

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610062083.2

[51] Int. Cl.

B81B 7/04 (2006.01)
B81C 1/00 (2006.01)
C01B 31/02 (2006.01)
H01B 1/24 (2006.01)
C09K 5/08 (2006.01)
C23C 16/26 (2006.01)

[45] 授权公告日 2010年2月24日

[11] 授权公告号 CN 100591613C

[51] Int. Cl. (续)

H01L 23/48 (2006.01)

H01L 21/70 (2006.01)

[22] 申请日 2006.8.11

[21] 申请号 200610062083.2

[73] 专利权人 清华大学

地址 100084 北京市海淀区清华大学清华
- 富士康纳米科技研究中心 310 号

共同专利权人 鸿富锦精密工业(深圳)有限公司

[72] 发明人 李庆威 刘长洪 范守善

[56] 参考文献

CN1706890A 2005.12.14

CN1681381A 2005.10.12

US2005/0174028A1 2005.8.11

审查员 林昭春

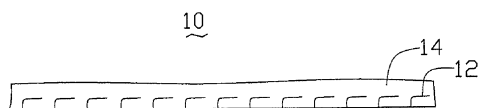
权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 3 页

[54] 发明名称

碳纳米管复合材料及其制造方法

[57] 摘要

本发明涉及一种碳纳米管复合材料及其制造方法。碳纳米管复合材料包括基体以及分布于该基体中的多个碳纳米管，该碳纳米管于基体中沿平行于基体表面的同一方向排列，沿排列方向上相邻碳纳米管的端部相接近或者相接触。碳纳米管复合材料的制造方法包括以下步骤：(一)在衬底表面制造条带状催化剂；(二)在催化剂上生长定向排列的碳纳米管；(三)将碳纳米管浸入基体材料，并加入固化剂；(四)在基体材料尚未完全固化时，用工具压倒碳纳米管，使得碳纳米管于基体中沿同一方向横向排列；(五)在基体材料完全固化后，将复合物从衬底上剥离，以形成碳纳米管复合材料。



1. 一种碳纳米管复合材料，其包括基体以及分布于该基体中的多个碳纳米管，其特征在于：该基体为一薄膜，该多个碳纳米管于基体中沿平行于基体表面的同一方向排列，且该多个碳纳米管在同一平面内分布于互相平行的多行/多列上，每行/列包括多个互相平行的碳纳米管，且每行/列的碳纳米管沿同一方向朝向相邻行/列的碳纳米管延伸。

2. 如权利要求 1 所述的碳纳米管复合材料，其特征在于每行/列的碳纳米管与其相邻行/列的碳纳米管相接近但不接触。

3. 如权利要求 1 所述的碳纳米管复合材料，其特征在于每行/列的碳纳米管与其相邻行/列的碳纳米管相接触。

4. 如权利要求 1 所述的碳纳米管复合材料，其特征在于该基体材料为树脂材料、导热胶或其混合物。

5. 如权利要求 4 所述的碳纳米管复合材料，其特征在于该树脂材料为环氧树脂、丙烯酸树脂或硅树脂。

6. 如权利要求 1 所述的碳纳米管复合材料，其特征在于所述多个碳纳米管呈“L”型。

7. 一种碳纳米管复合材料的制造方法，其包括以下步骤：

提供一衬底，在衬底表面制造平行排列且相互间隔一定距离的条带状催化剂层；

在催化剂层上生长定向排列的碳纳米管；

将碳纳米管浸入液态基体材料中，使基体材料与碳纳米管复合；

在基体材料尚未完全固化时，用物理加工方法沿与所述条带状催化剂层呈一定角度的方向压倒碳纳米管，使得碳纳米管于基体材料中沿垂直于碳纳米管生长方向且平行于基体材料表面的同一方向排列；

固化基体材料以形成碳纳米管复合材料。

8. 如权利要求 7 所述的碳纳米管复合材料的制造方法，其特征在于该物理加工方法包括用柱状工具碾压，或是用抛光平面的平板压倒碳纳米管。

9. 如权利要求 7 所述的碳纳米管复合材料的制造方法，其特征在于条带状催化剂宽度范围为 10 微米。

10. 如权利要求 7 所述的碳纳米管复合材料的制造方法，其特征在于条

带状催化剂的间距大于碳纳米管长度，所述碳纳米管复合材料中相邻的碳纳米管相接近但不接触。

11. 如权利要求 7 所述的碳纳米管复合材料的制造方法，其特征在于条带状催化剂的间距小于或等于碳纳米管长度，所述碳纳米管复合材料中相邻的碳纳米管相接触。

12. 如权利要求 7 所述的碳纳米管复合材料的制造方法，其特征在于碳纳米管的长度为 100~200 微米。

13. 如权利要求 7 所述的碳纳米管复合材料的制造方法，其特征在于进一步通过切割法或磨削法去除碳纳米管复合材料表面的催化剂层。

14. 如权利要求 7 所述的碳纳米管复合材料的制造方法，其特征在于基体材料的固化时间控制在 15 分钟内。

15. 如权利要求 7 所述的碳纳米管复合材料的制造方法，其特征在于所述用物理加工方法沿与所述条带状催化剂层呈一定角度的方向压倒碳纳米管为用物理加工方法将碳纳米管阵列沿基本垂直于条带状催化剂层的方向压倒。

碳纳米管复合材料及其制造方法

技术领域

本发明涉及一种碳纳米管复合材料及其制造方法，尤其涉及一种具有定向导电导热性的碳纳米管复合材料及其制造方法。

背景技术

自1991年日本NEC公司的Iijima发明碳纳米管(Carbon NanoTube, CNT)以来(Iijima S., Nature, 1991, 354, 56-58), 碳纳米管引起科学界及产业界的极大重视, 成为近年来国际科学研究的热点。碳纳米管具有许多优异的特性, 碳纳米管与聚合物复合可实现材料的优势互补或加强。故, 利用碳纳米管作为填充材料与工程材料复合成为碳纳米管重要研究方向之一。特别地, 碳纳米管具有优异的导热性能, 将碳纳米管掺到聚合物基体材料中结成一体, 然后通过模压方式可制成一种复合材料。该方法制成的复合材料主要应用于发热组件与散热器之间, 利用碳纳米管的导热性能使该复合材料具有良好的热传导性。碳纳米管除具有优异的导热性能外, 也具有良好的导电性能, 所以碳纳米管与聚合物的复合材料也具有导电性, 有着广阔的应用前景。例如, 使用生长于衬底上的碳纳米管阵列图形, 替代集成芯片上的金属管脚引线, 将芯片直接扣合于碳纳米管阵列图形上, 可实现导电的目的。先前的导电、导热的碳纳米管复合材料是将定向生长的碳纳米管阵列直接与基体材料复合, 使得碳纳米管阵列沿碳纳米管生长方向的纵向定向排列被固定。碳纳米管复合物膜具有垂直于复合物膜表面, 且沿碳纳米管生长方向的纵向的导电、导热性。但是, 该碳纳米管复合材料越来越不能满足多样性的应用要求。首先, 要使碳纳米管复合物膜具有良好的导电、导热性, 就要求复合物膜的厚度小于或者等于碳纳米管的长度, 所以复合物膜只能做到几百微米的厚度; 再者, 先前的碳纳米管复合物膜只能沿碳纳米管生长方向纵向导电、导热, 不具有沿垂直于碳纳米管生长方向的横向导电、导热性, 传导长度受碳纳米管长度限制。

有鉴于此，提供一种具有沿垂直于碳纳米管生长方向且平行于碳纳米管复合物表面方向的横向导电、导热特性，传导长度任意可控的碳纳米管复合材料是必要的。

发明内容

以下通过实施例说明一种具有横向导电、导热特性的，传导长度任意可控的碳纳米管复合材料，以及其制造方法。

为实现以上内容，提供一种碳纳米管复合材料，其包括基体以及分布于该基体中的多个碳纳米管，其中，该基体为一薄膜，该多个碳纳米管于基体中沿平行于基体表面的同一方向排列，且该多个碳纳米管在同一平面内分布于互相平行的多行/多列上，每行/列包括多个互相平行的碳纳米管，且每行/列的碳纳米管沿同一方向朝向相邻行/列的碳纳米管延伸。

该碳纳米管复合材料的制造方法包括下述步骤：

提供一衬底，在衬底表面制造平行排列且相互间隔一定距离的条带状催化剂层；

在催化剂层上生长定向排列的碳纳米管；

将碳纳米管连同衬底浸入液态基体材料中，使基体材料与碳纳米管复合；

在基体材料尚未完全固化时，用物理加工方法沿与所述条带状催化剂层呈一定角度的方向压倒碳纳米管，使得碳纳米管于基体材料中沿垂直于碳纳米管生长方向且平行于基体材料表面的同一方向排列；

在基体材料完全固化后，将复合物从衬底上剥离，以形成碳纳米管复合材料。

与现有技术相比较，所述的碳纳米管复合材料具有以下优点：其一，利用碳纳米管制得的复合材料，因碳纳米管沿垂直于碳纳米管生长方向的同一方向横向排列且碳纳米管具有均匀、超顺的优点，该复合材料具有横向的导电导热效率高且导电导热均匀的特性；其二，利用本方法制得的复合材料，不受碳纳米管的生长长度限制，可以得到任意传导长度的复合材料；此外，利用本方法，通过控制碳纳米阵列的生长长度或者通过控制催化剂的间距，可以制成通过电压控制导通状态的智能开关，因而扩大碳纳米管复合材料的应用范围。

附图说明

图 1 是第一实施例中碳纳米管复合材料的剖面示意图。

图 2 是第一实施例中碳纳米管复合材料的俯视示意图。

图 3 是第二实施例中碳纳米管复合材料的剖面示意图。

图 4 是第二实施例中碳纳米管复合材料的俯视示意图。

图 5 是第一实施例中形成有条带状催化剂薄膜的衬底的俯视图。

图 6 是图 5 所示衬底上生长有图形化定向排列的碳纳米管的示意图。

图 7 是图 6 所示的碳纳米管连同衬底在基体溶液中浸泡的示意图。

图 8 是第一实施例中浸有基体材料的碳纳米管的示意图。

图 9 是图 8 中碳纳米管被压倒的示意图。

图 10 是第二实施例中将碳纳米管复合材料作为智能开关的应用示意图。

具体实施方式

下面将结合附图详细说明碳纳米管复合材料的结构及其制造方法。

请参阅图 1 及图 2，本发明的第一实施例提供一种碳纳米管复合材料 10，其包括基体材料 14 和分散在基体材料 14 内的多个碳纳米管 12。该基体材料 14 为一薄膜。多个碳纳米管 12 彼此基本相互平行分布于基体材料 14 中，且沿平行于基体材料 14 表面排列。进一步地，多个碳纳米管 12 于基体材料 14 中分布于相互平行的多行/列上，相邻行/列的多个碳纳米管 12 首尾相接近但不接触。本实施例中，基体材料 14 可为聚合物材料，包括预先为液态而固化或凝固后成固体的有机材料，如环氧树脂、丙烯酸树脂、硅树脂等树脂材料或导热胶材料及其混合物。碳纳米管 12 的长度大致相同，平均长度为 100-200 微米。

请参阅图 3 及图 4，本发明的第二实施例提供一种碳纳米管复合材料 20，其包括基体材料 24 和分散在基体材料 24 内的多个碳纳米管 22。该基体材料 24 为一薄膜，多个碳纳米管 22 于基体材料 24 中沿平行于基体材料 24 表面的同一方向排列。该碳纳米管复合材料 20 与第一实施例的碳纳米管复合材料 10 结构大致相同，其区别在于第二实施例的碳纳米管复合材料 20 中相邻行/列的多个碳纳米管 22 首尾相接触，形成多个沿平行于基体材料 24 表面同一方向排列的导电导热信道，利用碳纳米管 22 本身极佳的导热导电性能，碳纳米管复合材料 20

具有横向的导电导热性能。

请参阅图 5 至图 9，以第一实施例为例，说明制造上述碳纳米管复合材料 10 的方法包括以下步骤：

步骤一，参阅图 5，提供一衬底 36，在衬底 36 表面制造平行的，具有一定间距和宽度的多条带状催化剂薄膜 38；其中，所述衬底 36 可选择为玻璃、石英、硅或氧化铝等。所述催化剂薄膜 38 的材料为铁、钴、镍、钯等过渡金属及其任意组合的合金。本实施例中优选为以硅做为衬底 36，在硅衬底上用热沉积法、电子束沉积法或溅射法制造一层厚度约 5 奈米的铁膜。铁膜的图形化则可通过光刻法或掩模法来实现。

步骤二，参阅图 6，在催化剂 38 上生长定向排列的碳纳米管 12；碳纳米管 12 可通过化学气相沉积法制造。步骤二具体包括以下步骤：将预先成形有条带状催化剂薄膜 38 的衬底 36 置入化学气相沉积腔体中，然后在高温下通入碳源气体用以制造相互平行的多行/多列排布的碳纳米管 12。所述碳源气可选择为甲烷、乙烯、丙烯、乙炔、甲醇或乙醇等。本实施例优选为将带有催化剂薄膜 38 的衬底 36 在空气中 300℃ 条件下退火，然后在化学气相沉积腔体中，700℃ 条件下以乙烯为碳源气体生长碳纳米管 12。催化剂薄膜 38 的宽度和间距的选择与碳纳米管 12 的生长高度和生长密度相关，即碳纳米管 12 生长高度越高，催化剂薄膜 38 之间的间距可以选择越宽；碳纳米管 12 生长密度越大，则催化剂薄膜 38 本身的宽度就可以选择越窄。反之，碳纳米管 12 生长高度越低，催化剂薄膜 38 之间的间距可以选择越窄；碳纳米管 12 生长密度越小，则催化剂薄膜 38 本身的宽度就可以选择越宽。这样控制是为了保证催化剂薄膜 38 上能够生长出足够数量或者足够密度的碳纳米管 12，而且使得碳纳米管 12 的长度与催化剂薄膜 38 的间距大致相当。根据一般碳纳米管 12 生长长度的范围，所述催化剂薄膜 38 的优选宽度范围为 10 微米至几十微米，间距优选为 100-200 微米，本实施例中催化剂薄膜 38 的间距略小于碳纳米管 12 的长度。

步骤三，参阅图 7，将碳纳米管 12 与基体材料 14 复合；将所述碳纳米管 12 连同衬底 36 浸入基体材料 14 的溶液或熔融液中，使碳纳米管 12 与基体材料 14 复合。所述基体材料可采用聚合物材料，包括预先为液态而固化或凝固后成固体的有机材料，如环氧树脂、丙烯酸树脂、硅树脂等树脂材料或导热胶材料

及其混合物，本实施例以硅橡胶为例。具体方法可包括：在硅橡胶中加入适量乙醚稀释，并加入少量固化剂，控制硅橡胶溶液的固化时间多于两个小时。固化剂包括环氧树脂固化剂、碱性类固化剂及酸性类固化剂，其中碱性类固化剂包括脂肪族二胺、芳香族多胺、改性脂肪胺及其它含氮化合物，酸性类固化剂包括有机酸、酸酐、三氟化硼及其络合物。将所述碳纳米管 12 浸入基体材料 14 溶液(即硅橡胶溶液)，在真空的环境下使碳纳米管 12 与硅橡胶复合。

步骤四，参阅图 8 及图 9，在基体材料 14 尚未完全固化时，压倒碳纳米管 12；取出已复合基体材料 14 的碳纳米管 12，在基体材料 14 尚未完全固化时，用物理加工方法将碳纳米管阵列 12 沿基本垂直于条带状催化剂薄膜 38 的方向压倒。压倒后的碳纳米管 12 于基体材料 14 中沿垂直于碳纳米管 12 生长方向且平行于基体材料 14 表面的同一方向排列。物理加工方法包括用柱状工具碾压，或是用一个抛光平面的平板将碳纳米管 12 压平。静置一段时间，等待基体材料 14 固化。根据基体材料 14 的固化快慢，步骤三、四的总共操作时间应控制在一定范围内，以避免碳纳米管 12 无法在固化的基体材料 14 中被压倒。在本实施例中，上述步骤三、四的操作时间最好控制在 15 分钟内。

步骤五，在基体材料 14 完全固化后，将形成的复合物从衬底 36 剥离，以形成碳纳米管复合材料 10。碳纳米管复合材料 10 中，多相互平行的碳纳米管 12 于基体材料 14 中分布于相互平行的多行/列上，碳纳米管 12 沿平行于基体材料 14 的表面排列，相邻行/列的碳纳米管 12 的间距略大于碳纳米管 12 的长度。

本技术领域的技术人员应明白，本实施例碳纳米管复合材料制造方法可进一步包括将剥离后的碳纳米管复合材料用本技术领域人员所熟知的方法，如切割法、磨削法等，进行加工处理，以除去碳纳米管复合物表面残余的催化剂。

另外，上述碳纳米管复合材料的制造方法还可通过控制相邻行/列碳纳米管的间距小于或者等于碳纳米管的生长长度，使相邻行/列的碳纳米管相接触，从而得到第二实施例的碳纳米管复合材料 20。

本技术领域的技术人员应明白，用物理加工方法将碳纳米管推倒时，沿与条带状催化剂不完全垂直，也不完全平行，而是成一定角度推倒时，通过控制相邻行/列碳纳米管的间距和碳纳米管的生长长度，也可使相邻行/列的碳纳米管相接近或者相接触。

本发明的碳纳米管复合材料根据其中碳纳米管的接触状况可应用于多种领域。例如，该碳纳米管复合材料可用做导电导热膜。请参阅图 3，碳纳米管 22 与基体材料 24 形成碳纳米管复合材料 20。当碳纳米管 22 长度大于或等于相邻行/列碳纳米管的间距时，压倒后的相邻行/列碳纳米管 22 有部分重迭或恰好相互接触，使得相邻行/列的碳纳米管 22 形成较好的接触。利用碳纳米管 22 本身纵向导电、导热性能，上述产品可形成沿垂直于碳纳米管 22 生长方向且平行于基体材料 24 表面的具有横向导电、导热性的导电导热膜。

又例如，该碳纳米管复合材料也可用做智能开关。请参阅图 10，碳纳米管 42 与基体材料 44 形成智能开关 40。当碳纳米管 42 长度略小于相邻行/列的碳纳米管 42 的间距时，压倒后的相邻行/列的碳纳米管 42 之间存在一细小间隙，该间隙被基体材料 44 填充，使得相邻行/列的碳纳米管 42 之间没有形成直接接触。在垂直碳纳米管 42 生长方向并平行于基体材料 44 的方向上，也即沿被压倒后的碳纳米管 42 的方向上施加电压，若电压较小，则由于基体材料 44 的存在而不导通；若电压足够大，碳纳米管 42 之间的基体材料 44 被电子击穿，从而使碳纳米管复合材料薄膜沿平行基体材料 44 的表面导通。因此形成一个由电压控制其导通状态的智能开关 40。

另外，本领域技术人员还可在本发明精神内做其它变化。当然，这些依据本发明精神所做的变化，都应包含在本发明所要求保护的范围之内。

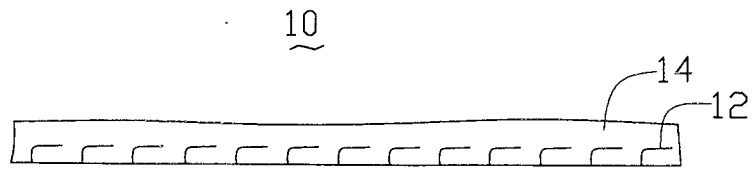


图 1

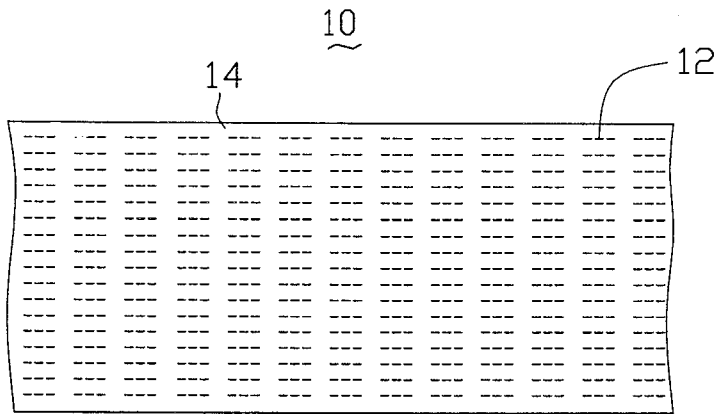


图 2

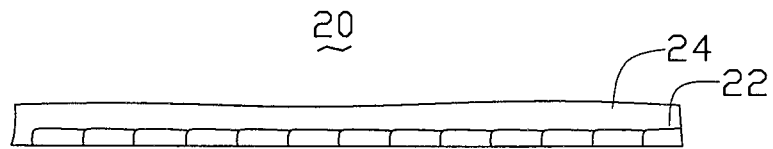


图 3

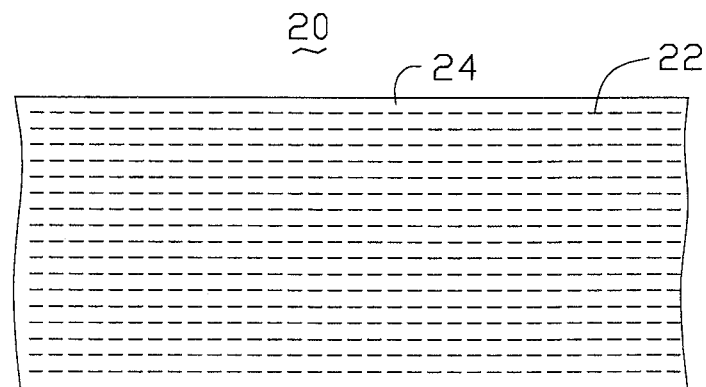


图 4

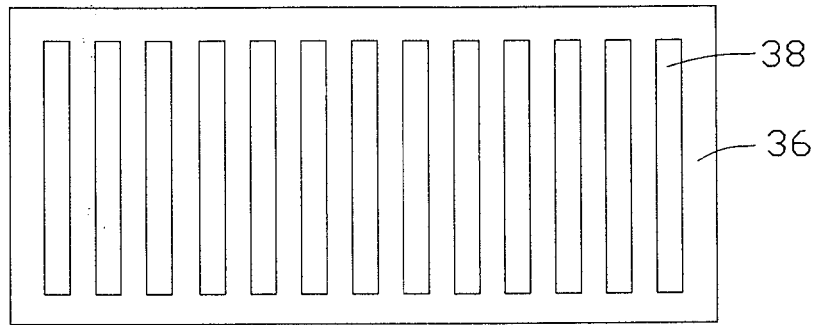


图 5

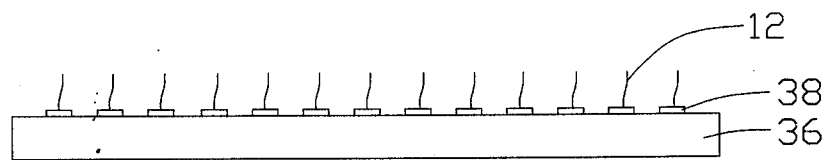


图 6

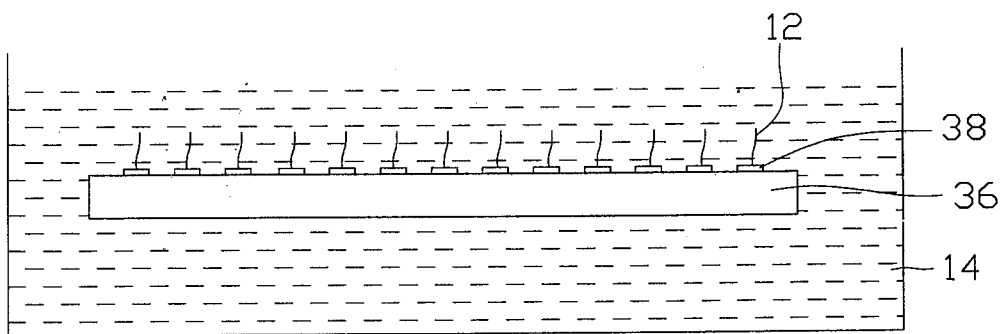


图 7

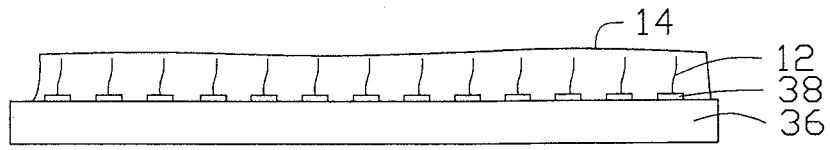


图 8

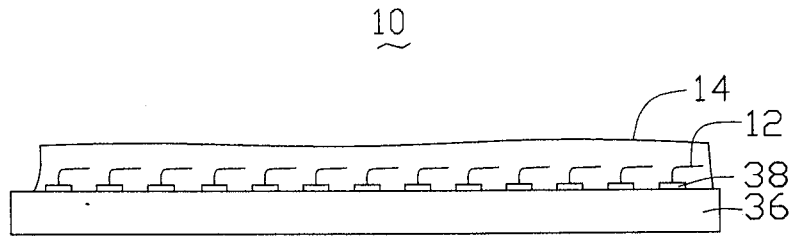


图 9

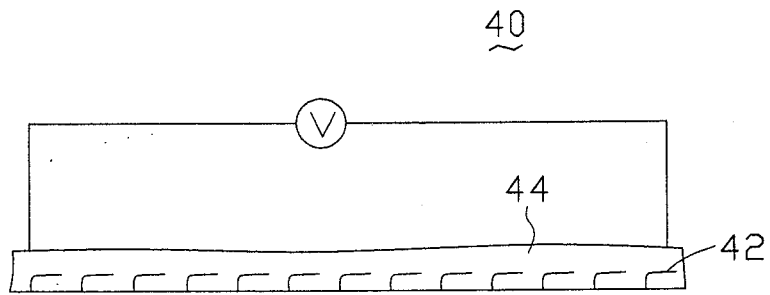


图 10