

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

後，許多微小的銅粒子被析出。待被析出的銅粒子成長至一定大小的粒徑（臨界成核半徑）後，且克服於體系中回溶進液相之活化能後，將會沉澱析出，並隨著反應的時間長大。

一般來說成核過程可分為均相成核（亦稱均質成核）、多相成核（亦稱異質成核、非均相成核）與二次成核三類，而本研究主要乃是利用均相成核之反應系統，以下即對於均相成核進行簡易介紹；根據 1926 年 Volmer 以及 1935 年 Becker 與 Döring 之研究與後續許多學者之歸納，經典成核成長理論（classical nucleation theory）中核的生成與成長一般被認可為兩種不同的驅動力之和（總體系自由能），若晶核與界面能為 γ_{sf} ，則在亞穩流體（metastable liquid）中形成半徑為 r 的球形晶體所引起的吉布斯自由能改變為方程式（1）所示 [4, 8, 13]：

$$\Delta G(r) = -\frac{4}{3}\frac{\pi r^3}{\Omega_s}\Delta g + 4\pi r^2\gamma_{sf} \quad (1)$$

方程式（1）中， ΔG 稱為晶體形成能，當液體與晶體分別為穩相及亞穩相時，則 $\Delta g > 0$ ，反應系統中的吉布斯自由能隨著晶體的半徑增大而增加，因而在液體中即使出現了晶體，其尺寸最終也將溶回反應體系中。當液體為亞穩相時，則 $\Delta g < 0$ ，方程式中之體積自由能為一負值，而表面自由能恆為正值。當反應開始時表面自由能即佔優勢，當半徑 r 成長至臨界尺寸後，體積自由能的減小佔優勢，於是在 $\Delta G(r)$ 曲線上出現極大值 ΔG^* ， ΔG^* 也稱為臨界晶核之形成能，而 ΔG^* 所對應之晶體尺寸則稱之為晶體之臨界成核半徑（ r^* ），也就是說當任何晶體半徑小於 r 之晶體於反應體系產生後，必定會重新溶回反應體系中，而任何晶體半徑大於 r^* 的晶體則會繼續成長，其方程式表示如方程式（2）、（3）所示：

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\Omega_s^2\gamma_{sf}^3}{3\Delta g^2} \quad (2)$$

$$r^* = \frac{2\gamma_{sf}\Omega_s}{\Delta g} \quad (3)$$

（二）還原劑選擇

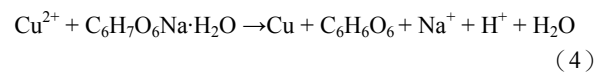
從先前研究中發現，常使用於還原銅之還原劑分別為異抗壞血酸鈉（ $C_6H_7O_6Na \cdot H_2O$ ）、抗壞血酸（ $C_6H_8O_6$ ）、次

亞磷酸鈉（ $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ ）、聯氨（ $N_2H_4 \cdot H_2O$ ）等 [9, 16, 19, 28, 29, 32]，其中由於考量到安全性與經濟可行性，最終本研究選取用次亞磷酸鈉（ $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$, 99.95%, Sin Fang Liang Chemical Original Instrument Co., Ltd.）、異抗壞血酸鈉（ $C_6H_7O_6Na \cdot H_2O$, 100%, Shin Star Fine Chemical CO., LTD.）、與 LCT-407（100%, Lucando Chemical Technology Co., Ltd.）作為本實驗之還原劑。

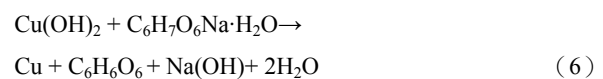
（三）實驗流程

根據先前文獻中所提 [9, 12, 24, 29, 32]，本實驗所使用之異抗壞血酸鈉（ $C_6H_7O_6Na \cdot H_2O$ ）與次亞磷酸鈉（ $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ ）化學還原反應機構推論如式（4）-（11）所示：

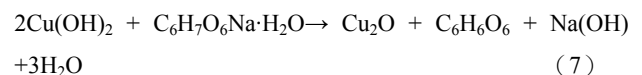
1. 異抗壞血酸鈉反應系統



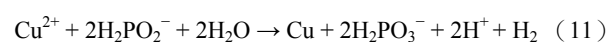
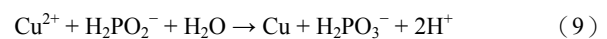
當 pH 值為 6.5 時，將會產生（5）與（6）兩階段反應



當反應體系溫度不足時，將會產生氧化亞銅（ Cu_2O ）生成物



2. 次亞磷酸鈉反應系統



於反應體系中，隨著還原反應的持續進行，氫離子則被不斷的釋放出來，使得反應體系之 pH 值持續下降，故本研究除了觀察反應時的反應液外觀由藍色轉變紅褐色的過程

藉以判定銅粉是否生成之外，另定義熟化完成點，也就是反應完成之終止點在反應體系中 pH 為 0.5 時停止反應；本研究規劃之實驗流程如圖 1 所示，合成反應之步驟如下：

步驟 1：製備 0.57M 的硫酸銅溶液。

步驟 2：攪拌中於硫酸銅溶液中加入還原劑並使其溶解。

步驟 3：提高反應體系的溫度。

步驟 4：待溶液顏色由藍變為紅褐色，並偵測最終 pH 值為 0.5 時停止反應。

步驟 5：經過過濾分離與清洗程序。

步驟 6：將清洗後之銅粉以 99.5% 酒精保存。

步驟 7：將濾液與銅粉分別以 ICP-OES 測定反應轉化率與銅粉組成成分。

步驟 8：進行雷射粒徑分析。

步驟 9：對微細銅粉乾燥後進行 SEM 與 XRD 分析。

其中，將銅粉儲存於 99.5% 之酒精中進行保存之最主要目的，乃是為了防止銅粉的聚集與氧化，影響後續對於粉體性質的分析結果 [25, 33]。

(四) 實驗設計

本研究所欲探討的主要有三個目標，分別為銅粉的轉化率、粒徑大小分佈、反應時間等，故利用田口式 L9 表設計的原理，本實驗以 4 個不同的影響因子並搭配 3 個層階進行實驗設計，本研究設計之 L9 實驗參數表如表 1 所示，各

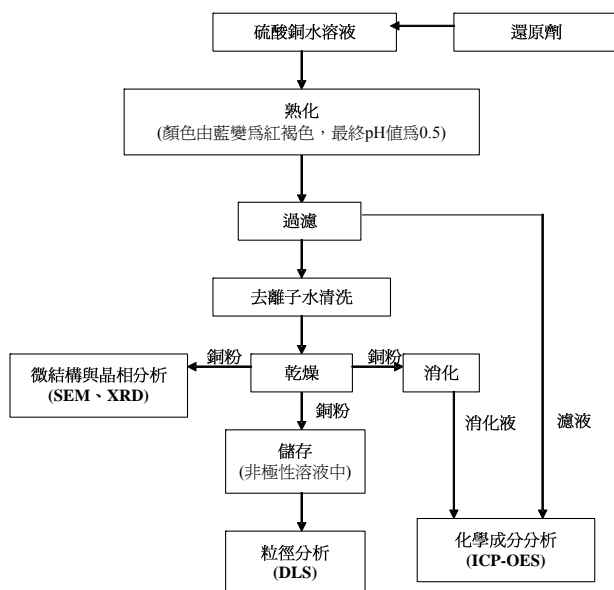


圖 1. 本研究之實驗流程圖

表 1. 本研究之 L9 實驗參數設計表

因子	階層		
	低 (1)	中 (2)	高 (3)
A 還原劑種類	LCT-407	NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O	C ₆ H ₇ O ₈ · H ₂ O
B 反應溫度 (°C)	30	50	70
C 還原劑添加劑量 (g)<放大 370 倍後劑量(kg)>	14 <5.18>	18 <6.66>	22 <8.14>
D 攪拌轉速 (RPM)	100	300	500

組實驗並進行 2 重複實驗 (3 次實驗取平均值)；本研究所欲分析轉化率、粒徑大小與反應時間之 L9 分析結果分別如表 2-4 所示，舉例來說，由表 2 實驗組別第 6 組可得銅粉之轉化率為 99.97%，並經由計算得知該組實驗之標準偏差為 ±0.03%，故可由此得知若使用該組參數進行實驗，所得到之銅粉轉化率應介於 99.94~100%。

依照田口式的分析方式，本研究所欲探討之 3 個分析目標，轉化率、粒徑大小與反應時間中，轉化率部分可利用田口法望大特性法 (the bigger the better) 分析，而粒徑大小與反應時間則以望小特性法 (the smaller the better) 分析之，田口法望大特性及望小特性分析公式如以下所示 [11, 17, 31]：

$$\frac{S}{N} \text{Ratio}(dB) = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i} \right) \quad (12)$$

$$\frac{S}{N} \text{Ratio}(dB) = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2 \right) \quad (13)$$

其中，公式 (12) 為望大特性分析公式，公式 (13) 為望小特性分析公式，公式中 y_i 為特性常數， n 為重複實驗之組數，S/N 比 (signal to noise ratio) 為分貝 (dB) 之意思，廣泛運用於通訊工程的使用上 [16]。

三、實驗藥品與分析儀器

(一) 實驗藥品

本研究使用之五水硫酸銅 (CuSO₄·5H₂O, 99.99%, Oriental Happy Enterprise Co., Ltd.)、次亞磷酸鈉 (NaH₂PO₂·H₂O, 99.95%, Sin Fang Liang Chemical Original Instrument Co., Ltd.)、異抗壞血酸鈉 (C₆H₇O₆Na·H₂O, 100%, Shin Star Fine Chemical CO., LTD.)、與 LCT-407 (100%,

表 2. 本研究 L9 實驗所得之轉換率分析結果

實驗組別	因子				轉換率		標準偏差	
	A	B	C	D	原始數據 (%) ^a	S/N 比 (dB)	原始數據 (±%)	S/N 比 (dB)
1	1	1	1	1	85.47	38.636	0.06	-23.742
2	1	2	2	2	96.20	39.663	0.04	-26.936
3	1	3	3	3	98.15	39.837	0.01	-46.021
4	2	1	2	3	98.18	39.840	0.06	-24.437
5	2	2	3	1	98.35	39.855	0.14	-17.393
6	2	3	1	2	99.97	39.997	0.03	-30.458
7	3	1	3	2	53.14	34.508	0.02	-36.478
8	3	2	1	3	37.33	31.441	0.01	-40.000
9	3	3	2	1	58.70	35.372	0.52	-5.680

註：^a原始數據為 3 次實驗之平均值。

表 3. 本研究 L9 實驗所得之銅粉粒徑分析結果

實驗組別	因子				粒徑大小		標準偏差	
	A	B	C	D	原始數據 (μm) ^a	S/N 比 (dB)	原始數據 (±μm)	S/N 比 (dB)
1	1	1	1	1	10.25	-20.218	0.29	10.752
2	1	2	2	2	5.67	-15.103	0.48	6.375
3	1	3	3	3	1.66	-4.433	0.14	17.077
4	2	1	2	3	1.30	-2.285	0.05	26.021
5	2	2	3	1	0.87	1.255	0.03	31.373
6	2	3	1	2	0.94	0.534	0.03	32.041
7	3	1	3	2	9.71	-19.746	0.17	15.391
8	3	2	1	3	17.17	-24.696	0.25	12.041
9	3	3	2	1	12.53	-21.961	0.43	7.432

註：^a原始數據為 3 次實驗之平均值。

表 4. 本研究 L9 實驗所得之反應時間測量結果

實驗組別	因子				反應時間		標準偏差	
	A	B	C	D	原始數據 (min) ^a	S/N 比 (dB)	原始數據 (±min)	S/N 比 (dB)
1	1	1	1	1	131.00	-42.345	0	— ^b
2	1	2	2	2	23.00	-27.235	0	—
3	1	3	3	3	13.00	-22.279	0	—
4	2	1	2	3	235.00	-47.421	0	—
5	2	2	3	1	60.00	-35.563	0	—
6	2	3	1	2	10.00	-20.000	0	—
7	3	1	3	2	50.00	-33.979	0	—
8	3	2	1	3	18.00	-25.105	0	—
9	3	3	2	1	9.00	-19.085	0	—

註：^a：原始數據為 3 次實驗之平均值。

^b：無法量測。

Lucando Chemical Technology Co., Ltd.) 皆為試藥級等級，且使用前並未經過任何額外的純化處理程序。

(二) 分析儀器與量測結果之代號解釋

本研究分析時主要運用雷射粒徑測定儀 (DLS, Beckman Coulter, 德國) 針對所合成之銅粉之粒徑分部進行粒徑分佈分析，並以每組實驗之 D_{50} 進行田口式實驗分析，再者利用感應偶合電漿發射光譜儀 (ICP-OES, JY 2000, 昇航股份有限公司) 對於銅粉之組成成分與反應過程中銅粉之轉換率進行分析，另以掃描式電子顯微鏡 (SEM, Hitachi S-3100N, 日本) 與 X 射線晶體分析儀 (XRD, Bruker AXS D8A, 德國) 針對所合成之銅粉進行微結構與結晶成分分析與判定，其中本文將廣泛使用於礦物處理以及代表雷射粒徑分析結果之代號 D_{50} 稍做解釋，其所代表之涵義為該分析樣品中具有 50% 質量可通過之篩號大小，例如 $D_{50} : 100\mu\text{m}$ 則其所代表之涵義為該分析樣品中有 50% 之質量可以通過篩孔大小為 $100\mu\text{m}$ 之篩網。

四、結果與討論

(一) 銅粉轉換率分析

表 2 中列出了實驗所得之轉換率分析結果，其 S/N 回應值與 S/N 比圖分別詳列於表 5 與圖 2 中，由表 5 中可明顯看出因子 A (還原劑種類) 的 S/N 回應值之最大值減去最小值為 6.12，具有 4 個因子中最大之 S/N 回應差值，故因子 A 可被視為相較因子 B、C、D 來說，對於銅粉轉換率相對影響較顯著之因子，此法主要是根據田口式最佳化因子挑選規則，找到具有最大的 S/N 比就可以找到最大的品質特性平均值以及最小的品質特性變異係數 [7, 23]，故若針對銅粉轉換率來看，可由圖 2 中之各因子中挑選出最佳化參數為 A2, B3, C3, D2，意指當使用次亞磷酸鈉作為還原劑、反應溫度控制在 70°C 、還原劑添加量在 8.14 公斤、攪拌轉速控制在 300RPM 時，可得到最大之銅粉轉換率。

(二) 銅粉粒徑分析

本研究所合成之銅粉經雷射粒徑分析儀所測得之 D_{50} 分析結果如表 3 所示，其 S/N 回應值與 S/N 比圖分別詳列於表 5 與圖 3 中，由表 5 中可明顯看出因子 A (還原劑種類)

表 5. 本研究 L9 實驗之分析目標 S/N 回應值結果

階層 & 最大值-最小值	S/N 回應值 (dB)		
	轉換率	粒徑大小	反應時間
A1	39.37	-13.25	-30.61
A2	39.89	-0.16	-34.32
A3	33.77	-22.13	-26.05
最大值-最小值	6.12	21.97	8.27
B1	37.66	-14.08	-41.24
B2	36.98	-12.84	-29.30
B3	38.40	-8.61	-20.45
最大值-最小值	1.42	5.46	20.79
C1	36.69	-14.79	-29.15
C2	38.00	-11.19	-32.25
C3	38.26	-7.64	-30.60
最大值-最小值	1.37	7.15	3.10
D1	37.95	-13.64	-32.33
D2	38.05	-11.43	-27.07
D3	37.03	-10.47	-31.60
最大值-最小值	1.01	3.17	5.27

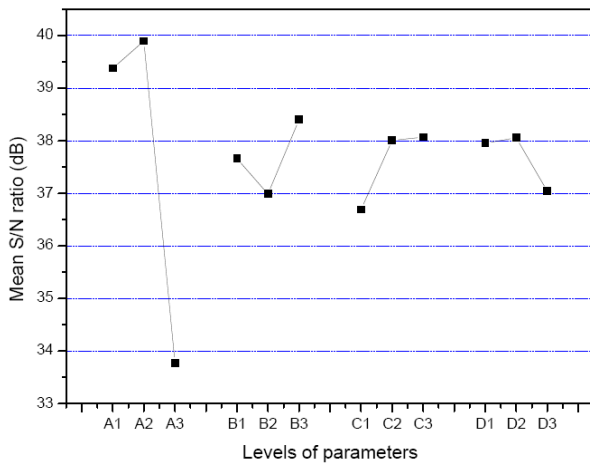


圖 2. 轉化率之 S/N 比圖

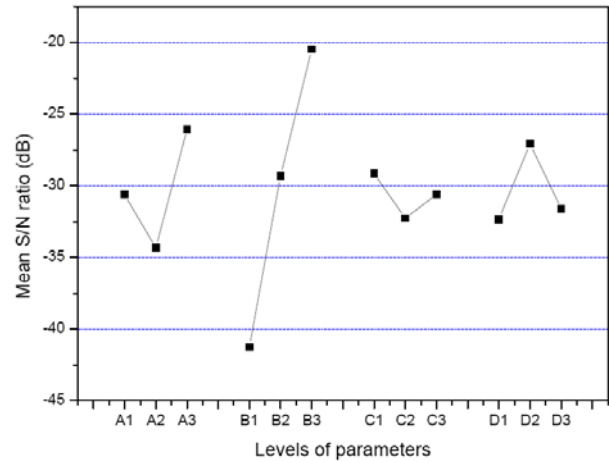


圖 4. 反應時間之 S/N 比圖

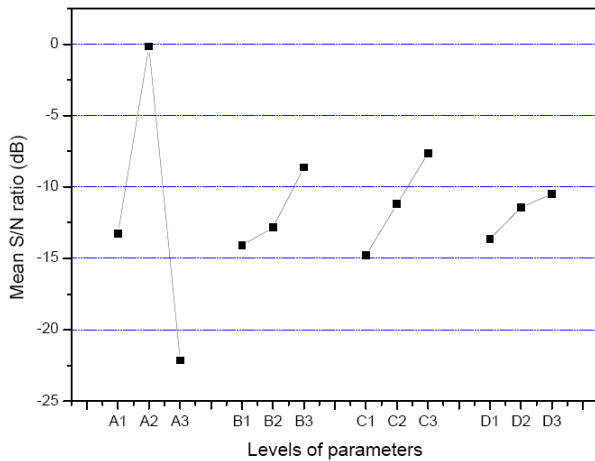


圖 3. 粒徑大小之 S/N 比圖

的 S/N 回應值之最大值減去最小值為 21.97，具有所有因子中最大之 S/N 回應差值，同理因子 A 乃是對於銅粉粒徑大小相對影響較顯著之因子，故若針對所合成之銅粉粒徑大小來看，可由圖 3 中之各因子中挑選出最佳化參數為 A2, B3, C3, D3，意指當使用次亞磷酸鈉作為還原劑、反應溫度控制在 70°C、還原劑添加量在 8.14 公斤、攪拌轉速控制在 500RPM 時，可得到具有最小 D_{50} 之銅粉粒徑。

(三) 銅粉合成反應時間分析

表 4 中列出了實驗所得之反應時間量測結果，其 S/N 回應值與 S/N 比圖分別詳列於表 5 與圖 4 中，由表 5 中可明顯看出因子 B (反應溫度) 的 S/N 回應值之最大值減去最小值為 20.79，具有 4 個因子中最大之 S/N 回應差值，故因子 B 對於本反應系統中之反應時間來說是相對影響較顯著因

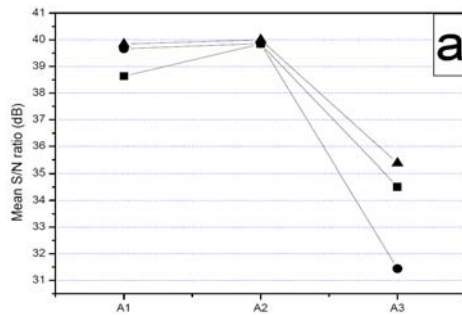
子，另可由圖 4 中之各因子中挑選出最佳化參數為 A3, B3, C1, D2，意指當使用異抗壞血酸鈉作為還原劑、反應溫度控制在 70°C、還原劑添加量在 5.18 公斤、攪拌轉速控制在 300 RPM 時，可得到最短之銅粉反應時間。

(四) 相對影響較顯著因子對反應體系之交互影響

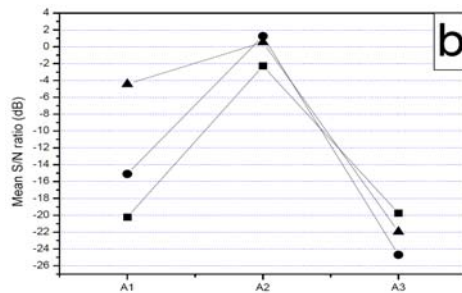
經由上述可得知，於本系統中之相對影響較顯著因子為因子 A (還原劑種類) 與因子 B (反應溫度)，故此兩因子必須進行交互影響分析以討論出整個系統中最佳化的反應參數條件，經由整理分析後列於表 6 與圖 5 中。由表 6 中很明顯的可發現當因子 A 與因子 B 於 A2 與 B1、B2、B3 相交時，可得到較佳的轉換效率，且 A2 與 B3 相交時對於轉換率來說有最大的值 (39.997)；當因子 A 與因子 B 於 A2 與 B1、B2、B3 相交時，可得到較佳的粒徑大小，且於 A2 與 B2 相交時對於粒徑大小有著最大的值 (1.255)，也就是次亞磷酸鈉有著最高的轉換效率與最小的粒徑大小，故本研究選擇之最佳還原劑種類為次亞磷酸鈉。當因子 A 與因子 B 於 A3 與 B1、B2、B3 相交時，可得到較佳的反應時間，於 A3 與 B3 相交時對於反應時間有著最大的值 (-19.085)，但對於反應溫度的部分 (因子 B)，由於層級 2 (50°C) 與層級 3 (70°C) 似乎都可以滿足所欲達成之最佳化目標，故本研究經由以下兩點因素考慮後，最後以選用反應溫度為 70°C 時作為最佳化之反應條件，其主要考慮因素為 (1) 增快反應時的速率與 (2) 避免反應之最終產物生成氧化亞銅 (Cu_2O) [9]。

表 6. 還原劑種類與反應溫度對於三個分析目標之交互影響(S/N 比)

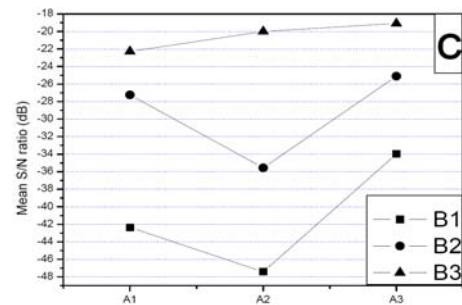
轉換率	B1	B2	B3
A1	38.636	39.663	39.837
A2	39.840	39.855	39.997
A3	34.508	31.441	35.372
粒徑大小	B1	B2	B3
A1	-20.218	-15.103	-4.433
A2	-2.285	1.255	0.534
A3	-19.746	-24.696	-21.961
反應時間	B1	B2	B3
A1	-42.345	-27.235	-22.279
A2	-47.421	-35.563	-20.000
A3	-33.979	-25.105	-19.085



(a) 轉換率



(b) 粒徑大小



(c) 反應時間

圖 5. 還原劑種類與反應溫度對於三個分析目標之交互影響圖

另本研究亦於實驗當中發現，當反應體系溫度高於 80°C 時，所生成之銅粉將會迅速聚集並生成外觀有如海綿狀之巨大團聚物，該團聚物外觀如圖 6 所示，其發生之原因可能是因為本反應體系中並沒有添加任何分散劑(高分子型或靜電型)以提供顆粒間之排斥能障，故於高溫反應時體系中之銅粉迅速長大或團聚而成為圖 6 中之海綿狀團聚銅粉。

故最終經過因子 A 與因子 B 對反應體系之交互影響分析後發現，選擇次亞磷酸鈉作為還原劑以及反應溫度控制於 70°C 時，是為本研究因子 A 與因子 B 之最佳化參數選擇。相關之最顯著影響因子與最佳化參數詳列於表 7 中所示。

(五) 最佳化參數驗證實驗

經由上述研究結果之分析顯示，選擇因子 A 之第 2 階層(還原劑：次亞磷酸鈉)、因子 B 之第 3 階層(反應溫度：70°C)、因子 C 之第 3 階層(還原劑添加劑量：8.14 kg)、因子 D 之第 2 階層(攪拌轉速：300 RPM)為本研究建議之最佳化參數；由田口式實驗設計中，為了驗證最佳化參數之可信度，必須再以最佳化參數進行一預測與驗證實驗，該預測值可由最佳化參數帶入方程式(12)、(13)、(14)中計算所得 [23]：

$$\left[\frac{S}{N} \right]_{predicted} = \left[\frac{S}{N} \right]_m + \sum_{i=1}^n \left(\left[\frac{S}{N} \right]_i - \left[\frac{S}{N} \right]_m \right) \quad (14)$$



圖 6. 海綿狀團聚銅粉外觀

表 7. 本研究 L9 實驗之相對顯著影響因子與建議最佳化參數

分析目標	回應值	最佳化參數	相對顯著影響因子
轉換率	原始回應值	A2, B3, C3, D2	還原劑種類
粒徑大小	原始回應值	A2, B3, C3, D3	還原劑種類
反應時間	原始回應值	A3, B3, C1, D2	反應溫度
本研究建議針對銅粉製作之最佳化參數		A2, B3, C3, D2	

於方程式 (14) 中, $[S/N]_{\text{predicted}}$ 代表的是預測的 S/N 比, $[S/N]_m$ 所代表的是 9 組實驗加總之 S/N 比的平均值, $[S/N]_i$ 代表的各因子最佳化階層加總後平均所得之平均 S/N 比, 依照此驗證程序以進行驗證看是否符合, 而本研究針對實際實驗部分, 分做兩部分進行驗證, 一為實驗室規模 (瓶杯實驗), 另一為量產規模測試 (瓶杯實驗等比例放大 370 倍), 除驗證最佳化參數是否符合本研究之目標外, 亦藉此比較量產規模與實驗室規模所產出之銅粉差異性。

故從表 2 中可計算出轉換率的 $[S/N]_m$ 為 37.68, 另可由表 5 中得到 A2、B3、C3、D2 等各因子於該階層的 $[S/N]_i$ 值為 39.89、38.40、38.06 與 38.05, 將上述這些值帶入方程式 (14) 中計算後可得到轉換率之 $[S/N]_{\text{predicted}}$ 為 41.38, 再將所得之 $[S/N]_{\text{predicted}}$ 帶入方程式 (12) 中, 即可得到田口法所預測之轉換率為 117%, 但由於銅粉之轉換率最高不會超出 100%, 故本研究將其定義預測之最高轉換率為 100%。

於粒徑大小之預測值部份, 由表 3 可計算出轉換率的 $[S/N]_m$ 為 -11.85, 另可由表 5 中得到 A2、B3、C3、D2 等各因子於該階層的 $[S/N]_i$ 值為 -0.16、-8.61、-6.55 以及 -11.43, 故依照前述計算方式帶入望小特性方程式 (13) 中可得到田口法所預測之粒徑大小為 0.36 μm ; 同樣的, 可得到田口法所預測之反應時間為 12.75 min, 以上各田口法對於各分析目標所得之預測結果, 與本研究以最佳化參數實際進行量產規模測試以及實驗室規模測試之分析結果一同整理於表 8 中。

(六) 銅粉之性質成分特性分析

本研究所合成之銅粉經以 ICP-OES 測定其反應後濾液與銅粉消化液可得, 實驗室規模之銅粉轉換率為 100%, 而等比例放大 370 倍之量產規模之銅粉轉換率為 99.88%, 與田口法所得知預測值 100% 相符, 此外由銅粉之組成成分分析 (如表 9 所示) 中可得知所合成銅粉中之不純物 <0.06%, 且銅粉之純度高達 99.94%。

表 8. 本研究最佳化參數之 L9 預測結果與實際實驗結果比對

分析目標	實驗確認值 (量產規模)	實驗確認值 (實驗室規模)	L9 預測 模式值
轉換率 (%)	99.88	100	100
粒徑大小 (μm)	1.51	0.83	0.36
反應時間 (min)	-- ^a	11	12.75

註: --^a: 由於加熱器輸入功率不同故無法比較反應時間。

表 9. 本研所得之高純度微細銅粉組成成分分析

分析元素	濃度 (三次平均值)
Cu	99.94%
Na	0.05%
Ca	55.50 ppm
Fe	6.00 ppm
Ni	0.11 ppm
Pb	ND ^a
Zn	1.97 ppm
Sn	1.57 ppm
不純物	<0.06%

註: ^aND: 測量不到。

經 DLS 得到量產規模之銅粉 D50 為 1.51 μm , 而實驗室規模所得銅粉之 D50 為 0.83 μm , 相較田口法之預測值 (0.36 μm) 為大, 其可能原因主要在於反應時間的掌控, 由於銅粉合成過程中, 其反應並非到達終點後即可完全停止 (本研究之方式為到達 pH=0.5 時, 停止加熱並進行後續實驗流程), 粉體之成長與回溶現象持續於反應器中發生, 且回溶後之銅離子在無分散劑之反應體系中優先於已經過臨界成核粒徑之銅粉表面生長 [4], 故將反應器擴大 370 倍後, 也延長了反應體系中反應達平衡之時間, 進而促使了晶體粒徑變大之現象, 由圖 7 中可明顯看到量產規模之銅粉粒徑分佈區線明顯較實驗室規模之銅粉粒徑分佈區線右偏。

另外, 圖 8 為本研究以最佳化參數所生成銅粉之掃描式電子顯微鏡照片, 由該圖中可發現銅粉之原始粒徑 (primary diameter) 大約介於 0.8~1.5 μm 之間, 與 DLS 所測得之結果相符; 而經由 XRD 之分析結果發現, 當使用最佳化參數所合成之銅粉, 其具有純銅粉結晶的 (111)、(200) 與 (220) 面, 但若是反應溫度不足時, 則會額外偵測到氧化亞銅晶體的 (111) 面, 除此之外亦發現於低溫生長時, 銅晶體於 (111) 面之結晶性會相較於高溫生長時為佳。

五、結論

本研究經由田口式優化設計法則, 經過多次實驗以及反覆驗證後得到, 當控制因子 A (還原劑種類) 於階層 2 (次亞磷酸鈉)、因子 B (反應溫度) 於階層 3 (70°C)、因子 C (還原劑添加劑量) 於階層 3 (8.14 kg) 以及因子 D (攪拌轉速) 於階層 2 (300 RPM) 時, 可於量產規格下合成一 D₅₀ 為 1.51 μm 之銅粉, 且經由 XRD 與 ICP-OES 分析後發現, 本研究所合成之銅粉為一具面心立方結構 (face-centered cubic, FCC), 且結晶性良好之高純度微細銅粉。

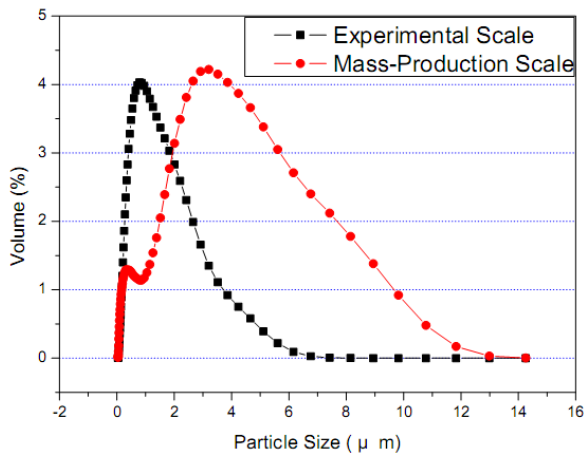


圖 7. 本研究所得最佳操作因子以實驗室規模與量產規模生產銅粉之粒徑大小分析結果

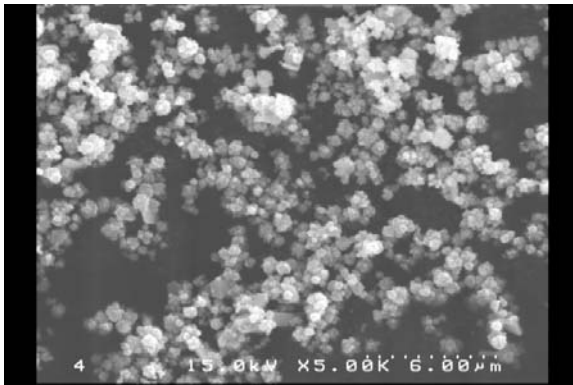


圖 8. 本研究所得最佳操作因子生產銅粉之掃描式電子顯微鏡照片

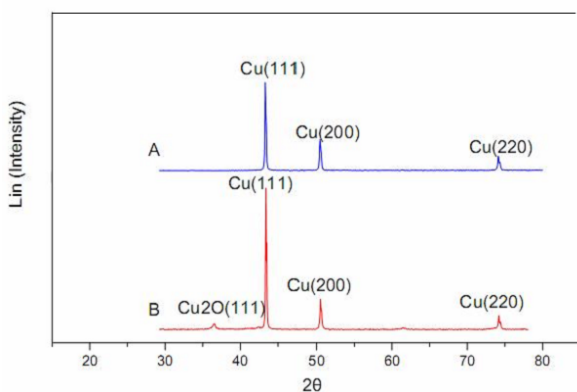


圖 9. 單晶 X 光繞射儀對於不同實驗參數所得銅粉之分析結果 (A) 最佳化參數 (A2B3C3D2); (B) 較低溫度參數 (A2B2C3D2)

參考文獻

1. 宏鑫貴金屬有限公司 (民 100)，全球即時黃金價格，民國 100 年 3 月 14 日，取自 <http://www.ghx.com.tw/company.html>。
2. 邱靜雯、裘性天 (民 90)，溶液沉積銅金屬奈米粉末與銅膜的新方法，*奈米通訊*，8(2)，22-26。
3. 常文貴、徐蘭芳、謝成根 (民 95)，電化學法製備奈米銅粒子，*皖西學院學報*，22(2)，69-72。
4. 彭御賢 (民 99)，化學合成法中利用纖維素作為分散劑合成微細銅粉之初探研究，*科學與工程技術期刊*，6(4)，47-57。
5. 銀冠國際有限公司 (民 100)，全球白銀 Silver 即時行情走勢圖，民國 100 年 3 月 14 日，取自 <http://www.s-925.com/page18.htm>。
6. 蔡國翊 (民 92)，一維奈米材料之製備—氧化鋅奈米絲以及碳酸鹽類奈米棒的製備，國立清華大學化學系碩士論文。
7. 鄭崇義 (民 89)，田口品質工程技術理論與實務，頁 66-87，中華民國品質學會，台北。
8. 薛寬宏 (民 94)，奈米化學，頁 49-57，化學工業出版，北京。
9. Biçer, M. and İ. Şişman (2010) Controlled synthesis of copper nano-microstructures using ascorbic acid in aqueous CTAB solution. *Powder Technology*, 198(2), 279-284.
10. Buffat, Ph. and J. P. Borel (1976) Size effect on the melting temperature of gold particles. *Physical Review A*, 13(6), 2287-2298.
11. Darwin, J. D., D. Mohan Lal and G. Nagarajan (2008) Optimization of cryogenic treatment to maximize the wear resistance of 18% Cr martensitic stainless steel by Taguchi method. *Journal of Materials Processing Technology*, 195(1-3), 241-247.
12. Filankembo, A. and M. P. Pileni (2000) Shape control of copper nanocrystals. *Applied Surface Science*, 164(1-4), 260-267.
13. Finny, E. E. and R. G. Finke (2007) Nanocluster nucleation and growth kinetic and mechanistic studies: A review emphasizing transition-metal nanoclusters. *Journal of Colloid and Interface Science*, 317(2), 351-374.
14. Jian, D. and Q. Gao (2006) Synthesis of CdS nanocrystals

- and Au/CdS nanocomposites through ultrasound activation liquid-liquid two-phase approach at room temperature. *Chemical Engineering Journal*, 121(1), 9-16.
15. Jung, K. Y., S. B. Park and H. D. Jang (2004) Phase control and photocatalytic properties of nano-sized titania particles by gas-phase pyrolysis of $TiCl_4$. *Catalysis Communications*, 5(9), 491-497.
 16. Kim, K. D., D. N. Han and H. T. Kim (2004) Optimization of experimental conditions based on the Taguchi robust design for the formation of nano-sized silver particles by chemical reduction method. *Chemical Engineering Journal*, 104(1-3), 55-61.
 17. Kim, K. D., S. H. Kim and H. T. Kim (2005) Applying the Taguchi method to the optimization for the synthesis of TiO_2 nanoparticles by hydrolysis of TEOT in micelles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 254(1-3), 99-105.
 18. Knite, M., V. Teteris and A. Kiploka (2003) The effect of plasticizing agent on strain-induced change of electric resistivity of carbon-polyisoprene nano-composites. *Materials Science and Engineering C*, 23(6-8), 787-790.
 19. Lee, Y. I., J. R. Choi, K. J. Lee, N. E. Stott and D. H. Kim (2008) Large-scale synthesis of copper nanoparticles by chemically controlled reduction for applications to inkjet-printed electronics. *Nanotechnology*, 19(41), 415604.1-415604.7.
 20. London metal exchange (2003) *LME Copper*, Retrieved March 14, 2011 from <http://www.lme.com/copper.asp>.
 21. Ma, J., Q. Wu and Y. Ding (2007) Mild hydrothermal solid-phase synthesis of YVO_4 nanocrystals. *Materials Letters*, 61(17), 3616-3619.
 22. Moffit, M. and A. Eisenberg (1995) Size control of nanoparticles in semiconductor-polymer composites. 1. control via multiplet aggregation numbers in styrene-based random ionomers. *Chemistry of Materials*, 7, 1178-1184.
 23. Montgomery, D. C. (2001) *Design and Analysis of Experiments*, 5th Ed., 488-500. John Wiley & Sons, New York, NY.
 24. Pourbaix, M. (1974) *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, 2nd Ed., 384-392. NACE, Houston, TX.
 25. Salavati-Niasari, M. and F. Davar (2009) Synthesis of copper and copper(I) oxide nanoparticles by thermal decomposition of a new precursor. *Materials Letters*, 63(3-4), 441-443.
 26. Sarkar, S., A. D. Jana, S. K. Samanta and G. Mostafa (2007) Facile synthesis of silver nano particles with highly efficient anti-microbial property. *Polyhedron*, 26(15), 4419-4426.
 27. Suarez, M. A., T. Grosjean, D. Charraut and D. Courjon (2007) Nanoring as a magnetic or electric field sensitive nano-antenna for near-field optics applications. *Optics Communications*, 270(2), 447-454.
 28. Wu, S. P. (2007) Preparation of fine copper powder using ascorbic acid as reducing agent and its application in MLCC. *Materials Letters*, 61(4-5), 1125-1129.
 29. Wu, S. P., R. Y. Gao and L. H. Xu (2009) Preparation of micro-sized flake copper powder for base-metal-electrode multi-layer ceramic capacitor. *Journal of Materials Processing Technology*, 209(3), 1129-1133.
 30. Wikipedia, the free encyclopedia (2011) *Copper*, Retrieved March 14, 2011 from <http://en.wikipedia.org/wiki/Copper>.
 31. Yang, W. H. and Y. S. Tarng (1998) Design optimization of cutting parameters for turning operations based on the Taguchi method. *Journal of Materials Processing Technology*, 84(1-3), 122-129.
 32. Zhang, L., H. Z. Wang and J. G. Li (2009) Solution reduction synthesis and characterizations of HCP Co nanoplatelets. *Materials Chemistry and Physics*, 116(2-3), 514-518.
 33. Zhou, F., R. Zhou, X. Hao, X. Wu, W. Rao, Y. Chen and D. Gao (2008) Influences of surfactant (PVA) concentration and pH on the preparation of copper nanoparticles by electron beam irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 77(2), 169-173.

收件：100.03.15 修正：100.05.12 接受：100.07.07