



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510033840.9

[45] 授权公告日 2007年9月19日

[11] 授权公告号 CN 100337981C

[22] 申请日 2005.3.24

[21] 申请号 200510033840.9

[73] 专利权人 清华大学

地址 100084 北京市海淀区清华大学物理系

共同专利权人 鸿富锦精密工业(深圳)有限公司

[72] 发明人 黄华 吴扬 刘长洪 范守善

[56] 参考文献

CN1483668A 2004.3.24

CN1356260A 2002.7.3

US20030111333A1 2003.6.19

CM1501483A 2004.6.2

审查员 赵建华

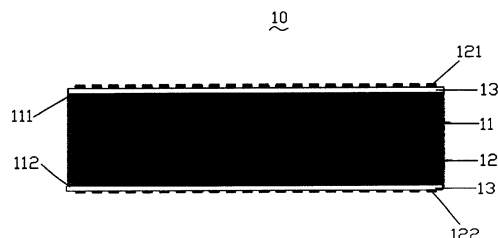
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 4 页

[54] 发明名称

热界面材料及其制造方法

[57] 摘要

本发明提供一种热界面材料，其包括一基体以及分散在基体中的多个碳纳米管，所述基体包括一第一表面和相对于第一表面的第二表面，所述多个碳纳米管分别从基体的第一表面延伸至第二表面，且多个碳纳米管从至少一表面伸出，所述至少一表面形成有相变材料层。本发明所提供的热界面材料包括多个碳纳米管，且多个碳纳米管至少一端伸出基体，可在导热界面形成一定向导热通道，极大地减小导热界面间热阻；并利用一相变材料，进一步减小导热界面的热阻，提高热界面材料的导热效率。



1. 一种热界面材料,其包括一基体以及分散于基体中的多个碳纳米管,所述基体包括一第一表面和相对于第一表面的第二表面,所述多个碳纳米管分别从基体的第一表面延伸至第二表面,其特征在于:所述多个碳纳米管从至少一表面伸出,所述至少一表面形成有相变材料层。
2. 如权利要求1所述的热界面材料,其特征在于:所述多个碳纳米管伸出相变材料层。
3. 如权利要求1或2所述的热界面材料,其特征在于:所述多个碳纳米管采用碳纳米管阵列。
4. 如权利要求3所述的热界面材料,其特征在于:所述多个碳纳米管平行于热传方向。
5. 如权利要求1或2所述的热界面材料,其特征在于:所述相变材料选自石蜡、聚烯烃、低分子量聚酯、低分子量环氧树脂或低分子量丙烯酸。
6. 如权利要求5所述的热界面材料,其特征在于:所述相变材料的相变温度范围为 $20^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ 。
7. 如权利要求5所述的热界面材料,其特征在于:所述相变材料的厚度范围为1微米~100微米。
8. 如权利要求1所述的热界面材料,其特征在于:所述基体材料为硅橡胶、聚酯、聚氯乙烯、聚乙烯醇、聚乙烯、聚丙烯、环氧树脂、聚碳酸酯、聚甲醛或聚缩醛。
9. 一种热界面材料的制造方法,其包括以下步骤:  
提供多个碳纳米管;  
在所述碳纳米管至少一末端形成一保护层;  
向所述形成有保护层的碳纳米管中注入基体溶液,并使其固化;  
除去保护层;  
在所述去除保护层后所露出之基体至少一表面形成一相变材料层。
10. 如权利要求9所述的热界面材料的制造方法,其特征在于:所述多个碳纳米管采用化学气相沉积法、等离子辅助化学气相沉积法或等离子辅助热丝化学气相沉积法。

11. 如权利要求9或10所述的热界面材料的制造方法，其特征在于：所述除去保护层的采用二甲苯溶解去除。
12. 如权利要求11所述的热界面材料的制造方法，其特征在于：所述相变材料层形成采用以下方法：将相变材料的切片在相变温度以下贴到经过除去保护层后露出的基体至少一表面。
13. 如权利要求11所述的热界面材料的制造方法，其特征在于：所述相变材料层形成采用以下方法：在相变温度以上，将经过除去保护层后露出的基体至少一表面浸入液态相变材料中，取出后放在滤纸上，移除多余的液态相变材料。
14. 如权利要求12所述的热界面材料的制造方法，其特征在于：经过除去保护层后，进一步进行以下步骤：采用反应离子蚀刻法蚀刻基体。

## 热界面材料及其制造方法

### 【技术领域】

本发明关于一种热界面材料，特别涉及一种具有碳纳米管阵列的热界面材料及其制造方法。

### 【背景技术】

随着集成电路的密集化及微型化程度越来越高，电子元件变得更小并且以更高速度运行，使其对散热的要求越来越高。因此，为尽快将热量从热源散发出去，在电子元件表面安装一散热装置成为业内普遍的做法，其利用散热装置材料的高热传导性能，将热量迅速向外部散发，但是，散热装置与热源表面的接触经常存在一定间隙，使散热装置与热源表面未能紧密接触，成为散热装置散热的一大缺陷。针对散热装置与热源表面的接触问题，业内应对办法一般是在电子元件与散热装置之间添加一热界面材料。通常即导热胶，利用导热胶的可压缩性和高导热性能使电子元件产生的热量迅速传到散热装置，然后再通过散热装置把热量散发出去。该方法还可在导热胶内添加高导热性材料以增加导热效果。

现有技术揭示一种低温软化导热胶材组合物，其通过在导热胶材中添加氧化铝、氧化锌、氮化铝，氮化硼、石墨、金属粉或纳米粘土等导热剂，以增加导热效果。但是，当电子元件产生热量而达到高温时，导热胶与电子元件表面所发生热变形并不一致，这将直接导致导热胶与电子元件的接触面积降低，从而妨碍其散热效果。而且，这些材料存在一个普片缺陷是整个材料的导热系数比较小，典型值在 $1\text{W/mK}$ ，这已经越来越不适应当前半导体集成化程度的提高而对散热的需求。

目前，许多热界面材料采用碳纳米管作为增强其导热性能的填充材料，因为碳纳米管在轴向具有极高导热性能，根据理论计算，一个单壁碳纳米管在室温下具有高达 $6600\text{W/mK}$ 的导热系数，一些实验也表明单个离散的多壁碳纳米管在室温下具有约 $3000\text{W/mK}$ 的导热系数。然而，如仅仅将碳纳米管杂乱无序地填充在导热基体中，势必会造成许多碳纳米管的交叠，这种碳纳

米管交叠导致碳纳米管导热通道的交叠，并引起整体热阻提升。因而，碳纳米管阵列很自然被人们引入到热界面材料中，利用其碳纳米管在轴向的极高导热性能，通过将有序排列的碳纳米管阵列置于热界面之间，以降低界面间热阻。现有技术揭示一种制造碳纳米管阵列热界面材料的方法，其先将随机排列的碳纳米管在聚合物中浸润，然后将具有一定电场的两极板置于该悬浮液中，通过此电场作用使碳纳米管定向排列与聚合物基体中，固化后即形成碳纳米管阵列热界面材料。虽然上述方法能够获得碳纳米管阵列式热界面材料，但是，这些热界面材料中大部分碳纳米管尖端并未伸出聚合物基体表面，还包覆于基体中，同样会增加整个导热通道的热阻，使导热效率有所下降。

有鉴于此，提供一种具有定向导热通道，界面热阻小，导热效率高的热界面材料实为必要。

### 【发明内容】

以下，将以若干实施例说明一种具有定向导热通道，界面热阻小，导热效率高的热界面材料。

以及通过这些实施例说明一种热界面材料的制造方法。

为实现上述内容，提供一种热界面材料，其包括一基体以及分散于基体中的多个碳纳米管，所述基体包括一第一表面和相对于第一表面的第二表面，所述多个碳纳米管分别从基体的第一表面延伸至第二表面，且从至少一表面伸出，所述至少一表面形成有相变材料层。

优选地，所述碳纳米管伸出相变材料层。

所述多个碳纳米管采用碳纳米管阵列。

所述多个碳纳米管相互基本平行于热传方向。

所述相变材料选自石蜡、聚烯烃、低分子量聚酯、低分子量环氧树脂或低分子量丙烯酸，其相变温度范围为  $20^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ ，厚度范围为 1 微米~100 微米。

所述基体材料选自硅橡胶、聚酯、聚氯乙烯、聚乙烯醇、聚乙烯、聚丙烯、环氧树脂、聚碳酸酯、聚甲醛、聚缩醛等高分子材料。

以及，一种热界面材料的制造方法，其可包括以下步骤：

提供多个碳纳米管；

在所述碳纳米管至少一末端形成一保护层；

向所述形成有保护层的碳纳米管中注入基体溶液，并使其固化；

除去保护层；

在所述去除保护层后所露出之基体至少一表面形成一相变材料层。

其中，优选地，所述多个碳纳米管采用化学气相沉积法、等离子辅助化学气相沉积法或等离子辅助热丝化学气相沉积法生成。

所述除去保护层的方法采用二甲苯溶解去除。

所述相变材料层形成采用以下两种方法：将相变材料的切片在相变温度以下贴到经过除去保护层后露出的基体至少一表面；或在相变温度以上，将经过除去保护层后露出的基体至少一表面浸入液态相变材料中，取出后放在滤纸上，移除多余的液态相变材料。

另外，经过除去保护层后，还可进一步进行以下步骤：采用反应离子蚀刻法蚀刻基体，使每个碳纳米管伸出基体两表面。

与现有技术相比，本技术方案提供的热界面材料体包括多个碳纳米管，且多个碳纳米管至少一端伸出基体表面，可在导热界面间形成一定向导热通道，避免过多热阻产生，极大地减小导热界面间热阻；并在碳纳米管两末端形成相变材料，其在热界面材料进行热传导时，温度升高而发生相变，成为流态相变材料，能填补热界面材料的碳纳米管、基体和散热装置以及热源所形成的界面之间接触不紧密而产生的微小空隙，从而进一步减小各导热界面的热阻，继而降低整个界面热阻，提高热界面材料的导热效率。

#### 【附图说明】

图1是本技术方案所提供的热界面材料立体结构示意图。

图2是本技术方案所提供的热界面材料侧视图。

图3是本技术方案所提供的热界面材料的制造方法流程图。

图4是本技术方案具体实施例中的碳纳米管阵列在扫描电镜下观测的侧视图，图中的插图碳纳米管阵列中单个多壁碳纳米管的高倍透射电镜图。

图5为图4中的碳纳米管阵列植入高分子化合物基体而形成的复合物在扫描电镜下观测的侧视图。

图6为图4中的碳纳米管阵列植入高分子化合物基体而形成的复合物在扫描电镜下观测的俯视图。

图7是经过离子蚀刻后的基体和碳纳米管的复合物用扫描电镜观测的俯

视图。

### 【具体实施方式】

下面结合附图对本发明作进一步详细说明。

请参阅图1和图2,分别为本技术方案提供的热界面材料立体图和侧视图。热界面材料10包括一基体11,分散于基体11中的多个碳纳米管12,以及形成于基体11至少一表面的相变材料13,其中,多个碳纳米管12末端伸出基体11,并可伸出相变材料13层。

所述基体11可选自一高分子材料,如硅橡胶、聚酯、聚氯乙烯、聚乙烯醇、聚乙烯、聚丙烯、环氧树脂、聚碳酸酯、聚甲醛、聚缩醛等高分子材料,如采用Sylgard 160,是由道康宁(Dow Corning)生产的Sylgard 160型双组份硅橡胶,并加入乙酸乙酯作为溶剂,其与其他两组份的体积比为1:1:1。基体11具有一第一表面111和与其相对的第二表面112,第一表面111的表面积可等于或不等于第二表面112的表面积。

所述多个碳纳米管12可采用碳纳米管阵列,阵列中每个碳纳米管分别从基体11的第一表面111延伸至第二表面112,平行于热传导方向,并均匀分布于基体11中,如第一表面111的表面积与第二表面112的表面积不等或两者不平行时,也可采用发散形式或倾斜形式。多个碳纳米管12分别具有第一末端121及与其相对的第二末端122,如图2所示,两末端121、122中至少一末端从第一表面111或第二表面112伸出。本实施例采用的是,碳纳米管12的两末端121、122分别从两表面111、112伸出。

所述相变材料13形成在第一表面111和/或第二表面112上,并完全或部分覆盖碳纳米管12的第一末端121和/或第二末端122。本实施例使相变材料13分别覆盖在两表面111、112上,可覆盖伸出基体11的碳纳米管12的部分末端。所述相变材料13选自石蜡、聚烯烃、低分子量聚酯、低分子量环氧树脂或低分子量丙烯酸,所述相变材料的相变温度范围为20°C~90°C,其厚度范围为1微米~100微米,优选为10微米。由于本技术方案的碳纳米管12末端伸出于基体11表面,因而,相变材料13在热界面材料10进行热传导时,温度升高而发生相变,成为液态相变材料,能填补热界面材料的碳纳米管12末端121、122和基体11之间的微小空隙,以及其与散热装置(图未示)或热源(图未示)形成的界面之间接触不紧密而产生的

微小空隙，从而进一步减小各导热界面的热阻，继而降低整个界面热阻，提高热界面材料 10 的导热效率。

请参阅图3，本技术方案提供的热界面材料的制造方法包括以下步骤：

(a)提供多个碳纳米管。多个碳纳米管可为碳纳米管阵列，其可采用化学气相沉积法在一负载有催化剂的基底上生长出，详细步骤请参考中国第 02134776.X号专利申请和第 01126875.1号专利申请，以及范守善等人的 Science, 1999, 283, 512-514, “Self-Oriented Regular Arrays of Carbon Nanotubes and Their Field Emission properties”一文。

本实施例采用范守善等人论文中提供的碳纳米管阵列生长方法：先将硅基底涂覆一约5纳米厚度的金属铁催化剂层；在300°C温度下在空气中进行热处理；然后在700C温度下，在硅基底上化学气相沉积生长碳纳米管阵列。

(b)在所述碳纳米管至少一末端形成一保护层。由于本实施例步骤(a)采用范守善等人在硅基底上生长碳纳米管阵列的方法，则步骤(a)的碳纳米管12仍附于硅基底14上。因而，本步骤先在一承载基底15上均匀涂抹一层压敏胶16；然后将压敏胶16压在远离硅基底14的末端，再将硅基底轻轻揭掉，即形成一端覆盖有保护层(包括承载基底15和压敏胶16)的碳纳米管注模模具。本实施例采用碳纳米管两端均覆盖有保护层的注模模具，因而，在将硅基底14揭掉之后，再重复本步骤，使硅基底14揭掉后露出的末端也覆盖保护层，该保护层同样包括压敏胶16和承载基底15，从而形成两末端分别覆盖保护层的碳纳米管12的注模模具(图未标示)。上述承载基底15可采用聚酯片，压敏胶16可采用由抚顺轻工业所生产的YM881型压敏胶，基体11可采用聚合物Sylgard 160。另外，保护层厚度优选为0.05mm。

(c)在所述形成有保护层的碳纳米管中注入基体溶液或熔融液，并使其固化。将步骤(b)获得的碳纳米管12的注模模具浸入基体溶液或基体熔融液中，然后将其在真空下固化或凝固24小时，获得注有基体11的碳纳米管12。其中，基体为高分子化合物，可选自硅橡胶、聚酯、聚氯乙烯、聚乙烯醇、聚乙烯、聚丙烯、环氧树脂、聚碳酸酯、聚甲醛、聚缩醛等高分子材料。

(d)除去保护层。保护层中的承载基底15可直接揭去，然后压敏胶16可以溶解去除，如采用二甲苯溶解，即露出基体11的第一表面111和与其相对的第二表面112，而且原来被保护层所覆盖的碳纳米管12的两末端121、122也露出，



并分别伸出基体11的两表面111、112。

(e)在去除保护层后所露出之基体至少一表面形成相变材料13。此步骤可采用两种方法实现。一种方法为：先将相变材料13的切片在相变温度下贴到经过步骤(d)而露出的基体11的第一表面111和第二表面112，即在碳纳米管12的两末端121、122覆盖相变材料13，形成热界面材料10。另一种方法为：在相变温度以上，将经过步骤(d)后露出的基体11的第一表面111和第二表面112浸入液态相变材料13中，取出后放在滤纸上，移除表面多余的液态相变材料13。此步骤中相变材料13优选为石蜡，其厚度范围为1微米~100微米，优选为10微米，可覆盖伸出基体的碳纳米管末端或部分末端。

请参阅图4，为步骤(a)所提供的碳纳米管阵列在扫描电镜下的侧视图，图中的插图1为碳纳米管阵列中单个多壁碳纳米管的高倍透射电镜图。如图所示，采用范守善等人提供的方法生长的碳纳米管阵列排列良好，高度约为0.3mm，其中每个碳纳米管均连续不间断地由从底端延伸至顶端，从而形成定向林立的碳纳米管，此处底端是指附着在硅基底的一端，而顶端是远离硅基底的碳纳米管的另一端。每个碳纳米管两端较为整齐，其底端由于均由平整的硅基底生长出，因而通常较为整齐，而顶端可采用烧蚀法或热切割法来增加其平整性。图4中小插图1为所述碳纳米管阵列中单个多壁碳纳米管的高倍透射电镜图，图中显示，单个多壁碳纳米管管径约为12 nm，外壁由8层具有同心轴的石墨片卷绕而成。图4中的碳纳米管阵列即由多个小插图1中的多壁碳纳米管排列而成，各碳纳米管的管径和高度大小一致，分布也较为均匀。此种结构有利于提高本技术方案的热界面材料导热量的均匀性和导热通道方向的均匀性。

请参阅图5和图6，分别为图4中的碳纳米管阵列植入高分子化合物基体，即经过步骤(d)而形成的复合物通过扫描电镜观测的侧视图和俯视图。图5显示，经过步骤(d)后，碳纳米管阵列已植入到基体中，并基本上能保持原来的阵列形式，并从一端延伸到另一端。图6显示碳纳米管阵列伸出基体表面之外。

另外，优选地，经过步骤(d)后，还进一步进行以下步骤：采用反应离子蚀刻法(Reactive Ion Etching, RIE)蚀刻基体，使碳纳米管更多更长地伸出基体两表面之外。本实施例采用O<sub>2</sub>等离子体在6 Pa和150W的功率等环境下，蚀

刻基体两表面15分钟。如图7所示，为经过离子蚀刻后的基体11和碳纳米管12的复合物扫描电镜图，其与图6相比，碳纳米管末端更多更长地伸出基体之外，并且较为有序及均匀。

本技术方案提供的热界面材料体中植入定向排列的碳纳米管，且碳纳米管至少一端伸出基体，可在导热界面形成一定向导热通道，避免过多热阻产生，极大地减小导热界面间热阻；并在碳纳米管两末端覆盖相变材料，在热界面材料进行热传导时，温度升高而发生相变，成为液态相变材料，能填补热界面材料的碳纳米管和基体之间的微小空隙，以及其与散热装置或热源形成的界面之间接触不紧密而产生的微小空隙，从而进一步减小各导热界面的热阻，继而降低整个界面热阻，提高热界面材料的导热效率。因而，实现具有定向导热通道，界面热阻小，导热效率高的热界面材料。

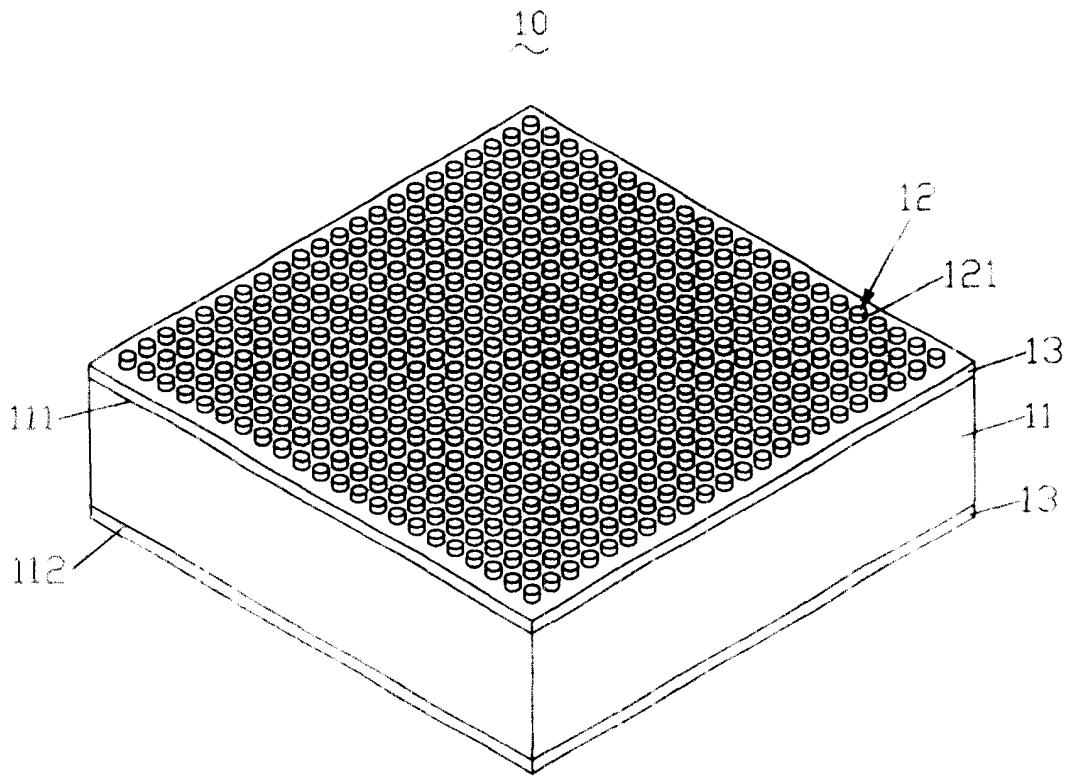


图 1

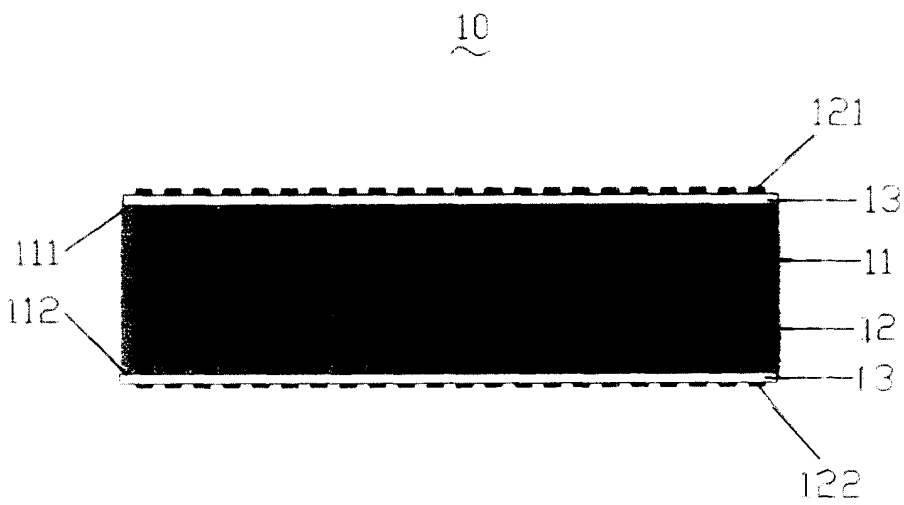


图 2

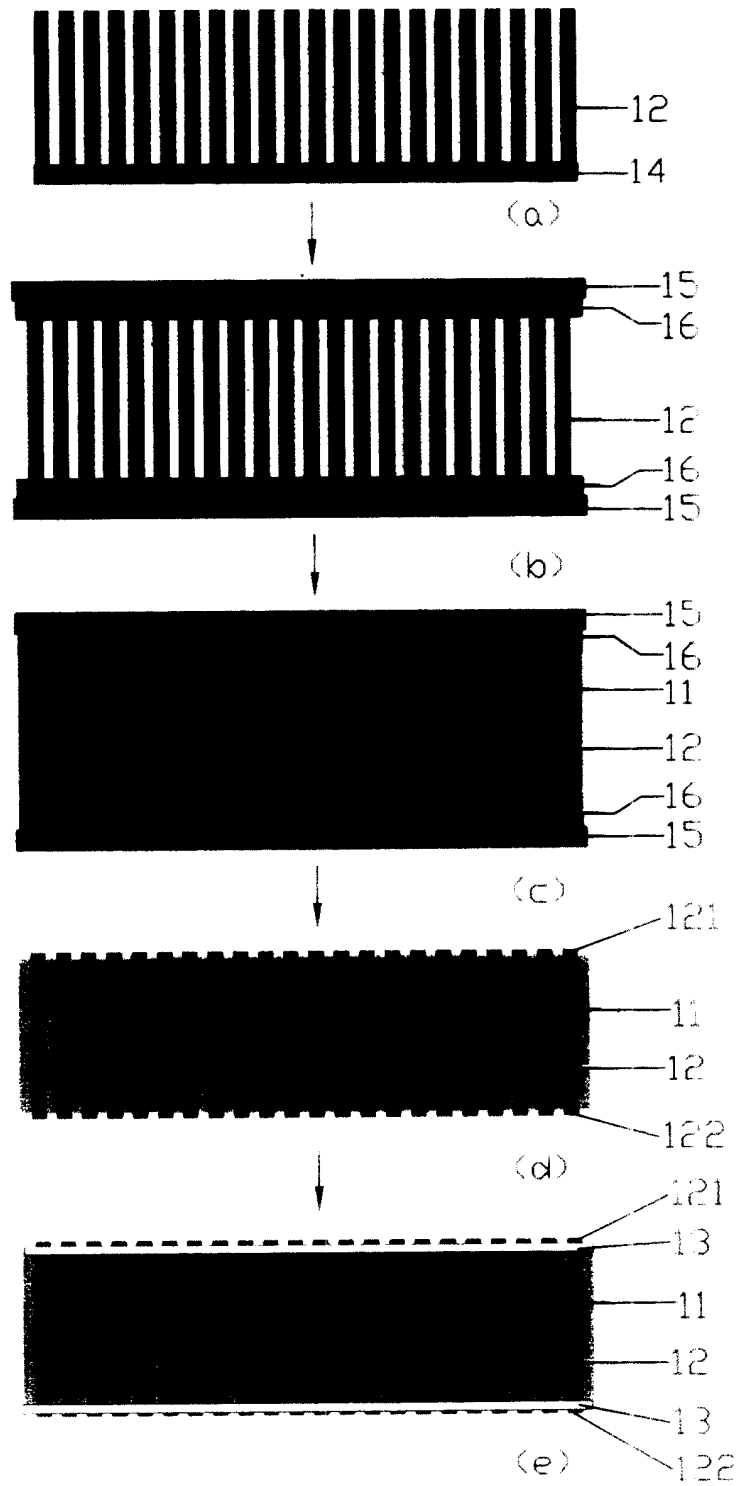


图 3

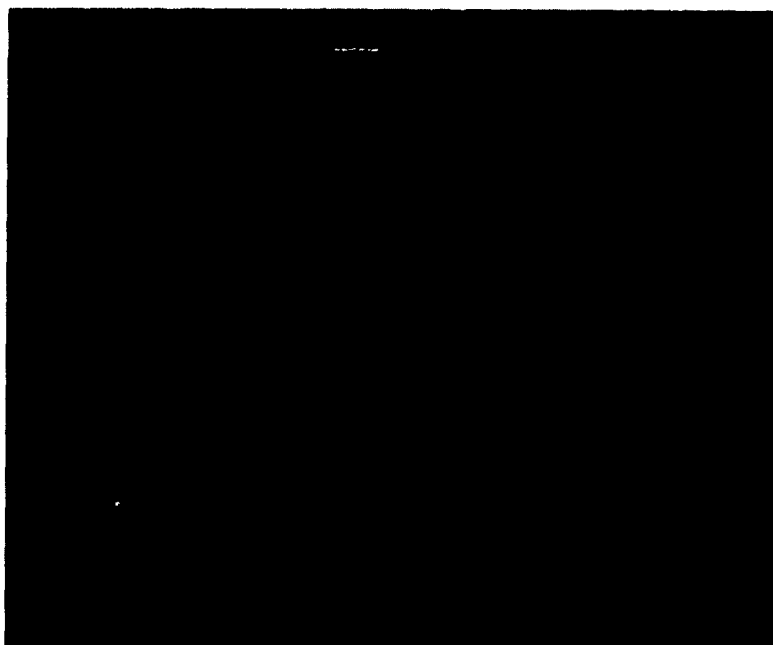


图 4

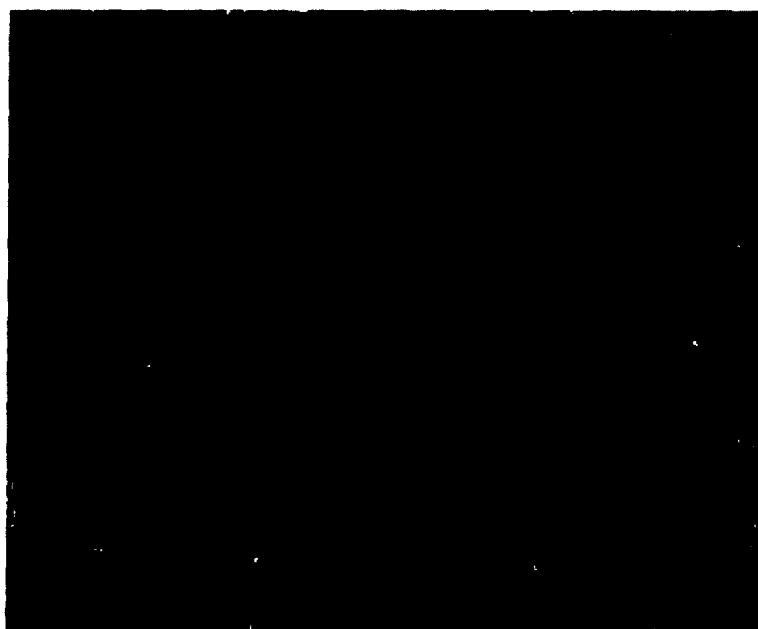


图 5

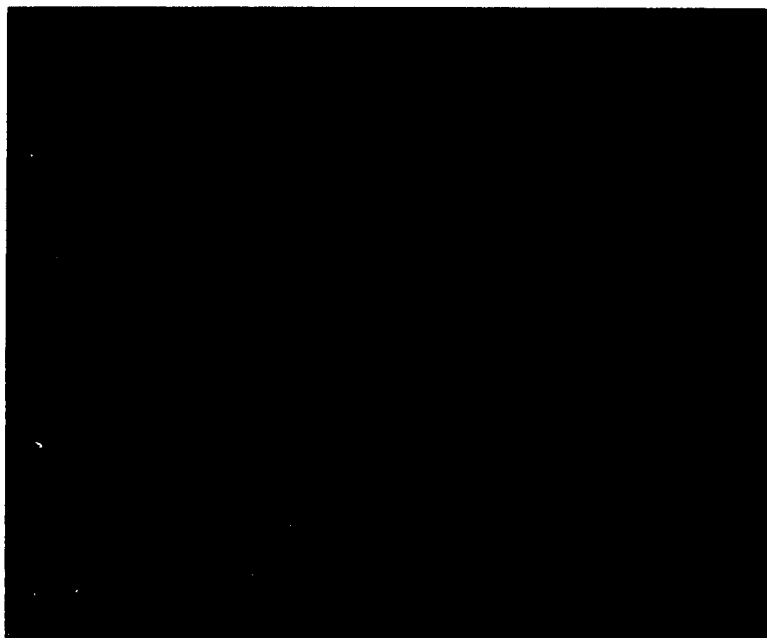


图 6

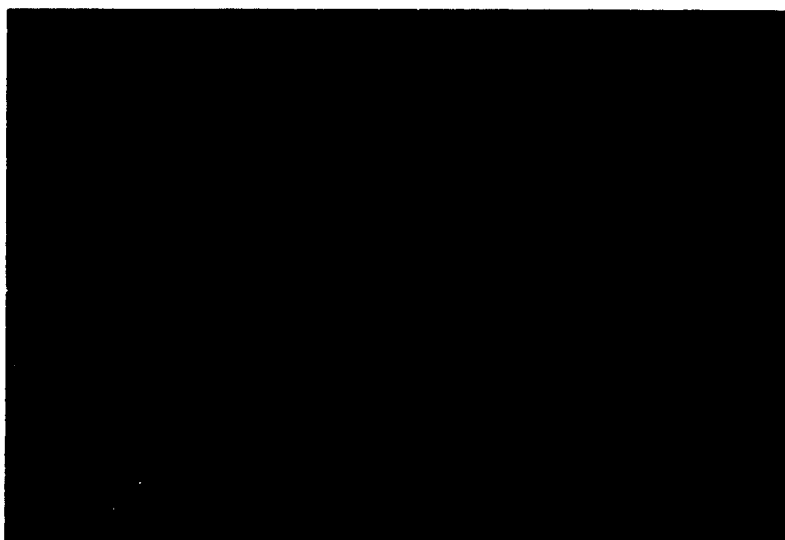


图 7