[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H05K 7/20 (2006.01)
G12B 15/06 (2006.01)
H04M 1/02 (2006.01)

[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610105489.4

[43] 公开日 2007 年 1 月 10 日

[11] 公开号 CN 1893808A

[22] 申请日 2006.7.7
[21] 申请号 200610105489.4
[30] 优先权
[32] 2005. 7. 7 [33] US [31] 11/176596
[71] 申请人 先进能源科技公司
地址 美国德拉华州
[72] 发明人 M·D·斯马尔克 G·D·希弗斯
R·A·雷诺三世

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 范 赤 李炳爱

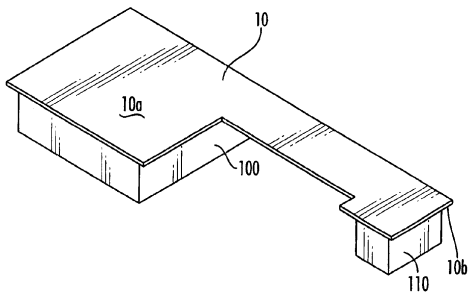
权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 3 页

[54] 发明名称

用于便携式电子器件的热装置

[57] 摘要

一种用于便携式电子器件的热装置，位于电子器件的热源和另一元件之间，其中热装置有利于从热源散热，同时保护第二元件不受热源产生的热的影响。



1. 一种用于便携式电子器件的热散逸和屏蔽系统，包括：

包括第一元件和第一元件向其传递热的第二元件的便携式电子器件，第一元件包括热源；

包括两个主表面的热装置，定位该热装置使得它的一个主表面与第一元件有效接触，从而使它被插在第一元件和第二元件之间，

其中该热装置包括至少一个柔性石墨片。

2. 权利要求 1 的系统，其中所述电子器件还包括位于不直接邻近第一元件的位置处的散热器件，并且其中所述热装置的一个主表面与散热器件有效接触。

3. 权利要求 2 的系统，其中所述散热器件包括散热片、热管、热板或它们的任意组合。

4. 权利要求 1 的系统，其中所述热装置具有至少约 140 W/m°K 的面内热导率。

5. 权利要求 4 的系统，其中所述热装置具有不大于约 12 W/m°K 的面间热导率。

6. 权利要求 1 的系统，其中所述热装置还包括在其上面的保护涂层。

7. 权利要求 6 的系统，其中所述保护涂层具有小于至少一个柔性石墨片的面间热导率的热导率。

8. 权利要求 1 的系统，其中所述传热材料位于所述热装置和第一元件之间。

9. 权利要求 8 的系统，其中所述传热材料包括金属或热界面。

10. 权利要求 1 的系统，其中所述电子器件为移动电话，第一元件包括移动电话的功率放大器或数字信号处理器。

11. 权利要求 1 的系统，其中所述电子器件为移动电话，第二元件包括移动电话的电池。

12. 权利要求 1 的系统，其中所述电子器件为移动电话，第二元件包括移动电话的小键盘。

13. 权利要求 12 的系统，其中在所述热装置和移动电话的小键盘之间放置反射材料。

14. 权利要求 13 的系统，其中所述电子器件为移动电话，第二元

件包括移动电话的壳。

用于便携式电子器件的热装置

技术领域

本发明涉及一种热装置（thermal solution），其能热保护电子器件中的元件，从而防止或减少热对器件元件的影响。

背景技术

随着越来越复杂的电子器件的发展，包括能够提高处理速度和更高的频率、具有更小尺寸和更复杂功率要求、并表现出其它技术先进性的那些器件，如笔记本电脑、移动电话、个人数字助理（PDA）和相关的便携式器件，以及在元件被彼此靠近排列的其它器件中，可能会产生相对极端的温度。例如，功率放大器和数字信号处理器可产生大量的热，尤其在移动电话中。但是，这些元件以及电池、微处理器、集成电路和其它复杂的电子元件一般只在一定的阈温度范围内有效工作。这些元件工作过程中产生的过热不仅会损害它们自身的性能，而且可能降低其它系统元件和整个系统的性能和可靠性，并甚至可能导致系统故障。预期电子系统工作的环境条件包括温度极限的范围的不断扩大加剧了过热的负面影响。

随着对微电子器件散热需求的增加，热管理成为电子产品设计中日益重要的因素。电子器件的性能可靠性和使用寿命均与器件的元件温度成反相关。例如，器件如典型的硅半导体的工作温度，或类似地，半导体由于其它元件而暴露到的温度的降低可能相当于器件处理速度、可靠性和使用寿命的增加。因此，为了使元件的寿命和可靠性最大化，控制元件暴露到的温度是极为重要的。

尽管简单地使电子器件中的热产生元件绝热是可行的，但这样做可能是不利的。绝热热源将热源产生的热保持在产生热的元件中和周围。因此，它增加了该元件上的热负荷，这可能降低元件的工作有效性或寿命。因此，系统中一个元件产生的热需要从热产生元件引导开或散开，并与器件的其它元件屏蔽开。

一类重量较轻并适用于从热源如电子元件散热的材料为通常称为石墨的那些材料，但尤其是如下面描述的基于天然石墨和柔性石墨的

那些石墨。这些材料是各向异性的，并允许散热器件被设计成优先在选择方向上传热。石墨材料在重量上轻得多，因此能提供超过铜或铝的许多优点。

石墨由具有碳原子六角阵列或网络的层面组成。六角排列碳原子的这些层面基本是平的，并被定向或有序化以便彼此基本平行和等距。基本平的平行等距的碳原子片或层通常称为石墨片（graphene）层或基面，它们被连接或结合到一起，其组被排列成微晶。高度有序的石墨由相当大尺寸的微晶组成：微晶彼此之间被高度排列或定向并具有次序良好的碳层。换句话说，高度有序的石墨具有高的优选的微晶取向度。应注意到石墨具有各向异性结构，因此表现出或具有许多高度定向的性质，例如热和电传导性和流体扩散性。

简言之，石墨可被表征为碳的层状结构，即由通过弱范德华力结合在一起的碳原子迭层或叠层组成的结构。在考虑石墨结构时，通常注明两个轴或方向，即“c”轴或方向和“a”轴或方向。为简单起见，“c”轴或方向可被认为是垂直于碳层的方向。“a”轴或方向可被认为是平行于碳层的方向或垂直于“c”方向的方向。适于制造柔性石墨片的石墨具有非常高的取向程度。

如上所述，固定碳原子的平行层到一起的结合力仅仅是弱范德华力。可处理天然石墨使得迭碳层或叠层之间的间距被明显打开，以便在垂直于层的方向上即在“c”方向上提供显著的膨胀，并因此形成碳层的层状特征被基本保留的膨胀或肿大的石墨结构。

在不使用粘合剂的情况下，可将被大大膨胀和尤其被膨胀至最终厚度或“c”方向尺寸为初始“c”方向尺寸约80倍或更多倍的石墨片形成为膨胀石墨的粘着或整体片，例如网、纸、条、带、箔、垫等（一般称为“柔性石墨”）。在不使用任何粘合剂的情况下，通过压缩将已膨胀至最终厚度或“c”尺寸为初始“c”方向尺寸约80倍或更多的石墨颗粒形成为整体柔性片被认为是可能的，因为有机械互锁或内聚力，这在容积膨胀的石墨颗粒之间实现。

除了柔性外，还发现由于膨胀石墨颗粒和石墨层的取向因非常高的压缩如辊压而基本平行于片的相对面，上述片材料在热和电传导性以及流体扩散性方面具有和天然石墨原材料相当的高的各向异性程度。这样产生的片材料具有优异的柔性、良好的强度和非常高的取向

度。

简言之，生产柔性的、无粘合剂的各向异性石墨片材料例如网、纸、条、带、箔、垫等的方法包括在预定负荷下和没有粘合剂时压缩或压实“c”方向尺寸为初始颗粒尺寸约 80 倍或更多倍的膨胀石墨颗粒以形成基本平的柔性整体石墨片。膨胀石墨颗粒在外观上通常为蠕虫状或蚯蚓状，一旦被压缩，将保持压缩形变，并与相对的片主表面对齐。通过控制压缩程度可改变片材料的密度和厚度。片材料的密度可在约 0.04g/cm^3 至约 2.0g/cm^3 的范围内。柔性石墨片材料由于石墨颗粒平行于片的主相对平行表面排列而表现出相当大的各向异性程度，当辊压片材料增加取向时各向异性程度增加。在辊压的各向异性片材料中，厚度即垂直于相对的平行片表面的方向构成“c”方向，沿长度和宽度延伸的方向即沿或平行于相对主表面的方向构成“a”方向，对于“c”和“a”方向，片的热、电和流体扩散性质大大不同，有数量级的差异。

尽管已建议使用剥离石墨（即柔性石墨）的压缩颗粒的片作为热散布剂、热界面和作为散热器的组成部分用于散逸热源产生的热（参见例如美国专利 6245400; 6482520; 6503626 和 6538892），但还没有充分解决“触觉温度”和邻近元件加热的问题，“触觉温度”即电子器件的外表面加热到让使用者不舒服或危险的程度。

因此，继续需要用于便携式或小型化器件如笔记本电脑、移动电话和 PDA 的电子元件的热装置的改进设计，其中需要阻止来自一个元件的热影响相邻的元件，同时热又被散失或散逸。

发明内容

本发明提供一种热装置，其能散逸来自热产生电子元件的热，同时保护其它尤其是邻近元件不受热产生元件产生的热的影响。本发明的热装置包括剥离石墨（本文中也称为“柔性石墨”）压缩颗粒的至少一个各向异性片。本文使用的术语“柔性石墨”还指热解石墨的片，单独地或作为叠层。作为本发明的热装置使用的柔性石墨片具有大大高于其面间热导率的面内热导率。换句话说，本发明的热装置具有较高（大约 10 或更大）的热各向异性比。热各向异性比为面内热导率与面间热导率的比。

热装置包括两个主表面，其中一个与热源的表面有效接触，热源如硬盘驱动器或处理器（在电子热管理工业中使用的术语“有效接触”和“直接有效接触”是指散热器、热界面、散热片（heat sink）等处于适当位置，从而来自热源的热被转移到这类散热器、热界面、散热片等上面）。热装置的面积大于热装置在热源上接触区域的面积，以便热装置的面内热导率用于散逸或散发来自热源的热。或者，本发明的热装置可排列在器件中，从而使器件的一个或多个元件被保护不受器件内产生的热的影响，即使在热装置不与热源有效接触或直接有效接触。

由于较低的贯穿厚度热导率（或换言之，高的热各向异性比），产生的热不能容易地通过热装置的厚度（即在两个主表面之间的方向上）传递。因此，当热装置位于热源和热源所处的器件的另一个元件之间时，热装置降低或消除了从热源到该其它元件的热流。本发明的热装置的顺应（conformable）特性可使它即使在空间受限的应用如移动电话、PDA 等中也能使用。

另外，使用柔性石墨材料作为本发明的热装置的另一益处在于石墨材料阻挡电磁和射频（EMI/RF）干扰的能力。认为本发明的热装置除了执行为其主要目的的散热/热屏蔽功能外，还将用于保护它所处的器件的元件不受 EMI/RF 干扰。

在本发明的另一实施方案中，热装置可具有层压或涂在其上的铝或其它各向同性导体如铜的层，以便它们被夹在热装置和器件元件之间提高热装置的易加工性和机械坚韧性，并改进热装置的传热和 EMI/RF 屏蔽特性。同样，热界面材料如热油脂或石墨基热界面，如在国际专利申请 PCT/US02/40238 中描述的那些和/或在商业上从 Lakewood, Ohio 的 Advanced Energy Technology Inc.得到的它的 eGraf Hi-Therm™ 产品系列，可被插入在热装置和热源之间以促进热源和本发明热装置之间的传热。在又一实施方案中，可在热装置的一个表面上使用反射材料，然后将热装置放在移动电话或 PDA 的小键盘下面以保护小键盘和使用者不受器件内产生的热的影响，并提高小键盘的可见度。本发明的还一实施方案将热装置放在器件的印刷电路板（“PCB”）的层之间，以便保护 PCB 一侧上的元件（与 PCB 为一体或靠近它）不受在 PCB 另一侧处或上产生的热的影响。

另外，为了提高热装置的机械坚韧性和易加工性，并还能进一步阻挡或屏蔽热被传递到受保护元件上，可在热装置上覆盖相对不导热的材料层，如塑料类 Mylar® 材料或其它树脂或类似材料。

在热装置的一个或二个主表面上使用铝、塑料等的层可具有更多的优点。尽管并不认为这样有充分根据，但担心在电子器件内使用石墨元件可由于石墨颗粒从石墨元件上剥落而引起问题。铝、塑料等还可用于或协作包住石墨热装置，从而消除了石墨剥落的任何实际可能性。

因此，本发明的一个目的是提供用于保护电子器件的元件不受器件内产生或存在的热的影响的改进热装置。

本发明的另一个目的是提供具有足够高的热各向异性比的热装置，以有效地用于散热，同时避免到邻近结构的传热。

本发明的又一个目的是提供顺序性的热装置，其在可用空间有限的环境中既提供散热又提供热封闭（或屏蔽）。

通过为电子器件（如笔记本电脑、移动电话、PDA 或其它便携式器件）提供热散逸和屏蔽系统可获得在阅读下面说明书时对熟练技术人员显而易见的这些和其它目的，其中器件包括产生热的第一元件（如功率放大器、数字信号处理器或硬盘驱动器），热潜在可能被传递到器件的第二元件（如电池、芯片组或液晶显示器或其它类型的显示面板）；和热装置，具有两个主表面，定位热装置使得它的一个主表面与第一元件有效接触，以致于将它夹在第一元件和第二元件之间，其中热装置包括至少一个柔性石墨片。“有效接触”是指来自热源的热被转移到热装置，即使在热源和热装置之间没有直接物理接触。热装置优选具有至少约 140W/m°K 的面内热导率，更优选至少约 200W/m°K，和不大于约 12W/m°K 的面间热导率，更优选不大于约 10W/m°K。

在最优选的实施方案中，本发明的系统还包括散热器件，如散热片、热管、热板或它们的组合，散热器件位于不直接邻近第一元件的位置，而且其中热装置的一个主表面与散热器件有效接触。

在本发明的另一实施方案中，热装置可在其上具有保护涂层，如塑料。最优选地，保护涂层具有小于至少一个柔性石墨片的面间热导率的热导率。传热材料如金属或热界面还可以位于热装置和第一元件

之间。

应认识到，上面的概括性描述和下面的详细描述都提供了本发明的实施方案，并用于提供理解本发明所声称的特性和特征的概观或框架。包括附图以提供本发明的进一步理解，并结合在本说明书中和构成本说明书的一部分。附图说明了本发明的各种实施方案，并和说明书一起用于解释本发明的原理和实施。

附图说明

图 1 为被布置以桥接热源和散热器的本发明热装置的第一种实施方案的透视图。

图 2a 为部分盖被卸去的移动电话的透视图。

图 2b 为原位放置到图 2a 的移动电话中的图 1 热装置实施方案的透视图。

图 3 具有塑料和铝覆层的本发明热装置的第二种实施方案的横截面图。

图 4 为其中包含有多个本发明的热装置的实施方案的移动电话的分解横截面图。

具体实施方式

如所述，本发明的热装置由剥离石墨（常称为柔性石墨）压缩颗粒的片形成。石墨为碳的结晶形式，包含在平的层状平面中共价键合的原子，其中面之间具有较弱的结合。通过用如硫酸和硝酸溶液的插层剂处理石墨颗粒如天然石墨薄片，石墨的晶体结构反应形成石墨和插层剂的化合物。处理的石墨颗粒在下文中被称为“插层石墨的颗粒”。当暴露于高温时，石墨内的插层剂分解并蒸发，致使插层石墨的颗粒在“c”方向上即在垂直于石墨晶面的方向上以摺状形式在尺寸上膨胀至其初始体积的约 80 倍或更多倍。剥离的石墨颗粒在外观上为蠕虫状，因此常称为蠕虫。蠕虫可被压缩到一起成为与原始石墨薄片不同的可成形和切割成各种形状的柔性片。

适用于本发明的石墨原材料包括能插层有机和无机酸以及卤素然后在受热时膨胀的高度石墨化碳质材料。这些高度石墨化的碳质材料最优选具有约 1.0 的石墨化程度。本公开中使用的术语“石墨化程度”

是指按照下式的值 g:

$$g = \frac{3.45 - d(002)}{0.095}$$

其中 d(002)为以单位埃测得的晶体结构中碳的石墨层之间的间距。石墨层之间的间距 d 通过标准 X-射线衍射技术测得。测量对应于(002)、(004)和(006)米勒指数的衍射峰的位置，并使用标准最小二乘法导出间距，这使全部这些峰的总误差最小。高度石墨化碳质材料的例子包括来自各种源的天然石墨，以及其它碳质材料，如通过化学气相沉积、聚合物高温热解或由熔融金属溶液结晶等制备的石墨。天然石墨是最优选的。

本发明中使用的石墨原材料可包含非石墨组分，只要原材料的晶体结构保持所需的石墨化程度并且它们能剥离即可。通常，晶体结构具有所需的石墨化程度并可被剥离的任何含碳材料都适用于本发明。这种石墨优选具有至少约 80wt%的纯度。更优选地，用于本发明的石墨将具有至少约 94%的纯度。在最优选的实施方案中，使用的石墨将具有至少约 98%的纯度。

Shane 等在美国专利 3404061 中描述了制造石墨片的常用方法，本文引入其公开内容作为参考。在 Shane 等人的方法的典型实施中，通过在包含例如硝酸和硫酸的混合物的溶液中分散天然石墨薄片来插层薄片，有利地，插层剂溶液的用量为约 20 至约 300 重量份每 100 重量份石墨薄片（pph）。插层溶液包含本领域中已知的氧化和其它插层剂。例子包括包含氧化剂和氧化混合物的那些，如包含硝酸、氯酸钾、铬酸、高锰酸钾、铬酸钾、重铬酸钾、高氯酸等的溶液，或混合物，例如浓硝酸和氯酸盐、铬酸和磷酸、硫酸和硝酸、或强有机酸如三氟乙酸和可溶于有机酸的强氧化剂的混合物。或者，可使用电势引起石墨的氧化。可使用电解氧化被引入石墨晶体的化学物种包括硫酸以及其它酸。

在优选实施方案中，插层剂为硫酸或硫酸和磷酸与氧化剂即硝酸、高氯酸、铬酸、高锰酸钾、过氧化氢、碘酸或高碘酸等的混合物的溶液。虽然较少优选，但插层溶液可包含金属卤化物如氯化铁，和氯化铁与硫酸的混合，或卤化物，如溴，以溴和硫酸的溶液形式或溴在有机溶剂中的形式。

插层溶液的数量可为约 20 至约 350pph，更典型地约 40 至约 160pph。在薄片被插层后，从薄片中排出任何多余的溶液并用水洗涤薄片。或者，插层溶液的数量可被限制到约 10 至约 40pph 之间，这允许省去洗涤步骤，美国专利 4895713 中教导和描述了这一点，本文也引入其公开内容作为参考。

用插层溶液处理的石墨薄片的颗粒可任选地例如通过混合与还原有机试剂接触，有机试剂选自醇、糖、醛和酯，它们在 25℃至 125℃范围内的温度下与氧化插层溶液的表面薄膜反应。合适的具体有机试剂包括十六醇、十八烷醇、1-辛醇、2-辛醇、癸醇、1,10-癸二醇、癸醛、1-丙醇、1,3-丙二醇、乙二醇、聚丙二醇、葡萄糖、果糖、乳糖、蔗糖、马铃薯淀粉、单硬脂酸乙二醇酯、二苯甲酸二甘醇酯、单硬脂酸丙二醇酯、单硬脂酸甘油酯、草酸二甲酯、草酸二乙酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、抗坏血酸和木质素衍生化合物，如木素硫酸钠。有机还原剂的量为合适地为从大约 0.5 到 4%，按石墨薄片颗粒重量计。

在插层前、过程中或之后即刻使用施加的膨胀助剂也可提供改进。在这些改进中，可降低剥离温度和提高膨胀体积（也称为“蠕虫体积”）。本文中膨胀助剂将有利地为在插层溶液中充分可溶以获得膨胀改进的有机材料。更精确地，可使用包含碳、氢和氧（优选不含其它的）的这类有机材料。发现羧酸尤其有效。用作膨胀助剂的合适羧酸可选自芳族、脂肪族或环脂族、直链或支链、饱和和不饱和的一元羧酸、二羧酸和具有至少 1 个碳原子并优选直到约 15 个碳原子的多羧酸，其可在插层溶液中溶解有效的量以提供剥离的一个或多个方面的适度改善。可使用合适的有机溶剂改善有机膨胀助剂在插层溶液中的可溶性。

饱和脂肪族羧酸的典型例子为酸如具有式 $H(CH_2)_nCOOH$ 的那些，其中 n 为从 0 至约 5 的数，包括甲酸、醋酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸等。还可以使用酐或反应羧酸衍生物如烷基酯代替羧酸。烷基酯的代表为甲酸甲酯和甲酸乙酯。硫酸、硝酸和其它已知的含水插层剂有分解甲酸最终成水和二氧化碳的能力。因此，在插层剂水溶液中沉浸薄片前可有利地使甲酸和其它敏感膨胀助剂与石墨薄片接触。二羧酸的代表为具有 2-12 个碳原子的脂肪族二羧酸，尤其是草酸、富马酸、丙二酸、马来酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、1,5-戊二羧酸、1,6-己二

羧酸、1,10-癸二羧酸、环己烷-l,4-二羧酸，和芳族二羧酸，如邻苯二甲酸或对苯二甲酸。烷基酯的代表为草酸二甲酯和草酸二乙酯。环脂族酸的代表为环己烷羧酸，芳香族羧酸的代表为苯甲酸、萘甲酸、邻氨基苯甲酸、对-氨基苯甲酸、水杨酸、邻-、间-和对-甲基苯甲酸、甲氧基苯甲酸和乙氧基苯甲酸、乙酰乙酰胺苯甲酸和乙酰胺苯甲酸、苯乙酸和萘甲酸。羟基芳族酸的代表为羟基苯甲酸、3-羟基-1-萘甲酸、3-羟基-2-萘甲酸、4-羟基-2-萘甲酸、5-羟基-1-萘甲酸、5-羟基-2-萘甲酸、6-羟基-2-萘甲酸和 7-羟基-2-萘甲酸。多羧酸中最主要的是柠檬酸。

插层溶液将为含水的，并优选包含数量约 1-10%的膨胀助剂，该量能有效地增强剥离。在沉浸到插层水溶液前或后使膨胀助剂与石墨薄片接触的实施方案中，可通过合适的方式如 V-混合器混合膨胀助剂和石墨，一般数量为石墨片重量的约 0.2%至约 10%。

在插层石墨薄片并接着混合插层剂涂敷的插层石墨薄片与有机还原剂后，暴露混合物到 25℃至 125℃范围内的温度下以促进还原剂和插层剂涂层的反应。加热期最高约 20 小时，对于在上述范围内的较高温度，加热期较短，例如至少约 10 分钟。在较高温度下可使用半小时或更少的时间，例如大约 10-25 分钟。

这样处理的石墨颗粒有时被称为“插层石墨的颗粒”。当暴露于高温例如至少约 160℃和尤其约 700℃-1000℃和更高的温度时，插层石墨的颗粒在“c”方向上即在垂直于组成石墨颗粒晶面的方向上以摺状形式膨胀至其初始体积的约 80-1000 倍或更多倍。膨胀的即剥离的石墨颗粒在外观上为蠕虫状，并因此常称为蠕虫。蠕虫可被压缩到一起成为与原始石墨薄片不同的可成形和切割成各种形状的柔性片。

柔性石墨片和箔是粘在一起的，具有良好的处理强度，并例如通过辊压适当地压缩至约 0.075mm 至 3.75mm 的厚度和约 0.1-1.5g/立方厘米（g/cm^3）的典型密度。如美国专利 5902762（本文引入作为参考）所述，可使约 1.5-30wt%的陶瓷添加剂与插层石墨薄片混合以在最终的柔性石墨产品中提供增强的树脂浸渍。添加剂包括长度为约 0.15-1.5 毫米的陶瓷纤维颗粒。颗粒的宽度适当地为约 0.04 至 0.004mm。陶瓷纤维颗粒为非反应性的，不会粘着到石墨上，并在直到约 1100℃、优选约 1400℃或更高的温度下稳定。合适的陶瓷纤维颗粒由浸软的石英玻璃纤维、碳和石墨纤维、氧化锆、氮化硼、碳化硅和氧化镁纤维、

天然存在的矿物纤维如偏硅酸钙纤维、硅酸铝钙纤维、氧化铝纤维等形成。

上述插层和剥离石墨薄片的方法可通过在石墨化温度即在约 3000℃和以上范围内的温度下预处理石墨薄片和通过在插层剂中包含润滑添加剂有益地得到增强，这描述在国际专利申请 PCT/US02/39749 中。

石墨薄片的预处理或退火能在随后对薄片进行插层和剥离时产生显著增加的膨胀（即直到 300%或更大的膨胀体积的增加）。实际上，理想地，与没有退火步骤的类似处理相比，膨胀的增加为至少约 50%。用于退火步骤的温度不应明显低于 3000℃，因为即使低 100℃的温度也导致大大减小的膨胀。

使本发明的退火进行足以在插层和随后的剥离时产生具有提高膨胀程度的薄片的一段时间。典型地，需要的时间为 1 小时或更多，优选 1-3 小时，并最有利地在惰性环境中进行。为了最大的有益结果，还对退火的石墨薄片进行本领域中已知的其它处理以增加膨胀程度-即在有机还原剂、插层助剂如有机酸存在时的插层和插层后的表面活性剂洗涤。此外，为了最大的有益结果，可重复插层步骤。

可在感应炉或石墨化领域中已知和认可的其它这类装置中进行本发明的退火步骤；对于这里使用的在 3000℃范围内的温度，是石墨化工艺中遇到的范围的高端。

由于观察到使用经过预插层退火的石墨产生的蠕虫有时可“凝集”在一起，这会负面影响面积重量均匀性，因此非常需要有助于“自由流动”蠕虫形成的添加剂。加入润滑添加剂到插层溶液中有助于蠕虫沿压缩装置床的更均匀分布（如常规用于压缩（或“压延”）石墨蠕虫成为柔性石墨片的压延机台的床）。因此得到的片具有较高的面积重量均匀性和更大的抗拉强度。润滑添加剂优选为长链烃，更优选具有至少约 10 个碳的烃。也可使用具有长链烃基的其它有机化合物，即使存在其它官能团。

更优选地，润滑添加剂为油，最优选矿物油，尤其考虑到矿物油不易于发臭和有味的事实，这对长期贮存来说是重要的考虑因素。应注意到上述的某些膨胀助剂也满足润滑添加剂的定义。当这些材料用作膨胀助剂时，没有必要在插层剂中包括单独的润滑添加剂。

润滑添加剂在插层剂中的存在量为至少约 1.4pph，更优选至少约

1.8pph。尽管包含润滑添加剂的上限不象下限一样关键，但包括含量大于约 4pph 的润滑添加剂似乎没有任何明显额外的益处。

这样处理的石墨颗粒有时被称为“插层石墨的颗粒”。当暴露于高温例如至少约 160℃和尤其约 700℃-1200℃和更高的温度时，插层石墨的颗粒在“c”方向上即在垂直于组成石墨颗粒晶面的方向上以摺状形式膨胀至其初始体积的约 80-1000 倍或更多倍。膨胀的即剥离的石墨颗粒在外观上为蠕虫状，并因此常称为蠕虫。蠕虫可被压缩到一起成为与原始石墨薄片不同的可成形和切割成各种形状的柔性片，并通过变形机械冲击具有小的横向开孔，这在下文中描述。

柔性石墨片和箔是粘在一起的，具有良好的处理强度，并例如通过辊压适当地压缩至约 0.075mm 至 3.75mm 的厚度和约 0.1-1.5g/立方厘米（g/cc）的典型密度。如美国专利 5902762（本文引入作为参考）所述，可使约 1.5-30wt%的陶瓷添加剂与插层石墨薄片混合以在最终的柔性石墨产品中提供增强的树脂浸渍。添加剂包括长度为约 0.15-1.5 毫米的陶瓷纤维颗粒。颗粒的宽度适当地为约 0.04 至 0.004mm。陶瓷纤维颗粒为非反应性的，不会粘着到石墨上，并在直到约 1100℃、优选约 1400℃或更高的温度下稳定。合适的陶瓷纤维颗粒由浸软的石英玻璃纤维、碳和石墨纤维、氧化锆、氮化硼、碳化硅和氧化镁纤维、天然存在的矿物纤维如偏硅酸钙纤维、硅酸铝钙纤维、氧化铝纤维等形成。

固化后有时还有利地用树脂和吸收树脂处理柔性石墨片，增强柔性石墨片的防潮性和处理强度即刚度以及“固定”片的形貌。合适的树脂含量优选至少约 5wt%，更优选约 10-35wt%，适当地最高到约 60wt%。发现尤其用于本发明实施的树脂包括丙烯酸-、环氧-和酚醛-基树脂体系，氟基聚合物，或它们的混合物。合适的环氧树脂体系包括基于双酚 A 的二环氧甘油醚（DGEBA）和其它多官能树脂体系的那些；可使用的酚醛树脂包括甲阶酚醛树脂和清漆酚醛树脂。任选地，除了树脂外或代替树脂用纤维和/或盐浸渍柔性石墨。另外，可与树脂体系一起使用反应性或非反应性添加剂以改变性质（如粘性、材料流动性、疏水性等）。

或者，本发明的柔性石墨片可利用重新研磨的柔性石墨片的颗粒而不是新膨胀的蠕虫，这在国际专利申请 PCT/US02/16730 中有讨论。片可为新形成的片材料、回收的片材料、废片材料或任何其它合适的

来源。

另外本发明的方法可使用原始材料和回收材料的混合物。

回收材料的源材料可为已按上述压缩成形的片或片修整部分，或已用例如预压延辊压缩但还未用树脂浸渍的片。此外，源材料可为已用树脂浸渍但还未固化的片或片修整部分，或已用树脂浸渍并且固化的片或片修整部分。源材料还可为回收的柔性石墨质子交换膜（PEM）燃料电池元件如流场板或电极。可按原样使用各种石墨源的每一种或与天然石墨薄片混合。

一旦得到柔性石墨片的源材料，然后就可利用已知的方法或器件如喷射磨、空气磨、混合机等粉碎产生颗粒。优选地，大部分颗粒具有能使它们通过20目美国筛的直径；更优选大部分（大于约20%，最优选大于约50%）将不能通过80目美国筛。最优选颗粒具有不大于约20目的粒径。在正被粉碎时，可能需要冷却树脂浸渍的柔性石墨片以避免粉碎过程中对树脂体系的热损害。

可选择粉碎颗粒的尺寸以便平衡石墨制品的机械加工性和可成形性与所需的热特性。因此，较小的颗粒将产生更易于加工和/或成形的石墨制品，而较大的颗粒将产生具有较高各向异性的石墨制品，和因此具有更大的面内电导率和热导率。

如果源材料已用树脂浸渍，则优选从颗粒中除去树脂。下面进一步描述树脂除去的细节。

一旦源材料被粉碎，则除去任何树脂，然后重新膨胀。可通过使用上述的插层和剥离方法和Shane等人的美国专利3404061和Greinke等人的美国专利4895713中描述的那些进行重新膨胀。

典型地，在插层后，通过在炉中加热插层颗粒剥离颗粒。在这个剥离步骤中，插层的天然石墨薄片可被加入到回收的插层颗粒中。优选地，在重新膨胀步骤中，颗粒被膨胀至具有在至少约100cc/g和直到约350cc/g或更大范围内的比体积。最后，在重新膨胀步骤后，可将重新膨胀的颗粒压缩成柔性片，这在下文中描述。

如果已用树脂浸渍原材料，则应优选至少部分地从颗粒除去树脂。该除去步骤应发生在粉碎步骤和重新膨胀步骤之间。

在一种实施方案中，除去步骤包括加热包含树脂的重新研磨颗粒，如在明火上。更具体地，可加热浸渍树脂到至少约250℃的温度以

实现树脂除去。在该加热步骤中，应小心避免树脂分解产物的急骤蒸发；这可通过在空气中小心加热或通过在惰性气氛中加热来实现。优选地，加热应在从约 400℃至约 800℃的范围内持续在至少约 10 和直到约 150 分钟范围内的时间或更长。

另外，与不除去树脂的类似方法相比，树脂除去步骤可使由成形方法产生的所得制品的抗拉强度增加。树脂除去步骤还是有利的，因为当树脂与插层化学物质混合时，在某些情况下在膨胀步骤（即插层和剥离）中可能形成有毒副产物。

因此，通过在膨胀步骤前除去树脂，可得到优良产品，如上述的提高强度特征。提高的强度特征部分是由于膨胀增加的结果。由于颗粒中存在树脂，膨胀可能被限制。

除了强度特征和环境关注外，考虑到树脂可能与酸产生失控的放热反应方面的问题而在插层前除去树脂。

考虑到上述这些，优选除去大部分树脂。更优选地，除去大于约 75%的树脂。最优选地，除去大约 99%的树脂。

在优选的实施方案中，一旦柔性石墨片被粉碎，就将它成形为所需的形状然后固化（当用树脂浸渍时）。或者，可在被粉碎前固化片，但优选粉碎后固化。

任选地，用于形成本发明热装置的柔性石墨层可作为叠层使用，在叠层之间有或没有粘合剂。叠层堆中可包括非石墨层，但这可能必需使用粘合剂，这是不利的，如上面所讨论。这种非石墨层可包括金属、塑料或其它非金属如玻璃纤维或陶瓷。

如上所述，这样形成的剥离石墨压缩颗粒的片在性质上是各向异性的；也就是说，与片间方向或“c”方向相比，片的热导率在面内或“a”方向上较大。这样，石墨片的各向异性特性就沿热装置的平面方向（即在沿石墨片的“a”方向上）引导热。这种片通常在面内方向上具有至少约 140W/m°K 的热导率，更优选至少约 200W/m°K，和最优选至少约 250W/m°K，并且在面间方向上，热导率不大于约 12W/m°K，更优选不大于约 10W/m°K，和最优选不大于约 6W/m°K。因此，热装置具有不小于约 10 的各向异性比（即面内热导率和面间热导率的比）。

控制叠层面内和面间方向上的热导率值可通过改变用于形成热装置的柔性石墨片的石墨片（graphene）层的方向排列包括如果被用于

形成叠层来进行，或通过在它被成形后改变叠层本身的石墨片（graphene）层的方向排列。这样，热装置的面内热导率增加，而热装置的面间热导率降低，这导致热各向异性比的增加。

获得这种石墨片（graphene）层方向排列的方法之一是通过施加压力到元件柔性石墨片上，施加压力通过压延片（即通过施加剪切力）或通过模压或反印压（reciprocal platen pressing）（即通过施加压紧），在产生方向排列时压延更有效。例如，与 1.1g/cc 相比，通过压延片至 1.7g/cc 的密度，面内热导率从约 240W/m°K 增加到约 450W/m°K 或更高，面间热导率按比例降低，于是提高了单个片的热各向异性比以及由此形成的任何叠层的热各向异性比。

或者，如果形成叠层，则构成叠层的全部石墨片（graphene）层的方向排列得到提高，如通过施加压力，产生大于构成叠层的元件柔性石墨片起始密度的密度。实际上，按照这种方式，可得到至少约 1.4g/cc、更优选至少约 1.6g/cc 和直到约 2.0g/cc 的层压制品的最终密度。可通过常规方式加压，如通过模压或压延。优选至少约 60 兆帕（MPa）的压力，为获得高至 2.0g/cc 的密度，需要至少约 550MPa 的压力，更优选至少约 700MPa。

令人惊奇地是，提高石墨片（graphene）层的方向排列可提高石墨叠层的面内热导率至等于或甚至大于纯铜热导率的热导率，而密度保持为纯铜密度的一部分。另外，与非“排列的”叠层相比，得到的排列的叠层还表现出提高的强度。

现在参考图，尤其是图 1，显示了本发明的热装置的一种实施方案，通常用附图标记 10 来表示。热装置 10 包括剥离石墨压缩颗粒的片，其具有用 10a 或 10b 表示的二个主表面。使热装置 10 的主表面 10a 和 10b 的一个大小合适，以便位置与用 100 表示的热源有效接触，热源如电子元件，如移动电话的芯片组，从而热源 100 产生的热散逸到热装置 10 内。与热源 100 接触的主表面 10a 或 10b 的面积大于与热源 100 的接触面积，从而热装置 10 散发来自热源 100 的热。

此外，热装置 10 的主表面 10a 或 10b 的一个可与散热器件 110 有效接触，散热器件 110 如散热片、热管、热板等。散热器件 110 可在与热源 100 相同的任何一个主表面 10a 或 10b 上接触热装置 10。由于热装置 10 的各向异性特性，来自热源 100 的热借此被散发到散热器件

110 上，从而散逸产生的热。按照这种方式，热装置用于作为散发热源 100 产生的热的热散布器，包括散发热到散热器件 110 上。

但是，由于热装置 10 的较高热各向异性比，来自热源 100 的热不能通过热装置 10 的面从与热源 100 有效接触的主表面 10a 或 10b 的一个有效传递到另外一个上。因此，当在热源 10 和其它元件之间布置热装置 10 时，热不能被有效地传递到热源 100 所处的器件（如移动电话）内的所述另外元件上，从而降低了这类其它元件暴露到的温度（应认识到，除非与散热片或其它散热器件一起使用热装置 10，热装置 10 都用于散发热源 100 产生的热以及至少临时保护其它元件不受热的影响，但与使用散热片或其它散热器件相比，散热将变慢）。

图 2a 和 2b 说明了热装置 10 在笔记本电脑 120 中的定位以实现本发明设计的有利方面。如图 2a 所示，笔记本电脑 120 可在其外壳内具有许多元件，包括一个或多个热产生元件，用 122 表示。另外，笔记本电脑 120 可具有散热器件，如散热片 124。但由于空间限制，不总是能靠近热产生元件 122 排列散热片 124。

但是，在图 2b 中，热装置 10 位于笔记本电脑 120 中，以便覆盖热产生元件 122 和散热片 124 两者。因此，热现在可从热产生元件 122 流到散热片 124 散逸。此外，由于热装置 10 的较低面间热导率，热不能通过热装置 10 有效地流动，防止了热装置 10 屏蔽的环境的过热。如果使用较各向同性的材料如铜或铝，则这将是不可能的。

此外，由于热装置 10 的柔性特性，因此热装置 10 可遵循移动电话 130 内元件的外形，如图 2b 所示，这样就不需要非常多的附加空间。同样，较硬的材料如铜或铝将不能容易地做到这一点。

图 4 说明了热装置 10 在移动电话 130 中的定位以实现本发明设计的有利方面。如图 4 所示，移动电话 130 可在其外壳内具有许多元件，包括一个或多个热产生元件，用 132 表示。另外，移动电话 130 可具有散热器件，如散热片（未示出）。但由于空间限制，不总是能靠近热产生元件 122 排列散热片。

热装置 10 位于移动电话 130 中各种位置的任何一个处，以便覆盖热产生元件 122，和散热片 124（在存在时）。因此，热现在可从热产生元件 122 流到散热片 124 散逸。此外，由于热装置 10 的较低面间热导率，热不能通过热装置 10 有效地流动，防止了热装置 10 屏蔽的环

境的过热。如果使用较各向同性的材料如铜或铝，则这将是不可能的。

此外，热装置 10 可防止在移动电话 130 外壳 133 上形成热点，其对使用者而言是不舒适的，并还保护移动电话 130 的温度敏感元件（用 134 表示）不受热源 122 产生的热的影响。另外，热装置 10 可位于热源 122 和移动电话 130 的小键盘 135 之间，以保护小键盘 135 不受热源 122 产生的热的影响。实际上，热装置可层压有反射材料 136，如可在商业上从日本的 Toray Luminor 得到的材料，反射材料 136 位于热装置 10 和小键盘 135 之间，以提高小键盘 135 的反射率。

移动电话 130 中的一个热敏元件可为电池 126。通过布置热装置 10 以位于热产生元件 122 和电池 126 之间，热装置 10 可保护电池 126 不受元件 122 产生的热的影响，并跨过电池 126 的表面散发热，从而减少了电池 126 上可能具有有害影响的过热点。

如果需要，可向热装置 10 上施加保护涂层 20，如图 3 所示，以提高热装置 10 的易加工性和机械坚韧性，并防止石墨颗粒从热装置 10 上剥落或以其它方式分离的可能性。保护涂层 20 还有利地有效绝缘热装置 10，以避免在电子器件中夹杂导电材料（石墨）造成的电干扰。此外，具有较低热导率的保护涂层 20 的使用将增加热装置 10 的热屏蔽效应。

保护涂层 20 可包括任何合适的足以防止石墨材料剥落和/或电绝缘石墨的材料，如热塑性材料如聚乙烯、聚酯或聚酰亚胺。

可通过几种不同的方法制造其上具有保护涂层 20 的热装置 10。例如，一旦将柔性石墨片切至形成热装置 10 的大小和形状，就可将形成保护涂层 20 的材料涂敷到单独热装置 10 上形成围绕热装置 10 的保护薄片边界，如图 3 所示。为此，可通过熟练技术人员熟悉的各种涂敷方法施加保护涂层 20，如喷涂、辊涂和热层压。还可通过机械绘图（mechanical mapping）和层压施加保护涂层 20。

通常，对于大多数应用，涂敷方法将保护涂层 20 具有足够强度地粘着到热装置 10 上。但是，如果需要，或对于相对非粘着性保护涂层 20，如 Mylar®聚酯材料和 Kapton 聚酰亚胺材料（都可在商业上从 E.I. du Pont de Nemours and Company of Wilmington，Delaware 得到），可在热装置 10 和保护涂层 20 之间施加粘合剂层。合适的粘合剂为可帮助保护涂层 20 粘着到热装置 10 上的那些，如丙烯酸或乳胶粘合剂。

在另一实施方案中，同样如图 3 所示，可在热装置 10 和热源 100 之间插入提高热装置 10 的易加工性和机械坚韧性并有利于热源 100 和热装置 10 之间传热的材料。一种这样的材料为金属如铜或铝。还可使用其它热界面材料，如国际专利申请 PCT/US02/40238 中教导的那些。

因此，通过利用本发明，热屏蔽和热散布电子器件元件产生的热，以便散热和减少传递到邻近元件的热。这些功能用较传统的散热材料象铜或铝不能实现，由于它们的各向同性特性，因此它们确实几乎不能降低触觉温度或减少传递到邻近元件的热。可用于降低触觉温度和减少传递到邻近元件的热的绝热材料不能散热，并导致热源元件周围的热聚集。

本申请中提到的所有引用专利、专利申请和公布都被引入作为参考。

显然，这样被描述的本发明可按多种方式变化。这种变化不被认为是脱离本发明的精神和范围，并且对于本领域技术人员明显的所有这种改变都意欲包括在下面的权利要求的范围内。

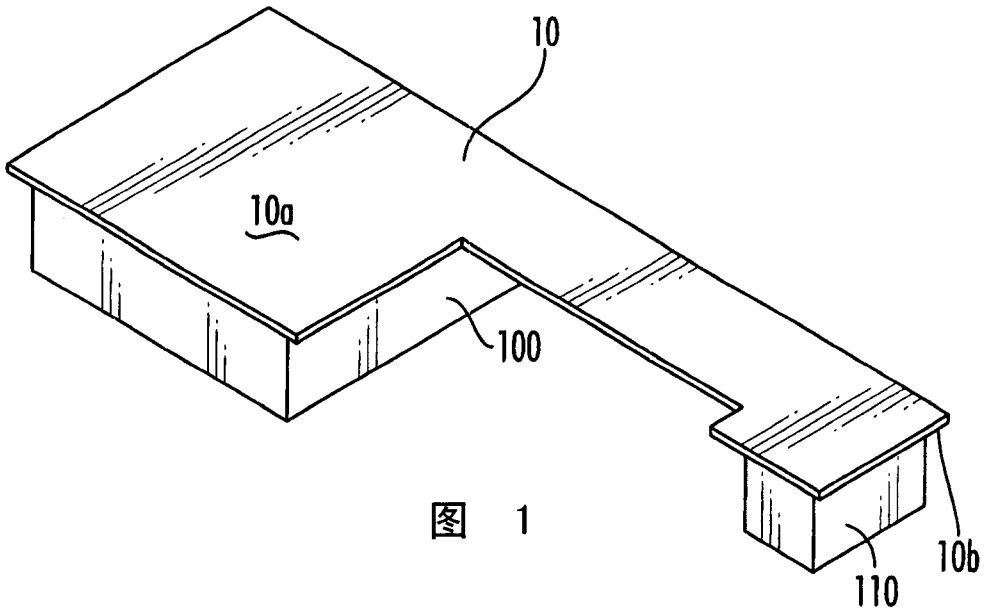

10
10a
100
110
10b

图 1

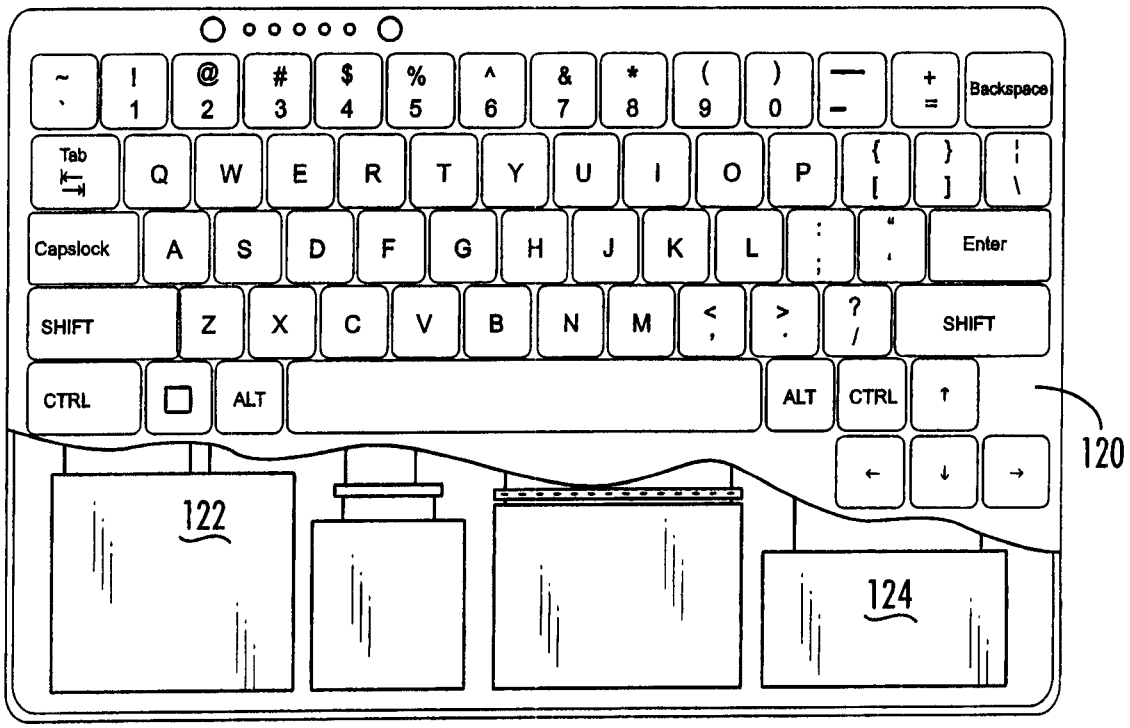

Backspace
Tab
Capslock
Enter
SHIFT
SHIFT
CTRL
ALT
ALT
CTRL
120
122
124

图 2A

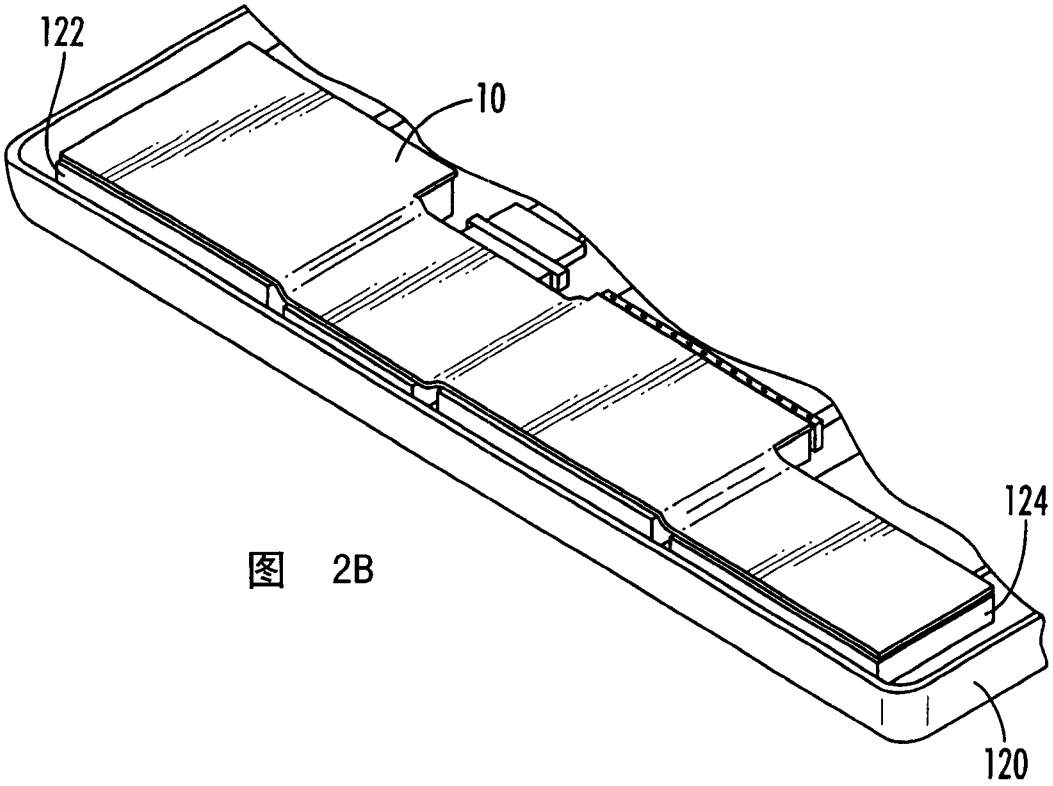


图 2B

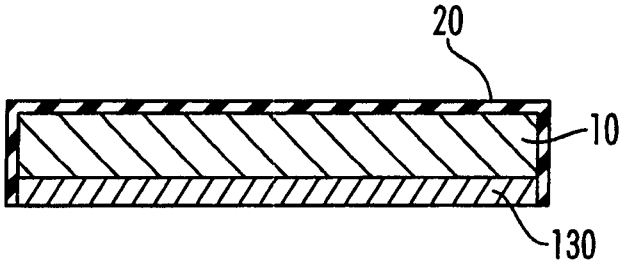


图 3

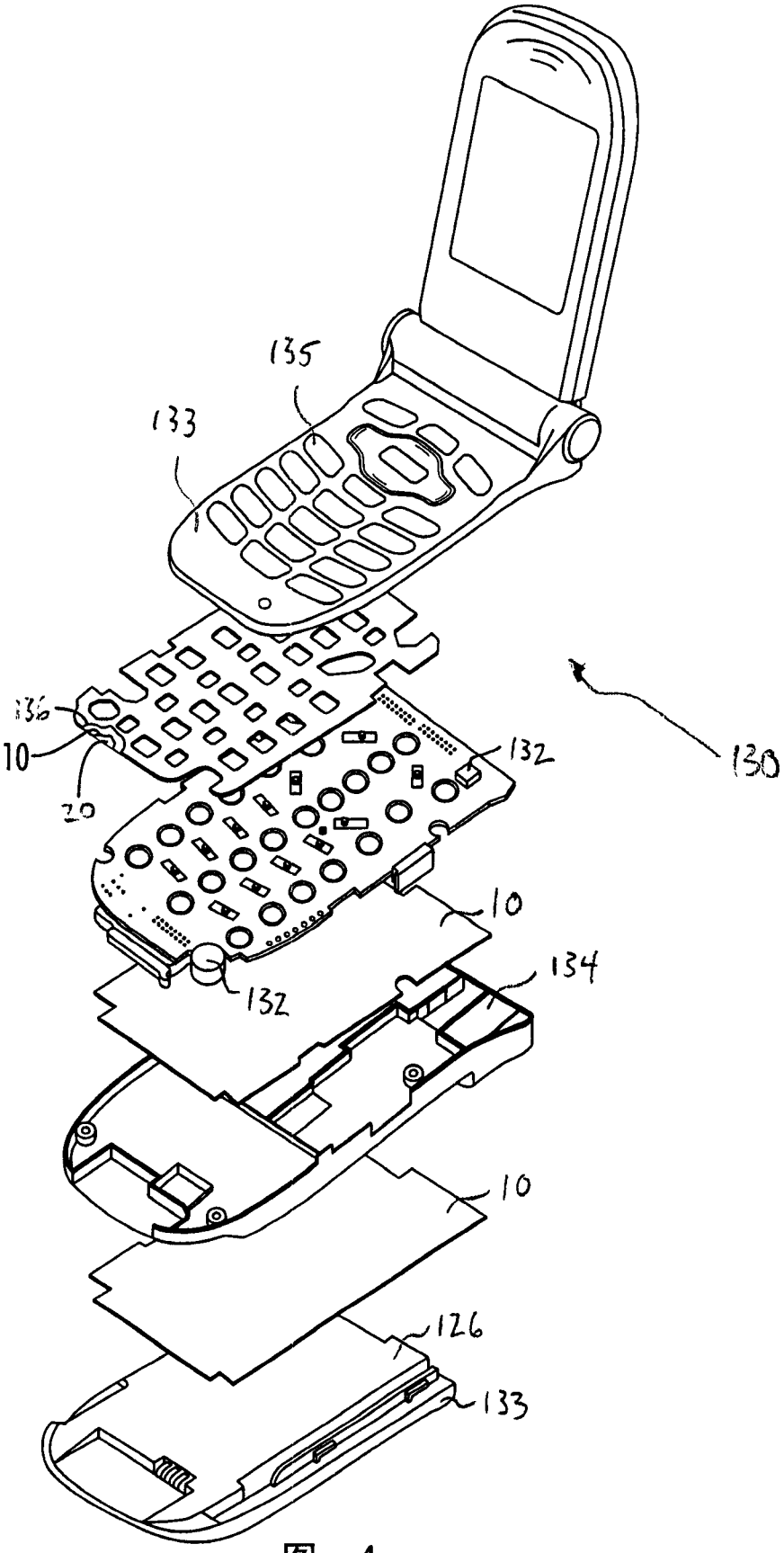


图 4