

以田口法優化大量微細銅粉合成參數之研究

彭御賢^{1,2} 楊志豪² 李清華¹ 陳冠廷³ 湯柏忻²

¹大葉大學環境工程學系

51591 彰化縣大村鄉學府路 168 號

²東又悅企業股份有限公司

710 台南縣永康市中山北路 342-1 號

³成功大學資源工程學系

701 台南市大學路 1 號

摘要

本研究主要探討於液相中以化學還原方式搭配田口式優化試驗法進行實驗設計，並針對不同還原劑種類（因子 A）、反應溫度（因子 B）、還原劑劑量（因子 C）與反應器轉速（因子 D）等參數，針對銅粉生成之轉換率、粒徑大小、反應時間所產生之影響進行探討，其中還原劑種類與反應溫度於本研究之反應體系中乃是相對影響最顯著之因子。本研究最終所得到之最佳操作參數為以次亞磷酸鈉作為還原劑、反應溫度控制在 70°C、還原劑添加量 8.14 kg、反應器轉速 300 RPM；將合成之微細銅粉經由感應偶合電漿發射光譜儀（ICP-OES）、雷射粒徑分析儀（DLS）、掃描式電子顯微鏡（SEM）與 X 射線晶體分析儀（XRD）等儀器分析後，證明可得到一具有面心立方（face-centered cubic, FCC）純銅粉結構、不純物含量低於 0.06%、D₅₀ 粒徑為 1.51 μm 之高純度微細銅粉，此法不僅沒有添加任何表面活性劑，且製程簡易適合工廠規模大量生產。

關鍵詞：化學還原，田口式優化試驗法，微細銅粉

A Mass Production Method for Synthesizing Ultrafine Copper Powder Optimized Using the Taguchi Method

YU-HSIEN PENG,^{1,2} CHIH-HAO YANG,² CHING-HWA LEE,¹ KUNG-TING CHEN³ and BO-SIN TANG²

¹ Department of Environmental Engineering, Da-Yeh University

168 University Rd., Dacun, Changhua 515, Taiwan, R.O.C.

² Department of Research & Development, Original Happy Enterprise Co.

No. 342-1, Chung-Shan N. Rd., Yung Kang, Tainan 710, Taiwan, R.O.C.

³ Department of Resources Engineering, National Cheng Kung University

No.1, University Rd., Tainan City 701, Taiwan, R.O.C.

ABSTRACT

The Taguchi robust design method was used to optimize the experimental conditions for the synthesis of ultrafine copper powder via a chemical reduction method. The reducing agents, reaction

temperatures, weight-reducing agents, and stirring rates were chosen as the primary factors, while the conversion rates, particle sizes, and reaction times were selected as the desired targets. The results indicate that the reducing agent and the reaction temperature were comparatively the significant factors affecting the desired targets. The optimum conditions were as follows: factor A (reducing agent) at level 2 ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), factor B (temperature) at level 3 (70°C), factor C (weight-reducing agent) at level 3 (8.14 kg), and factor D (stirring rate) at level 2 (300 RPM). The results of the experimental confirmations for the three desired targets were matched with the predictions of the Taguchi method. Additionally, via an inductively coupled plasma emission spectrometer (ICP-OES), laser particle size analyzer (DLS), scanning electron microscopy (SEM), and X-ray diffraction (XRD) analyses, the pure (impurity $<0.06\%$) face-centered cubic structure with $1.51\ \mu\text{m}$ medium size of the HUCPI was characterized and determined. Finally, a surfactant-free facility and a method suitable for mass production were established to synthesize high-purity ultrafine copper powder.

Key Words: chemical reduction method, Taguchi robust design method, ultrafine copper powder

一、前言

在科技急速發展的今日，許多產品朝向更輕、更薄、更小的趨勢，而新產品之開發則必須仰賴不斷研發出新的材料來支援，例如功能性漿料與複合材料等，此趨勢使的許多性質不同於以往之新興材料不斷的被開發出來，而其中微米及奈米材料領域的發展就是其中一個相當熱門的類別。微細粉材料在近年來有著十分快速的發展，主要是因為當材料的尺度由巨觀大小縮減至奈米大小時，材料之物理、化學、電性、光學、磁性等性質皆會有明顯的改變。以金為例，金由塊體尺度縮小至 $5\ \text{nm}$ 時，其熔化溫度由 1063°C 降低到只需要 300°C ，足足下降了 763°C ；再以銅粉為例，銅粉由粒徑 $100\ \mu\text{m}$ 縮小至 $5\ \text{nm}$ 時，其表面能量從 $9.40 \times 10^6\ \text{erg}$ 提高至 $1.88 \times 10^{11}\ \text{erg}$ ，足足增加了 20,000 倍。同上述所說，尺寸縮減效應使得許多材料的特性發生改變，這也使得微細粉體的技術發展不論在生物、光學、材料、物理、化學和電子等應用領域中，都獲得十分之重視 [4, 6, 10, 18, 22, 26, 27]。

其中，由於銅具有良好之導熱導電特性（溫度 20°C 時電阻為 $16.78\ \text{n}\Omega \cdot \text{m}$ 、溫度 $300\ \text{K}$ 時熱傳導係數為 $401\ \text{W/m} \cdot \text{K}$ ），且其價格相較於貴金屬便宜許多（金約為銅價之 5,000 倍、銀約為銅價之 126 倍），使得銅不論在科技產業或是基礎工業上皆有著十分廣泛之應用 [1, 5, 20, 30]；一般來說微細銅粉可經由多種生產工藝達到，一般來說大致可分為為物理與化學法兩類，其中物理法包含了蒸發冷凝、濺射、液態金屬離子源、機械合金化、非晶晶化、超聲膨脹、固體相變、壓淬、爆炸、低能團簇束沈積、塑性形變、蒸鍍等方法，而化學法則有沈澱、溶膠-凝膠、微乳液、

水熱、溶液蒸發、液相還原、電化學、光化學合成、超聲合成、輻射合成、軟硬模板合成、有序組裝技術、雷射誘導化學沈積（laser-induced chemical vapor deposition, LICVD）、等離子體誘導化學氣相沈積（plasma-enhanced chemical vapor deposition, PECVD）、熱化學氣相沈積、等火焰水解法、超臨界流體技術、熔融等方式 [2, 3, 6]。上述方法中，由於化學法較物理法具有低損失率、品質容易控制、維修簡易及設置成本相對低廉等特性，故化學法近來更常被應用於微細粉末的製備上；化學法又可分為固相、液相與氣相合成等 3 種模式，其中液相合成法不僅因為可以在較低的反應溫度以及較便宜的設備成本下達成微細粉體的製備，且粉體的成分組成也相對容易控制，故根據上述原因本研究選擇以化學液相還原法作為最適合之反應方式 [14, 15, 21]。

二、化學還原法機制、還原劑選擇、反應步驟與實驗設計

（一）化學還原法機制

本研究所使用之化學還原法機制主要是將一金屬來源溶於溶劑（常見添加於 water、methanol、ethanol、toluene、1-propanol、1-butanol、toluene 等）中，再添加以不同種類之還原劑（reducing agent）提供一成核之驅動力（driving force），並控制反應體系之溫度、欲還原金屬離子於反應體系中的濃度、反應體系的溫度、分散劑之種類與濃度等條件來進行的一種由下而上合成（bottom-up synthesis）微奈米材料之合成機制；本研究之銅離子來源為 CuSO_4 ，再將還原劑加入後攪拌，使得銅離子產生還原反應而生成銅原子。由於溶液中的銅原子逐漸增加，使得銅原子濃度升高為過飽和