



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107409258 B

(45)授权公告日 2020.03.17

(21)申请号 201580054365.5

(22)申请日 2015.10.06

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107409258 A

(43)申请公布日 2017.11.28

(30)优先权数据
62/060,043 2014.10.06 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.04.06

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/CA2015/000527 2015.10.06

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/054723 EN 2016.04.14

(73)专利权人 奥拉石墨烯声学股份有限公司
地址 加拿大蒙特利尔

(72)发明人 P·加斯克尔 R-E·加斯克尔
T·斯科皮克 J·W·洪

(74)专利代理机构 余姚德盛专利代理事务所
(普通合伙) 33239

代理人 郑洪成

(51)Int.Cl.
H04R 7/14(2006.01)
H01B 1/04(2006.01)
H04R 9/06(2006.01)
H04R 9/08(2006.01)

(56)对比文件
WO 2013035900 A1,2013.03.14,
CN 104053100 A,2014.09.17,
CN 104053100 A,2014.09.17,
US 2014247954 A1,2014.09.04,
WO 2011142637 A2,2011.11.17,
US 2014205763 A1,2014.07.24,
WO 2013049794 A1,2013.04.04,

审查员 王超群

权利要求书1页 说明书10页 附图7页

(54)发明名称

基于石墨烯氧化物的声换能器形成方法

(57)摘要

在声换能器隔膜中使用的材料需要非常具体的品质,在任何实际系统中都需要进行许多权衡。石墨烯和石墨烯相关材料是新发现的一类材料,具有一些特殊的性质,为许多声学转导系统的性能提供了重要的贡献的潜能。因此,本发明人已经建立了基于石墨烯氧化物的换能器,作为使用低成本制造和加工技术的带式麦克风和膜片扩音器的基础。



800



860



850

1. 一种形成声换能器的方法,包括:
从溶液沉积含氧化石墨烯的材料以形成氧化石墨烯纸的层状纳米结构;以及
组装至少一部分层状纳米结构氧化石墨烯纸作为声换能器的隔膜。
2. 根据权利要求1所述的方法,还包括热处理所述氧化石墨烯纸以及以下至少一个:
对经热处理的氧化石墨烯纸的预定部分进行金属化;以及
卷曲经热处理的氧化石墨烯纸以产生预定轮廓。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中
所述声换能器是基于磁感应的麦克风。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中
所述声换能器是膜片扩音器。
5. 根据权利要求1所述的方法,还包括
通过机械变形对沉积的氧化石墨烯纸进行成形。
6. 根据权利要求2所述的方法,其中所述热处理包括调节氧化石墨烯纸的电特性。
7. 根据权利要求1所述的方法,还包括在基于磁感应的扩音器中使用声换能器。

基于石墨烯氧化物的声换能器形成方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 该专利申请还要求2014年10月6日提交的题为“基于石墨烯氧化物的声换能器方法和装置”的美国临时专利申请62/060,043的权益,其全部内容通过引用方式并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及声换能器,更具体地涉及基于石墨烯氧化物的声换能器。

背景技术

[0004] 麦克风也称为mic或麦克(mike),是将介质(通常为空气)内的声音转换为电信号的声电换能器或传感器。麦克风被用于许多应用中,例如电话、游戏机、助听器、公共广播系统、电影和视频制作、现场和记录音频工程、双向无线电、无线电和电视广播,以及用于记录语音、语音识别、IP语音(VoIP)的计算机,以及用于非声学目的,如超声波检查或爆震传感器。

[0005] 大多数麦克风当前使用电磁感应(动态麦克风)、电容变化(电容式麦克风)或压电(压电式麦克风)来从气压变化产生电信号。在可以利用音频功率放大器放大信号以便使用和/或记录之前,麦克风也必须通常与前置放大器结合使用。

[0006] 动态麦克风通过电磁感应工作,并且是稳健的,相对便宜并且耐潮湿。这一点,加上在反馈之前的潜在高增益,使其成为在舞台上使用的理想选择。目前最常见的动态麦克风是利用位于永磁体的磁场中的小型可移动感应线圈的移动线圈式麦克风,其连接到膜片。当膜片在声学刺激下振动时,线圈在磁场中移动,通过电磁感应产生线圈中的变化的电流。单个动态隔膜不会对所有音频频率都线性响应,因此一些动态麦克风对于音频频谱的不同部分采用多个隔膜,然后组合所得到的信号。难以正确组合多个信号,并且这样做的设计往往是昂贵的,而一些其他设计更具体地针对音频频谱的隔离部分。

[0007] 带式麦克风利用悬挂在磁场中的薄的、通常波纹状的金属带。带与麦克风的输出电连接,其在磁场内的振动产生电信号。带式麦克风类似于动圈式麦克风,它们都通过磁感应产生声音。然而,基本的带式麦克风以双向模式检测声音,因为对声音前后打开的带响应压力梯度而不是声压。

[0008] 带式麦克风曾经是精致的,昂贵的,但是现代的材料已经使某些现今的带式麦克风非常耐用,并且适合于一度限制的工作室环境之外的应用。带式麦克风因其捕获高频细节的能力而备受赞誉,与电容式麦克风相比极其受欢迎,电容式麦克风在频谱高端通常听起来有主观地“积极”或“脆弱”。由于双向拾音模式,带式麦克风通常成对使用以产生Blumlein Pair 记录阵列。除了标准的双向拾音模式之外,带式麦克风还可以通过将带的不同部分包围在声学捕捉器或挡板中来配置,例如允许心形、超心形、全向和可变极性图案,但是这些配置更不常见。

[0009] 扩音器也称为扬声器(speaker)或喇叭(loud-speaker),响应于电信号输入而产生声音。今天使用的最常见的扬声器是以与动态麦克风相同的基本原理操作的动态扬声

器,但是相反地,是为了从电信号产生声音。当通过音圈施加交流电音频信号输入时,线圈悬挂在永磁体的磁极之间的圆形间隙中,由于法拉第感应定律,线圈被迫快速地前后移动,导致连接到线圈的纸锥前后移动,推动空气产生声波。

[0010] 为了充分再现宽范围的频率,许多扩音器系统使用多于一个扩音器,特别是为了较高的声压级或最大精度。单个扩音器用于再现不同的频率范围。这些扩音器通常被称为低音炮(对于非常低的频率);低音扬声器(低频);中档扬声器(中频);高频扬声器(高频);并且有时是超高频扬声器,针对最高可听频率进行优化。

[0011] 与麦克风一样,使用悬挂在磁场中的薄金属膜带的带式扬声器由于带的质量低而提供了非常好的高频响应,并且因此倾向于在高频扬声器和超高频扬声器中使用。带的扩展,虽然严格讲不是真正的带式扬声器,但是在平面膜片上采用印刷或嵌入式导体的平面磁性扬声器,其中在线圈内流动的电流与磁场相互作用,如果适当设计,则可产生隔膜移动而不会弯曲或起皱,其中经受驱动力的大百分比的隔膜表面减少了线圈驱动的平面膜片中的共振问题。

[0012] 随着便携式多媒体播放器、便携式游戏系统、智能手机等,扩音器和麦克风的市场在过去十年中大幅度扩大,来自住宅应用等的量大幅减少。2013年,全球视听耳机市场估计约为80亿美元,售出近3亿套。在这种带麦克风的耳机中,新兴趋势占全球出货量的近20%,预计在2017年将增长到40%。同时在便携式应用中,低成本耳机(如入耳式耳塞)相对于传统的头戴式耳机和耳罩使耳机一直在失去很大的市场份额,主要由于 Beats™, SkullCandy™等公司的营销和品牌推广。由于这种优质的视听(AV)设备现在占据市场,其中在历史上AV设备仅仅是必需的配件。

[0013] 因此,将目前主要在记录工作室中存在的带式麦克风可实现的技术性能用于更广泛的全球AV设备市场将是有益的。类似地,将带式和/或平面扩音器设计用于该更广泛的全球AV设备市场将是有益的。新材料的建立将进一步有利于提高带式麦克风和扩音器的机械强度,并降低这种麦克风和扩音器的材料和实施成本。

[0014] 结合附图阅读本发明的具体实施方案的以下描述,本发明的其它方面和特征对于本领域普通技术人员将变得显而易见。

[0015] 发明概述

[0016] 本发明的目的在于解决与声换能器有关的现有技术中的局限性,更具体地涉及基于石墨烯氧化物的声换能器。

[0017] 根据本发明的实施方案,提供了一种形成声换能器的方法,包括:从溶液沉积和处理含石墨烯材料以形成含石墨烯膜;以及

[0018] 热处理所述含石墨烯膜以调节其电特性。

[0019] 根据本发明的实施方案,提供了一种形成声换能器的方法,包括:使用硅基MEMS制造工艺来制造MEMS声换能器的第一预定部分;以及通过沉积和处理含石墨烯材料来制造MEMS声换能器的第二预定部分。

[0020] 根据本发明的实施方案,提供了包括至少含石墨烯材料的声换能器元件。

[0021] 在结合附图阅读本发明的具体实施方案的以下描述之后,本发明的其它方面和特征对于本领域普通技术人员将变得显而易见。

附图说明

[0022] 现在将仅通过举例的方式参考附图来描述本发明的实施方案,其中:

[0023] 图1描绘了描绘氧化石墨烯纸的层状纳米结构以及根据本发明的实施方案制备的其热还原后的结构的扫描电子显微图像和光学显微图像;

[0024] 图2示意性地描绘了根据本发明的实施方案的氧化石墨烯带的制备;

[0025] 图3描绘根据本发明的实施方案制造和使用的铝涂覆的氧化石墨烯带;

[0026] 图4示出了用于测量根据本发明的实施方案制造的带的材料的强度和弹性模量的机械测试装置;

[0027] 图5描绘了根据本发明的实施方案的氧化石墨烯带和氧化铝涂覆的氧化石墨烯带的应力应变曲线;

[0028] 图6描绘了安装有根据本发明的实施方案的卷曲的、铝涂覆的还原型氧化石墨烯带的带式麦克风马达的图像;

[0029] 图7描绘根据本发明的实施方案的氧化石墨烯带的灵敏度对频率的曲线图;

[0030] 图8描绘了根据本发明的实施方案的用于耳机的示例性的扩音器;

[0031] 图9A和9B分别描述了将平面GO膜片扩音器与现有技术的平面和成形的聚酯薄膜膜片相比较的实验结果;以及

[0032] 图9C描绘了比较平面GO膜片扩音器与现有技术的平面和成形的聚酯薄膜膜片的实验结果。

[0033] 发明详述

[0034] 本发明涉及声换能器,更具体地涉及基于石墨烯氧化物的声换能器。

[0035] 接下来的描述仅提供了示例性实施方案,并不意图限制本公开的范围、适用性或配置。相反,随后对示例性实施方案的描述将为本领域技术人员提供实现示例性实施方案的启用描述。应当理解,在不脱离如所附权利要求中阐述的精神和范围的情况下,可以对元件的功能和布置进行各种改变。

[0036] 本文和整个本公开中使用的“便携式电子设备”(PED)是指用于需要电池或其他独立形式的用于供电的能量的通信和其他应用的无线设备。这包括诸如蜂窝电话、智能电话、个人数字助理(PDA)、便携式计算机、寻呼机、便携式多媒体播放器、便携式游戏控制台、膝上型计算机、平板电脑和电子阅读器的设备,但不限于此。

[0037] 本文和整个本公开中使用的“固定电子设备”(FED)是指用于需要连接到固定接口以获得电力的通信和其他应用的无线和/或有线设备。这包括但不限于膝上型计算机、个人计算机、计算机服务器、报亭、游戏控制台、数字机顶盒、模拟机顶盒、启用互联网的设备、启用互联网电视和多媒体播放器。

[0038] 如本文和整个本公开中所使用的“声换能器”是指组件、设备或系统内的将电信号转换成在介质内传播的声信号和/或将在介质中传播的声信号转换为电信号的组件、设备或元件。这样的声换能器可以包括但不限于构成PED、FED、穿戴式装置以及诸如耳机的其它装置的一部分的麦克风和扩音器。

[0039] 如本文所使用的“用户”可以指但不限于个体或一组个体,其生物计量数据可以被但不限于在用户本地或远程监测、获取、存储、传输、处理和分析,其中它们通过仪表板、网络服务、网站、软件插件、软件应用、图形用户界面与服务提供商、第三方提供商、企业、社交

网络、社交媒体等的接合来获取例如电子内容。这包括但不限于个人、组织和/或企业的雇员、社区组织的成员、慈善组织的成员、男性、妇女、儿童、青少年和动物。在最广泛的意义上,用户可以进一步包括但不限于软件系统、机械系统、机器人系统、android系统等,其可以通过结合声换能器来表征。

[0040] “可穿戴式装置”或“可穿戴式传感器”涉及由用户佩戴的微型电子设备、电子设备、电子组件和电子换能器,包括在衣服之下,衣服内部,衣服之中或衣服之上的那些,并且是包括“可穿戴式电脑”的更广泛的一般类可穿戴技术的一部分,其中,相反,它们针对一般或专用信息技术和媒体开发。这种可穿戴式装置和/或可穿戴式传感器和/或换能器可以包括但不限于智能手机、智能手表、电子纺织品、智能衬衫、活动追踪器、智能眼镜、智能头盔、传感器、导航系统、报警系统和医疗检测与诊断装置。

[0041] 1. 石墨烯

[0042] 石墨烯,排列成六方晶格的单个碳原子层,首先被A.Geim和 K.Novoselov在2004年隔离。发现这种稳定的2D材料导致了对其电性能的研究;与其他碳晶体结构即金刚石和石墨(分别为绝缘体和导体)不同,石墨烯的电特性可以用电场来调节。这种在硅中发现的特性构成了我们现代技术时代的重要组成部分的基础,这使得使用石墨烯的更快,更便宜和更高效的电子产品成为可能,并且对石墨烯和相关材料的基本性能进行了大量研究。石墨烯的机械特性测量表明,石墨烯的固有强度为130,000MPa,使其成为所测得的最强的材料,比最强的钢强25倍以上。杨氏模量,刚度的量度据报道是1TPa。由于其刚度和低密度,石墨烯中的声速为约 20,000m/s,是已知材料中最快的。

[0043] 1.1 石墨烯材料

[0044] 石墨烯材料的高强度和低质量使得它们适合于克服在带式换能器中使用的铝带所呈现的一些问题,并且也可用于其它换能器隔膜。Zhou显示使用具有出色的音频性能的35层,3.5mm直径石墨烯膜演示了入耳式静音扬声器。虽然该实施例显示了纯石墨烯隔膜可获得的性能,但是生产方法需要高温化学气相沉积技术和牺牲高纯度镍膜,这可能不能证明成本有效,特别是在考虑非常大量的消费应用时。

[0045] 在本发明的实施方案中,在保持纯石墨烯的优点的同时,提供了用于从制备成本较低的允许更大尺寸和复杂形式的前体材料制备大规模隔膜的其它方法。与根据本发明的实施方案的这些制造方法一起使用的最简单的前体是石墨烯氧化物(GO),其是氧化形式的石墨烯,其含有至多按重量为40%的氧。GO可以通过剥离和氧化小的石墨烯薄片来生产,小的石墨烯薄片是使用强酸和超声搅拌从大块石墨制造的,通常尺寸为10至20 μm 。附着在薄片表面上的氧基赋予表面电荷,这使得容易在如水的极性溶剂中分散,但使GO成为绝缘体,典型的电阻率为约 $10\text{M}\Omega \cdot \text{m}$ 数量级的方形GO膜。然而,由于面内共价碳键,GO确实保留了六方石墨烯晶格的大部分高强度,但是GO的单个薄片的机械性能与纯石墨烯相比,在强度方面不是很高,因为由于氧化导致的缺陷减少材料中共价碳键的数量。

[0046] GO具有自组装成称为GO纸的层状膜的显著能力,参见Dikin等人在“Preparation and Characterization of Graphene Oxide Paper”(Nature 448, pp.457)中。GO纸提供了灵活耐用的材料,其物理尺寸和厚度可以轻松变化。参照图1,在第一图像100中,示出了用扫描电子显微镜拍摄的显微照片中的GO纸的层状结构。GO纸的机械强度来自于GO薄片本身的机械特性和层叠薄片之间的层间氢键合的组合。GO纸的特性可以通过使用不同的分子

将片材“胶合”在一起，例如聚(乙烯醇)来进一步调节。用于形成G0纸片材的技术是从通过真空过滤到无机过滤器或通过合适的基底上沉积和被动蒸发而来自G0水悬浮液。

[0047] 由于材料的高氧含量，G0纸是高度绝缘的，因此可以通过称为还原的方法除去氧。在生产还原的G0 (rG0) 纸的技术中，最简单的是通过将 G0纸暴露在高温下来进行热还原。例如，在270°C以上，除去大部分的氧。图1中的第二图像150示出了rG0纸膜的横截面的显微照片。在惰性气氛中加热至较高温度，进一步除去氧。可替代地，例如，通过强还原剂如肼或氢碘酸的化学还原可以产生低含氧量还原的G0膜。rG0膜的电阻取决于还原方法，但是rG0膜的电阻率可以低至 $30\mu\Omega \cdot m$ 。

[0048] 1.2. 带式换能器应用

[0049] 为了测试作为声换能器材料的G0和rG0纸膜，本发明人使用带式麦克风作为最佳测试平台，其中高强度和低质量的益处是明显的。带式麦克风是当今仍在使用的最古老的音频技术之一，并且是优雅简单的系统，其中轻质的导电带悬挂在磁场中，使得带由于来自声波的压力梯度而在磁场内的移动引起电流。该系统的速度以及因此高频响应由带的重量进行质量控制。由于带本身具有低电阻，带式麦克风的输出阻抗通常由在麦克风的输出处的升压变压器上反映的带的电阻决定。

[0050] 对于要在带式换能器中成功使用的材料，其必须具有非常低的质量和非常高的导电性。因此，带历来是由高纯度铝构成的，即使是低密度的铝 ($2.7g/cm^2$)，带仍然必须非常薄，从而导致机械完整性的问题。铝的强度相对较高，60 MPa的极限强度，但在机械强度和重量之间存在折衷，因此实际上铝带非常脆弱，必须小心处理和安装。因此，历史上，带式麦克风的应用受到限制，这是因为这些换能器的大多数型号中使用的非常薄的铝的这种脆弱性。

[0051] 除了断裂的问题之外，铝的延展性高，并且在存在高声压级的情况下可能发生塑性变形。带的变形导致带组件的谐振频率的永久变化和铝材料的弱化。因此，损坏的带需要更换或重新调整，并且这种常规维护可以显著增加带式麦克风的所有权成本。因此，本发明人已经确定了石墨烯材料的高强度和低质量，例如，G0纸和rG0纸，使它们适合针对通常用于带式换能器的铝的材料克服这些缺点。

[0052] 2. 氧化石墨烯带的设计和生

[0053] 在本发明的G0纸带式声换能器的实施方案的以下描述中，原型带材被形成成为使得它们的尺寸和厚度尽可能地保持与商业铝带相似，因此可以根据质量和机械性能来判断材料。第一种材料是铝涂层的G0带。添加非常薄的铝涂层以使绝缘的G0导电，同时不显著增加质量。第二种材料是热还原的rG0带，其两面加入薄的铝涂层以改善导电性。

[0054] 2.1G0纸合成

[0055] G0和rG0纸膜的合成开始于单层G0薄片在水中的悬浮液。图2中描述了在这里报告的带中采用的简单蒸发生产方法的步骤。因此：

[0056] • 步骤210-在水中制备G0薄片悬浮液；

[0057] • 步骤220-用G0悬浮液涂覆聚合物基材并放置干燥以干燥膜，其中水蒸发并且G0薄片自组装成层状结构；

[0058] • 步骤230-从聚合物基材上小心地剥离G0膜；

[0059] • 步骤240-G0膜切成条状；

[0060] • 步骤250-(任选) 将G0带放入280℃的烤箱中,以生产rG0 带;和

[0061] • 步骤260-G0(或rG0) 带被卷曲。

[0062] 成品G0膜的厚度可以通过沉积的G0的量来控制。由于带的导电率是带式换能器灵敏度的重要因素,因此为了使G0带导电并提高rG0带的导电率,通过电子束蒸发在每个带上沉积100nm的铝。虽然其他方法可以用于铝沉积,包括更常见的等离子体溅射,但是蒸发是相对温和的过程,并且可以将厚度控制到更高的精度。任选地,可以沉积其它高导电率材料,包括例如其它金属如金或银。然而,对于这些铝的实验,在质量和导电率之间进行折中选择。将带以波纹形式压制数小时以产生卷曲。实验中使用的卷曲带的照片如图3所示。

[0063] 3. 实验结果

[0064] 对G0和rG0带的物理、机械和声学特性进行比较测量,并与现有技术的传统铝带对比。每个带还被用在麦克风应用中,并且通过用电流驱动系统,还演示了功能扬声器。三种带类型在强度、塑性和导电率方面都显示出显著差异。输出电平差异也很大,但是不同带的相对频率响应是一致的。

[0065] 3.1. 物理性质

[0066] 将比较的三个带的物理性质,即现有技术的铝和根据本发明的实施方案的G0/rG0带总结在表1中。rG0带是最轻的材料,重量为0.74mg,密度最低(1.25g/cm³),厚度与铝带相当,3μm。G0带的厚度为5μm,并且更重(1.81mg),并且具有与铝带相当的密度(2.2g/cm³)。带的电阻是最显著的差异。测量G0带的电阻率为15.5μΩ·m,明显高于纯铝带0.054μΩ·m。然而,对于每侧的rG0带,沉积了100nm的铝,使得样品的电阻率降至1.75μΩ·m。

	铝	还原的石墨烯氧化物	石墨烯氧化物
[0067] 厚度 (μm)	2.5	3.0	5.0
重量 (mg)	1.10	0.74	1.81
密度 (g/cm ³)	2.4	1.25	2.2
铝厚度 (nm)	2500	200	100
电阻 (Ω)	0.3	8	41
电阻率 (μΩ·m)	0.054	1.750	15.500

[0068] 表1:测试的带的测得的材料性质

[0069] 3.2机械测试

[0070] 拉伸强度测试允许确定拉伸和断裂薄带所需的力以及样品的弹性。从这些测试可以确定材料的强度以及杨氏模量、应变曲线的斜率和材料的刚度的量度。使用图4所示的设置,以3.5%的伸长率测量了以易于蒸发的方法生产的G0的强度为130MPa,如图5明显可见。来自商业的带式麦克风的一件2.5μm纯铝带也利用该设置来测量。图5中的曲线图显示了铝和G0样品以及rG0样品的应力应变曲线。铝样品具有非常窄的弹性伸长区域(区域I),然后由于材料的延展性进入塑性变形的延伸区域(区域II)。机械试验表明,G0材料比铝更坚固,能够显著地处置更大的力而不变形且随后失谐。rG0样品比其他材料弱得多,强度为20MPa,但在断裂之前不变形。

[0071] 3.3. 麦克风测量

[0072] 如图6所示,将带安装在两个30mm钕棒磁体之间具有5mm间隙的组件中。每个带的悬挂部分的长度为36mm。通过用低频AC电流驱动带并测量其上的电位的增加来测试谐振频率。对于所有带,共振频率在20Hz 以下。在测试之前,将线网防护罩放置在电机组件的两个面上。

[0073] 测试带的100Hz-20kHz的测量灵敏度(第24个八度移动平均)如图7 所示。由于所使用的设置100Hz以下的数据是不可靠的且从绘图结果中去除。所有带的相对频率响应大体上相同,如图7所示,并且可能由变压器频率响应主导。铝带的中带灵敏度约为2mV/Pa。rGO带具有大约1mV/Pa 的可比但略微降低的灵敏度。在大约0.1mV/Pa下,G0带的灵敏度远远低于其他两种的灵敏度。这可能是由于带的高电阻而导致的。本发明人从迄今为止的测量和结果以及公开的石墨烯电导率数据中可以看出,材料的优化应该产生比纯铝带更高的灵敏度、同时保持增强的机械特性的基于石墨烯氧化物的带。

[0074] 4. 膜片扩音器

[0075] 与带式麦克风一样,膜片扬声器需要低惯量、响应速度快而具有良好的频率响应的膜片。这再次有利于总质量低的膜片。诸如声学瞬态的宽带特征的人类感知需要膜片的宽频响应,这进而需要轻质的、刚性的、阻尼结构。同时在膜片内,声音产生的质量由于通过膜片本身行进的静止声波产生的膜片内的机械共振所引起的称为“扬声器断裂”的现象而降低。这些可以通过增加机械共振的频率来抑制,这有利于具有提高的声速的膜片材料。

[0076] 考虑上述因素的品质因数(FOM)由等式(1)给出,其是材料内的声速除以材料的密度之比。由于材料中的声速由公式(2)给出,所以将这些结果合并得到等式(3),其中 v_s 是声速, E 是杨氏模量, ρ 是材料的质量密度。

$$[0077] \quad FOM = (v_s / \rho) \quad (1)$$

$$[0078] \quad v_s = \left(\frac{E}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

$$[0079] \quad FOM = \left(\frac{E}{\rho^3} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (3)$$

[0080] 参考表2列出了一系列常用材料材料性质以及这些常用材料的所得 FOM。基于这些,铍具有迄今为止最高的FOM,CVD金刚石第二。基于石墨的材料特性,石墨膜片的FOM=6.5-9.5 • m⁴/kgs,其中石墨烯氧化物的FOM预期是类似的,产生扩音器膜片,而没有“扬声器断裂”,而同样有低的总质量。

[0081] 参考图8,分别描述了通过“卷曲”rGO膜而形成的rGO膜片的第一和第二光学显微照片800和850,从而根据示意图860所示的设计产生成形膜片。这种成形可以例如有利于实现扩音器,例如较大膜片对于高功率输出具有窄辐射图案的高频扩音器。“卷曲”可以通过许多方式实现,包括但不限于使用固体模具,在模具之间放置rGO材料并施加压力,在卷曲过程之前或期间施加高湿度条件、水蒸汽或蒸汽来协助卷曲,利用柔性模具应用机械压力,或其他具有相似效果的手段。

性质	铍	氧化铍	铝	氧化铝	CVD 金刚石
[0082] 密度 (kg/m ³)	1,840	2,850	2,700	3,960	3,515
杨氏模量 (x10 ⁹)	303	350	68	370	1050
声速 (m/s)	12,830	11,000	5,020	9,700	17,300
拉伸强度 (x10 ⁶ Pa)	240	220	90	300	750
泊松比	0.07-0.18	0.26	0.33	0.22	0.10
热导率 (W/m/K)	216	285	210	30	1,800
[0083] 电导率 (x10 ⁷ 1/Ωm)	2.3	~0	3.7	~0	~0
品质因数 (m ⁴ /kg/s)	6.97	3.86	1.86	2.45	4.92

[0084] 表2: 声换能器的常用材料特性和品质因数

[0085] 现在参考图9A至图9B, 分别示出了与现有技术的基于聚酯薄膜的扩音器和平面聚酯薄膜扩音器相比, 平面GO膜片的频率响应。相比之下, 扩音器的理想频率响应将是在大约20Hz至10kHz之间具有平坦频率响应的通带。现在参考图9C, 与GO膜片相比, 呈现了现有技术的纸和聚酯薄膜扩音器的谐波失真。这些测量通过将膜片扩音器组装到耳机中并通过在耳道内利用具有高灵敏度麦克风的测试虚拟头来测量其性能而获得。

[0086] 总的来说, 由于整体较低的失真水平以及较平坦的频率响应和较高的 SPL, GO膜片与聚酯薄膜膜片相比能够产生更好的声音质量。这是因为在这些初始GO膜片中, 与聚酯薄膜膜片相比, 其低频性能已经降低, 其谐波失真得到改善, 从而产生更好的声音产生。然而, 与现有技术的成形标准聚酯薄膜膜片相比, GO膜片的性能不好, 并受到成形聚酯薄膜膜片的较低失真冲击。然而, 如通过平坦的聚酯薄膜膜片与成形的聚酯薄膜膜片的比较可见, 预期将GO膜模制成具有灰尘锥体和凹槽的图8所示的声学成形膜片将降低失真。

[0087] 5. 评论

[0088] 从以上描述的结果可以看出, 对于较轻的超级麦克风带, 具有减小的塑性变形的更强的带是根据本发明的石墨烯材料相对于纯铝带的主要优点。涂覆GO和rGO的带的有效密度低于铝的密度。rGO带的质量比铝带减少了33%。虽然GO带比铝带多66%, 测试的GO带的厚度是铝带的两倍。

[0089] 因此, 可以通过石墨烯氧化物的适当优化来产生更薄的样品。GO的机械强度表明, 它可以很容易地支撑尺寸为铝一半那样薄、比铝轻一半且仍然更坚固的带。也可以通过用聚合物粘合剂设计层间粘合的性质来提高强度。

[0090] 沉积在GO表面上的100nm铝的异常电阻可能是由于沉积的铝分层导致的, 可能在铝层中产生裂纹和不连续性。如果没有纠正措施, GO上铝层的分层可能会使得难以多次安装带。然而, 显而易见的是, 替代制造技术、工艺流程、金属化等可以允许改善具有金属化的GO/rGO膜的机械/ 电学特性, 包括但不限于金属化形成后带分离和/或成形到所需的轮廓。

[0091] rGO带的机械强度低于其它材料的机械强度。预期对所使用的还原方案的调整可以产生更强的rGO膜, 其屈服强度超过GO并具有较低的电阻率。更强、更导电的rGO膜将需要

将更少的铝质量添加到已经较低质量的 rGO带中。

[0092] 对于rGO和GO,麦克风的灵敏度由带的电阻控制。对带的设计、氧化石墨烯膜的形成、石墨烯氧化物的还原等的修改将降低电阻。还可以看出,形成GO和rGO膜的其它方面可能产生较低电阻的带和/或膜片。

[0093] 显而易见的是,根据本发明的实施方案的带式麦克风和膜片扩音器还可以实现以较高频率工作的麦克风和/或扩音器,例如,高于典型的20kHz 人类听觉范围,在低频超声区域内的30kHz,80kHz,100kHz及以上。这样的麦克风和扩音器可以用于包括但不限于非接触传感器、运动传感器、流量测量、非破坏性测试、超声波测距、超声波识别、人类医学、兽医学、生物医学应用、材料加工和声化学。

[0094] 对于本领域技术人员显而易见的是,根据本发明的实施方案的带式麦克风和膜片扩音器可以在宽范围的电子设备中使用,包括例如PED、FED 和可穿戴式设备。

[0095] 对于本领域技术人员显而易见的是,可以采用其他处理和制造技术来形成根据本发明的实施方案的声换能器元件,例如,化学还原以及压力和温度降低。

[0096] 本领域技术人员将进一步明白,任选地,其它含有石墨烯的化合物可以用作其它方法和还原技术的前体,以产生富含石墨烯的膜。类似地,对于本领域技术人员显而易见的是,石墨烯可以任选地直接利用,例如通过加载聚合物基质的石墨烯。这样的聚合物基质可以例如包括环氧树脂,得到增强的GO膜,增加的杨氏模量和降低的质量密度。

[0097] 对于本领域技术人员显而易见的是,在形成带状隔膜时,可以将GO 和/或rGO膜和/或其它基于石墨烯的膜与其它材料结合使用。

[0098] 对于本领域技术人员显而易见的是,根据本发明的实施方案,任选地,带和/或膜片形式的rGO膜可以形成微机电系统的一部分,其中GO膜的低温沉积和处理形成rGO氧化物允许它们与可与CMOS硅电路兼容的 MEMS结构的处理兼容,以允许MEMS结构的后CMOS制造,其中硅或其他材料MEMS悬臂被基于rGO的膜替代。任选地,这样的MEMS器件可以利用rGO与诸如薄碳化硅(SiC)、氮化硅或氧化硅结构层的材料的组合。可以在MEMS制造序列期间沉积rGO膜,并且例如在随后的中间处理步骤期间或通过MEMS的最终释放处理步骤进行图案化。

[0099] 对于本领域技术人员显而易见的是,任选地,石墨烯膜可以通过包括例如碳纳米管、多壁碳纳米管和其它富勒烯的其它导电元件的分散来增强。

[0100] 对于本领域技术人员显而易见的是,任选地,GO和/或rGO带和/或膜片可以横向卷曲,可以纵向卷曲,或者可以在第一预定区域中纵向地卷曲并且可以在第二预定区域横向卷曲,参见例如Akino等人的题为“Ribbon Microphone和Ribbon Microphone Unit”的美国专利8,275,157。显而易见的是,对于带和/或膜片可以采用更复杂的卷曲图案。显然,任选地,每单位长度的卷曲数量和/或卷曲的高度可以在带和/或膜片的预定区域内变化。进一步明显的是,带和膜片换能器元件可以通过机械变形过程例如卷曲而同时形成在含石墨烯的膜内。

[0101] 对于本领域技术人员显而易见的是,任选地,GO和/或rGO带和/或膜片可以根据几何形状,例如,矩形、正方形、圆形、多边形来成形,或者可选地,其可以不规则地成形。任选地,可以根据期望的频率响应来确定设计,或者抑制谐振或将谐振偏移到期望的无谐振操作的外部区域。

[0102] 对于本领域技术人员显而易见的是,任选地,GO和/或rGO带可以安装在固定安装

件或可调安装件内,参见例如Akino等人的题为“丝带麦克风和丝带麦克风单元”的美国专利8,275,156以及本领域已知的其他技术。

[0103] 因此,对于本领域技术人员显而易见的是,本发明的实施方案提供了形成通过沉积和处理含石墨烯材料形成的声换能器的元件形成部的方法。任选地,含有石墨烯的材料沉积和加工可以通过基于溶液的工艺来形成初始含石墨烯的膜,然后对其进行热处理以产生含石墨烯的膜,并且可以采用热处理来调节其电特性。

[0104] 对于本领域技术人员显而易见的是,本发明的实施方案提供用于在基于磁感应的扩音器内使用的声换能器,其中换能器由包括沉积和处理含石墨烯的材料的工艺来形成。

[0105] 根据本发明的实施方案,提供了一种同时形成带和膜片声换能器元件的方法,包括形成含石墨烯的膜并使含有石墨烯的膜经受预定的机械变形过程。

[0106] 对于本领域技术人员显而易见的是,本发明的实施方案提供了声换能器,其中换能器由包括沉积和处理含石墨烯材料的工艺形成,并且可以同时制造该带和膜片声换能器元件。

[0107] 对于本领域技术人员显而易见的是,本发明的实施方案提供了装置和提供装置的方法,结合GO膜作为使用MEMS元件的声换能器的部分。因此,可以使用基于硅的MEMS制造工艺来制造MEMS声换能器的第一预定部分,同时通过从溶液沉积和处理含石墨烯材料形成含石墨烯的膜、然后热处理含石墨烯膜以调节其电特性而形成声换能器的第二预定部分。

[0108] 具体细节在上述说明书中给出,以提供对实施方案的透彻理解。然而,应当理解,可以在没有这些具体细节的情况下实践实施方案。例如,可以以方框图示出电路,以免不必要的细节模糊实施方案。在其他情况下,可以显示公知的电路、过程、算法、结构和技术,而不需要不必要的细节,以避免模糊实施方案。

[0109] 另外,应注意,实施方案可以被描述为被描绘为流程图、流图、数据流程图、结构图或框图的过程。虽然流程图可以将操作描述为顺序过程,但是许多操作可以并行或同时执行。此外,操作的顺序可以重新排列。一个过程在其操作完成后终止,但是图中可能还没有包含其他步骤。过程可以对应于方法、函数、过程、子例程、子程序等。当过程对应于功能时,其终止对应于函数返回到调用函数或主函数。

[0110] 已经出于说明和描述的目的呈现了本发明的示例性实施方案的前述公开内容。它不制造穷举或将本发明限制于所公开的精确形式。根据上述公开内容,本文所描述的实施方案的许多变化和修改对于本领域普通技术人员将是显而易见的。本发明的范围仅由所附权利要求及其等同物限定。

[0111] 此外,在描述本发明的代表性的实施方案时,说明书可以将本发明的方法和/或过程呈现为特定的步骤序列。然而,在该方法或过程不依赖于本文所阐述的步骤的特定顺序的程度上,该方法或过程不应限于所描述的特定步骤序列。如本领域普通技术人员将理解的,其他步骤序列是可能的。因此,说明书中阐述的步骤的特定顺序不应被解释为对权利要求的限制。此外,针对本发明的方法和/或过程的权利要求不应该限于它们按照写入顺序执行它们的步骤,并且本领域技术人员可以容易地理解,序列可以变化并且仍然保持在本发明的精神和范围内。

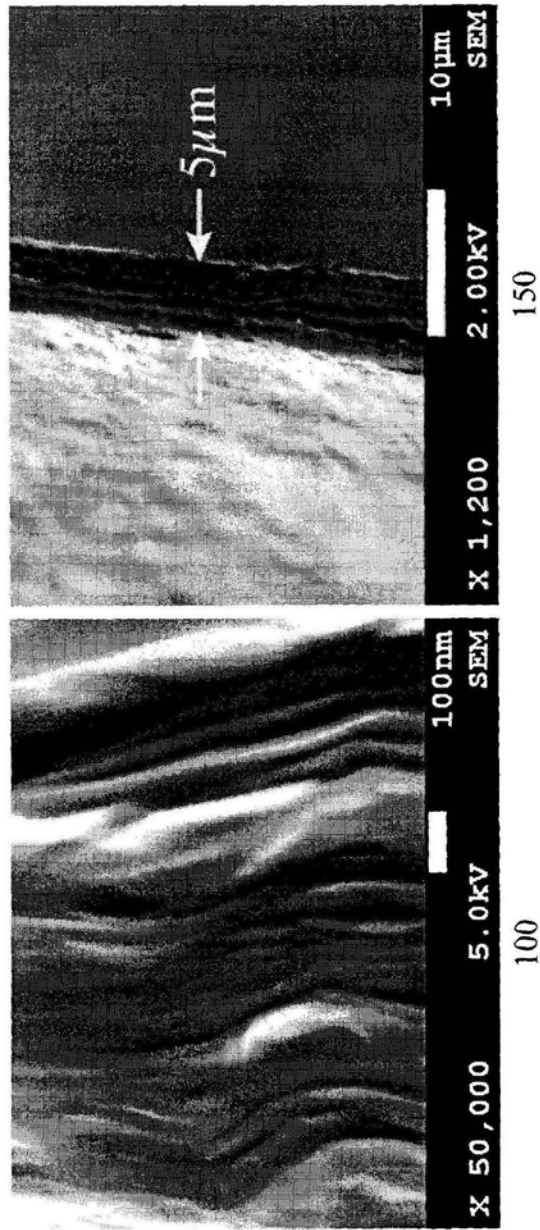


图1

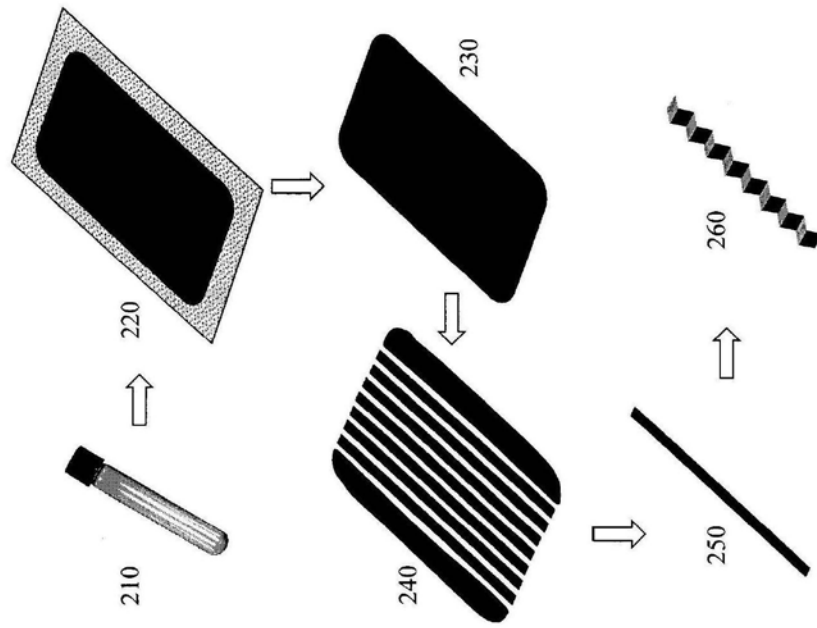


图2

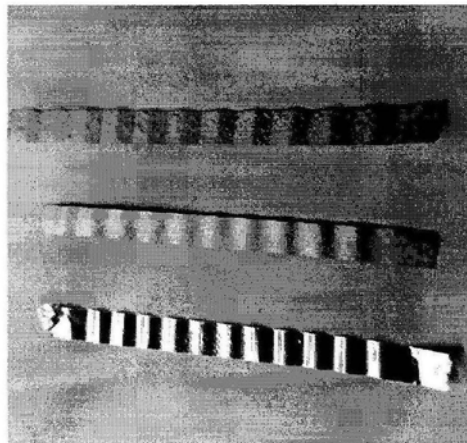


图3

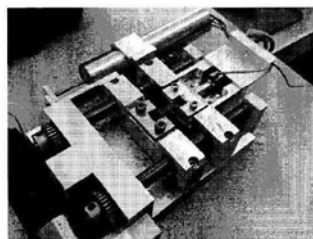


图4

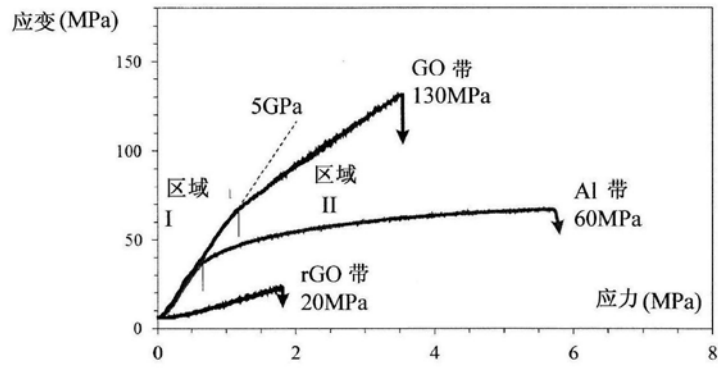


图5

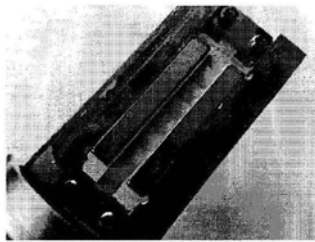


图6

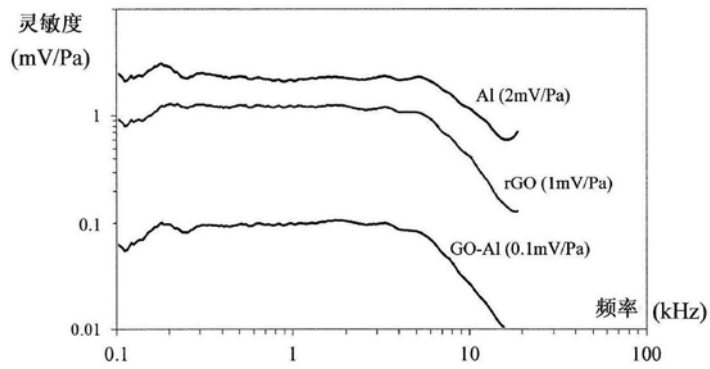
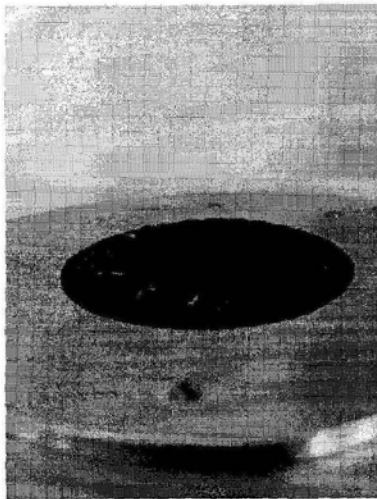
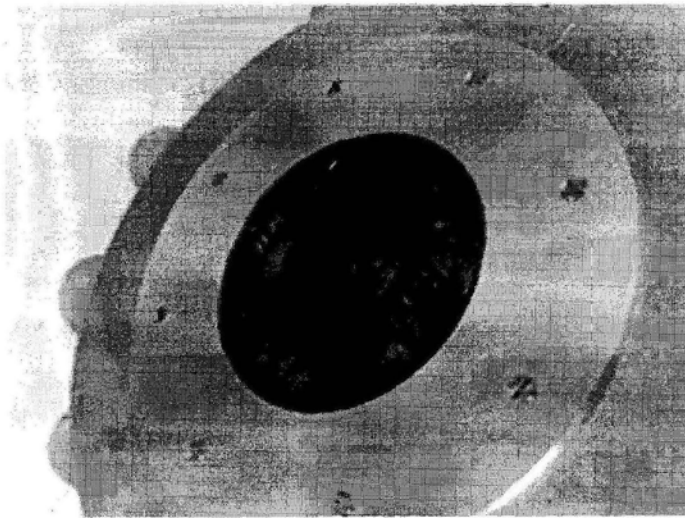


图7



800



860

图8

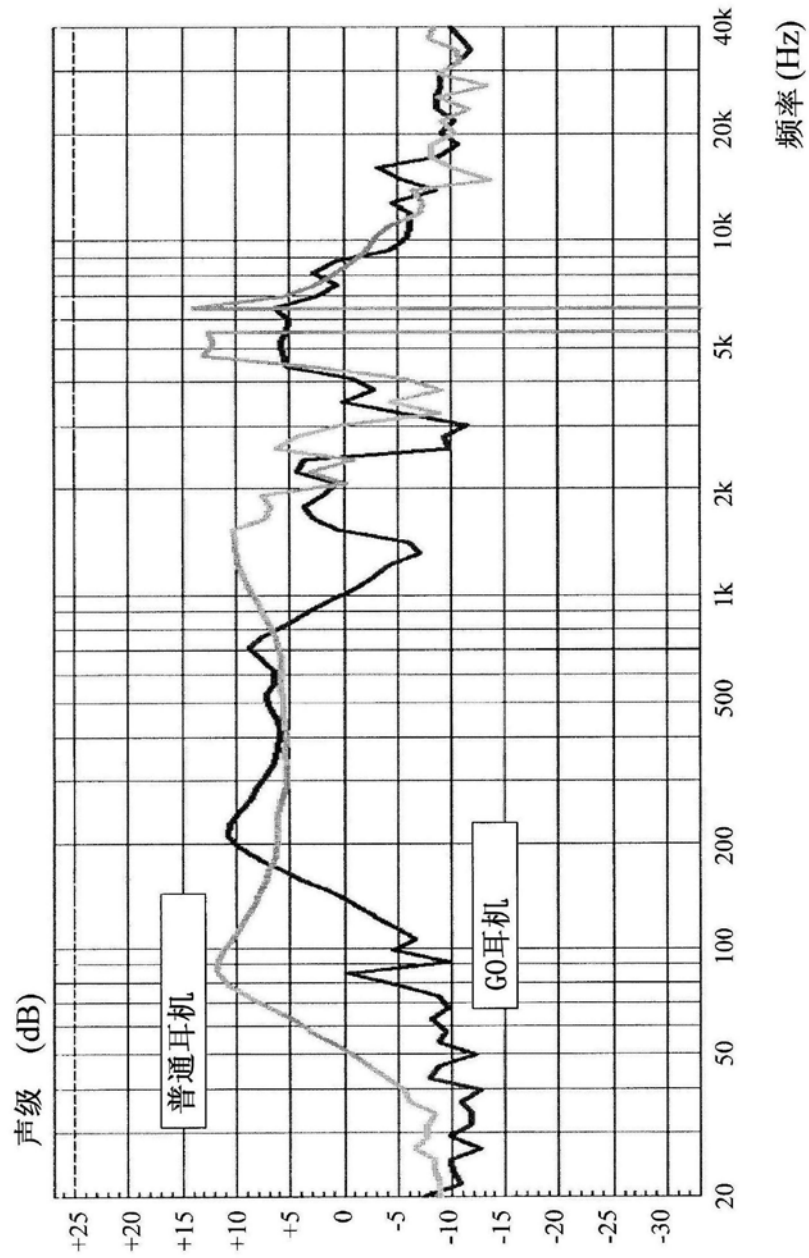


图9A

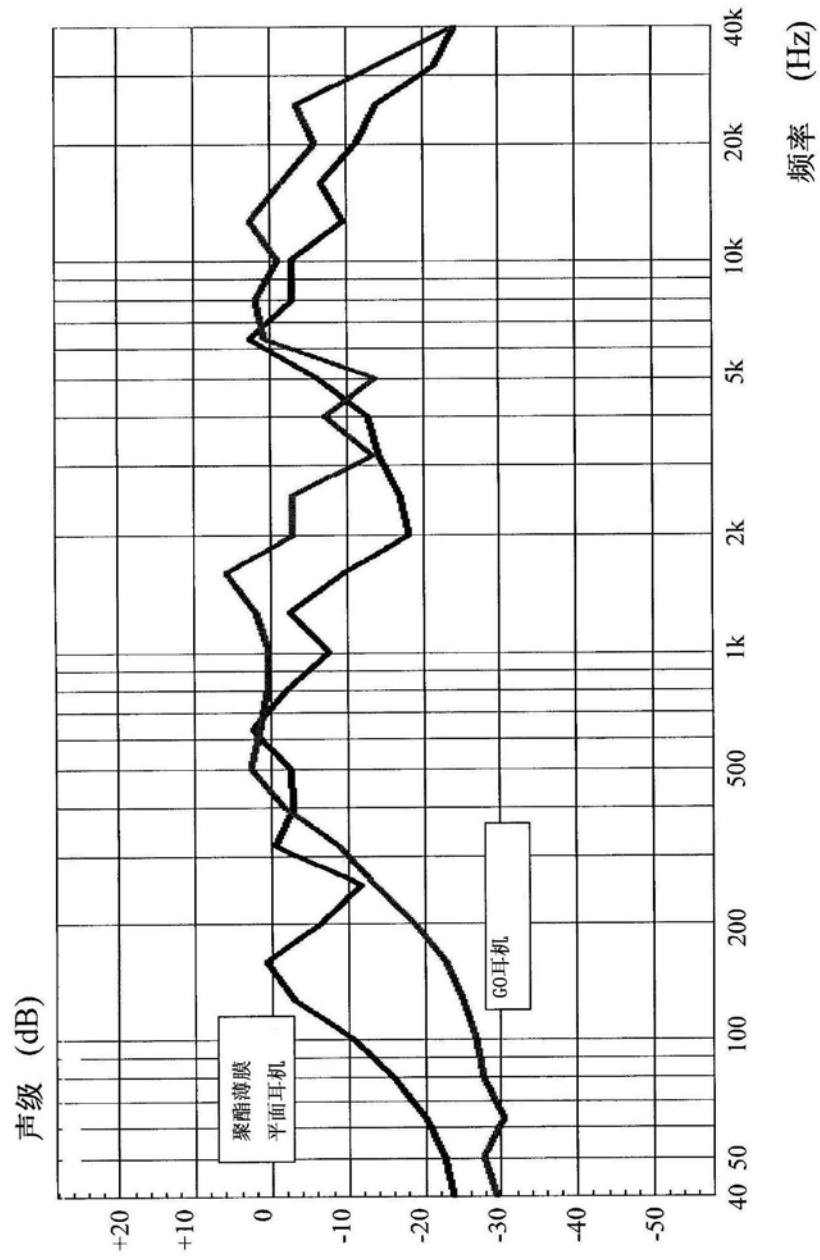


图9B

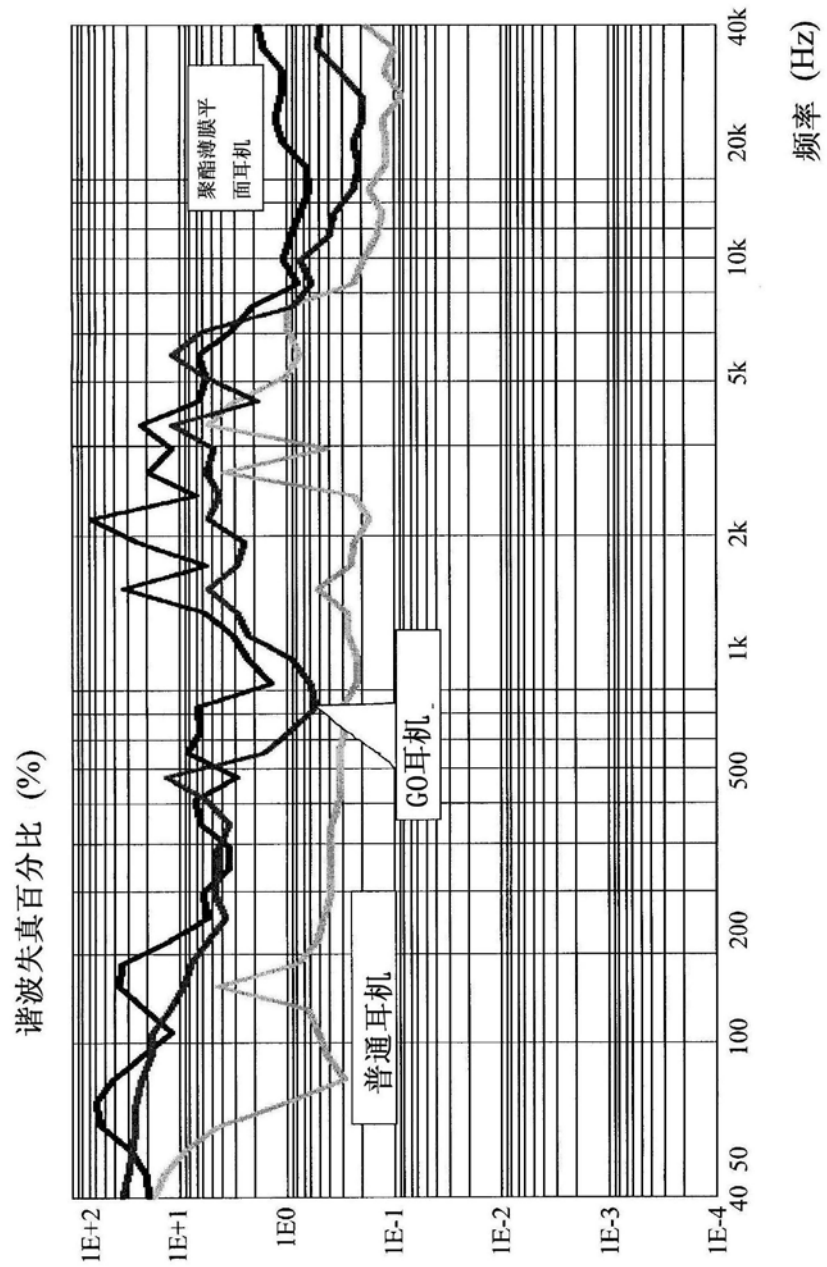


图9C