



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114031815 A

(43) 申请公布日 2022.02.11

(21) 申请号 202111602599.2

H01L 33/56 (2010.01)

(22) 申请日 2021.12.24

H01L 33/64 (2010.01)

(71) 申请人 华荣照明有限公司

地址 313000 浙江省湖州市南浔经济开发
区联谊路2019号

(72) 发明人 周荣港

(74) 专利代理机构 北京维正专利代理有限公司
11508

代理人 李鑫伟

(51) Int. Cl.

C08K 9/02 (2006.01)

C08K 9/12 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08L 63/02 (2006.01)

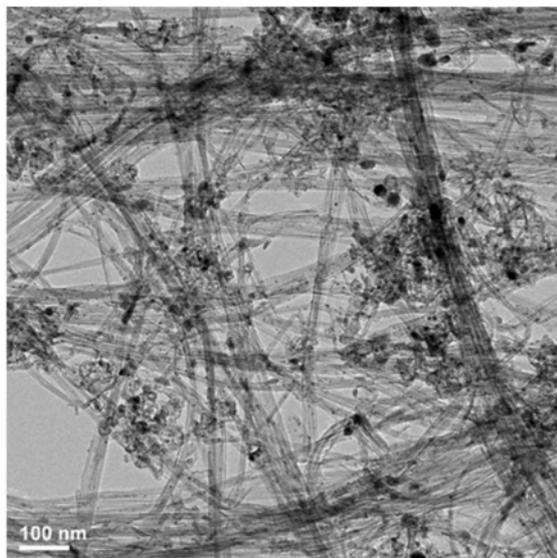
权利要求书1页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

碳基复合填料的制备方法、碳基复合填料、
热界面材料及其制备方法与应用

(57) 摘要

本申请涉及热界面材料及其制备技术领域，具体公开了一种碳基复合填料制备方法及碳基复合填料，碳基复合填料制备方法以碳膜为原料，包括羟基化处理、浸泡饱和金属盐溶液和电加热步骤，制得的碳基复合填料具有高导热性且最大程度减少了对碳膜的破坏。本申请还公开了一种应用前述碳基复合填料的热界面材料及热界面材料制备方法，热界面材料以环氧树脂、活性稀释剂和碳基复合填料为原料，且控制碳基复合填料为0.5wt%-5wt%。本申请的热界面材料兼具高导热性、高绝缘性和低吸水性特点，尤其适于用作LED封装材料。



1. 一种碳基复合填料的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

步骤一、用三电极循环伏安法对碳膜进行表面羟基化处理;分离碳膜,用去离子水洗涤碳膜,干燥,得羟基化碳膜;

步骤二、将所述羟基化碳膜浸泡于饱和金属盐溶液中,浸泡6-12h后取出碳膜,干燥,得负载金属盐的碳膜;所述饱和金属盐溶液含硫酸铝、氯化锌和氯化镁中一种或多种金属盐;

步骤三、在氧气气氛下,用30-60V直流电加热所述负载金属盐的碳膜150-500ms,得碳基复合填料;

或者,在惰性保护气体气氛下,用30-60V直流电加热所述负载金属盐的碳膜150-500ms,断电,通入氧气使金属盐转化为金属氧化物,得碳基复合填料。

2. 根据权利要求1所述的碳基复合填料的制备方法,其特征在于,步骤一中表面羟基化处理的具体方法如下:

选择石墨电极作为对电极,饱和甘汞电极或氯化银电极作为参比电极,将碳膜作为工作电极,在0.5-1mol/L的稀硫酸中,于1-2V电压下,以0.5-1mV/s的扫描速度扫描20-40圈,使得碳膜表面羟基化。

3. 根据权利要求2所述的碳基复合填料的制备方法,其特征在于:步骤一中,用去离子水洗涤经三电极循环伏安法处理的碳膜3-5次,然后于60-80℃干燥12-24h。

4. 根据权利要求2所述的碳基复合填料的制备方法,其特征在于步骤一所用碳膜的制备方法如下:

取1-5g碳基材料于1500-1800℃真空煅烧2-4h,自然冷却至室温后,将经过煅烧的碳基材料加入到500-2000mL乙醇中,超声0.5-1h分散均匀后,抽滤成膜,然后于60-80℃干燥8-12h,得碳膜备用;

所述碳基材料为石墨烯或碳纳米管。

5. 根据权利要求4所述的碳基复合填料的制备方法,其特征在于:步骤二中,取出浸泡饱和金属盐溶液的碳膜后,于室温干燥8-12h。

6. 根据权利要求1-5任一项所述的碳基复合填料的制备方法,其特征在于:所述碳膜依次经过步骤一、步骤二、步骤三处理后,所述碳膜的重量增长率 $\leq 10\%$ 。

7. 一种碳基复合填料,其特征在于:由权利要求1-6任一项所述的碳基复合填料的制备方法制得。

8. 一种热界面材料,由环氧树脂、活性稀释剂和填料制得,其特征在于:所述填料由权利要求1-6任一项所述的碳基复合填料的制备方法制得,且所述填料占热界面材料制备原料总质量的0.5wt%-5wt%。

9. 权利要求8所述的热界面材料的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

取环氧树脂加热融化,按环氧树脂和活性稀释剂的重量比为100:(25-35)的比例加入活性稀释剂,然后加入填料,超声1-2h混合均匀即得热界面材料。

10. 权利要求8所述的热界面材料在LED封装中的应用。

碳基复合填料的制备方法、碳基复合填料、热界面材料及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本申请涉及热界面材料及其制备领域,更具体地说,它涉及一种碳基复合填料的制备方法、碳基复合填料、热界面材料及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] LED灯在产生光能的同时,也有一部分电能转换成热能导致LED灯具内部温度升高,当灯具内部温度超过允许界限之后可能会降低LED的发光效率、烧坏LED晶片、缩短其使用寿命。LED的产热量与LED的功率成正比。LED输入功率的70%左右将以热量的形式散发出去。由于热蓄积使得LED整体器件温度上升,加速材料老化,且不同材料之间的膨胀-收缩性能差异更易产生开裂,总体LED使用寿命严重受损。若要使电子元器件仍能稳定、正常地工作,必须提高封装体系的散热能力,降低封装材料的热膨胀系数,减小热应力及防止开裂。

[0003] 近年来环氧树脂封装材料发展迅速,虽然学者们将各种无机填料或有机材料与EP树脂复合、研究其改性效果,但对环氧树脂固化物热膨胀系数的降低和导热率的提升都有限,很难达到实际的应用。

[0004] 作为LED等器件的封装散热材料,应同时具备高导热率和高绝缘性能,对大多数材料来说这两个指标不可同时具有。现阶段常用的封装散热材料的填充剂的主要有碳基材料(比如石墨烯、碳纳米管)、金属粉和AlN等。以石墨烯、碳纳米管和金属粉末作为填充材料,虽然有效提高了导热率,但同时破坏了封装散热材料的绝缘性; AlN耐水性较差,无法满足LED封装的防水性能的要求。

发明内容

[0005] 为了改善LED封装用热界面材料无法同时满足高导热、高绝缘性以及高防水性的问题,本申请提供一种碳基复合填料的制备方法、碳基复合填料、热界面材料及其制备方法与应用。

[0006] 第一方面,本申请提供一种碳基复合填料的制备方法,采用如下的技术方案:

一种碳基复合填料的制备方法,包括如下步骤:

步骤一、用三电极循环伏安法对碳膜进行表面羟基化处理;分离碳膜,用去离子水洗涤碳膜,干燥,得羟基化碳膜;

步骤二、将所述羟基化碳膜浸泡于饱和金属盐溶液中,浸泡6-12h后取出碳膜,干燥,得负载金属盐的碳膜;所述饱和金属盐溶液含硫酸铝、氯化锌和氯化镁中一种或多种金属盐;

步骤三、在氧气气氛下,用30-60V直流电加热所述负载金属盐的碳膜150-500ms,得碳基复合填料;

或者,在惰性保护气体气氛下,用30-60V直流电加热所述负载金属盐的碳膜150-500ms,断电,通入氧气使金属盐转化为金属氧化物,得碳基复合填料。

[0007] 本申请提供的碳基复合填料的制备方法的工序简单,操作便利,有利于实现工业量产。通过采用上述方法制得的碳基复合填料适用于作为热界面材料的导热填料,以该种碳基复合填料为导热填料制得的热界面材料间兼具高导热性、高绝缘性和高防水性能。

[0008] 本申请的碳基复合填料的制备方法以碳膜为原料,先经过表面羟基化处理,然后浸泡饱和金属溶液使得碳膜负载金属盐,最后在氧气气氛下以30-60V电压电加热150-500ms,将金属盐转化为金属氧化物。本申请电加热的加热时间为毫秒级,因此被称为瞬态焦耳热,该方法对碳膜的损伤较小,从而保护了碳膜的导热性能。以该种碳基复合填料制备热界面材料,金属氧化物在热界面材料中可与树脂连接,形成导热通路提升导热性能。同时,均匀分布的金属盐能够抑制碳膜中电子的运动性能,从而保持了热界面材料的电绝缘性能。

[0009] 步骤三的目的旨在是碳膜负载的金属盐转化为金属氧化物,“氧气气氛”的具体实现方式可以是在电加热的同时直接通入氧气或者直接在空气(含氧气)中对碳膜进行电加热。在一些实施方式中,也可以采用分步操作方式完成步骤三,即先在氩气、氮气等惰性保护气体气氛下对碳膜进行电加热(以30-60V电压电加热150-500ms),停止加热后立即通入氧气,利用余热使得碳膜负载的金属盐转化为金属氧化物。

[0010] 优选地,步骤一中表面羟基化处理的具体方法如下:

选择石墨电极作为对电极,饱和甘汞电极或氯化银电极作为参比电极,将碳膜作为工作电极,在0.5-1mol/L的稀硫酸中,于1-2V电压下,以0.5-1mV/s的扫描速度扫描20-40圈,使得碳膜表面羟基化。

[0011] 通过采用上述技术方案,使得碳膜表面携带大量羟基,利于后续负载的金属盐均匀分布,也利于金属盐在电加热后转化为金属氧化物。

[0012] 优选地,步骤一中,用去离子水洗涤经三电极循环伏安法处理的碳膜3-5次,然后于60-80℃干燥12-24h。

[0013] 优选地,步骤一所用碳膜的制备方法如下:

取1-5g碳基材料于1500-1800℃真空煅烧2-4h,自然冷却至室温后,将经过煅烧的碳基材料加入到500-2000mL乙醇中,超声0.5-1h分散均匀后,抽滤成膜,然后于60-80℃干燥8-12h,得碳膜备用;

所述碳基材料为石墨烯、碳纳米管或活性炭。

[0014] 石墨烯、碳纳米管和活性炭均具有良好的导热性,适于作为碳基复合填料的制备原料。按照上述方法处理碳基材料,可有效减少碳基材料内的催化剂、高分子等杂质。

[0015] 优选地,步骤二中,取出浸泡饱和金属盐溶液的碳膜后,于室温干燥8-12h。

[0016] 优选地,所述碳膜依次经过步骤一、步骤二、步骤三处理后,所述碳膜的重量增长率 $\leq 10\%$ 。

[0017] 金属氧化物的导热性弱于碳膜,因而需要对浸泡后碳膜上金属盐的负载量进行控制,以避免金属氧化物(由金属盐转化而得)负载量过大而造成碳基复合材料的绝缘性明显下降。

[0018] 碳膜的重量增长率按照如下方式计算:

重量增长率=(碳基复合填料的重量-碳膜的重量)/碳膜的重量 $\times 100\%$ 。

[0019] 因而,控制碳膜的重量增长率 $\leq 10\%$,可在保证绝缘性的同时,不引起导热性的显

著下降。

[0020] 第二方面,本申请提供一种碳基复合填料,其由前述的碳基复合填料的制备方法制得。该种碳基复合填料适用于作为热界面材料的导热填料,以该种碳基复合填料为导热填料制得的热界面材料兼具高导热、高绝缘和高防水性能。

[0021] 通过采用上述技术方案,

第三方面,本申请提供一种热界面材料,采用如下的技术方案:

一种热界面材料,由环氧树脂、活性稀释剂和填料制得,所述填料由前述的碳基复合填料的制备方法制得,且所述填料占热界面材料制备原料总质量的0.5wt%-5wt%。

[0022] 环氧树脂和活性稀释剂均是制备热界面材料的常规原料。活性稀释剂可以是单种活性稀释剂或者多种活性稀释剂的混合物,具体地可以选择二丙二醇甲醚、乙酸乙酯、二甘醇一乙醚、二甘醇二甲醚、二元酯熔剂、卡必醇、乙酸卡必醇酯、丁基卡必醇、丁基卡必醇乙酸酯、丙酮、甲乙酮、环己酮、二甘醇一乙醚乙酸酯中的一种或多种。环氧树脂根据实际需要选择即可。填料选择由前述方法制得的碳基复合填料,并且控制其在热界面材料中的掺量为0.5wt%-5wt%,可保有优异绝缘性的同时,显著提升热界面材料的导热性,同时兼具良好的防水性能。

[0023] 优选地,包括如下步骤:

取环氧树脂加热融化,按环氧树脂和活性稀释剂的重量比为100:(25-35)的比例加入活性稀释剂,然后加入填料,超声1-2h混合均匀即得热界面材料。

[0024] 第四方面,本申请提供一种热界面材料在LED封装中的应用。由前述方法制得的热界面材料含有碳基复合填料,兼具高导热性、高绝缘性和防水性能,用于LED封装时能有效改善因LED发热造成的封装材料开裂等问题,极大延长了封装材料的使用寿命。

附图说明

[0025] 图1是实施例1的碳基复合填料的透射电镜图。

具体实施方式

[0026] 实施例1-6

实施例1-6均涉及一种热界面材料的制备方法,包括碳基复合填料制备工序和热界面材料制备工序。区别在于:碳基复合填料制备工序所用原料及各步骤工艺参数不同;热界面组合物制备工序选择的导热填料来源不同。

[0027] (一)碳基复合填料制备工序

实施例1-6的碳基复合填料制备工序的区别在于所使用的原料及各步骤的工艺参数不同,具体见表1。

[0028] 表1. 实施例1-6碳基复合填料制备工序所用原料及各步骤工艺参数表

实施例		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	
步骤一	碳纳米管膜/g	1	1	1	5	5	5	
	煅烧	煅烧温度/°C	1500	1500	1500	1800	1800	1800
		煅烧时间/h	2	3	4	2	3	4
	羟基化处理	稀硫酸溶液浓度/mol·L ⁻¹	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		电压/V	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2
		速度/mV·s ⁻¹	1	1	1	1	1	1
		扫描圈数/圈	20	20	20	20	20	20
	洗涤干燥	洗涤次数/次	3	4	5	3	4	5
		干燥温度/°C	60	70	80	60	70	80
		干燥时间/h	12	24	18	12	24	18
步骤二	饱和金属盐溶液	氯化镁溶液						
	浸泡	浸泡时间/h	6	6	6	6	6	6
		干燥温度/°C	室温 (25±5)					
	干燥	干燥时间/h	8	8	8	8	8	8
步骤三	电加热	电压/V	30	30	30	30	30	30
		加热时间/ms	150	150	150	150	150	150

以下仅以实施例1为例对碳基复合填料制备工序的具体步骤进行说明：

步骤一、取1g碳纳米管膜(碳纳米管直径10-30nm)，于高温石墨化炉中1500°C真空煅烧2h，去除碳基材料内部催化剂、高分子等杂质，自然冷却降温到室温待用；将得到碳纳米管膜在0.5mol/L稀硫酸溶液中利用电化学工作站在1-2V(以碳纳米管膜作为工作电极，石墨片作为对电极，饱和甘汞电极组作为参比电极)电压下以1mV/s循环伏安法扫描20圈，进行表面羟基化处理。循环伏安法扫描结束后，将羟基化后的碳纳米管膜用去离子水洗涤3次，于60°C干燥12h，得羟基化碳纳米管膜。

[0029] 步骤二、配制饱和金属盐溶液(室温)，本实施例中配制的是饱和氯化镁溶液(室温)。将步骤一得到的羟基化碳纳米管膜浸泡到饱和氯化镁溶液中，浸泡6h后取出，并于室温(25±5°C)干燥8h，得负载氯化镁的碳纳米管膜。

[0030] 步骤三、将负载了氯化镁的碳纳米管膜连接铜箔，在氩气保护下，通30V直流电，电加热150ms后断电并立刻通入氧气，利用余热使碳纳米管膜负载的金属盐(实施例1中为氯化镁)转化为金属氧化物(实施例1中为氧化镁)，即得碳基复合填料。

[0031] 使用分析天平对步骤三制得的碳基复合填料进行称重，计算碳膜的重量增长率，计算公式如下：

$$\text{重量增长率} = (\text{碳基复合填料的重量} - \text{碳膜的重量}) / \text{碳膜的重量} \times 100\%。$$

[0032] 实施例1-6算得的碳膜重量增长率记录如表2所示。

[0033] 表2. 实施例1-6碳膜的重量增长率表

实例	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
碳膜/g	1	1	1	5	5	5
重量增长率/%	9.63	9.66	9.61	9.88	9.83	9.85

用透射电镜对实施例1制得的碳基复合填料进行扫描,所得电镜扫描图如图1。由图1可以看出,实施例1碳基复合填料的碳纳米管的直径为10-30nm,且碳纳米管周围包含大量的氧化镁颗粒。

[0034] (二)热界面材料制备工序

实施例1-6均是以碳基复合填料制备工序制得的碳基复合填料作为导热填料制备热界面材料,并控制导热填料在热界面材料(按原料总量计算)中的掺量为0.5-5.0wt%。实施例1中控制导热填料在热界面材料中的掺量为0.5wt%。

[0035] 热界面材料制备工序的具体步骤如下:

取环氧树脂加热至熔融,按环氧树脂和活性稀释剂的重量比100:(25-35)的比例加入活性稀释剂,然后加入导热填料,超声1h混合均匀,即得热界面材料。

[0036] 其中,环氧树脂选择常规用于制备LED封装用热界面材料的环氧树脂即可,并无严格限制。活性稀释剂可以是单种活性稀释剂或者多种活性稀释剂的混合物,具体地可以选择二丙二醇甲醚、乙酸乙酯、二甘醇一乙醚、二甘醇二甲醚、二元酯熔剂、卡必醇、乙酸卡必醇酯、丁基卡必醇、丁基卡必醇乙酸酯、丙酮、甲乙酮、环己酮、二甘醇一乙醚乙酸酯中的一种或多种。

[0037] 环氧树脂与活性稀释剂的用量比的选择和调整是本领域知晓的常规技术知识,在100:(25-35)范围均可。为了方便说明,本申请的各实施例、对照例均按照环氧树脂和活性稀释剂的重量比100:30的比例加入活性稀释剂。在其他实施方式中,可以根据实际需要调整或选择。实施例1中环氧树脂选择的均是酚类缩水甘油醚型环氧树脂,即通称E51(由江苏扬农锦湖化工提供,环氧当量为185.69/eq,导热率0.2W/(m·K),体积电阻率 $4.63 \times 10^{14} \Omega \cdot m$,牌号为YN1828);活性稀释剂选择的均是二丙二醇甲醚。

[0038] 对照例1

一种热界面材料的制备方法,步骤如下:

取环氧树脂E51加热至熔融,按环氧树脂和活性稀释剂的重量比100:25的比例加入活性稀释剂,活性稀释剂选择二丙二醇甲醚;然后加入氮化硼(导热系数150W/m·K),超声1h混合均匀,即得热界面材料。氮化硼填料在热界面材料(按原料总量计算)中的掺量为0.5wt%。

[0039] 对照例2

一种热界面材料的制备方法,以实施例1为基础,与实施例1的区别在于:碳基复合材料制备工序中未对碳纳米管膜进行羟基化处理。即,步骤一中对碳纳米管膜煅烧、冷却至室温后,直接进行步骤二操作。

[0040] 分别测定各实施例及对照例1-2制得的热界面材料的导热系数、体积电阻率和吸水率。

[0041] 导热系数按照ISO22007-2测定部分方法测定。

[0042] 体积电阻率通过海尔帕HPS2683A数字式高阻计进行测定。

[0043] 吸水率:将热界面材料制成 $10 \times 5 \times 15$ mm的固化块,用分析天平称出固化块的重

量,然后放入25℃的蒸馏水中浸泡24h取出,把固化块表面的水份擦干净,再用分析天平称出浸泡后的固化块重量,按下式计算吸水率。

[0044] 吸水率=(浸泡后固化块重量-浸泡前固化块重量) /浸泡前固化块重量×100%。

[0045] 测试结果见表3。

[0046] 表3. 实施例1-6/对照例1-2性能测试结果表

试样	导热系数/W·(m·K) ⁻¹	体积电阻率/Ω·m	吸水率/%
实施例 1	0.513	1.587×10 ¹⁴	0.09
实施例 2	0.524	1.551×10 ¹⁴	0.13
实施例 3	0.525	1.548×10 ¹⁴	0.11
实施例 4	0.530	1.535×10 ¹⁴	0.12
实施例 5	0.528	1.538×10 ¹⁴	0.15
实施例 6	0.529	1.536×10 ¹⁴	0.18
对照例 1	0.221	/	/
对照例 2	0.237	/	/

对比实施例1-6和对照例1-2的实验数据可知:导热填料的掺量控制在0.5wt%时,制得的热界面材料的导热系数高达0.513-0.530W/m·K,为环氧树脂E51的2.5倍以上;同时,实施例1-6制得的热界面材料的体积电阻率高达(1.535-1.587)×10¹³Ω·m,具有优异的绝缘性;吸水率在0.09%-0.18%,防水性能优异。

[0047] 同等掺量前提下,仅掺加氮化硼对环氧树脂的导热系数的提升效果不够明显,无法满足LED封装对热界面材料的高导热性需求。此外,还可以注意到未经过三电极循环伏安法处理制得的热界面材料导热系数的提升同样不明显,无法满足LED封装对热界面材料的高导热性需求。

[0048] 实施例7-10

实施例7-10均以实施例4为基础,与实施例4的区别仅在于:碳基复合材料制备工序的步骤二进行羟基化处理时,循环伏安法的工艺参数不同,具体见表4。

[0049] 表4. 实施例4/7-10步骤一羟基化处理的工艺参数表

实施例		实施例 4	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10
步骤一	稀硫酸溶液浓度/mol·L ⁻¹	0.5	1	1	1	1
	电压/V	1-2	1~2	1~2	1~2	1~2
	速度/mV·s ⁻¹	1	1	0.5	1	1
	扫描圈数/圈	20	20	20	30	40

实施例7-10测试得到的试验结果记录如表5所示。

[0050] 表5. 实施例4/7-10性能测试结果表

试样	导热系数/W·(m·K) ⁻¹	体积电阻率/Ω·m	吸水率/%
实施例 4	0.513	1.587×10 ¹⁴	0.09
实施例 7	0.524	1.556×10 ¹⁴	0.21
实施例 8	0.568	1.431×10 ¹⁴	0.23
实施例 9	0.589	1.380×10 ¹⁴	0.32
实施例 10	0.602	1.351×10 ¹⁴	0.45

由5数据可看出：调整三电极循环伏安处理的参数，制得的热界面材料的导热系数、体积电阻率和吸水率小幅度变化，增加稀硫酸浓度、降低扫描速度和增加扫描圈数，均利于提高导热系数，但是与此同时体积电阻率有小幅度下降、吸水率有小幅度增加。其可能原因是，三电极循环伏安处理使得碳膜表面羟基化，一定程度上增加了碳基复合填料的亲水性，相应地使得热界面材料的体积电阻率下降且吸水率增加。

[0051] 实施例11-12

实施例11-12均以实施例4为基础，与实施例4的区别仅在于碳基复合材料制备工序的步骤二中使用的饱和金属盐溶液不同：

实施例11使用的饱和金属盐溶液为饱和硫酸铝溶液，经步骤三处理后，硫酸铝转化为氧化铝；

实施例12使用的饱和金属盐溶液为饱和氯化锌溶液，经步骤三处理后，氯化锌转化为氧化锌。

[0052] 实施例11-12测试得到的试验结果记录如表6所示。

[0053] 表6. 实施例4/11-12性能测试结果表

试样	导热系数/W·(m·K) ⁻¹	体积电阻率/Ω·m	吸水率/%
实施例 4	0.513	1.587×10 ¹⁴	0.09
实施例 11	0.428	1.903×10 ¹⁴	0.12
实施例 12	0.401	1.665×10 ¹⁴	0.10

由6数据可看出：用饱和硫酸铝溶液或饱和氯化锌溶液代替饱和氧化镁溶液，同样能够制得高导热性、高绝缘性和低吸水率的热界面材料。实施例11-12与实施例4在导热系数上存在较明显区别的原因可能是所含金属氧化物本身导热性能的差异所致，氧化镁的导热系数约为36 W/m·K、氧化铝的导热系数约为30 W/m·K、氧化锌的导热系数约为26 W/m·K。但总体而言，仍较环氧树脂E51本身的导热系数有较大幅度提升，最差的实施例12的导热系数约为环氧树脂E51的1.96倍。

[0054] 实施例13-15

实施例13-15均以实施例4为基础，与实施例4的区别仅在于：

碳基复合填料制备工序的步骤二中浸泡饱和金属盐溶液的时间长短不同以及浸泡后烘干时间长短不同，具体见表7。

[0055] 表7. 实施例4/13-15步骤一浸泡时间及干燥时间表

实施例		实施例 4	实施例 13	实施例 14	实施例 15	
步骤二	饱和金属盐溶液		氯化镁溶液			
	浸泡	浸泡时间/h	6	8	12	12
	干燥	干燥温度/°C	室温 (25±5)			
		干燥时间/h	8	8	8	12

实施例13-15测试得到的试验结果记录如表8所示。

[0056] 表8. 实施例4/13-15性能测试结果表

试样	导热系数/W·(m·K) ⁻¹	体积电阻率/Ω·m	吸水率/%
实施例 4	0.513	1.587×10 ¹⁴	0.09
实施例 13	0.616	1.424×10 ¹⁴	0.24
实施例 14	0.658	1.343×10 ¹⁴	0.30
实施例 15	0.657	1.341×10 ¹⁴	0.32

由8数据可看出:随着浸泡饱和金属盐时间的延长,热界面材料的导热系数有所提升,体积电阻率有所下降和吸水率有所增加。其可能原因是,浸泡时间的延长有利于碳膜负载更多的金属盐,经后续步骤处理后,相应转化了更多的金属氧化物,相应导热系数有所提升;同时,也因为负载的金属氧化物增加,热界面材料表层填料颗粒携带的金属氧化物增加,热界面材料表层也更容易吸附水分,使得测得的体积电阻率有所下降、吸水率有所增加。干燥时间的调整则对热界面材料的导热系数、体积电阻率和吸水性的影响并不明显,相应试验数据仅小幅度变化。

[0057] 实施例16-19

实施例16-19均以实施例14为基础,与实施例14的区别仅在于:碳基复合填料制备工序的步骤三的工艺参数不同,具体见表9。

[0058] 表9. 实施例14/16-19步骤三电加热工艺参数表

实施例		实施例 14	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19
步骤三	电压/V	30	45	60	30	30
	加热时间/ms	150	150	150	300	500

实施例16-19测试得到的试验结果记录如表10所示。

[0059] 表10. 实施例4/16-19性能测试结果表

试样	导热系数/W·(m·K) ⁻¹	体积电阻率/Ω·m	吸水率/%
实施例 14	0.658	1.243×10 ¹⁴	0.30
实施例 16	0.738	1.118×10 ¹⁴	0.33
实施例 17	0.801	1.024×10 ¹⁴	0.37
实施例 18	0.813	1.006×10 ¹⁴	0.38
实施例 19	0.810	1.008×10 ¹⁴	0.40
对照例 3	0.321	1.043×10 ¹⁴	0.32
对照例 4	0.317	1.035×10 ¹⁴	0.31
对照例 5	0.341	1.022×10 ¹⁴	0.33
对照例 6	0.312	1.029×10 ¹⁴	0.32

对照例3-4

一种热界面材料的制备方法,均以实施例14为基础,与实施例1的区别在于:碳基复合材料制备工序的步骤三中,加热电压不同。对照例3中为15V,对照例4中为80V。

[0060] 对照例5-6

一种热界面材料的制备方法,实施例14为基础,与实施例1的区别在于:碳基复合材料制备工序的步骤三中,电加热时间不同。对照例5中电加热100ms,对照例6中电加热1000ms。

[0061] 由表10数据可看出:与实施例14相比,实施例16-18的导热系数显著增加,体积电

阻率也出现下降,吸水率小幅度增加。说明步骤三中电压和电加热时间对热界面材料的性能有较为明显的影响,可能的原因是电压的增加和加热时间的延长,有利于金属盐转化为金属氧化物,从而提升热界面材料的导热系数。同时,对比实施例18和实施例19可以看出,电加热时间过长,导热系数反而有小幅度下降。

[0062] 同时,由上表数据可以看出加热电压过低或过高,加热时间过长或多短,均不利于获得高导热系数。其可能原因是,过高的电压或过长的时间容易造成碳膜损伤,而过短或多长的加热时间不利于金属盐转化为金属氧化物。因而,步骤三中将加热电压控制在30-60V,加热时间控制在150-500ms最为适宜。

[0063] 实施例20-23

实施例20-23均涉及一种热界面材料制备方法,包括碳基复合填料制备工序和热界面材料制备工序,且热界面材料制备工序的具体步骤与实施例1相同。区别在于碳基复合填料制备工序选择石墨烯作为原料,石墨烯先经过煅烧、抽滤和干燥步骤制成石墨烯膜,再经过后续处理制得碳基复合填料。实施例20-23碳基复合填料制备工序所使用的原料用量及各步骤的工艺参数不同,具体见表11。

[0064] 表11. 实施例20-23碳基复合填料制备工序所用原料及各步骤工艺参数表

实施例		实施例 20	实施例 21	实施例 22	实施例 23	
步骤一	石墨烯/g	1	5	5	5	
	煅烧	煅烧温度/°C	1800	1800	1800	1800
		煅烧时间/h	3	3	3	3
	分散-抽滤	乙醇体积/mL	200	2000	2000	2000
		超声分散时间/h	0.5	1	1	1
	干燥	干燥温度/°C	60	80	80	80
		干燥时间/h	12	8	12	12
	羟基化处理	稀硫酸溶液浓度/mol·L ⁻¹	0.5	0.5	1	1
		电压/V	1~2	1~2	1~2	1~2
		速度/mV·s ⁻¹	1	1	1	1
		扫描圈数/圈	20	20	40	40
	洗涤干燥	洗涤次数/次	3	3	3	3
		干燥温度/°C	60	60	60	60
		干燥时间/h	12	12	12	12
步骤二	饱和金属盐溶液		氯化镁溶液		氯化锌溶液	氯化镁溶液
	浸泡	浸泡时间/h	6	6	6	6
	干燥	干燥温度/°C	室温 (25±5)			
干燥时间/h		8	8	8	8	
步骤三	电加热	电压/V	30	30	30	30
		加热时间/ms	150	150	300	300

以下仅以实施例20为例进行说明,其碳基复合填料制备工序的具体步骤如下:

步骤一、取1g石墨烯,于高温石墨化炉中1800°C真空煅烧3h,去除碳基材料内部催

化剂、高分子等杂质,自然冷却降温到室温待用;将得到的石墨烯加入到200mL乙醇中,超声分散0.5h,抽滤成膜,于60℃干燥12h,得石墨烯膜待用;将得到的石墨烯膜在0.5mol/L稀硫酸溶液中利用电化学工作站在1-2V(以碳纳米管膜作为工作电极,石墨片作为对电极,饱和甘汞电极组作为参比电极)电压下以1mV/s循环伏安法扫描20圈,进行表面羟基化处理。循环伏安法扫描结束后,将羟基化后的石墨烯膜用去离子水洗涤3次,于60℃干燥12h,得羟基化石墨烯膜。

[0065] 步骤二、配制饱和金属盐溶液(室温),本实施例中配制的是饱和氯化镁溶液(室温)。将步骤一得到的羟基化石墨烯膜浸泡到饱和氯化镁溶液中,浸泡6h后取出,并于室温(25±5℃)干燥8h,得负载氯化镁的石墨烯膜。

[0066] 步骤三、将负载了氯化镁的石墨烯膜连接铜箔,在氩气保护下,通30V直流电,电加热150ms后断电并立刻通入氧气,利用余热使石墨烯膜负载的金属盐(实施例20中为氯化镁)转化为金属氧化物(实施例20中为氧化镁),即得碳基复合填料。

[0067] 实施例20-23测试得到的试验结果记录如表12所示。

[0068] 表12. 实施例20-23性能测试结果表

试样	导热系数/W·(m·K) ⁻¹	体积电阻率/Ω·m	吸水率/%
实施例 20	0.526	3.165×10 ¹³	0.18
实施例 21	0.528	3.158×10 ¹³	0.21
实施例 22	0.553	3.143×10 ¹³	0.24
实施例 23	0.602	3.115×10 ¹³	0.26

由表12数据可看出:选择石墨烯代替碳纳米管膜同样能够制得高导热、高绝缘和低吸水率的热界面材料。由于石墨烯的高导电性,因而实施例20-23的体积电阻率下降较为明显,但实施例20-23制得的热界面材料仍保有较高的绝缘性,适于用作LED封装等的封装材料。

[0069] 实施例24

实施例24以实施例23为基础,与实施例23的区别仅在于:碳基复合填料制备工序的步骤三中,直接在空气中以30V直流电对负载有氯化镁的石墨烯加热150ms,使氯化镁转化为氧化镁,得碳基复合填料。

[0070] 经测试,实施例24制得热界面材料的导热系数为0.603 W/(m·K)、体积电阻率为3.118×10¹³ Ω·m、吸水率为0.25%。对比实施例23和实施例24可以看出,在碳基复合填料制备工序的步骤三,无论是在氧气(或空气)气氛中直接电加热负载金属盐的碳膜,还是先在惰性保护气体保护下电加热、然后通入氧气处理,均能获得良好的效果,制得热界面材料均具有高导热、高绝缘和低吸水率有点。

[0071] 实施例25-29

实施例25-29均以实施例4为基础,与实施例4的区别在于:在热界面材料制备工序步骤,添加的导热填料量不同,具体如表13所示。对制得的热界面材料性能进行测试,测试结果见表13。

[0072] 表13. 实施例4/25-29

试样	导热填料掺量 /wt%	导热系数/ $W \cdot (m \cdot K)^{-1}$	体积电阻率/ $\Omega \cdot m$	吸水率/%
实施例 4	0.5	0.513	1.587×10^{14}	0.09
实施例 25	1.0	1.552	3.981×10^{13}	0.24
实施例 26	2.0	4.200	5.623×10^{12}	0.32
实施例 27	3.0	13.100	2.512×10^{12}	0.36
实施例 28	4.0	16.672	1.585×10^{12}	0.48
实施例 29	5.0	18.203	1.122×10^{11}	0.50

由表13数据可知:随着导热填料(碳基复合填料)掺量的增加,热界面材料的导热系数呈现显著增长趋势,与此同时体积电阻率下降较明显,且吸水率有一定程度增加,但尚在可接受范围。

[0073] 本具体实施例仅仅是对本申请的解释,其并不是对本申请的限制,本领域技术人员在阅读完本说明书后可以根据需要对本实施例做出没有创造性贡献的修改,但只要在本申请的权利要求范围内都受到专利法的保护。

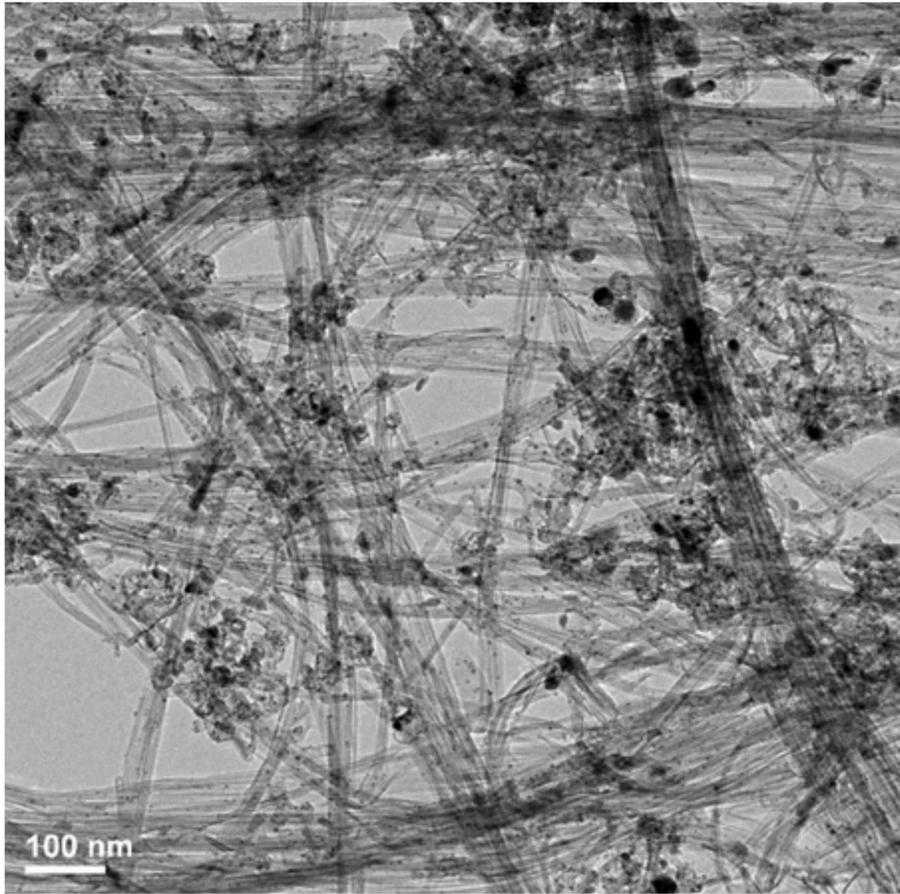


图1