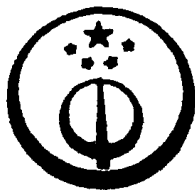


[19]中华人民共和国专利局

[11]授权公告号

CN 1022468C



[12] 发明专利说明书

[21] 专利号 ZL 92100920

[51]Int.Cl⁵

B22F 1/00

[45]授权公告日 1993年10月20日

[24]颁证日 93.9.19

[21]申请号 92100920.8

[22]申请日 92.2.19

[73]专利权人 北京市印刷技术研究所

地 址 100010 北京市东四育群胡同甲18号

[72]发明人 李江 翻熙金 由守东 黄世雄

[74]专利代理机构 北京市东城区专利代理事务所

代理人 高仰贤

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 导电铜粉的表面处理方法

[57]摘要

本发明涉及一种导电铜粉的表面处理方法,使用本发明方法处理的铜粉作导电填料配制的导电铜浆克服了现有技术制得的铜浆性能之不足。本发明的特征在于将铜粉充分分散在0.5~5%的偶联剂(硅系、钛系、铝系或锆系偶联剂中的任一种)和ZB-3(一种复盐)复合处理剂的有机溶液中,其中,偶联剂与ZB-3处理剂的重量比为5:95~95:5,1小时后过滤出铜粉并在40~60℃条件下真空干燥,即得本发明方法处理的导电铜粉。用此方法处理的导电铜粉有良好的导电性和耐环境性,是导电油墨、导电涂料和导电粘合剂等导电铜浆理想的导电填料。

权 利 要 求 书

1. 一种导电铜粉的表面处理方法,该方法包括用常规法除去铜粉表面的有机物,再用酸脱去铜粉表面的氧化膜,洗净至中性,得到纯净铜粉,或用化学法在铜粉表面包覆不活泼金属(如银)得到包覆铜粉,本发明的特征在于将上述铜粉充分分散在偶联剂(硅系、钛系、铝系或锆系偶联剂中的任一种)和ZB-3复合处理剂的有机稀溶液中,1小时后过滤出铜粉并干燥,即得本发明方法处理的导电铜粉;

所说的偶联剂是下述物质中的任一种: γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -(环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷、 γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氯丙基三乙氧基硅烷硅系偶联剂;异丙基三异硬脂酰钛酸酯、异丙基三(二辛基焦磷酸)钛酸酯、双(二辛基焦磷酸)含氧乙酰钛酸酯、双(二辛基磷酸)乙撑钛酸酯、双(二辛基焦磷酸)乙撑钛酸酯、四辛基二[二(十三烷基)亚磷酸]钛酸酯、三乙醇胺钛酸酯、烷醇胺钛酸酯钛系偶联剂;乙酰烷氧二异丙基铝酸酯、异丙基二异硬脂酰铝酸酯、异丙基二辛基磷酸铝酸酯铝系偶联剂;丙基三异硬脂酰锆酸酯、丁基三异硬脂酰锆酸酯、丁基三油酰锆酸酯、丙基三亚油酰锆酸酯、二(对异丙苯基)酚基含氧乙酰锆酸酯、二(对异丙苯基)酚基二丁基锆酸酯、三(对异丙苯基)酚基丙基锆酸酯锆系偶联剂;

所说的ZB-3是一种复盐,其分子结构具有如下特征:(1)含有16~22个碳原子的一元不饱和羧酸;(2)含有元素硼的有机胺盐;(3)该处理剂易溶于有机溶剂,不溶于水;

在复合处理剂中,偶联剂与ZB-3的重量比为5:95~95:5,最好是30:70~70:30;

偶联剂和ZB-3的总用量应控制在铜粉重量的0.1~10%范围以内,最好为

0.5~5%；

所说的干燥是40~60℃条件下真空干燥。

2. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于所说的有机溶剂包括丙酮、乙醇、醋酸丁酯、甲苯、二甲苯、乙醚、异丙醚。

3. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于所说的铜粉的平均粒径在70 μm以内，优选20 μm以内。

说 明 书

导电铜粉的表面处理方法

本发明涉及一种导电铜粉的表面处理方法。

众所周知，铜粉作为导电填料用于导电铜浆，是人们很久以来就考虑过的事情。铜粉，尤其是精细铜粉，在空气中极易氧化，如何防止铜粉被氧化是开发导电铜浆的技术难题。为提高铜粉的抗氧化性能，使铜粉能作为导电填料用于导电铜浆，有许多人做过种种探索，提出过不少方案，概括起来大致有以下几类方法：

其一是用抗氧化剂对铜粉进行抗氧化处理或用较不活泼金属（如锡、镍、银等）包覆铜粉表面；

其二是在配制导电浆时，将还原剂或偶联剂作为必要组份，添加到导电浆中，使其具有一定的抗氧化性；

其三是先在铜粉表面包覆较不活泼的金属，然后用偶联剂处理。

作抗氧化剂使用的物质为有机胺、有机磷、有机硅、有机铝和有机钛等化合物。作添加剂使用的有磷酸、亚磷酸及其酯类、酚及其衍生物类、醛、肼和偶联剂等。

用前两类方法获得的导电浆初期导电性虽好，但贮存稳定性和耐环境性差；后一类方法比前两类方法效果好些，但其性能仍不十分理想。总之，用这些方法得到的导电涂料有的可能出现铜绿，有的填料凝聚沉降，有的导电性变化率较大，有的耐热性和耐湿性不够好。

本领域技术人员知道，导电铜浆要求有优良的导电性，其体积电阻一般为 $10^{-3} \sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ，要保证这种导电性，要求铜粉有较好的抗氧化能力。若要得到纯净的铜粉，通常对原料铜粉要进行洁净处理，先除去其表面油脂及有机物，方法可用溶剂法、乳液法或化学皂化法等，然后再去除

铜粉表面的氧化物以得到纯净铜粉，方法包括无机酸(如盐酸、硫酸)，或有机酸(如乙酸、丙酸等一元酸；琥珀酸、丙三酸等多元酸；乳酸、酒石酸、苹果酸、柠檬酸、葡萄糖等羧基酸)处理方法。

若需在铜粉表面包覆不活泼金属，可用化学置换法、化学还原法和化学气相沉淀(CVD)法。铜粉表面包覆的金属种类和百分含量对其导电性、贮存稳定性和耐环境性等也有一定影响。

另外，导电铜粉在树脂粘接料中能否均匀分散，也将明显影响导电浆的导电性能。再者，导电浆的贮存稳定性和耐环境性的好坏，是关系到该导电浆能否应用的重要指标，一般要求其导电性变化率小于10%，若超过这一数值，应用时会带来许多麻烦。

本发明的目的是要提供一种导电铜粉的表面处理方法，用本发明方法处理过的导电铜粉可有效地克服上述现有技术之不足。

本发明导电铜粉的表面处理方法包括用常规法除去铜粉表面的有机物，再用酸脱去铜粉表面的氧化膜，洗净至中性，得到纯净铜粉，或用化学法在铜粉表面包覆不活泼金属(如银)得到包覆铜粉，本发明的特征在于将上述铜粉充分分散在偶联剂(硅系、钛系、铝系或锆系偶联剂中的任一种)和ZB-3复合处理剂的有机稀溶液中，1小时后过滤出铜粉并干燥，即得本发明方法处理的导电铜粉。

本发明采用的偶联剂是下述物质中的任何一种： γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -(环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷、 γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氯丙基三乙氧基硅烷硅系偶联剂；异丙基三异硬脂酰钛酸酯、异丙基三(二辛基焦磷酸)钛酸酯、双(二辛基焦磷酸)含氧乙酰钛酸酯、双(二辛基磷酸)乙撑钛酸酯、双(二辛基焦磷酸)乙撑钛酸酯、四辛基二[二(十三烷基)亚磷酸]钛酸酯、三乙醇胺钛酸酯、烷

醇胺钛酸酯钛系偶联剂；乙酰烷氧二异丙基铝酸酯、异丙基二异硬脂酰铝酸酯、异丙基二辛基磷酰铝酸酯铝系偶联剂；丙基三异硬脂酰锆酸酯、丁基三异硬脂酰锆酸酯、丙基三亚油酰锆酸酯、二(对异丙苯基)酚基含氧乙酰锆酸酯、二(对异丙苯基)酚基二丁基锆酸酯、三(对异丙苯基)酚基丙基锆酸酯锆系偶联剂。

本发明方法中所用的ZB-3处理剂是一种复盐，其分子结构具有如下特征：(1)含有16~22个碳原子的一元不饱和羧酸；(2)含有元素硼的有机胺盐；(3)该处理剂易溶于有机溶剂，不溶于水。在该处理剂同一分子中，由于同时含有多个不同功能的基团，长链型不饱和羧酸结构有还原性，有机胺的基团有抗氧化作用，而含元素硼基团的存在明显提高了保护膜的热稳定性。故ZB-3在复合处理剂中起着重要作用。此处理剂由北京印刷技术研究所研制销售。

在复合处理剂中，偶联剂与ZB-3处理剂的重量比为5：95~95：5，最好是30：70~70：30。若偶联剂含量低于5%，所得铜粉的耐湿性和在树脂粘接料中的分散性不良；若ZB-3的含量低于5%，则所得铜粉的耐热性不良。

偶联剂和ZB-3的总用量应控制在铜粉重量的0.1~10%范围以内，最好为0.5~5%。若总用量低于0.1%，则对铜粉表面包覆不完全，起不到应有作用；超过10%会影响其它性能。

干燥条件是指在40~60℃条件下真空干燥。温度过高会影响铜粉的性能，温度过低则干燥太慢，影响效率。

本发明中所说的有机溶剂包括：丙酮、乙醇、醋酸丁酯、甲苯、二甲苯、乙醚、异丙醚。

本发明对使用的原料——金属铜粉的制备方法没有特别限制，机械粉碎法、电解法、喷雾法、还原法等均可使用。铜粉的形状可以是片状、球

状、树枝状或是它们的混合物。铜粉的平均粒径一般在70 μm 以内，最好在20 μm 以内。

应用本发明得到的导电铜粉，有下列特性：(1)有优良的抗氧化性能；(2)在树脂粘接料中有良好的分散性；(3)作为导电填料用于导电油墨、导电涂料和导电粘合剂等导电浆中，得到的导电铜浆具有优良的导电性(体积电阻为 $10^{-4}\Omega \cdot \text{cm}$)、贮存稳定性、耐热性和耐湿性。

用本发明方法处理的铜粉来配制导电浆时，还可以加入适量的助分散剂、防沉降剂、阻燃剂和防腐剂等添加剂。

下面的实施例是对本发明的进一步说明，并不限制本发明的精神和应用范围。

实施例 1

将平均粒径为10 μm 的铜粉，用通常方法除去表面有机物，再用酸脱去铜粉表面氧化物，洗涤至中性，得到纯净的铜粉。取铜粉重量2%的异丙基三异硬脂酰钛酸酯和ZB-3的复合处理剂(两者重量比为1:1)，用丙酮配成3%(重量百分浓度)的稀溶液，将纯净铜粉分散于上述溶液中，1小时后过滤出铜粉，并在50 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥1.5小时，即得到处理好的铜粉。

将处理好的铜粉85g，充分分散在下述体系中得到导电涂料：

丙烯酸树脂(固含量50%重量份)	50g
醋酸丁酯	25g
丁基溶纤剂	25g

将所得导电涂料喷涂于10 \times 10 cm 的ABS板上，自然干燥后的涂膜厚度为30 μm ，表面电阻是0.2 Ω / \square 。将喷涂板分别于70 $^{\circ}\text{C}$ 和70 $^{\circ}\text{C}$ 、95%RH下进行100小时的耐热、耐湿性试验，其结果见表1。

实施例 2

把实施例 1 中的纯净铜粉用含银 2% 的镀银铜粉代替, 并进行同样的处理和试验, 所得结果也见表 1。

项目	表面电阻 (Ω / \square)	
	实施例 1	实施例 2
初期导电性	0.2	0.1
耐热性 (70°C)	0.2	0.1
耐湿性 ($70^{\circ} \text{C}, 95\% \text{RH}$)	0.3	0.1