



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104066573 A

(43) 申请公布日 2014. 09. 24

(21) 申请号 201280063070. 0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 12. 19

*B32B 9/00* (2006. 01)

(30) 优先权数据

*B32B 37/00* (2006. 01)

61/579, 320 2011. 12. 22 US

*H01B 5/14* (2006. 01)

61/645, 921 2012. 05. 11 US

*H01B 1/04* (2006. 01)

*H01B 1/12* (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 06. 19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/070438 2012. 12. 19

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2013/096350 EN 2013. 06. 27

(71) 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 R·迪维加尔皮蒂亚 S·埃朱格伍

G·范奇尼

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈文平 陈长会

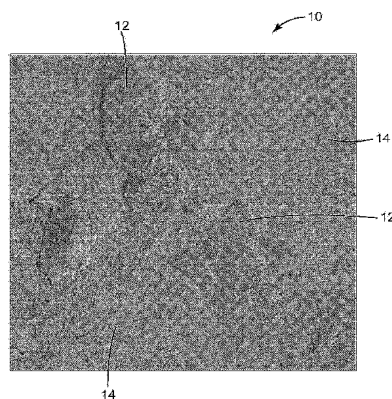
权利要求书2页 说明书11页 附图4页

(54) 发明名称

碳涂覆制品及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种制品,该制品包括具有第一主表面和任选地第二主表面的基底。层状布置设置在所述第一主表面和所述第二主表面的任一者或两者上。该层状布置包括碳层和导电聚合物层。



1. 一种制品,其包括:  
基底,所述基底包括第一主表面和任选地第二主表面;和  
层状布置,所述层状布置设置在所述第一主表面和所述第二主表面的任一者或两者上;  
其中所述层状布置包括碳层和导电聚合物层。
2. 根据权利要求 1 所述的制品,其中所述碳层具有包括嵌入在纳米结晶石墨中的石墨碳小片的形态。
3. 根据权利要求 1-2 中任一项所述的制品,其中所述碳层具有小于 1000 纳米的平均厚度。
4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的制品,其中所述层状布置提供了具有至少 100W/m. K 的导热率的所述制品。
5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的制品,其中所述制品在 550nm 处具有至少 80% 的透光率。
6. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的制品,其中所述碳层设置在所述基底和所述导电聚合物层之间。
7. 根据权利要求 1-6 中任一项所述的制品,其中所述导电聚合物层包含聚乙炔、聚苯胺、取代的聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、取代的聚噻吩、聚吡啶、聚吡啶、聚(对亚苯基)、聚(对苯乙炔)、聚(乙烯二氧噻吩)、或它们的组合。
8. 根据权利要求 1-7 中任一项所述的制品,其中所述导电聚合物层包含 PEDOT:PSS。
9. 根据权利要求 1-8 中任一项所述的制品,其中所述导电聚合物层具有小于 100 纳米的平均厚度。
10. 根据权利要求 1-9 中任一项所述的制品,其中所述基底包括透明聚合物膜。
11. 一种形成制品的方法,包括:  
提供包括表面的基底;  
将包含碳粒子的干燥组合物施用至所述基底的表面;以及  
将导电聚合物层施用至所述基底的表面。
12. 根据权利要求 11 所述的方法,其中施用所述干燥组合物包括对所述表面上的干燥组合物进行抛光以形成碳层。
13. 根据权利要求 11 所述的方法,其中施用所述干燥组合物包括对所述表面上的干燥组合物进行抛光以形成碳层,所述碳层具有包含嵌入在纳米结晶石墨中的石墨碳小片的形态。
14. 根据权利要求 12-13 中任一项所述的方法,其中所述碳层具有小于 1000 纳米的平均厚度。
15. 根据权利要求 12-14 中任一项所述的方法,其中所述碳层和所述导电聚合物层提供了具有至少 100W/m. K 的导热率的所述制品。
16. 根据权利要求 11-15 中任一项所述的方法,其中所述制品在 550nm 处具有至少 80% 的透光率。
17. 根据权利要求 11-16 中任一项所述的方法,其中所述碳层设置在所述基底和所述导电聚合物层之间。

18. 根据权利要求 11-17 中任一项所述的方法,其中所述导电聚合物层包含聚乙炔、聚苯胺、取代的聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、取代的聚噻吩、聚呋唑、聚吲哚、聚(对亚苯基)、聚(对苯乙炔)、聚(乙烯二氧噻吩)、或它们的组合。

19. 根据权利要求 11-18 中任一项所述的方法,其中所述导电聚合物层包含 PEDOT:PSS。

20. 根据权利要求 11-19 中任一项所述的方法,其中所述基底包括透明聚合物膜。

## 碳涂覆制品及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本公开涉及碳涂覆制品及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 各种纳米级碳涂覆制品和制备此类制品的方法是已知的。例如,此类制品和方法描述于美国专利申请公布 2008/0248275(Jang 等人)中。

### 发明内容

[0003] 在一些实施例中,提供了一种制品。该制品包括基底,该基底包括第一主表面和任选地第二主表面。层状布置设置在第一主表面和第二主表面的任一者或两者上。该层状布置包括碳层和导电聚合物层。

[0004] 在一些实施例中,提供了一种形成制品的方法。该方法包括提供包括表面的基底,将包含碳粒子的干燥组合物施用至该基底的表面,并且将导电聚合物层施用至该基底的表面。

[0005] 本公开的上述发明内容并非意图描述本发明的每一个实施例。本发明的其他特征、目标和优点从说明书和权利要求书中将显而易见。

### 附图说明

[0006] 结合附图考虑以下对本公开的各个实施例的详细描述可以更全面地理解本公开,其中:

[0007] 图 1 为根据本公开的一些实施例所形成的碳层的扫描隧道显微镜图像;

[0008] 图 2 示出了用于根据本公开的一些实施例执行光热偏转光谱测量的实验设置的示意图;

[0009] 图 3 为作为相对于根据本发明的一些实施例所形成的制品所观察的涂层速度的函数的涂层厚度的曲线图;

[0010] 图 4 为作为相对于根据本发明的一些实施例所形成的制品所观察的涂层厚度的函数的薄层电阻的曲线图;

[0011] 图 5 为作为相对于根据本发明的一些实施例所形成的制品所观察的光学波长的函数的透光率百分比的曲线图;并且

[0012] 图 6 为作为相对于根据本发明的一些实施例所形成的制品所观察的膜厚度的函数的导热率的曲线图。

### 具体实施方式

[0013] 电子元件的成功的热管理需要能够快速且有效地耗散热量的材料。一般来讲,热管理材料的效应是材料的导热率的函数,高导热率或 k 值的材料是优异的热导体。

[0014] 最高的执行热导体是在室温下具有大于 1000W/m.K 的导热率的那些。例如,

具有此类高导热率的碳的同素异形体为金刚石 (1000–2200W/m. K)、碳纳米管 (至多 3000–3500W/m. K)、石墨 (1200W/m. K) 和单层石墨烯 (3000–5300W/m. K)。然而, 由于前述高执行材料的成本限制, 当前的热管理解决方案采用远低于 k 值的材料。例如, 在商业产品中 1–5W/m. K 的 k 值是典型的, 而 10W/m. K 视为高的。这些热管理解决方案的大部分采用填充有高导热率材料 (诸如氧化铝) 的电绝缘材料 (诸如环氧树脂或硅氧烷), 从而生成具有约 5W/m. K 的导热率的复合物。

[0015] 因此, 虽然替代热管理材料表现出比得上的高性能热导体的性质, 但其可以较大的量且以低得多的成本来生产是可期望的。

[0016] 聚合 (3, 4- 乙二氧基噻吩): 聚 (苯乙烯磺酸) (PEDOT:PSS) 薄膜为有机的、透明的且导电的聚合物, 其具有聚合物的有利特性 (包括低重量、易于加工和柔韧性), 该聚合物具有常规透明的导体 (诸如铟锡氧化物 (ITO)) 的物理特性。例如, PEDOT:PSS 在有机电子器件中用作空穴传输或电子阻挡层并且在薄膜有机太阳能电池 (OSC) 和有机发光装置 (OLED) 中用作 ITO 和活性层之间的界面。随着对高功率密度的柔性电子装置的关注增加, 希望改善 PEDOT:PSS 基底料的能力以有效地耗散由集成芯片和其他电子元件所生成的热量。电子器件中有效热管理主要关心的事是获得低重量、低成本和低毒性的高导热率。然而, 迄今为止, 所生产的纯 PEDOT:PSS 材料的室温导热率 ( $0.2\text{--}0.25\text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), 相比于硅 ( $149\text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) 是极差的, 并且未解决这些关心的事。

[0017] 因此, 替代 (PEDOT:PSS) 薄膜制品表现出改善的导热率性质, 以及大量和低成本对其进行制备的方法是可期望的。

[0018] 在一些实施例中, 本公开涉及一类热管理制品, 该热管理制品具有至少一个碳层 (例如, 碳纳米层) 和至少一个导电聚合物层。惊人地, 该碳层和该导电聚合物层协同地进行交互, 从而在可见波长上得到与高透光率结合的高导热率和高导电率 (低电阻率)。此外, 这些制品可具有相关联的特性, 这些相关联的特性相对于已知的热管理制品可被视为有利的。例如, 本公开的热管理制品可被定制成在室温下具有至少 100W/m. K、至少 500W/m. K、至少 1000W/m. K、甚至至少 2000/m. K 的导热率, 同时还具有小于  $10^6$  欧姆 / 平方的薄层电阻和在可见光波长上的至少 80% 的透射率。这些制品可适合于高容量制造工艺, 例如其中柔性基底 (任选地以辊的形式) 在膜线上一系列位置处以连续或半连续的方式进行加工的工艺。

[0019] 如本文所用, “纳米结晶石墨” 是指具有一阶激光拉曼光谱的石墨碳材料, 该石墨碳材料表现出两个吸收谱带, 包括分别集中在约  $1591\text{ cm}^{-1}$  和  $1619\text{ cm}^{-1}$  处的一对弱谱带 (G 峰) 和集中在约  $1320\text{--}1360\text{ cm}^{-1}$  处的尖锐强谱带 (D 峰)。

[0020] 如本文所用, “石墨碳小板” 是指具有一阶激光拉曼光谱的石墨碳材料, 该石墨碳材料显示具有两个吸收谱带, 包括集中在约  $1570\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$  处的尖锐强谱带 (G 峰) 和集中在约  $1320\text{--}1360\text{ cm}^{-1}$  处的更宽阔的弱谱带 (D 峰)。

[0021] 如本文所用, “碳纳米层” 是指具有小于约 1000 纳米的平均厚度的含碳材料层。

[0022] 如本文所用, “导电性聚合物” 或 “导电聚合物” 是指导电的聚合物材料。

[0023] 如本文所用, “室温” 是指约  $16^\circ\text{C}$  至约  $22^\circ\text{C}$  范围内的温度。

[0024] 如本说明书和所附实施例中所用, 单数形式 “一 (a, an)” 和 “该” 包括多个指代物, 除非内容明确地另外指明。如本说明书和所附实施例中所用, 术语 “或” 的含义大体来讲包

括“和 / 或”的含义,除非内容明确地另外指明。

[0025] 如本说明书中所用,由端点表述的数值范围包括归入该范围内的所有数值和范围(例如 1 至 5 包括 1、1.5、2、2.75、3、3.8、4 和 5)。

[0026] 除非另外指明,否则在所有情况下,本说明书和实施例中所使用的所有表达数量或成分、性能测量等的数值均应理解成由术语“约”所修饰。因此,除非有相反的说明,否则上述说明书和所附实施例列表中所示出的数值参数可以根据本领域技术人员利用本公开的教导内容试图获得的所需性质而变化。在最低程度上说,每一个数值参数并未尝试限制等同原则在受权利要求书保护的实施例的范围内的应用,至少应该根据多个所报告的有效数位和通过使用惯常的四舍五入法来解释每一个数值参数。

[0027] 根据本公开的示例性实施例,可形成一种包括基底的制品,该基底具有第一主表面或上主表面和与该上主表面相对的第二主表面或下主表面。上主表面和下主表面中的任一者或两者在其上可承载一个或多个层状布置,或包括一个或多个层或膜的叠堆。在一些实施例中,一个或多个层状布置中的每一者可包括一个或多个碳层和一个或多个导电聚合物层。

[0028] 在各种实施例中,基底可为刚性的或柔性的。基底可具有足够的机械完整性以自支承。基底基本上可由仅一层材料组成,或它可具有多层构造。基底可具有任何形状和厚度。基底可为连续的或打孔的。

[0029] 在一些实施例中,基底可为塑性基底,该塑性基底选自聚烯烃(例如,聚丙烯(PP))、各种聚酯(例如,聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA))和其他聚合物(诸如,聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚醚砜(PES)、聚酯碳酸酯(PC)、聚醚酰亚胺(PEI)、聚芳酯(PAR)、聚酰亚胺(PI),或它们的组合。作为另外一种选择,基底可为金属(例如,Al、Cu、Ni、Ag、Au、Ti 和 / 或 Cr)、金属氧化物、玻璃、复合物、纸张、织物、非织物,或它们的组合。在各种实施例中,基底可包括透明聚合物膜,诸如 PET 或 PEN。

[0030] 在示例性实施例中,碳层可包含任何形式或类型的元素碳。可用于碳层中的示例性碳包含导电性碳,诸如石墨、炭黑、灯黑或者其他本领域的技术人员已知的导电性碳材料。在各种实施例中,可剥落碳粒子(即,在施加剪切力时断裂成薄片、鳞屑、片材或层的那些)可用于形成碳层。可用的可剥落碳粒子的一个实例是 HSAG300 石墨颗粒,购自瑞士博迪奥的特密高石墨和碳公司(Timcal Graphite and Carbon(Bodio, Switzerland))。其他可用的材料包括但不限于 SUPER P 和 ENSACO(特密高公司(Timcal)),以及购自新泽西州阿斯伯里的阿斯伯里碳公司(Asbury Carbon(Asbury, New Jersey))的 M850。碳粒子也可包括碳纳米管,包括多壁碳纳米管。在一些实施例中,用于形成碳层的碳粒子可具有 0.4 和 3.0 之间的莫氏硬度,并且可具有小于约 100 微米的最大尺寸。在一些实施例中,碳层可包含附加组分,诸如聚合物微球和 / 或其他微球。

[0031] 如下文将更详细地讨论,在各种实施例中,通过施用包含碳粒子的干燥组合物,碳层可形成于基底上或上方。出于本公开的目的,“干燥的”指不含或基本上不含液体。因此,形成碳层的干燥组合物可以固体颗粒形式,而不是以液体或糊剂形式提供。

[0032] 在各种实施例中,由于本文所公开的应用方法,碳层可具有特性形态,该特性形态在一方面不同于单层石墨烯,并且在另一方面不同于无定形碳。图 1 为本公开的碳层的扫描隧道显微镜(STM)图像 10。该图像的比例使得该方形图像的每侧的长度为 6 微米。该图

像表明了这样的形态,其中石墨碳小板 12 嵌入纳米结晶石墨 14 中。

[0033] 在一些实施例中,碳层可以小于 500 微米、小于 100 微米、小于 3 微米、小于 1000 纳米、小于 200 纳米或甚至小于 50 纳米的平均厚度形成于基底上或上方。在一些实施例中,碳层可以 25 纳米至 3 微米、50 纳米至 1000 纳米或 100 纳米至 500 纳米的范围内的平均厚度形成于基底上或上方。在各种实施例中,碳层可为碳纳米层,该碳纳米层可以小于 1000 纳米、小于 200 纳米、小于 50 纳米、小于 10 纳米或甚至小于 1 纳米的平均厚度形成于基底上或上方。在示例性实施例中,碳层可具有均匀厚度。出于本公开的目的,“均匀厚度”是指在该基底的平面内的制品的所需维度上方具有相对一致的涂层厚度。例如,可以通过使用光密度计的光学评估来评估该层的均匀度。为了评估均匀度,在六个点处获取透射率读数(或,作为另外一种选择,反射率)并进行比较以测定变化。在一些实施例中,碳层的厚度变化不超过 10%、不超过 5%或不超过 3%。用来评估的波长取决于该层和基底的物理特性,其被适当的选择以精确评估涂层的均匀度。例如,可使用在可见范围内的光的波长(诸如 550nm,其为公认的可见光的中点)来评估在普通光照条件下可见的涂层。

[0034] 在示例性实施例中,碳层可形成于基底的表面(例如,主表面)上或上方,该表面的整个区域上方,或该表面的几乎整个区域上方,或仅该表面的一部分(例如,一个或多个表面片段、一个或多个图案,等等)上方。

[0035] 在各种实施例中,本公开的碳层可为如美国专利 6,511,701 中所描述的碳层,该专利全文以引用方式并入本文中。

[0036] 在一些实施例中,导电聚合物层可包含  $\pi$ -共轭有机聚合物。在一些实施例中,导电聚合物层可形成自至少一种导电性聚合物,该导电聚合物选自聚乙炔、聚苯胺、取代的聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、取代的聚噻吩、聚咪唑、聚吡啶、聚(对亚苯基)、聚(对苯乙炔)、聚(乙烯二氧噻吩)等、以及它们的组合。例如,导电聚合物层可包含掺杂聚苯乙烯磺酸(“PSS”)的聚乙烯二氧噻吩(“PEDOT”)聚合物(在本文中称为 PEDOT:PSS)。PEDOT:PSS 可形成自由水、聚乙烯二氧噻吩和聚苯乙烯磺酸构成的溶液。在一些实施例中,导电聚合物层可作为溶液施用并使用常规技术进行涂敷,诸如旋涂、浸涂、辊涂、喷涂、热蒸镀等。

[0037] 在一些实施例中,一个或多个导电聚合物层可以小于 1000 纳米、小于 500 纳米、小于 50 纳米、小于 30 纳米或甚至小于 10 纳米的厚度形成于基底上或上方。在一些实施例中,导电聚合物层可以 10 纳米至 1000 纳米、20 纳米至 500 纳米或 20 纳米至 80 纳米的范围内的厚度形成于基底上或上方。

[0038] 在示例性实施例中,导电聚合物层可形成于基底的表面(例如,主表面)上或上方,该表面的整个区域上方,该表面的几乎整个区域上方,或仅该表面的一部分(例如,一个或多个表面片段、一个或多个图案,等等)上方。在各种实施例中,导电聚合物层可形成于其上形成有碳层的至少基底表面部分上或上方。

[0039] 在一些实施例中,层状布置可布置成使得碳层相邻或最靠近基底。作为另外一种选择,该层状布置可布置成使得导电聚合物层相邻或最靠近基底。在各种实施例中,本公开的层状布置可包括多个碳层和/或多个导电聚合物层。例如,层状布置可包括任何数量的交替碳层和导电聚合物层(例如,基底/碳/导电聚合物/碳/导电聚合物,等等)。

[0040] 在各种实施例中,本公开的层状布置可包括设置在基底的一个或多个表面上的一个或多个附加层(除了一个或多个碳层和一个或多个导电聚合物层之外)。一个或多个附

加层可设置在基底和层状布置之间,层状布置的相邻层之间,层状布置的顶部上,或其它它们的组合。例如,在示例性实施例中,一个或多个热接触增强层可设置在基底和层状布置之间和 / 或层状布置的相邻层之间。一般来讲,热接触增强层可与基底或层状布置中的一层的形貌特征相符,以使得可实现基底和层状布置的相邻层之间,和 / 或层状布置的相邻层之间的亲密热接触。在这方面,热接触增强层可形成自弹性体材料。本领域的技术人员将认识到,其他层和 / 或材料可包含在层状布置中,诸如,例如成孔剂、表面活性剂、流平剂、抗氧化剂、粘合剂和 / 或其他导电性添加剂。在根据本公开的各种构造中,附加层或材料的任一者和基底在可见光谱内可为透明的或基本上透明的。

[0041] 在示例性实施例中,本公开的层状布置可惊人地且有利地赋予此类制品有益性质,该层状布置可设置在基底的表面(例如,主表面)上以形成制品并且可包括碳层和导电聚合物层。例如,本公开的层状布置可向制品提供导热率,该导热率显著地高出(例如,高出 50%、高出 100%、高出 200% 或甚至高出 300%) 获得自独立地考虑的碳层和导电聚合物层的导热率的添加剂导热率,从而表现出协同行为。

[0042] 在各种实施例中,本公开的层状布置受到调控,以具有使得它们尤其可用于热管理应用的导热率。在各种实施例中,层状布置可向制品提供在室温下至少 100W/m. K、至少 500W/m. K、至少 1000W/m. K、至少 1500W/m. K 或甚至至少 2200W/m. K 的导热率。层状布置可向制品提供在室温下 10W/m. K 至 2200W/m. K、500W/m. K 至 2200W/m. K, 或 1000W/m. K 至 2200W/m. K 的范围内的导热率。导热率可变化,例如通过改变碳层和导电聚合物层中的任一者或两者的厚度和 / 或质量。应理解,本公开的热管理制品是特别有利的,因为相比于具有低 k 值的热管理制品,相同厚度的本层状布置每单位时间可传导相当当地更大量的热量。

[0043] 在一些实施例中,本公开的制品对可见波长可具有较高的透射比。例如,该制品的透射率百分比在 550nm 处或整个可见波长范围(400-700 纳米)处可为至少 30%、至少 50%、至少 60%、至少 70 或甚至至少 80%。在示例性实施例中,层状布置可向制品提供导电率。例如,层状布置可向制品提供不超过  $10^6$  欧姆 / 平方、不超过  $2 \times 10^6$  欧姆 / 平方、不超过  $10^7$  欧姆 / 平方,或甚至不超过  $10^8$  欧姆 / 平方的薄层电阻。

[0044] 本公开还涉及制备上文所描述的热管理制品的方法。在一些实施例中,该方法可包括提供基底,在该基底上可沉积或形成有一个或多个层状布置。应理解,本公开的方法可适应层状布置的任何层的沉积,同时该基底为静止的,或者,作为另外一种选择,同时该基底由合适输送设备(例如,该基底的移动幅材)输送。

[0045] 在一些实施例中,该方法可包括将碳层沉积于基底的主表面上。该碳层可直接地(即,在未涂覆的裸基底上)或间接地(即,在设置在该基底上的一个或多个涂层上)沉积于该基底上。

[0046] 在一些实施例中,沉积该碳层可包括将一定量的含碳组合物抛光至该基底的主表面上。如本文所用,“抛光”是指任何操作,其中在平行于所述物体表面的平面中施加一个垂直于移动(例如,旋转、横向,它们的组合)联接的物体表面(例如,基底的主表面)的压力。在示例性实施例中,碳材料可作为干燥组合物施用,该干燥组合物包含碳粒子和任选地附加组分,诸如聚合物微球和 / 或其他微球。因此,待施用的该组合物以固体颗粒形式,而不是以液体或糊剂形式提供。该碳粒子可为任何形式或类型的碳。示例性碳包含导电性碳(诸如石墨(大结晶、微结晶或纳米晶))、乱层石墨材料、炭黑、灯黑或其他导电性碳材料。

在一些实施例中,使用可剥落碳粒子(即,在施加剪切力时断裂为薄片、鳞片、薄板或层的那些)。可用的可剥落碳粒子的一个实例是HSAG300石墨颗粒,可得自瑞士博迪奥的特密高石墨和碳公司(Timcal Graphite and Carbon, Bodio, Switzerland)。其他可用的材料包括(但不限于)SUPER P和ENSACO(特密高公司)(Timcal)。该碳粒子还可为或包括碳纳米管,包括多壁碳纳米管。碳粒子的莫氏硬度在0.4和3.0之间并且最大尺寸小于约100微米。

[0047] 碳层的抛光可使用适于将干燥的粒子施用至表面的本领域中已知的任何抛光设备(例如,电磨砂机、电缓冲器、轨道磨砂机、随机轨道磨砂机)或手动地(即,用手)来执行。示例性抛光设备可包括电动抛光涂敷器(例如,盘、轮),其可配置成施加垂直于物体表面的压力以及在平行于所述主表面的平面中旋转。抛光涂敷器可包括抛光表面,该抛光表面在抛光操作期间接触或旨在接触物体表面。在一些实施例中,抛光表面可包括金属、聚合物、玻璃、泡沫(例如,闭孔泡沫)、布料、纸张、橡胶,或它们的组合。在各种实施例中,抛光表面可包括涂敷垫,该涂敷垫可由用于将粒子施用至表面的任何适当材料制成。例如,涂敷垫可由织造织物或非织造织物或纤维素材料制成。作为另外一种选择,涂敷垫可由闭孔或开孔泡沫材料制成。在其他情况下,涂敷垫可由刷子,或尼龙或聚氨酯鬃毛的阵列制成。不论涂敷垫是否包括鬃毛、织物、泡沫和/或其他结构,它可具有其中待施用的组合物的粒子可沉淀于涂敷垫中和由该涂敷垫携带的形貌特征。

[0048] 在一些实施例中,抛光涂敷器可配置成以平行于物体表面的图案移动和关于垂直于物体表面的旋转轴线旋转。该图案可包括简单轨道运动或随机轨道运动。抛光涂敷器的旋转可进行高达100圈(orbit)/分钟、高达1000圈/分钟,或甚至高达10000圈/分钟。抛光涂敷器可以至少 $0.1\text{g}/\text{cm}^2$ 、至少 $1\text{g}/\text{cm}^2$ 、至少 $10\text{g}/\text{cm}^2$ 、至少 $20\text{g}/\text{cm}^2$ 或甚至至少 $30\text{g}/\text{cm}^2$ 的压力在垂直于物体表面的方向上进行施加。

[0049] 含碳组合物可以多种方法施用至基底的主表面。在一种方法中,该组合物首先可直接地施用至主表面,然后抛光涂敷器可接触该组合物和主表面。在另一种方法中,该组合物首先可施用至抛光设备的抛光表面,然后加载粒子的抛光表面可接触基底的表面。在又一种方法中,组合物的一部分可直接地施用至表面,并且该组合物的另一部可施用至抛光设备的抛光表面,之后加载粒子的抛光表面可接触该组合物的其余和该表面。

[0050] 在一些实施例中,本公开的抛光操作可用于在该基底的表面上产生高质薄碳层(例如,碳纳米层)。抛光层的厚度可通过控制抛光时间进行控制。一般来讲,涂层的厚度在一定的快速的初始增加后,随着抛光时间而线性增加。碳层的涂层厚度也可通过控制在抛光操作期间所用的含碳组合物的量进行控制。

[0051] 本文所描述的抛光涂层工艺可用于产生高质低成本碳层,该碳层厚度均匀、高导热率、高透射率和足够的薄层电阻。另外,如此前所讨论,通过本公开的抛光涂层工艺所产生的碳层可具有特性形态,该特性形态在一方面不同于单层石墨烯并且在另一方面不同于无定形碳。例如,本公开的碳层可具有其中石墨碳小板嵌入纳米结晶石墨中的形态。

[0052] 在示例性实施例中,碳层对基底的粘合性可通过在抛光操作之前、期间或之后将该基底加热至某个温度来辅助,以使得该层的粘合力增强。将热量输入至基底的示例性方法可包括烘箱加热、热灯加热(例如,红外)或接触该基底的经加热台板。

[0053] 在各种实施例中,碳层根据美国专利6,511,701中所描述的方法可沉积于基底上,该专利的全文以引用方式并入本文。

[0054] 在一些实施例中,本公开的方法还可包括将导电性聚合物沉积于基底的主表面上或上方。该导电性聚合物层可直接地(即,在未涂覆的裸基底上)或间接地(即,在设置在该基底上的一个或多个涂层上)沉积于该基底上。例如,导电性聚合物层可沉积于该基底上,以使得它重叠该碳层的一部分、几乎所有或所有以形成根据本公开的实施例的层状布置。在一些实施例中,导电聚合物层可形成自至少一种导电的聚合物,该导电的聚合物选自聚乙炔、聚苯胺、取代的聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、取代的聚噻吩、聚吡唑、聚吡啶、聚(对亚苯基)、聚(对苯乙炔)、聚(乙烯二氧噻吩)等、以及它们的组合。例如,导电聚合物层可包含 PEDOT:PSS。在各种实施例中,导电聚合物层可作为溶液施用并使用常规技术进行涂敷,诸如旋涂、浸涂、辊涂、喷涂、热蒸镀等。

[0055] 在一些实施例中,在形成如上文所描述的第一碳层和第一导电性聚合物层之后,本公开的方法可包括在该基底的表面上方形成任何数量的附加碳层或导电性聚合物层。例如,这些方法可包括以交替方式形成一个或多个附加碳层和一个或多个附加导电性聚合物层。

[0056] 在示例性实施例中,在形成任何或所有的上文所讨论的层的期间或之后,涂覆基底可进行压缩步骤以有利于基底和层状布置的相邻层之间或层状布置的相邻层之间(例如,碳层和导电聚合物层)的强效接触。一般来讲,该压缩步骤可包括其中施加垂直于物体表面的压力的任何操作,该物体表面上形成有层状布置的一个或多个层。压缩操作可包括将压力经由(例如)片压、辊压等施加至物体表面。

[0057] 一般来讲,本公开的热管理制品可掺入或相关于任何热生成装置或组分以有利于热耗散。例如,热管理制品可用作安置于热生成装置(例如,集成电路、微处理器、发光二极管和其它微电子元件)和散热器之间的热传导介质,以有利于热从该装置传递至该散热器。作为附加实例,本公开的热管理制品可形成(或增强)散热器,该散热器热连接至热生成装置。

#### [0058] 实施例列举

[0059] 实施例 1 为一种制品,其包括:

[0060] 基底,所述基底包括第一主表面和任选地第二主表面;和

[0061] 层状布置,所述层状布置设置在所述第一主表面和所述第二主表面的任一者或两者上;

[0062] 其中所述层状布置包括碳层和导电聚合物层。

[0063] 实施例 2 为根据实施例 1 所述的制品,其中所述碳层具有包含嵌入在纳米结晶石墨中的石墨碳小片的形态。

[0064] 实施例 3 为根据实施例 1-2 中任一项所述的制品,其中所述碳层具有小于 1000 纳米的平均厚度。

[0065] 实施例 4 为根据实施例 1-3 中任一项所述的制品,其中所述层状布置提供了具有至少 100W/m.K 的导热率的所述制品。

[0066] 实施例 5 为根据实施例 1-4 中任一项所述的制品,其中所述制品在 550nm 处具有至少 80% 的透光率。

[0067] 实施例 6 为根据实施例 1-5 中任一项所述的制品,其中所述碳层设置在所述基底和所述导电聚合物层之间。

[0068] 实施例 7 为根据实施例 1-6 中任一项所述的制品,其中所述导电聚合物层包含聚乙炔、聚苯胺、取代的聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、取代的聚噻吩、聚呋唑、聚吡啶、聚(对亚苯基)、聚(对苯乙炔)、聚(乙烯二氧噻吩)、或它们的组合。

[0069] 实施例 8 为根据实施例 1-7 中任一项所述的制品,其中所述导电聚合物层包含 PEDOT:PSS。

[0070] 实施例 9 为根据实施例 1-8 中任一项所述的制品,其中所述导电聚合物层具有小于 100 纳米的平均厚度。

[0071] 实施例 10 为根据实施例 1-9 中任一项所述的制品,其中所述基底包括透明聚合物膜。

[0072] 实施例 11 为一种形成制品的方法,所述方法包括:

[0073] 提供包括表面的基底;

[0074] 将包含碳粒子的干燥组合物施用至所述基底的所述表面;并且

[0075] 将导电聚合物层施用至所述基底的所述表面。

[0076] 实施例 12 为根据实施例 11 所述的方法,其中施用所述干燥组合物包括对在所述表面上的所述干燥组合物进行抛光以形成碳层。

[0077] 实施例 13 为根据实施例 11 所述的方法,其中施用所述干燥组合物包括对在所述表面上的所述干燥组合物进行抛光以形成碳层,所述碳层具有包括嵌入在纳米结晶石墨中的石墨碳小片的形态。

[0078] 实施例 14 为根据实施例 12-13 中任一项所述的方法,其中所述碳层具有小于 1000 纳米的平均厚度。

[0079] 实施例 15 为根据实施例 12-13 中任一项所述的方法,其中所述碳层和所述导电聚合物层提供具有至少 100W/m.K 的导热率的所述制品。

[0080] 实施例 16 为根据实施例 11-15 中任一项所述的方法,其中所述制品在 550nm 处具有至少 80%的透光率。

[0081] 实施例 17 为根据实施例 12-16 中任一项所述的方法,其中所述碳层设置在所述基底和所述导电聚合物层之间。

[0082] 实施例 18 为根据实施例 11-17 中任一项所述的方法,其中所述导电聚合物层包含聚乙炔、聚苯胺、取代的聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、取代的聚噻吩、聚呋唑、聚吡啶、聚(对亚苯基)、聚(对苯乙炔)、聚(乙烯二氧噻吩)、或它们的组合。

[0083] 实施例 19 为根据实施例 11-18 中任一项所述的方法,其中所述导电聚合物层包含 PEDOT:PSS。

[0084] 实施例 20 为根据实施例 11-19 中任一项所述的方法,其中所述基底包括透明聚合物膜。

[0085] 将参照下面的详细实例进一步描述本公开的操作。提供这些实例以进一步说明各种具体的和优选的实施例和技术。然而,应当理解,可以在不脱离本发明范围的前提下进行多种变型和更改。

[0086] 实例

[0087] 测试方法

[0088] 光热偏离光谱(PDS)测量的方法

[0089] 根据本公开的制品的热特性和吸光系数在室温下和  $\lambda > 450\text{nm}$  处使用在 S. E. Bialkowski 的 *Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis* (化学分析的光热光谱方法) (纽约州的约翰·威利出版社 (John Wiley, New York), 1996 年 (Bialkowski), 其全文以引用方式并入本文) 所描述的光热偏转光谱 (PDS) 技术进行测量。该光学脉冲泵浦探针技术允许根据光热流体和吸收薄膜之间的界面处的探针激光器的偏转角的相和振幅来同时测定样本的光学性质、热扩散率和导热率。该膜通过泵送频率 ( $\omega$ ) 处的强单色光脉冲来照亮和加热。3M™ Fluorinert™ 电导液 FC-72 (可购自明尼苏达州圣保罗的 3M 公司 (3M Company, St. Paul, MN)) 被用作光热流体, 并且待测量的该膜仅通过经由泵浦光脉冲沉积于吸收膜内部的能量进行加热。

[0090] 图 2 示出了用于 PDS 测量的 PDS 系统的示意性设置。如图所示, 该设置包括光源 21 (1000 瓦特灯, 型号 QTH201-1K, 可购自安大略省伦敦的科学技术公司 (Sciencetech Inc., London ON))、光学斩波器 23 (型号 MC2000, 可得自新泽西州纽顿的索雷公司 (Thorlabs, Inc., Newton, NJ))、单色器 25 (型号 MonoSpec27 Czerny-Turner, 可得自马萨诸塞州波士顿的佳尔阿许公司 (Jarrell Ash Inc., Boston, MA))、光电二极管 27 (型号 BPW34, 可得自宾夕法尼亚州莫尔文的威世间性技术公司 (Vishay Inter-technology Inc., Malvern PA))、测试样本 29、稳定的氦氖探针激光束 30 (型号 STP1, 可购自加利福尼亚州卡尔斯巴德的梅勒斯-格里奥特公司 (Melles-Griot Inc., Carlsbad, CA))、位置检测器 31 (型号 PDQ8051, 可购自索雷公司) 和锁定放大器 33 (型号 5209, 可购自新泽西州特兰顿的普林斯顿仪器公司 (Princeton Instruments, Trenton, New Jersey))。使用一系列不同泵浦波长 ( $\lambda = 800\text{nm}$ 、 $700\text{nm}$ 、 $600\text{nm}$ 、 $500\text{nm}$  和  $400\text{nm}$ ) 和恒定泵浦频率 ( $\omega = 20\text{Hz}$ )。该设置允许改变从单色器的狭缝的孔入射至样本的泵浦光脉冲的几何宽度 (B)。将三种不同的束宽度 ( $B_1 = 6\text{mm}$ ,  $B_2 = 3\text{mm}$  以及  $B_3 = 1\text{mm}$ ) 用于验证测量, 尽管最准确的结果在最高可能的孔 ( $B_1$ ) 处获得。在每个波长和狭缝孔处, 泵浦的功率  $P_\lambda$  在每个测量过程中通过光电二极管 27 的响应来测定。在诸如 PEDOT:PSS 层和碳层的样本中, 假设 B 相当于在该膜 ( $D_f$ ) 中的平面内热扩散长度视为安全的。PDS 测量允许根据 PDS 信号的相来测定膜样本 (例如, 根据本发明的制品) 的  $D_f$ 、热扩散率。使用吸光系数,  $\alpha$ , 根据  $\lambda < 450\text{nm}$  处的紫外可见光谱数据来测定, 然后, 该膜的  $D_f$ 、导热率以 Bialkowski 所示出的 PDS 公式进行计算。

[0091] 通过将光学斩波器 23、单色器 25 和锁定放大器 33 界面连接至台式计算机和使用以商品名称 LabVIEW™ (可购自德克萨斯州奥斯丁的国家仪器公司 (National Instruments Corporation, Austin, Texas)) 所编写的专用软件代码, 执行数据采集和仪器控制。

#### [0092] 用于测定片薄层电阻的方法

[0093] 这些样本的电阻使用四探针技术来测量。将封闭于  $1\text{mm}^2$  橡胶垫片中的 InGa 共晶的微滴用于制备对样本的四个电触点。将 Keithley 2400 源计量器 (可购自俄亥俄州克利夫兰的吉时利仪器公司 (Keithley Instruments Inc., Cleveland, Ohio)) 用于测量该样本的电阻。

#### [0094] 用于测定膜的透射%的方法

[0095] 根据下文所描述的实例和比较例的膜的透射%使用紫外可见分光光度计 (型号 DMS80, 可购自加利福尼亚州帕洛阿尔托的瓦里安公司 (Varian, Inc., Palo Alto, California)) 在  $350\text{nm}$  至  $600\text{nm}$  的波长范围内进行测定。

[0096] 比较例 1(CE1)

[0097] 根据上文所讨论的抛光工艺,在透明的柔性 PET 基底上形成碳层或涂层,该 PET 基底具有 50 微米的标称厚度 ( Melinex<sup>®</sup> 聚酯膜 393,可购自多伦多的凯迪拉克塑料公司 (Cadillac Plastics Inc, Toronto))。石墨粉 ( TIMREX<sup>®</sup> HSAG 300,可得自瑞士的特密高有限公司 (TIMCAL Ltd., Switzerland)) 被用作干燥组合物。将碳层抛光至约 20nm 的平均厚度。该 CE1 的样本还称为“裸 TCF”。因为 CE1 的碳层厚度非常小,所以常规热技术不能用于测定这些样本的导热率。CE1 的碳纳米层涂层的导热率使用上文所描述的 PDS 测量方法进行测量,并且据观察为约 600W/m. K。

[0098] 比较例 2(CE2)

[0099] PEDOT:PSS 聚合物 (可购自加拿大奥克维尔的西格玛奥德里奇化学公司 (Sigma Aldrich Chemical Company, Oakville, Canada)) 层或涂层通过以 500 和 2500 转 / 分钟 (rpm) 的旋涂速度在 50 微米厚的 PET 膜 ( Melinex<sup>®</sup> 聚酯膜 393,可购自多伦多的凯迪拉克塑料公司 (Cadillac Plastics Inc, Toronto)) 上旋涂来制备。该 CE2 的样本统称为“PET 上的 PEDOT:PSS”。该 CE2 的 PET 上 PEDOT:PSS 涂层的厚度通过原子力显微镜法 (AFM) 来测定。

[0100] 实例 1(EX1)

[0101] 样本以与上文所描述的 CE2 相同的方式来制备,不同的是 PEDOT:PSS 聚合物层沉积于设置在如 CE1 中所描述的基底上的碳层 (即,具有 20nm 厚的碳纳米层涂层的 50 微米厚的 PET 基底) 上。EX1 的 PEDOT:PSS 聚合物涂层以 500 至 2500 转 / 分钟 (rpm) 范围内的旋涂速度进行涂敷。该 EX1 的这些样本统称为“TCF 上的 PEDOT:PSS”。该 EX1 的 TCF 上 PEDOT:PSS 涂层的厚度通过原子力显微镜法 (AFM) 来测定。

[0102] 图 3 为 CE2 (PET 上的 PEDOT:PSS) 和 EX1 (TCF 上 PEDOT:PSS) 的涂层厚度相对于旋涂速度 (单位 :rpm) 的曲线图。图 3 中的虚线表示碳层的厚度。

[0103] CE1、CE2 和 EX1 样本的薄层电阻、透射%和导热率使用上文所描述的测试方法来测定。

[0104] 图 4 示出了 CE1 (裸 TCF)、CE2 (PET 上的 PEDOT:PSS) 和 EX1 (TCF 上的 PEDOT:PSS) 样本相对于 PEDOT:PSS 涂层厚度的薄层电阻。该数据证实,EX1 样本的随着 PEDOT:PSS 涂层厚度的增加而降低。该数据示出,EX1 样本的薄层电阻远低于相当厚度的 CE2 样本。

[0105] 图 5 为 EX1 样本在 350-600nm 的可见波长区域中的透射%的曲线图。在图 5 中,以 500、1000、1500、2000 和 2500rpm 的旋涂速度所制备的 EX1 样本分别称为“PGP-500”、“PGP-1000”、“PGP-1500”、“PGP-2000”和“PGP-2500”。结果表明,EX1 的样本是透明的。另外,干涉条纹的外观 (透光率中的局部最低和最高) 表明,EX1 样本的涂层具有光质。

[0106] 图 6 示出了 CE1 和 EX1 样本相对于 PEDOT:PSS 涂层厚度的导热率。根据数据显而易见的是,EX1 (TCF 上的 PEDOT:PSS) 样本的导热率惊人地、意外地高于 CE1 样本 (裸 TCF) 的导热率。仅 PEDOT:PSS 的已知导热率为 0.25W/m. K (非常低),并且 CE1 样本的已知导热率为约 600W/m. K。碳层和 PEDOT:PSS 层的层组合的所测 k 值远高于单独考虑的这些材料的添加剂 k 值,这表明协同行为。这种意外改善对具有 30nm 的 PEDOT:PSS 层厚度的 EX1 样本是最显著的。如图所示,以 2000rpm 的旋涂速度所制备的两个 EX1 样本 (~ 30nm 厚的

PEDOT:PSS 涂层) 具有大于 2000W/m. K 的导热率, 这相当于金刚石的导热率。

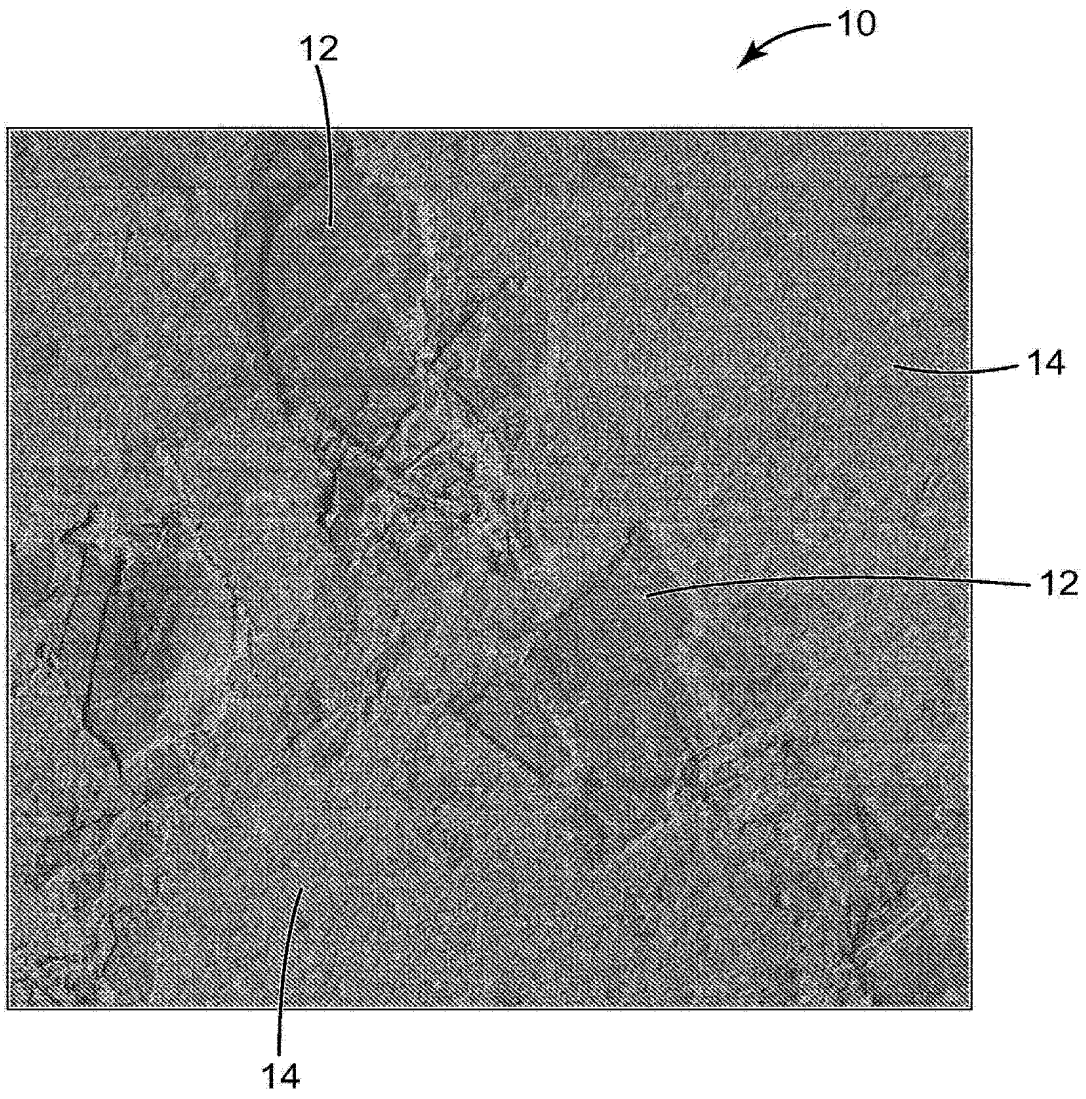


图 1

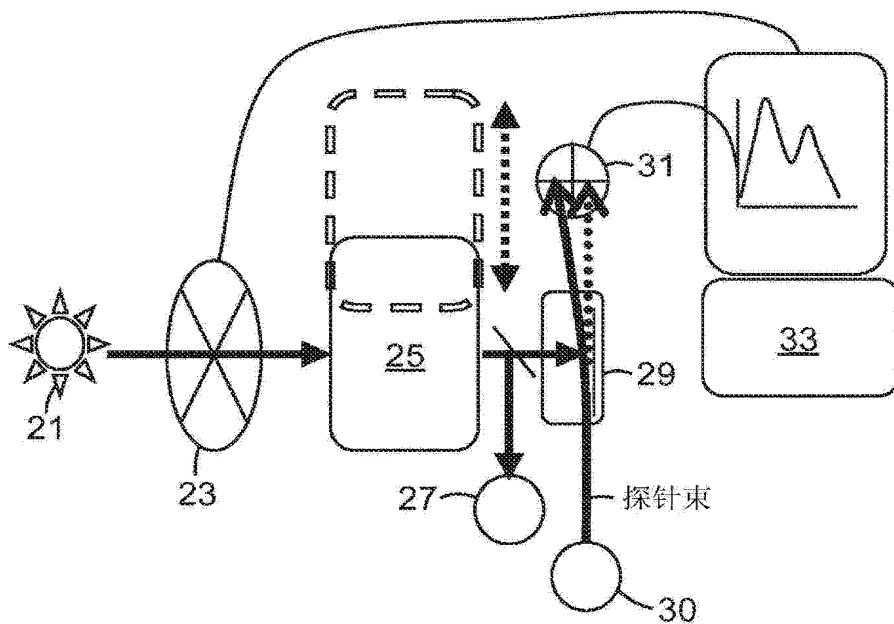


图 2

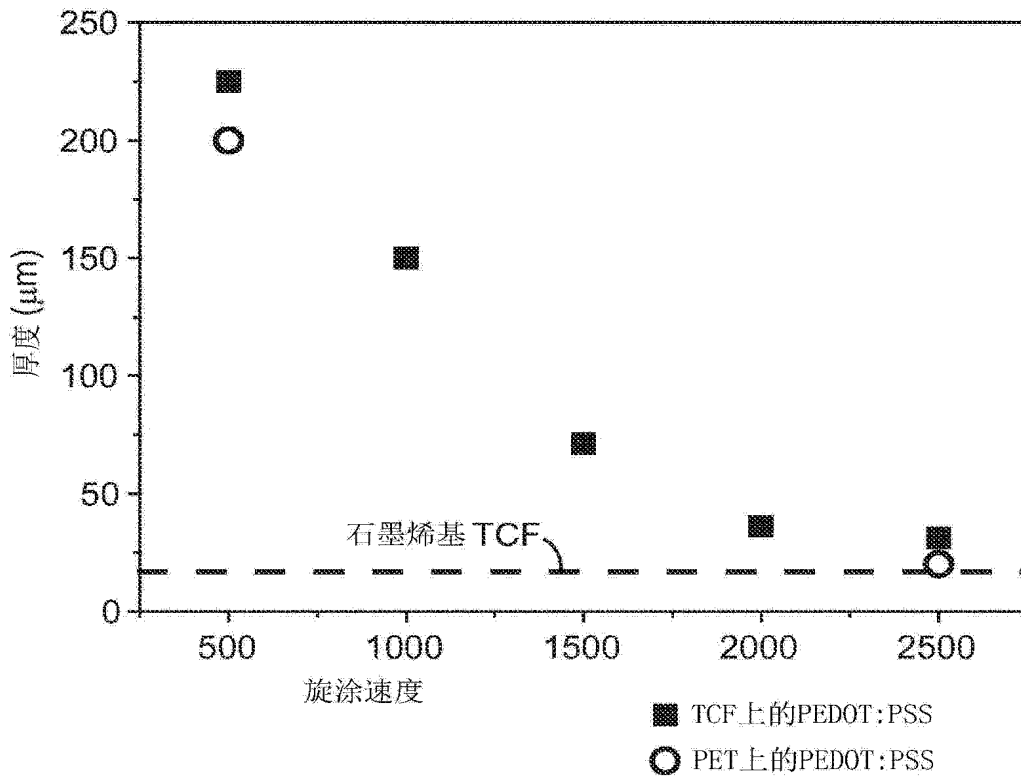


图 3

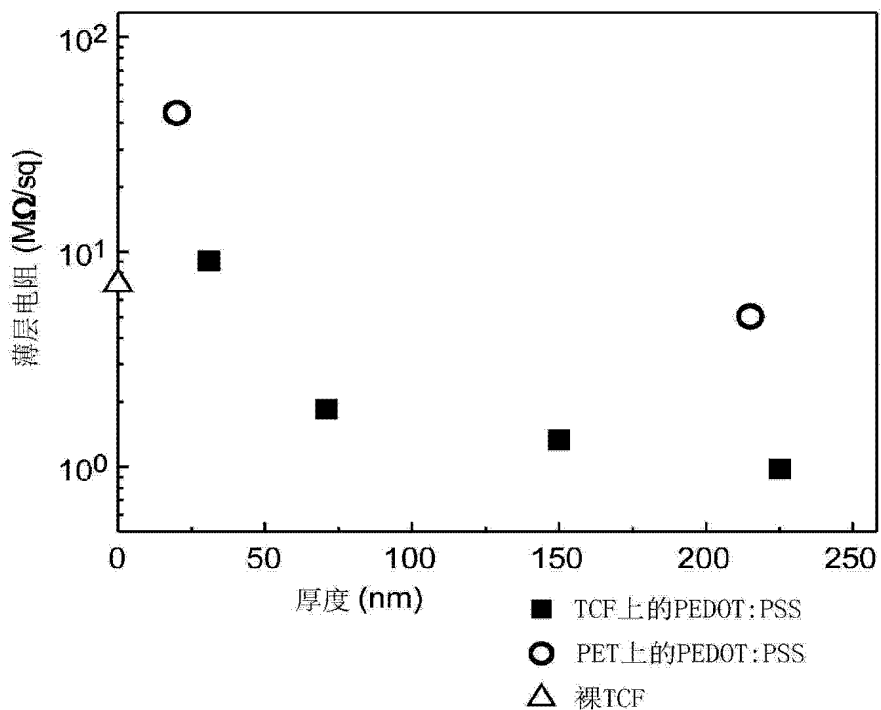


图 4

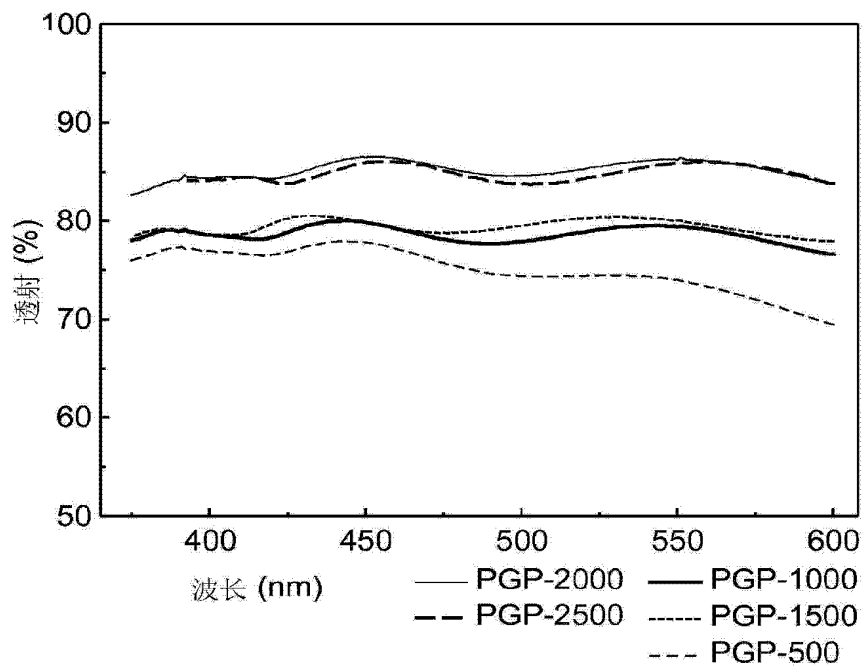


图 5

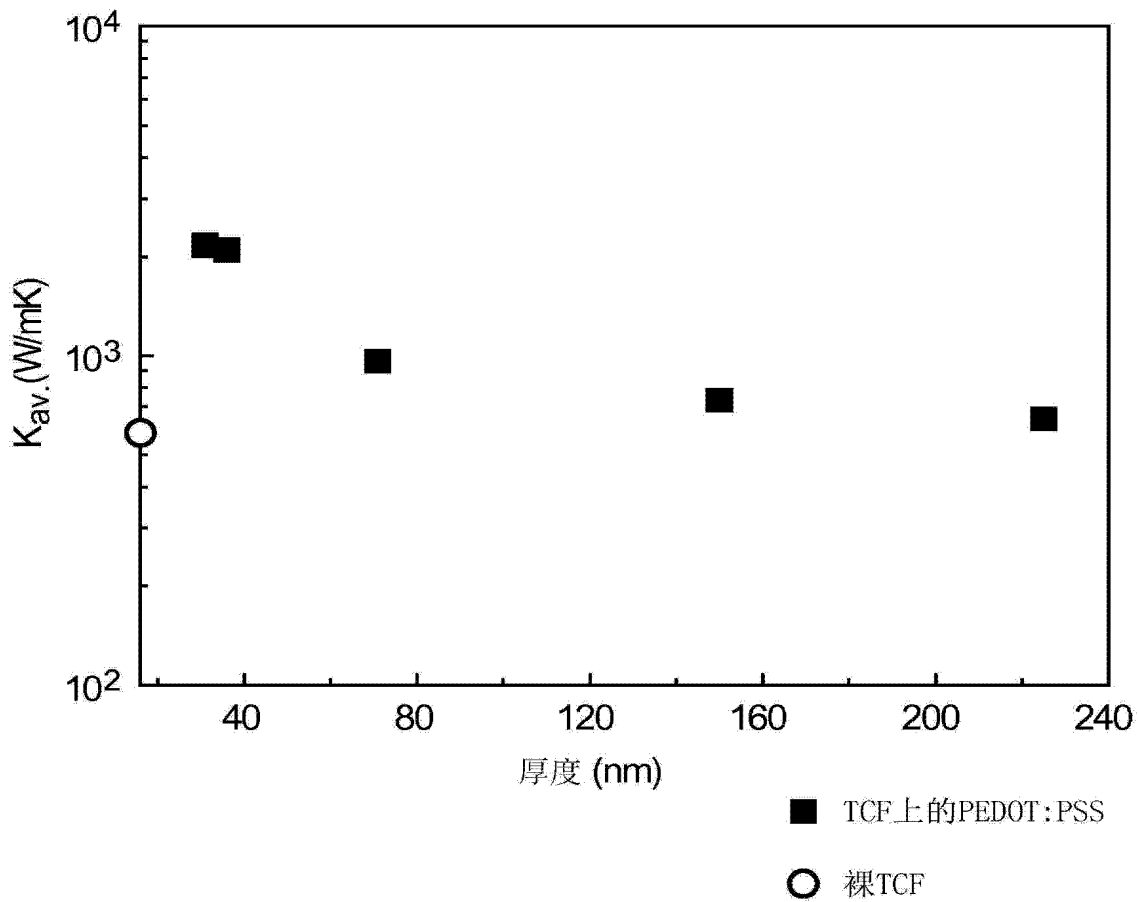


图 6