

# 电子产品用超薄石墨烯导热膜研究进展

郑文革 博士 研究员 博导

中国科学院宁波材料技术与工程研究所

2014 4 27-28

# 个人情况

中国科学院宁波材料技术与工程研究所  
Ningbo Institute of Material Technology and Engineering  
Chinese Academy of Sciences, NIMTE

- 1985(学士) 安徽大学化学系
- 1990(硕士) 中国科技大学高分子科学与工程系
- 1993(博士) 中国科学院化学研究所 (漆宗能研究员, 施良和研究员)
- 1994-1995: 香港科技大学机械工程系先进材料中心, 博士后
- 1996-1999: 清华大学新能源研究院材料研究室
- 1999-2000: 日本原子力研究所, 日本科技厅(STA) 研究员
- 2001-2003: 新加坡南洋理工大学材料工程学院, 研究员
- 2004-2007: 加拿大多伦多大学微孔塑料制造实验室, 研究员
2007. 7-: 中国科学院宁波材料技术与工程研究所高分子事业部  
研究员, 博士生导师, 中科院“百人计划”入选者
2008. 6-: 中国塑料加工工业协会工程塑料专业委员会副理事长(兼职)
- 2011.10-: 浙江省塑料工程学会副理事长(兼职)

# 报告概要

---

中国科学院宁波材料技术与工程研究所

Ningbo Institute of Material Technology and Engineering  
Chinese Academy of Sciences, NIMTE

- 背景与市场
- 现有产品技术
- 替代技术的提出
- 技术可行性与基础
- 研究进展

## 石墨导热膜介绍

- 电子产品的**轻薄化**已成为一大趋势，伴随功能增强、性能提高，**散热问题**是一个必须解决的难点和热点；
- 人工石墨导热膜是一种全新导热材料，具有**独特的六角碳网平面和晶粒取向**，它的层状结构和层平面内碳原子的牢固键合，**使热量均匀地分布在二维平面，沿两个方向均匀导热，从而高效转移热量**，保证组件在所承受温度下工作。高导热石墨膜是指导热系数在**500 W/m.K**以上的石墨膜，现有产品的导热系数可达**1200—1500 W/m.K**。

## 高导热石墨膜优势

- **导热系数高**：是铝（**237 W/m.K**）的**4-5倍**，铜（**401W/m.K**）的**3—4倍**；
- **比重低**：密度为**0.85—1.9 g/cm<sup>3</sup>**，仅相对于铜的**1/4到1/10**，铝的**1/1.3—1/3**；
- **没有不良屏蔽效应**；
- **柔软且容易裁切，可反复弯曲**；
- **低热阻**；



# 石墨导热膜应用领域

中国科学院宁波材料技术与工程研究所

Ningbo Institute of Material Technology and Engineering  
Chinese Academy of Sciences, NIMTE

通讯



导热石墨膜

联腾达导热材料  
www.dacneplan.com

LED照明

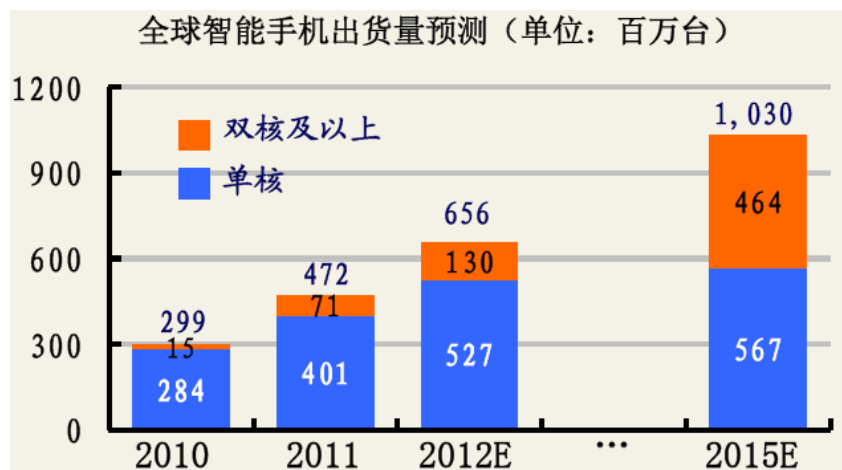


sz3ks.cn.alibaba.com

# 市场需求

## 智能手机: 规模预计2015年达25亿元RMB以上

- 2011年全球智能手机出货量已达4.72亿部，预计2015年达10.3亿部；
- 石墨散热膜将称为主频1GHz以上单核、双核、四核手机的标配；
- 由于价格较高，石墨散热膜是智能手机前10大供应材料；
- 按每部中高档智能手机消耗5—10元石墨导热膜计算，2015年市场规模达15—30亿元；



数据来源: DisplaySearch, Strategy Analytics



平板电脑快速增长，为石墨散热膜的另一主要市场，规模预计**2015年达15—30亿元RMB以上**

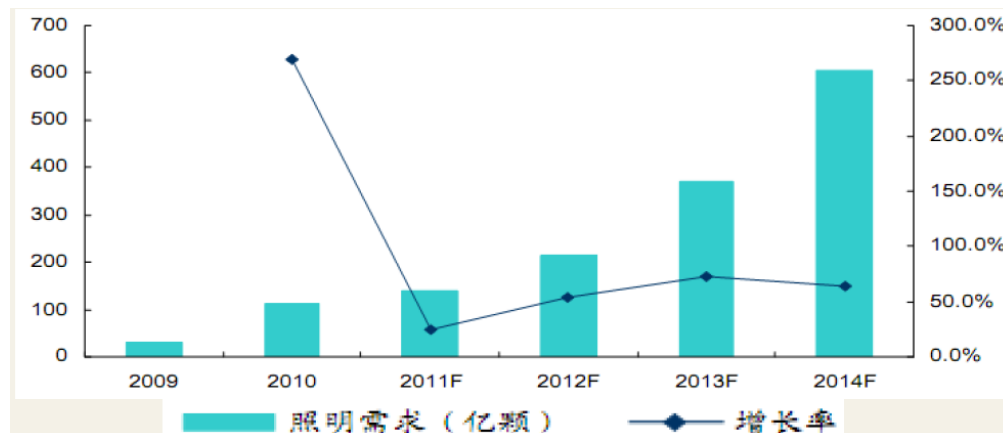
- 根据**DisplaySearch**报告指出，平板电脑出货量预计从**2011年的7270万台**猛增至**2017年的3亿8千万台**。新兴市场需求强劲，市场份额从**2011年的36%**变成**2017年的46%**，中国和亚太市场居首；
- 保守估计，每台平板电脑用**15元左右**石墨导热膜计算，**2015年市场规模达15亿元**；



数据来源：DisplaySearch, Strategy Analytics

## LED照明市场逐渐发力，潜在市场规模巨大，规模预计2015年达100亿元RMB以上

- 石墨导热膜可替代铝基板和导热硅树脂（石墨膜500—1800W/m.K的导热系数远大于导热硅树脂的3W/m.K）。导热硅树脂长时间加热，存在氧化与挥发的问题，一般使用寿命为3—5年，需要更换，而石墨膜化学性质稳定，可与LED灯同寿命同在；
- 2011年全球LED照明需求近155亿颗，2014年需求预计600亿颗，石墨导热膜需求约100亿元；



数据来源： DisplaySearch, Strategy Analytics



# 现有产品技术

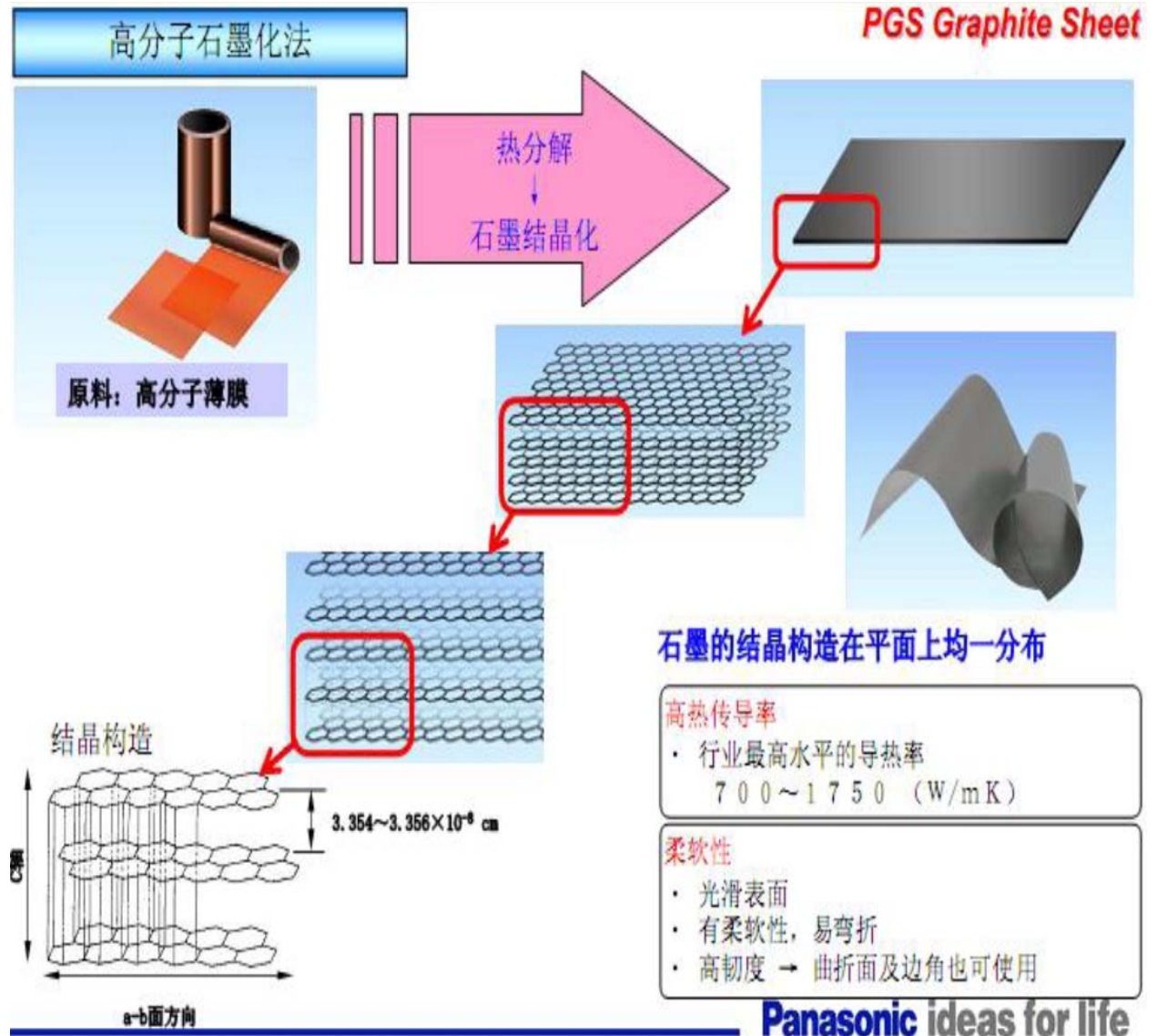
## 主要生产技术简介

### 日本松下电工 (Panasonic)

➢ 采用高分子石墨化法生产石墨导热膜，导热系数为700—1750W/m.K。

生产厂在日本北海道，80%产能用于iphone；产品售价为1500—4500元/m<sup>2</sup>，成本估计为500—600元/m<sup>2</sup>；

➢ 石墨导热膜产品广泛应用于智能手机、笔记本电脑等消费类电子产品，全球市场占有率近70%，处于绝对垄断地位，同时也进入LED照明等领域。



# 松下电工高导热石墨膜性能

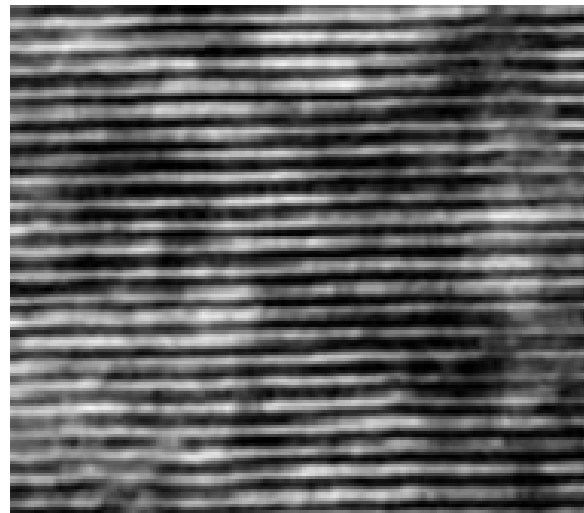
中国科学院宁波材料技术与工程研究所

Ningbo Institute of Material Technology and Engineering  
Chinese Academy of Sciences, NIMTE

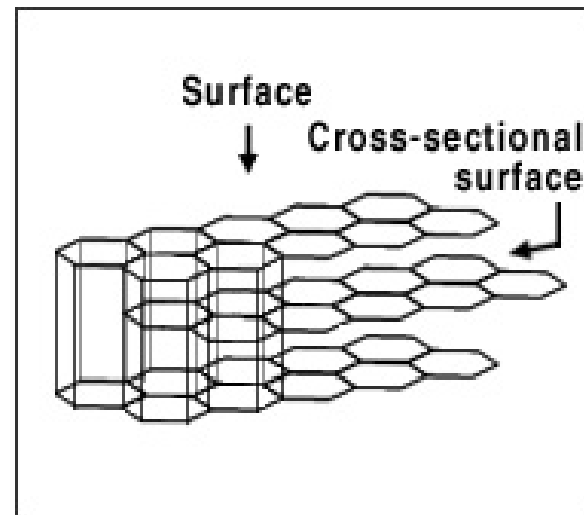
型号 (导热片的厚度)		17 $\mu\text{m}$	25 $\mu\text{m}$	70 $\mu\text{m}$	100 $\mu\text{m}$
厚度 mm		0.017 $\pm$ 0.005	0.025 $\pm$ 0.010	0.070 $\pm$ 0.015	0.100 $\pm$ 0.030
热传导率 W/(m·K)	平面方向	1750	1600	1000	700
	厚度方向	约15	约15	约15	约15
热扩散率 $\text{cm}^2/\text{s}$		9 ~ 10 (0.0009~0.001 $\text{m}^2/\text{s}$ )	9 ~ 10 (0.0009~0.001 $\text{m}^2/\text{s}$ )	9 ~ 10 (0.0009~0.001 $\text{m}^2/\text{s}$ )	9 ~ 10 (0.0009~0.001 $\text{m}^2/\text{s}$ )
密度 $\text{g}/\text{cm}^3$		2.10 (2100 $\text{kg}/\text{m}^3$ )	1.90 (1900 $\text{kg}/\text{m}^3$ )	1.21 (1210 $\text{kg}/\text{m}^3$ )	0.85 (850 $\text{kg}/\text{m}^3$ )
比热 (50 $^{\circ}\text{C}$ ) J/gK		0.85 (850 J/kgK)	0.85 (850 J/kgK)	0.85 (850 J/kgK)	0.85 (850 J/kgK)
耐热温度 $^{\circ}\text{C}$		400	400	400	400
抗拉拽强度 MPa	平面方向	40	30	22	19.6
	厚度方向	0.1	0.1	0.4	0.4
弯曲性能 (R5/180') 次		30,000 以上	30,000 以上	30,000 以上	30,000 以上
电导率 S/cm		20000 ( $2.0 \times 10^6$ S/m)	20000 ( $2.0 \times 10^6$ S/m)	10000 ( $1.0 \times 10^6$ S/m)	10000 ( $1.0 \times 10^6$ S/m)

## 日本钟化株式会社 (Kaneka Corp)

- 目前主要有**25微米**和**40微米**两个系列产品，导热系数达到**1500W/m.K**;
- 质地柔软，可以**180度**反复弯曲**10000**次以上，极低的吸水率;



样品的纵切TEM照片



## 主要生产技术简介

### 美国Graftech



- 石墨电极、先进碳和石墨材料及柔性石墨等材料的知名生产商；
- 掌握天然石墨膜的专利技术，产品导热系数为**300—500W/m.K**，主要客户有苹果、三星、联想等手机、平板和笔记本电脑厂商；

Graftech天然石墨膜技术参数

型号		SS300	SS400	SS450	SS500
厚度 (mm)		0.25-1.52	0.05-1.00	0.13-0.89	0.76
导热率 (W/mK)	平面方向	290-350	360-420	420-460	460-510
	厚度方向	4.5	3.5	3.2	2.9

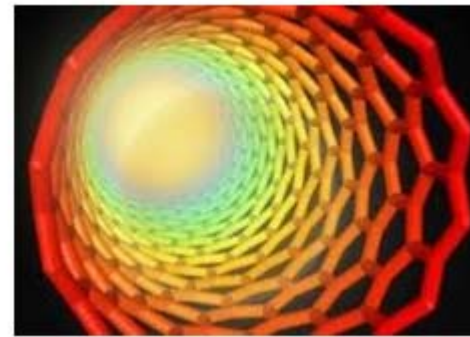
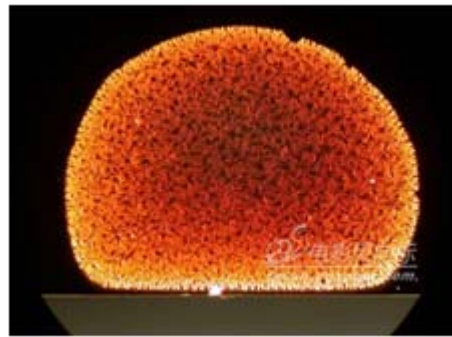
# 替代技术的提出

中国科学院宁波材料技术与工程研究所

Ningbo Institute of Material Technology and Engineering  
Chinese Academy of Sciences, NIMTE

## 石墨烯的热导率

石墨烯的热导率实验值约为 $5000 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，是室温下铜的热导率（ $401 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ）的10倍多



是否可以直接将石墨烯自组装成高导热石墨烯膜？



# 制备方法

(a) 机械剥离法 (曼彻斯特大学)

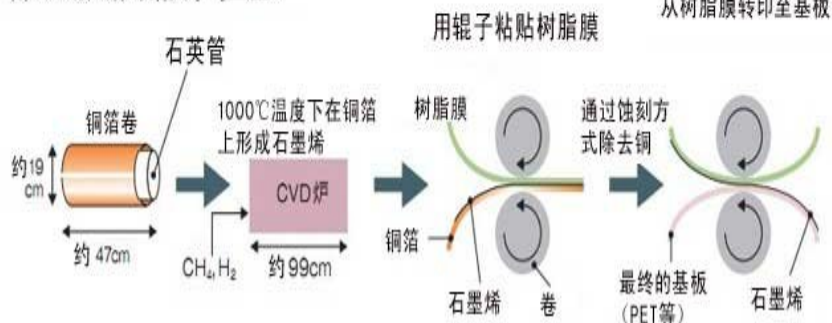


优缺点

- 可获得高品质石墨烯
- 成本低, 任何人都能制作
- ✗ 大小只能靠运气
- ✗ 不适合量产

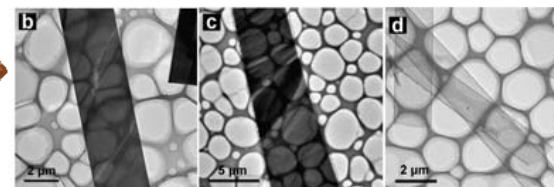
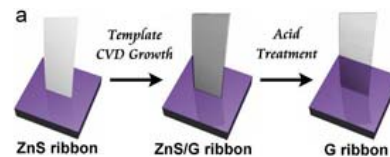


(b) CVD法 (成均馆大学与三星)



优缺点

- 可增大面积
- ✗ 高温工艺
- ✗ 转印时可能会出现缺陷

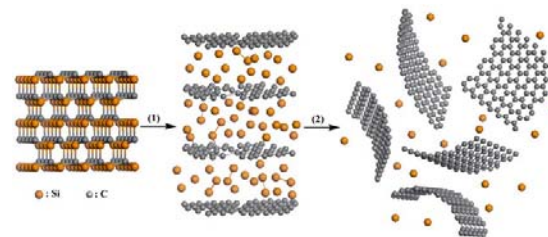


(c) SiC热分解法 (NTT物性科学基础研究所等)

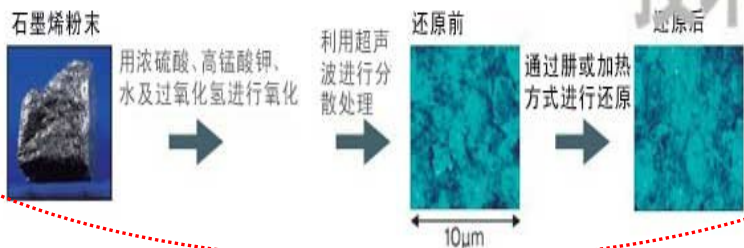


优缺点

- 可增大面积
- ✗ 高温工艺
- ✗ 不易进行层控制
- ✗ SiC基板价格昂贵
- ✗ 很难从SiC基板转印



(d) 氧化石墨烯还原 (三菱气体化学等)



优缺点

- 能够低成本制备
- 适合涂布型晶体管
- ✗ 很难制备没有晶界的高品质石墨烯薄片

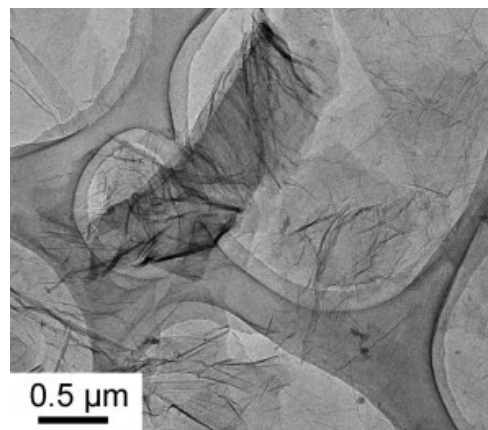
技术在线



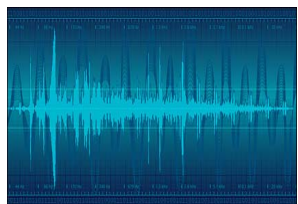
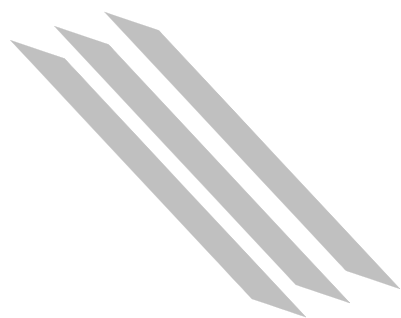
# 石墨烯应用的技术问题

中国科学院宁波材料技术与工程研究所

Ningbo Institute of Material Technology and Engineering  
Chinese Academy of Sciences, NIMTE



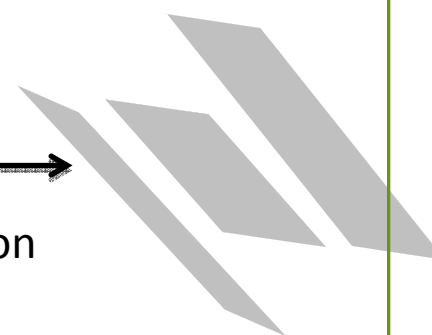
如何有效的从天然石墨中得到大量的石墨烯？



Exfoliation assisted  
by sonication



Re-aggregation



# 前期工作基础

## 膨胀石墨的制备

- 比表面积~30m<sup>2</sup>/g;
- 层数: >10-15层;

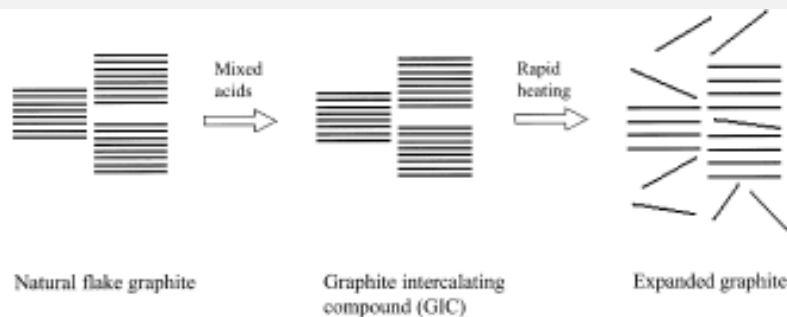


Fig. 1. A schematic showing the formation of expanded graphite (EG) from natural flake graphite.

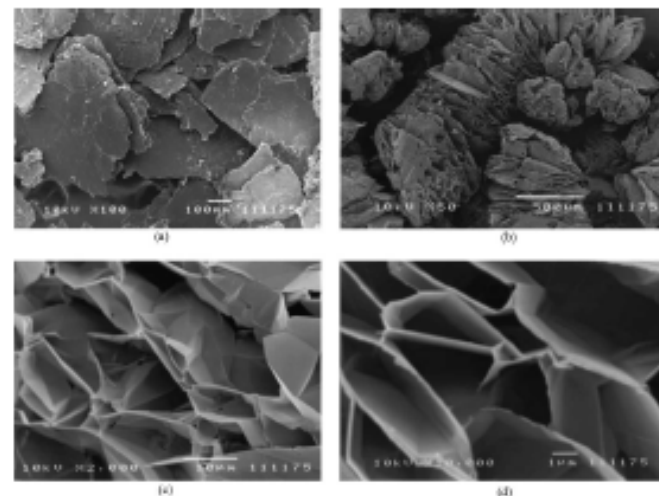


Fig. 2. SEM photomicrographs of (a) natural flake graphite, (b) expanded graphite (EG), (c) EG at higher magnification, and (d) abundant multi-pores with an interlayer thickness less than 100 nm are revealed in EG.

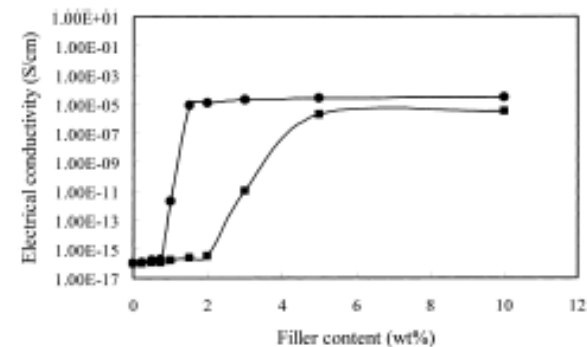


Fig. 3. Electrical conductivity of PMMA/graphite (■) and PMMA/EG (●) plotted as a function of weight fraction.

Polymer, 2002, 43(25), 2002, 6767–6773.;  
Compos. Sci. Tech., 2003, 63(2), 225–235.;  
J. Appl. Polym. Sci., 2004, 91(5), 2781–2788;

# 石墨烯的低成本规模制备

## 石墨烯制备

常压（1大气压）低温  
（140—180度）制备

➢ 比表面积600-  
800m<sup>2</sup>/g;

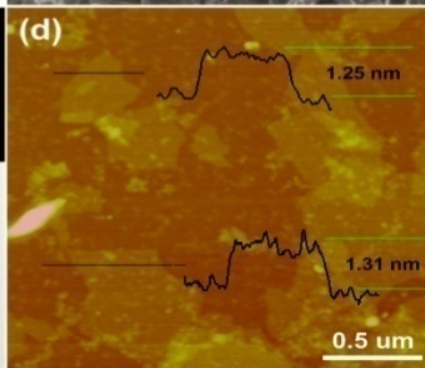
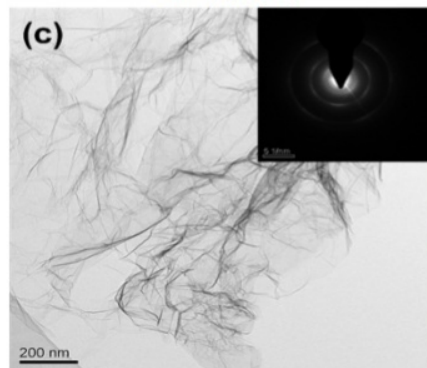
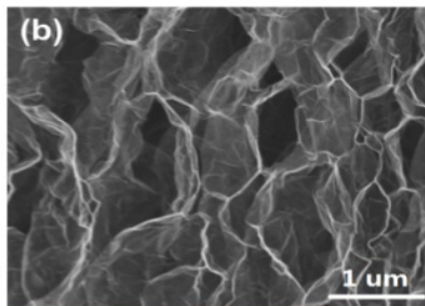
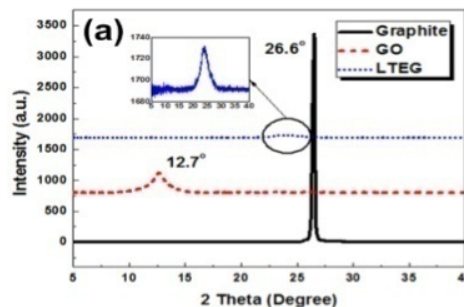
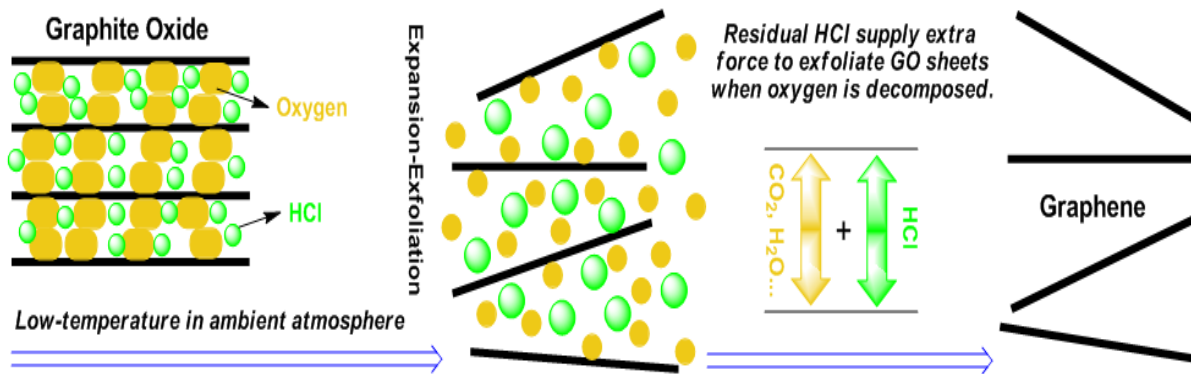
➢ 层数：2-3层;

➢ 可在水、四氢呋喃、氯仿、NMP等极性溶剂;

中国发明专利，201010273989.5

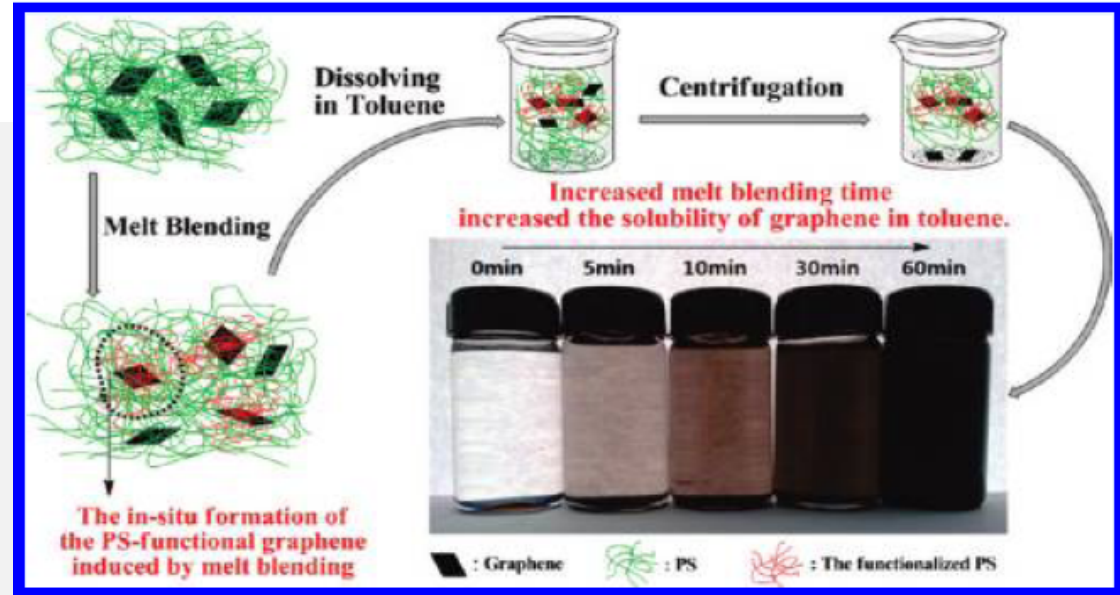
中国发明专利，20111027666.6

中国发明专利，201110273989.6



## 石墨烯在聚合物中的分散

- 在加工过程中**PS**与石墨烯形成 $\pi$ - $\pi$ 相互作用；
- 在加工过程中，**PC**、**PET**、**PLA**与石墨烯发生酯交换反应；

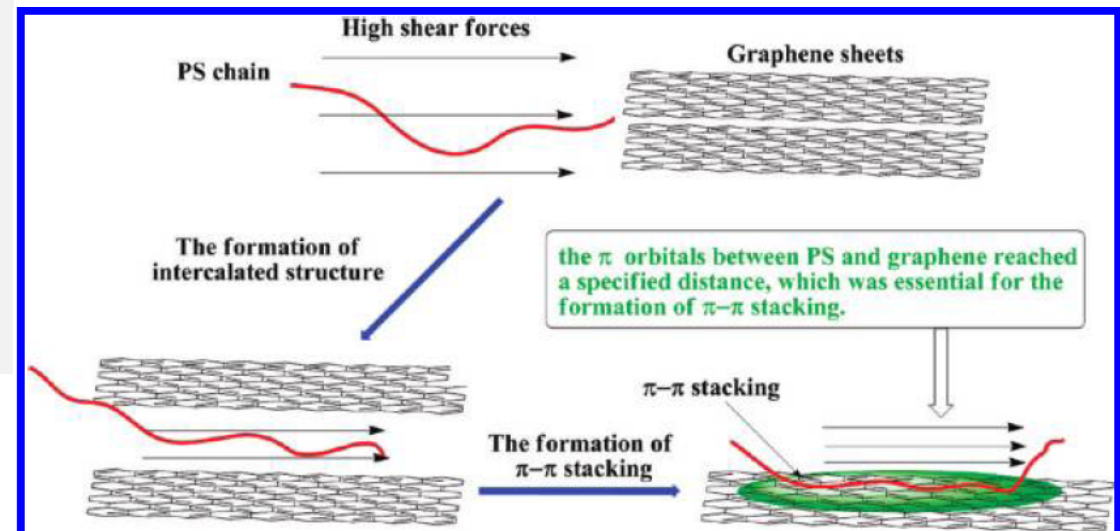


Polymer 2010, 51, 1191-6.

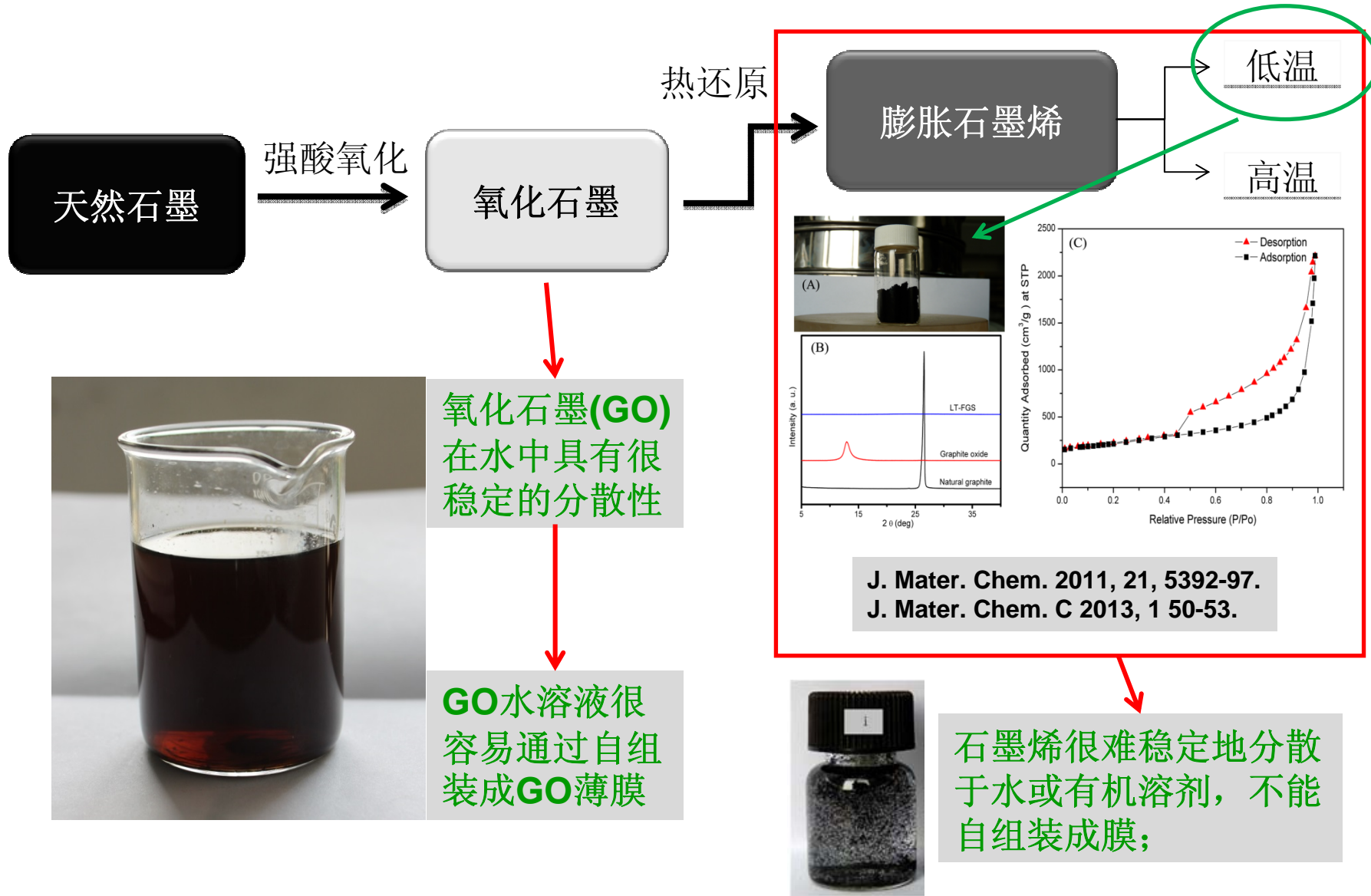
ACS Appl Mater Interfaces 2011, 3, 3103-9.

ACS Appl Mater Interfaces 2011, 3, 918-24.

RSC Adv. 2012, 2, 4713-9.

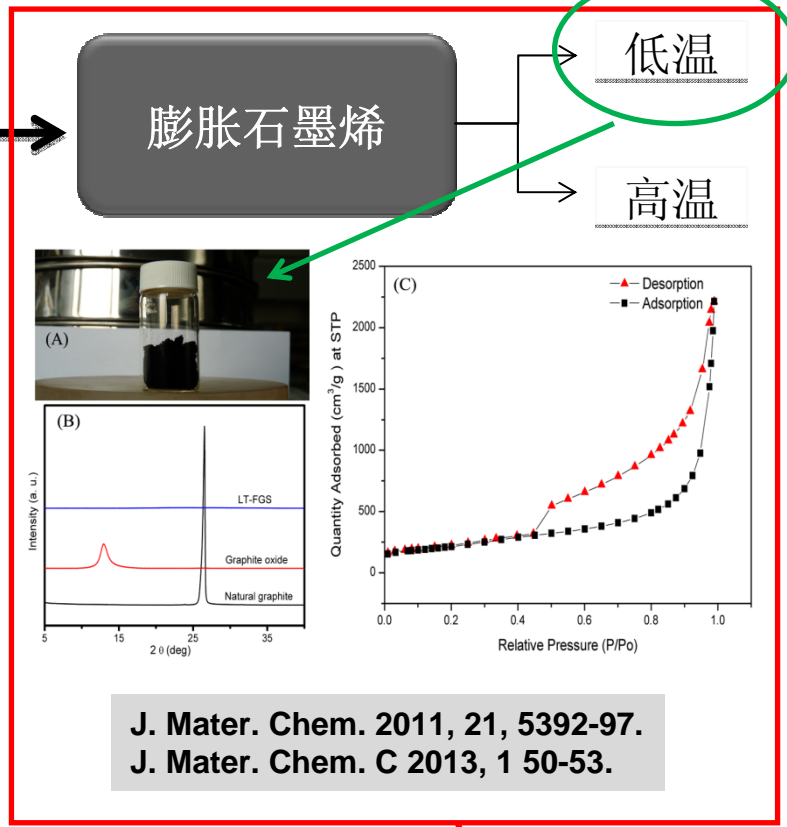


# 高比表面积石墨烯的规模制备



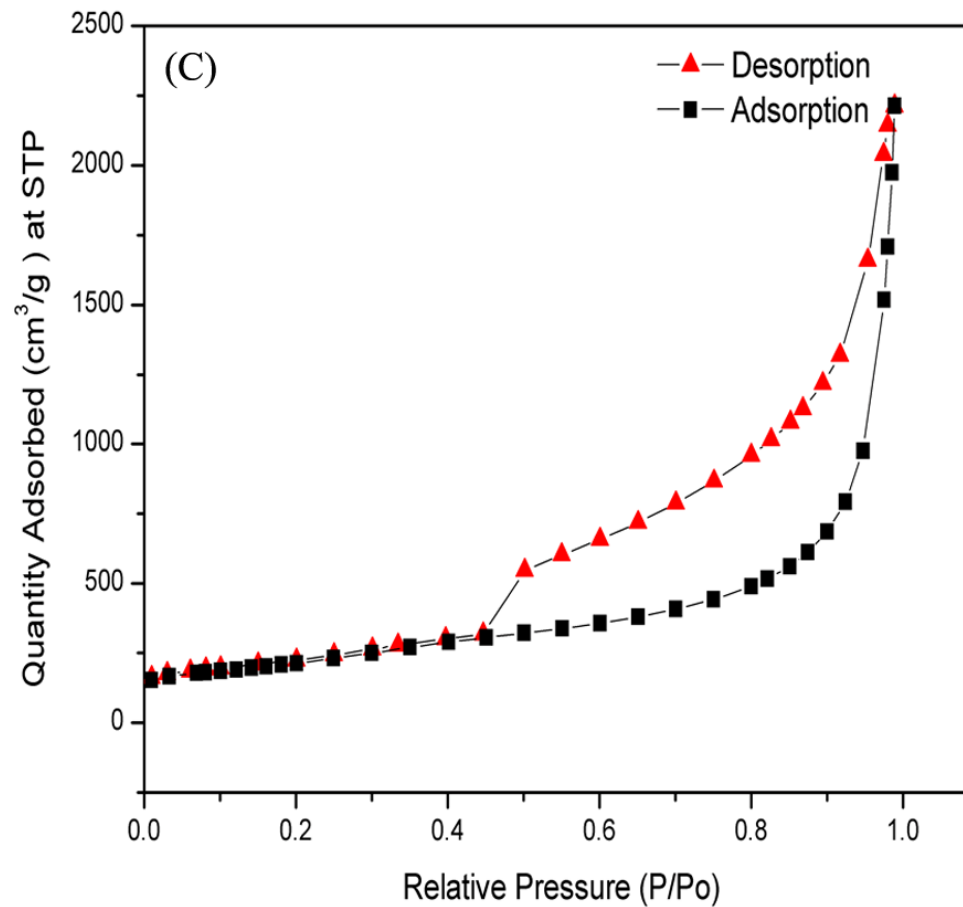
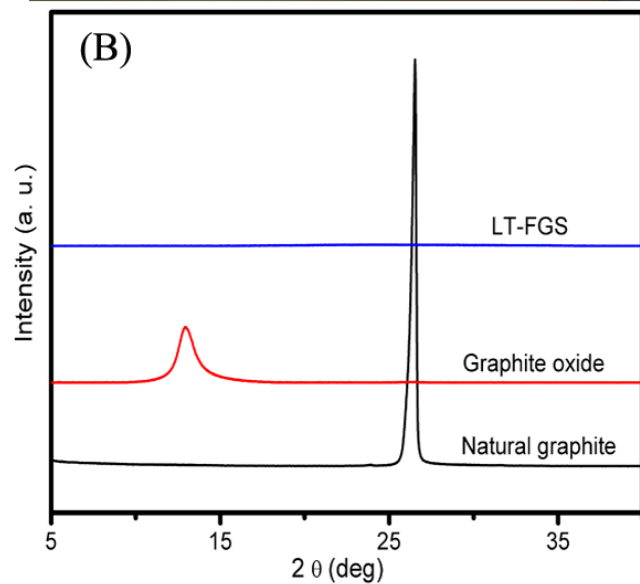
氧化石墨(GO)在水中具有很稳定的分散性

GO水溶液很容易通过自组装成GO薄膜



石墨烯很难稳定地分散于水或有机溶剂，不能自组装成膜；



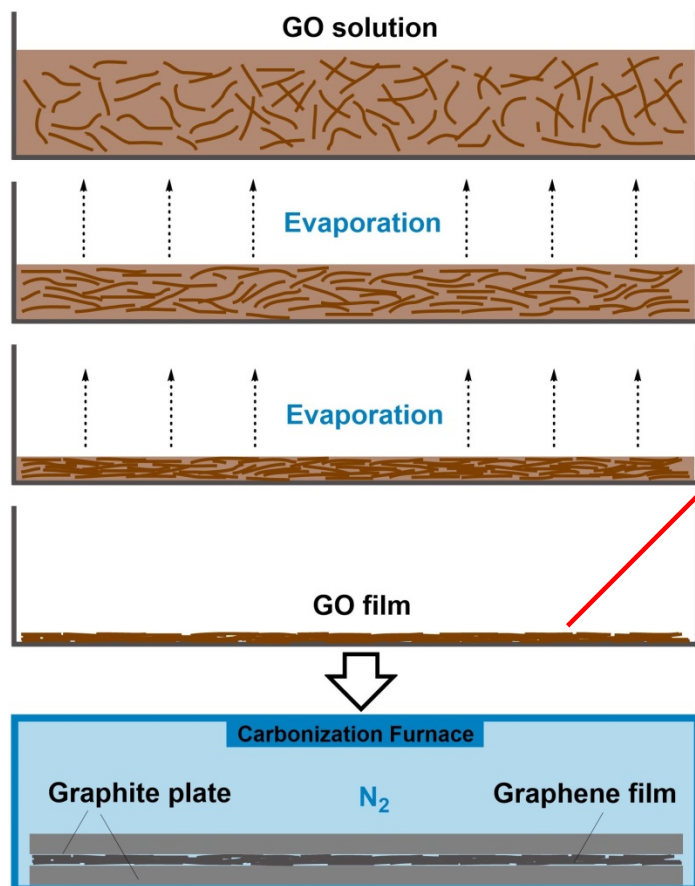


BET比表面积  $760 \text{ m}^2/\text{g}$

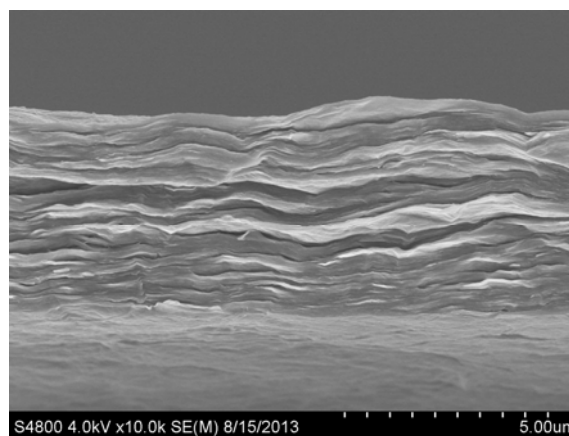
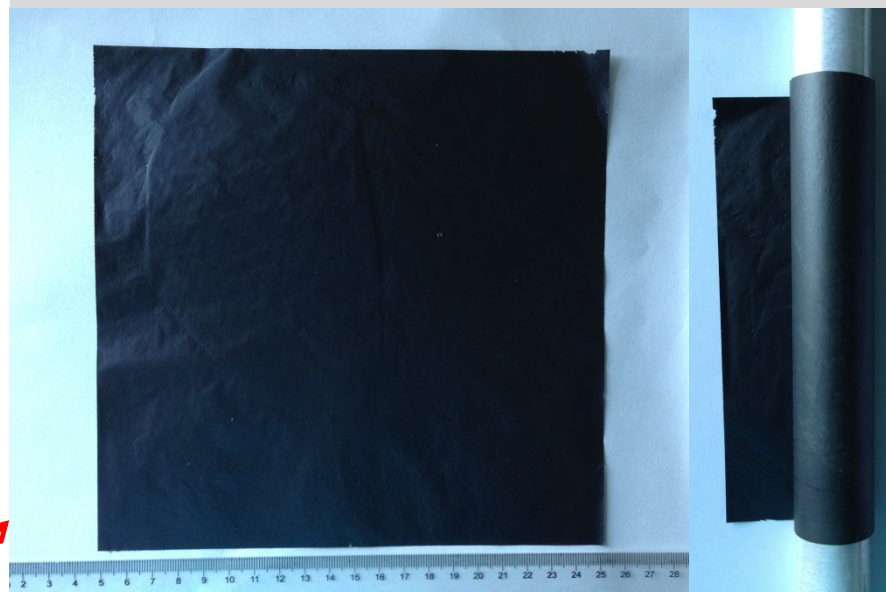


# 超薄石墨烯薄膜的制备

从GO出发自组装成GO薄膜，  
后高温碳化制备石墨烯膜；



20×20 cm的GO薄膜



GO薄膜横截面：  
具有明显地氧化  
石墨烯层状  
结构

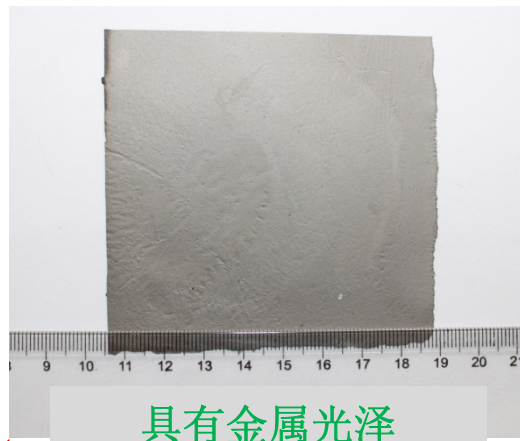
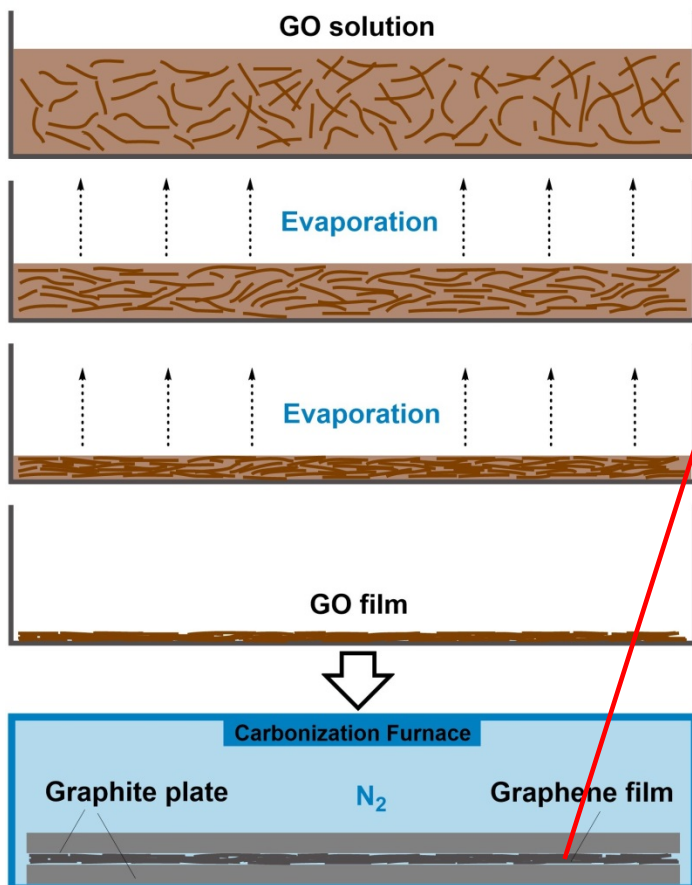
厚度:4.3 um

# 超薄高导热石墨烯薄膜

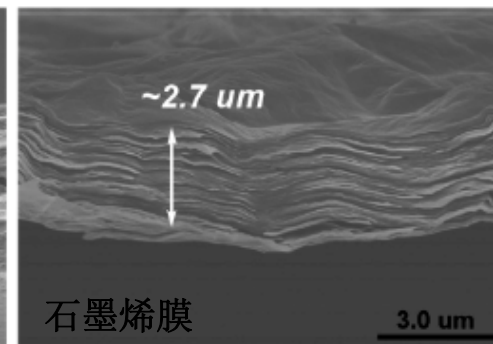
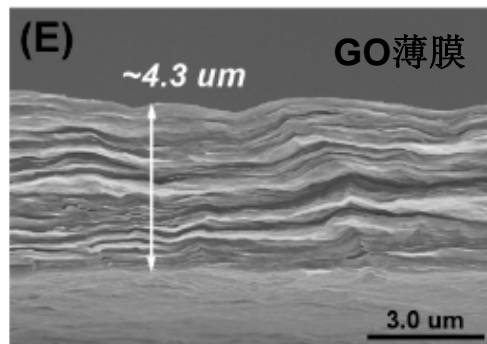
中国科学院宁波材料技术与工程研究所

Ningbo Institute of Material Technology and Engineering  
Chinese Academy of Sciences, NIMTE

从GO出发自组装成GO薄膜，  
后高温碳化制备石墨烯膜；



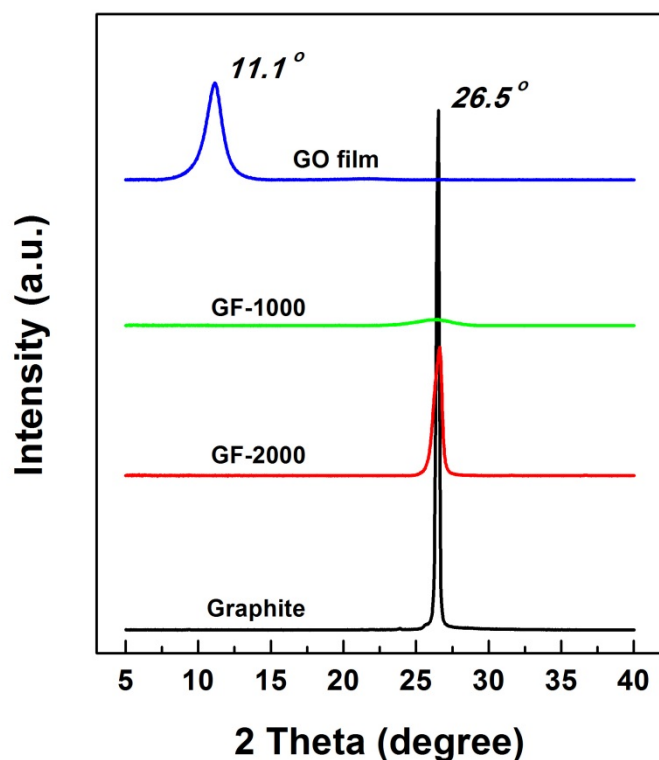
石墨烯膜仍然具有层状结构，但是厚度减薄（从4.3  $\mu\text{m}$ 减少到2.7  $\mu\text{m}$ 左右）；



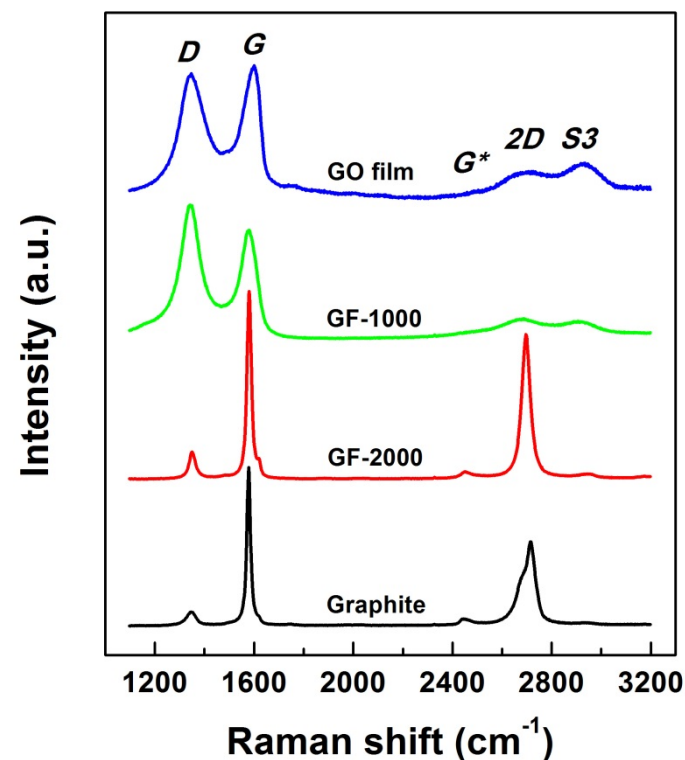
# 石墨烯薄膜的结构表征

GF-1000表示1000度下碳化石墨烯膜，  
GF-2000表示2000度下碳化石墨烯膜；

## XRD图谱



## Raman图谱



**XRD结果:** 碳化温度越高，石墨烯膜层间距越趋近于石墨层间距；

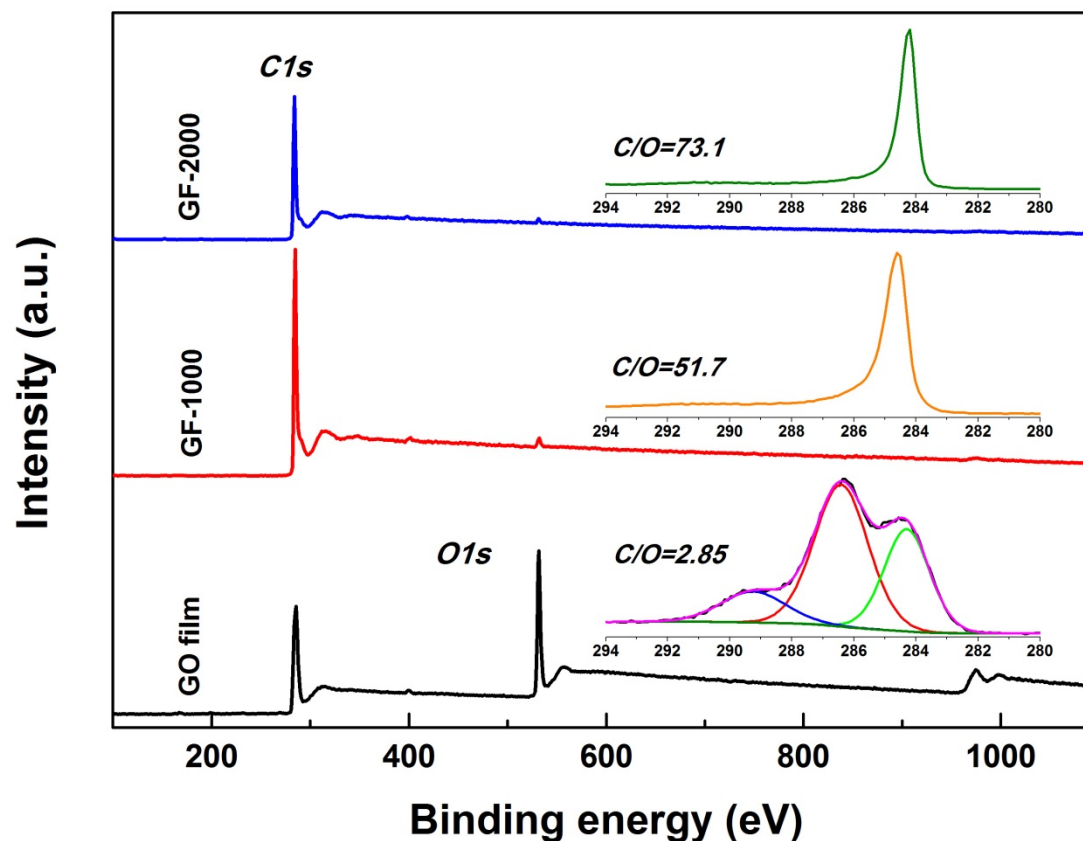
**Raman结果:** 温度越高，石墨烯膜缺陷越少（D带越弱），结构也越趋近于石墨结构，

说明接近于石墨化温度有利于石墨烯膜结构自我修复；

# 不同碳化温度下石墨烯薄膜的结构表征

GF-1000表示1000度下碳化石墨烯膜，  
GF-2000表示2000度下碳化石墨烯膜；

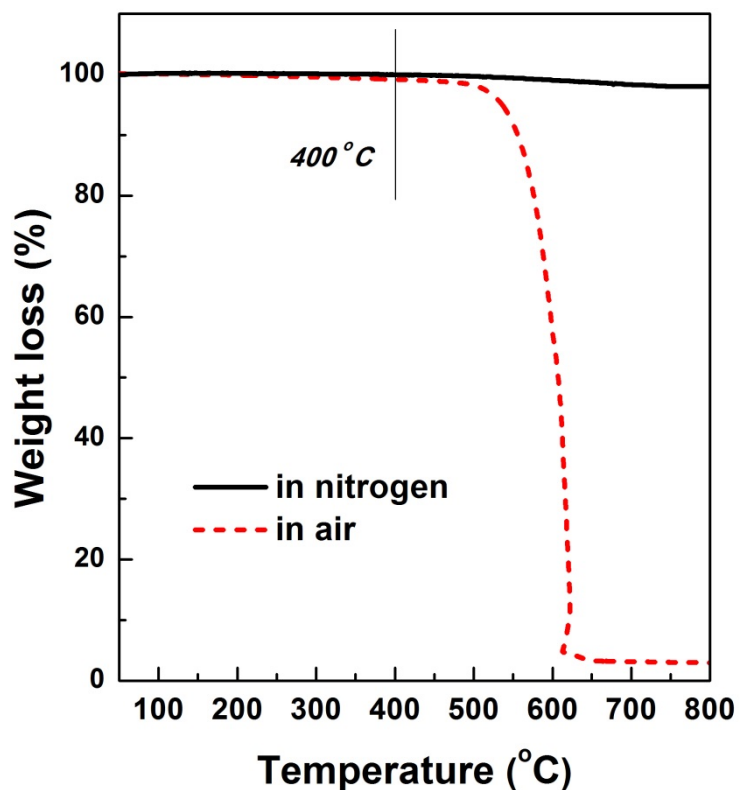
## XPS图谱



**XPS元素分析结果：**GO膜在高温下被还原，上面的含氧基团受热基本都被分解；

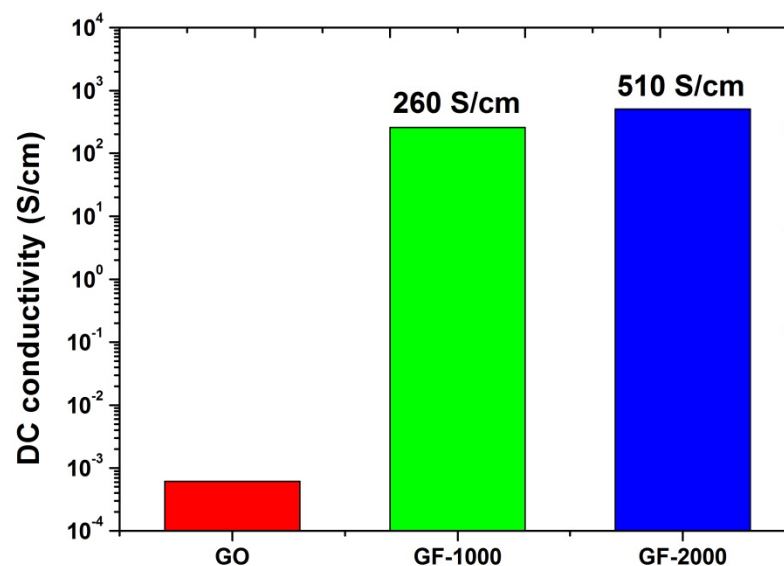
## 石墨烯薄膜的性能表征（热稳定性和导电性）

TGA热稳定性:

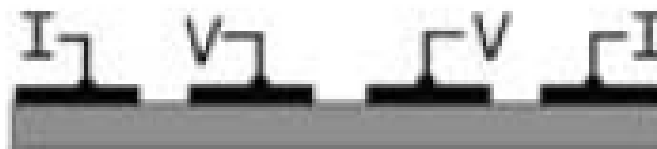


使用温度在400度左右

电导率测试（四探针）:



四探针测试示意图:



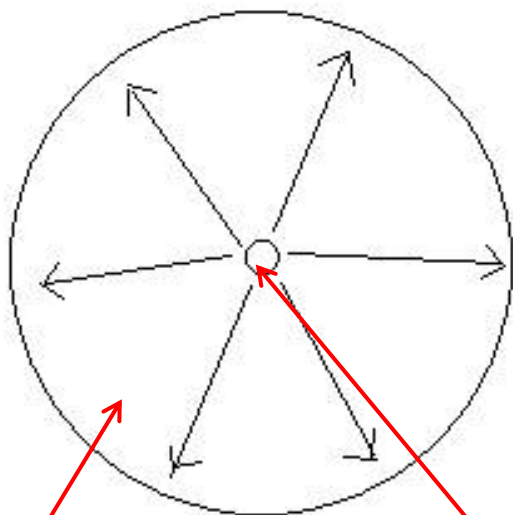


## 石墨烯薄膜的性能表征（平面热导率）

### 激光散射法测试原理：

激光加热源发射一束脉冲，打在样品的下表面中心，由红外探测器测量样品上表面某处的相应温升，并由软件计算出样品的热扩散系数。

（样品尺寸：直径为25.4mm的圆）

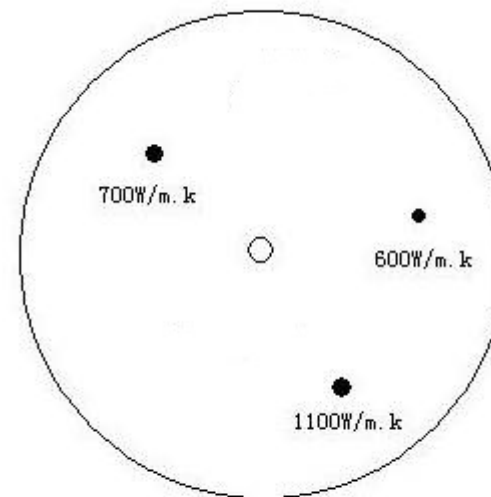


红外测温

激光热源

### GF-1000平面热导率如下：

由于石墨烯膜碳化过程中会形成一些气孔会阻碍热传导；经过后期的滚压等处理后其热导率会进一步增加；



附图 石墨烯薄膜片（直径25.4mm）

GF-2000平面热导率还在测试中！！



谢谢！  
欢迎合作！