(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 111149442 B
(45)授权公告日 2022.10.11

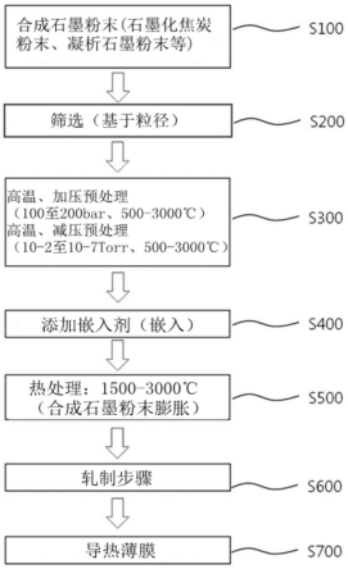
(21)申请号 201880063530.7
(22)申请日 2018.09.28
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111149442 A
(43)申请公布日 2020.05.12
(30)优先权数据
10-2017-0127267 2017.09.29 KR
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2020.03.30
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2018/011516 2018.09.28
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2019/066543 KO 2019.04.04
(73)专利权人 忍冬尖端素材 株式会社
地址 韩国京畿道乌山市佳长产业西路54 2层
(72)发明人 金东河
(74)专利代理机构 广州三环专利商标代理有限公司 44202
专利代理师 熊永强
(51)Int.Cl.
H05K 7/20(2006.01)
C09J 7/29(2006.01)
B32B 9/00(2006.01)
(56)对比文件
JP 2015084431 A,2015.04.30
CN 104902729 A,2015.09.09
CN 106832926 A,2017.06.13
CN 104071766 A,2014.10.01
CN 102414125 A,2012.04.11
JP 2006137860 A,2006.06.01
审查员 白秀梅
权利要求书1页 说明书14页 附图15页

(54)发明名称

使用合成石墨粉末生产导热薄膜的方法

(57)摘要

本发明涉及一种生产导热薄膜的方法，该导热薄膜用于保护集成在诸如智能电话之类的电子装置内部的元件等免受热。可以提供一种使用合成石墨粉末来生产薄膜的方法，该薄膜与现有的天然石墨薄膜或金属薄膜相比具有优异的热导率，并且能够以比从聚酰亚胺等获得的现有合成石墨薄膜更低的成本生产。



CN 111149442 B

1.一种制备导热薄膜的方法,包括:

(1)在减压条件下预处理可膨胀的合成石墨粉末;

(2)将嵌入剂添加至经预处理的合成石墨粉末;

(3)对已添加所述嵌入剂的所述合成石墨粉末进行热处理;以及

(4)轧制经热处理的合成石墨粉末;

其中,步骤(1)中的所述合成石墨粉末具有50至200μm的粒径;所述预处理作为合成石墨粉末在500至3000℃、10^{-2}至10^{-5}Torr的减压条件下的热处理来进行;步骤(3)中的所述热处理在1500至3000℃的温度下进行。

2.根据权利要求1所述的制备导热薄膜的方法,其中,步骤(1)中的所述合成石墨粉末为石墨化焦炭粉末、凝析石墨粉末或它们的混合粉末。

3.根据权利要求1所述的制备导热薄膜的方法,其中,所述嵌入剂包括40%至60%的浓度的选自硫酸、硝酸、氯酸钾、硝酸钾及它们的混合物的第一氧化剂。

4.根据权利要求3所述的制备导热薄膜的方法,其中,所述嵌入剂还包括选自高氯酸、过氧化氢、铬酸、硼酸及它们的混合物的第二氧化剂,并且包括重量比1:100至50:100的所述第一氧化剂和所述第二氧化剂。

5.根据权利要求1所述的制备导热薄膜的方法,其中,经热处理的所述合成石墨粉末具有150%至300%的膨胀度,并且

所述膨胀度定义为石墨晶体结构中膨胀后的c轴值相对于膨胀前的c轴值的百分比。

6.根据权利要求1所述的制备导热薄膜的方法,其中,所述嵌入剂包括40%至60%的浓度的选自硫酸、硝酸、氯酸钾、硝酸钾及它们的混合物的第一氧化剂;以及

所述导热薄膜具有50至1000μm的厚度、1.5至2.0g/cm^3的密度以及300至700W/m·K的水平方向的热导率。

7.一种导热薄膜,通过权利要求1至6中任一项所述的方法来制备,其中所述导热薄膜具有50至1000μm的厚度、1.5至2.0g/cm^3的密度以及300至700W/m·K的水平方向的热导率;并且所述导热薄膜包括轧制的膨胀合成石墨粉末。

8.根据权利要求7所述的导热薄膜,其具有20至50kg/mm^2的拉伸强度。

9.一种电子制品,设置有权利要求7所述的导热薄膜,所述电子制品为电子装置、电子装置外壳、照明装置、电池、电池外壳或EMI衬垫。

使用合成石墨粉末生产导热薄膜的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及制备导热薄膜的方法，该导热薄膜用于保护集成到诸如智能电话之类的电子装置中的元件不受热。更具体地，本发明涉及由原料石墨粉末制备热导率以及薄膜形成优异的导热薄膜的方法。

背景技术

[0002] 近年来，由于电子装置已经迅速地高度集成并且越来越薄，因此安装在这种装置中的芯片的性能得到了增强。这种趋势不仅正扩展到电气/电子装置，而且还扩展到汽车、医疗装置等。由于电子装置中使用的芯片高度集成，所以更多地产生热量，从而引起许多问题，例如电子装置的性能劣化、其外围设备的故障、其基板的热降解等。特别地，采用LED、OLED等的照明装置或电子装置需要更薄的散热材料。在这方面，其上安装有IC芯片的基板由具有良好热导率的金属印刷电路板(PCB)制成，或者使用由铝制成的散热器，从而来控制热量。此外，采用诸如碳基材料的天然石墨薄膜和合成石墨薄膜、铜箔等导热薄膜主要用于控制电子装置中的热(参见韩国专利No.1509494)。

[0003] 其中，天然石墨薄膜通常通过酸和热处理以使由弱范德华力结合的分子间的间隔膨胀，然后对其加压而制备。其厚度相对较厚。如果以这种方法制备薄膜，则会存在拉伸强度低、从而致使其难以处置且热导率不太高的问题。

[0004] 另外，合成石墨薄膜的热导率优于天然石墨薄膜。然而，由于合成石墨薄膜是通过在2000至3000℃的高温下煅烧昂贵的聚合物膜(例如，聚酰亚胺膜)而制备的，因此涉及原材料和设备方面的高成本，导致最终产品的价格的增加，并且很难以具有宽宽度(例如1000㎜)的卷的形式制备薄膜。

[0005] 另外，铜箔具有处于天然石墨薄膜和合成石墨薄膜之间的中等水平的热导率和拉伸强度。然而，铜箔的缺点在于，薄铜箔的制备涉及高成本，并且由于铜箔一旦起折皱就很难恢复，因此处置铜箔不便。

发明内容

[0006] 技术问题

[0007] 因此，本发明的一目的是提供一种以比通过使用合成石墨粉末从聚酰亚胺或类似物制备的常规合成石墨薄膜更低的成本、制备与常规天然石墨薄膜或金属薄膜相比具有优异热导率的导热薄膜的方法。

[0008] 本发明的另一目的是提供一种通过上述方法制备的导热薄膜。

[0009] 本发明的又一目的是提供一种在其中设置有导热薄膜的制品。

[0010] 解决问题的方案

[0011] 根据该目的，本发明提供一种制备导热薄膜的方法，该方法包括：(1)在加压或减压条件下预处理合成石墨粉末；(2)将嵌入剂添加到经预处理的合成石墨粉末；(3)对添加了嵌入剂的合成石墨粉末进行热处理；以及(4)轧制经热处理的合成石墨粉末。

[0012] 根据另一目的，本发明提供一种通过上述方法制备的导热薄膜。

[0013] 根据又一目的，本发明提供一种在其中设置有导热薄膜的制品，该制品是电子装置、电子装置外壳、照明装置、电池、电池外壳或EMI衬垫。

[0014] 发明的有益效果

[0015] 根据本发明，能够提供一种以比通过使用合成石墨粉末从聚酰亚胺或类似物制备的常规合成石墨薄膜更低的成本、制备与常规的天然石墨薄膜或金属薄膜相比具有优异热导率的导热薄膜的方法。

[0016] 在本发明中制备的导热薄膜可以消散在高度集成了IC芯片的例如智能电话和平板PC以及照明装置的电子装置中产生的热量。

附图说明

[0017] 图1示出根据本发明的制备导热薄膜的方法的示例。

[0018] 图2是膨胀前的合成石墨粉末的扫描电子显微镜(SEM)图像。

[0019] 图3示出用于筛选合成石墨粉末的网的各种示例。

[0020] 图4是根据实施例制备的导热薄膜的横截面的SEM图像。

[0021] 图5是未进行减压条件下的预处理而制备的薄膜的截面的SEM图像。

[0022] 图6示出石墨的晶体结构和c轴值的示例。

[0023] 图7a至图15e示出在各种制品中采用本发明的导热薄膜的示例。

[0024] [附图标号]

[0025] 1:导热薄膜 11:热源

[0026] 12:散热器 13:壳体

[0027] 20:LED元件 30:导光板

[0028] 40:光学膜 50:基板

[0029] 60:电池单元 110:蜂窝电话

[0030] 111:电池 112:电池外壳

[0031] 113:显示单元 114:支架

[0032] 115:芯片组基板 120:开放式蜂窝电话外壳

[0033] 130:折叠式蜂窝电话外壳 131:盖单元

[0034] 132:外罩单元 200:平板PC

[0035] 300:膝上型PC 301:显示单元

[0036] 302:键盘单元 400:手持游戏机

[0037] 500:MP3播放器 600:外部硬盘驱动器

[0038] 700:机顶盒 800:光束投影仪

[0039] 900:汽车黑匣子 950:EMI衬垫

[0040] 960:外壳 F:前面

[0041] B:后面 U:上面

[0042] L:底面 S:侧面。

具体实施方式

[0043] 在下文中,将详细描述本发明。

[0044] 制备导热薄膜的方法

[0045] 根据本发明的一实施例,提供一种制备导热薄膜的方法,该方法包括:(1)在加压或减压条件下预处理合成石墨粉末;(2)将嵌入剂添加到经预处理的合成石墨粉末;(3)对添加了嵌入剂的合成石墨粉末进行热处理;(4)轧制经热处理的合成石墨粉末。

[0046] 图1示出根据本发明的制备导热薄膜的方法的示例。

[0047] 参照图1,根据本发明的实施例,制备合成石墨粉末(S100);基于粒度筛选粉末(S200);它们经受高温、加压预处理或高温、减压预处理(S300);添加嵌入剂以进行嵌入(S400);在1500至2200℃的温度下对它们进行热处理,以使合成石墨粉末膨胀(S500);通过轧制步骤将它们制成薄膜(S600);以及获得最终的导热薄膜(S700)。

[0048] 在下文中,将详细描述每个步骤。

[0049] (1)预处理步骤

[0050] 在上述步骤(1)中,在加压或减压条件下对合成石墨粉末进行预处理。

[0051] 合成石墨(或人造石墨)是通过人工处理可石墨化的碳材料而被石墨化的材料,该材料不同于通过收集以自然状态存在的石墨而获得的天然石墨。

[0052] 因此,用作本发明的导热薄膜的原料的合成石墨粉末与常规地用于制备石墨薄膜的天然石墨粉末不同。即,在本发明中不使用诸如结晶薄片状石墨粉末或无定形石墨粉末之类的天然石墨粉末。

[0053] 取决于原料和制备方法,存在各种合成石墨。通常,它是指通过在高温下热处理作为石油或煤副产物的焦炭而获得的石墨化焦炭。如上所述,通常根据需要通过在1000至2000℃以及另外在2000至3000℃的热处理来制备合成石墨。因此,就纯度、结晶度、电导率、热导率等而言,它优于天然石墨。

[0054] 另外,通过从熔融生铁或铸铁冷却时分离出的石墨和炉渣的混合物中单独精制石墨成分而获得的凝析(kish)石墨也包括在合成石墨的广泛范围中。

[0055] 合成石墨具有六方晶体结构,具有约12.0的分子量,并且可具有黑色粉末的外观。另外,合成石墨可具有约2.23至2.25的比重,约3500℃或更高的熔点,1至2的莫氏硬度和约0.46cal/g·℃的比热。此外,合成石墨可具有约0.4至1.0cal/cm·s·℃的热导率、约1.7×10^{-6}的热膨胀系数、约$3.5\times10^{5}kg/cm^{2}$的弹性模量、约0.04至0.08Ω·cm电阻、以及约0.1至0.2的摩擦系数。

[0056] 作为根据本发明的合成石墨粉末,优选具有热导率的球形、薄片形或板形的合成石墨粉末。他们的制造商包括山东双瑜碳素(Sungraf)、青岛腾瑞炭素(Tennry Carbon)和青岛百兴石墨(Bai Xing Graphite)。

[0057] 图2是合成石墨粉末的示例性SEM图像(膨胀之前)。由于这种合成石墨粉末具有空隙,因此能够通过嵌入膨胀。

[0058] 对本发明中使用的合成石墨粉末没有特别限制,只要它们是可膨胀的合成石墨粉末即可。

[0059] 作为优选示例,合成石墨粉末可以是石墨化的焦炭粉末、凝析石墨粉末或它们的混合粉末。

[0060] 常规上，这种合成石墨粉末主要用于钢领域的电极棒、移动电话的阴极材料、核能的减速剂等的生产。

[0061] 合成石墨粉末取决于粒径而在诸如碳含量、层间间隔、密度等的物理性质上有变化。

[0062] 下面的表1和表2总结了取决于合成石墨粉末的粒径的各种物理性质。

[0063] [表1]

[0064]

粒径(网)	粒径(μm)	碳含量(按摩尔平均%)	密度(g/cm^3)	层间间隔(nm)	pH
32	560	90至97%	0.9至1.0	0.3358±0.0003	>5
50	300	90至96%	0.9至1.0	0.3358±0.0003	>5
80	180	90至96%	0.9至1.0	0.3358±0.0003	>5
100	150	90至99%	0.9至1.0	0.3358±0.0003	>5
200	74	90至99%	0.9至1.0	0.3358±0.0003	>5
325	45	80至95%	0.9至1.0	0.3358±0.0003	>5
400	38	80至95%	1.0至1.2	0.3358±0.0003	>5
500	28	80至95%	1.0至1.2	0.3358±0.0003	>5
600	23	80至95%	1.0至1.2	0.3358±0.0003	>5
1000	15	80至95%	1.1至1.25	0.3358±0.0003	>5
1500	10	80至99%	1.1至1.3	0.3358±0.0003	>5
2100	6	80至99%	1.1至1.3	0.3358±0.0003	>5
3000	5	80至99%	1.1至1.35	0.3358±0.0003	>5

[0065] [表2]

[0066]

平均粒径(μm,D50)	碳含量(按摩尔平均%)	片密度(平均,g/cm^3)	pH
3至20	90至99%	1.1至1.3	>5
20至50	90至99%	1.0至1.2	>5
50至100	90至99%	1.0至1.2	>5
100至500	90至99%	1.0至1.2	>5
500至1000	90至99%	0.9至1.1	>5
1000至2000	90至99%	0.9至1.0	>5

[0067] 按照这样，合成石墨粉末可具有3至20μm、20至50μm、50至100μm、100至500μm、500至1000μm或1000至2000μm的粒径。

[0068] 优选地，合成石墨粉末可具有50至500μm的范围内、50至200μm的范围内、100至200μm的范围内或100至150μm的范围内的粒径。

[0069] 如果合成石墨粉末的粒径在上述优选范围内，则具有将嵌入剂很好地插入到石墨粉末的空隙中、从而它们良好地膨胀的优点。

[0070] 这样的合成石墨粉末在加压或减压条件下进行预处理。

[0071] 通过预处理，可以进一步提高合成石墨粉末和最终薄膜的热导率。

[0072] 根据热传递理论，热量是通过自由电子和分子的运动传递的，更具体地说是通过晶格振动传递的。热能从高传递到低。在这种情况下，大的分子间间隔或间隙导致不良的热传递。如以下等式1所示，由于热导率受密度影响，所以能够通过高致密化以使分子之间的

间隔尽可能窄来进一步提高最终薄膜的热导率。

[0073] [等式1]$\lambda=\rho\alpha C_p$

[0074] 在上式中,λ是热导率(W/m·K),ρ是密度(g/cm^3),C_p是比热(J/g·K),α是热扩散率(m^2/s)。

[0075] 通过在加压或减压条件下对作为原料的合成石墨粉末进行预处理,能够实现最终薄膜的这样的高致密化。

[0076] 作为示例,可以在100至2000bar的加压条件下对合成石墨粉末进行预处理。通过在加压条件下进行这样的预处理,合成石墨粉末聚集成硬的,从而可以实现高致密化。

[0077] 作为另一示例,可以在10^{-2}至10^{-7}Torr的减压条件下对合成石墨粉末进行预处理。在合成石墨粉末的微观结构中,通过在减压条件下进行这样的预处理来增加用于嵌入的间隔以提高膨胀度,这使得能够在随后的轧制中获得具有提高的层间结构的薄膜,从而实现高致密化。

[0078] 在加压或减压条件下的预处理可以在室温或高温条件下进行。例如,在预处理时,可以在500至3000℃、500至2500℃、500至2000℃、1500至2600℃或1000至3000℃的温度下进行热处理。通过在石墨晶体模型(即,Marsh-Griffiths模型)所示这样的高温条件下进行预处理,碳原子被重新排列以进一步生长石墨晶体结构,从而提高热导率。另外,能够通过调节减压条件下的预处理期间的温度条件来改变合成石墨粉末的膨胀程度和颗粒间间隔(见表8)。

[0079] 作为优选示例,预处理可以作为100至2000bar的加压条件下、500至3000℃下对合成石墨粉末的热处理来进行。

[0080] 作为另一优选示例,预处理可以作为500至3000℃下、10^{-2}至10^{-5}Torr的减压条件下对合成石墨粉末的热处理来进行。

[0081] 对于这样的高温下的减压热处理,可以使用能够降低压力的炉子。炉子的类型可以是感应加热炉或电阻加热炉。

[0082] 预处理可以调整为30分钟至50小时、30分钟至30小时或30分钟至10小时。

[0083] 如果需要,可以在预处理之前预先进行将合成石墨粉末筛选到所需粒度范围内的步骤。

[0084] 取决于粒径的合成石墨粉末的筛选可以使用网进行。例如,可以使用格栅网。

[0085] 对于特定形状的网,参考图3,可以使用(i)具有矩形孔的格栅网,(ii)同时具有方形孔和矩形孔的格栅网,或者(iii)具有方形孔的格栅网。另外,可以使用这些网之一或它们的组合。

[0086] 根据一示例,合成石墨粉末的筛选可以依次包括:(i)使用具有矩形孔的格栅网的第一筛选;(ii)使用具有矩形孔和方形孔的格栅网的第二筛选;(iii)使用具有方形孔的格栅网的第三次筛选。

[0087] 作为网的材料,可以使用钢、不锈钢(SUS)、玻璃纤维增强塑料(FRP)或它们的组合。其中,从轻量、硬度、耐久性和经济效率的观点出发,特别优选通过混合不饱和聚酯树脂和玻璃纤维而制备的FRP材料。另外,FRP材料还具有耐化学性、绝缘性和非磁性质,这对于石墨处理是有利的。

[0088] (2)嵌入步骤

[0089] 在上述步骤(2)中，将嵌入剂添加到经预处理的合成石墨粉末中。

[0090] 氧化剂可以用作嵌入剂。

[0091] 例如，可以使用选自硫酸、硝酸、氯酸钾、硝酸钾及它们的混合物的强氧化剂作为第一氧化剂。作为优选示例，硫酸、硝酸、硫酸和硝酸的混合物、硝酸和氯酸钾的混合物、或硫酸和硝酸钾的混合物可以用作第一氧化剂。

[0092] 但是，如果单独使用第一氧化剂，由于可存在与水分子牢固结合的离子、例如硫酸的SO_3，则嵌入可能困难。

[0093] 因此，优选的是，在使用第一氧化剂的处理中，选自高氯酸、过氧化氢、铬酸、硼酸及它们的混合物的化合物还进一步用作第二氧化剂(或补充氧化剂)。

[0094] 在这种情况下，第一氧化剂和第二氧化剂可以分别以5％至60％的浓度使用。例如，它们可以分别以10％至60％、20％至60％、30％至60％或40％至60％的范围的浓度使用。

[0095] 第一氧化剂和第二氧化剂的混合重量比可以为1:100至50:100，更具体地为1:100至20:100，甚至更具体地为1:100至10:100。

[0096] 作为优选示例，嵌入剂可以包含选自40％至60％的浓度的硫酸、硝酸、氯酸钾、硝酸钾及它们的混合物的第一氧化剂。另外，在这种情况下，嵌入剂可以进一步包含第二氧化剂，该第二氧化剂选自高氯酸、过氧化氢、铬酸、硼酸及它们的混合物。可以以1:100至50:100的重量比包含第一氧化剂和第二氧化剂。

[0097] (3)热处理步骤

[0098] 在上述步骤(3)中，对已经添加了嵌入剂的合成石墨粉末进行热处理。

[0099] 合成石墨粉末可以通过热处理而膨胀。

[0100] 热处理可以在约1000至3000℃的温度下进行。更具体地，其可以在1000至2500℃、1500至3000℃、1500至2500℃、1200至2200℃、1500至2200℃或1000至2200℃的温度下进行。

[0101] 相反，在制备常规天然石墨粉末时，膨胀通常在700至800℃范围的温度下进行。在本发明中，通过在上述优选的温度范围内进行热处理，能够进一步提高热导率。

[0102] 如此热处理的合成石墨粉末可具有120％至500％、特别是120％至195％、130％至170％或150％至300％的膨胀度。

[0103] 在此，膨胀度可以定义为石墨晶体结构中膨胀后的c轴值相对于膨胀前的c轴值的百分比。

[0104] 在石墨的一般晶体结构中，如图6所示，连接由六个碳组成的环以形成c轴值(层间间隔的两倍)约为6.67Å、并且碳之间的键长约为1.42Å的层。此外，石墨的单位晶格含有四个碳原子，并且晶格常数约为2.456Å。

[0105] 如此膨胀的石墨可以在轧制之前与为膨胀的石墨的聚集而添加的粘接剂树脂(或粘合剂)混合。可以根据所需的石墨薄膜的厚度来确定粘接剂树脂的添加。即使厚度相同，其也可以用于高密度薄膜的生产。如果添加粘接剂树脂，则在随后的轧制步骤中压下率能够更高，从而能够获得具有提高的热导率的薄膜。

[0106] 常规的粘合树脂可以用作粘接剂树脂。其具体示例可以包括纤维素基树脂、环氧基树脂、丙烯酸基树脂(例如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸烷基酯聚合物)、酚醛基树脂(例如甲

阶酚醛树脂、酚醛清漆、间苯二酚甲醛、二甲苯、呋喃、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚乙烯醇缩甲醛、聚乙烯醇缩丁醛、丁腈橡胶、氯丁二烯、尼龙等)、氨基甲酸酯基树脂(例如聚酰胺、聚酯、聚氨酯等)、氨基基树脂、三聚氰胺基树脂、乙酸基树脂和聚异氰酸酯基树脂。

[0107] 粘接剂树脂可以进一步包含UV固化树脂,以在制备板形薄膜时实现固化的容易性和拉伸强度的改善。氨基甲酸酯丙烯酸酯基树脂可用作UV固化树脂。可以以小于按重量1%的量添加UV固化树脂以便含在最终的板形产品中。即使如此少量,也能够确保板形产品的拉伸强度和其制备的容易性。

[0108] 可以使添加有UV固化树脂的石墨进一步经受UV固化步骤。例如,UV固化可以在315nm至400nm的范围内的波长、更具体地在350nm至380nm的范围内的波长下进行。弧光放电灯可用作UV灯。例如,可以使用镓灯、水银灯、金属灯等。鉴于石墨薄膜的特性,在其中使用镓灯来固化可能更为有利。

[0109] (4)轧制步骤

[0110] 在上述步骤(4)中,对经热处理的合成石墨粉末进行轧制。

[0111] 轧制例如可以通过穿过压辊1至5次来压制而进行。可以根据所需的薄膜厚度来确定压制条件和轧制的重复次数。轧制可调节薄膜的厚度并提高其密度、热导率和拉伸强度。

[0112] 如此获得的薄膜可以原样用作导热薄膜。

[0113] 备选地,可以将导热薄膜与其他功能层结合以形成复合片。例如,导热薄膜可以与粘合剂层结合以赋予粘合性质。

[0114] 在这种情况下,粘合剂层可以包含导热填料以进一步提高热导率。例如,粘合剂层可以包括碳基填料、金属基填料或它们的复合填料。

[0115] 具体地,粘合剂层可以包括复合填料,该复合填料包括碳基填料和金属基填料;粘接剂树脂;以及粘合剂。

[0116] 作为示例,在上述步骤(4)中,可以将经热处理的合成石墨粉末涂覆在粘合剂层的至少一个侧面上并轧制以获得与粘合剂层结合的导热薄膜。

[0117] 特别地,如果通过热处理膨胀的合成石墨粉末被施加到粘合剂层的两面然后被轧制,则能够容易地制备具有优异的拉伸强度和柔韧性同时具有高的导热填料填充率的导热薄膜。另外,在这种情况下,由于将固体粉末状的填充剂施加在粘合剂层的两面上然后轧制,因此粘合剂层的部分粘合成分可能会渗透到填充层中,从而生产提高层间结合力的副作用。

[0118] 作为另一示例,可以在上述步骤(4)之后进一步执行将导热薄膜层压在粘合剂层的至少一个侧面上的步骤。

[0119] 作为制备上述导热薄膜的方法的优选示例,步骤(1)中的合成石墨粉末具有50至200μm的粒径;作为500至3000℃、10^{-2}至10^{-5}Torr的减压条件下对合成石墨粉末的热处理来进行预处理;嵌入剂包括选自40%至60%的浓度的硫酸、硝酸、氯酸钾、硝酸钾及它们的混合物的第一氧化剂;步骤(3)中的热处理在1500至3000℃的温度下进行;并且导热薄膜可以具有50至1000μm的厚度、1.5至2.0g/cm^3的密度以及300至700W/m·K的范围内的水平热导率。

[0120] 导热薄膜

[0121] 根据本发明的另一实施例,提供一种通过上述方法制备的导热薄膜。

[0122] 即,导热薄膜是通过轧制膨胀的合成石墨粉末而获得的薄膜。

[0123] 具体地,导热薄膜是通过将嵌入剂添加到合成石墨粉末以嵌入它们、使它们热膨胀并轧制它们而获得的薄膜。

[0124] 图4是根据本发明的实施例制备的导热薄膜的横截面的SEM图像。

[0125] 根据本发明的导热薄膜在厚度、密度和热导率方面是优异的。

[0126] 例如,导热薄膜可以具有20至3000μm的厚度,更具体地,在30至2000μm的范围内或在50至1000μm的范围内的厚度。

[0127] 另外,导热薄膜的密度可以具有1.0至2.5g/cm^3的密度,更具体地,在1.3至2.2g/cm^3的范围内或1.5至2.0g/cm^3的范围内的密度。

[0128] 另外,导热薄膜可以在水平方向上具有200至1000W/m·K的热导率,更具体地,在300至900W/m·K的范围内、300至800W/m·K的范围内或300至700W/m·K的范围内的热导率。

[0129] 作为优选示例,导热薄膜可以具有50至1000μm的厚度、1.5至2.0g/cm3的密度以及300至700W/m·K的水平方向的热导率。

[0130] 导热薄膜可以在其至少一个侧面上进一步设置有一个或多个功能层。

[0131] 例如,导热薄膜可以进一步设置有粘合剂层。

[0132] 在这种情况下,粘合剂层可以包括导热填料。例如,粘合剂层可以包括碳基填料、金属基填料或它们的复合填料。

[0133] 作为具体示例,导热薄膜可以进一步在其至少一个侧面上设置有粘合剂层。

[0134] 作为另一具体示例,导热薄膜可以进一步在其两个侧面上设置有粘合剂层。粘合剂层可以包括碳基填料、金属基填料或它们的复合填料。

[0135] 如上所述的设置有粘合剂层的导热薄膜可以具有优异的拉伸强度。例如,设置有粘合剂层的导热薄膜可以具有20至50kg/mm^2的拉伸强度。

[0136] 另外,如果如上面的示例所述,导热薄膜在其两个侧面上都设置有粘合剂层并且粘合剂层包括导热填料,则可以进一步提高填料填充率。

[0137] 制品和散热方法

[0138] 根据本发明的又一实施例,提供一种制品,其内设置有导热薄膜。

[0139] 应用本发明的制品可以是电子装置、电子装置外壳、照明装置、电池、电池外壳或EMI衬垫。

[0140] 电子装置可以是蜂窝电话、台式PC、膝上型PC、平板PC、虚拟现实(VR)装置、机顶盒、手持游戏机、外部硬盘驱动器、MP3播放器、光束投影仪、电视、监视器、汽车黑匣子、汽车导航仪、通信装置、功率转换器、电源或医疗电子装置。

[0141] 另外,照明装置可以是LED照明装置或灯泡。

[0142] 优选地,制品可以具有通过电力、电子或化学作用生成热的热源。例如,电子装置可以包括电子元件、电路板或光源。

[0143] 导热薄膜可以直接附接到热源的表面上、附接到与热源紧密接触的散热器表面或附接到与热源邻近的制品的壳体上。

[0144] 作为优选示例,所述制品是包括热源的电子装置、照明装置或电池,并且导热薄膜可以直接附接到热源的表面、附接到与热源紧密接触的散热器的表面或者附接到与热源邻

近的制品的壳体。

[0145] 图7a至图12示出其中在各种制品中采用导热薄膜的示例。具体地，图7a示出应用了导热薄膜的蜂窝电话的分解图；图7b至图7d示出应用了导热薄膜的电子装置的截面图；图8a和图8b分别示出应用了导热薄膜的直下式和边缘式平板照明装置的平面图；图9a和9b分别示出应用了导热薄膜的直下式和边缘式平板照明装置的截面图；图10示出应用了导热薄膜的球形灯的图；图11示出应用了导热薄膜的LED照明装置的截面图；以及图12示出应用了导热薄膜的电动车辆的立体图以及安装在其中的电池单元的放大图。

[0146] 如图7a所示，导热薄膜(1)可以邻近于蜂窝电话的显示单元(113)或芯片组基板(115)设置。

[0147] 另外，如图7b至图7d所示，可以将导热薄膜(1)附接到在与电子装置的热源(11)相对应的区域中的壳体(13)(见图7b)、附接到与热源(11)紧密接触的散热器(12)的表面(见图7c)或直接附接到与热源(11)的表面(见图7d)。

[0148] 另外，如图8a和图9a所示，导热薄膜(1)可以附接到直下式平板照明装置的LED元件(20)的后表面，或者附接到与LED元件紧密接触的散热器(12)的后表面。如图8b和图9b所示，可以将导热薄片(1)附接到与设置有LED元件(20)的边缘型平板照明装置的边缘(即，壳体的侧面)邻近的位置。

[0149] 另外，如图10所示，也可以将导热薄膜附接到球形灯的壳体(13)的内壁上。

[0150] 另外，图11示出典型的LED照明装置的截面图。导热薄膜(1)可以附接到设置有LED元件(20)的基板(50)的一个侧面并且附接到散热器(12)的一个侧面。

[0151] 另外，如图12所示，可以将导热薄膜(1)附接到安装在电动车辆中的电池单元(60)的表面上，以便保护电池单元免受高温。

[0152] 图13a至图15e更详细地示出将导热薄膜应用于各种制品的示例。

[0153] 如图13a所示，导热薄膜(1)可以附接到电池(111)的前面(F)或后面(F)，电池是生成热最多的部件之一；或者附接到蜂窝电话(110)的电池盖(112)的前面(F)或后面(B)，从而产生散热效果。

[0154] 另外，如图13b所示，除了蜂窝电话主体之外，导热薄膜(1)还可以附接到蜂窝电话外壳以消散来自蜂窝电话的热量。例如，可以将导热薄膜(1)附接到开放型蜂窝电话外壳(120)的前面(F)或后面(B)；或者附接到折叠式蜂窝电话外壳(130)的盖单元(131)的前面(F)或后面(F)；或者附接到折叠式蜂窝电话外壳(130)中用于容纳蜂窝电话(110)的外罩单元(132)的前面(F)或后面(F)，从而产生散热效果。

[0155] 开放式蜂窝电话外壳(120)和折叠式蜂窝电话外壳(130)可以包括选自聚合物树脂、天然皮革、合成皮革、金属、橡胶、立方氧化锆和它们的组合。

[0156] 另外，导热薄膜(1)可以应用于蜂窝电话以外的移动装置。例如，它可以附接到平板PC(200)的后面(B)(见图14a)；附接到膝上型PC(300)的显示单元(301)的后面(B)或键盘单元(302)的前面或后面(见图14b)；附接到手持游戏机(400)的后面(B)(见图14c)；或附接到MP3播放器(500)的后面(B)(见图14d)，从而产生散热效果。

[0157] 另外，导热薄膜(1)还可以应用于除上面例示的那些之外的其他各种电子装置，并且可以附接到外部硬盘驱动器(600)的前面(F)或后面(F)(见图15a)；附接到机顶盒(700)的顶面(U)、底面(L)或侧面(S)(见图15b)；附接到光束投影仪(800)的顶面(U)或底面(L)

(见图15c);或附接到汽车黑匣子(900)的前面(F)或后面(F)(见图15d),从而产生散热效果。

[0158] 另外,可以将导热薄膜(1)应用于抑制电磁干扰(EMI)的制品。例如,可以将其附接到EMI衬垫(950)的表面,然后将其安装在外壳(960)中(见图15e)。

[0159] 本发明的模式

[0160] 在下文中,将参考以下示例更详细地描述本发明。然而,本发明的范围不仅仅限于示例。

[0161] 示例1:导热薄膜的制备

[0162] 1.1.合成石墨粉末的筛选

[0163] 首先使用网格对球形的合成石墨粉末(山东双瑜碳素有限公司)筛选具有50至500μm的粒径的粉末,然后对其筛选具有100至300μm的粒径的粉末。最终筛选出的合成石墨粉末的平均粒径为100至200μm。

[0164] 1.2.预处理

[0165] 对所筛选的合成石墨粉末在减压条件下进行预处理。具体地,将合成石墨粉末放入减压室(高温真空氢还原炉,HT-VH-RF-2000,Polynanotech Co.,Ltd。)中,并在约2000℃、约10^{-2}Torr的减压条件下进行热处理。。

[0166] 1.3.嵌入剂的添加

[0167] 将经预处理的合成石墨粉末装入反应器的输入端,然后通过添加嵌入剂对其进行处理。具体地,将作为第一氧化剂的浓度为50%的强氧化剂硫酸(H_2SO_4)添加至反应器,并且作为第二氧化剂的浓度为50%的高氯酸作为补充氧化剂被进一步添加。在这种情况下,第一氧化剂和第二氧化剂的重量比为60:40。之后,将它们在反应器中混合,然后洗涤并干燥。

[0168] 1.4.热处理

[0169] 将其中放置有用嵌入剂处理的合成石墨粉末的反应器加热至1500℃以对合成石墨粉末进行热处理,从而使它们膨胀。

[0170] 1.5.轧制

[0171] 收集膨胀的石墨并成型为板状以调节厚度,然后使用压力辊将其轧制3至5次,从而制备薄膜。将由此获得的薄膜卷绕成卷状,同时调节其长度。

[0172] 测试例1:关于加压预处理的密度变化的评价

[0173] 除了在步骤1.2中在加压条件而不是减压条件下进行预处理以评估最终薄膜的密度之外,根据示例1进行该过程。

[0174] 在这种情况下,如下表3所示,将合成石墨粉末放入加压室(均衡加压器,KCIP 120,KoreaVacuum)中,并在100至2000bar的加压条件下在500至2000℃下进行热处理。

[0175] 测量通过加压预处理最终获得的薄膜的密度,并在下表3中示出。

[0176] 另外,还示出了在相同条件下未经受压力预处理的薄膜的密度作为比较例。

[0177] [表3]

[0178]

加压条件	最终薄膜的密度(g/cm^3)		密度增加(%)	温度(°C)	薄膜厚度(μm)
	未进行加压预处理	进行了加压预处理			
100bar	1.11	1.13	1.8	1500	200
500bar	1.11	1.18	6.3	1500	200
1000bar	1.11	1.19	7.2	1500	200
2000bar	1.11	1.19	7.2	1500	200

[0179] 如以上表3所示，就最终薄膜的密度而言，进行加压预处理的情况优于不进行加压预处理的情况。

[0180] 测试例2：关于减压预处理的密度变化评估

[0181] 除了在步骤1.2中在各种减压条件下进行预处理以评估最终薄膜的密度之外，根据示例1进行该过程。

[0182] 在这种情况下，将合成石墨粉末放入减压室(高温真空氢还原炉，HT-VH-RF-2000，Polynanotech Co.，Ltd。)中，并在500至2000℃、10^{-1}至10^{-5}Torr的压力条件下进行热处理。

[0183] 测量通过减压预处理最终获得的薄膜的密度，并在下表4至表7中示出。另外，还示出了在相同条件下未经受减压预处理的薄膜的密度作为比较例。

[0184] [表4]

[0185]

温度条件	减压条件(Torr)	最终薄膜密度(g/cm^3)		密度增加(%)	薄膜厚度(μm)
		未进行减压预处理	进行了减压预处理		
500°C	10^{-1}	1.11	1.2	8.1	200
	10^{-2}	1.11	1.23	10.8	200
	10^{-3}	1.11	1.29	16.2	200
	10^{-4}	1.11	1.34	20.7	200
	10^{-5}	1.11	1.37	23.4	200

[0186] [表5]

[0187]

温度条件	减压条件(Torr)	最终薄膜密度(g/cm^3)		密度增加(%)	薄膜厚度(μm)
		未进行减压预处理	进行了减压预处理		
1000°C	10^{-1}	1.01	1.13	11.9	500

[0188]

	10^{-2}	1.01	1.19	17.8	500
	10^{-3}	1.01	1.24	22.8	500
	10^{-4}	1.01	1.3	28.7	500
	10^{-5}	1.01	1.38	36.6	500

[0189] [表6]

[0190]

温度条件	减压条件(Torr)	最终薄膜密度(g/cm^3)		密度增加(%)	薄膜厚度(μm)
		未进行减压预处理	进行了减压预处理		
1500°C	10^{-1}	1.0	1.28	28.0	750
	10^{-2}	1.0	1.33	33.0	750
	10^{-3}	1.0	1.39	39.0	750
	10^{-4}	1.0	1.47	47.0	750
	10^{-5}	1.0	1.52	52.0	750

[0191] [表7]

[0192]

温度条件	减压条件(Torr)	最终薄膜密度(g/cm^3)		密度增加(%)	薄膜厚度(μm)
		未进行减压预处理	进行了减压预处理		
1500°C	10^{-1}	0.98	1.26	28.6	900
	10^{-2}	0.98	1.33	35.7	900
	10^{-3}	0.98	1.44	46.9	900
	10^{-4}	0.98	1.53	56.1	900
	10^{-5}	0.98	1.68	71.4	900

[0193] 如以上表4至表7所示，就最终薄膜的密度而言，进行减压预处理的情况优于不进行减压预处理的情况。根据温度和减压条件，薄膜的密度增加高达70％或更多。

[0194] 另外，用电子显微镜观测在有和没有预处理的情况下最终获得的导热薄膜的横截面，并分别示于图4和5中。

[0195] 结果，通过预处理而制备的薄膜(图4)几乎没有空隙，并且压下率高于没有预处理而制备的薄膜(图5)。

[0196] 测试例3:关于减压预处理和预处理温度的膨胀度的评价

[0197] 除了是否进行了步骤1.3中的膨胀之前的减压预处理并且改变预处理温度以进行评估之外，根据示例1使用合成石墨粉末(粒径为50至200μm)进行该过程。此后，根据以下等式2计算合成石墨粉末的膨胀度，并总结在下表8中。

[0198] [等式2]

[0199] 合成石墨粉末的膨胀度(％)＝(石墨晶体结构中膨胀后的c轴值/膨胀前的c轴值)×100

[0200] [表8]

[0201]

序号	膨胀前预处理	减压条件	加热条件	合成石墨粉末的膨胀度

[0202]

1	×	-	500°C	105%
2	×	-	1000°C	105 至 110%
3	×	-	1500°C	110%
4	○	10^{-2}Torr	500°C	120 至 130%
5	○	10^{-2}Torr	1000°C	130 至 150%
6	○	10^{-2}Torr	1500°C	150 至 300%

[0203] 如上表8所示，当在膨胀前进行了减压预处理时，合成石墨粉末的膨胀度提高。膨

胀程度也随着预处理温度而提高。

[0204] 测试例4:关于嵌入剂浓度的评价

[0205] 除了改变步骤1.3中使用的嵌入剂的浓度以进行评价之外,根据示例1进行该过程。

[0206] 具体地,将嵌入剂的浓度改变为20%至50%以进行膨胀,然后用扫描电子显微镜(SEM)观测。合成石墨粉末的膨胀度根据等式2计算并总结在下表9中。

[0207] [表9]

[0208]

序号	第一氧化剂的浓度	合成石墨粉末的膨胀度
1	20%	120%
2	30%	150%
3	50%	190%

[0209] 如上表9所示,当嵌入剂浓度为50%时,合成石墨粉末的膨胀得以良好地执行。

[0210] 测试例5:关于膨胀温度的评价

[0211] 除了改变步骤1.3中的热处理的温度和压力条件以进行评估之外,根据示例1进行该过程。

[0212] 具体而言,如下表10所示,其在各种温度和压力条件下进行,然后用SEM观测合成石墨粉末。结果得到总结。

[0213] [表10]

[0214]

序号	热处理的温度	膨胀后的合成石墨粉末的观测结果
1	800℃	晶体结构未生长
2	1200℃	晶体结构未生长
3	1500℃	晶体结构生长了
4	1800℃	晶体结构生长了
5	2100℃	晶体结构生长了

[0215] 如上表10所示,当合成石墨粉末的膨胀的热处理温度为1500至2200℃时,杂质被充分除去,从而晶体结构优异。

[0216] 相反,当热处理温度为800至1500℃时,观测到间隔狭窄,并且晶体结构没有很好地生长。

[0217] 测试例6:热导率和密度的测量

[0218] 根据示例1的步骤制备各种厚度的导热薄膜,并测量其热导率和密度,并汇总在下表11中。在这种情况下,根据激光闪光分析(LFA)方法将热导率测量为水平热导率。

[0219] 另外,将作为比较例在市场上出售的常规天然石墨薄膜的热导率和密度进行了测量并一起示出。

[0220] [表11]

[0221]

类型	薄膜厚度(mm)	密度(g/cm^3)	热导率(W/m·K)	热扩散率(mm^2/s)
示例1	0.065	1.74	402.850	297.207
示例1	0.173	1.798	453.656	313.041
示例1	0.037	1.937	397.287	284.867

示例1	0.068	1.898	409.256	303.270
示例1	0.051	2.519	535.625	301.181
天然石墨薄膜A	0.12	1.412	241.297	219.936
天然石墨薄膜B	0.21	1.47	250.099	170.18

[0222] 如以上表11所示，与常规的天然石墨薄膜相比，从根据本发明的合成石墨粉末制备的示例的导热薄膜具有显著提高的热导率和热扩散率。

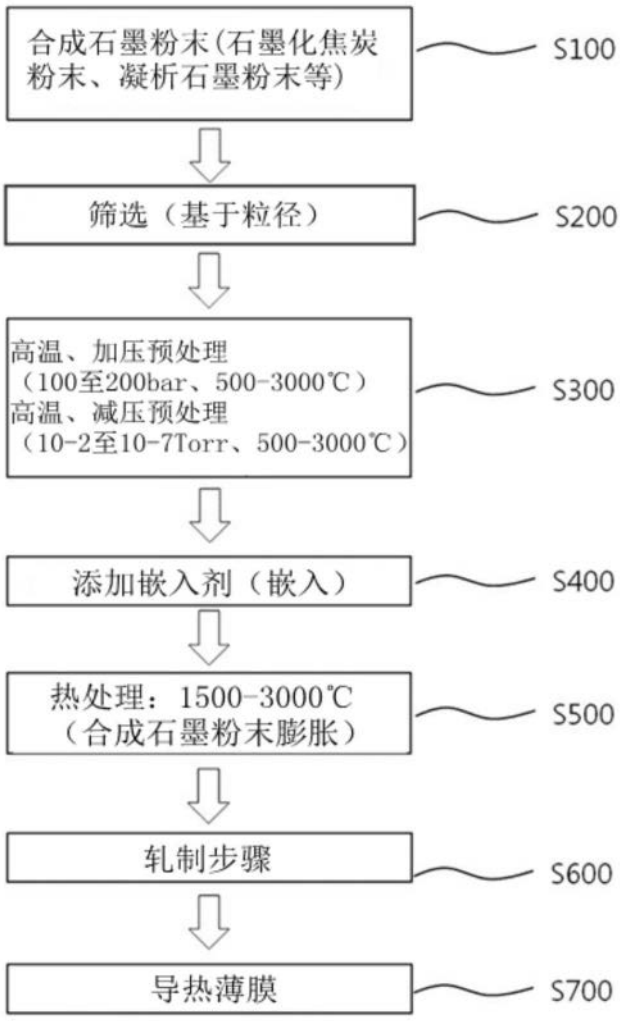

合成石墨粉末(石墨化焦炭粉末、凝析石墨粉末等)
S100
筛选（基于粒径）
S200
高温、加压预处理
（100至200bar、500-3000℃）
高温、减压预处理
（10-2至10-7Torr、500-3000℃）
S300
添加嵌入剂（嵌入）
S400
热处理：1500-3000℃
（合成石墨粉末膨胀）
S500
轧制步骤
S600
导热薄膜
S700

图1

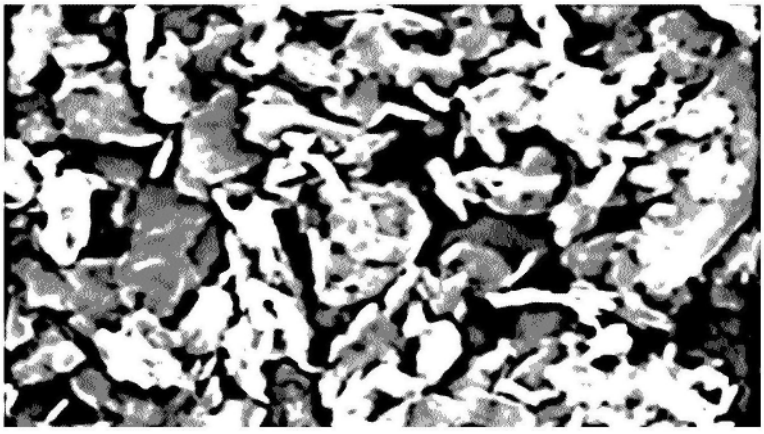


图2

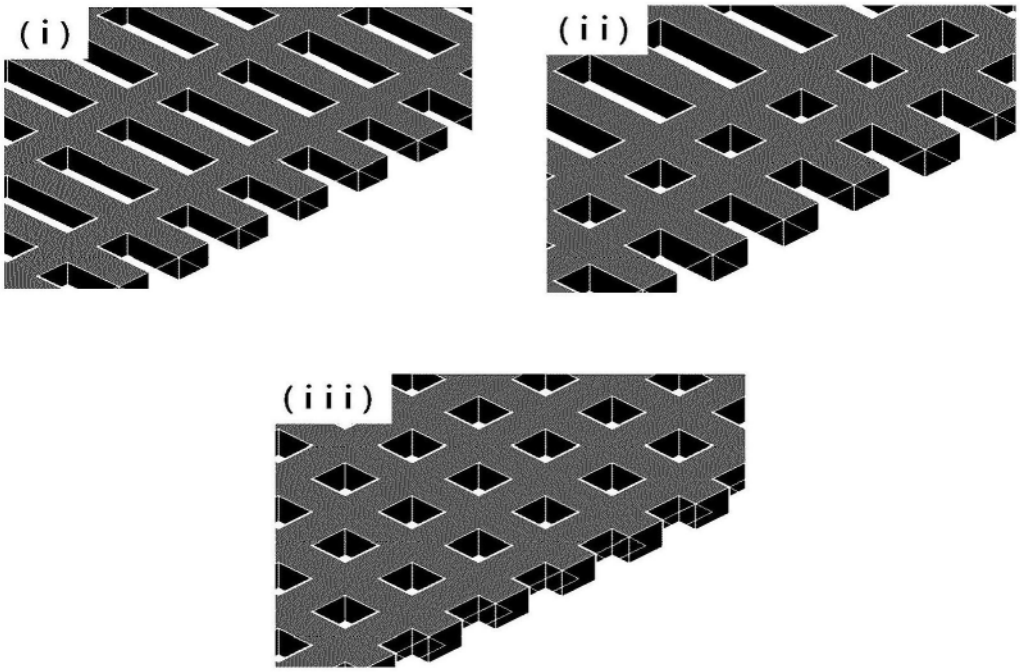


图3

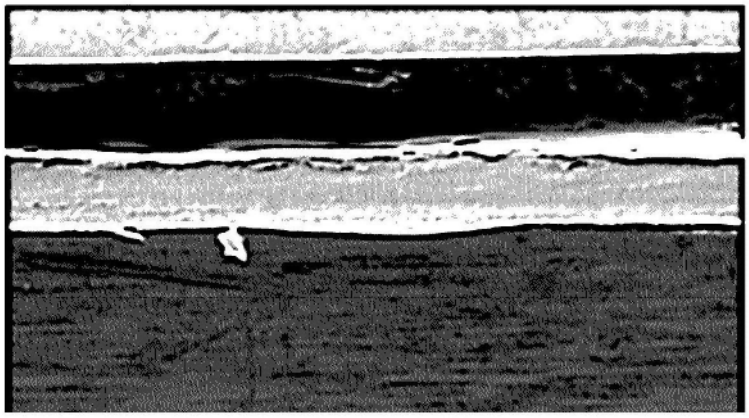


图4

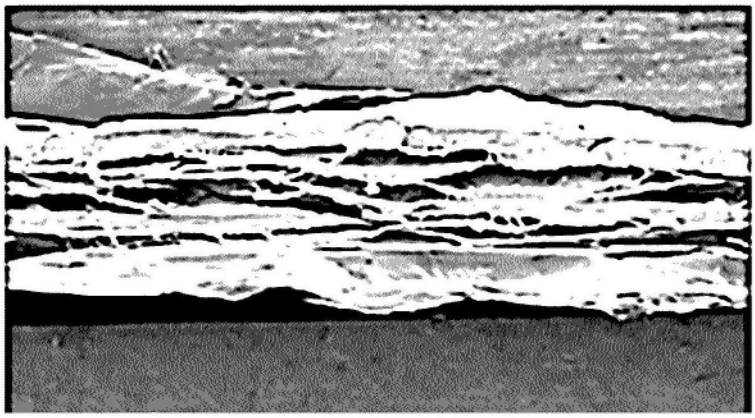


图5

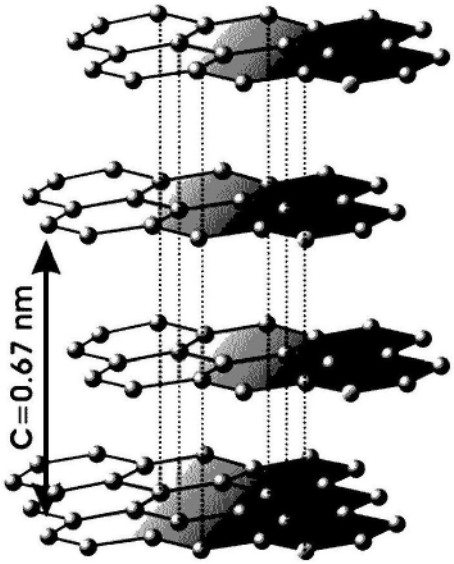


图6

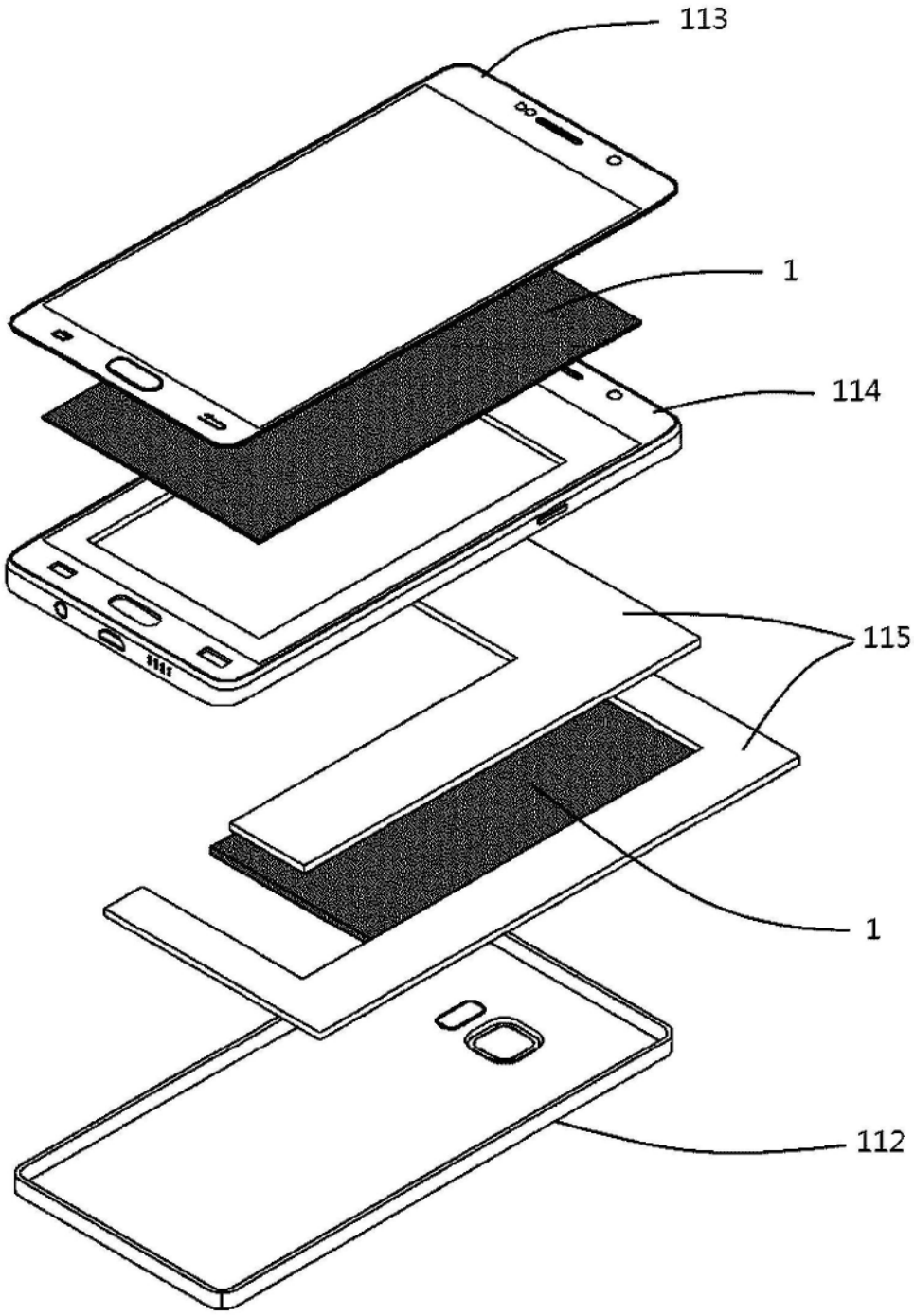


图7a

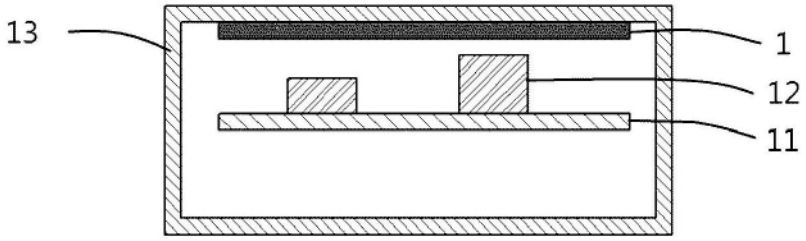


图7b

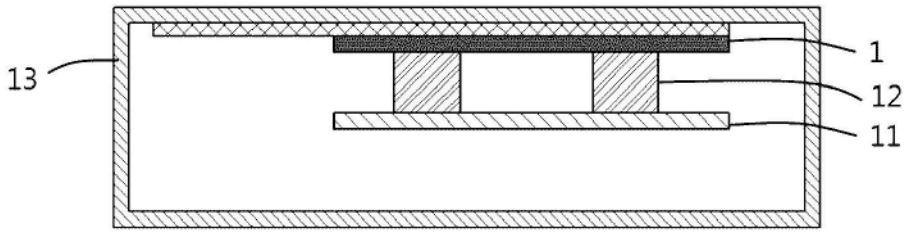


图7c

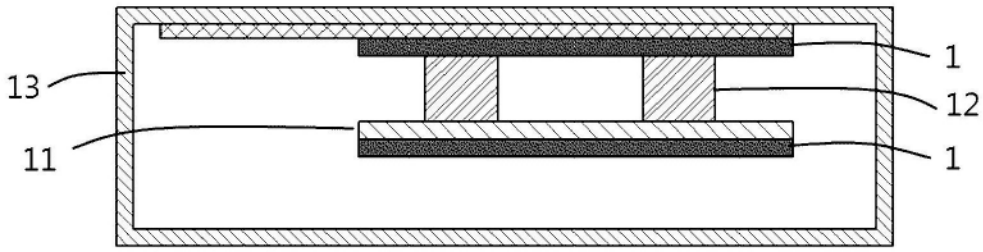


图7d

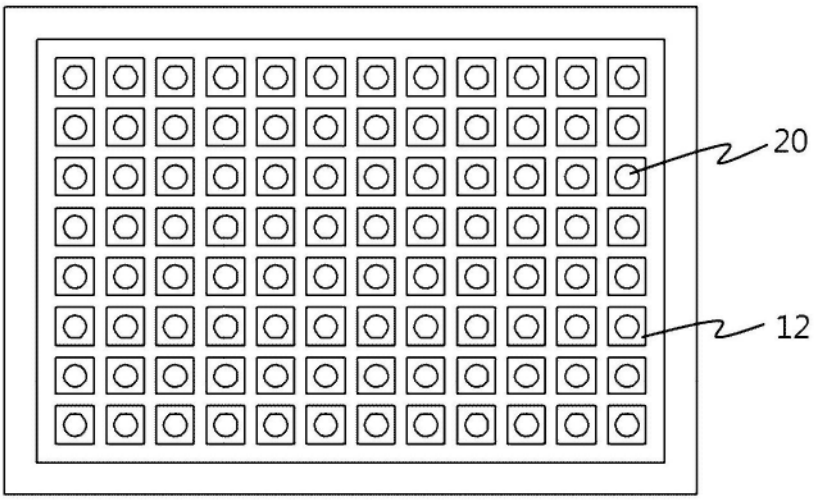


图8a

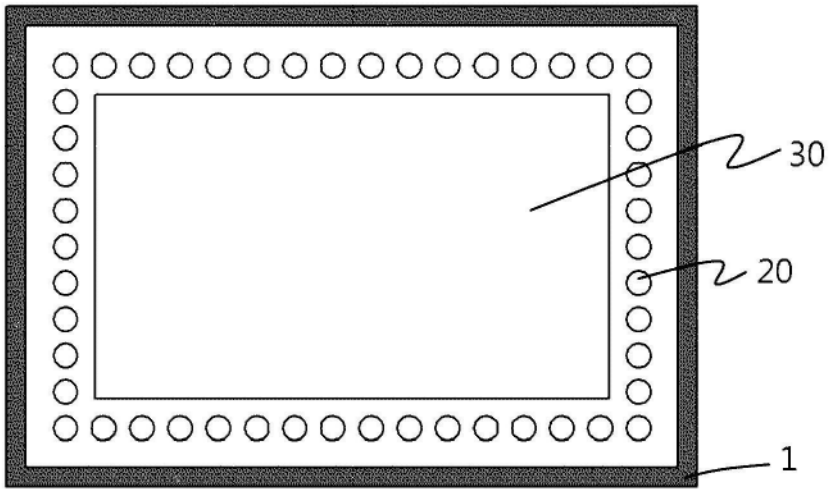


图8b

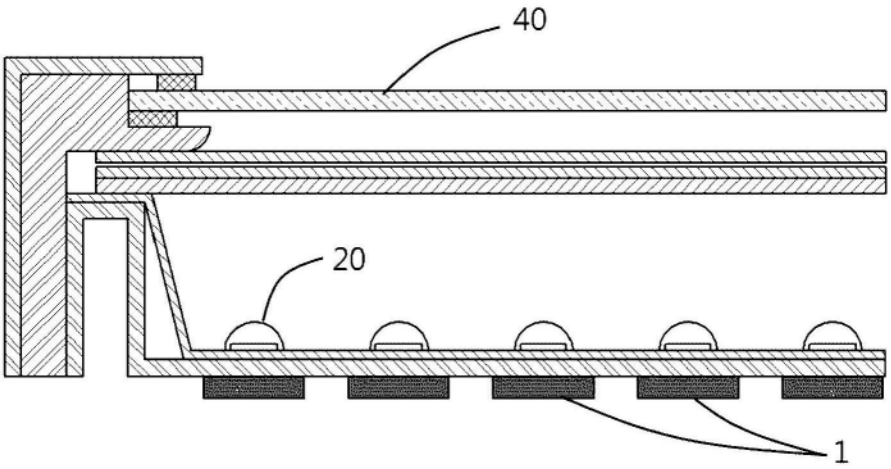


图9a

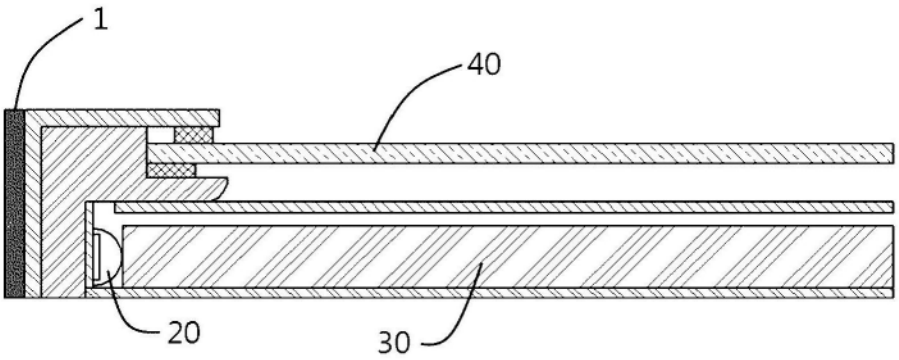


图9b

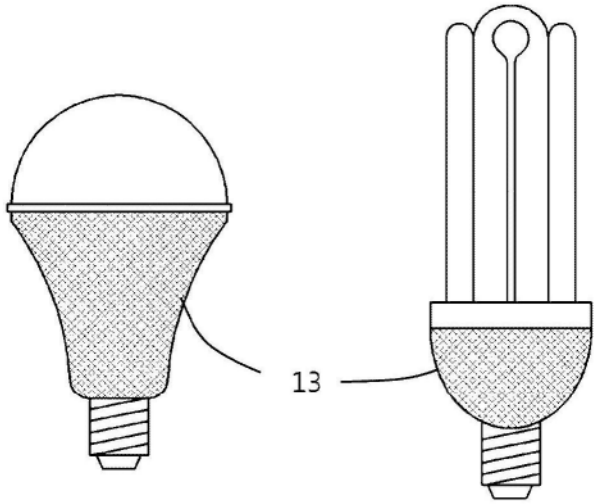


图10

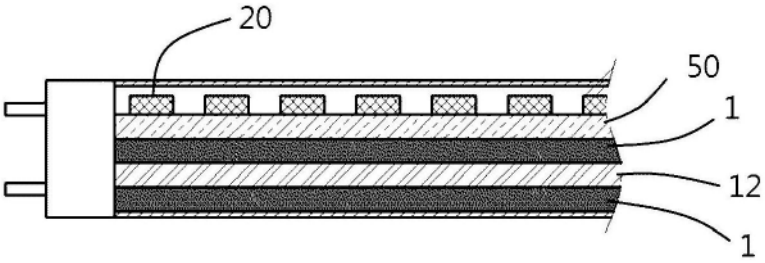


图11

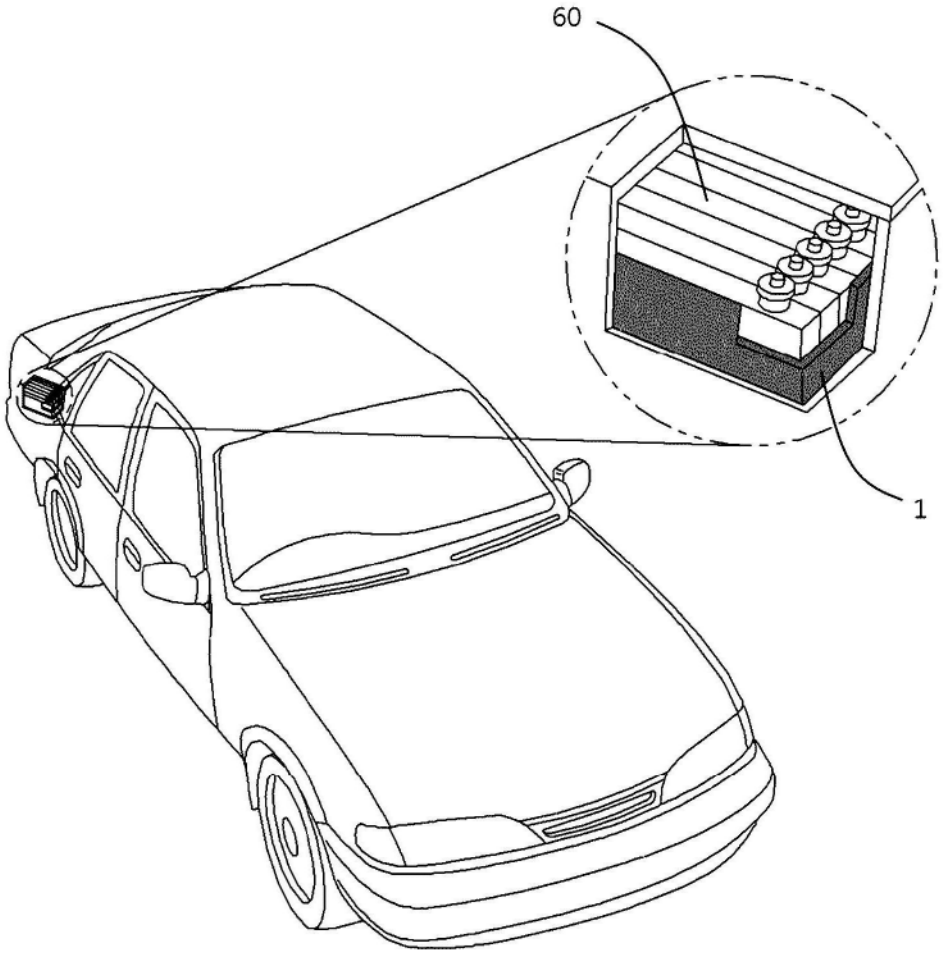


图12

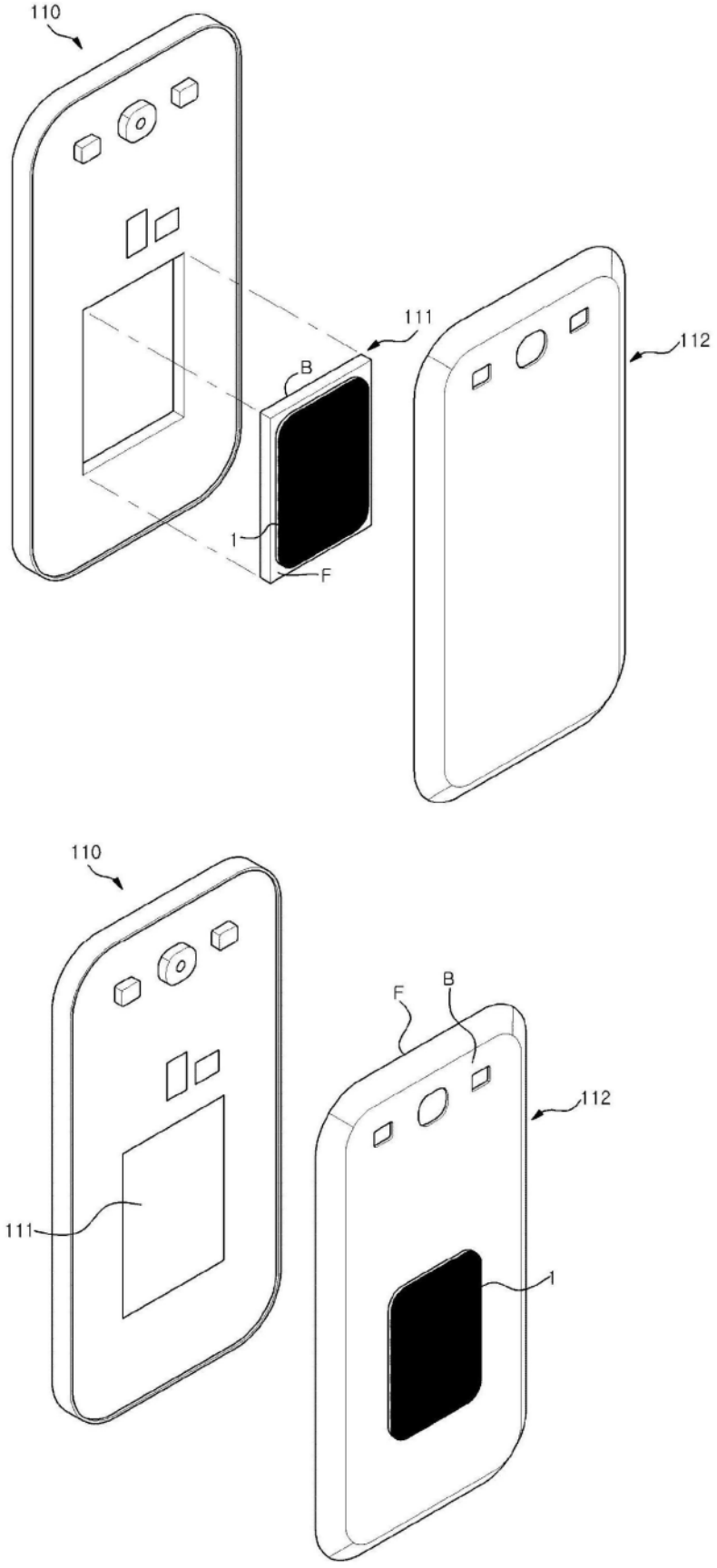


图13a

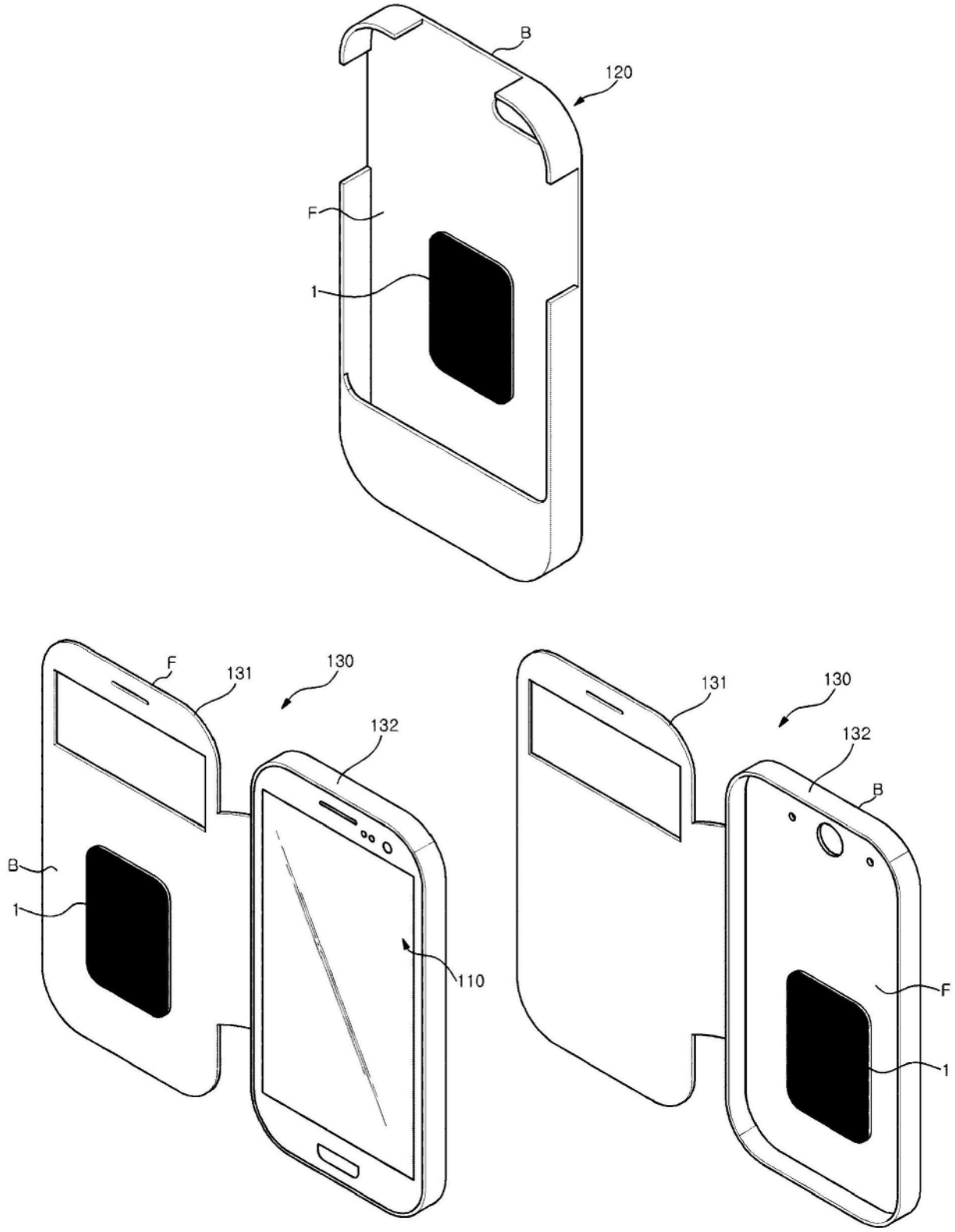


图13b

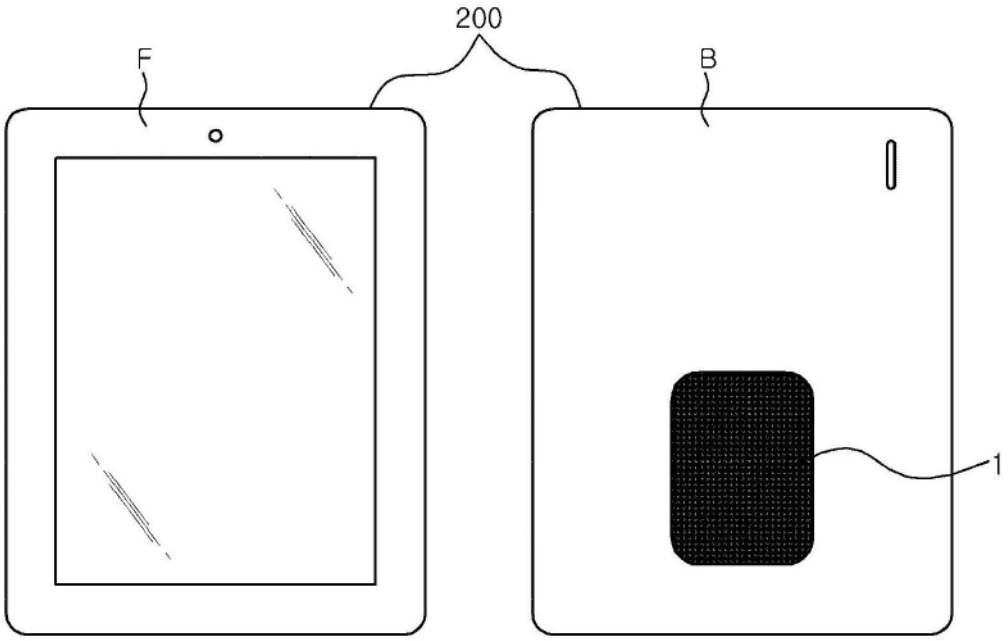


图14a

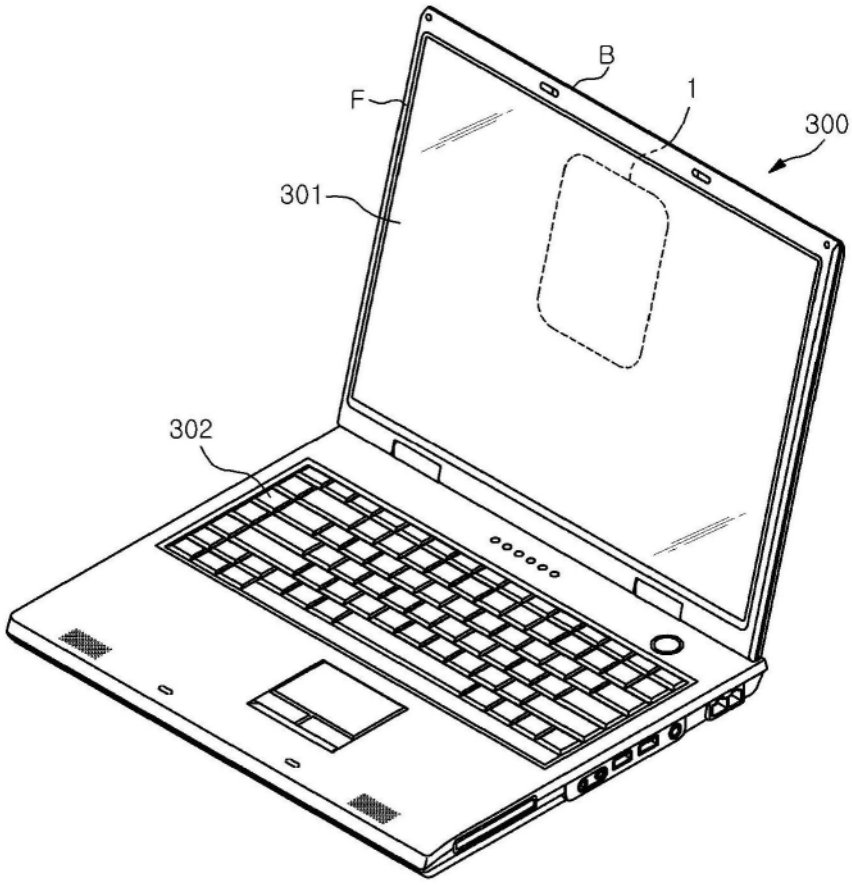


图14b

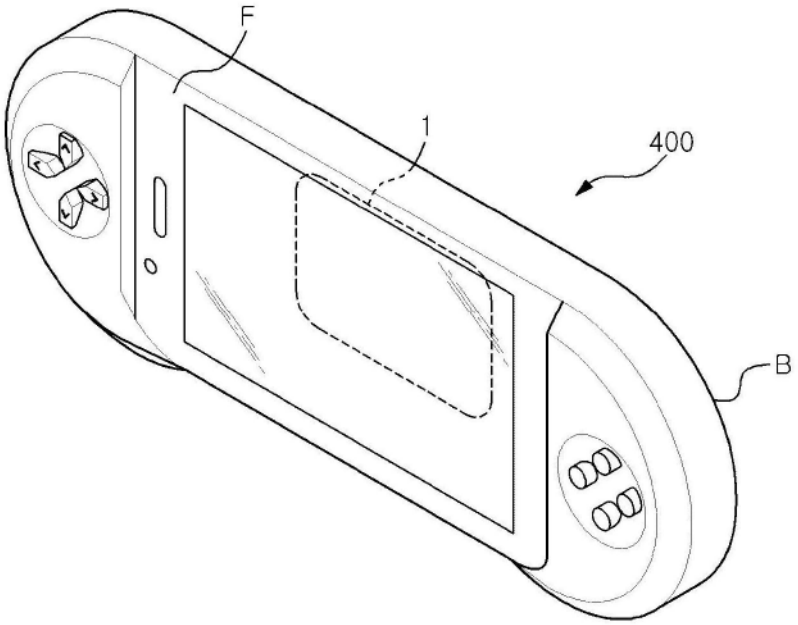


图14c

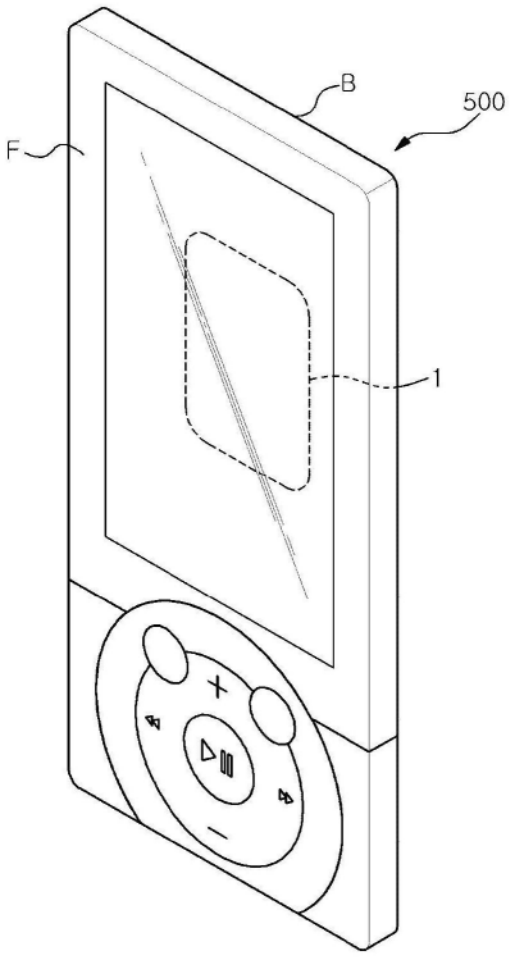


图14d

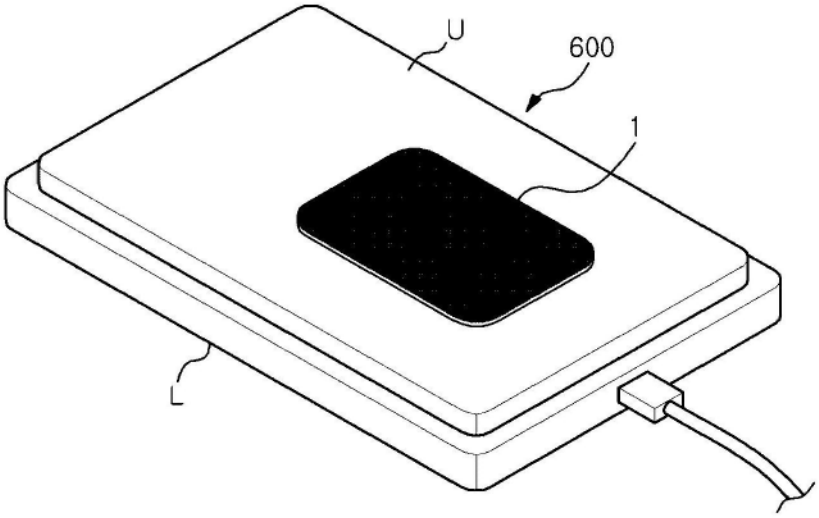


图15a

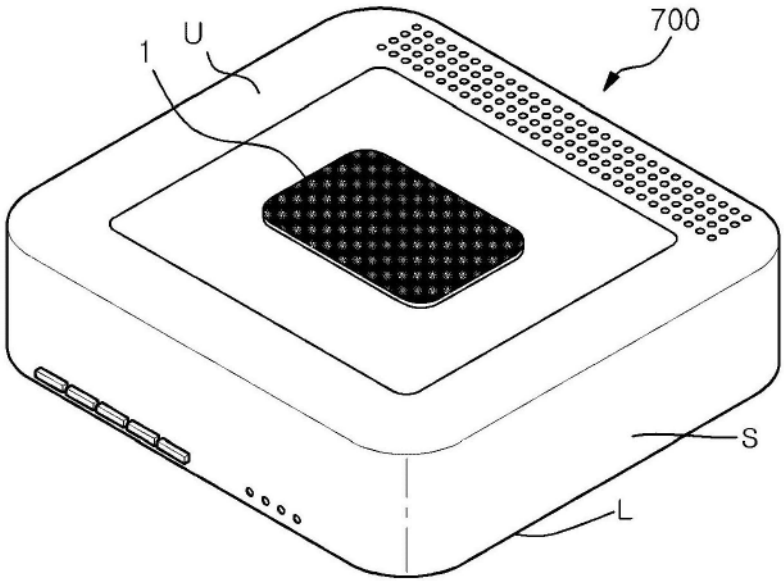


图15b

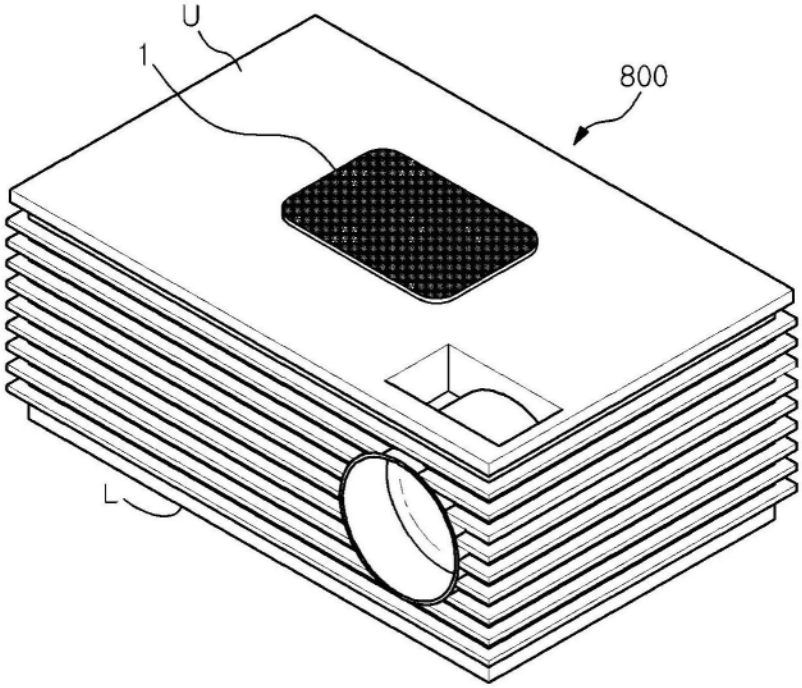


图15c

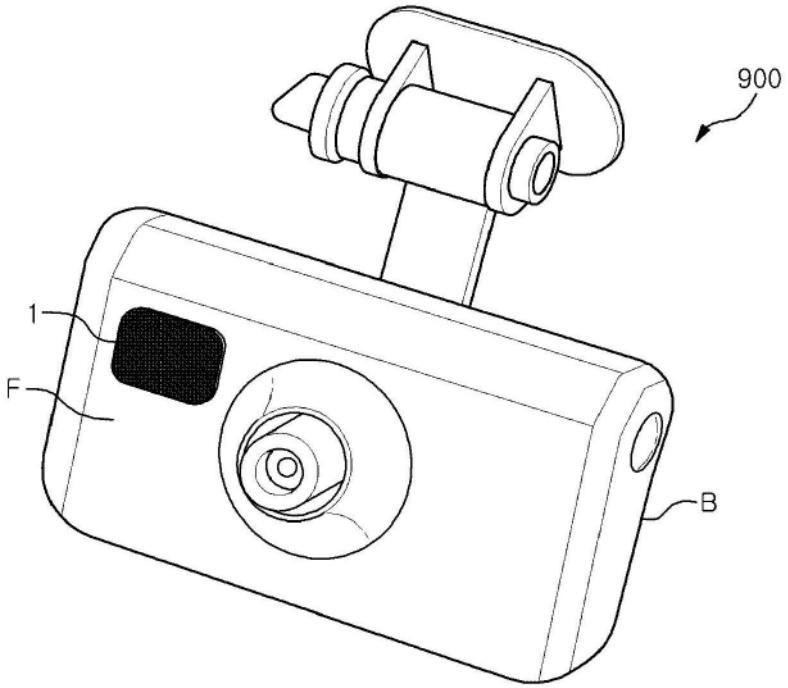


图15d

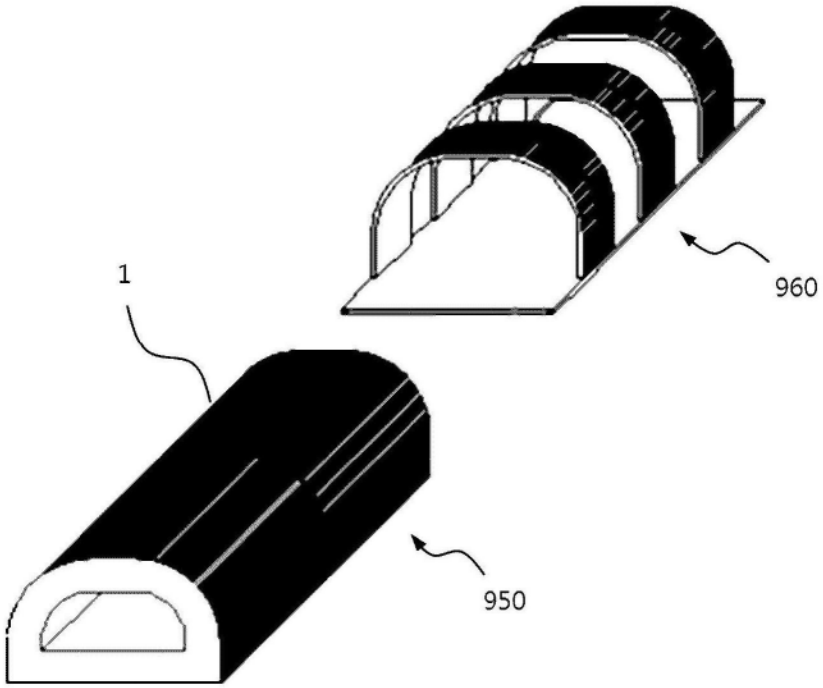


图15e