



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106584976 A

(43)申请公布日 2017.04.26

(21)申请号 201611082597.4

B32B 33/00(2006.01)

(22)申请日 2016.11.30

B32B 37/06(2006.01)

(66)本国优先权数据

B32B 37/10(2006.01)

201610652526.7 2016.08.10 CN

C23C 16/26(2006.01)

(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 熊定邦 曹沐 谭占秋 范根莲

李志强 张荻

(74)专利代理机构 上海汉声知识产权代理有限公司

公司 31236

代理人 郭国中

(51)Int.Cl.

B32B 15/01(2006.01)

B32B 15/20(2006.01)

B32B 7/08(2006.01)

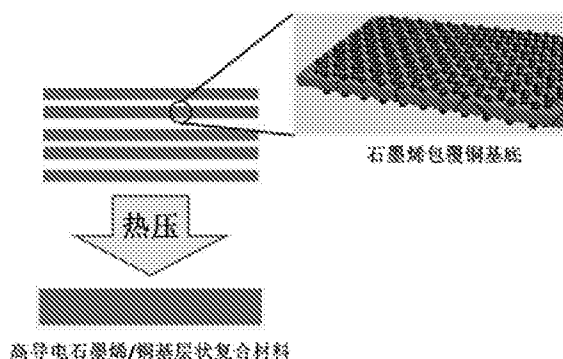
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

一种高导电石墨烯/铜基层状复合材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开一种高导电石墨烯/铜基层状复合材料及制备方法,其特征在于,所述的复合材料由CVD石墨烯与板状铜基底交替复合构成层状结构,层内厚度方向为单晶态,且具有(111)晶面高度取向。所述方法为:(1)通过化学气相沉积(CVD)技术在板状铜基底上下表面生长石墨烯并诱导铜基底沿(111)择优取向,制备得到三明治状的石墨烯包覆铜基底;(2)将多片石墨烯包覆铜基底通过热压烧结致密化构成高导电石墨烯/铜基层状复合材料。本发明所制得的层状复合材料电导率高,传导水平高于纯银,且易于生产,可用作各种类型的传导材料。



1. 一种高导电石墨烯/铜基层状复合材料,其特征在于:所述复合材料包括板状铜基底以及石墨烯,所述石墨烯与铜基底交替复合构成层状结构,层内厚度方向铜基底为单晶态,且表现为高度取向(111)晶面,层内水平方向铜基底为单晶或多晶态。

2. 根据权利要求1所述的高导电石墨烯/铜基层状复合材料,其特征在于:所述板状铜基底上下表面均匀沉积石墨烯,并诱导铜基底沿(111)择优取向,得到三明治状的石墨烯包覆铜基底。

3. 根据权利要求2所述的高导电石墨烯/铜基层状复合材料,其特征在于,所述的三明治状的石墨烯包覆铜基底中,铜基底为箔材或板材,层厚为 $1\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$,铜基底的纯度 $\geq 99\%$ 。

4. 根据权利要求2所述的高导电石墨烯/铜基层状复合材料,其特征在于,所述的三明治状的石墨烯包覆铜基底中,石墨烯的层数为1~10层。

5. 根据权利要求1-4任一项所述的高导电石墨烯/铜基层状复合材料,其特征在于,所述铜基底的片数为2片以上。

6. 一种权利要求1-5任一项所述的高导电石墨烯/铜基层状复合材料的制备方法,其特征在于:

首先利用化学气相沉积技术,在板状铜基底上下表面均匀沉积石墨烯,并诱导铜基底沿(111)择优取向,得到三明治状的石墨烯包覆铜基底;

再将多片石墨烯包覆铜基底经热压烧结致密化,得到高导电石墨烯/铜基层状复合材料。

7. 根据权利要求6所述的高导电石墨烯/铜基层状复合材料的制备方法,其特征在于,所述的三明治状的石墨烯包覆铜基底中,晶粒在铜基底厚度方向为单晶态,在面内水平方向为单晶或多晶态。

8. 根据权利要求6所述的高导电石墨烯/铜基层状复合材料的制备方法,其特征在于,在制备所述三明治状的石墨烯包覆铜基底过程中,石墨烯生长所需的碳源种类为气态或固态,所生长石墨烯的层数为1~10层。

9. 根据权利要求6-8任一项所述的高导电石墨烯/铜基层状复合材料的制备方法,其特征在于,所述在层状复合材料致密化过程中,所述石墨烯包覆铜基底的片数为2片或以上。

10. 根据权利要求1所述的高导电石墨烯/铜基层状复合材料的制备方法,其特征在于,所述的热压烧结致密化为真空或者气体保护下热压烧结、放电等离子体烧结、微波烧结中的一种,烧结温度范围为 $700\sim 1000^{\circ}\text{C}$,压力范围为 $10\sim 200\text{MPa}$ 。

一种高导电石墨烯/铜基层状复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于高导电金属基复合材料材料领域,具体的,涉及一种高导电石墨烯/铜基层状复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 近年来,随着电子、传导技术的发展,电极材料、信号保真等领域对导体的传导性能提出了高于纯银($\geq 62.9 \times 10^6 \text{S/m}$, 108% IACS)的要求(IACS为国际退火铜标准)。对现有技术的文献检索发现,文献(1)“Copper Better than Silver:Electrical Resistivity of the Grain-Free Single-Crystal Copper Wire”(铜优于银:单晶铜线的电阻率)(Crystal Growth&Design, Vol.10, No.6, 2010, 2780-2784)通过旋转提拉法制备铜单晶,然后利用电火花线切割技术获得单晶铜导线,电导率($65.7 \times 10^6 \text{S/m}$, 113% IACS)高于纯银,文献(2)“Fabrication of the best conductor from single-crystal copper and the contribution of grain boundaries to the Debye temperature”(由单晶铜制造最好的导体及晶界对德拜温度的贡献)(CrystEngComm, 2012, 14, 1463-1467)在此基础上引入热等静压技术,进一步降低材料内部的点缺陷密度,使单晶铜导线的电导率($67.9 \times 10^6 \text{S/m}$, 117% IACS)高于单晶银($67.1 \times 10^6 \text{S/m}$, 115% IACS),可以满足当前电子、传导技术对于高导电性能的发展要求。但是通过旋转提拉法制备单晶技术对生产条件极为苛刻,而且单晶的成品率较低,生产成本极高。

[0003] 石墨烯自2004年发现以来,因优异的传导性能受到了极大的关注。作为增强体,石墨烯所具有的极高电导率和电子迁移率为铜基复合材料的电导率达到甚至超过纯银提供了可能。文献(3)“Enhanced Mechanical Properties of Graphene/Copper Nanocomposites Using a Molecular-Level Mixing Process”(使用分子级混合工艺机械性能提高的石墨烯/铜纳米复合材料)首先利用水溶液中氧化状态的石墨烯纳米片与铜离子通过静电剂吸附进行分子级混合,获得氧化石墨烯/铜离子(GO/Cu^{2+}),之后通过氧化、还原和放电等离子体烧结获得还原氧化石墨烯/铜(rGO/Cu)纳米复合材料。然而该纳米复合材料的电导率只有50% IACS。通过分析发现这是由于氧化石墨烯具有高的缺陷密度,严重降低了石墨烯原有的高电导率,致使复合材料电导率并不能得到提高。文献(4)“Fabrication of in-situ grown graphene reinforced Cu matrix composites”(制备原位生长石墨烯增强铜基复合材料)首先将固体碳源分散在球形微米铜粉表面,之后利用CVD技术将固体碳源转化为沿球形铜粉表面生长的石墨烯,获得石墨烯-铜复合粉末再通过热压烧结完成CVD石墨烯-铜复合材料的致密化。该复合材料中使用的CVD技术引入了缺陷密度相对较低的石墨烯,使得复合材料电导率(99.1% IACS)较文献(3)中 rGO/Cu 复合材料的电导率(50% IACS)有显著提高,但仍没有超过国际退火软铜标准的水平。通过分析发现,主要是(1)铜基底为多晶态,大量的晶界界面增加了载流子的散射,从而使得电阻增加;(2)由于石墨烯具有二维原子层结构特征和性质各项异性,而该粉末烧结技术导致石墨烯在复合材料内部呈无取向分散,不利于发挥石墨烯二维高导、高电子迁移率的本征特性,导致

CVD石墨烯-铜复合材料的电导率低于国际退火铜标准。

发明内容

[0004] 针对现有技术的不足,本发明的目的是提供一种高导电石墨烯/铜基层状复合材料及其制备方法,制备的材料电导率突破国际退火铜标准,甚至高于纯银。

[0005] 本发明根据长期的研究发现,要制备电导率突破国际退火铜标准甚至高于纯银的石墨烯/铜复合材料需要:(1)基底具有单晶铜或接近单晶铜的微结构组织;(2)引入高电导的CVD石墨烯,以及(3)构建石墨烯在基底内呈沿平面铺展、取向分布,有利于发挥石墨烯二维高导、高电子迁移率的本征性能的微观构型。基于上述研究发现,本发明提供以下高导电石墨烯/铜基层状复合材料及其制备方法。

[0006] 根据本发明的第一方面,提供一种高导电石墨烯/铜基层状复合材料,所述复合材料由CVD石墨烯与板状铜基底交替复合构成层状结构,层内厚度方向基底为单晶态,且表现为高度取向(111)晶面,层内水平方向基底为单晶或多晶态。

[0007] 优选地,所述板状铜基底上下表面均匀沉积石墨烯,并诱导铜基底沿(111)择优取向,得到三明治状的石墨烯包覆铜基底。

[0008] 优选地,所述的三明治状的石墨烯包覆铜基底中,铜基底为箔材或板材,铜基底的层厚为 $1\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$,铜基底的纯度 $\geq 99\%$ 。

[0009] 优选地,所述的三明治状的石墨烯包覆铜基底中,石墨烯的层数为1~10层。

[0010] 优选地,所述铜箔基底的片数为2片以上。

[0011] 根据本发明的第二方面,提供一种高导电石墨烯/铜基层状复合材料的制备方法,包括:

[0012] 首先利用化学气相沉积(CVD)技术,在板状铜基底上下表面均匀沉积石墨烯,并诱导铜基底沿(111)择优取向,得到三明治状的石墨烯包覆铜箔;

[0013] 再将多片石墨烯包覆铜基底经热压烧结致密化,得到高导电石墨烯/铜基层状复合材料。

[0014] 优选地,所述的石墨烯包覆铜基底中,铜基底为高度结晶、沿(111)晶面高度取向,厚度 $1\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$,纯度 $\geq 99\%$ 。

[0015] 优选地,所述的石墨烯包覆铜基底中,铜基底晶粒在铜箔厚度方向为单晶态,在面内水平方向为单晶或多晶态。

[0016] 优选地,所述的高导电石墨烯/铜基层状复合材料中,所使用的三明治状的石墨烯包覆铜基底的片数为2片或以上。

[0017] 优选地,所述三明治状的石墨烯包覆铜基底制备中石墨烯生长所需的碳源种类包括气态和固态中的一种,所生长石墨烯的层数为1~10层。

[0018] 优选地,所述的热压烧结致密化包括真空或者气体保护下热压烧结、放电等离子体烧结、微波烧结中的一种。

[0019] 在本发明制备方法中,通过化学气相沉积(CVD)技术使石墨烯生长于铜基底表面形成三明治状的石墨烯包覆铜基底,由于石墨烯蜂巢晶格与铜(111)晶面晶格具有良好的匹配关系,以界面能降低为驱动力,在经过石墨烯沉积生长之后,铜基底表面晶粒显著增大,并且晶面发生了取向转变,铜基底趋向于(111)晶面择优取向分布。在制备高导电石墨

烯/铜基层状复合材料的过程中,热压烧结致密化使三明治状的石墨烯包覆铜基底发生进一步晶粒取向转变,其结晶完整度和择优取向进一步提升,使得铜基底厚度方向晶粒生长为单晶态。在热压烧致密化过程中,高温高压的同时施加使材料内部缺陷密度大幅降低,由于石墨烯促进的晶粒取向的转变,(111)晶面在材料内部呈现出一种近似于单晶长程有序的排列方式,有效降低缺陷对电子传输产生的散射作用。热压烧结致密化使三明治状的石墨烯包覆铜基底内部石墨烯-铜界面的结合能得到了200倍的提高,具有高结合强度的石墨烯-铜界面有利于载流子的传输,使样品的导电性能得到进一步提高,达到了高于纯银的水平。目前广泛使用的石墨烯衍生物,如(还原)氧化石墨烯,具有高的缺陷密度,加大了对电子的散射,严重降低了石墨烯本征的高电导率,而CVD技术生长石墨烯结构完整性高,表现出石墨烯高电导的本征性能。与此同时,即使引入CVD石墨烯,但如背景技术中文献(3,4)所报道,当石墨烯在基底内部呈杂乱无序、无取向分布时,载流子沿不同方向迁移几率增加,相应的石墨烯二维高电导本征性能利用率降低,从而散射和电阻也增加,而此处所构建的层状复合材料使得石墨烯在基底内呈平面铺展、取向分布,有利于载流子的高速迁移,从而得到高的电导率。

[0020] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0021] (1)良好的层状增强体/基底构型设计,使得载流子在石墨烯中的传导取向统一,石墨烯作为载流子传输通道的利用效率高,充分发挥了石墨烯二维高导的本征特性;同时引入利于载流子传输的CVD石墨烯-铜界面,克服了其它复合材料中复合异质界面降低电阻的不足。

[0022] (2)铜基复合材料的导电性能高于纯银。石墨烯的生长促使铜基底晶粒取向发生转变,热压烧结致密化过程使材料内部呈现出一种近似于单晶长程有序的排列方式,材料内部缺陷密度大幅降低。

[0023] (3)易于生产。三明治状的石墨烯包覆铜基底制备的化学气相沉积技术和高导电石墨烯/铜基层状复合材料制备的热压烧结致密化技术适于大规模生产。

附图说明

[0024] 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:

[0025] 图1高导电石墨烯/铜基层状复合材料的结构示意图;

[0026] 图2三明治状的石墨烯包覆铜基底中铜基底表面石墨烯分布和形貌;

[0027] 图3铜基底电子背散射衍射(EBSD),CVD生长石墨烯后铜基底晶面取向;

[0028] 图4高导电石墨烯/铜基层状复合材料金相截面,层状结构厚度方向为单晶态,层内方向为单晶或多晶态;

[0029] 图5石墨烯/铜界面成为高导电石墨烯/铜基层状复合材料内部载流子传输的快速通道。

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] 以下实施例中三明治状的石墨烯包覆铜基底的铜基底纯度 $\geq 99\%$,石墨烯覆盖率 $\geq 95\%$ 。制备高导电石墨烯/铜基层状复合材料过程中,热压烧结致密化的热压温度为 $700\sim 1000^{\circ}\text{C}$,压力为 $10\sim 200\text{MPa}$,时间 $10\sim 90$ 分钟。制备样品为片状,平面尺寸为 $10\text{mm}\times 5\text{mm}$,用于电导率测量,并遵照图1所示的工艺流程实施。

[0032] 材料的室温电阻率(ρ)采用韩国Ecopia公司EPS-300探针台测量,由公式 $\rho = C \cdot \frac{V}{I} \cdot G\left(\frac{W}{S}\right) \cdot D\left(\frac{d}{S}\right)$ 计算得出,其中C为探针修正系数,I为输入电流,V为输出电压, $G\left(\frac{W}{S}\right)$ 为样品厚度修正系数, $D\left(\frac{d}{S}\right)$ 为样品形状与测量位置修正系数,W为样品厚度,d为样品宽度,S为探针间距。

[0033] 实施例1

[0034] 首先,将厚度为单层,覆盖率 $\geq 95\%$ 的石墨烯利用化学气相沉积生长于 $500\mu\text{m}$ 厚铜基底表面,碳源为甲烷气体,得到三明治状的石墨烯包覆铜基底,铜基底面内晶粒尺寸 $\geq 300\mu\text{m}$;再将2片石墨烯包覆铜基底进行真空热压烧结得到高导电石墨烯/铜基层状复合材料。获得的层状复合材料的电导率为 $(66.2 \times 10^6 \text{S/m}, 114\% \text{ IACS})$,高于纯银,满足使用要求。

[0035] 实施例2

[0036] 首先,将厚度为单层,覆盖率 $\geq 95\%$ 的石墨烯利用化学气相沉积生长于 $100\mu\text{m}$ 厚铜基底表面,碳源为乙炔气体,得到三明治状的石墨烯包覆铜基底,铜基底面内晶粒尺寸 $\geq 300\mu\text{m}$;再将5片石墨烯包覆铜基底在氩气气氛保护下进行热压烧结得到高导电石墨烯/铜基层状复合材料。获得的层状复合材料的电导率为 $(67.2 \times 10^6 \text{S/m}, 116\% \text{ IACS})$,高于纯银,满足使用要求。

[0037] 实施例3

[0038] 首先,将厚度为单层,覆盖率 $\geq 95\%$ 的石墨烯利用化学气相沉积生长于 $40\mu\text{m}$ 厚铜基底表面,碳源为甲烷气体,得到三明治状的石墨烯包覆铜基底,铜基底面内晶粒尺寸 $\geq 300\mu\text{m}$;再将10片石墨烯包覆基底进行放电等离子体烧结得到高导电石墨烯/铜基层状复合材料。获得的层状复合材料的电导率为 $(66.9 \times 10^6 \text{S/m}, 115\% \text{ IACS})$,高于纯银,满足使用要求。

[0039] 实施例4

[0040] 首先,将厚度为单层,覆盖率 $\geq 95\%$ 的石墨烯利用化学气相沉积生长于 $3\mu\text{m}$ 厚铜基底表面,碳源为甲烷气体,得到三明治状的石墨烯包覆铜基底,铜基底面内晶粒尺寸 $\geq 300\mu\text{m}$;再将50片石墨烯包覆铜基底在氩气气氛保护下进行热压烧结得到高导电石墨烯/铜基层状复合材料。获得的层状复合材料的电导率为 $(67.8 \times 10^6 \text{S/m}, 117\% \text{ IACS})$,高于纯银,满足使用要求。

[0041] 实施例5

[0042] 首先,将厚度为2~3层,覆盖率 $\geq 95\%$ 的石墨烯利用化学气相沉积生长于 $30\mu\text{m}$ 厚铜基底表面,碳源为PMMA固体,得到三明治状的石墨烯包覆铜基底,铜基底面内晶粒尺寸 $\geq 300\mu\text{m}$;再将6片石墨烯包覆铜基底进行微波烧结得到高导电石墨烯/铜基层状复合材料。获

得的层状复合材料的电导率为 $(67.0 \times 10^6 \text{ S/m}, 116\% \text{ IACS})$, 高于纯银, 满足使用要求。

[0043] 实施例6

[0044] 首先, 将厚度为6~10层, 覆盖率 $\geq 95\%$ 的石墨烯利用化学气相沉积生长于100 μm 厚铜基底表面, 碳源为PMMA固体, 得到三明治状的石墨烯包覆铜基底, 铜基底面内晶粒尺寸 $\geq 300\mu\text{m}$; 再将4片石墨烯包覆铜基底进行真空热压烧结得到高导电石墨烯/铜基层状复合材料。获得的层状复合材料的电导率为 $(66.4 \times 10^6 \text{ S/m}, 114\% \text{ IACS})$, 高于纯银, 满足使用要求。

[0045] 比较实施例1

[0046] 首先, 将厚度为单层, 覆盖率 $\geq 95\%$ 的石墨烯利用化学气相沉积生长于30 μm 厚铜基底表面, 碳源为甲烷气体, 得到三明治状的石墨烯包覆铜基底, 铜基底面内晶粒尺寸 $\geq 300\mu\text{m}$; 将石墨烯包覆铜基底表面石墨烯去除得到铜基底; 再将3片三明治状的石墨烯包覆铜基底与3片铜基底交替堆叠排列, 在氩气气氛保护下进行热压烧结得到高导电石墨烯/铜基层状复合材料。获得层状复合材料电导率为 $(65.6 \times 10^6 \text{ S/m}, 113\% \text{ IACS})$, 高于纯银, 满足使用要求。

[0047] 比较实施例2

[0048] 首先, 将30 μm 厚铜基底在石墨烯化学气相沉积生长相同的温度环境下进行退火处理, 无碳源引入, 得到退火铜基底, 铜基底面内晶粒尺寸 $\leq 150\mu\text{m}$; 将单层石墨烯转移到退火铜基底上下表面; 将6片转移有单层石墨烯的退火铜基底在氩气气氛保护下进行热压烧结得到层状复合材料。获得复合材料电导率为 $(54.2 \times 10^6 \text{ S/m}, 93\% \text{ IACS})$, 低于纯铜, 不满足使用要求。

[0049] 比较实施例3

[0050] 首先, 将30 μm 厚铜基底在石墨烯化学气相沉积生长相同的温度环境下进行退火处理, 无碳源引入, 得到退火铜基底, 铜基底面内晶粒尺寸 $\leq 150\mu\text{m}$; 将6片退火铜基底在氩气气氛保护下进行热压烧结得到铜块体材料。获得铜块体材料电导率为 $(55.6 \times 10^6 \text{ S/m}, 96\% \text{ IACS})$, 低于纯铜, 不满足使用要求。

[0051] 表1给出的是各实施例中的工艺参数和最终材料性能, 给出的电导率为室温测试结果。

[0052] 表1各实施例中的工艺参数和最终材料性能

[0053]

编号	生长 石墨 烯层 数	碳源	铜基底厚 度 (μm)	铜基底 面内晶 粒尺寸 (μm)	铜基底 片数	石墨烯包 覆铜基底 片数	致密化工 艺	界面石 墨烯层 数	电导率 ($\times 10^6 \text{S/m}$)
1	1	甲烷	500	≥ 300	2	2	真空热压	2	66.2
2	1	乙炔	100	≥ 300	5	5	氩气气氛 热压	2	67.2
3	1	甲烷	40	≥ 300	10	10	放电等离 子体烧结	2	66.9
4	1	甲烷	3	≥ 300	50	50	氩气气氛 热压	2	67.8
5	2~3	PMMA	30	≥ 300	6	6	微波烧结	4~6	67.0

[0054]

6	6~10	PMMA	100	≥ 300	4	4	真空热压	12~20	66.4
比较1	1	甲烷	30	≥ 300	6	3	氩气气氛 热压	1	65.6
比较2	0		30	≤ 150	6	0	氩气气氛 热压	2	54.2
比较3	0		30	≤ 150	6	0	氩气气氛 热压		55.6

[0055] 本发明在铜基底表面通过化学气相沉积生长石墨烯制备三明治状的石墨烯包覆铜基底,石墨烯生长过程促进铜基底晶粒显著长大,并且晶面发生了取向转变,铜基底表面晶面趋向于(111)晶面分布,同时在铜基底的厚度方向晶粒生长为单晶状态。在制备高导电石墨烯/铜基层状复合材料的烧结致密化过程中,高温高压的同时施加使材料内部缺陷密度大幅降低,由于石墨烯促进的晶粒取向的转变,(111)晶面在材料内部呈现出一种近似于单晶长程有序的排列方式,有效降低缺陷对电子传输产生的散射作用。热压烧结致密化使三明治状的石墨烯包覆铜基底内部石墨烯-铜界面的结合能得到了显著的提高,铜-CVD石墨烯界面发挥了石墨烯二维高导的本征特性成为载流子传输的快速通道,使样品的导电性能得到进一步提高,达到了纯银的水平。本发明所制得的高导电石墨烯/铜基层状复合材料电导率高,超过纯银的传导水平,且易于生产,可用作各类的芯片中的互连材料。

[0056] 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三明治状的石墨烯包覆铜基底制备、石墨烯层数、铜基底片数以及致密化热压烧结参数取值,这对本领域的技术人员来说,是很容易实现的。

[0057] 尽管本发明的内容已经通过上述优选实施例作了详细介绍,但应当认识到上述的描述不应被认为是对本发明的限制。在本领域技术人员阅读了上述内容后,对于本发明的多种修改和替代都将是显而易见的。因此,本发明的保护范围应由所附的权利要求来限定。

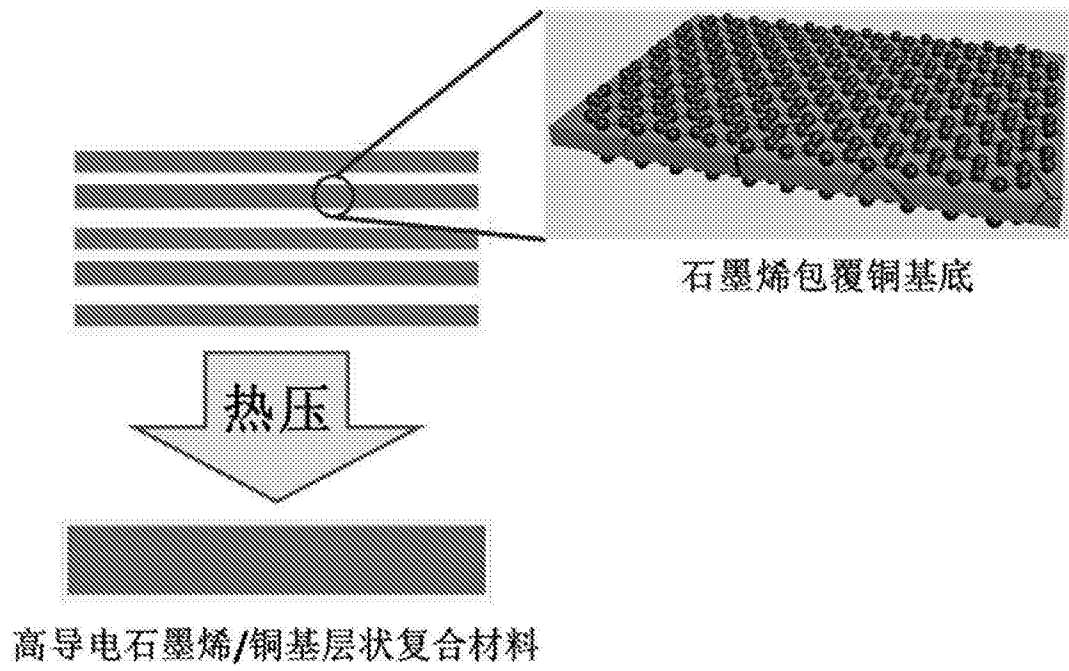


图1

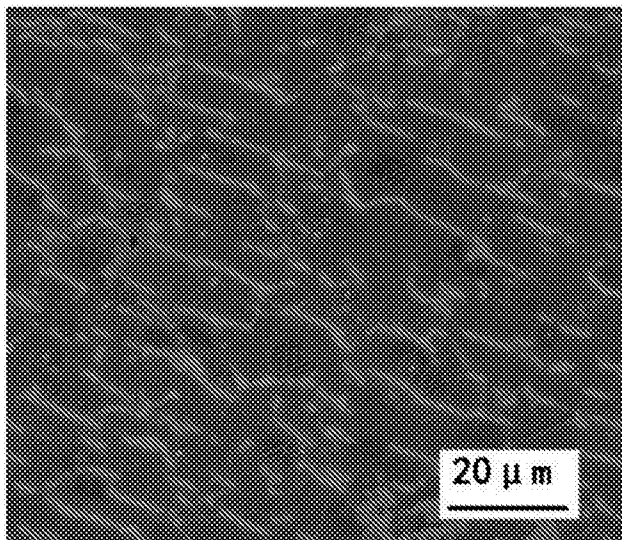


图2

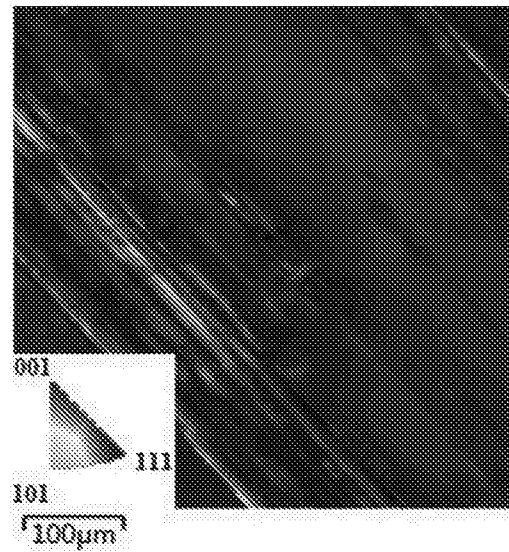


图3

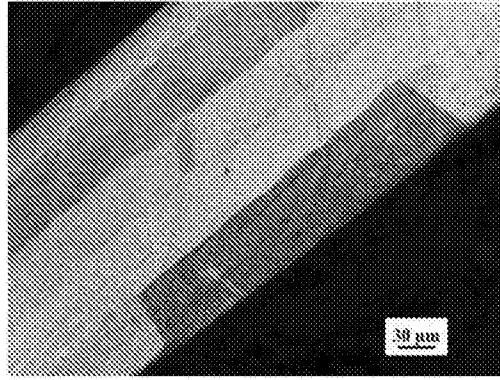


图4

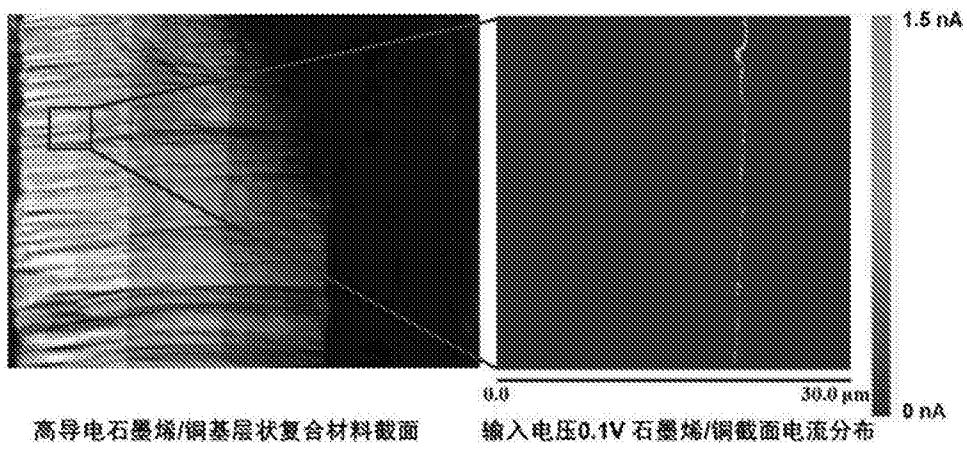


图5