

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C22C 5/08

C22C 9/00 B22F 1/02

C23C 18/42



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02145569.4

[43] 公开日 2003 年 6 月 25 日

[11] 公开号 CN 1425783A

[22] 申请日 2002.12.31 [21] 申请号 02145569.4

[71] 申请人 西安理工大学

地址 710048 陕西省西安市金花南路 5 号

[72] 发明人 赵 康 李树栋

[74] 专利代理机构 西安通大专利代理有限责任公
司

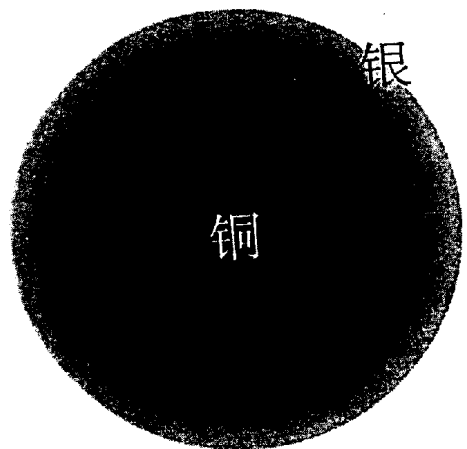
代理人 汪人和

权利要求书 2 页 说明书 4 页 附图 1 页

[54] 发明名称 耐高温抗氧化贱金属铜银合金组合物及其生产方法

[57] 摘要

本发明涉及耐高温抗氧化贱金属组合物及其生产方法，组合物包括 30—54 份铜粉和 70—46 份银，采用银合金在铜颗粒表面形成很薄的抗氧化层。生产方法包括配制敏化液、银氨溶液和工艺，工艺为浸渍、搅拌、酸洗、敏化、清洗、镀铜、真空热处理、成品，采用本发明制得的电极导电率达到贵金属电极的导电性能，其成本是贵金属的十分之一左右。它的应用能大幅度降低 MPT 和 MLCC 等电子元件及其它电子产品的成本，对电子元器件及产品的发展将有较大的推动作用。本发明具有工艺简单，生产成本低，能在大气条件下与瓷体共烧的特点，有较好的经济和社会效益。



ISSN 1008-4274

1、一种耐高温抗氧化贱金属铜银合金组合物，其特征是银包覆铜且含有重量比的铜粉 30-54 份，银 70-46 份，所说的铜粉粒径为 0.5-6 μ m。

2、根据权利要求 1 所述的耐高温抗氧化贱金属铜银合金组合物，其特征是含有重量比的铜粉 36-52 份，银 64-48 份，所说的铜粉粒径为 2-3 μ m。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的耐高温抗氧化贱金属铜银合金组合物，其特征是含有重量比的铜粉 48-54 份，银 52-46 份，所说的铜粉粒径为 4-6 μ m。

4、一种制备权利要求 1 所述的耐高温抗氧化贱金属铜银合金组合物的生产方法，包括配制敏化液、银氨溶液和工艺，下述各组份均按重量比或体积比计，其特征是所说的敏化液含有氯化亚锡 10-25 份，氯化氢 20-50 份，去离子水 900-1100 份；所说的银氨溶液含有硝酸银 20-80 份，氨水 167-110 份，去离子水 900-1000 份；

所说的工艺分两步：

实现耐高温抗氧化贱金属铜银合金组合物的生产方法，其工艺可分为两步：

第一步，铜粉颗粒表面化学镀银：首先将铜粉浸渍于 5~20g/L 的明胶溶液里，搅拌 10 分钟制成悬浮液；在向悬浮液中加入 20~60ml/L 稀硫酸，在 40~50 $^{\circ}$ C 下酸洗 10 分钟去除氧化物；将水洗过的铜粉倒入敏化液中，在室温下，敏化 10 分钟，取出清洗 2-3 次；将敏化处理后的铜粉加入到 5~20g/L 的明胶溶液中，搅拌制成悬浮液，以 0.5~2ml/min 的滴速滴加配制好的银氨溶液，清洗 2-3 次测得无铜离子为止，重复以上镀银过程 3 次即可制得镀银铜粉。

第二步，真空热处理：将铜银合金加热，其加热温度为 200~600 $^{\circ}$ C，真空度为：10Pa，加热 2~3 小时，即得铜银合金。

5、根据权利要求 4 所述的耐高温抗氧化贱金属铜银合金组合物的生产方

法，包括配制敏化液、银氨溶液和工艺，下述各组份均按重量比或体积比计，其特征在于所说的敏化液含有氯化亚锡 15-20 份，氯化氢 25-40 份，去离子水 900-1000 份；所说的银氨溶液含有硝酸银 62-48 份，氨水 153-114 份，去离子水 900-1000 份；

6、根据权利要求 4 所述的耐高温抗氧化贱金属铜银合金组合物的生产方法，包括配制敏化液、银氨溶液和工艺，下述各组份均按重量比或体积比计，其特征在于所说的敏化液含有氯化亚锡 17-23 份，氯化氢 30-40 份，去离子水 900-1000 份；所说的银氨溶液含有硝酸银 52-46 份，氨水 125-110 份，去离子水 900-1000 份，工艺同权利要求 4。

7、根据权利要求 4 所述的耐高温抗氧化贱金属铜银合金组合物的生产方法，其特征在于所说的真空热处理时，将铜银合金进行加热，其加热温度为 350~500° C。

8、根据权利要求 4 所述的耐高温抗氧化贱金属铜银合金组合物的生产方法，其特征在于所说的真空热处理时，将铜银合金进行加热，其加热温度为 400-550° C。

耐高温抗氧化贱金属铜银合金组合物及其生产方法

一、技术领域

本发明涉及耐高温抗氧化贱金属铜银合金组合物及其生产方法，特别适用于在铜粉颗粒外表面化学镀银的生产方法。

二、背景技术

(1) 美国专利 US-4122232^[1]，采用贱金属和硼粉粒等制成大气条件下烧结的贱金属导电浆料。但是，主要存在的问题是薄膜电阻较大，因此使用范围受到了限制，不能在 MLCC 和 MPT 产品中使用。

(2) 国内高保娇和刘志成等^[2-5]研究银包铜技术，他们的目的是制备在超细粉末的抗氧化问题，主要是一般实验性研究，没有涉及应用方面的实验研究。

综上所述，相关文献未见利用铜颗粒材料进行表面包覆银并通过真空热处理，形成高温抗氧化致密的合金层，使其能在大气条件下与瓷体共烧，成为代替贵金属的电极浆料的报导。

三、发明内容

本发明的发明目的是提供一种采用银合金在铜颗粒表面形成很薄的一层致密且抗氧化的合金层的耐高温抗氧化贱金属铜银合金组合物。

本发明的另一发明目的是提供一种制备贱金属铜银合金组合物的生产方法。

实现发明目的的技术方案是这样解决的：本发明的贡献在于贱金属铜银合金组合物含有重量比的铜粉 30-54 份，银 70-46 份，所说的铜粉粒径为 0.5-6 μm 。

耐高温抗氧化贱金属铜银合金组合物的生产方法，包括配制敏化液、银氨溶液和工艺，下述各组份均按重量比或体积比计，本发明的贡献在于所说的敏

化液含有氯化亚锡 10-25 份，氯化氢 20-50 份，去离子水 900-1100 份；所说的银氨溶液含有硝酸银 20-80 份，氨水 167-110 份，去离子水 900-1000 份；

所说的工艺分两步：

第一步，铜粉颗粒表面化学镀银：首先将铜粉浸渍于 5~20g/L 的明胶溶液里，搅拌 9-12 分钟制成悬浮液；在向悬浮液中加入 20~60ml/L 稀硫酸，在 40~50°C 下酸洗 9-12 分钟去除氧化物；将水洗过的铜粉倒入敏化液中，在室温下，敏化 9-11 分钟，取出清洗数次；将敏化处理后的铜粉加入到 5~20g/L 的明胶溶液中，搅拌制成悬浮液，以 0.5~2ml/min 的滴速滴加配制好的银氨溶液，清洗至少 2 次以上，测得无铜离子为止。重复以上镀银过程 3 次即可制得铜银合金。

第二步，真空热处理：先将铜银合金进行加热，加热温度为 200~600°C，真空度为：10Pa，加热 2~3 小时，即得铜银固体合金。

本发明与现有技术相比，是采用化学法使铜细粉表面直接被液体中 Ag 离子亲合形成保护膜，并经过热处理形成致密的合金层。电极导电率达到贵金属电极的导电性能，其成本是贵金属的十分之一左右。它的应用能大幅度降低 MPT 和 MLCC 等电子元件及其它电子产品的成本，对电子元器件及产品的发展将有较大的推动作用。

四、附图说明

图 1 为本发明包覆结构模型示意图；

图 2 为本发明煅烧后形成合金保护层的模型示意图。

五、具体实施方式

附图为本发明组合物的具体实施例。

下面结合附图和工艺流程对本发明的内容作进一步说明：

参照图 1、图 2 所示，组合物含有重量比的铜粉 30-54 份或 36-52 份或 48-54 份，银 70-46 份或 64-48 份或 52-46 份，所说的镍铜粉粒径为 0.5-6 μ m。

耐高温抗氧化贱金属铜银合金组合物的生产方法，包括配制敏化液、银氨溶液、（还原剂）和工艺，下述各组份均按重量比或体积比计，所说的敏化液含有氯化亚锡 10-25 份，氯化氢 20-50 份，去离子水 900-1100 份，敏化处理是表面吸附一层有还原性的二价锡离子；所说的银氨溶液含有硝酸银 70-46 份，氨水 167-110 份，去离子水 900-1000 份，硝酸银(AgNO_3)+1000 份去离子水+167-110 份的氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)将硝酸银溶解在去离子水中，缓慢加入氨水并搅拌，直到沉淀刚好消失。

所说的工艺流程分两步：

第一步，铜粉颗粒表面化学镀银：首先将铜粉浸渍于 5~20g/L 的明胶溶液里，搅拌 9-12 分钟制成悬浮液；在向悬浮液中加入 20~60ml/L 稀硫酸，在 40~50° C 下酸洗 9-12 分钟去除氧化物；将水洗过的铜粉倒入敏化液中，在室温下，敏化 9-11 分钟，取出清洗数次；将敏化处理后的铜粉加入到 5~20g/L 的明胶溶液中，搅拌制成悬浮液，以 0.5~2ml/min 的滴速滴加配制好的银氨溶液，清洗至少 2 次以上测得无铜离子为止。重复以上镀银过程 3 次即可制得铜银合金。

第二步，真空热处理：先将铜银合金粉加热，其加热温度为 200~600° C，真空度为：10Pa，加热 2~3 小时。即得铜银固体合金。

实施例 1

首先将 20 份粒径为 4 μm 铜粉，浸渍于 10g/L 的明胶溶液 200 份中，搅拌 10 分钟制成悬浮液；再向悬浮液中加入 25ml/L 稀硫酸 100 份，在 45° C 下酸洗 10 分钟去除氧化物，水洗；将水洗过的铜粉倒入 10g/L 的氯化亚锡溶液 50 份，在室温下，敏化 10 分钟，清洗 3 次；将铜粉加入 10g/L 的明胶溶液 200 份，搅拌制成悬浮液，以 0.5ml/min 的滴速滴加 45g/L 的银氨溶液 160 份；过滤清洗粉体，重复以上镀银过程 3 次即得镀银合金粉。将镀银合金粉加热，其加热温度为 350° C，真空度为：10 Pa，加热 2.5 小时，即得到铜银固体合金。

实施例 2

先将 20 份粒径为 2 μ m 铜粉，浸渍于 10g / L 的明胶溶液 250ml 中，搅拌 10 分钟制成悬浮液；再向悬浮液中加入 25ml/L 稀硫酸 100 份，在 45° C 下酸洗 10 分钟去除氧化物，水洗；将水洗过的镍粉倒入 10 g / L 的氯化亚锡溶液 50 份，在室温下，敏化 10 分钟，清洗 2-3 次；将铜粉加入 10g / L 的明胶溶液 200 份，搅拌制成悬液，以 0.5ml/min 的滴速滴加 45g / L 的银氨溶液 280 份；过滤清洗粉体，重复以上镀银过程 3 次即得镀银铜合金粉。将镀银铜合金粉加热，其加热温度为 450° C，真空度为：10 Pa，加热 2.5 小时，即得到铜银固体合金。

实施例 3

用 25 份粒径为 4 μ m 铜粉，浸渍于 10g / L 的明胶溶液 250 份中，搅拌 10 分钟制成悬浮液；再向悬浮液中加入 25ml/L 稀硫酸 100 份，在 45° C 下酸洗 10 分钟去除氧化物，水洗；将水洗过的铜粉倒入 10 份 / L 的氯化亚锡溶液 50 份，在室温下，敏化 10 分钟，清洗 3 次；将铜粉加入 10g / L 的明胶溶液 250 份，搅拌制成悬浮液，以 0.5ml/min 的滴速滴加 45g / L 的银氨溶液 200 份；过滤清洗粉体，以上重复过程 3 次即得镀银铜合金粉。将镀银铜合金粉加热，其加热温度为 500° C，真空度为：10 Pa，加热 2.5 小时，即得到铜银固体合金。

实施例 4

用 25 份粒径为 2 μ m 铜粉，浸渍于 10g / L 的明胶溶液 250 份中，搅拌 10 分钟制成悬浮液；再向悬浮液中加入 25ml/L 稀硫酸 100 份，在 45° C 下酸洗 10 分钟去除氧化物，水洗；将水洗过的铜粉倒入 10 g / L 的氯化亚锡溶液 50 份，在室温下，敏化 10 分钟，清洗 3 次；将水洗过的铜粉加入 10g / L 的明胶溶液 250 份中，搅拌制成悬浮液，以 0.5ml/min 的滴速滴加 45g / L 的银氨溶液 350 份中；过滤清洗粉体，重复以上过程 3 次即得镀银铜合金粉。将镀银铜合金粉加热，其加热温度为 550° C，真空度为：10 Pa，加热 2.5 小时，即得到铜银固体合金。

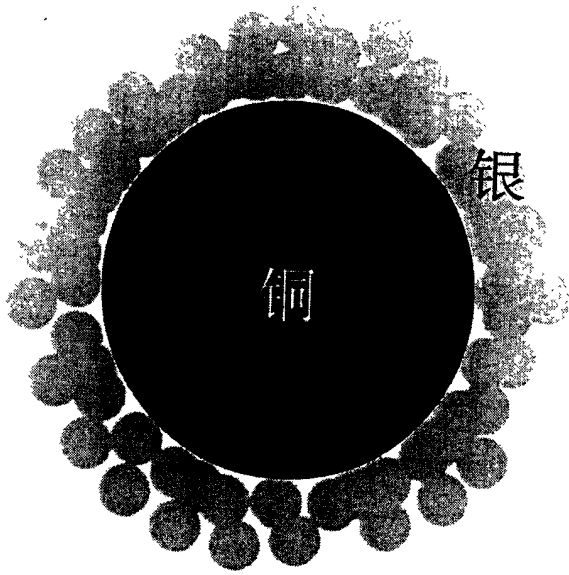


图 1

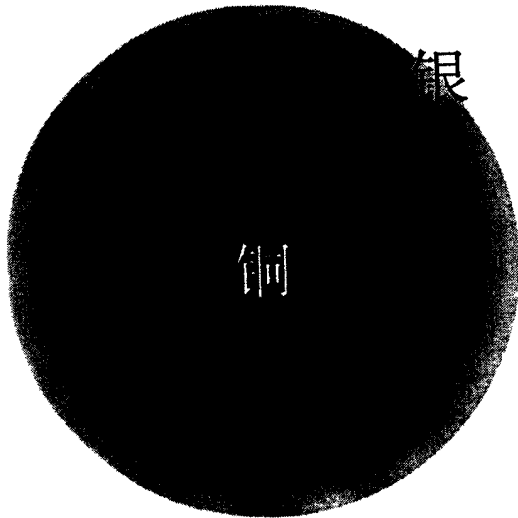


图 2