



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105624608 A
(43) 申请公布日 2016. 06. 01

(21) 申请号 201511019061. 3

(22) 申请日 2015. 12. 29

(71) 申请人 上海交通大学

地址 200240 上海市闵行区东川路 800 号

(72) 发明人 欧阳求保 黄宇 郭兴伍 郭嘉成

欧阳杰武 张荻

(74) 专利代理机构 上海汉声知识产权代理有限公司 31236

代理人 徐红银 郭国中

(51) Int. Cl.

C23C 14/02(2006. 01)

C23C 14/18(2006. 01)

C23C 14/35(2006. 01)

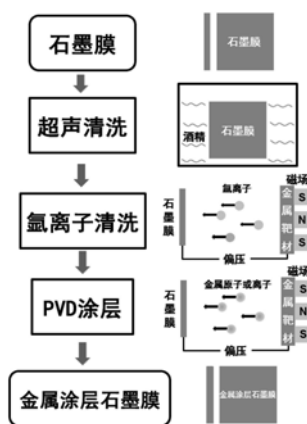
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种高导热石墨膜表面金属涂层的制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种高导热石墨膜表面金属涂层的制备方法,所述方法首先将石墨膜用酒精超声清洗干净,然后将石墨膜置于 PVD 设备中,利用氩离子轰击清洗石墨膜表面,最后通过调控磁场电流、偏压、氩气流量、镀膜温度以及镀膜时间对石墨膜进行金属涂覆处理。本发明所述方法具有涂覆完全且均匀、高效、涂层厚度可控以及结合良好等特点;所制备的高导热金属涂层石墨膜可直接用于热管理领域,也可以用于制备热管理用复合材料。



1. 一种高导热石墨膜表面金属涂层的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括如下步骤:

第一步,石墨膜前处理:将石墨膜用酒精超声清洗干净以去除石墨膜表面的物理吸附物,然后将酒精清洗后的石墨膜置于PVD设备中,将PVD设备腔体抽真空至 6×10^{-3} Pa以下,调节氩气流量、偏压对石墨膜进行氩离子轰击清洗以去除石墨膜表面的化学吸附物;

第二步,石墨膜涂层处理:调控PVD设备控制PVD镀膜条件,包括磁场电流、偏压、氩气流量、镀膜温度以及镀膜时间,对石墨膜进行金属涂覆处理。

2. 根据权利要求1所述的一种高导热石墨膜表面金属涂层的制备方法,其特征在于,第一步中,所述的石墨膜为人工合成石墨膜,石墨膜的厚度为17-150 μ m、面内热导率为350-1900W/mK。

3. 根据权利要求1所述的一种高导热石墨膜表面金属涂层的制备方法,其特征在于,第一步中,所述的酒精超声清洗的时间在5-30min之间。

4. 根据权利要求1所述的一种高导热石墨膜表面金属涂层的制备方法,其特征在于,第一步中,所述的氩气流量在200-350sccm之间。

5. 根据权利要求4所述的一种高导热石墨膜表面金属涂层的制备方法,其特征在于,第一步中,所述的偏压在900-1000V之间。

6. 根据权利要求1-5任一项所述的一种高导热石墨膜表面金属涂层的制备方法,其特征在于,第一步中,所述的氩离子轰击清洗,时间为10-25min。

7. 根据权利要求1所述的一种高导热石墨膜表面金属涂层的制备方法,其特征在于,第二步中,所述PVD镀膜,磁场电流在2-25A之间。

8. 根据权利要求1所述的一种高导热石墨膜表面金属涂层的制备方法,其特征在于,第二步中,所述PVD镀膜,偏压在0-500V之间。

9. 根据权利要求1所述的一种高导热石墨膜表面金属涂层的制备方法,其特征在于,第二步中,所述PVD镀膜,氩气体积流量在20-300sccm之间。

10. 根据权利要求1所述的一种高导热石墨膜表面金属涂层的制备方法,其特征在于,第二步中,所述的PVD镀膜,镀膜温度在室温到200 $^{\circ}$ C之间。

11. 根据权利要求1所述的一种高导热石墨膜表面金属涂层的制备方法,其特征在于,第二步中,所述的PVD镀膜,镀膜时间在30s到5h之间。

12. 根据权利要求7-11任一项所述的一种高导热石墨膜表面金属涂层的制备方法,其特征在于,第二步中,所述的金属涂覆,涂覆的金属涂层厚度在10nm到5 μ m之间调控。

一种高导热石墨膜表面金属涂层的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及金属涂层以及热管理领域,特别涉及一种高导热石墨膜表面金属涂层的制备方法。

背景技术

[0002] 随着电子工业技术的不断发展,电子元器件的设计与生产不断向小型化、集成化、轻量化、高效化的方向发展,导致其工作过程热密度不断增大,这就对所使用的热管理材料的导热性提出了更高的要求。

[0003] 高导热石墨膜是一种重要的热管理材料,其面内热导率高达1200-1900W/mK,目前该种材料已经实现商业化并成功应用于手机和电脑的散热。但是,一方面该种石墨膜强度较低,在使用过程中易出现损坏而影响性能,另一方面,该种石墨膜厚度有所限制(200 μ m以下),这些都限制了该种石墨膜的应用范围。为解决这一问题,一方面可以在石墨膜上涂覆高导热金属材料(如铝和铜)来提高其强度,另一方面也可以将该种高导热石墨膜与金属材料复合成高导热金属基复合材料来拓宽其应用范围。在该种金属基复合材料制备过程中,金属和石墨膜之间润湿性差且容易出现有害的界面反应,从而降低材料的性能。一种有效的解决方法是先对石墨膜进行金属涂层处理,然后再与金属材料进行复合,这样能降低复合温度,提高润湿和优化界面结合,进而提高复合材料的性能。综上所述,石墨膜表面金属涂层的制备在热管理材料中显得尤为重要,它能有效拓宽高导热石墨膜的应用范围。

[0004] 对现有技术文献检索发现,少有专利或者论文有关于高导热石墨膜表面金属涂层的报道。申请号为201410114471.5的专利“一种高导热石墨膜-铜复合材料的制备方法”制备出人工石墨膜并在其上利用化学镀和电镀镀上一层10 μ m的铜,其涂层工艺复杂且厚度未进行调控。不仅如此,使用化学镀和电镀制备的金属涂层与石墨膜之间的结合力较差。其主要原因可能是石墨膜强度低且脆,难以磨抛,化学镀或电镀镀膜前处理难以有效将石墨膜上物理和化学吸附物清洗干净或者难以有效表面粗化和活化,进而导致金属涂层与石墨膜之间结合较差。因此,急需一种克服上述问题、在石墨膜上涂覆与之结合良好的金属涂层的方法。

发明内容

[0005] 针对现有技术中的缺陷,本发明的目的是提供一种石墨膜表面制备金属涂层的物理气相沉积(PVD)制备方法,制备得到的涂层完整且均匀,其厚度可在之间调控,涂层与石墨膜结合良好,可以高效的制备可用于热管理领域的金属涂层石墨膜材料。

[0006] 本发明是通过以下技术方案实现的:

[0007] 本发明提供一种高导热石墨膜表面金属涂层的制备方法,所述制备方法包括如下步骤:

[0008] 第一步,石墨膜前处理:将石墨膜用酒精超声清洗干净以去除石墨膜表面的物理吸附物,然后将酒精清洗后的石墨膜置于PVD设备中,将PVD设备腔体抽真空至 6×10^{-3} Pa以

下,调节氩气流量、偏压对石墨膜进行氩离子轰击清洗以去除石墨膜表面的化学吸附物;

[0009] 第二步,石墨膜涂层处理:调控PVD设备控制PVD镀膜条件,包括磁场电流、偏压、氩气流量、镀膜温度以及镀膜时间,对石墨膜进行金属涂覆处理。

[0010] 优选地,第一步中,所述的石墨膜为人工合成石墨膜,石墨膜的厚度为17-150 μm 、面内热导率为350-1900W/mK。

[0011] 优选地,第一步中,所述的酒精超声清洗的时间在5-30min之间,进一步的,为10-20min。

[0012] 优选地,第一步中,所述的氩气流量在200-350sccm之间,进一步的,为250-300sccm。

[0013] 优选地,第一步中,所述的偏压在900-1000V之间。

[0014] 优选地,第一步中,所述的氩离子轰击清洗,时间为10-25min。

[0015] 优选地,第二步中,所述的PVD镀膜,磁场电流在2-25A之间,进一步的,为2-15A,更进一步的,为5-15A。

[0016] 优选地,第二步中,所述的PVD镀膜,偏压在0-500V之间,进一步的,为10-200V,更进一步的,为50-200V。

[0017] 优选地,第二步中,所述的PVD镀膜,氩气流量在20-300sccm之间,进一步的,为50-300sccm。

[0018] 优选地,第二步中,所述的PVD镀膜,镀膜温度在室温到200 $^{\circ}\text{C}$ 之间。

[0019] 优选地,第二步中,所述的PVD镀膜,镀膜时间在30s到5h之间,进一步的,在5min到1h。

[0020] 优选地,第二步中,所述的金属涂覆,涂覆的金属涂层厚度在10nm到5 μm 之间调控。

[0021] 在本发明的方法中,通过采用石墨膜前处理,其中,酒精超声清洗可以去除石墨膜表面的物理吸附物,从而保证涂层的连续性和完整性;氩离子轰击清洗可以去除石墨膜表面的化学吸附物,从而促进成膜,提高金属涂层与石墨膜之间的结合力;并进一步利用PVD涂层方法在石墨膜上涂覆金属材料,制备出了完整、均匀、厚度可控且与石墨结合良好的金属涂层。

[0022] 与现有技术相比,本发明有如下有益效果:

[0023] (1)工艺简单高效,涂层完整且厚度均匀,厚度能够很方便的进行调节;

[0024] (2)一方面,石墨膜涂层前处理经历两步清洗,能有效去除将石墨膜表面的物理吸附物和化学吸附物,另一方面,镀膜过程中,金属原子或者离子以较高的动能冲击到石墨膜表面,这些都使得石墨膜与金属间结合良好;

[0025] (3)由于涂层制备过程中温度低,不会在石墨膜与金属(如Al)之间形成有害的反应产物。

附图说明

[0026] 通过阅读参照以下附图对非限制性实施例所作的详细描述,本发明的其它特征、目的和优点将会变得更明显:

[0027] 图1为本发明一实施例的制备方法流程示意图;

[0028] 图2为本发明一实施例1制备的金属涂层石墨膜的宏观和微观形貌图,其中(a)是

涂层后的石墨膜的宏观形貌图,(b)是金属涂层区域与未涂层区域的微观形貌对比图,(c)是金属涂层的高倍微观形貌图;

[0029] 图3为本发明实施例1和实施例2制备的金属涂层石墨膜XRD物相分析图。

具体实施方式

[0030] 下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。以下实施例将有助于本领域的技术人员进一步理解本发明,但不以任何形式限制本发明。应当指出的是,对本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进。这些都属于本发明的保护范围。

[0031] 如图1所示,一种高导热石墨膜表面金属涂层的物理气相沉积(PVD)制备方法流程图,所述方法首先将石墨膜用酒精超声清洗干净以去除石墨膜表面的物理吸附物,然后将其置于PVD设备中,将腔体抽真空至 6×10^{-3} Pa以下,通过调节氩气流量、偏压和时间对石墨膜进行氩离子轰击清洗以去除石墨膜表面的化学吸附物;最后通过调控磁场电流、偏压、氩气流量、镀膜温度以及镀膜时间等对石墨膜进行金属涂覆处理。

[0032] 所述的石墨膜为人工合成高导热石墨膜,石墨膜的厚度为17-150 μ m、面内热导率为350-1900W/mK。金属靶材主要有铝靶、铜靶,并遵照图1所示工艺流程图实施。金属涂层涂覆情况由扫描电镜(SEM)表征,涂层后物相由X射线衍射分析(XRD)确定,金属涂层与石墨膜结合情况使用相应的SEM照片以及是否为粉状而未成膜或易刮除判断。

[0033] 本发明适用于所有石墨材料,金属涂覆材料可以是铝和铜,也可以推广到其它金属材料 and 合金如铝合金、铜合金、钛、钨和钼等或者非金属材料如碳化钛、碳化钨和氮化钨等。

[0034] 实施例1

[0035] 将厚度为29.5 μ m的石墨膜用酒精超声清洗30min待用。将上述清洗干净的石墨膜置于装有铜靶的PVD设备中,将腔体抽真空至 6×10^{-3} Pa以下,将腔体温度控制在室温,打开充气阀,调节氩气流量至200sccm,调节偏压至900V,氩离子轰击清洗15min后关闭气流和偏压。

[0036] 调节磁场电流至10A,调节偏压为100V,将氩气体积流量调整到100sccm,开始镀膜。控制镀膜温度在室温,镀膜时间持续5min,然后关掉偏压和磁场电流,待腔体冷却,取出样品。

[0037] 铜能够均匀涂覆在石墨膜上,结合良好,铜涂层的厚度约120nm。

[0038] 实施例2

[0039] 将厚度为29.5 μ m的石墨膜用酒精超声清洗20min待用。将上述清洗干净的石墨膜置于装有铜靶的PVD设备中,将腔体抽真空至 6×10^{-3} Pa以下,将腔体温度控制在室温,打开充气阀,调节氩气流量至350sccm,调节偏压至900V,氩离子轰击清洗10min后关闭气流和偏压。

[0040] 调节磁场电流至2A,调节偏压为500V,将氩气体积流量调整到20sccm,开始镀膜。控制镀膜温度在室温,镀膜时间持续30min,然后关掉偏压和磁场电流,待腔体冷却,取出样品。

[0041] 铜能够均匀涂覆在石墨膜上,结合良好,铜涂层的厚度约830nm。

[0042] 实施例3(对比实施例)

[0043] 将厚度为29.5 μm 的石墨膜用酒精超声清洗30min待用。将上述清洗干净的石墨膜置于装有铜靶的PVD涂层设备中,将腔体抽真空至 $6 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 以下,调节磁场电流至10A,调节偏压为100V,开启充气阀,将氩气体积流量调整到100sccm,开始镀膜。镀膜时间持续5min,然后关掉偏压和磁场电流,待腔体冷却,取出样品。

[0044] 铜能够均匀涂覆在石墨膜上,但部分区域铜为粉状,未成膜,易刮除。

[0045] 实施例4

[0046] 将厚度为17 μm 的石墨膜用酒精超声清洗5min待用。将上述清洗干净的石墨膜置于装有铜靶的PVD设备中,将腔体抽真空至 $6 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 以下,将腔体温度控制在200 $^{\circ}\text{C}$ 左右,打开充气阀,调节氩气流量至200sccm,调节偏压至900V,氩离子轰击清洗10min后关闭气流和偏压。

[0047] 调节磁场电流至20A,调节偏压为10V,将氩气体积流量调整到300sccm,开始镀膜。控制镀膜温度在200 $^{\circ}\text{C}$,镀膜时间持续30s,然后关掉偏压和磁场电流,待腔体冷却,取出样品。

[0048] 铜能够均匀涂覆在石墨膜上,结合良好,铜涂层的厚度约10nm。

[0049] 实施例5

[0050] 将厚度为150 μm 的石墨膜用酒精超声清洗20min待用。将上述清洗干净的石墨膜置于装有铝靶的PVD设备中,将腔体抽真空至 $6 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 以下,将腔体温度控制在室温,打开充气阀,调节氩气流量至250sccm,调节偏压至1000V,氩离子轰击清洗25min后关闭气流和偏压。

[0051] 调节磁场电流至25A,调节偏压为200V,将氩气体积流量调整到100sccm,开始镀膜。镀膜时间持续15min,然后关掉偏压和磁场电流,待腔体冷却,取出样品。

[0052] 铝能够均匀涂覆在石墨膜上,结合良好,铝涂层的厚度约230nm。

[0053] 实施例6

[0054] 将厚度为29.5 μm 的石墨膜用酒精超声清洗10min待用。将上述清洗干净的石墨膜置于装有铝靶的PVD设备中,将腔体抽真空至 $6 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 以下,将腔体温度控制在室温,打开充气阀,调节氩气流量至250sccm,调节偏压至1000V,氩离子轰击清洗15min后关闭气流和偏压。

[0055] 调节磁场电流至15A,调节偏压为50V,将氩气体积流量调整到100sccm,开始镀膜。镀膜时间持续1h,然后关掉偏压和磁场电流,待腔体冷却,取出样品。

[0056] 铝能够均匀涂覆在石墨膜上,结合良好,铝涂层的厚度约890nm。

[0057] 实施例7

[0058] 将厚度为29.5 μm 的石墨膜用酒精超声清洗20min待用。将上述清洗干净的石墨膜置于装有铝靶的PVD设备中,将腔体抽真空至 $6 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 以下,将腔体温度控制在室温,打开充气阀,调节氩气流量至250sccm,调节偏压至1000V,氩离子轰击清洗15min后关闭气流和偏压。

[0059] 调节磁场电流至15A,调节偏压为0V,将氩气体积流量调整到100sccm,开始镀膜。镀膜时间持续5h,然后关掉偏压和磁场电流,待腔体冷却,取出样品。

[0060] 铝能够均匀涂覆在石墨膜上,结合良好,铝涂层的厚度约5 μm 。

[0061] 如图2所示,为实施例1所制备的石墨膜表面金属涂层宏观形貌和微观形貌。从图中可以看出,涂层涂覆均匀完整,涂层主要以岛状形核机制生长,即金属原子或者离子在石墨膜表面首先形核并聚集成岛,然后连成连续薄膜,最后逐渐增厚。

[0062] 如图3所示,为实施例1和实施例2所制备的金属涂层石墨膜的X射线衍射物相分析图,金属涂层后的石墨膜中只含有铜和石墨两种物相,对于铝涂层石墨膜也是类似,均无有害界面反应相的存在,说明本发明使用的PVD方法涂层工艺过程中没有有害界面反应发生。

[0063] 综上所述,使用本实施例所述的PVD金属涂层制备方法可以在石墨膜上均匀完整地涂覆一层厚度可控的金属涂层,且无有害界面反应发生。

[0064] 以上为本发明的部分优选实施例,应当理解的是,本发明还有其他的实施方式,比如改变上述实施例中的材料配比以及参数取值等,这对本领域的技术人员来说是很容易实现的。

[0065] 以上对本发明的具体实施例进行了描述。需要理解的是,本发明并不局限于上述特定实施方式,本领域技术人员可以在权利要求的范围内做出各种变形或修改,这并不影响本发明的实质内容。

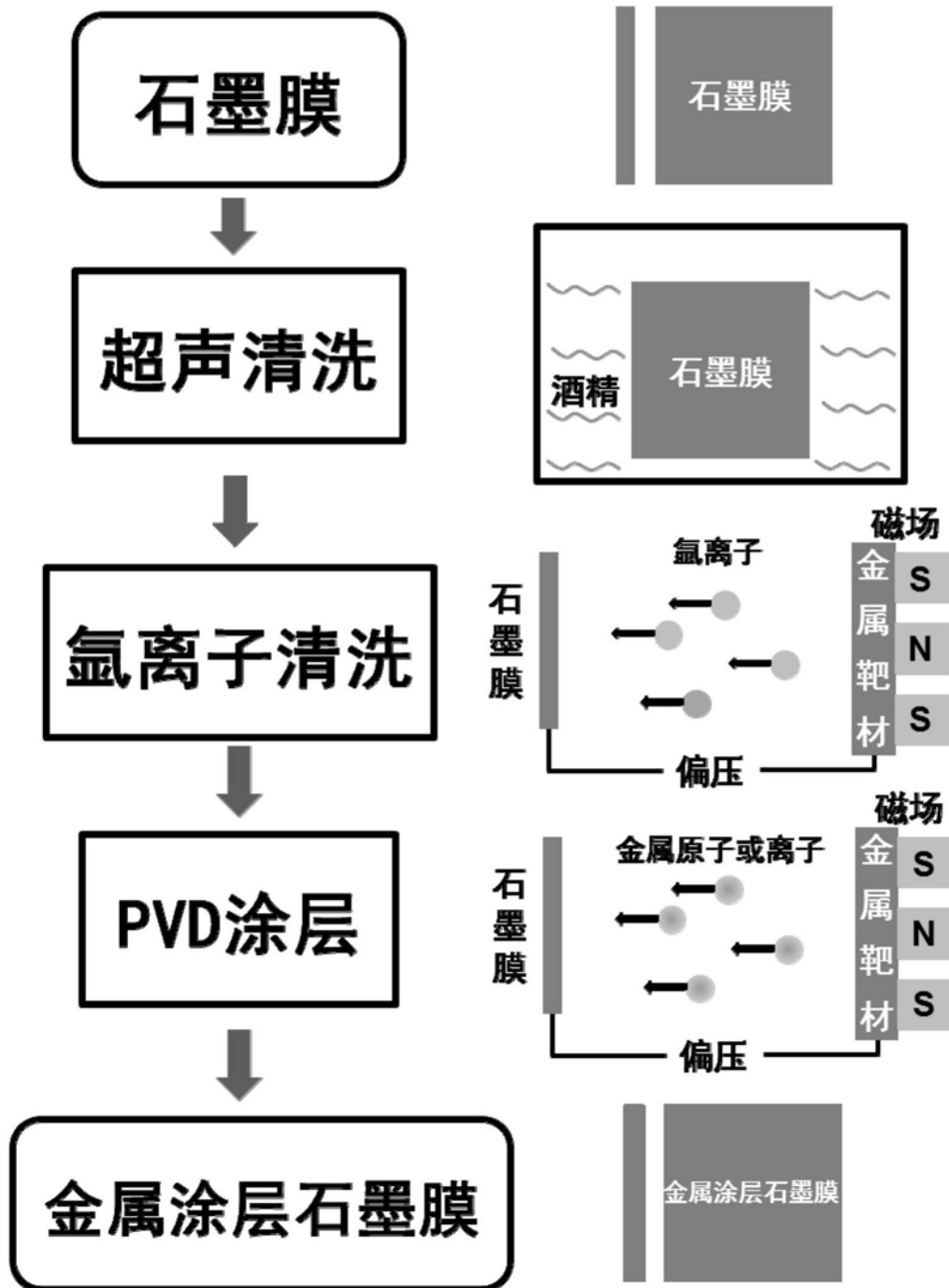


图1

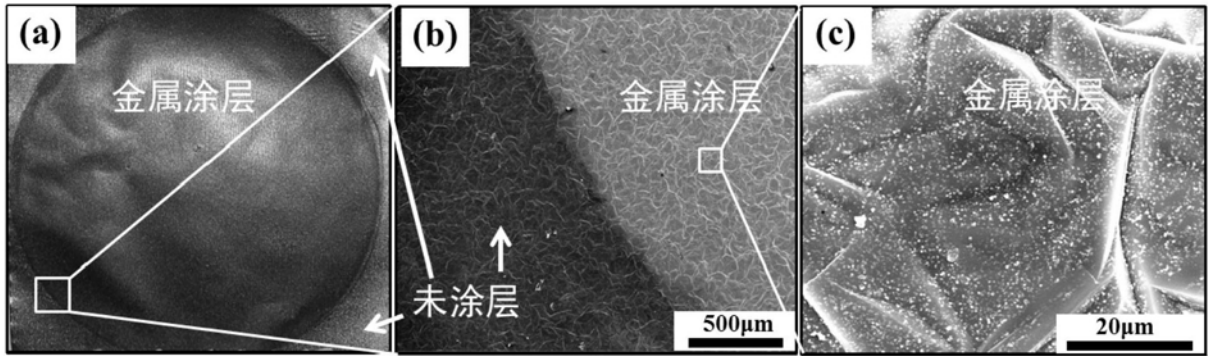


图2

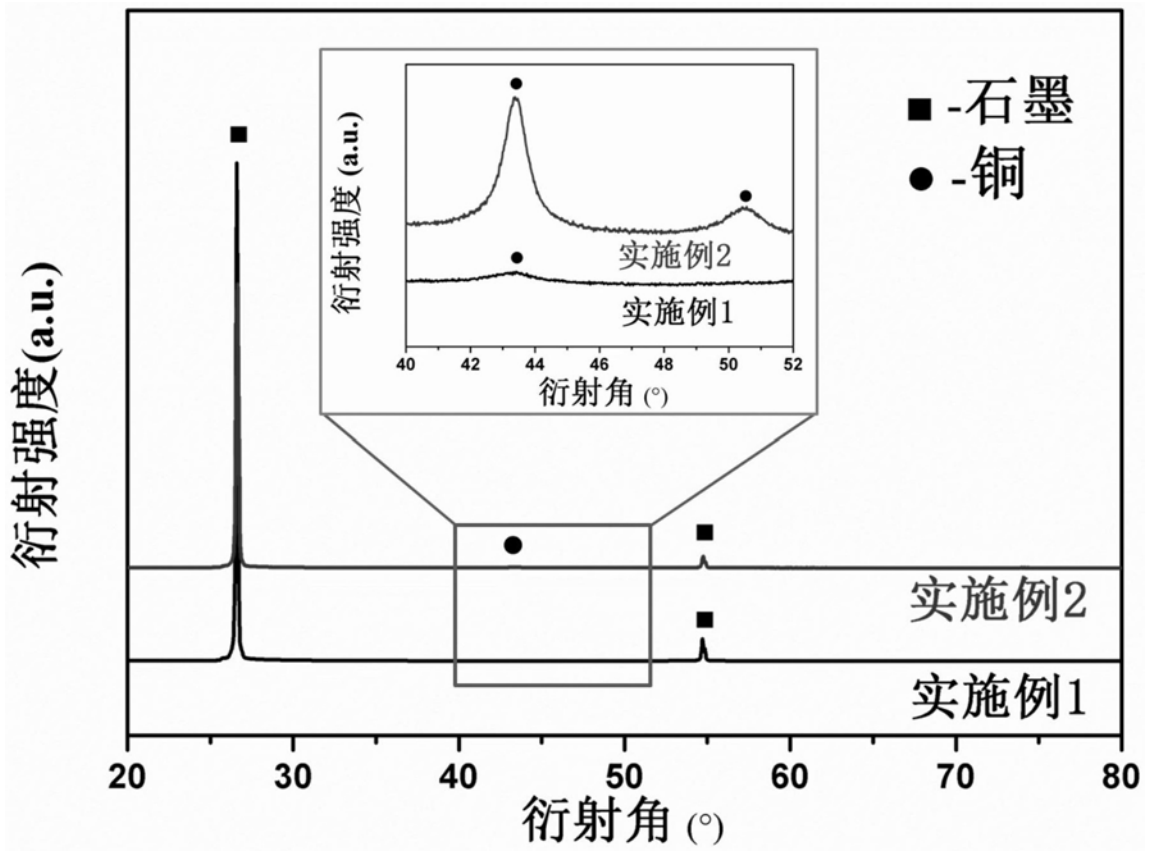


图3