



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92100920.8

[51] Int.Cl⁵
B22F 1/00

43) 公开日 1992年7月29日

[22] 申请日 92.2.19
 [71] 申请人 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

C09D 5/38

说明书页数: 5 附图页数:

[54] 发明名称 导电铜粉的表面处理方法

[57] 摘要

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, 再用酸脱去铜的氧化膜, 洗净至中性, 然后将纯净的铜粉或包覆不活泼金属的铜粉, 用偶联剂和 ZB-3 复合处理剂的有机溶剂稀溶液浸渍处理充分分散, 过滤出铜粉并干燥, 即得到本发明方法处理的导电铜粉。

△
80
▽

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, 再用酸脱去铜的氧化膜, 洗净至中性, 然后将纯净的铜粉或包覆不活泼金属的铜粉, 用偶联剂和 ZB-3 复合处理剂的有机溶剂稀溶液浸渍处理充分分散, 过滤出铜粉并干燥, 即得到本发明方法处理的导电铜粉。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所说的偶联剂是 r-氨基丙基三乙氧基硅烷、r-(环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷、r-(甲基丙稀酰氧)丙基三甲氧基硅烷、r-巯基丙基三甲氧基硅烷、r-氯丙基三乙氧基硅烷等硅系偶联剂; 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)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(对异丙基苯基)含氧乙酰锆酸酯、二(对异丙基苯基)二个基锆酸酯三(对异丙基苯基)丙基锆酸酯锆系偶联剂。

3. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所说的 ZB-3 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。

4. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于偶联剂与 ZB-3 的重量比为 5:95~95:5, 优选 30:70~70:30。

5. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于偶联剂和 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%。

6. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于将纯净铜粉或包覆较不活泼金属的铜粉充分分散于偶联剂和 ZB-3 的有机溶剂稀溶液中浸渍处理, 1 小时后过滤出铜粉, 并在 40~60°C 下真空干燥。

7. 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、乙醚、异丙醚。

8. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于所说铜粉的平均粒径在70 μM 以内，优选在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，用这种方法处理过的铜粉制作导电浆，具有优良的导电性和耐环境性，采用本发明方法处理的铜粉是导电油墨、导电涂料和导电粘合剂较理想的导电填料。

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，其体积电阻一般多 $10^{-3} \sim 10^{-4} \Omega \text{CM}$ ，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（除去油酯及其它有机物等），再用酸去除其表面的氧化物。

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对洗净铜粉或包覆不活泼金属的铜粉用ZB-3处理剂（北京市印刷技术研究所制）和偶联剂（硅系、铝系、钛系、锆系等中的一种或数种）处理。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。具体处理方法是將一定配比量的偶联剂和ZB-3复合处理剂（重量配比范围如上述），用丙酮等有机溶剂配成稀溶液，将铜粉分散于上述溶液中，1小时后过滤出铜粉，并在40~60℃下真空干燥，即得到处理好的铜粉。

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。

应用本发明得到的导电铜粉，有下列特性：（一）、有优良的抗氧化性能；（二）、在树脂粘接料中有良好的分散性；（三）、制得的导电铜浆导电性、贮存稳定性和耐环境性好。

本发明方法对使用的原料—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70μM以内，最好在20μM以内。

在用本发明方法处理铜粉之前，首先必须除去铜粉表面的有机物，其方法可用溶剂法、乳液法或化学皂化法等。然后再去除铜粉表面的氧化物，其方法包括无机酸（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、葡萄糖酸等羟基酸

) 处理方法。

若需在铜粉表面包覆不活泼金属时可用化学置换法、化学还原法和化学气相沉积 (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。

本发明采用的偶联剂有: r-氨基丙基三乙氧基硅烷、r-(环氧丙氧)丙基三甲基硅烷、r-(甲基丙稀酰氧)丙基三甲基硅烷、r-巯基丙基三甲氧基硅烷、r-氯丙基三乙氧基硅烷等硅系偶联剂; 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)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、烷醇胺钛酸酯等钛系偶联剂; 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等铝系偶联剂; 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(对异丙基苯基)含氧乙酰锆酸酯、二(对异丙基苯基)二丁基锆酸酯、三(对异丙基苯基)丙基锆酸酯等锆系偶联剂。

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。处理剂由北京印刷技术研究所研制销售。

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%。低于 0.1% 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。

本发明的导电铜粉表面处理法是将平均粒径为 $70\mu\text{M}$ 以下的铜粉、用常规方法除去表面有机物, 再用酸脱去铜粉表面的氧化物, 洗涤至中性, 得到纯净的铜粉或直接用镀不活泼金属的铜粉, 取铜粉重量 0.1~10% 的

偶联剂和ZB-3的复合处理剂（两者重量比为5：95~95：5）用丙酮等有机溶剂配成稀溶液，将纯净铜粉分散于上述溶液中，在1小时后过滤出铜粉，并在40~60°C下真空干燥，即得到处理好的铜粉。

采用本发明方法处理的铜粉作导电填料制得的导电浆，导电性优良，体积电阻为 $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ，并且具有良好的贮存稳定性、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、阻燃剂和防霉剂等添加剂。

下面的实施例是对本发明方法的进一步说明，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 $10 \mu \text{M}$ 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°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

用所得导电涂料喷涂于 $10 \times 10 \text{CM}$ 的ABS板上，自然干燥后得涂膜厚度 $30 \mu \text{M}$ 。表面电阻是 0.2Ω 。将喷涂板分别于70°C和70°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。

表1.

实施例

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