



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104619801 B

(45)授权公告日 2018.12.21

(21)申请号 201380047530.5

(22)申请日 2013.07.12

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104619801 A

(43)申请公布日 2015.05.13

(30)优先权数据
1212489.7 2012.07.13 GB

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.03.12

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2013/064838 2013.07.12

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/009552 EN 2014.01.16

(73)专利权人 康派特科学院
地址 挪威希耶滕

(72)发明人 基思·雷德福德
赫尔吉·克里斯蒂安森

(74)专利代理机构 北京聿宏知识产权代理有限公司 11372
代理人 吴大建 刘华联

(51)Int.Cl.
G09J 9/02(2006.01)
H01B 1/20(2006.01)
H01R 4/04(2006.01)

(56)对比文件
KR 20090073558 A, 2009.07.03, 全文.
JP 2003249287 A, 2003.09.05,
审查员 皋锋

权利要求书3页 说明书13页 附图1页

(54)发明名称
导电粘接剂的改进

(57)摘要
一种导电粘结剂,例如各向异性导电粘接剂,其在粘合剂中包括导电颗粒集团和信号颗粒集团;其中导电颗粒集团和信号颗粒集团均具有 $<200\mu\text{m}$ 且变化系数 $<10\%$ 的平均颗粒直径;其中信号颗粒被配置为当其变形至预定高度时提供指示;其中导电颗粒被配置成当其变形至大于或等于所述预定高度的高度时不会失效,例如不会裂化或破裂,其中所述信号颗粒被配置为在所述预定高度下提供指示。

1. 一种导电粘接剂,其在粘合剂中包括导电颗粒集团和信号颗粒集团,所述信号颗粒包括当颗粒裂化时释放并暴露的染料、颜料或荧光组分;

其中,所述导电颗粒集团和所述信号颗粒集团均具有 $<200\mu\text{m}$ 的平均粒径,且变化系数 $<10\%$;

其中,所述信号颗粒为当其变形至预定高度时将会裂化并且提供包括染料、颜料或荧光组分从所述信号颗粒的释放并因此暴露的指示的颗粒;和

其中,所述导电颗粒被配置成当其变形至大于或等于所述预定高度的高度时不会失效,所述信号颗粒被配置为在所述预定高度处提供指示。

2. 根据权利要求1所述的导电粘接剂,其特征在于,所述导电粘接剂为各向异性导电粘接剂。

3. 根据权利要求1所述的导电粘接剂,其特征在于,所述导电颗粒被配置为当其变形至大于或等于所述预定高度的高度时不会裂化或破裂,所述信号颗粒被配置为在所述预定高度处提供指示。

4. 根据权利要求1所述的导电粘接剂,其特征在于,所述导电颗粒的直径的变化系数 $<5\%$ 。

5. 根据权利要求3所述的导电粘接剂,其特征在于,所述导电颗粒的直径的变化系数为小于 3% 。

6. 根据权利要求3所述的导电粘接剂,其特征在于,所述导电颗粒的直径的变化系数介于 1.5% 与 $<5\%$ 之间。

7. 根据权利要求1所述的导电粘接剂,其特征在于,所述信号颗粒的直径的变化系数 $<5\%$ 。

8. 根据权利要求4所述的导电粘接剂,其特征在于,所述信号颗粒的直径的变化系数 $<5\%$ 。

9. 根据权利要求7所述的导电粘接剂,其特征在于,所述信号颗粒的直径的变化系数为小于 3% 。

10. 根据权利要求7所述的导电粘接剂,其特征在于,所述信号颗粒的直径的变化系数介于 1.5% 与 $<5\%$ 之间。

11. 根据权利要求1所述的导电粘接剂,其特征在于,所述信号颗粒集团占所述粘合剂中全部颗粒的 $1-30\text{wt}\%$ 。

12. 根据权利要求11所述的导电粘接剂,其特征在于,所述信号颗粒集团占所述粘合剂中全部颗粒的 $5-25\text{wt}\%$ 。

13. 根据权利要求11所述的导电粘接剂,其特征在于,所述信号颗粒集团占所述粘合剂中全部颗粒的 $10-20\text{wt}\%$ 。

14. 根据权利要求11所述的导电粘接剂,其特征在于,所述信号颗粒集团占所述粘合剂中全部颗粒的 $13-17\text{wt}\%$ 。

15. 根据权利要求1所述的导电粘接剂,还包括第二信号颗粒集团,当其变形至小于使所述信号颗粒集团裂化并提供指示的预定高度的预定高度时所述第二信号颗粒集团将会裂化并且提供包括染料、颜料或荧光组分的暴露的指示。

16. 根据权利要求1-15中任一项所述的导电粘接剂,其特征在于,所述信号颗粒集团的

平均直径大于所述导电颗粒集团的平均直径。

17. 根据权利要求1-15中任一项所述的导电粘接剂,其特征在于,所述信号颗粒集团的平均直径比所述导电颗粒集团的平均直径大20-50%。

18. 根据权利要求1-15中任一项所述的导电粘接剂,其特征在于,所述导电颗粒的化学组成与所述信号颗粒的化学组成不同,使得所述导电颗粒的机械特性不同于所述信号颗粒的机械特性,从而使得所述信号颗粒在其变形时做出指示的高度大于所述导电颗粒在其变形时发生失效的高度。

19. 根据权利要求1-15中任一项所述的导电粘接剂,其特征在于,所述信号颗粒当在高度上降低了至多其初始高度的30%时做出指示,而所述导电颗粒当其由于变形压力而在高度上降低了50%或更多时发生失效。

20. 根据权利要求1-15中任一项所述的导电粘接剂,其特征在于,所述信号颗粒和/或所述导电颗粒包括在所述颗粒外部的绝缘涂层。

21. 根据权利要求15所述的导电粘接剂,所述第二信号颗粒包括在所述颗粒外部的绝缘涂层。

22. 根据权利要求1-15中任一项所述的导电粘接剂,其特征在于,所述信号颗粒包括由壳体包围的核,所述壳体包括聚合物、玻璃、金属氧化物、金属或其组合,其中所述染料、颜料或荧光组分包含在所述壳体内。

23. 根据权利要求15所述的导电粘接剂,其特征在于,所述第二信号颗粒包括由壳体包围的核,所述壳体包括聚合物、玻璃、金属氧化物、金属或其组合,其中所述染料、颜料或荧光组分包含在所述壳体内。

24. 根据权利要求1-15中任一项所述的导电粘接剂,其特征在于,所述颗粒存在于所述粘接剂内的单层中。

25. 一种包括根据权利要求1-24中任一项所述的导电粘接剂各向异性导电薄膜。

26. 根据权利要求25所述的各向异性导电薄膜,其特征在于,所述各向异性导电薄膜是包括夹在顶部覆盖层和底部载体层之间的导电粘接剂各向异性导电薄膜。

27. 根据权利要求1-24中任一项所述的导电粘接剂,其特征在于,所述信号颗粒是聚合物颗粒。

28. 一种确定导电粘接剂中的导电颗粒何时变形至预先确定的所需高度的方法,包括:

将包括导电颗粒集团和信号颗粒集团的导电粘接剂施加到基底上,所述信号颗粒包括当颗粒裂化时从所述信号颗粒释放并因此暴露的染料、颜料或荧光组分,其中所述信号颗粒为当其变形至预定高度时将会裂化并且提供包括染料、颜料或荧光组分的释放并因此暴露的指示的颗粒,并且所述导电颗粒被配置为除非其变形至比所述预先确定的高度更小的高度否则不会发生失效;

对所述粘接剂施加变形,使得至少部分所述信号颗粒提供指示;

检查所述导电粘接剂,以确定预定义比例的信号颗粒何时做出的指示;和

当预定义比例的信号颗粒做出指示时,确定所述导电颗粒已变形至所述预先确定的所需高度。

29. 根据权利要求28所述的方法,其中,所述预先确定的高度是通过以下步骤建立的:

(I) 确定所述导电颗粒上的金属涂层开始裂化的点,并评估出相对于小于引起所述裂

化的所需压力的压力的最优变形高度;或

(II) 将导电颗粒的电接触电阻作为变形的函数来测量,并将所述最优变形高度建立为与所述颗粒不裂化情况下的最低电接触电阻相对应;或者

(III) 使所述颗粒处于作为不同变形力的函数的温度循环和/或湿度测试中。

30. 根据权利要求28或29所述的方法,其特征在于,所述指示通过指示观察机构来检测,所述机构基于对所述指示的检测来反馈信息以防止进一步增加变形高度。

31. 根据权利要求28或29所述的方法,其特征在于,使得所述信号颗粒指示的所述预先确定的高度对应于所述导电颗粒的最优变形量。

32. 根据权利要求30所述的方法,其特征在于,使得所述信号颗粒指示的所述预先确定的高度对应于所述导电颗粒的最优变形量。

33. 一种校准用于使用导电粘接剂来粘合表面的机器的方法,包括:

将权利要求1-24中任一项所述的粘接剂施加到基底上,其中所述信号颗粒被配置为当其变形至预定高度时做出指示;

对所述粘接剂施加变形,使得至少部分所述信号颗粒提供指示;

检查所述粘接剂,以确定预定义比例的信号颗粒何时提供的指示;和

确定要施加的变形是引起所述预定义比例的信号颗粒提供指示所需的变形。

34. 一种制造导电粘接剂的方法,包括:

将导电颗粒和信号颗粒与粘接剂进行混合,所述信号颗粒包括当颗粒裂化时从所述信号颗粒释放并因此暴露的染料、颜料或荧光组分;

其中,所述导电颗粒和信号颗粒均具有 $<200\mu\text{m}$ 的平均颗粒直径,且变化系数 $<10\%$;

其中,所述信号颗粒为当其变形至预定高度时将会裂化并且提供包括染料、颜料或荧光组分从所述信号颗粒的释放并因此暴露的指示的颗粒;

其中,所述导电颗粒配置为除非其变形至比使所述信号颗粒提供指示的所述预定高度小的预定高度,否则其不会失效。

35. 权利要求1-24中任一项所述的导电粘接剂,其特征在于,所述信号颗粒通过以下方法制备,所述方法包括:

将直径 $<200\mu\text{m}$ 的聚合物珠粒浸泡在含有染料、颜料或荧光组分的溶液中;和

为所述聚合物珠粒提供含有聚合物、玻璃、金属氧化物、金属或其组合的壳体;

其中,所述外部壳体被配置为当所述颗粒变形时发生裂化,从而使得所述染料、颜料或荧光组分释放并因此暴露。

36. 权利要求1-24中任一项所述的导电粘接剂,其特征在于,所述信号颗粒通过以下方法制备,所述方法包括:

在染料、颜料或荧光组分存在下,使单体的混合物进行聚合,以形成直径 $<200\mu\text{m}$ 的聚合物珠粒;和

为所述聚合物珠粒提供含有聚合物、玻璃、金属氧化物、金属或其组合的壳体;

其中,所述外部壳体被配置为当所述颗粒变形时发生裂化,从而使得所述染料、颜料或荧光组分释放并因此暴露。

导电粘接剂的改进

技术领域

[0001] 本发明涉及导电粘接剂的改进,特别地涉及对能够确定在粘合工艺中何时采用了最优粘合工艺参数的改进。更具体地,本发明涉及一种粘接剂,其具有指示在粘合过程中导电颗粒的最优变形何时已完成或将要完成的颗粒。

背景技术

[0002] 在粘接剂基质中包含导电颗粒的导电粘接剂是众所周知。它们具有多种应用,但其尤其有用的则是在电子设备的制造过程中(例如,在液晶显示器(LCD)、LCD屏和驱动电子线路中)提供部件之间的粘接和电连接。

[0003] 仅能沿着一个轴线传递电力的各向异性导电粘接剂(ACA)和各向异性导电膜(ACF)在许多重要的电子系统中提供了电连接。这种方法可以取代诸如焊接的传统方法,并且可以提供传统技术所通常缺乏的连接性。ACA/ACF也有利于更有效地使用板房式“房产”和更灵活、可靠的互连件。典型的ACA糊剂包含掺入到绝缘性粘结剂中的尺寸范围在2至50微米的导电金属颗粒(通常为涂覆有金属的聚合物颗粒)。更大的颗粒使用在诸如“倒装芯片”的应用中,在这种情况下将未经保护的器件“面朝下”地安装到互连板上。

[0004] ACA/ACF广泛应用于电子工业,并已成为针对将驱动电子线路与LCD制造业的显示器进行互连的实际标准。将ACA/ACF施加到基板上,随后将部件准确地布置在基板上,以使得部件与基板上的触点对准。施加力,并与此同时开启粘接剂固化工艺。这可以是包括接触式加热、红外线加热、微波加热或UV光等多种方法中的任一种。在此过程中,导电颗粒陷入到配合触点凸块之间。为了在最终的粘接剂连接中使空穴的量最小化,使用了过量的粘接剂,其中在粘合工艺中必须将该过量的粘接剂挤出。由于由持续固化所导致的粘接剂对时间及温度的严重依赖特性,使得极难以预测出能够正确地挤出适量的粘接剂并能在粘合完成后留下颗粒的正确变形量的力、时间和温度的适当组合。这些参数必须经过实验调整,甚至在某些情况下要在制造过程中被连续监测,但是要使之正确依然是非常困难的。因此,确定出能提供接触颗粒的正确变形量的正确工艺参数成为一个难题。

[0005] 多年来,LCD产业发展出一种基于粘合颗粒的光学检查的技术。由于颗粒在一定程度上脆性,当其变形达到一定水平时颗粒会裂化。颗粒具有显著的尺寸和机械特性变化(由于在制造过程中缺乏均匀性),并且由于这种变化,使得直径上存在很大的变化,在这种情况下颗粒在变形时会失效(这里称为“裂化点”)。由于裂化点的这种广泛分布使得颗粒集团将随着压力的施加而逐渐裂化,并且颗粒会变形(例如,被压缩)。该技术假定当特定(小)百分比的颗粒已经裂化时,就已经实现了所需的变形量。然后,剩余的未裂化颗粒提供导电性。由此,将这一点的工艺参数(例如,压力和温度)作为正确的参数来应用。

[0006] 在实际中,部件被施加到基板上并固化,并且确定出触点之间的裂化或破裂的颗粒级分。标称级分(例如10%至20%)用作表明已实现了所需的变形(例如已施加足够的压力)的指示。若小于该级分,则压力太少而得不到最优接触。若大于该级分,则压力过高。因此,通过检查裂化或破裂颗粒的级分,可估计出粘合工艺窗口。在基板是透明的情况下(例

如,在LCD制造的情况中),检查裂化颗粒较为简单。在其他情况下,就比较困难。

[0007] 然而,本发明人已经认识到这种技术所存在的问题。随着电子设备变得越来越小,触点之间的尺寸和间距也变小了,并且导电粘接剂中所使用的导电颗粒尺寸也变得更小。随着LCD技术的发展,显示分辨率和像素数不断增加,使得触点之间的间距变得更小,因此导电颗粒的聚合物核的尺寸日益减小。与此同时,驱动器IC的成本严重依赖于集成电路的硅面积,当前所述硅面积是由焊盘尺寸和焊盘数量来定义的。使用更小的颗粒将允许更小的焊盘(或者每个焊盘上有更多的触点),因此将显著地降低驱动器IC的成本。

[0008] 特别地,就最小的颗粒尺寸而言,具有极小的颗粒粒径分布将具有显著优点。在以前,变化系数为10%(CV)就足够了,然而现在希望的是 $CV < 5\%$,优选为 $CV < 3\%$ 或甚至 $CV < 2\%$ 。

[0009] CV定义为: $CV = 100 \times \text{直径} / \text{平均直径的标准偏差}$

[0010] 与此同时,需要颗粒的机械特性有更好的控制性和均匀性,以满足新一代ACF材料的可靠性要求。

[0011] 在LCD技术中,LCD玻璃呈现亚微米级的平坦。主要的平面性问题通常发生在芯片自身的接触凸块上。然而,目前越发可行的是通过晶片级别的机械手段(研磨)来平坦化凸块,所得到的情况是,全部的焊盘基板距离都变得非常均匀。因此,颗粒的均匀性成为关键方面。

[0012] 最新一代颗粒的极小粒径分布和机械特性意味着也存在着非常小的裂化点分布。换言之,当颗粒变形(压缩)至几乎相同的尺寸时,所有颗粒均趋于裂化。申请人Conpart公司制造具有极度均匀性的颗粒,这记载于以下文献中:He JY,Zhang ZL,Kristiansen H.Int J Mater Res 2007;98:389-92。因此,即使这种颗粒变形得非常缓慢(例如,缓慢地施加压力),颗粒还是都倾向于在同一点裂化。这实际上不可能允许以下情况:即,在允许大部分颗粒保持完好的同时还能仅以较小的百分比来进行裂化,从而估计出何时能达到所需的变形。换言之,缺乏那种结合了基板均匀性和焊盘平坦化的颗粒对颗粒式变化,几乎不可能基于颗粒的破裂而建立可用的工艺窗口。

[0013] 因此,对具有更好且更均匀的性能、并因此在失效时具有非常小的压力和应力分布的较小颗粒的行业需求与目前用于确定合理的工艺窗口的方法不兼容。这个问题会妨碍ACF技术在未来的发展,这是因为这将变得越来越难以达到颗粒的正确变形量。

[0014] 而且,目前的方法仅能提供粘合工艺窗口的近似指示,而没有清楚地辨别出已达到所需变形的点(这将在颗粒的批次与批次之间改变)。本发明人已经构想出了一种用于确定出最优的粘合压力的新方法,以确保用导电粘接剂甚至是使用了变化系数较低的颗粒的导电粘接剂将两个基板固定在一起。该技术依赖于将少部分的信号颗粒与导电粘接剂颗粒结合使用,其中信号颗粒在导电颗粒自身损坏(例如,通过裂化)之前指示出何时已施加了最优粘合压力。

发明内容

[0015] 根据第一方面,本发明提供了在粘结剂中包括导电颗粒集团和信号颗粒集团的导电粘接剂;

[0016] 其中,所述导电颗粒集团和信号颗粒集团均具有小于 $200\mu\text{m}$,优选 $< 50\mu\text{m}$ 的平均粒

径,且变化系数(CV) $<10\%$;

[0017] 其中,所述信号颗粒被配置为当其变形至预定高度时提供指示;并且

[0018] 其中,所述导电颗粒被配置为当其变形至大于或等于所述预定高度的高度时不会失效,所述失效例如是裂化或破裂,其中所述信号颗粒被配置为在所述预定高度处提供指示。

[0019] 换言之,当信号颗粒受到比能使导电颗粒失效的压缩变形要小的压缩变形(即,当被施加了较小的压缩变形)时,所述信号颗粒会提供指示。

[0020] 从另一方面来看,本发明提供了一种包括如上所定义的导电粘接剂的各向异性导电薄膜,例如一种包括夹在顶部覆盖层和底部载体层之间的导电粘接剂的各向异性导电薄膜。

[0021] 定义

[0022] 如本文所用的“施加变形”是指对导电粘接剂施加一定的力,以在粘合工艺中将导电粘接剂推向基板(在该粘结剂达到完全固化状态之前),并挤出过量的粘结剂并使颗粒发生变形。对颗粒施加的变形量或者颗粒发生的变形量是由粘合工艺中所施加的力(或压力)导致的。施加给颗粒的变形是多个参数的复杂函数,所述参数包括所施加的力(或压力)的大小、芯片尺寸、焊盘布局、焊盘尺寸(包括高度)以及在粘合工艺中所使用的温度和温度梯度(通过粘结剂基质的粘度和固化行为)。然而,较小的施加变形典型地对应于较小的施加压力。

[0023] 这里所论及的高度是指在变形方向上的颗粒的高度(即,直径),例如是指在施加压力的方向上的颗粒高度。作为示例,最初的球体信号颗粒变形所要达到的预定高度是指在所施加的压力方向上的高度。该预定高度显然小于颗粒的初始球体直径。

[0024] 发明详述

[0025] 所述导电粘接剂优选为ACA,例如ACF。理想地,粘接剂材料是热固性或热塑性树脂或橡胶。热固性树脂是优选。可能的热固性树脂例如是合成树脂,例如:环氧树脂、密胺树脂、酚醛树脂、邻苯二甲酸二烯丙基酯树脂、双马来酰亚胺三嗪树脂、聚酯、氰基丙烯酸酯、聚氨酯、苯氧基树脂、聚酰胺和聚酰亚胺;以及含有诸如羟基、羧基、乙烯基、氨基或环氧基的官能团的橡胶和弹性体。其中,环氧树脂是特别优选的。

[0026] 优选的环氧树脂是基于双酚型的树脂、环氧酚醛树脂,以及那些由分子中具有两个或多个环氧乙烷基团的环氧化合物所制成的树脂。

[0027] 应该理解的是,导电颗粒和信号颗粒被设置在导电粘接剂内的平面层中。理想地,该层含有单层的颗粒,即,颗粒不会堆叠在彼此的顶部而是形成单层。这构成了本发明的又一方面。颗粒可以被封装,以便使用中的颗粒将与粘结层接合于适当位置处。

[0028] 尽管粘接剂中的颗粒浓度典型地低于渗滤阈值,但颗粒浓度还是有可能高于渗滤阈值(即,非各向异性粘接剂)。将信号颗粒引入到含有导电颗粒的平面单层中是非常有利的,尤其是在超过了渗滤阈值的情况下是非常有利的,并且改进了例如US6942824的发明。

[0029] ACF可以设有载体层和顶层以在使用前保护粘接剂,并且ACF通常提供在卷轴中。载体层和顶部层例如是常规的纸。

[0030] 当颗粒变形时,形状会发生变化,并且可描述为具有平坦顶部和底部的膨胀柱体。例如,初始呈球体并发生变形的颗粒可变成那种在变形所施加的方向上的高度小于原始直

径、任一侧的圆形膨胀扩展大于原始直径的柱体。

[0031] 优选地,信号颗粒和导电颗粒最初为球体。

[0032] 信号颗粒被设置在预定高度处以提供指示,该预定高度优选地对应于理想的导电颗粒变形量,在可靠性测试中导电与接触稳定性的最优组合在该变形量处得以实现,其相应地对应于接触中粘合焊盘之间的理想间隙。针对导电颗粒与粘接剂基质的每种组合而言,优选地应当通过实验来确定理想的变形量。

[0033] 随后,应当对信号颗粒进行选择,以使得一旦达到最优变形时该颗粒能给出明确的指示。因此,可以确定的是,在信号颗粒提供指示时的施加变形量是即将施加于导电颗粒的正确的变形量。例如,一半或一半以上的信号颗粒应当提供必要的指示。在一些实施例中,所有的颗粒都做出指示。

[0034] 这种施加变形量将对应于特定的粘合工艺参数(例如,压力和温度),其因此是为了最大限度地将导电粘接颗粒与基板相粘合所采用的正确的粘合工艺参数。由于导电颗粒不会失效(例如,裂化),因此除非导电颗粒变形至小于信号颗粒所能提供指示的高度处,否则在无需将导电颗粒拉近至裂化点的情况下信号颗粒的指示就能显示出正确的粘合工艺参数。

[0035] 将信号颗粒的指示配置为,一旦信号颗粒已变形至预定高度就能提供可被用户或控制系统所识别的任何适当的指示。在优选实施方式中,所述指示是信号颗粒的失效(裂化)。因此,信号颗粒被配置为当变形至预定高度时失效。在另一实施方式中,所述指示是着色染料的释放或暴露。当颗粒变形时、且在其彻底失效之前,可将染料释放。或者,可以仅在颗粒完全失效时将染料释放。在这种情况下,所述指示可以同时是指信号颗粒的失效以及染料的释放。因此,染料可协助检测失效的信号颗粒。下文将对着色染料做更详细的讨论。这样的指示可以通过加工工艺机械来检测和/或可被用户观察到。

[0036] 在一个实施方式中,可以包括信号颗粒的第二或其他集团,将该集团配置为当其变形至不同于第一信号颗粒的预定高度时提供指示。这些集团可以指示变形(例如,压缩)的特定程度或变形的最优范围。例如,信号颗粒的第二集团可配置为:当它们变形至小于第一信号颗粒能提供指示的高度但大于导电颗粒会发生失效的高度的预定高度时提供指示。第一信号颗粒所提供的指示可以表示已经施加了能实现导电颗粒的最优变形的最小变形(例如,最小压力),而第二信号颗粒所提供的指示则可以表示已经超过了能实现导电颗粒的最优变形的最大施加变形(例如,最大压力)。随后,导电颗粒的最优变形显示为在初级(primary)信号颗粒提供指示之后直到第二信号颗粒提供指示之间的时间间隔期间出现。以这种方式,在不必要接近导电颗粒的裂化变形的情况下就可确定工艺参数的最优范围。

[0037] 对于具有直径 D_{cond} 且最优变形(如上所述,理论上或实验确定)等于 a [%]的导电

颗粒而言,焊盘之间的理想间隙 h_{opt} 将是 $h_{opt} = D_{cond} \left(1 - \frac{a}{100} \right)$ 。颗粒的变形越大,则最终的间隙

h 越小。最优变形周围的工艺窗口可以由 $a - \Delta \leq d \leq a + \Delta$ 给出,其中 d 表示所允许的变形程度,而 Δ 是通过实际试验所确定的合适数量。在信号颗粒的两种集团的情况下,应对这些集团

进行选择,以使得其中之一将在高度 $h_{max} = D_{cond} \left(1 - \frac{(a - \Delta)}{100} \right)$ 提供指示,而另一个在

$h_{\min} = D_{\text{cond}} \left(1 - \frac{(a+\Delta)}{100} \right)$ 提供指示。在这种使颗粒能提供指示的高度上的变化可以通过使用

具有相同的指示方法和颗粒特性、但具有两个不同直径的颗粒来得到。备选地,可设计不同的颗粒特性。

[0038] 在一个实施例中,发现导电颗粒的最优变形为40%至60%,例如约50%。例如,如果导电颗粒的最优变形为50%,则这些导电颗粒可以与配置为在60%变形时提供指示的信号颗粒相结合。在一种信号颗粒集团的情况下,将这些信号颗粒选择为具有比导电颗粒大25%的直径,由此信号颗粒将在导电颗粒在50%的变形高度处准确地做出指示。

[0039] 一般情况下,应对信号颗粒的直径进行选择,以使得 $D_{\text{sign}} = D_{\text{cond}} \left(\frac{1-a}{1-b} \right)$, 其中a表示导电颗粒的最优变形,b表示使信号颗粒提供指示的变形。

[0040] 在一个实施方式中,裂化是指示手段。在另一实施方式中,信号颗粒和导电颗粒可由相同材料制成,并且颗粒的裂化是指示方法。

[0041] 在另一实施方式中,信号颗粒的化学成分与导电颗粒的成分不同,从而使得当它们变形至代表导电颗粒的最优变形程度的相同程度时,信号颗粒发生裂化。在该实施方式中,所述导电颗粒和信号颗粒可具有彼此相同的初始直径。

[0042] 裂化指示可涉及整个颗粒,或者也许只是信号颗粒上存在的涂层的裂化。在另一实施方式中,指示方法可能是非透明表面涂层(金属或其他)的裂化,以露出信号颗粒的聚合物核。所述聚合物核可被着色,以简化对涂层裂化的识别。因此,该聚合物核可以发出荧光等。

[0043] 在一个实施例中,所述信号颗粒可具有当它们的高度降低了高达初始高度的30%时能促使颗粒做出指示的化学成分,而导电颗粒可具有当它们的高度由于变形压力而降低了50%或更多时能促使颗粒失效的化学成分。换言之,信号颗粒比导电颗粒更脆弱。

[0044] 本发明的一些信号颗粒甚至可以提供两个独立的指示,例如对应于颗粒上的壳体的裂化以及对应于颗粒整体的裂化。在镀有金属的颗粒的压缩曲线上例如存在两个事项。一个事项是在金属涂层中出现裂化,第二个是出现颗粒的完全失效。例如,如果金属涂层设有染料,那么染料可在完全失效给出第二指示之前在这一点处给出指示。

[0045] 在又一实施方式中,两种不同的信号颗粒集团将用于指示最优变形的上限($a+\Delta$)和下限($a-\Delta$)。

[0046] 在本发明中使用的导电颗粒和信号颗粒优选由核/壳型聚合物颗粒结构形成。实际的聚合物核本身并不是新型的。可在本发明中使用的聚合物颗粒尤其可以参考W093/02112和W000/61647的教导。在一般情况下,这里可以使用基于苯乙烯、丙烯酸酯、氨基甲酸酯、环氧化物或酚醛树脂的聚合物颗粒。此外,适当的初始聚合物颗粒可从例如挪威 Conpart公司的供应商购得。

[0047] 在本发明中使用的聚合物颗粒通常由可通过已知技术(例如,从种子颗粒进行乳液聚合、分散聚合和悬浮聚合)制造的核颗粒来形成。这些技术在本领域是公知的。特别优选的是,采用Ugelstad活化膨胀技术来制造核颗粒。Ugelstad方法是一种“活化膨胀”过程,而不是悬浮聚合,因为聚合仅在所有单体已吸收到起始聚合物种子中之后才会启动。在种

子悬浮聚合中,正在生长的种子连续接触新鲜的单体和引发剂。

[0048] Ugelstad (Sintef) 方法记载于US-A-4336173和US-A-4459378中,但是颗粒还可以简单地从供应商购得。由Sintef方法制造的单分散聚合物颗粒以商品名 **Dynospheres®** 在市面销售,其通常具有在2至60 μm 范围内的模式颗粒尺寸。优选的是,本发明中使用的颗粒是单分散性的。

[0049] 因此一般说来,这种技术是众所周知的,并且颗粒可从美国生命技术公司 (Life Technologies公司) 等商业购得。

[0050] 核颗粒可由各种不同的单体形成。优选的是,颗粒还是交联的。通常,最常用的单体将是单官能型乙烯基单体,而颗粒的交联则通过使用多官能乙烯基单体来获得。

[0051] 另一种备选方案是,颗粒由丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯腈、甲基丙烯腈、氯乙烯、乙酸乙烯酯和丙酸乙烯酯来制备。这些单体的任何混合物也可以任选地与上述苯乙烯单体一起使用。

[0052] 种子颗粒例如可由苯乙烯(例如与二乙烯基苯或丙烯酸酯交联的苯乙烯)来制备。在本发明中使用的其他苯乙烯单体包括甲基苯乙烯和乙烯基甲苯。可以使用苯乙烯单体的混合物。所有单体均可与二乙烯基苯或丙烯酸的双官能醇酯(例如,二丙烯酸乙二醇酯)交联。一些颗粒可能需要用碱处理以水解酯基团,以允许交联。优选使用交联式聚合物颗粒。

[0053] 某些单体可包括环氧基团,例如甲基丙烯酸缩水甘油酯。本领域技术人员利用其一般知识能够选择出其所需要的单体组合和交联剂。

[0054] 根据本发明的优选聚合物颗粒包括苯乙烯、丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯种子。因此,极为优选的单体包括丙烯酸、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)。优选的交联剂包括乙二醇、丙二醇、C₄二醇、C₅二醇和C₆二醇的二丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。例如,二丙烯酸己二醇酯是特别优选的。

[0055] 感兴趣的功能化的单体包括单或多烯属不饱和单体,例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯腈、甲基丙烯腈和丙酸乙烯酯。

[0056] 使用丙烯酸和甲基丙烯酸及其酯类是特别优选地。这样的化合物包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯或丙烯酸缩水甘油酯以及甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯。

[0057] 在优选实施方式中,可产生的是可以被可离子化液体膨胀的种子聚合物颗粒。高度优选的情况是,该种子聚合物颗粒是官能化的。官能化意味着将可离子化基团引入到聚合物种子中。这种可离子化基团可以作为用于形成种子的单体的一部分,或者该基团可以通过对种子的后处理来引入。

[0058] 因此,可离子化基团可以通过用于种子制备的单体来引入,并且在必要时,可以在种子形成过程中暂时对这些基团进行保护。使用酯类例如允许基于酯水解的羧酸的形成。丙烯酸的使用在聚合物种子中提供了可离子化羧基。

[0059] 备选地,种子颗粒可与诸如酸或者碱的外用剂接触以引入可离子化基团。合适的外用剂包括磷酸或硫酸。

[0060] 合适的可离子化基团包括酸基团,例如是磺酸基团、磷酸基团或羧酸基团。

[0061] 可离子化基团的引入提供了能使种子水溶胀并且还能吸收下文所讨论的单体的

亲水环境。而且,这些基团用于在如下所述聚合物种子内催化芳香族化合物与醛单体的聚合。

[0062] 然后,聚合物种子(优选为官能化聚合物种子)与单体以及种子内聚合的那些单体进行溶胀,以形成本发明的聚合物颗粒。合适的聚合物颗粒包括与芳香醇/醛(例如,苯酚/甲醛)混合物进行溶胀的种子或者与芳香胺/醛(例如,三聚氰胺/甲醛)混合物进行溶胀的种子,其中单体在种子内聚合。也可以考虑使用含有酯基团、环氧基团和酸基团的单体。

[0063] 感兴趣的其他反应性的单体包括糠醇、糠醛、糠醇-甲醛、苯酚-糠醛、苯酚-糠基-醇、间苯二酚甲醛、甲酚-甲醛、苯酚-甲醛、脲-甲醛、三聚氰胺-甲醛、环氧化合物、环氧-胺化合物和二异氰酸酯-多羟基化合物体系。

[0064] 在本发明中使用的醛优选是C₁-正构醛或糠醛,特别是C₁₋₄正构醛。优选地,芳香醇化合物与甲醛联合使种子溶胀,或者芳香胺化合物与甲醛联合使种子溶胀。

[0065] 本文所用的术语芳香的涵盖了芳基化合物或者含有选自N、O或S中的至少一种杂原子的杂芳基化合物。优选的是,芳香族基团是5元或6元环。优选地,芳香族基团包括C₆₋₁₀芳基,特别是那些含有苯环的芳基。

[0066] 任何芳香醇可具有一个或多个羟基,例如直接键合到芳环上的1至3个,特别是1或2个羟基团。任何芳香胺都可具有一个或多个氨基,例如1至3个,特别是1或2个氨基。

[0067] 芳基醇化合物可包含一个或多个羟基,特别是两个或更多羟基。合适的芳基醇包括苯酚、间苯二酚和甲酚。

[0068] 优选的芳基胺化合物包括苯胺或苯二胺。

[0069] 特别感兴趣的杂芳基基团包括5元或6元氮杂环,或5元或6元氧杂环。合适的杂芳基醇包括糠醇。优选的杂芳基胺化合物是三聚氰胺。最优的种子颗粒含有间苯二酚甲醛聚合物或环氧官能化聚合物。

[0070] 一旦与这些化合物溶胀,聚合作用就会在种子颗粒内起效,这使得种子溶胀得更大。种子颗粒的体积通常增加许多倍。聚合反应是通过加热颗粒而简单实现的。所采用的温度通常为约60至80°C。然而如上所述,种子内的可离子化基团有助于催化该聚合过程。

[0071] 因此,应当理解的是,单体彼此间会反应以形成聚合物,因此颗粒内所包含的事实上是它们的聚合物(当然,也可能存在一些未反应的单体)。

[0072] 极为优选的是,在采用丙烯酸酯种子颗粒或甲基丙烯酸酯种子颗粒的情况下,所存在的可离子化基团是磺酸基团,并且间苯二酚甲醛或蜜胺甲醛聚合物溶胀在种子中。

[0073] 同样极为优选的是,在采用苯乙烯/二乙烯基苯种子颗粒的情况下,所存在的可离子化基团是磺酸基团,并且间苯二酚甲醛或蜜胺甲醛聚合物溶胀在种子中。

[0074] 这些聚合物核颗粒记载于W093/02112中,这里通过引用并入本文。

[0075] 然后,导电颗粒设置有壳体。对于导电颗粒而言,这种涂层优选为金属涂层。可使用例如在US 6787233所记载的常规涂层方法来涂覆聚合物颗粒。

[0076] 合适的金属涂层可由过渡金属或者诸如Bi、Si、Sb、Sn、Pb、Ga、Ge、In、Al的金属或它们的混合物来形成。特别感兴趣的金属包括金、铬、铋、铟、锌和铈。特别优选地,金属可以选自Ni、Cu、Pd和Ag,优选为Ni。还可以使用这些金属的混合物,例如,Ni/Cu。

[0077] 特别地,无铅焊料可用于涂层的一个或多个层中。商业用途的无铅焊料可含有锡、铜、银、铋、铟、锌、铈和微量的其他金属。尤其优选Sn-Ag-Cu焊料。

[0078] 组合镍/金、镍/钯和铜/镍优选地与银、金、钯、铂和铬金属一起使用。

[0079] 优选地,任何涂层的厚度均在5-200纳米的范围内。任何涂层的总厚度可以是5纳米至5微米。优选地,所述总厚度在5纳米至2微米的范围内,特别优选为5nm至1微米。

[0080] 可根据本领域已知的方法来涂覆聚合物颗粒。此类方法包括电镀、化学镀膜、滚筒涂覆、溅射和气相沉积。也可以采用这些方法的结合。

[0081] 设置在颗粒上的涂层可以是单层或多层。优选地,颗粒包括多个金属层。在具有多个涂层的情况下,落入本发明的范围内的是,每层的形成可涉及不同的涂覆方法。特别地,化学镀膜法是优选的方法。对后续的层可以采用置换电镀。对于较大的颗粒而言,电镀是优选的。

[0082] 化学镀膜是利用化学还原过程将金属沉积到基板上的方法。这种类型的沉积的优点是,涂层均匀,且遍及组件的厚度分布几乎没有任何差异。

[0083] 对所沉积的化学镀膜涂层热进行处理有益于提高硬度。

[0084] 电镀是使用电流从溶液还原所需金属的阳离子并且为对象涂覆金属薄层的电镀工艺。电镀可用于在导电基层上构建涂层厚度。

[0085] 置换电镀是用贵金属取代预先沉积的金属,其中将现有金属氧化并使其进入到溶液中,并且将贵金属还原。例如,镍金属和例如 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 的金盐。

[0086] 在多层涂层中,优选的是,邻接实际聚合物颗粒的层包含镍、铜或银,特别是银或镍。这层优选通过化学涂覆来施加。优选的是,顶层包含锡,特别是包含无铅焊料、钯或金。顶层优选的是抗氧化的层。最优选地,顶层是理想地具有5-2000纳米范围内的厚度的银、钯或金。优选地,顶部层具有5-50nm范围内的厚度。

[0087] 极为优选的结构涉及了邻接聚合物微粒的Ni层和含有钯、银或金的顶层。这种聚合物颗粒可以具有其他中间层。

[0088] 任何中间层优选包含铜或镍。在本发明中使用尽可能多的低成本金属和尽可能少的贵金属显然是有利的。

[0089] 优选使用两层。应当理解的是,不同的层可由相同或不同的金属形成。如果使用相同的金属来形成多个层,那么可能无法区分这些层。如果层是无法区分的,那么由于具有由多种沉积构成的较厚单层使得颗粒容易显现。在相同金属通过不同的技术沉积的情况下,这样的层通常是可区分的。

[0090] 信号颗粒本身可以是或不是导电的。然而,它们通常被设置有例如由另一种聚合物材料、玻璃、金属氧化物、金属或它们的混合物构成的涂层。然而,信号颗粒也可以仅由如上所述的核颗粒和下面将更详细讨论的例如包括指示器的涂层来形成。信号颗粒的涂层厚度可以在5-2000纳米的范围内。

[0091] 在一个优选的实施方式中,导电和/或信号颗粒还包括外绝缘涂层。绝缘涂层防止在粘结剂中碰巧随机遇到一起的颗粒之间的电连接。然而,当颗粒在两个电极间发生机械变形时,绝缘就会“失效”并且颗粒能够导电了。这意味着,粘结剂可包含更多的颗粒,并且相邻电极之间的颗粒的任何“偶然”菊花链不会导致短路。

[0092] 作为这些核壳型聚合物颗粒的替代,可以采用例如US5955143、US 5676925等记载的空心聚合物颗粒。这些颗粒可以通过以下方法制成:将成膜聚合物溶解在挥发性非水溶剂中;分散到精细划分的可挥发性固态核材料的颗粒的聚合物溶液中;在所述非水性液体

混合物中诱导固态聚合物涂层在微粒状的固态核材料上形成,以生产具有由微粒状的核材料构成的包裹核的聚合物微胶囊;从非水性液体混合物中回收聚合物微胶囊;以及,从微胶囊上除去包裹核材料,以使聚合物微胶囊中空。然后,可以制造填充染料的聚合物微胶囊。

[0093] 使用的单体是与核颗粒相关的上述那些单体相同的单体。

[0094] 这些空心颗粒可被提供以有如本文所描述的当颗粒在变形压力下裂化时所释放出的染料、颜料或荧光化合物。

[0095] 优选地,导电颗粒的变化系数(CV) $<5\%$,例如, $<3\%$,特别是 $<2.5\%$,例如, $<2\%$ 。感兴趣的范围包括 1.5% 至 $<5\%$ 。

[0096] 优选地,信号颗粒的变化系数(CV) $<5\%$,例如, $<3\%$,特别是 $<2.5\%$,例如, $<2\%$ 。感兴趣的范围包括 1.5% 至 $<5\%$ 。

[0097] 信号颗粒优选以少量加入到粘接剂中。信号颗粒集团可包含粘接剂中总颗粒的1至50%,例如1-30%,优选为5-25%,还优选为10-20%,更优选为13-17%。

[0098] 备选观察到的是,信号颗粒相对于导电颗粒优选以少量加入到粘接剂中。信号颗粒集团可包含粘接剂中总颗粒的1至50wt%,例如1-30wt%,优选为5-25wt%,还优选为10-20wt%,更优选为13-17wt%。

[0099] 导电颗粒的优选颗粒尺寸为1至50微米(例如,2至20微米),特别是2至10微米,例如3至5微米。

[0100] 信号颗粒的优选颗粒尺寸是5至50微米,例如2至20微米。

[0101] 应该理解的是,由于导电粘接剂被压紧在部件与焊盘之间时,其包含单个但不完整的颗粒层,因此该导电粘接剂的厚度基本上与被部分压缩的颗粒自身的厚度相同。

[0102] 当然,存在于粘结剂中的颗粒数量可以变化,但通常粘接材料在重量上大大超过总颗粒的量。导电颗粒至多可构成粘结剂和结合的颗粒的组的20vol%(体积百分比),例如至多15vol%。导电颗粒和信号颗粒上存在的绝缘层允许采用更高的体积百分比,例如可能高达50vol%。

[0103] 正如从上文看出的那样,因为信号颗粒被配置为当其变形至特定直径时能给出明确信号,因此本发明需要预先确定导电颗粒的最优变形。

[0104] 几种方法可用于确定导电颗粒的最优变形。一种是观察单个颗粒行为并确定导电颗粒金属涂层开始裂化的点(参考:He J Y,Zhang Z L,Helland T,Kristiansen H, Physical properties of metal coated polymer particles for Anisotropic Conductive Adhesive.Proceedings of NSTI Nanotech 2009,2009;p262-265)。根据该知识,可确定最优形变小于(但接近于)所述变形压力。

[0105] 另一种方法是对作为变形的函数的单个颗粒的电接触电阻进行测量。再次,可以发现最高电导率,其当然可用于确定不经受颗粒裂化的最优变形高度。

[0106] 第三种方法是,当粘接剂暴露于作为不同变形程度的函数的温度周期变化和/或湿度测试时,评估其可靠性。可以通过改变粘合力(针对设定的温度和时间)来获得不同的变形程度,并且变形程度可通过一系列不同的信号颗粒或通过其他实验性技术(横切片、红外显微镜等)来测量。变形颗粒中过多的潜应力可导致例如裂化、脱层等不利的长期效应。过少的变形以及相应地与温度循环相结合的过小压力都会导致粘合层之间失去接触。作为不同变形程度的函数的反复性温度循环和/或湿度测试可允许确定最优变形高度,以避免

这些失效。

[0107] 按照设想,在变形过程中,可以观察到信号颗粒失效。然而,为了简化对裂化的信号颗粒的检测,这些颗粒可被给予某些特性。优选地,信号颗粒包括诸如第一染料、颜料或荧光(这里,其包括磷荧光)组分的颜色,当颗粒失效时该颜色会暴露并且可以观察到。理想情况下,颜色可被包含在颗粒中,并且仅当颗粒裂化时才可见。信号颗粒可以包括含有聚合物、玻璃、金属氧化物、金属或其组合的壳体,其中所述染料、颜料或荧光组分包含在壳体中。合适的荧光组分的示例是蒽或任何其他染料、颜料或荧光材料。

[0108] 如上所述,在一个实施方式中包括了信号颗粒的又一集团,其被配置为当它们变形至不同于第一信号颗粒的预定直径时能进行明确指示。再次,颗粒的破裂在本文是优选的指示方法。这些第二信号颗粒也可包括染料、颜料或荧光组分,其颜色优选地不同于第一信号颗粒的颜色。因此,例如,第一信号颗粒的颜色可以标志要实现导电颗粒的最优变形所需的最小变形(例如,压力),而第二信号颗粒的颜色则可指示最大变形(例如压力)。因此,一旦观察到第二信号颗粒的颜色,那么就施加了太大的压力。

[0109] 除了信号颗粒以外,导电颗粒也可以含有染料、颜料或荧光组分。如果施加了过分变形以使得导电颗粒失效的话,那么这将由导电颗粒颜色的释放来指示。应该理解的是,在信号颗粒集团和导电颗粒中使用的颜色,如果存在,那么应当加以区分。

[0110] 包括当颗粒失效或裂化时而被暴露出来的染料、颜料或荧光组分的信号颗粒其本身就是独立的发明。因此,根据第二方面,本发明提供直径 $<200\mu\text{m}$ 的聚合物颗粒,所述颗粒包括第一染料、颜料或荧光组分,当颗粒发生变形时所述第一染料、颜料或荧光组分会暴露出来(例如,通过裂化)以便给出已达到足够变形的指示。

[0111] 备选地看出,本发明提供了直径 $<200\mu\text{m}$ 且CV小于10%的聚合物颗粒集团,所述颗粒包括第一染料、颜料或荧光组分,当颗粒发生变形时所述第一染料、颜料或荧光组分会暴露出来(例如,通过裂化)以便给出已达到足够变形的指示。

[0112] 所述颗粒可包括含有聚合物、玻璃、金属氧化物、金属或其组合的壳体,其中染料、颜料或荧光组分包含在该壳体中。所述颗粒可包括外绝缘涂层。备选地,所述颗粒可以是如前所述的中空颗粒。本发明还提供一种导电粘接剂,其包括多个含有染料、颜料或荧光组分的这样颗粒。上文所论述的信号颗粒的其他优选特性也可以适用于本发明的这一方面。

[0113] 本发明的导电粘接剂可通过任何合适的方式用来确定在何时发生了导电颗粒的正确变形量,例如,何时施加了正确的粘合压力。然而,根据本发明的一个具体方面,提供一种能确定导电粘接剂中的导电颗粒何时已经变形至预定的所需高度的方法,包括:

[0114] 将包括导电颗粒集团和信号颗粒集团的导电粘接剂施加到基板上,其中所述信号颗粒被配置为当其变形至预先确定的高度时做出指示,并且所述导电颗粒配置为除非其进一步变形至更小高度否则不会失效(例如,裂化或破裂);

[0115] 对所述粘接剂施加变形,以使得至少部分信号颗粒进行指示;

[0116] 检查所述导电粘接剂,以确定预定义比例的信号颗粒何时已经失效;和

[0117] 当预定义比例的颗粒已经指示时,确定所述导电颗粒已变形至预先确定的所需高度。

[0118] 优选地,将信号颗粒配置为在预定高度处进行指示,所述预定高度对应于导电颗粒的所需变形高度以及相应的基板与将与该基板粘合的表面(例如,待由导电粘接剂固定

于基板的部件上的电极)之间的所需的间隔。

[0119] 因此,所施加的能使得预定义比例的信号颗粒进行指示的粘合工艺参数(例如,压力和温度)相应地是针对导电颗粒的正确工艺参数。

[0120] 优选在该方法中,没有(或极少的)导电颗粒会失效。所有(或大多数)的信号颗粒集团能够进行指示。因此,优选为信号颗粒的至少50%,例如至少75%进行指示。

[0121] 导电粘接剂还可以包括第二信号颗粒集团,所述第二信号颗粒集团被配置为当信号颗粒变形至比第一信号颗粒的失效直径小但比导电颗粒的失效高度大的预定高度时进行指示,并且所述方法还可以包括以下步骤:对所述粘结剂施加变形,以使得第二信号颗粒集团中没有或某些颗粒进行指示;检查所述导电粘接剂,以确定预定义比例的第二信号颗粒何时已失效;以及当所述预定义比例的第二信号颗粒已经失效时,确定应当终止施加形变。

[0122] 导电颗粒和信号颗粒的上述优选特征也可以单独或组合的方式适用于本发明的这一方面。

[0123] 每次使用导电粘结剂进行表面粘合(例如,进行部件连接)时,都可以使用这种确定导电粘接剂中的导电颗粒何时已变形至预先确定的所需直径的方法。备选地,其可以用于在使用导电粘结剂实际地进行表面粘接之前来校准机器。导电粘结剂可以是ACF卷轴的形式,在这种情况下,校准可以发生在每个ACF卷轴的起始处,然后将相同的工艺参数用于卷轴的其余部分。在这种情况下,导电颗粒不需要实际存在于校准机器过程中所使用的粘结剂中。

[0124] 因此,根据其他方面,本发明提供一种使用导电粘结剂来校准用于粘合表面的机器的方法,包括:对基板施加包括信号颗粒集团的粘接剂,所述信号颗粒被配置为当其变形至预定高度时做出指示;对所述粘结剂施加变形,以使得至少部分信号颗粒进行指示;检查所述导电粘接剂,以确定何时预定义比例的信号颗粒已经进行指示;以及将待施加的所需变形确定为引起所述预定义比例的信号颗粒进行指示的变形。

[0125] 信号颗粒的前述优选特征(例如,它们可以包括染料)也可以单独或组合的方式适用于本发明的这一方面。

[0126] 包括信号颗粒但不一定包括导电颗粒的粘接剂也构成本发明的一部分。根据又一方面,本发明提供包括信号颗粒集团的粘结剂;其中所述信号颗粒具有 $<200\mu\text{m}$ 的平均颗粒直径,并且变化系数 $<10\%$,优选为 $<5\%$,例如 $<3\%$,特别为 $<2.5\%$,例如 $<2\%$,其中所述信号颗粒被配置为当所述颗粒变形至对应于施加到粘结剂的最优变形的预定直径时作出指示。

[0127] 根据本发明的又一方面,提供了一种制造导电粘接剂的方法,包括:

[0128] 将导电颗粒和信号颗粒与粘结剂混合,

[0129] 其中,所述导电颗粒和所述信号颗粒均具有 $<200\mu\text{m}$ 的平均粒径且具有 $<10\%$ 的变化系数;

[0130] 其中,所述信号颗粒被配置为指示何时它们变形至预先确定的高度;

[0131] 其中,所述导电颗粒被配置为除非其变形至比所述预定直径小的高度否则不会失效,其中所述信号颗粒被配置为在所述预定直径处做出指示。

[0132] 根据本发明的再一方面,提供一种制造信号颗粒的方法,包括:

[0133] 在含有染料、颜料或荧光组分的溶液中浸泡直径 $<200\mu\text{m}$ 的聚合物珠粒;和

- [0134] 为聚合物珠粒提供含有聚合物、玻璃、金属氧化物、金属或其组合的壳体；
- [0135] 其中，外部壳体被配置为当颗粒变形时发生裂化，从而使得所述染料、颜料或荧光组分暴露。备选地，可以在聚合过程之前或期间添加染料、颜料或荧光组分以形成实际的聚合物颗粒。
- [0136] 本发明还提供一种制造信号颗粒的方法，包括：
- [0137] 在染料、颜料或荧光组分的存在下，使单体的混合物进行聚合，以形成直径 $<200\mu\text{m}$ 的聚合物珠粒；和
- [0138] 为聚合物珠粒提供含有聚合物、玻璃、金属氧化物、金属或其组合的壳体；
- [0139] 其中，外部壳体被配置为当颗粒变形时发生裂化，从而使得所述染料、颜料或荧光组分暴露。
- [0140] 一旦预定压力已被施加，则按照本领域的公知常识进行两个基板之间的实际粘合过程。因此，粘合剂可固化以确保粘合。

附图说明

- [0141] 现在，参照附图，仅通过示例的方式对特定的优选实施例进行描述，其中：
- [0142] 图1示出了根据本发明实施例的各向异性导电粘接剂薄膜；
- [0143] 图2示出了使用根据本发明实施例的各向异性导电粘接剂薄膜而粘合在一起的基板和部件；和
- [0144] 图3示出了根据本发明另一实施例的各向异性导电粘接剂薄膜。

具体实施方式

- [0145] 图1示出了根据本发明实施例的各向异性导电粘接剂薄膜 (ACF)。ACF薄膜通常比颗粒的直径厚例如20微米。在变形过程中，将薄膜压低至颗粒的厚度，并挤出过量的粘接剂。
- [0146] 导电颗粒2的集团与包括树脂和硬化剂的粘接剂3相混合，每个导电颗粒均具有带有导电金属涂层5的聚合物核。在一个示例中，核4包括苯乙烯二乙烯苯共聚物。在另一示例中，核包括甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯-二丙烯酸乙二醇酯三元共聚物。涂层5包括镍-金层、镍/钯层、银层或镍层。每个导电颗粒2均具有直径 D_1 ，其中平均直径为 $10\mu\text{m}$ 且变化系数 $<5\%$ 。
- [0147] 信号颗粒6的集团也与粘接剂3相混合，其中信号颗粒6包括粘接剂中总颗粒的10%。在本实施例中，信号颗粒包括与颗粒核4不同的共聚物组分的聚合物核7以及在金属涂层8中的染料。
- [0148] 信号颗粒6也具有 $10\mu\text{m}$ 的平均直径，变化系数 $<5\%$ 。然而，对信号颗粒6的组分进行选择，以使其变形至与导电颗粒2的最优变形量对应的预定直径时做出指示。最优变形是通过分析涂覆在导电颗粒上的金属何时裂化并将最优变形设置为接近但小于这一裂化点的方式来确定的。不发生裂化的高度变形使得导电最大化。
- [0149] 在本实施例中，平均导电颗粒直径为 $10\mu\text{m}$ 。当进行最优变形时，导电颗粒可具有 $6\mu\text{m}$ 的高度。因此，信号颗粒6被配置为指示出何时其变形至 $6\mu\text{m}$ 的高度。
- [0150] 信号颗粒6的组分使得：除非在它们变形至能代表导电 (主要) 颗粒的最优变形的

预定高度(在本示例中为6 μ m)的情况下,否则不进行指示。

[0151] ACF 1以均匀厚度被配置在载体膜9上,在其上部盖有覆盖膜10,以形成ACF胶带11。

[0152] ACF胶带11以卷轴形式来提供。在使用中,将胶带切割成所需的长度,去除覆盖膜10并将胶带11施加到基板12上。通常使用80-100 $^{\circ}$ C的温度和0.1-1Mpz的力来执行预粘合(或预铆合),以将ACF贴附到基板12上。

[0153] 预粘合之后,去除载体膜9,并以所需的第二粘合表面来代替。部件的粘合是在升高的温度(通常为170 $^{\circ}$ C或更高)和高压力(通常为50-150MPa(根据粘合盘面积来计算))下进行的,这取决于部件上的电极(凸块)的面积和基板上的焊盘的面积。在此粘合工艺过程中,电极的凸块穿透到粘接薄膜1中并完全浸入到粘接剂中。然后,将待贴附于此的芯片13的表面压入粘接剂中,并将过量的粘接剂14从芯片13和基板12之间压出。图2示出了一起将ACF 1夹在中间的芯片13和基板12(该图并非按照比例,示出的ACF 1比实际大得多)。在这个阶段,粘接剂中的导电颗粒2和信号颗粒6经受压力,并发生变形。当它们到达预定水平的变形时,信号颗粒6指示:涂层裂化并且核破裂,并且释放出染料(这可被观察到)。在执行粘合工艺的机器上提供纤维光学器件,以照亮粘接剂,从而得以观察到染料。如果着色剂是荧光剂,那么照明会导致着色剂发出荧光。纤维光学器件可通过透明基板提供照明,或者可以从侧面提供照明。后种情况能够使得在诸如印刷电路板的非透明基板的情况下观察到颜色。

[0154] 染料的曝光的表明正确的变形量(相应的压力)已施加到ACF 1上,由此使得导电颗粒2处于最优变形。因此,不再施加进一步压力,并且和以完全固化来完成粘合。

[0155] 应该理解,用于粘合两个表面的机器可相应设有能检测到指示的机构以及向负责施加变形压力/温度调节等的系统反馈该检测的器件,从而使得一旦出现指示就不再施加进一步的变形压力,取而代之的是以固化反应完成粘合工艺。

[0156] 上面描述了使用ACF将实际部件粘附到基板的情况。相反,如果在使用前用ACF来校准机器的话,则可以使用测试部件。最有可能的是该部件是特殊虚设物,或者更有可能的是其就是用于校准的实际部件,这是因为这种部件具有完美的焊盘布局和尺寸。

[0157] 图3示出了根据本发明的不同实施例的导电粘接剂20。在本实施例中,信号颗粒22具有大于导电颗粒23的直径。颗粒信号22的核24由与导电颗粒23的核26相同的材料制成,并且类似地,信号颗粒22的外涂层25与导电颗粒23外涂层27由相同的材料制成。信号颗粒和导电颗粒因此将具有相同的变形特性。然而,由于信号颗粒22比导电颗粒23大,因此在粘合工艺中信号颗粒将更早开始变形,并总是比导电(初级)颗粒变形得更多。因此,信号颗粒将在导电颗粒之前破裂。对信号颗粒和导电颗粒的相对大小进行选择,从而使得在已经实现了导电颗粒23的最优变形时信号颗粒22会裂化。

[0158] 根据本发明的实施例的信号颗粒6通过在葱溶液中浸入聚合物珠粒7来制造。珠粒吸收了颜色,随后从溶液中被取出,并通过化学镀层法镀有镍和金。

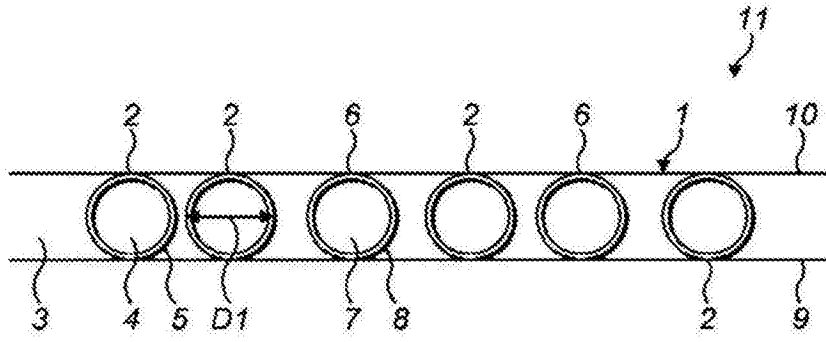


图1

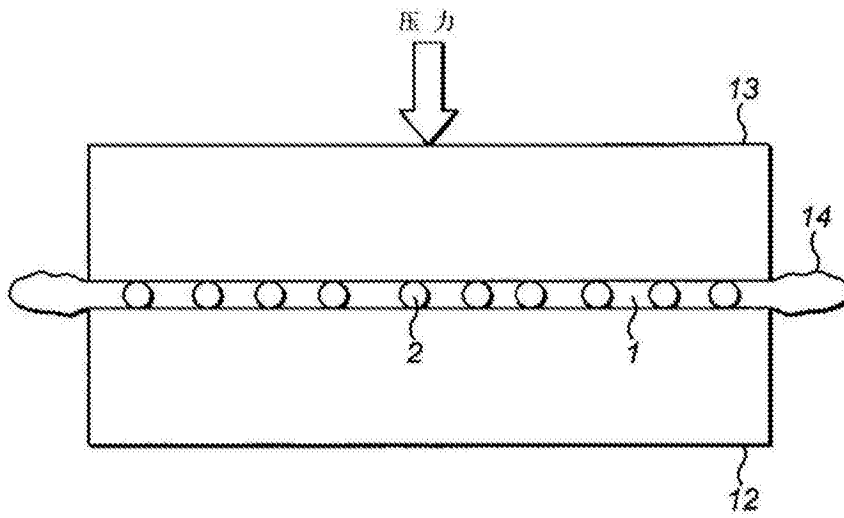


图2

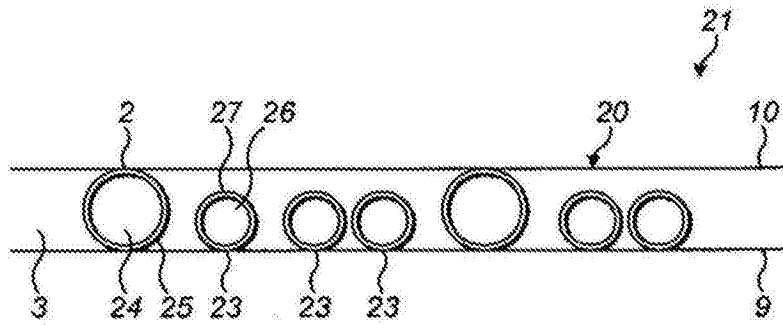


图3