等离子体处理对石墨膜表面亲水性的影响

李文虎，潘勇，雷维新，罗振亚，何浩，张爽

（湘潭大学 材料科学与工程学院，湖南 湘潭 411105）

摘 要：目的 通过等离子体处理石墨膜，提高石墨膜表面的亲水性。**方法** 采用不同的工艺条件对石墨膜进行等离子体处理，测试石墨膜的表面接触角。利用扫描电子显微镜和原子力显微镜观察石墨膜处理前后表面形貌的变化，通过 X 射线光电子能谱分析石墨膜处理前后表面成分的变化。采用万能材料试验机测试镀铜样品的剥离强度，评价铜镀层与石墨膜的结合力。**结果** 采用空气处理气氛时，在气体流量为 0.4 L/min、功率为 60 W 的条件下，处理 30 s，石墨膜的接触角从处理前的 93.41°降至 4.49°；表面均方根粗糙度由 952.10 pm 提高到 12.54 nm，最大高低差从 10.81 nm 升至 72.70 nm。由 X 射线光电子能谱分析可知，石墨膜经等离子体处理后，碳元素的原子数分数由未处理的 98.37%下降到 83.13%，氧元素的原子数分数由未处理的 1.63%升高到 16.87%，氧碳含量比则由起初的 1.66%升高到 20.29%。**结论** 石墨膜经等离子体处理后，表面被刻蚀并且引入含氧极性基团，等离子体处理显著提高了石墨膜表面的亲水性。

关键词：石墨膜；等离子体；表面改性；亲水性；接触角；结合力

中图分类号：TB43 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2018)04-0035-07

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.04.006

Effect of Plasma Treatment on Surface Hydrophilicity of Graphite Film

LI Wen-hu*, *PAN Yong*, *LEI Wei-xin*, *LUO Zhen-ya*, *HE Hao*, *ZHANG Shuang

(School of Materials Science and Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the surface hydrophilicity of graphite film by plasma treatment on graphite film. Using different process conditions on the graphite film surface treatment, test the contact angle of the graphite film; surface morphology of the sample before and after plasma treatment was observed by scanning electron microscopy and atomic force microscopy; by X-ray photoelectron spectroscopy analysis of the surface composition changes before and after; by universal material testing machine measured the peel strength of copper plating samples, and the adhesion between copper layer and graphite film was evaluated. When air was used as the treatment atmosphere, 30 s was treated under the condition of 60 W and 0.4 L/min power,the contact angle of graphite film reduced from 93.41° to 4.49° and the surface RMS roughness of graphite film surface amouted from 952.10 pm to 12.54 nm, Maximum height difference rises from 10.81 nm to 72.70 nm. XPS analysis shows that the content of carbon decreased from 98.37% to 83.13%, and the oxygen content increased from 1.63% to 16.87%, while the content of oxygen and carbon increased from 1.66% to 20.29%. After the graphite film was treated by plasma, the surface was

收稿日期：2017-11-30；修订日期：2018-02-12

Received：2017-11-30；**Revised**：2018-02-12

基金项目：国家高技术研究发展计划（863 计划）项目（2013AA032502）

Fund：Supported by the the National High Technology Research and Development Program of China(863 Program) (2013AA032502)

作者简介：李文虎（1990—），男，硕士研究生，主要研究方向为薄膜材料表面改性。

Biography：LI Wen-hu (1990—), Male, Master graduate student, Research focus: surface modification of thin film materials.

通讯作者：潘勇（1965—），男，教授，博士生导师，主要研究方向为表面工程。

Corresponding author：PAN Yong (1965—), Male, Professor, Ph. D. tutor, Research focus: surface engineering.

etched and the polar group containing oxygen was introduced. The hydrophilicity of the graphite film was improved remarkably.
KEY WORDS: graphite film; plasma; surface modification; hydrophilicity; contact angle; binding strength

随着电子元器件以及产品向微型化、轻量化、集成化、高效化发展，其功率密度和发热量随之倍增，散热问题成为制约电子产品性能进一步发展的主要瓶颈[1-2]。石墨膜是近年来兴起的一种新型散热材料，其水平方向具有超高的热传导率。但是由于石墨膜是层状晶体结构，在片层之间存在范德华力，使石墨膜垂直方向的热传导率较差，甚至具有一定的隔热效果，这严重影响了石墨膜的散热性能[3]。石墨膜/金属基复合材料，通过利用金属材料优良的导热性能，有效地弥补了石墨膜垂直方向热传导率不佳的缺点，目前主要的制备方式是在石墨膜表面磁控溅射铜等金属薄膜[4]或通过复卷机将石墨膜、导热胶以及金属材料复合成形[5]。

采用磁控溅射法制备石墨膜/金属基复合材料，成本昂贵，能耗高，难以实现大尺寸材料制备和连续化生产。通过复卷机制备石墨膜/金属复合散热片，由于该方法使用的金属板材较厚，且中间导热胶粘层的热性能差，严重影响了散热性能。而采用电沉积法制备的石墨膜/金属基复合材料具备成本低廉、轻量超薄且便于实现产业化生产的特点，符合当今电子行业对散热材料的要求，是未来石墨膜/金属基复合材料的首选制备工艺之一。然而，由于石墨膜表面光滑且具有很强的疏水性，导致石墨膜与金属薄膜间的界面性能很差，石墨膜与金属薄膜之间的结合力非常弱[4]。因此，如何提升石墨膜的亲水性是增强石墨膜与金属镀层之间结合力的关键问题。

近年来，国内外学者在碳类材料表面改性技术方面进行了大量的研究工作，目前主要的方法有氧化处理[6]、高能射线辐射处理[7]、等离子体处理[8-9]、聚合物涂层处理[10]等，其中等离子体处理技术备受关注。等离子体改性只发生在材料表面，能在不改变材料固有性能的前提下，充分改善材料的表面性能，是一种操作简单、清洁高效、节能环保的表面改性方法[11]。

目前关于等离子体处理对石墨膜表面亲水性的影响未见报道，本文采用不同的工艺条件（功率、时间、气体流量、气氛）对石墨膜进行等离子体处理，通过石墨膜表面接触角、形貌以及成分的变化，考察等离子体处理对石墨膜表面亲水性的影响。利用万能材料试验机测试铜镀层与石墨膜基底的剥离强度，评价镀铜样品的结合力，同时对等离子体处理提高铜镀层与石墨膜结合力的机理进行了探讨。

1　实验

1.1　石墨膜等离子体处理

所用设备为SPV20型等离子体处理仪（广东达因特智能科技有限公司生产）。将石墨膜样品（嘉兴中易炭素科技有限公司生产，尺寸为80 mm×80 mm×0.025 mm）置于等离子处理仪中，在不同的工艺条件（功率、时间、气体流量、气氛）下处理石墨膜样品。

1.2　测试和表征

1）亲水性测定。采用250-F1型接触角测量仪测量4 μL蒸馏水滴在石墨膜上的静态接触角，同一样品测3个不同的位置，取平均值。通过水滴在基底表面的接触角，评价样品的亲水性[12]。

2）表面形貌观察。通过JSM-6610LV型扫描电子显微镜和Cypher S型原子力显微镜观察石墨膜处理前后同一位置的表面形貌。

3）表面成分分析。采用ESCALAB 250型X-射线光电子能谱仪，分析等离子体处理前后石墨膜表面元素和基团的变化。

4）结合力测试。利用QT-6201S型万能材料试验机（苏州谦通仪器设备有限公司生产），依据GB/T 2791—1995测试镀铜样品的剥离强度，评价铜层与石墨膜的结合力。样品宽度为25 mm，加载速度为 100 mm/min。

2　结果及分析

2.1　等离子体处理条件对石墨膜表面亲水性的影响

以空气为处理气氛，流量为0.4 L/min，保持处理时间30 s，改变处理功率，则石墨膜表面接触角随处理功率的变化情况如图1所示。从图1可以看出，在等离子处理仪中，气氛需要达到一定的功率才能被电离产生等离子体[11]，因此当功率达到60 W时，石墨膜表面的接触角开始大幅度降低；而功率从60 W增大至240 W过程中，接触角基本没有发生变化；但如果功率太大，等离子体的平均能量增大，导致轰击材料表面的活性粒子增加，造成材料表面一些自由基失去活性，材料的接触角又略有回升[13]。

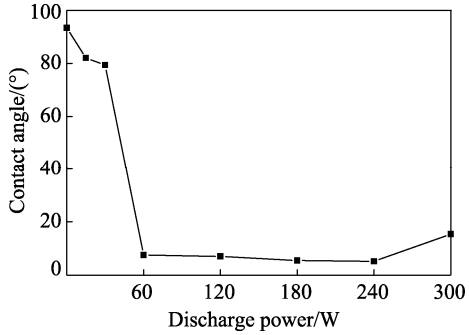


图 1　处理功率对石墨膜接触角的影响
Fig.1 The effect of processing power on contact angle of graphite film

以空气为处理气氛，流量为0.4 L/min，保持功率60 W，改变处理时间，则石墨膜表面接触角随处理时间的变化情况如图2所示。从图2可以看出，当处理时间超过30 s时，石墨膜表面的接触角出现明显下降，继续增大处理时间，接触角变化不大。这说明如果等离子体处理时间太短，石墨膜表面改性不足，难以取得良好的亲水效果，达到一定时间后，等离子体在石墨膜表面引起的物理和化学反应达到饱和状态，接触角不再发生明显的波动。

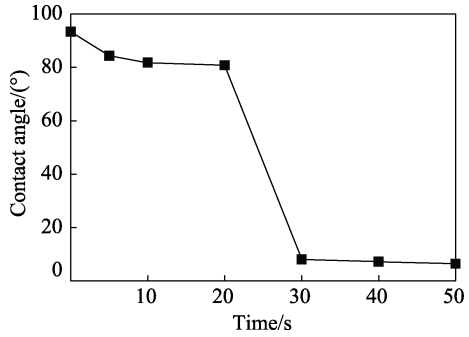


图 2 处理时间对石墨膜接触角的影响
Fig.2 The effect of treatment time on contact angle of graphite film

以空气为处理气氛，保持功率60 W，处理时间30 s，改变气体流量，则石墨膜表面的接触角随气体流量的变化情况如图3所示。从图3可以看出，当气体流量达到0.4 L/min时，石墨膜表面的接触角出现较大幅度的下降。这是因为气体流量较少时，电离的活性粒子浓度低，这对等离子体的稳定性产生了一定影响，随着气体流量的增加，电离的等离子体接近饱和，接触角趋于稳定。

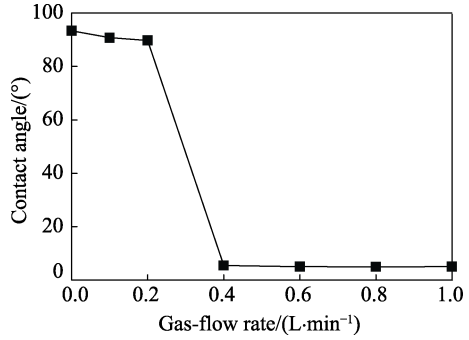


图 3　气体流量对石墨膜接触角的影响
Fig.3 The effect of gas-flow rate on contact angle of graphite film

根据上述空气等离子体处理的情况，选择最佳处理条件，即功率为60 W，气体流量为0.4 L/min，处理时间为30 s，采用空气、N_2和CO_2对石墨膜进行等离子体处理，接触角测试结果如表1所示。从表1可以看出，采用空气、N_2以及CO_2为处理气氛处理石墨膜，均能显著降低石墨膜表面的接触角，在相同的工艺条件（功率、时间、气体流量）下，空气气氛处理时，石墨膜表面接触角最低。通过上述分析得到等离子体处理石墨膜的最优条件，即采用空气作为处理气氛，气体流量为0.4 L/min，功率为60 W，时间为30 s。

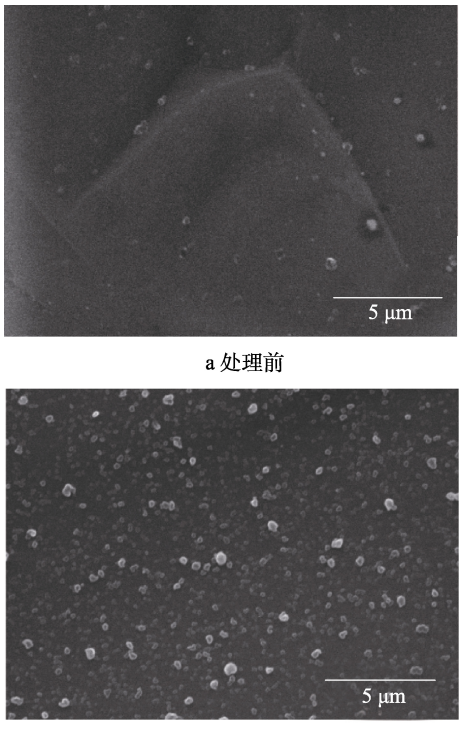
表 1　不同气氛等离子体处理前后的接触角
Tab.1 Different atmosphere treatment of graphite film contact angle

Treatment atmosphere	Untreated	Air	N_2	CO_2
Contact angle/(°)	93.41	4.49	25.62	34.70

2.2　表面形貌分析

2.2.1　扫描电子显微镜（SEM）

石墨膜经最优条件处理前后的SEM形貌如图4所示，放大倍数为10 000倍。从图4a可以看出，未处理



a 处理前

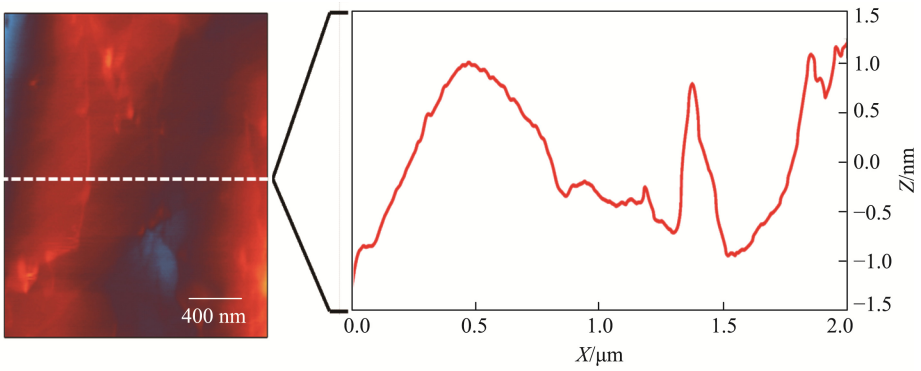
b 处理后

图 4　等离子体处理前后石墨膜的 SEM 形貌
Fig.4 The SEM photo of untreated and treated graphite film by plasma: a) graphite film untreated, b) graphite film treated

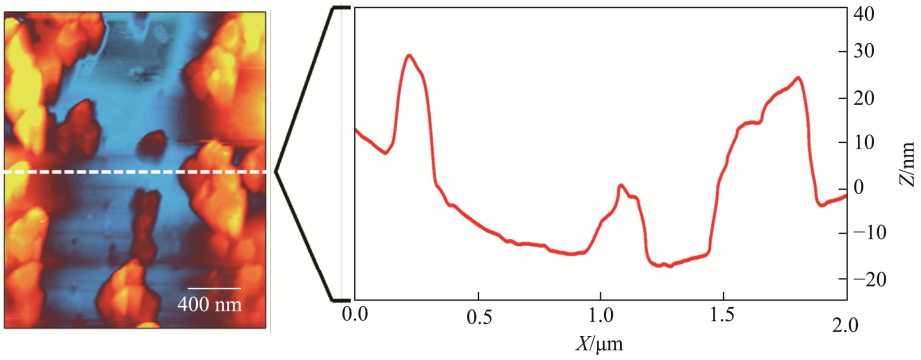
的石墨膜表面比较光滑；而从图 4b 看出，经过最优条件下处理后，石墨膜表面出现了明显的起伏，表面粗糙度增加，这说明等离子体处理对石墨膜表面的刻蚀效果明显。

2.2.2　原子力显微镜（AFM）

石墨膜经最优条件处理前后的AFM二维粗糙度剖面图如图5所示，AFM三维立体图如图6所示，三维立体图的形貌参数如表2所示。



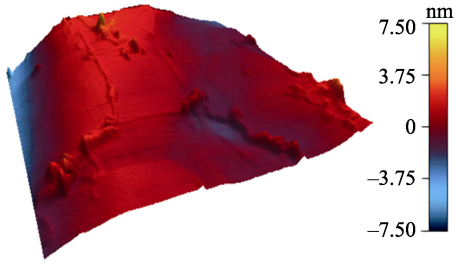
a 处理前



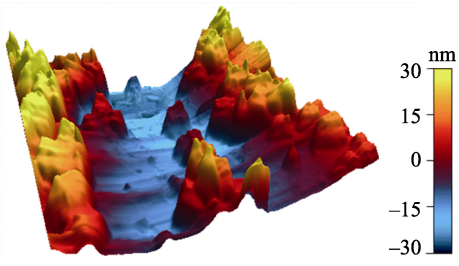
b 处理后

图 5　等离子体处理前后石墨膜的 AFM 二维粗糙度剖面图

Fig.5 The AFM 2D rounghness profiles of untreated and treated graphite film by plasma: a) graphite film untreated, b) graphite film treated



a 处理前



b 处理后

图 6　等离子体处理前后石墨膜的 AFM 三维立体图

Fig.6 The AFM 3D topographic representations of untreated and treated graphite film by plasma: a) graphite film untreated, b) graphite film treated

表 2　处理前后的石墨膜三维立体图形貌参数

Tab.2 Morphology parameters as determined by AFM 3D analysis of untreated and treated

Conditions of sample	RMS（2 μm×2 μm）	*P-V*
Untreated	952.10 pm	10.81 nm
Treated	12.54 nm	72.70 nm

从图5可以看出，经最优化条件处理后，石墨膜的表面粗糙度和最大高低差均高于未处理的石墨膜。从表2可以看出，经最优化条件处理后，石墨膜表面的均方根粗糙度（RMS）从未处理的952.10 pm提高到12.54 nm，最大高低差（*P-V*）从未处理的10.81 nm升至72.70 nm。从图6可以看出，经最优化条件处理后的石墨膜表面出现了很多不规则的沟壑和突起。这是因为等离子体中活性粒子对石墨膜表面进行微刻蚀，打断了石墨膜表面分子链上的碳碳键，产生大量的碎片分子或离子被抽走。这和等离子处理后的SEM结果相一致。

2.3　表面成分分析

石墨膜经最优条件处理前后的XPS宽扫描图如

图7所示，C1s峰拟合图如图8所示，石墨膜表面化学组成如表3所示。

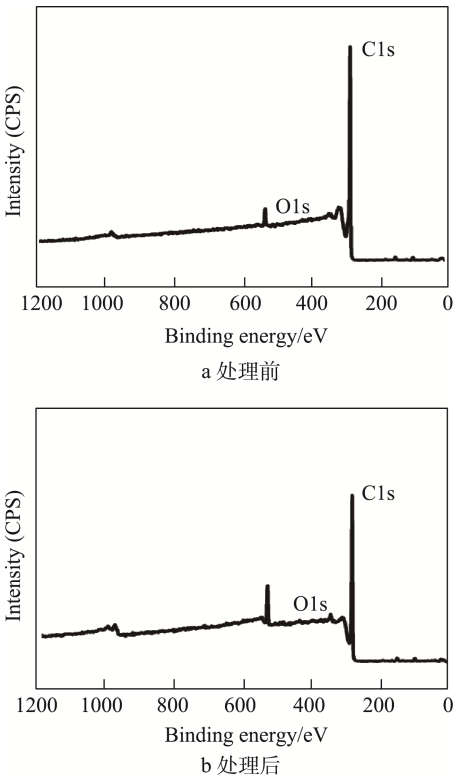


图 7　等离子体处理前后石墨膜的 XPS 全扫描图谱

Fig.7 Full scan XPS spectra of untreated and treated graphite film by plasma: a) graphite film untreated, b) graphite film treated

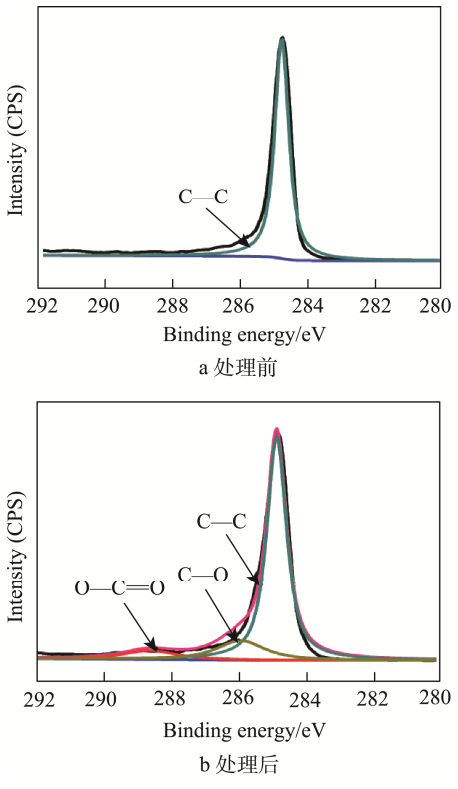


图 8　等离子体处理前后石墨膜的 C1s 拟合图谱

Fig.8 C1S XPS of of untreated and treated graphite film by plasma: a) graphite film untreated, b) graphite film treated

表 3　石墨膜表面化学组成变化

Tab.3 Change of chemical composition on graphite film surface

Conditions of sample	Atomic/%		Ratio of element $\frac{O}{C}$ /%
	O1s	C1s	
Untreated	1.63	98.37	1.66
Treated	16.87	83.13	20.29

从图7及表3可以看出，等离子体处理前后的石墨膜表面均含有C、O元素，但根据石墨膜的分子结构式可知，未处理的石墨膜不可能含有氧元素，而经全扫描发现石墨膜原样含有微量氧元素，可能因为石墨膜在进行XPS之前处于大气环境，空气中杂质或者水蒸气吸附在石墨膜表面上，从而引入了氧元素。而经等离子体处理后又引入羟基、羧基等含氧官能团，致使石墨膜表面化学组成发生了明显的变化，C原子数分数由处理前的98.37%下降到83.13%，O原子数分数由处理前的1.63%提高到16.87%，O/C含量比由处理前的1.66%提高到20.29%。从图8可以看出，未处理的石墨膜表面主要是C—C，结合能为284.6 eV。经最优条件处理后，石墨膜表面增加了新的含氧官能团，如O—C═O、—C—O（分别对应结合能288.6、286.2 eV）。这些含氧基团的引入是石墨膜表面亲水性提高的原因之一。

2.4　结合力测试

将未处理和经等离子体处理后的石墨膜分别进行电镀，得到镀铜样品，石墨膜上电沉积铜镀层的剥离强度与石墨膜表面的接触角关系曲线如图9所示。从图9可以看出，镀铜样品的剥离强度随石墨膜表面水滴接触角的增大而减小，这可以定性地说明经等离子体处理后，石墨膜表面的亲水性越好，石墨膜上电沉积的铜镀层与基底的结合力越强。此外，在未经等离子体处理的石墨膜上进行电镀，之后在将镀铜样品用自来水清洗的过程中，铜层有脱落现象。由此可见，

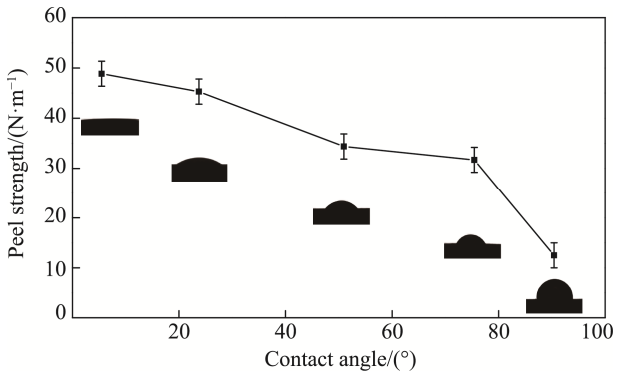


图 9　石墨膜上电镀铜薄膜的剥离强度与接触角关系

Fig.9 Relationship between peel and contact strength angle of electroplated copper film on graphite film

在未经等离子体处理的石墨膜上，电沉积的铜镀层结合力非常弱。

2.5　等离子体处理提高铜镀层与石墨膜结合力的机理

图 10 上半部分是人工石墨膜的化学结构式，人工石墨膜是以聚酰亚胺薄膜（PI 膜）为原料，通过加压炭化、石墨化制备而得[14]。等离子体处理可提高铜与石墨膜结合力的机理有两点。其一，如图 10 所示，等离子体处理石墨膜，会使其表面产生大量的羧基、羟基，这些含氧官能团明显增强了石墨膜表面的亲水性。在石墨膜表面电沉积铜时，铜与羧基或羟基中的氧反应，生成 Cu—O 键，这能增强铜与基底之间的结合力[15]。其二，等离子体处理使石墨膜表面变粗糙，而材料表面粗糙度对镀层结合力的提高有良好的效果[16-17]。

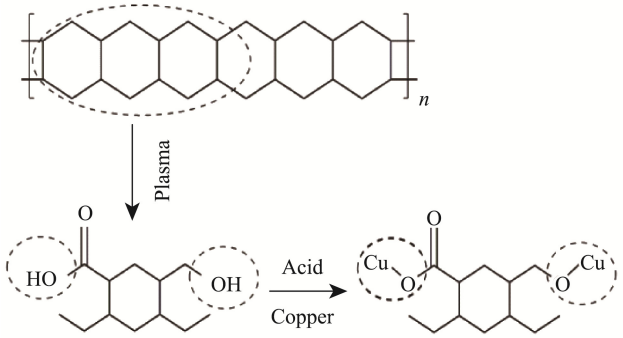


图 10　等离子体处理提高 Cu 与石墨膜结合力机理示意图

Fig.10 Schematic diagram of plasma treatment to improve the binding strength of Cu and graphite film

3　结论

1）采用空气、N_2、CO_2等离子体处理均能明显提高石墨膜表面的亲水性，在相同的工艺条件（功率、时间、气体流量）下，空气气氛处理的效果最佳。

2）等离子体处理的功率、时间、气体流量和气氛等工艺条件，对改善石墨膜表面的亲水性均有很大的影响。当采用空气为处理气氛、功率为60 W、时间为30 s、气体流量为0.4 L/min时，石墨膜的处理效果最佳。

3）SEM和AFM测试表明，石墨膜经等离子处理后，粗糙度增加。经XPS分析，石墨膜经等离子处理后，表面引入了羧基和羟基，C元素减少，O元素含量和O/C含量比增加。

4）石墨膜和铜镀层之间的结合力可以定性地用石墨膜表面的亲水性来表征，石墨膜表面的亲水性越好，它与铜镀层之间的结合力越强。

参考文献：

[1] WANG X, CASTELLAZZI A, ZANCHETTA P. Observer Based Temperature Control for Reduced Thermal Cycling in Power Electronic Cooling[J]. Applied Thermal Engineering, 2014, 64(1-2): 10-18.

[2] XUE C, BAI H, TAO P F, et al. Thermal Conductivity and Mechanical Properties of Flake Graphite/Al Composite with a SiC Nano-layer on Graphite Surface[J]. Materials & Design, 2016, 108(100): 250-258.

[3] 董进喜, 赵航, 周尧. 石墨薄膜对金属铝散热结构的作用影响分析[J]. 机械工程师, 2017(4): 136-137.
DONG Jin-xi, ZHAO Hang, ZHOU Rao. Analysis of the Effect of Graphite Film on Aluminum Heat Transfer Structure[J]. Mechanical Engineer, 2017(4): 136-137.

[4] 欧阳求保, 黄宇, 郭兴伍, 等. 一种高导热石墨膜表面金属涂层的制备方法: 中国, CN 105624608 A[P]. 2016-06-01.
OUYANG Qiu-bao, HUANG Yu, GUO Xing-wu, et al. A Preparation Method of High Thermal Conductive Graphite Film Surface Metal Coating: China, CN105624608 A[P]. 2016-06-01.

[5] 成文俊, 蔡铜祥, 孙龙飞. 一种石墨膜/金属复合散热片及其制备方法: 中国, CN 104057653 A[P]. 2014- 09-24.
CHENG Wen-jun, CAI Tong-xiang, SUN Long-fei. A Graphite Film/Metal Composite Fin and Its Preparation Method: China, CN104057653 A[P]. 2014-09-24.

[6] YU J, MENG L, FAN D, et al. The Oxidation of Carbon Fibers through $K_2S_2O_8$/$AgNO_3$, System that Preserves Fiber Tensile Strength[J]. Composites Part B Engineering, 2014, 60(1): 261-267.

[7] EVORA M C, ARAUJO J R, FERREIRA E H M, et al. Localized Surface Grafting Reactions on Carbon Nanofibers Induced by Gamma and E-beam Irradiation[J]. Applied Surface Science, 2015, 335: 78-84.

[8] LEE H, OHSAWA I, TAKAHASHI J. Effect of Plasma Surface Treatment of Recycled Carbon Fiber on Carbon Fiber-reinforced Plastics (CFRP) Interfacial Properties[J]. Applied Surface Science, 2015, 328: 241-246.

[9] ENCISO B, ABENOJAR J, MARTÍNEZ M A. Influence of Plasma Treatment on the Adhesion between a Polymeric Matrix and Natural Fibres[J]. Cellulose, 2017, 24: 1-11.

[10] CHOI M H, JEON B H, CHUNG I J. The Effect of Coupling Agent on Electrical and Mechanical Properties of Carbon Fiber/Phenolic Resin Composites[J]. Polymer, 2000, 41(9): 3243-3252.

[11] 王云英, 陈玉如, 孟江燕, 等. 低温等离子体处理条件对低密度聚乙烯薄膜表面性能的影响[J]. 表面技术, 2013, 42(6): 30-37.
WANG Yun-ying, CHEN Yu-ru, MENG Jiang-yan, et al. Effect of Low-temperature Plasma Treatment on Surface Properties of LDPE Film[J]. Surface Tehcnology, 2013, 42(6): 30-37.

[12] 朱敏, 周翔, 楼祺洪. 准分子激光引发 PET 表面接枝改性及影响因素[J]. 纺织学报, 2005, 26(4): 17-20.
ZHU M, ZHOU X, LOU Q H. Factors to Graft Modification on PET Surface with Excimer Laser Irradiation[J]. Journal of Textile Research, 2005, 26(4): 17-20.

[13] SHEN L, DAI J. Improvement of Hydrophobic Properties of Silk and Cotton by Hexafluoropropene Plasma Treatment[J]. Applied Surface Science, 2007, 253(11): 5051-5055.

[14] 袁观明, 李轩科, 董志军, 等. 高导热石墨膜的制备及表征[J]. 功能材料, 2015, 46(17): 17097-17101.
YUAN Guan-ming, LI Xuan-ke, DONG Zhi-jun, et al. Preparation and Characterization of High Thermal Conductivity Graphite Membrane[J]. Functional Materials, 2015, 46(17): 17097-17101.

[15] PARK J Y, JUNG Y S, CHO J, et al. Chemical Reaction of Sputtered Cu Film with PI Modified by Low Energy Reactive Atomic Beam[J]. Applied Surface Science, 2006, 252(16): 5877-5891.

[16] 李振东, 詹华, 王亦奇, 等. 等离子体刻蚀前处理对碳基薄膜结合力的影响[J]. 表面技术, 2017(1): 64-68.
LI Zhen-dong, ZHAN Hua, WANG Yi-qi, et al. Effects of Plasma Etching Pretreatment on Adhesion of Carbon-based Film[J]. Surface Technology, 2017(1): 64-68.

[17] KIM S H, SUN W N, LEE N E, et al. Effect of Surface Roughness on the Adhesion Properties of Cu/Cr Films on Polyimide Substrate Treated by Inductively Coupled Oxygen Plasma[J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 200(7): 2072-2079.