

超声波辅助制备单分散金属包覆聚苯乙烯导电微球

Synthesis of Monodisperse Metal-coated Polystyrene Conductive Microspheres with Ultrasonic Assisted

宋 丹, 周际东, 姜 炜, 张小娟, 李凤生

(南京理工大学 国家特种超细粉体工程技术研究中心, 南京 210094)

SONG Dan, ZHOU Ji-dong, JIANG Wei, ZHANG Xiao-juan, LI Feng-sheng

(National Special Superfine Powder Engineering Research Center of

China, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

摘要: 为了制备单分散聚合物基导电微球, 以交联聚苯乙烯(PS)微球为基体, 通过超声波辅助的化学镀方法制备了单分散 Ni/PS 导电微球, 接着采用置换法在导电微球表面包覆一层导电性更好的 Au 层。采用 FT-IR, SEM, EDS, XRD 等测试方法分别对 PS 微球及导电微球的官能团变化、形貌、元素组成及晶型结构进行表征, 结果表明: 超声的引入可以改善导电微球的分散性; 导电微球形貌规则, 镀层连续均一且有纳米级“丘状”突起。经过金层包覆后导电微球的体电阻率可达到 $6.9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 可以满足 ACF 中导电微球的使用要求。

关键词: 超声波; 金属包覆; 单分散导电微球; 化学镀镍; 镀金

中图分类号: TM 243; V258 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)11-0063-05

Abstract: Monodisperse Ni/polystyrene conductive microspheres were prepared by electroless plating with ultrasonic assisted. Then a film of Au was coated onto the surface of the Ni/PS conductive microspheres *via* displacement reaction. The transformation of functional group, modality, elemental composition, crystalline structure of the resin microspheres and conductive microspheres were characterized by FT-IR, SEM, EDS and XRD. The results show that ultrasonic wave improved the dispersion of conductive microspheres, which have regular sphericity. The coating was sequential and uniform with nanosized mound-like protuberance on it. After coated by Au film, the electrical resistivity of conductive microspheres can get to $6.9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, which can satisfy the parameter requirement of ACF.

Key words: ultrasonic; melt coating; monodisperse conductive microsphere; electroless nickel plating; Au plating

随着电子产品轻薄及功能多样化发展, IC 封装趋向高密度化与细间距化, 先前成熟的锡铅焊接工艺已不能满足 ITO 线路等高密度配线工艺的需要^[1], 各向异性导电胶(Anisotropic Conductive Film, 简称 ACF)的研究使电子元件的细间距、高可靠的冷互连成为可能, 有关其制备及性质等方面的研究受到了各国的广泛关注^[2,3]。ACF 中较为核心的技术是制备性能良好且稳定的导电颗粒, 理想导电颗粒应具有: (1) 形状规则; (2) 单分散性好, 粒径大小适中($3 \sim 15 \mu\text{m}$) 且均匀; (3) 耐热性及导电性良好等优点。聚合物包覆金属形成的核/壳结构微球, 密度小、可设计性强, 在一定压力下可以发生弹性形变提供较大的电极接触面积, 因而成为提高 ACF 导电性能的新型导电颗粒^[4]。

化学镀法是非金属材料表面金属化的主要方法之一, 但纳、微米级的基体粒径较小, 比表面积较大, 在表面镀覆过程中易出现团聚现象^[5], 影响其使用性能。声化学是近十几年兴起的边缘学科, 超声空化产生的气泡在声波正负压的作用下崩溃时产生高压高温, 为化学反应提供特殊的物理与化学环境^[6], 在生物学、催化化学、有机合成、聚合反应等方面具有广泛应用^[7,8]。研究表明超声波可以显著提高化学镀的镀速并改善金属镀层的结构^[9], 但有关其在金属包覆中提高复合粒子分散性的应用研究较少。本工作在化学镀基础上调整工艺条件, 引入超声波辅助分散的方法, 改善导电微球的单分散问题; 进而在 Ni/PS 微球表面包覆导电性能良好的 Au 层, 进一步提高微球的导电性能。

1 实验

1.1 试剂与仪器

单分散交联 PS 微球(粒径约为 5μm) 制备方法参考文献[10]; H AuCl₄, PdCl₂, SnCl₂, NiCl₂ · 6H₂ O, NaH₂ PO₂ · H₂ O, 柠檬酸钠, NH₄Cl 均为分析纯试剂, 采用 KQ-250DB 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪

器有限公司提供)

1.2 实验步骤

对 PS 微球进行粗化、敏化、活化预处理, 使其表面植入反应活性中心—Pd 颗粒, 通过化学镀法在微球表面镀覆 Ni 合金, 接着通过置换法在制备的 Ni/PS 微球表面进行纯金的包覆, 反应过程的机理如图 1 所示。

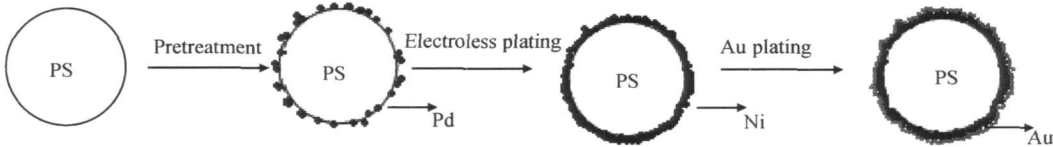


图 1 镀覆过程机理的示意图

Fig 1 Schematic diagram for the mechanism of overall plating

1.2.1 Ni/PS 导电微球的制备

将预处理后的微球加入到化学镀 Ni 溶液中, 并将镀液置于超声清洗器中。化学镀镍液的配制如表 1 所示, 添加少量 NH₄Cl 调节镀液的约为 4, 水浴温度为 60℃。超声搅拌条件下, 采用恒流泵向镀液中滴加 NaH₂ PO₂ 溶液, 滴速为 2mL/ min, 16h 后停止反应, 抽

滤清洗后真空干燥, 制得 Ni/PS 导电微球。

1.2.2 Au 导电微球的制备

镀金溶液组分的浓度配制如表 2 所示, 水浴温度 50℃, 在置换镀金溶液中加入 5 g 上述 Ni/PS 导电微球, 超声条件下反应 30min, 抽滤、洗涤后真空干燥, 制得 Ni/PS/ Au 导电微球。

表 1 化学镀镍溶液

Table 1 Bath of electroless nickel plating

Components in the bath	NiCl ₂ · 6H ₂ O	NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O
Concentration/(g · L ⁻¹)	48	32	118

表 2 置换镀金溶液

Table 2 Bath of aurum plating

Components in the bath	H AuCl ₄	NH ₄ Cl	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O
Concentration/(g · L ⁻¹)	2	70	50

1.3 表征

通过加拿大 Bomen 公司的 mb154s 红外光光谱仪测定微球表面预处理前后功能团的变化; 通过日本 JEOL 公司的 JSM-6300LV 型扫描电镜观察 PS 基体微球及导电微球表面形貌; 采用扫描电镜的 EDS 能谱仪测试镀层中元素的含量; 采用德国 BRUKER 公司 D8 型 X 射线粉末衍射仪表征微球表面包覆金属的物相结构(CuKα 射线)。导电微球的导电性能测试参考文献[11] 粉体导电率测试的方法。

2 结果与讨论

2.1 交联 PS 微球及其预处理前后图谱分析

图 2 是 PS 微球浓硫酸处理前后红外图谱, 其中图 2a 为所制备的交联 PS 微球的红外图谱, 图中位于 1607cm⁻¹, 1491cm⁻¹, 1448cm⁻¹ 为 PS 中苯环的三个特征伸缩振动峰, 位于 3460cm⁻¹ 附近的羟基峰为压片过程中 KBr 吸收空气中的水份而形成的—OH 伸缩峰。图 2b 为将 PS 微球经浓硫酸处理、清洗后的红外图谱, 将 2a 和 2b 进行比较可以看出, 经过浓硫酸处理并且清洗后的图谱在 1183cm⁻¹ 出现 S= O 的强烈伸缩振动峰, 说明经过浓硫酸的“粗化”处理, PS 微球表面发生磺化反应, PS 分子中环上的原子被磺基(—SO₃H) 取代生成烷基磺酸。谱图在 1730cm⁻¹ 处出现的峰对应为羰基特征峰值, 这是因为水洗过程中, 磺酸根发生水解从而在微球表面引入羰基根。图谱表明,

浓硫酸的“粗化”处理实为磺化反应, 经过水洗后将在微球表面引入了羧基等官能团, 改善了微球表面的亲水性, 从而增强了微球表面对 Sn^{2+} 的吸附力。

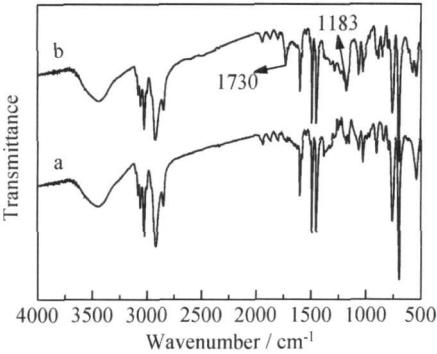


图 2 PS 微球浓硫酸处理前后红外图谱

(a) 未处理的 PS 微球; (b) 粗化后的 PS 微球

Fig. 2 IR patterns of PS microspheres before and after treated by oil of vitriol (a) PS untreated; (b) PS treated

图 3 为交联聚苯乙烯微球基体及其预处理前后的 SEM 图。图 3a 为制备的交联 PS 微球, 由图中可以看出, 微球粒径约为 $5\mu\text{m}$, 单分散性良好, 形貌规则, 表面光滑无破损, 为后续的化学镀提供了良好的基体。图 3b 中为经过浓硫酸“粗化”处理后的微球, 微球表面与 3a 图相比表面较为粗糙。图 3c 为预处理完成后的微球, 从图中可以看出微球表面附着有纳米级颗粒。

2.2 Ni/PS 导电微球图谱分析

图 4 所示为采用不同搅拌分散条件通过化学镀方法制备 Ni/PS 微球的 SEM 图谱, 图 4a 所示为采用超声搅拌制备的导电微球, 由图可见导电微球的分散性好, 保持了良好的球型度; 包覆后的微球表面有纳米级的“丘状结构”, 根据文献报道^[12], 在热压与电极接触时, “丘状”突起可穿透电极的氧化层以增强其导电性能。

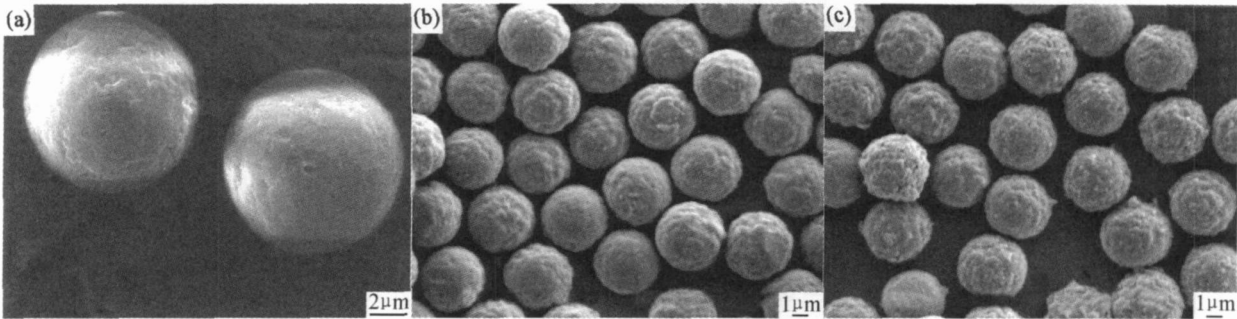


图 3 交联 PS 微球预处理前后图

(a) 未处理的 PS 微球; (b) 粗化后微球; (c) 活化后微球

Fig. 3 Cross-linked PS microspheres before and after pretreatment

(a) PS microspheres; (b) microspheres treated by oil of vitriol; (c) microspheres after activation

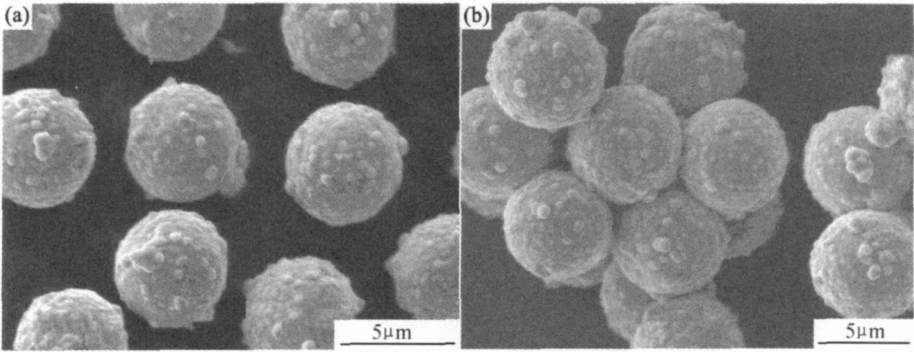


图 4 PS 微球及不同搅拌条件制备的 Ni/PS 导电微球

(a) 超声搅拌分散制备 Ni/PS 导电微球; (b) 搅拌分散制备 Ni/PS 导电微球

Fig. 4 PS microspheres and Ni/PS composite microspheres via different mill condition

(a) electroless plating Ni via ultrasonic dispersion; (b) electroless plating Ni via mill dispersion

为了进行对比实验, 采用普通机械搅拌对微球进行化学镀镍, 图 4b 为采用普通机械搅拌制备的导电微

球, 由图中可见, 虽然各个单体的微球的包覆较好, 但微球的团聚现象较为严重。分析团聚的主要原因有:

(1) 传统机械搅拌在使微球悬浮后分散效果不明显, 随化学镀覆的进行, 复合微球的密度明显增大, 反应容器中微球分布不均匀, 靠近底部的微球数明显要多于上层微球数, 而且随着反应的进行, 复合微球的表层也会变得相对粗糙, 微球接触碰撞的机会增大; (2) 随镀覆的进行, 导电微球因为表面包覆了具有磁性的镍层, 微球间因磁性引起物理团聚。若在镀覆初期, 形成物理团聚的微球未能及时分散开, Ni+P 合金在颗粒接触处沉积进而将颗粒连接在一起, 最终导致大量微球团聚成团, 形成团聚体。超声设备的引入可以产生的中空气泡, 空化气泡爆炸时产生的具有强烈冲击力的微射流能弱化微球间的作用力, 有效地防止微球的团聚, 同时超声波的空化作用使化学镀产生的氢气快速释放, 加速了化学镀镍反应的进行^[13]。

另外, 各向异性导电胶中的导电微球要求金属包覆层具有一定的柔软度, 保证在热压过程导电微球可以产生一定的弹性形变, 有文献报道^[14]磷含量较高的镍层具有较好的柔软度。为此, 对制备的导电微球的包覆层了组分分析, 图 5 显示的为图 4b 中导电微球表面镀层的 EDS 能谱, 从图谱中可以看出包覆层中的 P 含量较高, 通过分析得知 (Ni/P) = 90. 01/ 8. 99(质量分数/ %)。

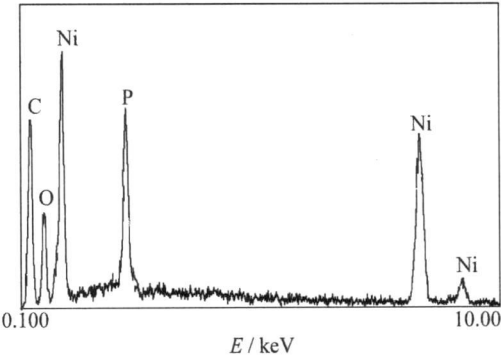


图 5 导电微球表面包覆层的元素能谱图(EDS)

Fig 5 EDS spectra for the coating of microspheres

2 3 Au/Ni/PS 导电微球图谱分析

图 6 为制备导电微球的 X 射线衍射图谱, 其中图 6a 为 Ni 包覆 PS 微球的 XRD 图谱, 谱线图谱在 2θ= 44. 4, 51. 6, 76. 8° 分别对应的是 Ni 面心立方结构的 (111), (200), (222) 晶态特征峰, 表明 PS 微球表面包覆一层镍。图 6b 为 Au 包覆导电微球的 XRD 图谱。在 2θ= 38. 2, 44. 3° 处的衍射峰分别对应单质 Au (111), (200) 的 X 射线衍射特征峰, 说明微球表面已经包覆了一层纯金层, 谱线在 44. 3 左右出现的特征峰与镍的特征峰发生重叠, 但在 76. 6 左右出现了镍的特征峰, 说明导电微球的包覆层主要是金和镍。

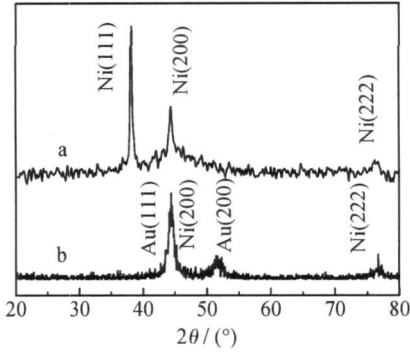


图 6 导电微球 X 射线衍射图谱

(a) Ni/PS 导电微球; (b) Au/ Ni/PS 导电微球

Fig 6 XRD patterns for composite microsphere

(a) Ni/PS composite microspheres;

(b) Au/ Ni/PS composite microspheres

图 7 显示了采用置换法在 Ni/PS 导电微球表面包覆纯金后的扫描电镜照片, 从图中可以看出, 所制备的 Au/ Ni/ PS 微球与 Ni/ PS 微球形貌相似, 仍保持良好的球型度和“丘状”突起, 微球的分散性良好。表面的“丘状”突起与基体微球结合紧密, 能保证与电极的良好接触。

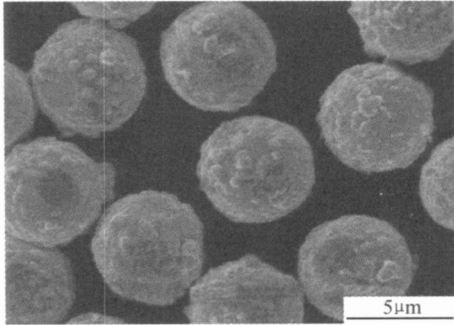


图 7 Au/Ni/PS 导电微球的 SEM 图谱

Fig 7 SEM photograph of Au/ Ni/PS composite microspheres

2 4 导电微球的导电性测试

本实验对表面包覆 Ni 合金及包覆 Au 的复合导电微球进行体电阻率测试测试, 实验结果如表 3 所示。

表 3 两种导电微球体电阻率测试结果

Table 3 Cubage resistivity of two kinds of conductive microspheres

Types of the conductive microsphere	Volume resistivity/(Ω • cm)
Ni/ PS conductive microspheres	4. 8× 10 ⁻²
Au/ Ni/ PS conductive microspheres	6. 9× 10 ⁻³

由表 3 可以看出, 通过纯金的包覆, 可以使导电微球的导电性提高近 10 倍, 其导电性能可以满足作为 ACF 用导电微球的导电性能要求。

3 结论

(1) 以交联的 PS 微球为基体, 以化学镀法为基础, 在反应过程中引入超声设备对微球进行分散, 并采用滴加还原剂的方法较好地控制了导电微球的团聚问题, 制备了单分散性良好的 Ni/PS 微球, 体电阻率为 $4.8 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

(2) 采用置换法在 Ni/PS 微球表面包覆了一层 Au, 导电微球的导电性得到了较大提高, 导电微球体电阻率减少至 $6.9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 满足了 ACF 对导电微球的应用要求, 在微电子封装等行业有广泛的应用前景。

参考文献

[1] WOJCIECHOWSKI D, VANFLETEREN J, REESE E, et al. Electro-conductive adhesives for high density package and flip-chip interconnections [J]. Microelectron Reliab, 2000 (4): 1215 - 1226.

[2] YIM M-J, HWANG J, KYUNG W-P. Anisotropic conductive films (ACFs) for ultra-fine pitch Chip-On-Glass (COG) applications [J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2007, 27 (1): 77- 84.

[3] ITSUO W, TOHRU F, MOTOHIRO A, et al. Recent advances of interconnection technologies using anisotropic conductive films [A]. International IEEE Conference on Asian Green Electronics (AGECE) [C]. 2004. 229- 234.

[4] KRISTIANSEN, H, GRONLUNDT O, LIU J. Characterization of metal-coated polymer spheres and its use in anisotropic conductive adhesive [A]. Proceedings of the Sixth IEEE CPMT Conference on High Density Microsystem Design and Packaging and

Component Failure Analysis, HDP' 04 [C]. 2004, 259- 263.

[5] 曹晓国, 张海燕. 镀银 Fe_3O_4 粉的制备及其导电性能研究 [J]. 材料工程, 2007, (4): 57- 60.

[6] 冯若, 李化茂. 声化学及其应用 [M]. 合肥: 安徽科学技术出版社, 1992.

[7] XIA He-sheng, WANG Qi. Study on ultrasonic induced encapsulating emulsion polymerization in the presence of nanoparticles [J]. Applied Polymer Science, 2001, 80: 1130- 1136.

[8] 吴蒙李, 李智, 夏法峰, 等. 纳米金属陶瓷 Ni-AlN 复合层的超声-电沉积制备 [J]. 材料科学与工艺, 2005, 13 (5): 548- 551.

[9] 葛少辉, 吴志杰, 张明慧, 等. 超声波辅助化学镀制备 Ni-B/MgO 催化剂及其催化加氢性能 [J]. 催化学报, 2006, 27 (8): 690- 696.

[10] JIN W-K, KYUNG D-S. Monodisperse micron-sized polystyrene particles by seeded polymerization: effect of seed crosslinking on monomer swelling and particle morphology [J]. Polymer, 2000, 41: 6181- 6188.

[11] 朱洁, 赫晶远, 王晶. 影响粉末电阻率测定结果的因素 [J]. 炭素技术, 2002, (3): 47- 49.

[12] 吴懿平, 袁忠发, 吴大海, 等. 各向异性导电胶新型填充微球的研究 [J]. 电子元件与材料, 2005, 24 (4): 8- 31.

[13] GLENN O, MALLORY, JUAN B HAJDU. Electroless plating: fundamentals and applications [R]. American Electroplaters and Surface Finishers Society, 1990.

[14] 姜晓霞, 沈伟. 化学镀理论及实践 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2000.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50602024)
收稿日期: 2007-07-11; 修订日期: 2008-01-30
作者简介: 宋丹 (1982—), 女, 在读博士, 研究方向为壳-核结构微纳米复合材料的制备及应用, 联系地址: 南京理工大学国家特种超细粉体工程技术研究中心 (210094)。E-mail: songdansnow@126.com

《院士之路——颜鸣皋传》首发式在慈城举行

由中国一航材料院与慈城镇政府共同举办的《院士之路——颜鸣皋传》首发暨颜鸣皋祖居 (慈城院士陈列馆) 修缮启用仪式在中科院院士颜鸣皋家乡宁波市慈城镇举行。

颜鸣皋院士在国内外材料领域享有很高声誉。他参与制订了我国《1956—1957 年科学技术发展远景规划纲要》, 创建了我国武器弹药专业, 建立了我国第一个钛合金研究室, 设计制造了我国第一台钛合金铸造炉, 熔炼出我国第一个钛合金铸锭, 为我国航空工业的发展做出了杰出贡献。颜鸣皋院士 1991 荣获航空航天工业部最高奖励“航空金奖”, 2003 年荣获中国一航“航空报国突出贡献奖”。作为国家首批博士生导师, 他累计培养了 40 余名博士、硕士及 10 余名博士后和研究生导师。

颜鸣皋院士虽已是耄耋之年, 却壮心不已, 他仍然密切关注着世界航空材料科学研究的前沿, 默默执著地耕耘在国防高科技领域, 不遗余力地探索我国航空材料技术的发展体系和发展平台, 他怀着满腔赤诚的报国之心, 把全部的精力和心血都奉献给了祖国的国防科技工业, 用实际行动践行了“明明白白做人, 老老实实做事”的颜氏家训。