



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101918505 B

(45) 授权公告日 2013. 01. 02

(21) 申请号 200980103163. X

(56) 对比文件

(22) 申请日 2009. 01. 19

CN 1087104 A, 1994. 05. 25,

US 4820446 A, 1989. 04. 11,

(30) 优先权数据

12/009, 305 2008. 01. 17 US

审查员 皋锋

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 07. 19

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/031367 2009. 01. 19

(87) PCT申请的公布数据

W02009/092064 EN 2009. 07. 23

(73) 专利权人 E. I. 内穆尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 稻叶明

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 陈哲锋

(51) Int. Cl.

C09J 9/02 (2006. 01)

H05K 3/30 (2006. 01)

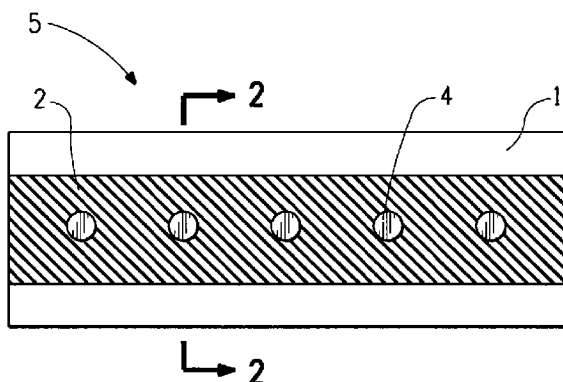
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 2 页

(54) 发明名称

导电粘合剂

(57) 摘要

本发明公开了一种导电粘合剂,所述导电粘合剂包含导电粉末、可热固化的有机硅树脂、和溶剂。



1. 导电粘合剂,所述导电粘合剂包含:
按所述导电粘合剂的总重量计 75-85 重量%的导电粉末,
可热固化的有机硅树脂,其中所述可热固化的有机硅树脂包含具有 1 至 10 个碳原子的烷基,其主链为聚硅氧烷低聚物,和溶剂。
2. 根据权利要求 1 的导电粘合剂,其中所加入的可热固化的有机硅树脂的量按所述导电粉末的总重量计为 2 重量%至 50 重量%。
3. 根据权利要求 1 的导电粘合剂,其中所述导电粉末为选自下列的一种或多种金属:金、银、铜、铝、镍、钯、铂、铑、不锈钢以及它们的合金、镀有上述任何一种金属的玻璃粉、镀有上述任何一种金属的陶瓷粉、镀有上述任何一种金属的树脂粉、石墨以及它们的混合物。
4. 根据权利要求 1 的导电粘合剂,其中所述导电粉末选自球形银粉、片状银粉、胶态金属粉或贵金属树脂酸盐粉。
5. 根据权利要求 1 的导电粘合剂,所述导电粘合剂还包括具有 20W/km 或更高热导率的无机物质。
6. 根据权利要求 1 的导电粘合剂,其中所述溶剂的含量按所述导电粉末的总重量计为 4 重量%至 30 重量%。
7. 电路板,所述电路板包括:基板;在所述基板上形成的电路;涂覆到所述电路上的根据权利要求 1 的导电粘合剂;和粘附到所述导电粘合剂上的粘附物体。
8. 电路板,所述电路板包括:基板;在所述基板上形成的电路;涂覆到没有形成所述电路的部分上的根据权利要求 1 的导电粘合剂;粘附到所述导电粘合剂上的粘附物体;和连接所述粘附物体和所述电路的导电连接材料。
9. 电路板,所述电路板包括:基板;涂覆到所述基板上的电路图案上的根据权利要求 1 的导电粘合剂;和粘附到所述导电粘合剂上的粘附物体。

导电粘合剂

[0001] 发明背景

发明领域

[0002] 本发明涉及电路板中的导电粘合剂。该粘合剂基本上由可热固化的有机硅树脂制成并表现出对无机基板的优异粘合性和优异导热性。导电粘合剂可用作电子元件。

技术背景

[0003] 当安装到电路板上时,通常使用既具有导电性又具有粘合性的焊料来将电子元件粘附到基板或电路上。然而,最近几年出现了避免使用含铅的焊料的趋势。而且,熔化的焊料所产生的热量会对缺乏耐热性的电子元件造成不利影响,因此也成为一大难题。因此,最近几年开始使用主要含有树脂和金属粉的导电粘合剂。这些导电粘合剂的优点包括:不含铅、具有比焊料更低的处理温度、并且具有有助于减轻电子设备重量的低比重。已进行了各种尝试来改善以树脂为主要成分的导电粘合剂的粘附性。

[0004] US2001-015424 公开了一种粘附两个电极的导电粘合剂。根据该专利文件,导电粘合剂的粘附强度通过以具有与电极的金属形成配位键的官能团的树脂作为导电粘合剂组成成分而得到改善。该专利解决了电极和导电粘合剂分离的问题,该问题经常发生在具有大的表面积而易受弯曲应力影响的电子元件上。

[0005] US2005-288427 描述了一种各向异性的导电粘合剂,该导电粘合剂由含有可交联橡胶状树脂的绝缘树脂和导电颗粒组成。根据 US2005-288427,导电粘合剂的分离得以避免,其中橡胶状树脂将各向异性的导电粘合剂的热收缩降至最低,热收缩发生于加热和粘附时的聚合和固化反应期间。此外,加入硅烷偶联剂以改善粘合剂表面的粘附环境。

[0006] 然而,由常规的热塑性有机粘合剂树脂组成的导电粘合剂仍然缺乏对许多无机基板或电极的粘附性。此外,由于使用导电粘合剂安装在基板上的电气元件或电气装置具有低耐热性,因此存在着在粘合剂热固化过程中这些元件或装置发生劣化的问题。此外,在电子元件性能水平更高、尺寸更加简化的同时,由 IC 芯片和 LED 芯片式样的电子元件产生的热量也在增加,并且很难将这些热量散发。而且,在电子器件为光源的情况下,有机粘合剂可被紫外光劣化。

[0007] 本发明解决了在用导电粘合剂安装元件期间改善粘附强度和放热性的问题。

[0008] 发明概述

[0009] 本发明提供了一种导电粘合剂,该导电粘合剂改善了粘附强度、放热性和紫外光耐受性,同时也能够在低温下固化。

[0010] 本发明的导电粘合剂包含导电粉末、可热固化的有机硅树脂和溶剂。在本发明中,优选使用的可热固化的有机硅树脂包含具有 1 至 10 个碳原子的烷基官能团或苯基,并且其主链为聚硅氧烷低聚物。由于可热固化的有机硅树脂与有机树脂相比可在更低的温度下固化,因此它们作为不太耐高温的电气装置或电子元件的粘合剂是有效的。此外,虽然另一种有机物天然优选用于粘附无机电极,但是使用含有树脂的糊剂可增加固化后的粘附强度,

所述树脂（例如具有官能团的可热固化的有机硅树脂）因加热和降解而变成无机物质。而且，由于无机物质比有机物质具有更高的热导率，因此无机物质有助于使电子元件产生的热散发。

[0011] 根据本发明，对于放热性而言，优选包含具有 20W/km 或更高热导率的无机物质以进一步改善导电粘合剂的热导率。

[0012] 此外，本发明提供了一种使用上述导电粘合剂形成的电路板。

[0013] 附图简述

[0014] 图 1 为电路板 5 的俯视图，该电路板上已放置了要粘附的物体；

[0015] 图 2 为图 1 的电路板沿线 II-II 截取的剖面图；

[0016] 图 3 为电路板 5 的俯视图，其中在电路之间放置了要粘附的物体，并用在其上间歇形成电路的基板中的电极和金线连接；

[0017] 图 4 为图 3 的电路板沿线 IV-IV 截取的剖面图；

[0018] 图 5 为具有用导电粘合剂粘附的电路的电路板 5；并且

[0019] 图 6 为图 5 的电路板沿线 VI-VI 截取的剖面图。

[0020] 发明详述

[0021] 以下用图片提供了对本发明所选实施方案的说明。图 1 中，电路板通过以下方法制造：将导电粘合剂 3 涂覆到基板 1 的电路 2 上，接着在其上放置要粘附的物体 4（粘附物体），然后在烘箱中加热。此外，如图 3 所示，粘附的物体通过根据本发明的粘合剂粘附到基板 1 上，并且用具有导电连接材料例如金线或焊料的电路保持连通性。在这种情况下，将导电粘合剂 3 涂覆到基板 1 上间歇形成的电路 2 上和其间的空间中，将粘附的物体 4 置于其上。在用金线 6 连接粘附的物体 4 和电路 2 之后，通过加热来制成电路板 5。

[0022] 此外，如图 5 所示，本发明的导电粘合剂也可用作电路。这种情况下制成电路板的方法包括：在基板 1 上直接丝网印刷本发明的导电粘合剂 3，然后将电子元件以粘附物体的形式置于导电粘合剂上，接着进行加热。以下提供了导电粘合剂的组成的说明。

[0023] 导电粉末

[0024] 本发明的导电粉末是一种赋予导电粘合剂导电性的粉末。本发明的导电粉末优选选自下列一种或多种金属：金、银、铜、铝、镍、钯、铂、铑、不锈钢、以及它们的合金。也可使用在其表面上镀有上述金属的玻璃粉、在其表面上镀有上述金属的陶瓷粉、和在其表面上镀有上述金属的树脂粉、或石墨。可使用单种导电粉末或多种导电粉末。导电粉末优选含有一种或多种球形金属、片状金属、胶态金属或贵金属树脂酸盐。

[0025] 在导电粉末含有多种球形银粉、片状银粉或胶态银粉的情况下，其组合和含量优选为：a) 80 重量%至 99 重量%的球形银粉和 1 重量%至 20 重量%的胶态银粉、b) 90 重量%至 99 重量%的片状银粉和 1 重量%至 10 重量%的胶态银粉、或 c) 70 重量%至 90 重量%的球形银粉和 10 重量%至 30 重量%的片状银粉。使用这些组合可同时实现低耐性和高粘附强度。

[0026] 本发明的胶态金属粉末为具有 1nm 至 100nm 平均粒径的纳米级金属粉末。该金属或其合金优选含有以下一种或多种金属：金、银、铜、铝、镍、钯、铂、铑或不锈钢。

[0027] 本发明的贵金属树脂酸盐粉末含有的贵金属优选金 (Au)、银 (Ag)、铂 (Pt) 或钯 (Pd)。可含有单种贵金属或多种贵金属。

[0028] 球形银粉的平均粒径优选 0.1 μm 至 10 μm , 并且更优选 0.3 μm 至 3.0 μm 。片状银粉的平均粒径优选 0.3 μm 至 10.0 μm , 并且更优选 0.3 μm 至 5.0 μm 。胶态银粉的平均粒径优选 1nm 至 100nm。使用粒度分布仪 (MT3300 □, Microtrac Inc.) 测量导电粉末的粒径。

[0029] 导电粉末的加入量按热固化前导电粘合剂的总重量计优选为 70 重量% 至 90 重量%, 并且更优选为 75 重量% 至 85 重量%。

[0030] 可热固化的有机硅树脂

[0031] 本发明的可热固化的有机硅树脂为由硅、氧和官能团组成的聚硅氧烷低聚物的聚合产物, 以 $(\text{R}_2\text{SiO})_n$ 表示。可热固化的有机硅树脂中含有的 R 优选选自以下官能团中的一个或两个官能团: 具有 1 至 10 个碳原子的烷基, 即甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基或癸基、或苯基。R 更优选选自以下官能团中的一个或两个官能团: 甲基、乙基和丙基。含有这些官能团的有机硅树脂在 150 度或更高的温度下进行水解-聚合反应, 并在 300 度或更低的温度下其中的 70% 或更多变成无机氧化物。因此, 不希望高温处理的电子元件, 例如 LED 装置、集成电路、晶体管或含有此类电子元件的封装可在 300 度或更低的低温下粘附到基板上。此外, 固化后有机硅树脂中无机物质的量可用差热天平测量 (热重-差热分析仪: TG-DTA)。加入的有机硅树脂的量按导电粉末的总重量计优选为 2 重量% 至 50 重量%, 并且更优选为 5 重量% 至 20 重量%。

[0032] 溶剂

[0033] 本发明的溶剂是一种用于调节可热固化的有机硅树脂的粘度的无机溶剂, 该溶剂优选具有 100 度或更高沸点的有机溶剂。更优选地, 该溶剂选自: hocarpineol、醇酯-12、丁基卡必醇、丁基卡必醇醋酸酯、二甲基亚砷、二噁烷、甲苯、萘品醇、一缩二乙二醇二甲基醚、双丙酮醇、N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺或二甲基乙酰胺。这些溶剂可单独使用或可使用混合后的两种或多种类型。加入的溶剂的量按导电粉末的总重量计优选为 4 重量% 至 30 重量%。

[0034] 无机物质

[0035] 还可以在本发明的导电粘合剂中加入无机物质以改善热导率。加入的无机物质优选具有 20W/km 或更高热导率的无机物质, 以及例如含有氧化铝 (Al_2O_3)、氮化铝 (AlN)、碳化硅 (SiC)、氧化硅、氮化硅、氮氧化硅或金刚石粉末中的一种或多种物质的无机物质。加入的无机物质的量按导电粉末的总重量计优选为 7 重量% 至 50 重量%。加入了无机物质的导电粘合剂进一步改善了热导率, 并且在用来粘合产热的 LED 装置、集成电路或晶体管式样的电子元件时, 促进了由电子元件产生的热的散发, 从而降低了因热造成的这些装置的损坏。

[0036] 粘附的物体

[0037] 本发明的粘附的物体为一种供电的电子元件。本发明的粘附的物体包括 LED 装置、LED 封装、集成电路、集成电路封装、电阻器、电容器和电感器。

[0038] 基板

[0039] 用于本发明的电路板的基板可为无机基板或有机基板, 它们的实例包括纸苯酚基板 (其中纸用苯酚树脂浸渍)、纸环氧基板 (其中纸用环氧树脂浸渍)、玻璃复合基板 (其中玻璃纤维用环氧树脂分层并浸渍)、玻璃环氧基板 (其中由玻璃纤维制成的布用环氧树脂分层并浸渍)、Teflon® 基板 (其中 Teflon® 用于绝缘材料)、氮化铝基板、氧化铝基板、复

合基板（其中纸环氧基板在玻璃环氧基板两侧形成）以及在其表面具有绝缘层的不锈钢、铝、铝合金或铜金属基板。

实施例

[0040] 以下提供本发明的导电粘合剂的具体实施例的说明。导电粘合剂用具有不同复合比率的导电粉末、可热固化的有机硅树脂和溶剂制成。具有不同复合比率的导电粘合剂分别用实施例 1 至 20 表示（见表 1）。每种组合物的细节如下所述。

[0041] 导电粉末

[0042] - 平均粒径为 $1\ \mu\text{m}$ 的银粉 (#11000-10, Ferro Co., Ltd.)

[0043] - 平均粒径为 $0.3\ \mu\text{m}$ 的银粉 (#11000-25, Ferro Co., Ltd.)

[0044] - 平均粒径为 $5\ \mu\text{m}$ 的银粉 (SF26, Ferro Co., Ltd.)

[0045] - 平均粒径为 10nm 并且银的含量为 80% 的胶态银 (TB-A02, Dowa Electronics Co., Ltd.)

[0046] 溶剂（醇酯-12 (Texanol), Wako Pure Chemical Industries, Ltd.）

[0047] 可热固化的有机硅树脂

[0048] 使用固态甲基型并具有低碳含量的非挥发性 Wacker 硅酮 (AsahiKasei Co., Ltd.)。该 Wacker 硅酮具有以下特性：软化点：45 至 60 度，毛体积比重 (25°C)：0.5 至 0.65，固化条件：200°C 下保持 60 分钟。

[0049] 评估每个实施例的导电粘合剂的导电性和粘附性（见表 1）。导电粘合剂的生产工艺和评估方法如下所述。

[0050] 导电粘合剂的生产工艺

[0051] 在称量了表 1 所示各自组合比率的导电粉末中的银、可热固化的有机硅树脂和溶剂后，用混合器充分混合组分并用三辊研磨机分散。充分分散每个组分后，将导电粘合剂丝网印刷到玻璃基板上。印刷图案由 $10\text{mm}\times 20\text{mm}$ 的矩形图案和 $2\text{mm}\times 60\text{mm}$ 的线性图案组成。将印刷有导电粘合剂的玻璃基板在 150°C 保持 20 分钟的情况下在烘箱中干燥，接着在 220°C 保持 20 分钟的情况下在焙烧炉中固化。

[0052] 导电粘合剂的评估方法

[0053] 用万用表测量玻璃基板上 $2\text{mm}\times 60\text{mm}$ 线性图案形式的固化薄膜厚度的电阻值。此外，用刀横切玻璃基板上 $10\text{mm}\times 20\text{mm}$ 的矩形图案。在单个玻璃基板上具有 9 个测量值为 $1\text{mm}\times 1\text{mm}$ 的方形图案、18 个测量值为 $2\text{mm}\times 1\text{mm}$ 的矩形图案和 9 个测量值为 $2\text{mm}\times 2\text{mm}$ 的方形图案。可商购获得的胶带粘贴在横切部分，并在用手剥去胶带后，对保持在基板上每个尺寸的图案的数量进行计数。表 1 评估栏中所示粘附强度的结果表示用保持在基板上的图案的数量除以横切图案的数量所得的商。例如，结果 7/9 是指在胶带剥离测试后 9 个横切图案中的 7 个保持在基板上，而 2 个图案被剥离。实施例 1 至 20 的比较揭示了实施例 1 的导电粘合剂的粘附性弱于实施例 2 至 20 的导电粘附性，其中实施例 1 中可热固化的有机硅树脂的含量按导电粉末的总重量计为 5 重量%，而实施例 2 至 20 中可热固化的有机硅树脂的含量超过 5 重量%。然而，当应用于较大面积上时，由于实施例 1 的导电粘合剂的电阻较低并且多于半数的 $2\text{mm}\times 2\text{mm}$ 图案保持在基板上，因此甚至实施例 1 的导电粘合剂也能够获得足够的粘附性和导电性。除了实施例 16 以外，实施例 2 至 20 的导电粘合剂具有基本上优

异的粘附性,其中可热固化的有机硅树脂的含量超过 5 重量%。虽然实施例 1 至 20 的所有导电粘合剂在粘附表面积较大的情况下具有优选的粘附性,在粘附表面积较小的情况下,优选使用实施例 2 至 9、11 至 15、和 17 至 20 的导电粘合剂,因为剥离的图案的数量为 0,甚至对于 1mm×1mm 的图案也是如此。

[0054] 对于电阻而言,观察到这样一种趋势:可热固化的有机硅树脂含量越大,电阻趋于增加。在实施例 10 和 11 中,其中可热固化的有机硅树脂的含量按照导电粉末的总重量计超过 27 重量%,此时电阻值较高。另一方面,实施例 3 至 12 的比较揭示了在可热固化的有机硅树脂的量恒定的情况下,加入的胶态银的量越大,电阻值趋于降低。然而,由于在导电粘合剂中的导电粉完全由胶态银组成(实施例 16)的情况下,仅 2mm×2mm 图案没有观察到被剥离,因此该导电粘合剂优选在粘附表面积较大的情况下使用。

[0055] 表 1

[0056]

	糊剂组合物						评估			
	导电粉末				有机硅树脂 (重量%)	溶剂 (重量%)	电阻值 (Ω)	粘附性		
	球形 粒径 1 μm (重量%)	球形 粒径 0.3 μm (重量%)	片状 粒径 5 μm (重量%)	胶态 80% 银 (重量%)				1mm \times 1mm	2mm \times 1mm	2mm \times 2mm
实施例 1	100	-	-	-	5	10	1.9	0/9	5/18	5/9
实施例 2	100	-	-	-	10	10	5.2	9/9	18/18	9/9
实施例 3	99	-	-	1	10	10	1.1	9/9	18/18	9/9
实施例 4	95	-	-	5	10	10	0.6	9/9	18/18	9/9
实施例 5	91	-	-	9	9	9	0.8	9/9	18/18	9/9
实施例 6	83	-	-	17	8	8	1.3	9/9	18/18	9/9
实施例 7	95	-	-	5	19	10	11.4	5/9	17/18	9/9
实施例 8	91	-	-	9	18	9	4.0	9/9	18/18	9/9
实施例 9	83	-	-	17	17	8	2.2	9/9	18/18	9/9
实施例 10	95	-	-	5	29	10	183.0	5/9	16/18	9/9
实施例 11	91	-	-	9	27	9	24.3	9/9	18/18	9/9
实施例 12	83	-	-	17	25	8	11.0	9/9	18/18	9/9
实施例 13	-	95	-	5	19	10	1.7	9/9	18/18	9/9
实施例 14	-	-	100	-	20	10	0.4	9/9	18/18	9/9
实施例 15	-	-	95	5	19	10	0.8	9/9	18/18	9/9
实施例 16	-	-	-	100	20	10	3.2	0/9	0/18	9/9
实施例 17	80	-	20	-	15	10	1.8	9/9	18/18	9/9
实施例 18	-	80	20	-	15	10	1.7	9/9	18/18	9/9
实施例 19	40	40	20	-	15	10	1.5	9/9	18/18	9/9
实施例 20	85	15	-	-	11	10	6.0	9/9	18/18	9/9

[0057] 此外,通过测量热导率评估具有如实施例 20 相同组合物的导电粘合剂的放热性(见表 2)。可商购获得的具有典型组合物的导电粘合剂用作对照。更具体地讲,用作对照的导电粘合剂由 10 重量%的环氧树脂、85 重量%的银粉和 5 重量%的溶剂组成。

[0058] 用以下方法测量热导率。将本发明的导电粘合剂丝网印刷到测量值为 75mm \times 52mm 且具有 1mm 厚度的玻璃基板上。印刷图案测量为 18mm \times 18mm 并具有 500 μm 的厚度。将印刷有导电粘合剂的玻璃基板在 150 $^{\circ}\text{C}$ 保持 20 分钟的情况下在烘箱中干燥,接着在 220 $^{\circ}\text{C}$ 保持 20 分钟的情况下在焙烧炉中固化。将其上已印刷有和已固化有导电粘合剂的玻璃基板置于具有表面温度为 110 $^{\circ}\text{C}$ 的热板上,接着每 5 秒钟测量固化薄膜表面的温度。

[0059] 表 2

[0060]

测量时间 (秒)	实施例 20(°C)	对照 (°C)
0	28	28
5	43	43
10	52	51
15	59	56
20	64	58
25	66	60
30	69	62
35	69	64
40	70	64
45	71	65
50	72	65
55	73	65
60	73	65
65	74	65
70	75	65
75	75	65
80	75	65
85	75	65
90	75	65

[0061] 含有可热固化的有机硅树脂的导电粘合剂 (实施例 20) 与不含可热固化的有机硅树脂的导电粘合剂 (对照) 相比, 显示表面温度上升得更快。更具体地讲, 15 秒后已观察到 3 度的温差, 20 秒后观察到 6 度的温差。此外, 从 70 秒开始, 对照保持在 65 度; 相比之下, 根据本发明的导电粘合剂保持在 75 度。这是因为本发明的导电粘合剂通过传递基板的热的方式来释放热。因此, 确定了根据本发明的含有有机硅树脂的导电粘合剂具有优异的导热性。

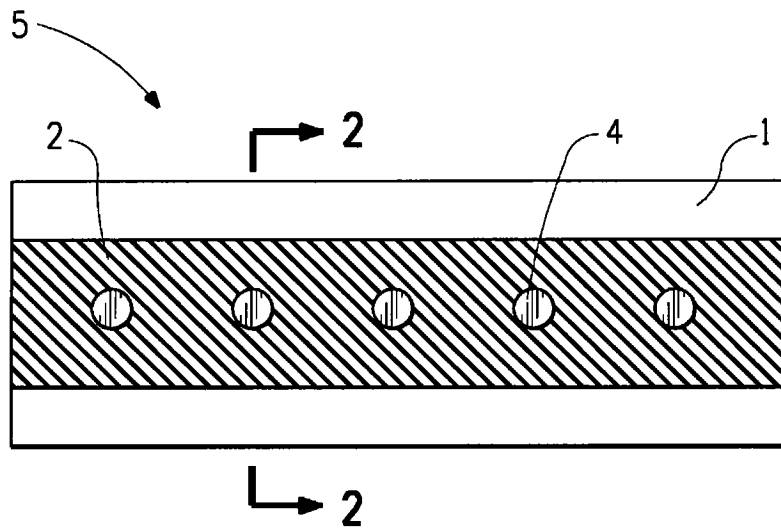


图 1

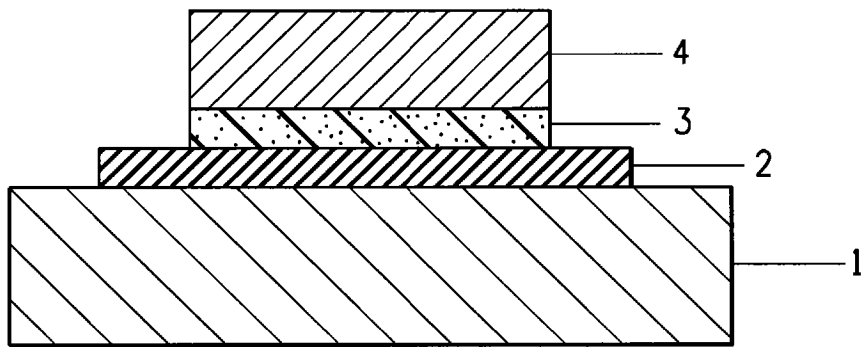


图 2

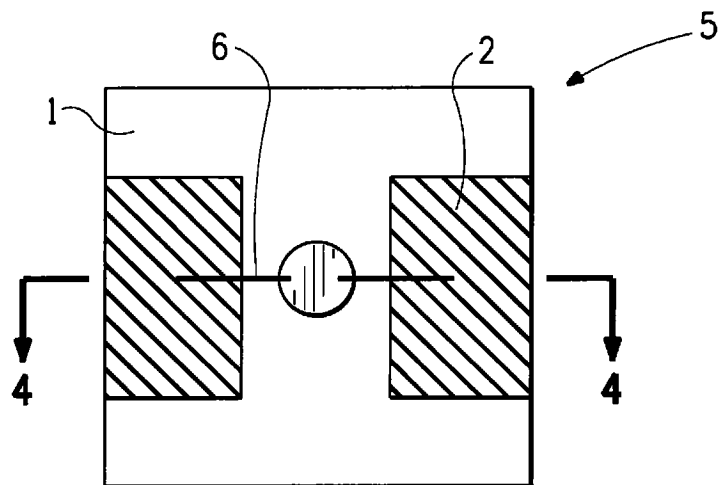


图 3

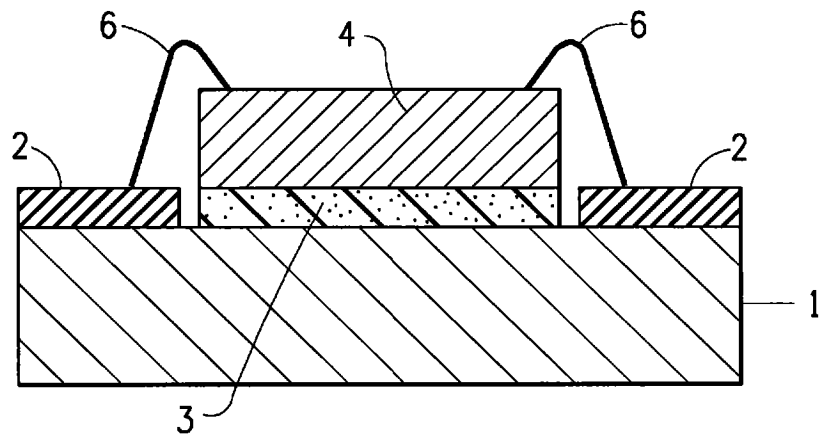


图 4

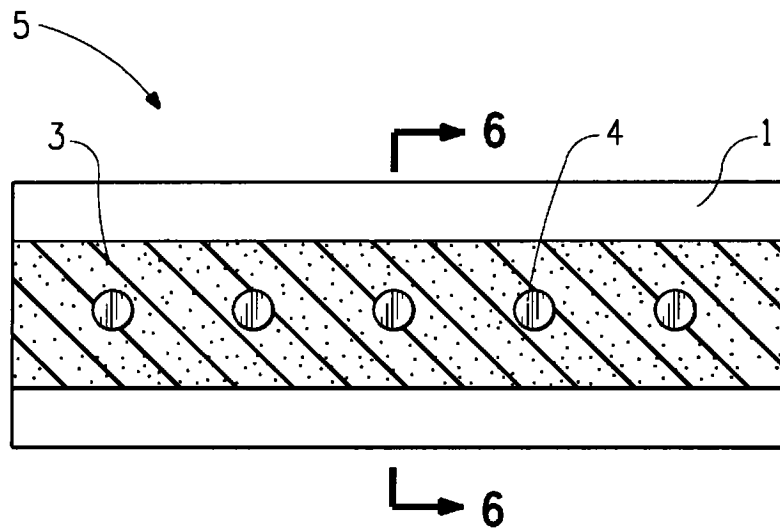


图 5

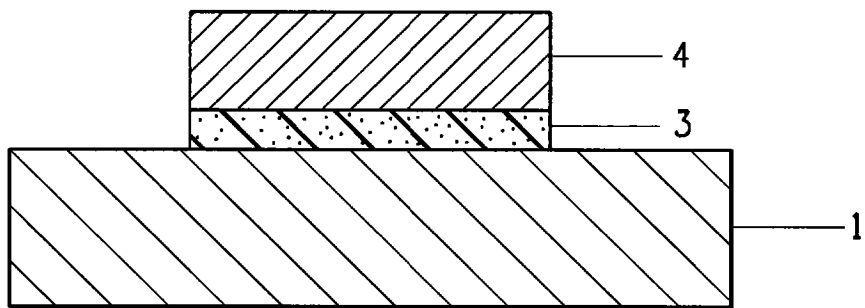


图 6