

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09C 3/06

C09J 9/02



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01125024.0

[43] 公开日 2004 年 4 月 28 日

[11] 公开号 CN 1492004A

[22] 申请日 2001.8.2 [21] 申请号 01125024.0

[71] 申请人 信息产业部电子第三十三研究所

地址 030006 山西省太原市第 100 号信箱

[72] 发明人 张世麟 朱 毅 李建平

权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 1 页

[54] 发明名称 导电粘合剂用镀银石英粉的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及导电粘合剂用镀银石英粉的制备方法，其特征在于将粒径为 $1 \sim 250 \mu\text{m}$ 的石英粉经碱洗、酸洗除去油污等杂质，一定温度下经化学腐蚀粗化石英粉表面，然后将石英粉表面敏化、活化、洗净，在搅拌下分别加入还原溶液与银氨溶液两种溶液进行化学镀，银盐溶液与还原液反应，还原出的银沉积在石英粉上，在石英粉表面形成一层致密的银导电层，上述反应物经水洗、过滤、干燥后制得双层结构的镀银石英粉，其体积电阻率 $\leq 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ，它具有含银量低、镀层均匀、密度小、导电性和贮存性好等特点，广泛应用于导电粘合剂、导电涂料、导电橡胶导电塑料等。用该粉可制得一种导电胶，体积电阻率 $\leq 5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

ISSN 1008-4274

1. 一种导电粘合剂用镀银石英粉的制备方法，其特征在于：将粒径为 $1 \sim 250 \mu\text{m}$ 的石英粉经碱洗、酸洗除去油污等杂质，一定温度下经化学腐蚀粗化石英粉表面，然后将石英粉表面敏化、活化、洗净，在搅拌下分别加入还原溶液与银氨溶液两种溶液进行化学镀，银盐溶液与还原液反应，还原出的银沉积在石英粉上，在石英粉表面形成一层致密的银导电层，上述反应物经水洗、过滤、干燥后制得双层结构的镀银石英粉，其体积电阻率 $\leq 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。
2. 根据权利要求1所述的镀银石英粉的制备方法，其特征在于：粗化石英粉表面所用的腐蚀剂为氢氟酸，其浓度为 $1 \sim 30\%$ ，温度为 $1 \sim 50^\circ\text{C}$ ，时间为 $1 \sim 50$ 分钟。
3. 根据权利要求1所述的镀银石英粉的制备方法，其特征在于：石英粉的敏化液为氯化亚锡的盐酸溶液，敏化条件为：
敏化液的成分： 氯化亚锡 ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) $1 \sim 20\text{g/L}$ ；
盐酸 ($\text{HCl} \cdot 37\%$) $1\text{ml} \sim 60\text{ml/L}$ ；
敏化温度和时间： 温度 $5 \sim 50^\circ\text{C}$ ；
时间 $1 \sim 20$ 分钟。
4. 根据权利要求1所述的镀银石英粉的制备方法，其特征在于：银氨溶液中硝酸银重量为石英粉重量的 $1 \sim 40\%$ ，在温度 $0 \sim 60^\circ\text{C}$ 下，把银氨溶液加入到石英粉和还原溶液中，搅拌反应 $1 \sim 60$ 分钟，还原出的银沉积到石英粉上，在镀银石英粉表面，银镀层重量占总重量的 $1 \sim 25\%$ 。
5. 根据权利要求1所述的镀银石英粉的制备方法，其特征在于：还原溶液为糖类、酒石酸盐、甲醛或肼类等，其中糖类或酒石酸盐或醛类为最佳。
6. 根据权利要求1所述的镀银石英粉的制备方法，其特征在于：用镀银石英粉

制得的导电粘合剂，其成分为：环氧树脂 1~25g；固化剂 0.1~5g；镀银石英粉 1~120g；其它助剂适量，其最终的体积电阻率 $\leq 5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

导电粘合剂用镀银石英粉的制备方法

本发明涉及一种导电粘合剂用双层结构的镀银石英粉的制备方法。

随着电子工业的发展，导电粘合剂的应用日趋广泛。从一般粘着粘合剂到取出引线，粘接液晶、LED及印模搭接等。在屏蔽电磁波干扰方面，导电粘合剂可填充电子设备、仪器的缝隙，并可粘接EMI屏蔽窗、通风波导等器件。目前，导电粘合剂种类主要有金系、银系、铜系、镀银铜系、碳系等，综合考虑导电性、抗氧化性和价格因素，银系、镀银铜系应用最广泛。

银系导电粘合剂的导电性好、抗氧化性好，但由于价格昂贵而限制了其使用范围。铜系导电粘合剂导电性好，但抗氧化稳定性差，时间长了铜粉易氧化成绝缘体。为了克服这些缺点，在现有技术CN1049622A和CN1130553A中公开了镀银铜粉的制备方法，该方法利用银耐氧化和稳定的特点，保留铜的导电性，将铜粉脱脂后，用酸除去氧化膜，然后加入银盐溶液，使铜置换银离子，让银沉积在铜粉表面上，形成一层保护层，然后用有机酸酯类保护剂处理铜粉，制得多层结构的导电铜粉。用此铜粉制得的导电粘合剂导电性好、抗氧化性好、价格较银系粉大幅度降低。但银粉、镀银铜粉有一共同缺点即密度大，在粘合剂中这些粉填充量高，占总重量的80%左右，导致最终导电粘合剂密度增大，增加了成本。另外这些金属粉在粘合剂中易出现沉降、迁移现象，影响了该导电粘合剂的贮存性和使用性。

本发明的目的在于克服现有技术中的不足，提供一种密度小、含银量低、导电性好的镀银石英粉的制备方法。用该方法制得的镀银石英粉成本低，还可广泛用于导电涂料、导电橡胶、导电塑料等的填料。

本发明是一种导电粘合剂用镀银石英粉的制备方法,其特点为:将粒径为1~250 μm 的石英粉经碱洗、酸洗除去油污等杂质,一定温度下经化学腐蚀粗化石英粉表面,然后将石英粉表面敏化、活化、洗净,在搅拌下分别加入还原溶液与银氨溶液两种溶液进行化学镀,银盐溶液与还原液反应,还原出的银沉积在石英粉上,在石英粉表面形成一层致密的银导电层,上述反应物经水洗、过滤、干燥后制得双层结构的镀银石英粉,其体积电阻率 $\leq 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

在本发明中为除去石英粉表面的油污等杂质,所用的碱为 NaOH 或 KOH 或 CaOH 等,所用酸为硫酸、硝酸、盐酸、乙酸、磷酸等。本发明中为了粗化石英粉表面所用的腐蚀剂为氢氟酸。其浓度为1%~30%,温度为1~50℃,时间为1~50分钟。

本发明中敏化液为氯化亚锡的盐酸溶液,敏化条件为:

敏化液的成分: 氯化亚锡 ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 1~20g/L;

盐酸 ($\text{HCl} \cdot 37\%$) 1ml~60ml/L;

敏化温度和时间: 温度 5~50℃;

时间 1~20分钟。

本发明中在配制银氨溶液时, AgNO_3 重量为石英粉重量的1~40%,在温度0~60℃下,把银氨溶液加入到石英粉和还原溶液中,搅拌反应1~60分钟,还原出的银沉积到石英粉上。在镀银石英粉表面,银镀层重量占总重量的1~25%。

本发明中所用还原液可选用糖类、酒石酸盐、甲醛和胍类等,其中以糖类、酒石酸盐或醛类为最佳。

用本发明的镀银石英粉制得的导电粘合剂,其成份分别为:环氧树脂 1~25g; 固化剂 0.1~5g; 镀银石英粉 1~120g; 其它助剂适量,其最终的体积电阻率 $\leq 5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

经上述方法制备的镀银石英粉具有以下优点：

1. 镀银石英粉表面的镀银层重量只占总重量的 1~25%，使成本大为降低，便于工业化大量生产使用。
2. 下表列出了国内外专利、资料中各种导电粉与本发明镀银石英粉相应的密度值 (g/cm^3)

镀银石英粉	银粉	铜粉	镀银铜粉
< 3	10.4	8.7	> 8.7

由表可以看出，本镀银石英粉可以有效降低制成品的重量。

3. 镀银石英粉导电性优良，体积电阻率 $\leq 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。制成导电粘合剂后，体积电阻率 $\leq 5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。
4. 镀银石英粉贮存稳定，耐热性好。
5. 镀银石英粉除制备导电粘合剂外还可用于制备导电涂料、导电橡胶、导电塑料等。

下面结合附图和实施例、应用例对本发明内容作进一步的描述。

图 1 双层结构镀银石英粉的示意图。其中 1-表示石英粉颗粒；2-表示导电银层。

实施例：

- ①碱洗除油：将 100g 粒径小于 $250 \mu\text{m}$ 的石英粉，在 10%NaOH 溶液中搅拌碱洗 10 分钟，蒸馏水洗净并过滤；
- ②酸洗除杂质：将碱洗好的石英粉在 20% H_2SO_4 搅拌酸洗 10 分钟，蒸馏水洗净并过滤；
- ③粗化：将酸洗过的石英粉在 10%氢氟酸中搅拌粗化 20 分钟，蒸馏水洗净并过滤；

④敏化：将粗化好的石英粉在氯化亚锡（浓度为 5%）的盐酸溶液中搅拌敏化 5 分钟，蒸馏水洗净并过滤；

⑤镀银：将敏化好的石英粉放入 3000ml 浓度为 3.0% 的酒石酸钾钠还原液中。在另一烧杯中，用 20g AgNO_3 、10g KOH 及适量的氨水配制成 1500ml 银氨溶液。将配制好的银氨溶液倒入混有石英粉的酒石酸钾钠溶液中，在室温下搅拌 20 分钟，蒸馏水洗净并过滤，再用无水乙醇清洗一次，干燥后制得 95g 镀银石英粉。

应用例：

1. 以上述实施例工艺制备的镀银石英粉与环氧树脂及固化剂等助剂混合均匀，可制得相应的导电胶。其成份为：

环氧树脂 E-44	5g
固化剂 650	2.5g
镀银石英粉	16g
二甲苯	适量

2. 用以上粘合剂粘接铜线，粘接线头相距 1cm，100℃ 固化 2 小时，将此粘合剂涂于 1cm 宽、10cm 长玻璃片两边连接铍铜引线测得体积电阻率 $\leq 5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

耐热性试验：

用镀银石英粉做导电填料，按应用例方法制得导电粘合剂，以该粘合剂粘接两铜线，线头相距 0.5cm，100℃ 固化 1 小时，万用表测两铜线间阻值为 0.42Ω （万用表内阻值为 0.42Ω ）。将该粘接线头置于 100℃ 烘箱中，每 2 小时测其阻值一次，电阻值如下：

时间 (小时)	0	2	4	6	8	10
线头间电阻 (Ω)	0. 42	0. 42	0. 42	0. 42	0. 42	0. 42

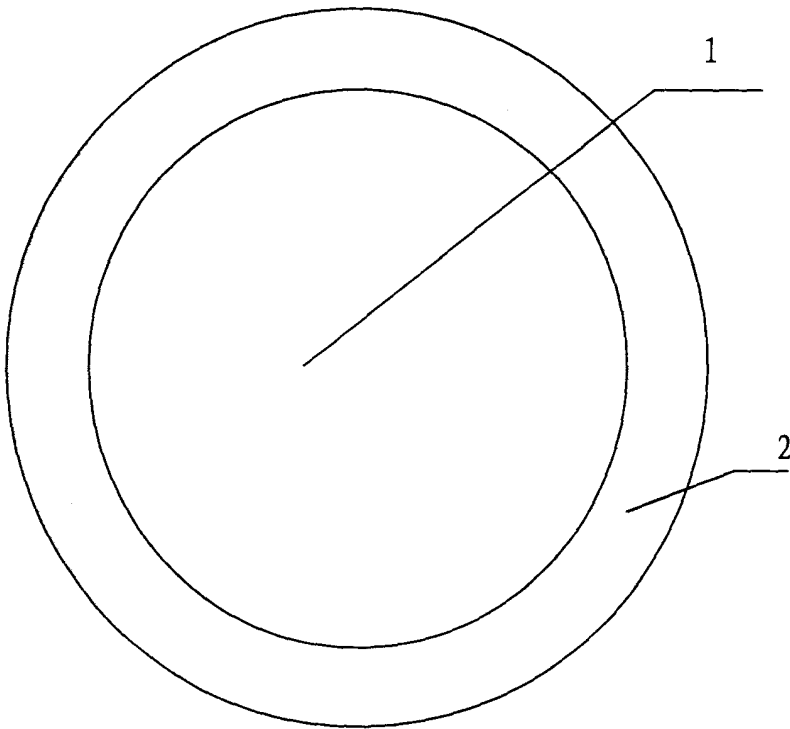


图 1