

碳纤维表面磁控溅射镀铜研究

李颖 王鸿博* 高卫东

(江南大学生态纺织教育部重点实验室, 无锡 214122)

摘要 以碳纤维 T-700 为原料, 对其进行低温等离子预处理, 实验表明, 尽管预处理对碳纤维拉伸强度有一定影响, 但表面粗糙度增加。经预处理后的碳纤维在室温下采用磁控溅射法在其表面溅射镀铜, 利用扫描电子显微镜 (SEM)、原子力显微镜 (AFM) 分别对镀铜碳纤维的表面形态进行表征, 用 VC9804A+ 型万用电表测量了碳纤维的导电性能。再用正交实验方法, 选取溅射功率、时间、压强为因素, 分析了各因素对碳纤维导电性的影响。实验表明: 磁控溅射后, 碳纤维表面被纳米铜颗粒覆盖; 碳纤维溅射镀铜的最佳工艺条件为: 功率 120 W、压强 1.0 Pa、时间 20 min, 碳纤维体电阻率从 $5.48 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 变为 $2.63 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, 导电性能提高了 52.0%。

关键词 碳纤维, 等离子处理, 磁控溅射, 形貌特征, 导电性

The study of carbon fibers with magnetron sputtered copper coating

Li Ying Wang Hongbo Gao Weidong

(Key Laboratory of Science and Technology of Eco Textiles, Ministry of Education,
Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract T-700 was selected as the raw material and the low-temperature plasma pretreatment was applied. The results showed that though pretreatment the tensile strength of carbon fibers was decreased, but the surface roughness was increased. After the plasma pretreatment of carbon fibers, copper was deposited by magnetron sputtering on carbon fibers' surface at room temperature. The surface morphology of carbon fibers was respectively characterized by SEM and AFM, and the electrical conductivity of carbon fibers was measured with VC9804A+ type multimeter. The power, time and pressure as main factors were chosen according to the orthogonal experimental method, and the effect of each on the electric conductivity of carbon fibers was analysed. After magnetron sputtering, carbon fibers' surface was covered by nano-copper particles; the power 120 w, time 20 min and pressure 1.0 Pa were obtained as the optimum conditions for magnetron sputtering of copper, and volume resistivity of carbon fibers changed from $5.48 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ to $2.63 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, with the electric conductivity increasing 52.0%.

Key words carbon fiber, plasma treatment, magnetron sputtering, morphology, electrical conductivity

碳纤维表面金属化改性多采用化学镀^[1]方法, 该方法操作方便, 工艺简单, 镀层均匀, 孔隙率小, 外观良好, 而且能在塑料、陶瓷等多种非金属机体上沉积。但化学镀层是在反应液中进行, 会产生加工污染。磁控溅射是物理气相沉积中应用较广泛的一种方法, 如在纯棉织物上负载纳米 TiO_2 制备抗菌织物^[2], 在非织造布上溅射纳米铝制备防静电织物^[3], 在非织造布表面溅射纳米银涂层制备抗菌织物^[4]、在柔性衬底上制备 ZnO 透明导电薄膜^[5]等。通过该方法制得的薄膜性能优良, 纯度较高, 与基体的附着性好, 膜厚可控性较好, 而且对环境无污染。本研究将磁控溅射技术引入碳纤维镀铜中, 以增强碳纤维的导电性, 为制备电磁屏蔽材料^[6]做准备。

1 实验部分

1.1 材料

基金项目: 江苏省高等学校优秀科技团队项目 (苏教科[2009]-10)

作者简介: 李颖 (1987-), 女, 硕士研究生, 研究方向为功能纺织材料。

联系人: 王鸿博 (1963-), 男, 教授, 博士生导师。

碳纤维 T-700: 东丽公司生产, 12000 根/束, 线密度为 $8.3 \times 10^{-3} \text{g/cm}$; 丙酮溶液: 99.99% 纯金属 Cu 靶。

1.2 仪器

HD-1A 型冷等离子体改性设备 (常州新区世泰等离子体科技开发有限公司); JZCK-420B 高真空多功能磁控溅射设备 (沈阳聚智科技有限公司); 射频源频率 13156 MHz, 最大功率 300 W; S-3000N 型扫描电子显微镜 (SEM) (苏州瑞测精密仪器有限公司); CSPM4000-0603002 型原子力显微镜 (AFM) (广州本原科技有限公司), 扫描模式为接触式, 仪器水平分辨率 0.1 nm, 垂直分辨率 0.01 nm; YG001A 型纤维电子强力仪 (北京中诺远东科技有限公司); Y802N 型电热恒温鼓风干燥烘箱 (南通宏大实验仪器有限公司); EL204 电子天平 (上海台衡仪器仪表有限公司); VC9804A+ 型万用电表 (上海寅陆电子科技有限公司)。

1.3 样品制备

1.3.1 等离子预处理

在等离子处理^[7]前,用丙酮浸泡碳纤维 0.5h,用大量蒸馏水清洗,置于干燥箱中干燥 24 h 备用。本实验采用 HD-1A 型冷等离子体反应装置,氧气为放电气体。将样品碳纤维束放入反应室中,实验条件为功率 80 W、压强 40 Pa、时间 5 min。

1.3.2 磁控溅射镀铜

在 JZCK-420B 磁控溅射仪中用高纯金属 Cu 靶材,磁控溅射的频率为 13156MHz,输出功率 3kW。为使溅射出的铜粒子能均匀附着在基材上,减少因铜粒子入射方向而带来的自身阴影效应^[8],实验过程中,样品架以 20r/min 的速度旋转。为减少气体杂质对材料的污染,提高薄膜的性能,先将真空室抽至本底真空 5×10^{-4} Pa,然后充入高纯氩气(99.999%)为工作气体,氩气流量为 20sccm,溅射基体的温度为室温。

1.4 性能测试

采用电子强力仪对等离子处理前后碳纤维的强力值进行测量;采用扫描电镜(SEM)^[9]和原子力显微镜(AFM)^[10]对碳纤维的表面形貌进行表征;采用 VC9804A+型万用电表对碳纤维的导电性能进行测量。采用正交实验分析方法得出在碳纤维表面镀铜的最佳工艺条件。

2 结果与讨论

2.1 等离子处理对碳纤维拉伸强度的影响

采用 YG001A 型纤维电子强力仪对碳纤维进行拉伸性能的测试,拉伸速度 10 mm/min,夹持距离 20 mm,最大负荷 100 CN。拉伸断裂强度的计算公式为:

$$\sigma = F / \pi \gamma^2 \quad (1)$$

式中: σ —拉伸断裂强度;F—断裂时的最大载荷; γ —纤维半径。

实验中,将单根碳纤维粘贴于特制的试样卡上^[11]。

碳纤维在处理前后的平均拉伸强度分别为 2024MPa 和 1838MPa,如表 1 所示。由此可知,在时间 5min、功率 80W、压强 40 Pa 的条件下,等离子处理使碳纤维的拉伸强度下降了 9.2%,仍在可接受的范围之内。

表 1 碳纤维断裂强度

	碳纤维直径 / μm	碳纤维断裂强度 /MPa
预处理前	7.190	2024
预处理后	6.658	1838

2.2 碳纤维扫描电镜分析

采用扫描电镜(SEM)分析镀铜前后碳纤维表面形貌的变化,如图 1 所示,溅射条件:时间 40 min、功率 120 W、压强 1.0 Pa。

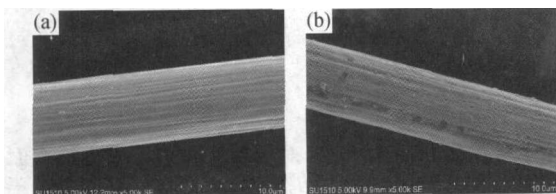


图 1 镀铜前后碳纤维的 SEM 照片($\times 5000$)

(a: 溅射前; b: 溅射后镀铜)

由图 1(a)可以观察到:纤维表面粗糙,有许多沿纤维轴向分布的沟槽,且沟槽分布较均匀。沟槽的存在有利于增强碳纤维与铜颗粒的机械咬合作用,形成强的物理结合。这些表面沟槽是在纤维碳化过程中形成的。由图 1(b)可以看出,镀铜后碳纤维表面的沟槽变窄变浅,部分沟槽被微小的铜颗粒填满。在磁控溅射^[12]过程中,高频电场使惰性气体氩气发生电离,产生等离子体,电离的正离子和电子高速轰击靶材,使铜原子获得足够的能量克服周围原子形成的势垒后离开原有位置,并进一步和附近的原子发生碰撞,当这种碰撞级联达到靶物质表面,使表面原子获得高于表面结合能的能量时,铜原子就会溅射出来,最终沉积到碳纤维表面^[13]。

2.3 碳纤维原子力显微镜分析

采用原子力显微镜(AFM)分析镀铜前后碳纤维表面形貌的变化,如图 2、3 所示,溅射条件同图 1。由图 2 可以看出,未处理的碳纤维表面无异物,纤维轴向平行分布着纵向沟槽,且沟槽较浅。经过磁控溅射沉积铜膜后,碳纤维表面变粗糙,并覆盖了一层带有膜状突起的物质,这些突起物质即为铜粒子在碳纤维表面的聚集体,如图 3 所示,与扫描电镜结果一致。

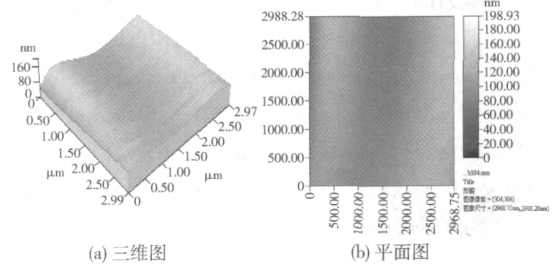


图 2 碳纤维在镀铜前的 AFM 图

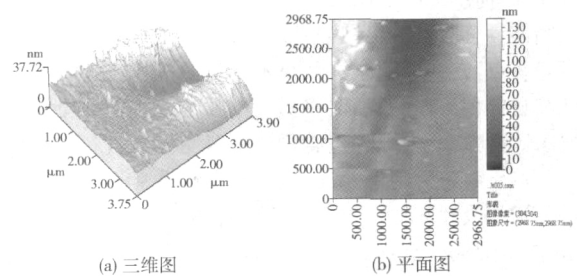


图 3 碳纤维在镀铜后的 AFM 图

2.4 碳纤维磁控溅射镀铜工艺的优化研究

碳纤维溅射镀铜的工艺参数主要有时间、功率和压强等,以上 3 种参数的数值大小,直接影响镀铜后碳纤维的导电性。镀铜时间越长,功率越大,压强越大,镀到碳纤维表面的铜粒越多,对导电性的增强越有利,但会使结合牢度降低^[14-15]。为选择出磁控溅射镀铜的最佳条件,设计了 3 因素 3 水平的正交表,如表 2 所示。

表 2 正交实验设计

水平	时间/min	功率/W	压强/Pa
1	20	150	0.5
2	30	120	1.0
3	40	90	1.5

(下转第 86 页)

[2] 王孝华. 不同酸掺杂聚苯胺的性能研究[J]. 涂料工业, 2010, 40 (3):45-47.

[3] Liang Shao, Jianhui Qiu, Mingzhu Liu, et al. Preparation and characterization of attapulgite/polyaniline nanofibers via self-assembling and graft polymerization[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 161:301-307.

[4] Umarea S S, Shambharkar B H, Ningthoujam R S. Synthesis and characterization of polyaniline-Fe₃O₄ nano-composite: Electrical conductivity, magnetic, electrochemical studies[J]. Synthetic Metals, 2010, 6:15-21.

[5] Ashesh Garai, Arun K Nandi. Multiwalled carbon nanotube/

polyaniline thermoreversible gel composites[J]. Synthetic Metals, 2009, 159:1710-1716.

[6] Sookwai Phang, Tetsuo Hino, Abdullah M H, et al. Applications of polyaniline doubly doped with p-toluene sulphonic acid and dichloroacetic acid as microwave absorbing and shielding materials[J]. Materials Chemistry and Physics, 2007, 104:327-335.

[7] 郭雪梅, 罗鲲, 石南林. 聚苯胺微纤维的热稳定性[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(3):162-166.

收稿日期:2011-03-11
修稿日期:2011-04-23

(上接第 63 页)

以体电阻率为指标, 选取 9 个样本进行考察。A、B、C 分别代表时间、功率和压强, K1、K2、K3 为各水平的体电阻率的平均值, 代表各水平的影响, K 是 K1、K2、K3 中相差最大的二项之差, 代表各因素对体电阻率的影响大小, 如表 3 所示。

表 3 正交实验结果

实验号	A	B	C	体电阻率(10 ⁻² Ω·cm)
1	1	1	1	1.05
2	1	2	2	2.63
3	1	3	3	3.86
4	2	1	2	3.15
5	2	2	3	2.65
6	2	3	1	3.58
7	3	1	3	3.39
8	3	2	2	1.50
9	3	3	1	4.29
K1	2.51	2.53	2.97	
K2	3.13	2.26	2.43	
K3	3.06	3.91	3.30	
极差 K	0.62	1.65	0.87	

通过正交实验结果分析, 可以看出, 影响导电性因素的顺序为 B > C > A, 即功率大小对导电性的影响最大, 压强次之, 时间影响最小。A 在水平 1 时导电性最好, 因此确定时间的理想水平为水平 1, 对于因素 B, 导电性能的平均值从 1 水平到 2 水平呈上升趋势, 而从 2 水平到 3 水平呈下降趋势, 因此功率的理想水平为水平 2, 同理可确定压强的理想水平为水平 2, 得出碳纤维镀铜最优工艺方案为: 时间 20min, 功率 120W, 压强 1.0Pa。

同时, 在最佳工艺条件的实验中, 得到碳纤维在镀铜后的体电阻率如表 4 所示。结果表明: 镀铜后, 碳纤维导电性能改善, 其导电性提高了 52.0%。

表 4 镀铜前后的体电阻率

参数	镀铜前	镀铜后
体电阻率(10 ⁻² Ω·cm)	5.48	2.63

3 结论

(1) 采用氧气等离子体对碳纤维进行表面改性, 等离子体对纤维本身的物理机械性能影响较小, 可通过适当减少处理时间、降低功率等来弥补拉伸强度的损失。

(2) 经等离子体处理后, 碳纤维被刻蚀, 表面由光滑变粗糙, 有助于提高纳米铜和纤维的结合牢度; 磁控溅射镀铜后, 碳纤维表面被突起的铜粒覆盖。

(3) 磁控溅射在碳纤维表面镀铜时, 最佳的工艺条件是: 处理时间 20 min, 处理功率 120 W, 处理压强 1.0 Pa, 铜粒在碳纤维表面分布较均匀、致密。

(4) 最佳工艺条件下, 碳纤维的导电性能提高了 52.0%。

参考文献

[1] 侯伟. 碳纤维基红外/毫米波复合诱饵材料技术研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2008.

[2] 徐阳, 魏取福, 汪莹莹, 等. 负载纳米 TiO₂ 的纯棉抗菌织物[J]. 江南大学学报(自然科学版), 2007, 6(4):474-477.

[3] 邓丙耀, 晏雄, 魏取福. 沉积铝纳米结构薄膜非织造布的制备和导电性[J]. 纺织学报, 2006, 27(11):44-47.

[4] 王锦嫣, 王鸿博, 魏取福, 等. 磁控溅射制备纳米结构银抗菌非织造布[J]. 纺织学报, 2006, 27(10):50-56.

[5] 何维凤. 磁控溅射法制备 ZnO 透明导电薄膜组织与性能研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2005.

[6] 陈文兴, 杜莉娟, 姚玉元, 等. 磁控溅射法制备电磁屏蔽织物的研究[J]. 真空科学与技术学报, 2007, 27(3):264-268.

[7] 邓安响, 吴舒勤, 李世晋. [J]. 石油炼制与化工, 1996, 27(6):60-68.

[8] Kapaklis V, Pouloupoulos P, Karoutsos V. Growth of thin Ag films produced by radio frequency magnetron sputtering[J]. Science Direct, 2006:138-142.

[9] 陈杰榕. 等离子体清洁技术在纺织印染中的应用[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2005, 1-13.

[10] 赵峰. 碳纤维表面磁控溅射镀碳膜对复合材料界面性能的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2006.

[11] 洪剑寒, 王鸿博, 魏取福, 等. 磁控溅射法制备纳米 Ag 薄膜的 AFM 分析和导电性能[J]. 纺织学报, 2006, 27(9):14-17.

[12] 王鸿博, 赵晓燕, 洪剑寒, 等. PET 基纳米结构 Ag 薄膜结构及导电性能[J]. 纺织学报, 2007, 28(02):52-55.

[13] 洪剑寒, 王鸿博. 非织造布磁控溅射镀银的导电和抗紫外线性能[J]. 印染, 2006, 08:11-13.

[14] Scholz J, Nocke G, Hollstein F, et al. [J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 192:252-256.

[15] Yang Jijun, Huang Youlan, Xu Kewei. Effect of substrate on surface morphology evolution of Cu thin films deposited by magnetron sputtering [J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201:5574-5577.

收稿日期:2011-03-13