

學生:國立成功大學資源工程系 廖勁愷
指導老師:國立成功大學資源工程系 向性一博士

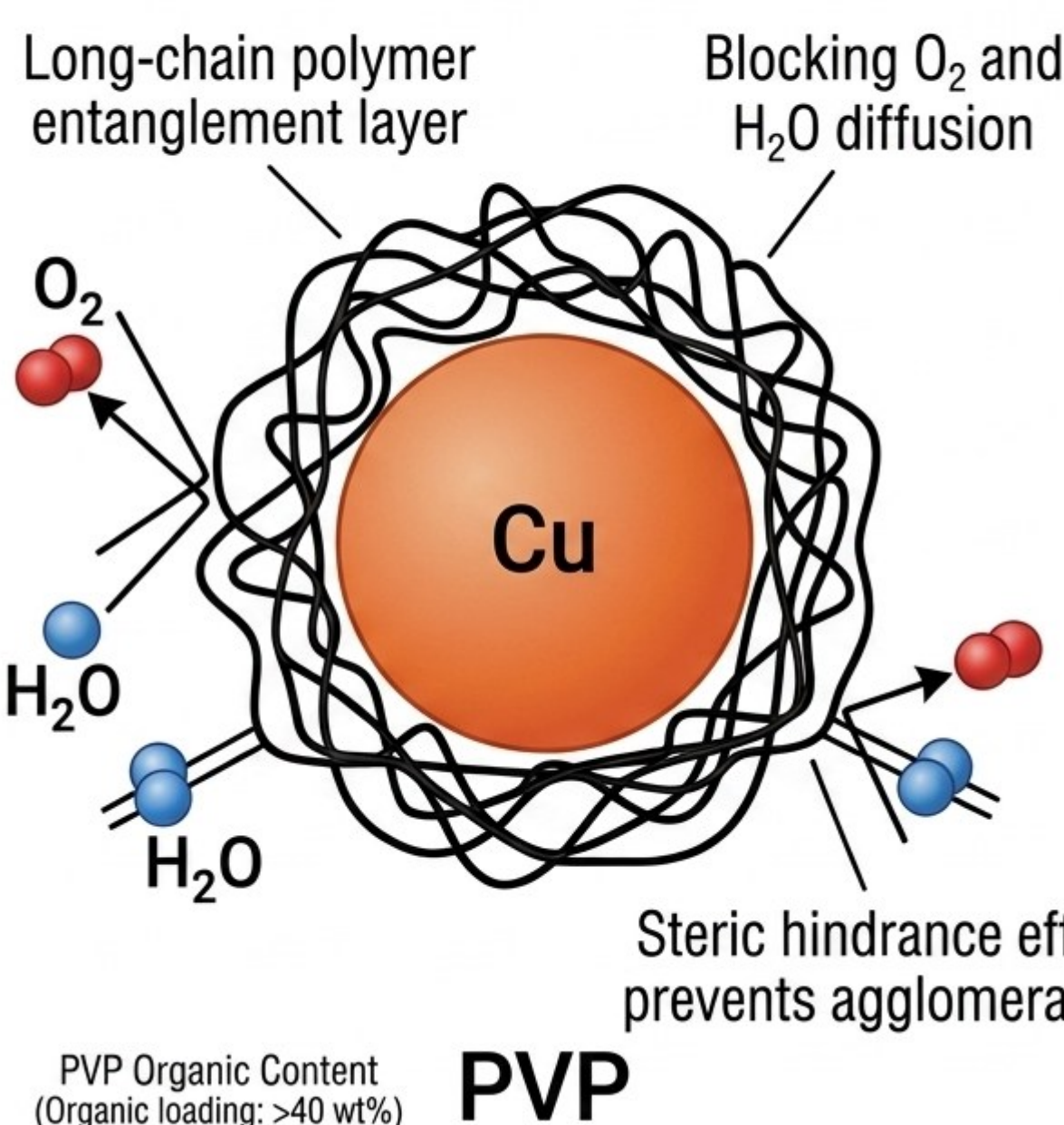
摘要

本研究採用液相化學還原技術製備應用於低溫燒結之奈米銅前驅物，並針對聚乙炔吡咯烷酮（PVP）及 L-丙胺酸（L-Alanine）兩種保護劑系統，全面性評估其對產物晶相組成、顆粒聚集狀態與熱力學性質的作用差異。考量到兩種配體在合成時的溶劑環境、反應溫度與還原參數不盡相同，本實驗是將其作為兩套獨立的完整製程進行巨觀對比，而非單純探討單一配體的個別影響。實驗數據指出，儘管 PVP 系統可成功還原出銅金屬，但經過高溫熱處理後仍殘留大量有機物質（於氮氣環境加熱至 500 °C 時，質量減少達 40 wt%）。對比之下，導入 L-丙胺酸能有效把粉體表面的有機物負載量壓低至 1.5–2 wt% 左右；不過，若未針對製程參數進行最佳化，往往會衍生出顆粒互相熔合及嚴重聚集的問題。針對上述缺陷，本研究設計了「預先提高 pH 值並於反應期間持續滴加鹼液」的酸鹼值恆定方法，大幅提升了合成產物的相純度以及顆粒分散狀態。藉由多項微觀結構分析確認，經過條件最佳化的奈米銅產物呈現多晶核殼型態，實際粒徑介於 80–150 nm 之間（依據 XRD 峰寬計算的晶粒大小約為 34 nm）。該產物不僅擁有無氧化的高純度金屬銅核，其外圍更完整包覆著厚度約 5–10 nm 的 L-丙胺酸保護殼層，同時避免了不可逆的金屬硬團聚生成。這一層極薄的表面鈍化膜不僅讓奈米粉體在空氣中展現出極佳的抗氧化性（耐受溫度大於 200 °C），同時也顯著下修了有機物熱分解所需的溫度。透過熱機械分析儀（在 1% H₂ 與 99% N₂ 的混合氣體下）的量測，進一步證實該優化粉體在溫度約 270 °C 時便會啟動初步的緻密化收縮。綜合上述發現，只要藉由表面保護劑的合理選擇以及嚴謹的酸鹼環境調控，便能大幅強化低有機載量奈米銅粉的應用價值，使其成為未來低溫無壓燒結銅漿及高階電子封裝領域極具潛力的前驅材料。

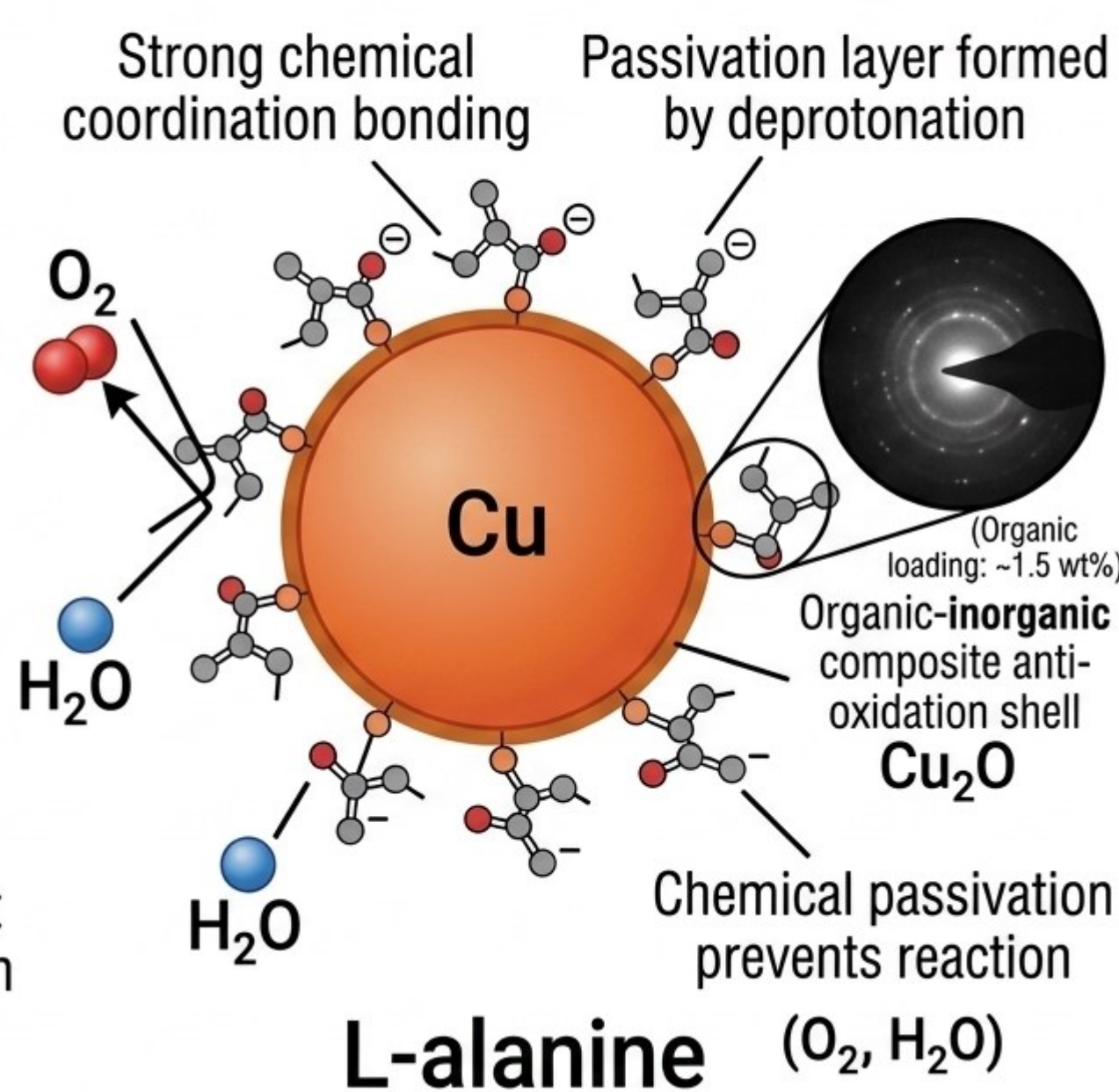
原理

傳統 PVP 系統主要仰賴長鏈高分子的「立體位阻效應」來穩定顆粒，雖能阻擋氧氣與水分滲透，卻無可避免地為奈米銅加上了厚重的物理屏障。相對地，L-丙胺酸系統則改採「化學鈍化」機制，在去質子化後以強烈的化學配位鍵緊密吸附於金屬表面。此配體更進一步與微量的氧化亞銅交織，構築出一道獨特的「有機-無機複合抗氧化殼層」，成功以極薄的化學防線，完美取代了傳統高負載的物理防護網。

PVP Steric Hindrance Effect



L-alanine Chemical Passivation and Protection

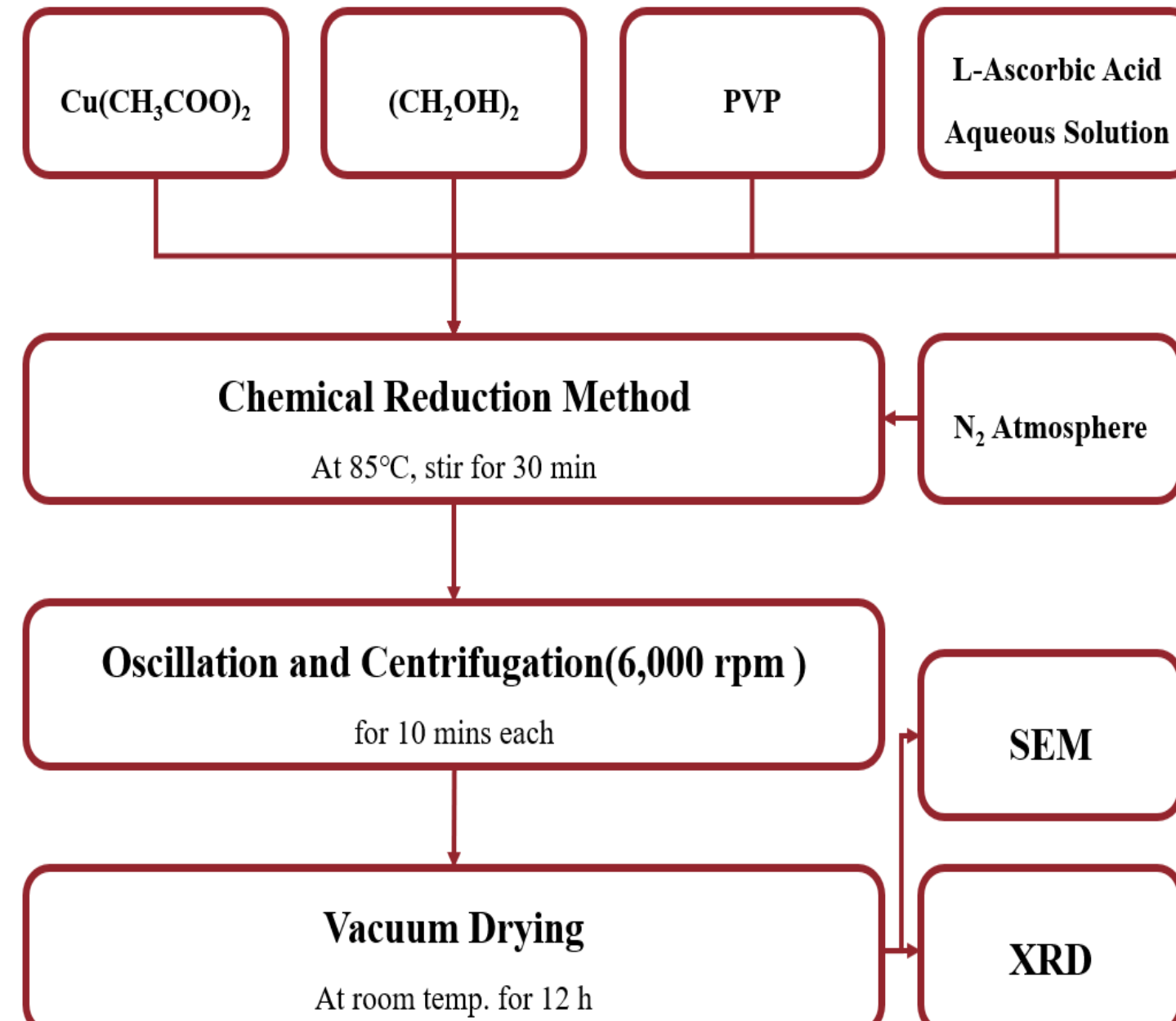


結論

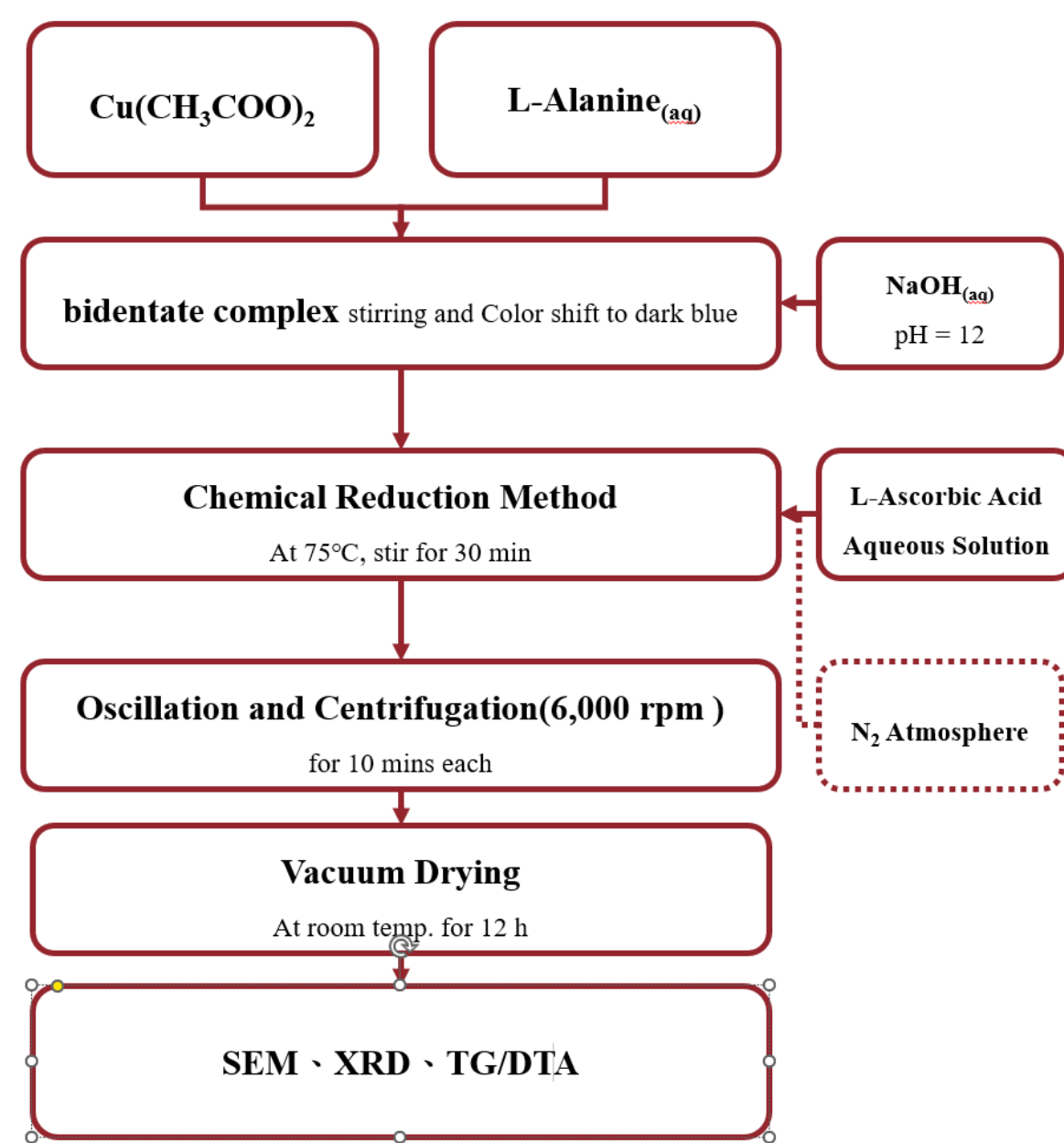
本研究系統性比較了 PVP 與 L-丙胺酸兩種表面保護劑對奈米銅粉合成之影響。結果證實，傳統 PVP 雖能利用立體位阻穩定顆粒，但高達 40 wt% 的高溫碳殘留嚴重阻礙了低溫燒結的發展。為此，本研究成功導入小分子配體 L-丙胺酸，並搭配「預先強勢調鹼與反應中動態滴定補鹼」的創新 pH 恆定策略，完美克服了短鏈配體極易引發不可逆硬團聚的先天缺陷。最佳化後的產物不僅將顆粒尺寸均勻限縮在 80 至 150 nm 之間，更具備無氧化的純銅核心與超薄複合鈍化殼層。此獨特的微觀結構成功將粉體的表面有機載量大幅壓縮至 1.5–2 wt% 以下，並賦予其在 270 °C 即可啟動緻密化收縮的優異熱特性。綜上所述，本研究所開發之低有機載量奈米銅粉，徹底釋放了低溫無壓燒結的巨大潛能，為下一代先進功率模組封裝材料的研發奠定了極具價值的技術基礎。

實驗流程

PVP系統



L-丙胺酸系統

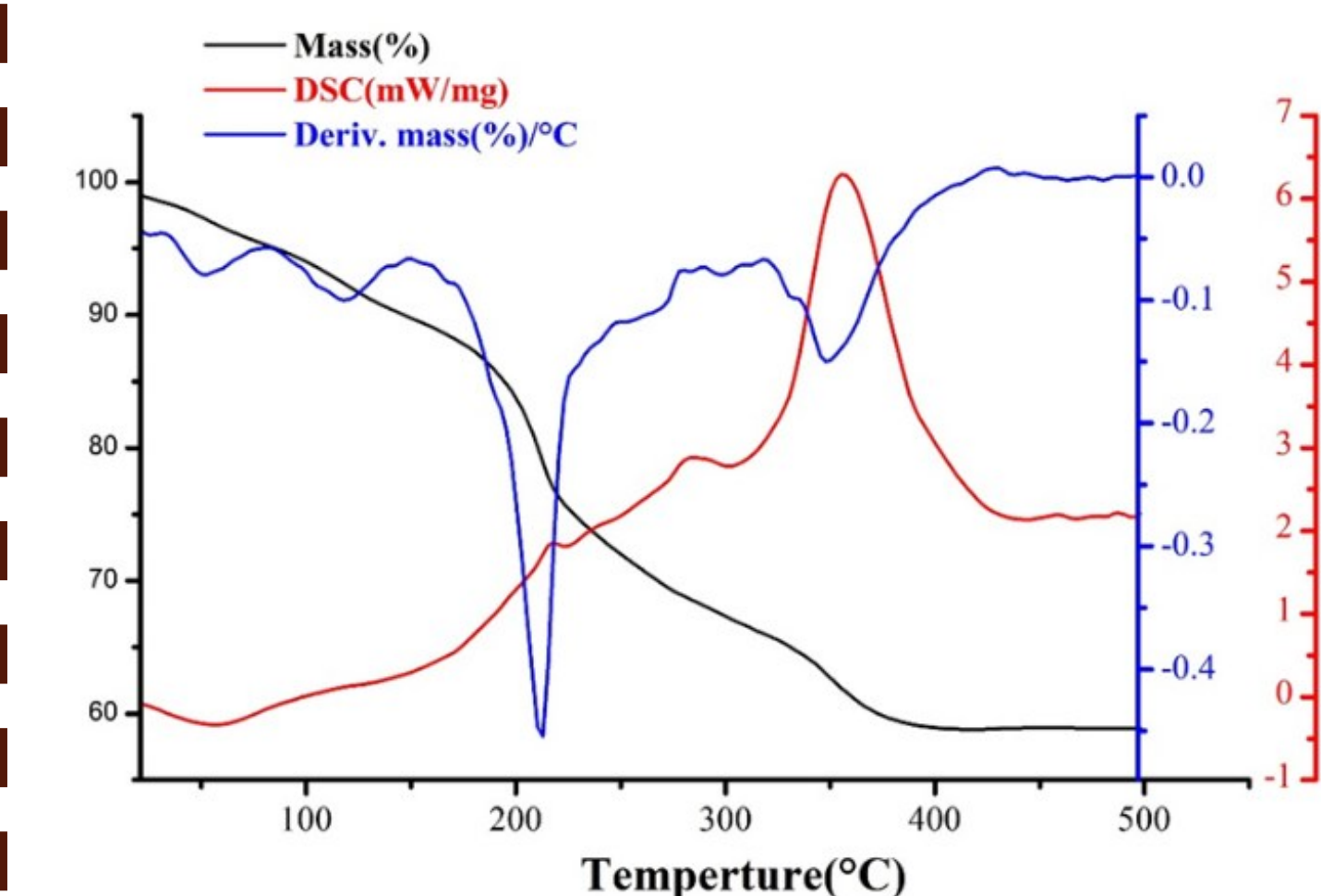


分析與討論

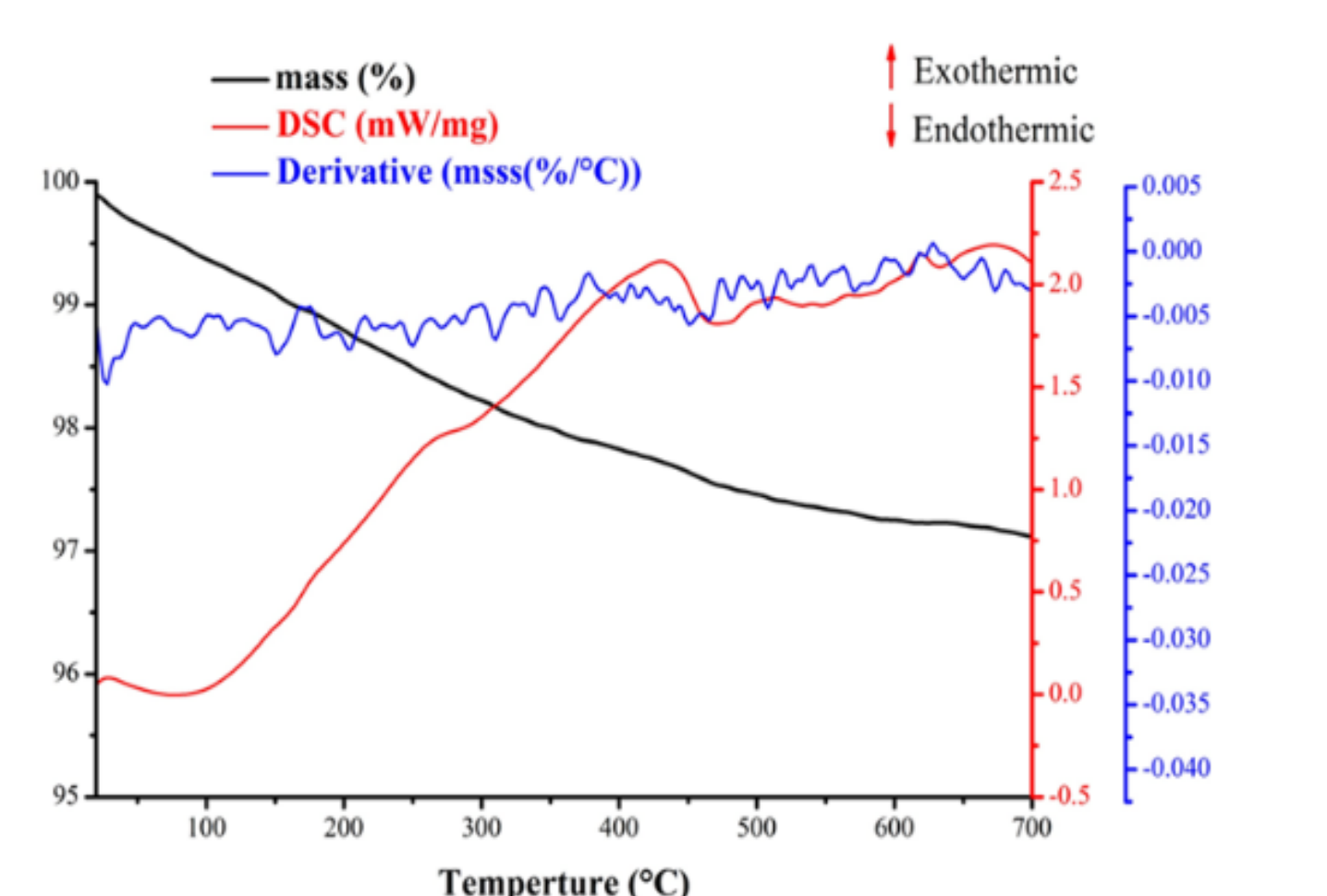
●熱差熱重(TG-DSC)分析

PVP系統：高分解溫度與高碳殘留 傳統 PVP 系統在加熱至 500 °C 的過程中，總質量流失高達 40 wt%。其高分子主鏈必須在 300 至 500 °C 的高溫區間才會發生劇烈的熱斷裂與分解。這意味著在溫和的低溫加熱條件下，根本無法將表面有機層燒除乾淨，厚重的碳殘留將形成物理屏障，成為阻礙奈米銅粉低溫緻密化的最大致命傷。

L-丙胺酸系統：270 °C 啟動低溫收縮 最佳化後的 L-丙胺酸系統在無氧環境中質量曲線極度平緩，有機物殘存量被成功壓縮至僅約 1.5–2 wt%。極低的有機包袱大幅降低了熱解門檻，搭配熱機械分析 (DIL) 更進一步證實，該粉體於 270 °C 即可啟動明顯的初始收縮與緻密化行為，徹底釋放了奈米銅粉應用於低溫無壓燒結的巨大潛力。



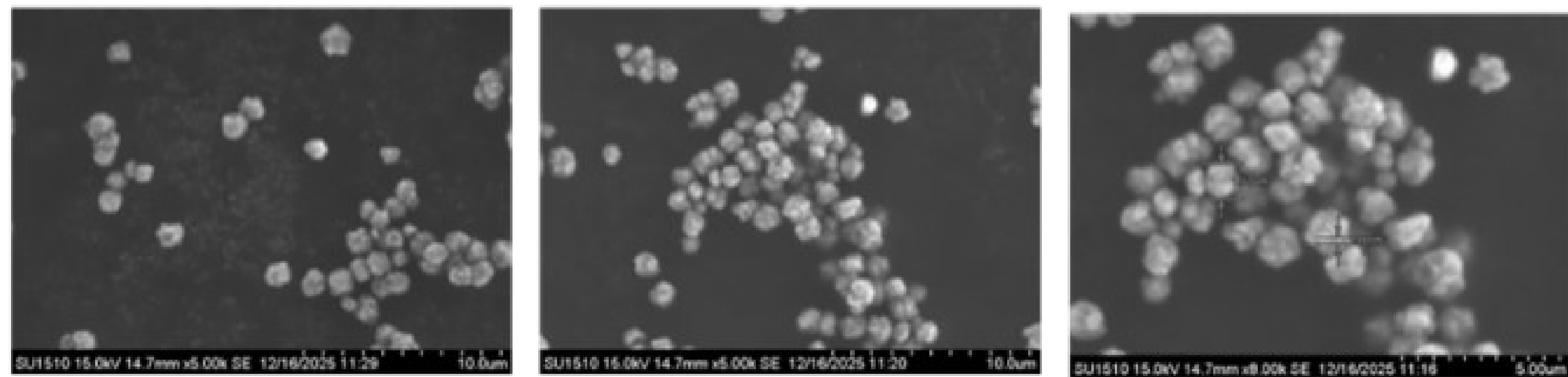
PVP 包覆銅粉於氮氣氣氛下之 TG-DSC 曲線



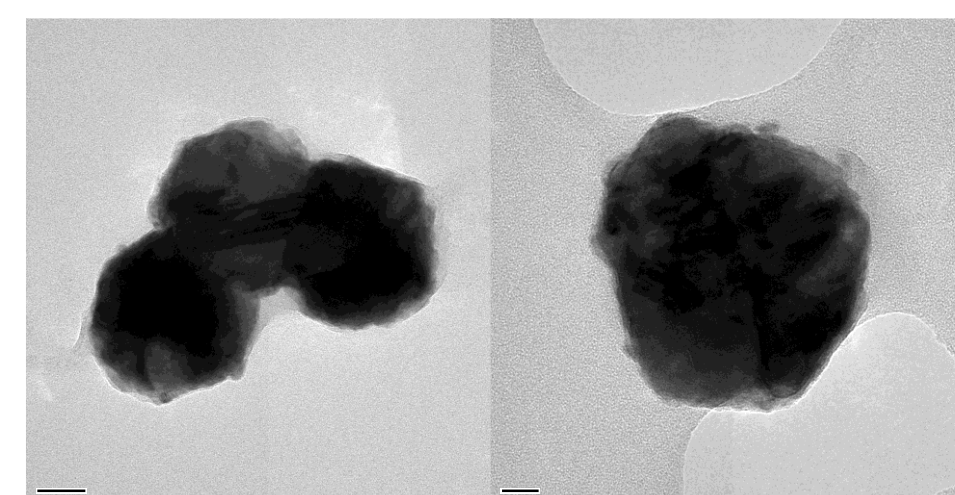
L-ALA 封端銅粉於氮氣氣氛下之 TG-DSC 曲線

●微觀形貌對比與 pH 恆定優化策略

在未經酸鹼環境優化的 L-丙胺酸系統中，微觀影像顯示顆粒存在嚴重的互相融合與結成硬塊現象。此不可逆的團聚主要肇因於還原過程中的 pH 值劇烈震盪、初始前驅物濃度過高，以及乾燥階段強大的毛細收縮力所致。為突破此瓶頸，本研究導入了「預先調升鹼性至 pH 12 搭配反應中持續滴定補鹼」之優化策略。此舉不僅強迫配體深度去質子化以緊密吸附於新生銅核表面，更有效防止了局部變酸導致的配體脫落。經此條件最佳化後，XRD 證實產物具備極佳的面心立方金屬銅相純度。更關鍵的是，TEM 影像清晰揭示，原本動輒超過 400 nm 的巨大團塊已徹底消失，顆粒尺寸被完美限縮至 80 到 150 nm 的精巧區間，成功克服了短鏈配體系統的硬團聚挑戰。



未經 pH 優化之 L-ALA 系統樣品 SEM 影像。



經 pH 條件優化後 L-ALA 系統樣品之 TEM 影像