



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108538727 A

(43)申请公布日 2018.09.14

(21)申请号 201810182515.6

(22)申请日 2018.03.06

(30)优先权数据

62/467,649 2017.03.06 US

(71)申请人 卡尔拜斯有限公司

地址 美国佐治亚州

(72)发明人 B·寇拉 L·普林齐 C·格林

(74)专利代理机构 上海德昭知识产权代理有限公司 31204

代理人 郁旦蓉

(51)Int.Cl.

H01L 21/48(2006.01)

H01L 23/373(2006.01)

H01L 23/492(2006.01)

B82Y 30/00(2011.01)

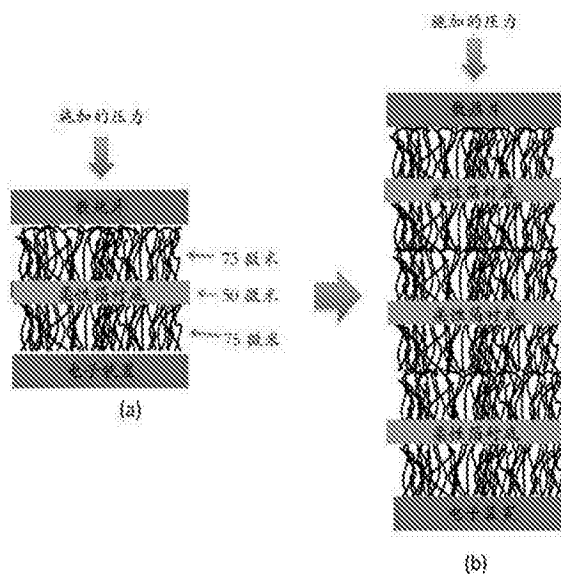
权利要求书3页 说明书25页 附图8页

(54)发明名称

基于碳纳米管的热界面材料及其制造和使用方法

(57)摘要

在此描述了单层CNT复合材料和通过堆叠垂直排列型碳纳米管(CNT)阵列而由单层CNT复合材料形成的多层或多层次结构,以及其制造和使用方法。这样的多层或多层次结构可用作热界面材料(TIM)用于各种应用,如预烧测试。



1. 一种用于使具有粘合性表面的导热性和/或导电性的机械顺应性衬底与受测装置接触的方法,该方法包括以下步骤:

将该衬底直接附接到热或电单元头部上以完全覆盖该头部的区域或匹配该受测装置的尺寸;

用至少10psi的压力和小于150℃的接合温度将该带有附接的衬底的热或电单元头部接合到该受测装置上;

将该接合在至少10psi的压力下保持至少5分钟或将该接合循环至少一次至五次,其中在每次接合期间,该受测装置处于通电并且加热该热或电单元头部以模拟该装置通电以达到至少50℃的温度;

使该热或电头部和衬底与该受测装置脱离并且再接合进行至少1,500次通电循环;并且

测试该受测装置以确定循环后的热阻和/或相对热阻。

2. 如权利要求1所述的方法,其中在不将衬底从该受测装置上移除的情况下或在不必将碎屑或痕迹从该受测装置上清理的情况下进行10,000至100,000次接合循环。

3. 如权利要求1-2中任一项所述的方法,其中在约-55℃至140℃之间的温度下测试该受测装置。

4. 如权利要求1-3中任一项所述的方法,其中该衬底表面经处理或修饰以防止在该单元头部与该受测装置之间的机械附着。

5. 如权利要求1-4中任一项所述的方法,其中该衬底用于同时与在同一衬底上的1至10个裸芯片接触,并且其中这1到10个裸芯片可以具有不同的高度、形状和/或尺寸。

6. 如权利要求1-5中任一项所述的方法,其中将该衬底附接到该受测装置上而不附接到该热或电单元头部上。

7. 如权利要求1-6中任一项所述的方法,其中将该衬底附接到该受测装置上而不附接到该热或电单元头部上并且在该测试步骤完成之后该衬底保持附接在该受测装置上以便与该装置一起以其随后的形式被封装用于进一步测试或为出售用封装。

8. 如权利要求1-7中任一项所述的方法,其中该衬底增加了如在该测试步骤之后测定的在 $0.05\text{cm}^2\text{K/W}$ 与 $1.5\text{cm}^2\text{K/W}$ 之间的热阻。

9. 如权利要求1-8中任一项所述的方法,其中该衬底具有在 100W/mK 与 $1,700\text{W/mK}$ 之间的面内热导率从而使热量从该受测装置上的局部热点散发。

10. 如权利要求1-9中任一项所述的方法,其中该衬底具有低热质量和大于 1W/m K 、 2W/m K 、 3W/m K 、 4W/m K 、 5W/m K 、 6W/m K 、 7W/m K 或 8W/m K 的面间热导率,并且

其中测试该受测装置所需要的时间是最小的,其小于5分钟、小于3分钟、小于1分钟、小于30秒。

11. 如权利要求1-10中任一项所述的方法,其中对于该测试步骤,该衬底增加了对于 1cm^2 在 0.001欧姆 与 10欧姆 之间的电阻。

12. 如权利要求1-10中任一项所述的方法,其中在将基座或该热或电单元头部安装到自动测试设备(ATE)拾取与放置处置器、预烧烘箱或其他此类测试设备上之前将该衬底施加到该基座或该热或电单元头部上。

13. 如权利要求1-12中任一项所述的方法,其中使用该衬底使电接触引脚的阵列短路,

以用于表征该电接触。

14. 如权利要求1-13中任一项所述的方法,其中该衬底具有小于5微米的压缩形变。

15. 如权利要求1-13中任一项所述的方法,其中可用小于100psi的施加压力将该衬底压缩至其原始厚度的至少5%。

16. 如权利要求1-13中任一项所述的方法,其中可以将该衬底压缩多达其原始厚度的50%而不撕裂或剪切破坏。

17. 如权利要求1-13中任一项所述的方法,其中在该衬底的不同区域中可以将该衬底压缩至不同的量,同时维持与在同一板上具有不同尺寸、形状或高度的1个或多个裸芯片或芯片的表面接触。

18. 如权利要求1-17中任一项所述的方法,其中该粘合剂是嵌入该衬底的表面层中的热塑性或压敏粘合剂并且不会使在该衬底与接触表面之间增加大于5微米的粘合剂厚度同时维持强的机械结合。

19. 如权利要求1-18中任一项所述的方法,其中该热单元是自动测试设备(ATE)拾取与放置处置器的一部分并且该衬底替代了对用于不同装置形状或几何形状的基座或装置套件的需求。

20. 如权利要求1-19中任一项所述的方法,其中该热单元是预烧烘箱的一部分并且该衬底替代了对用于不同装置形状或几何形状的基座或装置套件的需求。

21. 如权利要求1-20中任一项所述的方法,其中该衬底与在该基座的一侧或两侧的金属基座组合使用。

22. 如权利要求1-21中任一项所述的方法,其中该机械顺应性衬底最小化了将配合表面抛光到比工厂打磨处理面更大程度的任何需要。

23. 如权利要求1-21中任一项所述的方法,其中该机械顺应性衬底替代了对在每次测试接合循环中插入液体的需求或与液体组合使用以增强性能的需求。

24. 如权利要求1-23中任一项所述的方法,其中该衬底厚度在约10微米至10,000微米之间。

25. 如权利要求1-24中任一项所述的方法,其中该衬底厚度小于约100微米并且在与该受测装置头部接触期间不会由于施加的剪切力而撕裂或降解。

26. 如权利要求1-25中任一项所述的方法,其中当该装置或头部的中心到边缘曲率在大约5-200微米之间时,该衬底可以形变以填充在该受测装置与该热或电单元头部之间的间隙。

27. 如权利要求1-26中任一项所述的方法,其中该衬底是在金属或石墨箔或片材的一侧或两侧生长的垂直排列型碳纳米管阵列。

28. 如权利要求1-27中任一项所述的方法,其中该衬底是在金属或石墨箔或片材的一侧或两侧生长的垂直排列型碳纳米管阵列的多层堆叠,
其中层数在1与20之间。

29. 如权利要求1-28中任一项所述的方法,其中该衬底是柔性玻璃或陶瓷或电介质箔或片材,或涂覆有电介质层以提供电隔离的金属箔。

30. 如权利要求1-26中任一项所述的方法,其中该衬底是用锚定到该衬底上的催化剂形成的垂直排列型碳纳米管阵列。

31. 如权利要求1-30中任一项所述的方法, 其中将该衬底精确切割成该受测装置的尺寸或该热或电单元头部的尺寸, 允许一个或多个传感器、一个或多个安装对准销、一个或多个真空夹具或其组合穿过该衬底。

32. 如权利要求1-30中任一项所述的方法, 其中当施加到基座或该热或电单元头部时, 该衬底可以从该基座、热或电单元头部移除而不留下任何残留物或实质上任何残留物。

33. 如权利要求1-30中任一项所述的方法, 其中通过使用热塑性粘合剂的保形涂料将该衬底永久地或半永久地附接到热源或散热片上, 其中与没有粘合剂的衬底相比, 该热塑性粘合剂的添加不增加该衬底的热阻。

34. 如权利要求1-33中任一项所述的方法, 其中该粘合剂不留下残留物或留下最少量的残留物。

35. 如权利要求1-26或31-34中任一项所述的方法, 其中该衬底是用耐久的低压缩形变聚合物浸润的碳纳米管阵列, 其中该聚合物涂料与CNT顶端共面或具有在CNT顶端上方不超过1000nm的过量聚合物。

36. 如权利要求35所述的方法, 其中该聚合物不会或实质上不会渗出、流出、蒸发或以其他方式将残留物转移到该受测装置。

37. 如权利要求35所述的方法, 其中该聚合物具有高介电强度和高电阻率。

38. 如权利要求35所述的方法, 其中该CNT顶端保持可用于与旨在与该CNT顶端配合的表面电接触。

39. 如权利要求1-38中任一项所述的方法, 其中该粘合剂不增加该衬底与该受测装置或热/电接触头部的界面的热阻或电阻。

40. 如权利要求1-39中任一项所述的方法, 其中该粘合剂是剥离和胶粘粘合剂和/或热活化的粘合剂。

41. 如权利要求1-40中任一项所述的方法, 其中在无需将该衬底从该受测装置上移除的情况下或在无需将碎屑或痕迹从该受测装置上清理的情况下测试该装置。

42. 如权利要求1-41中任一项所述的方法, 其中该衬底是涂覆的CNT阵列热界面材料(TIM)。

基于碳纳米管的热界面材料及其制造和使用方法

技术领域

[0001] 本发明属于碳纳米管阵列或片材、特别是可以为单层或堆叠以形成多层或多层次结构的阵列或片材及其制造和使用方法的领域。

背景技术

[0002] 随着对现代电子产品的性能和封装要求已持续变得越来越高,确定新的热解决方案已成为设计过程的关键部分。在几乎所有的热管理应用中,存在许多热传递界面,其中需要紧密接触以确保从封装中有效去除热量。在这个领域中,已经开发出各种多样的热界面材料(TIM)用于具体应用(R.Prasher,“Thermal interface materials:historical perspective,status,and future directions,”Proceedings of the IEEE,vol.94, pp.1571-1586,2006[热界面材料:历史视角、状态和未来方向,IEEE会议录,第94卷,第1571页-第1586页,2006年])。

[0003] 碳纳米管(CNT)阵列是用于增强表面之间热传输的有吸引力的解决方案。可以在金属衬底上生长CNT,消除与液体热界面材料(TIM)和润滑脂可能受到的泵出或排空有关的问题。

[0004] 单个纳米管的高平面内热导率(高达 $3,000\text{W/m}\cdot\text{K}$)意思是即使在相对低的CNT密度下(典型CNT填充因数是1%的数量级),基于CNT的TIM的横切面导热性可以与热润滑脂的横切面导热性竞争。此外,CNT的有利形变机制允许其高效贴合邻接表面的微凸物,导致在这类表面之间的界面处产生高接触面积。

[0005] 但是,基于CNT的TIM中的关键挑战来自于在金属衬底上生长非常长的CNT的困难。不同于在硅或其他惰性衬底上生长的CNT,当在金属衬底上生长时CNT生长所需的催化剂经历表面下扩散,导致管生长提早终止。此外,缺陷趋向于随着CNT的高度增加而在其中积聚,导致热导率显著低于原始管可实现的 $3,000\text{W/m}\cdot\text{K}$ 界限的CNT阵列。

[0006] 因此,存在对克服上述在金属衬底上生长长CNT阵列中的困难以及制造具有良好热传输特性的材料的方法的需要。

[0007] 因此,本发明的一个目的是提供CNT阵列或片材和由其形成的结构,以及制造具有良好热传输特性的这类结构的方法。

[0008] 本发明还有一目的是提供可以在与一个或多个表面的界面处提供高水平的顺应性的CNT阵列或片材和由其形成的结构。

[0009] 本发明的另一个目的是提供用于预烧(burn-in)应用的具有改进的耐久性的TIM复合材料。

[0010] 本发明还有一个目的是提供具有良好顺应性和压缩特性的TIM复合材料,这些TIM复合材料允许受测装置的尺寸改变。

发明内容

[0011] 在此描述了单层的或通过堆叠垂直排列型碳纳米管(CNT)阵列而形成的多层或多

层次结构,以及其制造和使用方法。

[0012] 在所描述的一些实施例中,两个或更多个CNT阵列堆叠以形成多层或多层次结构。可以堆叠多个CNT阵列,使得来自对置阵列的纳米结构元件在堆叠中形成层次并且变得彼此至少部分交错结合。不同于传统材料的堆叠,垂直排列型纳米结构的堆叠阵列不经历热阻随着厚度增加而线性(或更糟的)增加。因此,所得多层结构可以由于两个或更多个阵列的纳米结构元件(即CNT)在接触时的交错结合而缓解厚度和边界对能量传输的不利影响。相比之下,对于典型材料,热传递阻力与该材料的厚度成正比,且在多层结构的界面处具有额外界面阻力。

[0013] 对于通过堆叠CNT阵列的垂直排列型纳米结构材料形成的多层或多层次结构,其中阵列的CNT至少部分交错结合在内或到彼此内部,有效提高CNT的密度。典型地,在金属衬底上生长的CNT的密度仅为总体积的约1%。当例如堆叠CNT阵列的两个相邻层时,热传导元件(如CNT或由其形成的结构)的密度有效加倍。因此,每单位长度的热传递阻力以同样方式降低。

[0014] 通过堆叠两个或更多个CNT阵列形成的多层或多层次结构相对于传统块状材料的优势在这些阵列的界面处体现。例如,热传递阻力不仅因多层堆叠的厚度增加而增加,而且还因层次之间的界面阻力而增加。因此,相对于块状材料,由于层次之间的接触不良以及由于能量载体(例如电子或声子)在边界处的散射,在任何两个相邻层次之间,这两个层次之间的边界是热传递差的位置。当交错结合时,这些纳米结构(如CNT)的高纵横比导致层次之间非常高的接触面积,使层次间界面阻力的接触不良面积贡献最小。尽管不能完全消除卡皮查(Kapitza)(散射)阻力,但是可以通过用聚合物、蜡或促进热/能量跨越边界传输的其他二次材料施加、浸润或回填该阵列或片材来减小阻力。这一传输促进可以通过CNT与二次材料之间的共价或弱原子相互作用的形成、声学声子传输失配相对于空气的减少或其它类型的机制实现。

[0015] 在一些实施例中,形成该阵列的纳米结构元件是垂直排列型碳纳米管(CNT)。在一些实施例中,该CNT阵列在由铝、铜或钢形成的或包含铝、铜或钢,或其合金的金属衬底上生长。在另一实施例中,该CNT阵列在柔性、导电和导热衬底(如石墨)上形成。在另一实施例中,该CNT阵列在电绝缘衬底(如柔性陶瓷)上生长。在一个实施例中,该CNT阵列的惰性支撑物是金属箔片(如铝箔)。在一些情况下,该金属箔的仅一个表面(即一侧)含有锚定到该表面或该衬底/支撑物上的垂直排列型CNT的阵列。在其他情况下,该衬底/支撑物(如金属箔)的两个表面(即两侧)含有锚定到该表面上的排列型CNT的涂覆阵列。作为另一个实例,CNT片材可以涂覆在一侧或两侧并且不需要惰性支撑物。

[0016] 在某些实施例中,如在此描述的,单个衬底在其上在一个或多个表面上含有一个或多个阵列的。在其他实施例中,两个或更多个CNT阵列在彼此顶部堆叠并且个别阵列的纳米结构元件(如CNT或其一些部分)在彼此内部完全或实质上交错结合;如在此使用的“实质上”是指单个阵列的纳米结构元件(即CNT)之间至少95%、96%、97%、98%或99%交错结合。在一些实施例中,交错结合的程度在约0.1%至99%的范围内或为至少约1%、5%、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%或95%。在某些其他实施例中,两个CNT阵列可以仅在单个阵列的纳米结构元件(即CNT)的顶端处交错结合。通过堆叠两个或更多个单个CNT阵列,其中这些单个阵列的纳米结构元件在相邻堆叠时交错结合,可以形成多层

或多层次结构。

[0017] 在某些实施例中,当相邻CNT阵列在堆叠加工期间接触时,该阵列的一个或多个单个纳米结构元件(如CNT)可以航行通过另一个单个纳米结构元件。

[0018] 在一些实施例中,该阵列的单个纳米结构元件(如CNT)可以交错结合并且形成较大结构,如超结构,例如但不限于管束、簇或排。这类超结构可以通过如毛细管成簇的机制或在堆叠加工之前、期间或之后聚合物涂料使用到这些CNT阵列上时形成。

[0019] 在某些实施例中,通过堆叠CNT阵列形成的相邻层次经简单干式接触形成,使用其中存在的纳米结构之间的扭结、摩擦力或弱吸引力使所得交错结合的结构保持在一起。

[0020] 在某些其他实施例中,在衬底上的CNT阵列(单独或作为由其产生的多层堆叠的一部分)可以任选地用聚合物、蜡、液体金属或在该堆叠结构内部固化的其他合适材料浸润或回填以使交错结合的阵列保持在一起。

[0021] 在一些实施例中,由于提高的接触面积、散射减少或其他相关机制,聚合物、蜡、液体金属或其他合适材料可以降低所形成的多个层或层次之间的传输阻力。在又其他实施例中,通过堆叠阵列形成的层次可以通过使用粘合剂或相变材料来结合。

[0022] CNT阵列以及通过堆叠这类CNT阵列形成的多层或多层次结构展现出高导热性和机械耐久性。通过堆叠在此所描述的CNT阵列形成的多层或多层次结构可以用作热界面材料(TIM)。因此,这类材料非常适合用于其中需要重复循环的应用。例如,它们可以在电气组件(如芯片)的‘预烧’测试期间用作热界面材料。在一些实施例中,该惰性支撑物/衬底是常规金属散热片或散热器的表面。这种功能化的散热片或散热器可然后邻接或粘附到热源(如集成电路封装)上。这类TIM材料还可以置于或贴附在热源与散热片或散热器之间(如在集成电路封装与翅片式热交换器之间)从而改进热量从热源到散热片或散热器的转移。

[0023] 这些CNT阵列以及通过堆叠在此所描述的这类CNT阵列形成的多层或多层次结构可以用作在个人计算机、服务器计算机、存储器模块、图形芯片、雷达和射频(RF)装置、光盘驱动器、显示器(包括发光二极管(LED)显示器)、灯光系统、汽车控制单元、电力电子产品、太阳能电池、电池、通信设备(如蜂窝电话)、热电产生器以及成像设备(包括MRI)中的热界面材料(TIM)。

[0024] 在某些实施例中,这些单层CNT阵列或通过堆叠CNT阵列形成的多层或多层次结构可用作低接触压力和/或低环境压力应用(如航天应用,其中这类TIM可以用于卫星或航天器/系统)中的TIM。在某些实施例中,通过堆叠CNT阵列形成的多层或多层次结构在低于环境温度、低于冰点或在极冷温度(如太空中经历的温度)的温度下是有用的。

[0025] 这些CNT阵列以及通过堆叠在此所描述的这类CNT阵列形成的多层或多层次结构还可用于除热传递以外的应用。实例包括但不限于微电子产品、贯穿晶片的垂直互连组合件以及用于电池和电容器的电极。目前,铜箔和铝箔用作于锂离子电池中的阳极和阴极的背衬材料。这些CNT阵列以及通过堆叠这类CNT阵列形成的多层或多层次结构还可用于电磁屏蔽。

[0026] 这些CNT阵列以及由其形成的多层或多层次结构可用作在热管理方法中使用的TIM,如在包括以下步骤的方法中使用:

[0027] (1) 将该衬底直接附接到热或电单元头部上以完全覆盖该头部的区域或匹配该受测装置的尺寸;

[0028] (2) 用至少10psi的压力和小于150℃的接合温度将带有该附接的衬底的热或电单元头部接合到该受测装置上；

[0029] (3) 将该接合在至少10psi的压力下保持至少5分钟或将该接合循环至少一次至五次，其中在每次接合期间，该受测装置处于通电并且加热该热或电单元头部以模拟该装置通电以达到至少50℃的温度；

[0030] (4) 使该热或电头部和衬底与该受测装置脱离并且再接合进行至少1,500次通电循环；并且

[0031] (5) 测试该受测装置以确定循环后的热阻和/或相对热阻。

[0032] 用作于预烧或其他应用中的TIM的CNT阵列以及由CNT阵列形成的多层或多层次结构还可以合适的套件提供。

附图说明

[0033] 图1是真空室中热界面材料测试器具非限制性示意图。

[0034] 图2是通过堆叠碳纳米管 (CNT) 阵列形成的多层/多层次结构的非限制性示意图。

[0035] 图3是示出了经两个测试循环在铝 (Al) 衬底上的三个TIM的干式堆叠的热传递系数的图表。

[0036] 图4是示出了经两个测试循环在铝 (Al) 衬底上的三个TIM的蜡结合堆叠的热传递系数的图表。

[0037] 图5A和5B示出了描绘CNT的毛细管成簇的扫描电子显微镜 (SEM) 图像。图5A示出了手动施加的石蜡涂层，并且图5B示出了粉末涂覆的合成蜡。

[0038] 图6A、6B和6C示出了非限制性预烧系统的详细描述。图6A示出了所述系统，其中上部棒与下部棒接合并且下部棒使用筒式加热器加热并且上部棒用冷水主动冷却，其中热电偶沿这些棒放置以监测温度。图6B和6C示出了下部和上部预烧系统棒的详细侧视图。

[0039] 图7是示出了在50psi CNT-TIM复合材料与可商购的TIM产品的比较的图表。

[0040] 图8是示出了在100psi CNT-TIM复合材料与可商购的TIM产品的比较的图表。

[0041] 图9是示出了在预烧系统中经过许多循环的CNT-TIM复合材料相比可商购的TIM产品的相对热阻的图表。

[0042] 图10示出了在30psi、60psi和100psi CNT-TIM复合材料的热阻与施加压力的关系图。

[0043] 发明的详细说明

[0044] I. 定义

[0045] 如在此使用的“热界面材料” (TIM) 是指在热源与散热片或散热器之间提供高导热性和机械顺应性从而有效传导热量离开热源的材料或材料的组合。

[0046] 如在此使用的“顺应性 (Compliant或Compliance)”是指材料在与一个或多个表面接触时贴合使得得到邻接表面的微凸物的高效贴合导致在这些表面与该材料之间的界面处产生充分或高接触面积的能力。

[0047] 如在此使用的“交错结合 (Interdigitation或Interdigitating)”是指当两个不同阵列或片材接触或堆叠时一个阵列或片材的一个或多个单个纳米结构元件渗入或穿透到另一个阵列或片材的相邻纳米结构元件中的能力和或程度。

[0048] 如在此使用的“碳纳米管阵列”或“CNT阵列”或“CNT林”是指在材料表面上垂直排列的多个碳纳米管。当碳纳米管与支撑或附接它们的表面实质上垂直时,这些碳纳米管被认为是“垂直排列型”。当纳米管平均在表面法线的 30° 、 25° 、 20° 、 15° 、 10° 或 5° 内取向时,这些纳米管被认为是实质上垂直的。

[0049] 如在此使用的“碳纳米管片材”或“CNT片材”是指在平面中排列形成独立式片材的多个碳纳米管。当碳纳米管与它们形成的片材的表面实质上平行时,这些碳纳米管被认为是“在平面中排列”。当纳米管在平均大于表面法线的 40° 、 50° 、 60° 、 70° 、 80° 或 85° 内取向时,这些纳米管被认为是实质上平行的。

[0050] 如在此使用的“涂覆材料”通常是指可以通过范德华键、 π - π 堆叠、机械缠绕和/或共价键结合到CNT并且通过范德华键、 π - π 堆叠和/或共价键结合到金属、金属氧化物或半导体材料表面的聚合物和/或分子。

[0051] 在本申请中披露的数值范围包括但不限于温度范围、压力范围、分子量范围、整数范围、传导率和阻力值范围、时间范围以及厚度范围。所披露的任何类型的范围独立地披露这类范围可合理涵盖的每一个可能数值以及其中涵盖的任何子范围和子范围的组合。例如,压力范围的披露旨在独立地披露与该披露相符的这类范围可涵盖的每一个可能温度值。

[0052] II. 涂覆的碳纳米管阵列或片材

[0053] A. 碳纳米管阵列

[0054] 在此描述的碳纳米管阵列含有多个碳纳米管,这些碳纳米管支撑或附接在惰性衬底/支撑物(如金属(例如Al或Au)箔、金属合金(即钢))的表面上。在一些实施例中,该衬底/支撑物可以是柔性、导电并且导热的衬底,如石墨或其他基于碳的材料。在其他实施例中,该衬底/支撑物可以是电绝缘衬底,如柔性陶瓷。这些CNT阵列可以使用下面描述的方法形成。这些CNT在该衬底/支撑物上垂直排列。当CNT与支撑或附接它们的表面实质上垂直时,这些CNT被认为是“垂直排列型”。当纳米管平均在表面法线的 30° 、 25° 、 20° 、 15° 、 10° 或 5° 内取向时,这些纳米管被认为是实质上垂直的。

[0055] 通常,这些纳米管以足够的密度存在使得这些纳米管是自撑式的并且采用与多层衬底的表面实质上垂直的取向。优选地,这些纳米管以最优距离彼此间隔开并且具有均匀的高度以使热传递损失最小,由此使其整体热扩散率最大。

[0056] 这些CNT阵列含有从阵列的顶部(即由在多层衬底上垂直排列时碳纳米管的远端形成的表面)到阵列的底部(即该多层衬底的表面)连续的纳米管。该阵列可以由多壁碳纳米管(MWNT)形成,这些多壁碳纳米管通常是指具有在约4与约10之间个壁的纳米管。该阵列也可以由少壁纳米管(FWNT)形成,这些少壁纳米管通常是指含有约1-3个壁的纳米管。FWNT包括单壁碳纳米管(SWNT)、双壁碳纳米管(DWNT)以及三壁碳纳米管(TWNT)。在某些实施例中,这些纳米管是MWNT。在一些实施例中,在这些阵列中的MWNT的直径在从10nm至40nm范围内、更优选在15nm至30nm范围内、最优选为约20nm。在这些阵列中的CNT的长度可以在从1微米至5,000微米范围内、优选5微米至5000微米范围内、优选5微米至2500微米范围内、更优选5微米至2000微米范围内、更优选5微米至1000微米范围内。在一些实施例中,在这些阵列中的CNT的长度可以在从1-500微米范围内、甚至更优选1-100微米范围内。

[0057] 这些CNT展示出对多层衬底的强的粘附。在某些实施例中,该CNT阵列或片材在浸

没在溶剂(如乙醇)中并且超声处理至少五分钟的时间段之后将仍然是实质上完整的。在具体实施例中,这些CNT的至少约90%、95%、96%、97%、98%、99%或99.9%在乙醇中超声处理之后保持在表面上。

[0058] B. 碳纳米管片材

[0059] 在此还描述了碳纳米管片材。这些片材含有多个碳纳米管,这些碳纳米管通过强范德华力相互作用和机械扭结彼此支撑形成独立式材料。这些CNT片材可以使用下面描述的方法形成。这些CNT片材形成独立式片材并且与此片材的表面在平面中排列。当CNT与它们形成的片材的表面实质上平行时,这些CNT被认为是“在平面中排列”。当纳米管在平均大于表面法线的40°、50°、60°、70°、80°或85°内取向时,这些纳米管被认为是实质上平行的。

[0060] 通常,这些纳米管以足够的密度存在使得这些纳米管是自撑式的并且采用与片材的表面实质上平行的取向。优选地,这些纳米管以最优距离彼此间隔开并且具有均匀的长度以使热传递损失最小,由此使其整体热扩散率最大。

[0061] 这些CNT片材可以由多壁碳纳米管(MWNT)形成,这些多壁碳纳米管通常是指具有在约4与约10之间个壁的纳米管。这些片材也可以由少壁纳米管(FWNT)形成,这些少壁纳米管通常是指含有约1-3个壁的纳米管。FWNT包括单壁碳纳米管(SWNT)、双壁碳纳米管(DWNT)以及三壁碳纳米管(TWNT)。在某些实施例中,这些纳米管是MWNT。在一些实施例中,在这些阵列中的MWNT的直径在从10nm至40nm范围内、更优选在15nm至30nm范围内、最优选为约20nm。在这些片材中的CNT的长度可以在从1微米至5,000微米范围内、优选100微米至5000微米范围内、优选500微米至5000微米范围内、更优选1000微米至5000微米范围内。在一些实施例中,在这些片材中的CNT的长度可以在从1-500微米范围内、甚至更优选1-100微米范围内。

[0062] C. 涂料/涂覆材料

[0063] 该CNT阵列或片材可以包括粘附或结合到这些CNT上的涂料或涂覆材料(术语可以互换使用)。可以如下面所描述那样施用该涂料/涂覆材料。在一些实施例中,该涂料含有一种或多种低聚材料、聚合物材料、蜡(如聚乙烯蜡)或其组合。可以选择聚合物材料的硬度、热稳定性和剪切强度以在预烧应用期间提供改进的耐久性和性能。在一些实施例中,该涂料或涂覆材料是基于聚合物的密封剂,该密封剂使耐久性最大化并且改善界面接触面积。

[0064] 在其他实施例中,该涂料含有一种或多种非聚合物材料。在一些实施例中,该涂料可以含有低聚物、蜡(如聚乙烯蜡)和/或聚合物材料和非聚合物材料的混合物。可以选择聚合物材料的硬度、热稳定性和剪切强度以在预烧应用期间提供改进的耐久性和性能。

[0065] 在某些实施例中,该一种或多种涂覆材料充当可以结合(如化学结合)堆叠阵列或片材的碳纳米管的一种或多种结合剂。可以充当结合剂的这类涂覆材料可选自但不限于粘合剂(即丙烯酸酯粘合剂)和相变材料(即一种或多种蜡)。

[0066] 在一些实施例中,粘附或结合到阵列的CNT上的涂料在两个或更多个CNT阵列或片材的堆叠之前施用,而在其他实施例中,粘附或结合到阵列的CNT上的涂料在两个或更多个CNT阵列或片材的堆叠之后施用。在又其他实施例中,该涂料浸润或回填到由堆叠的CNT阵列或片材形成的多层或多层次结构中并且粘附或结合到形成该结构的阵列的CNT上。如在此使用的,“浸润(infiltration或infiltrated)”是指渗透穿过堆叠形成多层或多层次结构的阵列或片材的碳纳米管的至少一些的一种或多种涂覆材料。在一些实施例中,浸润程

度在0.1-99.9%范围内。在一些实施例中,浸润的涂覆材料至少部分地填充碳纳米管之间的间隙空间,而在一些其他实施例中,浸润的涂料涂覆碳纳米管的表面的至少一些,或二者。在一些实施例中,该浸润的涂覆材料填充在通过堆叠CNT阵列或片材形成的结构的层次或层中存在的碳纳米管之间的间隙空间的全部或实质上全部(即至少约95%、96%、97%、98%或99%)。

[0067] 多种材料可以在堆叠之前、堆叠期间或堆叠之后涂覆在CNT阵列或片材上。在具体实施例中,这些涂料可导致使如在此定义的具有多个层或层次的结构阵列或片材的CNT的热阻降低。

[0068] 所描述的一种或多种涂料可以保形并且均匀地施用以涂覆在衬底和/或多层堆叠上形成的阵列的CNT的顶端和/或侧壁。如在此使用的“保形地”是指均匀涂料,该均匀涂料在附接到衬底或其多层堆叠的垂直排列型CNT的顶端和/或侧壁上无针孔或实质上无针孔(即具有小于10%、9%、8%、7%、6%、5%、4%、3%、2%、1%针孔)。保形涂料可以小于约30nm、25nm、20nm、15nm、10nm、9nm、8nm、7nm、6nm、5nm、4nm、3nm、2nm或1nm。该保形涂料可以具有在约1nm至30nm之间的厚度。在某些实施例中,该保形涂料是粘合剂(参见下面更详细的讨论),该粘合剂允许这些CNT阵列粘附到衬底(例如散热片)上,用于热管理和用于预烧应用。

[0069] 还希望在该界面使用例如溶剂、热或一些其他易于施加的源组装时,该涂料可回焊。用作涂料的聚合物必须在高达至少130℃下是热稳定的。在一些实施例中,该涂料容易去除(如通过加热或在溶剂中溶解),以允许对界面进行“再加工”。如在此使用的“再加工”是指通过施加溶剂或热来拆分界面(即去除涂料)。

[0070] 1. 聚合物涂覆材料

[0071] 在其他实施例中,该涂料是或含有一种或多种聚合物材料。该聚合物涂料可含有共轭聚合物(如芳香族、杂芳族或非芳香族聚合物)或非共轭聚合物。

[0072] 合适类别的共轭聚合物包括聚芳香族和聚杂芳族,包括但不限于聚噻吩(包括烷基取代的聚噻吩)、聚苯乙烯、聚吡咯、聚乙炔、聚苯胺、聚茚、聚亚苯基、聚芘、聚萘、聚蒽、聚喹啉、聚吡啶、聚氮呋、聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)、聚(对苯硫醚)以及聚(对亚苯基亚乙烯基)。合适的非芳香族共轭聚合物包括但不限于聚乙炔和聚二乙炔。以上所列的聚合物类别包括取代的聚合物,其中聚合物主链被一个或多个官能团(如烷基)取代。在一些实施例中,该聚合物是聚苯乙烯(PS)。在其他实施例中,该聚合物是聚(3-己基噻吩)(P3HT)。在其他实施例中,该聚合物是聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)(PEDOT)或聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)聚(苯乙烯磺酸酯)(PEDOT:PSS)。

[0073] 在其他实施例中,该聚合物是非共轭聚合物。合适的非共轭的包括但不限于聚乙烯醇(PVA)、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚氨基甲酸酯、硅酮、丙烯酸物类以及其组合(共混物)。

[0074] 在其他实施例中,该聚合物是石蜡。在其他实施例中,该聚合物是合成蜡,如费-托蜡(Fischer-Tropsch wax)或聚乙烯蜡。在其他实施例中,该聚合物是熔融温度超过80℃、90℃、100℃、110℃或120℃、优选超过130℃的蜡。

[0075] 包括蜡(例如聚乙烯蜡)的聚合物材料可以具有任何合适的重均分子量,例如但不限于1,000道尔顿至1,000,000道尔顿、1,000道尔顿至500,000道尔顿、1,000道尔顿至250,

000道尔顿、1,000道尔顿至100,000道尔顿、1,000道尔顿至75,000道尔顿、1,000道尔顿至50,000道尔顿、1,000道尔顿至25,000道尔顿或1,000道尔顿至10,000道尔顿。在一些实施例中,可以使用具有任意重均分子量组合的不同聚合物材料的组合来浸润和/或保形施用以涂覆在衬底或由其形成的叠层上的阵列的CNT的顶端和/或侧壁。在优选实施例中,可使用高重均分子量和低重均分子量聚合物的组合来提供最佳硬度、热稳定性和剪切强度以提供在由在此所描述的CNT阵列形成的TIM的预烧期间改进的耐久性和性能。

[0076] 在又其他实施例中,该聚合物是热粘胶或热熔粘合剂,该热粘胶或热熔粘合剂将蜡、增粘剂和聚合物基体组合以提供改进的表面粘附。在其他实施例中,该聚合物是压敏性粘合剂。

[0077] D. 其他涂覆材料

[0078] 1. 金属纳米颗粒

[0079] 这些CNT阵列或片材可附加地用一种或多种金属纳米颗粒涂覆。可以将一种或多种金属纳米颗粒吸附到这些CNT的远端和/或侧壁上以将这些CNT的远端和/或侧壁结合到表面上,降低该CNT阵列或片材与表面之间的热阻,或以上的组合。可使用在本领域中已知的多种方法将金属纳米颗粒施应用到CNT阵列或片材上。

[0080] 合适的金属纳米颗粒的实例包括钯、金、银、钛、铁、镍、铜以及其组合。

[0081] 2. 可流动或相变材料

[0082] 在某些实施例中,将可流动或相变材料在堆叠之前、堆叠期间或堆叠之后施用到这些CNT阵列或片材上。可以将可流动或相变材料添加到该CNT阵列或片材上以置换CNT之间的空气并且改进CNT的远端和/或侧壁与表面之间的接触,并且因此降低该阵列或片材的热阻以及该阵列或片材与表面之间的接触,或以上的组合。可以使用在本领域中已知的多种方法将可流动或相变材料施用到CNT阵列上。

[0083] 合适的可流动或相变材料的实例包括石蜡、聚乙烯蜡、大体基于烃的蜡以及其共混物。既非蜡也非聚合物的合适的可流动或相变材料的其他实例包括液体金属、油、有机-无机和无机-无机共晶以及其共混物。在一些实施例中,该涂覆材料(如非聚合物涂覆材料)和该可流动或相变材料是相同的一种或多种材料。

[0084] III. 多层或多层次结构

[0085] 如上所描述的在衬底的一侧或两侧具有阵列的单层CNT阵列或片材可以根据以下描述的方法堆叠以提供多层或多层次结构。三层/层次结构的非限制性实例在图2的示意图(右侧)中示出。层或层次通过接触/堆叠两个CNT阵列或片材的碳纳米管形成,这些碳纳米管至少部分地交错结合并且可任选地用如在此描述的合适的涂覆材料涂覆。

[0086] 在一些实施例中,这些多层或多层次结构可以进一步包括在这些阵列的纳米结构元件(如CNT)上的涂料、金属纳米颗粒的涂料和/或可流动或相变材料的涂料。

[0087] 可以堆叠至少两个CNT阵列或片材以形成这些多层或多层次结构。例如,图2示出了三个CNT阵列的堆叠(右侧)。通过使用更多CNT阵列,可以根据需要增加这些多层或多层次结构的厚度。在一些实施例中,可根据以上描述的方法堆叠多达5、10、15、20、25、30或更多个CNT阵列或片材。通过堆叠形成的所得多层或多层次结构的厚度可以在1-10,000微米或更大范围内。在一些实施例中,通过堆叠形成的所得多层或多层次结构的厚度可以是1-3,000微米、甚至更优选70-3,000微米。在一些实施例中,层数和/或厚度基于在堆叠法中使

用的阵列上形成的CNT林的厚度。

[0088] 在非限制性实施例中,将在支撑物/衬底上形成的至少两个垂直排列型阵列或片材堆叠/接触使得这些阵列的纳米结构元件(如CNT)在接触时至少部分交错结合。在一个实施例中,当堆叠时这些阵列的纳米结构元件的完全交错结合在彼此内部发生。在其他实施例中,这些阵列可仅在这些纳米结构元件(如CNT)的顶端处交错结合。在又其他实施例中,单个纳米结构可以航行通过在交错结合过程期间相邻阵列的纳米结构,并且单个阵列的纳米结构元件(如CNT或其一些部分)在彼此内部完全或实质上交错结合;如在此使用的“实质上”是指这些单个阵列的纳米结构元件之间至少95%、96%、97%、98%或99%交错结合。在一些实施例中,交错结合的程度在约0.1%至99%的范围内或为至少约1%、5%、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%或95%。

[0089] 在一些实施例中,至少部分交错结合的堆叠阵列的纳米结构也可以形成较大超结构,例如但不限于管束、簇或排。这些超结构可提供诸如毛细管成簇等机制或借助于在堆叠过程之前、期间或之后施用聚合物涂料而形成。

[0090] 在一些实施例中,将聚合物涂料和/或粘合剂或如以上描述的其他涂料施用到CNT阵列上,这些CNT阵列随后堆叠。在这类实施例中,该涂料和/或粘合剂或如以上描述的其他涂料的厚度是约1-1000nm、更优选1-500nm并且最优选1-100nm。

[0091] 除以上之外,在这些多层或多层次结构中存在的CNT的有利形变机制允许其高效贴合邻接表面的微凸物,导致在界面处产生高接触面积。

[0092] A. 热阻降低

[0093] 这些CNT阵列或片材以及通过堆叠在此描述的这类CNT阵列形成的多层或多层次结构展现出降低的热阻。热阻可以使用在本领域中已知的多种技术(如光声(PA)方法)测量。

[0094] 在一个实施例中,当例如使用光声方法测量时,这些CNT阵列或片材以及通过堆叠这类CNT阵列或片材形成的多层或多层次结构的热阻与单层次结构相比降低至少约25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%或更高。在其他实施例中,这些CNT阵列或片材以及通过堆叠这类CNT阵列或片材形成的多层或多层次结构展现出小于约10.0、9.0、8.0、7.0、6.0、5.0、4.5、4.0、3.5、3.0、2.5、2.0、1.5mm²K/W的热阻。在一些实施例中,热阻是约2mm²K/W、优选约1mm²K/W。在一些实施例中,通过堆叠CNT阵列或片材形成的多层或多层次结构的热阻值如与用于形成堆叠的单层阵列的值相比相同或实质上不变;如在此使用的“实质上”是指小于10%、5%、4%、3%、2%或1%的变化。

[0095] 在一些实施例中,这些CNT阵列或片材以及通过堆叠这类CNT阵列或片材形成的多层或多层次结构展现出在约1-1500W/m²K或5-500W/m²K范围内的传导率值。

[0096] 可以在堆叠之前、期间或之后将涂料施用到这些CNT阵列或片材上以形成通过堆叠这类CNT阵列或片材形成的多层或多层次结构示为用于增加接触面积并且降低CNT林热界面的热阻的有效手段。通过在单个CNT接触的周围包含纳米尺寸涂料添加的结合方法包括例如通过毛细作用将额外的CNT牵引接近界面以增加接触面积。

[0097] IV. 用于制备CNT阵列和由其形成的多层或多层次结构的方法

[0098] A. 碳纳米管(CNT)阵列

[0099] 碳纳米管阵列可以使用本领域中众所周知的技术来制备。在一个实施例中,这些

阵列是如美国公开号2014-0015158-A1(通过援引方式并入本申请)中所述描的制备。这种方法涉及使用多层衬底以促进密集垂直排列型CNT阵列的生长并且提供在CNT与金属表面之间优异的粘附。

[0100] 这些多层衬底含有沉积在惰性支撑物(如金属表面)上的三个或更多个层。通常,该多层衬底含有沉积在惰性支撑物的表面上的粘附层、界面层和催化层。通常,该支撑物至少部分地由金属(如铝、铂、金、镍、铁、锡、铅、银、钛、钨、铜或其组合)形成。在某些情况下,该支撑物是金属箔,如铝或铜箔。该支撑物也可以是装置(如在热交换应用中使用的常规散热片或散热器)的表面。

[0101] 该粘附层由改进该界面层到支撑物的粘附性的材料形成的。在某些实施例中,该粘附层是铁薄膜。通常,该粘附层必须足够厚以在用于形成CNT的升高的温度下保持连续膜。该粘附层通常还提供对在升高的温度下在CNT合成期间抗氧化物和碳化物形成性。

[0102] 该界面层优选由金属形成,该金属在纳米管合成的条件下或在纳米管合成之后暴露于空气期间被氧化以形成合适的金属氧化物。合适的材料的实例包括铝。可替代地,该界面层可由金属氧化物(如氧化铝或氧化硅)形成。通常,该界面层足够薄以允许催化层和粘附层跨越其扩散。在其中该催化层和该粘附层具有相同组成的一些实施例中,这会减少该催化剂到该界面层内的迁移,改进了在纳米管生长期间催化剂的寿命。

[0103] 该催化层典型地是通过化学气相沉积由过渡金属形成的薄膜,该过渡金属能够催化形成碳纳米管。能够用于形成该催化层的合适的材料的实例包括铁、镍、钴、铈、钪及其组合。在一些实施例中,该催化层由铁形成。该催化层具有适当厚度以在纳米管形成期间所使用的退火条件下形成催化纳米颗粒或聚集体。

[0104] 在其他实施例中,该多层衬底充当用于CNT阵列的生长的催化表面。在这些情况下,使用化学气相沉积的CNT生长的过程改变了多层衬底的形态。具体地,在加热时,该界面层转化成金属氧化物,并且形成沉积在该粘附层上的金属氧化物纳米颗粒或聚集体的层或部分层。该催化层类似地形成沉积在金属氧化物纳米颗粒或聚集体上的一系列催化纳米颗粒或聚集体。在CNT生长期间,CNT由催化纳米颗粒或聚集体形成。所得CNT阵列含有通过粘合层、金属氧化物纳米颗粒或聚集体和/或催化纳米颗粒或聚集体锚定到惰性支撑物上的CNT。

[0105] 在具体实施例中,该多层衬底由沉积在金属表面上的约30nm厚的铁粘附层、约10nm厚的铝或氧化铝界面层和约3nm厚的铁催化层形成。在此实施例中,该铁粘附层粘附于该金属表面和该Al(生长后的氧化铝纳米颗粒或聚集体)或Al₂O₃界面层二者。该铁催化层形成铁纳米颗粒或聚集体,CNT从这些铁纳米颗粒或聚集体生长。这些铁纳米颗粒或聚集体还结合到下方的氧化铝上。

[0106] 因此,良好结合的界面存在于这些氧化物界面材料的两侧。在金属/金属氧化物界面中,已知该铁-氧化铝界面是在结合和化学相互作用方面最强界面之一。进一步,金属(例如铁粘附层和金属表面)由于强电子耦合而倾向于彼此良好结合。因此,这些CNT强力锚定到该金属表面上。

[0107] 进一步,铁在纳米管生长期间从该催化层的表面下扩散由于相同金属位于该氧化物支撑物的两侧(这平衡了通常驱动扩散的浓度梯度)而减少。因此,催化剂在生长期间不被耗尽,改进了该阵列中纳米管的生长速率、密度和产率。

[0108] 在一些实施例中,该CNT阵列通过在以上描述的多层衬底上垂直排列多个CNT来形成。这可例如通过将CNT阵列转移到在该多层衬底上生长的CNT的远端来实现。在一些实施例中,高CNT阵列被转移到在该多层衬底上非常短的CNT的远端。这种技术通过增加用于结合的表面积来改进结合强度。

[0109] 用于该CNT阵列或片材的惰性支撑物可以是一块金属箔,如铝箔。在这些情况下,CNT通过粘附层、金属氧化物纳米颗粒或聚集体以及催化纳米颗粒或聚集体锚定到金属箔表面上。在一些情况下,该金属箔的仅一个表面(即一侧)含有锚定到该表面上的排列型CNT的阵列或片材。在其他情况下,该金属箔的两个表面(即,两侧)均含有锚定到该表面的排列型CNT阵列或片材。在其他实施例中,该CNT阵列或片材的惰性支撑物是常规金属散热片或散热器的表面。在这些情况下,CNT通过粘附层、金属氧化物纳米颗粒或聚集体以及催化纳米颗粒或聚集体锚定到散热片或散热器的表面上。这种功能化的散热片或散热器可然后邻接或粘附到热源(如集成电路封装)上。

[0110] B. 碳纳米管片材

[0111] 碳纳米管阵列可以使用本领域中众所周知的技术来制备。在一个实施例中,这些片材是如U.S. 7,993,620B2中描述来制备。在此实施例中,CNT聚结物在金属箔衬底上的生长箱内原位汇集成片材。然后通过去除溶剂使这些片材致密。在另一个实施例中,这些CNT片材是通过真空过滤分散在溶剂中的CNT聚结物来制造。

[0112] C. 涂覆的纳米管阵列和片材

[0113] 1. 聚合物涂料

[0114] 可以将待涂覆的聚合物溶解在一种或多种溶剂中,并且喷涂或浸涂或化学地或电化学地沉积到如在此描述的在衬底上生长的垂直CNT林或阵列上或片材上。还可以将这些涂覆材料喷涂或粉涂到在如以上描述的在衬底上生长的垂直CNT林或阵列上。这些涂料包括通过范德华键、 π - π 堆叠、机械缠绕和/或共价键结合到CNT并且通过范德华键、 π - π 堆叠和/或共价键结合到金属、金属氧化物或半导体材料表面的聚合物和/或分子。

[0115] 对于喷涂或浸涂,可通过在适当溶剂中超声波处理或搅拌涂覆材料持续合适的时间量来制备涂覆溶液。该溶剂典型地是有机溶剂或溶剂并且应是易于例如通过在室温或升高的温度下蒸发去除的溶剂。合适的溶剂包括但不限于氯仿。还可使用具有微米级粒度的粉末(即,直径小于约100、50、40、20、10微米的颗粒)以干燥形式喷涂该聚合物。在此实施例中,该聚合物粉末将需要用溶剂浸泡或加热成液态熔体,以便在其喷雾沉积之后将这些粉末颗粒散布成更连续的涂层。

[0116] 涂层厚度总体上在1nm与1000nm之间、优选地在1nm与500nm之间、更优选在1nm与100nm之间、最优选在1nm与50nm之间。在一些实施例中,涂层厚度小于500、450、400、350、300、250、200、150、100、90、80、70、60、50、40、30、20或10nm。可以将这些涂料保形地施用到这些阵列的CNT的顶端和/或CNT的垂直壁上。

[0117] 喷涂方法限制涂料沉积到这些CNT顶端并且由于与溶剂的干燥相关联的毛细管力而限制成簇。在这些CNT阵列上可见的涂料的量随着喷涂次数而增加。可用于将涂覆材料喷涂在这些CNT阵列上的替代性技术包括更适用于商业规模涂覆的技术。

[0118] 在示范涂覆方法的另一个实施例中,将CNT片材的整个片材厚度浸渍在涂覆溶液或熔融涂料中以涂覆CNT,使该片材在跨平面方向上的热导率增加大于20、30、50或70%。然

后将涂覆的片材放置在芯片与散热片或散热器之间,并且施用溶剂或热使聚合物再流动并且在芯片与该散热片或散热器之间结合CNT片材以降低该芯片与该散热片或散热器之间的热阻。

[0119] 在其他实施例中,可以使用本领域中已知的沉积技术(如化学沉积(例如,化学气相沉积(CVD))、气溶胶喷雾沉积以及电化学沉积)将该涂覆材料沉积在该CNT阵列或片材上。也可以使用粉涂来施加聚合物材料的(保形)涂料,这些聚合物材料典型地是合适的平均粒度(即,小于约10,000微米至1微米、1微米至1纳米或其中披露的任何范围)的微粉化的聚合物材料。在没有限制的情况下,可以使用粉涂枪施用微粉化的粉末,该粉涂枪通过将使该微粉化的聚合物材料(即颗粒)电至高达约30kV、25kV、20kV、15kV、10kV或5kV而提供动力并且将这些带电颗粒施加到在衬底或由其形成的堆叠上的垂直排列型CNT上,其中该一个或多个衬底和CNT是接地的。在施用一种或多种粉末涂料之后,可以通过任何常规手段来加热该涂料以熔化、凝固和/或固化该一种或多种聚合物涂料。粉涂可以适当地重复一次或多次。

[0120] 在一些实施例中,聚合物涂料可以通过电化学沉积来施用。在电化学沉积中,将该聚合物的单体溶解在电解质中并且该CNT阵列或片材用作工作电极,该工作电极与反电极相反。相对于第三参考电极,在该工作电极与该反电极之间施加电势。该单体由于所施加的电势而在面向该电解质的CNT阵列顶端或片材侧壁上电氧化。控制施加电势的总时间来控制该沉积的聚合物层的厚度。

[0121] 在其他实施例中,该涂覆材料是或含有一种或多种低聚物和/或聚合物材料。在具体实施例中,该聚合物可以是共轭聚合物,包括芳香族和非芳香族共轭聚合物。合适类别的共轭聚合物包括聚芳香族和聚杂芳族,包括但不限于聚噻吩(包括烷基取代的聚噻吩)、聚苯乙烯、聚吡咯、聚乙炔、聚苯胺、聚茚、聚亚苯基、聚茈、聚萘、聚萘、聚吡唑、聚吡啶、聚氮吡、聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)、聚(对苯硫醚)以及聚(对亚苯基亚乙烯基)。合适的非芳香族聚合物包括但不限于聚乙炔和聚二乙炔。以上所列的聚合物类别包括取代的聚合物,其中聚合物主链被一个或多个官能团(如烷基)取代。在一些实施例中,该聚合物是聚苯乙烯(PS)。在其他实施例中,该聚合物是聚(3-己基噻吩)(P3HT)。

[0122] 在其他实施例中,该聚合物是非共轭聚合物。合适的非共轭的包括但不限于聚乙烯醇(PVA)、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、聚二甲基硅氧烷(PDMS)、以及其组合(共混物)。在其他实施例中,该聚合物是石蜡。在其他实施例中,该聚合物是合成蜡,如费-托蜡(Fischer-Tropsch wax)或聚乙烯蜡。在其他实施例中,该聚合物是熔融温度超过80°C、90°C、100°C、110°C和120°C、优选超过130°C的蜡。在其他实施例中,该聚合物是热粘胶或热熔粘合剂,该热粘胶或热熔粘合剂将蜡、增粘剂和聚合物基体组合以提供改进的表面粘附。在其他实施例中,该聚合物是压敏性粘合剂。

[0123] 2. 金属纳米颗粒

[0124] 这些CNT阵列或片材可以用一种或多种金属纳米颗粒涂覆。可以将一种或多种金属纳米颗粒吸附到这些CNT的远端上以将这些CNT的远端结合到表面上,降低该CNT阵列或片材与表面之间的热阻,或以上的组合。可使用在本领域中已知的多种方法将金属纳米颗粒施应用到CNT阵列或片材上。例如,可以将金属硫醇盐如十六烷硫醇钯的溶液喷涂或旋涂到这些CNT的远端和/或侧壁上,并且可以烘烤有机物从而留下钯纳米颗粒。在另一个实例

中,可以使用电子束或溅射沉积来将金属纳米颗粒或所连接的纳米颗粒的“膜样”组合件涂覆到这些CNT的远端和/或侧壁上。这些金属颗粒可以在涂覆的同时或在涂覆之前或之后涂覆。

[0125] 合适的金属纳米颗粒的实例包括钯、金、银、钛、铁、镍、铜以及其组合。

[0126] 3. 可流动或相变材料

[0127] 在某些实施例中,可以将可流动或相变材料施用到CNT阵列或片材上。可以将可流动或相变材料添加到该CNT阵列或片材上以置换CNT之间的空气并且改进CNT的远端与表面之间的接触,并且因此降低该阵列或片材的热阻以及该阵列或片材与表面之间的接触或其组合。可以使用在本领域中已知的多种方法将可流动或相变材料施用到CNT阵列或片材上。例如,呈其液体状态的可流动或相变材料可通过与该液体部分或完全接触地放置该阵列或片材而芯吸到CNT阵列或片材中。

[0128] 合适的可流动或相变材料的实例包括石蜡、聚乙烯蜡、大体基于烃的蜡以及其共混物。既非蜡也非聚合物的合适的可流动或相变材料的其他实例包括液体金属、油、有机-无机和无机-无机共晶以及其共混物。在一些实施例中,该一种或多种涂覆材料和该可流动或相变材料是相同的。

[0129] 以上描述的涂料、金属颗粒和/或流动或相变材料可直接施用到这些CNT阵列或片材上以形成在衬底的一个或多个表面上具有CNT的涂覆阵列。可以随后堆叠涂覆的CNT阵列或片材以形成这些多层或多层次结构。在某些其他实施例中,以上描述的涂料、金属颗粒和/或流动或相变材料在两个或更多个CNT阵列或片材的堆叠期间施用。在仍然其他实施例中,以上描述的涂料、金属颗粒和/或流动或相变材料在两个或更多个CNT阵列或片材的堆叠之后施用。在非限制性实施例中,一个或多个多层或多层次结构通过以下方式形成:首先堆叠两个或更多个CNT阵列或片材并且随后用一种或多种涂料、金属颗粒和/或流动或相变材料或其组合浸润所形成结构的至少部分交错结合的层次。在堆叠之前、期间或之后将这类涂料/材料引入至该一个或多个多层或多层次结构的至少部分交错结合的层次中可用于修饰和/或增强由这些CNT阵列或片材的堆叠产生的多层或多层次结构的热传输或热阻特性。

[0130] D. 多层或多层次结构

[0131] 在此描述的实施例中,单衬底可以在衬底的表面上具有一个或多个CNT阵列,并且这些CNT阵列可以如以上描述涂覆。

[0132] 在其他实施例中,多层或多层次结构通过堆叠CNT阵列或片材形成,这些CNT阵列或片材通过包括以下步骤的方法形成:

[0133] (1) 提供至少两个或更多个CNT阵列或片材;和

[0134] (2) 堆叠该至少两个CNT阵列或片材

[0135] 其中该堆叠导致这些阵列或片材的纳米结构(CNT)的至少部分交错结合。在一些实施例中,制造多层或多层次结构的方法进一步包括施用或浸润以上描述的涂料、金属纳米颗粒涂料和/或可流动或相变材料涂料的步骤。在一些实施例中,施用或浸润涂料、金属纳米颗粒涂料和/或可流动或相变材料涂料的步骤在堆叠之前、可替代地在堆叠期间、或者在堆叠之后进行。在又其他实施例中,该方法包括在该堆叠步骤期间施加压力。所施加的压力可以在约1-30psi、更优选约1-20psi并且最优选约1-15psi的范围内。在一些实施例中,

该压力是约15psi。如果使用可充当结合剂的一种或多种涂覆材料(如粘合剂或相变材料),则可以持续施加压力直到相邻层次结合。可施加压力持续任何合适的时间量。在一些实施例中,如果不使用结合剂,则仅使用短的时间,如小于1分钟。

[0136] 可以堆叠至少两个CNT阵列或片材以形成这些多层或多层次结构。例如,图2示出了三个CNT阵列的堆叠(右侧)。通过使用更多CNT阵列,可以根据需要增加这些多层或多层次结构的厚度。在一些实施例中,可根据以上描述的方法堆叠多达5、10、15、20、25、30或更多个CNT阵列或片材。通过堆叠形成的所得多层或多层次结构的厚度可以在1-10,000微米或更大范围内。

[0137] 在非限制性实施例中,将在支撑物/衬底上形成的至少两个垂直排列型阵列或片材堆叠/接触使得这些阵列的纳米结构元件(如CNT)在接触时至少部分交错结合。在一个实施例中,当堆叠时这些阵列的纳米结构元件的完全交错结合在彼此内部发生。在其他实施例中,这些阵列可仅在这些纳米结构元件(如CNT)的顶端处交错结合。在又其他实施例中,单个纳米结构可以航行通过在交错结合过程期间相邻阵列的纳米结构。

[0138] 在一些实施例中,至少部分交错结合的堆叠阵列的纳米结构也可以形成较大超结构,例如但不限于管束、簇或排。这些超结构可提供诸如毛细管成簇等机制或借助于在堆叠过程之前、期间或之后施用聚合物涂料而形成。

[0139] 在一些实施例中,将聚合物涂料和/或粘合剂或如以上描述的其他涂料施用到CNT阵列上,这些CNT阵列然后堆叠。在这类实施例中,该涂料和/或粘合剂或如以上描述的其他涂料的厚度是约1-1000nm、更优选1-500nm并且最优选1-100nm。

[0140] V.应用

[0141] 在其上具有一个或多个涂覆的CNT阵列的单层衬底或通过堆叠在此描述的CNT阵列或片材而由其形成的多层或多层次结构可以用作热界面材料(TIM)。视具体应用需要,可形成和/或沉积通过堆叠CNT阵列或片材形成的多层或多层次结构。

[0142] 这些单层CNT阵列以及通过堆叠在此所描述的这类CNT阵列形成的多层或多层次结构可以用作在个人计算机、服务器计算机、存储器模块、图形芯片、雷达和射频(RF)装置、光盘驱动器、显示器(包括发光二极管(LED)显示器)、灯光系统、汽车控制单元、电力电子产品、太阳能电池、电池、通信设备(如蜂窝电话)、热电产生器以及成像设备(包括MRI)中的热界面材料(TIM)。

[0143] 在某些实施例中,通过堆叠CNT阵列形成的单层或多层或多层次结构在低接触压力和/或低压力应用中是有用的。低压力可以是指低于1atm(如在约0.01atm至小于约1atm范围内)的环境压力。在一些情况下,低压力可以是指真空,如在航天应用中,其中这类TIM可能用在卫星或航天器/系统中。

[0144] 在某些实施例中,通过堆叠CNT阵列形成的多层或多层次结构在低于环境温度、低于冰点或在极冷温度(如太空中经历的温度)的温度下是有用的。

[0145] 这些CNT阵列以及通过堆叠在此所描述的这类CNT阵列形成的多层或多层次结构还可用于除热传递以外的应用。实例包括但不限于微电子产品、贯穿晶片的垂直互连组合件以及用于电池和电容器的电极。目前,铜箔和铝箔用作用于锂离子电池中的阳极和阴极的背衬材料。

[0146] 通过堆叠而由其形成的单层或多层或多层次结构还可用于电磁屏蔽。

[0147] A. 预烧和热应用

[0148] TIM的一个高度专业化且正在开发的应用涉及预烧和测试应用。集成电路制造商试图通过在其芯片上进行“预烧”和应力测试的组合来在初期试用期(infant mortality period)内诱发最终破坏。在预烧测试中,利用在可靠性与运行温度之间的反比关系在升高的温度下运行芯片(A.Vassighi,O.Semenov,M.Sachdev,and A.Keshavarzi,“Thermal Management of High Performance Microprocessors,”in null,2003,p.313 [A.Vassighi,O.Semenov,M.Sachdev和A.Keshavarzi,“高性能微处理器的热管理”,空,2003,第313页])。因为装置在测试过程中在其性能极限下运行,所以有效的热界面材料(TIM)是必要的。用于预烧应用的TIM的所需特性是:低热阻、高机械顺应性、高稳固性以及芯片上不留下残留物(N.F.Dean and A.Gupta,“Characterization of a thermal interface material for burn-in application,”in Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems,2000.ITHERM 2000.The Seventh Intersociety Conference on,2000[N.F.Dean和A.Gupta,“用于预烧应用的热界面材料的表征”,电子系统中的热和热力学现象,2000,ITHERM 2000,第七届学会交流会议,2000])。

[0149] 因此,TIM材料非常适合用于其中需要重复循环的应用。例如,它们可以在电气组件(如芯片)的‘预烧’测试期间用作热界面材料。在一些实施例中,在此描述的CNT阵列的惰性支撑物/衬底可以是常规金属散热片或散热器的一个或多个表面。这种功能化的散热片或散热器可然后邻接或粘附到热源(如集成电路封装)上。这类TIM材料还可以置于或贴附在热源与散热片或散热器之间(如在集成电路封装与翅片式热交换器之间)从而改进热量从热源到散热片或散热器的转移。

[0150] 在此描述的单层和/或多层或多层次堆叠可以用于TIM应用,例如但不限于预烧测试。

[0151] 在一些实施例中,该方法可以涉及在涉及压力、加热、电或其组合的测试中使用在此描述的单层CNT复合材料以及由其形成的多层或多层次结构。通常,使具有粘合性表面的导热性和/或导电性的机械顺应性衬底与受测装置接触。在一些实施例中,该方法可以包括以下步骤:

[0152] 用至少10psi的压力和小于150℃的接合温度使热或电单元头部与直接附接到该单元头部的衬底接合;

[0153] 将该接合在至少10psi的压力下保持至少5分钟或将该接合循环至少一次至五次,其中在每次接合期间,该受测装置处于通电并且加热该热或电单元头部以模拟该装置通电以达到至少50℃的温度;并且使该热或电头部和衬底与该受测装置脱离并且再接合进行至少1,500次通电循环。

[0154] 该方法可以涉及或导致测试该受测装置以确定循环后的热阻和/或相对热阻。

[0155] 在某些实施例中,在此描述的单层CNT复合材料以及由其形成的多层或多层次结构在用于使具有粘合性表面的导热性和/或导电性的机械顺应性衬底与受测装置接触的方法中使用,该方法包括以下步骤:

[0156] (1) 将该衬底直接附接到热或电单元头部上以完全覆盖该头部的区域或匹配该受测装置的尺寸;

[0157] (2) 用至少10psi的压力和小于150℃的接合温度将带有该附接的衬底的热或电单

元头部接合到该受测装置上;

[0158] (3) 将该接合在至少10psi的压力下保持至少5分钟或将该接合循环至少一次至五次,其中在每次接合期间,该受测装置处于通电并且加热该热或电单元头部以模拟该装置通电以达到至少50℃的温度;

[0159] (4) 使该热或电头部和衬底与该受测装置脱离并且再接合进行至少1,500次通电循环;并且

[0160] (5) 测试该受测装置以确定循环后的热阻和/或相对热阻。

[0161] 在所描述的方法中,接合压力是至少10psi。该接合压力可以在约10psi至300psi、10psi至250psi、10psi至200psi、10psi至175psi或其中披露的范围内。

[0162] 在所描述的方法中,接合循环的数量可以是至少1至5、5至1,000、5至5,000或10,000至100,000次接合循环,这些接合循环优选地在无需将该衬底从该受测装置上移除的情况下或者在无需将碎屑或痕迹从该受测装置上清理的情况下进行。

[0163] 在所描述的方法中,这些接合循环(即接合、脱离和再接合)可以各自独立进行持续任何合适的时间段。每个循环可以独立地进行至少1秒至300秒、1秒至250秒、10秒至200秒、10秒至180秒、20秒至180秒、30秒至180秒以及其中披露的范围。

[0164] 在所描述的方法中,受测装置在约-55℃至140℃、-50℃至130℃、-40℃至120℃、-30℃至110℃、-20℃至100℃、-10℃至90℃、0℃至80℃和10℃至70℃之间或其中披露的温度范围内的温度下测试。

[0165] 在所描述的方法中,可以处理或修饰该衬底的表面以防止单元头部与受测装置之间的机械附着,这可以防止该装置中的应力产生并且防止该装置从测试插槽中被拔出。

[0166] 在所描述的方法中,可以使该衬底同时与在同一衬底上存在的1至100个裸芯片(die)、1至50个裸芯片、1至25个裸芯片、1至15个裸芯片或1至10个裸芯片接触,即多裸芯片或多芯片测试,并且其中这些裸芯片可以具有不同的高度、形状和/或尺寸。

[0167] 在所描述的方法中,可以将该衬底附接到受测装置上而不附接到该热或电单元头部上。

[0168] 在所描述的方法中,可以将该衬底精确切割成该受测装置的尺寸或该热或电单元头部的尺寸,并且允许一个或多个传感器、一个或多个安装对准销、一个或多个真空夹具或其组合穿过该衬底。

[0169] 在所描述的方法中,当施加或安装到基座或该热或电单元头部上时,可以将该衬底从该基座、热或电单元头部上移除而不留下任何粘合剂残留物或实质上任何粘合剂残留物(“实质上任何粘合剂残留物”是指按初始存在于该衬底上的全部粘合剂的重量计小于10%、9%、8%、7%、6%、5%、4%、3%、2%、1%、0.9%、0.8%、0.7%、0.6%、0.5%、0.4%、0.3%、0.2%或0.1%)。在没有留下残留物的这类实例中,当进行移除时不需要刮该基座、热或电单元头部。在实质上没有留下残留物的这类实例中,当进行移除时可以仅需最少量刮(或实质上不刮)该基座、热或电单元头部。

[0170] 在所描述的方法中,可以将该衬底附接到该受测装置上而不附接到该热或电单元头部上并且在该测试步骤完成之后该衬底保持附接在该受测装置上以便与该装置一起以其随后的形式被封装用于进一步测试或为出售用封装。

[0171] 在所描述的方法中,该衬底增加了约0.01cm²K/W与3.0cm²K/W、0.05cm²K/W与

2.0cm²K/W、0.05cm²K/W与1.5cm²K/W、0.05cm²K/W与1.0cm²K/W、0.05cm²K/W与0.5cm²K/W、0.05cm²K/W与0.1cm²K/W之间以及在此披露的范围内的热阻,如在该测试步骤后测定的。

[0172] 在所描述的方法中,该衬底具有在约100W/m K与2,000W/m K、100W/m K与1,900W/m K、100W/m K与1,800W/m K或100W/m K与1,700W/m K之间以及在此披露的范围内的面内热导率从而使热量从该受测装置上的局部热点散发。

[0173] 在所描述的方法中,该衬底具有通过低热质量(即吸收和储存热能的能力)和大于1W/m K、2W/m K、3W/m K、4W/m K、5W/m K、6W/m K、7W/m K或8W/m K的面间热导率,并且测试该受测装置所需的时间是最小的,即小于10分钟、小于5分钟、小于3分钟、小于1分钟、小于30秒。

[0174] 在所描述的方法中,该衬底优选地在测试步骤中仅增加了对于1cm²在0.001欧姆与10欧姆之间的电阻。

[0175] 在所描述的方法中,可以使用该衬底使电接触引脚的阵列短路,以用于表征这些电接触。

[0176] 在所描述的方法中,该衬底优选具有小于5微米的压缩形变。

[0177] 在所描述的方法中,用小于100psi的施加压力可以优选地将该衬底压缩至其原始厚度的至少5%。

[0178] 在所描述的方法中,可以将该衬底压缩多达其原始厚度的50%而优选不撕裂或剪切破坏。

[0179] 在所描述的方法中,在该衬底的不同区域中可以将该衬底压缩至不同的量,同时维持与在同一板上具有不同尺寸、形状或高度的1个或多个裸芯片或芯片的表面接触。

[0180] 在所描述的方法中,该粘合剂优选是存在于、施用到、或嵌入该衬底的表面层上或之中的热塑性或压敏粘合剂并且该热塑性或压敏粘合剂优选不会使在该衬底与接触表面之间的粘合剂厚度增加大于5微米同时维持强的机械结合。该粘合剂可以是任何合适的商业粘合剂或粘合剂的组合,该粘合剂优选地是低阻粘合剂。该粘合剂还可以由在此描述的关于在衬底上的CNT阵列的一种或多种涂覆材料(如聚合物)或其组合形成。该粘合剂优选使TIM材料成为“剥离和胶粘”TIM材料,当合适的释放衬垫从该TIM材料的粘合剂侧剥离下时,该TIM材料可以容易地放置并且附着。

[0181] 在所描述的方法中,该热单元可以是自动测试设备(ATE)拾取与放置处置器的一部分并且该衬底可以替代对用于不同装置形状或几何形状的基座或装置套件的需求。

[0182] 在所描述的方法中,可以在将基座或该热或电单元头部安装到自动测试设备(ATE)拾取与放置处置器、预烧烘箱或可用于相同或相似目的的其他此类测试设备上之前将该衬底施加到该基座或该热或电单元头部上。

[0183] 在所描述的方法中,该热单元可以是预烧烘箱的一部分并且该衬底可以替代对用于不同装置形状或几何形状的基座或装置套件的需求。

[0184] 在所描述的方法中,该衬底可以与在基座的一侧或两侧的金属基座组合使用。

[0185] 在所描述的方法中,该顺应性衬底可以替代对在每次测试接合循环过程中插入液体的需求或与液体组合使用以增强性能的需求。

[0186] 在所描述的方法中,该机械顺应性衬底可以最小化将配合表面抛光到工厂打磨处理面(factory mill finish)(如通过工业标准测定)或到比工厂打磨处理面更大程度的需

要。

[0187] 在所描述的方法中,该衬底厚度优选在约10微米至10,000微米之间。

[0188] 在所描述的方法中,该衬底厚度优选小于约100微米并且在与该受测装置头部接触期间不会由于施加的剪切力而撕裂或降解。

[0189] 在所描述的方法中,当该装置或头部的中心到边缘曲率优选在大约5-200微米之间或在此披露的范围内时,该衬底可以形变以填充在该受测装置与该热或电单元头部之间的间隙。

[0190] 在所描述的方法中,该衬底是在金属或石墨箔或片材的一侧或两侧生长的垂直排列型碳纳米管阵列。

[0191] 在所描述的方法中,该衬底可以是在金属(如铝)或石墨箔或片材的一侧或两侧生长的垂直排列型碳纳米管阵列的多层堆叠,其中层数是1至20、1至15、1至10、1至5、1至3或1至2之间。

[0192] 在所描述的方法中,该衬底是柔性玻璃或陶瓷或电介质箔或片材,或涂覆有提供电隔离的电介质层的金属箔。

[0193] 在所描述的方法中,该衬底是用锚定到该衬底上的催化剂形成的垂直排列型碳纳米管阵列。在美国申请号13/546,827和14/414,227中详细描述了形成这种垂直排列型碳纳米管阵列的方法,其中这些申请以相关部分通过援引方式并入本申请。

[0194] 在所描述的方法中,可以通过使用热塑性粘合剂的保形涂料将该衬底永久地或半永久地附接到热源或散热片上,其中与没有粘合剂的衬底相比,该热塑性粘合剂的添加不增加该衬底的热阻。可以使用任何合适的商业热塑性粘合剂或粘合剂的组合。该粘合剂还可以由在此描述的关于在衬底上的CNT阵列的一种或多种涂覆材料(如聚合物)或其组合形成。该粘合剂优选使TIM材料成为“剥离和胶粘”TIM材料,当合适的释放衬垫从该TIM材料的粘合剂侧剥离下时,该TIM材料可以容易地放置并且附着。

[0195] 在所描述的方法中,在所描述的在TIM材料上使用的粘合剂在移除后没有留下残留物或留下最少量的残留物。最少量的残留物是指在移除TIM后按重量计小于5%、4%、3%、2%或1%的任何残留材料。剩余的任何残留物可以用低毒性溶剂(例如但不限于异丙醇或水)清理。

[0196] 在所描述的方法中,该衬底是用一种或多种聚合物浸润或涂覆的如以上描述的在金属衬底上的碳纳米管阵列或其多层堆叠,其中该聚合物涂料与CNT顶端和/或CNT壁共面和/或贴合;或具有在这些CNT顶端上方不超过约100nm、200nm、300nm、400nm、500nm、750nm或1000nm的过量聚合物。优选地,该一种或多种聚合物是耐久性低压缩形变聚合物。优选地,该聚合物不会或实质上不会渗出、流出、蒸发或以其他方式将残留物转移到该受测装置。如在此使用的“实质上”是指小于10%、5%、4%、3%、2%或1%的渗出、流出、蒸发或以其他方式将残留物转移到该受测装置。优选地,该一种或多种聚合物具有高介电强度和高电阻率。

[0197] 在所描述的方法中,这些TIM阵列的CNT顶端仍然可用于与旨在与该CNT顶端配合的表面(如该装置或其子部分或组件)电接触。

[0198] 在所描述的方法中,所描述的粘合剂不增加该衬底与该受测装置或热/电接触头部界接处的热阻或电阻。

[0199] 在所描述的方法中,该粘合剂优选是剥离和胶粘粘合剂和/或热活化的粘合剂。合适的粘合剂是本领域已知的。

[0200] 在所描述的方法中,可以在无需将该衬底从该受测装置上移除的情况下或在无需将碎屑或痕迹从该受测装置上清理的情况下测试该装置。

[0201] 在所描述的方法中,该衬底优选是涂覆的CNT阵列热界面材料(TIM)。在某些实施例中,涂覆的CNT阵列TIM是具有在衬底上一个或两个表面涂覆CNT林的衬底的单层TIM。在一些实施例中,涂料是聚合物涂料,该聚合物涂料优选是聚乙烯蜡,其中该蜡涂料是在该阵列的CNT顶端和/或CNT壁上存在的均匀并且保形的涂料。如在此描述的,该涂料优选通过粉涂沉积法涂覆。

[0202] 在某些其他实施例中,涂覆的基于CNT阵列的TIM由多个单层TIM形成,这些单层TIM具有在衬底上一个或两个表面涂覆CNT林的衬底。这些多层堆叠在此描述。在一些实施例中,涂料是聚合物涂料,该聚合物涂料优选是聚乙烯蜡,其中该蜡涂料是在该阵列的CNT顶端和/或CNT壁上存在的均匀并且保形的涂料。如在此描述的,该涂料优选通过粉涂沉积法涂覆。

[0203] 在此描述的CNT阵列的单层和/或多层或多层次堆叠还可以并入用于对电子装置进行温度控制的系统、装置和/或设备(例如但不限于热控制器)中。例如在美国专利号6,489,793、6,636,062和8,896,335中描述了这样的系统、装置和/或设备,这些专利以相关部分通过援引方式并入本申请。

[0204] B. 热界面材料套件

[0205] 在此描述的涂覆的基于CNT阵列的TIM材料(也称为CNT-TIM复合材料)可在多种应用(包括但不限于军事、工业制造和汽车制造)中使用。

[0206] 作为非限制性实例,这些CNT-TIM复合材料可根据在此描述的方法制备并且以套件提供。

[0207] 套件可以包括一种或多种所描述的CNT-TIM复合材料。优选地,该CNT-TIM复合材料是粘合性剥离和胶粘IM材料。该套件可以进一步包括在容器中合适量的醇(如异丙醇(IPA))、无绒布、防护手套和镊子。

[0208] 该套件还包括详细说明该衬底(CNT-TIM复合材料待施用到其上)的制备的说明以及详细的应用说明。例如,表面制备可包括戴上防护手套并且使用IPA和无绒布清理表面(如散热器)。在一个实施例中,这些应用说明包括以下步骤:

[0209] -戴上防护手套并且使用镊子将释放衬垫从该剥离和胶粘CNT-TIM复合材料上移除,确保在施用之前不会接触该粘合剂。虽然该粘合剂具有长的敞开时间,但是应在将该释放衬垫移除后快速施用该粘合剂以避免任何颗粒或其他环境污染;并且

[0210] -将释放的剥离和胶粘CNT-TIM复合材料附接到衬底(如散热片头部)上,优选从该衬底的一端开始并且向该衬底的相对端处理以确保该CNT-TIM复合材料到表面上是平坦的。应在施加的CNT-TIM复合材料的法向上施加压力并且不应如通过滑动手指横跨所施加的CNT-TIM复合材料施般施加压力。

[0211] 可根据详细说明以下步骤的说明进一步时效处理所施加的CNT-TIM复合材料:

[0212] -在优选低于50℃的接合温度下施加至少10psi、20psi或30psi的压力。在时效处理过程中施加的压力可以是高达200psi、150psi、100psi或75psi。使用更高的压力可以导

致CNT-TIM复合材料的改进的热阻特性(参见图10)

[0213] -在涂覆的CNT-TIM复合材料的一侧将该衬底(例如散热片)加热至约90℃至120℃、优选至少110℃的温度。

[0214] -在适当的温度下将该复合材料在压力下保持约1分钟至30分钟、1分钟至20分钟、1分钟至10分钟、5分钟至10分钟、并且更优选至少约8分钟。

[0215] -允许该衬底(如散热片)冷却至低于75℃、60℃、50℃、40℃或30℃的温度;并且

[0216] -使该衬底(如散热片)脱离所施加的压力。

[0217] 适当时可重复这些时效处理步骤。

[0218] 该套件还包括有关避免在该CNT-TIM复合材料的安装或时效处理之前,期间或之后触碰该压敏粘合剂和引入痕迹和/或起泡的警告。

[0219] 该套件还包括用于去除该CNT-TIM复合材料的说明。例如,如果该CNT-TIM复合材料经受时效处理,则该去除包括以下步骤:

[0220] -使用镊子和防护手套,

[0221] -从一个角抓取该CNT-TIM复合材料并且剥离掉,并且

[0222] -使用IPA和无绒布从该衬底(如散热片)表面将任何残留物清理。

[0223] 如果该CNT-TIM复合材料没有经受时效处理,则该去除包括以下步骤:

[0224] -剥离掉该CNT-TIM复合材料;

[0225] -使用IPA和无绒布从该衬底(如散热片)表面将任何残留物清理。

[0226] 在某些其他实施例中,如以上描述的热界面材料套件可以提供为旨在准备自动测试设备(ATE)处置器、预烧烘箱或用来接受用于测试的新产品的其他此类测试系统的较大装置转换套件的一部分。包括在装置转换套件中的典型项目可以包括但不限于设计以匹配新产品的尺寸的基座、新插槽和其他此类附件。

[0227] 在另一个实施例中,如以上描述的热界面材料套件可以提供为装置转换套件中的附加附件,伴随有安装说明和相关材料。

[0228] 在又一个实施例中,所描述的热界面材料可以施用到存在于套件中的组件的一个或多个表面(例如,装置转换套件内的一个或多个组件或部件的基座表面或其他配合表面)。在这类实施例中,可以任选地包括安装说明和材料,因为(例如在交付给最终用户之前)热界面材料预先施用到存在于该套件中的一个或多个组件的一个或多个表面上。

[0229] 实例

[0230] 实例1:多层/多层次基于CNT的热界面材料(TIM)

[0231] 方法:

[0232] 热测量系统设计:

[0233] 使用基于在ASTM D5470“Standard Test Method for Thermal Transmission Properties of Thermally Conductive Electrical Insulation Materials[导热电性绝缘材料的热传递特性的标准测试方法]”中描述的方法设计并且构建的测试器具评估所有测试样本的热传递特性。它不仅允许测试样本形变,而且还并入真空室以使传导和对流热损失最小。器具设计的示意性图在图1中示出。该真空室由不锈钢与丙烯酸门构建,并且能够维持在 10^{-5} 托范围内的真空。将该真空室搁置在1000lb负载框架的反应板上,其中所有馈通件靠近该室的顶部。热电偶通过Omega-4对馈通件(可能8个热电偶)中的一对馈入。冷却

管具有隔板配件与o形环密封件。通过Watlow SD控制器与热电偶反馈回路控制加热器的功率。加热块被FR 4玻璃纤维绝热壳体围绕,并且将冷却块搁置在具有机械加工凹陷部分的玻璃纤维绝热板的顶上以与该加热块维持向心性。1"×1"和4"×4"加热块和冷却块都被制造造成适应此程序的计划测试。

[0234] 热传递系数评估:

[0235] 在该测试器具的热与冷仪表块之间相差20℃的情况下进行热传递评估。发现,需要尽可能接近于20℃的温度差以驱动系统中的热传递,使得可获得精确结果。测试数据从通过LabView获取的测试数据输出文件直接导入。使用来自NIST (E.Marquardt, J.Le, and R.Radebaugh, "Cryogenic Material Properties Database Cryogenic Material Properties Database," 2000 [E.Marquardt, J.Le和R.Radebaugh, "低温材料特性数据库低温材料特性数据库" 2000]) 的对于铝的算法来针对特定温度计算仪表棒 (5005系列铝) 的热导率(λ)。

[0236] 然后根据方程式1计算通过每个单独仪表棒的热流:

$$[0237] \quad Q = (\lambda * A / d) (\delta T) \quad (1)$$

[0238] 其中Q是通过该棒的热流,A是横截面积,d是热电偶之间的距离并且 δT 是从一个热电偶到另一个热电偶的温度差(开尔文)。然后对这些热和冷仪表块的值进行平均以获得 $Q_{\text{总}}$ 。然后通过方程式2评估热阻抗($\text{m}^2\text{K/W}$):

$$[0239] \quad \theta = (A / Q_{\text{AVG}}) * \delta T \quad (2)$$

[0240] 其中 $\delta T = T_H - T_C$ 是在被评估材料与这些仪表块的界面处的特定温度之间的差,A是材料的横截面积并且Q是通过这些仪表块的平均热流。

[0241] 然后使用方程式3计算热导率:

$$[0242] \quad \lambda = Q_{\text{AVG}} * \delta d / A * \delta T \quad (3)$$

[0243] 其中 δd 是样本的厚度变化,A是样本的横截面积并且 δT 是在样本上的温度差(开尔文)。

[0244] 通过方程式4计算测试样本的热传递系数:

$$[0245] \quad c = Q_{\text{AVG}} / A * \delta T \quad (4)$$

[0246] 样品制造:

[0247] 使用铁催化剂在铝 (Al) 和铜 (Cu) 衬底二者上生长CNT阵列以评估其性能差异。使用低压化学气相沉积 (LPCVD) 方法进行CNT生长。

[0248] 测试三种不同CNT高度-箔组合:

[0249] • 系列号1-在每一侧具有50微米纳米管的50微米Al衬底

[0250] • 系列号2-在每一侧具有50微米纳米管的75微米Al衬底

[0251] • 系列号3-在每一侧具有150微米纳米管的50微米铜衬底

[0252] 通常,所制造的所有长度的纳米管品质都非常好。然而,随着管长度增加,缺陷的存在也增加。此外,最终可达到的CNT高度受该催化剂到该衬底中的反扩散和该衬底到该催化剂堆叠中的扩散限制。对于其中需要具有更大顺应性的较厚样品的应用,TIM的高度增加通过堆叠双侧林/阵列实现(如在图2中示意性示出的)。

[0253] 评估利用在铝 (Al) 衬底上单个TIM的两种不同堆叠配置。表示“干式”堆叠的第一配置由三个单独的TIM组装并且然后以制备原样进行评估。第二堆叠配置涉及使用非常薄

的喷涂蜡材料将单独的TIM在管对管界面处结合在一起。已显示这些喷涂的界面材料显著降低了基于CNT的热界面材料的热阻。对于该合成蜡的最大可用温度是150℃,完全在这些TIM的预期操作范围内并且预期所使用的非常薄的层(约100nm)不存在任何排气问题。

[0254] 所有初始评估都是在环境压力与50℃的平均温度下进行并且在测试器具中的加热与冷却仪表块之间的温度差是20℃。一旦第一和第二配置TIM堆叠的热性能已在环境压力下被验证,就在真空下进行附加测试。使用50℃的中值温度和20℃的温度差使得能够与环境压力数据比较。

[0255] 结果与讨论:

[0256] 干式堆叠:

[0257] 用仪器十字头测量的实际位移在10kPa (1.5psi) 的施加压力下是在430μm至480μm之间的范围内并且在69kPa (10psi) 的施加压力下是在355μm至460μm之间的范围内。这表明CNT屈曲和/或界面交错结合的某种组合。应注意,位移测量值与真实厚度不同,因为可能难以精确辨别用于位移测量的与TIM堆叠接触的点。还必须考虑相邻CNT层的CNT屈曲和交错结合。然而,使用常规测量技术的精确厚度测量是不可能的。

[0258] 针对两种干式TIM堆叠的热传递测试的结果在图3中示出。每个样本通过整个10-69kPa (1.5psi至10psi) 压力循环测试两次以评定干式堆叠的再现性。对于所测试的干式堆叠二者,在已经历一次压力循环之后存在热传递的实质性改善。这表明需要组装压力以确保相邻CNT层之间的良好接触。这证明了热传递的改善是由交错结合导致的。

[0259] 蜡组装堆叠:

[0260] 在这些实验中,将三个铝衬底上的TIM样本(各具有大约200μm的总厚度)堆叠并且用薄蜡层(约100nm)结合以提供大致600μm (0.024") 厚的TIM组合件。用仪器十字头测量的实际位移略微小于目标厚度。

[0261] 蜡结合的堆叠的测试结果提供于图4中。通常,这些蜡堆叠在性能上比干式堆叠更一致并且在完全运行之前似乎不需要“磨合”压力循环。注意到在测试1中样本B2在低接触压力下的性能异常;这可能归因于在器具中的上部仪表块与样本之间的不充分接触。这个特定样本的后续测试始终显示优异的性能。

[0262] 如在此描述的堆叠TIM允许在金属衬底上生长长CNT,尤其当使用薄(约nm厚)层聚合物结合层次间的层并且控制交错结合水平时。

[0263] 实例2:含有聚合物或粘合剂的多层/多层次基于CNT的热界面材料(TIM)

[0264] 使CNT阵列生长到标称100μm厚并且用软聚氨基甲酸酯聚合物完全浸润。使用修改后ASTM D570阶梯棒设备测量每个单独垫的热阻。

[0265] 使用各种方法堆叠这些单独样品,并且以与单个层次相同的方式测量所得堆叠的热阻。

[0266] 首先,将分别具有 $1.37\text{cm}^2\text{-K/W}$ 和 $1.5\text{cm}^2\text{-K/W}$ 的测量热阻的两个单独阵列样品堆叠在彼此顶部。将已知溶解浸润阵列的聚合物的溶剂放置在这些堆叠之间并且使界面处于液态。使所得堆叠在压力下干燥直到溶剂完全蒸发。然后在阶梯棒系统中测量该堆叠,其中所得热阻为 $1.5\text{cm}^2\text{-K/W}$ 。在此实例中,该堆叠阵列的厚度加倍,同时未招致热阻损失。

[0267] 在第二实验中,将分别具有 $0.45\text{cm}^2\text{-K/W}$ 和 $0.66\text{cm}^2\text{-K/W}$ 的热阻的两个单独阵列样品堆叠在彼此顶部。将丙烯酸酯粘合剂的薄层放置在样品之间。使样品堆叠在压力下干燥

直到溶剂完全蒸发。然后在阶梯棒系统中测量所得堆叠,其中所得热阻为 $0.66\text{cm}^2\text{-K/W}$ 。在此第二实例中,该堆叠阵列的厚度也加倍,同时未招致热阻损失。

[0268] 实例3:热界面材料(TIM)的预烧测试

[0269] CNT-TIM复合材料的样品制造:

[0270] 通过低压化学气相沉积在两侧上涂覆铁催化剂的 $50\mu\text{m}$ 1145H19铝箔上生长垂直排列型碳纳米管。乙炔和氢气充当前体气体并且在 630°C 下进行生长以轻松地保持低于该Al衬底的熔化温度。使CNT生长至两个标称高度: $15\mu\text{m}$ (3分钟生长时间)或 $50\mu\text{m}$ (15分钟生长时间)。

[0271] 据信,由于将厚度一致的块状石蜡重复芯吸到CNT阵列内同时避免在顶端处的过量聚合物的困难,粉涂技术可以更可靠地将均匀薄的蜡涂料传送到CNT顶端。

[0272] 用于粉涂CNT的合成聚乙烯蜡以装载在Eastwood双电压热涂(Eastwood Dual Voltage HotCoat)粉涂枪内的微粉化粉末形式供应。将5-8psi的干燥空气传送到该粉涂枪,该粉涂枪提供将蜡传送到样品的动力。这些蜡颗粒在它们离开该喷枪时带电15kV,使它们粘附在制备的铝衬底样品上接地的垂直型CNT林上。这些蜡颗粒似乎很好地粘附在该CNT样品的表面上,承受剧烈摇动和吹动。然后将干涂的CNT样品从粉涂箱移至烘箱中以使该蜡固化(熔化)。

[0273] 作为一个比较点,用石蜡手动涂覆对照样品以比较涂层厚度。使用SEM检查粉涂样品显示,当使用粉涂方法时,存在显著更少的CNT的成簇(图5A和5B)。CNT的毛细管成簇是由于干燥浸泡入这些CNT中的液体蜡的过程驱使的。这种毛细管成簇的最小化表明,粉涂方法远远更能传递薄的蜡涂层以增强CNT顶端接触而没有过量的导致成簇和降低的热性能的材料。

[0274] 为了相对其他工业标准材料对制备的CNT-TIM复合材料样品的热性能进行基准测量,在设计以测量导热性样品的稳态1D热阻的修改后ASTM-D5470阶梯棒设备中测量 $1\text{cm}\times 1\text{cm}$ 的样品。该测试设备详细描述在(D.R.Thompson,S.R.Rao,and B.A.Cola,“A Stepped-Bar Apparatus for Thermal Resistance Measurements,”*Journal of Electronic Packaging*,vol.135,pp.041002-041002,2013[D.R.Thompson,S.R.Rao和B.A.Cola,“用于热阻测量的阶梯棒设备”,*电子封装杂志*,第135卷,第041002页-第041002页,2013])中。为了正确建立和比较该CNT-TIM复合材料样品的性能,在相同条件下测试多种可商购的TIM。

[0275] 预烧系统设计:

[0276] 使用预烧系统来模拟用于预烧和测试应用的热机械循环。它被用来监测该CNT-TIM复合材料样品和商业样品在许多次循环后的热阻。该系统在图6A中示出,并且该测试设备具有下部棒和上部棒,如图6B和6C所详细说明的。下部棒用两个筒式加热器加热并且充当受热的微芯片;上部棒用冷水主动冷却并且充当冷却溶液。沿着下部和上部和上部棒的中心分别放置五个和三个J型热电偶。将连接上部棒的冷板附接到气动驱动的柱塞上。将该柱塞连接到电磁阀上,该电磁阀根据设定循环时间的可编程继电器的需求打开和关闭。如图6A所示,白块由弹簧和杆支撑,用于改善上部棒的水平对齐。由于该冷板以悬臂方式附接到致动器上,因此在其自身重量下它倾向于稍微低于水平地悬挂。当该冷板以其向下下降地冲击该白块时,它被提升更接近于平行,使其与下部仪表棒成更真实的走向角度。虽然走向角度减小,但是它不会完全平行地冲击下部棒而是具有正如现场安装时那样的稍微倾

斜。这种非零走向角度和在上部棒与下部棒之间的随后滑动运动导致当它在接合和脱离时在TIM上产生剪切应力,提供了更真实的磨损机制。

[0277] 使用可编程继电器,可以设置每次循环的时间和循环之间的时间。在所进行的实验中,每次循环设定接合这些棒180秒以及脱离这些棒20秒。在工业中,根据该测试应用,测试循环可以在针对测试应用的几十秒量级至针对预烧应用的几小时的范围内。选择180秒的接合时间,因为它符合在工业中使用的时间并且它还分配足够的时间使热阻达到稳定状态。选择20秒的脱离时间,它允许将下部棒加热到120℃,这通常是对于工业中受测装置(DUT)的最高工作温度。所有实验的设定压力均为70psi。将筒式加热器线接到电压调节器上并且将其设定到可能的最高电压,从而使下部棒不超过120℃。冷水机设定为15℃。

[0278] 用KAPTON®带将待测试的CNT-TIM复合材料样品和商业样品附接到顶部棒的表面上。将各自TIM切割成与上部棒的尺寸相匹配,并且将四条带悬挂放置在这些TIM的边缘上,并且然后折叠该带以粘附到上部棒。

[0279] 为了能够计算热阻,使用线接到Omega数据采集模块上的热电偶来监测沿着两个棒的温度。使用每个热电偶的位置和温度,可以使用一阶线性拟合来计算下部棒和上部棒的配合表面的温度。隔绝下部棒以允许1D传导,并且然后使用下面的方程式计算通过下部棒的热通量:

[0280]

$$q'' = k_{\text{下部棒}} \left(\frac{dT}{dx} \right)_{\text{下部棒}}$$

其中 $k_{\text{下部棒}}$ 是下部棒的导热率, 并且 $\left(\frac{dT}{dx} \right)_{\text{下部棒}}$ 是沿着下部棒的温度梯度。然后可以使用下面的方程式计算功率输入:

[0281] $Q = q'' \times \text{面积}_{\text{下部棒}}$

[0282] 使用下面的方程式确定热阻:

$$R = \frac{\Delta T_{\text{TIM}}}{Q}$$

[0284] 在系统已达到稳定状态后并且在每次循环中的同一时间点计算热阻。一旦TIM显示破坏的迹象(即,物理撕裂或热阻已大大增加),就终止测试。

[0285] 结果:

[0286] 静态测试:

[0287] 对于50psi的接触压力,在具有和没有蜡的两种情况下CNT-TIM复合材料样品的比较在图7中示出。将CNT-TIM复合材料性能与间隙垫(silpad和tputty)、石墨和高性能热润滑脂以及基于碳纤维的高端TIM比较。在广泛范围的TIM类型中,CNT-TIM复合材料显示最佳的热阻性能。在此中等压力下,负载银颗粒的高端热润滑脂提供了可相比的性能,然而该CNT-TIM复合材料消除了与由于CTE不匹配而导致的泵出、排空和分层有关的可靠性问题。此外,该CNT-TIM复合材料提出了插入试样式(drop-in coupon style)的解决方案,使得相对润滑脂或凝胶在易用性上有显著改进。数据上的一些差异对于粉末涂覆的CNT-TIM复合材料是明显的,这可以将其精细处理以确保样品对样品的均匀性和再现性。

[0288] 图8示出了在100psi接触压力下的类似比较。在较高的接触压力下,随着结合线厚度和总接触面积的增加,热阻如预期的那样下降。此外,在较高的接触压力下,不再观察到热润滑脂所展示的轻微优势,而该CNT-TIM复合材料保持了较低压力下已存在的形状因素、

安装和可靠性上的优势。

[0289] 预烧测试：

[0290] 在60psi下，该CNT-TIM复合材料的热阻为 $0.5\text{cm}^2\text{K/W}$ ，对于铜其热阻为 $0.05\text{cm}^2\text{K/W}$ ，并且对于橡胶涂覆的铝箔，其热阻为 $0.8\text{cm}^2\text{K/W}$ 。

[0291] 图9示出了测试样本在热机械循环过程中的热阻变化。由于磨损，该橡胶涂覆的铝箔在300次循环后热阻加倍，并且铜垫在400次循环后撕裂。该CNT-TIM复合材料在1500次循环后仍然耐久并且热阻保持一致。该橡胶涂覆的铝箔的磨损是由施加到TIM上的重复的力所导致，并且橡胶开始磨穿而暴露出下面的箔。由于前面描述的施加于TIM的剪切力，所以铜撕裂。在图9中，可以注意到，铜在破坏之前热阻下降；这可归因于TIM‘侵入’并且创造了与这些棒的更好接触。该CNT-TIM复合材料在1500次循环后具有下部棒的印记。

[0292] 为了评估这些经测试的样品是否将任何不可接受的污渍转移到测试裸芯片上，进行了几个实验。在预烧测试期间，当这些棒脱离时，将显微镜载玻片放置在底部棒的顶上。然后使顶部棒落下并且使TIM与载玻片接触。在循环完成后，检查该载玻片的残留物转移。该CNT-TIM复合材料没有显示出残留物转移的迹象，而橡胶涂覆的Al箔TIM却存在这种迹象。该铜垫没有经受这个测试，因为它在测试过程中已经对底部棒上留下了污渍。为了进一步研究该CNT-TIM复合材料是否会留下污渍，与预烧系统分开进行另一个测试。将该CNT-TIM复合材料放置在两个硅裸芯片之间在 120°C 下在100psi的压力下持续30分钟。这些硅裸芯片没有显示出可见的污渍迹象，并且在SEM下成像时没有污渍迹象（未示出）。

[0293] 测试显示，精心挑选和设计聚合物-碳纳米管复合材料（CNT-TIM复合材料）可以被定制以提供具有耐久性、低热阻、顺应性以及化学和热稳定性的优化混合的定制TIM。

[0294] 除非另外定义，否则在此使用的所有技术和科学术语均具有与披露的本发明所属领域的普通技术人员通常所理解相同的含义。在此引用的公开物及对其引用的材料通过援引方式具体并入。

[0295] 本领域技术人员将认识到或仅使用常规实验就能够确定在此描述的本发明的具体实施例的许多等同物。这样的等同物旨在由以下权利要求涵盖。

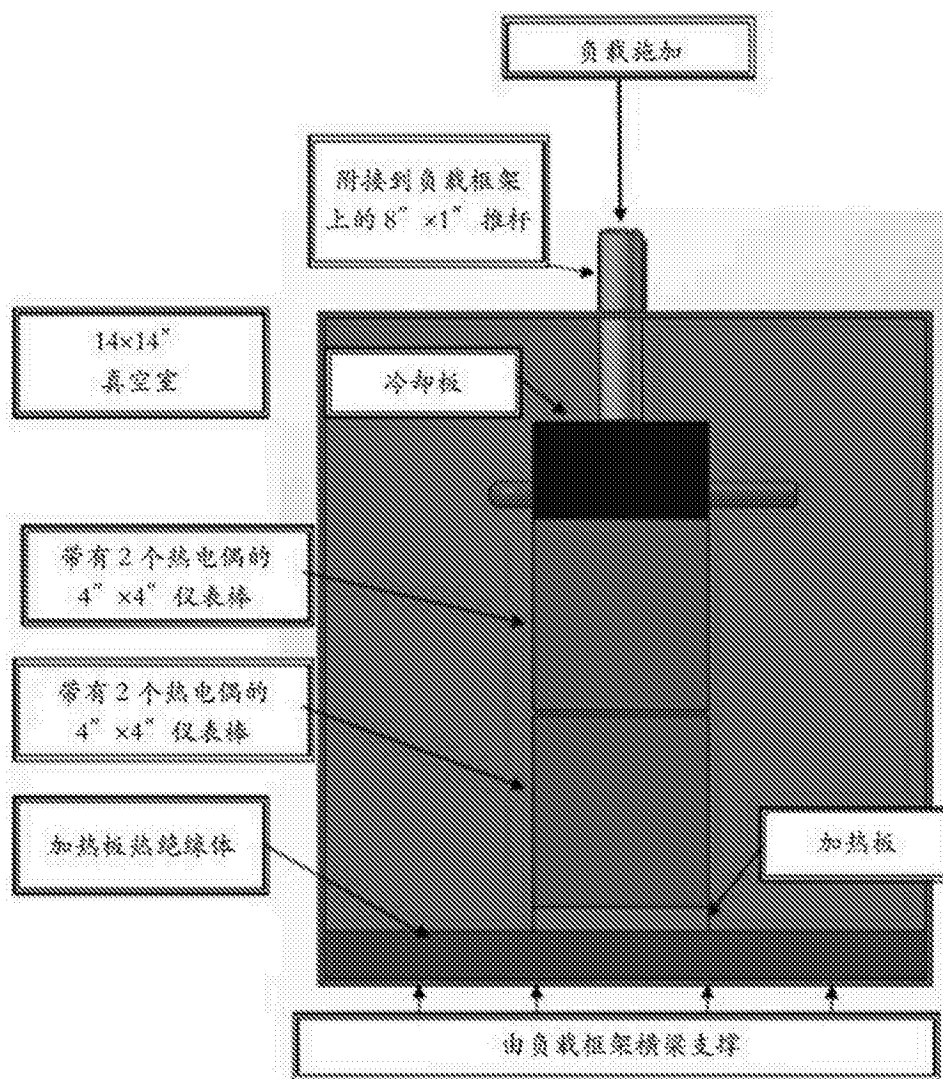


图1

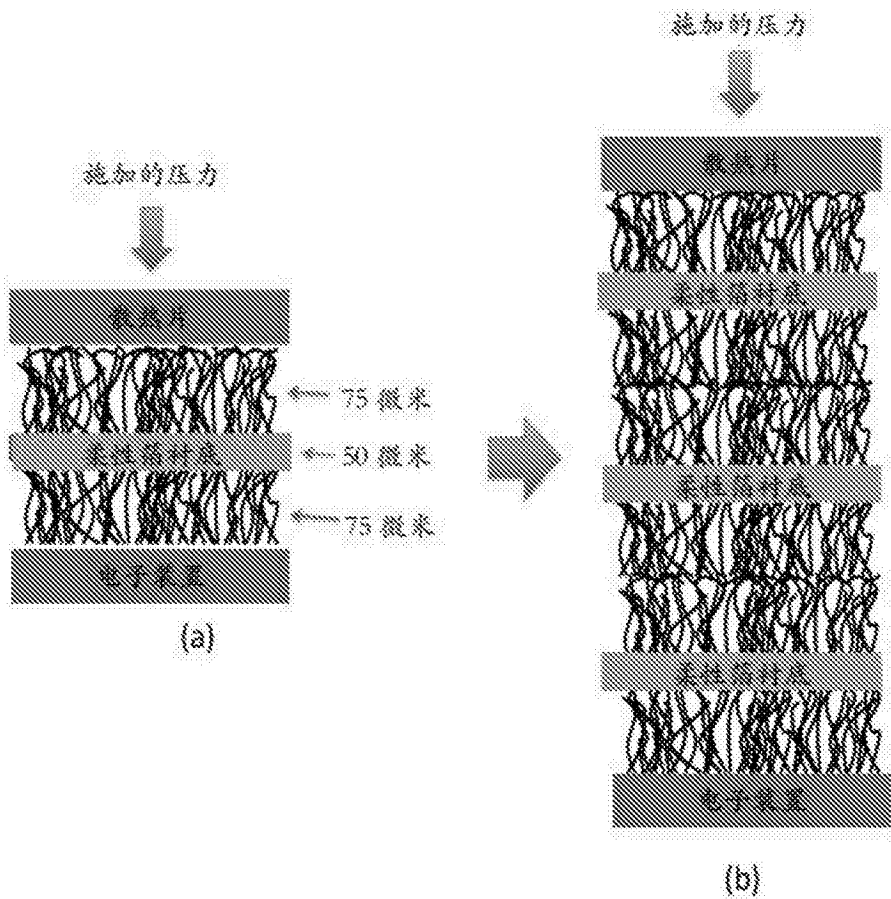


图2

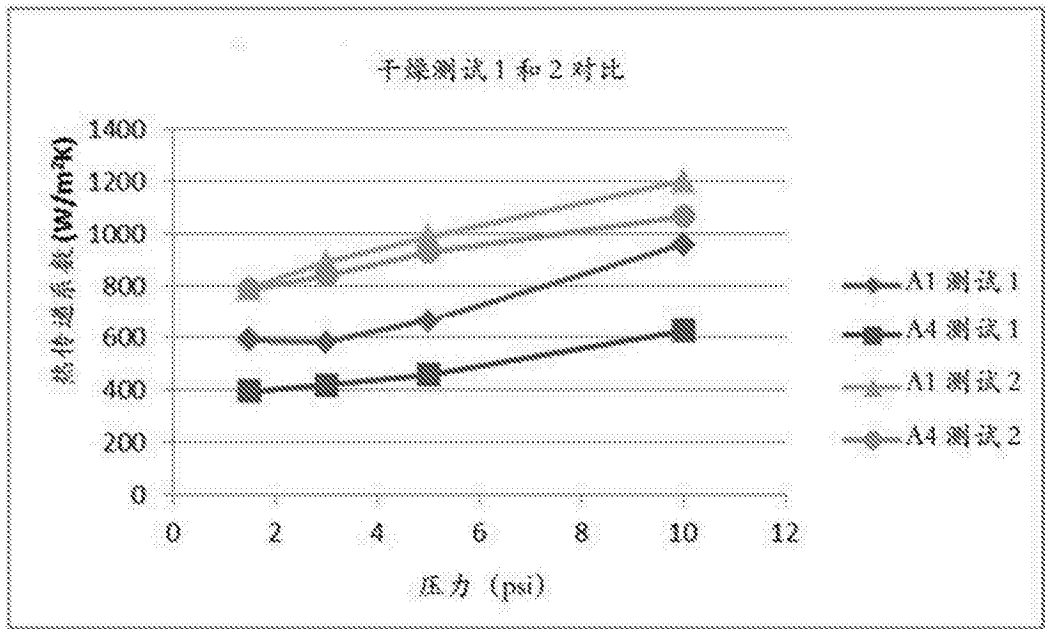


图3

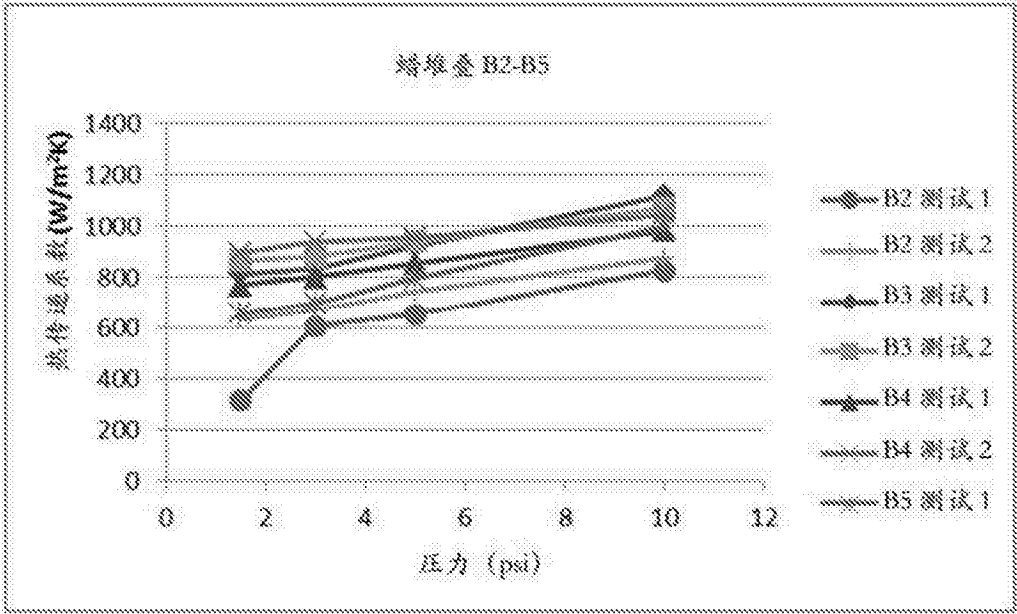


图4

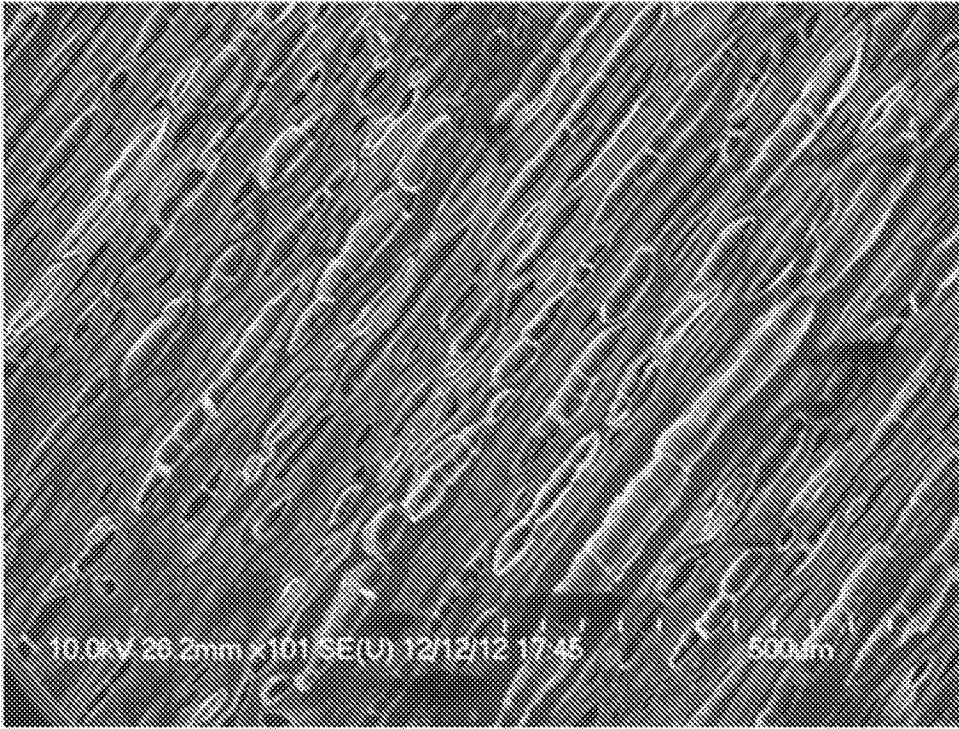


图5A

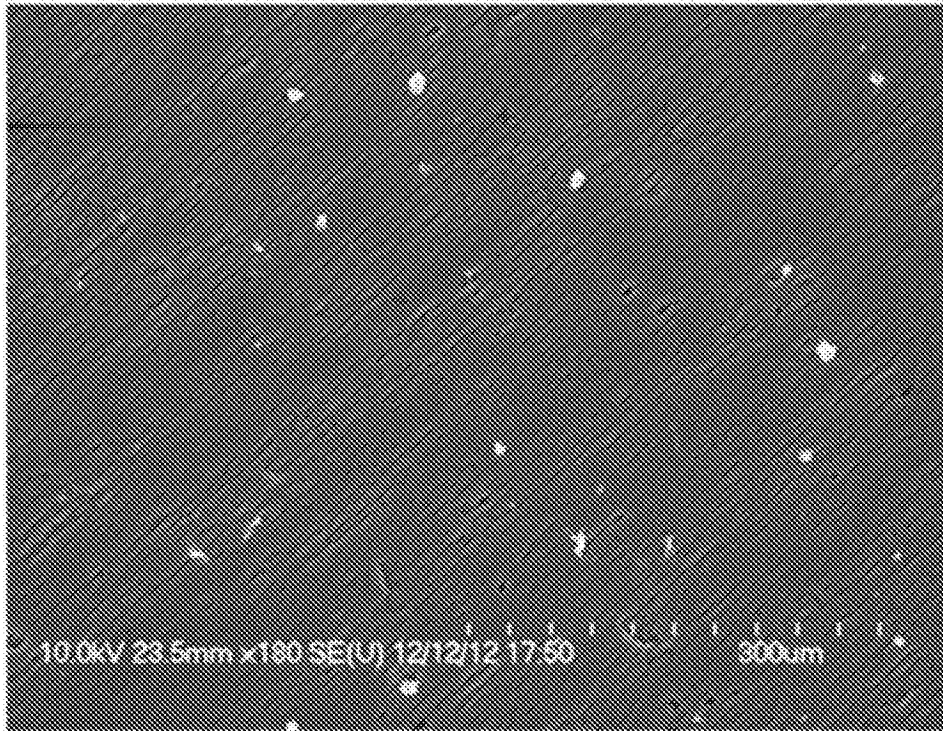


图5B

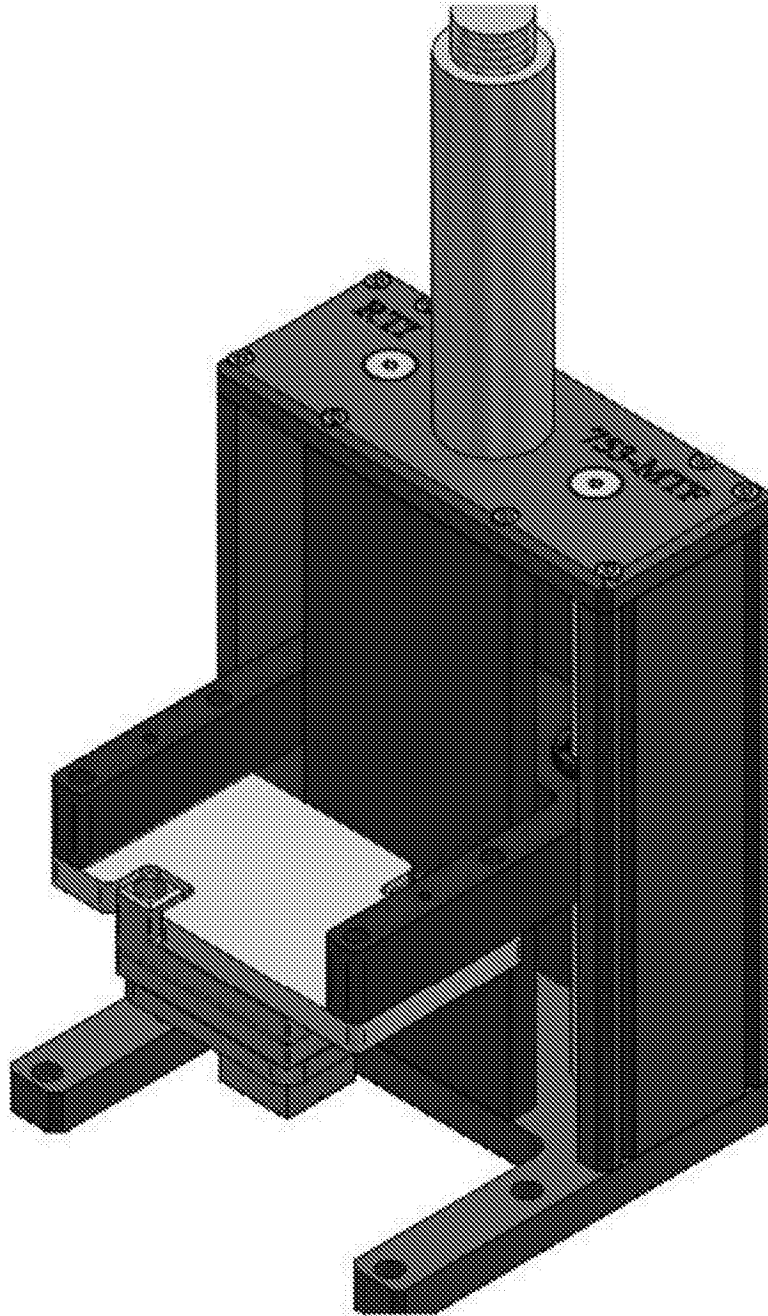


图6A

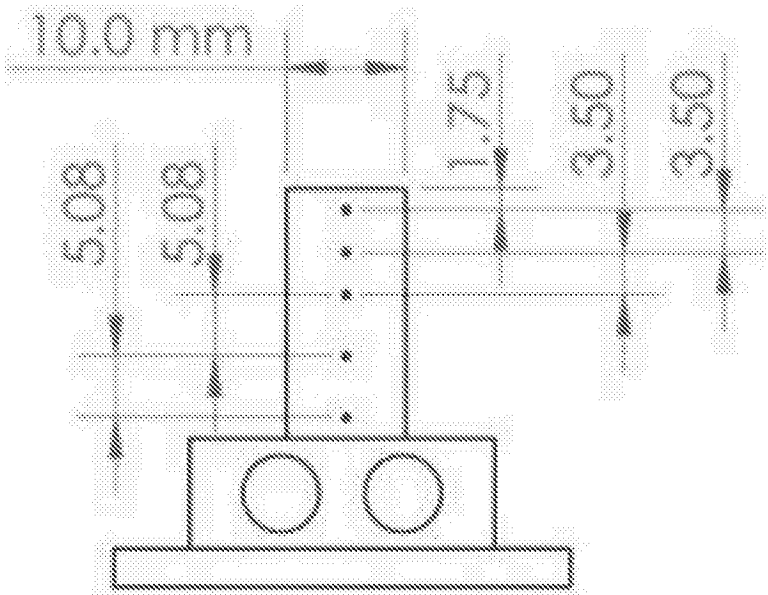


图6B

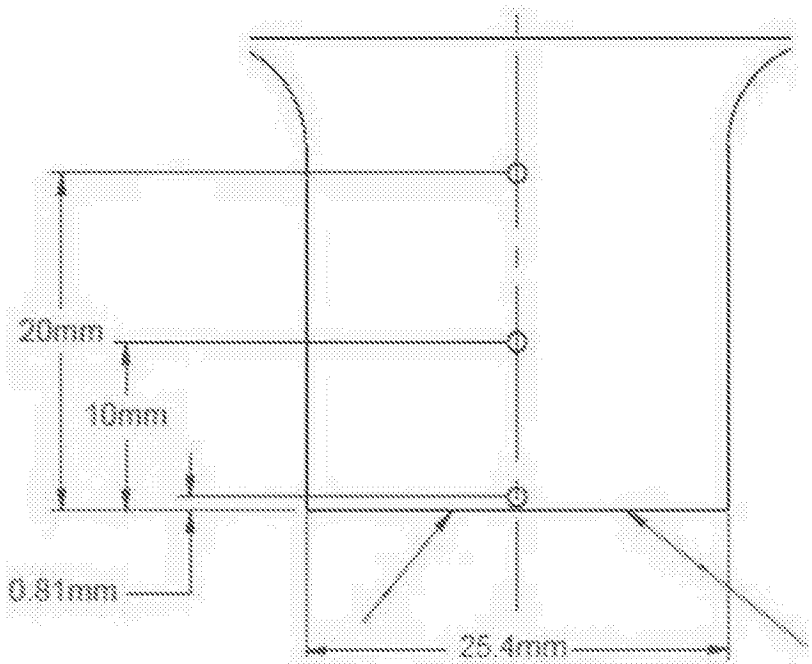


图6C

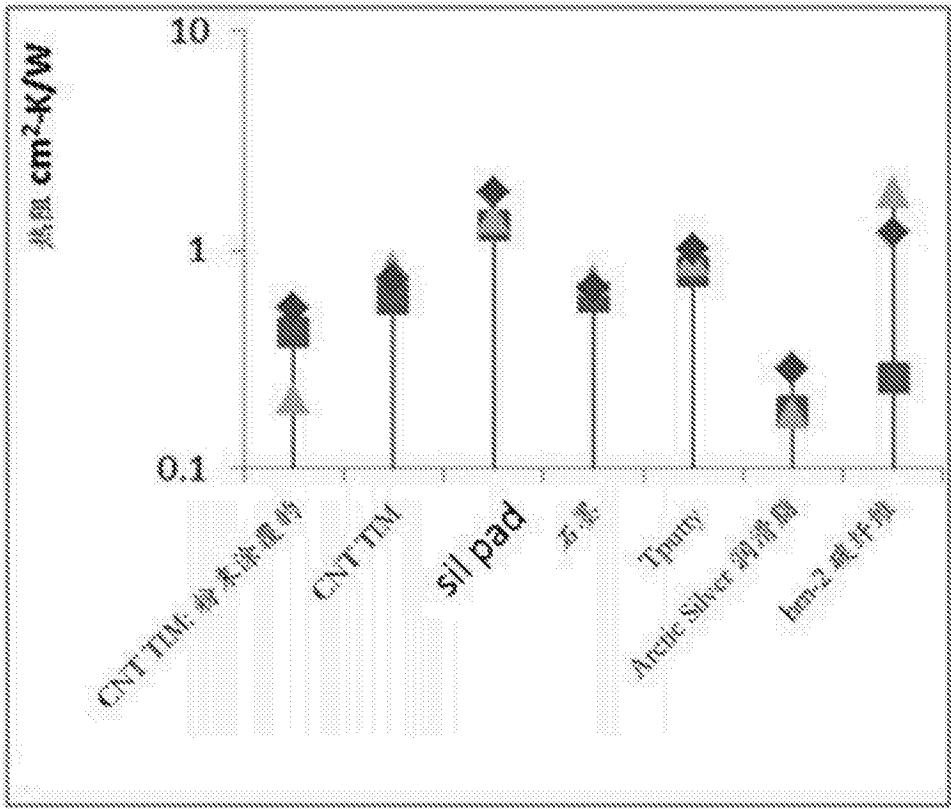


图7

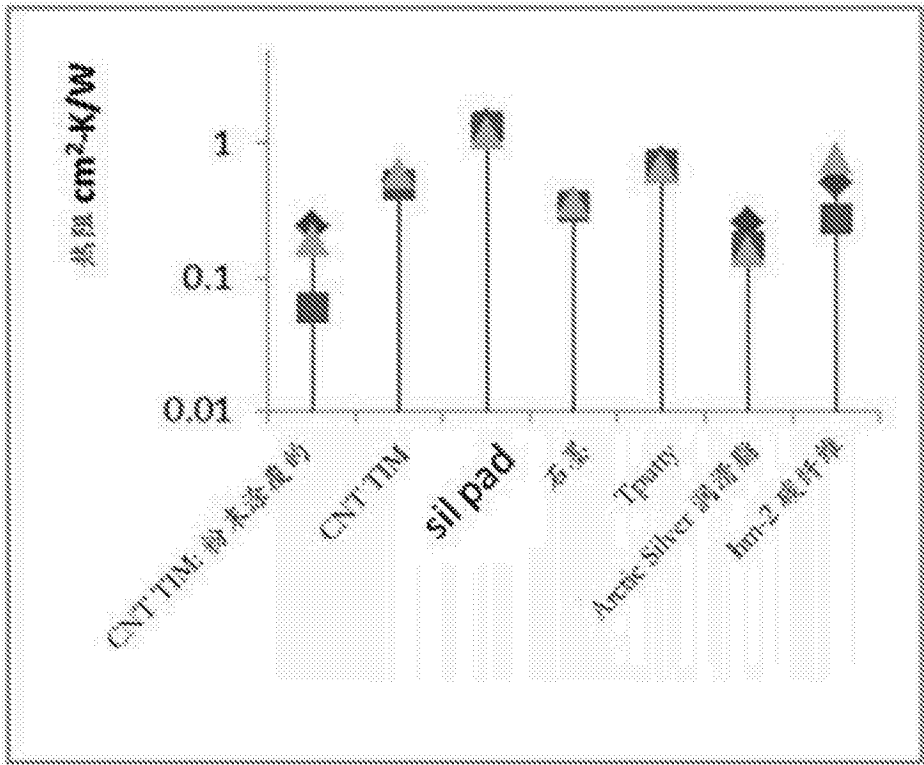


图8

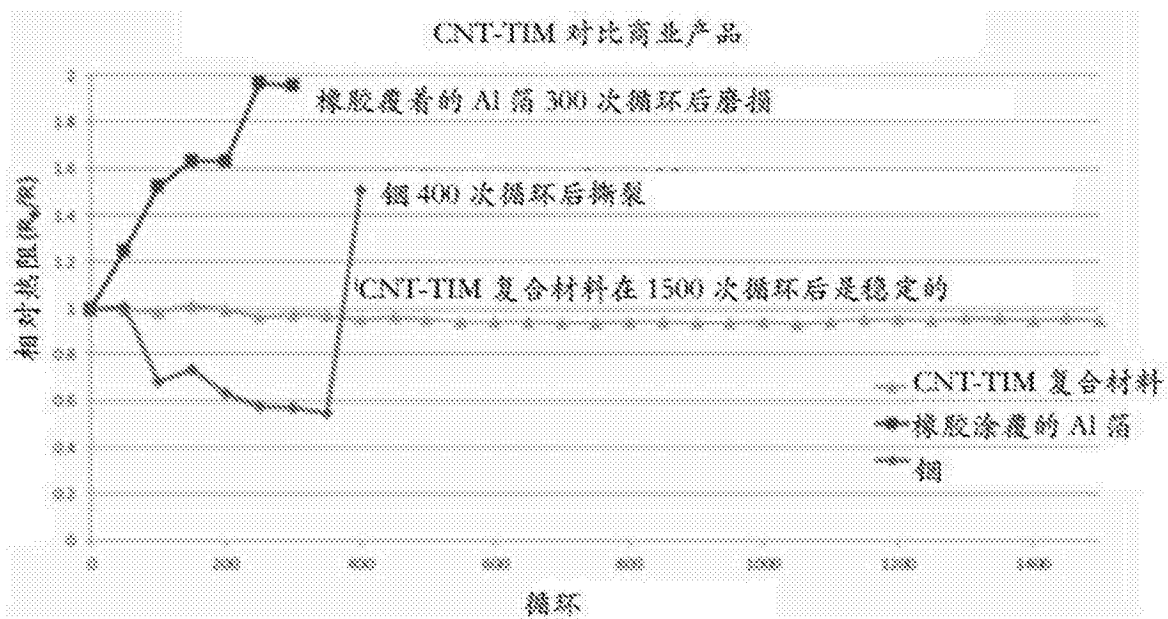


图9

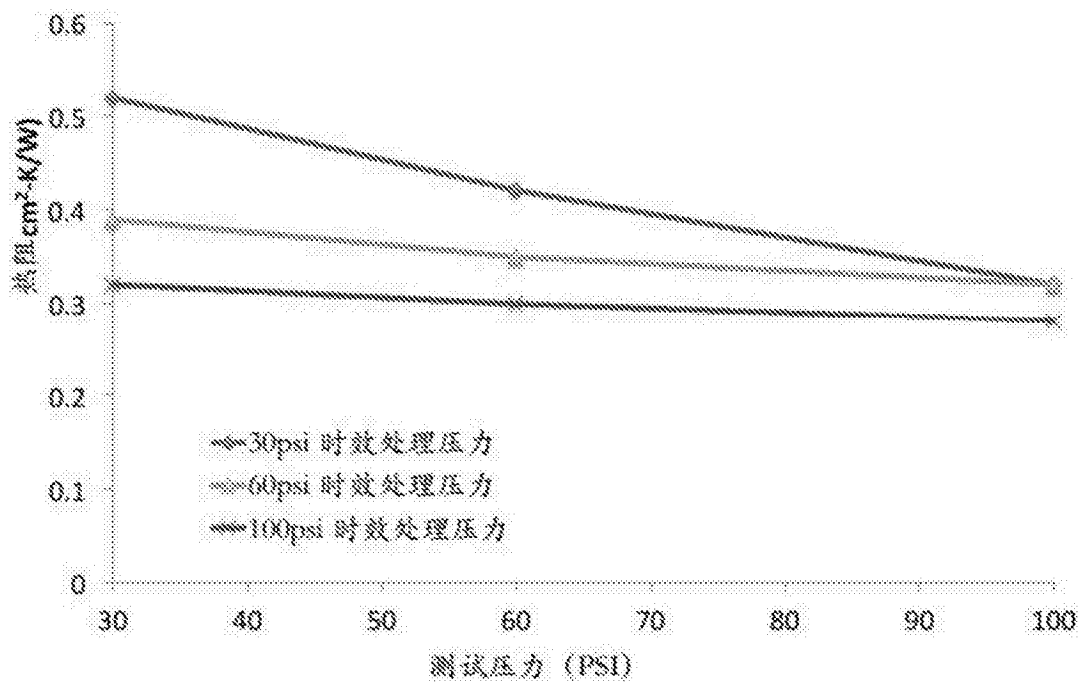


图10