。





## 第二章 文獻回顧

### 2.1 碳/鋁複材在電子元件封裝之應用

目前使用的散熱材料基本上均以鋁和銅為主。但隨著電子構裝密度與發熱密度的持續增加及輕薄化的需求，散熱與構裝用的熱管理材料，除了需具有良好的熱傳導率，還需具有與半導體元件或構裝材料能相匹配的熱膨脹係數及低密度。要同時滿足這些材料特性已非 Al、Cu 等單一(monolithic)材料所能達到，而必須運用到二種以上的材料組合，即複合材料才能達到上述高熱傳導率、低膨脹係數與低密度之特性要求，這也是先進散熱材料最近引起大家高度重視的原因。

單一金屬或合金，它們都有某些不足，難以應對現代封裝的發展。金屬基複合材料(Metal Matrix Composites MMC)，它們是以金屬(如Al、Cu、Mg、Ti)為基體，以顆粒、鬚晶(whisker)、短纖維或連續纖維為增強體的一種複合材料。與傳統金屬封裝材料相比，它們主要有以下優點：

- (1) 可以改變強化材的種類、體積分率、排列方式或改變基體合金，改變材料的熱物理性能，滿足封裝熱耗散的要求，及簡化封裝的設計。
- (2) 材料製造容易，避免昂貴的加工費用和加工造成的材料損耗。
- (3) 高導熱材料可與金屬結合提高強化材的結構強度。
- (4) 低密度、高性能的金屬基複合材料適合可攜式3C產品、高產熱控制系統元件、航空、航天用途。金屬基複合材料的基體材料有很多種，但作為熱匹配複合材料用於封裝的主要是銅基和鋁基複合材料。

各種不同用於電子散熱之材料包括 Metal-metal composites(Cu-W，Invar，Kovar， Si-Al， Be-Al)， Ceramics-metal composites(Al-SiCp， Be-BeOp)及幾種較先進的 carbon fiber composites。

散熱材料元件通常會被固定在電子元件表面，用來將電子元件產生的熱量傳導至周圍。散熱材料與電子元件接觸，負責將熱快速傳導出並擴散出來，以避免熱過度集中，再藉由散熱器鰭片表面與環境的熱對流，將熱散溢至周圍環境中。因此散熱片材料之熱傳導率(Thermal Conductivity)愈高，散熱面積愈大，則其散熱效率愈佳。

碳/鋁複材應用於電子元件的散熱模組應用實例如圖2.1所示，作用方式為晶片發出的熱量通過碳/鋁導熱複材傳遞給散熱器(Heat sink)，再通過風扇的高速轉動，將絕大部分熱量通過對流的方式帶到周圍的空氣中，強制將熱量排除，如此熱由晶片通過導熱複材和散熱器，到周圍空氣的散熱通路。由於導熱複材底面與晶片表面貼合時會存在許多空隙，其中都是空氣。由於空氣是熱的不良導體，所以空氣間隙會嚴重影響散熱效率，使散熱器的性能大打折扣，甚至無法發揮作用。為了減小晶片和散熱複材之間的空隙，必須使用導熱性能好的導熱材料來填充，如導熱膠帶、導熱墊片、導熱黏合劑、相轉變材料等，來發揮高導熱複材的特性。

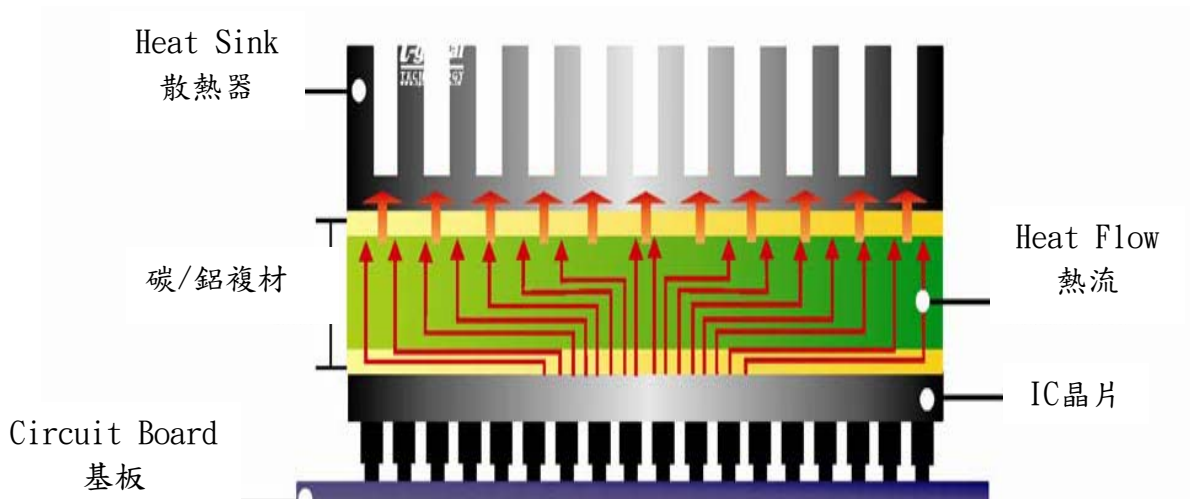


圖2.1 電子元件的散熱模組[5]

碳/鋁複材應用端包括：

- (1) Electronic components : IC、CPU、MOS
- (2) LED、M/B、Heat Sink
- (3) LCD-TV、Notebook、PC、Telecom Device、Wireless Hub
- (4) DDR II Module、DVD Applications、Hand-set applications

## 2.2 熱傳導與熱膨脹之計算

熱傳導(thermal conductivity)為單位時間流經單位面積寬與單位長度厚材料之間有單位溫度差時所傳導的熱功率，熱傳導率：

$$K=(dQ/dt) \cdot (L/A) / \Delta T \dots\dots\dots(1)$$

其中:K為導熱係數 (W/m·K)

Q為傳導熱量 (W)

A 為傳熱面積 (m<sup>2</sup>)

L為導熱長度 (m)

(dQ/dt)/△A:單位面積單位時間通過熱量

△T/L:是溫度梯度

熱達到熱平衡後，熱傳導遵循傅立葉傳熱定律：

$$Q=K \cdot A \cdot (T_1-T_2) / L \dots\dots\dots(2)$$

T<sub>1</sub>-T<sub>2</sub>為溫度差

熱阻抗(Thermal Impedance) R表示單位面積、單位厚度的材料阻止熱量流動的能力，表示為：

$$R=(T_1-T_2)/Q=L/K \cdot A \dots\dots\dots(3)$$

對於單一均質材料，材料的熱阻與材料的厚度成正比；對於非單一材料，熱阻趨勢隨材料的厚度增加而增大，但不是純粹的線性關係。對於界面材料導熱性能的好壞，熱阻抗定義為其導熱面積與接觸表面間的接觸熱阻的乘積，表示如下：

$$Z=(T_1-T_2)/(Q/A)=R \cdot A \dots\dots\dots(4)$$

表面平整度、緊固壓力、材料厚度和壓縮模量將對接觸熱阻產生影響，而

這些因素又與實際應用條件有關，所以界面材料的熱阻抗也將取決於實際  
裝配條件。

導熱係數指物體在單位長度上產生1°C的溫度差時所需要的熱功率，  
是衡量固體熱傳導效率的固有參數，與材料的外在形態和熱傳導過程無關  
，而熱阻和熱阻抗是衡量過程傳熱能力的物理量。

晶片工作溫度的計算，熱傳導過程中，總熱阻R為：

$$R=R_1+R_2+R_3 \dots\dots\dots(5)$$

其中：R1為晶片的熱阻

R2為導熱材料的熱阻

R3為散熱器的熱阻

導熱材料的熱阻R2為：

$$R_2=Z/A \dots\dots\dots(6)$$

其中：Z為導熱材料的熱阻抗

A為傳熱面積

晶片的工作溫度T2為：

$$T_2=T_1+P\times R \dots\dots\dots(7)$$

其中：T1為空氣溫度

P為晶片的發熱功率

R為熱傳導過程的總熱阻

晶片的熱阻和功率可以從晶片和散熱器的技術規格中獲得，散熱器的  
熱阻可以從散熱器的技術規格中得到，從而可以計算出晶片的工作溫度T2  
[6~8]。

熱膨脹係數(CTE)是材料經過一個溫度變化量的曲線後，熱應變量對溫度變化量的平均值。

$$CTE = (1/\Delta T) \times (\Delta L/L) \dots \dots \dots (8)$$

其中 $\Delta T$ 為溫度變化量

$\Delta L$ 為長度的變化量

$L$ 為量測物長度

某溫度 $T_1$ 的瞬間熱膨脹係數為：

$$CTE(T_1) = (1/\delta T) \times (\delta L/L(T_1)) \dots \dots \dots (9)$$

其中 $L(T_1) = (1 + \epsilon_{T1}) \times L$ ， $\epsilon_{T1} = 10^{-6} \sim 10^{-4} \ll L(T_1) \approx L$ ， $\delta L = \epsilon_{T1} L$ ，

熱膨脹與熱應變的關係為：

$$CTE(T_1) = \delta \epsilon_{T1} / \delta T_1 \dots \dots \dots (10)$$

某溫度的瞬間熱膨脹係數是熱應變曲線上各點的斜率[9]。

## 2.3 碳/鋁複材之競爭材料

現行之金屬封裝材料為實現對晶片支撐、電連接、熱耗散、機械和環境的保護，雖具備的導熱性、導電性、足夠的強度和硬度、良好的加工或成形性能、可鍍覆性、可焊性和耐蝕性、較低的成本，但與晶片匹配時常因熱膨脹係數過大，及高密度造成設計及使用上的困難點。

傳統之金屬封裝材料包括 Al、Cu、Mo、W、kovar 合金以及 Cu/W 和 Cu/Mo 等，它們的主要性能如表 2.1 所示。各材料的優缺點在下文小節中介紹。

表 2.1 金屬封裝材料性能

| Material                      | Density<br>gm/cm <sup>3</sup> | Thermal<br>Conductivity<br>W/m.K | CTE<br>μm/m°C | Modulus<br>Gpa |
|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|---------------|----------------|
| <b>Metals</b>                 |                               |                                  |               |                |
| Aluminum                      | 2.72                          | 230                              | 22            | 69             |
| Copper                        | 8.95                          | 400                              | 16.5          | 124            |
| Molybdenum                    | 10.3                          | 140                              | 5.3           | 331            |
| Tungsten                      | 19.3                          | 178                              | 4.6           | 407            |
| Kovar                         | 8.3                           | 17                               | 5.9           | 131            |
| <b>Metal-Metal Composites</b> |                               |                                  |               |                |
| Cu-W (15%)                    | 16.4                          | 225                              | 7             | 324            |
| Cu-Mo (15%)                   | 10.0                          | 180                              | 6.6           | 283            |
| 13Cu-Mo-13Cu                  | 9.89                          | 208                              | 6.5           | 272            |

### 2.3.1 銅、鋁材料

純銅也稱之為無氧高導銅，電阻率  $1.72\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ，僅次於銀。它的熱導率為  $401\text{ W/m}\cdot\text{K}$ ，從傳熱的角度看，作為封裝殼體是非常理想的，可以用在需要高熱導和高電導的封裝上，然而它的熱膨脹係數高達  $16.5\times 10^{-6}\text{ m/m}^\circ\text{C}$ ，會在剛性粘接的陶瓷基板上造成很大的熱應力。為了減少基板上



的應力，可以用幾個較小的基板來代替單一的大基板。退火的純銅由於機械性能差，很少使用。加工硬化的純銅雖然有較高的降伏強度，但在外殼製造或密封時不高的溫度就會使它退火軟化，在進行機械衝擊或加速度試驗時造成外殼底部的變形。

鋁及其合金重量輕、價格低、易加工，具有高的熱導率，在 25°C 時為 230 W/m·K，是常用的封裝材料。但鋁的 CTE 更高，為  $22 \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ ，與 Si ( $4.1 \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ ) 和 GaAs ( $5.8 \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ ) 相差很大，元件工作的熱循環常會產生較大的熱應力，導致失效

。雖然設計者可以採用類似銅的辦法解決這個問題，但銅、鋁與晶片基板嚴重的熱失配，給封裝的熱設計帶來很大困難，影響了它們的廣泛使用。

### 2.3.2 鎢、鉬材料

W 具有與 Si 和 GaAs 相近的熱膨脹係數，且導熱性很好，可用於晶片的支撐材料，但由於加工性、可焊性差，常需要在表面鍍覆其他金屬，使工序變得複雜且可靠性差。

Mo 的 CTE 為  $5.35 \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ ，與 kovar 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  非常匹配，它的熱導率相當高，為 140 W/m·K，故常作為氣密封裝的底座與 Kovar 接在一起，用在很多中、高功率密度的金屬封裝中。Mo 作為底座的一個主要缺點在於加工不易平面度較差，另一個缺點是在於它重結晶後的脆性。W、Mo 價格較為昂貴、密度較大，不適合大量使用。



### 2.3.3 Kovar 材料

Kovar (Fe-29Ni-17Co，中國牌號 4J29) 的 CTE 與 Si、GaAs 以及  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、BeO、AlN 的 CTE 較為接近，具有良好的焊接性、加工性，能與硼矽硬玻璃匹配封接，在低功率密度的金屬封裝中得到很廣泛的使用。但由於其熱導率低，電阻率高，密度也較大，使其廣泛應用受到了很大限制。

### 2.3.4 銅/鎢、銅/鉬材料

Cu/W 和 Cu/Mo 複合材料是為了降低 Cu 的 CTE，將 Cu 與 CTE 數值較小的物質如 Mo、W 等複合，得到 Cu/W 及 Cu/Mo 金屬-金屬複合材料。這些材料具有高的導電、導熱性能，同時融合 W、Mo 的低 CTE、高硬度特性。Cu/W 及 Cu/Mo 的 CTE 可以根據相對含量的變化進行調整，可以用作封裝底座，還可以用作散熱片。國內外已廣泛生產並用在大功率微波管、大功率激光二極管和一些大功率集成電路模塊。由於 Cu-Mo 和 Cu-W 之間不相溶或浸潤性極差，且二者的熔點相差很大，給材料製備帶來了一些問題；如果製備的 Cu/W 及 Cu/Mo 緻密程度不高，則氣密性得不到保證，影響封裝性能。另一個缺點是由於 W 的含量高而導致 Cu/W 密度太大，增加了封裝重量。

## 2.4 含碳之高導熱複材種類

### 2.4.1 碳/金屬複合材料

#### 1. 碳纖維/鋁複合材料(Carbon fiber/Al composites)

碳/金屬複合材料是將金屬液熔湯灌注於碳纖維的預形體內，即成碳/金屬複材。一般應用於複合材料上的碳纖維強化相有許多種類，例如：連續長纖維(long fiber)、短纖維(chop)、鬚晶(whisker)、粉末粒子和薄片。已商業化的碳纖維材料一般是由丙烯脛系(PAN)和瀝青基系(pitched)所製，丙烯脛系碳纖維因方向性石墨化程度不如瀝青系碳纖維，其導熱率通常較低。目前應用於高熱導強化材主要是瀝青基 (pitch-based) 碳纖維 (亦稱之為石墨纖維)，可以使用的方式有長纖、短纖、粉狀及織布(mat)等。

碳纖維真正商業化的pitch-based碳纖維形態如圖2.2所示，是以Thermagraph所生產的K1100之熱傳導率最高，達到1100 W/m·K。近年以氣相沉積方式製造的碳纖維 (VGCF) 也積極發展中，據Applied Science Inc已發表的VGCF碳纖維，其熱傳導率可高達1950 W/m·K左右[10]。圖2.3所示為目前各種碳纖維之熱傳導率與電阻抗值，可以看出有些碳纖維的熱傳導率是銅得好幾倍，用這些碳纖維來作強化材，將可獲致高熱導、低膨脹係數與質輕的複合材料。這些強化材目前已經開始應用於金屬基、碳基和高分子基材料上，以製造輕量、高熱傳導性以及可以和半導體、陶瓷基材之CTE值相匹配的材料。

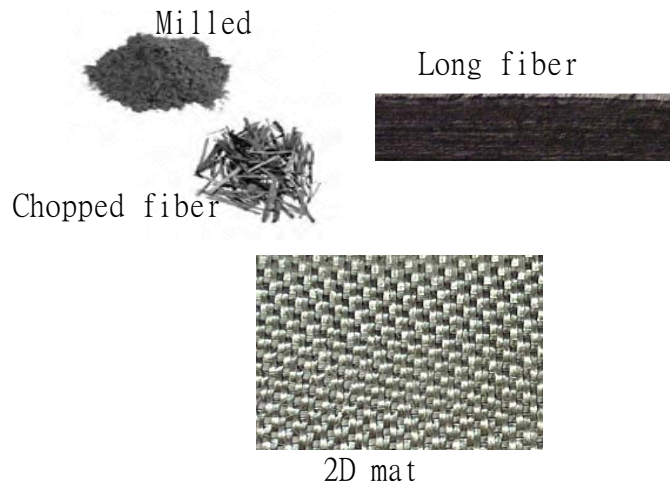


圖 2.2.各種不同型式的碳纖維強化材

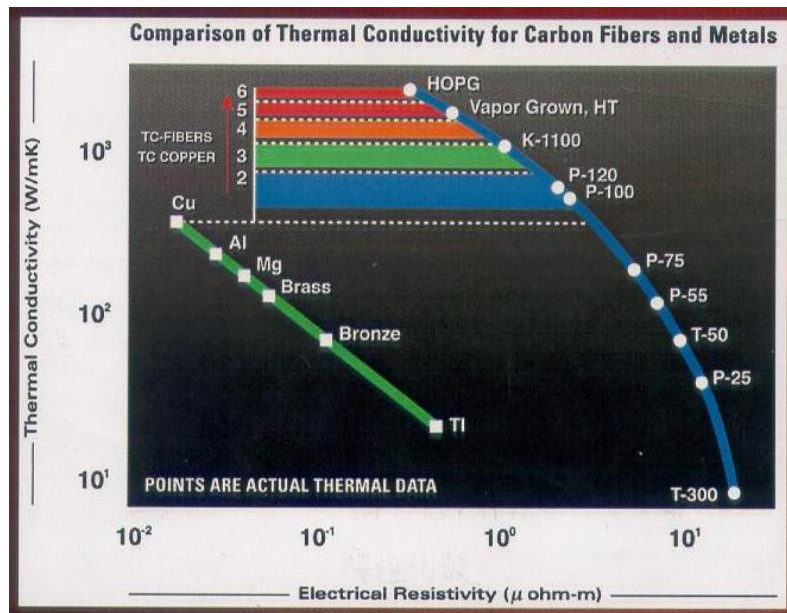


圖 2.3 各種碳纖維強化材之熱傳導率與電阻抗[11]

據 ThermaGraph 公司研究指出，K1100 碳纖強化 PMCs 其碳纖體積分率為 0.6 時，在纖維軸方向上的熱傳導率有 660 W/m·K，為銅的 1.5 倍。

雖然長纖有最佳的熱傳導特性，但短纖強化有最佳的近實形成形性和便宜的生產程序，所以如利用射出成型方式，生產成本將會大大的降低。但值得注意的是短纖強化的熱傳導性和彈性模數遠低於長纖強化。

碳纖維(石墨纖維)強化的銅基複合材料(Carbon fiber/Cu composite)，碳纖維(經高溫處理可轉化為石墨纖維) CTE在 $-1 \sim 2 \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ ，具有很高的軸

向熱導率，P120、P130碳纖維軸向的熱導率分別為640 W/m·K和1100 W/m·K，而用CVD方法生產的碳纖維其熱導率更可高達2000 W/m·K。與銅複合的碳纖維材料沿碳纖維長度方向CTE為 $-0.5 \mu\text{m/m}^\circ\text{C}$ ，熱導率600-750 W/m·K，而垂直於碳纖維長度方向的CTE為 $8 \mu\text{m/m}^\circ\text{C}$ ，熱導率為51-59 W/m·K，比沿纖維長度方向的熱導率至少低一個數量級。這與纖維本身的各向異性有關，纖維取向以及纖維體積分數都會影響複合材料的性能[11]。

。可以採用纖維網狀排列、螺旋排列、傾斜網狀排列等方法或使用非連續的碳纖維(隨機取向的纖維)作為增強體解決這一問題。在高功率密度應用領域很有吸引力。

複材的製造方法通常是利用壓力滲透鑄造，藉由壓力的輔助將液態金屬滲透灌注入事先放置碳纖維預形體的模內，即所謂的PIC (Pressure Infiltration Casting) 法[12]。另外也可以用熱壓鍵結法(Hot pressing bonding)來成型，其做法是將碳纖維以三明治方式積層排列在鋁片或銅片之間，然後在熱壓機內進行高溫高壓之熱擴散接合，不過這種製程的產量低，製造成本相對高很多，已較少被人採用。

碳/金屬複材之性質與碳纖維種類、體積分率及基材本身有相當大的關聯，如ThermaGraph以K1100碳纖維作強化材(碳纖維體積分率約為0.22)，其鋁材和銅材之熱傳導率分別為290 W/m·K和400W/m·K；而Allpied Science Inc以VGCF作強化材，壓力鑄造之鋁基複材的熱傳導率高達642 W/m·K(碳纖維體積分率為0.37)，CTE為 $5\sim 7 \mu\text{m/m}^\circ\text{C}$ ，密度只有 $2.5 \text{ g/cm}^3$  [13~15]。就K1100碳纖維強化材來說，ThermaGraph所開發的碳/鋁複材碳纖維體積分率不高約為0.22，熱傳導率僅達290 W/m·K，後續的研究可

加強碳纖維體積分率，以提高熱傳導效率。

## 2. 發泡碳/鋁複合材料(Carbon foam/Al composites)

發泡碳首次於1964年被Walter D. Ford等人提出，製作方式是以熱固性高分子基樹脂做為碳的前驅物，在無氧的氣氛下被加熱至600°F，加熱至此溫度會有許多的揮發物由樹脂中逃逸出來，被揮發出之同時會在熱固性的樹脂中留下氣體孔洞，如持續升溫讓樹脂固化及碳化，如此便會形成多孔性的材料，後經適當的碳化及石墨化形成發泡碳。

發泡碳具有低密度、耐火、吸波、低熱膨脹係數及耐化學腐蝕等優異性能。早期發泡碳主要應用於航太工業、化工廠的大型熱交換器、輪船等的耐火門窗、火箭及太空梭在推動機的噴嘴部分等領域。發泡碳經石墨化後變成發泡石墨，其骨架碳原子排列的不同，可作為導熱的用途。近年嘗試應用在電子散熱領域上，而具有良好的熱傳導效能。

Allcomp, Inc公司開發出利用液態鋁或銅合金滲透多孔性碳/碳複材(carbon foam/carbon)，其中carbon foam/Al 複材及carbon foam/Cu 複材(50%)在 X-Y-Z方向的熱傳導率分別達到160/190/326 W/m·K和280/300/450 W/m·K[16]，其最大特色就是X-Y-Z三個方向的熱傳導率均相當。

### 2.4.2 碳/碳複合材料(Carbon/ Carbon composites)

碳/碳複合材料是由碳纖維或各種碳織物增強碳，或石墨化的樹脂(或瀝青)及化學氣相沉積(CVD)碳所形成的複合材料。不但具有石墨化的特性，也具有碳纖維的優越性能，是一種具有特殊功能的新型工程材料。

碳/碳複合材料是碳纖維強化碳基地的複合材料，它的性質依碳纖維的



種類、碳基地、製程程序以及碳纖維分散情況而異。碳纖維可能是丙烯脛基PAN或是瀝青基Pitch-based所獲得，其熱傳導率由20~1100 W/m·K (纖維方向) 變化。另外也可利用化學氣相沉積法(CVD)所製得的VGCF碳纖維，其熱傳導值可達1950W/m·K。

碳-碳複合材料的製造流程，通常是以編織完成的碳纖維為骨架，再進行基材的含浸充填、熱處理程序，以及次數不等的含浸→碳化→石墨化等緻密化循環處理，最後始成為碳-碳複合材料[17]。由於其製程相當複雜極冗長，因此製作成本也相對提高。有關碳/碳複合材料的的基材含浸方法較常見的有二種，即液體含浸法(Liquid Infiltration LI)及化學氣相滲入法(Chemical Vapor Infiltration CVI)，此類製成的碳基地會傾向於往纖維方向排列，如果再經高溫石墨化則熱傳導率可達200-1500W/m·K。美國Enertron, Inc公司所開發的碳/碳複合材料，其熱傳導率可達800 W/m·K，CTE為5~7  $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ ，密度為1.85 g/cm<sup>3</sup> [18~19]。

ThermaGraph以K1100碳纖維作強化材(碳纖維體積分率約為0.2)，開發出1D、2D、3D碳/碳複材，其性質如表2.2所示。1D及2D fiber，在碳纖維方向導熱較佳，其它方向則很差。

表 2.2 不同碳纖維方向碳/碳複材的密度及熱傳率

| Material | Density<br>g/cm <sup>3</sup> | Thermal<br>Conductivity<br>W/m·K |
|----------|------------------------------|----------------------------------|
| 1D C-C   | 1.8                          | 409/50/50                        |
| 2D C-C   | 1.8                          | 374/302/114                      |
| 3D C-C   | 1.8                          | 301/328/163                      |

### 2.4.3 鑽石/鋁複合材料(Diamond/Al composites)

CVD鑽石熱傳導率高達 $2200\text{W/m}\cdot\text{K}$ ，它有非常低的介電常數，所以它是一種最佳的散熱材料，因此它可以用在高功率電子、光電子裝置、微波二極體、雷射二極體及GaAs功率電晶體的均熱片以及其他各種散熱上的應用。

CVD鑽石膜的製作方式非常多，包括熱燈絲法、微波電漿CVD法、DC電漿、RF電漿和DC電漿噴射CVD等等方法，其主要的原理是利用碳氫化合物氣體熱化學分解將碳沉積在適當環境的基材上，而長成鑽石膜。不過由於CVD鑽石的生產速率極慢，因此其成本相對地比其它材料貴相當多。Dymalloy是Sun Microsystem 和 Lawrence Livermore National Lab.共同開發的產品，它是將鑽石膜塗著在銅表面上，用來作為熱管理的高性能均熱片[20]，其熱傳導率為 $420\text{W/m}\cdot\text{K}$ ，CTE值為 $5.5\mu\text{m/m}^\circ\text{C}$ ，與半導體及基板材料之CTE相匹配，不過比重仍與銅相當。近來有許多研究是在Si上直接長CVD鑽石膜，以利半導體元件之熱擴散，其未來之發展亦頗值得注意。

除了CVD鑽石膜外，還有一種利用高溫高壓合成的鑽石，其熱傳導率亦相當高。Novatek, Inc提出高溫高壓合成多晶鑽石技術[21]，主要利用高溫高壓合成技術製作出的多晶體鑽石(polycrystalline diamond ,PCD)片，其熱傳導率可達 $700\text{W/m}\cdot\text{K}$ ，約為一般純銅的二倍，同時其價格要比利用CVD製程所作的要來得便宜好幾倍，並且它可以大量生產。

高壓合成多晶鑽石PCD係具有等方向性和均勻性的鍵結產品，因此其熱傳導在每一方向均相當均勻，這與CVD、PCD只有在垂直表面方面具有絕佳之熱傳導顯然不同。利用這種鑽石顆粒粉末燒結而成的鋁基複材同樣

具有相當高的熱傳導率，且是等向的，表2.3所示為幾種等級的Diamond/Al複材，可以發現其三個方向的熱傳導率均在550~600 W/m·K之間，遠比純銅高，且熱膨脹係數只有7.5  $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ ，與GaAs相當接近，重量又輕，是一相當好的高階材料，適用於高階的光電產品上。圖2.4所示為Diamond/Al複材的顯微結構及產品。

表2.3 鑽石顆粒強化鋁基複合材料之性質

| Thermal properties for various diamond composites |  |   |
|---|--|---|
| Description                                       | $K_C^{\text{Trans}}$ and $K_C^{\text{Through-thick.}}$<br>(W/mK) | CTE ( $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ )<br>(through thickness) |
| Grade 1   | 653.592  | -   |
| Grade 2   | 524.553  | -   |
| Grade 3   | 569.560  | 7.5   |

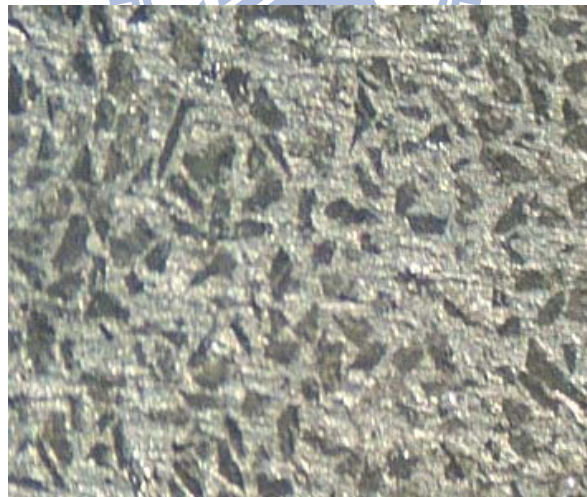


圖2.4 Diamond/Al 複材的顯微結構[22]



## 2.5 碳/鋁複合材料之製作

常用來製作金屬基複合材料的方法有：

- (1) 真空壓力液相滲透
- (2) 擠壓鑄造成形
- (3) 真空熱壓成形

### 2.5.1 真空壓力液相滲透 (Pressure Infiltration Casting PIC)

真空壓力滲透法係將碳纖維(carbon fiber)，添加binder混合後直接置入模穴內形成預形體(preform)。將preform的模具在加熱爐預熱，並將binder燒掉，而燒掉之氣體以真空抽氣裝置排出。在此同時將滲透之金屬(Al，Cu，Mg，---)先在坩堝內熔解至液相線以上，再以坩堝與模穴所建立的壓力差( $\Delta P$ )將金屬液滲透入模具內的preform內，最後再將滲透完成的preform移出加熱爐冷卻凝固，拆模取出金屬基複合材料。其示意方法如圖2.5 所示。

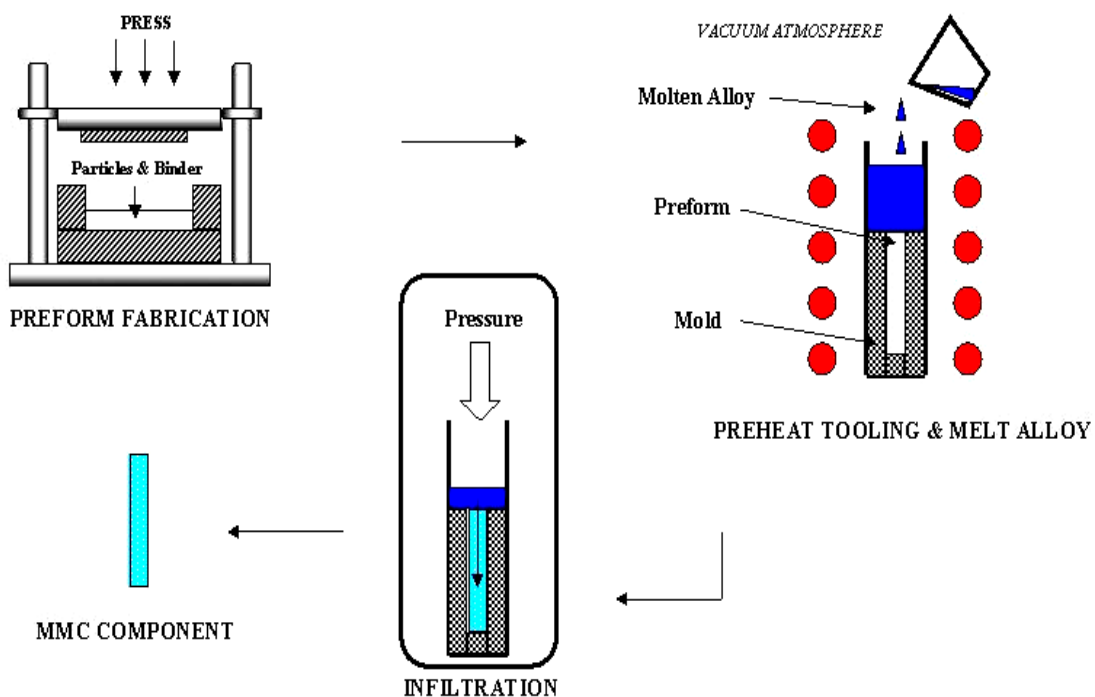


圖2.5 壓力滲透鑄造製程[13]

## 2.5.2 擠壓鑄造成形 (Squeeze Casting)

擠壓鑄造成形架構如圖2.6，製作方法是必須先將碳材製作成預形體，再將預形體放入加熱爐中預熱達設定溫度，接著取出預形體放入擠壓設備的模具模穴中，隨後將熔解的鋁液倒入模具的盛料筒中，啟動設備讓上下模合模，藉由活塞擠壓輔助將液態金屬滲透灌注入事先放置之碳纖維預形體的模具內，形成複合材料。

擠壓鑄造成形方式可增加固化速率得到微細等軸晶的金屬鑄件，其性質優於傳統的重力鑄造，而接近鍛造狀態的性質；且有高溫安定性較佳、成本較低之優點，早就使用於一些鋁合金及銅合金成形生產上。擠壓滲透預形體的鑄造方法，是直接靠外加壓力來克服鋁液與碳材界面無法充分潤濕 (wetting) 的問題。一般而言，壓力愈大，複材的品質愈高，一般成形壓力為 $150\text{kg/cm}^2$ ，在液體凝固時可實施二次鍛壓，壓力可達 $300\text{kg/cm}^2$ 。另此製程具有成形快速(約 $3\text{min/cycle}$ )、高鑄造品質、低設備成本等優點。

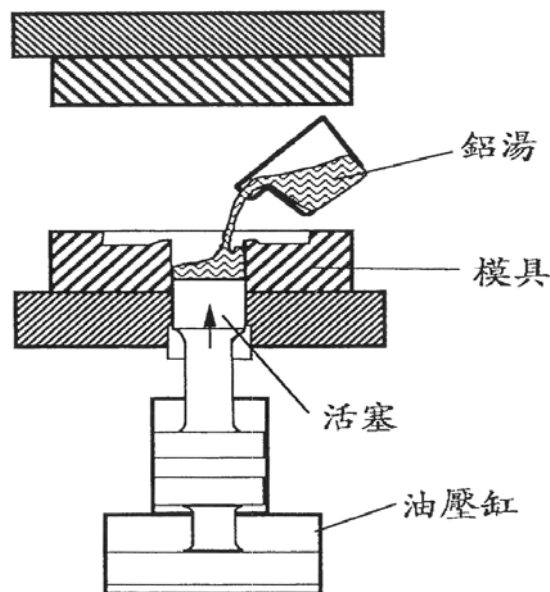


圖2.6 擠壓鑄造法

### 2.5.3 真空熱壓成形 (Vacuum Hot Pressing, VHP)

真空熱壓是製作金屬基複材最典型的擴散鍵結法。在鍵結鋁、銅、鎂、鈦、鎳基複合材料方面，有很好的成果。典型的VHP製程如圖2.7所示，先將碳纖維切成一定長度平鋪於鋁箔表面再蓋上一層鋁箔，如此重複疊加數十層左右，完成後放入真空熱壓機內進行真空熱壓製程。熱壓模具放入真空熱壓爐之後先抽真空至 $10^{-5}$  torr，再以每分鐘 $3^{\circ}\text{C}$ 緩慢升溫，升溫達到 $250^{\circ}\text{C}$ 之後通入 $\text{Ar} + 10\% \text{H}_2$ 之氣氛，真空熱壓過程需達到 $650^{\circ}\text{C}$ 。而在溫度達到 $500^{\circ}\text{C}$ 時以 $150\text{kg}/\text{mm}^2$ 加壓保持壓力直到冷卻完成。此法在參數控制上較容易、再現性高；主要缺點為製程昂貴及難做大件物品。

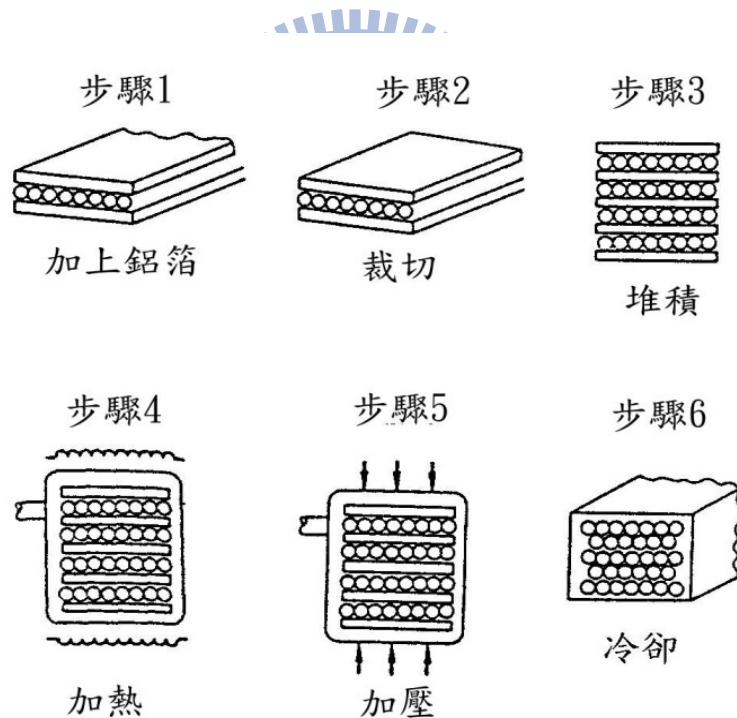


圖 2.7 真空熱壓製程

## 2.6 擠壓鑄造液相壓力滲透之理論

利用擠壓鑄造法製造鋁基複合材料 (MMC) 之製程主要有三種。在這些方法包含以立式或臥式擠壓鑄造基礎設計的直接或間接擠壓鑄造等方式。在這幾種製造過程中，首先將預備之預形體預熱至 ( $T_f$ ) 溫度後，接著放入被預熱至  $250^{\circ}\text{C}$  左右的金屬模具之模穴內。然後，將熔融之金屬熔湯倒入金屬模穴中。金屬液在溫度 ( $T_a$ ) 時，被擠壓鑄造機高壓力擠壓，以 ( $U$ ) 之速度滲透進入預型體中，而形成金屬基地和預形體之混合物，此混合物繼續被柱塞加壓壓縮，最後擠壓鑄造機以高壓力 ( $P$ ) 壓縮金屬基複材至其凝固完成為止。

鋁/碳複合材料液相滲透法重要的控制要素:

### (1) 模具溫度控制

模具預熱溫度及溫度梯度分佈在間接擠壓鑄造法中，擠壓機對料筒內之金屬液施加壓力，而料筒內之壓力再經由澆道傳至鑄件各部份，而鑄件即是在這壓力之下凝固。如前所述，這樣的保持壓力有補縮及增加凝固速度之功能。倘若從料筒至鑄件之壓力傳送途徑中，有某部分先行凝固了，則壓力就無法再傳達過去，如此擠壓鑄造模具設計中，必須考慮方向性凝固之原則，亦即鑄件之凝固順序必須從離料筒最遠端之地方開始先行凝固，再依序往料筒端漸序凝固。因此保持模具溫度分佈梯度是必須的，一般原則是溫度梯度至少為  $20^{\circ}\text{C}/100\text{mm}$ 。

模具預熱可讓複材在液相滲透時避免鋁液溫降過快而凝固，更可助於減少滲透時的阻力。模溫在預熱加溫的狀態下鋁液進入模穴中滲入預形體間之間隙時，能藉由模具和鋁液的溫度差迅速降溫凝固以利脫模取出。如

要增加鋁液滲透時的流動性只能從提高溶湯溫度和preform預熱溫度著手改善。

## (2) 鋁熔湯溫度控制

在固定其他製程參數下欲得完好的複材，金屬液澆鑄溫度必須高於其凝固點溫度，鋁液相含浸較佳的滲透溫度為700°C~750°C，如果溫度過高，會造成纖維劣化使得複材的物理性質下降，也易造成模具損耗。反過來說，若熔液溫度太低則造成流動性不佳，則金屬液將無法完全滲滿預形體，致使鋁液在壓力下含浸容易產生滲透不足。

## (3) preform預熱溫度控制

預形體預熱的溫度參數在鋁液液相含浸非常重要，想得到較好的成形試片，preform一定要經預熱的程序。預形體溫度較低時充填阻力大，通常容易失敗，鋁液只在預形體周圍包覆，未能順利進入內部。如經提高預形體預熱溫度後作含浸便能得到較好的滲透性。

## (4) 滲透之壓力和速度控制

滲透之壓力和速度快慢會影響滲透預形體之滲透液流速度。太慢的滲透壓力和速度，使滲透的動能不足，且在滲透過程鋁液凝固太快，造成滲透的不完全。太快之滲透速度使得預形體內部之氣體來不及排出時，氣體即會被壓縮，而內部壓力會越來越高，最後之氣體體積被壓縮，會使預形體變形或崩潰。此外太快之滲透速度，滲透液也容易噴出模具外使壓力不容易建立，影響複材含浸進入的量。

滲透速度 (U)：金屬液之滲透速度可以下是計算之：

$$U = A \cdot V/S (1 - V_f) \dots\dots\dots (11)$$



其中A：料筒活塞面積

V:料筒活塞速度

S:金屬液滲透前端總面積

Vf:碳材體積分率

金屬液滲透進入預形體時，金屬液以層流方式在預形體之纖維層間隙內流動。此流動之金屬液之表面張力及黏滯力，會對預形體產生壓力。較高之滲透速度產生較高之壓力，但過高之壓力會造成預形體之變形或碎裂。而太慢之滲透速度，有可能造成滲透不完全之現象。

最終保持壓力在擠壓鑄造過程中，壓鑄機對凝固中之金屬液施加壓力之目的是為增加補縮能力，趨使金屬容易和金屬模壁間之緊密性，以提高凝固速度。較低之擠壓鑄造壓力會使得凝固微縮孔無法完全去除，因此鑄件會產生針孔等缺陷。

擠桿壓力的大小直接影響預形體變形。為了防止預形體之變形，可以降低滲透速度，即壓桿速度，或者降低黏滯係數，即升高澆鑄時液體金屬溫度兩種方法。如果因模具過於緊密排氣不良或排氣穴設計不良亦或是滲透速度太快使得預形體內部之氣體來不及排出時，氣體即會被壓縮，而內部壓力會越來越高使複材滲透不完全。

滲透預形體所需施加於鋁液之最小壓力（ $\Delta P$ ）為克服以下三種壓力之和：

$$\Delta P = \Delta P_r + \Delta P_n + \Delta P_g \dots\dots\dots (12)$$

其中， $\Delta P_r$ 是滲方前端金屬液之毛細管壓力（capillarity）

$\Delta P_n$ 是滲透多孔性碳纖維預形體加克服金屬液和碳纖維黏滯所產生之壓力降。

$\Delta P_g$ 是多孔性預形體內空氣之壓力。

通常擠壓鑄造時為了讓金屬液壓能在模穴內建立，其模具設計通常緊密配合。因此氣體之排除及靠模穴旁之排氣孔（overflow）來吸收。

壓桿之速度快慢會影響滲透預形體之金屬液流速度。太快之滲透速度會使預形體變形或崩潰。本實驗欲使用之射料行程約9cm，射料時間約為3秒，因此壓桿速度約為2cm/sec。假設預形體滲透方式採用單方向方式進行則可以以下是簡單估算預形體滲透速度（V）：

$$V = \text{壓桿速度} \times (\text{盛料筒截面積} / \text{進水口截面積} \times 2)$$

擠壓鑄造法製作金屬基複合材料，具有生產速度快、操作容易之優點。同時，此法可克服預形體和金屬液間無法潤濕的缺點。但是，此法仍受到預形體高溫劣化及滲透長度之限制，因此必須嚴格控制其製程參數。各參數間的相互影響如圖2.8，斜率愈大者影響愈大。

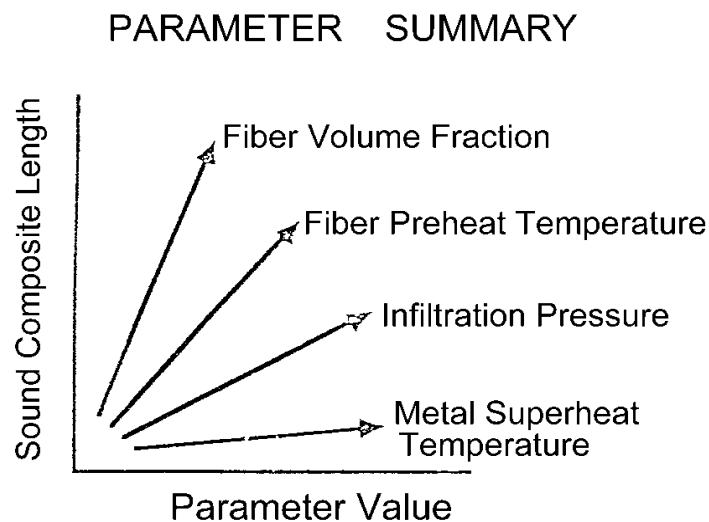


圖 2.8 各項製程參數對滲透長度之影響[23]

### 第三章 實驗方法

本研究係以取自市售之高熱導、高體積碳/碳複材及鑽石粉末，進行鋁合金擠壓鑄造液相滲透，製備高體積分率碳/鋁複材及鑽石/鋁複材，並研究碳材對碳/鋁複材之熱傳導性質、熱膨脹係數及降低材料比重之影響。碳/鋁複合材料之製作步驟流程如圖3.1所示。

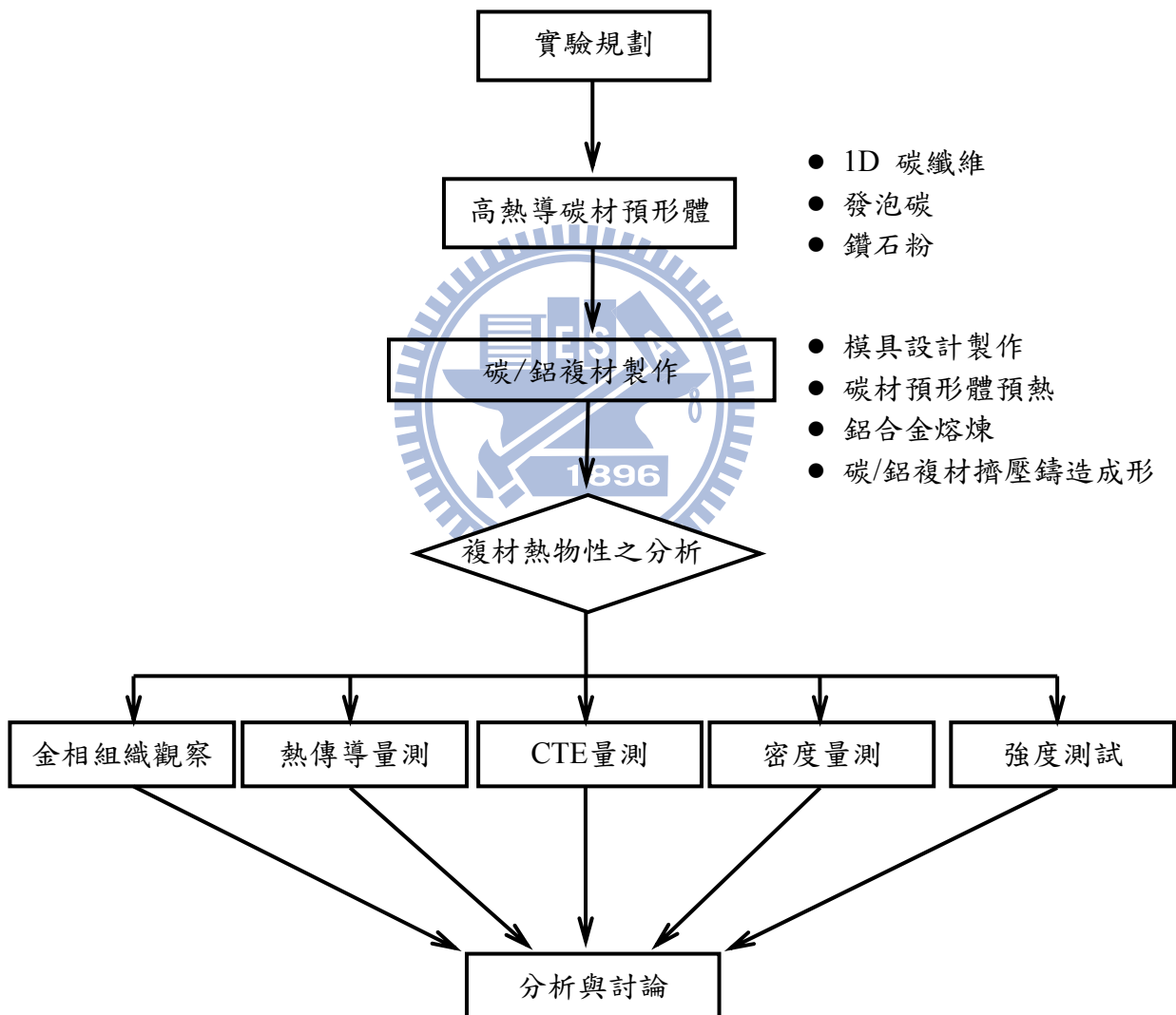


圖3.1 實驗步驟流程圖



### 3.1 高熱導碳材預形體(Preform)之製作

應用在散熱複合材料強化材，通常以熱導高、低CTE、低密度的材料作為金屬基複合材料的強化材。本研究選用的高熱導材料可分下列幾項：

#### 3.1.1 1D 碳纖維預形體

1D 碳纖維預形體的製方式作是以碳纖維為填充材，再利用具有高強度和耐熱性的碳材料作包覆鍵結，形成之複合材料稱為碳纖維強化材料，又稱碳/碳複合材料。其中基材碳的生成過程分為瀝青含浸、熱硬化性樹脂含浸、化學蒸著法熱分解碳沉積。

高熱導碳纖維熱傳導係數次於天然鑽石，碳纖維緻密化、碳纖維編織方式及石墨化程度決定導熱的高低。本實驗所使用碳纖維預形體是Allcomp Inc用碳/碳瀝青液相含浸及緻密化製程所開發出之1D 碳纖維預形體。圖3.2為Allcomp 1D碳纖維複材，1D碳纖維預形體密度為  $1.36\text{g/cc}$ ，碳纖維體積分率  $\text{vol}=61.9\%$ 。圖3.3為Allcomp 1D碳纖維複材顯微組織觀察。熱傳導係數大約  $1000\text{W/m}\cdot\text{k}$ 之間

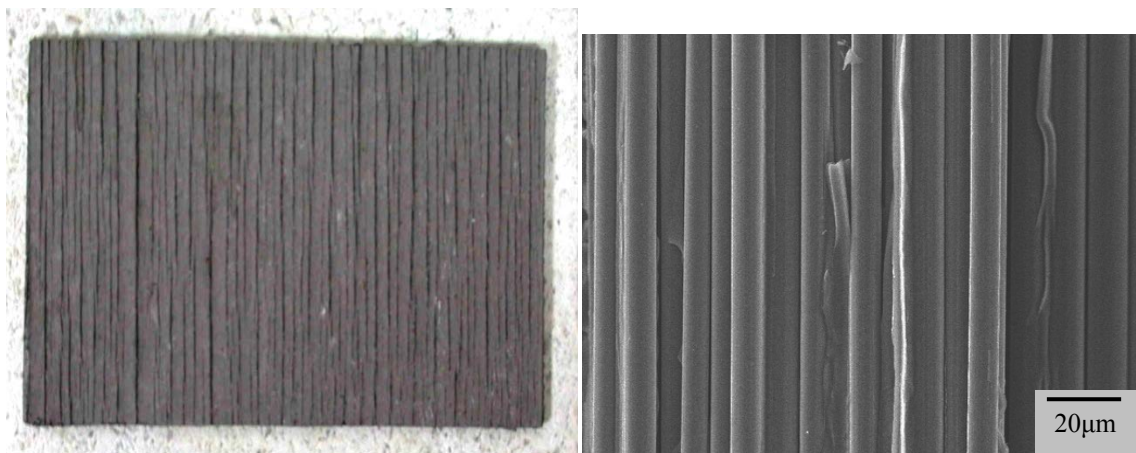


圖 3.2 Allcomp 1D 碳纖維複材      圖 3.3 Allcomp 1D 碳纖維複材組織

由Allcomp公司提供之1-D碳纖維預型體之微結構，圖3.3可以看出，碳纖維是一束束整齊排列，碳纖維直徑大約在 $10\mu\text{m}$ 左右。單根纖維與纖維及

纖維束與束之間均有瀝青基材滲透於其間，形成碳/碳複材。由於碳/碳複材緻密化無法達100%，所遺留孔隙則由鋁液充填，以提高碳/碳複材的熱傳導性及結構強度。

### 3.1.2 發泡碳(carbon foam)預形體

由於碳纖維的導熱性並非均向性，在纖維軸向導熱性質特佳，而徑向導熱性值則不盡理想，因此前述之1-D纖維複合材料無法獲得三軸均等的導熱性質。如以發泡碳作為複合材料的基礎，將是獲得均向導熱性材料的可行方式。發泡碳的製作方法是將瀝青置於高溫高壓環境下，並突然減少外界壓力，即可膨脹形成發泡碳，再將此發泡碳予以高溫石墨化處理，讓熱傳性提高。雖然發泡碳的導熱性質不如碳纖維軸方向的導熱性，但由於其可得三軸等向的性質，仍具有獨特之地位。

單純從瀝青膨脹所得到的發泡碳其密度並不甚高，若想要得到高碳體積比之預形體時，可將發泡碳進一步做滲碳處理增加碳含量，以獲得密度較高的發泡碳。圖 3.4 即為 Allcomp 生產之較低密度的發泡碳，發泡碳中的孔洞均為開放性孔洞而彼此相連，其空孔率約 80 vol.%，亦即碳在滲透成形後的複材中的體積百分比約為 20 vol.%。

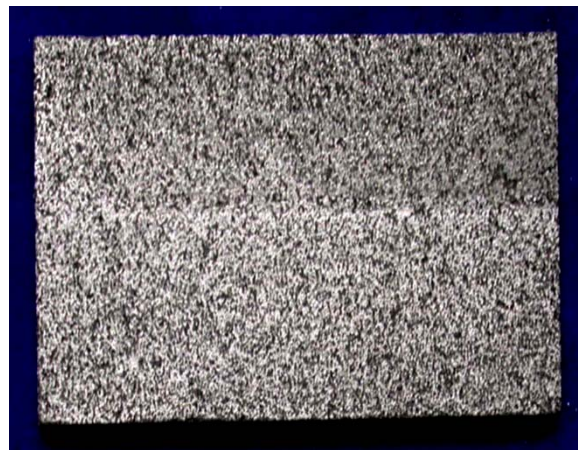


圖 3.4 Allcomp 低密度發泡碳

發泡後的 Carbon foam 呈 3D 網狀結構，如圖 3.5 所示，其密度約在  $0.4\sim 0.5\text{ g/cm}^3$  左右，其熱傳導率 $\sim 106\text{ W/m}\cdot\text{K}$ ，純骨架的碳材其熱傳導率約可達到  $400\text{ W/m}\cdot\text{K}$ ，碳材具低密度特性。

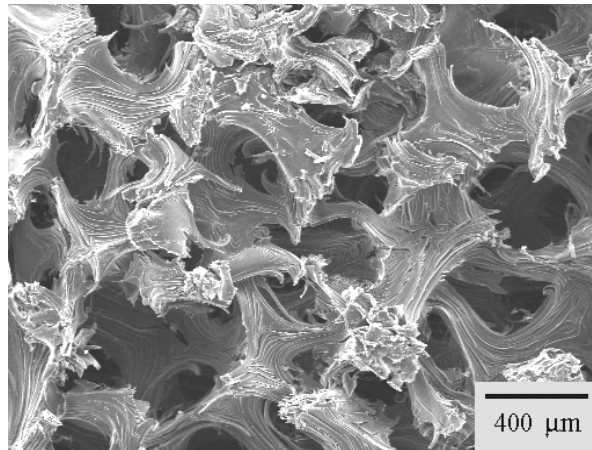


圖 3.5 Allcomp 發泡碳組織

### 3.1.3 合成鑽石

鑽石強化鋁基複材製程實驗之鑽石顆粒由中國砂輪股份有限公司所提供，鑽石顆粒粒徑種類為 45/50#(約  $0.25\text{mm}$ )。預形體的製作方法是將合成鑽石顆粒混以黏結劑後，乾燥成形即得預形體。預形體中鑽石顆粒的體積分率大約為 50%。

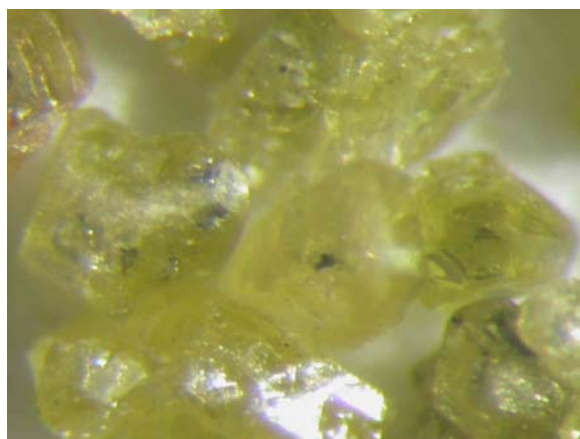


圖3.6 合成鑽石粉顆粒

Diamond 的熱導係數為  $2000\text{W/m}\cdot\text{K}$ ，CTE 約為  $1.2\text{ }\mu\text{m/m}^\circ\text{C}$ ，鑽石的密度約為  $3.4\sim 3.5\text{ g/cm}^3$ ，可做為強化材的首選。表3.1為鑽石的物理特性。

表3.1 鑽石粉末物理特性

| Physical Properties  | Metric                       |
|----------------------|------------------------------|
| Density              | 3.4 - 3.52 g/cm <sup>3</sup> |
| CTE, linear 20°C     | 1.2 μm/m°C                   |
| Heat Capacity        | 0.4715 J/g°C                 |
| Thermal Conductivity | 2000 W/m·K                   |

鑽石/鋁複材液相滲透可分為兩類方式：

- (1) 將鑽石粉先充填於預先準備之具剛性的盒體內，再將盒體預熱後放入模具之模穴內作液相滲透。
- (2) 將鑽石粉與黏結劑(Binder)混合後壓製成preform，再將preform預熱後放入模穴內作液相滲透。

方法(2)加入的binder一般為樹脂，如preform未再經高溫石墨化後，其導熱性質不佳，會明顯降低滲透成形後鑽石/鋁複材的導熱值，所以本實驗是實施方法(1)的作法避免熱傳導值過低。

### 3.2 複材液相滲透鑄造成形

複材的製作方式採用擠壓鑄造成形方法，以通用設備、低成本達研究之高品質需求。擠壓鑄造所使用設備，可作一般鋁合金、銅合金、鋅合金成形的擠壓鑄造設備，機台鎖模力8 Ton，擠壓射出速度30cm/sec，射出壓力320kg/cm<sup>2</sup>。可設定一次壓力及二次增壓。一次壓力的功用在使鋁液以慢速度近似穩流狀態充填模穴，避免充填速度過快造成鋁液的捲氣。二次增壓的功用在鋁液充填滿模穴後再施以更大壓力，類似鍛壓模式讓組織更緻密。一次壓力與二次增壓時間需有好的搭配才可讓鋁液順利滲透，得到緻密良好的複材。

碳/鋁複材擠壓鑄造需適當的成形條件，才可製作預期的良好複材。擠



壓條件上須考量：(1)模具設計、(2)鋁液熔煉及溫度控制、(3)預形體預熱溫度、(4)模具預熱溫度、(5) 鋁液滲透之壓力和速度控制、(6)擠壓壓力、(7)二次增壓時間、(8)冷卻時間等參數。實驗初期須先求得適當的參數才可順利進行成形複材。上述製程參數說明如下：

### 3.2.1 模具設計

擠壓鑄造需要有金屬模穴可放置預熱後的預形體，及配合機台本身的射料頭太小，所以必須設計一模具進行碳材的鋁液滲透，設計的概略方案如圖3.7示。擠壓鑄造時模具的設計須考量：(1)鋁液的填充容量、(2)模具上下模的密合度、(3)射出力量的傳遞方向、(4)鋁液的方向性凝固和收縮的補縮、(5)射出逃氣方案(overflow)、(6)頂出pin的佈置、(7)拔模角度的預留讓脫模容易等。圖3.8為模具設計後的製作圖。圖3.9為加工完成後的模具。擠壓鑄造成形後的複材試片如圖3.10。

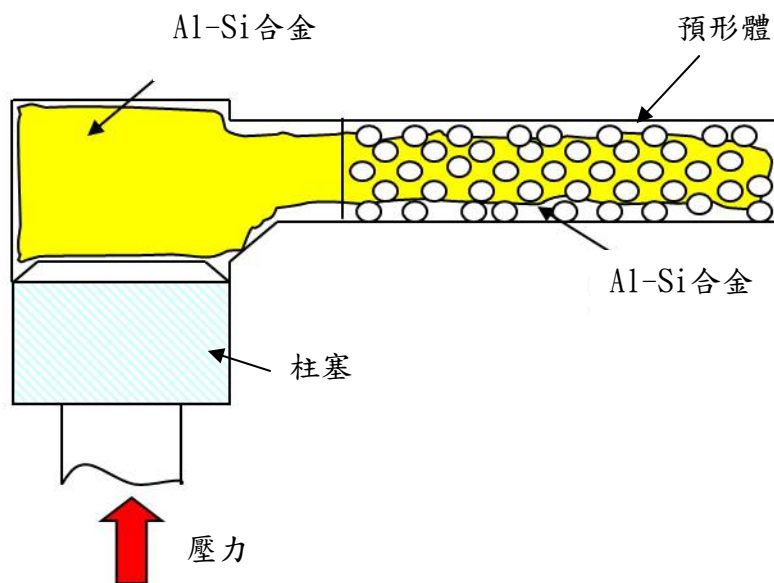


圖3.7 擠壓鑄造模具方案

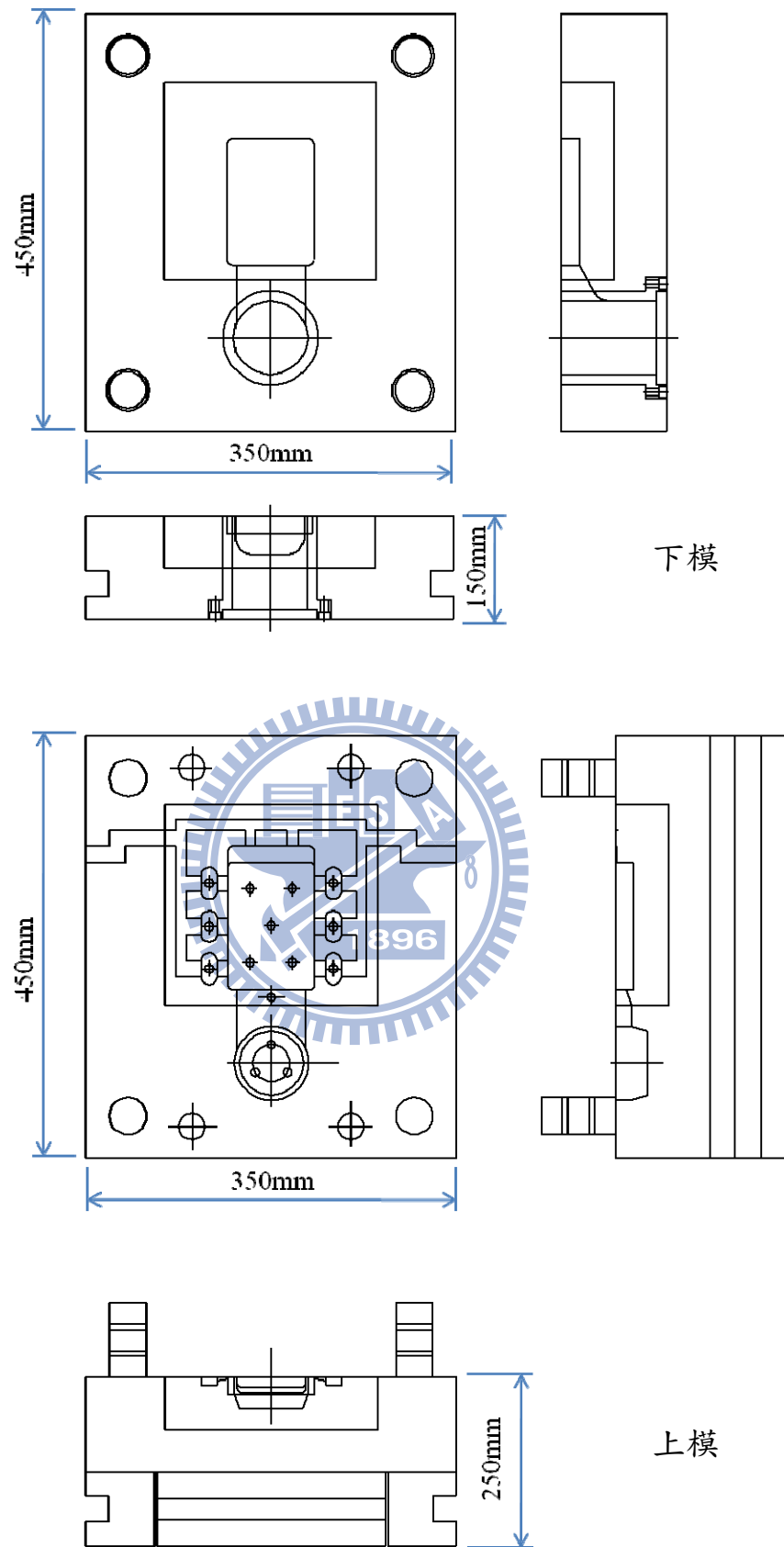


圖3.8 模具設計製



圖3.9 複材成形用模具



上視圖

側視圖

圖3.10 擠壓鑄造後碳/鋁複材

### 3.2.2. 液相滲透用鋁合金的選用

鋁合金滲入碳材中主要功能是填充高熱導強化材內部的孔隙，並提升強化材結構。鋁合金選用的考量點包括：

1. 熱傳導係數不能太低，過低將降低複材整體熱效能。
2. 熔解液體流動好，鑄造性佳。
3. 與碳材有較佳的潤濕性。



本研究滲入碳材之鋁合金是選用A356.2合金，組成化學成分如表3.2示。物理性質見表3.3[24]。A356.2合金之鑄造流動性良好，利於複材的滲透成形。

化學成分(%): 表3.2 A356.2組成成分

| Si      | Fe   | Cu   | Mn   | Mg      | Zn   | Ti   | Ban. |
|---------|------|------|------|---------|------|------|------|
| 6.5~7.5 | 0.11 | 0.10 | 0.05 | 0.3~0.4 | 0.05 | 0.20 | --   |

表3.3 A356.2 物理性質

| 比重<br>g/cm <sup>3</sup> | 熔融溫度<br>°C | 熱膨脹率<br>(20~100 °C)<br>μ m/m°C | 熱傳導率<br>(25°C)<br>W/m·K | 比熱<br>(0~100 °C)<br>J/g·°C | 拉伸強度<br>kg/mm <sup>2</sup> |
|-------------------------|------------|--------------------------------|-------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 2.68                    | 555~610    | 22                             | 150                     | 0.21                       | 29                         |

### 3.2.3. 模具預熱溫度

複材液相滲透前，通常在碳材含浸滲透時需加熱模具至200°C上下。模具的預熱可使碳材在液相滲透含浸時避免溫降過快而凝固，更可助於減少滲透時的阻力增加鋁液的流動性。基本上模具預熱溫度愈高愈好，可是模具體積大熱散失快，要預熱達250 °C不易。另過高的預熱溫度會致使模具剛性降低，長時間作業下將減少模具的使用壽命。如要增加鋁液滲透時的流動性只能從提升鋁液熔湯溫度和preform預熱溫度來作改善。

### 3.2.4. 預形體預熱溫度控制

實驗用預形體預熱設備如圖3.11示，加熱爐最高預熱溫度為1200°C，內容量30x30x30 cm，可通保護氣體作預熱。



圖3.11 預形體預熱爐

高熱導材料導熱性非常好，升降溫的速度也非常迅速，預形體的預熱目的是要防止鋁液滲入複材時因碳材溫度低而帶走鋁液的溫度，造成複材無法滲透完成。Preform預熱溫度過低，預形體一放入模具中接觸到模具表面便迅速降溫，溫降過快將會有滲透不完全產生。通常預熱溫度一定不能低於鋁液熔煉時設定的溫度。

為得知預形體由加熱爐內取出到放入模穴後的降溫狀況，需預先模擬作業狀況以了解preform溫降的速率，於是將preform接上溫度記錄器及熱電耦(thermocouple)，裝置如圖3.12。加熱爐內溫度設定為 $800^{\circ}\text{C}$ ，爐內通入保護氣體 $2\text{ L/min}$ ，預形體在爐內停留 $30\text{min}$ 後，自爐內取出放入模穴，得到如圖3.13的溫降曲線。依圖示1D碳纖維、發泡碳、鑽石顆粒三種preform自預熱爐中取出放入模穴內大約 $15\text{sec}$  preform會降至 $650^{\circ}\text{C}$ 以下。換言之preform從加熱爐內取出放入模穴內、填入鋁液、合模成形需在 $15\text{sec}$ 內完成，否則preform低於 $600^{\circ}\text{C}$ ，會吸走鋁液溫度讓鋁液凝固，不易將鋁液滲入preform中。

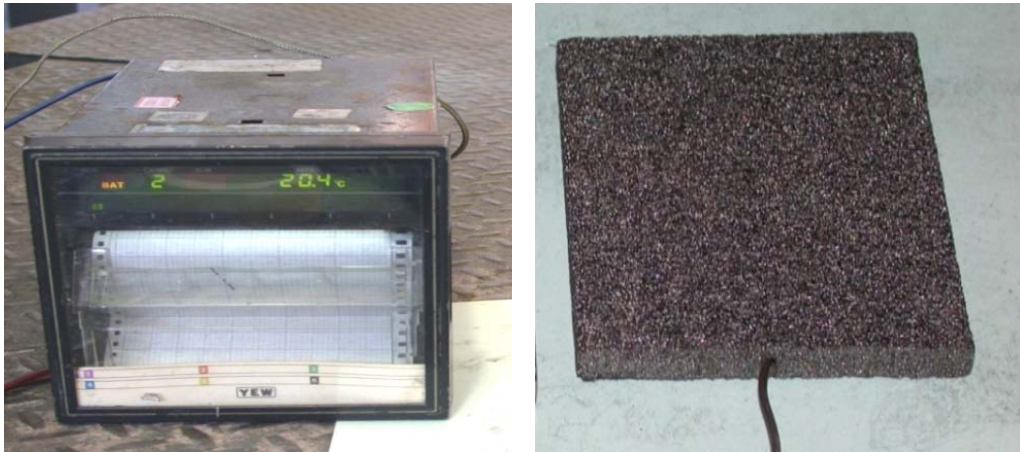


圖3.12 溫降量測裝置

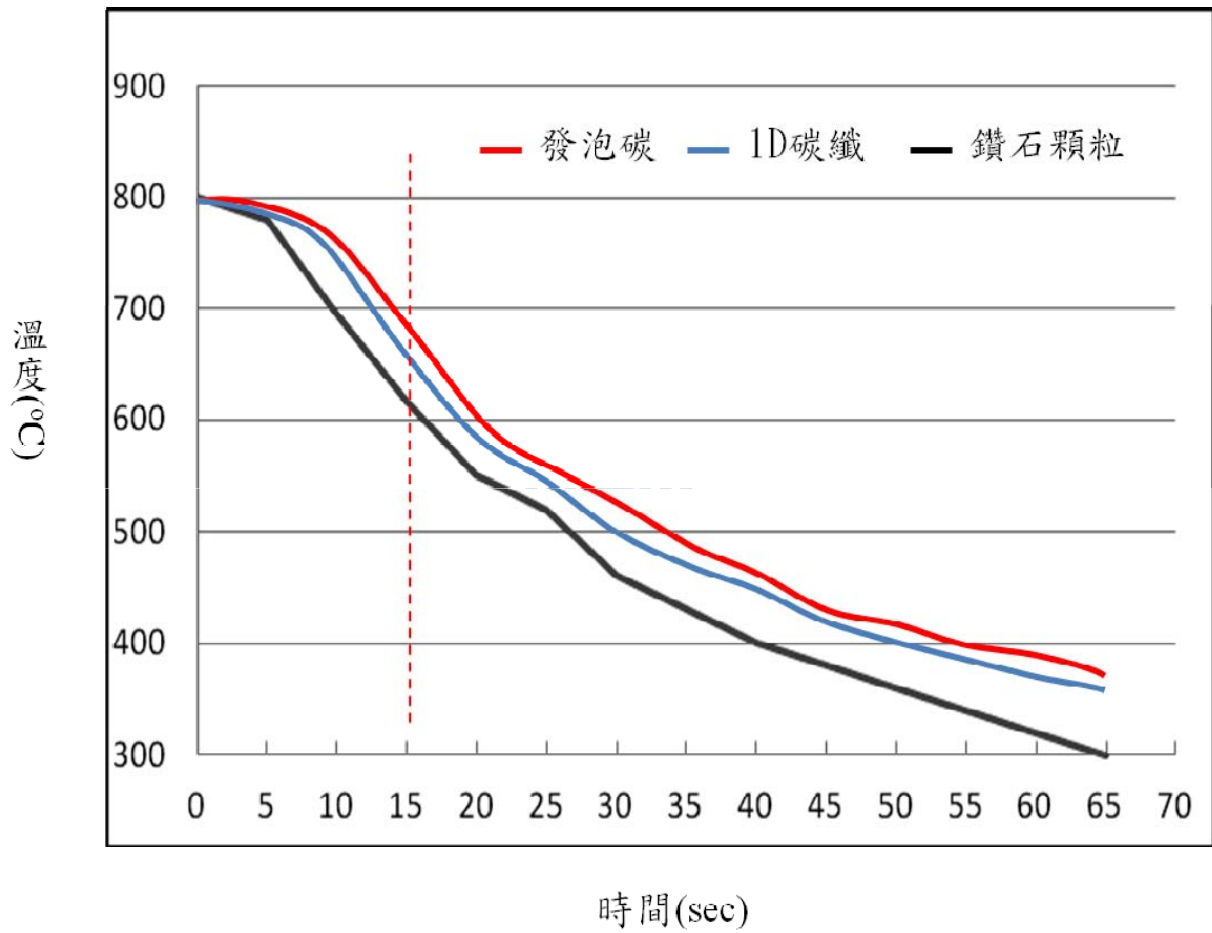


圖 3.13 溫降曲線

### 3.3 密度測試

本實驗利用精密天平配合密度量測配件進行真密度的量測。真密度測量方法是利用阿基米德原理，將試片置於天平內，量測試片之水中重量和空氣中重量以求得密度。量測的設備示於 圖3.14。



圖3.14 精密天平

真密度的測試方法：浮力法(比重天平法)

在氣相中及液相中秤量試片，分別得質量  $m_s$  與  $m'_s$ ，則試片在液相中承受之浮力  $f$  為：

$$f = (m_s - m'_s)g \dots\dots\dots(13)$$

由 Archimedes 原理，在密度  $\rho_\ell$  的液相中體積  $V_s$  的試片承受的浮力為：

$$f = V_s \rho_\ell g \dots\dots\dots(14)$$

由(13)、(14) 得試片體積為：

$$V_s = (m_s - m'_s) / \rho_\ell \dots\dots\dots(15)$$

試片的密度  $\rho_s$  用下式計算：

$$\rho_s = m_s / V_s \dots\dots\dots(16)$$

若補正氣相密度  $\rho_g$  所致的浮力，則成 (JISZ - 8807(1962) 固體比重測定法)

$$\rho_s = [m_s / (m_s - m'_s)](\rho_l - \rho_g) + \rho_g \dots\dots\dots(17)$$

試片比液體輕時，可加重錘而使試片沈入液相中測定，用下式計算

$$\rho_s = [m_s / (m_s - m'_s + \Delta m_s)](\rho_l - \rho_g) + \rho_g \dots\dots\dots(18)$$

$\Delta m_s$  為附加的重錘重量

### 3.4 熱膨脹係數測試

熱膨脹係數 (Coefficient Thermal Expansion CTE) 測試是使用 DuPont 2000 型熱機械式分析儀 (Thermal Mechanical type Analysis TMA) 進行量測複合材料之熱膨脹係數。其原理是利用 TMA 量測試片尺寸的線性或體積的改變，它屬於溫度、時間和力的函數。所以實驗測試時當試片受到熱和力而產生形變時，輸出的值便會改變，由此便可以得到試片線性或體積隨溫度和力的變化。圖3.15 為量測設備圖。

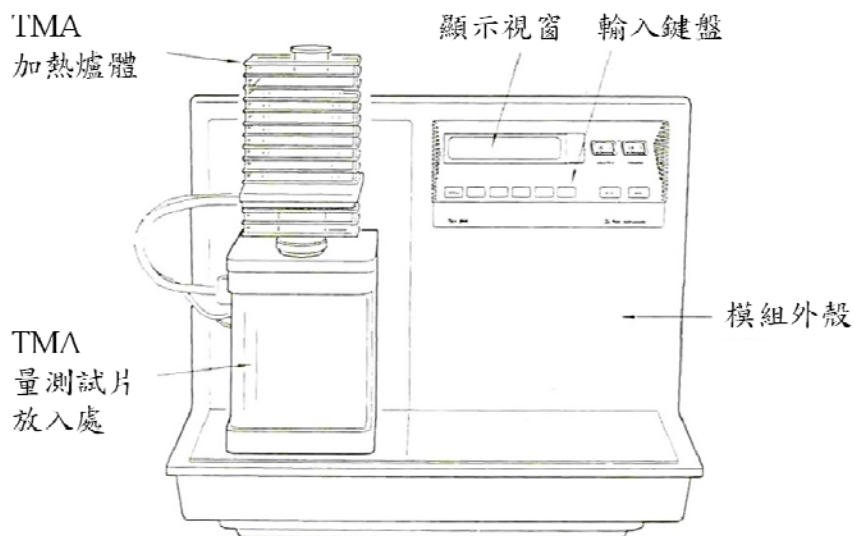


圖3.15 TMA量測設備

### 3.5 強度測試

設備使用AIKOH ENGINEERING CO,LTD製造的強度拉伸機。



圖3.16 拉伸強度試驗機

複材之強度拉伸測試試片是依圖3.17加工尺寸圖，加工出如圖下之尺寸外型。加工時需考慮複材碳纖的方向，實施鋁基複合材料強度測試。

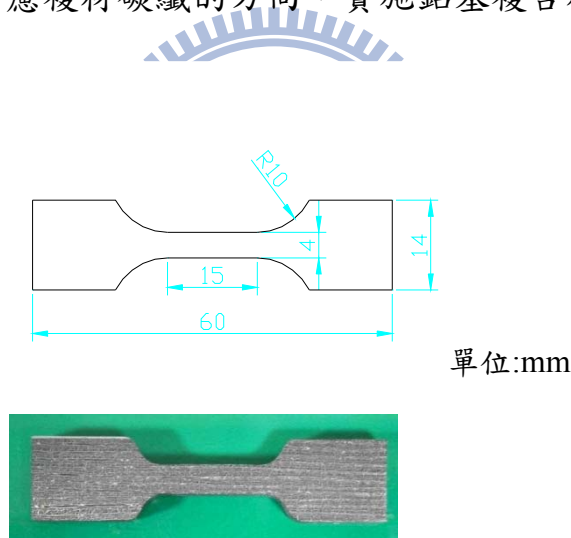


圖3.17 拉伸試片加工尺寸

### 3.6 熱傳導率量測

量測方式:以Laser Flash Method之熱傳導量測儀，圖3.18為量測儀器架構圖。根據ASTM 1461 C71標準量測，由樣品底面打出一雷射光束，再由另外一面偵測其表面溫度變化曲線與理論模式，和標準樣品比對後，可求出熱擴散係數( $\alpha$ )及熱傳導係數(K)。熱傳導計算公式如下:

$$K=\alpha \cdot \rho \cdot C_p \dots \dots \dots (19)$$



K：熱傳導係數

$\alpha$ ：熱擴散係數

$\rho$ ：體密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

$C_p$ ：比熱( $\text{J}/\text{g}\cdot\text{K}$ )

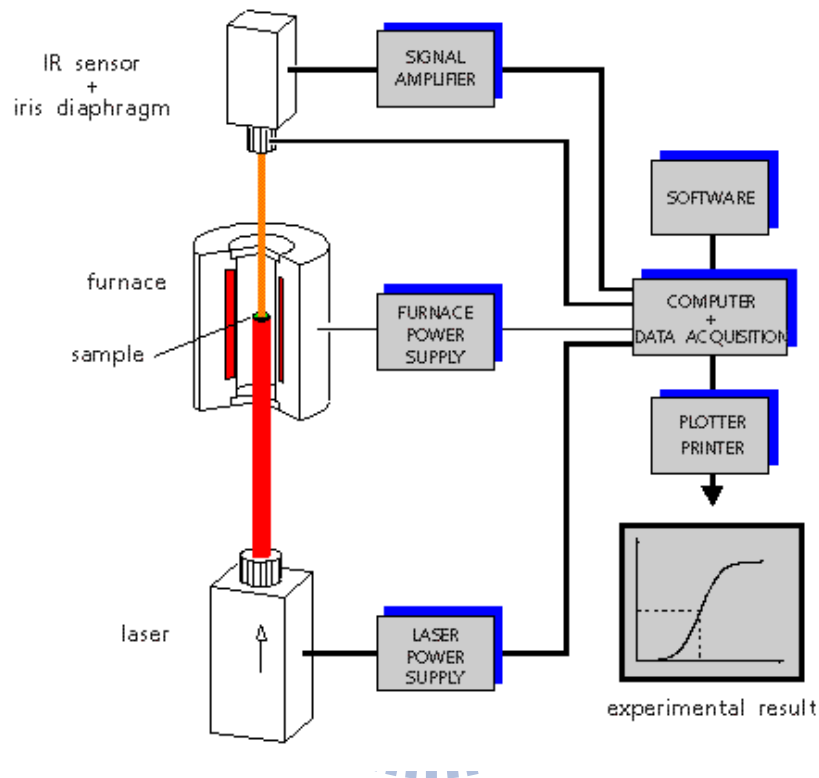


圖3.18 Laser Flash 儀器構造示意圖

熱擴散的量測方法是使用可替換的xenon的雷射光照到試片的下表面，同時一個IR的偵測器量測試片上表面的溫度變化，然後經由處理軟體決定出試片的熱擴散。

比熱：比熱的量測是經由比對欲測試的試片實際溫度變化和一個已知比熱的參考試片溫度變化所得的。

$$c_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \dots\dots\dots (20)$$

所以熱傳導係數K可以經由熱擴散係數 $\alpha$ 和密度 $\rho$ 和比熱 $C_p$ 的乘積而得。



## 第四章 結果與討論

### 4.1 複材成形參數討論

#### 4.1.1.預形體預熱溫度的影響

複合材料進行擠壓鑄造的過程中，預形體預熱的溫度對複材滲透成形非常重要。過低的預熱溫度充填時阻力大，一般容易失敗，圖4.1 為未經預熱之複材試片，鋁液只在碳纖維周圍包覆，未能順利進入碳材內部，通常需提高預形體的預熱溫度進行含浸才能得到好的滲透性。表4.1為將鋁液溫度固定在750°C，實驗後碳材預形體的預熱溫度需達750°C以上才能讓鋁液良好的滲透至複材內部。

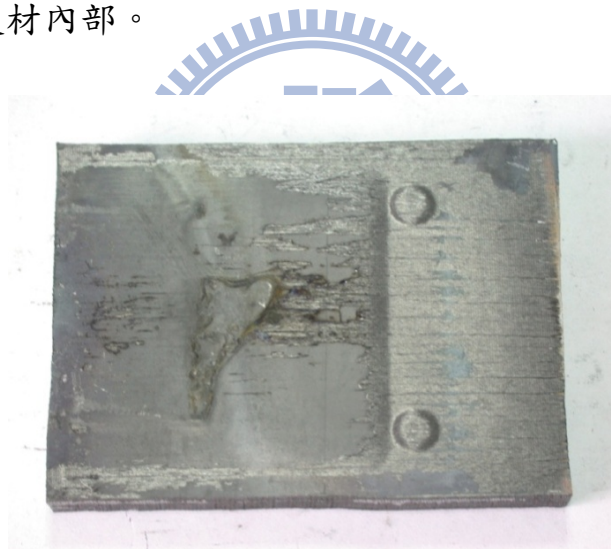


圖 4.1 預形體未預熱之試片

表 4.1 碳材預形體預熱溫度與滲透比較

| 預熱溫度  | 滲透情形 |
|-------|------|
| 650°C | 不佳   |
| 700°C | 不佳   |
| 750°C | 良好   |
| 800°C | 良好   |

相反的過高的預熱溫度會讓預形體產生氧化而損失重量，甚至破壞預形體特性。預熱過程中通入保護氣體雖可降低氧化的程度，但一般加熱爐內氣密性不佳，氣氛保護不盡理想，過高的加熱溫度容易讓碳纖損耗。表4.2分別用800°C及1000°C對不同碳材加熱，比較加熱後的重量損耗，圖4.2為加熱後表面的變化，過高的預熱溫度會造成碳材形狀上的改變。

表 4.2 不同溫度對碳材重量的損耗

| 種類          | 預熱800°C |       |        | 預熱1000°C |       |        |
|-------------|---------|-------|--------|----------|-------|--------|
|             | 加熱前重量   | 加熱後重量 | 耗損率(%) | 加熱前重量    | 加熱後重量 | 耗損率(%) |
| 1D fiber    | 9.60    | 8.84  | 7.91   | 9.08     | 4.72  | 48.01  |
| Carbon foam | 18.58   | 17.06 | 8.18   | 17.12    | 12.11 | 29.26  |
| Diamond     | 10.12   | 10.07 | 0.49   | 10.41    | 9.89  | 4.99   |

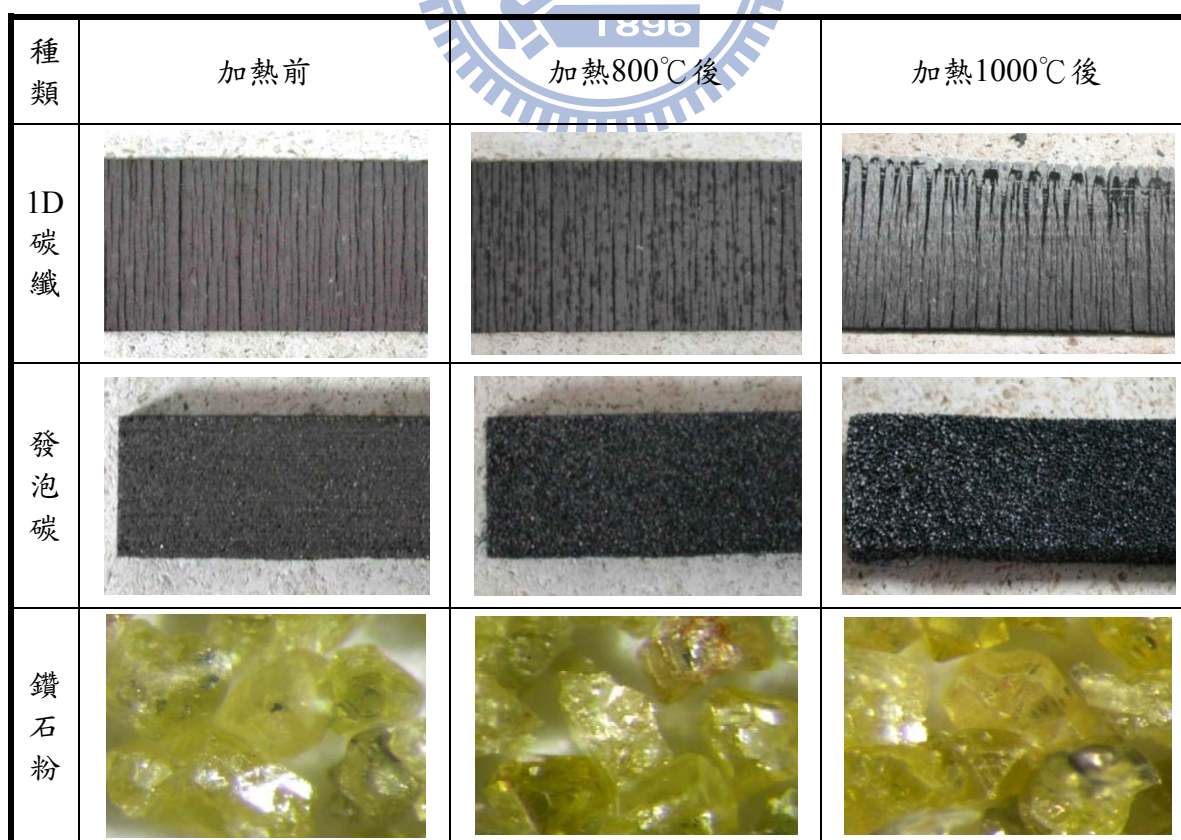


圖4.2 不同碳材800°C及1000°C預熱後之表面變化

#### 4.1.2. 鋁液滲透之壓力和速度控制

滲透之壓力和速度快慢會影響滲透預形體之滲透液流速度。太慢的滲透壓力和速度，使鋁液的動能不足，且在滲透過程凝固太快，造成滲透的不完全。太快之滲透速度使得預形體內部之氣體來不及排出時，氣體即會在模穴中被壓縮，氣體體積被壓縮後內部壓力會越來越高，如超出預形體可承受之壓力即會使預形體變形或崩潰，圖4.3 示為預形體受壓縮變形。此外太快之滲透速度，滲透液也容易噴出模具外使壓力不容易建立，影響鋁液含浸進入的量。

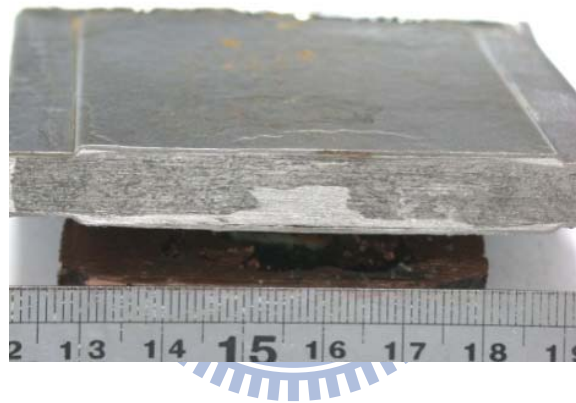


圖4.3 壓縮變形後的預形體

#### 4.1.3. 擠壓鑄造擠桿壓力和澆鑄溫度

各種不同的預形體其高溫預熱下仍具有適度的強度時，擠壓過程中澆鑄溫度較高，較容易將液態金屬擠進預形體內部，但同時也易產生凝固收縮的孔洞。擠桿壓力的相對大小，太大會造成預形體崩潰；太小又會產生填充不足而留下孔洞。一般發泡碳的碳材體積分率大都比較低，體積分率達到約50%左右已經屬於非常高的體積分率了，所以強度較1D碳材低，當壓力過大和溫度過低時預形體容易受擠壓變形，如圖4.4示。

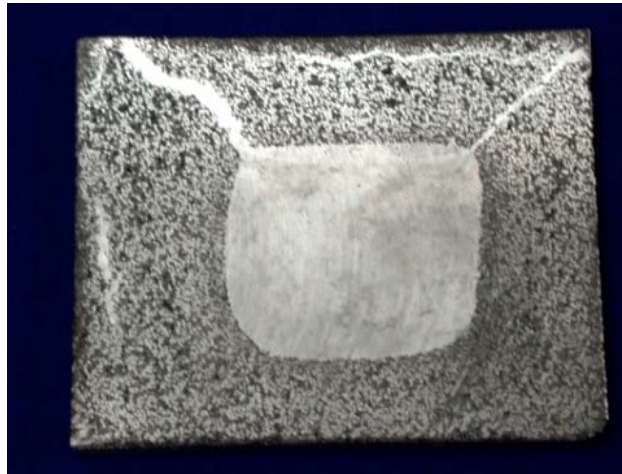


圖4.4 受擠壓後的發泡碳/鋁複材

實驗條件以改變四種擠壓壓力和五種澆鑄溫度分別針對碳纖維預型體進行分析研究，以了解製程條件的相關性。由表4.3 得知當鋁液溫度過低時改變擠壓壓力對鑄件健全性無直接的影響。鋁液溫度設定高低的影響，由表中示，低於700°C時不易將鋁液滲入碳材中，較好的成形條件須提高至800°C左右方可得良好及穩定的成形複材。

表 4.3 擠壓壓力與鋁液溫度對鑄件之影響

| 鋁液溫度<br>(°C) | 擠壓壓力 (Kg/cm <sup>2</sup> ) |     |     |     |
|--------------|----------------------------|-----|-----|-----|
|              | 70                         | 100 | 120 | 140 |
| 650          | ×                          | ×   | ×   | ×   |
| 700          | ×                          | ×   | ×   | ×   |
| 750          | ×                          | ×   | ○   | ○   |
| 800          | ○                          | ○   | ○   | ○   |
| 850          | ○                          | ○   | ○   | ○   |

○：滲透良好    ×：滲透不良或預形體變形

#### 4.1.4. 複材成形缺陷分析

擠壓鑄造複材成形實驗過程中遭遇一些品質不佳的問題，表4.4為對實驗試片產生之各種缺陷作歸納及分析其形成原因。

表4.4 複材之擠壓鑄造缺陷分析

| 缺陷種類  | 形成原因  | 改進措施  |
|-------|---|---|
| 縮孔    | <ol style="list-style-type: none"> <li>1.鑄造方案設計不良</li> <li>2.預形體溫度過高</li> </ol>                   | <ol style="list-style-type: none"> <li>1.模具設計必須採取最短之滲透路徑方式設計</li> <li>2.提高鑄件與進水口間溫度梯度</li> <li>3.降低預形體之預熱溫度</li> </ol>                        |
| 預形體變形 | <ol style="list-style-type: none"> <li>1.預形體高溫強度不足</li> <li>2.擠壓壓力過大</li> <li>3.澆鑄溫度太低</li> </ol> | <ol style="list-style-type: none"> <li>1.降低壓桿速度</li> <li>2.提高澆鑄溫度</li> <li>3.提高碳預形體強度</li> </ol>  |
| 滲透不健全 | <ol style="list-style-type: none"> <li>1.擠壓壓力過大</li> <li>2.澆鑄溫度太低</li> <li>3.預形體預熱溫度太低</li> </ol> | <ol style="list-style-type: none"> <li>1.提高碳預形體預熱溫度</li> <li>2.提高鋁液溫度</li> <li>3.碳體積分率不可過高</li> <li>4.增加逃氣方案</li> <li>5.預形體內部孔隙不連通</li> </ol> |



## 4.2 碳/鋁複材組織分析

### 4.2.1 1D 碳纖/鋁複合材料(1D Carbon fiber/Al composites)

將1-D碳纖預型體利用擠壓鑄造法，所製得之複合材料試片如圖4.5所示，試片大小100x80x10 mm，觀察方向為垂直碳纖維方向及碳纖橫剖方向。此款碳材是由多層碳纖結合，層與層碳纖的方向成垂直排列壓製而成。

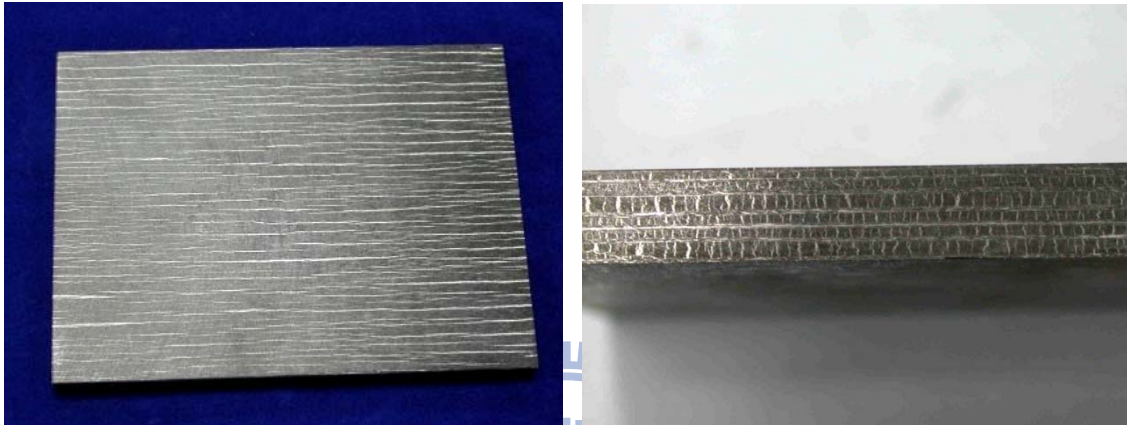


圖4.5 1D/Al碳纖複材

由圖4.6複材橫切及碳纖方向組織照片可以觀察到，白色部份為A356鋁合金，灰黑色為碳纖維。複合材料碳纖維分布呈現一束一束狀，纖維束與束之間間距大約10~20  $\mu\text{m}$ 左右。每束纖維內部的纖維密度相當高，纖維與纖維之間幾乎都彼此鍵結，如此可減少Al及碳纖維的界面，形成暢通的快速導熱通道。

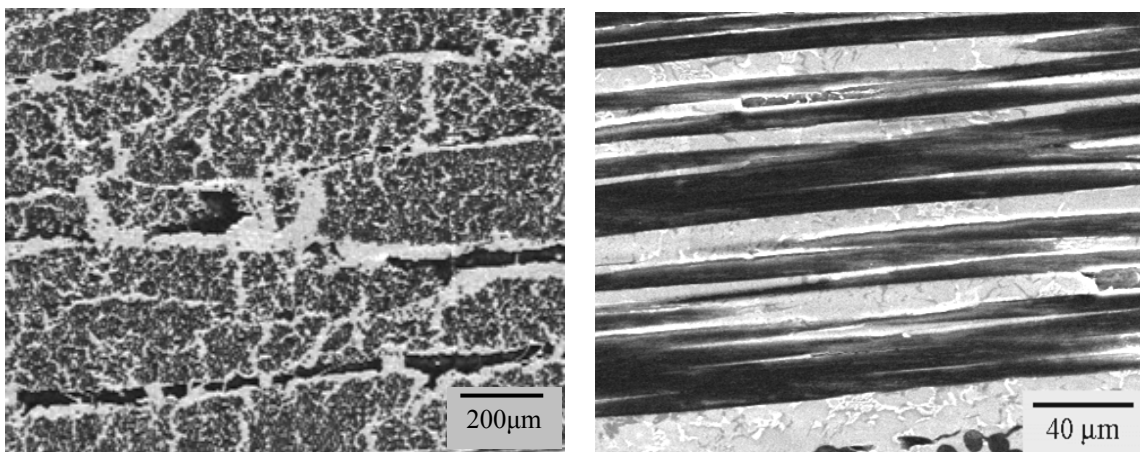


圖 4.6 1D 複材橫切及碳纖方向組織觀察

此預形體碳纖維體積分率屬高體積分率。在液相滲透時預形體高溫預熱後有良好強度及可耐得住鋁液高速衝擊，方可在成形時預形體外形不會潰散，再加上熱散失不過快，鋁液受壓力後會順著通道去填補剩餘空隙。由較高倍率的圖4.7觀察可發現，即使是在一束碳纖維的內部，鋁液仍可順利充填進去，但組織中仍可能有細小孔隙存在。另照片中圓形碳纖維邊緣之非圓形狀灰黑色組織，為碳纖維鍵結的黏結劑及緻密化後經石墨化的碳材，由於一束碳纖維彼此間的鍵結，因此在低倍率觀察時，容易誤以為鋁液無法滲透進入。圖中碳纖維橫切面的組織照片可看到碳纖維大致都維持圓形狀，表示碳纖維未被氧化所侵蝕。如碳纖維預熱溫度過高，氧化損耗後的碳纖維則會呈現如圖4.8所示之橢圓狀。

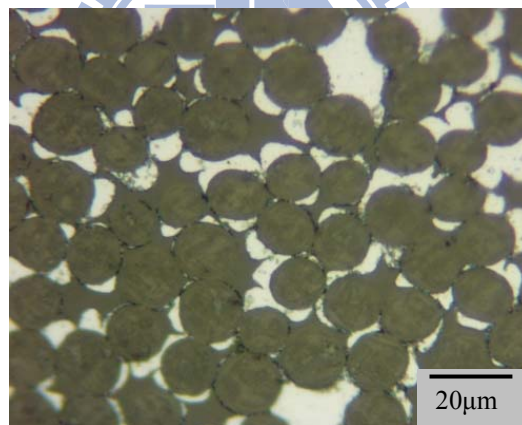


圖 4.7 1D 碳纖維/鋁複材鋁液滲透後組織

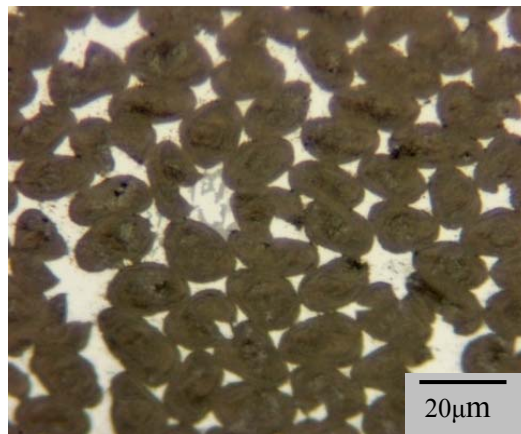


圖4.8 1D碳纖維/鋁複材過度氧化的碳纖維



#### 4.2.2 發泡碳/鋁複合材料(Carbon foam/Al composites)

發泡碳/鋁複合材料之液相滲透後的實驗結果，從圖4.9複材中可以很明顯看出來發泡碳/鋁複材之鋁合金進入預形體內部的情況良好，複材的試片大小100x80x10 mm，發泡碳的滲透情形比1D碳纖維預形體好，主要是發泡碳的體積分率較1D碳纖維低的原因( $\rho=0.3\sim0.5\text{ g/cm}^3$ )，另一方面發泡碳的孔隙較大且彼此連通，亦有助於鋁液的滲透。即使高體積分率(50%左右)的carbon foam( $\rho=1.0\text{ g/cm}^3$ )，仍然可以滲透完全。



圖4.9 發泡碳/鋁複材

發泡碳/鋁複材液相滲透不均勻或不足的原因非常多，但最基本且是最關鍵的問題在於每一發泡孔洞是否連通；如果孔洞無法適度連通，試再多的成形條件也枉然。發泡碳充填鋁液後之複材微結構如圖4.10左所示，其中灰黑色連續相即為發泡碳，而白色相即為鋁充填之部分。由圖可看出鋁元素的液滲透情況良好，並無觀察到孔洞存在，而在Al材部份可看出其中有一些白色及灰色帶狀第二相如圖4.10右所示，均是充填Al液的合金元素。

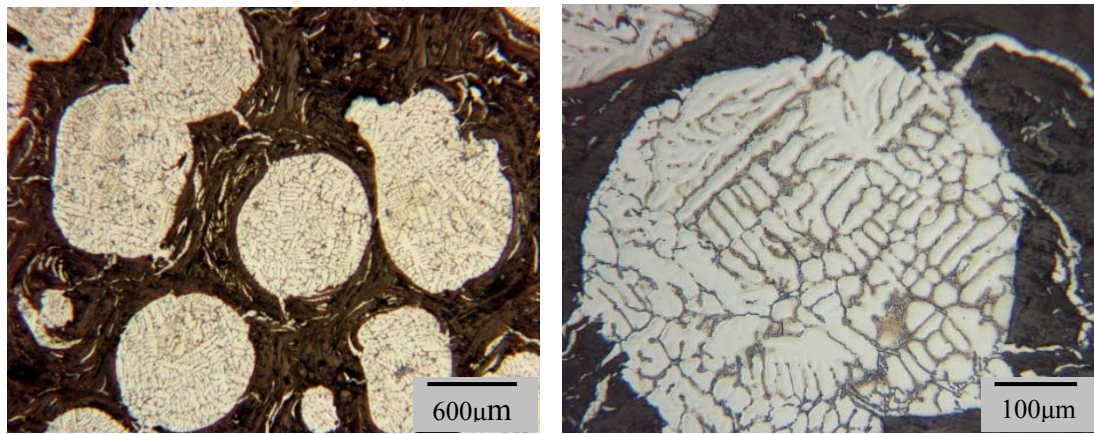


圖4.10 發泡碳/鋁複材之微結構

另外發泡碳/鋁複材試片經加工後表面易產生坑洞，主因在於鋁的強度較高且具韌性而發泡碳強度較不足，所以會形成發泡碳軟，鋁材較硬韌的組織，加工時刀具容易把脆弱的部份刮除，剝落的部分便成孔洞。實驗初期加工後的複材試片都可見剝落的孔洞，常誤判為鋁未滲透完成。實驗後欲確認試片滲透是否完全，可用金相研磨設備將加工後的試片研磨一定的深度之後，如是滲透完全之複材孔洞便會不復見，所以欲進行發泡碳複材的加工時，每次的加工量需避免過大。

#### 4.2.3 鑽石/鋁複合材料(Diamond /Al composites )

鑽石/鋁複材在實驗製作上分成兩種:一為表面不包覆鋁材，另一種是表面包覆鋁材。在複材的上下各包覆一層鋁材，主要功用是在複材上下兩端預留加工層。複材後端應用時大都需良好的表面及平整度與發熱源貼合，若要得到好的平整度需經加工之道次，但鑽石硬度極高無法輕易作加工，只能由預留的鋁層來達到加工的目的。

圖4.11是不包覆鋁材的鑽石/鋁複材試片及放大照片，試片大小80x50x2 mm，照片中清晰可見鑽石粉一顆顆顯露在複材上，鑽石顆粒大小

約0.25mm嵌入鋁材中得到良好的包覆，複材中鑽石的體積分率約為55%。

圖4.12為表面包覆鋁材成形完成之鑽石/鋁複材及放大照片。

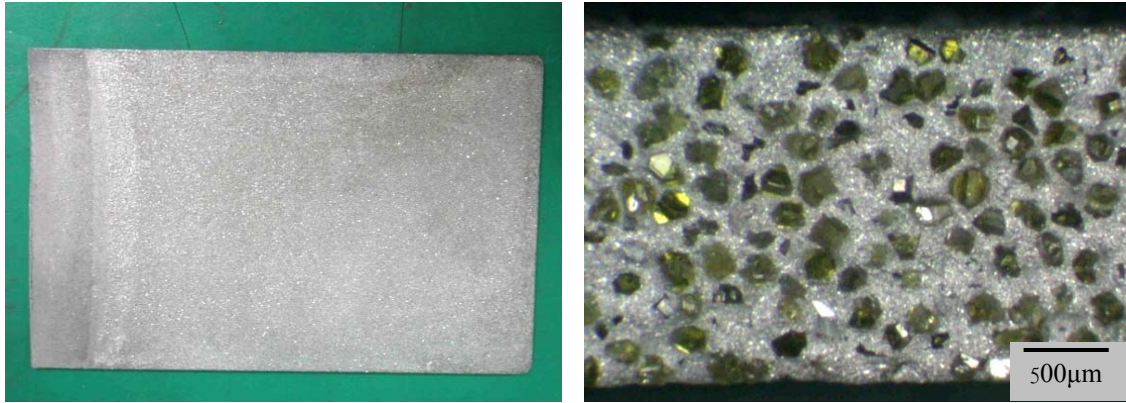


圖 4.11 鑽石/鋁複材試片及放大照片

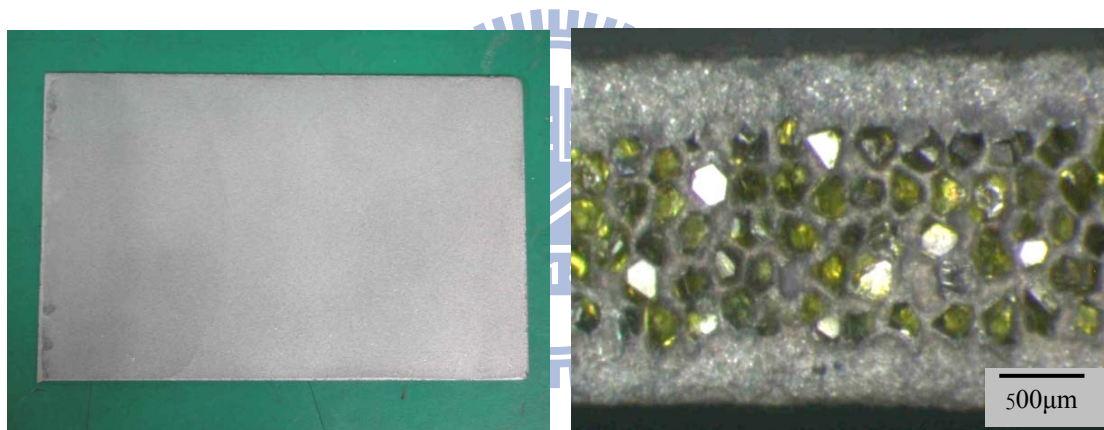


圖 4.12 鑽石/鋁複材(包覆鋁材)試片及放大照片



### 4.3 密度測試

電子商業產品對輕量的需求非常高，所以密度的控制就顯得非常重要。本實驗利用精密天平配合密度量測配件進行真密度的量測。所獲得的密度值可用以大略推估出碳材在碳/鋁複合材料中所佔的體積百分比。推估的方法係假設複材內有孔洞缺陷，且該孔洞缺陷為被鋁滲透填滿，因此複材的密度應當符合混合規則 (mixture rule)：

碳/鋁複合材料試片的密度  $\rho_s$  用下式計算：

$$\rho_s = \rho_c f_c + \rho_{al} f_{al} + \rho_{air} f_{air} \dots \dots \dots (21)$$

其中， $\rho_c$ 為碳(石墨纖維或鑽石)的密度， $\rho_{al}$ 為鋁的密度， $\rho_{air}$ 為孔洞缺陷的密度， $f_c$ 為碳(石墨纖維或鑽石)的體積百分比， $f_{al}=1-f_c-f_{air}$ 為鋁的體積百分比， $f_{air}$ 為孔洞缺陷的體積百分比。今假設 $\rho_{air}=0$  (相對於石墨與鋁，空氣的密度非常低)，則利用(21)簡化為：

$$\rho_s = \rho_c f_c + \rho_{al} (1-f_c-f_{air}) \dots \dots \dots (22)$$

今 $f_c$ =碳(石墨纖維或鑽石)的體積百分比，可於預形體製作時即可測得， $\rho_{al}$ =鋁的密度約 $2.7 \text{ g/cm}^3$ 、 $\rho_c$ =碳纖維約 $2.22 \text{ g/cm}^3$ 、合成鑽石約 $3.5 \text{ g/cm}^3$ 。利用(22)式即可推估本實驗所製造的複材中之孔洞缺陷含量體積百分比( $f_{air}$ )。本實驗所製造之各種碳/鋁複合材料之密度量測值結果如表4.5示。利用表4.5所推估出的複材中之孔洞缺陷含量體積百分比列於表4.6示。

由表4.6可得知 1D碳纖/鋁以及發泡碳/鋁複材兩者的孔洞缺陷比較高，兩者分別約為 7%與 4%。而鑽石/鋁的孔洞缺陷比較低約只有 1%。其差異主要的原因係 1D碳纖與發泡碳預形體內的孔洞比較小；同時，1D碳

纖與發泡碳預形體兩者可能存在有不與外界連通的孔洞，以致金屬鋁液不容易完全滲透，因此留下滲透不全的區域，即是孔洞缺陷形成的主要原因。反觀，由於鑽石顆粒比較大，所以形成的預形體之孔洞比較大，而且預形體的孔洞間是完全互相連通的，因此金屬鋁液比較容易滲透，相形較不會留下過多的滲透不全之區域。

表4.5 各種碳/鋁複合材料之密度量測值

| 複材種類            | 空氣中重量<br>(g) | 水中重量<br>(g) | 試片體積<br>(cm <sup>3</sup> ) | 密度<br>(g/cm <sup>3</sup> ) |
|-----------------|--------------|-------------|----------------------------|----------------------------|
| 1D碳纖/鋁          | 2.4030       | 1.3148      | 1.0882                     | 2.2082                     |
| 發泡碳/鋁           | 1.9572       | 1.1701      | 0.7871                     | 2.4865                     |
| 鑽石/鋁            | 0.5279       | 0.3588      | 0.1691                     | 3.1218                     |
| 鑽石/鋁<br>(含表面鋁層) | 0.4199       | 0.2767      | 0.1432                     | 2.9323                     |

表4.6 各種碳/鋁複合材料之孔洞缺陷體積百分比

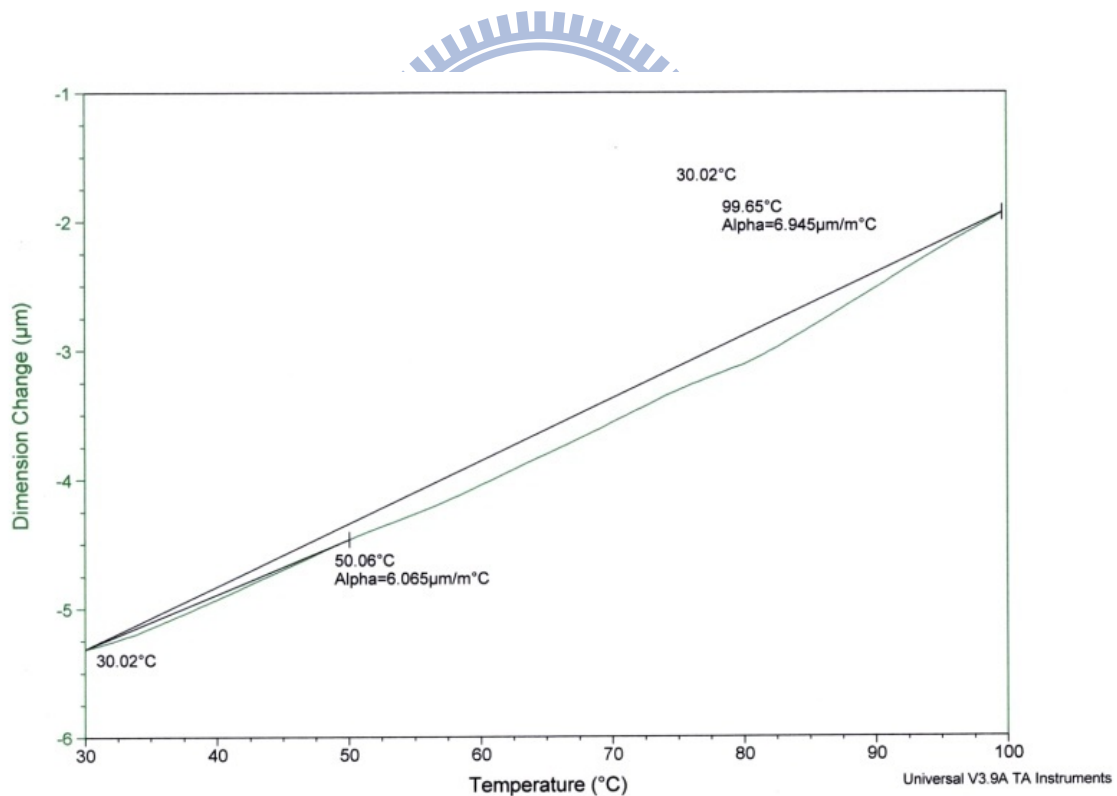
| 複材種類            | 密度<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | 碳體積百分比<br>(f <sub>c</sub> , %) | 孔洞體積百分比<br>(f <sub>air</sub> , %) |
|-----------------|----------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| 1D 碳纖/鋁         | 2.2082                     | 62                             | 7.21                              |
| 發泡碳/鋁           | 2.4865                     | 20                             | 4.35                              |
| 鑽石/鋁            | 3.1218                     | 57                             | 1.27                              |
| 鑽石/鋁<br>(含表面鋁層) | 2.9323                     | 30                             | 0.29                              |

#### 4.4 熱膨脹係數測試

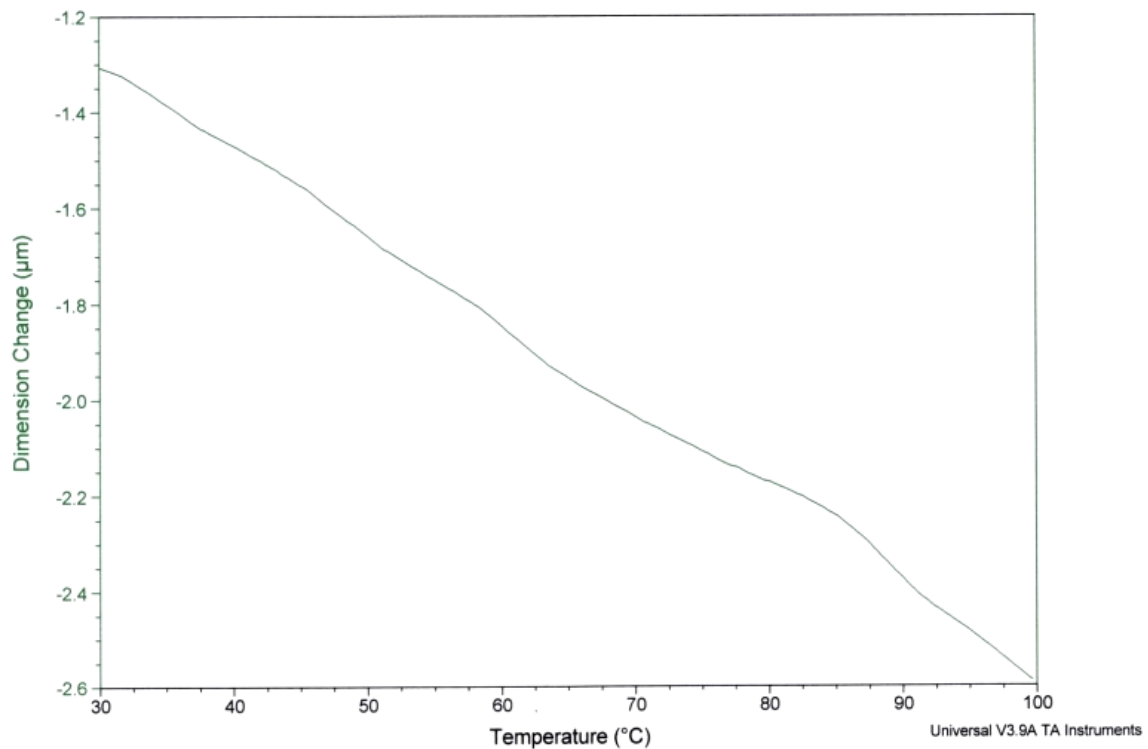
本實驗所製作的各種碳/鋁複合材料之熱膨脹係數（Coefficient Thermal Expansion CTE）量測結果分別示於圖4.15-4.20。

從圖4.13 測試數值中可以看出來1D 碳纖/鋁複材在碳纖維方向所呈現的溫度和尺寸的變化是一個負的斜率，亦即熱膨脹係數是一個負值其值約為 $-0.02\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ ；而在垂直於碳纖維的方向上尺寸對溫度的變化是一個正值亦即熱膨脹係數是一個正值其值為 $6\sim 7\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ 。

從實驗結果反映出1D碳纖/鋁複材最有利於電子元件熱傳導的材料，一方面在貼近於矽基材的面熱膨脹係數和矽的熱膨脹係數接近，所以比較不容易因溫度差造成應力破壞，而另一方面高導熱的纖維方向不受影響。



(a)



(b)  
圖4.13 1D碳纖/鋁複合材料TMA測試(a)垂直於纖維方向，(b)平行於纖維方向

在Carbon foam/Al 複合材料方面，複材所呈現的則是各個方向均一的CTE，其值約為 $6-7\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ ，如圖4.14所示。這主要是發泡碳的各部呈任意方向的排列所以造成無一定的排列方向因此各方向的CTE差不多。另表4.7比較1D碳纖/鋁與發泡碳/鋁複材 CTE測試結果。原本鋁合金 CTE  $22\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ ，加入碳材後的複材的CTE降為 $6\sim 9\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ 之間



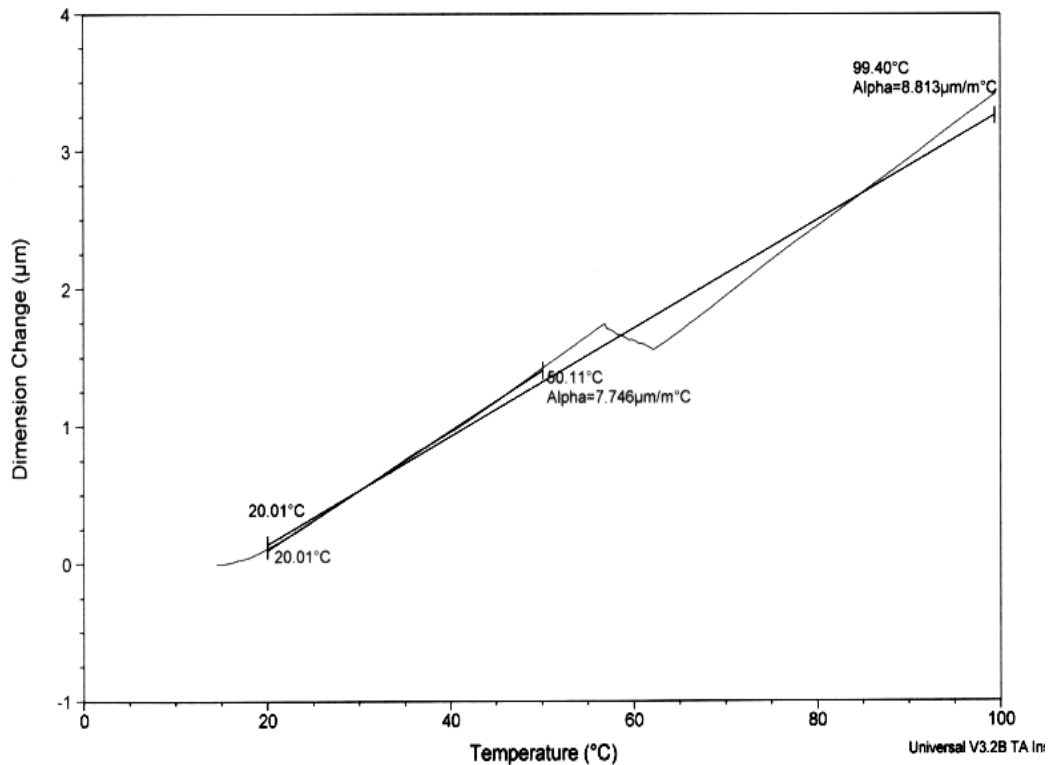


圖4.14 發泡碳/鋁複材TMA測試

表4.7 1D碳纖/鋁與發泡碳/鋁複材CTE量測結果

| 複材種類   | 密度<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | 試片厚度<br>(mm) | 熱膨脹係數(μm/m°C)       |                    |
|--------|----------------------------|--------------|---------------------|--------------------|
|        |                            |              | RT~50°C             | 50~100°C           |
| 1D碳纖/鋁 | 2.21                       | 8.12         | 6.06(⊥)<br>-1.65(≡) | 6.94(⊥)<br>-2.6(≡) |
| 發泡碳/鋁  | 2.48                       | 8.08         | 7.74                | 8.81               |

註: ⊥代表垂直於纖維方向, ≡代表平行於纖維方向

鑽石/鋁複材的熱膨脹係數測試結果分別示於圖4.15及圖4.16，圖4.15為鑽石/鋁複材測試數值、圖4.16為鑽石/鋁複材表面包覆鋁層。測試溫度為室溫到300°C。從測試結果中可發現，不管多少體積分率的鑽石/鋁複材在200°C之前溫度變化和尺寸變化呈線性的關係，而在200°C以後尺寸隨溫度的變化會變小，表面包覆鋁層之測試值在溫度200°C以後斜率更明顯變小。鑽石/鋁複材和表面包覆鋁層的鑽石/鋁複材CTE測試比較如表4.8。

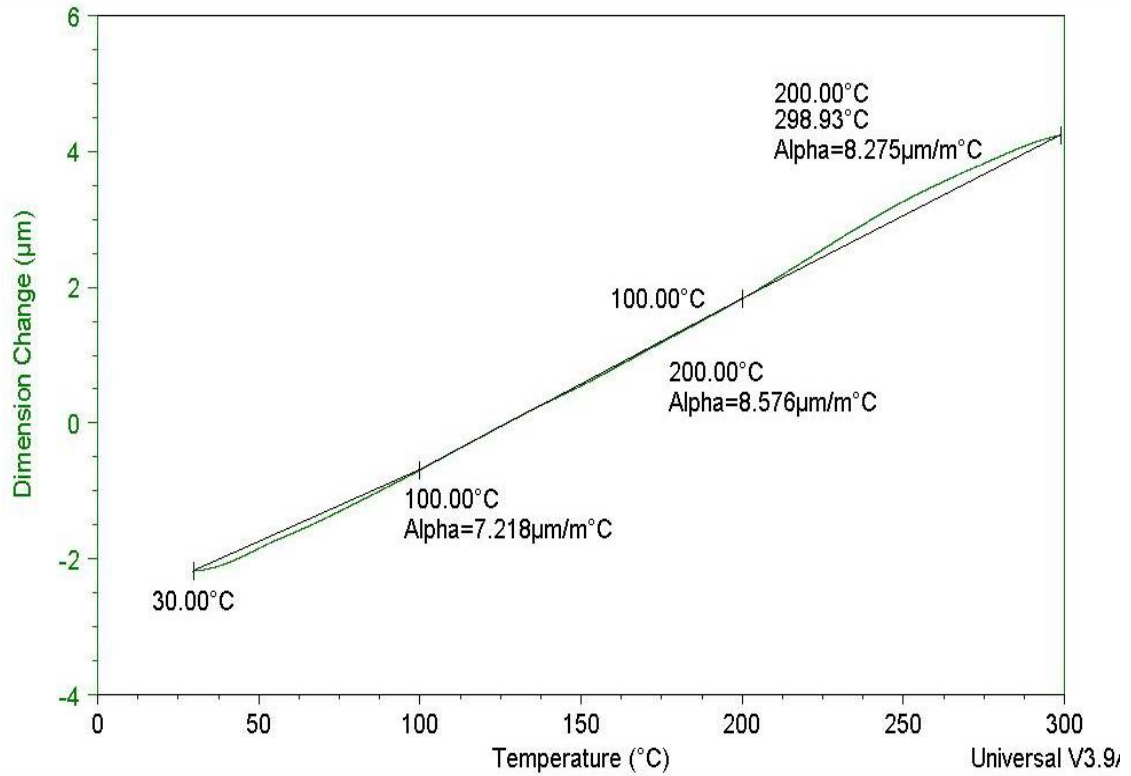


圖4.15 鑽石/鋁複材TMA測試

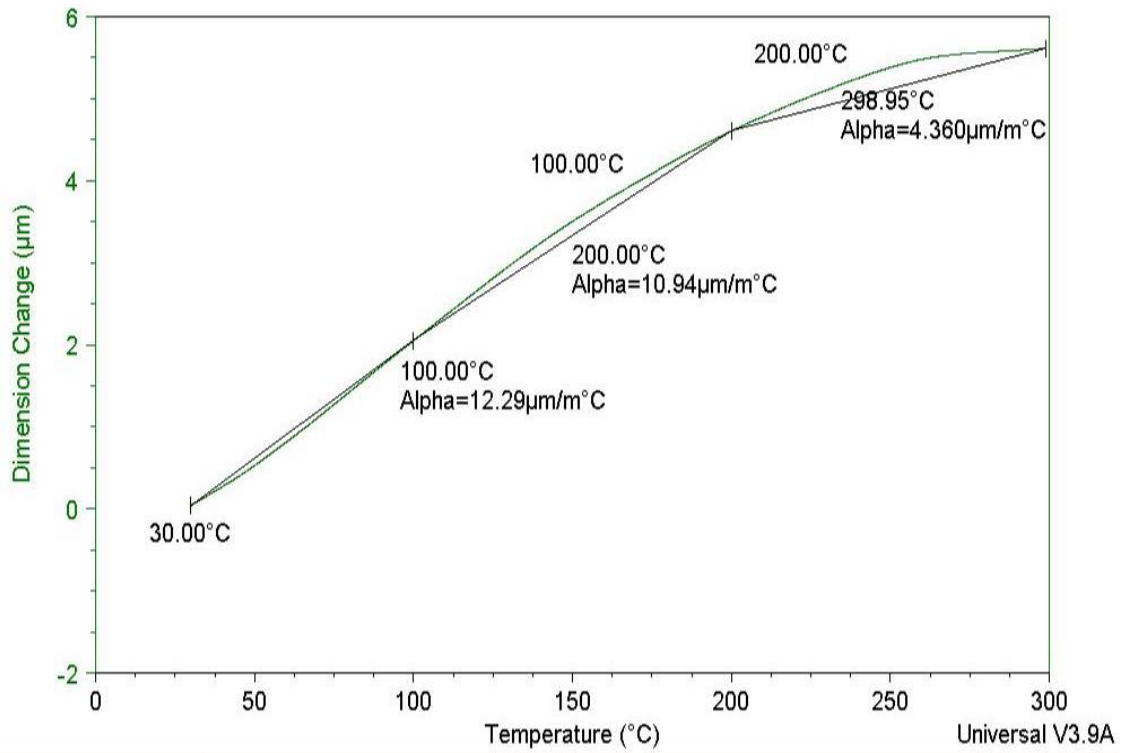


圖 4.16 鑽石/鋁複材(表面包覆鋁層)TMA 測試

表 4.8 鑽石/鋁複材 CTE 量測結果

| 複材種類           | 密度<br>(g/cc) | 試片厚度<br>(mm) | 熱膨脹係數( $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ ) |                          |                          |
|----------------|--------------|--------------|---|--------------------------|--------------------------|
|                |              |              | RT~100 $^\circ\text{C}$                       | 100~200 $^\circ\text{C}$ | 200~300 $^\circ\text{C}$ |
| 鑽石/鋁           | 3.1218       | 2.04         | 7.281   | 8.576                    | 8.275                    |
| 鑽石/鋁<br>(表面鋁層) | 2.9323       | 2.11         | 12.29   | 10.94                    | 4.36                     |

一般複合材料熱膨脹係數 $\text{CTE}_s$ 可以用混合規則(mixture rule)推測而得：

$$\text{CTE}_s = \text{CTE}_c f_c + \text{CTE}_{al} f_{al} \dots \dots \dots (23)$$

其中， $\text{CTE}_c$  為碳(石墨纖維或鑽石)的熱膨脹係數， $\text{CTE}_{al}$ 為鋁的熱膨脹係數， $f_c$ 為碳(石墨纖維或鑽石)的體積百分比， $f_{al}=1-f_c$ 為鋁的體積百分比

。已知室溫下1D石墨纖維垂直於碳纖方向的熱膨脹係數 $\text{CTE}_c = 7 \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$  [25]，而平行於碳纖方向趨近於零[26]。發泡碳熱膨脹係數 $\text{CTE}_c = 7 \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ ，鑽石的熱膨脹係數 $\text{CTE}_c = 1.2 \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ ，鋁的熱膨脹係數 $\text{CTE}_{al} = 22 \mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ 。

表4.9 為利用混合規則推測而得的複材CTE數值，與實驗量測值比較差異甚大，推測原因為複材的組成大都是由碳材所組成的結構，鋁滲入碳材preform中只在孔洞或部份界面上存在，且碳材preform外型結構體強壯，可抵抗變形能力大，所以量測後的複材熱膨脹係數大都接近碳纖材料之熱膨脹係數，與推測值相差較大。

表4.9 複材CTE利用混合規則推測後之數值與實驗值比較

| 複材種類            | 碳材體積分率 (%) | 熱膨脹係數( $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ ) |       |       |      |
|-----------------|------------|---|-------|-------|------|
|                 |            | 推測值   |       | 實驗值   |      |
|                 |            | ≡   | ⊥     | ≡     | ⊥    |
| 1D 碳纖/鋁         | 62         | 6.80  | 10.51 | -1.65 | 6.06 |
| 發泡碳/鋁           | 20         | 17.84   |       | 7.74  |      |
| 鑽石/鋁            | 57         | 9.85  |       | 7.28  |      |
| 鑽石/鋁<br>(含表面鋁層) | 30         | 15.69   |       | 12.29 |      |

註: ⊥代表垂直於纖維方向, ≡代表平行於纖維方向

#### 4.5 強度測試

碳/鋁複材是一種追求高導熱特性的功能性材料，該複材目前常用於需要大量散熱的電子零件之基板上，所以碳/鋁複材仍需有一定的機械強度，才可防止使用期間破損發生。

本實驗所製作的各種碳/鋁複合材料之熱強度測試，量測結果分別示於表4.10。未滲透前之1D 碳纖與發泡碳預形體的強度分別為 3.52 與 2.82 ( $\text{kg}/\text{mm}^2$ )。這樣的強度足以避免預形體在鋁熔液滲透時被沖壞崩裂。滲透後各複合材料的強度大約為 8~18  $\text{kg}/\text{mm}^2$ 。

表4.10 複材拉伸測試結果

| 試片種類           | 未滲透之試片拉伸強度 ( $\text{kg}/\text{mm}^2$ ) | 滲透後之試片拉伸強度 ( $\text{kg}/\text{mm}^2$ ) |
|----------------|--|--|
| 1D 碳纖/鋁        | 3.52                                   | 8.2                                    |
| 發泡碳/鋁          | 2.82                                   | 11.5                                   |
| 鑽石/鋁           | --                                     | 12.1                                   |
| 鑽石/鋁<br>(表面鋁層) | --                                     | 18.5                                   |

## 4.6 熱傳導率量測

1D 碳纖維複材及發泡碳複材所測之熱擴散率及計算所得之熱傳導率如表 4.11 所示。1D 碳纖/鋁複材其纖維方向之熱擴散率高達  $371 \text{ mm}^2/\text{s}$ ，不但是銅的 3 倍以上，同時熱傳導率高達  $634 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ，是銅的 1.6 倍，因此在纖維方向之熱傳遞遠高於純銅，同時密度及熱膨脹係數均遠比銅低。但是其垂直纖維方向之熱傳導率及熱擴散率與纖維方向相比差了近 10 倍。在垂直纖維方向的熱擴散率及熱傳導率均較差，這主要是碳纖維有異向性之問題，應用上會侷限在碳纖方向的高熱傳導。

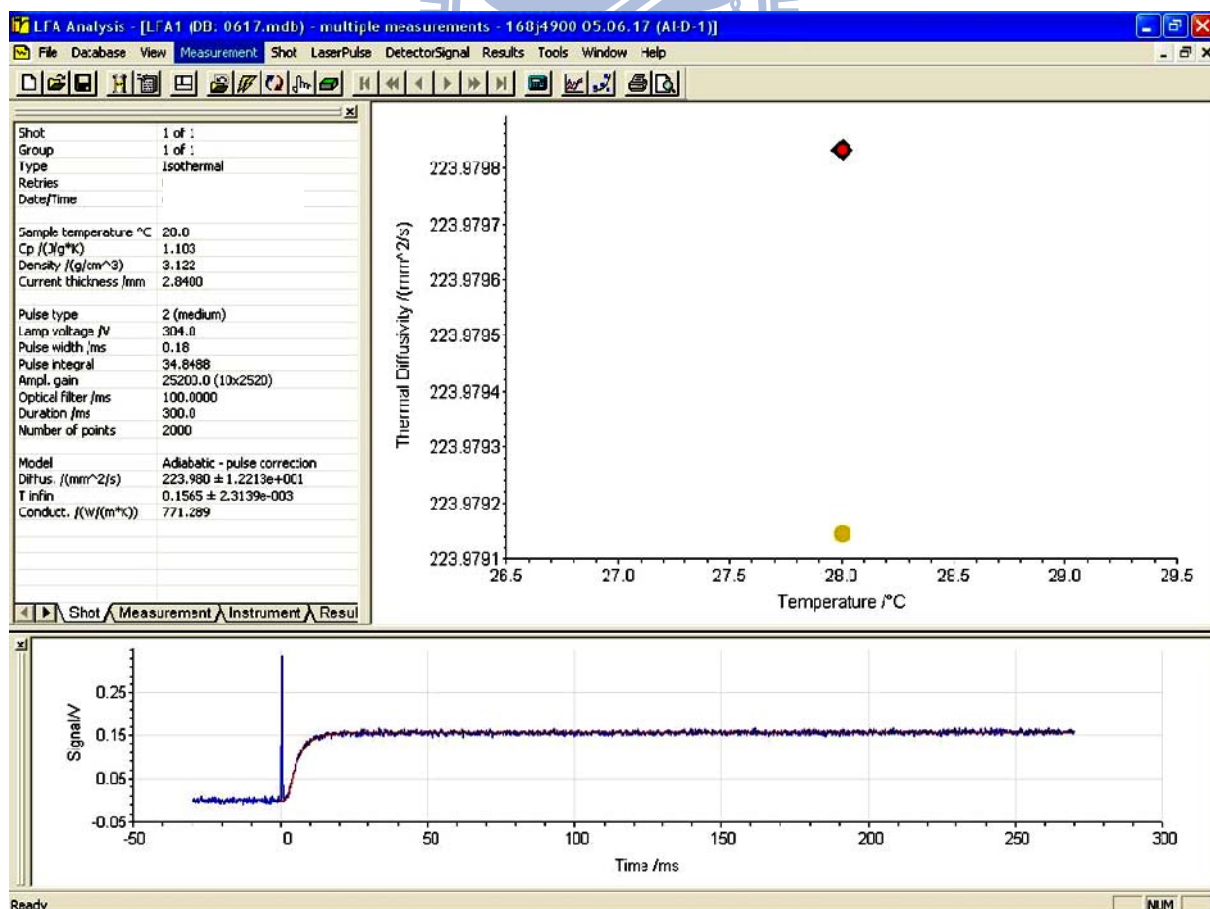
發泡碳/鋁複材而言，熱傳導率  $256 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  雖然其稍高於純鋁，但熱擴散率為  $122 \text{ mm}^2/\text{s}$  左右，大於純鋁的  $82 \text{ mm}^2/\text{s}$ 。熱導性質不高的原因，是因發泡碳組織密度不高，大部分組織中由鋁充填其中，所以要先提高發泡碳的組織密度，才能讓碳/鋁複材的熱導率得到好的效益。發泡碳經滲入鋁後形成碳/鋁複材後相較鋁單一材料可得低密度及較低的 CTE，更可提高熱傳導率。發泡碳/鋁複材 X-Y-Z 三個方向的熱傳導率相差不遠(isotropy)，其熱傳導率均在  $200 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  以上，不像 1D carbon fiber 具有明顯的異向性(anisotropy)。

表 4.11 1D 碳纖維複材及發泡碳複材熱物性測試結果

| 複材種類   | Density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) | Thermal Diff. ( $\text{mm}^2/\text{s}$ ) | Thermal Cond. ( $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ ) |
|--------|------------------------------------|--|--|
| 1D碳纖/鋁 | 2.21                               | 38/40/371<br>(X-Y-Z)                     | 61/68/634  |
| 發泡碳/鋁  | 2.48                               | 83/91/122<br>(X-Y-Z)                     | 241/253/256  |

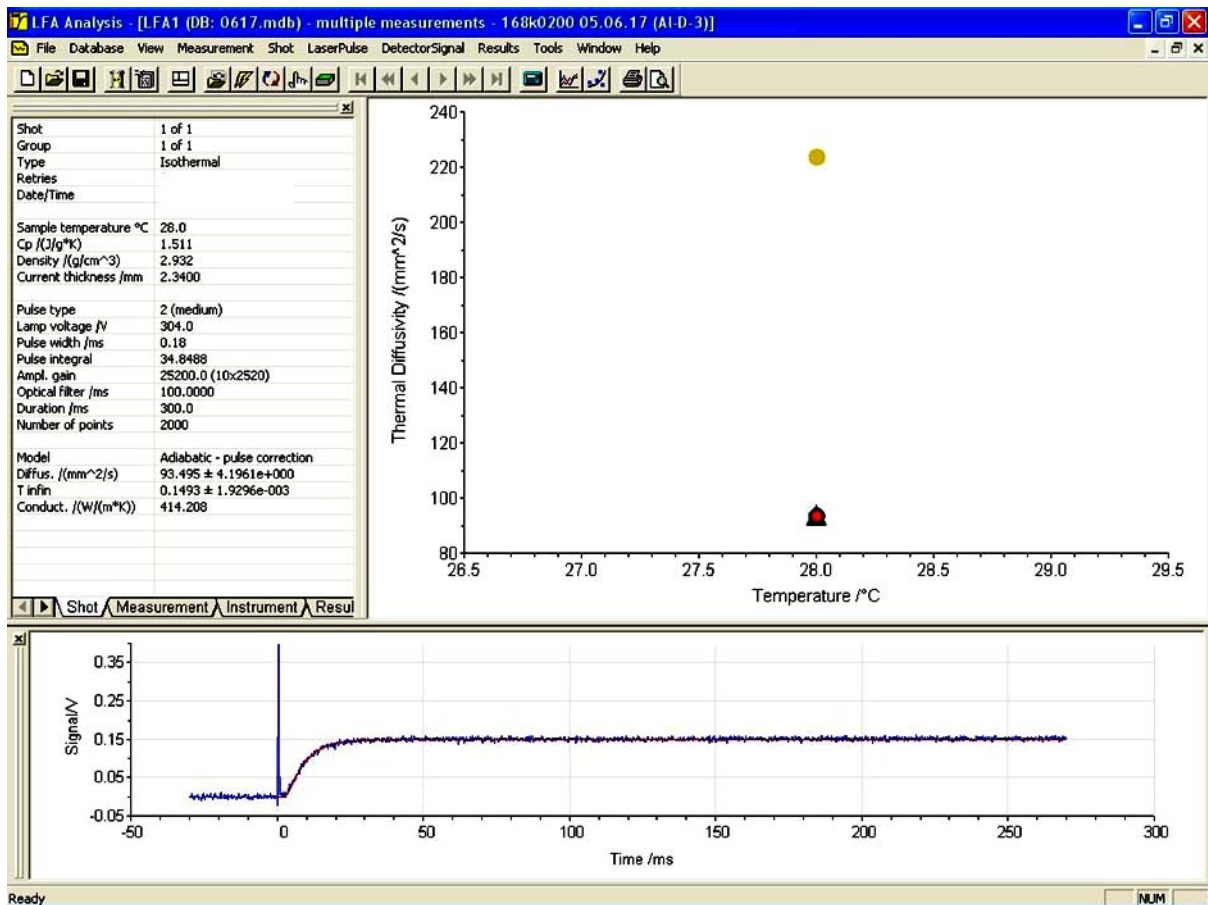
在鑽石/鋁複材部份，表面未包覆鋁層測試結果如圖 4.17(a)，熱擴散率  $224 \text{ mm}^2/\text{s}$ ，熱傳導率高達  $771 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ，顯示鑽石粉末加入鋁基材中，鑽石粉末的高熱傳導率藉由鋁基材結合大大提升了鑽石/鋁複材的熱傳導率。鑽石/鋁複材與銅材相較下比銅的熱擴散率  $115 \text{ mm}^2/\text{s}$  高出許多，熱傳導率更高出銅的 1.9 倍。

圖 4.17(b) 為鑽石/鋁複材表面包覆鋁層測試結果。鑽石/鋁複材上下各為一層  $0.5\text{mm}$  的鋁材，中間層位置才是鑽石/鋁複材，在測試結果發現熱擴散率為  $93 \text{ mm}^2/\text{s}$ ，與鋁材的  $92 \text{ mm}^2/\text{s}$  相當。但熱傳導率為  $414 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  比鋁高出 1 倍。表 4.12 為兩種鑽石/鋁複材熱物性測試結果，可以比較出表面加入鋁層後對鑽石/鋁複材的熱物性測試結果有明顯的改變。



(a) 鑽石/鋁複材未包覆鋁層





(b) 鑽石/鋁複材表面包覆鋁層

圖 4.17 鑽石/鋁複材熱傳性質測試結果(a)未包覆鋁層(b)表面包覆鋁層

表 4.12 鑽石/鋁複材熱物性測試結果

| 複材種類           | Density (g/cm <sup>3</sup> ) | Cp (J/g·°C) | Thermal Diff. (mm <sup>2</sup> /s) | Thermal Cond. (W/m·K) |
|----------------|------------------------------|-------------|------------------------------------|-----------------------|
| 鑽石/鋁           | 3.12                         | 1.10        | 224                                | 771                   |
| 鑽石/鋁<br>(表面鋁層) | 2.93                         | 1.51        | 93                                 | 414                   |

各種碳/鋁複材所測之物理性質與銅、鋁比較如表4.13 所示，1D複合材料之熱傳導值，從表中可以看複材在垂直於碳纖維方向上和平行於碳纖維方向的熱傳導效率有很大的差異約有兩個order的差距。垂直方向的68 W/m·K到平行方向上的634 W/m·K，所以隨石墨化程度、碳纖維的方向對



複材的熱傳道率有很大的影響。因此在應用此材料時，應該特別注意碳纖維取向和碳材石墨化程度的大小才可以得到最好的熱傳導效果。

目前所製作之鑽石/鋁複材之體積分率可達 50%以上，複材之熱膨脹係數 CTE 大約為 7.2  $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ ，如果要進一步降低 CTE 的話可以進一步增加鑽石粉末所佔有的體積分率。鑽石/鋁複材的密度隨著鑽石粉末體積分率的增加而升高，當鑽石粉末體積分率達到 30%時，密度為 2.9  $\text{g}/\text{cm}^3$  左右；而當達到 50%時即升至 3.12  $\text{g}/\text{cm}^3$ 。同樣地其熱傳導率亦隨著鑽石粉末體積分率的增加而提高。

表 4.13 各種碳/鋁複材測量之物理性質與銅鋁比較

| 複材種類         | 碳體積分率 (%) | 複材密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) | 熱擴散率 ( $\text{mm}^2/\text{s}$ ) | 熱傳導率 ( $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ ) | 熱膨脹係數 ( $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ ) |
|--------------|-----------|---------------------------------|---------------------------------|---|--|
| 1D纖維/鋁       | 61.9      | 2.21                            | 38/40/371<br>(X-Y-Z)            | 61/68/634                                 | 6  |
| 發泡碳/鋁        | 20        | 2.48                            | 83/91/122<br>(X-Y-Z)            | 241/253/256                               | 8  |
| 鑽石/鋁         | 50        | 3.12                            | 224                             | 771                                       | 7.2  |
| 鑽石/鋁<br>(鋁層) | 30        | 2.93                            | 93                              | 414                                       | 11   |
| 純鋁           | 0         | 2.7                             | 92                              | 220                                       | 22   |
| 純銅           | 0         | 8.9                             | 115                             | 398                                       | 16   |

一般複合材料傳導係數  $K_s$  相當不容易預測，主要係由於複材中添加之材料(例如：本實驗中的碳纖維)與基地(例如：本實驗中的鋁基地)之間界面熱傳變化極大之故，該界面熱傳會受到兩相間界面的接合程度、是否產生界面反應以及界面缺陷等各項因素所影響，如先不考慮以上干擾因素，利用混合規則(mixture rule)推測。假設利用混合規則(mixture rule)，複材的熱傳導係數為：

$$K_s = K_c f_c + K_{al} f_{al} \dots \dots \dots (20)$$

其中， $K_c$  為碳(石墨纖維或鑽石)的熱膨脹係數， $K_{al}$  為鋁的熱膨脹係數， $f_c$  為碳(石墨纖維或鑽石)的體積百分比， $f_{al}=1-f_c$  為鋁的體積百分比。已知室溫下石墨纖維的熱傳導係數 $K_c=1100 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ，發泡碳骨幹的熱傳導係數 $K_c=400 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ，鑽石的熱傳導係數 $K_c=1800 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ，鋁的熱傳導係數 $K_{al}=150 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 。表4.14 為利用混合規則推測後之複材熱傳導係數數值與實驗值比較。表中1D碳纖/鋁、發泡碳/鋁複材熱傳導之實驗值與推測值相距不大，可研判界面熱傳兩相間界面的接合程度良好，受接合界面缺陷因素影響小。而鑽石/鋁複材則實驗值與推測值差異較大，受接合界面缺陷干擾較大。

表4.14 混合規則推測後之複材熱傳導係數數值與實驗值比較

| 複材種類            | 熱傳導係數(W/m·K) |    |     |    |
|-----------------|--------------|----|-----|----|
|                 | 推測值          |    | 實驗值 |    |
|                 | ≡            | ⊥  | ≡   | ⊥  |
| 1D 碳纖/鋁         | 665          | 45 | 634 | 68 |
| 發泡碳/鋁           | 200          |    | 250 |    |
| 鑽石/鋁            | 1090         |    | 770 |    |
| 鑽石/鋁<br>(含表面鋁層) | 645          |    | 414 |    |

註: ⊥代表垂直於纖維方向，≡代表平行於纖維方向

分析鑽石/鋁複材界面的接合狀況如圖4.18示，微觀組織觀察後發現鑽石與鋁之界面有約 $0.2 \mu\text{m}$ 寬度的縫隙存在。裂縫生成的原因為複材成形時液態的鋁滲入鑽石預形體包覆鑽石時，鋁與鑽石間無法做完好的潤濕接合，而鋁材的熱膨脹係數較鑽石大許多，鋁液凝固收縮時便會生成間隙。此缺陷的形成，進而影響到鑽石/鋁複材的熱傳導係數。

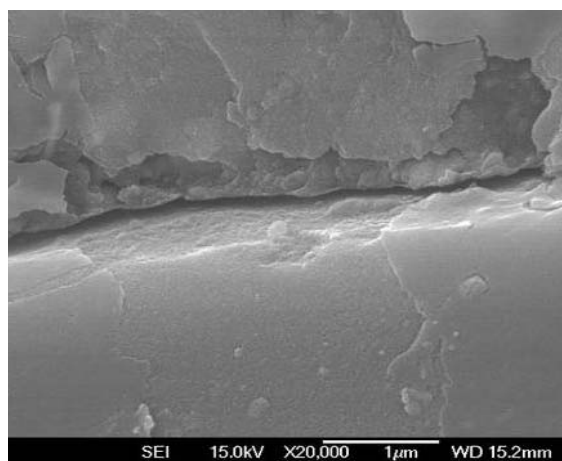


圖 4.18 鑽石/鋁複材界面微觀組織觀察

高熱導碳/鋁複材現階段技術的發展大都還在國外，其熱導值高、低 CTE、低密度之複材可應用在高效能控制元件及航空航天上，雖少數廠商已商業化，但各國仍將此材料列入管制出口範圍，取得不易。本研究之 1D 碳纖/鋁、鑽石/鋁複材與國外製作之複材效能比較如表 4.15、表 4.16 所示，其效能的表現已達國外的水準。

表 4.15 本研究之 1D 碳纖/鋁複材與國外製作之效能比較

|                 | 碳纖種類  | 碳體積分率(%) | 複材密度 (g/cm <sup>3</sup> ) | 熱傳導率 (W/m·K) | 熱膨脹係數 (μm/m°C) |
|-----------------|-------|----------|---------------------------|--------------|----------------|
| 本研究             | K1100 | 61.9     | 2.21                      | 61/68/634    | 6              |
| ThermaGraph     | K1100 | 22       | 2.4                       | 50/50/409    | --             |
| Allpied Science | VGCF  | 37       | 2.5                       | --/--/642    | 5~7            |

表 4.16 本研究之鑽石/鋁複材與國外製作之效能比較

|         | 碳體積分率 (%) | 複材密度 (g/cm <sup>3</sup> ) | 熱傳導率 (W/m·K) | 熱膨脹係數 (μm/m°C) |
|---------|-----------|---------------------------|--------------|----------------|
| 本研究     | 57        | 3.12                      | 771          | 7.2            |
| Grade 1 | 50        | -                         | 653.         | 7.5            |

本研究的Carbon foam/Al複材與國外比較如表4.17。製作後複材之熱導值只達256 W/m·K，而國外製作之複材熱導值達326 W/m·K，相互比較之下顯示較差。主要原因為本實驗所使用的carbon foam屬低密度組織，其碳體積分率僅0.2，密度在0.4~0.5 g/cm<sup>3</sup> 左右，熱傳導率在106 W/m·K之下。如果發泡碳再經mesophase pitch的緻密化，其密度達1.0 g/cm<sup>3</sup> 左右，碳材純骨架的熱傳導率應可達到600 W/m·K，因此此種carbon foam/Al 複材的熱傳導值可與國外相當甚至超越，未來仍有很好的應用空間。

表 4.17 本研究之發泡碳/鋁複材與國外製作之效能比較

|         | 碳體積分率 (%) | 複材密度 (g/cm <sup>3</sup> ) | 熱傳導率 (W/m·K) | 熱膨脹係數 (μm/m°C) |
|---------|-----------|---------------------------|--------------|----------------|
| 本研究     | 20        | 2.48                      | 241/253/256  | 8              |
| Allcomp | 50        | --                        | 160/190/326  | --             |

## 第五章 結論

本研究係以市售之高熱導碳材及鑽石粉末，製作成預形體(preform)後，再以擠壓鑄造方式進行液相滲透，製備 1D 碳纖維與發泡碳/鋁複合材料以及鑽石顆粒/鋁基複合材料。本研究主要在探討不同碳材形式對這些碳/鋁複合材料之熱傳導、熱膨脹及比重之影響。本研究之結果總結如下：

1. 碳材預形體的強度是碳/鋁複材液相滲透成型的主要製程參數，倘若預形體的結合強度不足時，該預形體在經過高溫預熱後，會產生變形甚至崩散，以致當金屬液滲透碳材時，碳材將無法在模具中得到拘束而被隨意沖散，如此將增加複材成形的困難度。
2. 碳/鋁複材液相滲透不均勻或不足會對複材的熱物性造成影響，滲透不良的原因非常多，最基本且是最關鍵的問題在於碳材製作過程為提高熱傳導率及密度需有緻密化的程序，緻密化後的碳材每一孔洞之間是否連通將阻礙鋁液滲透的路徑。
3. 複材中，碳材所占有的體積分率高低，將最直接影響到碳/鋁複材熱物性的好與壞。
4. 本研究製作之1D碳纖/鋁複材，碳纖方向熱傳導率高達 $634 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ， $\text{CTE} = -1.65 \mu\text{m/m}^\circ\text{C}$  (碳纖方向)，比重 $= 2.21 \text{ g/cm}^3$ 。
5. 本研究所製作之發泡碳(Carbon foam)/鋁複合材料的熱傳導率 $= 250 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ， $\text{CTE} = 7.74 \mu\text{m/m}^\circ\text{C}$ ，比重 $= 2.48 \text{ g/cm}^3$ ，其熱傳導係數並未超越銅( $400 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ )的導熱值。由於本實驗所使用的發泡碳屬低密度組織，發泡碳的體積比佔複材約為 20%，如增加發泡碳的體積分率至 50%以上，推測可大為提高熱傳導係數至  $400 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 。
6. 本研究所製作之鑽石/鋁複合材料的熱傳導率 $= 770 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 、 $\text{CTE} = 7.2 \mu\text{m/m}^\circ\text{C}$ 、比重 $= 3.12 \text{ g/cm}^3$ 。雖然鑽石/鋁複材之熱傳導率極高，但因加

工不易，以致成形後複材表面尺寸無法利用加工方式來達到可商用化的精度。

7. 鑽石/鋁複合材料在熱物性的表現優異，但表面加工不易，為達表面尺寸的精度，設法在鑽石/鋁複材製作時上下各加入一鋁層，但加入鋁層後複材的性質跟隨著變差。熱傳導率=414 W/m·K，CTE=11  $\mu$  m/m $^{\circ}$ C，比重=2.93 g/cm $^3$ 。其熱傳導係數仍保有與銅(400W/m·K)相當的導熱值，而 CTE、比重更低於銅許多，仍具應用價值。
8. 圖5.1中灰色區塊為現階段國外研究推估碳材石墨化後之熱傳導與熱膨脹分佈區間，將本研究所製作的各種碳/鋁複材實驗結果標示位置圖中作比較。在熱傳導的要求上，1D碳纖/鋁複材、鑽石/鋁複材熱傳導係數達600~750W/m·k，都可超越銅(400W/m·k)的熱傳性質。在熱膨脹的要求上，圖中見構裝所使用的材料熱膨脹係數大約為3~6 $\mu$ m/m $^{\circ}$ C，而本實驗製作的1D碳纖/鋁、發泡碳/鋁、鑽石/鋁複材約落在7~8 $\mu$ m/m $^{\circ}$ C，與封裝材差異不大，遠比銅16.5  $\mu$  m/m $^{\circ}$ C及鋁22  $\mu$  m/m $^{\circ}$ C低許多。
9. 理想的散熱材料(熱傳導>400W/m·k，熱膨脹<10  $\mu$  m/m $^{\circ}$ C)，正如圖 5.1 圖中虛線所圍出之長方形範圍，也是後續從事熱管理研究及應用所必須追求及設定的目標。本研究製作之 1D 碳纖/鋁複材、鑽石/鋁複材可落在此區間，堪稱具商業應用之價值。
10. 高熱傳導和高熱膨脹材料一般材料成本皆較高，所以降低材料的製作成本也是應用端一門非常重要的課題，相信在多方的研究下碳/鋁複材的發展應能達商業化。



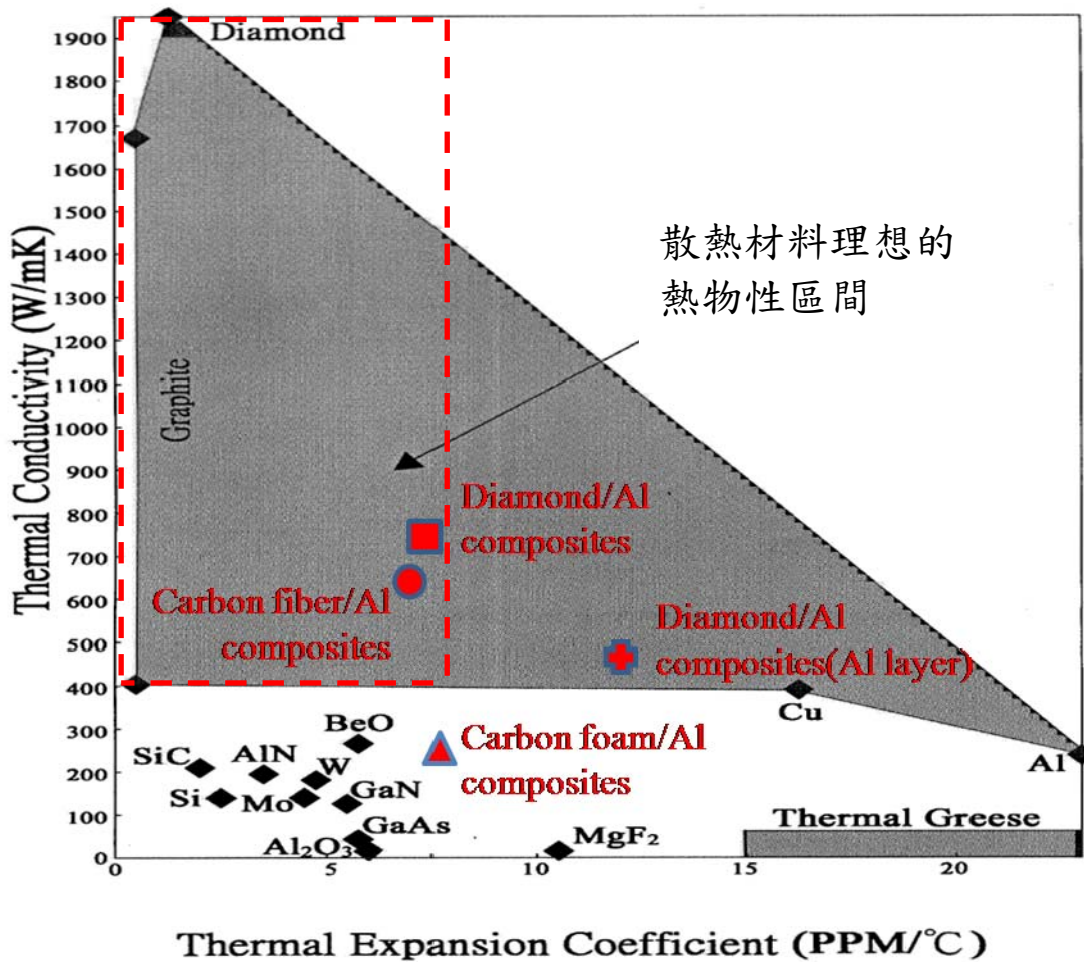


圖 5.1 電子構裝材料的熱導係數及熱膨脹係數分佈

## 第六章 未來研究方向

本研究以液相滲透方式製造碳/鋁複材，並探討不同碳材形式對這些碳/鋁複合材料之熱物性之影響。從本研究中得知未來尚可進行研究可有以下幾點方向：

1. 本研究所製作之發泡碳(Carbon foam)/鋁基複合材料的熱傳導率=250 W/m·K，由於本實驗所使用的發泡碳體積分率偏低，若未來研究可先將發泡碳經 mesophase pitch 緻密化，其密度將可達 1.0 g/cc 左右，如此一來該複材後之熱傳導率應可達到 400 W/m.K，與銅相當。
2. 雖然本研究製作的鑽石/鋁複材之熱傳導率極高，但因鑽石硬度極高，加工不易，以致成形後複材表面無法加工達到可商用化的精度，例如：當散熱用基板時，無法與 IC 元件緊密貼合，以致造成過高的介面熱阻。未來研究鑽石/鋁複材之加工技術，或是在鑽石/鋁複材表面施以金屬塗佈層作業，並研究金屬塗佈層的加工性以及對鑽石/鋁複材之熱傳導性能之影響。如此，將可克服鑽石/鋁複材不易加工造成的商品化問題。
3. 碳纖維在高溫下極易氧化，碳纖原本的形狀已被氧化改變，對後續的性質測試有很大的影響，可在碳纖表面作鍍層以防氧化過度。在預形體鍍上鍍層除了可有效降低氧化程度，也可增加碳纖在高溫充填時受金屬液衝擊的能力。
4. 鑽石與鋁的界面潤濕性不佳，後續為提高鑽石/鋁複材的熱傳導係數，可在鑽石表面做鍍層處理，以增加鋁與鑽石界面間的接合狀況。

## 參考文獻

1. Carl Zweben, “Advances in Composite Materials for Thermal Management in Electronic Packaging” JOM,50 ( 6 ) ,1998,p47-51.
2. Sungho Jin, “Advances in Composite Materials for Thermal Management in Electronic Packaging” JOM,50 ( 6 ) ,1998,p46.
3. 工研院產經趨勢報導 2007/06 散熱材料發展商機。
4. 工研院產經趨勢報導 2007/04 高效能系統需求影響下,散熱模組發展機會。
5. T-GLOBAL TECHNOLOGY CO. LTD, [www.tglobal.com.tw/t62](http://www.tglobal.com.tw/t62).
6. 3M technical bulletin, heat calculation of 3M thermally conductive tapes 9882 9885 9890, April 1999.
7. 3M technical bulletin, characteristics of thermal interface materials, Jan 2001.
8. Technical datasheet of 3M thermally conductive adhesive transfer tape 8805 8810 8815 8820, Sep 2002.
9. 林明輝,“熱循環對碳纖維強化銅基複合材料所造成之影響”,國立中山大學論文,中華民國89年6月。
10. Jyh-Ming Ting & Max L. Lake “ Vapor-Grown Carbon-Fiber Reinforced Carbon Composites”, Carbon, 33 ( 5 ) ,1995, p663-667.
11. Wei Shih, Larry Bentsen, Sandra DeVincent ” Metal Impregnated Carbon Composites Thermal Management Application” ISHM’95 Proc. p83-88.
12. M.L.,Seleznev,et.al.,”[WWW.mmccinc.com](http://WWW.mmccinc.com)”.
13. Fennessy , R.A.Hay , ” Aluminum Silicon carbide Thermal management Packaging For High Density Packaging Applications ” Proceedings for International Conference (Denver,Co,April,1999) .

14. J.A. Cornie, A. Mortensen and M. C. Flemings, ICCM VI & ECCM-2 (1987) P2.297.
15. 福永秀村 ,工業材料研究所編譯資料 MRL 75-123.
16. Wei Shih, Larry Bentsen, Sandra DeVincent ” Metal Impregnated Carbon Composites Thermal Management Application” ISHM’95 Proc. p83-88.
17. 稻垣道夫、大谷杉郎、大谷朝南碳材料纖維工學, pp.123 1986。
18. T.G. Nieh and R. F. Karlak, Scripta Metall 18 (1984) 25.
19. C.M. Friend, J. of Materials Science 22 (1987) P.3005-3010.
20. S. Jin, H. Mavoori “Processing and Properties of CVD Diamond for Thermal Management “ Journal of Electronic Materials, Vol. 27, No. 11,1998, p1148-1153.
21. K.J. Gray “ Effective thermal conductivity of a diamond coated heat spreader” Diamond and Related Materials, 9 (2000) 201-204 .
22. Wei Shih,”先進熱管理材料及技術研討會”(2002.5) 。
23. T.W. CLYNE, M.G. BADEP, G.R. CAPPLEMAN, P.A. HUBERT Journal of materials Science 20 (1985) 85-96 “The use of a  $\delta$ -alumina fiber for metal-matrix composites” .
24. 鋁合金資料集, 啟學出版社,p163~164.
25. 張守一,”金屬基複合材料製成與性質之研究”,國立清華大學論文,中華民國88年6月。
26. A.V. Nadkarni, J. E. Synk, P. S. Gilman, and J .S . Benjamin, in Metals Handbook, 9th ed., K. Mills, J. R. Davis, S. K. Refsnes, and B. R. Sanders, eds., ASM, Metals Park,OH, 7(1984)710.
27. Carl Zweben, “High Performance Thermal Management Materials” Electronics Cooling, 5 (3) ,1999,p36-42.

28. Minges etc., "Packaging Electronics Materials Handbook", 1989.
29. J.-M. Ting, C. Tang, P. Lake " Vapor Grown Carbon Fiber Reinforced Aluminum Matrix Composites for Enhanced Thermal Conductivity", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol551, p281-284..
30. H. Fukunaga and K. Goda, Bull of the Jap. Soc. Of Mech. Eng., 28 ( 235 ) P.1, Jan.1985.
31. S.J. Harris Mat. Sci. and Tech. Mar. 1988 V4. P.231.
32. Shojiro Ochiai and Yotaro Murakami, J. of Mat. Sci 14 ( 1979 ) P.831-840.
33. B. Roebuck, T.A.E Gorley and L.N. McCartney, Science and Technology, January 1989, Vol.5, PP.105-115.
34. 黃振東, "電腦散熱片材料與製程技術介紹", 工業材料雜誌, 171 期, 2001。
35. 黃振東, "熱管理技術的機會與挑戰", 工業材料雜誌, 181 期, 2002。
36. 黃振東、張志忠, "熱界面材料的發展現況與專利分析", 熱管理產業通訊, 第2期。
37. 胡憲霖、黃振東、張志忠, "高導熱發泡石墨之技術發展與應用", 工業材料雜誌259期。