



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116536641 A

(43) 申请公布日 2023.08.04

(21) 申请号 202310534489.X

C23C 16/52 (2006.01)

(22) 申请日 2023.05.12

(71) 申请人 宁波博威合金材料股份有限公司

地址 315135 浙江省宁波市鄞州区云龙镇  
太平桥

申请人 宁波博威合金板带有限公司

(72) 发明人 孟祥鹏 裴勇军 张桂飞 朱学峰

徐浩浩 李宁

(74) 专利代理机构 宁波奥圣专利代理有限公司

33226

专利代理师 谢潇

(51) Int. Cl.

C23C 16/26 (2006.01)

C23C 16/54 (2006.01)

C23C 16/44 (2006.01)

权利要求书1页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

一种高导铜石墨烯复合材料及其连续制备方法

(57) 摘要

本发明公开的高导铜石墨烯复合材料包括铜基材和石墨烯层,石墨烯层包括石墨烯底层和多个石墨烯单元,石墨烯底层覆盖在铜基材的表面,多个石墨烯单元连续或间隔分布在石墨烯底层的表面,每个石墨烯单元包括自下而上依次堆叠且面积相同或依次减小的若干石墨烯单元层,铜基材表面的石墨烯覆盖率 $\geq 96\%$ ,石墨烯拉曼光谱特征峰中包括D峰和G峰,D峰与G峰的强度比值 $I_D/I_G$ 为 $0\sim 0.55$ 。本发明可获得高质量的石墨烯层,为电子提供连续的传输路径,降低电子的散射,并防止铜基材被氧化或腐蚀,提高铜石墨烯复合材料的导电率和导电性能的稳定性,实现高导铜石墨烯复合材料不低于 $103\%$  IACS的导电率,满足相关技术领域对高导电率的性能要求。



1. 一种高导铜石墨烯复合材料,其特征在于,该高导铜石墨烯复合材料包括铜基材和石墨烯层,所述的石墨烯层包括石墨烯底层和多个石墨烯单元,所述的石墨烯底层覆盖在所述的铜基材的表面,所述的多个石墨烯单元连续或间隔分布在所述的石墨烯底层的表面,每个所述的石墨烯单元包括自下而上依次堆叠且面积相同或依次减小的若干石墨烯单元层,所述的铜基材表面的石墨烯覆盖率 $\geq 96\%$ ,石墨烯拉曼光谱特征峰中包括D峰和G峰,D峰与G峰的强度比值 $I_D/I_G$ 为 $0\sim 0.55$ 。

2. 根据权利要求1所述的高导铜石墨烯复合材料,其特征在于,每个所述的石墨烯单元的石墨烯单元层的层数为 $0\sim 9$ 层。

3. 根据权利要求1所述的高导铜石墨烯复合材料,其特征在于,将石墨烯底层在铜基材表面的覆盖面积记为A,将层数 $> 5$ 层的所有石墨烯单元在铜基材表面的正投影面积记为B,则B与A的比值 $B/A \leq 50\%$ 。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的高导铜石墨烯复合材料,其特征在于,该高导铜石墨烯复合材料的导电率不低于 $103\%$  IACS。

5. 如权利要求1~4中任一项所述的高导铜石墨烯复合材料的连续制备方法,其特征在于,包括以下制备步骤:

(1) 提供铜基材作为沉积石墨烯的基底;

(2) 利用化学气相沉积在铜基材表面沉积石墨烯,形成石墨烯底层,并在石墨烯底层的表面形成连续或间隔分布的多个石墨烯单元,每个所述的石墨烯单元包括自下而上依次堆叠且面积相同或依次减小的若干石墨烯单元层,控制铜基材表面的石墨烯覆盖率 $\geq 96\%$ ,石墨烯拉曼光谱特征峰中包括D峰和G峰,D峰与G峰的强度比值 $I_D/I_G$ 为 $0\sim 0.55$ ,得到铜石墨烯复合材料。

6. 根据权利要求5所述的连续制备方法,其特征在于,步骤(2)中的化学气相沉积分两次进行,即第一次沉积得到铜石墨烯复合材料后,再进行第二次沉积以修复并提高石墨烯的沉积质量。

7. 根据权利要求6所述的连续制备方法,其特征在于,所述的第一次沉积的沉积温度为 $600\sim 1035^\circ\text{C}$ ,保温时间为 $10\sim 60\text{min}$ ;所述的第二次沉积的沉积温度为 $650\sim 1050^\circ\text{C}$ ,保温时间为 $1\sim 60\text{min}$ ,且所述的第二次沉积的沉积温度比第一次沉积的沉积温度高 $1\sim 100^\circ\text{C}$ ,所述的第二次沉积的升温过程保持还原气氛。

8. 根据权利要求5~7中任一项所述的连续制备方法,其特征在于,步骤(2)中的化学气相沉积包括高温化学气相沉积和低温等离子体化学气相沉积,其中,高温化学气相沉积的沉积温度为 $900\sim 1050^\circ\text{C}$ ,低温等离子体化学气相沉积的沉积温度为 $600\sim 900^\circ\text{C}$ ,低温等离子体化学气相沉积的射频功率为 $40\sim 200\text{W}$ 。

9. 根据权利要求5所述的连续制备方法,其特征在于,步骤(2)中的化学气相沉积过程所需气体包括载流气体、还原气体和碳源气体,还原气体与碳源气体的流量比为 $0\sim 30$ ,沉积气压为 $50\sim 500\text{Pa}$ 。

10. 根据权利要求5所述的连续制备方法,其特征在于,步骤(1)中所用的铜基材包括线径为 $10\sim 500\mu\text{m}$ 的铜线或厚度为 $4.5\sim 500\mu\text{m}$ 的铜箔,所述的铜线或所述的铜箔的表面粗糙度 $R_a \leq 0.1\mu\text{m}$ 。

## 一种高导铜石墨烯复合材料及其连续制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于铜基复合材料技术领域,具体涉及一种高导铜石墨烯复合材料及其连续制备方法。

### 背景技术

[0002] 铜具备良好的导电性,被确定为导线的主要材料之一,广泛应用于电缆电线、汽车线束、3C电源线、音响线、PCB、电子封装、电磁屏蔽等导电性能要求高的应用领域。而随着行业市场的技术提升,对铜的导电性能要求越来越高,特别是在未来112G以上高速传输的场景下尤为迫切。目前,提高铜导电性能较常规的方法是纯化和单晶化,但纯化和单晶化已经接近铜的物理极限。

[0003] 石墨烯是当前业界的热点,发现以来就被誉为可以改变未来的材料。研究表明如果石墨烯和铜可以结合,制成一种新型的复合材料,能让石墨烯和铜的优势互补,使电子又多跑得又快。目前对石墨烯增强铜基复合材料导电性所进行的研发和开发中,主要采用粉末冶金法、电沉积法、分子水平混合法和化学气相沉积法(CVD),其中前三种方法可以一定程度提高石墨烯分散性和界面结合强度,但铜基中的石墨烯质量较差和分布杂乱,对增强铜基复合材料的导电性受到限制。

[0004] 石墨烯的结构完整性和均匀有序分布有利于发挥增强体和铜基体的高性能,也是影响复合材料导电性的重要因素。CVD制备的复合材料中石墨烯与铜界面结合良好的同时,又可以保持石墨烯的高性能,CVD有望实现导电率高于纯铜的铜石墨烯复合材料,但仍未达到预期,工业化生产难度大、可重复率低和稳定性差等问题。

[0005] 综上所述,铜基体中石墨烯作为增强体的优异性能一直未能充分发挥。如何解决上述诸多复杂问题,以期制备连续、高质量、有序分布的石墨烯增强铜基复合材料的导电性,实现工业化生产,成为亟待解决的技术问题。

### 发明内容

[0006] 本发明所要解决的第一个技术问题是提供一种高导铜石墨烯复合材料。

[0007] 本发明解决上述第一个技术问题所采用的技术方案为:一种高导铜石墨烯复合材料,该高导铜石墨烯复合材料包括铜基材和石墨烯层,所述的石墨烯层包括石墨烯底层和多个石墨烯单元,所述的石墨烯底层覆盖在所述的铜基材的表面,所述的多个石墨烯单元连续或间隔分布在所述的石墨烯底层的表面,每个所述的石墨烯单元包括自下而上依次堆叠且面积相同或依次减小的若干石墨烯单元层,所述的铜基材表面的石墨烯覆盖率 $\geq 96\%$ ,石墨烯拉曼光谱特征峰中包括D峰和G峰,D峰与G峰的强度比值 $I_D/I_G$ 为0~0.55。

[0008] 本发明高导铜石墨烯复合材料的铜基材表面的石墨烯覆盖率 $\geq 96\%$ ,石墨烯层一方面为电子提供连续的传输路径,降低电子的散射;另一方面,高覆盖率的石墨烯可防止铜基材被氧化或腐蚀,提高铜石墨烯复合材料的导电率和导电性能的稳定性的。

[0009] 在拉曼光谱分析中,石墨烯存在三个特征峰:D峰、G峰和2D峰。石墨烯在 $1580\text{cm}^{-1}$ (G

峰)和 $2700\text{cm}^{-1}$  (2D峰)这两个位置有比较明显的吸收峰。G峰( $1580\text{cm}^{-1}$ )代表了布里渊区散射 $E_{2g}$ 振动模式的二重简并,揭示了碳原子的 $sp^2$ 键结构,反映的是样品内部的结晶程度及其对称性。一般来讲,G峰相对来说峰值越高,峰型越为尖锐,则所得样品的石墨烯纯度越高;2D峰( $2700\text{cm}^{-1}$ )来源于布里渊区边界声子的二级拉曼散射,是石墨烯最显著的特征,它的位置及形状与石墨烯的形成及层数相关;有时候还会出现D峰( $1350\text{cm}^{-1}$ ),它代表石墨烯的结构缺陷,D峰越低石墨烯的结构越完整。若D峰峰值大,且峰型宽,则代表石墨烯层内部缺陷多。换言之,质量较高的石墨烯层甚至有可能不存在D峰,或是存在极小的D峰。D峰与G峰的强度比值 $I_D/I_G$ 代表碳材料的结晶程度或者不定形碳的含量,可定量分析石墨烯层的晶格缺陷。强度比值 $I_D/I_G$ 越大说明晶格缺陷程度越大:比值越小,则石墨烯层的质量越高。

[0010] 本发明具体限定石墨烯层中石墨烯拉曼光谱特征峰之D峰与G峰的强度比值 $I_D/I_G$ 为 $0\sim 0.55$ ,可保证石墨烯层中石墨烯的缺陷少,质量高。高质量的石墨烯层对本发明铜石墨烯复合材料导电性能的提高具有重要作用,这是因为高质量的石墨烯层的缺陷密度小、晶体结构完整,可减少电子散射,从而提高铜石墨烯复合材料的导电性能。

[0011] 在本发明铜基材表面沉积石墨烯的过程中,高温裂解产生的碳原子仅能吸附在铜基材表面,并在铜基材表面迁移,然后成核、生长得到石墨烯层。石墨烯在铜基材表面遵循表面催化机制,铜基材表面优先完成第一层石墨烯(即石墨烯底层)的沉积,当第一层石墨烯覆盖铜基材表面时,铜基材难以继续催化裂解碳源,后续持续生长各个石墨烯单元层的速度和面积逐渐大大减小,甚至导致后续沉积的石墨烯结晶性变差。但在一些活跃形核点处可能同时进行多层石墨烯的沉积,而第一层石墨烯的沉积仍优先完成。因此,本发明铜基材表面的石墨烯层的组成表现为:包括直接附着并覆盖在铜基材表面的石墨烯底层,以及基于石墨烯底层并在石墨烯底层上连续或间隔分布的多个石墨烯单元,且每个石墨烯单元包括自下而上依次堆叠且面积相同或依次减小的若干石墨烯单元层。

[0012] 作为优选,每个所述的石墨烯单元的石墨烯单元层的层数为 $0\sim 9$ 层。我们发现,当石墨烯单元层的层数高于9层时,石墨烯层中石墨烯拉曼光谱的D峰强度值明显变高,说明石墨烯层的晶体缺陷增多,进而影响石墨烯对铜基材导电率的提升和导电性能的稳定性。

[0013] 作为优选,将石墨烯底层在铜基材表面的覆盖面积记为A,将层数 $>5$ 层的所有石墨烯单元在铜基材表面的正投影面积记为B,则B与A的比值 $B/A\leq 50\%$ 。我们通过大量的实验研究发现,并不是石墨烯层数越多,石墨烯含量越高,对铜基材导电率的提升效果越佳,而是随着铜基材表面石墨烯层数的增加,铜石墨烯复合材料的导电率先增加再降低,即当层数 $>5$ 层的所有石墨烯单元的正投影面积占比增大时,铜石墨烯复合材料的导电率呈下降趋势。主要原因在于层数 $>5$ 层的所有石墨烯单元的正投影面积占比增加后,一方面石墨烯层的晶体缺陷增多,甚至出现少量无定型碳;另外一方面石墨烯层数的均匀性降低,会增加电子散射的概率,进而影响铜石墨烯复合材料的导电率。

[0014] 经检测,本发明高导铜石墨烯复合材料的导电率不低于 $103\%$  IACS。

[0015] 本发明所要解决的第二个技术问题是提供一种高导铜石墨烯复合材料的连续制备方法。

[0016] 本发明解决上述第二个技术问题所采用的技术方案为:一种高导铜石墨烯复合材料的连续制备方法,包括以下制备步骤:

[0017] (1)提供铜基材作为沉积石墨烯的基底;

[0018] (2) 利用化学气相沉积在铜基材表面沉积石墨烯,形成石墨烯底层,并在石墨烯底层的表面形成连续或间隔分布的多个石墨烯单元,每个所述的石墨烯单元包括自下而上依次堆叠且面积相同或依次减小的若干石墨烯单元层,控制铜基材表面的石墨烯覆盖率 $\geq 96\%$ ,石墨烯拉曼光谱特征峰中包括D峰和G峰,D峰与G峰的强度比值 $I_D/I_G$ 为 $0\sim 0.55$ ,得到铜石墨烯复合材料。

[0019] 作为优选,步骤(2)中的化学气相沉积分两次进行,即第一次沉积得到铜石墨烯复合材料后,再进行第二次沉积以修复并提高石墨烯的沉积质量。具体地,所述的第一次沉积的沉积温度为 $600\sim 1035^\circ\text{C}$ ,保温时间为 $10\sim 60\text{min}$ ;所述的第二次沉积的沉积温度为 $650\sim 1050^\circ\text{C}$ ,保温时间为 $1\sim 60\text{min}$ ,且所述的第二次沉积的沉积温度比第一次沉积的沉积温度高 $1\sim 100^\circ\text{C}$ ,所述的第二次沉积的升温过程保持还原气氛。由于随着石墨烯沉积时间的延长,铜基材表面被石墨烯底层覆盖,铜基材的催化作用降低,导致后续石墨烯沉积速度减缓、多层石墨烯单元层的沉积难以完成甚至增大石墨烯沉积缺陷,以及石墨烯层数的均匀性降低,因此本发明采用两次沉积方式,一方面在第二次沉积的升温过程保持还原气氛以蚀刻第一次沉积过程中产生的缺陷,提高石墨烯的沉积质量;另一方面通过第二次沉积并升高其沉积温度,可提高石墨烯的沉积质量、沉积效率、覆盖率以及实现多层均匀石墨烯的沉积。

[0020] 作为优选,步骤(2)中的化学气相沉积包括高温化学气相沉积和低温等离子体化学气相沉积,其中,高温化学气相沉积的沉积温度为 $900\sim 1050^\circ\text{C}$ ,低温等离子体化学气相沉积的沉积温度为 $600\sim 900^\circ\text{C}$ 。由于线径小于 $100\mu\text{m}$ 的铜线在高温下容易断裂,难以实现连续制备,因此,可采用低温等离子体化学气相沉积以确保实现小线径高导铜石墨烯复合材料的连续制备。低温等离子体化学气相沉积的射频功率为 $40\sim 200\text{W}$ ,具体可根据碳源类别以及气流量选择合适的射频功率。高的射频功率可增加活性基团的数量,而高数量的活性基团中,一部分活性基团促进石墨烯生长,一部分活性基团减慢生长速率。另一方面,高的射频功率意味着表面轰击作用的增强,这可能不利于高质量石墨烯的生长,增加铜石墨烯复合材料的电子散射,降低导电率;低的射频功率意味着轰击作用减弱,不利于碳源的完全裂解,降低石墨烯的沉积质量。

[0021] 作为优选,步骤(2)中的化学气相沉积过程所需气体包括载流气体、还原气体和碳源气体,还原气体与碳源气体的流量比为 $0\sim 30$ 。载流气体包括Ar或 $\text{N}_2$ ,主要起载流其他气体和保持惰性气氛的作用。还原气体包括 $\text{H}_2$ ,还原气体一方面在石墨烯沉积过程中起到辅助碳源裂解、促进晶粒生长以及蚀刻石墨烯的作用;另外一方面可在升温、降温和石墨烯沉积过程中可起到消除炉内微量氧和杂质的作用,提高铜基材表面质量,减少石墨烯沉积的形核点,提高石墨烯的沉积质量。碳源气体 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 中的一种,碳源气体在沉积条件下裂解产生H自由基,H自由基与还原气体共同作用完成碳源的完全裂解,裂解的碳原子吸附至铜基材表面形成与铜结合的石墨烯,当碳源裂解产生的H自由基能够完成石墨烯的沉积时,沉积过程中无需通入还原气体。因此,本发明制备方法在化学气相沉积过程中,控制还原气体与碳源气体的流量比为 $0\sim 30$ 。若还原气体的流量占比过高,石墨烯会被严重蚀刻,石墨烯的沉积速度降低,制备效率降低甚至难以完成石墨烯的高覆盖率沉积。

[0022] 作为优选,步骤(1)中所用的铜基材包括线径为 $10\sim 500\mu\text{m}$ 的铜线或厚度为 $4.5\sim 500\mu\text{m}$ 的铜箔,所述的铜线或所述的铜箔的表面粗糙度 $R_a\leq 0.1\mu\text{m}$ 。本发明采用化学气相沉

积在铜线或铜箔表面连续沉积石墨烯,实现石墨烯沿着铜线或铜箔表面的轴向的连续分布,为电子提供连续的传输路径。通过前处理降低铜基材的表面粗糙度,可减少石墨烯沉积过程中的形核点,进一步降低石墨烯层数的不均匀性并提高石墨烯层的质量。对铜基材的前处理包括表面抛光和退火处理,其中,抛光采用电抛光方式降低铜基材的表面粗糙度,电抛光的抛光液采用盐酸溶液,恒定电压1~5V,抛光时间1~60s;退火采用还原气氛,退火温度为400~1000℃,退火时间为15~180min,通过退火,高温去除铜基材表面的杂质,同样可降低铜基材的表面粗糙度,从而降低石墨烯沉积过程中的形核点。

[0023] 本发明在化学气相沉积石墨烯过程中采用卷对卷的连续制备方法。制备过程中,卷对卷的收卷速度为1~500mm/min,速度越快,石墨烯沉积时间越短,具体收卷速度根据沉积时间进行选择。但若收卷速度过慢,生产效率降低,而若收卷速度过快,在高温沉积石墨烯时,铜基材处于软化状态,过大的张力容易导致铜基材断裂,无法完成连续生产。卷对卷的收卷摆动量程为1~100mm,若摆动量程过小,可收卷的铜石墨烯复合材料量过少,效率低;若摆动量程过大,对设备的尺寸要求较高,增加生产成本。

[0024] 本发明在化学气相沉积石墨烯过程中采用的沉积气压为50~500Pa,可通过调节沉积气压控制石墨烯的沉积层数。若沉积气压过低,石墨烯沉积速度过慢,制备效率较低;若沉积气压过高,沉积的石墨烯层数较多,且质量较差,影响铜石墨烯复合材料导电率的提高。

[0025] 采用本发明方法连续制备得到高导铜石墨烯复合材料后,可对高导铜石墨烯复合材料进行进一步加工处理,加工处理包括绞合、轧制等。

[0026] 与现有技术相比,本发明的有益效果在于:本发明高导铜石墨烯复合材料中石墨烯底层覆盖在铜基材的表面,多个石墨烯单元连续或间隔分布在石墨烯底层的表面,通过控制铜基材表面的石墨烯覆盖率、石墨烯拉曼光谱特征峰中D峰与G峰的强度比值 $I_D/I_G$ ,可获得高质量的石墨烯层,为电子提供连续的传输路径,降低电子的散射,并防止铜基材被氧化或腐蚀,提高铜石墨烯复合材料的导电率和导电性能的稳定性,实现高导铜石墨烯复合材料的不低于103% IACS的导电率。本发明高导铜石墨烯复合材料满足相关技术领域对高导电率的性能要求,且可以进一步加工成大尺寸棒、线、板带等产品,实现工业化生产,应用于不同领域。

## 附图说明

[0027] 图1为本发明实施例4中铜石墨烯复合材料的连续制备方法的流程示意图;

[0028] 图2为本发明铜石墨烯复合带材的横截面结构示意图;

[0029] 图3为本发明铜石墨烯复合线材的横截面结构示意图;

[0030] 图4为实施例7中铜石墨烯复合材料的石墨烯 $I_D/I_G$ 值;

[0031] 图5为本发明实施例4中铜石墨烯复合材料的局部石墨烯层结构示意图;

[0032] 其中的附图标记为:

[0033] 10-铜基材铜箔;

[0034] 20-石墨烯层;

[0035] 30-铜基材铜线;

[0036] 40-石墨烯底层;

[0037] 50-石墨烯单元层。

### 具体实施方式

[0038] 以下结合附图实施例对本发明作进一步详细描述。

[0039] 本发明提供20个实施例和4个对比例,实施例1~10和实施例11~20分别采用本发明的连续制备方法制备铜石墨烯复合线材和带材。本发明实施例和对比例采用长>600mm的线材和箔材作为基材。各实施例及对比例具体为:

[0040] 实施例1

[0041] 以线径为0.01mm的铜线为基材,制备铜石墨烯复合线材。具体步骤如下:

[0042] 铜线基材表面沉积石墨烯:以 $C_2H_2$ 气体作为碳源,在低压条件下,采用等离子体化学气相沉积法在铜线表面原位连续沉积石墨烯,具体过程为:第一次沉积:常温下将铜线放入放线仓,并将铜线一端牵引至收线仓完成样品放置,封闭炉管;使用真空泵抽出炉内残留的空气后关闭真空泵,然后通入惰性气体至大气压,重复三次对炉管进行清洗,最后保持炉管处于抽真空状态,并通入还原气体 $H_2$ 和载流气体Ar,其中Ar流量为200sccm, $H_2$ 流量为10sccm,并启动收卷,收卷速度为40mm/min;在室温下开始升温,10°C/min升温至600°C,然后通入碳源,碳源 $C_2H_2$ 流量为10sccm,Ar流量保持不变, $H_2$ 流量改为50sccm,并调节气压至400Pa,再打开射频调至200W,保温15min关闭碳源和射频,并将 $H_2$ 流量改为5sccm,温度降至室温并取出样品,然后放入放线仓进行第二次石墨烯沉积,同样对炉管进行三次清洗后,在抽真空的状态下通入200sccm的Ar和10sccm的 $H_2$ ,在120mm/min的收卷速度下以10°C/min的升温速度从室温升至650°C,然后通入6sccm的 $C_2H_2$ 和2sccm的 $H_2$ ,并调节气压至100Pa,再打开射频调至120W,保温5min关闭碳源和射频,最后将温度降至室温得到线长为600mm的铜石墨烯复合线材。

[0043] 实施例2

[0044] 以线径为0.08mm的铜线为基材,制备铜石墨烯复合线材。具体步骤如下:

[0045] 铜线基材表面抛光:配置抛光液:在盐酸溶液中加入适量的酒精、异丙醇和尿素混合搅拌而成。将铜线浸入盛有电化学抛光液的容器中作为阳极,铜片作为阴极,一个1V直流源提供恒定电压/电流,浸泡时间60s,然后用去离子水和酒精冲洗铜线以除去表面抛光液后用氩气吹干,得到表面抛光后的铜线。

[0046] 铜线基材表面沉积石墨烯:将以上表面抛光后的铜线沉积石墨烯,具体步骤如实施例1所述,工艺参数如表1所示。

[0047] 实施例3

[0048] 以线径为0.1mm的铜线为基材,制备铜石墨烯复合线材。具体步骤如下:

[0049] 铜线基材退火:沉积石墨烯之前将铜线放入炉管中,并在700°C和还原气氛下退火30min。

[0050] 铜线基材表面沉积石墨烯:经过以上退火处理的铜线进行沉积石墨烯,具体步骤如实施例1所述,工艺参数如表1所示。

[0051] 实施例4

[0052] 以线径为0.15mm的铜线为基材,制备铜石墨烯复合线材。具体步骤如下:

[0053] 铜线基材表面抛光:具体抛光过程如实施例2所述。

[0054] 铜线基材退火:具体退火过程如实施例3所述。

[0055] 铜线基材表面沉积石墨烯:经过以上抛光和退火处理的铜线沉积石墨烯,具体步骤如实施例1所述,工艺参数如表1所示。

[0056] 实施例5~10分别采用线径为0.2mm、0.26mm、0.31mm、0.35mm、0.45mm、0.5mm的铜线作为基材,具体制备铜石墨烯线材的工艺与实施例4的不同之处在于:石墨烯沉积工艺参数不同,具体工艺参数如表1所示。

[0057] 实施例11

[0058] 以厚度为0.0045mm的铜箔为基材,制备铜石墨烯复合带材。具体步骤如下:

[0059] 铜箔基材表面沉积石墨烯:以 $\text{CH}_4$ 气体作为碳源,在低压条件下,采用化学气相沉积法在铜箔表面原位连续生长石墨烯,具体过程为:第一次沉积:常温下将铜箔放入放线仓,并将铜箔一端牵引至收线仓完成样品放置,封闭炉管;使用真空泵抽出炉内残留的空气后关闭真空泵,然后通入惰性气体至大气压,重复三次对炉管进行清洗,最后保持炉管处于抽真空状态,并通入还原气体10sccm的 $\text{H}_2$ 和载流气体200sccm的Ar,打开收卷,收卷速度为20mm/min;然后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度从室温升至 $950^\circ\text{C}$ ,然后通入10sccm的碳源 $\text{CH}_4$ ,Ar气流量保持不变, $\text{H}_2$ 气流量改为100sccm,并调节气压至150Pa,保温30min后关闭碳源,并将 $\text{H}_2$ 流量改为5sccm,温度降至室温并取出样品,然后放入放线仓进行第二次石墨烯沉积,同样对炉管进行三次清洗后,在抽真空的状态下通入200sccm的Ar和10sccm的 $\text{H}_2$ ,在24mm/min的收卷速度下以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度从室温升温至 $1000^\circ\text{C}$ ,通入20sccm的碳源 $\text{CH}_4$ 和100sccm的 $\text{H}_2$ ,并调节气压至160Pa,保温25min后关闭碳源,最后将温度降至室温得到长为600mm的铜石墨烯复合带材。

[0060] 实施例12

[0061] 以厚度为0.03mm的铜箔为基材,制备铜石墨烯复合带材。具体步骤如下:

[0062] 铜箔基材退火:生长石墨烯之前将铜箔放入炉管中,并在 $800^\circ\text{C}$ 和还原气氛下退火30min。

[0063] 铜箔基材表面沉积石墨烯:经过以上退火处理后的铜箔表面沉积石墨烯,具体步骤如实施例11所述,具体工艺参数如表1所示。

[0064] 实施例13~20分别采用厚度为0.1mm、0.15mm、0.2mm、0.25mm、0.3mm、0.35mm、0.4mm、0.5mm的铜箔作为基材,具体制备铜石墨烯复合带材的工艺与实施例12的不同之处在于:石墨烯沉积工艺参数,具体工艺参数如表1所示。

[0065] 本发明的对比例1、2与实施例3的不同之处分别在于:对比例1石墨烯沉积过程中均不通入碳源,无石墨烯沉积的线材空白对比样;对比例2仅在第二次沉积石墨烯时不通入碳源,无第二次石墨烯修复沉积的线材对比样。对比例3、4与实施例17的不同之处分别在于:对比例3石墨烯沉积过程中均不通入碳源,无石墨烯沉积的铜箔空白对比样;对比例4仅在第二次沉积石墨烯时不通入碳源,无第二次石墨烯修复沉积的铜箔对比样。

[0066] 对得到的实施例和对比例的特征、性能进行检测,检测结果见表格2。

[0067] (1) 导电率:导电率采用电桥法测试。测试样品线/带长 $\geq 200\text{mm}$ ,通过电桥法对其重复测试三次电阻,并求平均值作为该样品的电阻,然后采用万分尺测量线径/带材厚,每个样品测量5个不同位置的尺寸大小并计算平均值即为该样品的线径/带材厚,根据铜线的线径/带材厚、电阻和被测试的长度计算出电导率;

[0068] (2) 石墨烯层数:采用拉曼光谱将沉积于铜基表面的石墨烯进行面扫描,并通过系统计算出在 $40\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$ 面积内2D与G峰的强度比值( $I_{2D}/I_G$ )范围或2D峰的半高宽评估出石墨烯层数和层数占比;

[0069] (3) 石墨烯覆盖率:采用扫描电子显微镜观察铜基表面的石墨烯覆盖率,观察前需将样品在 $150^\circ\text{C}$ 的加热台上加热30s,由于石墨烯覆盖的铜基表面在高温下不会被氧化,未覆盖的铜基表面在高温下被氧化并颜色变深,在扫描电子显微镜可明显观察,并计算石墨烯的覆盖率;

[0070] (4) 石墨烯特性:采用拉曼光谱将沉积于铜基表面的石墨烯进行面扫描,并通过系统计算出在 $40\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$ 面积内D与G峰的强度比值( $I_D/I_G$ )范围。

[0071] (5) 粗糙度:按照GB/T 1031-2016(产品几何规范(GPS)表面结构轮廓法)进行粗糙度测量,采用中线制(轮廓法)评定表面粗糙度,具体检测方法是:将粗糙度测量仪金刚石触针沿线/带材表面轴向缓慢滑行,从指示仪表直接得出一个测量行程的Ra值,测量三次取平均值。

[0072] 表1铜线/箔表面石墨烯沉积的重点工艺

组别	基材	线径 /箔厚 ( $\mu\text{m}$ )	第一次石墨烯沉积工艺						第二次石墨烯沉积工艺					
			时间 (min)	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	碳源	流量比	气压 (Pa)	射频功 率 (W)	时间 (min)	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	碳源	流量比	气压 (Pa)	射频功 率 (W)
						H <sub>2</sub> :碳源						H <sub>2</sub> :碳源		
实施例 1	铜线	10	15	600	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	5:1	400	200	5	650	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1:3	100	120
实施例 2	铜线	80	20	830	CH <sub>4</sub>	1:1	70	70	10	850	CH <sub>4</sub>	1:2	50	70
实施例 3	铜线	100	25	830	CH <sub>4</sub>	1:1	70	70	5	850	CH <sub>4</sub>	1:2	50	70
实施例 4	铜线	150	30	850	CH <sub>4</sub>	0:10	200	70	15	860	CH <sub>4</sub>	1:1	120	50
实施例 5	铜线	200	25	830	CH <sub>4</sub>	1:2	200	70	20	850	CH <sub>4</sub>	1:1	70	70
实施例 6	铜线	260	30	850	CH <sub>4</sub>	0:10	200	70	30	860	CH <sub>4</sub>	1:2	200	80
实施例 7	铜线	310	30	850	CH <sub>4</sub>	0:10	300	70	10	870	CH <sub>4</sub>	1:5	150	100
实施例 8	铜线	350	40	750	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4:1	450	200	15	800	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2:1	170	150
实施例 9	铜线	450	50	1030	CH <sub>4</sub>	7:1	100	-	20	1050	CH <sub>4</sub>	8:1	120	-
实施例 10	铜线	500	60	1000	CH <sub>4</sub>	10:1	160	-	30	1035	CH <sub>4</sub>	10:1	120	-
实施例 11	铜箔	4.5	30	950	CH <sub>4</sub>	10:1	150	-	25	1000	CH <sub>4</sub>	5:1	160	-
实施例 12	铜箔	30	25	1000	CH <sub>4</sub>	20:1	100	-	30	1035	CH <sub>4</sub>	10:1	120	-
实施例 13	铜箔	100	25	1000	CH <sub>4</sub>	20:3	200	-	30	1035	CH <sub>4</sub>	5:1	230	-
实施例 14	铜箔	150	20	1035	CH <sub>4</sub>	20:1	100	-	40	1050	CH <sub>4</sub>	10:1	120	-
实施例 15	铜箔	200	15	1035	CH <sub>4</sub>	200:23	160	-	50	1050	CH <sub>4</sub>	4:1	165	-
实施例 16	铜箔	250	20	1000	CH <sub>4</sub>	100:11	150	-	40	1030	CH <sub>4</sub>	25:3	150	-
实施例 17	铜箔	300	20	1000	CH <sub>4</sub>	200:13	130	-	40	1030	CH <sub>4</sub>	100:7	150	-
实施例 18	铜箔	350	15	1035	CH <sub>4</sub>	20:1	100	-	50	1050	CH <sub>4</sub>	10:1	120	-
实施例 19	铜箔	400	20	1000	CH <sub>4</sub>	8:1	180	-	40	1035	CH <sub>4</sub>	4:1	200	-
实施例 20	铜箔	500	20	1000	CH <sub>4</sub>	20:1	100	-	40	1020	CH <sub>4</sub>	10:1	120	-
对比例 1	铜线	100	25	830	-	-	70	70	5	850	-	-	50	70
对比例 2	铜线	100	25	830	CH <sub>4</sub>	1:1	70	70	5	850	-	-	50	70
对比例 3	铜箔	300	20	1000	-	-	130	-	40	1030	-	-	150	-
对比例 4	铜箔	300	20	1000	CH <sub>4</sub>	200:13	130	-	40	1030	-	-	150	-

[0073]

[0074] 表2铜石墨烯复合材料的特征及性能

[0075]

组别	粗糙度Ra ( $\mu\text{m}$ )	石墨烯覆盖率	B/A	石墨烯单元层层数	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	导电率(% IACS)
实施例1	0.09	≥98%	9%	0~6层	0.03~0.3	110
实施例2	0.07	≥98%	13%	0~6层	0.06~0.4	112
实施例3	0.08	≥97%	7%	0~6层	0.05~0.2	109
实施例4	0.05	≥96%	5%	0~6层	0.01~0.1	106
实施例5	0.04	≥98%	11%	0~6层	0.03~0.1	104
实施例6	0.05	≥98%	6%	0~6层	0.06~0.3	104
实施例7	0.06	≥99%	40%	1~8层	0.07~0.55	103
实施例8	0.05	≥98%	11%	0~6层	0.05~0.2	104
实施例9	0.04	≥99%	13%	1~6层	0.03~0.4	103
实施例10	0.05	≥97%	13%	0~6层	0.02~0.4	104

实施例11	0.07	$\geq 99\%$	0	0~3层	0~0.2	103
实施例12	0.06	$\geq 98\%$	0	0~4层	0.05~0.21	103
实施例13	0.05	$\geq 97\%$	0	0~4层	0.02~0.25	103
实施例14	0.06	$\geq 98\%$	0	0~3层	0.03~0.22	106
实施例15	0.06	$\geq 98\%$	0	0~3层	0~0.1	104
实施例16	0.05	$\geq 99\%$	0	0~3层	0.01~0.1	103
实施例17	0.06	$\geq 99\%$	0	0~3层	0.05~0.3	103
实施例18	0.05	$\geq 98\%$	0	0~4层	0~0.16	105
实施例19	0.05	$\geq 99\%$	0	0~3层	0.04~0.25	103
实施例20	0.05	$\geq 98\%$	0	0~4层	0.06~0.2	103
对比例1	0.08	-	-	-	-	99
对比例2	0.08	$\geq 90\%$	0	0~5层	0.4~1.0	101
对比例3	0.06	-	-	-	-	100
对比例4	0.06	$\geq 92\%$	0	0~4层	0.1~0.6	101

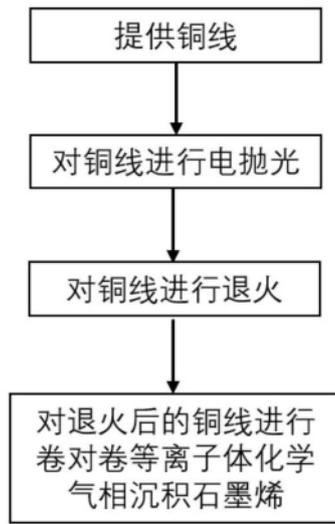


图1



图2

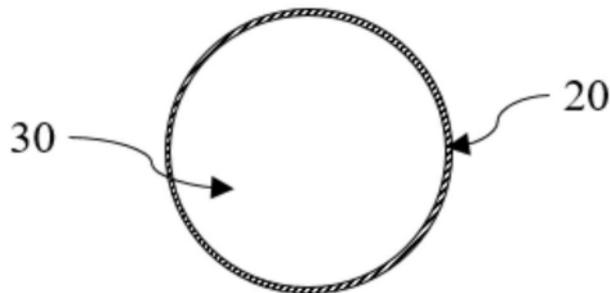


图3

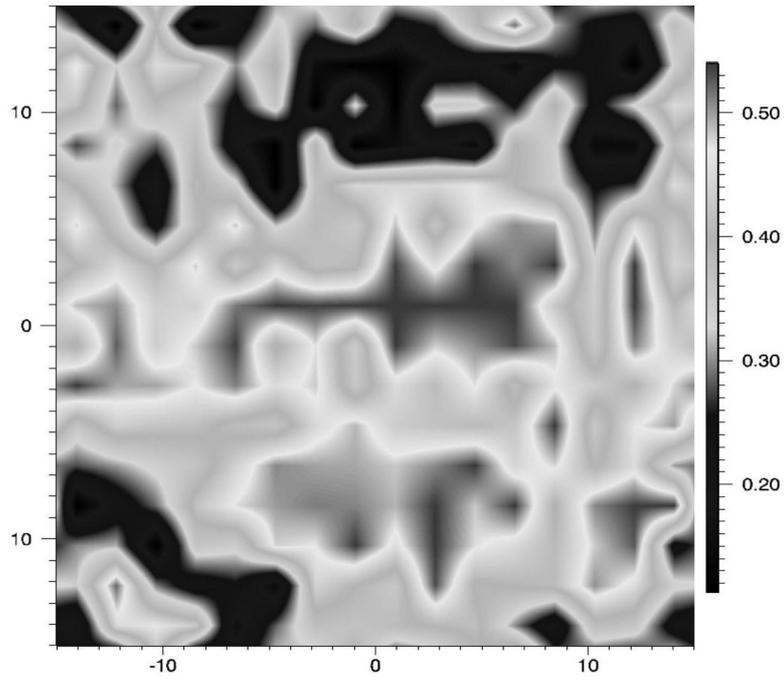


图4



图5