

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B22F 1/02 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01818072.8

[45] 授权公告日 2006年9月6日

[11] 授权公告号 CN 1273249C

[22] 申请日 2001.10.2 [21] 申请号 01818072.8

[30] 优先权

[32] 2000.10.2 [33] JP [31] 301762/2000

[86] 国际申请 PCT/JP2001/008687 2001.10.2

[87] 国际公布 WO2002/028574 日 2002.4.11

[85] 进入国家阶段日期 2003.4.28

[71] 专利权人 旭化成电子材料元件株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 中田秀一 岛村泰树

审查员 方 华

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

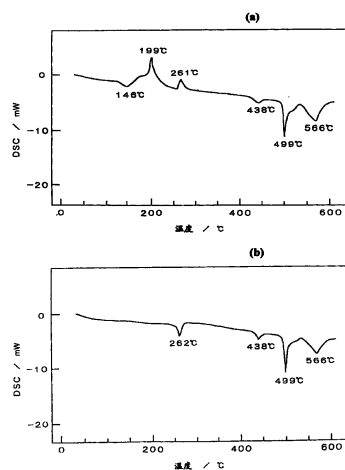
权利要求书 5 页 说明书 69 页 附图 6 页

[54] 发明名称

基本不含铅的金属合金颗粒及其生产方法和用途

[57] 摘要

本发明公开了一种合金颗粒，其特征在于基本上不含铅，并具有多个不同的熔点，包括初始最低熔点(a)和最高熔点，其中当所述金属合金颗粒进行差示扫描量热法检测(DSC)时，在DSC中发现了至少一个放热峰，至少在其表面部分具有初始最低熔点(a)，和当合金颗粒在等于或高于初始最低熔点(a)的温度下加热以便至少熔化各金属合金颗粒的表面部分、随后冷却到室温从而固化熔化的部分时，该合金颗粒具有高于该初始最低熔点(a)的升高的最低熔点(a')。



1、基本不含铅的金属合金颗粒，各自表现出多个不同的熔点，熔点通过差示扫描量热法 DSC 测得和作为在 DSC 中发现吸热峰处的温度所确定，所述多个不同熔点包括初始最低熔点(a)和最高熔点，

其中当所述金属合金颗粒进行 DSC 时，在 DSC 中发现了至少一个放热峰，

其中所述各金属合金颗粒至少在其表面部分表现出初始最低熔点(a)，和

其中，当各金属合金颗粒在等于或高于所述初始最低熔点(a)的温度下加热以便至少熔化表现所述初始最低熔点(a)的各金属合金颗粒的表面部分、随后冷却到室温从而固化各金属合金颗粒的熔化部分时，经历了熔化和固化的所得固体金属合金颗粒表现出高于所述初始最低熔点(a)的升高的最低熔点(a')。

2、根据权利要求 1 的金属合金颗粒，其中所述升高的最低熔点(a')比所述初始最低熔点(a)高至少 2℃。

3、根据权利要求 1 或 2 的金属合金颗粒，其中所述初始最低熔点(a)是在 40-250℃的范围内。

4、根据权利要求 1 或 2 的金属合金颗粒，其中各金属合金颗粒包含(i)表现在 40-250℃范围内的所述初始最低熔点(a)的最低熔点合金相，和(ii)表现高于 250℃的熔点的高熔点合金相，所述最低熔点合金相(i) 位于离所述颗粒表面 0.2r 的距离内，其中 r 表示所述金属合金颗粒的半径。

5、根据权利要求 4 的金属合金颗粒，其中各金属合金颗粒进一步包含(i') 表现初始熔点(b)的低熔点合金相，如在加热前测得的那样，它是在 40-250℃的范围内，前提是所述初始熔点(b)高于所述初始最低熔点(a)，所述低熔点合金相(i')位于离所述颗粒表面 0.2r 的距离内，其中 r 表示所述金属合金颗粒的半径。

6、根据权利要求 1 或 2 的金属合金颗粒，其中各金属合金颗粒包含作为第一金属物质的 Cu 和 Sn，作为第二金属物质的选自 Ag、Bi、In 和

Zn 中的至少两种金属；并任选地包含作为第三金属物质的选自 Sb、Al、Ga、Au、Si、Ge、Co、W、Ta、Ti、Ni、Pt、Mg、Mn、Mo、Cr 和 P 中的至少一种金属。

7、根据权利要求 6 的金属合金颗粒，其中：

作为所述第一金属物质的 Cu 在各金属合金颗粒中的含量是在 10-90%重量的范围内，

作为所述第一金属物质的 Sn 在各金属合金颗粒中的含量是在 5-80%重量的范围内，

当各金属合金颗粒包含作为所述第二金属物质的 Ag 时，Ag 在各金属合金颗粒中的含量是在 0.5-20%重量的范围内，

当各金属合金颗粒包含作为所述第二金属物质的 Bi 时，Bi 在各金属合金颗粒中的含量是在 0.5-15%重量的范围内，

当各金属合金颗粒包含作为所述第二金属物质的 In 时，In 在各金属合金颗粒中的含量是在 0.5-15%重量的范围内，

当各金属合金颗粒包含作为所述第二金属物质的 Zn 时，Zn 在各金属合金颗粒中的含量是在 1-5%重量的范围内，和

当各金属合金颗粒含有至少所述第三金属物质时，所述第三金属物质在各金属合金颗粒中的总含量是在 0.01-3%重量的范围内。

8、生产权利要求 1-7 中任一项的金属合金颗粒的方法，该方法包括：

(1) 提供选自金属和金属合金中的多种不同材料的原料混合物，所述原料混合物能形成金属合金，

(2) 在惰性气体氛围中加热熔化所述原料混合物，获得熔融原料混合物，

(3) 在骤冷的同时，雾化所述熔融原料混合物，从而获得固体金属合金前体颗粒，其中，当在后续步骤 (4) 中进行差示扫描量热法 DSC 检测时，固体金属合金前体颗粒表现出至少一个放热峰，和

(4) 用至少一种具有低熔点的金属将各固体金属合金前体颗粒进行表面处理，其中所述表面处理通过选自电镀、溅射、真空蒸发、喷涂和浸渍中的方法来进行，从而获得金属合金颗粒。

9、根据权利要求 8 的方法，其中所述原料混合物包含作为第一金属物质的 Cu 和 Sn，作为第二金属物质的选自 Ag、Bi、In 和 Zn 中的至少两种金属；并任选地包含作为第三金属物质的选自 Sb、Al、Ga、Au、Si、Ge、Co、W、Ta、Ti、Ni、Pt、Mg、Mn、Mo、Cr 和 P 中的至少一种金属，和其中用于表面处理的至少一种金属选自 Sn、In 和 Bi。

10、根据权利要求 8 的方法，进一步包括在含有还原气体的惰性气体氛围中加热在步骤(4)中获得的所述金属合金颗粒，其中还原气体的浓度为基于惰性气体和还原气体总体积计的 0.001-49% 体积，该还原气体是选自氢气、一氧化碳气体、甲烷气体和硫化氢气体中的至少一种气体。

11、导电粘合剂，包括：

(1) 作为导电填料的权利要求 1-7 中任一项的金属合金颗粒，所述金属合金颗粒表现出所述初始最低熔点(a)，

(2) 包含热塑性树脂和热固化性树脂的有机粘结剂，和

(3) 用于所述有机粘结剂的固化剂，

其中所述有机粘结剂具有这样的固化温度，其中所述金属合金颗粒的初始最低熔点(a)是在所述有机粘结剂的固化温度 $\pm 50^{\circ}\text{C}$ 范围内。

12、根据权利要求 11 的导电粘合剂，其中作为导电填料的所述金属合金颗粒的量是基于所述金属合金颗粒和所述有机粘结剂的总重量计的 70-95% 重量，以及在所述有机粘结剂中含有的所述热塑性树脂的量是基于所述热塑性树脂和所述热固化性树脂的总重量计的 3-97% 重量，和其中作为导电填料的所述金属合金颗粒具有 0.1-20 μm 的平均粒径，和所述金属合金颗粒各具有等于或小于 10,000ppm 的氧含量。

13、根据权利要求 11 或 12 的导电粘合剂，其中所述热塑性树脂是具有能形成氢键的基团的树脂，所述热固化性树脂是选自环氧树脂、酚醛树脂、聚酰亚胺树脂、聚氨酯树脂、蜜胺树脂和脲树脂中的至少一种树脂。

14、根据权利要求 11-12 中任一项的导电粘合剂，其中所述热固化性树脂与所述热塑性树脂相容。

15、根据权利要求 14 的导电粘合剂，其中所述热塑性树脂是苯氧基树脂，所述热固化性树脂是环氧树脂。

16、一种各向异性导电薄膜，包含：

(1) 1重量份的作为导电填料的权利要求 1-7 中任一项的金属合金颗粒，所述金属合金颗粒表现出初始最低熔点(a)，和

(2) 0.05-300 重量份的有机粘结剂，

其中所述有机粘结剂具有这样的固化温度，其中所述金属合金颗粒的初始最低熔点(a)在该有机粘结剂的固化温度 $\pm 50^{\circ}\text{C}$ 范围内。

17、根据权利要求 16 的各向异性导电薄膜，其中作为导电填料的所述金属合金颗粒具有 $0.1\text{-}20\mu\text{m}$ 的平均粒径，和所述金属合金颗粒各具有等于或小于 $10,000\text{ppm}$ 的氧含量。

18、根据权利要求 16 或 17 的各向异性导电薄膜，其中所述有机粘结剂包含选自热固化性树脂、热塑性树脂、光固化性树脂、电子辐射可固化的树脂和光热固化性树脂中的至少一种树脂。

19、电子仪器零件，包含：

(1) 在表面上布置了多个电极 (A) 的基材，

(2) 在表面上布置了多个电极 (B) 的柔性绝缘薄膜，和

(3) 布置在电极 (A) 和电极 (B) 之间的权利要求 16-18 中任一项的各向异性导电薄膜，其中所述各向异性导电薄膜的两个相对表面分别面对所述电极 (A) 和所述电极 (B)，

其中各电极 (A) 和各电极 (B) 分别是阳极和阴极，或阴极和阳极，和

其中布置在所述电极 (A) 和所述电极 (B) 之间的所述各向异性导电薄膜表现出各向异性导电性。

20、根据权利要求 19 的电子仪器零件，其中布置在所述柔性绝缘薄膜上的各电极 (B) 独立地选自 Cu 电极，Al 电极，Au 电极，Ag 电极，Pt 电极，Pd 电极，Ag-Pd 电极，Sn-Pb 电极，Sn-Pb-Bi 电极，Au-Pt 电极，Ni 电极，镀 Au 的 Ni 电极，Cu-Ag 合金电极，Ag-Pt 电极，Sn/Pb 焊料镀覆的 Cu 电极，和 Sn/Pb 焊料镀覆的 Al 电极。

21、根据权利要求 19 或 20 的电子仪器零件，其中所述基材选自印刷电路板、混合 IC 板和液晶平板用基材。

22、焊膏，包含：

(1) 作为导电填料的权利要求 1-7 中任一项的金属合金颗粒，所述金属合金颗粒表现出所述初始最低熔点(a)，和

(2) 助熔剂，

其中所述助熔剂具有这样的挥发温度，其中所述金属合金颗粒的初始最低熔点(a)是在该助熔剂的挥发温度 $\pm 50^{\circ}\text{C}$ 范围内。

23、通过使用权利要求 22 的焊膏在基材上安装电子仪器零件获得的安装了电子仪器零件的基材。

基本不含铅的金属合金颗粒及其生产方法和用途

本发明的背景

本发明的领域

本发明涉及官能化金属合金颗粒。更具体地说，本发明涉及基本上不含铅的官能化金属合金颗粒，各显示多个不同的熔点，包括初始最低熔点(a)和最高熔点，其中金属合金颗粒各自至少在其表面部分显示初始最低熔点(a)，和其中当各金属合金颗粒在等于或高于初始最低熔点(a)的温度下加热以便至少熔化表现初始最低熔点(a)的各金属合金颗粒的表面部分、随后冷却到室温从而固化各金属合金颗粒的熔化部分时，经历熔化和固化的所得固体合金颗粒表现出高于该初始最低熔点(a)的升高的最低熔点(a')。本发明还涉及生产该金属合金颗粒的方法。

在导电粘合剂、各向异性导电薄膜、焊膏等等的生产中，本发明的金属合金颗粒可以有利地用作导电填料，它不含用于普通导电填料的高毒性铅，因此显示了高安全性。此外，本发明的金属合金颗粒具有下面的优点。例如，当各自含有本发明的金属合金颗粒作为导电填料的导电粘合剂或焊膏用于将半导体器件或电子仪器零件导电连接于电子电路的基材(以下，电子电路的基材常常被简称为“基材”)例如印刷电路板时(即，当该导电粘合剂或焊膏用于将该器件或零件安装在该基材上时)，这种安装通过热处理进行，以便熔化导电粘合剂或焊膏，它们沉积在该器件或零件和基材之间，随后冷却，从而使熔化的粘合剂或膏固化。在这种情况下，通过在导电粘合剂或焊膏中利用本发明的金属合金颗粒，即使当用于安装的上述热处理(在下文中，称为“初始热处理”)是在比通常用于安装的加热温度更低的温度下进行，该器件或零件也可以牢固地安装在该基材上。另外，在用于安装的初始热处理之后，在导电粘合剂或焊膏中所含的金属合金颗粒表

现出高于其初始最低熔点的升高的最低熔点，所以，即使当在上面已安装该器件或零件的基材在与初始热处理所用相同的温度下进行进一步热处理(为了在该基材上安装另一个器件或零件而进行)的时候，在导电粘合剂或焊膏中所含的金属合金颗粒也不被熔化，因此，有可能防止半导体器件或电子仪器零件的移位(也就是说，该导电粘合剂或焊膏具有就耐热性而言优良的可靠性)。进一步，该导电粘合剂或焊膏是有利的，因为即使当该导电粘合剂或焊膏暴露于高温条件的时候，该导电粘合剂或焊膏可以维持在该半导体器件或电子仪器零件和该基材之间的基准距。术语“基准距”意味着这样一种状态，其中导电粘合剂或由焊膏形成的导电固体(它将该器件或零件以导电方式连接于基材)保持了所需厚度，从而维持了基材和导电粘合剂或由焊膏形成的导电固体之间的所需距离。在导电粘合剂或由焊膏形成的导电固体的厚度太小的时候(即当没有维持基准距时)可能会出现各种缺点(如短路)。在包含本发明金属合金颗粒的各向异性导电薄膜的情况下，该各向异性导电薄膜具有以下优点。当各向异性导电薄膜用于生产包括在其各表面上设置多个电极的各向异性导电薄膜的电子仪器零件时(其中电极通过热处理连接于各向异性导电薄膜)，各向异性导电薄膜可以在低于常用温度的加热温度下牢固地连接于电极。另外，即使当将电极以细距(密集)排列方式设置在各向异性导电薄膜上时，也可以获得高电流密度和高电导率。因此，例如，所得电子仪器零件可以有利地用于生产具有高密度的彩色液晶平板。

现有技术

近年来，为了减轻铅导线的缺陷(该缺陷由于在多芯片模块(MCM)或四线扁平封装(QFP)中使用的多节距或细节距技术的开发而引起)，已经提出了用于将半导体器件或电子仪器零件安装到基材上的各种连接方法。这些方法的实例包括球格阵列(BGA)连接方法，小片尺寸封装(CSP)连接方法，以及使用导电粘合剂、各向异性导电薄膜(ACF)或各向异性导电膏(ACP)的倒装晶片(FC)连接方法。

在这些普通连接方法的任何一种中，主要使用普通 Sn/Pb 共晶软焊料（包含 63%重量的 Sn 和 37%重量的 Pb）。在这些普通连接方法中，半导体器件或电子仪器零件通常通过其中在器件或零件和基材之间布置 Sn/Pb 共晶软焊料，随后在回流炉或类似物内进行热处理（以便熔化焊料）和随后冷却处理（以便固化熔化的焊料）的方法而导电连接于基材上（即，将该器件或零件安装在基材上）（下文，用于将半导体器件或电子仪器零件安装到基材上的热处理常常简称为“安装用热处理”）。

至于 Sn/Pb 共晶软焊球，该焊球本身能形成导电连接。借助该性能，Sn/Pb 共晶软焊球用于 BGA 连接方法、CSP 连接方法和 FC 连接方法。

在 BGA 连接方法、CSP 连接方法或 FC 连接方法中使用 Sn/Pb 共晶软焊球的方式的实例包括：其中将 Sn/Pb 共晶软焊球放置在含半导体器件的电子仪器组件和基材之间、随后将该组件焊接在基材上的方式；和其中使用 Sn/Pb 共晶软焊球直接在内插器（即电子仪器组件用基材）上焊接半导体器件的方式。

Sn/Pb 共晶软焊料是二元共晶合金，具有 183℃的熔点（在该温度下，在 Sn/Pb 共晶软焊料的相图中，固相曲线与液相曲线相交）。Sn/Pb 共晶软焊料的颗粒在高于 183℃的温度下均匀熔化。因此，Sn/Pb 共晶软焊球在上述连接方法中的使用是有利的，因为半导体器件和基材可以在相对低的温度下牢固地彼此连接。

然而，已用于焊接的 Sn/Pb 共晶软焊料在高于其熔点（即 183℃）的温度下再熔化，使得 Sn/Pb 共晶软焊料就耐热性而言的可靠性差。更具体地说，例如在使用 Sn/Pb 共晶软焊料焊接第一电子仪器零件的基材的情况下，当试图通过热处理在基材上安装第二电子仪器零件时，用于焊接第一电子仪器零件的 Sn/Pb 共晶软焊料很有可能再熔化，从而引起第一电子仪器零件的移位。

在防止这种再熔化和电子仪器零件的移位的尝试中，未审查日本专利申请公开说明书 No. Hei 10-6073，未审查日本专利申请公开说明书 No. 2000-210767（对应于 EP 1 002 612）等提出了利用由热诱发的金属扩散现

象的方法。具体地说，在这些专利文件的方法中，Sn/Au 合金用于将电子仪器零件安装在基材上（Sn 和 Au 各自通过用于安装而进行的热处理而相对容易在合金中扩散），其中通过金属在用于将电子仪器零件安装在基材上的热处理过程中的热扩散而引起了 Sn/Au 合金的组成的变化。在该方法中，试图通过改变其组成来升高 Sn/Au 合金的熔点，以便防止 Sn/Au 合金在用于将另一电子仪器零件安装在基材上的后续热处理过程中再熔化。然而，通过该方法难以稳定地获得在金属的热扩散之后具有所需组成的金属合金。如果稳定获得具有所需组成的金属合金，这意味着在金属（Sn 和 Au）的热扩散之后，在合金中形成了具有稳定的组成和熔点高于 Sn 和 Au 的那些的金属间化合物，即，在合金中有可能形成高熔点部分（由上述金属间化合物组成），该部分在通常用于上述安装用热处理的温度下不会熔化。然而，另一方面，合金的最低熔点保持未变，即使在金属的热扩散之后也是如此。因此，当其上安装了电子仪器零件的基材再次在用于安装用热处理的温度下加热时，合金的至少一部分被再熔化。因此，该金属合金就耐热性而言的可靠性差。

此外，上述方法有以下缺点。在该方法中，上述 Sn/Au 合金通过在电子仪器零件和基材之间插入多个金属层的层压件（包括 Sn 层和 Au 层）、随后加热来形成。在形成 Sn/Au 合金之后，继续加热，同时严格控制加热条件以便调节 Sn/Au 合金的组成。因此，为了实施该方法需要麻烦的操作。

从以上可见，至今还没有可以投入实际使用的具有就耐热性而言的可靠性的导电粘合剂材料，已经希望开发这样一种导电粘合剂材料。

上述 Sn/Pb 共晶软焊球还有以下缺陷。当 Sn/Pb 共晶软焊球在将半导体器件连接于基材的操作过程中带有负荷时，Sn/Pb 共晶软焊球被压碎。结果，Sn/Pb 共晶软焊球不能保持在半导体器件和基材之间的基准距，另外，相邻 Sn/Pb 共晶软焊球粘结在一起且成为一体。成为一体的原因是 Sn/Pb 共晶软焊球在加热下均匀地熔化。

为了克服 Sn/Pb 共晶软焊料的缺点，试图获得一种 Sn/Pb 非共晶软焊料，它具有这样的组成，其中 Sn/Pb 非共晶软焊料的熔点变得高于 Sn/Pb 共

晶软焊料的熔点。然而，这种非共晶 Sn/Pb 焊料有以下缺点。当使用 Sn/Pb 非共晶软焊料时，与在使用 Sn/Pb 共晶软焊料的焊接中应用的温度相比，焊接所必需的温度变高，使得半导体器件和基材二者很可能受到不希望的热影响，导致半导体器件和/或基材的质量降低。为了避免这些缺点，希望使用可以在 250℃ 或 250℃ 以下温度使用的 Sn/Pb 焊料。

因此，希望开发出满足以下要求的导电粘合剂材料：

(1) 该导电粘合剂材料应该具有耐热可靠性，使得即使当导电粘合剂材料（已用于将电子仪器零件或类似物安装在基材上）重复进行用于安装电子仪器等的热处理时，该导电粘合剂材料能防止已安装在该基材上的电子仪器零件的移位；

(2) 该导电粘合剂材料应该具有连接稳定性，即，该导电粘合剂材料应该能保持在电子仪器零件和基材之间的基准距；和

(3) 该导电粘合剂材料应该能强力地将电子仪器零件或类似物连接于基材上，即使是进行在不会不利影响电子仪器零件和基材的相对低温（即大约 250℃ 或更低）下的热处理时也是如此。

从对现有技术的以上解释可见，还没有开发出满足以上要求 (1) 的导电粘合剂材料。对于以上要求 (2) 和 (3)，已经提出了许多建议，以便减轻 Sn/Pb 共晶软焊料的缺陷和开发满足要求 (2) 或 (3) 的导电粘合剂材料。

作为减轻以上缺陷提出的方法的实例，可以提及其中使用非常小的高熔点金属如 Au、Ag 或 Cu 的球来代替 Sn/Pb 共晶软焊球以便保持半导体器件和基材之间的基准距的方法。更具体地说，在该方法中，将非常小的高熔点金属球插入半导体器件和基材之间，再使用 Sn/Pb 共晶软焊料将这些球粘结于半导体器件和基材。然而，在该方法中，必须通过例如电镀或预涂 Sn/Pb 共晶软焊料来防止高熔点金属球表面的氧化，导致在半导体器件和基材之间的焊料连接的机械强度不可避免地变差的缺点。结果，半导体器件容易与基材断开，即使是由小冲击、振动或类似情况引起的小负荷也是如此。此外，高熔点金属是昂贵的，因此，从经济观点来看，高熔点

金属的使用也是不利的。

在保持半导体器件和基材之间的基准距的尝试中（即使当安装用热处理通过使用回流炉重复进行时），提出了使用其中已引入金属线或金属颗粒（它不与 Sn/Pb 共晶焊料熔融混合，即使当安装用热处理通过使用回流炉重复进行的时候也是如此）的 Sn/Pb 共晶焊膏的方法（例如参阅未审查日本专利申请公开说明书 Nos. Hei 2-134897 和 Hei 7-171693）。然而，在该方法中，很难将金属线或金属颗粒均匀分散在 Sn/Pb 共晶焊膏中，因此，难以保持半导体和基材之间的基准距。

作为为保持半导体器件和基材之间的基准距（即使当通过使用回流炉重复进行安装用热处理时也是如此）而提出的方法的另一实例，可以提及使用含有作为导电填料的金属（作为单质）或金属合金颗粒的 Sn/Pb 共晶焊膏的方法，在该方法中，通过利用在 Sn/Pb 共晶焊膏中的各金属之间的电离趋势差异而在回流炉内热处理该焊膏的过程中在 Sn/Pb 共晶焊膏中形成了金属合金。例如，未审查日本专利申请公开说明书 No. Hei 9-295182 使用 Sn、Ag、Bi、In、Cu 和 Zn 作为金属（作为单质），获得了 Sn/Ag 合金，Sn/Cu 合金，Sn/Bi 合金，Sn/Zn 合金和 Sn/In 合金。

此外，使用含有金属合金粉末作为导电填料的 Sn/Pb 共晶焊膏的方法是已知的，该金属合金粉末在回流炉内进行热处理之前表现出多个熔点，并且在回流炉内经过热处理后表现出单一熔点。

然而，这些方法是不利的，不仅因为难以将填料均匀分散在 Sn/Pb 共晶焊膏中，而且因为所得的金属合金不具有均匀的组成，这是由于在焊膏中含有的金属或合金之间的比重差。此外，以上 Sn/Pb 共晶焊膏在通过热处理在回流炉内熔化后不利地表现出其组成均匀性差，和组成再现性差。因此，这些方法不能实施。

一般，在金属合金的相图中，对应于固相曲线与液相曲线交叉的点的金属合金组成是共晶组成。具有共晶组成的金属合金表现出单一熔点，基本没有温度范围。因此，这种金属合金在其熔点被均匀熔化。例如，如上所述，Sn/Pb 共晶焊料在其熔点（即 183℃）被均匀熔化。另一方面，在不

具有共晶组成的金属合金的情况下（即金属合金具有对应于固相曲线不与液相曲线交叉的点的组成），金属合金要么具有带温度范围的单一熔点（即，在金属合金的一部分开始熔化的最低温度和金属合金完成熔化的最低温度之间存在差别），要么具有多个熔点。

作为描述使用具有多个熔点的金属合金的专利文件的实例，可以提及未审查日本专利申请公开说明书 Nos. Hei 9-174278 和 Hei 9-206983。在这些专利文件中，试图降低不含铅的焊料的熔点。然而，不含铅的焊料的最高熔点低于通常用于在基材上安装电子仪器零件的温度（230-250℃）。因此，该焊料不能在将电子仪器零件安装于基材上的过程中保持基准距。

为了改进通路孔导体（它通过通路孔相互连接电子仪器零件）的连接强度，未审日本专利申请公开说明书 No. Hei 11-214575 描述了生产电路板的方法，该方法包括：在绝缘层中形成通路孔；用导电膏（含有高熔点填料）填充通路孔，以便形成具有暴露于通路孔的两个端部开口的两个端部的通路孔导体；将含有低熔点合金（如 Sn/In 合金）的膏以预定厚度施涂于通路孔导体的各端部；和将金属电路层设置在绝缘层的两侧，随后加热，引起低熔点合金与高熔点导电填料（在通路孔导体中）和金属导电层一起形成金属间化合物。然而，低熔点合金具有不变的特定熔点，所以，当所得电路板在用于形成金属间化合物的相同温度下再加热的时候，低熔点合金不可避免地被熔化。也就是说，通路孔导体就耐热性而言的可靠性差。

从以上可以看出，通过普通方法还没有开发出满足以上要求(1)-(3)的导电粘合剂材料。

此外，应该指出的是，含铅的焊料例如 Sn/Pb 共晶软焊料具有以下严重缺陷。铅的毒性高，因此含铅的焊料对人体有害。此外，铅放射出 α -射线，所以当含铅的焊料放置在半导体器件附近时，该焊料会引起半导体器件发生故障。因此，半导体器件的安装必需以使得含铅的焊料保持远离半导体器件的方式进行。

因此，希望开发出满足以上要求(1)-(3)的导电粘合剂材料，它基本不含铅且没有 Sn/Pb 共晶软焊料的缺陷。

本发明的概述

在这种情形下，本发明人进行了广泛而深入的研究，目的是开发用于基本不含铅（铅的毒性高）的导电粘合剂的优异导电填料，该导电粘合剂是有利的，不仅因为它可以用于通过在比通常用于将半导体器件或零件安装于基材上的加热温度更低的温度下的热处理而将该器件或电子仪器零件牢固地连接于基材上（即，将该器件或零件牢固地安装在基材上），而且因为，即使当其上安装了该器件或零件的所得基材进行再次加热以便在该基材上安装另一器件或零件时，金属合金颗粒也不被熔化，因此，有可能防止安装在基材上的半导体器件或电子仪器零件的移位（即，导电粘合剂具有就耐热性而言的可靠性）。结果，出人意料地发现，特定金属合金颗粒可以用作优异的导电填料。上述特定金属合金颗粒是基本不含铅的金属合金颗粒，各自表现出多个不同的熔点，包括初始最低熔点(a)和最高熔点，其中各金属合金颗粒至少在其表面部分表现出初始最低熔点(a)，和其中当各金属合金颗粒在等于或高于初始最低熔点(a)的温度下加热以便至少熔化表现初始最低熔点(a)的各金属合金颗粒的表面部分、随后冷却到室温从而固化各金属合金颗粒的熔化部分时，经历了熔化和固化的所得固体金属合金颗粒表现出高于初始最低熔点(a)的升高的最低熔点(a')。

还已经发现，当金属合金颗粒含有特定量的特殊类型的金属时，这些特殊金属合金颗粒可以有利地用于制备具有为基材和电子仪器零件提供优

异再加工性能（这例如意味着去除了已在基材上安装的电子仪器零件后的基材的再循环性能）的能力的导电粘合剂，这种能力通常因为改进导电粘合剂的粘合性能而被牺牲。基于这些发现，完成了本发明。

因此，本发明的主要目的是提供金属合金颗粒，其可以用作优异的导电填料，用于基本不含铅（铅的毒性高）的导电粘合剂，其中导电粘合剂是有利的，不仅因为它可以用于通过在比通常用于将半导体器件或电子仪器零件安装于基材上的加热温度更低的温度下的热处理而将该半导体器件或电子仪器零件牢固地安装在基材上，而且因为当其上安装了该器件或零件的所得基材进行再次加热以便在该基材上安装另一器件或零件时，金属合金颗粒不被熔化，因此，有可能防止安装在基材上的半导体器件或电子仪器零件的移位（即，导电粘合剂具有就耐热性而言的可靠性）。

本发明的另一目的是提供生产该金属合金颗粒的方法。

本发明的再一个目的是提供导电粘合剂、焊膏和各向异性导电薄膜，它们各自含有该金属合金颗粒作为导电填料。

在结合附图阅读了以下详细描述和附属权利要求书之后，将会清楚本发明的上述目的和其它目的、特征和优点。

附图简述

在附图中：

图 1(a)是在实施例 1 中获得的金属合金颗粒的差示扫描量热（DSC）图，其中 DSC 在金属合金颗粒的熔化之前进行；

图 1(b)是在实施例 1 中获得的金属合金颗粒的 DSC 图，其中 DSC 在金属合金颗粒的熔化和固化之后进行；

图 2(a)是在实施例 2 中获得的金属合金颗粒的 DSC 图，其中 DSC 在金属合金颗粒的熔化之前进行；

图 2(b)是在实施例 2 中获得的金属合金颗粒的 DSC 图，其中 DSC 在金属合金颗粒的熔化和固化之后进行；

图 3(a)是在实施例 3 中获得的金属合金颗粒的 DSC 图，其中 DSC 在

金属合金颗粒的熔化之前进行；和

图 3(b)是在实施例 3 中获得的金属合金颗粒的 DSC 图，其中 DSC 在金属合金颗粒的熔化和固化之后进行。

在图 1(a)至图 3(b)的每一个中，横坐标表示温度 (°C)，纵坐标表示 DSC (mW)，凹峰表示放热峰，和凸峰表示吸热峰。

本发明的详细描述

根据本发明，提供了基本不含铅的金属合金颗粒，各自表现出多个不同的熔点，熔点通过差示扫描量热法 (DSC) 测得和作为在 DSC 中发现吸热峰处的温度所确定，多个不同熔点包括初始最低熔点(a)和最高熔点，

其中当金属合金颗粒进行 DSC 时，在 DSC 中发现了至少一个放热峰。

其中各金属合金颗粒至少在其表面部分表现出初始最低熔点(a)，和

其中，当各金属合金颗粒在等于或高于初始最低熔点(a)的温度下加热以便至少熔化表现初始最低熔点(a)的各金属合金颗粒的表面部分、随后冷却到室温从而固化各金属合金颗粒的熔化部分时，经历了熔化和固化的所得固体金属合金颗粒表现出高于初始最低熔点(a)的升高的最低熔点(a')。

为了易于理解本发明，以下列举了本发明的本质特征和各种优选的实施方案。

1、基本不含铅的金属合金颗粒，各自表现出多个不同的熔点，如通过差示扫描量热法 (DSC) 测得和作为在 DSC 中发现吸热峰处的温度所确定的那样，多个不同熔点包括初始最低熔点(a)和最高熔点，

其中当金属合金颗粒进行 DSC 时，在 DSC 中发现了至少一个放热峰，

其中各金属合金颗粒至少在其表面部分表现出初始最低熔点(a)，和

其中，当各金属合金颗粒在等于或高于初始最低熔点(a)的温度下加热以便至少熔化表现初始最低熔点(a)的各金属合金颗粒的表面部分、随后冷却到室温从而固化各金属合金颗粒的熔化部分时，经历了熔化和固化的所得固体金属合金颗粒表现出高于初始最低熔点(a)的升高的最低熔点(a')。

2、根据以上项 1 的金属合金颗粒，其中升高的最低熔点(a')比初始最

低熔点(a)高至少 2℃。

3、根据以上项 1 或 2 的金属合金颗粒，其中初始最低熔点(a)是在 40-250℃的范围内。

4、根据以上项 1 或 2 的金属合金颗粒，其中各金属合金颗粒包含(i) 表现在 40-250℃范围内的初始最低熔点(a)的最低熔点合金相，和(ii) 表现高于 250℃的熔点的高熔点合金相，最低熔点合金相(i) 位于离颗粒表面 0.2r 的距离内，其中 r 表示金属合金颗粒的半径。

5、根据以上项 4 的金属合金颗粒，其中各金属合金颗粒进一步包含(i') 表现初始熔点(b)的低熔点合金相，如在加热前测得的那样，它是在 40-250℃的范围内，前提是初始熔点(b)高于初始最低熔点(a)，低熔点合金相(i') 位于离颗粒表面 0.2r 的距离内，其中 r 表示金属合金颗粒的半径。

6、根据以上项 1 或 2 的金属合金颗粒，其中各金属合金颗粒包含作为第一金属物质的 Cu 和 Sn，作为第二金属物质的选自 Ag、Bi、In 和 Zn 中的至少两种金属；并任选地包含作为第三金属物质的选自 Sb、Al、Ga、Au、Si、Ge、Co、W、Ta、Ti、Ni、Pt、Mg、Mn、Mo、Cr 和 P 中的至少一种金属。

7、根据以上项 6 的金属合金颗粒，其中：

作为第一金属物质的 Cu 在各金属合金颗粒中的含量是在 10-90%重量的范围内，

作为第一金属物质的 Sn 在各金属合金颗粒中的含量是在 5-80%重量的范围内，

当各金属合金颗粒包括作为第二金属物质的 Ag 时，Ag 在各金属合金颗粒中的含量是在 0.5-20%重量的范围内，

当各金属合金颗粒包括作为第二金属物质的 Bi 时，Bi 在各金属合金颗粒中的含量是在 0.5-15%重量的范围内，

当各金属合金颗粒包括作为第二金属物质的 In 时，In 在各金属合金颗粒中的含量是在 0.5-15%重量的范围内，

当各金属合金颗粒包括作为第二金属物质的 Zn 时，Zn 在各金属合金颗粒中的含量是在 1-5%重量的范围内，和

当各金属合金颗粒包含至少所述第三金属物质时，第三金属物质在各金属合金颗粒中的总含量是在 0.01-3%重量的范围内。

8、生产以上项 1-7 中任一项的金属合金颗粒的方法，该方法包括：

(1) 提供选自金属和金属合金中的多种不同材料的原料混合物，该原料混合物能形成金属合金，

(2) 在惰性气体氛围中加热熔化原料混合物，获得熔融原料混合物，

(3) 在骤冷的同时，雾化该熔融原料混合物，从而获得固体金属合金前体颗粒，其中，当在后续步骤(4)中进行差示扫描量热法(DSC)检测时，固体金属合金前体颗粒表现出至少一个放热峰，和

(4) 用至少一种具有低熔点的金属将各固体金属合金前体颗粒进行表面处理，其中表面处理通过选自电镀、溅射、真空蒸发、喷涂和浸渍中的方法来进行，从而获得金属合金颗粒。

9、根据以上项 8 的方法，其中原料混合物包含作为第一金属物质的 Cu 和 Sn，作为第二金属物质的选自 Ag、Bi、In 和 Zn 中的至少两种金属；并任选地包含作为第三金属物质的选自 Sb、Al、Ga、Au、Si、Ge、Co、W、Ta、Ti、Ni、Pt、Mg、Mn、Mo、Cr 和 P 中的至少一种金属，和其中用于表面处理的至少一种金属选自 Sn、In 和 Bi。

10、根据以上项 8 的方法，进一步包括在含有还原气体的惰性气体氛围中加热在步骤(4)中获得的金属合金颗粒，其中还原气体的浓度是基于惰性气体和还原气体总体积计的 0.001-49%体积，该还原气体是选自氢气、一氧化碳气体、甲烷气体和硫化氢气体中的至少一种气体。

11、一种导电粘合剂，包含：

(1) 作为导电填料的以上项 1-7 中任一项的金属合金颗粒，该金属合金颗粒表现出初始最低熔点(a)，

(2) 包含热塑性树脂和热固化性树脂的有机粘结剂，和

(3) 用于有机粘结剂的固化剂，

其中有机粘结剂具有这样的固化温度，其中金属合金颗粒的初始最低熔点(a)是在有机粘结剂的固化温度 $\pm 50^{\circ}\text{C}$ 范围内。

12、根据以上项 11 的导电粘合剂，其中作为导电填料的金属合金颗粒的量是基于金属合金颗粒和有机粘结剂的总重量计的 70-95%重量，以及在有机粘结剂中含有的热塑性树脂的含量是基于热塑性树脂和热固化性树脂的总重量计的 3-97%重量，和其中作为导电填料的金属合金颗粒具有 0.1-20 μm 的平均粒径，和各金属合金颗粒具有等于或小于 10,000ppm 的氧含量。

13、根据以上项 11 或 12 的导电粘合剂，其中热塑性树脂是具有能形成氢键的基团的树脂，热固化性树脂是选自环氧树脂、酚醛树脂、聚酰亚胺树脂、聚氨酯树脂、蜜胺树脂和脲树脂中的至少一种树脂。

14、根据以上项 11 或 12 的导电粘合剂，其中热固化性树脂与热塑性树脂相容。

15、根据以上项 14 的导电粘合剂，其中热塑性树脂是苯氧基树脂，热固化性树脂是环氧树脂。

16、一种各向异性导电薄膜，包含：

(1) 1 重量份的作为导电填料的以上项 1-7 中任一项的金属合金颗粒，该金属合金颗粒表现出初始最低熔点(a)，和

(2) 0.05-300 重量份的有机粘结剂，

其中有机粘结剂具有这样的固化温度，其中金属合金颗粒的初始最低熔点(a)在有机粘结剂的固化温度 $\pm 50^\circ\text{C}$ 范围内。

17、根据以上项 16 的各向异性导电薄膜，其中作为导电填料的金属合金颗粒具有 0.1-20 μm 的平均粒径，和各金属合金颗粒具有等于或小于 10,000ppm 的氧含量。

18、根据以上项 16 或 17 的各向异性导电薄膜，其中有机粘结剂包括选自热固化性树脂、热塑性树脂、光固化性树脂、电子辐射可固化的树脂和光热固化性树脂中的至少一种树脂。

19、电子仪器零件，包含：

(1) 在表面上布置了多个电极 (A) 的基材，

(2) 在表面上布置了多个电极 (B) 的柔性绝缘薄膜，和

(3) 布置在电极(A)和电极(B)之间的以上项16-18中任一项的各向异性导电薄膜,其中各向异性导电薄膜的两个相对表面各自面对电极(A)和电极(B),

其中各电极(A)和各电极(B)分别是阳极和阴极,或阴极和阳极,和

其中布置在电极(A)和电极(B)之间的各向异性导电薄膜表现出各向异性导电性。

20、根据以上项19的电子仪器零件,其中布置在柔性绝缘薄膜上的各电极(B)独立地选自Cu电极,Al电极,Au电极,Ag电极,Pt电极,Pd电极,Ag-Pd电极,Sn-Pb电极,Sn-Pb-Bi电极,Au-Pt电极,Ni电极,镀Au的Ni电极,Cu-Ag合金电极,Ag-Pt电极,Sn/Pb焊料镀覆的Cu电极,和Sn/Pb焊料镀覆的Al电极。

21、根据以上项19或20的电子仪器零件,其中该基材选自印刷电路板、混合IC板和液晶平板用基材。

22、焊膏,包含:

(1) 作为导电填料的以上项1-7中任一项的金属合金颗粒,该金属合金颗粒表现出初始最低熔点(a),和

(2) 助熔剂,

其中助熔剂具有这样的挥发温度,其中金属合金颗粒的初始最低熔点(a)是在助熔剂的挥发温度 $\pm 50^{\circ}\text{C}$ 范围内。

23、通过使用以上项22的焊膏在基材上安装电子仪器零件获得的电子仪器零件安装的基材。

下面详细描述本发明。

本发明的金属合金颗粒基本不含铅。术语“基本不含铅”是指金属合金颗粒的铅含量不超过0.01%重量。优选的是铅含量尽可能少。

金属合金颗粒的组成可以用电感耦合等离子体原子发射光谱计测定。金属合金颗粒的铅含量也可以用电感耦合等离子体原子发射光谱计测定。

本发明的各金属合金颗粒表现出多个不同熔点,包括初始最低熔点(a)

和最高熔点，如由差示扫描量热法（DSC）测得和作为在 DSC 中发现吸热峰处的温度确定的那样。优选的是，金属合金颗粒的初始最低熔点(a)是在 40-250℃ 的范围内。优选的是，金属合金颗粒的最高熔点是 1100℃ 或 1100℃ 以下。

通过上述 DSC 获得的 DSC 图显示了金属合金颗粒的吸热峰和放热峰。在本发明中，金属合金颗粒的吸热峰不被认为是金属合金颗粒的熔点。

据认为，金属合金颗粒的熔点的数目对应于存在于金属合金颗粒中的合金相的类型的数目。例如，当金属合金颗粒具有三个不同熔点时，那么认为金属合金颗粒具有三种合金相。在本发明中，金属合金颗粒可以具有多个相同类型的合金相（即，多个具有相同组成的合金相），这些合金相可以分散在金属合金颗粒中。

要求本发明的各金属合金颗粒至少在其表面部分表现初始最低熔点(a)。因此，当金属合金颗粒在初始最低熔点(a)加热时，金属合金颗粒在其表面部分互相熔结在一起。有可能的是，金属合金颗粒互相熔结的温度根据测量条件、如金属合金颗粒温度升高的速度而轻微变化。考虑到这种可能性，即使当金属合金颗粒在高于或低于初始最低熔点(a)、但在初始最低熔点(a) $\pm 20^\circ\text{C}$ 范围内的温度下互相熔结时，该金属合金颗粒也被认为在初始最低熔点(a)互相熔结。可以用扫描电子显微镜来观测金属合金颗粒是否相互熔结。

在本发明中，当各金属合金颗粒在等于或高于初始最低熔点(a)的温度下加热以便至少熔化表现初始最低熔点(a)的各金属合金颗粒的表面部分、随后冷却到室温从而固化各金属合金颗粒的熔化部分时，经历了熔化和固化的所得固体金属合金颗粒表现出高于初始最低熔点(a)的升高的最低熔点(a')。

金属合金颗粒的最低熔点的升高可以如下证实。在熔化和后续固化之前的金属合金颗粒进行 DSC，以便获得 DSC 图（下文，该 DSC 图被称为“第一 DSC 图”）。然后，金属合金颗粒在等于或高于初始最低熔点(a)的温度下加热以便熔化样品，随后固化。经历了熔化和固化的所得金属合

金颗粒进行 DSC，以获得 DSC 图（下文，该 DSC 图被称为“第二 DSC 图”）。如果第二 DSC 图的最低吸热峰温度高于第一 DSC 图的最低吸热峰温度，那么金属合金颗粒的最低熔点的升高被证实。

在本发明中，第二图的吸热峰的数目可以少于第一 DSC 图的吸热峰的数目，只要第二 DSC 图的最低吸热峰温度高于第一 DSC 图的最低吸热峰温度即可。例如，当第一 DSC 图的吸热峰温度是 134℃、195℃、338℃和 398℃，以及第二 DSC 图的吸热峰温度是 195℃，337℃和 398℃时，初始最低熔点(a)是 134℃（它是第一 DSC 图的最低吸热峰温度）和升高的最低熔点(a')是 195℃（它是第二 DSC 图的最低吸热峰温度）。

在本发明中，优选的是，升高的最低熔点(a')比初始最低熔点(a)高至少 2℃，更有利地高 30℃。初始最低熔点(a) 优选是在 40-250℃的范围内。

优选的是，本发明的各金属合金颗粒包括(i) 表现在 40-250℃范围内的初始最低熔点(a)的最低熔点合金相，和(ii) 表现高于 250℃的熔点的高熔点合金相，其中最低熔点合金相(i) 位于离颗粒表面 0.2r 的距离内，其中 r 表示金属合金颗粒的半径。当这些金属合金颗粒在等于或高于初始最低熔点(a)和等于或低于 250℃的温度下加热时，上述高熔点合金相(ii)保持为固体。因此，如下所述，当这些金属合金颗粒用作导电粘合剂、各向异性导电薄膜或焊膏中的导电填料时，该导电粘合剂、各向异性导电薄膜或焊膏表现出优异的连接稳定性。

在本发明中，优选的是，除了上述最低熔点合金相(i)和高熔点合金相(ii)以外，各金属合金颗粒还包含(i')表现根据加热前测定的初始熔点(b)的低熔点合金相，该熔点是在 40-250℃的范围内，前提是，该初始熔点(b)高于初始最低熔点(a)，其中低熔点合金相(i')位于离颗粒表面 0.2r 的距离内，其中 r 表示金属合金颗粒的半径。

本发明的各金属合金颗粒是球形或基本球形的。因此，对于金属合金颗粒的外周部分（它是在颗粒的表面到离颗粒表面 0.2r 深度的范围内，其中 r 表示金属合金颗粒的半径），外周部分在金属合金颗粒中的体积分数是 49%。这通过以下计算式来确定：

$$((4\pi r^3/3) - (4\pi(0.8r)^3/3) / (4\pi r^3/3) = 1 - (0.8)^3 = 0.49$$

当金属合金颗粒的外周部分（它是在颗粒的表面到离颗粒表面 t 深度的范围内，其中 t 表示小于金属合金颗粒半径 r 的正数）被定义为 $D(t)$ 时，优选的是，上述最低熔点合金相(i)存在于具有 10-14%、更有利地 15-30% 体积分数的外周部分 $D(t)$ 中。

金属合金颗粒的形态可以如下观测。用碳带将金属合金颗粒固定到铝板上。然后，用扫描电子显微镜观测颗粒的形态。

如下所述，从用本发明的金属合金颗粒作为导电填料的观点来看，优选的是，各金属合金颗粒具有等于或小于 10,000ppm、更有利地等于或小于 8,000、最有利等于或小于 6,000ppm 的氧含量。

金属合金颗粒的氧含量可以用氧/氮分析仪根据惰性气体脉冲熔化法来测定。

以下对在本发明的金属合金颗粒中使用的金属的类型进行解释。

如上所述，本发明的金属合金颗粒基本不含铅。

优选的是，本发明的各金属合金颗粒包含作为第一金属物质的 Cu 和 Sn，作为第二金属物质的选自 Ag、Bi、In 和 Zn 中的至少两种金属；并任选地包含作为第三金属物质的选自 Sb、Al、Ga、Au、Si、Ge、Co、W、Ta、Ti、Ni、Pt、Mg、Mn、Mo、Cr 和 P 中的至少一种金属。（一般，P 不被认为是金属。然而，本发明的金属合金颗粒可以含有 P 作为其组分，因此 P 在本发明中被认为是金属。）在下文中，这种金属合金颗粒常常被简称为“Cu-Sn 类合金颗粒”。

作为第一金属物质的 Cu 在 Cu-Sn 类合金颗粒中的含量优选是 10-90% 重量，更优选 20-80% 重量，最优选 30-70% 重量。当 Cu-Sn 类合金颗粒的 Cu 含量低于 10% 重量时，含有 Cu-Sn 类合金颗粒的导电粘合剂往往具有不令人满意的粘合强度。另一方面，当 Cu-Sn 类合金颗粒的 Cu 含量高于 90% 重量时，含有 Cu-Sn 类合金颗粒的导电粘合剂也往往具有不令人满意的粘合强度。

作为第一金属物质的 Sn 在 Cu-Sn 类合金颗粒中的含量优选是 5-80%

重量,更优选 10-60%重量,最优选 20-50%重量。当 Cu-Sn 类合金颗粒的 Sn 含量低于 5%重量时,含有 Cu-Sn 类合金颗粒的导电粘合剂往往具有不令人满意的粘合强度。另一方面,当 Cu-Sn 类合金颗粒的 Sn 含量高于 80%重量时,含有 Cu-Sn 类合金颗粒的导电粘合剂也往往具有不令人满意的粘合强度。此外,当 Cu-Sn 类合金颗粒的 Sn 含量超过 80%重量时,含有 Cu-Sn 类合金颗粒的导电粘合剂往往表现出稍差的低温粘合性能。

在 Cu-Sn 类合金颗粒中作为第二金属物质的金属 Ag 具有与 Sn 形成低熔点合金相的强烈倾向。此外,Ag 是昂贵的。鉴于这些事实,当 Cu-Sn 类合金颗粒含有 Ag 时,Cu-Sn 类合金颗粒的 Ag 含量优选为 0.5-20%重量,更优选 5-15%重量。

对于在 Cu-Sn 类合金颗粒中作为第二金属物质的 Bi,该金属也具有与 Sn 形成低熔点合金相的强烈倾向,并且硬而脆。鉴于这些事实,当 Cu-Sn 类合金颗粒含有 Bi 时,Cu-Sn 类合金颗粒的 Bi 含量优选为 0.5-15%重量,更优选 2-10%重量。

对于在 Cu-Sn 类合金颗粒中作为第二金属物质的 In,该金属具有与 Sn、Ag 和 Bi 中的任何一种形成低熔点合金相的强烈倾向。此外,In 是昂贵的。鉴于这些事实,当 Cu-Sn 类合金颗粒含有 In 时,Cu-Sn 类合金颗粒的 In 含量优选是 0.5-15%重量,更优选 2-10%重量。

对于在 Cu-Sn 类合金颗粒中作为第二金属物质的 Zn,该金属非常易于氧化。Zn 的氧化物在导电粘合剂中的存在很可能引起导电粘合剂的各种性能降低。鉴于这些事实,当 Cu-Sn 类合金颗粒含有 Zn 时,Cu-Sn 类合金颗粒的 Zn 含量优选是 1-5%重量,更优选 1-3%重量。

第三金属物质在 Cu-Sn 类合金颗粒中的总含量优选是 0.01-3%重量,更优选 0.01-1%重量。如上所述,Cu-Sn 类合金颗粒含有作为第三金属物质的选自上述 17 类金属中的至少一种金属。为了稳定地形成所需的合金相(如最低熔点合金相(i)和高熔点合金相(ii)),优选的是,在 Cu-Sn 类合金颗粒中所含第三金属物质的类型的数目尽可能少。具体地说,作为第三金属物质,优选使用选自 Au、Ni、Pt、Co、Ga 和 Ge 中的 1-3 种金属。

因此，作为 Cu-Sn 类合金颗粒的优选组成，可以在广义上提及以下组成，其中：作为第一金属物质的 Cu 的含量是在 10-90%重量的范围内；作为第一金属物质的 Sn 的含量是在 5-80%重量的范围内；当金属合金颗粒包含作为第二金属物质的 Ag 时，Ag 的含量是在 0.5-20%重量的范围内；当金属合金颗粒包含作为第二金属物质的 Bi 时，Bi 的含量是在 0.5-15%重量的范围内；当金属合金颗粒包含作为第二金属物质的 In 时，In 的含量是在 0.5-15%重量的范围内；当金属合金颗粒包含作为第二金属物质的 Zn 时，Zn 的含量是在 1-5%重量的范围内；和第三金属物质的含量是在 0.01-3%重量的范围内。Cu-Sn 类合金颗粒在下文常常被简称为“特殊 Cu-Sn 类合金颗粒”。特殊 Cu-Sn 类合金颗粒在下述各向异性导电薄膜中的使用具有各种优点。例如，即使当含 Ag 的 Cu-Sn 类合金颗粒用于各向异性导电薄膜时，各向异性导电薄膜也表现出对银迁移的高阻力（即，各向异性导电薄膜能抑制相邻电极之间的短路，这种短路很可能是由于银的迁移而发生）。此外，当特殊 Cu-Sn 类合金颗粒用于各向异性导电薄膜（包括作为导电填料的金属合金颗粒和有机粘结剂）时，该特殊 Cu-Sn 类合金颗粒表现出在有机粘结剂中的高分散性，以及各向异性导电薄膜可以合适地连接于电极，因为该薄膜可以容易地被熔化和变形。此外，各向异性导电薄膜表现出高电导率，从而能使高密度电流流动。因此，即使当各向异性导电薄膜在细节距电极结构中使用（其中多个电极以细节距排列方式布置在各向异性导电薄膜的两侧）时，各向异性薄膜表现出令人满意的导电性，使得细节距电极结构可以有利地用于生产具有高密度的彩色液晶平板。

当本发明的金属合金颗粒含有 In 或 Sn 时，据认为，In 合金相（主要由 In 组成）和 Sn 合金相（主要由 Sn 组成）主要作为低熔点合金相形成。

以下对生产本发明的金属合金颗粒的优选方法做出解释。优选方法包括以下四步：

(1) 提供选自金属和金属合金中的多种不同材料的原料混合物，该原料混合物能形成金属合金，

(2) 在惰性气体氛围中热熔化该原料混合物，以获得熔融原料混合物，

(3) 在骤冷的同时, 雾化该熔融原料混合物, 获得固体金属合金前体颗粒, 和

(4) 用具有低熔点的至少一种金属将各固体金属合金前体颗粒进行表面处理, 其中表面处理通过选自电镀、溅射、真空蒸发、喷涂和浸渍中的方法进行。

优选的是, 上述方法进一步包括在步骤(4)后的以下步骤(5):

在含有还原气体的惰性气体氛围中加热在步骤(4)中获得的金属合金颗粒, 其中还原气体的浓度为基于惰性气体和还原气体的总体积计的0.001-49%体积, 该还原气体是从氢气、一氧化碳气体、甲烷气体和硫化氢气体中选择的至少一种气体。

作为在步骤(5)中使用的惰性气体, 氮气是优选的。对于用于加热在步骤(4)中获得的金属合金颗粒的方法, 没有特别的限制。优选在50-100℃范围内的温度下进行加热。

在本发明的方法中, 优选该原料混合物包含: 作为第一金属物质的Cu和Sn, 作为第二金属物质的选自Ag、Bi、In和Zn中的至少两种金属; 并任选地包含作为第三金属物质的选自Sb、Al、Ga、Au、Si、Ge、Co、W、Ta、Ti、Ni、Pt、Mg、Mn、Mo、Cr和P中的至少一种金属, 和其中用于表面处理的至少一种金属选自Sn、In和Bi。对于在原料混合物中的金属物质的量, 优选的是, 金属物质的量应使得可以获得上述特殊Cu-Sn类合金颗粒。

以下对上述方法的各步骤做出解释。在步骤(1)中, 提供(或制备)选自金属和金属合金中的多种不同材料的原料混合物, 该原料混合物能形成金属合金。金属合金颗粒的组成可以通过适当选择用于原料混合物的金属的类型和比率来控制。

在步骤(2)中, 原料混合物在惰性气体氛围中热熔化, 以获得熔融原料混合物。优选的是, 惰性气体氛围是氩氛围。对于加热原料混合物的方法, 没有特定的限制, 只要在原料混合物被熔化的温度下进行加热即可。例如, 可以在1100℃或1100℃以上进行加热。作为加热原料混合物的方法的实例, 可以提及其中将原料混合物投入石墨坩埚、随后用高频感应加热

器加热的方法。

在步骤(3)中,在骤冷的同时,将熔融原料混合物雾化,以获得固体金属合金前体颗粒(下文,该方法常常被称为“骤冷固化方法”)。

作为骤冷熔融原料混合物的冷却介质,惰性气体是优选的。作为惰性气体,优选使用含有氩气且具有等于或低于 -20°C 的露点的惰性气体。据认为,通过使用具有这种低露点(即具有非常少的水含量)的含氩的惰性气体,在各固体金属合金前体颗粒中可以形成多个合金相。作为惰性气体,可以使用含有非常少量的还原气体例如氢气、一氧化碳气体、甲烷气体或硫化氢气体的惰性气体。

优选的是,熔融原料混合物的骤冷在等于或超过 $500^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 、更有利地在等于或超过 $1000^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 的骤冷速度下进行。从生产成本来看,这种熔融原料混合物的快速骤冷是有利的。

骤冷固化方法是有利的,因为在固体金属合金前体颗粒中可以容易地形成亚稳态相。据认为,本发明的金属合金颗粒具有亚稳态相,以及由于该亚稳态相在金属合金颗粒中的存在而发生了本发明金属合金颗粒的最低熔点的升高(即,从初始最低熔点(a)升至增高的最低熔点(a'))。另一方面,当熔融原料混合物进行逐渐冷却而非骤冷时,在固体金属合金前体颗粒中只形成了多个稳定合金相,致使不可能获得本发明的金属合金颗粒,其中各金属合金颗粒的最低熔点通过加热升高。

作为按顺序进行步骤(2)和(3)的优选方法,可以提及气体雾化方法,该方法包括在惰性气体氛围中熔化原料混合物以便获得熔融原料混合物,由喷嘴将惰性气体吹向熔融混合物以便冷却该熔融混合物,从而获得固体金属合金前体颗粒。

在步骤(4)中,在步骤(3)中获得的固体金属合金前体颗粒进行表面处理,这通过选自电镀、溅射、真空蒸发、喷涂和浸渍中的方法进行,从而获得金属合金颗粒。

进行固体金属合金前体颗粒的表面处理,以使用特定的金属涂布固体金属前体颗粒,使其在安装用热处理过程中热扩散到金属合金颗粒内。

电镀的实例包括化学镀膜和电解电镀。化学镀膜的特定实例包括置换电镀。

以下采用镀锡作为例子对电镀做出解释。

在锡置换电镀的情况下,优选的是,锡置换电镀在这样的条件下进行,其中电镀溶液的温度是40-80℃,电镀溶液的锡浓度是2-30g/L。更优选的是,锡置换电镀是在这样的条件下进行,其中电镀溶液的是40-60℃的温度,电镀溶液的锡浓度是5-20g/L。考虑到电镀溶液的温度、电镀溶液的锡浓度、镀锡的厚度等,可以适当选择电镀时间。

在本发明中,在通过置换电镀用特定金属镀覆固体金属前体颗粒后,有可能进行进一步置换电镀,以使用另一种金属镀覆固体金属前体颗粒。然而,在这种情况下,必须选择在进一步电镀中使用的电镀溶液的组成,考虑到第一次在金属前体颗粒上电镀、但被在进一步置换电镀中使用的另一金属置换的特定金属的量。

此外,当表面处理通过置换电镀进行时,因为以下原因必须仔细选择适合的置换电镀溶液。例如,当电镀溶液引起了与金属合金前体颗粒的组分金属的失控反应时或当电镀溶液被金属合金前体颗粒的组分金属分解时,有时变得难以控制金属合金颗粒的外周部分的组成。

当使用电解镀锡时,优选的是,电解镀锡在这样的条件下进行,其中电镀溶液的温度是10-40℃,电镀溶液的锡浓度是30g/L或30g/L以下,和更优选的是,电解镀锡在这样的条件下进行,其中电镀溶液的温度是20-35℃,电镀溶液的锡浓度是5-20g/L。在电解镀锡中,电流在阴极上间歇流动,其中电流密度一般为0.01-30A/dm²。适宜的阴极电流密度根据组成、组成的均匀性、所得电镀颗粒的直径和密度、镀层的厚度、生产时间等来变化。然而,阴极电流密度优选是0.05-10 A/dm²,更优选0.1-5 A/dm²。当使用合金电镀溶液时,优选调节合金电镀溶液中所含的各金属的浓度,使得在固体金属前体颗粒上镀覆具有所需组成的金属合金。

当在步骤(4)中的表面处理通过溅射来进行时,该溅射可以如下进行。将金属合金前体颗粒放入已引入排气的真空室中。排气的正离子在真空室

中被加速，并引起与属于金属或金属合金的目标材料的碰撞，从而从目标材料上发射出金属或金属合金颗粒。发射的金属或金属合金颗粒在金属合金前体颗粒上积累，形成薄膜。作为排气，优选使用惰性气体（如氩气），它们可以获得高溅射效率。

当在步骤（4）中的表面处理通过真空蒸发来进行时，真空蒸发可以如下进行。将金属合金前体颗粒和涂敷金属或金属合金放入真空室中。加热涂层金属或金属合金，以便蒸发该涂敷金属或金属合金，从而使蒸发的金属或金属合金涂布金属合金前体颗粒的表面。用于加热涂敷金属或金属合金的方法的实例包括电阻加热方法、高频感应加热方法和电子束加热方法。当想要用金属合金涂布金属合金前体颗粒的表面时，有可能进行几次真空蒸发，其中固体金属合金颗粒通过真空蒸发用某种金属涂布，以及所得涂敷后的颗粒进一步通过真空蒸发用其它金属涂布。

当步骤（4）中的表面处理通过喷涂例如熔体喷涂进行时，喷涂例如可以如下进行。加热金属或金属合金，以便熔化金属或金属合金，从而获得熔融的金属或金属合金。将熔融的金属或金属合金由喷嘴吹向金属合金前体颗粒，从而在金属合金前体颗粒的表面上形成涂层。

当在步骤（4）中的表面处理通过浸渍来进行时，浸渍可以如下进行。将金属合金前体颗粒加入到含有熔融的金属或金属合金的容器中，随后回收金属合金颗粒。

如果需要，在上述表面处理之前，金属合金前体颗粒可以进行预处理，如酸处理（还原处理）或形成抗扩散层的处理。

如果需要，在步骤（3）和步骤（4）之间，可以进行用于将步骤（3）中获得的金属合金前体颗粒进行分级的步骤。优选的是，分级后的金属合金前体颗粒具有等于或小于 $10\mu\text{m}$ 的平均直径。作为分级器，可以使用流动分级器或类似物。

通过进行上述步骤（1）-（4）和任选的上述步骤（5），可以获得本发明的金属合金颗粒。

以下对本发明的导电粘合剂做出解释。本发明的导电粘合剂包含：

(1) 作为导电填料的本发明的金属合金颗粒, 该金属合金颗粒表现出初始最低熔点(a),

(2) 包含热塑性树脂和热固化性树脂的有机粘结剂, 和

(3) 用于有机粘结剂的固化剂,

其中有机粘结剂具有这样的固化温度, 其中金属合金颗粒的初始最低熔点(a)是在有机粘结剂的固化温度 $\pm 50^{\circ}\text{C}$ 的范围内。

优选的是, 存在于导电粘合剂中的金属合金颗粒的初始最低熔点(a)低于有机粘结剂的固化温度。这种导电粘合剂可以有利地例如用于在基材上安装半导体器件, 其中该器件和基材各自在其表面上已布置了多个电极。这种安装通过包括以下步骤的方法来进行: 将导电粘合剂施涂于基材的电极上, 以使得该器件上的电极和该基材上的电极通过导电粘合剂彼此面对的方式将半导体器件放置在基材上, 随后加热(以便熔化存在于粘合剂中的金属合金颗粒和固化有机粘结剂), 然后冷却(以便固化金属合金颗粒)。当这种安装通过使用含有初始最低熔点(a)低于有机粘结剂的固化温度的金属合金颗粒的上述导电粘合剂进行时, 在上述加热过程中, 位于金属合金颗粒表面附近的最低熔点合金相(i)和/或低熔点合金相(i')在有机粘结剂固化之前被熔化。结果, 互邻导电填料颗粒相互熔结, 从而形成导电填料颗粒的链。此外, 在电极和导电粘合剂之间的界面处, 在作为导电填料的金属合金颗粒中的熔融最低熔点合金相(i)和/或熔融低熔点相(i')与电极的金属形成了一种或多种金属间化合物, 使得导电粘合剂强力地粘结于电极。因此, 由于金属的熔结, 导电填料颗粒形成了在器件上的电极和在基材上的电极之间的连接, 该连接不仅机械强度高, 而且表现出优异的电性能。在本发明的导电粘合剂中, 当金属合金颗粒的初始最低熔点(a)相对低时, 上述具有优异电性能的高机械强度连接可以在相对低的温度下形成(然而, 该温度应该高于初始最低温度(a))。

另一方面, 当金属合金颗粒的初始最低熔点(a)高于有机粘结剂的固化温度时, 在至少表现初始最低熔点(a)的金属颗粒的表面部分被熔化前, 有机粘结剂被固化。然而也在这种情况下, 通过加热后冷却, 金属合金颗粒

表现出升高的最低熔点(a'), 使得导电粘合剂就耐热可靠性而言是有利的。

在本发明的导电粘合剂中, 作为导电填料的金属合金颗粒的平均直径优选是在 0.1-20 μm , 更优选 0.5-10 μm , 最优选 1-8 μm 的范围内。

此外, 如上所述, 金属合金颗粒是球形或准球形; 然而, 在本发明的导电粘合剂中, 即使当变形的金属合金颗粒用作导电填料时, 也可以获得本发明的理想效果。当金属合金颗粒(导电填料)以标准形式存在时, 优选的是, 这些金属合金颗粒的平均直径是在 1-15 μm 范围内(在具有主轴和次轴的金属合金颗粒的情况下, 主轴和次轴的平均值被定义为这些颗粒的平均直径)。

导电填料的氧含量(即, 金属合金颗粒的氧含量)会影响使用导电粘合剂时的连接稳定性或填料在粘结剂中的分散性。氧含量优选等于或小于 10,000ppm, 更优选等于或小于 8,000ppm, 还更优选等于或小于 6,000ppm。当氧含量超过 10,000ppm 时, 导电粘合剂的电导率往往不令人满意。

如上所述, 在本发明中使用的有机粘结剂含有热固化性树脂和热塑性树脂。热塑性树脂在有机粘结剂中的量优选是在基于热固化性树脂和热塑性树脂的总重量计的 3-97%重量的范围内。当热塑性树脂的量少于 3%重量时, 下述再加工性能往往不能令人满意。另一方面, 当热塑性树脂的量超过 97%重量时, 很可能导致其中导电粘合剂的粘合强度变得不令人满意和其中导电粘合剂的电导率不能稳定地保持长时间的缺点。

在本发明的导电粘合剂中, 导电填料(金属合金颗粒)的量优选是在基于导电填料和有机粘结剂的总重量计的 70-95%重量的范围内。当导电填料的量少于 70%重量时, 导电粘合剂的电导率往往不能令人满意。另一方面, 当导电填料的量超过 95%重量时, 很可能导致导电粘合剂的加工性能变低以及导电粘合剂与施涂该粘合剂的半导体芯片不能充分适配的缺点。

热固化性树脂的实例包括环氧树脂, 酚醛树脂, 聚酰亚胺树脂, 聚氨酯树脂, 蜜胺树脂和脲树脂。

环氧树脂的实例包括双酚 A 型环氧树脂, 双酚 F 型环氧树脂, (甲酚)线型酚醛类环氧树脂, 卤化双酚类环氧树脂, 间苯二酚类环氧树脂, 四羟

基苯酚乙烷类环氧树脂，多元醇聚乙二醇类环氧树脂，甘油三醚类环氧树脂，聚烯烃类环氧树脂，环氧化大豆油，环戊二烯二氧化物和乙烯基环己烯二氧化物。在这些当中，优选的是双酚 A 型环氧树脂，双酚 F 型环氧树脂和（甲酚）线型酚醛类环氧树脂。

此外，作为环氧树脂，可以使用在其分子中具有至少一个缩水甘油基的液体环氧化合物。这些化合物的实例包括苯氧基单缩水甘油醚，双酚 A 二缩水甘油醚，聚丙二醇二缩水甘油醚，己二醇二缩水甘油醚，氢化双酚 A 二缩水甘油醚，新戊二醇二缩水甘油醚，甘油二缩水甘油醚，N,N-二缩水甘油基苯胺，N,N-二缩水甘油基甲苯胺，三羟甲基丙烷三缩水甘油醚，甘油三缩水甘油醚和液体聚硅氧烷二缩水甘油醚。其中，优选的是新戊二醇二缩水甘油醚，甘油二缩水甘油醚和三羟甲基丙烷三缩水甘油醚。

对于热塑性树脂，没有特定限制，但优选使用具有能形成氢键的官能团的树脂。还没有得出使用这种热塑性树脂为什么有利的理由，但假定热塑性树脂与在金属合金颗粒中所含的金属形成了氢键，从而改进了导电粘合剂在半导体器件和基材的每一种上的润湿性。

能形成氢键的官能团的实例包括氢，酰胺基，脲基，酰亚胺基，酯基，醚基，硫醚基，磺酰基和酮基。

具有上述官能团的热塑性树脂的实例包括苯氧基树脂，热塑性聚氨酯，聚乙烯醇缩丁醛，聚酰胺，热塑性聚酰亚胺，聚酰胺-酰亚胺，聚碳酸酯，聚亚苯基醚，聚乙烯基醚，聚砒，聚乙烯醇，聚乙烯醇缩甲醛，聚乙酸乙烯酯，甲基丙烯酸类树脂和离聚物树脂。

优选的是，热塑性树脂具有等于或低于 300℃ 的玻璃化转变温度。当热塑性树脂的玻璃化转变温度超过 300℃ 时，因为含有这种热塑性树脂的粘合剂需要在粘合时在超过 300℃ 的温度下加热，所以施涂该粘合剂的零件出现了质量下降的问题。

玻璃化转变温度等于或低于 300℃ 的热塑性树脂的优选实例包括苯氧基树脂，热塑性聚氨酯和聚乙烯醇缩丁醛。其中，尤其优选苯氧基树脂。

为了增强本发明的导电粘合剂的粘合强度，优选使用彼此相容的热固

化性树脂和热塑性树脂的组合物，并以其中各树脂彼此相容的各自量来使用这些树脂。这些树脂的组合物实例包括作为热固化性树脂的环氧树脂和作为热塑性树脂的苯氧基树脂的组合物（其中环氧树脂与苯氧基树脂的重量比等于或小于 1:0.5）。在本发明中，术语“相容”是指，当将两种树脂不用溶剂彼此混合时，所得混合物没有变得不透明，或者，当制备树脂混合物在溶剂中的溶液、随后干燥以去除溶剂时，所得树脂混合物没有变得不透明。

用于有机粘结剂的固化剂实例包括能固化环氧树脂的化合物（下文称之为“环氧固化剂”）和含树脂的固化剂。

作为环氧固化剂，可以使用通常用于本领域的那些。环氧固化剂的具体实例包括脂族多胺固化剂，如三亚乙基四胺和间二甲苯二胺；芳族胺固化剂，如亚苯基二胺和二氨基苯基砒；叔胺固化剂，如苄基二甲基醚，二甲基氨基甲基酚；酸酐固化剂，如邻苯二甲酸酐和六氢邻苯二甲酸酐；和三氟化硼-胺络合物固化剂，如 BF_3 -吡啶络合物。此外，还可以使用双酚化合物，如双酚 A。

作为环氧固化剂的其它实例，可以提及双氰胺，2-乙基-4-甲基咪唑和三（甲基氨基）硅烷。

含树脂的固化剂实例包括由亚麻酸二聚体和乙二胺制备的聚酰胺树脂，在其两个端部具有巯基的聚硫化物树脂，以及线型酚醛类酚醛树脂。

上述固化剂可以单独或组合使用。

用于有机粘结剂的固化剂的量根据固化剂的类型而变化。例如在与缩水甘油基按照化学计量反应的酸酐的情况下，固化剂的最适宜量可以由环氧当量来测定。另一方面，在催化固化反应的固化剂的情况下，固化剂一般以 3-30%重量的量使用，基于有机粘结剂重量。

在其中有机粘结剂与固化剂的反应性在室温下较高的情况下，优选的是，刚好在使用粘合剂之前，将含固化剂的液体加入到导电粘合剂的其它组分中，或者固化剂以包封在直径约 $100\mu\text{m}$ 的胶囊（由明胶或类似物制成）中的这种形式使用。

本发明的导电粘合剂可以进一步含有添加剂，如固化促进剂，阻燃剂，流平剂，触变性赋予剂，抗沉降剂，偶联剂，单环氧化物，颜料，消泡剂和抗腐蚀剂。

为了调节本发明的导电粘合剂的粘度，有可能使用单环氧化合物和/或选自二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、甲基乙基酮、甲基溶纤剂、甲基卡必醇、卡必醇、卡必醇乙酸酯、甲基溶纤剂乙酸酯和甲苯中的至少一种溶剂。在这种情况下，从加工性能来看，所得溶液或膏的粘度优选是在5,000-400,000MPa.s的范围内，更优选在20,000-70,000MPa.s的范围内。

当含有作为导电填料的上述特殊Cu-Sn金属合金颗粒的导电粘合剂用于将电子仪器零件安装在基材上时，该导电粘合剂可以提供电子仪器零件和基材的再加工性能（“再加工性能”是指基材和电子仪器零件的再循环性能）。在本发明中，例如对基材的再加工性能的评价如下进行。将导电粘合剂施涂于铜基材上，形成厚度70-100 μ m、宽度2mm和长度2mm的粘合剂涂层。然后，将铜片（2mm \times 2mm \times 1mm）放在粘合剂涂层上，随后固化粘合剂。连接了铜片的所得铜基材在烘箱中在180 $^{\circ}$ C下加热10分钟。然后，用一把镊子拉动铜片，检测铜片能否从铜板上脱离下来。当铜片从铜板上被脱离下来时，该导电粘合剂被评价为能提供铜板和铜片的再加工性能，而当铜片不能从铜板上脱离下来时，导电粘合剂被评价为不能提供铜板和铜片的再加工性能。

以下对生产本发明的导电粘合剂的方法做出解释。本发明的导电粘合剂可以通过其中上述粘合剂的组分按照普通方法用混合机，如球磨机、辊磨机或行星式混合机混合的方法来生产。混合可以例如在室温下进行10-60分钟。

以下对使用导电粘合剂的方法做出解释。当导电粘合剂用于在印刷电路板上安装半导体器件时，将导电粘合剂施涂于印刷电路板上，以便在该板上形成粘合剂涂层，再将该器件放置在粘合剂涂层上，随后加热，以便通过导电粘合剂将该器件连接于印刷电路板。

对于施涂导电粘合剂的方法，没有特定限制。施涂的方法的实例包括

丝网印刷、分配器施涂和喷墨施涂。

加热温度应该是有机粘结剂能令人满意地固化的温度(一般为 100-230℃)。对加热温度没有特定的上限限制,只要在有机粘结剂中所含的树脂不发生热劣化即可。

此外,当使用固体固化剂时,为了熔化在导电粘合剂中含有的固体固化剂,本发明的导电粘合剂可以在低于用于固化有机粘结剂的上述加热温度的温度下进行预先加热。

以下对本发明的各向异性导电薄膜做出解释。

本发明的各向异性导电薄膜包括:

(1) 1 重量份的作为导电填料的本发明的金属合金颗粒,该金属合金颗粒表现出初始最低熔点(a),和

(2) 0.05-300 重量份、优选 0.1-250 重量份、更优选 0.5-200 重量份的有机粘结剂,

其中有机粘结剂具有这样的固化温度,其中金属合金颗粒的初始最低熔点(a)是在有机粘结剂的固化温度 $\pm 50^{\circ}\text{C}$ 范围内。

在本发明的各向异性导电薄膜中,优选的是,本发明的金属合金颗粒的初始最低温度(a)低于有机粘结剂的固化温度。这种各向异性导电薄膜可以有利地用于生产例如下述电子仪器零件,该零件包含在表面上布置了多个电极(A)的基材、在表面上布置了多个电极(B)的柔性绝缘薄膜、以及布置在电极(A)和电极(B)之间的各向异性导电薄膜,其中各向异性导电薄膜的两个相反表面分别面对电极(A)和电极(B)。举例来说,当各向异性导电薄膜通过加热(以便熔化存在于导电薄膜中的金属合金颗粒并固化有机粘结剂)和随后冷却(以便固化金属合金颗粒)来连接于电极(A)和电极(B)时,位于金属合金颗粒表面附近的最低熔点合金相(i)和/或最低熔点合金相(i')在有机粘结剂固化之前被熔化。结果,互邻导电填料颗粒相互熔结,从而形成导电填料颗粒链。此外,在电极和各向异性导电薄膜之间的界面处,在作为导电填料的金属合金颗粒中的熔融最低熔点合金相(i)和/或最低熔点合金相(i')与电极的金属一起形成了一种或多种金

属间化合物，使得导电薄膜牢固地粘结于电极。因此，由于金属的粘结，导电填料颗粒形成了在基材上的电极（A）和柔性绝缘薄膜上的电极（B）之间的连接，该连接不仅机械强度很高，而且表现出优异的电性能。

在本发明的各向异性导电薄膜中，当金属合金颗粒的初始最低熔点(a)相对低时，上述具有优异电性能的高机械强度连接可以在相对低的温度下形成（然而，该温度应该高于初始最低温度(a)）。

另一方面，当金属合金颗粒的初始最低熔点(a)高于有机粘结剂的固化温度时，该有机粘结剂在至少表现初始最低熔点(a)的金属颗粒的表面部分被熔化之前被固化。然而，也在这种情况下，通过在上述加热后的冷却，金属合金颗粒表现出升高的最低熔点(a')，使得各向异性导电薄膜就耐热可靠性而言是有利的。

在本发明的各向异性导电薄膜中，作为导电填料的金属合金颗粒的平均直径优选是在 1-20 μm 、更优选 1-10 μm 、最优选 2-5 μm 的范围内。当金属合金颗粒的平均直径超过 20 μm 时，金属合金颗粒太大。当含有这种大金属合金颗粒的各向异性薄膜用于上述具有电极的电子仪器零件时，存在金属合金颗粒被压碎且压碎的颗粒与相邻电极接触的危险，从而引起漏电。另一方面，当金属合金颗粒的平均颗粒直径小于 1 μm 时，这种小金属合金颗粒引起的问题是，与电极接触的金属合金颗粒具有小于电极厚度的直径，使得在金属合金颗粒本身之间的接触和/或在金属合金颗粒和电极之间的接触变得不令人满意，从而导致各向异性导电薄膜的不利的低电导率，且金属合金颗粒凝结，使得非常难以将金属合金颗粒令人满意地分散在有机粘结剂中。

在本发明的各向异性导电薄膜中使用的导电填料的氧含量（即，金属合金颗粒的氧含量）优选等于或小于 10,000ppm，更优选等于或小于 8,000ppm，还更优选等于或小于 5,000ppm。当氧含量超过 10,000ppm 时，由于氧化物薄膜的形成，各向异性导电薄膜的电导率往往是不令人满意的。

当上述特殊 Cu-Sn 金属合金颗粒用作本发明的各向异性导电薄膜中的导电填料时，各向异性导电薄膜不仅表现出优异的抗银迁移性，而且表现

出优异的导电填料在有机粘结剂中的分散性，以及优异的与电极连接的能力，这是因为金属合金颗粒凝固容易被熔化或变形。因此，即使当将电极以细节距排列方式布置在各向异性导电薄膜上时，也可以获得高电流密度和高电导率，使得包含上述各向异性导电薄膜的电子仪器零件（含有特殊Cu-Sn金属合金颗粒）可以有利地用于生产具有高密度的彩色液晶平板。

因此，本发明的各向异性薄膜具有生产具有高密度电极的电子仪器零件所需的优异性能。即，各向异性薄膜是有利的，因为该薄膜在其与电极的界面处表现出低电阻，该薄膜表现出优异的柔性（所以，即使当将薄膜和电极压缩以将它们彼此结合时，也可以确保在薄膜和电极之间的令人满意的接触面积，不会熔化导电填料或使导电填料变形），以及该导电填料令人满意地分散在有机粘结剂中。

对于在本发明的各向异性薄膜中使用的导电填料的形态，没有特别的限制，只要导电填料是球形或准球形的即可。当导电填料的形态与球形有大的差异时（例如，在其中导电填料具有大长轴的椭圆形的情况下），很可能引起的缺点是，存在于基材上的电极和半导体器件上的电极之间的作为导电填料的一些金属合金颗粒与任何电极都没有（直接或间接）电连接。

对于在本发明的各向异性导电薄膜中使用的有机粘结剂，优选的是，有机粘结剂含有选自热固化性树脂、光固化性树脂、电子辐射可固化的树脂、热塑性树脂和光热固化性树脂中的至少一种树脂。

热固化性树脂的实例包括环氧树脂，酚醛树脂，聚酰胺树脂，硅氧烷树脂，聚氨酯树脂，聚酰亚胺树脂和热固化性丙烯酸类树脂。环氧树脂的具体实例包括双酚A型环氧树脂，脂环族环氧树脂，线性环氧树脂，环氧基丙烯酸酯树脂，线型酚醛类环氧树脂，双酚F型环氧树脂，溴化双酚A型环氧树脂，脂族酸改性的环氧树脂，聚亚烷基醚类环氧树脂，二缩水甘油基酯类环氧树脂和杂环环氧树脂。

如果需要，有机粘结剂可以进一步含有普通反应性稀释剂。普通反应性稀释剂的实例包括二缩水甘油醚，乙二醇二缩水甘油醚，1,3-丁二醇二缩水甘油醚，二甘醇二缩水甘油醚。

此外，如果需要，本发明的各向异性导电薄膜可以进一步含有作为有机粘结剂的固化剂的普通固化剂。普通固化剂的实例包括脂族二胺（环氧化合物和脂族多胺的加成聚合产物），多胺或芳族二胺（例如，间亚苯基二胺，二氨基二苯基甲烷或二氨基二苯基砷），酸酐（例如甲基马来酸酐，六元酸酐，均苯四酸酐或路易斯酸酐络合物），脲，苯酚，蜜胺，酚类化合物和硫醇。

此外，为了促进固化反应，在本发明的各向异性导电薄膜中还可以使用反应促进剂。反应促进剂的实例包括叔胺，胺盐，咪唑类固化剂（例如2-乙基-4(5)-甲基咪唑，1-氰基乙基-2-4(5)-甲基咪唑，2-十七烷基咪唑，2-甲基咪唑吡嗪，2-十一烷基咪唑或液态高活性咪唑），双氰胺和苯并胍胺。

硅氧烷树脂的实例包括用下式表示的树脂：



其中 R 表示甲基或苯基。

酚醛树脂的实例包括甲阶酚醛类酚醛树脂和线型酚醛类酚醛树脂。甲阶酚醛类酚醛树脂的特定实例包括苯酚甲醛类甲阶酚醛树脂，烷基酚甲阶酚醛类酚醛树脂，二甲苯树脂改性的甲阶酚醛类酚醛树脂，以及松香改性的酚醛树脂。

聚酰亚胺树脂的实例包括缩合类聚酰亚胺树脂，双马来酰亚胺类聚酰亚胺树脂和加成-可固化的聚酰亚胺。

对于聚氨酯树脂，优选使用能形成聚氨酯的脲烷预聚物。更优选使用通过用作为原料异氰酸酯化合物的封端异氰脲酸酯（其中活性异氰酸酯端基被活化氢化合物封端）获得的脲烷预聚物。

热塑性树脂的实例包括热塑性丙烯酸类树脂，缩丁醛树脂，氯乙烯树脂，聚氨酯树脂，聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂，聚乙烯树脂，聚丙烯树脂，聚苯乙烯树脂，ABS树脂，聚碳酸酯树脂，聚酰胺树脂，不饱和聚酯树脂，邻苯二甲酸二烯丙基酯树脂，含氟树脂，聚苯硫醚树脂，聚醚酰亚胺树脂，聚醚酮树脂，聚醚醚酮树脂，聚醚砜树脂，聚芳基化物树脂，聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂，聚酰胺-酰亚胺树脂，改性聚苯醚树脂，AAS树脂，AES

树脂，ACS 树脂，和 AS 树脂。

光固化性树脂是通过将可光聚合的单体或低聚物用光引发剂聚合获得的树脂。光固化性树脂使用光引发剂来固化。

可光聚合的低聚物的实例包括反应性化合物（如具有加成键接的选自丙烯酰基和甲基丙烯酰基中的两个或多个官能团的骨架，如聚酯，环氧化合物，脲烷化合物等），它具有几百到几千的低分子量。这些化合物的特定实例包括环氧丙烯酸酯，脲烷丙烯酸酯，聚酯丙烯酸酯和聚醚丙烯酸酯。

优选的可光聚合的单体的实例包括在其分子中具有一个丙烯酰基($\text{CH}_2=\text{CHCO}-$)或一个甲基丙烯酰基($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-$)的单官能化（甲基）丙烯酸酯，在其分子中具有选自丙烯酰基和甲基丙烯酰基中的两个或多个基团的多官能化（甲基）丙烯酸酯，以及具有乙烯基 ($\text{CH}_2=\text{CH}-$)的单体。

单官能化丙烯酸酯的特定实例包括丙烯酸烯丙酯，甲基丙烯酸烯丙酯，（甲基）丙烯酸苄酯，丙烯酸异丁酯，（甲基）丙烯酸环己基酯，丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯，甲基丙烯酸缩水甘油酯，丙烯酸月桂酯，聚丙烯酸乙二醇酯，和甲基丙烯酸三氟乙酯。

多官能化丙烯酸酯的特定实例包括 1,4-丁二醇二丙烯酸酯，1,6-己二醇二丙烯酸酯，二甘醇二丙烯酸酯，新戊二醇丙烯酸酯，聚乙二醇二丙烯酸酯，三丙二醇二丙烯酸酯，双酚 A 二乙氧基二丙烯酸酯，四甘醇二丙烯酸酯，三羟甲基丙烷三丙烯酸酯，和季戊四醇三丙烯酸酯。

具有乙烯基的反应性单体的特定实例包括苯乙烯，乙烯基甲苯，乙酸乙烯酯和 N-乙烯基吡咯烷酮。

为了使上述可光聚合的单体或低聚物聚合，使用光引发剂。作为光引发剂，优选使用在暴露于紫外线下时可释放自由基的物质。作为光引发剂，可以使用普通化合物，如乙酰苯化合物，噻吨酮化合物，苯偶姻化合物和过氧化物。这些普通化合物的特定实例包括二乙氧基乙酰苯，4-苯氧基二氯乙酰苯，苯偶姻，苯偶姻乙基醚，苯偶姻异丙基醚，苄基二甲基缩酮，二苯甲酮，4-苯基二苯甲酮，丙烯酸二苯甲酮，噻吨酮和 2-乙基蒽醌。

当将光引发剂与辅助光引发剂结合使用时，可以加速光聚合反应，因

此，与其中没有使用辅助光引发剂的情况相比，光固化性树脂的固化可以高效进行。

辅助光引发剂的实例包括普通辅助光引发剂，如脂族胺和芳族胺。这些胺的特定实例包括三乙醇胺，N-甲基二乙醇胺，米蚩酮和 4,4-二乙基氨基酚。

此外，如果需要，各向异性导电薄膜可以含有添加剂，如抗氧化剂，分散剂，触变性赋予剂。抗氧化剂的实例包括高级脂肪酸，如亚麻酸，棕榈酸，油酸，硬脂酸和亚油酸；它们的铜盐；三唑化合物，如苯并三唑和甲苯三唑；聚合磷酸酯；和链烷醇胺。触变性赋予剂的实例包括硅烷偶联剂，铝偶联剂，和锆偶联剂。

此外，各向异性导电薄膜可以含有普通增塑剂。从在各向异性导电薄膜中引入增塑剂的效果来看，增塑剂的量是相对于 100 重量份导电填料计的 0.0001-15%重量。

光热固化性树脂是指用光和热固化的树脂。光热固化性树脂的实例是包含热固化性树脂和光固化性树脂的树脂。

本发明的各向异性导电薄膜可以完全干燥或固化；然而，优选的是，各向异性导电薄膜是半固化的。

对于本发明的各向异性导电薄膜的宽度，没有特定的限制。例如，当各向异性导电薄膜用于上述电子仪器零件时（这将在以下详细说明），该宽度根据在电子仪器零件中使用的连接电极的尺寸、数目和类型来变化。该宽度一般是在 0.1-100mm 的范围内，优选在 0.2-50mm 的范围内，更优选在 0.3-10mm 的范围内。

对于各向异性导电薄膜的长度，没有特定限制。例如，各向异性导电薄膜可以具有数十米的长度，以及该薄膜可以被切成具有适合于薄膜用途的所需长度的片。

各向异性导电薄膜的厚度优选是在 3-200 μm 的范围内。

本发明的各向异性导电薄膜可以通过普通方法来生产。例如，各向异性导电薄膜可以如下来生产。将给定量的导电填料、有机粘结剂、有机溶

剂和添加剂投入容器中，随后用普通方法捏合。将所得混合物施涂于基础薄膜上。将基础薄膜上的所得涂层干燥，从而由涂层中蒸发出有机溶剂，从而获得本发明的各向异性导电薄膜。如果需要，可以将覆盖薄膜连接于各向异性导电薄膜的表面。

在本发明的各向异性导电薄膜中，优选的是，该导电填料令人满意地分散在有机粘结剂中。

本发明的各向异性导电薄膜具有独特的性能，这在以下用本发明的上述电子仪器零件作为例子来解释。该电子仪器零件包含在表面上布置了多个电极（基材电极）的基材（连接基材）、在表面上布置了多个电极（连接电极）的柔性绝缘薄膜、以及布置在基材电极和连接电极之间的各向异性导电薄膜，其中各向异性导电薄膜的两个相反表面分别面对基材电极和连接电极。当将电压施加于电子仪器零件时，电流仅在一个方向上流动。更具体地说，电流仅在基材电极和连接电极对之间流动，它们通过各向异性导电薄膜以面对面的方式排列（下文，将该性能称为“各向异性导电性”）。

在这一点上，应该指出的是，各向异性导电薄膜在用于生产电子仪器零件等之前不需表现任何导电性。相反，优选该薄膜在使用前表现绝缘性能。然而在这种情况下，必要的是该各向异性导电薄膜在生产电子仪器零件后表现各向异性导电性，这通过将各向异性导电薄膜插入柔性绝缘薄膜上的连接电极和基材（连接基材）上的基材电极之间、随后压缩和加热来进行。如果各向异性导电薄膜在使用前表现导电性，那么存在在柔性绝缘薄膜和基材上的相邻电极之间发生短路的危险。

以下对本发明的电子仪器零件做出说明。

本发明的电子仪器零件包括：

- (1) 在表面上布置了多个电极（A）的基材，
- (2) 在表面上布置了多个电极（B）的柔性绝缘薄膜，和
- (3) 布置在电极（A）和电极（B）之间的本发明的各向异性导电薄膜，其中各向异性导电薄膜的两个相反表面分别面对电极（A）和电极（B）。

布置在柔性绝缘薄膜上的各电极（B）（即连接电极）和布置在基材

上的各电极(A)(即基材电极)通过各向异性导电薄膜连接在一起。

柔性绝缘薄膜的宽度根据电子仪器零件的用途来变化。柔性绝缘薄膜的厚度优选是5-5000 μm ,更优选5-500 μm ,最优选5-200 μm 。

作为柔性绝缘薄膜,可以使用任何普通柔性绝缘薄膜。

用于本发明的柔性绝缘薄膜的实例包括由选自聚酰亚胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚丙烯酸酯、聚酰胺-酰亚胺、聚酰胺、聚乙烯、氧化铝、聚丙烯、聚苯硫醚、聚砒、聚亚苯基醚、聚醚酮、聚醚醚酮、四氟乙烯、环氧化合物和氮化铝中的至少一种材料制备的薄膜。

布置在柔性绝缘薄膜上的“连接电极(B)”是指电路(如导电电路或IC电路)的导电连接体部分或零件的一部分(如LSI芯片),它们各自在柔性绝缘薄膜上形成或固定(直接或通过粘合剂),其中电路或零件的导电连接体部分将该电路或零件导电连接于另一零件或上述本发明的电子仪器零件的连接基材。如果需要,可以将电容器、电阻器、LSI、IC或MCM安装在柔性绝缘薄膜上。

布置在柔性绝缘薄膜上的各连接电极(B)优选独立地选自Cu电极,Al电极,Au电极,Ag电极,Pt电极,Pd电极,Ag-Pd电极,Sn-Pb电极,Sn-Pb-Bi电极,Au-Pt电极,Ni电极,Au电镀的Ni电极,Cu-Ag合金电极,Ag-Pt电极,Sn/Pb焊料镀覆的Cu电极和Sn/Pb焊料镀覆的Al电极。

连接电极(B)的宽度(或直径)可以根据布置在连接基材上的基材电极(A)的尺寸来变化;然而,该宽度一般是在大约6-5000 μm 的范围内,优选大约10-1000 μm 的范围内。对连接电极(B)的厚度没有特定限制;然而,厚度优选是在大约0.5-200 μm 的范围内。

对于本发明中使用的连接基材没有特定限制,可以使用普通基材。普通基材的优选实例包括由选自玻璃、酚醛树脂浸渍纸张、玻璃环氧树脂、聚酰亚胺树脂、氧化铝、氮化铝、堇青石、莫来石、无定形硅、单晶硅、多晶硅、铝、镍、镉化合物、搪瓷、聚酰胺树脂、聚亚苯基醚树脂、聚苯硫醚树脂、聚醚酮树脂、四氟乙烯树脂、聚醚砒树脂、聚丙烯酸酯树脂、

聚对苯二甲酸乙二酯树脂和聚醚醚酮树脂中的材料制成的硬或柔性基材。

优选的是，连接基材用作液晶平板基材、印刷电路板或混合 IC 板。

当将连接基材用作液晶平板基材时，优选的是，基材由玻璃制成。作为玻璃，可以使用任何普通玻璃材料。玻璃材料的优选实例包括碱性硼硅酸锌，硼硅酸钠，苏打石灰混合物，低碱性硼硅酸盐，硼硅酸钡，硼硅酸盐，铝硼硅酸盐，硅铝酸盐，96% 硅酸盐，熔融石英玻璃和合成石英玻璃。

当连接基材用作印刷电路板时，基材优选由酚醛树脂浸渍的纸、玻璃环氧树脂、聚酰亚胺树脂或类似物制成。

玻璃基材的厚度优选是 0.01-40mm。玻璃基材可以是多层基材。作为多层玻璃，一般使用具有 20 层或 20 层以下的基材。

优选的是，布置在连接基材上的各基材电极 (A) 独立地选自 ITO(氧化 In-Sn) 电极，氧化锡电极，氧化铟电极，氟化物掺杂的氧化锡电极，镀 Sn 的 Al 电极，Sn/Pb 焊料镀覆的 Al 电极和 Pd 电极。

优选的是，用于液晶平板的各基材电极 (A) 独立地选自 ITO (氧化 In-Sn) 电极，氧化锡电极和氧化铟电极。

用于液晶平板的基材电极 (A) 可以通过普通方法例如溅射和蒸汽沉积生产。另一方面，用于印刷电路板的基材电极 (A) 可以通过例如进行导电材料的蚀刻或导电膏的印刷来在基材上形成电路的普通方法来生产。

各基材电极 (A) 优选以氧化物薄层或金属或金属合金箔的形式存在。

各基材电极 (A) 的厚度优选是约 0.02-500 μm ，更优选 0.09-200 μm ，最优选 0.1-100 μm 。各基材电极 (A) 的宽度优选是 6-1000 μm 。在互邻电极 (A) 之间的距离 (节距) 优选是 6 μm 或 6 μm 以上，更优选 10 μm 或 10 μm 以上。

在连接电极 (B) 和基材电极 (B) 之间的距离优选是 0.3-30 μm ，更优选 1-30 μm ，最优选 1-25 μm 。

本发明的电子仪器零件可以通过将本发明的各向异性导电薄膜插入布置在柔性绝缘薄膜上的连接电极 (B) 和布置在连接基材上的基材电极 (A) 之间，使得连接电极 (B) 和基材电极 (A) 通过各向异性导电薄膜导电连

接来生产。普通方法可以用于生产这种电子仪器零件。以下列举了普通方法的一种。

首先,将各向异性导电薄膜连接于布置在连接基材上的基材电极(A)。如果需要,各向异性导电薄膜和基材可以在大约 50-120℃的低温下在大约 0.1-7MPa 的压力下预压缩。

接着,将在其上布置了连接电极(B)的柔性绝缘薄膜放置在各向异性导电薄膜上,使得各向异性导电薄膜处于基材电极(A)和连接电极(B)之间,且连接电极(B)分别通过各向异性导电薄膜面向基材电极(A)。所得结构(包括在其上布置了连接电极(A)的基材,其上布置了连接电极(B)的柔性绝缘薄膜,和各向异性导电薄膜)使用加热装置在大约 60-250℃和大约 0.2-15MPa 的压力下进行压力粘结,从而获得电子仪器零件。用于该结构的压力粘结的压力优选是大约 0.2-10MPa,更优选大约 0.6-5MPa。

当通过用含有各向异性导电薄膜的各组分的焊膏涂布基材电极(A)而在基材电极(A)上形成本发明的各向异性导电薄膜时,通过用丝网印刷技术或分配器技术将该焊膏印刷涂布在基材电极(A)(以及基材电极(A)周围的基材的部件)上。所得涂层的厚度优选是 5-50 μm 。当该焊膏含有溶剂或挥发性内容物时,涂层令人满意地被干燥。然后,将在上面布置了连接电极(B)的柔性绝缘薄膜放置在各向异性导电薄膜上,使得各向异性导电薄膜插入基材电极(A)和连接电极(B)之间,且连接电极(B)通过各向异性导电薄膜各自面向基材电极(A)。所得结构(包括在上面布置了连接电极(A)的基材,在上面布置了连接电极(B)的柔性绝缘薄膜,和各向异性导电薄膜)在大约 50-250℃下在大约 0.1-12MPa 的压力下进行压力粘结,从而获得了电子仪器零件。

在这样获得的电子仪器零件中,将导电填料颗粒(它们包含在各向异性导电薄膜中)布置在基材电极(A)和连接电极(B)之间。导电填料颗粒包括熔融颗粒,各自具有与连接电极(B)或基材电极(A)的直接或间接电连接。当上述压力粘结在低于通常用于该处理的温度的温度下进行,一些导电填料颗粒(它们是球形的)可以在压力粘结过程中轻微变形(压

碎)。通过球形颗粒的变形，颗粒本身之间的接触面积和颗粒与电极之间的接触面积可以增加。变形度根据连接电极(B)和基材电极(A)之间的距离变化。然而，一般，导电填料颗粒可以被压碎至在电极(A)和电极(B)之间的最小距离位置具有大约 $0.3\mu\text{m}$ 的厚度。务必使压碎的填料颗粒不会展开到与相邻电极发生不利的接触。为了避免与相邻电极的这种不利接触，建议控制互邻电极(或终端)之间的距离。

导电填料的变形度优选是0.1-30，按照连接电极(B)和基材电极(A)之间的距离与导电填料颗粒的最大长度的比率计算，其中颗粒的长度在与柔性绝缘薄膜或基材平行的方向上测量。

在电子仪器零件的电极(A)和电极(B)之间的电阻(连接电阻)一般是 100Ω 或 100Ω 以下。优选的是，接触电阻尽可能低。

本发明的电子仪器零件可以用于生产液晶平板，印刷电路板，等离子体显示器，感热头或膜片开关。

在液晶平板的情况下，液晶平板的驱动系统可以是单矩阵驱动系统或有源矩阵驱动系统。作为显示器系统的实例，可以提及扭转向列型系统，高感应液晶显示器系统，FLC或SSFLC系统，聚合物分散液晶系统，相变系统，动态扫描系统，与TN系统结合使用的TFT系统，以及通过用MIM(金属-绝缘体-金属)改进显示器的对比度的系统，它使用二极管作为有源矩阵系统中的开关元件。不用说，使用本发明的电子仪器零件生产的液晶平板可以用于单色显示器和彩色显示器。本发明的电子仪器零件可以用于具有大约 $5-500\mu\text{m}$ 的电极节距的液晶平板。

另外，本发明的各向异性导电薄膜可以用于将柔性绝缘薄膜连接于印刷电路板。柔性绝缘薄膜可以在其上已形成导电电路和/或已安装了芯片(如电容器、电阻器或LSI)。作为连接柔性绝缘薄膜的印刷电路板，可以使用普通印刷电路板。这些普通印刷电路板的实例包括混合IC，在其上具有蚀刻铜箔的板，在其上具有通过丝网印刷导电焊膏形成的电路的板，和具有例如2-20层的多层树脂板。优选的是，在印刷电路板上的导体电极是通过蚀刻法或添加法形成的铜箔(具有例如 $5-50\mu\text{m}$ 的厚度)。

本发明的各向异性导电薄膜用于将柔性绝缘薄膜（例如柔性印刷电路板）连接于印刷电路板上的电极的用途确保了令人满意的电导率，即使当在印刷电路板上形成精细印刷电路（具有例如 30-400 μm 的宽度）时也是如此。在这种情况下，各向异性导电薄膜与印刷电路板上的所有连接电极轻柔配合，因此，该各向异性导电薄膜不大可能破坏电路板上的电极。印刷电路板上的电极可以通过与以上对于其中使用电极（A）和（B）的情况所述基本相同的方法来连接。

以下对本发明的焊膏做出解释。本发明的焊膏包含：

（1）作为导电填料的本发明的金属合金颗粒，这些金属合金颗粒表现出初始最低熔点(a)，和

（2）助熔剂，

其中该助熔剂具有这样的挥发温度，其中金属合金颗粒的初始最低熔点(a)是在助熔剂的挥发温度 $\pm 50^\circ\text{C}$ 范围内。

作为在本发明中使用的助熔剂的实例，可以提及树脂类助熔剂，水溶性助熔剂和非洗涤类助熔剂，但尤其优选使用活化树脂助熔剂，它含有作为主组分的松香类天然树脂或其改性树脂，以及还含有活化剂、有机溶剂、粘度改进剂和其它添加剂。一般，聚合松香、酚醛树脂改性松香或类似物用作改性松香；无机或有机助熔剂，尤其胺盐酸盐或有机酸类助熔剂用作活化剂；和卡必醇类溶剂或醚类溶剂用作有机溶剂。

可以根据导电填料的类型单独使用无机类助熔剂。

助熔剂的形式可以根据焊膏的使用来变化，助熔剂可以是液体助熔剂、助熔剂膏、含水助熔剂或类似物的形式存在。在一些情况下，助熔剂可以含有有机溶剂。

焊膏中的助熔剂的用量应使得焊膏于回流炉中进行加热和随后冷却之后足以稳定形成具有均匀组成的焊膏印刷物或涂层，且足以使各导电填料颗粒整合和使导电填料颗粒与基材整合。助熔剂的量一般为 5%重量或 5%重量以上，优选 7%重量或 7%重量以上，更优选 10-50%重量，基于导电填料的重量计。

助熔剂的量必须随着导电填料在焊膏中的比例的增加而增加，前提是助熔剂量的增加不损害焊膏的印刷和涂敷性能。

在本发明的焊膏中，金属合金颗粒的初始最低熔点(a) 优选低于助熔剂的挥发温度。这种焊膏可以有利地例如用于在基材上安装半导体器件，其中该器件和基材各自在其表面上布置了多个电极。这种安装通过包括以下步骤的方法来进行：将焊膏施涂在基材的电极上，将半导体器件布置在基材上，使得该器件上的电极和该基材上的电极通过焊膏彼此面对，随后加热（以便熔化存在于该焊膏中的金属合金颗粒和挥发出在助熔剂中含有的有机溶剂）和随后冷却（以便固化合金金属颗粒）。当这种安装通过用上述含有表现低于助熔剂挥发温度的初始最低熔点(a)的金属合金颗粒的焊膏进行时，在上述加热过程中，位于用作导电填料的合金颗粒表面附近的最低熔点合金相(i)和/或低熔点合金相(i')在助熔剂挥发之前被熔化。结果，互邻导电填料颗粒相互熔结，从而形成导电填料颗粒链。此外，在电极和焊膏之间的界面处，在作为导电填料的金属合金颗粒中的熔融最低熔点合金相(i)和/或熔融低熔点合金相(i')与电极的金属形成了一种或多种金属间化合物，使得焊接固体（通过上述加热和随后冷却获得）牢固粘结于电极。因此，由于金属的熔结，导电填料颗粒形成了器件上的电极和基材上的电极之间的连接，该连接不仅机械强度很高，且表现出优异的电性能。

当在焊膏中含有的金属合金颗粒的初始最低熔点(a)相对低时，具有优异电性能的上述高机械强度连接可以在相对低的温度下形成（然而该温度应该高于初始最低温度(a)）。

另一方面，当金属合金颗粒的初始最低熔点(a)高于助熔剂的挥发温度时，该助熔剂在至少表现初始最低熔点(a)的各金属合金颗粒的表面部分被熔化之前挥发。然而，也在这种情况下，通过加热后的冷却，经历了熔化和固化的金属合金颗粒表现出升高的最低熔点(a')，使得焊膏是有利的，因为它具有就耐热性而言的优异可靠性。

本发明的焊膏可以通过普通方法来生产。例如，该焊膏可以通过将预定量的导电填料、助熔剂和其它添加剂的混合物加入到容器中，随后捏合

来生产。如果需要，可以将少量的有机溶剂加入到混合物中，以便调节焊膏的粘度。

以下对本发明的安装电子仪器零件的基材（电结构）做出解释。安装电子仪器零件的基材通过用上述焊膏将电子仪器零件安装在基材上来获得。该基材和电子仪器零件通过焊膏彼此导电连接。

作为用于安装电子仪器零件的基材的基材，可以使用普通基材。例如，可以使用印刷电路板。

普通电子仪器零件可以用作待安装在基材上的电子仪器零件。电子仪器零件的特定实例包括表面安装的电子仪器零件，如半导体组件、电容器和电阻器。

本发明的安装电子仪器零件的基材可以通过普通方法来生产。以下解释生产安装电子仪器零件的基材的方法的实例。

首先，提供基材、待安装在基材上的电子仪器零件和焊膏。接着，通过丝网印刷或分配器涂布在基材上形成预定图样的焊膏，再将电子仪器零件安装在所形成的图样上。随后，将焊膏熔化和随后在 N_2 回流炉内固化，从而通过焊膏将电子仪器零件的电极连接于基材。因此，获得了本发明的安装电子仪器零件的基材。

在 N_2 回流炉中在焊膏的熔化和后续固化过程中形成了助熔剂残留物。如果需要，助熔剂残留物可以用洗涤剂洗掉。洗涤剂的实例包括最近使用的含水洗涤剂和其它普通洗涤剂，如烃类洗涤剂，氟碳类洗涤剂，盐酸盐类洗涤剂和表面活性剂类洗涤剂。

实施本发明的最佳方式

在下文中，将参照以下实施例和对比例来更详细地描述本发明。它们不应该被认为限制本发明的范围。

在以下实施例和对比例中，根据以下方法来测量和评价各种性能。

(1) 差示扫描量热法 (DSC)：

将颗粒放入氧化铝池中，再在氮气氛围中（流速：50ml/min）在其中

颗粒的温度以 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升至 600°C 和然后在 600°C 下保持 10 分钟的情况下进行 DSC。作为 DSC 装置,使用 DSC-50(由 Shimadzu Corporation, 日本生产和销售)。通过进行 DSC, 获得了 DSC 图。该图显示了吸热峰(吸收峰)和放热峰, 其中吸热峰指示熔点。在使用上述装置的 DSC 中, 具有等于或高于 1J/g 的热量的峰被检测为峰, 而具有少于 1J/g 的热量的峰不被检测为峰。

该装置的校准在 156.6°C (铟的熔点) 和 419°C (锌的熔点) 的两种温度下进行。

(2) 颗粒的形状:

用碳条将颗粒固定到铝板上。然后, 用扫描电子显微镜 (S-2700, 由 Hitachi Ltd., 日本生产) 观测颗粒的形状。

(3) 颗粒表面的熔结:

通过用扫描电子显微镜 (S-2700, 由 Hitachi Ltd., 日本生产) 观测颗粒来判断颗粒的表面是否相互熔结。

(4) 颗粒平均直径:

颗粒的平均直径使用粒度分布测量用激光衍射仪器 (HELOS & RODOS, 由日本 Laser Corporation, 日本制造和出售) 测量。颗粒的平均直径被定义为颗粒的体积平均直径。具体地说, 基于颗粒的体积颗粒直径分布 (即, 在横坐标表示颗粒直径和纵坐标表示颗粒的体积%的图中所示的分布), 直径等于或小于直径(d)的颗粒的总体积%为 50% 时, 颗粒的直径(d)被定义为颗粒的平均直径。

(5) 颗粒的组成:

颗粒的组成用电感耦合等离子体原子发射光谱计 (SPS-1700 HVR 型, 由 Seiko Instruments Inc., 日本生产和销售) 测量。

(6) 颗粒的氧含量:

使用氧/氮分析仪 (EMGA 650, Horiba Seisakusho Co., Ltd., 日本), 颗粒的氧含量根据惰性气体脉冲熔化法来测量。

(7) 导电粘合剂的剪切强度:

将导电粘合剂施涂于铜板上,形成在铜板上具有 70-100 μm 厚度、2mm 宽度和 2mm 长度的导电粘合剂涂层。将各自具有 2mm \times 2mm \times 1mm 尺寸的 5 个铜芯片放置在导电粘合剂涂层上,使得铜芯片的 2mm \times 2mm 表面接触导电粘合剂涂层。导电粘合剂涂层在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下固化 30 分钟,然后在 230 $^{\circ}\text{C}$ 下固化 1 小时,从而通过导电粘合剂将 5 个铜芯片连接于铜板上。让通过导电粘合剂连接 5 个铜芯片的铜板竖立放置,使得铜芯片的 2mm \times 1mm 表面朝上。将推拉计的头插入到铜芯片之一的 2mm \times 1mm 表面中。持续推动推拉计,直到铜芯片从铜板上脱离下来,并测量当铜芯片从铜板上脱离下来时的导电粘合剂的连接强度。对该 5 个铜芯片的每一个进行该工序,从而获得 5 个连接强度值。导电粘合剂的剪切强度被定义为这 5 个强度值的平均值。

(8) 再加工性能:

按照与以上项(7)基本相同的方式,获得通过导电粘合剂涂层连接了铜芯片的铜板。将连接了铜芯片的铜板放置在烘箱中,再在 180 $^{\circ}\text{C}$ 下加热 10 分钟。在加热 10 分钟后,立即从烘箱中取出连接了铜芯片的铜板,再用一把镊子拉动铜芯片,以检验铜芯片能否从铜板上脱离下来。当铜芯片从铜板上脱离下来时,导电粘合剂被评价为能提供铜板和铜芯片的再加工性能,而当铜片没有从铜板上脱离下来时,导电粘合剂被评价为不能提供铜板和铜芯片的再加工性能。

(9) 刚好在导电粘合剂生产后的体积电阻:

在导电粘合剂的生产后,立即将导电粘合剂施涂于 FR-4 基材上,从而形成宽度 1cm 和长度 7cm 的导电粘合剂涂层,其中涂层的厚度是在 50-100 μm 范围内。导电粘合剂涂层在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下固化 30 分钟,然后在 230 $^{\circ}\text{C}$ 下固化 1 小时,从而获得导电材料。每 1cm 导电材料的电阻(R)用数字万用表测量。导电粘合剂的体积电阻用以下结构式计算:

$$\text{体积电阻}(\Omega\cdot\text{cm}) = R \times t \times 10^{-4},$$

其中 R 表示每 1cm 导电材料的电阻,以及 t 表示导电材料的厚度(μm)。

(10) 导电粘合剂在储存 500 小时后的体积电阻:

将包含以上项(9)中获得的导电粘合剂的导电材料的样品引入到其中温度和湿度在分别保持在85℃和85%的容器中。在将样品储存在容器中达500小时后,测量样品的体积电阻(下文,该体积电阻常常被简称为“500小时后的体积电阻”)。

(11)布置在电子仪器零件的柔性绝缘薄膜上的相邻电极之间的绝缘:

将电子仪器零件引入到容器中,其中温度和湿度分别保持在85℃和90%。让电子仪器零件放置在容器中达1000小时。然而,测量在电子仪器零件中的柔性绝缘薄膜上布置的相邻电极之间的电阻。具体地说,对于100对相邻电极的每一对,测量在相邻电极之间的电阻。在电子仪器零件中的相邻电极之间的绝缘通过以下标准来评价:

○: 对于100对相邻电极的每一对,电阻是 $10^8\Omega$ 或 $10^8\Omega$ 以上。

△: 对于50-99对相邻电极的每一对,电阻是 $10^8\Omega$ 或 $10^8\Omega$ 以上。

×: 对于49对或49对以下的相邻电极的每一对,电阻是 $10^8\Omega$ 或 $10^8\Omega$ 以上。

(12)在电子仪器零件中的电极(在柔性绝缘薄膜上)和电极(在基材上)之间的电阻变化率,该变化由环境试验引起:

在电子仪器零件中,测量在电极(在柔性绝缘薄膜上)和电极(在基材上)之间的电阻(下文,该电阻常常被简称为“电子仪器零件的电阻”)。该电子仪器零件进行包括1000个加热循环的环境试验,各自包括在85℃下将电子仪器零件加热30分钟和然后在55℃下加热30分钟。在环境试验后,测量电子仪器零件的电阻。通过以下标准评价用环境试验得到的该电子仪器零件的电阻的变化率:

○: 变化率为20%或20%以下。

×: 变化率超过20%。

实施例1

制备具有以下组成的金属颗粒混合物: 6.5kg的Cu颗粒(纯度: 99%重量或99%重量以上), 1.5kg的Sn颗粒(纯度: 99%重量或99%重量

以上), 1.0kg 的 Ag 颗粒(纯度: 99%重量或 99%重量以上), 0.5kg 的 Bi 颗粒(纯度: 99%重量或 99%重量以上), 和 0.5kg 的 In 颗粒(纯度: 99%重量或 99%重量以上)。将混合物投入石墨坩埚中, 并用氦气(纯度: 99%体积或 99%体积以上)吹扫石墨坩埚。使用高频感应加热器(可控硅换流器高频感应加热器, 由 Fuji Electronic Industrial Co., Ltd., 日本制造和生产), 加热石墨坩埚中的混合物, 使得混合物的温度为 1400℃, 从而熔化该混合物以获得熔融混合物。

在坩埚的边缘上方, 将所得熔融混合物倾倒入具有氦气气氛的喷雾容器中。由围绕石墨坩埚边缘所提供的气体喷嘴, 将氦气(纯度: 99%体积或 99%体积以上; 氧含量: 0.1%体积; 压力: 2.5MPa.G)吹到熔融混合物上, 以便在约 2600℃/s 的速度下冷却该熔融混合物的条件下雾化该熔融混合物, 从而获得固体金属合金前体颗粒。所得到的该固体金属合金前体颗粒是球形的。

固体金属合金前体颗粒通过用流动分级器(TC-15N, 由 Nisshin Engineering Co., Ltd., 日本制造和出售)分级, 以收集固体金属合金前体颗粒, 各自具有等于或小于 10μm 的直径。固体金属合金前体颗粒在分级后的平均直径是 3.6μm, 固体金属合金前体颗粒的氧含量是 4,500ppm。

分级后的固体金属合金前体颗粒用锡置换电镀溶液(SUBSTAR SN-5, 由 OKUNO CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD., 日本生产和出售)在 Sn 浓度为 5g/L 的条件下于 50℃进行锡置换电镀 15 分钟, 从而获得金属合金颗粒。金属合金颗粒用水洗涤, 获得湿金属合金颗粒块, 随后在湿块中含有的水用乙醇置换。所得金属合金颗粒在 60℃下用真空干燥器(Vaccum oven LHV-112, 由 TABAI ESPEC Corporation, 日本生产和出售)在其中真空干燥器在干燥过程中的内压力是 -70cm Hg 的条件下进行干燥。

干燥后的金属合金颗粒是球形的, 并具有 3.6μm 的平均直径和 4,800ppm 的氧含量。对金属合金颗粒进行分析, 测得具有 55.7%重量的 Cu 含量, 25.2%重量的 Sn 含量, 10.1%重量的 Ag 含量, 5.1%重量的 Bi 含量, 和 3.9%重量的 In 含量。金属合金颗粒的 Pb 含量等于或小于 0.001%

重量。对于各金属合金颗粒的镀锡部分（即，通过锡置换电镀形成的合金相），它们的厚度由金属合金颗粒的平均直径、金属合金颗粒的实测组成和金属合金颗粒的组成元素的密度计算。在测定上述厚度中，需要考虑锡置换电镀的现象特性，例如由于锡置换电镀带来的组成元素的量的变化。此外，进行厚度的计算，假定在每一金属合金颗粒中，镀锡部分形成了具有均匀厚度的最外层。结果，镀锡部分的厚度测得为 $0.1\mu\text{m}$ 。计算镀锡部分的体积，测得为基于金属合金颗粒的体积计的 16% 体积。

金属合金颗粒根据上述方法进行 DSC，它的结果表示在图 1(a) 中。从图 1(a) 可以看出，该金属合金颗粒显示了在 146°C （初始最低熔点(a)）、 438°C 、 499°C 和 566°C 下的吸热峰（熔点），以及显示了在 199°C 和 261°C 下的放热峰。对应于在 199°C 下的放热峰的合金相被假定为由锡置换电镀形成的 Sn/Cu 亚稳态相。对应于在 261°C 下的放热峰的合金相被假定为由熔融混合物的雾化形成的 Bi/Ag 亚稳态相。

当抽取金属合金颗粒的样品并在 146°C （初始最低熔点(a)）下加热时，证明该金属合金颗粒在其表面部分互相熔结。

在 DSC 后的金属合金颗粒具有 4,700ppm 的氧含量，这低于在 DSC 之前测得的氧含量(4,800ppm)。

将在 DSC 后的金属合金颗粒放置在氧化铝基材上，并使用 N_2 回流器（织带型连续加热炉，由 Koyo Lindberg Co., Ltd., 日本生产和出售）在峰温度为 270°C 的条件下加热，以便熔化金属合金颗粒，随后固化。

经历了熔化和后续固化的金属合金颗粒再次根据上述方法进行 DSC，它的结果表示在图 1(b) 中。从图 1(b) 中可以看出，经历了熔化和后续固化的金属合金颗粒显示了在 262°C （升高的最低熔点(a')）、 438°C 、 499°C 和 566°C 下的吸热峰（熔点），但没有显示放热峰。也就是说，各自在金属合金颗粒的熔化和后续固化之前发现的在 146°C 的吸热峰以及在 199°C 和 261°C 的放热峰已经消失。在熔化和后续固化之前和之后的金属合金颗粒的熔点之间的比较表明，金属合金颗粒的最低熔点已经升高 116°C 。

经历了熔化和后续固化的金属合金颗粒具有 4,700ppm 的氧含量。

实施例 2

制备具有以下组成的金属颗粒混合物: 5.0kg 的 Cu 颗粒 (纯度: 99% 重量或 99% 重量以上), 2.9kg 的 Sn 颗粒 (纯度: 99% 重量或 99% 重量以上), 1.0kg 的 Ag 颗粒 (纯度: 99% 重量或 99% 重量以上), 0.5kg 的 Bi 颗粒 (纯度: 99% 重量或 99% 重量以上), 0.5kg 的 In 颗粒 (纯度: 99% 重量或 99% 重量以上), 和 0.1kg 的 Zn 颗粒 (纯度: 99% 重量或 99% 重量以上)。将混合物投入石墨坩埚中, 石墨坩埚再用氦气 (纯度: 99% 体积或 99% 体积以上) 吹扫。使用高频感应加热器 (可控硅换流器高频感应加热器, 由 Fuji Electronic Industrial Co., Ltd., 日本制造和生产), 加热石墨坩埚中的混合物, 使得混合物的温度为 1400℃, 从而熔化该混合物以获得熔融混合物。

在坩埚的边缘上方, 将所得熔融混合物倾倒入具有氦气气氛的喷雾容器中。由围绕石墨坩埚边缘所提供的气体喷嘴, 将氦气 (纯度: 99% 体积或 99% 体积以上; 氧含量: 0.1% 体积; 压力: 2.5MPa.G) 吹到熔融混合物上, 以便在约 2600℃/s 的速度下冷却该熔融混合物的条件下雾化该熔融混合物, 从而获得固体金属合金前体颗粒。所得到的该固体金属合金前体颗粒是球形的。

固体金属合金前体颗粒通过用流动分级器 (TC-15N, 由 Nisshin Engineering Co., Ltd., 日本制造和出售) 分级, 以收集固体金属合金前体颗粒, 各自具有等于或小于 10μm 的直径。固体金属合金前体颗粒在分级后的平均直径是 3.6μm, 固体金属合金前体颗粒的氧含量是 4,500ppm。

分级后的固体金属合金前体颗粒用锡置换电镀溶液 (SUBSTAR SN-5, 由 OKUNO CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD., 日本生产和出售) 在 Sn 浓度是 5g/L 的条件下于 50℃ 进行锡置换电镀 15 分钟, 从而获得金属合金颗粒。金属合金颗粒用水洗涤, 获得湿金属合金颗粒块, 随后在湿块中含有的水用乙醇置换。所得金属合金颗粒在 60℃ 下用真空干燥器 (Vacuum oven LHV-112, 由 TABAI ESPEC Corporation, 日本生产和出售) 在其中真空干燥器在干燥过程中的内压力是 -70cm Hg 的条件下进行干燥。

干燥后的金属合金颗粒是球形的，具有 $3.6\mu\text{m}$ 的平均直径和 $4,800\text{ppm}$ 的氧含量。对金属合金颗粒进行分析，测得具有 40.8%重量的 Cu 含量，39.2%重量的 Sn 含量，10.0%重量的 Ag 含量，5.1%重量的 Bi 含量，3.9%重量的 In 含量，和 1.0%重量的 Zn 含量。金属合金颗粒的 Pb 含量等于或小于 0.001%重量。对于各金属合金颗粒的镀锡部分（即，通过锡置换电镀形成的合金相），其厚度由金属合金颗粒的平均直径、金属合金颗粒的实测组成和金属合金颗粒的组成元素的密度计算。在测定上述厚度中需要考虑锡置换电镀的现象特性，例如由于锡置换电镀带来的组成元素的量的变化。此外进行厚度的计算，假定在每一金属合金颗粒中，镀锡部分形成了具有均匀厚度的最外层。结果，镀锡部分的厚度测得为 $0.1\mu\text{m}$ 。计算镀锡部分的体积，测得为基于金属合金颗粒体积计的 16%体积。

金属合金颗粒根据上述方法进行 DSC，它的结果表示在图 2(a)中。从图 2(a)可以看出，该金属合金颗粒显示了在 134°C （初始最低熔点(a)）、 195°C 、 338°C 和 398°C 下的吸热峰（熔点），以及显示了在 181°C 下的放热峰。对应于在 181°C 下的放热峰的合金相被假定为由锡置换电镀形成的 Sn/Cu 亚稳态相。

当抽取金属合金颗粒的样品并在 134°C （初始最低熔点(a)）下加热时，证明该金属合金颗粒在其表面部分互相熔结。

在 DSC 后的金属合金颗粒具有 $4,700\text{ppm}$ 的氧含量，这低于在 DSC 之前测得的氧含量($4,800\text{ppm}$)。

将在 DSC 后的金属合金颗粒放置在氧化铝基材上，并使用 N_2 回流器（织带型连续加热炉，由 Koyo Lindberg Co., Ltd., 日本生产和出售）在峰温度为 230°C 的条件下加热，以便熔化金属合金颗粒，随后固化。

经历了熔化和后续固化的金属合金颗粒再次根据上述方法进行 DSC，结果表示在图 2(b)中。从图 2(b)中可以看出，经历了熔化和后续固化的金属合金颗粒显示了在 195°C （升高的最低熔点(a')）、 337°C 和 398°C 下的吸热峰（熔点），但没有显示放热峰。也就是说，各自在金属合金颗粒的熔化和后续固化之前发现的在 134°C 的吸热峰以及在 181°C 的放热峰已经消

失。在熔化和后续固化之前和之后的金属合金颗粒的熔点之间的比较表明，金属合金颗粒的最低熔点已经升高 61℃。

经历了熔化和后续固化的金属合金颗粒具有 4,700ppm 的氧含量。

实施例 3

在实施例 1 中获得的固体金属合金前体颗粒(即,在分级后具有 3.6 μm 的平均直径的固体金属合金前体颗粒)通过用旋转电镀设备(Flow-Through Plater RP-1 由 C. Uyemura & Co., Ltd., 日本生产和出售)进行电解镀锡,从而获得金属合金颗粒。在电解镀锡中,作为电解镀锡溶液,使用从用于 Sn/Pb 共晶软焊料电镀的溶液中去掉 Pb 获得的溶液。电解镀锡在电镀温度为 25℃、电流密度为 0.1A/dm² 和电镀时间为 3 分钟 的条件下进行。作为阳极和阴极材料,分别使用 Sn 和 Ti 合金。在电解镀锡之前,固体金属合金前体颗粒用水洗涤。通过电解镀锡获得的金属合金颗粒用水洗涤,获得湿金属合金颗粒块,随后在湿块中含有的水用乙醇置换。所得金属合金颗粒在 60℃ 下用真空干燥器(Vacuum oven LHV-112, 由 TABAI ESPEC Corporation, 日本生产和出售)在其中真空干燥器在干燥过程中的内压力是 -70cm Hg 的条件下进行干燥。

干燥后的金属合金颗粒是球形的,具有 3.8 μm 的平均直径和 4,800ppm 的氧含量。对金属合金颗粒进行分析,测得具有 54.8%重量的 Cu 含量,28.5%重量的 Sn 含量,8.4%重量的 Ag 含量,4.3%重量的 Bi 含量和 4.0%重量的 In 含量。金属合金颗粒的 Pb 含量等于或小于 0.001% 重量。对于各金属合金颗粒的镀锡部分(即,通过电解镀锡形成的合金相),它们的厚度由金属合金颗粒的平均直径、金属合金颗粒的实测组成和金属合金颗粒的组成元素的密度计算。在测定上述厚度中,需要考虑锡置换电镀的现象特性,例如由于锡置换电镀带来的组成元素的量的变化。此外,进行厚度的计算,假定在每一金属合金颗粒中,镀锡部分形成了具有均匀厚度的最外层。结果,镀锡部分的厚度测得为 0.1 μm 。计算镀锡部分的体积,测得为基于金属合金颗粒体积计的 15% 体积。

金属合金颗粒在 50-100℃范围内的温度在包含 2%体积氢气作为还原气体和 98%体积的氮气的气体混合物的气氛中加热 15 分钟。所得加热过的金属合金颗粒具有 4,400ppm 的氧含量。该结果显示,通过在含有非常少量还原气体的惰性气体氛围中加热金属合金颗粒,稍微减少了存在于金属合金颗粒的外周部分中的氧化物层的量。加热后的金属合金颗粒具有 54.8%重量的 Cu 含量, 28.5%重量的 Sn 含量, 8.4%重量的 Ag 含量, 4.3%重量的 Bi 含量和 4.0%重量的 In 含量。金属合金颗粒的 Pb 含量等于或小于 0.001%重量。

金属合金颗粒根据上述方法进行 DSC, 结果表示在图 3(a)中。从图 3(a)可以看出, 该金属合金颗粒显示了在 146℃ (初始最低熔点(a))、438℃、499℃和 566℃下的吸热峰(熔点), 以及显示了在 199℃和 261℃下的放热峰。对应于在 199℃下的放热峰的合金相被假定为由电解镀锡形成的 Sn/Cu 亚稳态相。对应于在 261℃下的放热峰的合金相被假定为通过熔融混合物的雾化形成的 Bi/Ag 亚稳态相。

当抽取金属合金颗粒的样品并在 146℃ (初始最低熔点(a)) 下加热时, 证明该金属合金颗粒在其表面部分互相熔结。

在 DSC 后的金属合金颗粒具有 4,700ppm 的氧含量, 这低于在 DSC 之前测得的氧含量(4,800ppm)。

将在 DSC 后的金属合金颗粒放置在氧化铝基材上, 并使用 N₂ 回流器 (织带型连续加热炉, 由 Koyo Lindberg Co., Ltd., 日本生产和出售) 在峰温度为 270℃的条件下加热, 以熔化金属合金颗粒, 随后固化。

经历了熔化和后续固化的金属合金颗粒再次根据上述方法进行 DSC, 结果表示在图 3(b)中。从图 3(b)中可以看出, 经历了熔化和后续固化的金属合金颗粒显示了在 262℃ (升高的最低熔点(a'))、438℃、499℃和 566℃下的吸热峰(熔点), 但没有显示放热峰。也就是说, 各自在金属合金颗粒的熔化和后续固化之前发现的在 146℃的吸热峰以及在 199℃和 261℃下的放热峰已经消失。在熔化和后续固化之前和之后的金属合金颗粒的熔点之间的比较表明, 金属合金颗粒的最低熔点已经升高 116℃。

经历了熔化和后续固化的金属合金颗粒具有 4,400ppm 的氧含量。

实施例 4

制备具有以下组成的混合物：900 重量份的在实施例 1 中生产的金属合金颗粒（具有 3.6 μm 的平均直径），16.7 重量份的苯氧基树脂（PKHC，由 PAPHEN Co., Ltd., U.S.A 生产和出售）在二甲基甲酰胺（DMF）中的 30%重量溶液和 95 重量份的双酚 A 型环氧树脂（AER2664，由 Asahi Kasei Epoxy Co., Ltd., 日本生产和出售）。该混合物使用三辊磨机捏合大约 1 小时，从而获得了膏剂。向所得膏剂添加 36 重量份的微胶囊型环氧树脂（Novacure HX3613，由 Asahi Kasei Epoxy Co., Ltd., 日本生产和出售），随后用金属刮刀捏合 5 分钟，从而获得含有金属合金颗粒作为导电填料的导电粘合剂。

在生产导电粘合剂后不久，导电粘合剂表现出 215N 的剪切强度和 $2.1 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 的体积电阻。500 小时后的导电粘合剂的体积电阻是 $2.2 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 。此外，该导电粘合剂能提供良好的再加工性能。

从上述结果可以看出，该导电粘合剂不仅在电导率和强度上是优异的，而且再加工性能也是优异的，并且可以长时间稳定地保持电导率。

实施例 5

制备具有以下组成的混合物：900 重量份的在实施例 2 中生产的具有 3.6 μm 平均直径的金属合金颗粒，16.7 重量份的苯氧基树脂（PKHC，由 PAPHEN Co., Ltd., U.S.A 生产和出售）在 DMF 中的 30%重量溶液和 95 重量份的双酚 A 型环氧树脂（AER2664，由 Asahi Kasei Epoxy Co., Ltd., 日本生产和出售）。该混合物使用三辊磨机捏合大约 1 小时，从而获得了膏剂。向所得膏剂添加 36 重量份的微胶囊型环氧树脂（Novacure HX3613，由 Asahi Kasei Epoxy Co., Ltd., 日本生产和出售），随后用金属刮刀捏合 5 分钟，从而获得含有金属合金颗粒作为导电填料的导电粘合剂。

刚好在生产导电粘合剂后，导电粘合剂表现出 203N 的剪切强度和 5.2

$\times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 的体积电阻。500 小时后的导电粘合剂的体积电阻是 $5.6 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 。此外，该导电粘合剂能提供良好的再加工性能。

从上述结果可以看出，该导电粘合剂不仅在电导率和强度上是优异的，而且再加工性能也是优异的，并且可以长时间稳定地保持电导率。

实施例 6

使用在实施例 1 和 2 中生产的金属合金颗粒(具有 $3.6 \mu\text{m}$ 的平均直径)，生产具有如表 1 所示组成的 7 种掺杂溶液。单独使用 7 种掺杂溶液，生产 7 种各向异性导电薄膜(即，各向异性导电薄膜 1-7)。具体地说，7 种各向异性导电薄膜的每一种如下形成。将宽度为 290mm 的白色 PET 薄膜设定为刮刀涂布器中的基础薄膜，再将掺杂溶液以 $0.5\text{m}/10\text{sec}$ (即 $3\text{m}/\text{min}$) 的速度施涂到白色 PET 薄膜上，以便在该白色 PET 薄膜上形成具有 200mm 宽度和 500mm 长度的各向异性导电薄膜。

所形成的各向异性导电薄膜(即各向异性导电薄膜 1-7)各自在 65°C 下使用干燥器(Hot drier LC-122, 由 TABAI ESPEC Corporation, 日本生产和出售)干燥 10 分钟。向干燥后的各向异性导电薄膜连接作为透明覆盖薄膜的透明 PET 薄膜，从而获得受保护的各向异性导电薄膜 1-7。

单独使用受保护的各向异性导电薄膜 1-7，如下生产 7 种电子仪器零件(即电子仪器零件 1-7)。将各受保护的各向异性导电薄膜切成所需尺寸，随后从各向异性导电薄膜的表面上分离透明 PET 薄膜(作为覆盖薄膜)，以暴露各向异性导电薄膜的表面。将具有暴露表面的所得各向异性导电薄膜放置在其上布置 100 个电极(基材电极)的连接基材上，使得各向异性导电薄膜的暴露表面接触该 100 个电极。产物用接触粘结头压缩，从而将各向异性导电薄膜连接于连接基材，其中压缩在 80°C 下在 0.5MPa 的压力下进行 3 秒。然后，将白色 PET 薄膜从各向异性导电薄膜上分离出来，以暴露各向异性导电薄膜的表面。将其上布置了多个电极(连接电极)的柔性绝缘薄膜放置在各向异性导电薄膜的暴露表面上，使得柔性绝缘薄膜上的电极与基材上的电极相对。产物用接触粘结头压缩，从而牢固地将柔性

绝缘薄膜连接到各向异性导电薄膜上，其中压缩在 200℃下在 3MPa 的压力下进行 10 秒，从而获得电子仪器零件。将电极节距（即，在互邻电极之间的距离）调节到 40-200 μm 范围内的水平（参阅表 2）。

因此，获得电子仪器零件 1-7。对于所得各电子仪器零件 1-7，在连接电极（在柔性绝缘薄膜上）和基材电极（在基材上）之间的距离是在 2-7 μm 的范围内，其中连接电极和基材电极通过各向异性导电薄膜以相互面对关系排列。

对于电子仪器零件 1-7，在表 2 中示出了它们的结构以及所用材料和零件。另一方面，表 3 示出了电子仪器零件的电阻（即，在连接电极和基材电极之间的电阻），柔性绝缘薄膜的绝缘性能（即，在柔性绝缘薄膜上的互邻电极之间的电阻），以及电子仪器零件的电阻的变化率（该变化由环境试验引起）。

实施例 7

将包含 860 重量份的金属合金颗粒（在实施例 1 中生产，具有 3.6 μm 的平均直径）和 14 重量份的焊膏用助熔剂（TAS 助熔剂，由 SOLDER COAT Co., Ltd., 日本生产和出售）的混合物捏合，从而获得焊膏。

制备其上形成了图样的 FR-4（用于测量焊膏的体积电阻），将焊膏涂布在基材上形成的图样上。其上形成了焊膏涂层的所得 FR-4 基材使用 N₂ 回流器（织带型连续加热炉，由 Koyo Lindberg Co., Ltd., 日本生产和出售）在峰温度为 230℃的条件下加热（更具体地说，加热在 80℃下进行 30 分钟和然后在 230℃下进行 1 小时，该加热条件描述在以上项(9)以及在实施例 4 和 5 中所用导电粘合剂的体积电阻的测量中），从而固化涂层形式的焊膏。结果，发现焊膏的体积电阻是 $3 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

将该焊膏施涂于尺寸 10mm × 30mm × 1mm（厚度）的第一铜板上，从而在该第一铜板上形成尺寸 10mm × 7mm 的焊膏涂层。在该第一铜板上形成的焊膏涂层上放置尺寸 10mm × 30mm × 1mm（厚度）的第二铜板，从而获得包含第一（下）铜板和第二（上）铜板的层压件，再将焊膏放置

在上和下铜板之间。所得层压件使用 N_2 回流器在峰温度为 270°C 的条件下加热。对于所得层压件，如下所示评价焊膏的连接强度。在用 100g 的负荷向下拉动层压件的下铜板的同时，层压件在空气中在层压件的温度以 $3^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速度从 25°C 升至 325°C 的条件下（即，升温进行 100 分钟）加热，然后在 325°C 下保持 30 分钟。结果，证明，该两块铜板没有彼此分离，这意味着该导电焊膏具有优异的连接强度。

实施例 8

制备其上印刷了设计用于电容器的电极图样（由铜箔制备）的 FR-4 基材。使用丝网印刷机（配有摄像机的高精度丝网印刷机，由 Micro-tec Co., Ltd., 日本生产和出售），将在实施例 7 中生产的焊膏施涂于在 FR-4 基材上形成的电极图样上，从而形成焊膏在电极图样上的涂层。使用一把镊子，将各自具有尺寸识别 No.1608 的电容器放置在 FR-4 基材上的焊膏的涂层上。具有置于焊膏涂层上的 5 个电容器的所得 FR-4 基材使用 N_2 回流器（织带型连续加热炉，由 Koyo Lindberg Co., Ltd., 日本生产和出售）在峰温度为 270°C 的条件下加热，从而固化焊膏的涂层，并通过焊膏将 5 个电容器连接于基材。各固化电容器用镊子牵拉，试图从 FR-4 基材上剥离固化电容器，但不可能从 FR-4 基材上剥离电容器。

对比例 1

制备具有以下组成的金属颗粒混合物： 9.23kg 的 Cu 颗粒（纯度：99% 重量或 99% 重量以上）， 0.05kg 的 Sn 颗粒（纯度：99% 重量或 99% 重量以上）， 0.3kg 的 Bi 颗粒（纯度：99% 重量或 99% 重量以上）， 0.32kg 的 Ag 颗粒（纯度：99% 重量或 99% 重量以上），和 0.10kg 的 In 颗粒（纯度：99% 重量或 99% 重量以上）。将混合物投入石墨坩埚中，用氦气（纯度：99% 体积或 99% 体积以上）吹扫石墨坩埚。使用高频感应加热器（可控硅换流器高频感应加热器，由 Fuji Electronic Industrial Co., Ltd., 日本制造和生产），加热石墨坩埚中的混合物，使得混合物的温度为 1100°C ，从而

熔化该混合物以获得熔融混合物。

在坩埚的边缘上方，将所得熔融混合物倾倒入具有氦气气氛的喷雾容器中。由围绕石墨坩埚边缘所提供的气体喷嘴，将氦气（纯度：99%体积或99%体积以上；氧含量：0.1%体积；压力：2.5MPa.G）吹到熔融混合物上，以便在约2600℃/s的速度下冷却该熔融混合物的条件下雾化该熔融混合物，从而获得固体金属合金前体颗粒。所得到的该固体金属合金前体颗粒是球形的。

固体金属合金前体颗粒通过用流动分级器（TC-15N，由Nisshin Engineering Co., Ltd., 日本制造和出售）分级，以收集固体金属合金前体颗粒，各自具有等于或小于10 μ m的直径。固体金属合金前体颗粒在分级后的平均直径是3.7 μ m，固体金属合金前体颗粒的氧含量是4,500ppm。

金属合金前体颗粒根据上述方法进行DSC。结果，发现该金属合金颗粒显示仅一个吸热峰，在208℃观测到该峰。

此外，在DSC之后的金属合金前体颗粒用锡置换电镀溶液（SUBSTAR SN-5，由OKUNO CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD., 日本生产和出售）在50℃下进行锡置换电镀30分钟，从而获得金属合金颗粒。金属合金颗粒用水洗涤，获得湿金属合金颗粒块，随后在湿块中含有的水用乙醇置换。所得金属合金颗粒在60℃下用真空干燥器（Vaccum oven LHV-112，由TABAI ESPEC Corporation, 日本生产和出售）在其中真空干燥器在干燥过程中的内压力是-70cm Hg的条件下进行干燥。

干燥后的金属合金颗粒具有3.7 μ m的平均直径。对于各金属合金颗粒的镀锡部分，计算其厚度，结果是0.1 μ m。计算镀锡部分的体积，结果是基于金属合金颗粒体积计的16%体积。干燥后的金属合金颗粒具有4,800ppm的氧含量。金属合金颗粒具有等于或小于0.01%重量的Cu含量，93.1%重量的Sn含量，3.2%重量的Ag含量，3.0%重量的Bi含量，和0.7%重量的In含量。金属合金颗粒的Pb含量等于或小于0.001%重量。

金属合金前体颗粒根据上述方法进行DSC。结果，发现该金属合金颗粒显示仅一个吸热峰，在208℃观测到该峰。在金属合金颗粒的表面部分

中，没有发现通过锡置换电镀形成合金相。

在 DSC 后的金属合金颗粒具有 4,700ppm 的氧含量。

将在 DSC 之后的金属合金颗粒放置在氧化铝基材上，并使用 N₂ 回流器（织带型连续加热炉，由 Koyo Lindberg Co., Ltd., 日本生产和出售）在峰温度为 230℃ 的条件下加热，以熔化金属合金颗粒，随后固化。

经历了熔化和后续固化的金属合金颗粒再次根据上述方法进行 DSC。结果，发现金属合金颗粒显示仅一个吸热峰，在 208℃ 观测到该峰。在熔化和后续固化之前和之后的金属合金颗粒的熔点（即吸热峰）之间的比较表明，金属合金颗粒的熔点保持未变。通过目测证明，经历了熔化和后续固化的金属合金颗粒粘结在一起，并成为一体。

经历了熔化和后续固化的金属合金颗粒具有 4,700ppm 的氧含量。

对比例 2

制备具有以下组成的金属颗粒混合物：8.9kg 的 Sn 颗粒（纯度：99% 重量或 99% 重量以上），0.8kg 的 Zn 颗粒（纯度：99% 重量或 99% 重量以上），和 0.3kg 的 Bi 颗粒（纯度：99% 重量或 99% 重量以上）。将混合物投入石墨坩埚中，用氦气（纯度：99% 体积或 99% 体积以上）吹扫石墨坩埚。使用高频感应加热器（可控硅换流器高频感应加热器，由 Fuji Electronic Industrial Co., Ltd., 日本制造和生产），加热石墨坩埚中的混合物，使得混合物的温度为 700℃，从而熔化该混合物以获得熔融混合物。

在坩埚的边缘上方，将所得熔融混合物倾倒入具有氦气气氛的喷雾容器中。由围绕石墨坩埚边缘所提供的气体喷嘴，将氦气（纯度：99% 体积或 99% 体积以上；氧含量：0.1% 体积；压力：2.5MPa.G）吹到熔融混合物上，以便在约 2600℃/s 的速度下冷却该熔融混合物的条件下雾化该熔融混合物，从而获得固体金属合金前体颗粒。所得到的该固体金属合金前体颗粒是球形的。

固体金属合金前体颗粒通过用流动分级器（TC-15N，由 Nisshin Engineering Co., Ltd., 日本制造和出售）分级，以收集固体金属合金前体

颗粒，各自具有等于或小于 $10\mu\text{m}$ 的直径。固体金属合金前体颗粒在分级后的平均直径是 $3.7\mu\text{m}$ ，固体金属合金前体颗粒的氧含量是 4,500ppm。

金属合金前体颗粒根据上述方法进行 DSC。结果，发现该金属合金颗粒仅显示一个吸热峰，在 193°C 观测到该峰。

此外，尝试在 DSC 之后用锡置换电镀溶液(SUBSTAR SN-5, 由 OKUNO CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD., 日本生产和出售) 在 50°C 下在 Sn 浓度为 5g/L 的条件下进行金属合金前体颗粒的锡置换电镀达 15 分钟。然而，当将金属合金前体颗粒加入到锡置换电镀溶液时，在所得溶液中发现有发泡，其中发泡被认为是由锡置换电镀溶液的分解引起。因此，不可能进行金属合金前体颗粒的置换电镀。在进行锡置换电镀的尝试后，金属合金前体颗粒具有 4,800ppm 的氧含量。该金属合金前体颗粒具有 88.8%重量的 Sn 含量，3.1%重量的 Bi 含量，和 8.1%重量的 Zn 含量。该金属合金颗粒的 Pb 含量等于或小于 0.001%重量。

金属合金前体颗粒（未进行锡置换电镀）根据上述方法进行 DSC。结果，发现该金属合金前体颗粒显示仅一个吸热峰，在 193°C 观测到该峰。在 DSC 后的金属合金前体颗粒具有 4,700ppm 的氧含量。

该金属合金前体颗粒几乎没有镀锡部分。

将在 DSC 之后的金属合金颗粒放置在氧化铝基材上，并使用 N_2 回流器（织带型连续加热炉，由 Koyo Lindberg Co., Ltd., 日本生产和出售）在峰温度为 230°C 的条件下加热，以熔化金属合金颗粒，随后固化。

经历了熔化和后续固化的金属合金颗粒再次根据上述方法进行 DSC。结果，发现金属合金颗粒显示仅一个吸热峰，在 193°C 观测到该峰。在熔化和后续固化之前和之后的金属合金颗粒的熔点（即吸热峰）之间的比较表明，金属合金前体颗粒的熔点保持未变。通过目测证明，经历了熔化和后续固化的金属合金颗粒粘结在一起，并成为一体。

经历了熔化和后续固化的金属合金前体颗粒具有 4,700ppm 的氧含量。

对比例 3

商购水雾化铜粉（纯度：100%重量）（SF-Cu，由 Nippon Atomize Metal PowderS Corporation，日本生产和出售）通过用流动分级器分级，以调节铜粉的粒径。分级后的铜粉具有 1,800ppm 的氧含量。制备包含 900 重量份的分级后铜粉和 333.3 重量份的苯氧基树脂（PKHC，由 PAPHEN Co., Ltd., U.S.A 生产和出售）在 DMF 中的 30%重量溶液的混合物。混合物用三辊磨机捏合大约 1 小时，从而获得膏剂。所得膏剂用金属刮刀捏合 5 分钟，从而获得导电粘合剂。

所得导电粘合剂表现出 23N 的剪切强度和 $2.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 的体积电阻。从结果可以看出，该导电粘合剂的强度和导电性是不令人满意的。此外，该导电粘合剂的体积电阻在储存 500 小时后改变多达 59% 的比率。

对比例 4

商购水雾化铜粉（纯度：100%重量）（SF-Cu，由 Nippon Atomize Metal PowderS Corporation，日本生产和出售）通过用通用分级器分级，以调节铜粉的粒径。该铜粉在分级后具有 1,800ppm 的氧含量。使用分级后的铜粉，生产具有如表 4 所示组成的 7 种掺杂溶液。单独使用 7 种掺杂溶液，生产 7 种各向异性导电薄膜（即，各向异性导电薄膜 1-7）。具体地说，7 种各向异性导电薄膜的每一种如下形成。将宽度为 290mm 的白色 PET 薄膜设定为刮刀涂布器中的基础薄膜，再将掺杂溶液以 0.5m/10sec（即 3m/min）的速度施涂到白色 PET 薄膜上，以便在该白色 PET 薄膜上形成具有 200mm 宽度和 500mm 长度的各向异性导电薄膜。

所形成的各向异性导电薄膜（即各向异性导电薄膜 8-14）各自在 65℃ 下使用干燥器（Hot drier LC-122，由 TABAI ESPEC Corporation，日本生产和出售）干燥 10 分钟。将干燥后的各向异性导电薄膜连接于作为透明覆盖薄膜的透明 PET 薄膜，从而获得受保护的各向异性导电薄膜 8-14。

单独使用受保护的各向异性导电薄膜 8-14，如下生产 7 种电子仪器零件（即电子仪器零件 8-14）。将各受保护的各向异性导电薄膜切成所需尺寸，随后从各向异性导电薄膜的表面上分离透明 PET 薄膜（作为覆盖薄膜），以暴露各向异性导电薄膜的表面。将具有暴露表面的所得各向异性导电薄膜放置在其上布置 100 个电极（基材电极）的连接基材上，使得各向异性导电薄膜的暴露表面接触该 100 个电极。产物用接触粘结头压缩，从而将各向异性导电薄膜连接于连接基材，其中压缩在 80℃ 下在 0.5MPa 的压力下进行 3 秒。然后，将白色 PET 薄膜从各向异性导电薄膜上分离出来，以暴露各向异性导电薄膜的表面。将其上布置了多个电极（连接电极）的柔性绝缘薄膜放置在各向异性导电薄膜上，使得柔性绝缘薄膜上的电极与基材上的电极相对。产物用接触粘结头压缩，从而牢固地将柔性绝缘薄膜连接到各向异性导电薄膜上，其中压缩在 200℃ 和 3MPa 下进行 10 秒。将电极节距（即，在相邻的两个电极之间的距离）调节到 40-200 μm 范围内的水平（参阅表 4）。

因此，获得电子仪器零件 8-14。对于所得各电子仪器零件 8-14，在连接电极（在柔性绝缘薄膜上）和基材电极（在基材上）之间的距离是在 2-7 μm 的范围内，其中连接电极和基材电极通过各向异性导电薄膜以相互面对关系排列。

对于电子仪器零件 8-14，在表 5 中示出了它们的结构以及所用材料和零件。另一方面，表 6 示出了电子仪器零件的电阻（即，在连接电极和基材电极之间的电阻），柔性绝缘薄膜的绝缘性能（即，在柔性绝缘薄膜上的相邻电极之间的电阻），以及电子仪器零件的电阻的变化率（该变化由环境试验引起）。

对比例 5

使用商购 Sn/Pb 共晶焊膏（焊膏；等级：RX263-110H0(E)，由 Nihon Handa Co., Ltd.，日本生产和出售）将两件铜箔如以下说明的那样连接在一起。

将焊膏施涂于其上形成了用于测量该焊膏体积电阻的两件铜箔电路线的 FR-4 基材上,以便在两件铜箔电路线之间的基材上形成焊膏的涂层,其中两件铜箔电路线通过该焊膏涂层互相连接在一起。其上形成了焊膏涂层的所得 FR-4 基材使用 N₂ 回流器(织带型连续加热炉,由 Koyo Lindberg Co., Ltd., 日本生产和出售)在与实施例 7 基本相同的条件下(峰温度是 230℃)加热。通过加热,形成焊膏涂层的 Sn/Pb 颗粒完全熔化,使得已连接两件铜箔电路线的焊膏涂层分离成不同的两个部分,它们分别粘附于两件铜箔电路线。结果,已通过焊膏涂层互相连接的该两件铜箔电路线(在 FR-4 基材上)彼此分离。因此,不可能评价在 FR-4 基材上连接该两件铜箔电路线的 Sn/Pb 共晶焊膏的导电性。

将 Sn/Pb 共晶焊膏施涂于尺寸 10×30mm×1mm(厚度)的第一铜板上,从而在第一铜板上形成尺寸 10mm×7mm 的焊膏。在所形成的焊膏上放置具有与第一铜板相同尺寸的第二铜板,从而获得包含焊膏及第一和第二铜板的夹层板,其中焊膏夹在第一和第二铜板之间。所得夹层板用 N₂ 回流器在峰温度为 270℃的条件下进行加热。所得夹层板在空气中在该夹层板的温度以 3℃/分钟的速度从 25℃升高的条件下进行加热,结果证明,该夹层的温度达到 189℃时,两件铜板彼此分离并掉下来。

表 1

导电填料		有机粘剂		添加剂		薄膜 No.
类型	量 (重量份)	类型	量 (重量份)	类型	量 (重量份)	
实施例 1 所得的导电填料	1	环氧树脂(双酚 A 型) ¹⁾	12	咪唑固化剂 ⁸⁾	0.3	1
实施例 1 所得的导电填料	1	环氧树脂(双酚 F 型) ²⁾	50	脂族胺固化剂 ⁹⁾ 硅烷偶联剂 ¹⁰⁾	0.2 0.01	2
实施例 1 所得的导电填料	1	酚醛树脂 (甲阶酚醛树脂类) ³⁾	170	抗氧化剂 ¹¹⁾ 钛偶联剂 ¹²⁾	0.04 0.003	3
实施例 2 所得的导电填料	1	环氧树脂(环氧丙烯酸酯) ⁴⁾	3	酸酐 ¹³⁾ 铝偶联剂 ¹⁴⁾	0.05 0.03	4
实施例 2 所得的导电填料	1	聚酰亚胺树脂(加成型) ⁵⁾	1	硅烷偶联剂 ¹⁰⁾ 抗氧化剂 ¹⁷⁾ 丙酮 ¹⁷⁾ 己烷 ¹⁸⁾ 丁基卡必醇 ¹⁹⁾	0.05 0.1 0.05 0.02 0.04	5
实施例 2 所得的导电填料	1	聚酯树脂 (聚对苯二甲酸乙二醇酯) ⁶⁾	0.2	硅烷偶联剂 ¹⁰⁾ 增塑剂 ¹⁵⁾ 乙基卡必醇 ²⁰⁾	0.0001 0.003 0.05	6
实施例 2 所得的导电填料	1	环氧树脂 (脂肪酸改性) ⁷⁾	4	芳族二胺 ¹⁶⁾ 钛偶联剂 ¹²⁾	0.003 0.05	7

注*:

- 1) 环氧树脂 (双酚 A 型): AER 2600, 由 Asahi Kasei Epoxy Co., Ltd., 日本生产和出售。
- 2) 环氧树脂 (双酚 F 型): EP-4900, 由 Asahi Denka Co., Ltd., 日本生产和出售。
- 3) 酚醛树脂 (甲阶酚醛树脂类): SUPERBECKACITE 1001, 由 Dainippon Ink & Chemicals, Inc., 日本生产和出售。
- 4) 环氧树脂 (环氧丙烯酸酯): CP-50, 由 NOF Corporation, 日本生产和出售。
- 5) 聚酰亚胺树脂 (加成型): Kerimide 601, 由 UNITIKA, LTD., 日本生产和出售。
- 6) 聚酯树脂 (聚对苯二甲酸乙二醇酯): UE-3230, 由 Nippon Polyimide, Co., Ltd., 日本生产和出售。
- 7) 环氧树脂 (脂肪酸改性): R-1307, 由 ACR Co., Ltd., 日本生产和出售。
- 8) 咪唑固化剂: HX-3941HP, 由 Asahi Kasei Epoxy Co., Ltd., 日本生产和出售。
- 9) 脂族胺固化剂: H-3615, 由 ACR Co., Ltd., 日本生产和出售。
- 10) 硅烷偶联剂: KBM-403, 由 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., 日本生产和出售。
- 11) 抗氧化剂: Pyrogallol, 由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 日本生产和出售。
- 12) 钛偶联剂: KR-TTS, 由 Ajinomoto Co., Ltd., 日本生产和出售。
- 13) 酸酐: H-3326, 由 ACR Co., Ltd., 日本生产和出售。
- 14) 铝偶联剂: AL-H, 由 Ajinomoto Co., Ltd., 日本生产和出售。
- 15) 增塑剂: 邻苯二甲酸二正辛基酯 (试剂), 由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 日本生产和出售。
- 16) 芳族二胺: KAYAHARD A-A, 由 Nippon Kayaku Co., Ltd., 日本生产和出售。
- 17) 丙酮: 由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 日本生产和出售。
- 18) 己烷: 由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 日本生产和出售。
- 19) 丁基卡必醇: 由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 日本生产和出售。
- 20) 乙基卡必醇: 由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 日本生产和出售。

表 2

电子仪器 零件	各向异性导 电薄膜 No.	柔性绝缘薄膜		基材		电极 (μm)
		材料	电极	材料	电极	
1		聚酰亚胺	Cu	玻璃	ITO	200
2		聚酰亚胺	Al	玻璃	ITO	40
3		聚对苯二甲 酸乙二醇酯	Cu	纸酚醛树脂	Cu	200
4		聚苯硫醚	Au	玻璃环氧树脂	镀 Sn 的铜	50
5		聚酰亚胺	镀 Sn 的 Cu	聚亚苯基醚	Al	100
6		聚醚酮	镀 Au 的 Ni	聚酰亚胺	镀 Sn/Pb 的铜	60
7		氧化铝	Ag-Pd	氮化铝	Ag-Pd	120

表3

电子仪器零件 No.	电阻(Ω)	绝缘性能	由环境试验引起的电阻变化率(%)	电 评价	用途
1	1	○	2	○	液晶平板
2	2	○	1.5	○	液晶平板
3	0.05	○	1	○	印刷电路板
4	0.1	○	3.5	○	印刷电路板
5	0.02	○	2	○	柔性印刷电路板
6	0.03	○	2.2	○	柔性印刷电路板
7	0.08	○	1	○	混合 IC

表 4

导电填料		有机粘剂		添加剂		薄膜 No.
类型	量(重量份)	类型	量(重量份)	类型	量(重量份)	
Cu 粉	1	环氧树脂(双酚 A 型)	12	咪唑固化剂	0.3	8
Cu 粉	1	环氧树脂(双酚 F 型)	50	脂族胺固化剂	0.2	9
Cu 粉	1	酚醛树脂 (甲阶酚醛树脂类)	170	硅烷偶联剂	0.01	10
Cu 粉	1	环氧树脂 (环氧丙烯酸酯)	3	抗氧化剂	0.04	11
Cu 粉	1	聚酰亚胺树脂 (加成型)	1	钛偶联剂	0.003	12
Cu 粉	1	聚酯树脂 (聚对苯二甲酸乙二醇酯)	0.2	酸酐	0.05	13
Cu 粉	1	环氧树脂 (脂肪酸改性)	4	铝偶联剂	0.03	14
				钛偶联剂	0.05	
				丙酮	0.05	
				己烷	0.02	
				丁基卡必醇	0.04	
				硅烷偶联剂	0.0001	
				增塑剂	0.003	
				乙基卡必醇	0.05	
				芳族二胺	0.003	
				钛偶联剂	0.05	

注*: 对于在表 4 中所述的各有机粘剂剂和添加剂的商标和生产商, 参看表 1。

表 5

电子仪器零件	各向异性导电薄膜 No.	柔性绝缘薄膜		基材		电极间距 (μm)
		材料	电极	材料	电极	
8	8	聚酰亚胺	Cu	玻璃	ITO	200
9	9	聚酰亚胺	Al	玻璃	ITO	40
10	10	聚对苯二甲酸乙二醇酯	Cu	纸-酚醛树脂	Cu	200
11	11	聚苯硫醚	Au	玻璃-环氧树脂	镀 Sn 的铜	50
12	12	聚酰亚胺	镀 Sn 的 Cu	聚亚苯基醚	Al	100
13	13	聚醚酮	镀 Au 的 Ni	聚酰亚胺	镀 Sn/Pb 的铜	60
14	14	氧化铝	Ag-Pd	氧化铝	Ag-Pd	120

表 6

电子仪器零件 No.	电阻(Ω)	绝缘性能	由环境试验引起的电 阻变化率(%) 评价	用途
8	80	○	×	液晶平板
9	2	×	○	液晶平板
10	0.05	△	×	印刷电路板
11	0.5	△	×	印刷电路板
12	0.3	○	×	柔性印刷电路板
13	0.5	○	×	柔性印刷电路板
14	0.4	△	×	混合 IC

工业应用性

在导电薄膜、各向异性导电薄膜、焊膏等的生产中，本发明的金属合金颗粒可以有利地用作导电填料，它不含在常规导电填料中使用的高毒性铅，因此，表现出高度安全性。此外，本发明的金属合金颗粒具有以下优点。例如，当各自含有本发明金属合金颗粒作为导电填料的导电粘合剂或焊膏用于将半导体器件或电子仪器零件导电连接于电子电路的基材、比如印刷电路板时(即，当该导电粘合剂或焊膏用于将该器件或零件安装在该基材上时)，该安装通过热处理进行，以便熔化导电粘合剂或焊膏，它们沉积在该器件或零件和基材之间，随后冷却，以便固化熔化的粘合剂或膏。在这种情况下，通过在导电粘合剂或焊膏中使用本发明的金属合金颗粒，即使当用于安装的上述热处理(在下文中，称为“初始热处理”)是在比通常用于安装的加热温度更低的温度下进行，该器件或零件也可以牢固地安装在该基材上。另外，在用于安装的初始热处理之后，在导电粘合剂或焊膏中含有的金属合金颗粒表现出高于其初始最低熔点的升高的最低熔点，所以，即使当在上面已安装该器件或零件的基材在与初始热处理所用相同的温度下受到进一步热处理(为了在该基材上安装另一个器件或零件而进行)的时候，在导电粘合剂或焊膏中含有的该金属合金颗粒不被熔化，因此，有可能防止该半导体器件或电子仪器零件的移位(也就是说，该导电粘合剂或焊膏具有就耐热性而言优异的可靠性)。进一步，该导电粘合剂或焊膏是有利的，因为，即使当该导电粘合剂或焊膏暴露于高温条件的时候，该导电粘合剂或焊膏也可以维持在该半导体器件或电子仪器零件和该基材之间的基准距。在包含本发明金属合金颗粒的各向异性导电薄膜的情况下，该各向异性导电薄膜具有以下优点。当各向异性导电薄膜用于生产包括在其各表面上设置多个电极的各向异性导电薄膜的电子仪器零件时(其中电极通过热处理连接于各向异性导电薄膜)，各向异性导电薄膜可以在低于常用温度的加热温度下牢固地连接于电极上。另外，即使当将电极以细距排列方式布置在各向异性导电薄膜上时，也可以获得高电流密度和高电导率。因此，所得电子仪器零件可以例如有利地用于生产具有高密度的彩色液晶平板。

图 1 (a)

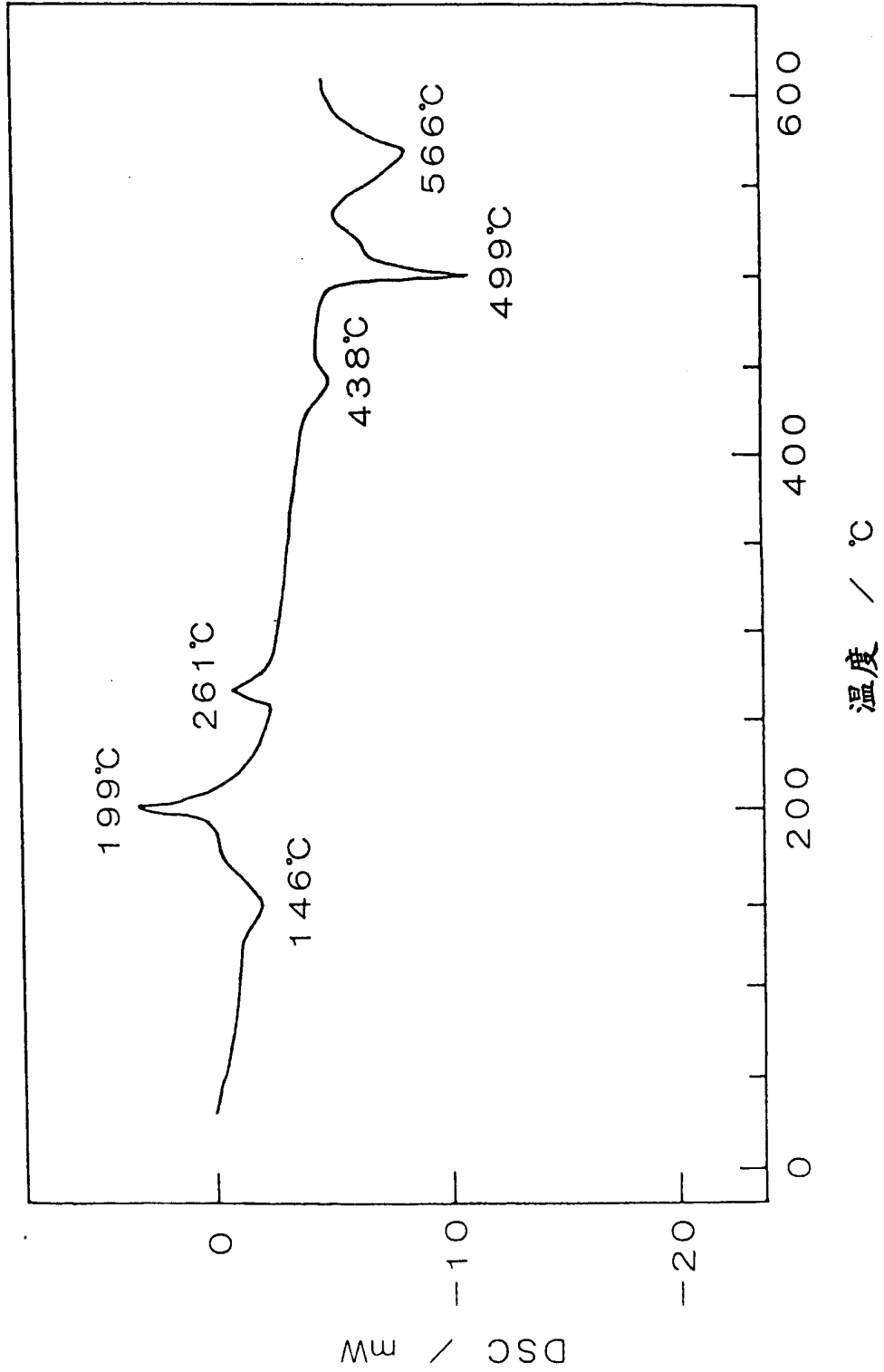


图 1 (b)

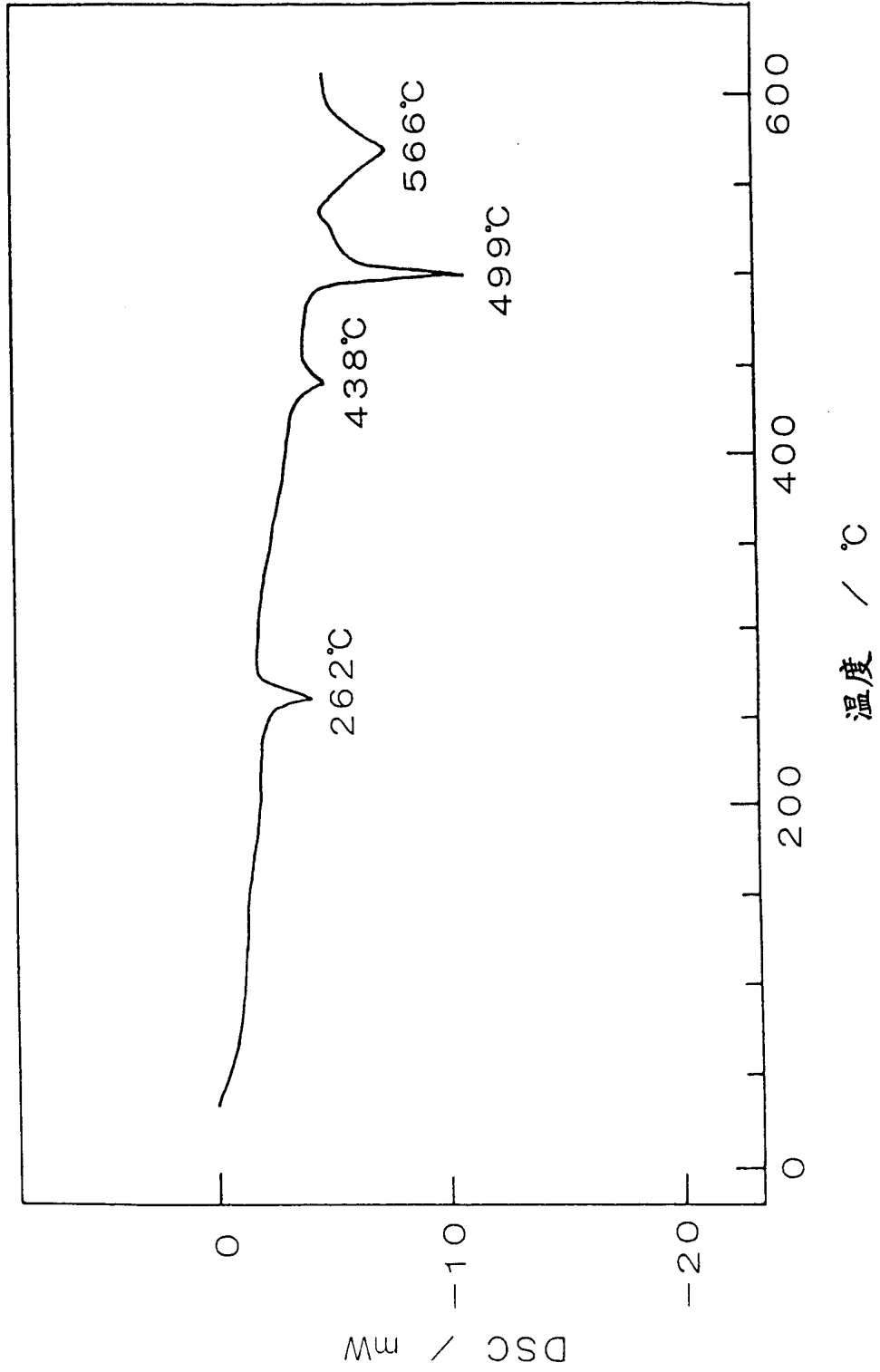


图 2 (a)

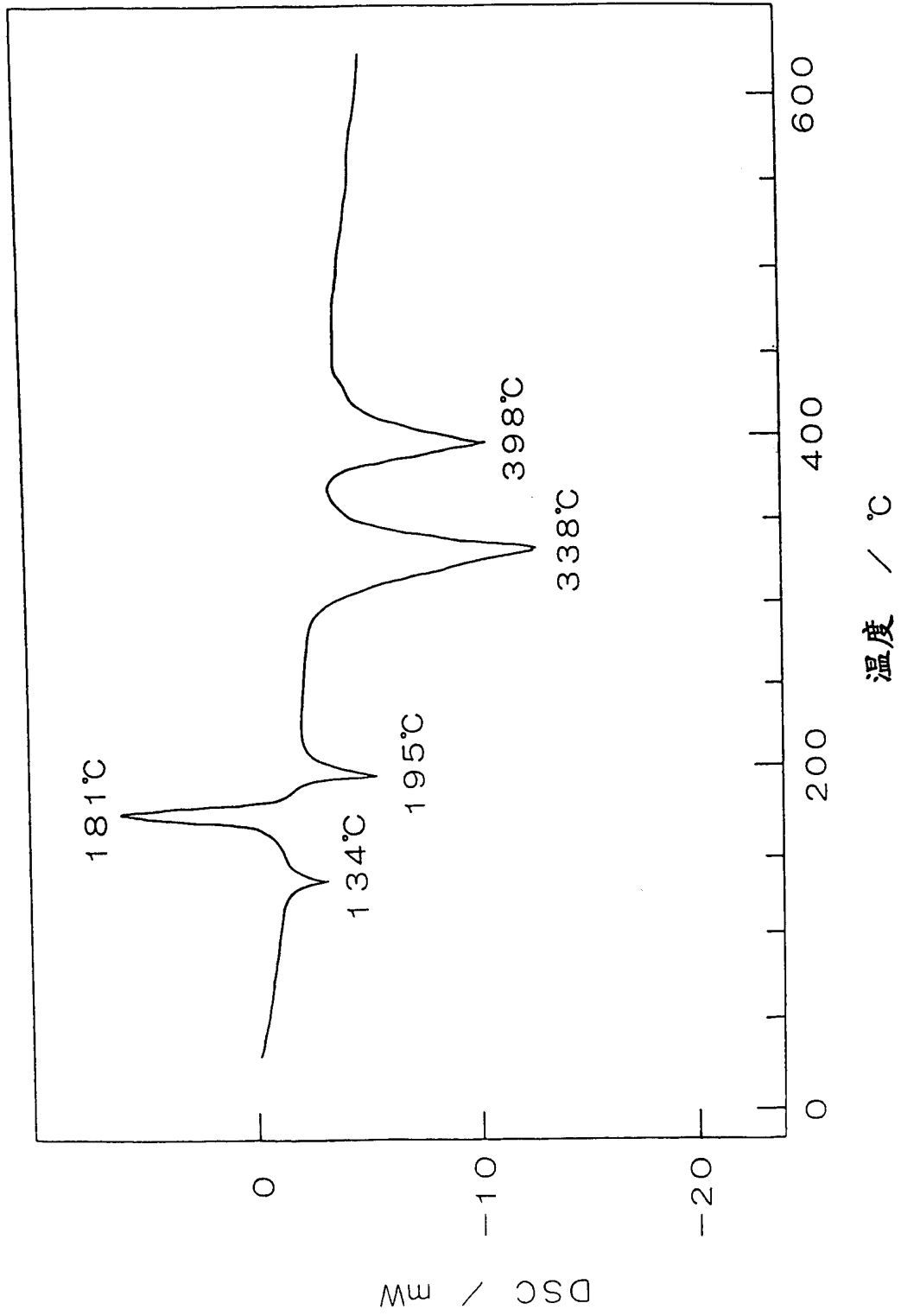


图 2 (b)

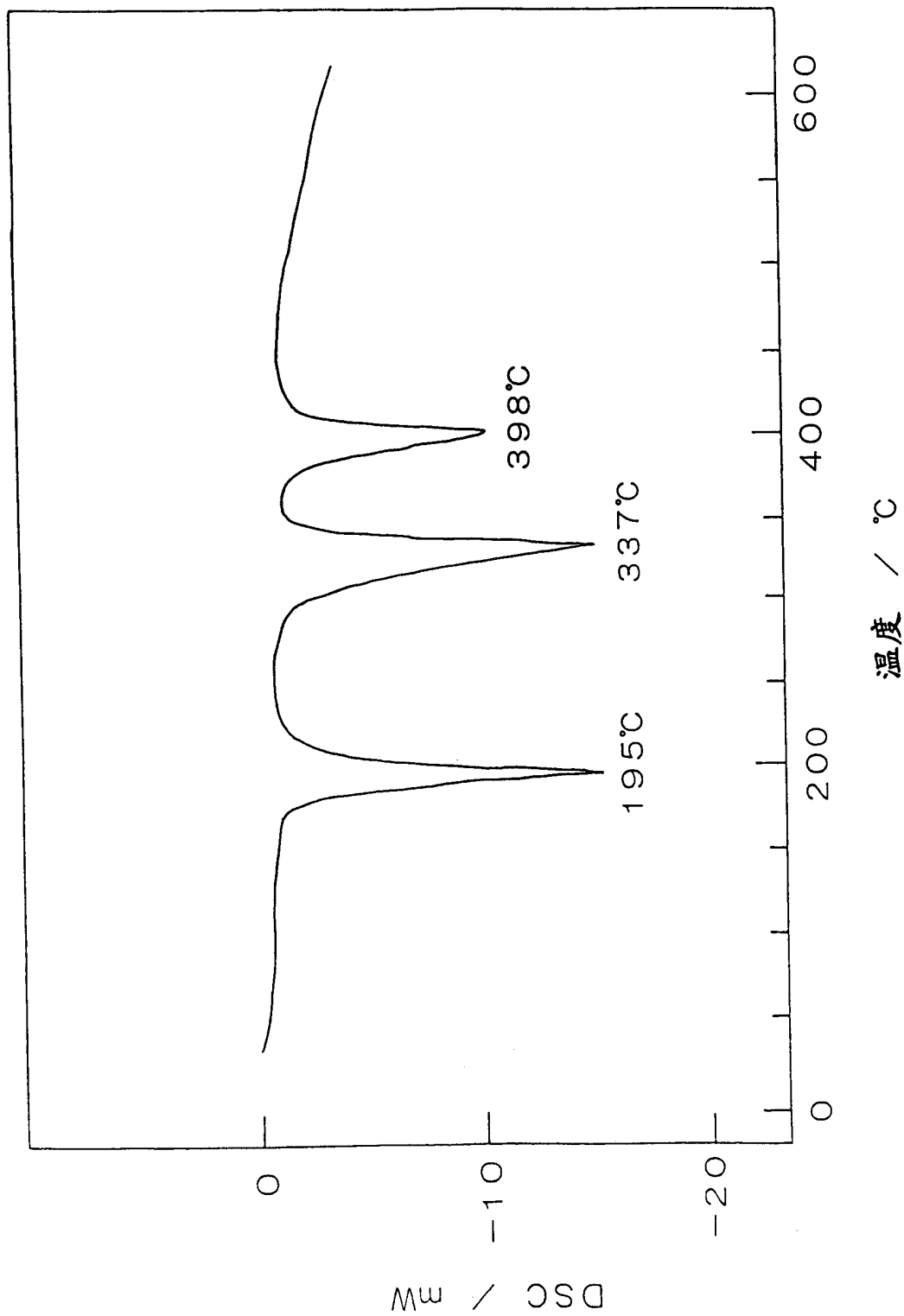


图3(a)

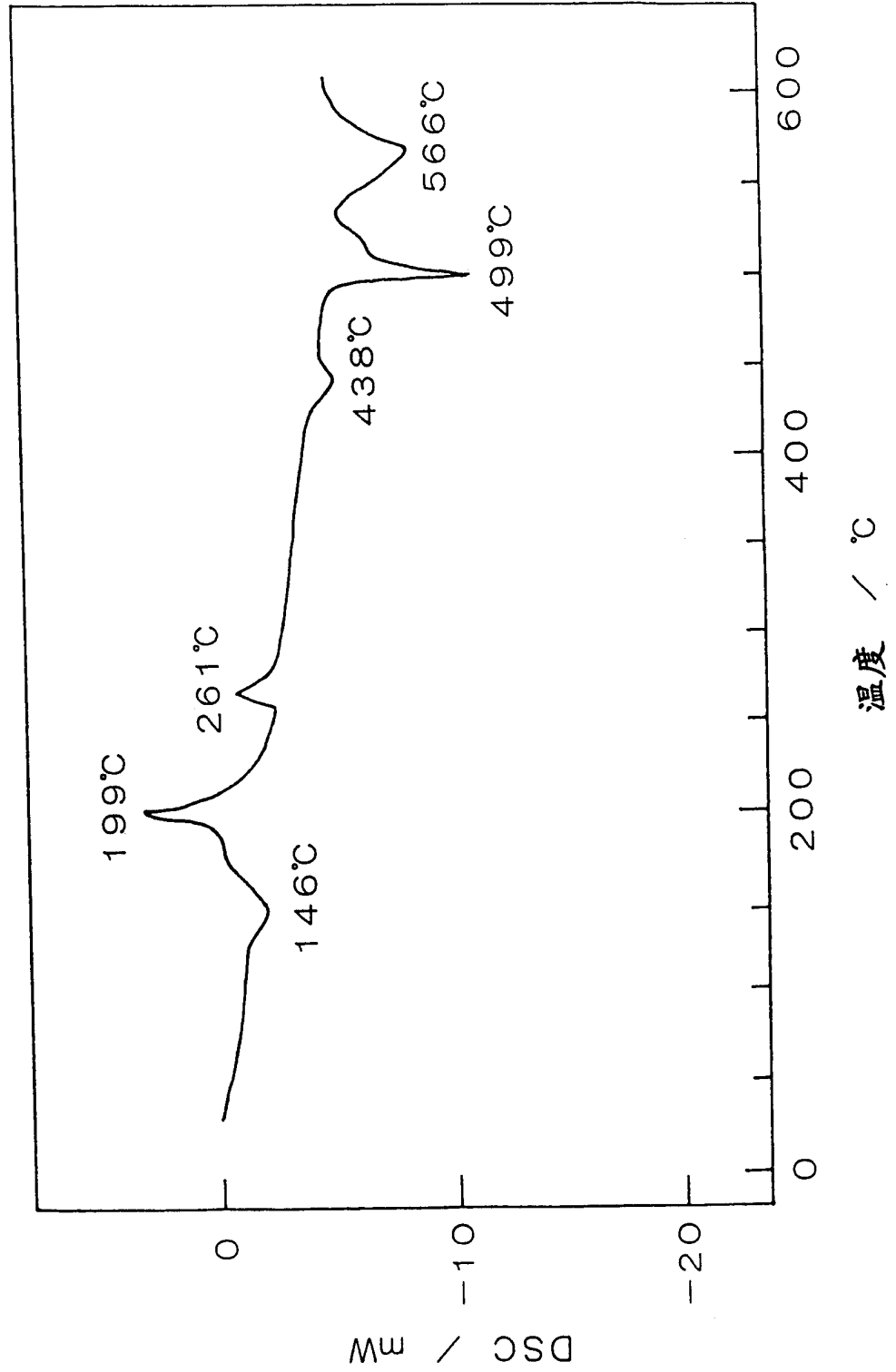


图 3 (b)

