(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 1 800 764 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
11.06.2014 Patentblatt 2014/24

(51) Int Cl.:
B05D 1/06 *(2006.01)* ***B05B 5/08*** *(2006.01)*

(21) Anmeldenummer: **06125967.7**

(22) Anmeldetag: **12.12.2006**

(54) **Verfahren zur Beschichtung von Graphitfolie**

Process for coating graphite foils

Procédé de revêtement des feuilles de graphite

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorität: **20.12.2005 EP 05027845**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.06.2007 Patentblatt 2007/26

(73) Patentinhaber: **SGL Carbon SE**
65201 Wiesbaden (DE)

(72) Erfinder:
- **Fischer, Ludger**
  53343, Wachtberg-Berkum (DE)
- **Christ, Martin**
  86159, Augsburg (DE)
- **Langer, Werner**
  86450, Hegnenbach (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
US-A- 3 903 328

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 1 800 764 B1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten von flächigen Gebilden aus Graphitfolie mit einer eine Flachseite und die Kanten bedeckenden Schutz- bzw. Isolierschicht.

[0002] Mit Schutz- bzw. Isolierschichten aus einem Thermoplast beschichtete Artikel aus Graphitfolie und Verfahren zum Aufbringen derartiger Schutzschichten sind aus der Patentanmeldung US 2002/0163076A1 bekannt. Dort wird detailliert die Beschichtung der Graphitfolie durch Auflaminieren, Aufwalzen oder Aufkleben von Kunststofffolien beschrieben. Als mögliche Verfahrensalternative wird die Sprühbeschichtung (spray coating) erwähnt, ohne dass zu diesen Verfahren irgendwelche Details offenbart werden.

Kritisch für alle vorgeschlagenen Verfahren ist, dass eine geringe Dicke (maximal 0,025 mm) der aufzutragenden Schicht gewünscht ist, wobei diese Schicht über die gesamte zu beschichtende Oberfläche gleichmäßig dünn sein soll, und dass neben mindestens einer Flachseite des Artikels aus Graphitfolie auch die Kantenflächen, welche aufgrund der Dicke der Graphitfolie Höhen von 0,25 bis 1,5 mm aufweisen, mitbeschichtet werden sollen.

Häufig wird nur auf einer der Flachseiten des Artikels aus Graphitfolie eine Beschichtung benötigt. Für diese Variante wird im folgenden die zu beschichtende Flachseite als Vorderseite bezeichnet, und im Gegensatz dazu die andere, unbeschichtete Flachseite als Rückseite.

[0003] Eine Beschichtung im Sprühverfahren kann beispielsweise mit einem als Pulver oder als Schmelze vorliegenden Material erfolgen. Sprüht man die Kantenflächen direkt an, so ergibt sich durch den dabei unvermeidbaren Overspray (überschüssigen Materialauftrag) auf die Vorderseite des Werkstücks neben einem erhöhten Materialverbrauch auch eine unerwünschte Erhöhung der Dicke der Sprühschicht an der Vorderseite des Werkstücks.

Soll der die Kantenbeschichtung einschließende Sprühprozess automatisiert werden, so müsste der Sprühapparat zusätzlich zu den Bewegungsachsen in x- und in y-Richtung, d.h. parallel zur Vorderseite des zu beschichtenden Werkstücks, für die Beschichtung der Kanten eine zusätzliche Bewegungsachse in z-Richtung parallel zur Höhenausdehnung (Dicke) des zu beschichtenden Werkstücks aufweisen.

[0004] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Sprühverfahren zur Beschichtung flächiger Gebilde aus Graphitfolie mit einer eine Flachseite und die Kantenflächen bedeckenden Schutz-, Isolier- oder sonstigen Funktionsschicht bereit zu stellen, welches die vorgenannten Nachteile des Standes der Technik überwindet.

[0005] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst, indem das Beschichtungsmaterial durch elektrostatisches Pulversprühen gefolgt von einem Sinterzyklus bzw. einem Aufschmelz-zyklus auf die zu beschichtende Flachseite (Vorderseite) des flächigen Gebildes aus Graphitfolie aufgetragen wird, wobei während des Sprühens das flächige Gebilde aus Graphitfolie auf einer begrenzten Fläche nahezu in der Mitte seiner der Sprührichtung abgewandten Rückseite elektrisch kontaktiert wird. Begrenzte Fläche bedeutet hier mindestens 5 mm von den Rändern entfernt.

Aufgrund der Schichtebenenstruktur des Graphits ist die elektrische Leitfähigkeit in der Folienebene signifikant höher als senkrecht zur Folienebene. Durch diese Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit der Graphitfolie bildet sich ein Feldlinienverlauf aus, der geeignet ist, eine Mitbeschichtung der Kantenflächen zu bewirken. Daher sind bei der erfindungsgemäßen Verfahrensweise nur zwei Bewegungsachsen (in x- und in y-Richtung) für die Sprühvorrichtung erforderlich.

[0006] Die Technik der elektrostatischen Pulverbeschichtung als solche ist in der Fachwelt bekannt.

Sie beruht auf der Tatsache, dass sich Körper mit entgegengesetzter elektrischer Ladung anziehen. Zwischen dem Sprühkopf und dem geerdeten Werkstück bildet sich ein elektrisches Feld. Die Pulverpartikel folgen dessen Feldlinien und bleiben aufgrund der Restladung auf dem Werkstück haften. So setzt sich das Pulver an der Oberfläche des Werkstücks ab und dringt selbst in kleinste mikrofeine Unebenheiten der Oberfläche ein.

In diesem Zustand muss das beschichtete Werkstück für kurze Zeit bei 160 bis 280 °C ca. 15 bis 30 Minuten lang "eingebacken" werden. Temperatur und Dauer dieses sogenannten Backprozesses hängen von der Zusammensetzung der gewählten Beschichtung ab. Während dieses Prozesses kommt es zu einem Zusammensintern aufgesprühten Partikel bzw. zu einem Zusammenschmelzen der aufgesprühten Partikel zu einer hochviskosen Schmelze, so dass eine zusammenhängende, gleichmäßige, in sich geschlossene Oberflächenbeschichtung entsteht.

Danach wird das beschichtete Werkstück erkalten gelassen.

[0007] Der gesamte vorstehend beschriebene Prozess umfassend die Erwärmung auf die Schmelz- bzw. Sintertemperatur, die Haltezeit bei dieser Temperatur und die anschließende Abkühlung unter Verfestigung der Beschichtung wird hier als Sinter- bzw. Aufschmelzzyklus bezeichnet. Üblicherweise dienen so erzeugte Schichten, beispielsweise auf Werkstücken aus Metall, zum Korrosionsschutz oder als Dekorschicht. Die typischen Schichtdicken liegen im Bereich von 0,1 bis 0,2 mm, um die erwähnten Effekte zu erzielen.

[0008] Grundsätzlich sind bei der elektrostatischen Pulversprühtechik die gleichen Probleme (Overspray, Notwendigkeit einer weiteren Bewegungsachse für die Kantenbeschichtung etc.) wie bei herkömmlichen Sprühtechniken zu erwarten. Diese Probleme lassen sich jedoch bei der Beschichtung flächiger Gebilde aus Graphitfolie durch die erfindungsgemäße Positionierung und Dimensionierung des elektrischen Kontakts vermeiden.

[0009] Die zu beschichtenden flächigen Gebilde aus

Graphitfolie können beispielsweise quadratisch oder rechteckig sein, jedoch sind selbstverständlich auch andere geometrische Formen möglich, je nach Einsatzzweck.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird beispielsweise benutzt, um flächige Gebilde aus Graphitfolie, die als Wärmeableiter (sog. heat spreader oder thermal interface) in elektronischen Geräten eingesetzt werden, mit einer Schutzschicht zu versehen, welche das Herausbrechen, Abblättern oder Abplatzen von Graphitpartikeln von der Oberfläche bzw. den Kanten der Graphitfolie verhindert ("antiflaking"-Beschichtung) oder/und als elektrische Isolierschicht wirkt.

Für diese Zwecke geeignete Beschichtungsmaterialien sind beispielsweise Thermoplaste wie Polyethylen, Polypropylen und Polyester. Besonders bevorzugt ist als Beschichtungsmaterial ein polymeres Bindemittel, welches thermisch leitfähige Partikel enthält. Die thermisch leitfähigen Partikel sind vorzugsweise nicht elektrisch leitfähig. Das enthält beispielsweise als Partikel Bornitrid in einer Menge von 1 bis 15 Gew.-%, wobei insbesondere hexagonales Bornitrid in einer Menge von 5 bis 10 Gew.-% im polymeren Bindemittel enthalten ist.

[0010] Bevorzugt beträgt die Schichtdicke nur 5 bis 10 μm, um den Wärmedurchgang so wenig wie möglich zu beeinträchtigen. Durch geeignete Auswahl der Düsen des Sprühkopfes und der Bewegungsgeschwindigkeit der Sprühkopfes lassen sich diese für das elektrostatische Sprühverfahren untypisch niedrigen Schichtdicken erzielen.

[0011] Während des Aufschmelz- bzw. Sinterzyklusses erfolgt eine Aufheizung auf eine Temperatur zwischen 160 und 280 °C. Diese Temperatur wird ca. 15 bis 30 Minuten lang gehalten.

[0012] Die Erfindung wird im folgenden anhand von Figuren und Ausführungsbeispielen näher beschrieben.

[0013] Die Figuren zeigen:

Figur 1: Feldlinienverlauf bei flächiger Kontaktierung an der Rückseite des zu beschichtenden flächigen Gebildes aus Graphitfolie (Vergleichsbeispiel 1)

Figur 1A: Feldlinienverlauf an der Kante des zu beschichtenden flächigen Gebildes aus Graphitfolie (Ausschnitt IA aus Figur 1)

Figur 2: Feldlinienverlauf bei punktförmiger Kontaktierung ungefähr in der Mitte der Rückseite eines flächigen Werkstücks aus Metall (Vergleichsbeispiel 2)

Figur 2A: Feldlinienverlauf an der Kante des zu beschichtenden flächigen Werkstücks aus Metall (Ausschnitt IIA aus Figur 2)

Figur 3: Feldlinienverlauf bei erfindungsgemäßer punktförmiger Kontaktierung ungefähr in der Mitte der Rückseite des zu beschichtenden flächigen Gebildes aus Graphitfolie (Beispiel 3)

Figur 3A Feldlinienverlauf an der Kante des zu beschichtenden flächigen Gebildes aus Graphitfolie (Ausschnitt IIIA aus Figur 3)

Ausführungsbeispiele:

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

[0014] Wie bei der bekannten elektrostatischen Pulverbeschichtungstechnik üblich, wird das zu beschichtende flächige Gebilde aus Graphitfolie 1 auf eine leitend verbundene Unterlage 2 gelegt, oder die Gegenelektrode wird mit einer Krokodilklemme am Rand des flächigen Gebildes 1 aus Graphitfolie angeschlossen.

Als Folge der elektrischen Anisotropie der Graphitfolie bildet sich zwischen Graphitfolie 1 und Sprühkopf 3 ein Feldlinienverlauf 5 gemäß Figur 1. Die Pulverabscheidung erfolgt daher ausschließlich auf der Vorderseite 1a der Graphitfolie, die Kanten 1b werden nicht mitbeschichtet.

Eine Mitbeschichtung der leitende Unterlage 2kann beispielsweise durch eine nichtleitende Abdeckung (in Figur 1 der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt) vermieden werden.

[0015] Die Schichtdicke der aufgebrachten Beschichtung 6 betrug etwa 10 μm.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

[0016] Ein flächiges Werkstück 1' aus Metall wird in der Mitte der nicht zu beschichtenden Rückseite 1c punktförmig kontaktiert (Kontakt 4). Die Unterlage 2 ist nicht leitfähig.

Da in Metallen die elektrische Leitfähigkeit isotrop (unabhängig von der Richtung) ist, resultiert zwischen Werkstück 1 ' und Sprühkopf 3 der Feldlinienverlauf 5 gemäß Figur 2. Daher werden bei senkrechtem Ansprühen eines elektrisch isotropen Werkstücks 1 die Kanten 1b nicht mitbeschichtet.

Die Schichtdicke der aufgebrachten Beschichtung 6 betrug etwa 10 μm.

Beispiel 3

[0017] Erfindungsgemäß wird das flächige Gebilde aus Graphitfolie 1 in der Mitte der nicht zu beschichtenden Rückseite 1c punktförmig kontaktiert (Kontakt 4), so dass als Folge der elektrischen Anisotropie der Graphitfolie ein Feldlinienverlauf 5 gemäß Figur 3 entsteht. Bei senkrechtem Ansprühen der Vorderseite 1a erfolgt nun erfindungsgemäß eine Mitbeschichtung der Kantenflächen 1b.

Die Unterlage 2 ist nicht leitfähig.

Die Schichtdicke der aufgebrachten Beschichtung 6 betrug etwa 10 μm.

Beispiel 4

[0018] Durch Einsatz eines etwa 7 Gew.-% hexagona-

les Bornitrid enthaltendes, polymeren Bindemittels für die Beschichtung wird eine elektrisch Isolation der beschichteten Hauptseite und der Kanten erzielt, die das Herausbrechen, Abblättern oder Abplatzen von Graphitpartikeln von der Oberfläche bzw. den Kanten der Graphitfolie verhindert ("antiflaking"-Beschichtung). Die Wärmeleitfähigkeit des Systems wird nicht nennenswert verschlechtert. Gegenüber einer unbeschichteten Graphitfolie mit einer Wärmeleitfähigkeit senkrecht zur Oberfläche von 4,9 W/(m K) zeigt eine erfindungsgemäß mit einer Schichtdicke von etwa 10 μm beschichtete Vergleichsprobe eine Wärmeleitfähigkeit senkrecht zur Oberfläche von 4,6 W/(m K).

Patentansprüche

1. Verfahren zum Aufbringen einer Beschichtung auf eine Flachseite, insbesondere die Vorderseite und die Kantenflächen eines flächigen Gebildes aus Graphitfolie,
umfassend die Schritte

   • Auftragen des Beschichtungsmaterials durch elektrostatisches Pulversprühen
   • Sinterzyklus beziehungsweise Aufschmelzzyklus des aufgesprühten Pulvers

   dadurch gekennzeichnet, dass
   während des Sprühens das zu beschichtende flächige Gebilde aus Graphitfolie auf einer begrenzten Fläche mit mindestens 5 mm Abstand von den Rändern nahezu in der Mitte seiner der Sprührichtung abgewandten Rückseite elektrisch kontaktiert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schichtdicke der aufgetragenen Beschichtung höchstens 10 μm beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Beschichtungsmaterial ein Thermoplast ist.

4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Beschichtungsmaterial Polyethylen, Polypropylen und Polyester ist.

5. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Beschichtungsmaterial ein polymeres Bindemittel ist, welches thermisch leitfähige Partikel enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die thermisch leitfähigen Partikel elektrisch nicht leitfähig sind.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das polymere Bindemittel als Partikel Bornitrid in einer Menge von 1 bis 15 Gew.-% enthält.

8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das polymere Bindemittel als Partikel hexagonales Bornitrid in einer Menge von 5 bis 10 Gew.-% enthält.

9. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** während des Sinter- bzw. Aufschmelzzyklusses eine Aufheizung auf eine Temperatur zwischen 160 und 280 °C erfolgt und diese Temperatur ca. 15 bis 30 Minuten lang gehalten wird.

10. Verwendung der mit dem Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 5 beschichteten flächigen Gebilde aus Graphitfolie zur Wärmeableitung in elektronischen Geräten.

Claims

1. A method for applying a coating to a flat side, in particular the front side, and the edge surfaces of a flat structure consisting of graphite foil, comprising the following steps

   • applying the coating material by electrostatic powder spraying,
   • sintering cycle or melting cycle of the sprayed powder

   characterised in that
   the flat structure consisting of graphite foil to be coated, during the spraying process, is electrically contacted practically in the centre of its rear side facing away from the spraying direction over a limited area at least 5 mm from the edges.

2. The method according to claim 1, **characterised in that** the layer thickness of the applied coating is at most 10 μm.

3. The method according to claim 1, **characterised in that** the coating material is a thermoplastic.

4. The method according to claim 3, **characterised in that** the coating material is polyethylene, polypropylene and polyester.

5. The method according to claim 3, **characterised in that** the coating material is a polymeric binder which contains thermally conductive particles.

6. The method according to claim 5, **characterised in that** the thermally conductive particles are not electrically conductive.

7. The method according to claim 5 or 6, **characterised in that** the polymeric binder, as particles, contains boron nitride in an amount from 1 to 15 % by weight.

8. The method according to claim 7, **characterised in that** the polymeric binder, as particles, contains hexagonal boron nitride in an amount from 5 to 10 % by weight.

9. The method according to claim 1, **characterised in that** heating to a temperature between 160 and 280 °C is performed during the sintering or melting cycle, and this temperature is maintained for approximately 15 to 30 minutes.

10. Use of the flat structure consisting of graphite foil coated by the method according to claim 1 to 5 for heat dissipation in electronic devices.

Revendications

1. Procédé pour l'application d'un revêtement sur une face plate, notamment sur la face avant et sur les surfaces d'arêtes d'une structure plane en film graphite,
comprenant les étapes

   • application de la matière de revêtement par poudrage électrostatique
   • cycle de frittage, respectivement cycle de fusion de la poudre vaporisée,

   caractérisé en ce que
   pendant le poudrage, on met en contact électrique la structure plane à revêtir en film graphite sur une surface limitée, à une distance d'au moins 5 mm des bords, pratiquement au milieu de sa face arrière opposée au sens de vaporisation.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'épaisseur de couche du revêtement appliqué est au maximum de 10 μm.

3. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le matière de revêtement est une matière thermoplastique.

4. Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** la matière de revêtement est du polyéthyléne, du polypropylène et du polyester.

5. Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** la matière de revêtement est un agent de liaison polymère qui contient des particules conductrices thermique.

6. Procédé selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** les particules conductrices thermique ne sont pas conductrices électrique.

7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, **caractérisé en ce que** l'agent de liaison polymère contient en tant que particules du nitrure de bore dans une quantité de 1 à 15 % en poids.

8. Procédé selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** l'agent de liaison polymère contient en tant que particules du nitrure de bore hexagonal dans une quantité de 5 à 10 % en poids.

9. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** pendant le cycle de frittage ou de fusion, il s'effectue un échauffement à une température comprise entre 160 et 280°C et **en ce que** cette température est maintenue pendant env. de 15 à 30 minutes.

10. Utilisation des structures planes en film graphite revêtues selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 pour la dissipation de chaleur dans des appareils électroniques.

Fig. 1

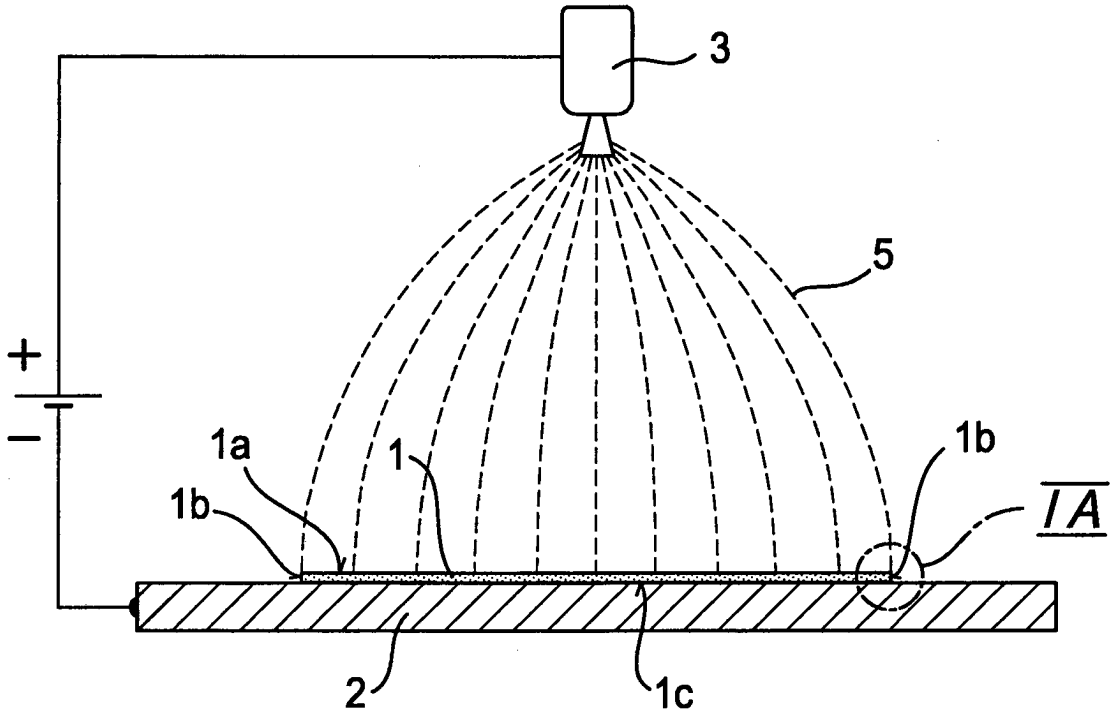


Fig. 1A

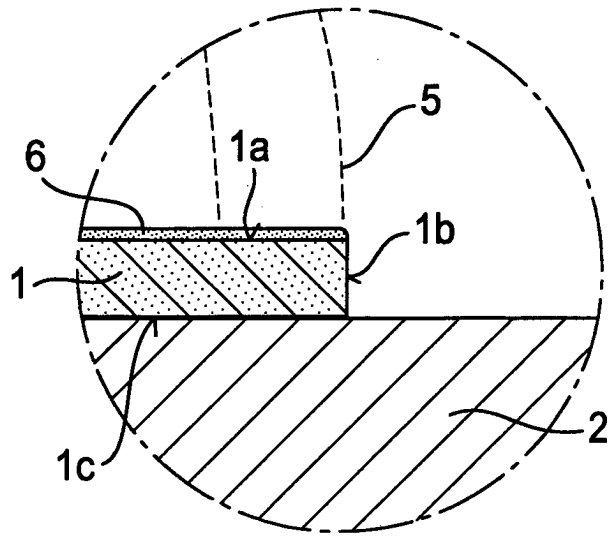


Fig. 2

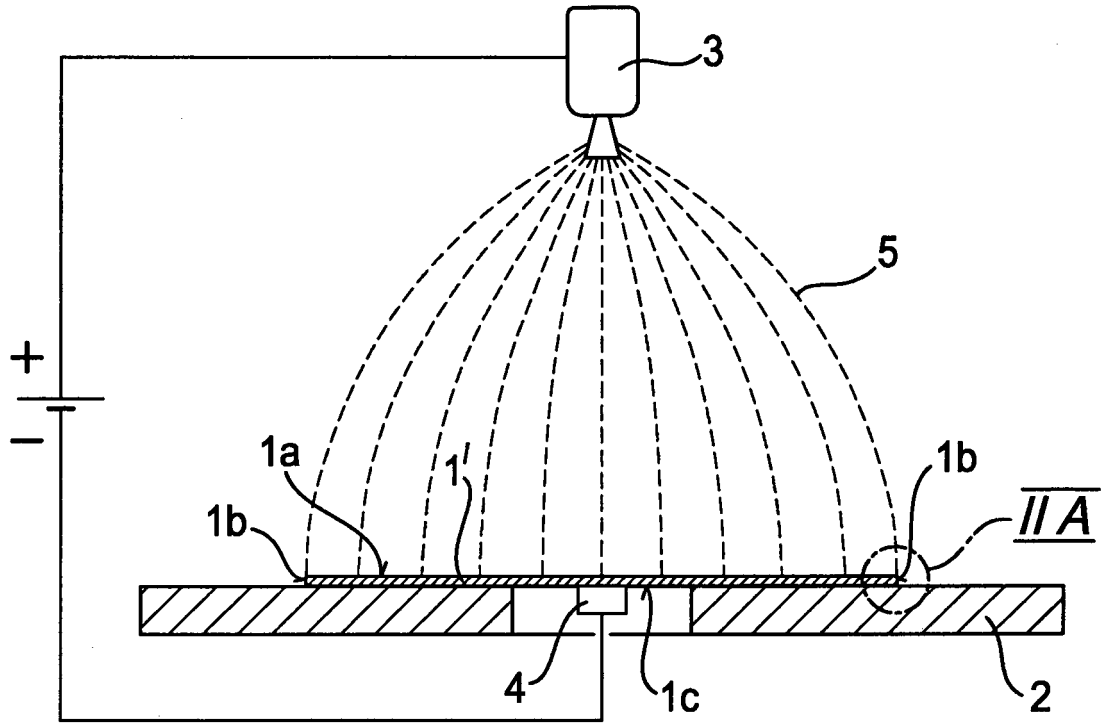


Fig. 2 A

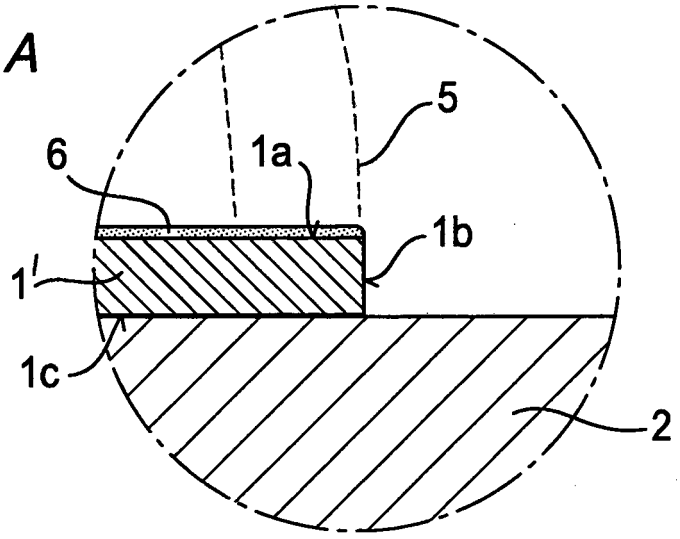


Fig. 3

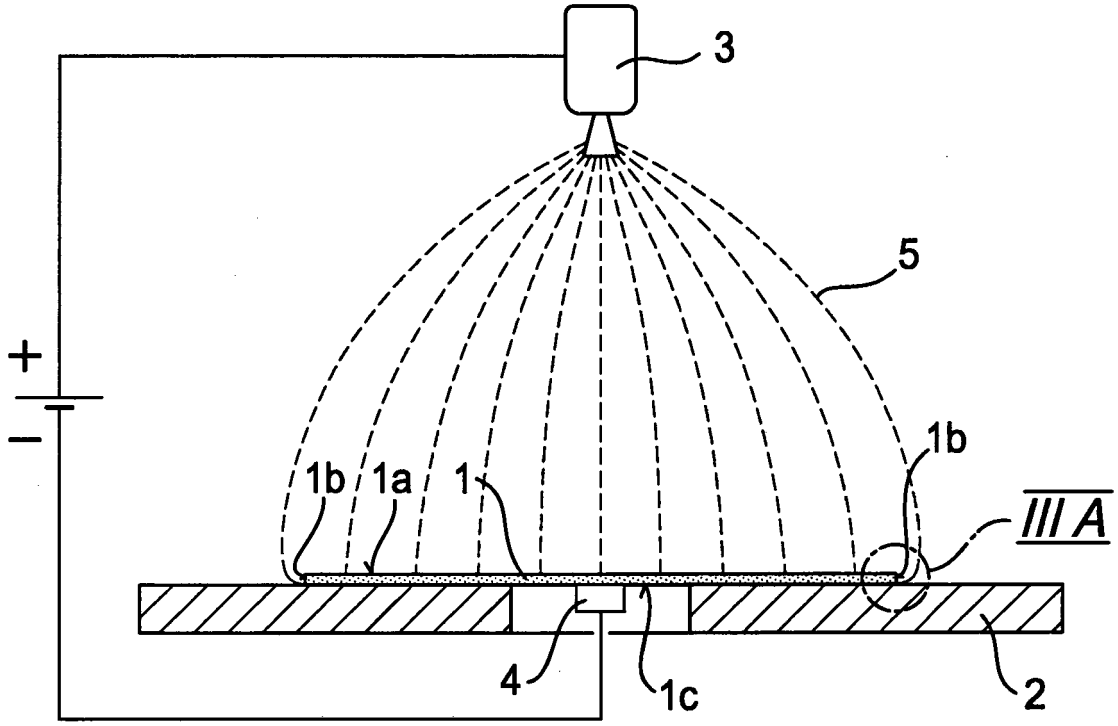
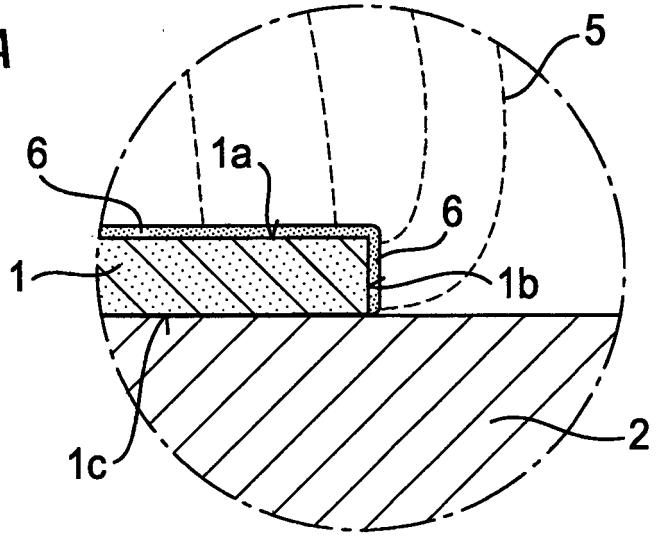


Fig. 3A



IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 20020163076 A1 **[0002]**