



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106367750 B

(45)授权公告日 2019.04.12

(21)申请号 201610864919.4

(22)申请日 2016.09.29

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 106367750 A

(43)申请公布日 2017.02.01

(73)专利权人 西安交通大学  
地址 710049 陕西省西安市碑林区咸宁西路28号

(72)发明人 李成新 马凯 张山林 杨冠军  
李长久

(74)专利代理机构 西安通大专利代理有限责任公司 61200  
代理人 陆万寿

(51)Int.Cl.  
C23C 24/04(2006.01)

(56)对比文件

CN 104928672 A,2015.09.23,说明书第6-13段.

CN 101730757 A,2010.06.09,说明书第18-35、68段.

CN 104818465 A,2015.08.05,说明书第7-23段.

CN 102586641 A,2012.07.18,说明书第11段.

CN 104561989 A,2015.04.29,全文.

EP 1462546 A2,2004.09.29,全文.

审查员 彭春玉

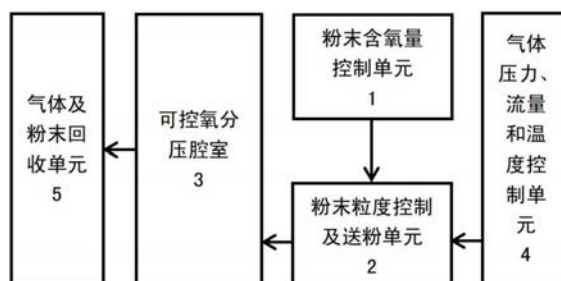
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

一种可控气氛冷喷涂制备铜薄膜的方法

(57)摘要

本发明公开了一种可控气氛冷喷涂制备铜薄膜的方法,包括:(1)将原始铜粉送入到粉末含氧量控制单元,将铜粉颗粒表面的氧化铜还原为铜,降低铜粉的含氧量;(2)将粉末含氧量控制单元处理后的铜粉送入到粉末粒度控制及送粉单元,对输入的铜粉进行分散、筛选,控制输出铜粉颗粒的粒度在设定范围内;(3)将步骤处理后的铜粉送入到可控氧分压腔室中的冷喷喷嘴中;(4)通过气体压力、流量和温度控制单元调控铜粉颗粒的速度和温度,在可控氧分压腔室中铜粉颗粒撞击基体沉积形成铜薄膜。本发明得到的薄膜组织致密、含氧量低,导电率不低于对应成分致密块材的80%,在环保和成本方面优于传统电解或电镀铜薄膜。



1. 一种可控气氛冷喷涂制备铜薄膜的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将原始铜粉送入到粉末含氧量控制单元(1),将铜粉颗粒表面的氧化铜还原为铜,降低铜粉的含氧量;

(2) 将粉末含氧量控制单元(1)处理后的铜粉送入到粉末粒度控制及送粉单元(2),粉末粒度控制及送粉单元(2)对输入的铜粉进行分散、筛选,控制输出铜粉颗粒的粒度为 $0.3\sim 1.5\mu\text{m}$ ;

(3) 将步骤(2)处理后的铜粉送入到可控氧分压腔室(3)中的冷喷喷嘴中;

(4) 通过气体压力、流量和温度控制单元(4)调控铜粉颗粒的速度和温度,在可控氧分压腔室(3)中铜粉颗粒撞击基体沉积形成铜薄膜;

喷涂工艺参数为:运载气体为氮气或氦气,气体加热温度小于 $400^{\circ}\text{C}$ ,喷涂距离为 $5\sim 15\text{mm}$ ;铜薄膜厚度在 $0.5\sim 7\mu\text{m}$ 范围内可控;铜粉颗粒碰撞沉积前的速度为 $300\sim 1100\text{m/s}$ ;

铜薄膜内部氧含量低于 $0.1\text{wt.}\%$ ,铜薄膜导电率大于铜致密块材的导电率的 $80\%$ ,铜薄膜的孔隙率低于 $0.1\%$ ;

所述粉末粒度控制及送粉单元(2)由送粉装置(21)和破碎装置(22)组成,将粉末含氧量控制单元(1)处理后含氧量低的铜粉末放入送粉装置(21)的送粉罐(210)中,通过振动装置(211)的机械振动以及气流作用使铜粉颗粒均匀分散在气流中,然后通过破碎装置(22)中高频振动装置(212)的高频振动破碎大团聚颗粒,携带铜粉颗粒的气流通过滤芯(220)后,使铜粉末粒度在一定范围内可控。

2. 如权利要求1所述的一种可控气氛冷喷涂制备铜薄膜的方法,其特征在于,还包括以下步骤:

沉积铜薄膜后可控氧分压腔室(3)中的气体通过气体及粉末回收单元(5)进行收集和处理。

3. 如权利要求1所述的一种可控气氛冷喷涂制备铜薄膜的方法,其特征在于,粉末含氧量控制单元(1)通过氢气在 $150\sim 400^{\circ}\text{C}$ 下的还原作用将铜粉末的含氧量降低到小于 $0.1\text{wt.}\%$ ;工作时,氢气的分压小于 $0.2\text{atm}$ ,铜粉停留时间大于 $5\text{min}$ 。

4. 如权利要求1所述的一种可控气氛冷喷涂制备铜薄膜的方法,其特征在于,原始铜粉为亚微米纯铜粉,未团聚铜粉粒度 $d_{50}$ 小于 $2\mu\text{m}$ 。

5. 如权利要求1所述的一种可控气氛冷喷涂制备铜薄膜的方法,其特征在于,可控氧分压腔室(3)的压力小于 $20000\text{Pa}$ 。

6. 如权利要求1所述的一种可控气氛冷喷涂制备铜薄膜的方法,其特征在于,粉末含氧量控制单元(1)和粉末粒度控制及送粉单元(2)是一个集成单元。

## 一种可控气氛冷喷涂制备铜薄膜的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及铜薄膜制备技术及可控气氛冷喷涂领域,具体涉及一种可控气氛冷喷涂制备铜薄膜的方法。

### 背景技术

[0002] 铜具有良好的导电性和导热性,常用于电子或电力设备中。由于工艺需求或成本控制的需要,铜在很多地方主要以铜膜的形式存在,如在铝合金等金属表面电镀一层铜膜来增加材料的导电能力和焊接特性,或覆铜板中以铜箔作为关键材料的应用等。然而,在金属表面电镀铜膜的电镀工艺中存在耗能大、电镀废液污染等问题。而对于制备覆铜板所使用的铜箔,传统的铜箔制备方法主要有压延法和电解法。但由于压延法工艺限制,越薄越宽的就越不好生产出来,并且报废率高,由于宽幅有限,难以满足刚性覆铜板的生产。而电解法制备的电解铜箔延展性较差,不能弯曲,主要用于刚性覆铜板的制作;并且环保问题也是电解法制备铜箔的最大问题,工业电解铜箔生产用水量大(每吨电解铜箔耗纯水约为140-150m<sup>3</sup>),产生的电解铜箔污水污染严重,治理难度大,处理投资费用高,是世界各国环保部门和电解铜箔生产厂家生产中的难题之一。

### 发明内容

[0003] 本发明目的是提供一种可控气氛冷喷涂制备铜薄膜的方法,解决传统铜薄膜制备技术中存在的问题,开辟一种新的铜薄膜制备方法。

[0004] 为了实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0005] 一种可控气氛冷喷涂制备铜薄膜的方法,包括以下步骤:

[0006] (1) 将原始铜粉送入到粉末含氧量控制单元,将铜粉颗粒表面的氧化铜还原为铜,降低铜粉的含氧量;

[0007] (2) 将粉末含氧量控制单元处理后的铜粉送入到粉末粒度控制及送粉单元,粉末粒度控制及送粉单元对输入的铜粉进行分散、筛选,控制输出铜粉颗粒的粒度在设定范围内;

[0008] (3) 将步骤处理后的铜粉送入到可控氧分压腔室中的冷喷喷嘴中;

[0009] (4) 通过气体压力、流量和温度控制单元调控铜粉颗粒的速度和温度,在可控氧分压腔室中铜粉颗粒撞击基体沉积形成铜薄膜。

[0010] 进一步的,还包括以下步骤:

[0011] (5) 沉积铜薄膜后可控氧分压腔室中的气体通过气体及粉末回收单元进行收集和处理。

[0012] 进一步的,粉末含氧量控制单元通过氢气在150-400℃下的还原作用将铜粉末的含氧量降低到小于0.1wt.%;工作时,氢气的分压小于0.2atm,铜粉停留时间大于5min。

[0013] 进一步的,粉末粒度控制及送粉单元通过机械破碎使输出铜粉颗粒的粒度在0.3-10μm内可控。

- [0014] 进一步的,原始铜粉为亚微米纯铜粉,未团聚铜粉粒度 $d_{50}$ 小于 $2\mu\text{m}$ 。
- [0015] 进一步的,可控氧分压腔室的压力小于 $20000\text{Pa}$ 。
- [0016] 进一步的,喷涂工艺参数为:运载气体为氮气或氦气,气体加热温度小于 $400^\circ\text{C}$ ,喷涂距离为 $5\text{--}15\text{mm}$ ;铜薄膜厚度在 $0.5\text{--}10\mu\text{m}$ 范围内可控;铜粉颗粒碰撞沉积前的速度为 $300\text{--}1100\text{m/s}$ 。
- [0017] 进一步的,铜薄膜内部氧含量低于 $0.1\text{wt.}\%$ ,铜薄膜导电率大于铜致密块材的 $80\%$ ,铜薄膜的孔隙率低于 $0.1\%$ 。
- [0018] 进一步的,粉末含氧量控制单元和粉末粒度控制及送粉单元是一个集成单元。
- [0019] 相对于现有技术,本发明具有以下有益效果:
- [0020] 本发明为了提高铜粉末颗粒的沉积效率和铜薄膜的质量,使用带有粉末含氧量控制单元及粉末粒度控制单元的可控气氛冷喷涂系统,在喷涂前对粉末进行还原处理和防团聚处理,来实现对铜粉末颗粒的氧含量控制以及颗粒粒度控制,可以获得高致密度、高导电率的铜薄膜。
- [0021] 本发明可以通过控制喷涂工艺参数来控制薄膜厚度,铜薄膜厚度在 $0.5\text{--}10\mu\text{m}$ 范围内灵活可控,当然也可以制备厚的铜涂层。
- [0022] 二维铜薄膜形状可以通过喷枪移动速度、方向来控制,也可以通过图形挡板遮挡的方式设计实现铜薄膜图案的制备。工艺简单灵活、可控性好,量产成本低廉。
- [0023] 本发明提供了一种新的金属铜薄膜制备方法,其具有防止金属氧化、薄膜厚度均匀可控、环保无污染、成本低等优点,在铜薄膜制备方面具有广阔的应用前景。
- [0024] 可控气氛冷喷涂是一种新型的涂层(薄膜)制备工艺,通过超细颗粒的高速碰撞与累加沉积,可在室温或低温下在基体表面制备致密或多孔结构的涂层(薄膜)。起初可控气氛冷喷涂主要针对纳米陶瓷薄膜制备来研究的,然而其在金属薄膜制备方面也具有很大的发展空间及应用前景。其在金属薄膜制备方面具有防止金属氧化、薄膜厚度均匀可控、环保无污染、成本低等优点,可以消除传统方法存在的环境问题。然而,可控气氛冷喷涂制备金属薄膜的方法尚未见到国内外的公开报道。

## 附图说明

- [0025] 图1为制备铜薄膜的可控气氛冷喷涂系统示意图;
- [0026] 图2(a)为粉末含氧量控制单元结构示意图;
- [0027] 图2(b)为铜粉末含氧量控制原理示意图;
- [0028] 图3(a)为粉末粒度控制及送粉单元结构示意图;
- [0029] 图3(b)为粉末粒度控制原理示意图;
- [0030] 图4为采用可控气氛冷喷涂在硅基体上制备的铜薄膜断面SEM照片;
- [0031] 图5为采用可控气氛冷喷涂在硅基体上制备铜膜图案照片。

## 具体实施方式

- [0032] 请参阅图1所示,本发明中采用的制备铜薄膜的可控气氛冷喷涂系统,主要由5部分组成,分别是:粉末含氧量控制单元1、粉末粒度控制及送粉单元2、可控氧分压腔室3、气体压力、流量和温度控制单元4、气体及粉末回收单元5。

[0033] 图2(a)为粉末含氧量控制单元1的结构示意图;粉末含氧量控制单元1通过氢气在150-400℃下的还原作用将铜粉末的含氧量降低到小于0.1wt.%;工作时,氢气的分压小于0.2atm,铜粉停留时间大于5min。图2(b)为铜粉末含氧量控制原理示意图。

[0034] 粉末粒度控制及送粉单元2主要由送粉装置21和破碎装置22组成,图3(a)为粉末粒度控制及送粉单元结构示意图。将粉末含氧量控制单元1处理后含氧量低的铜粉末放入送粉装置21的送粉罐210中,通过振动装置211的机械振动以及气流作用使铜粉颗粒均匀分散在气流中,然后通过破碎装置22中高频振动装置212的高频振动破碎大团聚颗粒,携带铜粉颗粒的气流通过滤芯220后,使铜粉末粒度在一定范围内可控,图3(b)为粉末粒度控制原理示意图。

[0035] 粉末粒度控制及送粉单元2与粉末含氧量控制单元1、可控氧分压腔室3、气体压力、流量和温度控制单元4三个单元相连。

[0036] 下面结合具体实施例对本发明作进一步详细描述,需要指出的是,以下所述实施例旨在便于对本发明的理解,而对其不起任何限定作用。

[0037] 本发明一种可控气氛冷喷涂制备铜薄膜的方法,包括以下步骤:

[0038] (1)将原始铜粉送入到粉末含氧量控制单元1,粉末含氧量控制单元1通过氢气在150-400℃下的还原作用将铜粉末的含氧量降低到小于0.1wt.%;工作时,氢气的分压小于0.2atm,铜粉停留时间大于5min;

[0039] (2)将粉末含氧量控制单元1处理后的铜粉送入到粉末粒度控制及送粉单元2,粉末粒度控制及送粉单元2对输入的铜粉进行分散、筛选,控制输出铜粉颗粒的粒度在0.3-10 $\mu\text{m}$ 范围内;

[0040] (3)将步骤2处理后的铜粉送入到可控氧分压腔室3中的冷喷喷嘴中;

[0041] (4)通过气体压力、流量和温度控制单元4调控铜粉颗粒的速度和温度,在可控氧分压腔室3中铜粉颗粒撞击基体沉积形成铜薄膜。

[0042] 各实施例中具体参数如下:

[0043] 实施例1

[0044] 本实施例中,选用球形亚微米纯铜粉作为原料,原始铜粉颗粒的粒径范围为0.3-1.5 $\mu\text{m}$ ,选用抛光单晶硅片作为基体,采用氦气作为运载气体,喷涂时气体压力为0.1MPa,气体预热温度为200℃,喷涂距离为5mm,采用可控气氛冷喷涂在单晶硅片上制备铜薄膜,薄膜厚度约为10 $\mu\text{m}$ ,图4为铜薄膜的断面SEM照片,从所制备的铜薄膜断面形貌可以看出,铜薄膜均匀、连续,与基体结合良好,无裂纹存在。

[0045] 实施例2

[0046] 本实施例中,选用球形亚微米纯铜粉作为原料,原始铜粉颗粒的粒径范围为0.3-1.5 $\mu\text{m}$ ,选用抛光单晶硅片作为基体,采用氦气作为运载气体,喷涂时气体压力为0.1MPa,气体预热温度为100℃,喷涂距离为5mm,采用可控气氛冷喷涂在单晶硅片上制备铜薄膜,薄膜厚度约为7 $\mu\text{m}$ 。

[0047] 实施例3

[0048] 本实施例中,选用球形亚微米纯铜粉作为原料,原始铜粉颗粒的粒径范围为0.3-1.5 $\mu\text{m}$ ,选用抛光单晶硅片作为基体,采用氦气作为运载气体,喷涂时气体压力为0.1MPa,气体预热温度为200℃,喷涂距离为10mm,采用可控气氛冷喷涂在单晶硅片上制备铜薄膜图

案,图案单线宽 $0.14\pm 0.02\text{mm}$ ,厚约 $4\mu\text{m}$ ,图5为铜薄膜图案照片,从所制备的铜图案整体形貌可以看出铜图案线路均匀、连续,可以根据需求制备各种所需的二维铜薄膜图案。

[0049] 实施例4

[0050] 本实施例中,选用球形亚微米纯铜粉作为原料,原始铜粉颗粒的粒径范围为 $0.3\text{-}1.5\mu\text{m}$ ,选用厚 $400\mu\text{m}$ 的PET膜作为基体,采用氦气作为运载气体,喷涂时气体压力为 $0.1\text{MPa}$ ,气体预热温度为 $20^\circ\text{C}$ ,喷涂距离为 $10\text{mm}$ ,采用可控气氛冷喷涂在PET上制备铜薄膜。结果发现初沉积的铜颗粒嵌入到PET膜中,薄膜与基体结合牢固。

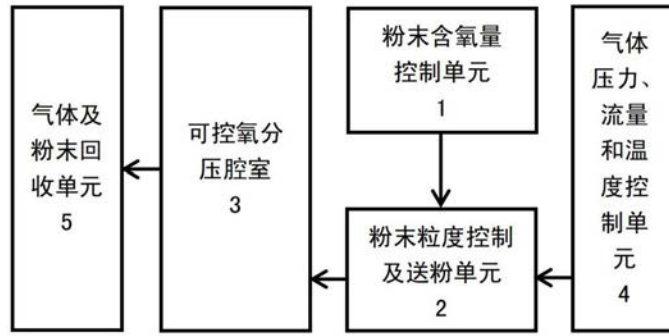


图1

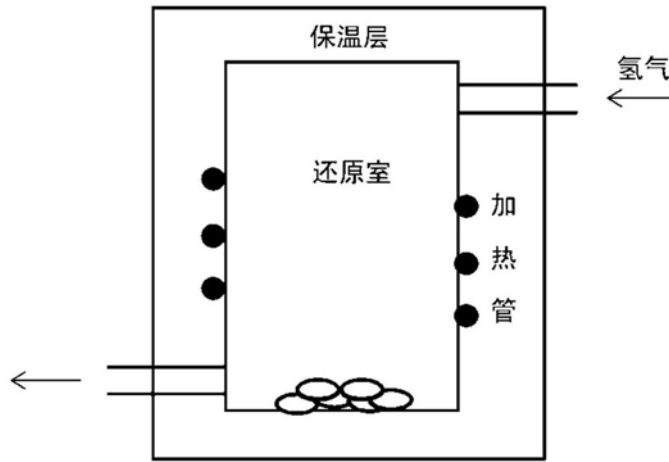


图2 (a)

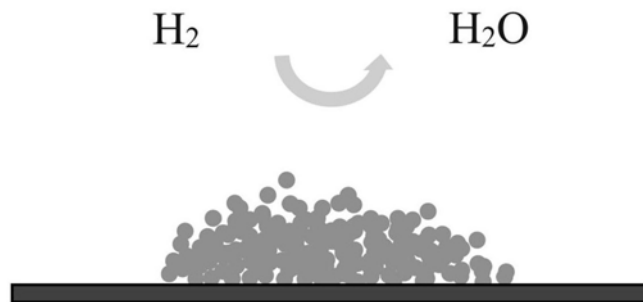


图2 (b)

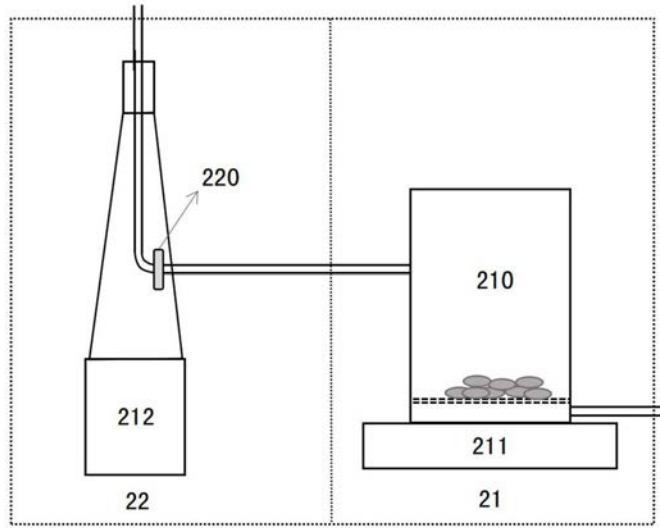


图3 (a)

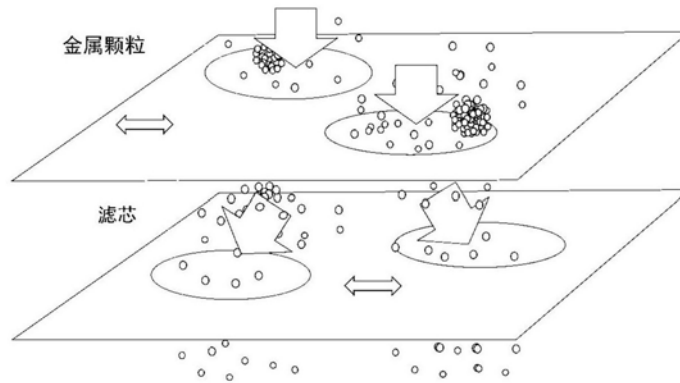


图3 (b)

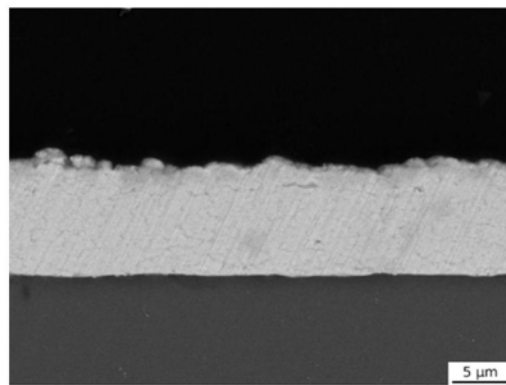


图4



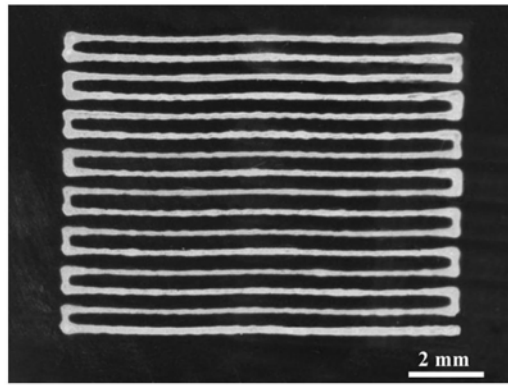


图5