

电子浆料中微米级铜粉的抗氧化研究

彭舒,唐振方,吉锐

(暨南大学物理系,广东 广州 510632)

[摘要] 为了防止电子浆料的氧化问题,采用表面涂覆一种特殊有机膜的方法对电子浆料中微米级铜粉及镀银铜粉进行抗氧化处理,通过 SEM、XRD、TG 及加速老化试验等手段对其进行了表征和分析。结果表明:经过表面镀银及涂覆有机膜双重处理后的微米级导电铜粉抗氧化性能有明显的提高。

[关键词] 电子浆料;镀银铜粉;有机膜;抗氧化性

[中图分类号] TG178

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)03-0006-03

Study on the Anti-oxidation Capability of Micro Copper Powder in Organic Medium

PENG Shu, TANG Zhen-fang, JI Rui

(Department of Physics, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

[Abstract] A special organic film was coated on the surface of the micro copper powder and the silver-plated copper powder in isotropic conductive adhesive to anti-oxidize them and the anti-oxidize capacities of products were tested through scanning electronic microscope analysis, X-ray diffraction analysis, thermal gravimetric analysis, accelerated aging test and electric conductivity test. The results show that the micro conductive copper powder treated silver plating and covered with organic film has optimal anti-oxidation capacity.

[Key words] Isotropic conductive adhesive; Silver plated copper powder; Organic film; Oxidation resistance

0 引言

电子浆料对作为导电填充材料的金属粉体要求是微米材料,而微米级的片状铜粉具有很大的比表面积,表面能大,表面活性高^[1],在空气中极易氧化,生成氧化亚铜。如果将其作为导电填充材料运用到电子浆料中,因微米级铜粉氧化的问题^[2],小则引起电子浆料电阻率急速升高,出现断路现象,影响使用;大则出现局部电阻太大,产生大量热量,引起事故。对微米级的片状铜粉的抗氧化问题的研究是国内外科工作者所密切关注的,也是研发微米级铜粉应用的关键所在。为了防止超细铜粉在电子浆料的制备过程中的氧化,目前所用的技术主要有3种:一是用缓蚀剂进行表面包覆处理,包括有机酸^[3]、有机钛等;二是在铜粉表面镀不活泼的金属,如金、银等;三是用还原剂处理^[4]。微米级铜粉表面镀银,难达到完全的包裹,易形成Cu-Ag点缀结构^[5-6],其在大气环境下因原电池效应加快铜的消耗,引发事故,故本研究经反复选材,发现采用一种防湿热、防盐雾、防工业大气(SO₂、H₂S、NO₂和CO₂)、防银迁移的合成有机材料,金属粉体经该有机材料涂覆后,抗氧化性能提高,而其电阻率相差甚微。基本原理是借助于其分子一端基所具有的静电场力或配位场力与电接触材料银、铜等金属原子产生结合力,此结合力比分子力大得多,且因端基拥有密集的电子云所产生的“离域”作用,由分子隧道效应为薄膜的导电提供了有利条件而不降低浆料的导电性能。

[收稿日期] 2008-03-07

[作者简介] 彭舒(1982-),女,湖北武汉人,在读硕士,研究方向为功能材料。

1 试验部分

1.1 主要试剂

微米级片状铜粉:30~50μm;微米级片状镀银铜粉:银量为10%,大小10~20μm;有机物。

1.2 试样制备

1.2.1 超细铜粉表面有机膜的涂覆

将铜粉按照图1a的流程涂覆有机膜。有机保护材料分子只与纯金属表面结合,在上面形成保护膜层,而超细铜粉表面包裹着硬脂酸和存在部分氧化亚铜,故在涂覆有机膜前,需除去硬脂酸和氧化亚铜。

1.2.2 超细镀银铜粉表面有机膜的涂覆

将镀银铜粉,按照图1b的流程涂覆有机膜。因在镀银前已经除去了氧化亚铜,故只需运用相似相溶原理用无水乙醇去除包裹在表面的硬脂酸。各样品编号见表1。

表1 样品的编制序号

Table 1 Number of samples

序号	第1组		第2组	
	1#	2#	3#	4#
样品	铜粉	涂覆有机膜的铜粉	镀银铜粉	涂覆有机膜的镀银铜粉

1.3 试样性能测试

用SEM观察经涂覆有机物的金属粉体的表征;经一定温度以XRD检测。

将微米级金属粉体放入清洗干净的培养皿中进行加速老化试验,在加速老化条件下,将盛装微米级金属粉体的培养皿放入

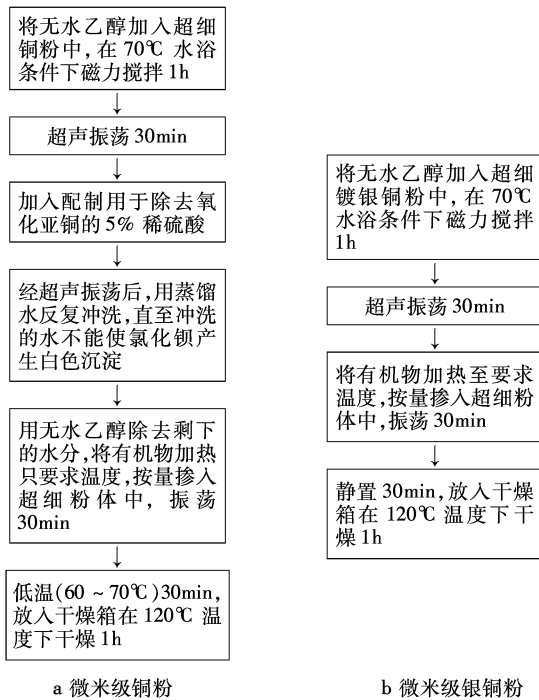


图 1 微米级铜粉及镀银铜粉表面涂覆有机膜的流程图
Figure 1 Illustration of organic coated procedure for super fine copper powder and silver-plated copper powder

电炉中, 在空气气氛下, 每隔 30min 升温 50℃, 从室温缓慢加热到 250℃, 取出后用自制的粉体测试装置进行导电性能测试, 考察金属粉体老化与电阻率关系。

图 2 是自制的粉体测试装置示意图, 装置的制作材料为电阻较小且稳定的黄铜。先用万用电表测试粉体测试装置本身电阻, 再将每次需测试的粉体放入到用无水乙醇清洗干净的装置中, 用 200g 的砝码压住顶部, 从而达到每次粉体受力均匀, 有较准确的测试结果, 根据万用电表读出电阻数值, 将粉体的电阻减去粉体测试装置的电阻, 再根据公式 $\rho = \frac{\Omega}{S \cdot L}$ 转化为电阻率, 其中, S 是盛装金属粉体装置的底面积, L 是金属粉体的高度。 S 是装置中已设定的底面积, 金属粉体的高度通过游标卡尺读出。

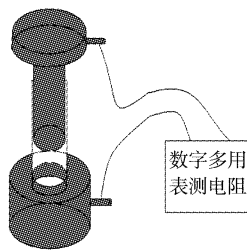


图 2 粉体测试装置示意图
Figure 2 Schematic illustration of power test device

2 试验结果与分析讨论

2.1 微米级粉体表面的形貌分析

通过 SEM 对微米级粉体观测, 从图 3 的对比中, 可以清晰地看出在经过涂覆处理后, 超细粉体表面有 1 层朦胧的膜, 且平滑、均匀、包覆完整。

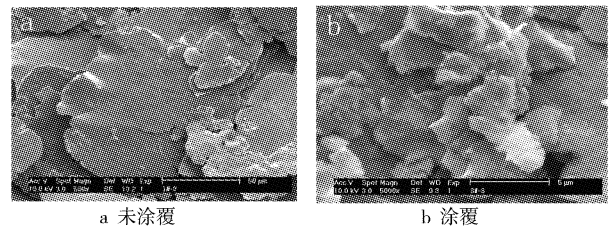


图 3 未涂覆与涂覆有机膜微米级铜粉的 SEM 照片
Figure 3 SEM images of super fine copper power before and after organic coated

2.2 常温条件下铜-银金属粉抗氧化性能

常温下分别检测 2 组样品加速老化前后的 XRD 谱图, 图 4 为第 1 组样品的 XRD 谱图, 由图可看出未经老化处理的 1[#]、2[#] 样品只出现 Cu 的衍射峰, 经加速老化处理后, 2 个样品都出现 Cu₂O 的特征峰, 但 2[#] 样品比 1[#] 样品的 Cu₂O 特征峰减弱很多。图 5 为第 2 组样品的 XRD 谱图, 未经加速老化处理的 3[#]、4[#] 样品衍射谱图中均出现 Ag 和 Cu 的衍射峰。经加速老化处理后 3[#]、4[#] 样品衍射谱图基本相似, 这可理解为, 微米级铜粉表面镀银后, 能起到抗氧化的作用, 故此时有机膜在挥发前 200℃ 下的保护就不那么明显。对比图 4 中 2[#] 样品和图 5 中 3[#] 样品 XRD 谱图, 微米级铜粉出现的 Cu₂O 强度明显强于表面镀银处理的微米级铜粉, 可理解为, 微米级铜粉表面镀银后, 能起到抗氧化的作用。

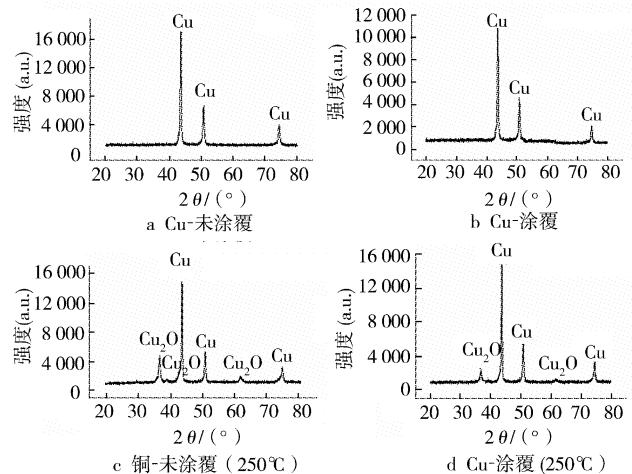


图 4 涂覆与未涂覆有机膜微米级铜粉的 XRD 图谱

Figure 4 XRD of super fine copper power before and after organic coated

2.3 高温条件下镀银铜粉的抗氧化性能

随着温度的升高, 氧化反应速度会加快, 用 TG 微量热天平分别测试了 2[#]、3[#] 和 4[#] 样品的热重曲线, 如图 6 所示。随着温度的升高, 金属粉开始有一个失重的过程。涂覆有机膜的金属粉从 200℃ 到 350℃ 阶段失重明显, 可认为是有机物在 200℃ 开始有所缓慢挥发所引起的; 表面镀银处理后的微米级铜粉从 250℃ 时才开始相对略微失重, 可认为是包覆在镀银铜粉表面起保护作用的硬脂酸的挥发所引起的。而当温度达到 400℃ 以上时, 三者皆出现不同程度的增重, 可以认为是由于铜粉氧化的增重大于挥发引起的。因 TG 仪器样品盒内在升温过程中有受到部分保护气体氮气的保护, 氮气能起冷却及阻止氧化的作用, 故经处理后的金属粉体 700℃ 范围内增重变化均不超过 1%, 但比

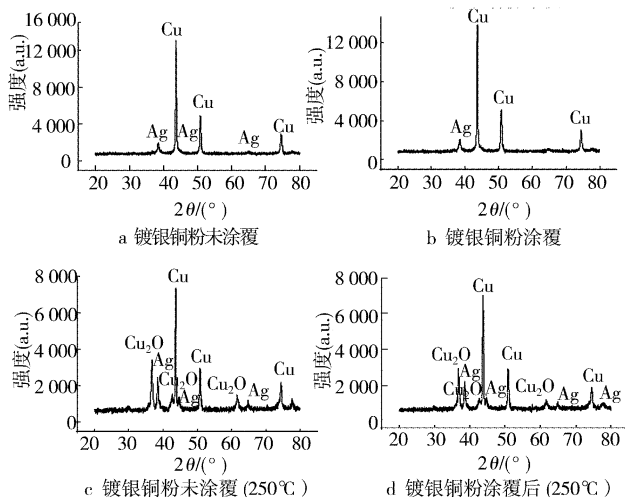


图5 涂覆与未涂覆有机膜微米级镀银铜粉的XRD图谱

Figure 5 XRD of super fine silver-plated copper power before and after organic coated

较曲线变化趋势,3#样品出现相对明显增重,2#样品和4#样品氧化反应速度降低,且4#样品在400~700℃缓慢升温过程中,变化曲线上无明显增重,说明经表面镀银涂覆有机膜双重处理的微米级铜粉的热稳定性非常好。由此可认为双重抗氧化处理后的微米级铜粉具有更好的抗氧化性。

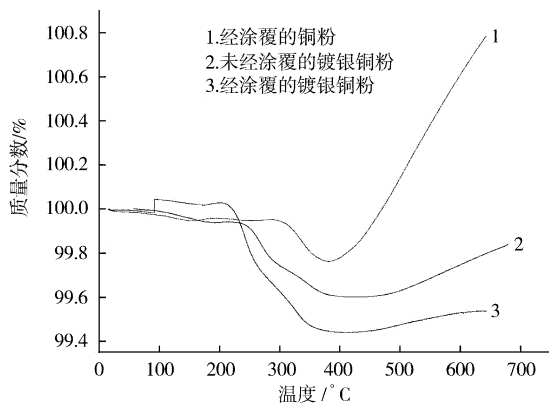


图6 金属粉热重曲线

Figure 6 Variation of super fine metal powder weight with temperature

2.4 温度变化与导电稳定性能的关系(见图7)

对1#~4#样品进行加速老化试验,间隔取点进行电阻率的测试,从图7中的曲线可看出,在温度不到200℃时,4#样品的电阻率近似为直线,较好地符合热稳定要求,但在200~250℃阶段随温度的升高,电阻率变大,这与有机物的挥发有一定联

系。相对与其他的涂覆工艺更能显示较好的导电性,说明在工作常温下能保持较好的抗氧化性。

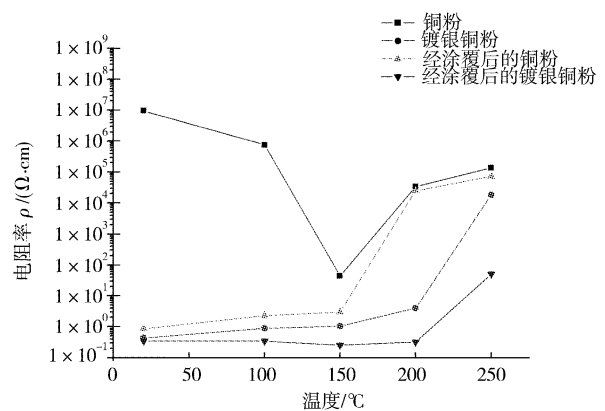


图7 温度与电阻率的变化曲线

Figure 7 Variation of electronic resistivity with temperature

3 结论

- 1) 有机物能在超细金属粉体表面形成均匀、包覆完整的膜层。
- 2) 表面镀银再涂覆有机膜的微米级铜粉常温条件和高温条件下均具有良好的热稳定性能。
- 3) 表面镀银再涂覆有机膜的微米级铜粉在200℃下能保持良好的导电性能。

[参考文献]

- [1] 高保娇, 高建峰, 蒋红梅, 等. 微米级铜-银双金属粉镀层结构及抗氧化性[J]. 物理化学学报, 2000, (4): 366-369
- [2] 刘志杰, 赵斌, 张宗涛, 等. 铜超微粉末的表面改性及其抗氧化性能[J]. 华东理工大学学报, 1996, 2(3): 193
- [3] Mori, Seiji, Sannohe, et al. Copper powder for solderable and electroconductive paints and process for producing the same [P]. 美国专利: 5409520, 1995-04-25
- [4] Ng C M, Oel H P, Wu S Y, et al. Surface modification of plasma-pre-treated high density polyethylene films by graft copolymerization for adhesion improvement with evaporated copper [J]. Polymer Engineering and Science, 2000, 40(5): 1047-1055
- [5] 刘志杰, 赵斌, 张宗涛, 等. 超细核壳铜-银双金属粉末的抗氧化性能研究[J]. 无机化学学报, 1996, (1): 30-35
- [6] 曹晓国, 吴伯麟. 超细镀银铜粉的制备及其性能研究[J]. 机械工程材料, 2005, 29(9): 31-34

(上接第5页)

100℃氧化3h,再硅烷化封闭处理可明显提高镍磷合金镀层的耐腐蚀性能。

2) 采用不同水解时间的硅烷溶液在镍磷合金镀层表面进行硅烷化处理,所得硅烷膜对镍磷合金镀层的封闭性能也有较大影响。水解3d的硅烷溶液对镍磷合金镀层进行硅烷化处理的封闭性能最好。

[参考文献]

- [1] 姜晓霞, 沈伟. 化学镀理论及实践[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000. 64-67, 146-148
- [2] 侯峰, 徐宏, 关凯书, 等. 化学镀镍磷合金表面涂覆SiO₂溶胶-凝胶封孔技术[J]. 表面技术, 2004, 33(2): 26-28
- [3] 刘惊, 胡吉明, 张莹清, 等. 金属表面硅烷化防护处理及其研究现状[J]. 中国腐蚀与防腐学报, 2006, 26(1): 59-64
- [4] 郭增昌, 王云芳, 王汝敏. 铝合金表面不同硅烷化预处理的耐蚀性研究[J]. 中国腐蚀与防腐学报, 2007, 27(3): 172-175