



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114350115 A

(43) 申请公布日 2022.04.15

(21) 申请号 202210095205.7

(22) 申请日 2022.01.26

(71) 申请人 厦门大学

地址 361005 福建省厦门市思明区思明南路422号

(72) 发明人 张学骛 李轶乐 林明源

(74) 专利代理机构 厦门南强之路专利事务所  
(普通合伙) 35200

代理人 马应森

(51) Int. Cl.

C08L 63/00 (2006.01)

C08K 7/00 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08K 9/06 (2006.01)

C08K 9/12 (2006.01)

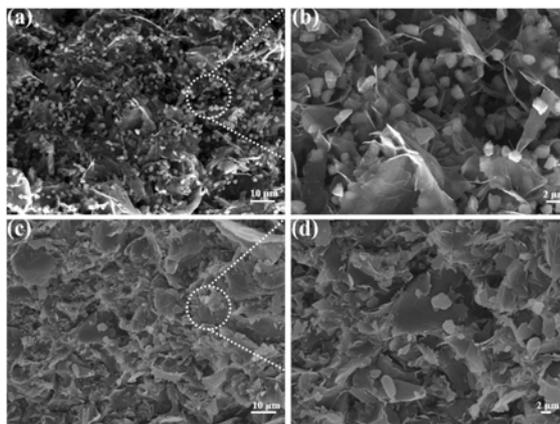
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

电子器件散热用金刚石负载的石墨烯热界面材料制备方法

(57) 摘要

电子器件散热用金刚石负载的石墨烯热界面材料制备方法,涉及热传导材料。石墨烯片在无水乙醇中进行超声处理,金刚石粉末与超声后的石墨烯溶液混合超声;抽滤得到抽滤产物取下,室温下自然风干,高温退火处理;产物用含有偶联剂的无水乙醇浸泡后,取出室温风干得导热骨架;环氧树脂与催化剂乙酰丙酮钨(III)水合物混合后与固化剂甲基六氢苯酐混合在室温下搅拌混合得混合溶液;将导热骨架浸泡入混合溶液中在真空烘箱去除气泡;在普通烘箱中进行两步处理得石墨烯热界面材料。成本较低、过程简单、可满足不同的使用需求、可大批量生产、重复性好。高纵向热导率、高各向同性导热特性,形状和大小可根据器件结构动态调整。



1. 电子器件散热用金刚石负载的石墨烯热界面材料制备方法,其特征在于包括以下步骤:

1) 取石墨烯片100~1000mg,在无水乙醇中进行超声处理,使石墨烯充分分散在乙醇中,使得石墨烯片的平均片径减小至7 $\mu$ m;

2) 取300~3000mg的2 $\mu$ m粒径金刚石粉末与超声后的石墨烯溶液混合超声1~3h;

3) 将步骤2)中超声后的溶液进行抽滤,将抽滤产物取下在室温下自然风干,进行2500~3000 $^{\circ}$ C高温退火处理;

4) 将步骤3)中退火处理后产物用含有1~10wt%偶联剂KH-570的无水乙醇浸泡后,取出,室温风干,得导热骨架;

5) 将环氧树脂与催化剂乙酰丙酮钼(III)水合物混合在80~120 $^{\circ}$ C搅拌2~4h,搅拌后的混合溶液A与固化剂甲基六氢苯酐混合在室温下搅拌1~3h,得混合溶液B;

6) 将步骤4)的导热骨架浸泡入步骤5)的混合溶液B中在50~70 $^{\circ}$ C的真空烘箱中去除气泡直到气泡被完全去除;

7) 将步骤6)中充分浸润环氧树脂的导热骨架在普通烘箱中进行115~135 $^{\circ}$ C,2~4h、165~185 $^{\circ}$ C,14~18h两步处理,得到最终的石墨烯热界面材料。

2. 如权利要求1所述电子器件散热用金刚石负载的石墨烯热界面材料制备方法,其特征在于在步骤1)中,所述超声处理的时间为2~10h。

3. 如权利要求1所述电子器件散热用金刚石负载的石墨烯热界面材料制备方法,其特征在于在步骤3)中,所述高温退火处理的温度为2500~3000 $^{\circ}$ C。

4. 如权利要求1所述电子器件散热用金刚石负载的石墨烯热界面材料制备方法,其特征在于在步骤4)中,所述偶联剂采用硅烷偶联剂KH-570。

5. 如权利要求1所述电子器件散热用金刚石负载的石墨烯热界面材料制备方法,其特征在于所述浸泡的时间为1~10min。

6. 如权利要求1所述电子器件散热用金刚石负载的石墨烯热界面材料制备方法,其特征在于在步骤5)中,所述环氧树脂与催化剂乙酰丙酮钼(III)水合物的质量比为1000~200:1。

7. 如权利要求1所述电子器件散热用金刚石负载的石墨烯热界面材料制备方法,其特征在于所述混合溶液A与固化剂甲基六氢苯酐的质量比为100:(95~75)。

## 电子器件散热用金刚石负载的石墨烯热界面材料制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及电子器件散热方面的热传导材料,尤其是涉及一种电子器件散热用金刚石负载的石墨烯热界面材料制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着5G时代的到来和第三代半导体的兴起,各种电子设备朝着多功能集成、高封装密度、小型化、高计算速率、高传输速率的趋势发展,不可避免的导致功率密度提升和废热的积聚。如果没有有效的手段将废热散失,就会使电子器件工作温度升高,从而影响电子设备的效率和可靠性,甚至会降低设备的使用寿命。因此,需要引入高导热系数的材料作为媒介,将废热从局部热点传导到散热器中,以满足大功率电子器件的散热需求。如何简便快捷的制造出温度稳定性好、热导率高的各向同性聚合物复合材料也成为热管理的关键问题。

[0003] 石墨烯是有着明显导热各向异性特点的二维材料,其沿二维平面的热导率在2000~5000W/(m·K)之间,最高可达5300W/(m·K),具有各项异性的导热特点,可以通过控制其空间取向来获得目标方向的高热导。

[0004] 金刚石是类球形的颗粒状单质,导热系数高达2200W/(m·K)且表现为各向同性导热。在常压下,金刚石不稳定,会在高温下发生石墨化转变。尺寸为8.5微米的石墨横向热导率高达4300W/(m·K),且随尺寸的减小而上升。因此,如果将微米级金刚石独特的几何结构和退火后微米级石墨的高导热结合起来,理论上可大大提升复合材料的热导率。

[0005] 近期,材料化学杂志A(J.Mater.Chem.A,2018,6,12091)报导一种制备石墨烯热界面材料的方法,通过将抽滤小片径石墨烯制成的导热骨架与环氧树脂复合,成功制备纵向热导率为5.4W/(m·K),横向热导率为10.0W/(m·K)的热界面材料。复合材料科学与技术杂志(Composites Science and Technology 200(2020)108473)则报导将聚乙二醇引入到液晶环氧树脂/石墨烯复合材料的界面以制备石墨烯热界面材料的方法,纵向热导率可达到10.17W/(m·K)。化学工程杂志报导(Chemical Engineering Journal 381(2020)122690)一种新型的抽滤方法,通过真空抽滤超声混合后的石墨烯与氧化铝的导热骨架,经过后续的复合过程,制备出纵向热导率高达13.3W/(m·K),横向热导率为33.4W/(m·K)的各向异性导热材料。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供工艺简单、成本低,具有更高热导、更趋于各向同性的导热特征,可动态调整大小、形状以满足各种电子器件需求的一种电子器件散热用金刚石负载的石墨烯热界面材料制备方法。

[0007] 本发明包括以下步骤:

[0008] 1) 取石墨烯片100~1000mg,在无水乙醇中进行超声处理,使石墨烯充分分散在乙醇中,使得石墨烯片的平均片径减小至7 $\mu$ m;

- [0009] 2) 取300~3000mg的2 $\mu$ m粒径金刚石粉末与超声后的石墨烯溶液混合超声1~3h;
- [0010] 3) 将步骤2) 中超声后的溶液进行抽滤,将抽滤产物取下在室温下自然风干,进行2500~3000 $^{\circ}$ C高温退火处理;
- [0011] 4) 将步骤3) 中退火处理后产物用含有1~10wt%偶联剂KH-570的无水乙醇浸泡后,取出,室温风干,得导热骨架;
- [0012] 5) 将环氧树脂与催化剂乙酰丙酮钨(III)水合物混合在80~120 $^{\circ}$ C搅拌2~4h,搅拌后的混合溶液A与固化剂甲基六氢苯酚混合在室温下搅拌1~3h,得混合溶液B;
- [0013] 6) 将步骤4) 的导热骨架浸泡入步骤5) 的混合溶液B中在50~70 $^{\circ}$ C的真空烘箱中去除气泡直到气泡被完全去除;
- [0014] 7) 将步骤6) 中充分浸润环氧树脂的导热骨架在普通烘箱中进行115~135 $^{\circ}$ C,2~4h、165~185 $^{\circ}$ C,14~18h两步处理,得到最终的石墨烯热界面材料。
- [0015] 在步骤1) 中,所述超声处理的时间可为2~10h。
- [0016] 在步骤3) 中,所述高温退火处理的温度可为2500~3000 $^{\circ}$ C。
- [0017] 在步骤4) 中,所述偶联剂可采用硅烷偶联剂KH-570;所述浸泡的时间可为1~10min,
- [0018] 在步骤5) 中,所述环氧树脂与催化剂乙酰丙酮钨(III)水合物的质量比可为1000~200:1;所述混合溶液A与固化剂甲基六氢苯酚的质量比可为100:(95~75)。
- [0019] 本发明通过抽滤石墨烯与金刚石混合溶液高温退火得到石墨烯导热骨架,再经过复合环氧树脂得到石墨烯热界面材料。将金刚石负载在石墨烯热界面材料上,既可使石墨烯热界面材料的纵向导热大大提升,又可使其具有各向同性导热的特点。而且,通过改变抽滤装置的大小还可以改变石墨烯热界面材料的形状,以满足不同的使用需求。在制备石墨烯热界面材料的过程中,通过石墨烯与金刚石超声混合后抽滤,使得石墨烯导热骨架先行形成,以便于之后进行一系列的后处理过程。随后通过高温退火,在石墨烯骨架三维几何结构不发生变化的情况下,将石墨烯加以还原,并且使金刚石原位转化为石墨。在普通烘箱中进行两步处理,得到最终的石墨烯热界面材料,从而可以在保持导热几何结构稳定的前提下,在金刚石几何形状不发生变化的同时提升金刚石的热导率,进而大幅度提升石墨烯热界面材料的热导率。本发明具有成本较低、过程简单、可满足不同的使用需求、可大批量生产、重复性好等优点,具有较高的经济价值。本发明可以使金刚石/石墨烯热界面材料具有高纵向热导率、高各向同性导热特性,所得电子器件散热用金刚石负载的石墨烯热界面材料不会对环境造成二次污染,可以使用在各种场所当中灵活使用。本发明进一步提升石墨烯热界面材料的纵向热导率,并且针对电子器件日益复杂的封装结构和形状,制备具有各向同性导热特性的热界面材料,其形状和大小可根据器件的结构动态调整,具有很强的现实意义和实用特征。

## 附图说明

[0020] 图1为实施例2制备的金刚石/石墨烯热界面材料的不同温度下横向与纵向导热系数。

[0021] 图2为实施例2制备的金刚石/石墨烯热界面材料的扫描电子显微镜图片。(a)、(b)分别为石墨烯导热骨架整体图与局部图;(c)、(d)分别为金刚石/石墨烯热界面材料整体图

与局部图。

### 具体实施方式

[0022] 本发明通过使用石墨烯与金刚石作为原料,将二者进行超声混合,使用抽滤方法得到导热骨架,并通过高温退火将金刚石、石墨烯石墨化,最终通过复合环氧树脂得到石墨烯热界面材料。以下实施例将结合附图对本发明作进一步的说明。

[0023] 实施例1:

[0024] 本实施例中抽滤石墨烯金刚石混合溶液制备石墨烯导热骨架前驱体,并通过高温退火得到石墨烯导热骨架,导热骨架复合环氧树脂后得到最终的热界面材料,其具体的制备方法如下:

[0025] 1) 取平均片径为 $18\mu\text{m}$ 的石墨烯片 $100\text{mg}$ ,在无水乙醇中进行超声处理 $2\text{h}$ ,使石墨烯充分分散在乙醇中,使得平均片径减小至 $7\mu\text{m}$ 。

[0026] 2) 取 $300\text{mg}$ 的 $2\mu\text{m}$ 粒径金刚石粉末与超声后的石墨烯溶液混合超声 $1\text{h}$ 。

[0027] 3) 将步骤2)中超声好的溶液进行抽滤将得到抽滤产物取下,在室温下自然风干,进行 $2500^\circ\text{C}$ 高温退火处理。

[0028] 4) 将步骤3)中退火处理后产物用含有 $1\text{wt}\%$ 偶联剂KH-570的无水乙醇浸泡 $1\text{min}$ ,取出室温风干。

[0029] 5) 将环氧树脂与催化剂乙酰丙酮钨(III)水合物按质量比 $1000:1$ 均匀混合在 $80\sim 120^\circ\text{C}$ 搅拌 $2\sim 4\text{h}$ ,将搅拌后的混合溶液与固化剂甲基六氢苯酚(MHHPA)按 $100:95$ 的质量比均匀混合在室温下搅拌 $1\text{h}$ 。

[0030] 6) 将步骤4)中的导热骨架浸泡入步骤5)中的混合溶液在 $50^\circ\text{C}$ 的真空烘箱中去除气泡直到气泡被完全去除。

[0031] 7) 将步骤6)中充分浸润环氧树脂的导热骨架在普通烘箱中进行 $115^\circ\text{C}$ , $2\text{h}$ 、 $165^\circ\text{C}$ , $14\text{h}$ 两步处理得到最终的石墨烯热界面材料。

[0032] 实施例2:

[0033] 本实施例中抽滤石墨烯金刚石混合溶液制备石墨烯导热骨架前驱体,通过高温退火得到石墨烯导热骨架,导热骨架复合环氧树脂后得到最终的热界面材料,其具体的制备方法如下:

[0034] 1) 取平均片径为 $18\mu\text{m}$ 的石墨烯片 $550\text{mg}$ ,在无水乙醇中进行超声处理 $6\text{h}$ ,使石墨烯充分分散在乙醇中,使得平均片径减小至 $7\mu\text{m}$ 。

[0035] 2) 取 $1650\text{mg}$ 的 $2\mu\text{m}$ 粒径金刚石粉末与超声后的石墨烯溶液混合超声 $5\text{h}$ 。

[0036] 3) 将步骤2)中超声好的溶液进行抽滤将得到抽滤产物取下,在室温下自然风干,进行 $2750^\circ\text{C}$ 高温退火处理。

[0037] 4) 将步骤3)中退火处理后产物用含有 $5\text{wt}\%$ 偶联剂KH-570的无水乙醇浸泡 $5\text{min}$ ,取出室温风干。

[0038] 5) 将环氧树脂与催化剂乙酰丙酮钨(III)水合物按质量比 $600:1$ 均匀混合在 $100^\circ\text{C}$ 搅拌 $3\text{h}$ ,将搅拌后的混合溶液与固化剂甲基六氢苯酚(MHHPA)按 $100:85$ 的质量比均匀混合在室温下搅拌 $2\text{h}$ 。

[0039] 6) 将步骤4)中的导热骨架浸泡入步骤5)中的混合溶液在 $60^\circ\text{C}$ 的真空烘箱中去除

气泡直到气泡被完全去除。

[0040] 7) 将步骤6中) 充分浸润环氧树脂的导热骨架在普通烘箱中进行125℃, 3h、175℃, 16h两步处理得到最终的石墨烯热界面材料。

[0041] 图1给出实施例2制备得到的金刚石/石墨烯热界面材料的横纵向热导率随温度变化图。由图可知, 横纵热导率持平且都保持较高水平, 其中纵向热导率为22.7W/(m·K), 横向热导率为21.8W/(m·K), 二者随温度变化不大, 具有良好的温度稳定性。由此可见, 实施例2制备得到的金刚石/石墨烯热界面材料的热导率很高且具有良好的导热各向同性和温度稳定性, 表现出金刚石负载和高温退火对石墨烯热界面材料的导热起到很好的促进作用, 从而显示20W/(m·K) 以上的热导率。

[0042] 图2给出实施例2所制得的金刚石/石墨烯热界面材料相关扫描电子显微镜图片, 从图2(a)、(b) 中可以看出, 金刚石颗粒均匀分布在石墨烯骨架中, 与石墨烯骨架共同构成各向同性几何结构的导热骨架; 从图2(c)、(d) 中可以看出, 复合环氧树脂后, 石墨烯骨架的基本结构得到很好的保持, 表现出石墨烯骨架良好的结构稳定性。

[0043] 实施例3:

[0044] 本实施例中抽滤石墨烯金刚石混合溶液制备石墨烯导热骨架前驱体, 通过高温退火得到石墨烯导热骨架, 导热骨架复合环氧树脂后得到最终的热界面材料, 其具体的制备方法如下:

[0045] 1) 取平均片径为18 $\mu$ m的石墨烯片1000mg, 在无水乙醇中进行超声处理10h, 使石墨烯充分分散在乙醇中, 使得平均片径减小至7 $\mu$ m。

[0046] 2) 取3000mg的2 $\mu$ m粒径金刚石粉末与超声后的石墨烯溶液混合超声3h。

[0047] 3) 将步骤2) 中超声好的溶液进行抽滤将得到抽滤产物取下, 在室温下自然风干, 进行3000℃高温退火处理。

[0048] 4) 将步骤3) 中退火处理后产物用含有10wt% 偶联剂KH-570的无水乙醇浸泡10min, 取出室温风干。

[0049] 5) 将环氧树脂与催化剂乙酰丙酮钨(III) 水合物按质量比200:1均匀混合在120℃搅拌4h, 将搅拌后的混合溶液与固化剂甲基六氢苯酐(MHHPA) 按100:75的质量比均匀混合在室温下搅拌3h。

[0050] 6) 将步骤4) 中的导热骨架浸泡入步骤5) 中的混合溶液在70℃的真空烘箱中去除气泡直到气泡被完全去除。

[0051] 7) 将步骤6) 中充分浸润环氧树脂的导热骨架在普通烘箱中进行135℃, 4h、185℃, 18h两步处理得到最终的石墨烯热界面材料。

[0052] 本发明通过抽滤石墨烯金刚石混合溶液制备石墨烯导热骨架前驱体, 通过高温退火得到石墨烯导热骨架, 导热骨架复合环氧树脂后得到最终的热界面材料。本发明创新性的将金刚石掺杂进石墨烯热界面材料在骨架阶段进行高温退火。一方面, 金刚石的加入可以使石墨烯热界面材料的三维结构更加稳定, 从而拥有优异的导热通道, 金刚石的各向同性导热特征也可以促使石墨烯热界面材料趋向于各向同性导热; 另一方面, 高温退火后的金刚石具有极高的热导率, 从而可以提升整个热界面材料的热导率。金刚石/石墨烯热界面材料的综合热导率高、各向同性导热特征明显、温度稳定性高、制备流程简便、可重复性强等优点使其在现有的导热材料具有很大的竞争力, 具有很高的商业价值。

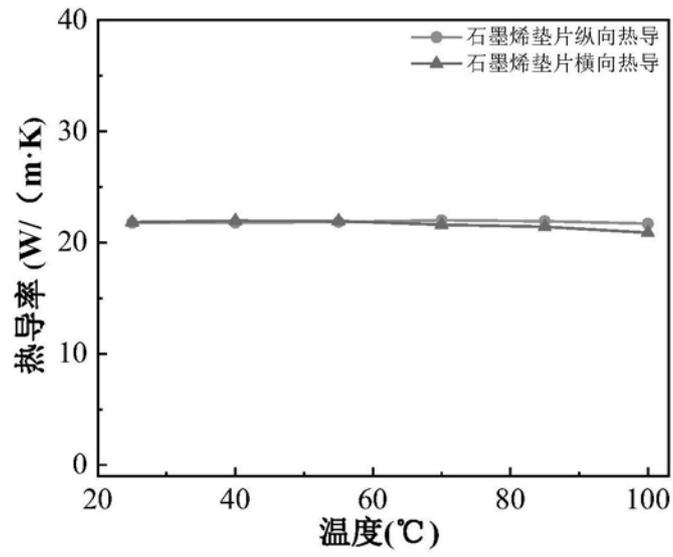


图1

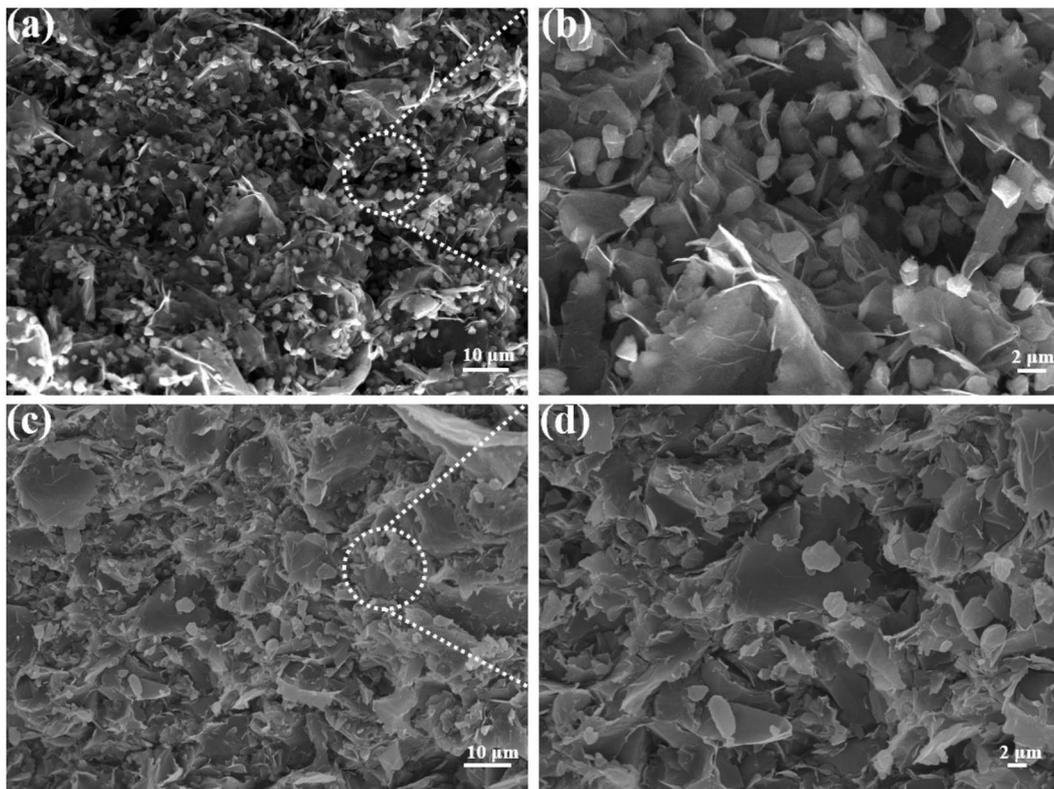


图2