



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110117760 B

(45) 授权公告日 2020.12.22

(21) 申请号 201910550783.3

C22C 121/02 (2006.01)

(22) 申请日 2019.06.24

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110117760 A

CN 108405867 A, 2018.08.17

CN 108165901 A, 2018.06.15

CN 100503872 C, 2009.06.24

(43) 申请公布日 2019.08.13

JP 昭6012738 A, 1985.01.23

(73) 专利权人 湖南东映碳材料科技有限公司
地址 410000 湖南省长沙市高新开发区文
轩路27号麓谷钰园F1栋2202房

CN 103882349 A, 2014.06.25

CN 104388847 A, 2015.03.04

CN 105543732 A, 2016.05.04

(72) 发明人 黄东 刘金水 叶崇 刘玲
廖超前 齐绍忠 任兵

CN 108796398 A, 2018.11.13

CN 1265429 A, 2000.09.06

(74) 专利代理机构 广州市红荔专利代理有限公
司 44214

CN 103469123 A, 2013.12.25

CN 1641237 A, 2005.07.20

代理人 吝秀梅

CN 108930006 A, 2018.12.04

JP 昭60125339 A, 1985.07.04

(51) Int. Cl.

CN 105887245 A, 2016.08.24

CN 107299298 A, 2017.10.27

C22C 47/02 (2006.01)

C22C 47/14 (2006.01)

C22C 49/02 (2006.01)

C22C 49/14 (2006.01)

C23C 18/40 (2006.01)

C23C 18/18 (2006.01)

C22C 101/10 (2006.01)

孙东健.“短切中间相沥青基石墨纤维/铜复
合材料制备与性能研究”.《中国优秀硕士学位论文论
文全文数据库 工程技术I辑》.2018,

审查员 韩强

权利要求书2页 说明书3页

(54) 发明名称

一种高导热连续纤维Cf/Cu复合材料的制备
方法

控制在25-60%,复合材料沿着纤维方向的导热率
为400-650W/m·K,是一种具有良好的热管理材
料。

(57) 摘要

本发明涉及一种高导热连续纤维C_f/Cu复合
材料的制备方法,利用铜丝把扁平化的高导热中
间相沥青基碳纤维连续长丝固定成单向布,利用
“电解-水洗”把碳纤维表面粗化、敏化,通过偶联
剂枝接法对碳纤维进行表面修饰,利用PdCl₂活
化液进行活化处理形成镀铜的活性位点,最后结
合化学镀铜工艺使碳纤维表面存在一层铜薄膜,
制备成“碳纤维单向布预镀铜料”。对“碳纤维单
向布预镀铜料”和铜粉进行叠层真空热压,热压
温度为900°C-1050°C,热压压力为5MPa-20MPa,
所制备的高导热碳纤维复合材料纤维体积分数

CN 110117760 B

1. 一种高导热连续纤维 C_f/Cu 复合材料的制备方法,其特征在于:利用高导热中间相沥青基碳纤维连续长丝作为原料,对其进行石墨化处理,利用“电解-水洗”把碳纤维表面粗化和敏化,电解的电流强度为0.5-5A,电解液为碳酸氢铵,浓度为5-20%,电解后进行水洗-干燥;水洗-干燥后碳纤维的丝束进行扁平化,即把碳纤维束扩幅,再利用铜丝把扁平化的高导热中间相沥青基碳纤维连续长丝固定成单向布,通过硅烷偶联剂枝接法对碳纤维进行表面修饰;在表面修饰后,利用胶体钯活化液 $PdCl_2$ 进行活化处理形成镀铜的活性位点,活化时间为5-20min,其中 $PdCl_2$ 浓度为0.1-0.5g/L,HCl添加量为1-20mL/L,活化后水洗1-5次;活化后,结合化学镀铜工艺使碳纤维单向布表面存在一层铜薄膜,制备成“碳纤维单向布预镀铜料”;镀液由 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 加入络合剂和稳定剂配置,利用HCHO作为还原剂,并用NaOH溶液调整溶液pH值12-14后,镀液温度40-80°C,加入预处理后的中间相沥青基石墨纤维进行化学镀铜;将镀铜后的纤维用去离子水和无水乙醇浸洗后烘干,并在惰性或还原性气氛下储存;把上述“碳纤维单向布预镀铜料”和高纯铜粉叠层铺排,“碳纤维单向布预镀铜料”和铜粉的质量比为0.08-0.37:1,铜粉在“碳纤维单向布预镀铜料”上均匀分布,并装入石墨模具固定后进行 H_2 气氛还原,还原温度为900-1050°C,还原时间为10-60min;利用氢气气氛还原后,抽真空,以2-10°C/min的速率降温至600°C,保温10-30min后加压至5-20MPa,保压10-30min;随后,以2-10°C/min的速率升温至900°C-1050°C,热压压力为0.1-5MPa,保温保压10-60min,然后以2-10°C/min的速率降至室温;所制备的高导热碳纤维复合材料纤维体积分数控制在25-60%,复合材料沿着纤维方向的导热率为400-650W/m·K。

2. 根据权利要求1所述的一种高导热连续纤维 C_f/Cu 复合材料的制备方法,其特征在于:所述的高导热中间相沥青基碳纤维连续长丝,石墨化后纤维导热率为600-1100W/m·K,丝束为1k,2k,3k或12k。

3. 根据权利要求1所述的一种高导热连续纤维 C_f/Cu 复合材料的制备方法,其特征在于:通过硅烷偶联剂枝接法对碳纤维进行表面修饰,所述的偶联剂为3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙胺, γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷或者 γ -甲基丙烯酰氧-丙基三甲氧基硅烷,浓度为0.1-5%。

4. 根据权利要求1所述的一种高导热连续纤维 C_f/Cu 复合材料的制备方法,其特征在于:活化后,结合化学镀铜工艺使碳纤维单向布表面存在一层铜薄膜,制备成“碳纤维单向布预镀铜料”,镀液由 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 加入络合剂和稳定剂配置,利用HCHO作为还原剂,并用NaOH溶液调整溶液pH值13后,镀液温度50-70°C,加入预处理后的中间相沥青基石墨纤维进行化学镀铜;将镀铜后的纤维用去离子水和无水乙醇浸洗后烘干,并在惰性或还原性气氛下储存。

5. 根据权利要求1所述的一种高导热连续纤维 C_f/Cu 复合材料的制备方法,其特征在于:把上述“碳纤维单向布预镀铜料”和高纯铜粉叠层铺排,“碳纤维单向布预镀铜料”和铜粉的质量比为0.1-0.3,铜粉在“碳纤维单向布预镀铜料”上均匀分布,并装入石墨模具固定后进行 H_2 气氛还原,还原温度为950-1000°C,还原时间为20-40min。

6. 根据权利要求1所述的一种高导热连续纤维 C_f/Cu 复合材料的制备方法,其特征在于:利用氢气气氛还原后,抽真空,以5-8°C/min的速率降温至600°C,保温10-30min后加压至5-20MPa,保压10-30min。

7. 根据权利要求1所述的一种高导热连续纤维 C_f/Cu 复合材料的制备方法,其特征在于:以5-8°C/min的速率升温至950°C-1000°C,热压压力为0.1-5MPa,保温保压20-40min,然后

以2-10°C/min的速率降至室温,所制备的高导热碳纤维复合材料纤维体积分数控制在25-60%,复合材料沿着纤维方向的导热率为400-650W/m·K。

一种高导热连续纤维C_f/Cu复合材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种可用于集成电路和电子封装的连续高导热中间相沥青基碳纤维增强铜基复合材料的制备方法。

背景技术

[0002] 随着电子器件向微型化、小型化方向发展,电子芯片的集成度越来越高,电子器件工作效率和可靠性的提升越来越依赖于电子元件散热问题的解决。因此,研究新型的、高性能的散热材料和封装结构解决电子器件的散热问题成为新的热点方向,对新一代集成电路和电子封装行业的升级具有重要意义。碳纤维增强铜基(Cf/Cu)复合材料是一种高性能的热管理材料,既具备铜材料的导电、导热性能好的特点,还兼备碳纤维复合材料高比强、高比模、低热膨胀系数等特点。目前短碳纤维增强铜基复合材料已实现民用化,但性能相对较低。一方面,由于引入过多的不连、非定向的界面,短切碳纤维Cf/Cu复合材料的导热性能较差,导热系数还不如Cu本身高,另一方面非连续碳纤维无法充分发挥碳纤维的增强作用,复合材料的力学性能有待优化。

发明内容

[0003] 本发明的目的是提供一种高导热连续纤维C_f/Cu复合材料的制备方法,在中间相沥青基碳纤维进行连续石墨化后,利用“电解-水洗”把碳纤维表面粗化、敏化,利用铜丝把扁平化的高导热中间相沥青基碳纤维连续长丝固定成单向布,通过偶联剂枝接法对碳纤维进行表面修饰,利用PdCl₂活化液进行活化处理形成镀铜的活性位点,最后结合化学镀铜工艺使碳纤维表面存在一层铜薄膜,制备成“碳纤维单向布预镀铜料”,“碳纤维单向布预镀铜料”需在惰性气氛下保存。对“碳纤维单向布预镀铜料”和铜粉进行H₂气氛还原后,再进行叠层真空热压,所制备的高导热碳纤维复合材料纤维体积分数控制在25-60%,复合材料沿着纤维方向的导热率为400-650W/m·K,是一种具有良好应用前景的热管理材料。

[0004] 具体过程如下:

[0005] 一种高导热连续纤维C_f/Cu复合材料的制备方法,利用高导热中间相沥青基碳纤维连续长丝作为原料,对其进行石墨化处理后,利用“电解-水洗”把碳纤维表面粗化、敏化,电解的电流强度为0.5-5A,电解液为碳酸氢铵,浓度为,电解后进行水洗-干燥。水洗-干燥后碳纤维的丝束需要进行扁平化,扁平化是把碳纤维束扩幅,使丝束具有一定的宽度,便于碳纤维和铜粉的接触。利用铜丝把扁平化的高导热中间相沥青基碳纤维连续长丝固定成单向布,通过偶联剂枝接法对碳纤维进行表面修饰,硅烷偶联剂包括但不限于3-三乙氧基甲基硅烷基-1-丙胺(KH550), γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH560)和 γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(KH570)等,浓度为0.1-5%。在表面修饰后,利用胶体钯活化液(PdCl₂)进行活化处理形成镀铜的活性位点,活化时间为5-20min,其中PdCl₂浓度为0.1-0.5g/L,HCl添加量为1-20mL/L,活化后水洗1-5次。活化后,结合化学镀铜工艺使碳纤维单向布表面存在一层铜薄膜,制备成“碳纤维单向布预镀铜料”。镀液由CuSO₄·5H₂O加入络合

剂和稳定剂配置,利用HCHO作为还原剂,并用NaOH溶液调整溶液pH值12-14后,镀液温度40-80°C,加入预处理后的中间相沥青基石墨纤维进行化学镀铜;将镀铜后的纤维用去离子水和无水乙醇浸洗后烘干,并在惰性或还原性气氛下储存。把上述“碳纤维单向布预镀铜料”和高纯铜粉叠层铺排,“碳纤维单向布预镀铜料”和铜粉的质量比为0.08-0.37:1,铜粉在“碳纤维单向布预镀铜料”均匀分布,并装入石墨模具固定后进行H₂气氛还原,还原温度为900-1050°C,还原时间为10-60min。利用氢气气氛还原后,抽真空,以2-10°C/min的速率降温至600°C,保温10-30min后加压至5-20MPa,保压10-30min。随后,以2-10°C/min的速率升温至900°C-1050°C,热压压力为0.1-5MPa,保温保压10-60min,然后以2-10°C/min的速率降至室温。

[0006] 所述的高导热中间相沥青基碳纤维连续长丝,石墨化后纤维导热率为600-1100W/m·K,丝束为1k,2k,3k或12k。

[0007] 通过硅烷偶联剂枝接法对碳纤维进行表面修饰,所述的偶联剂为3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙胺, γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷或者 γ -甲基丙烯酰氧-丙基三甲氧基硅烷,浓度为0.1-5%。

[0008] 活化后,结合化学镀铜工艺使碳纤维单向布表面存在一层铜薄膜,制备成“碳纤维单向布预镀铜料”。镀液由CuSO₄·5H₂O加入络合剂和稳定剂配置,利用HCHO作为还原剂,并用NaOH溶液调整溶液pH值13后,镀液温度50-70°C,加入预处理后的中间相沥青基石墨纤维进行化学镀铜;将镀铜后的纤维用去离子水和无水乙醇浸洗后烘干,并在惰性或还原性气氛下储存。

[0009] 把“碳纤维单向布预镀铜料”和高纯铜粉叠层铺排,“碳纤维单向布预镀铜料”和铜粉的质量比为0.1-0.3,铜粉在“碳纤维单向布预镀铜料”均匀分布,并装入石墨模具固定后进行H₂气氛还原,还原温度为950-1000°C,还原时间为20-40min。

[0010] 利用氢气气氛还原后,抽真空,以5-8°C/min的速率降温至600°C,保温10-30min后加压至5-20MPa,保压10-30min。

[0011] 以5-8°C/min的速率升温至950°C-1000°C,热压压力为0.1-5MPa,保温保压20-40min,然后以2-10°C/min的速率降至室温。所制备的高导热碳纤维复合材料纤维体积分数控制在25-60%,复合材料沿着纤维方向的导热率为400-650W/m·K,是一种具有良好应用前景的热管理材料。

[0012] 本发明从高导热中间相沥青基碳纤维的制备源头入手,在优化C_f/Cu界面结合性能的同时大幅提升C_f/Cu复合材料的力学性能和导热性能,用于航空航天、武器装备和半导体行业中对高度集成的电子器件中高性能C_f/Cu复合材料的需求。所制备的高导热碳纤维复合材料纤维体积分数控制在25-60%,复合材料沿着纤维方向的导热率为400-650W/m·K,是一种具有良好应用前景的热管理材料。

具体实施方式

[0013] 实施例1

[0014] 一种高导热连续纤维C_f/Cu复合材料的制备方法,利用高导热中间相沥青基碳纤维连续长丝作为原料,丝束可以为1k,对其进行石墨化处理后,利用“电解-水洗”把碳纤维表面粗化、敏化,电解的电流强度为1A,电解液为碳酸氢铵,,电解后进行水洗-干燥。水洗-

干燥后碳纤维的丝束需要进行扁平化,扁平化是把碳纤维束扩幅,使丝束具有一定的宽度,便于碳纤维和铜粉的接触。利用铜丝把扁平化的高导热中间相沥青基碳纤维连续长丝固定成单向布,通过偶联剂枝接法对碳纤维进行表面修饰,硅烷偶联剂选择3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙胺(KH550)浓度为0.5%。在表面修饰后,利用胶体钯活化液(PdCl₂)进行活化处理形成镀铜的活性位点,活化时间为5min,其中PdCl₂浓度为0.1g/L,HCl添加量为5mL/L,活化后水洗2次。活化后,结合化学镀铜工艺使碳纤维单向布表面存在一层铜薄膜,制备成“碳纤维单向布预镀铜料”。镀液由CuSO₄·5H₂O加入络合剂和稳定剂配置,利用HCHO作为还原剂,并用NaOH溶液调整溶液pH值12后,镀液温度40°C,加入预处理后的中间相沥青基石墨纤维进行化学镀铜;将镀铜后的纤维用去离子水和无水乙醇浸洗后烘干,并在惰性或还原性气氛下储存。把上述“碳纤维单向布预镀铜料”和高纯铜粉叠层铺排,“碳纤维单向布预镀铜料”和铜粉的质量比为0.08,铜粉在“碳纤维单向布预镀铜料”均匀分布,并装入石墨模具固定后进行H₂气氛还原,还原温度为900°C,还原时间为15min。利用氢气气氛还原后,抽真空,以2°C/min的速率降温至600°C,保温30min后加压至20MPa,保压30min。随后,以10°C/min的速率升温至900°C,热压压力为4MPa,保温保压15min,然后以2°C/min的速率降至室温。所制备的高导热碳纤维复合材料纤维体积分数控制在25%,复合材料沿着纤维方向的导热率为400W/m·K。

[0015] 实施例2

[0016] 一种高导热连续纤维C_f/Cu复合材料的制备方法,其特征在于:利用高导热中间相沥青基碳纤维连续长丝作为原料,丝束可以为3k,对其进行石墨化处理,利用“电解-水洗”把碳纤维表面粗化、敏化,电解的电流强度为3A,电解液为碳酸氢铵,电解后进行水洗-干燥。水洗-干燥后碳纤维的丝束需要进行扁平化,扁平化是把碳纤维束扩幅,使丝束具有一定的宽度,便于碳纤维和铜粉的接触。利用铜丝把扁平化的高导热中间相沥青基碳纤维连续长丝固定成单向布,通过偶联剂枝接法对碳纤维进行表面修饰,硅烷偶联剂为γ-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH560)浓度为2.5%。在表面修饰后,利用胶体钯活化液(PdCl₂)进行活化处理形成镀铜的活性位点,活化时间为15min,其中PdCl₂浓度为0.3g/L,HCl添加量为10mL/L,活化后水洗5次。活化后,结合化学镀铜工艺使碳纤维单向布表面存在一层铜薄膜,制备成“碳纤维单向布预镀铜料”。镀液由CuSO₄·5H₂O加入络合剂和稳定剂配置,利用HCHO作为还原剂,并用NaOH溶液调整溶液pH值13后,镀液温度60°C,加入预处理后的中间相沥青基石墨纤维进行化学镀铜;将镀铜后的纤维用去离子水和无水乙醇浸洗后烘干,并在惰性或还原性气氛下储存。把上述“碳纤维单向布预镀铜料”和高纯铜粉叠层铺排,“碳纤维单向布预镀铜料”和铜粉的质量比为0.37,铜粉在“碳纤维单向布预镀铜料”均匀分布,并装入石墨模具固定后进行H₂气氛还原,还原温度为1050°C,还原时间为10min。利用氢气气氛还原后,抽真空,以10°C/min的速率降温至600°C,保温30min后加压至20MPa,保压10min。随后,以10°C/min的速率升温至1050°C,热压压力为2.5MPa,保温保压30min,然后以5°C/min的速率降至室温。所制备的高导热碳纤维复合材料纤维体积分数控制在60%,复合材料沿着纤维方向的导热率为650W/m·K。