

铜粉在有机载体中的分散性对浆料性能的影响

招明睿^{1,2,3}, 覃耀林^{2,3}, 何灼熙^{2,3}, 周浚杰^{2,3}, 林雄威^{1,2,3*}, 鲁圣国^{2,3*}

(1. 深圳信息职业技术大学微电子学院, 广东 深圳 518172; 2. 广东工业大学集成电路学院和材料与能源学院, 广东 广州 510006; 3. 广东省智能材料和能量转化器件工程技术研究中心, 广东 广州 510006)

摘要: 为提高铜粉在有机载体中的分散性, 测量了去离子水、松油醇和乙二醇3种溶剂与不同类型铜粉压制的铜片之间的接触角。在接触角最小的松油醇中分别加入十八胺、油酸酰胺和硬脂酸钾3种表面活性剂, 对铜粉表面进行改性, 观察改性前后的固液接触角的变化。然后用7种有机载体配制铜浆料, 测量浆料的流变性能和烧结性能, 考查分散性对浆料性能的影响。结果表明: 铜粉在溶剂松油醇中分散性最好。3种表面活性剂均可以有效地改善铜粉的分散性, 其中十八胺的饱和度为0.5%, 硬脂酸钾的饱和度为1.0%, 油酸酰胺的饱和度超过2.0%, 油酸酰胺对铜粉分散性的改善最好。铜粉的分散性与浆料的性能呈正相关。松油醇中加入2.0%的油酸酰胺, 然后与200 nm铜粉配制的浆料表现出最优的综合性能。

关键词: 表面活性剂; 分散性; 流变性能; 烧结性能

中图分类号: TN04

文献标志码: A

文章编号: 1005-3360(2026)02-0001-08

DOI: 10.15925/j.cnki.issn1005-3360.2026.02.001

Effect of Dispersity of Copper Powder in Organic Carriers on Paste Properties

ZHAO Mingrui^{1,2,3}, QIN Yaolin^{2,3}, HE Zhuoxi^{2,3}, ZHOU Junjie^{2,3}, LIN Xiongwei^{1,2,3*}, LU Shengguo^{2,3*}

(1. School of Microelectronics, Shenzhen University of Information Technology, Shenzhen 518172, China; 2. School of Integrated Circuits and School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 3. Guangdong Provincial Research Center on Smart Materials and Energy Conversion Devices, Guangzhou 510006, China)

Abstract: To improve the dispersion of copper powder in organic vehicles, contact angles were measured between copper pellets pressed from different types of copper powder and three solvents: deionized water, terpineol, and ethylene glycol. Three surfactants (octadecylamine, oleamide, and potassium stearate) were added to terpineol (the solvent with the smallest contact angle) to modify the copper powder surface, and changes in solid-liquid contact angles before and after modification were observed. Subsequently, copper pastes were formulated using seven organic vehicles, and the rheological and sintering properties of the pastes were measured to investigate the effect of dispersion on paste performance. The results show that copper powder exhibits the best dispersibility in terpineol solvent. All three surfactants can effectively improve the dispersion of copper powder, with saturation concentrations of 0.5% for octadecylamine, 1.0% for potassium stearate, and over 2.0% for oleamide; oleamide provides the best improvement in copper powder dispersion. The dispersibility of copper powder is positively correlated with paste performance. The paste formulated by adding 2.0% oleamide to terpineol and then mixing with 200 nm copper powder exhibited optimal comprehensive performance.

Keywords: Surfactant; Dispersibility; Rheological properties; Sintering performance

近年来, 集成电路、新能源汽车、5G/6G移动通信及消费电子快速发展^[1-5], 电子元器件不断向高密度、高可靠性

和小型化方向迅猛发展^[6]。电子浆料作为其中的关键功能材料之一, 市场需求日益增长^[7-9]。国际上, 电子浆料主要

收稿日期 Submitted date 2025-08-09; 修回日期 Revised date 2025-09-10; 录用日期 Accepted date 2025-10-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(51872053, 52272105); 国家自然科学基金-广东省联合基金项目(U1501246); 广东省自然科学基金重大基础研究培育项目(2015A030308004); 广东省教育厅重大基础研究培育项目(2014GKXM039); 东莞市核心技术攻关前沿项目(2019622101006); 先进能源科学与技术广东省实验室佛山分中心佛山仙湖实验室开放基金重点项目(XHT2020-011); 广东省普通高校青年创新人才类项目(2025KQNCX163)

*联系人, linxw_gdut_edu@126.com; sglu@gdut.edu.cn

引用本文: 招明睿, 覃耀林, 何灼熙, 等. 铜粉在有机载体中的分散性对浆料性能的影响[J]. 塑料科技, 2026, 54(2): 1-8.

Citation: ZHAO M R, QIN Y L, HE Z X, et al. Effect of dispersity of copper powder in organic carriers on paste properties[J]. Plastics Science and Technology, 2026, 54(2): 1-8.

由美国杜邦公司、欧洲贺利氏和日本住友金属矿山等企业供应,而国内电子浆料主要由昆明贵金属研究所生产^[10-11]。我国电子浆料研究面临浆料的长期分散稳定性较差、易分层沉降等问题,严重制约其进一步发展。

电子浆料通常由功能相、有机载体和黏结相组成^[12]。因此,改善浆料分散性可从以下几方面入手:功能相粉末颗粒的性能特征,包括颗粒的形貌、大小和粒径分布^[13-14];对颗粒进行表面改性^[15-16];调节有机载体或溶剂体系的pH值,进而改变粉末颗粒的Zeta电位^[17-20]。液体在固体颗粒表面的充分润湿是粉体颗粒分散的首要条件^[21],通常用润湿接触角表征。接触角越小,粉体越易被有机载体润湿,从而获得更高的分散稳定性^[22-26]。然而,目前关于接触角对电子浆料分散性能影响的系统研究较少,缺乏接触角调控与分散效果之间的定量关联数据。

本文以铜电子浆料为研究对象,从润湿性调控角度出发,通过使用不同表面活性剂对溶剂进行改性,测量改性前后铜粉与溶剂形成的固-液接触角。结合流变性能测试以及铜浆料烧结成膜后的导电性和厚度测试,评估铜粉在有机载体中的分散效果,为高稳定性铜电子浆料的制备提供理论指导和工艺优化依据。

1 实验部分

1.1 主要原料

浆料的导电相,直径为200、500、1 000 nm球形铜粉以及1 000 nm×100 nm片状铜粉,质量分数≥99%,上海杏田新材料科技有限公司;松油醇,体积分数≥99%,上海阿拉丁生化科技有限公司;乙二醇(EG)、二乙二醇丁醚,体积分数≥98%,上海阿拉丁生化科技有限公司;十八胺,质量分数≥97%(GC),上海阿拉丁生化科技有限公司;油酸酰胺,体积分数≥70%,上海麦克林生化科技股份有限公司;硬脂酸钾,体积分数≥99%,上海麦克林生化科技股份有限公司;乙酸乙酯,体积分数≥99.5%,上海阿拉丁生化科技有限公司;消泡剂,GP330,南通海天源化工有限公司;硅烷偶联剂,KH550,广东绿伟新材料科技有限公司;乙基纤维素,化学纯,上海阿拉丁生化科技有限公司;去离子水,自制。

1.2 仪器与设备

恒温磁力搅拌器(油浴锅),ZNCL-GS,上海霓玥仪器有限公司;压片机,MC-5,长沙米淇仪器设备有限公司;薄膜测厚仪,UVVIsNIR-MSP,美国Semiconsoft公司;电热恒温鼓风干燥箱,DHG-9023A,上海精宏实验设备有限公司;卧式行星球磨混料机,MSK-SFM-1,合肥科晶材料有限公司;丝网印刷台,200~300 mm,东莞丽景印刷材料有限公司;真空/气氛管式炉,ZNCL-GS,天津中环电炉股份有限公司;接触角测量仪,OCA15Pro,德国Dataphysics公司;四探针测试仪,SZT-2A,苏州同创电子有限公司;旋转流变仪,MCR302,奥地利安东帕公司;扫描电子显微镜(SEM),S-3400N,日本日立公司。

1.3 样品制备

1.3.1 铜片的制备

用压片机和压片模具($\Phi 12$ mm)将不同形貌、粒径的铜粉压制成铜片,铜片的质量大约为0.5 g。本文后续描述中,由200、500、1 000 nm球形铜粉和1 000 nm×100 nm片状铜粉压制成的铜片分别命名为a、b、c、d。

1.3.2 溶剂、有机载体的制备

将十八胺、油酸酰胺及硬脂酸钾三种表面活性剂分别与松油醇溶剂混合,配制成质量分数为0.5%、1.0%及2.0%的松油醇溶液,为保证混合均匀,在恒温磁力搅拌器中搅拌30~60 min,油浴锅的温度设置为50~70 °C,即可得到各组溶剂。

表1为有机载体溶剂类型。有机载体的制备方法与溶剂的制备方法类似,将上一步骤中获得的松油醇溶液作为溶剂。在烧杯中加入质量分数分别为68%、20%、5%、2%、2%、3%的溶剂、二乙二醇丁醚、乙酸乙酯、消泡剂、硅烷偶联剂和乙基纤维素,随后将烧杯放于油浴锅中搅拌30~60 min,油浴锅的温度设置为50~70 °C,即可得到各组有机载体。

表1 有机载体溶剂类型

Tab.1 Solvent type of organic vehicles

| 实验组 | 溶剂类型 |
|-----|-----------------|
| 1 | 松油醇 |
| 2 | 0.5% 十八胺的松油醇溶液 |
| 3 | 2.0% 十八胺的松油醇溶液 |
| 4 | 0.5% 油酸酰胺的松油醇溶液 |
| 5 | 2.0% 油酸酰胺的松油醇溶液 |
| 6 | 1.0% 硬脂酸钾的松油醇溶液 |
| 7 | 2.0% 硬脂酸钾的松油醇溶液 |

1.3.3 铜浆料的制备

将铜粉、有机载体按质量比73:27称量于烧杯中,随后将烧杯放于油浴锅中进行预搅拌,温度设置为50 °C,搅拌时间为3 h;随后将浆料置于球磨机中球磨12 h,经滤网过滤后即可得到铜浆料。

1.3.4 铜浆料的印刷与烧结

使用丝网印刷台,将铜浆料印刷在氧化铝陶瓷基片上,刷好的基片放于60~80 °C的烘箱中烘干,随后放入管式气氛炉中,在H₂/N₂混合气氛中加热至900 °C,保温2 h,即得到烧结好的铜导电薄膜(铜膜)。

1.4 性能测试与表征

接触角测试:采用座滴法测试,采用接触角测量仪测定有机载体在不同铜粉压制成的铜片表面上的接触角,多次测量取平均值,并进行误差分析。

黏度测试:使用旋转流变仪,对制成的铜浆料进行剪切黏度测试,测试时剪切速率在0.01~10.00 s⁻¹范围内呈对数形式增加,取点模式亦采用对数形式,第一个点的取点时间设置为3 min,以保证数据可靠。

振幅扫描:使用旋转流变仪,对制成的铜浆料进行振幅扫描测试,测试时角频率固定为 10 rad/s,剪切应变在 0.001%~100.000% 范围内呈对数形式增加,取点模式采用对数形式,第一个点的取点时间设置为 3 min。

频率扫描:使用旋转流变仪对制成的铜浆料进行振幅扫描测试,测试时剪切应变固定为 0.1%,剪切应变角频率在 0.01~100.00 rad/s 范围内呈对数形式增加,取点模式采用对数形式,第一个点的取点时间设置为 3 min。

样品厚度测试:使用薄膜测厚仪表征铜膜厚度及粗糙度。采用金刚石触针扫描薄膜表面,测量触针在薄膜与基材交界处的高度差,获得厚度数据多次测量,并进行误差分析。

导电性能测试:使用四探针测试仪,多次测量铜膜的方向阻,并进行误差分析。

SEM 测试:使用扫描电子显微镜,对铜膜表面形貌进行观察记录,评估铜膜表面缺陷。

2 结果与讨论

2.1 不同溶剂对铜粉润湿效果分析

电子浆料中粉末颗粒的润湿可以用浸湿的过程解释,即固-气界面变为固-液界面过程,其中浸湿的能力用浸湿功(W)表示^[27],计算公式为:

$$W = -\Delta G = \sigma_{sv} - \sigma_{sl} \quad (1)$$

式(1)中: ΔG 为浸湿过程中体系自由能的变化, J/m²; σ_{sv} 为固-气界面张力, N/m; σ_{sl} 为固-液界面张力, N/m。

YOUNG 等^[28]认为平衡时各界面的表面张力与接触角服从以下公式。

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lv}} \quad (2)$$

式(2)中: θ 为固-液界面与液-气界面在三相接触线处的夹角, (°); σ_{lv} 为液-气界面张力, N/m。

由浸湿热力学方程和 Young 方程可知,当浸湿发生时, $W = \sigma_{lv} \cos \theta > 0$, $\theta < 90^\circ$, 且 θ 越小, 浸湿越好; θ 越大, 润湿性越差; 当 $W < 0$ 时, $\theta > 90^\circ$, 此时固体难以被液体溶剂润湿。通过该方程可以看出铜粉与溶剂的接触角与溶剂的表面张力, 可以通过吸附改性和表面活性剂的添加来控制表面疏水化程度。

图 1 为松油醇、乙二醇、去离子水与铜片接触角。从图 1 可以看出, 相同类型的溶剂与 200 nm 球形铜粉压成的铜片接触角最小, 其次是与 500 nm 和 1 000 nm 球形铜粉压成的铜片。1 000 nm×100 nm 片状铜粉压成的铜片与溶剂的接触角介于 200 nm 和 500 nm 球形铜粉压成的铜片与溶剂的接触角之间。粉末颗粒的比表面积越大, 粒子间的强凝聚性越强, 使铜粉表面吸附更多的溶剂, 能有效降低固液接触角, 提高固液体系的润湿效果。4 种铜粉比表面积最大的是 200 nm 的球形铜粉, 而 1 000 nm×100 nm 片状、500 nm 球形和 1 000 nm 球形铜粉的比表面积分别为 200 nm 球形铜粉比表面积的 0.8、0.4、0.2 倍。

同种铜片与松油醇的接触角最小, 其次是乙二醇和去

离子水。松油醇的表面张力在 25 °C 下约为 30~35 mN/m。乙二醇的表面张力在 25 °C 下约为 48.3~50.2 mN/m。去离子水的表面张力在 25 °C 下约为 72.8~73.1 mN/m。结合式(1)和式(2), 松油醇、乙二醇、去离子水与同种铜片的接触角符合从小到大的排列规律。

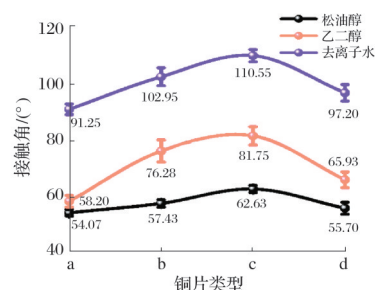


图 1 松油醇、乙二醇、去离子水与铜片接触角

Fig.1 Contact angles between terpineol, ethylene glycol, deionized water and copper sheets

图 2 为有机溶剂分子结构。从图 2 可以看出, 松油醇分子结构中包含一个极性基团羟基(—OH), 而乙二醇分子则含有两个羟基。由于实验所用的基底为铜粉压制的铜片, 其表面保留了铜粉的极性特征, 易通过氢键与溶剂中的羟基发生吸附作用^[29]。一般而言, 羟基数量越多, 形成的氢键越多, 吸附应当越牢固。然而, 接触角测试结果显示乙二醇的润湿性不及松油醇。这主要是由于分子结构存在差异。松油醇具有较大的非极性碳链骨架和不对称结构; 而乙二醇分子链较短且呈对称分布, 其空间构象灵活性较差。在固-液界面吸附时, 乙二醇分子往往呈现一端羟基吸附于铜表面, 而另一端羟基朝向溶剂侧的取向。这种垂直或刚性的吸附取向不利于溶剂分子在铜表面的进一步铺展与包覆。相反, 松油醇的结构使其更容易在铜表面形成有效的润湿层, 因此表现出更小的接触角。



图 2 有机溶剂分子结构

Fig.2 Molecular structure of organic solvents

2.2 表面活性剂种类与含量对铜粉润湿效果分析

在 3 种溶剂中, 松油醇对铜片接触角最小, 因此用松油醇体系溶剂与铜片做接触角测试, 探究表面活性剂种类及含量对不同铜粉湿润性的影响。表 2 为松油醇体系与铜片接触角。从表 2 可以看出, 添加表面活性剂后, 所有溶剂体系对铜片的接触角均有不同程度的减小, 即对应的铜粉在相应的溶剂中的分散效果均有提高。表面活性剂分子吸附在铜表面会降低表面能量, 因此在铜片上容易吸附更多溶剂, 铜片与溶剂接触角更小; 同理, 铜粉分散在溶剂时, 颗粒表面溶剂包覆度增加, 润湿效果更好, 粉末颗粒团聚倾向减少, 分散性更好。

表2 松油醇体系与铜片接触角
Tab.2 Contact angle between terpineol system and copper sheets

单位: (°)

| 溶剂 | 接触角 | | | |
|-----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | a | b | c | d |
| 松油醇 | 54.07±1.17 | 57.43±1.36 | 62.63±0.31 | 55.70±8.15 |
| 0.5% 十八胺的松油醇溶液 | 47.30±7.17 | 50.90±10.24 | 48.45±7.98 | 52.52±11.77 |
| 1.0% 十八胺的松油醇溶液 | 49.75±8.91 | 51.27±10.98 | 49.20±10.98 | 53.17±9.38 |
| 2.0% 十八胺的松油醇溶液 | 52.45±11.70 | 53.05±13.03 | 49.80±8.17 | 54.00±12.29 |
| 0.5% 油酸酰胺的松油醇溶液 | 52.82±6.71 | 54.37±6.71 | 51.13±8.64 | 55.03±7.05 |
| 1.0% 油酸酰胺的松油醇溶液 | 51.24±6.97 | 51.07±8.68 | 49.23±6.11 | 53.17±6.26 |
| 2.0% 油酸酰胺的松油醇溶液 | 46.96±9.55 | 49.70±7.99 | 49.07±9.55 | 49.40±7.58 |
| 0.5% 硬脂酸钾的松油醇溶液 | 49.73±7.76 | 50.97±9.34 | 54.60±7.03 | 49.53±8.82 |
| 1.0% 硬脂酸钾的松油醇溶液 | 48.47±6.23 | 50.80±6.23 | 52.03±6.49 | 47.00±9.14 |
| 2.0% 硬脂酸钾的松油醇溶液 | 51.93±6.19 | 51.47±8.28 | 53.17±5.81 | 49.93±8.23 |

图3为表面活性剂的分子结构。从图3a可以看出,十八胺是一种阳离子表面活性剂,其分子结构中含有长链脂肪烃基和带正电荷的极性胺基团,能够在水相中形成亲水性头基和亲油性尾基。这种结构使十八胺能够在水相与铜表面形成吸附层,将亲水性头基朝向水相,与溶剂相互作用,而亲油性尾基则朝向铜粉表面。从图3b可以看出,油酸酰胺是一种非离子表面活性剂,其分子结构中的酰胺基和胺基赋予其极性,使其能够与水分子相互作用形成氢键,同时疏水性的油酸基团可以与油类物质相互作用。这种结构使油酸酰胺能更好地分散铜粉颗粒。从图3c可以看出,硬脂酸钾是一种阴离子表面活性剂,其分子结构中含有极性基团($-\text{COO}^-$)能吸附到铜表面,而硬脂酸钾另一端的非极性烷基($\text{C}_{17}\text{H}_{35}$)朝外,与溶剂接触。

图4为铜片与松油醇体系的接触角。从图4a可以看出,随着十八胺含量的增加,接触角先下降后上升,在0.5%的时候十八胺/松油醇体系与铜片接触角最小(47.3°)。从图4b可以看出,随着硬脂酸钾含量的增加,接触角先下降后上升,在1.0%时硬脂酸钾/松油醇体系与

铜片接触角最小(47°)。从图4c可以看出,随着油酸酰胺含量的增加,接触角不断下降,在2.0%最高质量分数时油酸酰胺/松油醇与铜片接触角最小(46.96°)。十八胺分子带有一个胺基,油酸酰胺分子带有一个胺基和一个酰胺基,硬脂酸钾分子带有一个羧基,因此从分子极性比较,油酸酰胺极性最强,其次是硬脂酸钾,最后是十八胺,这也对应了3种表面活性剂对铜粉润湿效果的强弱排序。

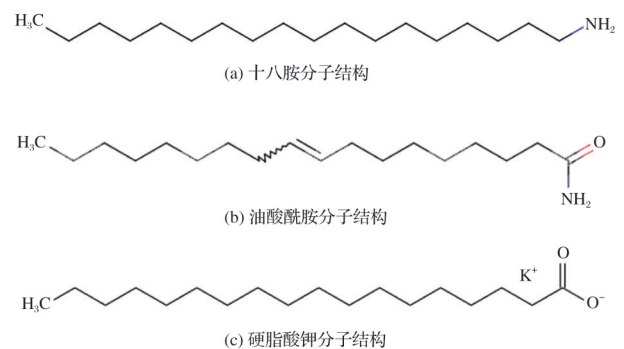


图3 表面活性剂的分子结构
Fig.3 Molecular structure of surfactants

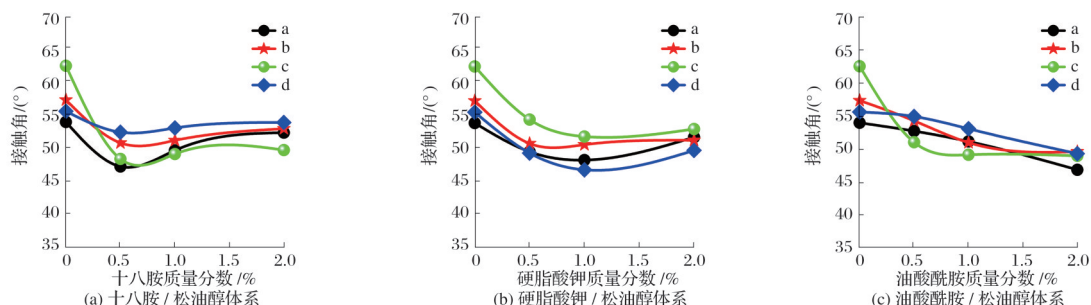


图4 铜片与松油醇体系的接触角

Fig.4 Contact angles between terpineol system and copper sheets

当加入过量的十八胺和硬脂酸钾时,十八胺和硬脂酸钾可能会在界面上形成过度包覆,在铜粉表面形成过厚的疏水膜,阻碍溶剂与固体表面的有效接触,导致体系湿润性降低。过量的表面活性剂还会在溶液中形成胶束结构^[30-31],导致表面活性剂分子无法有效地吸附于界面,削弱其在固-液界面的作用活性与润湿能力,最终造成溶剂在铜粉表面

难以均匀铺展,形成较大的接触角。而油酸酰胺是非离子型表面活性剂,相比十八胺和硬脂酸钾表面活性剂更温和,因此浓度范围更大。在溶剂中加入相同质量的十八胺和硬脂酸钾,由于十八胺比硬脂酸钾的相对分子质量小,因此十八胺的物质的量浓度比硬脂酸钾高出大约20%,致使十八胺的剂量饱和点比硬脂酸钾低。在十八胺的松油醇溶液

中,0.5%的溶液与铜片接触角出现最小值;而在硬脂酸钾的松油醇溶液中,1.0%的溶液与铜片接触角出现最小值。

2.3 铜粉不同分散程度对浆料流变性能和烧结性能影响

图5为铜浆料在不同剪切速率下的流变曲线。从图5可以看出,7组浆料在低剪切速率下和高剪切速率下均表现出假塑体流动行为。由于静止时浆料中的铜粉会因为布朗运动^[32-34]而相互碰撞而形成团聚体,这些团聚体还会包围部分分散液,从而使其不动。在剪切力的作用下,团聚体逐渐分解成更小的聚集体,甚至是原级粒子。由于较小粒径的团聚体具有较小的流动阻力,且之前大尺寸团聚体包围固定的分散液被释放出来,可以再次自由运动,出现剪切稀化行为。

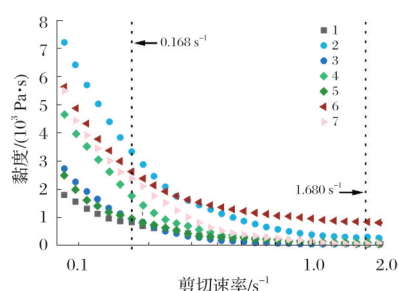


图5 铜浆料在不同剪切速率下的流变曲线

Fig.5 Rheological curves of copper paste at different shear rates

表3为铜浆料黏度及触变指数。从表3可以看出,没有添加活性剂的铜浆料(第1组)黏度最低。在加入十八胺或硬脂酸钾的组分中,添加同一表面活性剂的铜浆料黏度随着接触角的增加而下降。

表3 铜浆料黏度及触变指数

Tab.3 Viscosity and thixotropy index of copper pastes

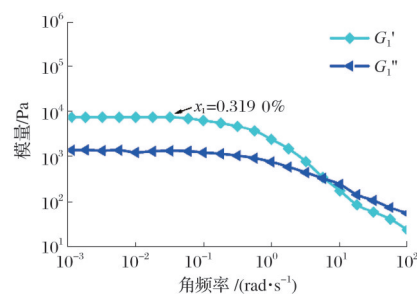
| 实验组 | 黏度(10 r·min ⁻¹)/ (Pa·s) | 黏度(100 r·min ⁻¹)/ (Pa·s) | 触变指数 |
|-----|--|---|-------|
| 1 | 810.03 | 21.54 | 37.60 |
| 2 | 3 323.30 | 276.08 | 12.03 |
| 3 | 917.96 | 27.26 | 33.67 |
| 4 | 1 742.80 | 78.38 | 24.61 |
| 5 | 935.68 | 33.55 | 27.88 |
| 6 | 2 608.00 | 814.92 | 3.20 |
| 7 | 2 355.60 | 31.38 | 75.04 |

VERWEY等^[35]采用双电层的厚度计算出粒子间斥力位能,提高带电粒子的介电常数、表面能及半径均可以提高粒子间的斥力位能,对固-液体系中电荷斥力稳定机制的应用提供重要的理论指导^[36-37]。当十八胺或者硬脂酸钾的浓度超过临界胶束浓度^[38-40]时,表面活性剂的性质发生转变,电导率会随浓度的增加而增加,而表面张力基本没有变化。吸附表面活性剂的铜颗粒电导率增加,介电常数相对降低,表面能不变,粒子间的斥力位能降低,粒子团聚的倾向变大,使浆料流动性变差,黏度增加。因而十八胺或者硬脂酸钾浓度过大的时候,浆料分散性变差。油酸酰胺分子链的一侧吸附在铜粉表面,另一侧亲水链在溶液

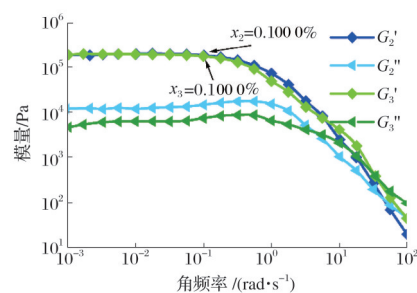
中伸展,在未到临界胶束浓度之前,随着油酸酰胺浓度的增加,铜粉表面吸附的油酸酰胺分子越来越多,形成一层分子膜包裹颗粒,且分子膜的厚度不断增加,颗粒相互靠近时就产生空间位阻效应,阻碍粒子的团聚,使浆料流动性变好,黏度下降,分散性好。

浆料的触变性定义为10 r/min与100 r/min条件下黏度的比值。从表3可以看出,接触角最小、分散性最佳的第5组浆料拥有适中的触变性。由于7组浆料在低剪切速率下的黏度较大,所以需要适中的触变性,以保证在剪切速率增加的时候浆料的黏度不会太低,从而避免浆料流动性过大,印刷图案容易扩散,或者黏度太高,印刷图案不清晰。

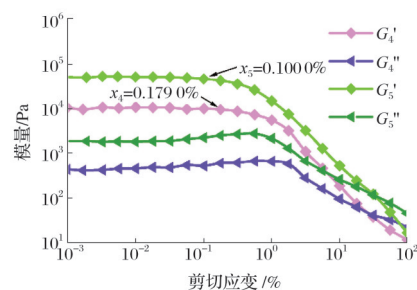
振荡测试研究未知样品时,首先需要进行振幅扫描以确定样品的线性黏弹区^[41-43]的边界范围。对于后续所有的振荡测试,通常需要在线性黏弹区的应变范围内执行。振幅扫描预设的角频率10.00 rad/s。图6为模量与剪切应变的关系。从图6可以看出,铜浆料的线性黏弹区的限值都比较小,应变只有百分之零点几,甚至更小。这是由于铜浆料是一种高填充分散液,高填充分散液的线性黏弹区通常比非填充聚合物熔体的线性黏弹区窄一百倍。比较每组铜浆料的储能模量(G')和损耗模量(G'')可知,在线性黏弹区内 $G' > G''$,说明铜浆料具有类凝胶的结构, G' 占主导地位,表现为材料在静止时形成一个三维力网,以防止沉积铜颗粒。



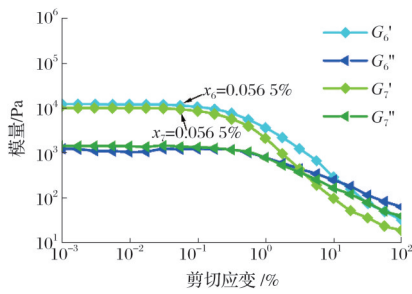
(a) 实验组1



(b) 实验组2,3



(c) 实验组4,5

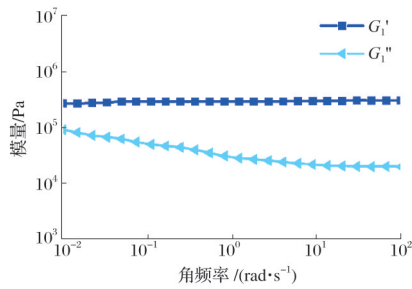


(d) 实验组 6,7

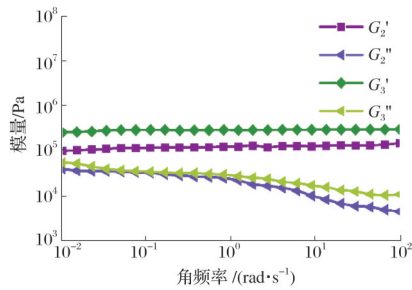
图 6 模量与剪切应变的关系

Fig.6 Relationship between modulus and shear strain

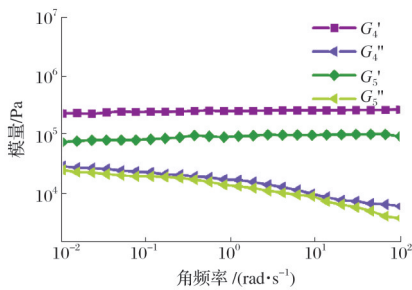
图 7 为模量与角频率的关系。



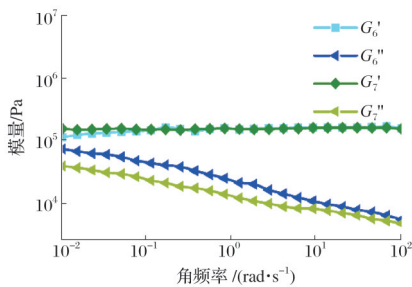
(a) 实验组 1



(b) 实验组 2,3



(c) 实验组 4,5



(d) 实验组 6,7

图 7 模量与角频率的关系

Fig.7 Relationship between modulus and angular frequency

从图 7 可以看出,7 组样品在整个频率范围内, G' 曲线始终高于 G'' 曲线, 所以具有明显的交联结构。在低频范围内, $G' > G''$, 这表明材料为固体结构, 同时 G' 较大, 因而具有稳定且较强的力学网络结构, 满足物理分散稳定性的前提。

低频率下的 G' 可用于比较不同样品的交联密度。 G' 越高, 材料越硬, 交联程度越高。表 4 为铜浆料接触角与振荡测试的 G' 。从表 4 可以看出, 1 组的接触角最大, G' 最大, 5 组的接触角最小, G' 最小。接触角越大, 分散程度越低, G' 越大, 材料表现越硬。然而这里浆料的硬度更多是由于低频下铜粉出现部分沉降, 分散性越差, 沉降的颗粒越多, 材料越硬, G' 越大, 而不是交联程度越高。

表 4 铜浆料接触角与振荡测试的 G'

Tab.4 G' of copper paste contact angle and oscillation test

| 实验组 | G'/Pa | 接触角/(°) |
|-----|----------------|---------|
| 1 | 262 540 | 54.07 |
| 2 | 99 590 | 47.30 |
| 3 | 259 940 | 52.45 |
| 4 | 228 830 | 52.82 |
| 5 | 75 043 | 46.96 |
| 6 | 114 690 | 48.47 |
| 7 | 157 610 | 51.93 |

表 5 为烧结后铜浆料的膜厚和方阻。从表 5 可以看出, 随着铜浆料分散程度的增加, 其方阻和膜厚下降。一方面铜浆料分散性好, 分散体中团聚体的尺寸和数量减小, 印刷出的铜膜厚度变薄, 颗粒之间尺寸差距缩小, 膜厚的均匀性变好, 粗糙度下降, 表现出来膜厚的相对误差小。另一方面, 铜浆料分散性好, 铜粉可以均匀且连续地铺满整个印刷图案, 颗粒之间导通性好, 表现出来方阻下降。

表 5 烧结后铜浆料的膜厚和方阻

Tab.5 Film thickness and square resistance of sintered copper paste

| 实验组 | 膜厚/ μm | 方阻/($\text{m}\Omega \cdot \square^{-1}$) |
|-----|-------------------|--|
| 1 | 16.457±5.557 | 30.950±3.611 |
| 2 | 11.858±2.879 | 9.967±0.918 |
| 3 | 13.602±4.146 | 20.350±2.188 |
| 4 | 13.864±4.478 | 23.743±1.908 |
| 5 | 9.648±2.115 | 6.686±0.467 |
| 6 | 11.046±3.065 | 13.750±1.153 |
| 7 | 13.072±3.871 | 16.262±1.322 |

根据材料方阻与电阻率的关系以及方阻的定义^[44-45], 可推导出:

$$R_s = \rho \frac{L}{S} = \rho \frac{L}{b \times h} = \frac{\rho}{h} \quad (3)$$

$$\rho = R_s h \quad (4)$$

式(3)~式(4)中: R_s 为方阻, $\text{m}\Omega/\square$; ρ 为电阻率, $\text{m}\Omega \cdot \mu\text{m}$; h 为膜厚度, μm ; b 为膜宽度, μm 。

表 6 为铜膜电阻率和电阻率相对误差。从表 5 和表 6 可以看出, 铜膜电阻率的数值主要来源于方阻, 而误差主

要来自铜膜厚度。因此改善铜膜电阻率可以通过调节铜膜的方阻和膜厚均匀性进行。

表6 铜膜电阻率和电阻率相对误差

| 实验组 | 电阻率/($m\Omega \cdot \mu m$) | 电阻率相对误差 |
|-----|-------------------------------|---------|
| 1 | 509.344±181.966 | 0.357 |
| 2 | 118.189±30.690 | 0.259 |
| 3 | 276.801±89.466 | 0.323 |
| 4 | 329.173±109.562 | 0.332 |
| 5 | 83.803±19.281 | 0.230 |
| 6 | 151.883±44.026 | 0.289 |
| 7 | 212.590±65.283 | 0.307 |

图8为铜膜微观表面的SEM照片。从图8可以看出,实验组1的分散性最差,对应铜膜表面最粗糙,存在数量多且尺寸大的团聚凸起;实验组5的分散性最好,表面最平坦,起伏较小,团聚体的数量和尺寸都减小。

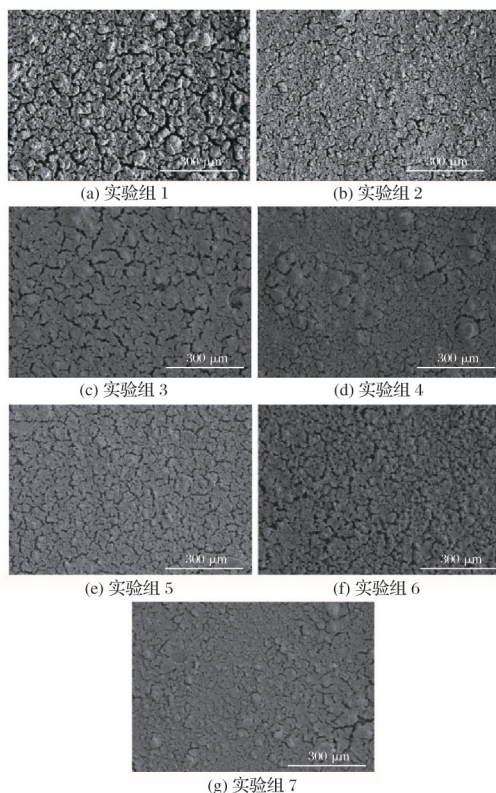


图8 铜膜微观表面的SEM照片

Fig.8 SEM images on micro surface of copper films

3 结论

在去离子水、乙二醇、松油醇三种溶剂中,松油醇对200 nm铜粉的润湿效果最好。选用松油醇作为后续实验的主体溶剂最合适。加入表面活性剂后,铜粉的润湿性得到改善,200 nm球形铜粉与松油醇的接触角最小。比较三种表面活性剂的不同浓度对铜粉接触角,2.0%油酸酰胺的接触角最小。表面活性剂的使用量要适度,越多的表面活性剂,润湿效果不一定越好,过量的表面活性剂会形成胶束结构,使铜粉接触角增大,分散性变差。配制的

7组铜浆料中,铜浆料的分散程度越高,浆料性能越好。其中分散性最好的实验组5,拥有最佳黏度和触变性,同时其内部结构形成一个稳定且强力的三维力网,有效防止铜浆料团聚和沉降。烧结后的铜膜性能与铜浆料的分散性相关,实验组5的膜厚、方阻、电阻率的值和误差均最小。

本文研究了铜粉与有机载体的接触角,并以此探究铜粉的分散性能。后续还可以通过调节有机载体pH值来探究铜粉的分散程度。文中用到的表面活性剂油酸酰胺相比其他两种表面活性剂具有更宽的浓度范围,可以更好地调节控制铜粉接触角,可以不断增加浓度来改善浆料分散性,直至探究出它的临界胶束浓度范围。除了上面实验用的去离子水、乙二醇、松油醇这三种溶剂,还可以探究铜粉在环氧树脂、酚醛树脂等树脂系列中的分散性。利用计算机构建数理模型,通过分子模拟,进一步揭示铜粉与有机载体的相互作用、铜粉在有机载体中的状态等。通过实验进行验证,对模型进行修正,系统研究浆料分散性与其他性能之间的数理关系以及不同性能之间的相互影响,做到定量定性分析,建立有效且统一的标准来度量。

参考文献

- [1] SYROVÝ T, KAZDA T, AKRMAN J, et al. Towards roll-to-roll printed batteries based on organic electrodes for printed electronics applications [J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 40: 102680.
- [2] FENG J J, GAO Y J, ZHANG F Q, et al. Effects of organic binder on rheological behaviors and screen-printing performance of silver pastes for LTCC applications[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2022, 33(14): 10774-10784.
- [3] NAM H J, HWANGBO Y H, NAM S Y, et al. Development and performance evaluation of stretchable silver pastes for screen printing on thermoplastic polyurethane films[J]. *Coatings*, 2023, 13(9): 1499.
- [4] QUAN S Q, GAN G Y, YU X L, et al. High electrical conductivity and bending resistance of Ag NPs/Ag flakes composite silver paste are achieved by sintering Ag NPs[J]. *Materials Research Express*, 2024, 11 (5): 055002.
- [5] LI A L, RUAN L Q, GAO Y, et al. Tailoring the formulation and curing performance of low-silver conductive ink for flexible circuit applications[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2025, 36(21): 1337.
- [6] XUE H B, SUN Y H, ZHANG H, et al. Investigation to improve the printing accuracy of low-temperature paste based on rheological and optical measurement[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2024, 35(1): 55.
- [7] TIAN Y X, MAO C B, ZHOU X Y, et al. An optimization strategy for improving the aspect ratio of screen printing electronic paste based on rheological properties[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024, 697: 134453.
- [8] HUANG Z, YANG J, CHEN B S, et al. Size-controlled synthesis of ultrafine silver powders for electronic paste using a one-pot aqueous method[J]. *Materials & Design*, 2025, 252: 113773.
- [9] YANG W D, GUO Z H, HENGGE M, et al. Plasma-activated copper-alkanolamine precursor paste for printed flexible antenna: Formulation, mechanism, and performance evaluation[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2025, 13(1): 334-344.
- [10] 刘祥庆, 孙海霞, 江志, 等. 电子浆料用微细金属粉体材料研究进展

- [J]. 粉末冶金工业, 2023, 33(3): 1-6.
- [11] 周宗团, 左文婧, 何炫, 等. 导电浆料的研究现状与发展趋势[J]. 西安工程大学学报, 2019, 33(5): 538-548.
- [12] KWON T G, KIM Y. Conductive paste inks prepared using ionic-liquid-stabilized metal nanoparticle fluids and their sintering effect[J]. *Electronic Materials Letters*, 2024, 20(3): 337-344.
- [13] HOLMSTRÖM C, KJELLEBERG S. The effect of external biological factors on settlement of marine invertebrate and new antifouling technology[J]. *Biofouling*, 1994, 8(2): 147-160.
- [14] HU Z N, XIE Y L, XU G P, et al. Segmental joint model tests of immersed tunnel on a settlement platform: A case study of the Hongkong-Zhuhai-Macao Bridge[J]. *Tunnelling and Underground Space Technology*, 2018, 78: 188-200.
- [15] AOSHIMA K, HIRAKAWA Y, TOGASHI T, et al. Unique coexistence of dispersion stability and nanoparticle chemisorption in alkylamine/alkylacid encapsulated silver nanocolloids[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8: 6133.
- [16] GAO Y J, FENG J J, LIU F, et al. Effects of organic vehicle on the rheological and screen-printing characteristics of silver paste for LTCC thick film electrodes[J]. *Materials*, 2022, 15(5): 1953.
- [17] LI X F, ZHU D S, WANG X J. Evaluation on dispersion behavior of the aqueous copper nano-suspensions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 310(2): 456-463.
- [18] ANIKUSHIN B M, LAGUTIN P G, KANBETOVA A M, et al. Zeta potential of nanosized particles of cellulose as a function of pH[J]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2022, 57(6): 913-916.
- [19] SERRANO-LOTINA A, PORTELA R, BAEZA P, et al. Zeta potential as a tool for functional materials development[J]. *Catalysis Today*, 2023, 423: 113862.
- [20] KHANI O, MOHAMMADI M, KHAZ'ALI A R, et al. Effect of pH value and zeta potential on the stability of CO₂ foam stabilized by SDS surfactant and SiO₂, ZnO and Fe₂O₃ nanoparticles[J]. *Scientific Reports*, 2025, 15: 10302.
- [21] 李燕华, 左川, 王成, 等. 电子浆料抗沉降技术研究进展[J]. 电子元件与材料, 2020, 39(9): 1-11.
- [22] HAZLETT R D. Fractal applications: Wettability and contact angle[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1990, 137(2): 527-533.
- [23] MARMUR A, DELLA VOLPE C, SIBONI S, et al. Contact angles and wettability: Towards common and accurate terminology[J]. *Surface Innovations*, 2017, 5(1): 3-8.
- [24] SIDDIQUI M A Q, ALI S, FEI H X, et al. Current understanding of shale wettability: A review on contact angle measurements[J]. *Earth-Science Reviews*, 2018, 181: 1-11.
- [25] NIE T, CUI C T, MA S H, et al. General control method of wettability and rheological properties of organic medium: A key material for electronic paste[J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2021, 3(2): 861-871.
- [26] TIAN Y X, MAO C B, LI Q, et al. How do organic additives affect the properties of electronic pastes: A combined study of rheology and printability[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2025, 36(4): 244.
- [27] NOSONOVSKY M. Multiscale roughness and stability of superhydrophobic biomimetic interfaces[J]. *Langmuir*, 2007, 23(6): 3157-3161.
- [28] YOUNG T. An essay on the cohesion of fluids[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1805, 95: 65-87.
- [29] HAKEIM O A, ARAFA A A, ZAHRAN M K, et al. Effect of process conditions on the properties of surface-modified organic pigments encapsulated by UV-curable resins[J]. *Coloration Technology*, 2018, 134(1): 44-58.
- [30] VIRADIYA R A, PATEL N, ASWAL V K, et al. Investigating the influence of aromatic counterions on the micellar structure and aggregation behavior of morpholinium-based surface-active ionic liquids in an aqueous solution[J]. *Langmuir*, 2023, 39(33): 11684-11693.
- [31] YANG J, CHEN H W, LI W Z, et al. Micellar structure of nonenyl succinic anhydride modified pullulan in aqueous solution[J]. *Polymer*, 2024, 296: 126766.
- [32] SHARMA N, PATANKAR N A. Direct numerical simulation of the Brownian motion of particles by using fluctuating hydrodynamic equations[J]. *Journal of Computational Physics*, 2004, 201(2): 466-486.
- [33] BILKADI Z, PARSONS J D, MANN J A, et al. Brownian motion of particles near a free surface: Desorption from a monolayer[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1980, 72(2): 960-964.
- [34] SAENNA S, KHAJORNRUNGRUANG P, BLATTLER A, et al. Brownian motion simulation of SiO₂ abrasive nanoparticle on SiC substrate surface[J]. *Proceedings of International Conference on Leading Edge Manufacturing in 21st Century LEM21*, 2021, 10: 178-171.
- [35] VERWEY E J W. Theory of the stability of lyophobic colloids[J]. *The Journal of Physical and Colloid Chemistry*, 1947, 51(3): 631-636.
- [36] DERJAGUIN B V, CHURAEV N V, MULLER V M. The Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) theory of stability of lyophobic colloids[M]//*Surface Forces*. Boston, MA: Springer US, 1987.
- [37] BOINOVICH L B. Long-range surface forces and their role in the progress[J]. *Russian Chemical Reviews*, 2007, 76(5): 471-488.
- [38] BOUKELKAL N, RAHAL S, REBHI R, et al. QSPR for the prediction of critical micelle concentration of different classes of surfactants using machine learning algorithms[J]. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 2024, 129: 108757.
- [39] ROMERO C M, ESCAMILLA A P, RIBEIRO A C F, et al. Effect of 1, 2-propanediol on the critical micelle concentration of decyltrimethylammonium bromide at temperatures from 293.15 K to 308.15 K [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, 23(24): 15884.
- [40] THOMPSON K D, DANIELSON E P, PETERSON K N, et al. The amphoteric surfactant N, N-dimethyldodecylamine N-oxide unfolds β -lactoglobulin above the critical micelle concentration[J]. *Langmuir*, 2022, 38(13): 4090-4101.
- [41] MEGÍAS-ALGUACIL D. Characterization of the linear viscoelastic region in suspensions of zirconium oxide: Cohesive energy obtained from the critical parameters[J]. *Applied Rheology*, 2004, 14(3): 126-132.
- [42] BUCZYŃSKI P, IWĄŃSKI M. Complex modulus change within the linear viscoelastic region of the mineral-cement mixture with foamed bitumen[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 172: 52-62.
- [43] CHEN H Z, CHENG X, LI J J, et al. Dynamic rheological characteristics of polycarbosilane melt in linear viscoelastic region[J]. *Silicon*, 2019, 11(2): 891-897.
- [44] STONE A D, SZAFER A. What is measured when you measure a resistance: The Landauer formula revisited[J]. *IBM Journal of Research and Development*, 1988, 32(3): 384-413.
- [45] LACY F. Developing a theoretical relationship between electrical resistivity, temperature, and film thickness for conductors[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2011, 6(1): 636.