

利用置换化学镀制备微米尺度覆银铜粉

孙志¹, 于晓辉², 庄再裕¹, 赵健伟¹

(1. 嘉兴学院 材料与纺织工程学院, 浙江 嘉兴 314001;
2. 嘉兴锐泽表面处理技术有限公司, 浙江 嘉兴 314032)

摘要: **目的** 开发新型的置换化学镀方法, 制备微米尺寸的覆银铜粉, 进一步开展覆银铜粉在导电胶中的应用研究。**方法** 通过改变置换反应的时间, 分别得到 10~60 °C 内银的覆载量的变化曲线, 通过拟合表面反应动力学方程, 得到该反应在不同温度下的速率常数。对所获得的材料开展 XRD、SEM 等的表征, 并利用该材料开展了导电胶的应用研究。**结果** 通过拟合 Arrhenius 方程, 确定了该置换反应的活化能为 4.1×10^4 J/mol。利用形貌表征和 20% 的 HNO₃ 溶液浸泡处理, 结果证实, 经过 3 h 的置换反应, 铜粉可以完全被银层覆盖。通过热重分析可知, 覆银层可以显著提高材料的抗氧化性, 且随着置换反应温度的提高, 抗氧化性也进一步增强。将 40 °C 条件下制备的覆银铜粉与环氧树脂制成 55% 的导电胶, 测试了样品的热稳定性, 结果表明, 经过 40 h 的烘烤, 电阻稳定在 0.8 Ω 以内, 随后电阻有小幅上升, 但在 65 h 以后, 电阻稳定在 2 Ω 以内, 不再发生变化。**结论** 利用置换化学镀获得的覆银铜粉具有良好的导电性和抗氧化能力。该方法简单可靠, 具有较高的产业化前景, 有利于对大规模工业化生产的指导。

关键词: 置换化学镀; 覆银铜粉; 覆载量; 环氧树脂; 导电胶

中图分类号: TQ153.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2021)05-0119-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.05.012

Preparation of the Micrometer-scale Silver-coated Copper Powder by Electroless Plating with Replacement Reaction

SUN Zhi¹, YU Xiao-hui², ZHUANG Zai-yu¹, ZHAO Jian-wei¹

(1. College of Materials and Textile Engineering, Jiaxing University, Jiaxing 314001, China;
2. Jiaxing Ruize Surface Technology Co., Ltd, Jiaxing 314032, China)

ABSTRACT: The micrometer-scale silver-coated copper powder was prepared by a novel replacement chemical plating. Compared with the traditional chemical plating, further study on the application of silver coated copper powder in conductive adhesive. By changing the plating solution temperature, a series of silver loading curves from 10 °C to 60 °C were obtained respectively, from which a series of the rate constants of the replacement reaction at different temperatures were deduced with a theoretical fitting to the surface reaction kinetics. By fitting the Arrhenius equation, the activation energy of replacement

收稿日期: 2020-01-14; 修订日期: 2020-07-31

Received: 2020-01-14; Revised: 2020-07-31

基金项目: 嘉兴市科技计划项目 (2019AD32017)

Fund: Jiaxing Science and Technology Project (2019AD32017)

作者简介: 孙志 (1993—), 男, 硕士, 主要研究方向为表面处理。

Biography: SUN Zhi (1993—), Male, Master, Research focus: surface treatment.

通讯作者: 赵健伟 (1972—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为表面工程。邮箱: jwzhao@zjxu.edu.cn

Corresponding author: ZHAO Jian-wei (1972—), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface engineering. E-mail: jwzhao@zjxu.edu.cn

引文格式: 孙志, 于晓辉, 庄再裕, 等. 利用置换化学镀制备微米尺度覆银铜粉[J]. 表面技术, 2021, 50(5): 119-126.

SUN Zhi, YU Xiao-hui, ZHUANG Zai-yu, et al. Preparation of the micrometer-scale silver-coated copper powder by electroless plating with replacement reaction[J]. Surface technology, 2021, 50(5): 119-126.

reaction was achieved to be 4.1×10^4 J/mol. The morphology and crystal structure of the silver-coated copper powder were investigated by SEM and XRD, and the surface coverage of the prepared sample was tested by an immersion in a 20% HNO_3 solution. It demonstrated that the copper powder can be completely covered by silver while the replacement reaction time is longer than 3 h. The thermogravimetric analysis proved that the silver coating can significantly improve the oxidation resistance of the material. The silver-coated copper powder and epoxy resin prepared at 40 °C are used to make 55% conductive adhesive. The results showed that the sample resistance keeps stable at a resistance of less than 0.8 Ω within 40 h baking, although it has a slight increase hereafter due to the thermal diffusion of the copper atoms to the particle surface. The results provided in the present manuscript show great potential in the practical application.

KEY WORDS: displacement electroless plating; silver-coated copper powder; silver loading; epoxide resin; conductive adhesive

导电浆料作为电子工业的主要原料, 广泛应用于信息通讯、仪器电子等设备上^[1-2]。虽然铜具有较高的导电导热性, 但是由于其耐腐蚀性和抗氧化性能差, 导致现有的导电浆料仍以金、银等贵金属粉材为主, 其中银粉应用最为广泛^[3]。近年来, 随着贵金属价格的上升, 相关材料制备成本也大幅提高。因此, 通过简单方法制备具有银的特性且价格低廉的覆银铜粉^[4], 成为导电填料的重要发展方向。

制备覆银铜粉的方法主要有还原法和置换法两种^[5-6]。还原法是在含银络离子的溶液中添加还原剂, 促使银离子在基底上还原沉积^[7]。常用的还原剂有抗坏血酸、甲醛、葡萄糖、水合肼^[8]等。侯佳琦等人^[9]利用葡萄糖还原剂制备了 8.3 μm 的覆银铜粉。李雅丽等人^[10]将甲醛作为主还原剂, 制备了约 0.5 μm 的覆银铜粉。马青山等人^[11]将甲醛作为还原剂制备覆银铜粉时发现, 沉积速度随主盐和还原剂浓度的增加而升高, 随装载量和铜粉粒径的增加而降低, 同时超声波有助于提高覆银铜粉的沉积速度。黄惠等人^[12]将抗坏血酸作为还原剂, 制备了 1.2 μm 左右的 Cu/Ag 型金属粉, 其结合强度大, 抗氧化能力满足导电浆料的使用, 在太阳能电池应用上也基本接近纯银浆料。上述这些工作虽然可以制备覆银铜粉, 但还原法仍存在一定的局限性, 例如易出现银层挂壁的现象^[13]。

置换法是另一种更为便捷制备覆银铜粉的方法^[14]。它是利用铜基材作为还原剂, 通过牺牲部分基材置换沉积银层^[15-16]。卢财财等人^[17]利用银离子与铜的置换反应, 制备了呈树枝状的银包铜粉, 颗粒相对均匀。置换法优点是, 易控制银层的结晶方式和覆盖的均匀性, 同时银的利用率较高^[18], 铜离子也可以进一步利用树脂吸附的方法回收利用。但是由于自催化能力有限, 难以加厚形成大尺度核壳结构的金属粉材。此外, 如果处理不当, 易发生原电池反应, 导致包覆不够完全和抗氧化性能、导电性能下降。

综合比较, 置换法虽有一定的缺点, 但其可靠性高, 具有更好的应用价值。综上, 本文利用无氰镀银液开展覆银铜粉的制备研究。该无氰镀银液含银量为 14.3 g/L, 亦可应用于挂镀^[19]、滚镀和刷镀。通过探

索制备覆银铜粉的工艺条件, 获得了包覆完整、结晶良好的覆银铜粉材料, 并进一步考察了其在导电胶中的应用, 可为产业化打下基础。

1 实验

1.1 试剂与仪器

实验所用到的试剂包括: H_2SO_4 、 HNO_3 、 NaOH 、 Na_2CO_3 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 均为分析纯; 直径约 5 μm 的球形铜粉 (北京兴荣源科技有限公司); 环氧树脂 (南京昊卓材料科技有限公司); 溶液配制用一次水。ZHL-02 无氰镀银母液 (嘉兴锐泽表面处理技术有限公司) 稀释 1 倍作为镀银置换液使用。

利用 S-4800 型扫描电子显微镜 (日立, 日本) 在 1.0 kV 条件下得到 SEM 图像; 利用 VHX900F 超景深光学显微镜 (基恩士, 日本) 在常温常压下得到覆银铜粉的形貌特征; 利用 D8-A25 X 射线衍射仪 (BRUKER, 德国) 在 20°~90° 范围内连续扫描 (CuK 辐射); 利用 MRX-TM300 自动涂膜机 (深圳市铭锐祥自动化设备有限公司), 以 0.02 m/s 的移动速度均匀涂覆在玻璃板上; 利用 TGA Q50 型热重分析仪 (TA, 美国), 以 10 °C/min 的速度从 20 °C 升温至 700 °C, 分析覆银铜粉的抗氧化性; 利用 CHI630 型电化学工作站 (辰华, 中国), 在常温干燥条件下得到电阻值; 利用 101-1HB 型高温干燥箱 (北京市永光明医疗仪器有限公司, 中国), 在 80 °C 条件下恒温加热给定时间后, 测量样品电阻。

1.2 覆银铜粉的制备过程

实验所用材料为直径 5 μm 的红褐色球形铜粉, 每次试验取 5 g, 其前处理如下: 首先将试样加入到乙醇溶液中超声清洗 5~10 min, 取清洗后的铜粉浸没在 5% 氢氧化钠与 5% 碳酸钠的混合除油溶液中搅拌 5~10 min, 用去离子水清洗 2~3 遍至溶液无色透明, 而后转移铜粉至浓度为 5% 的稀硫酸溶液中, 强搅拌 5 min 后静置沉淀, 用针管抽取上层清液, 再多次用去离子水洗涤, 直至溶液无色。在磁力搅拌仪搅拌作

用下, 将前处理后的铜粉分别置于 10、20、30、40、50、60 °C 的 250 mL 镀银置换液中反应 4 h, 静置待固液分离后, 用去离子水洗净, 再用少量正丁醇浸润。

1.3 导电胶的制备过程

覆银铜粉与环氧树脂按照 55%: 45% (质量百分比) 混合均匀, 制成导电胶。利用涂覆机将导电胶均匀涂覆在 7.5 cm×2 cm 且两端贴有铜箔的长方形玻璃片上, 导电胶层的涂覆厚度为 1.5 mm, 胶体在烘箱内 80 °C 恒温凝固。而后连接电化学工作站, 利用循环电势扫描 (CV) 法测试样品实际电阻。

2 结果与讨论

2.1 覆银铜粉的表征

微米级铜粉表面含有大量的高指数面, 在不同晶面交界的棱角处具有高能量原子。这些原子的活性高, 促进了银离子在铜颗粒表面的置换沉积。随着铜颗粒表面被银覆盖, 裸露的铜原子越来越少, 沉积速度逐渐降低, 直至沉积过程被完全阻止。上述过程可以利用简化的一级表面化学动力学来描述 (式(1))^[20]:

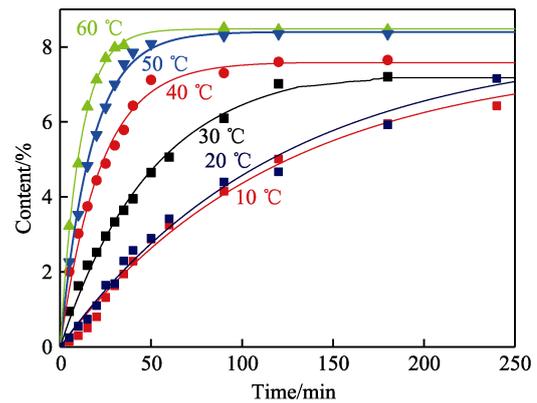
$$\eta_{(t)} = \eta_{(\infty)} [1 - \exp(-K_{\text{rep}} \cdot t)] \quad (1)$$

式中, $\eta_{(t)}$ 是在 t 时刻覆银铜粉中的银含量, $\eta_{(\infty)}$ 为经过无穷长置换时间的饱和含量, K_{rep} 为置换反应的速率常数。银的置换沉积定量关系为 $2\text{Ag}^+ + \text{Cu} = 2\text{Ag} + \text{Cu}^{2+}$, 通过分光光度法得到溶液中 Cu^{2+} 的浓度, 再计算得到覆银铜粉中银的含量^[21]。

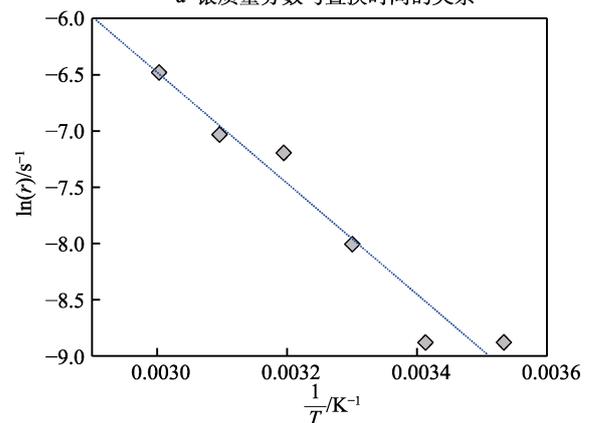
图 1 给出了不同置换反应温度下, 覆银铜粉中银的质量分数随置换时间的变化。从图中可以明显地看出, 在置换初期, 银的含量快速增加, 随后经历了一个缓慢的增长阶段。同时, 银含量的变化速度对置换溶液的温度依赖明显。在较高的温度 (40~60 °C) 下, 仅需 30 min 的置换反应时间, 即可获得 5% 以上的含银量; 而在较低的温度 (10~20 °C) 下, 达到这一银含量需要长达 2.0 h 以上的置换时间。利用式(1)对图 1a 的数据进行拟合, 得到了不同温度下的银饱和和沉积量与置换反应速率常数。其中银的饱和沉积量在 7.0%~8.5% 之间, 与温度的依赖关系不很明显。从饱和银含量来看, 置换法不及还原法。例如唐元勋^[22]利用还原法得到银粉沉积量在 5.0%~18.0%, 具有较大的调整区间。但在较低含银量时, 是否能实现对铜的全包覆尚未报道。从应用角度来看, 如果可以实现对铜的全包覆, 则过高的含银量不仅不会对材料性能有明显提升, 反而增加了额外的成本。

图 1a 表明, 置换反应的速率常数随温度 (T) 升高而显著增加。按照 Arrhenius 的经验公式, 可以计算置换反应的活化能:

$$K_{\text{rep}} = A \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (2)$$



a 银质量分数与置换时间的关系



b 置换反应速率常数与温度的关系

图 1 银的沉积量随时间的变化和拟合置换反应速率常数图 Fig.1 The graph of the change of the amount of silver deposition with time and the fitted displacement reaction rate constant: a) the relationship between the mass percentage of silver and the replacement time at different temperatures; b) the relationship between the fitted rate constants of the displacement reaction and the reciprocal of the temperature at different temperatures

$$\text{即 } \ln K_{\text{rep}} = \ln A - \frac{Ea}{RT} \quad (3)$$

式中, Ea 为置换反应的活化能; A 为指前因子, 与具体的置换反应体系有关; R 为常数。置换反应速率常数 K_{rep} 的自然对数与 $1/T$ 呈线性关系, 如图 1b 所示。由直线斜率得到该反应的活化能 Ea 为 4.10×10^4 J/mol。黄浩^[23]利用乙二醇四乙酸和氨水体系研究了纯铜片表面的银置换反应, 得到了置换反应的活化能为 1.45×10^4 J/mol, 约为本文结果的 1/3。说明在溶液中添加剂的作用下, 银在铜微粉表面发生置换反应时有更大阻力。

图 2 给出了不同温度下经 2 h 置换反应后的覆银铜粉的 XRD 图谱。利用镀层的含银量和铜粉的几何尺寸, 可以推算出银层的平均厚度约为 0.8 μm 。以往研究表明, 当银层厚度小于 3 μm 时, 无法遮蔽基底铜的衍射峰^[24]。从图 2 中还可以看出, $\text{Ag}(111)$ 的峰比 (200)、(220) 和 (311) 的峰明显要强, 另外 Ag 衍射峰的半峰宽比 Cu 衍射峰要宽 1/3 以上, 意味着银的晶粒尺寸更小。Scherrer 于 1918 年提出了利用衍射峰

宽估算晶粒尺寸的公式(式(4)):

$$D_v = \frac{K\lambda}{\beta_c \cos(\theta)} \quad (4)$$

式中, D_v 为垂直于反射面方向的晶粒尺寸, 下标 v 代表体积权重; θ 为布拉格角; β_c 为衍射峰的半峰宽(以弧度为单位); K 为固定常数($K=0.9$); λ 为入射 X 射线的波长。本研究中利用的是 $\text{CuK}\alpha$ 射线, λ 为 1.54。利用上述参数计算得到各峰面的晶粒尺寸, 列于表 1。

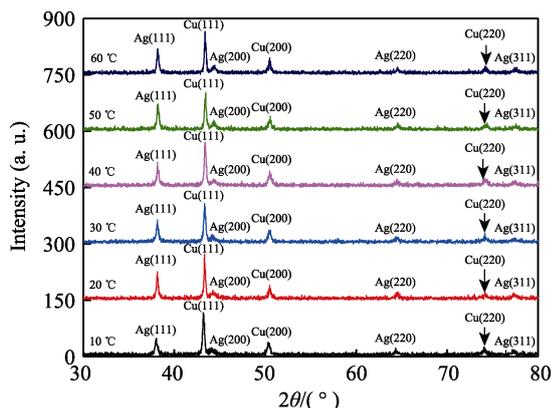


图2 不同温度下制备的覆银铜粉的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of silver-plated copper powder prepared at different temperatures

表 1 由 XRD 数据计算得到的镀银层的晶粒结构参数
Tab.1 Structural parameters of the silver coating calculated from the XRD data

Tem- pera- ture/ °C	(111)		(200)		(220)		(311)	
	Grain size/ nm	Tex- ture index	Grain size/ nm	Tex- ture index	Grain size/ nm	Tex- ture index	Grain size/ nm	Tex- ture index
10	45.76	0.98	26.42	1.11	47.74	0.99	40.90	0.91
20	61.52	0.92	30.16	1.02	35.47	1.20	33.64	1.08
30	51.28	1.08	28.71	0.98	35.69	1.31	63.90	0.41
40	53.33	1.05	39.91	0.62	31.88	1.19	34.83	1.18
50	53.72	1.02	33.49	1.05	34.90	1.20	36.50	0.69
60	57.07	1.11	45.32	0.73	59.61	0.85	31.12	1.13

分析比较数据可以看出, 不同温度条件下, 银(111)、(200)、(220)和(311)面的晶粒尺寸分别为(54±5)、(34±7)、(41±11)、(40±12) nm。其中, 由(200)晶面取向得到的晶粒尺度较小。应注意的是, 由于镀银层较薄和基底 Cu 晶面的干扰, 高斯函数拟合过程会带来一定的误差。此外, 不同温度下镀银层的晶粒尺寸波动较大, 目前尚难以确定两者之间有明确的相关性。

利用晶面的织构指数 N , 也可以从图 2 的衍射图中获得镀银层中不同晶面的择优取向^[25-26]。其中, $\{111\}$ 面的织构指数 $N_{\{111\}}$ 可按式(5)计算:

$$N_{\{111\}} = \frac{IF_{\{111\}}}{IFR_{\{111\}}} \quad (5)$$

式中, $IFR_{\{111\}}$ 是无择优取向的标准样品晶面衍射峰的相对强度, $IF_{\{111\}}$ 是 $\{111\}$ 晶面衍射峰的相对强度, 可按公式(6)计算。

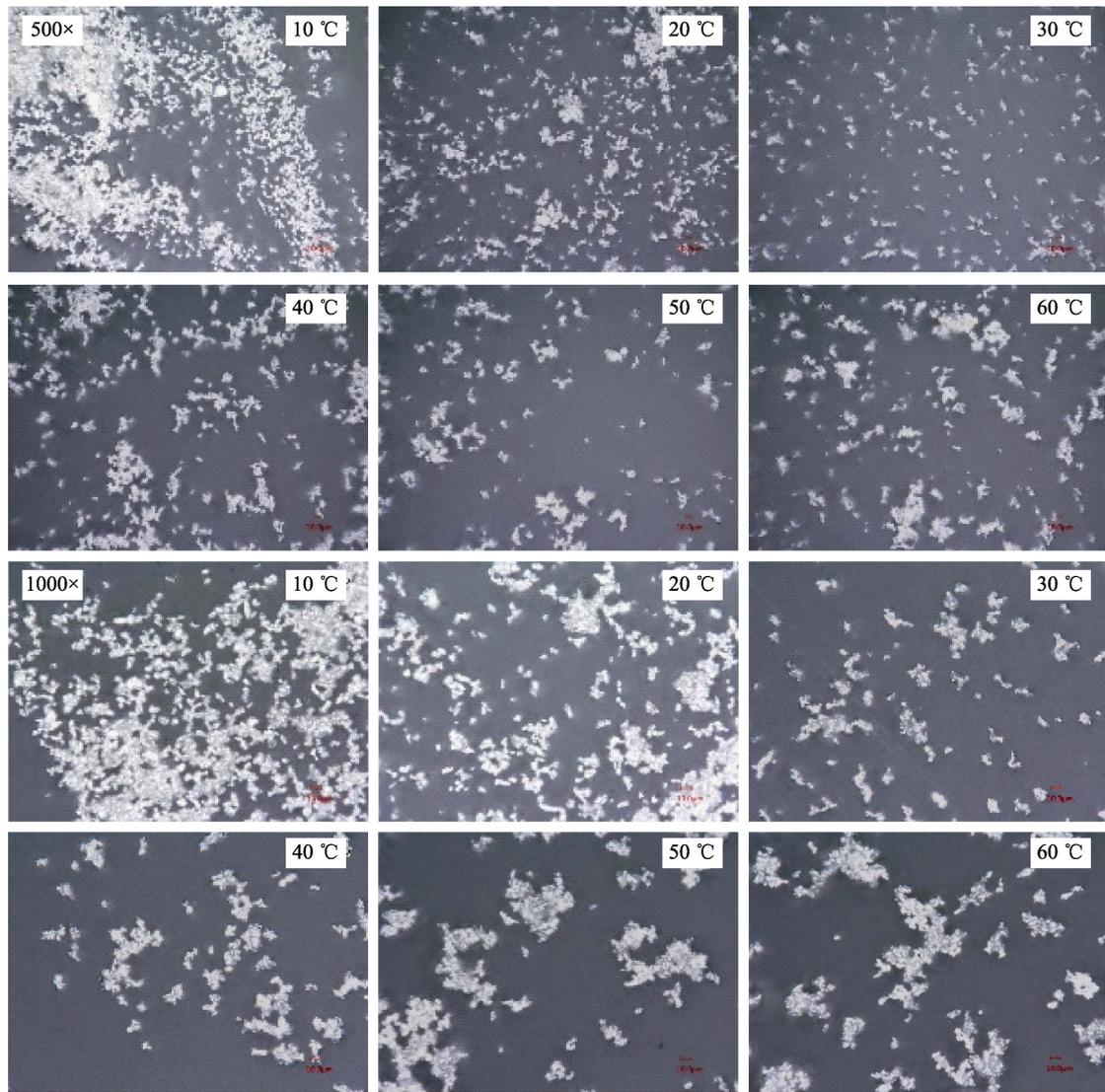
$$IF_{\{111\}} = I_{\{111\}} / [I_{\{111\}} + I_{\{200\}} + I_{\{220\}} + I_{\{311\}}] \quad (6)$$

式中, $I_{\{hkl\}}$ 为 hkl 晶面的衍射峰强度^[27]。计算得到各晶面的织构指数, 汇总于表 1。上述讨论的四个晶面的织构指数分别为(1.03±0.07)、(0.92±0.20)、(1.12±0.17)和(0.90±0.30)。当织构指数大于 1.0 时, 表明镀层中该织构晶面占比较高, 而织构指数最大的面为择优取向面。比较上述数据可以发现, 不同条件下, 各晶面的织构指数都在 1.0 附近, 因此无特定择优取向的晶面。

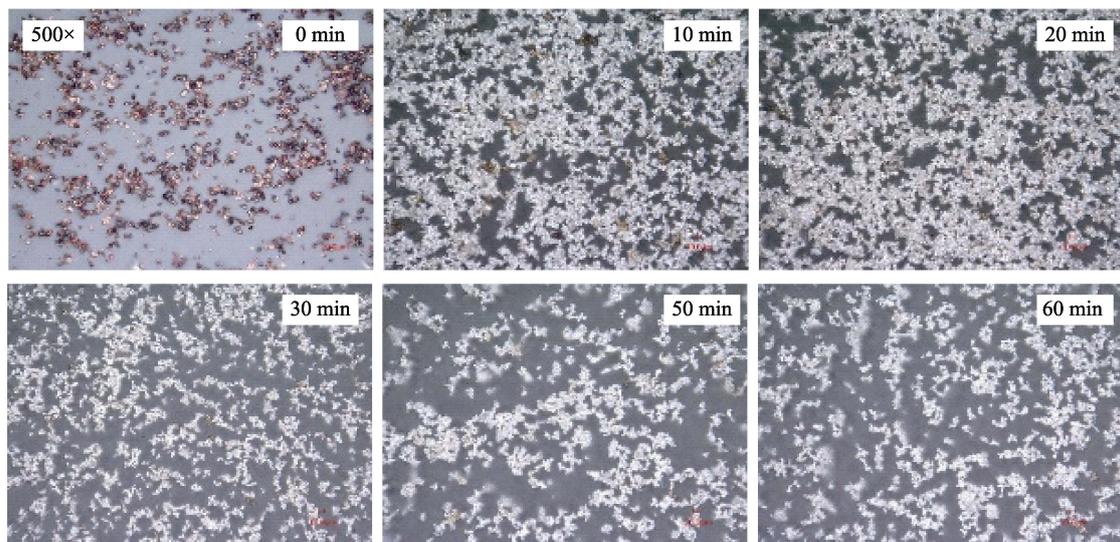
用滴管汲取 2~3 滴覆银铜粉分散于正丁醇中的样品铺展在载玻片上, 用于显微形貌观察。图 3a 给出了利用景深扩展的光学显微镜获得的在不同制备温度下置换 4 h 的覆银铜粉的形貌。从图中可以看出, 在本文所研究的六个温度下, 银层覆盖完全, 没有发现褐色的基底铜裸露的现象。作为对比, 也动态观察了在 40 °C 置换不同时间的覆银铜粉的形貌, 如图 3b 所示。从图中可以看出, 置换未发生时, 基底铜粉呈红褐色; 在较短的置换时间(例如 10 min)内, 有部分红褐色的铜裸露, 说明短时间的包覆尚不完全; 而置换 30 min 以上, 在大面积的视野内很难再观察到有外露红褐色的颗粒, 说明已包覆完全。由图 3b 可知, 纯铜粉的分散性较好, 经过后续的置换反应, 覆银铜粉仍然保留了纯铜粉的颗粒特征, 说明置换过程并没有对分散性产生较大的影响。此外, 还进一步考察了其他温度条件下样品的分散特征。对于不同置换温度下制备的样品, 通过比较不同的涂覆位置, 可以观察到在样品稀疏的区域, 覆银铜粉均呈现彼此独立的颗粒状态, 保留了与原始纯铜粉类似的分散特征, 说明覆银铜粉样品的分散性好, 并且该分散性受置换反应的温度影响较小。这一结果说明, 置换法制备的覆银铜粉要优于还原法制备的覆银铜粉^[28]。

扫描电镜图给出了样品更为微观的结晶状态的细节, 如图 4 所示。作为对比, 图 4a 给出了纯铜粉的扫描电镜图。从图中可以看出, 铜粉表面相对光滑。而经过置换反应沉积银层之后, 原始的表面结构特征发生了显著的变化。在所有温度下置换 4 h 的样品表面均呈现出细小的层状结构, 表明置换层的结晶良好。这也与前面 XRD 数据的结果一致。样品具有低指数面, 并保留了良好的结晶状态, 这预示了该覆银铜粉样品具有更为优良的导电性和稳定性。

图 5 为不同温度(10~60 °C)下置换 4 h 所制备的银包铜粉的热重分析曲线。作为对比, 曲线 a 给出了铜粉的热重分析。从图中可知, 纯铜粉加温至 700 °C 时, 质量增加 7.0%。曲线 b—g 为不同温度条件下银包铜粉的热重分析曲线, 总体呈现先增大、后减小、再增加的趋势。在 200 °C 之前, 该过程主要是



a 不同温度下置换4 h的镀银铜粉的形貌



b 40 °C置换不同时间的覆银铜粉样品的形貌

图 3 不同温度条件下制备的覆银铜粉形貌与微米颗粒随置换反应时间的形貌变化

Fig.3 The morphology of silver-coated copper powder prepared under different temperature conditions and the morphology changes of micron particles with the replacement reaction time: a) morphology of Ag-coated copper powder prepared at different replacement temperatures for 4 h; b) the dynamic morphology observation of the sample prepared at 40 °C

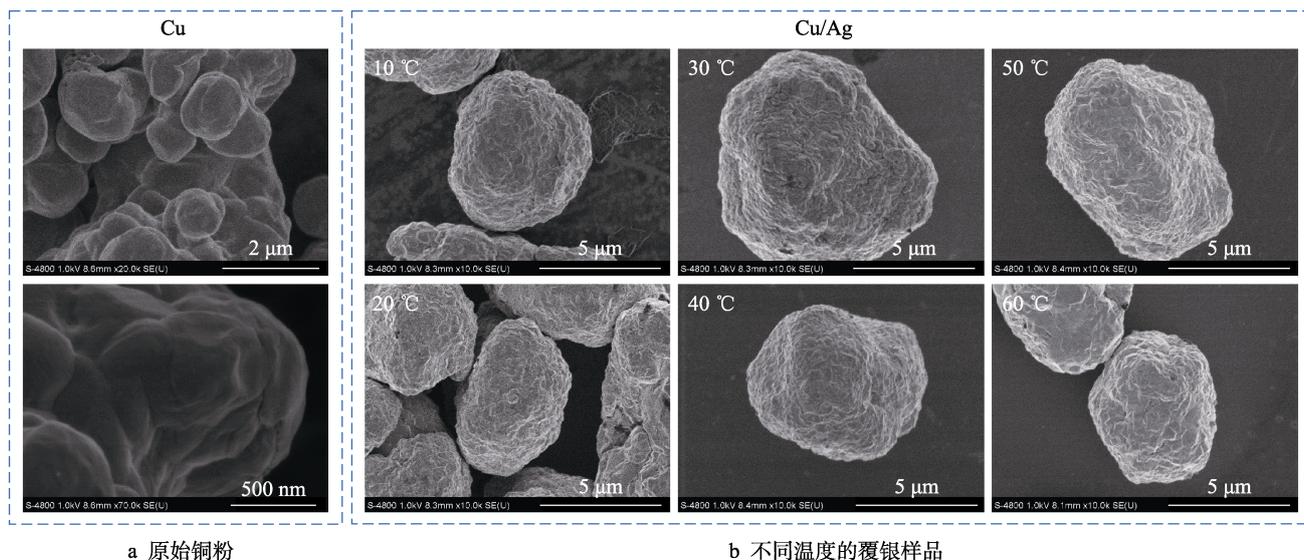


图 4 纯铜粉与不同制备温度条件下覆银铜粉的 SEM 图像

Fig.4 SEM of (a) pure copper powder and (b) silver-coated copper powder under different preparation temperature conditions

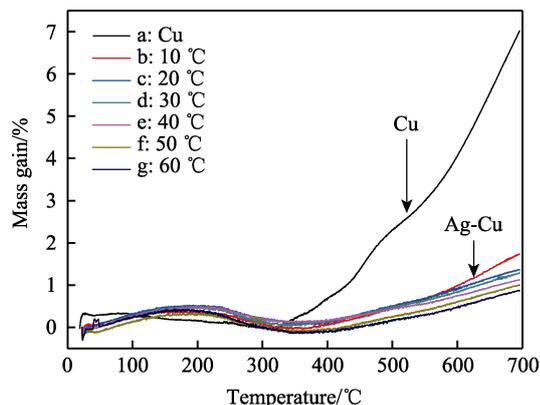


图 5 铜粉和覆银铜粉的热重分析曲线

Fig.5 Thermogravimetric analysis curve of copper powder and silver-coated copper powder

银层缓慢氧化成 Ag_2O ，增重略有增加。当温度继续升高时，会发生 Ag_2O 分解过程，其产物为 Ag 和 O_2 ^[9]，曲线逐渐下降。350 °C 之后，增重随温度的提高而增加。这表明铜粉的表面镀银工艺可以提高材料的抗氧化性，并且这种抗氧化性随制备温度略有提高。

2.2 覆银铜粉导电胶的抗氧化性

为了考察铜粉被银层的包覆情况，在 40 °C 条件下，改变置换时间，获得了一系列的覆银铜粉样品。进一步将其在 20% 的 HNO_3 溶液中浸泡 20 min，溶液的颜色如图 6 所示。从图中可以看出，随着置换时间的增加，溶液的颜色逐渐变浅，说明铜粉表面逐渐被银层覆盖，遮挡了铜离子的溶出。当置换时间超过 3 h 时，溶液几乎变为无色，说明置换时间在 3 h 以上时，铜粉可以完全被银层包覆，铜溶解的现象不再发生。

将 40 °C 条件下置换 4 h 制备的样品与环氧树脂混合，并利用涂覆机制备 7.5 cm×2.0 cm×1.5 mm 的导电胶测试样品，在 80 °C 条件下固化后，测试其导电

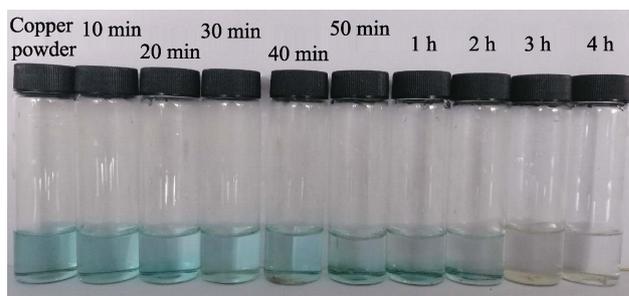


图 6 不同置换时间下获得的覆银铜粉在 20% 的 HNO_3 溶液中浸泡 20 min 后溶液的颜色变化

Fig.6 Color change of the 20% HNO_3 solution in which the copper powder fabricated at different time was immersed for 20 minutes

性。同时，利用纯铜粉和纯银粉以相同的条件制备测试样品，以作比较。银包铜粉样品的电阻为 0.74Ω ，略小于纯铜粉样品的电阻 2.44Ω ，但与纯银样品的电阻 ($\sim 0.9 \Omega$) 相当。

银与铜属于 IB 族金属，均为 fcc 结构，两者之间可形成固溶体^[29]。当镀银层较薄时，在较高的温度烘烤下，内核的铜原子会加速向表面扩散，并与银形成合金。图 7 给出了导电胶测试样品在 80 °C 烘烤不同时间后测量的电阻值。从图中可以看出，在 40 h 以内，样品的电阻值保持不变。这是由于高温虽加速铜原子的热运动，提高了其向表面扩散的能力，但是在到达银表面之前，对样品导电性起主要贡献的还是表面银层，因此这段时间的铜原子扩散尚不能对样品的电阻值产生影响。而 40 h 以后，电阻值逐渐升高，65 h 以后，电阻值达到一个新的平台后就不再发生变化。40~65 h 这段变化区间对应了铜原子扩散到表面形成 Cu-Ag 合金的过程。合金的面积占比逐渐扩大，电阻也随之增加，直至整个颗粒表面合金化电阻达到一个新的稳定值。这一过程可以由式(7)的动力学方程来描述。

$$R_{(t)} = R_{\text{Alloy}} + \frac{R_{\text{Ag}} - R_{\text{Alloy}}}{1 + \exp[k_{\text{dif}}(t - t_0)]} \quad (7)$$

式中, $R_{(t)}$ 、 R_{Alloy} 和 R_{Ag} 分别为 t 时刻测得的样品电阻值、完全合金化后样品的电阻值和覆银铜粉的电阻值。 t_0 对应了一半镀银层转为合金的时刻。 k_{dif} 为合金在表面扩散的速率常数, t_0 和 k_{dif} 均间接反映了铜的扩散速度, 其不同点在于, t_0 反映了铜原子由内向表面的扩散速度, k_{dif} 则体现了表面合金化生长的速度。

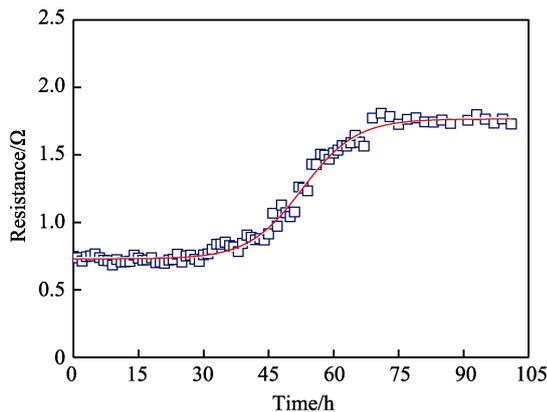


图 7 导电胶在 80 °C 下烘烤不同时间后的电阻值

Fig.7 Resistance value of conductive adhesive after baking at 80 °C for different time

利用式(7)拟合图 7 中的数据, 得到覆银铜粉导电胶样品的电阻 R_{Ag} 为 0.73 Ω, Cu-Ag 合金样品的电阻 R_{Alloy} 为 1.77 Ω, 转变时间 t_0 为 52.8 h, 表面合金化速度常数 k 为 6.22/h, 拟合相关系数为 0.990。作为对比, 也考察了利用纯铜粉和银粉所制备的导电胶的稳定性, 发现铜粉导电胶的稳定性差, 在 80 °C 条件下烘烤 20 h 后, 电阻值由最初的 2.44 Ω 增到 1000 Ω 以上。纯银导电胶具有优良的热稳定性, 在最初数小时的烘烤下, 电阻不仅不增加, 反而略有下降, 而后近 100 h 的烘烤时间内, 电阻基本保持不变。可见覆银铜粉若要获得与纯银粉相接近的热稳定性, 仍需进一步增加覆银层厚度。

3 结论

通过置换反应在微米级铜粉上沉积薄层银。改变不同的置换时间, 获得了银沉积的速率常数, 通过拟合置换反应速率常数与温度倒数的关系, 得到该置换反应的活化能为 4.1×10^4 J/mol。X 射线衍射仪、光学显微镜和扫描电镜表征证实了该覆银铜粉具有良好的覆盖度。银层晶态结晶细腻, 制备的导电胶的导电性与纯银粉导电胶相当, 均优于纯铜粉导电胶。该覆银铜粉具有良好的热力学稳定性, 在 80 °C 的条件下烘烤 40 h 后, 其导电性不改变, 即使烘烤到 100 h 以上, 样品电阻也仅增加 1.4 倍, 远优于纯铜粉导电胶, 表现出良好的应用价值。

参考文献:

- [1] 马青山, 宣天鹏. 银包铜粉的制备工艺及研究进展[J]. 稀有金属快报, 2007, 26(8): 10-14.
MA Qing-shan, XUAN Tian-peng. Preparation technology and study progress of silver-coated copper powder[J]. Rare metals letter, 2007, 26(8): 10-14.
- [2] 陈南南, 夏志东, 周虎. pH 值及 NaOH 对化学镀银包铜粉镀覆过程的影响[J]. 电子元件与材料, 2012, 31(9): 45-49.
CHEN Nan-nan, XIA Zhi-dong, ZHOU Hu. Effects of pH value and NaOH on the chemical plating process preparing silver-coated copper powders[J]. Electronic components & materials, 2012, 31(9): 45-49.
- [3] QIN C L, ZHANG W, ASAMI K, et al. A novel Cu-based BMG composite with high corrosion resistance and excellent mechanical properties[J]. Acta materialia, 2006, 54(14): 3713-3719.
- [4] VASKELIS A, JAGMINIENÉ A, JUŠKÉNAS R, et al. Structure of electroless silver coatings obtained using cobalt(II) as reducing agent[J]. Surface and coatings technology, 1996, 82(1-2): 165-168.
- [5] HAI H T, AHN J G, KIM D J. Developing process for coating copper particles with silver by electroless plating method[J]. Surface & coatings technology, 2006, 201(6): 3788-3792.
- [6] SHARMA R, AGARWALA R C, AGARWALA V. Development of copper coatings on ceramic powder by electroless technique[J]. Applied surface science, 2006, 252(24): 8487-8493.
- [7] AKIN M S, YILMAZ M, BABUR E, et al. Large area uniform deposition of silver nanoparticles through bio-inspired polydopamine coating on silicon nanowire arrays for practical SERS applications[J]. Journal of materials chemistry B, 2014, 2(30): 4894-4900.
- [8] 吴秀华, 赵斌. 直接还原法制备超细铜银双金属粉及性能研究[J]. 无机化学学报, 2002, 18(6): 597-601.
WU Xiu-hua, ZHAO Bin. Preparation and properties of ultrafine copper-silver bimetallic powders with direct-reduction[J]. Chinese journal of inorganic chemistry, 2002, 18(6): 597-601.
- [9] 侯佳琦, 朱晓云, 龙晋明. 超声波分散制备类球状银包铜粉的性能研究[J]. 热加工工艺, 2017, 46(10): 126-135.
HOU Jia-qi, ZHU Xiao-yun, LONG Jin-ming. Research on property of near-spherical silver-coated copper powder prepared by ultrasonic dispersion[J]. Hot working technology, 2017, 46(10): 126-135.
- [10] 李雅丽, 付新, 刘娟. 电子浆料银包铜微粉的制备、表征及性能研究[J]. 化工新型材料, 2013, 41(1): 112-114.
LI Ya-li, FU Xin, LIU Juan. Preparation, characterization and performance of micro silver-coated copper powders in electronic paste[J]. New chemical materials, 2013,

- 41(1): 112-114.
- [11] 马青山, 宣天鹏, 刘进. 铜粉化学镀银沉积速度的影响因素[J]. 电镀与精饰, 2008, 30(10): 19-21.
MA Qing-shan, XUAN Tian-peng, LIU Jin. Effect factors of silver electroless deposition rate on copper powder[J]. Plating & finishing, 2008, 30(10): 19-21.
- [12] 黄惠, 周继禹, 付仁春. 太阳能电池正极浆料用超细 Cu/Ag 核壳金属粉制备[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(2): 490-494.
HUANG Hui, ZHOU Ji-yu, FU Ren-chun. Preparation of ultra-fine silver-copper core-shell powders for solar cell grid electrode[J]. Rare metal materials and engineering, 2014, 43(2): 490-494.
- [13] 张辉, 詹建朝, 沈兰萍. 涤纶织物超声波辅助化学镀银[J]. 表面技术, 2006, 35(5): 37-39.
ZHANG Hui, ZHAN Jian-chao, SHEN Lan-ping. Electroless silver plating of PET fabric enhanced by ultrasonic wave[J]. Surface technology, 2006, 35(5): 37-39.
- [14] CAO X G, ZHANG H Y. Fabrication and performance of silver coated copper powder[J]. Electronic materials letters, 2012, 8(4): 467-470.
- [15] 田微, 顾云飞. 化学镀银的应用与发展[J]. 电镀与环保, 2010, 30(3): 4-7.
TIAN Wei, GU Yun-fei. Application and development of electroless silver plating[J]. Electroplating & pollution control, 2010, 30(3): 4-7.
- [16] LIN Yung-sun, CHIU Sheng-shing. Effects of oxidation and particle shape on critical volume fractions of silver-coated copper powders in conductive adhesives for microelectronic applications[J]. Polymer engineer & science, 2004, 44(11): 2075-2082.
- [17] 卢财财, 杨少华, 曹晓晖, 等. 热电池导电剂用银包铜粉的制备及性能研究[J]. 电源技术, 2018, 42(3): 428-430.
LU Cai-cai, YANG Shao-hua, CAO Xiao-hui, et al. Preparation of silver coated copper powder for thermal batteries and its performance[J]. Chinese journal of power sources, 2018, 42(3): 428-430.
- [18] JANG G G, HAWKRIDGE M E, ROPER D K. Silver disposition and dynamics during electroless metal thin film synthesis[J]. Journal of materials chemistry, 2012, 22(41): 21942-21953.
- [19] 赵健伟. 温度和电流密度对无氰镀银层微观形貌的影响[J]. 电镀与精饰, 2014, 36(7): 12-15.
ZHAO Jian-wei. Effects of temperature and current density on coating microscopic morphology in cyanide-free silver plating[J]. Plating & finishing, 2014, 36(7): 12-15.
- [20] ZHAO J, YU H, WANG Y, et al. The adsorption kinetics and characterization of azobenzene self-assembled monolayers on gold[J]. Acta physico-chimica sinica, 1996, 12(7): 586-588.
- [21] 赵健伟, 孙志, 程娜. 一种动态监控铜离子污染含量的无氰镀银电镀液、简便快速检测方法以及定量检测方法: 中国, ZL201810295263.8[P]. 2019-11-12.
ZHAO Jian-wei, SUN Zhi, CHENG Na. A non-cyanide silver plating electroplating solution for dynamically monitoring the content of copper ion pollution, a simple and rapid detection method and a quantitative detection method: China, ZL201810295263.8[P]. 2019-11-12.
- [22] 唐元勋, 孟淑媛, 吴海斌. 银包铜粉的制备及其性能[J]. 电子元件与材料, 2009, 28(9): 66-68.
TANG Yuan-xun, MENG Shu-yuan, WU Hai-bin. Preparation and properties of silver-coated copper powder[J]. Electronic components & materials, 2009, 28(9): 66-68.
- [23] 黄浩, 魏喆良, 张腾, 等. 置换法化学沉积银的动力学研究[J]. 金属热处理, 2006, 31(5): 64-67.
HUANG Hao, WEI Zhe-liang, ZHANG Teng, et al. Study on kinetics of silver chemical replacement deposition[J]. Heat treatment of metals, 2006, 31(5): 64-67.
- [24] 程娜, 孙志, 赵健伟. 无氰镀银镀层的 XRD 研究[J]. 电镀与精饰, 2018, 40(12): 41-46.
CHENG Na, SUN Zhi, ZHAO Jian-wei. XRD study on cyanide-free silver plating coating[J]. Plating & finishing, 2018, 40(12): 41-46.
- [25] LU L, SHEN Y, CHEN X, et al. Ultrahigh strength and high electrical conductivity in copper[J]. Science, 2004, 304(5669): 422-426.
- [26] SCHOLL A, STÖHR J, LÜNING J, et al. Observation of antiferromagnetic domains in epitaxial thin films[J]. Science, 2000, 287(5455): 1014-1016.
- [27] 渡边辙. 纳米电镀[M]. 第一版. 陈祝平, 杨光. 译. 北京: 化学工业出版社, 2008.
TOHRU Watanabe. Nano-plating[M]. First edition. Translated by CHEN Zhu-ping, YANG Guang. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [28] 李文良, 彭程, 叶章根, 等. 微细铜粉镀覆银的制备工艺及性能研究[J]. 电镀与涂饰, 2015, 34(21): 1205-1210.
LI Wen-liang, PENG Cheng, YE Zhang-gen, et al. Study on preparation and properties of silver-coated fine copper powders[J]. Electroplating & finishing, 2015, 34(21): 1205-1210.
- [29] 宁远洵, 赵怀志. 银[M]. 第一版. 长沙: 中南大学出版社, 2005.
NING Yuan-tao, ZHAO Huai-zhi. Yin[M]. First edition. Changsha: Central South University Press, 2005.