

文章编号:1673-9981(2010)04-0428-05

全印制电路技术导电油墨的新型材料纳米铜制备

张念椿, 刘彬云, 王恒义

(广东东硕科技有限公司, 广东 广州 510288)

摘 要:以硼氢化钾为还原剂、硫酸铜为氧化剂,并添加氨水为络合剂,采用还原法成功地制备纳米铜。通过 XRD 和 TEM 对纳米铜进行了表征,结果显示,在溶剂乙二醇和分散剂聚乙二醇作用下,得到纳米铜为单晶,球形,直径为 30~50 nm,且无其他的氧化物存在。探讨了溶剂和分散剂对合成纳米铜的影响,表明在有机溶剂乙二醇中可以明显防止其氧化;在聚乙二醇分散剂作用下,可以增加粒子的分散性及均一性。

关键词:纳米铜;还原法;分散剂;单晶

中图分类号: O648.16

文献标识码: A

作为印制电子技术中使用的关键电子材料,导电油墨在薄膜开关、挠性印制电路、电磁屏蔽、电位器、无线射频识别系统(RFID)等电子行业中的应用日益增多^[1],其应用优势受到了人们广泛关注。美国 Flint Ink 和韩国 ABC 纳米技术公司等研发了导电油墨,应用于 RFID 天线,降低了 RFID 的单位成本。用导电油墨代替蚀刻技术制作线路的全印制电路技术是现代印制电路制作技术的发展方向,全印制电路是印制电子的关键技术之一,其关键在于制备出高性能导电油墨。

导电油墨应用于全印制电路技术有以下的优势:减少印制板制作工序,避免了传统蚀刻方法中干膜、显影、蚀刻等一系列工序,降低生产成本,减少耗能,不产生三废,有更高灵活性;而且可以在低于 200℃使其固化,可以用在对温度敏感的材料或无法焊接等材料上^[2-3]。导电油墨中最重要的部分是制备纳米导电材料,而金属纳米材料是制备导电油墨的关键成分之一,制备纳米金属油墨的主要材料是金、银、铜、钯、铂、镍等任一种纯金属微粒及其氧化物或合金。其中,金和银的导电性能好,目前研究较多的是纳米银油墨,其中银因具有最高的电导率($6.3 \times$

$10^9 \mu\text{s}^{-1}$)和热导率($450 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$)^[4]。但是作为贵金属金和银,价格昂贵价格高于一般金属,难以大规模工业化生产。因此,需要开发可以替代纳米金和银的油墨材料,使其导电性能与金和银相近,但成本却可大幅降低。而作为具有潜质的铜成本却仅为银的 1/100,具有较大的发展前景^[5]。纳米铜由于它具有好的导电、导热、减摩和催化性能,其在导电材料、高强度材料、润滑剂和化工等领域有着广阔的用途^[6]。但由于纳米铜表面活性高,容易与空气中的氧发生反应生成氧化铜,影响铜粉的使用性能,且其不易于保存和运输,因此极大地限制了纳米铜的应用^[7]。国内外学者为研制纳米铜而不断开发新的技术和新的方法,此技术具有重要的理论意义和实用价值。

目前,制备纳米铜的主要方法有:气相蒸发法^[8]、等离子体法^[9]、机械化学法^[10]、电解法^[11]、反相微乳液法^[12]、化学还原法^[13]及微波辐照合成法^[14]等,这些方法各有其特点。本文主要是采用化学还原法制备抗氧化性的纳米铜,并对溶剂与分散剂进行探讨,从而为研究纳米铜应用于全印制电路技术提供理论基础。

收稿日期:2010-10-20

作者简介:张念椿(1981—),男,江西南昌人,工程师,硕士。

1 实验

1.1 试剂及仪器

试剂: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (纯度 $\geq 99.0\%$, 分析纯), 氨水 (25%, 分析纯), 乙二醇 (PEG 1000 $\geq 99.0\%$, 分析纯), 以上试剂均购于广州金华大试剂有限公司; 无水乙醇 (纯度 $\geq 99.7\%$, 分析纯), 广州化学试剂厂产品; 实验用水为净化的二次去离子水, 电阻率 $\geq 18.2\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$, 温度 25°C 。

仪器: JEOL-2010 型透射电子显微镜 (TEM), Zetasizer-3000HS 粒度分析仪 (Malvern Instruments UK), TG16-WS 台式高速离心机 (湘仪离心机), KQ3200E 型超声波仪器 (昆山超声仪器有限公司), 旋转蒸发仪 (星海王生化设备有限公司), 磁力搅拌器 (上海司乐仪器厂), 电子天平 (BS124S, 北京赛多利斯仪器系统有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 纳米铜粉的制备

将 $3.2\text{g CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于少量的水中, 滴加氨水, 直至沉淀完全溶解, 然后分别溶解于不同的溶剂中, 乙二醇和 DI 水, 在常温下搅拌, 加入不同的表面活性剂, 见表 1。然后搅拌使其均匀分散于溶剂中, 加入 35mL 的 0.50mol/L KBH_4 , 分别超声反应 30min , 然后将所得到的悬浊液以 10000r/min 的转速离心分离 10min , 最后将所得的产品各溶于钝化剂 30mL 的正丁醇中, 于 65°C 真空旋转蒸馏干燥。

表 1 不同条件下制备纳米铜

序号	溶剂/mL		分散剂/mL
	乙二醇	DI 水	聚乙二醇
1	50	0	1.0
2	50	0	1.5
3	0	50	1.5

1.2.2 纳米铜粉的表征

将干燥后的纳米铜粉置于铅板的凹槽中, 用 MSAL-XD2 型 X-射线粉末衍射仪 (XRD) 进行组成及晶型分析, $K\alpha$ ($\lambda = 0.154051\text{\AA}$) 射线、墨单色器、管电压 40kV 、管电流 20mA 及扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$ 。将所制备的纳米铜用无水乙醇稀释, 经超声波超声

振荡 30min , 后滴在喷有无定型石墨的铜网上, 晾干, 用 JEOL-2010 型透射电子显微镜 (TEM, 速电压为 200kV) 和选区电子衍射 (SAED) 观察粒子形貌、晶型、团聚状况及单个粒子的大小。取少量分散在 DI 水中的纳米铜悬浊液, 经超声分散数 10min , 用 Zetasizer-3000HS 粒度分析仪进行粒径分布分析。

2 结果与讨论

2.1 X射线衍射 (XRD) 分析

图 1 所示为不同条件作用下所制备的纳米铜的 X-射线衍射图。从图 1(a) 和 (b) 中可以看出, 乙二醇溶剂中制备纳米铜粉在衍射角 (2θ) 为 $43^\circ, 50^\circ, 74^\circ$ 和 89° 处出现强衍射峰, 可分别归属于金属铜的 (111), (200) 和 (220) 的晶面衍射。而在图 1(c) 中, $36^\circ, 43^\circ, 61^\circ$ 和 74° 为 CuO 的衍射峰, 没有金属铜的衍射峰出现, 因此可以确定所得产物为氧化铜。说明溶剂乙二醇可以保护纳米铜粉不被氧化, 可以制备高纯度的纳米铜。

2.2 形貌检测及粒径分析

图 2 为在不同条件下制备纳米铜的 TEM 照片, 从图 2(a) 和 (b) 中可以看出, 其粒径为 $25\sim 60\text{nm}$ 。加入分散剂聚乙二醇 1.0mL , 纳米铜局部有一定的团聚性, 而加入分散剂聚乙二醇 1.5mL , 粒子大小均一, 呈现出较好的分散性。在图 2(c) 中得到的氧化铜产物粒径大小不均一, 而且从整体上看分散性差, 大部分粒子聚集在一起, 难以分散。

图 3 为纳米铜粒子的粒径分布图, 从图可以看出加入 PEG 1.0mL , 粒子分布呈现出两个峰 (a), 在大的粒径范围 ($100\sim 1000\text{nm}$) 之间有粒子存在, 说明此方法得到的纳米铜有一定的团聚及大小不均一。在图 3(b) 中, 粒子呈现出正态分布性, 大部分粒子的粒径在 $30\sim 40\text{nm}$ 之间, 无明显的大粒径的粒子出现, 说明分散剂量少不利于纳米粒子的分散性, 难于阻止其团聚。

由图 XRD 和 TEM 及粒径分布图得出, 铜在水中极易团聚及氧化, 而在有机溶剂乙二醇和分散剂作用下, 纳米铜呈现出好的分散性, 抗氧化性。这是因为纳米铜颗粒由于表面积大, 活性高, 在空气或水中极易团聚及氧化, 所以与单纯水体相比在乙二醇体系中, 当铜离子被还原时, 可以减少纳米铜颗粒的氧化。

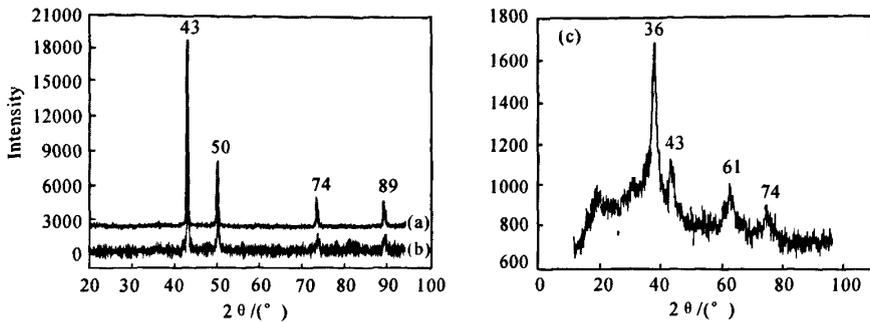


图1 制备的纳米铜 XRD 分析

(a)加入 1.0 mL PEG; (b) 加入 1.5 mL PEG; (c) 在水溶剂中

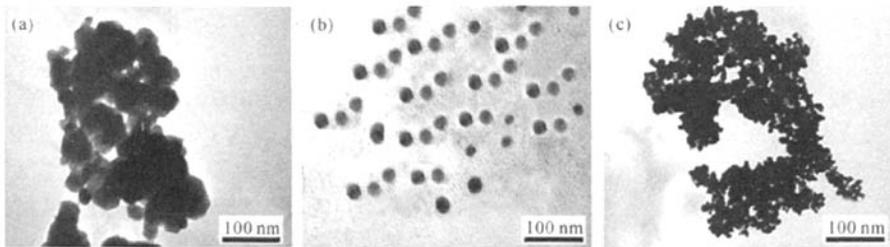


图2 制备纳米铜的 TEM 分析

(a)加 PEG 分散剂 1.0 mL; (b)加入 PEG 1.5 mL; (c)在水溶剂中

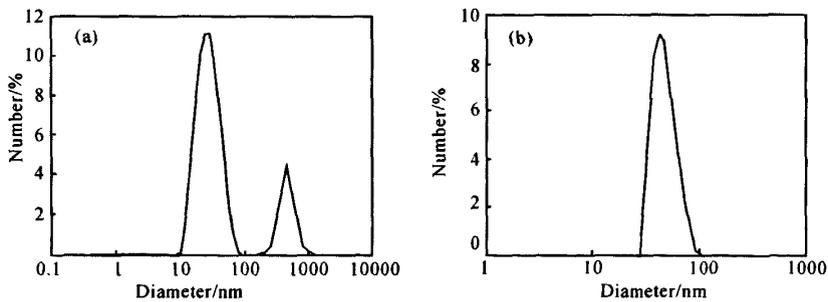


图3 粒径分布图

(a)加入 1.0 mL 的 PEG; (b)加入 1.5 mL 的 PEG

2.3 纳米铜的 EDX 和 SAED 分析

由加入 PEG 1.5 mL 分散剂得到的纳米铜样品进行 EDX 元素和 SAED 分析结果,分别如图 4 (a) 和 (b) 所示。从图 4 (a) 看出,在纳米铜中杂质含量较少,96% 以上为铜,铬(Cr)可能是制样所用的铜网带入;图 4 (b) 的 SAED 分析表明,得到的纳米铜是单晶,再次证明无其他氧化物或者其他晶态物质存在。

通过加入适当的分散剂得到纳米铜具有好的分散性和均一性,这是因为在聚乙二醇中疏水基团烷基长链伸向四周,将其表面包围,降低其表面活性,阻止铜簇间的相互吸附作用(带有同种电荷),利用空间位阻效应限制纳米铜粉粒径的增长,这样既有空间阻碍效益又有电荷排斥效益,以进一步阻止纳米铜的氧化。

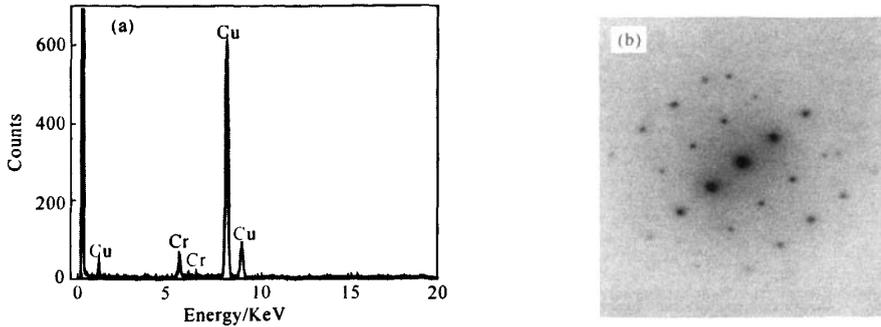


图4 纳米铜能谱图和衍射图

(a)纳米铜能谱分析;(b)纳米铜选区电子衍射分析

3 结 论

(1) 以 KBH_4 为还原剂、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体、PEG 为表面活性剂,成功地制得了平均粒径分布为 30~40 nm 的金属纳米铜粒子。

(2) 采用钝化剂正丁醇保护纳米粒子,防止其氧化,再采用旋转蒸馏方法除去剩余的正丁醇等杂质,其成为纳米粉末,使其有利于工业化储存生产和运输。

(3) 通过比较于不同的溶剂中,在有机溶剂乙二醇中可以较好的防止其氧化,得到的较纯的纳米铜,无其他氧化物,且不发生团聚、不被氧化。

参考文献:

- [1] 吴松山. 薄膜开关导电油墨及其应用(一)[J]. 丝网印刷, 1996(1): 30-36.
- [2] PARK B K, KIM D, JEONG S, et al. A direct writing of copper conductive patterns by ink-jet printing [J]. Thin Solid Films, 2007, 515 (19): 7706-7711.
- [3] RAE A, FRITZINGER D H. Creating metal and non-metal nanosystems using conductive jet table inks[J]. Solid State Techn, 2006, 49 (4): 53-55.
- [4] SCHAFFER J P, SAXENA A, ANTOLOVICH S D, et al. The science and design of engineering materials [M]. New York: McGraw-Hill Companies, 1999: 347, 456.
- [5] 纪丽娜, 唐晓峰, 杨振国. 喷墨印制 PCB 用新型纳米银导电油墨的研究现状及趋势[J]. 印制电路信息, 2009(6): 26-30.
- [6] RAO R S, WALTERS A B, VANNICE M A. Influence of Crystallite Size on Acetone Hydrogenation over Copper Catalysts [J]. J Phys Chem B, 2005, 109: 2086-2092.
- [7] 杨凯珍, 易振华, 刘凤美, 等. 铜及铜合金粉防护技术研究现状[J]. 材料研究与应用, 2008, 2(4): 417-420.
- [8] 黄钧声, 任山, 谢成文. 化学还原法制备纳米铜粉的研究[J]. 材料科学与工程, 2003, 21(1): 57-59.
- [9] BICA I. Nanoparticle production by plasma [J]. Mater Sci Eng B, 1999, 68: 5-9.
- [10] DING J, TSUZUKI T, MCCORMICK P G, et al. Ultrafine Cu particles prepared by mechanochemical process[J]. J Alloy Compod, 1996, 234: L1-L3.
- [11] ZHOU X J, HARMER A J, HEINIG N F, et al. Parametric study on electrochemical deposition of copper nanoparticles on an ultrathin polypyrrole film deposited on a gold film electrode [J]. Langmuir, 2004, 20: 5109-5113.
- [12] CASON J P, MILLER M E, THOMPSON J B, et al. Solvent Effects on copper nanoparticle growth behavior in AOT reverse micelle systems[J]. J Phys Chem B, 2001, 105: 2297-2302.
- [13] WU S H, CHEN D H. Synthesis of high-concentration Cu nanoparticles in aqueous CTAB solutions [J]. J Colloid Interf Sci, 2004, 273: 165-169.
- [14] TU W, LIU H. Continuous synthesis of colloidal metal nanoclusters by microwave irradiation [J]. Chem. Mater, 2000, 12(2): 564-567.

Full printed electronics: preparation new materials nano-copper in conductive ink

ZHANG Nian-chun, LIU Bin-yun, WANG Heng-yi

(Guangdong Tonaset Science & Technology Co. Ltd., Guangzhou 510288, China)

Abstract: Copper nanoparticles were successfully prepared by reduction method using potassium borohydride as reducing agent, copper sulfate as oxidant, polyethylene glycol as dispersant. XRD and TEM results showed that single crystal, spherical, diameter of 30~50 nm nano-copper was obtained with ethylene glycol as the solvent and with polyethylene glycol as dispersant, other oxide can not be detected. The effect solvent and dispersant on the synthesis of nano-copper was studied. It is showed that the organic solvents could significantly prevent the oxidation of the nano-copper. The polyethylene glycol dispersant could increase dispersion and uniformity of the nano-copper particle.

Key words: nano copper; reduction method; dispersant; single crystal