



凝胶浇注法制备的纳米铜粉在导电胶中的应用

叶楠敏^{1,2}, 程继贵^{1,2}, 陈闻超^{1,2}, 李剑峰^{1,2}

(1. 合肥工业大学 材料科学与工程学院, 合肥 230009;

2. 合肥工业大学 安徽省粉末冶金工程技术研究中心, 合肥 230009)

摘 要: 以硝酸铜、石墨为原料, 采用新颖的凝胶浇注法制备纳米铜粉, 并利用硅烷偶联剂 KH550 对制备的纳米铜粉进行表面抗氧化处理; 然后以纳米铜粉为导电填料、以双酚 A 型环氧树脂(E51)为载体, 加入适量的固化剂和稀释剂、除泡剂、促进剂等制备纳米铜粉导电胶。采用 X 射线衍射(XRD)和透射电镜(TEM)等对制备铜粉的物相、粒度和形貌等进行表征; 对预处理前后的纳米铜粉进行热重与差热(TG-DSC)分析; 并研究纳米铜粉添加量对所制备导电胶电阻率和连接强度等性能的影响。结果表明: 采用凝胶浇注法可制备高纯度、分散性良好、平均粒度约为 60 nm 的类球形铜粉; 经硅烷偶联剂处理后, 纳米铜粉的抗氧化性能明显提高; 纳米铜粉添加量对所得导电胶的体积电阻率和连接强度有较大影响, 纳米铜粉添加量为 60%(质量分数)的导电胶的体积电阻率为 $1.7 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 连接强度为 11.4 MPa。

关键词: 纳米铜粉; 凝胶浇注法; 导电胶; 电阻率; 连接强度

中图分类号: TB383; TM24

文献标志码: A

Application of nano-sized copper powders prepared by gel-casting method in conductive adhesives

YE Nan-min^{1,2}, CHENG Ji-gui^{1,2}, CHEN Wen-chao^{1,2}, LI Jian-feng^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. Research Center for Powder Metallurgy Engineering and Technology of Anhui Province,
Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Nano-sized copper powders were prepared by gel-casting method using copper nitrate and graphite as the main raw materials. Silane coupling agent KH550 was used in the surface antioxidant treatment of copper powders. Using the as-prepared nano-sized copper powders as conductive fillers and the bisphenol A epoxy resins (E51) as matrix, nano-copper filled conductive adhesives were prepared by adding appropriate amount of curing agent, thinner, defrother, promoter and other additive agents. X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) were used to characterize the phase composition, particle size and morphology of the copper powders. The copper powders before and after anti-oxidation treatment was conducted by TG-DSC analysis. The influence of the nano-sized copper powder content on the resistivity and bonding strength of the adhesives was investigated. The results show that the copper powders prepared by gel-casting method are of high purity, well dispersibility and a mean particle size of about 60 nm. After being treated by silane coupling agent, the oxidation property of the nano-sized copper powders can be obviously improved. The content of nano-sized copper powders has a great effect on the volume resistivity and bonding strength of the conductive adhesives, the optimum sample with volume resistivity of $1.7 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ and bonding strength of 11.4 MPa can be prepared when the filling amount of nano-sized copper powders is 60% (mass fraction).

Key words: nano-sized copper powder; gel-casting method; conductive adhesive; resistivity; bonding strength

纳米铜粉由于具有小尺寸效应、表面效应和量子隧道效应, 在力学、磁学、化学、电学等方面表现出很多特殊的性质, 被广泛应用于润滑油添加剂、电磁屏蔽材料、催化和导电材料等领域中^[1-5]。相比于银高昂的价格, 铜的价格较低, 导电性能却与银的相近, 因此近些年来性能稳定、成本低廉的纳米铜粉导电胶是研究开发的热点内容之一^[6-9]。

纳米铜粉的制备方法主要有物理法和化学法两大类, 物理法主要有物理气相沉积法、电爆炸法、 γ 射线辐照法等^[10-12]; 化学法主要有电解法、水热法以及液相还原法等^[13-16]。物理法的生产成本较高, 不利于实现大规模的工业化生产, 如物理气相沉积法所需的原料稀有气体价格昂贵, 电爆炸法和 γ 射线辐照法都需要使用复杂的仪器设备。而化学法由于工艺简单、产率较高, 是目前被广泛采用的制备纳米铜粉的方法, 但随着实际应用中对纳米铜粉性能要求的不断提高, 高纯度、高分散、粒径分布范围窄的纳米铜粉的制备仍是一个技术难点。

本文作者尝试采用一种新颖的凝胶浇注法制备纳米铜粉, 并对其进行表面改性处理。然后以预处理后的纳米铜粉为导电填料, 以低黏度双酚 A 型环氧树脂 (E51) 为载体制备纳米铜粉导电胶。表征了所得纳米铜粉导电胶的导电性能与连接强度, 同时研究了经预处理后纳米铜粉的抗氧化性能和纳米铜粉添加量对其导电性能和连接强度的影响。

1 实验

1.1 实验装置

实验中所用主要仪器设备有: 数显水浴锅、鼓风干燥箱、箱式电阻炉、管式气氛炉、同步热分析仪(德国耐驰 STA449F3 型)、X 射线衍射仪(D/MAX2500V 型)、透射电镜(JEM-2100F 型)、扫描电镜(JSM-6490LV 型)、万用电表(Agilent U3606A)、美特斯电子万能试验机(CMT5105 型)。

1.2 纳米铜粉的制备

将分析纯的硝酸铜与石墨按摩尔比为 1:1 混合后, 加入到浓度为 20%(质量分数)的丙烯酰胺(AM)单体和 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBAM)交联剂($m(\text{AM}):m(\text{MBAM})=20:1$)组成的混合水溶液中; 经过 24 h 球磨混合得到均匀悬浮液, 随后向悬浮液中加入适量的引

发剂和催化剂, 将悬浮液置于 60 °C 恒温水浴锅中加热获得湿凝胶; 将该湿凝胶在干燥箱中 110 °C 干燥脱水后得到干凝胶, 再于 300 °C 下煅烧 30 min 获得由 Cu_2O 和 Cu 组成的前驱体粉末; 该前驱体粉末在 500 °C 的 H_2 气氛中还原 2 h, 最终制备出纳米铜粉。

1.3 纳米铜粉导电胶的制备

将上述纳米铜粉加入到预先配制的一定浓度的硅烷偶联剂 KH550 溶液中, 采用电动搅拌使偶联剂与纳米铜粉充分接触, 静置、干燥后获得预处理后的纳米铜粉; 以双酚 A 型环氧树脂(E51)为载体, 按照一定质量比加入预处理后的纳米铜粉, 超声分散 30 min, 使纳米铜粉在树脂中分布均匀, 再向其中加入一定量的固化剂和稀释剂、除泡剂、促进剂等添加剂, 充分搅拌混合, 最终制得纳米铜粉导电胶。

1.4 测试和表征

分别采用 X 射线衍射仪(XRD)和透射电镜(TEM)对制得纳米铜粉的物相、粒径分布以及显微组织进行表征; 采用热重-差热分析仪(TG-DSC)对经硅烷偶联剂 KH550 预处理前后的纳米铜粉的抗氧化性能进行分析; 将制得的纳米铜粉导电胶均匀填充于用耐热胶带固定, 间距为 2 mm 的载玻片之间, 在载玻片两端分别埋入一根短银丝, 在烘箱中于 150 °C 固化 2 h 后, 采用万用电表(Agilent U3606A)通过预埋在两端的短银丝测量所得纳米铜粉导电胶试样的电阻, 并根据公式 $\rho=RS/L$ 计算得出导电胶试样的体积电阻率; 按照国家标准 GB 7124-86 对纳米铜粉导电胶的连接强度进行测试^[17]; 采用扫描电镜(SEM)对纳米铜粉导电胶的显微组织进行了观测。

2 结果与讨论

2.1 铜粉晶体结构的分析与显微组织的表征

图 1 所示为制得铜粉的 XRD 谱。由图 1 可知, XRD 谱中存在 3 个明显的衍射峰, 分别对应铜的 (111), (200), (220) 这 3 个晶面, 说明制得粉末为面心立方结构的单质铜。根据 Scherrer 公式, 计算得出纳米铜粉颗粒的平均晶粒尺寸约为 20 nm。图 2(a)所示为制得纳米铜粉的 TEM 像, 从图 2 可知, 所得纳米铜粉颗粒呈类球形、分散性好、平均粒径约为 60 nm。图 2(b)所示为纳米铜粉的 SAED 像, 可见所得纳米铜

粉具有多晶结构。有研究报道表明, 纳米铜粉由于具有较高的表面活性, 其熔点可能会降至 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下^[18], 这给纳米铜粉的制备带来了一定的难度。在本实验中, 通过对前驱体粉末在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 还原, 得到了粒径为 60 nm 左右的铜粉, 这可能是由于反应体系中引入了石墨, 使铜粉成核势垒增大, 且石墨除去后留下的空位可有效阻止铜粉的聚集长大, 最终有利于铜粉颗粒尺寸的减小。

2.2 纳米铜粉表面改性处理

纳米铜粉表面活性较高, 对外界环境非常敏感,

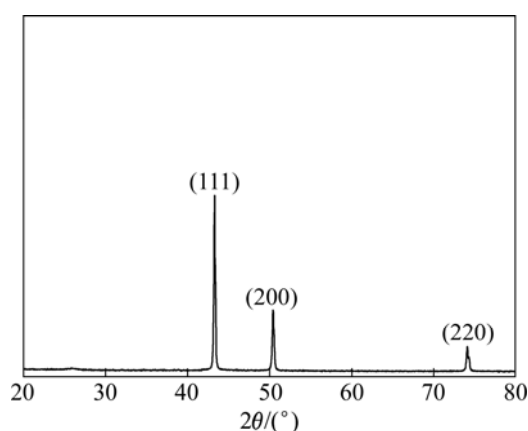


图1 纳米铜粉 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of nano-sized copper powders

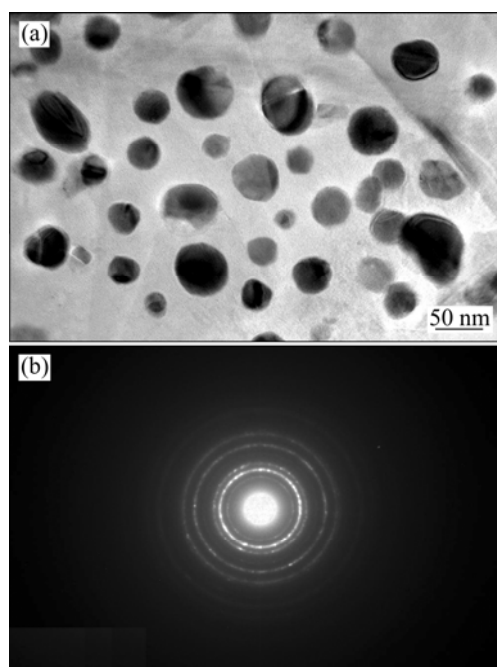


图2 纳米铜粉 TEM 像和 SAED 像

Fig. 2 TEM image (a) and SAED image (b) of nano-sized copper powders

极易在湿热空气中氧化生成不导电的 Cu_2O 和 CuO 而使制得的导电胶失效, 因此, 对纳米铜粉进行抗氧化预处理十分有必要。采用硅烷偶联剂 KH550 对纳米铜粉进行表面改性预处理。图3所示为预处理前后的纳米铜粉在空气气氛下的 TG-DSC 曲线。由图3(a)可以看出, 当温度变化范围在 $200\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间时, DSC 曲线中有3个尖锐的放热峰, 对应 TG 曲线中纳米铜粉质量增加率为25%。分析可知, 这是由处理前的纳米铜粉在空气中大量氧化造成的; 由图3(b)可以看出, 经硅烷偶联剂 KH550 处理后的纳米铜粉在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右有轻微的质量损失, 这是由吸附在纳米铜粉表面的水分挥发所引起的, 当温度升至 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 纳米铜粉质量逐渐增加, 直至温度为 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右, TG 曲线不再发生变化, 总的质量增加率约为15%。硅烷偶联剂 KH550 会在纳米铜粉表面缩合成能在高温下稳定存在的疏水硅烷聚合物^[19], 从而使纳米铜粉在高温下具有良好的抗氧化性能。对比可知, 处理后的纳米铜粉

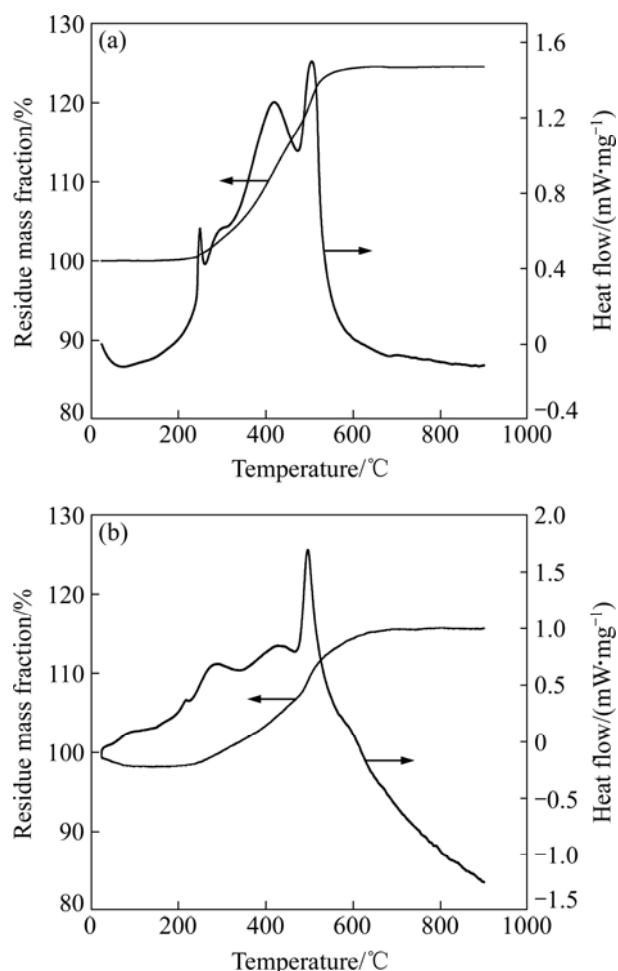


图3 预处理前后纳米铜粉的 TG-DSC 曲线

Fig. 3 TG-DSC curves of nano-sized copper powders before (a) and after (b) pretreatment

的初始氧化温度有所升高, 氧化质量增加率下降了 10%, 说明经表面改性处理后, 纳米铜粉的抗氧化性能得到明显提高。

2.3 纳米铜粉添加量对导电胶导电性能的影响

图 4 所示为纳米铜粉添加量与所得导电胶体积电阻率的关系曲线。如图 4 所示, 随着纳米铜粉添加量的增加, 导电胶的体积电阻率呈现逐渐降低的趋势, 当纳米铜粉添加量质量分数在 40%~60%之间时, 导电胶的体积电阻率随着纳米铜粉添加量的增加会突然降低, 随后, 导电胶的体积电阻率随着纳米铜粉添加量的增加而降低的幅度较小, 当纳米铜粉添加量为 60% 时, 导电胶的体积电阻率为 $1.7 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 接近于市售的银粉导电胶产品($1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$), 可以达到实际应用的要求, 图 4 中所表现出的这一显著变化关系与描述导电胶电阻率的“渗流理论”十分吻合^[20]。

“渗流理论”指出导电胶的导电性能主要取决于导电填料在载体中的添加量及其在载体中的相互连接状况。当纳米铜粉添加量较小时, 纳米铜粉被绝缘性的载体树脂严密包裹, 互相隔离, 难以形成有效的导电网络; 但是当导电填料的含量达到“渗流阈值”时, 填料纳米铜粉会充分接触, 且相互之间的连接状况会发生显著的变化, 形成大量有益的三维导电通路网络, 此时导电填料含量微小的增加都会对三维网络结构的形成有巨大的影响, 宏观上将表现出导电胶的体积电阻率会随着填料含量的增加而发生突降; 当导电填料含量过高时, 体系内部的导电通路网络趋于稳定, 导电填料含量的增加已经不能为导电胶电阻率的降低而做出相应贡献, 导电胶的体积电阻率变化不大。

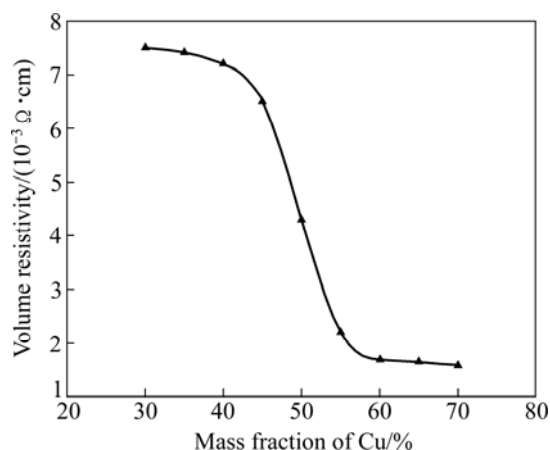


图 4 纳米铜粉添加量与导电胶体积电阻率关系

Fig. 4 Relationship between nano-sized copper powders content and volume resistivity of conductive adhesives

2.4 纳米铜粉添加量对导电胶连接强度的影响

图 5 所示为不同纳米铜粉添加量与获得导电胶连接强度的关系曲线。从图 5 中可以看出, 导电胶的连接强度随着铜粉含量的增加而逐渐减小。导电胶的连接强度包括胶体自身的内聚强度与粘接表面的界面强度。随着铜粉含量的增加, 胶体的黏度随之增大, 被粘接表面与胶体的润湿性将逐渐变差, 胶体与粘接表面的界面强度会随之降低; 同时由于树脂的润湿能力有限, 过高的纳米铜粉含量会使树脂发生超载, 无法有效将纳米铜粉牢固地连接起来, 这将直接导致胶体的内聚强度变小。当纳米铜粉添加量为 60% 时, 导电胶的连接强度为 11.4 MPa, 能达到实际应用的要求 (8~15 MPa), 且具有良好的导电性。

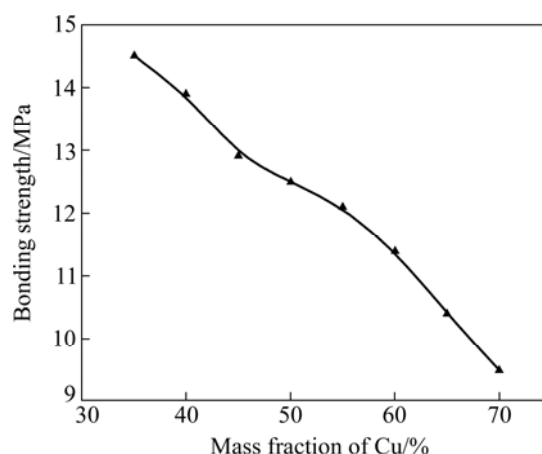


图 5 纳米铜粉添加量与导电胶连接强度的关系

Fig. 5 Relationship between nano-sized copper powders content and bonding strength of conductive adhesives

2.5 纳米铜粉导电胶显微组织

图 6 所示为添加 60% 纳米铜粉制得的导电胶固化后的 SEM 像。从不同放大倍数的 SEM 像中可以观察到, 纳米铜粉在载体树脂中分布均匀, 铜粉颗粒的间距由于导电胶固化所引起的载体树脂收缩与溶剂的挥发而变小, 纳米铜颗粒之间相互搭连以稳定的空间网络结构贯穿于整个导电胶中, 形成有益的导电通路, 从而使胶体聚合物变成良好的导体。

3 结论

1) 以硝酸铜与石墨为原料, 采用新颖的凝胶浇注法制备出纯度高、分散性良好、粒径分布范围窄、平均粒径约为 60 nm 的类球形纳米铜粉。

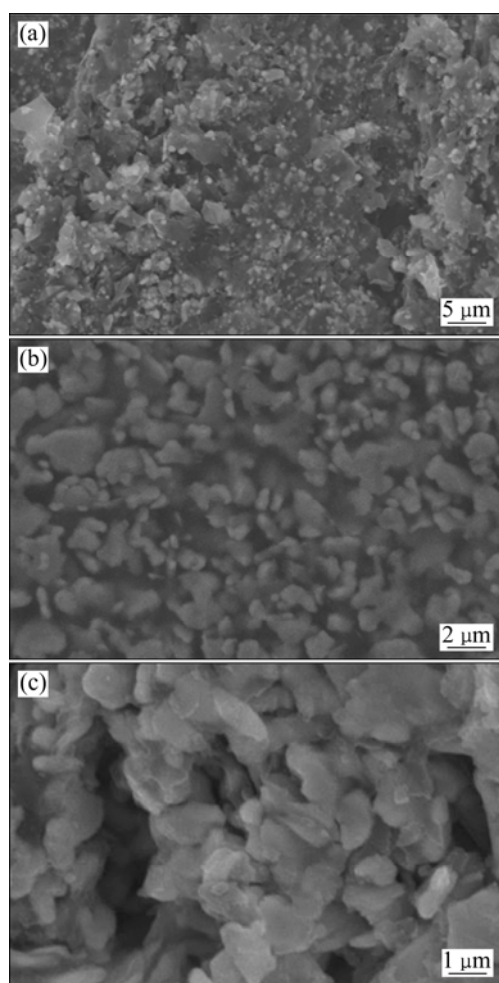


图6 固化后铜粉添加量为60%导电胶的SEM像

Fig. 6 SEM images of conductive adhesives containing 60% copper powders after curing: (a), (b) Low magnification; (c) High magnification

2) 以制得的纳米铜粉为导电填料,成功制备出导电性能良好且具有一定连接强度的纳米铜粉导电胶。

3) 经表面改性预处理后,纳米铜粉的抗氧化性能明显提高。纳米铜粉添加量与所得导电胶电阻率的关系与“渗流理论”的描述相吻合。导电胶的连接强度随着纳米铜粉添加量的增加而逐渐减少。综合纳米铜粉添加量对二者的影响及从成本等方面的考虑,实际应用中选取纳米铜粉添加量为60%较为合适。

REFERENCES

[1] JUAN J, TORRES V, MEDRANO L R, LANAURO C V, ROJAS T J. Determination of the threshold of nanoparticle behavior: Structural and electronic properties study of nano-sized copper[J]. *Physica B*, 2014, 436(1): 74–79.

- [2] 王文浩, 尹海清, 曲选辉. 纳米铜粉对高速压制铁基粉末冶金零件性能的影响[J]. *北京科技大学学报*, 2013, 35(10): 1341–1345.
WANG Wen-hao, YING Hai-qing, QU Xuan-hui. Effect of copper nanoparticles on strengthening of iron base P/M parts formed by high velocity compaction[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2013, 35(10): 1341–1345.
- [3] LIU Qing-ming, YASUNAMI T, KURUDA K, OKIDO M. Preparation of Cu nanoparticles with ascorbic acid by aqueous solution reduction method[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(9): 2298–2203.
- [4] 文 瑾, 李 洁. 纳米铜粉研究进展[J]. *金属功能材料*, 2011, 18(1): 55–59.
WEN Jin, LI Jie. Research progress on copper nanomaterials[J]. *Metallic Functional Materials*, 2011, 18(1): 55–59.
- [5] RASOUL K N, FERESHTEH R, NASROLLAH N J. Effect of organic additives on synthesis of copper nano powders by pulsing electrolysis[J]. *Powder Technology*, 2013, 237(1): 554–561.
- [6] 何 鹏, 王 君, 顾小龙, 林铁松. 纳米填料导电胶研究进展[J]. *材料工程*, 2013(12): 2–7.
HE Peng, WANG Jun, GU Xiao-long, LIN Tie-song. Recent progress of electrically conductive adhesives with nano-fillers[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2013(12): 2–7.
- [7] 罗小虎, 陈世荣, 张玉婷, 汪 浩, 谢金平, 吴耀程, 梁韵锐. 利用PCB碱性蚀刻废液制备纳米铜粉导电胶[J]. *电镀与涂饰*, 2013, 32(8): 33–37.
LUO Xiao-hu, CHEN Shi-rong, ZHANG Yu-ting, Wang Hao, Xie Jin-ping, Wu Yao-cheng, LIANG Yun-rui. Preparation of nano-copper conductive adhesive from spent PCB alkaline etching solution[J]. *Electroplating and Finishing*, 2013, 32(8): 33–37.
- [8] 杨 莎, 齐暑华, 程 博, 张梦玉. 导电胶的研究进展[J]. *粘接*, 2014(8): 66–70.
YANG Sha, QI Shu-hua, CHENG Bo, ZHANG Meng-yu. Research progress of electro-conductive adhesives[J]. *Adhesion*, 2014(8): 66–70.
- [9] 王刘功, 银锐明, 杨华荣, 刘 飘, 杨开霞. 铜粉导电胶的研究进展[J]. *广东化工*, 2011, 38(1): 84–86.
WANG Liu-gong, YIN Rui-Ming, YANG Hua-rong, LIU Piao, YANG Kai-xia. Progress in copper conductive adhesive[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2011, 38(1): 84–86.
- [10] 楚 广, 熊志群, 刘 伟, 韦建军. 自悬浮定向流法制备纳米Cu粉的微观结构和性能表征[J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17(4): 623–628.
CHU Guang, XIONG Zhi-qun, LIU Wei, WEI Jian-jun. Microstructure and properties of nano-copper powders prepared by flow-levitation method[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2007, 17(4): 623–628.
- [11] 李世文, 冯国英, 李 玮, 殷家家, 周寿恒. 电爆炸制备纳米

- 铜粉及物相研究[J]. 强激光与粒子束, 2013, 25(9): 2409–2412.
- LI Shi-wen, FENG Guo-ying, LI Wei, YIN Jia-jia, ZHOU Shou-heng. Preparation and phase analysis of Cu nano-powder by electrical explosion[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2013, 25(9): 2409–2412.
- [12] 陈祖耀, 陈 波, 钱逸泰, 张曼维, 杨 丽, 范成高. γ 射线辐照-水热结晶联合法制备金属超微粒子[J]. 金属学报, 1992, 28(4): 169–172.
- CHEN Zhu-yao, CHEN Bo, QIAN Yi-tai, ZHANG Man-wei, YANG Li, FAN Cheng-gao. Preparation of ultrafine metallic particles by γ -ray radiation hydrothermal crystallization combined method[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1992, 28(4): 169–172.
- [13] 刘维平, 邱定藩, 于月光. 超声场辅助矿浆电解法制备超细铜粉[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(7): 1347–1352.
- LIU Wei-ping, QIU Ding-fan, YU Yue-guang. Ultrafine copper powder prepared by slurry electrolysis under ultrasonic field[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(7): 1347–1352.
- [14] 张锡凤, 殷恒波, 程晓农, 陈康敏, 胡惠峰, 于 琪, 王爱丽. 吐温和十二基硫酸钠作修饰剂对水热合成法制备纳米铜的影响[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(2): 327–332.
- ZHANG Xi-feng, YIN Heng-bo, CHENG Xiao-nong, CHEN Kang-min, HU Hui-feng, YU Qi, WANG Ai-li. Effects of Tweens and sodium dodecyl sulfate as modifiers on hydrothermal synthesis of nanocrystals copper[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(2): 327–332.
- [15] 胡永栓, 唐 耀, 周珺成, 何 为. 室温下抗坏血酸还原法制备纳米铜粉研究[J]. 材料导报, 2013, 27(z2): 43–46.
- HU Yong-suan, TANG Yao, ZHOU Jun-cheng, HE Wei. Synthesis of copper nanoparticles by L-ascorbic acid at room temperature[J]. Materials Review, 2013, 27(z2): 43–46.
- [16] LIU Qing-ming, ZHOU De-bi, YAMAMOTO Y, ICHINO R, OKIDO M. Preparation of Cu nanoparticles with NaBH_4 by aqueous reduction method[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 22(1): 117–123.
- [17] GB 7124–86. 胶粘剂拉伸剪切强度测试方法[S].
- GB 7124–86. The method for determination of strength properties of adhesive in shear by tension loading[S].
- [18] 饶卫红. 纳米铜和纳米镍粒径的控制及粒径与熔点的关系[D]. 上海: 上海大学, 2006: 58–61.
- RAO Wei-hong. Particle size control of nano-sized copper and nickel powders and the relationships between the particle size and melting point[D]. Shanghai: Shanghai University, 2006: 58–61.
- [19] MYUNG J Y, YI L, KYOUNG S M. Oxidation prevention and electrical property enhancement of copper-filled isotropically conductive adhesives[J]. Journal of Electronic Materials, 2007, 36(10): 1431–1437.
- [20] 李芝华, 孙 健, 柯于鹏. 导电胶粘剂的导电机理研究进展[J]. 高分子通报, 2009(7): 53–60.
- LI Zhi-hua, SUN Jian, KE Yu-Peng. Progress in research on conduction mechanisms of conductive adhesive[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2009(7): 53–60.

(编辑 王 超)