

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B22F 1/02 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610089631.0

[43] 公开日 2006 年 12 月 13 日

[11] 公开号 CN 1876282A

[22] 申请日 2006.7.7

[21] 申请号 200610089631.0

[71] 申请人 清华大学

地址 100084 北京市 100084 - 82 信箱

[72] 发明人 郭文利 梁彤祥 闫迎辉 赵兴宇
郝少昌 唐春和

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称

一种铜粉表面化学镀银的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种铜粉表面化学镀银的方法，属于化学镀银技术领域。所述方法是将铜粉加入 5 ~ 10% 的稀酸中，除去铜粉表面的氧化物；将铜粉重量的 1 ~ 30% 的分散剂、10 ~ 60% 稳定剂加入去离子水中构成还原液，加入铜粉搅拌；取硝酸银加入去离子水中，加氨水，搅拌后加氢氧化钠，得到银胺溶液；在搅拌的条件下，将银胺溶液加入到还原液中，10 ~ 50 分钟完成铜粉表面的化学镀银；过滤分离洗涤，真空干燥后得到银包铜粉。本发明提供的银包铜粉制备工艺、原料组成简单，符合环保需要，易于大规模生产；而且将银胺溶液加入到还原液中，可以减少或消除容器壁上的银镀层，减少浪费，银转化率高，获得的银包铜粉电阻率小于 $2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 。

1、一种铜粉表面化学镀银的方法，其特征在于，所述方法依次按如下步骤进行：

(1) 将铜粉加入 5~10%重量百分比的稀酸中，除去铜粉表面的氧化物；

(2) 将铜粉重量的 1~30%的分散剂、10~60%稳定剂加入去离子水中构成还原液，加入铜粉搅拌；

(3) 取硝酸银加入去离子水中，加入氨水，搅拌使硝酸银水溶液透明，然后加入氢氧化钠，搅拌溶液发生沉淀，再加入氨水，溶液再次透明，得到银胺溶液；

(4) 在搅拌的条件下，将步骤 3 的银胺溶液加入步骤 2 的还原液中，10~50 分钟完成铜粉表面的化学镀银；

(5) 过滤分离，去离子水或乙醇洗涤，40~80℃真空干燥后得到银包铜粉。

2、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 1 所述的稀酸为硝酸、硫酸或甲酸。

3、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 2 所述的分散剂为醋酸钠、草酸钠、柠檬酸钠、十二烷基磺酸钠的一种或几种混合物。

4、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 2 所述的稳定剂为聚乙二醇、葡萄糖和乙醇。

5、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 3 所述的硝酸银用量为：占铜粉重量的 10~50%。

6、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 3 所述的氨水加入量为：占银胺溶液体积的 1~20%；

7、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 3 所述的氢氧化钠加入量为：占硝酸银加入量的 5~30%。

8、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 4 所述的还原液体积为：每克铜构成的还原液体积为 15~35 毫升；银胺溶液的体积与还原液体积相当。

9、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 4 所述的还原液中葡萄糖加入量为 0.02~0.10 克/毫升；乙醇浓度为 5~20%。

10、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 5 所述的银包铜粉，其重量百分比为银含量为 10%~20%，铜含量为 80%~90%。

一种铜粉表面化学镀银的方法

技术领域

本发明涉及一种铜粉表面化学镀银的方法，属于化学镀银技术领域。获得的镀银铜粉具有高的抗氧化性能、抗电迁移能力和低的电阻值。镀银铜粉作为导电填料制备的导电胶，作为导电连接材料应用在电子器件、集成电路领域。

背景技术

导电胶具有无铅污染、重量低、固化温度低等优点，作为导电连接材料是锡铅焊料的替代品。在各种导电胶中，铜导电胶价格便宜，成本低，但在制作过程中铜粉特别容易氧化，导致连接导电性不好；镍导电胶大体性能与铜相似；金导电胶性能稳定且电阻率低，但价格贵，不适宜在工业中广泛应用；银导电胶综合性能比较好，在电子制造工业中应用成本偏高，有银迁移的缺陷。表面包覆金属粒子导电胶，如在铜粉表面镀银而填充得到的导电胶，不仅可以降低导电胶的成本，还可以克服铜导电胶中铜粉严重氧化的缺陷，并克服银导电胶中银迁移的缺陷，其电阻率达到 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 的级别，可以满足电子工业中的应用。

金属、非金属的表面化学镀银技术已经很成熟，铜粉表面的化学镀银以及镀银铜粉的导电胶也有报道。吴懿平等[电子元件与材料，Vol.24, No.4, 2005, P32]在 $2 \sim 8 \mu\text{m}$ 细片状铜粉表面镀银：二乙烯三胺和多乙烯多胺与硝酸银混合，在 40°C 下搅拌2 h，配置成银胺溶液。在 40°C 下，稀硫酸处理的铜粉加入银胺溶液，搅拌30 min，得到一次镀银铜粉。再用5%的稀硫酸对一次镀银铜粉进行冲洗，然后用蒸馏水清洗，再转入到银胺溶液中进行再次化学置换镀银，反复几次，得到表面连续的镀银层。高保娇等[无机化学学报，Vol. 16, No. 4, 2000, P669]采用银氨溶液进行铜粉的表面镀银，并且多次施镀获得连续的银镀层。谭富彬等[贵金属，Vol. 21, No. 3, 2000, P8]用硝酸银与三乙烯四胺、二乙烯三胺、乙二胺、多乙烯多胺、四乙烯五胺、氨水等配制成银胺络离子溶液，进行铜合金粉的化学镀银。镀银前需要对铜粉表面进行敏化及活化。发明专利[CN1262043A]公开了一种用置换反应制备银包覆铜粉的方法，用于抗菌剂的制备，没有提到粉末的导电性能。傅振晓等[江苏陶瓷，Vol. 34, No. 2, 2001]采用氰化银与铜粉置换反应获得银包覆铜粉，并制备导电胶。发明专利[CN02139151.3]公开了一种银镀铜粉的制备方法，采用胺类化合物对硝酸银进行络合，并且需要在一定温度下进行化学镀。发明专利[CN1704502A]公开了一种镀银铜粉的方法，将螯合萃取剂与银胺溶液混合，加

入铜粉在40~90℃条件下进行化学镀铜。

上述进行铜粉表面化学镀银的工艺，存在的缺点是银氨溶液的组分复杂、氰化银有毒、施镀次数多、有些需要在高于室温的条件下进行化学镀、铜粉表面需要敏化活化等，而且在施镀过程中，镀槽内壁容易沉积银层造成银的浪费。

发明内容

针对上述问题，本发明提供一种组分和工艺简单、在室温下进行一次化学镀的铜粉表面化学镀银工艺，并且该工艺操作不会在镀槽表面沉积银层。获得的银包铜粉具有高的抗氧化性能和低的电阻率。利用该工艺得到的银包铜粉制备导电胶，在电性能满足要求的条件下，可以降低导电胶的成本。

本发明提出的一种铜粉表面化学镀银的方法，其特征在于，所述方法依次按如下步骤进行：

(1) 将铜粉加入 5~10% 重量百分比的稀酸中，除去铜粉表面的氧化物；

(2) 将铜粉重量的 1~30% 的分散剂、10~60% 稳定剂加入去离子水中构成还原液，加入铜粉搅拌；

(3) 取硝酸银加入去离子水中，加入氨水，搅拌使硝酸银水溶液透明，然后加入氢氧化钠，搅拌溶液发生沉淀，再加入氨水，溶液再次透明，得到银胺溶液；

(4) 在搅拌的条件下，将步骤 3 的银胺溶液加入步骤 2 的还原液中，10~50 分钟完成铜粉表面的化学镀银；

(5) 过滤分离，去离子水或乙醇洗涤，40~80℃ 真空干燥后得到银包铜粉。

在上述方法中，步骤 1 所述的稀酸为硝酸、硫酸或甲酸。

在上述方法中，步骤 2 所述的分散剂为醋酸钠、草酸钠、柠檬酸钠、十二烷基磺酸钠的一种或几种混合物。

在上述方法中，步骤 2 所述的稳定剂为聚乙二醇、葡萄糖和乙醇。

在上述方法中，步骤 3 所述的硝酸银用量为：占铜粉重量的 10~50%。

在上述方法中，步骤 3 所述的氨水加入量为：占银胺溶液体积的 1~20%；

在上述方法中，步骤 3 所述的氢氧化钠加入量为：占硝酸银加入量的 5~30%。

在上述方法中，步骤 4 所述的还原液体积为：每克铜构成的还原液体积为 15~35 毫升；银胺溶液的体积与还原液体积相当。

在上述方法中，步骤 4 所述的还原液中葡萄糖加入量为 0.02~0.10 克/毫升；乙醇浓度为 5~20%。

本发明获得的银包铜粉，银含量为 10%~20%，铜含量为 80%~90% 银（重量百分比）。

本发明提供的银包铜粉制备工艺、原料组成简单，符合环保需要，易于大规模生产；而且将铜粉和还原液加入银胺溶液中，可以减少或消除容器壁上的银镀层，减少浪费，银转化率高。获得的银包铜粉电阻率小于 $2 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ ；以环氧树脂为基体，添加 60~75% 重量百分比的银包铜粉，制备的各向同性热固化导电胶电阻率小于 $6 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ ，具有较高的抗氧化能力。

具体实施方式

下面结合实施例对本发明的技术方案做进一步说明：

实施例 1：

取铜粉 10 克，加入 5% 的稀硫酸，除去铜粉表面的氧化物。蒸馏水洗涤 3 次，滤除水待用。取 3 克硝酸银加入 200 毫升去离子水，加入氨水 19 毫升，搅拌，获得透明溶液。加入 1 克氢氧化钠，搅拌后加入氨水 5 毫升获得透明银胺溶液。在 200 毫升去离子水中加入 15 克葡萄糖、24 毫升乙醇、6 克聚乙二醇、2 克十二烷基磺酸钠，搅拌均匀得到还原液。然后将处理过的铜粉加入还原液中，搅拌后加入银胺溶液，搅拌 25 分钟。过滤后去离子水清洗 3 次，过滤，40℃ 真空干燥得到镀银铜粉。

实施例 2：

取铜粉 50 克，加入 5% 的稀硝酸，除去铜粉表面的氧化物。蒸馏水洗涤 3 次，滤除水待用。取 12 克硝酸银加入 1000 毫升去离子水，加入氨水 100 毫升，搅拌，获得透明溶液。加入 4 克氢氧化钠，搅拌后加入氨水 25 毫升获得透明银胺溶液。在 1000 毫升去离子水中加入 50 克葡萄糖、110 毫升乙醇、18 克聚乙二醇、7 克柠檬酸钠，搅拌均匀得到还原液。然后将处理过的铜粉加入还原液中，搅拌后加入银胺溶液，搅拌 35 分钟。过滤后去离子水清洗 3 次，过滤，60℃ 真空干燥得到镀银铜粉。

实施例 3：

取铜粉 100 克，加入 8% 的甲酸，除去铜粉表面氧化物。蒸馏水洗涤 3 次，滤除水待用。取 42 克硝酸银加入 2300 毫升去离子水，加入氨水 220 毫升，搅拌，获得透明溶液。加入 10 克氢氧化钠，搅拌后加入氨水 70 毫升获得透明银胺溶液。在 2400 毫升去离子水中加入 140 克葡萄糖、180 毫升乙醇、50 克聚乙二醇、15 克醋酸钠，搅拌均匀得到还原液。然后将处理过的铜粉加入还原液中，搅拌后加入银胺溶液，搅拌 45 分钟。过滤后乙醇清洗 3 次，过滤，50℃ 真空干燥得到镀银铜粉。

实施例 3：

取铜粉 100 克，加入 6% 的稀硝酸，除去铜粉表面氧化物。蒸馏水洗涤 3 次，滤除水待用。

取 42 克硝酸银加入 2300 毫升去离子水，加入氨水 220 毫升，搅拌，获得透明溶液。加入 10 克氢氧化钠，搅拌后加入氨水 70 毫升获得透明银胺溶液。在 2400 毫升去离子水中加入 140 克葡萄糖、180 毫升乙醇、50 克聚乙二醇、10 克醋酸钠，8 克草酸钠，搅拌均匀得到还原液。然后将处理过的铜粉加入还原液中，搅拌后加入银胺溶液，搅拌 45 分钟。过滤后乙醇清洗 3 次，过滤，60℃真空干燥得到镀银铜粉。

实施例 5:

取铜粉 200 克，加入 6% 的稀硫酸，除去铜粉表面氧化物。蒸馏水洗涤 3 次，滤除水待用。取 90 克硝酸银加入 5000 毫升去离子水，加入氨水 500 毫升，搅拌，获得透明溶液。加入 25 克氢氧化钠，搅拌后加入氨水 150 毫升获得透明银胺溶液。在 5000 毫升去离子水中加入 300 克葡萄糖、400 毫升乙醇、100 克聚乙二醇、10 克醋酸钠，10 克柠檬酸钠，15 克十二烷基磺酸钠搅拌均匀得到还原液。然后将处理过的铜粉加入还原液中，搅拌后加入银胺溶液，搅拌 45 分钟。过滤后乙醇清洗 3 次，过滤，70℃真空干燥得到镀银铜粉。