



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104508067 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 08

(21) 申请号 201380040083. 0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 05. 29

C09J 9/02(2006. 01)

(30) 优先权数据

H01B 1/22(2006. 01)

1209486. 8 2012. 05. 29 GB

H01R 4/04(2006. 01)

1304532. 3 2013. 03. 13 GB

61/652, 524 2012. 05. 29 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 01. 28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/061091 2013. 05. 29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/178692 EN 2013. 12. 05

(71) 申请人 康派特科学院

地址 挪威希耶滕

(72) 发明人 赫尔吉·克里斯蒂安森

基思·雷德福德 托雷·赫尔兰德

(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

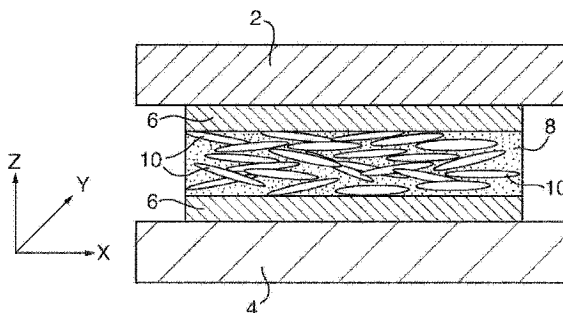
权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

各向同性导电粘接剂

(57) 摘要

一种各向同性导电粘接剂,包括在粘接剂基质 8 内的涂覆有银的聚合物珠粒 12,其中珠粒 12 的聚合物核的平均直径大于或等于 5 μ m 且小于 30 μ m,并且银涂层包括从散布在珠粒表面的分散的成核点上生长出的互连的银沉淀。



1. 一种各向同性导电粘接剂,包括粘接剂基质内的涂覆有银的聚合物珠粒,其中所述珠粒的聚合物核的平均直径大于或等于 $5\ \mu\text{m}$ 且小于 $30\ \mu\text{m}$,并且银涂层包括从散布在所述珠粒表面的分散的成核点上生长出的互连的银沉淀。

2. 根据权利要求 1 所述的各向同性导电粘接剂,其中,所述珠粒的聚合物核的平均直径小于或等于 $25\ \mu\text{m}$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的各向同性导电粘接剂,其中,所述珠粒的聚合物核的平均直径小于或等于 $20\ \mu\text{m}$ 。

4. 根据权利要求 1、2 或 3 所述的各向同性导电粘接剂,其中,所述珠粒的聚合物核的平均直径大于或等于 $6\ \mu\text{m}$ 。

5. 根据上述权利要求中任一项所述的各向同性导电粘接剂,其中,所述珠粒的聚合物核的平均直径大于或等于 $10\ \mu\text{m}$ 。

6. 根据上述权利要求中任一项所述的各向同性导电粘接剂,其中,所述珠粒的聚合物核的直径变化系数 CV 小于 10%。

7. 根据上述权利要求中任一项所述的各向同性导电粘接剂,其中所述珠粒的聚合物核的直径变化系数 CV 小于 5%。

8. 根据上述权利要求中任一项所述的各向同性导电粘接剂,其中,所述珠粒的聚合物核的直径变化系数 CV 小于 3%。

9. 根据上述权利要求中任一项所述的各向同性导电粘接剂,其中,所述珠粒的聚合物核的直径小于所述平均直径的 $2/3$ 或大于所述平均直径的 1.5 倍的发生率小于 $1/1000$ 。

10. 根据上述权利要求中任一项所述的各向同性导电粘接剂,其中,银的平均厚度小于或等于 350nm 。

11. 根据上述权利要求中任一项所述的各向同性导电粘接剂,其中,银的平均厚度小于所述珠粒的聚合物核的直径的 5%。

12. 根据上述权利要求中任一项所述的各向同性导电粘接剂,其中,银的平均厚度小于所述珠粒的聚合物核的直径的 3%。

13. 根据上述权利要求中任一项所述的各向同性导电粘接剂,其中,银的平均厚度小于所述珠粒的聚合物核的直径的 1.7%。

14. 根据上述权利要求中任一项所述的各向同性导电粘接剂,其中,银的平均厚度大于所述珠粒的聚合物核的直径的 0.7%。

15. 根据上述权利要求中任一项所述的各向同性导电粘接剂,其中,银的平均厚度大于所述珠粒的聚合物核的直径的 0.85%。

16. 根据上述权利要求中任一项所述的各向同性导电粘接剂,其中,所述珠粒的聚合物核覆盖有银的覆盖面大于所述聚合物核的表面积的 80%。

17. 根据上述权利要求中任一项所述的各向同性导电粘接剂,包括涂覆有银的聚合物珠粒与粘接剂基质的混合物,其中所述聚合物珠粒在体积上构成所述混合物的 20-60%。

18. 根据上述权利要求中任一项所述的各向同性导电粘接剂,包括涂覆有银的聚合物珠粒与粘接剂基质的混合物,其中所述聚合物珠粒在体积上构成所述混合物的 25-50%。

19. 根据上述权利要求中任一项所述的各向同性导电粘接剂,包括薄膜基底层,其中在所述薄膜基底层上沉积有所述粘接剂基质内的涂覆有银的聚合物珠粒的混合物。

20. 一种制造各向同性导电粘接剂的方法,所述方法包括:将涂覆有银的聚合物珠粒与粘接剂基质结合,其中所述珠粒的平均直径大于或等于 $5\ \mu\text{m}$ 且小于 $30\ \mu\text{m}$,并且银涂层包括从散布在所述珠粒表面的分散的成核点上生长出的互连的银沉淀。

21. 根据权利要求 20 所述的方法,其中,所述涂覆有银的聚合物珠粒为根据权利要求 2 至 16 中任一项所述的珠粒。

22. 根据权利要求 20 或 21 所述的方法,包括涂银以覆盖所述珠粒表面的至少 80% 的步骤。

23. 根据权利要求 20、21 或 22 所述的方法,包括通过化学镀膜来涂银。

24. 根据权利要求 20 至 23 中任一项所述的方法,包括将双组分环氧树脂进行混合以形成所述粘接剂基质,然后将经涂覆的聚合物珠粒混入所述基质中。

25. 根据权利要求 20 至 24 中任一项所述的方法,其中,使所述涂覆有银的聚合物珠粒和所述粘接剂基质结合,其中所述涂覆有银的聚合物珠粒在体积上构成混合物的 20-60%。

26. 根据权利要求 20 至 24 中任一项所述的方法,其中,使所述涂覆有银的聚合物珠粒和所述粘接剂基质结合,其中所述涂覆有银的聚合物珠粒在体积上构成混合物的 25-50%。

27. 根据权利要求 20 至 26 中任一项所述的方法,包括将结合的涂覆有银的聚合物珠粒和粘接剂基质涂覆在薄膜基底层上,从而形成各向同性导电薄膜。

28. 根据权利要求 1 至 19 中任一项所述的各向同性导电粘接剂在两个部件的电连接和机械互连的使用。

各向同性导电粘接剂

发明领域

[0001] 本发明涉及一种各向同性导电粘接剂及其制造方法。

背景技术

[0002] 各向同性导电粘接剂 (ICA) 商业化地作为电子封装领域中的焊接互接器的替代物已经很多年了。ICA 通常由填充有导电颗粒的非导电性粘接剂基质构成。ICA 的机械强度来自于粘接剂基质,而导电填料则提供了导电性。

[0003] 电子产业中最常见的 ICA 由填充有银薄片或银颗粒的环氧树脂构成。图 1 是示出了用于将组件 2 连接到基底 4 的此类 ICA 的示意图。组件 2 和基底 4 都具有电接触件 6。利用包括聚合物树脂基质 8 和银薄片 10 的 ICA 来电连接两个接触件 6。银薄片 10 形成能允许所有方向上的导电性的导电网络。在固化粘接剂之前,银薄片(粘接剂中的)在涂覆过程中以及在重力影响下均具有待定向的趋势。这会导致基底平面上的导电性将优于垂直于此平面的导电性,因此粘接剂的导电特性并不是真正的各向同性。传统上,ICA 混合物大量地承载银颗粒(通常在 25-30 体积% (vol%) 的范围内(高达 80 重量%)),以保证在 Z 方向上同样有足够的导电性。这会导致针对粘接剂的高金属含量。此种高金属颗粒载荷量会引起粘接剂机械特性的显著变化,这包括体积模量的增加、弹性的减小(高脆性响应)和贵金属的过度使用。

[0004] 涂覆有金属的玻璃珠粒也被提议作为 ICA 的填料。然而,使用玻璃珠粒会引起珠粒的导热系数与环氧树脂基质的导热系数不匹配,从而当粘接剂进行热循环时会导致导电性的退化和损耗。另外,玻璃珠粒的刚度以及在产生经严格控制的颗粒粒径分布(size distribution) 上的难度均导致与粘附在一起的表面的接触面积很有限,这进一步限制了导电性。

[0005] US6942824 公开了一种包括树脂组分、光引发剂和涂覆有金属的聚合物珠粒的导电粘接剂。对树脂进行紫外光固化。珠粒的金属涂层提供了导电性。聚合物珠粒的使用避免了一些与玻璃珠粒相关的缺点。聚合物珠粒的直径在 15 和 30 μm 之间,且聚合物珠粒涂覆有厚度在 20 和 100nm 之间的金或银。金属层为通过“聚合物珠粒壳体金属镀膜”而形成的均匀涂层,所公开的“聚合物珠粒壳体金属镀膜”包括形成均匀的铜层,并随后镀覆附加层或进行电镀,所述“聚合物珠粒壳体金属镀膜”通常涉及使用连续的镍种子层并且随后是金层或银层。因为镍被归类为 2B 类致癌物(对于人类来说可能是致癌物)并涉及皮肤敏感和过敏,所以不希望使用镍。

发明内容

[0006] 从第一方面看,本发明提供了一种包括在粘接剂基质内的涂覆有银的聚合物珠粒的各向同性导电粘接剂,其中珠粒的聚合物核的平均直径大于或等于 5 μm 并且小于 30 μm ,并且银涂层包括从散布在珠粒表面的分散的成核点上生长出的互连的银沉淀。

[0007] 聚合物珠粒为球形或接近于聚合物的球形体。具有本文所使用尺寸的聚合物珠粒

通常称为微珠粒或微球。涂覆有银的聚合物珠粒的使用提供了超越银颗粒和涂覆有金属的玻璃珠粒的进步。这能够需要更少的金属及更少的处理来提供所需的导电性,并且相比于玻璃珠粒,聚合物珠粒在机械特性方面能与周围的粘接剂基质的特性(包括热膨胀系数和弹性形变)更紧密地匹配。这使得本可能在循环式热载荷或机械载荷情况下发生的粘接剂退化最小化。

[0008] 如上所述,US 6942824 公开了聚合物珠粒的使用。然而,US 6942824 的聚合物珠粒的银涂层或金涂层形成为均匀层。为了沉积出这种均匀层,要使用铜或锡的连续种子层。利用珠粒表面上的成核点来生长导电银层的做法有利地比 US 6942824 公开的方法使用更少的金属和更少的制造步骤。出人意料地,已经发现,利用成核点使得银沉淀很容易在珠粒表面上生长,并且当个体沉淀变得大到足以互连时,采用了珠粒的粘接剂的导电特性就能堪比传统的各向同性导电粘接剂。缺少种子层还能引起较薄的金属层(针对可比较的银厚度来说)。这在珠粒的机械特性方面具有优势,特别是当种子层由非常硬且少有的柔性金属锡制成时这更具有优势。聚合物核的机械特性将比具有更薄涂层的珠粒起到更主导的作用,这使得珠粒的特性与周围的粘接剂基质的特性更紧密地匹配。缺少连续的种子层还具有与填料的密度相关的优势。仅具有单一金属层的导电填料可具有更接近于树脂密度的密度,并且正因为如此,其具有减小的沉降/分离趋势。

[0009] 因为使用较大直径的珠粒具有许多缺点,所以将珠粒的聚合物核的平均直径设定为小于 $30\ \mu\text{m}$ (不包括 $30\ \mu\text{m}$)。所述缺点包括导电性下降、需要较厚的粘合线,以及粘接后的粘接剂的强度下降。导电性下降是由于粘接剂中的聚合物较银的量的比例增加所导致的。粘合线的厚度为连接在一起的两个部件之间所需的粘接剂的厚度。对于导电粘接剂来说,所需厚度需要考虑对导电性的需求和粘接强度。当使用较大的珠粒时,粘合线的厚度增加,这是个缺点。并且,使用较大的珠粒会导致粘接后的粘接剂的剪切强度下降。应理解的是,可使用较大的珠粒,但这不是优选的,并且目前认为这会引入显著的不足。

[0010] 优选地,珠粒的聚合物核的平均直径为 $25\ \mu\text{m}$ 或更小,更优选为 $20\ \mu\text{m}$ 或更小。减小平均直径的做法提供了粘接剂的导电性和强度的增加,并允许较薄的粘合线。

[0011] 因为较小的直径也会成为缺点,所以珠粒的聚合物核的平均直径为 $5\ \mu\text{m}$ 或更大。优选地,珠粒的聚合物核的平均直径大于 $5\ \mu\text{m}$,更优选为 $6\ \mu\text{m}$ 或更大,可选地,平均直径为 $10\ \mu\text{m}$ 或更大。随着核变小,针对给定的涂层厚度的相应的银的量会增加,这是因为与较珠粒的体积相比珠粒的表面面积增加了。相比于使用较大尺寸的珠粒和相同银厚度的同等产品来说,使用较小尺寸的珠粒的粘接剂产品将包括更高比例的银。尽管较小尺寸的珠粒具有与导电性有关的优点,但是当珠粒的尺寸太小时,这些优点就不足以超越增加银使用量所带来的缺点以及随之增加的制造成本。因此,最小的平均直径是优选特征。

[0012] 在特别优选的实施例中,珠粒的聚合物核所具有的平均直径在 $6\ \mu\text{m}$ (可选地不包括 $6\ \mu\text{m}$) 与不足 $30\ \mu\text{m}$ 之间,更优选地在 $10\ \mu\text{m}$ 和 $25\ \mu\text{m}$ 之间(可选地不包括此范围的端点),并进一步优选地在 $10\ \mu\text{m}$ 和 $20\ \mu\text{m}$ 之间(可选地不包括此范围的端点)。这些平均尺寸的范围被认为能够提供所需的银的量(用以生成必要的互连沉淀)与保持珠粒足够小(以便为固化的粘接剂提供更薄的粘合线、更高的导电性和优良的机械特性的能力)之间的最佳折中。应理解的是,当对聚合物珠粒的平均直径进行选择时,在导电性、机械特性和银的使用量之间将存在平衡。已经发现,通过使用具有如上所设置的优选的平均直径的珠

粒, 能够实现导电性和机械特性的优良组合。

[0013] 本文提及的平均直径指的是涂覆银之前的珠粒的聚合物核的平均直径, 其例如通过库尔特计数器的仪器、显微镜或等效技术来进行测量。

[0014] 在优选的实施例中, 所有珠粒的聚合物核所具有的直径变化系数 (CV) 都小于 10%, 优选地小于 5%, 更优选地小于 4%, 最优选地小于 3%。CV 值定义为: $CV = \text{标准直径偏差} / \text{平均直径}$ 。同样优选的是, 要避免那种直径与平均值相差较大的“尺寸不合格”的颗粒。因此, 优选地, 直径小于平均直径的 2/3 或大于平均直径的 1.5 倍的珠粒聚合物核的发生率应小于 1/1000, 更优选地应小于 1/10000。已知的是, 球形颗粒的宽粒径分布增加了渗流阈值。(例如参见 R.Yazici 等人发表的“Particulate based conductive composites exploiting percolation-range microstructure”<http://www.hfmi.stevens.edu/publications/147.PDF>)。此外, 宽粒径分布将增加银的消耗, 以提供相同的导电性。

[0015] 因为各向同性粘接剂中的珠粒能通过向在粘接剂的几个方向上的接触来聚集在一起, 所以已经发现, 珠粒的 CV 较小 (尤其是不存在“尺寸不合格”的颗粒) 对各向同性导电粘接剂来说是特别有利的。当珠粒的直径处于如上所设置的优选范围内时, 这种有利的紧密聚集得到促进。

[0016] 可从多个公司 (包括挪威康派特科公司) 获取用于珠粒的聚合物核的适当聚合物颗粒。

[0017] 银层的厚度也很重要。较大的厚度将会使用较大量的银, 并会对球体的机械特性造成更显著的影响。然而, 较大的厚度将会提高导电性, 还能有利于导热性。相反地, 当银层较薄时, 银的使用量和导电性会下降, 而经涂覆的聚合物珠粒的机械特性更容易受聚合物核的影响。因为聚合物核的机械特性能与粘接剂基质的机械特性更紧密地匹配, 所以有利的是使机械特性受聚合物核的影响, 而不是受银涂层的影响。为了使粘接剂能像预期那样起作用, 银的量和银涂层的范围应足以在聚合物核的周围产生低电阻金属层。另外, 珠粒的体积分数应足以在粘接剂基质中形成互连的导电网络。

[0018] 应理解的是, 结合使用从分散的成核点上生长出的互连的沉淀, 使得银可从聚合物的表面向外生长, 并从成核点开始沿表面生长。这意味着银涂层的厚度不是恒定的。当本文提及平均涂层厚度时, 其指的是例如通过使用比重计或类似设备测量的密度测量所确定的银的平均厚度。合适的仪器是由美国佛罗里达州博茵顿沙滩的 Quantathrome 仪器公司制造的多功能比重计 (Multipycnometer)。

[0019] 为了确定目前银的量并由此能允许使用密度测量技术来计算平均涂层厚度, 首先要测量包括了纯聚合物核的珠粒的经测量加权样本的体积, 并要计算聚合物核的密度。然后, 在将取自相同聚合物核批次的珠粒作为纯聚合物核样本的情况下, 对在聚合物核上添加有银涂层的珠粒的经测量加权样本反复进行体积和密度的测量。然后, 基于体积差和密度差来计算与聚合物核材料的体积相关的银的体积。通过使用珠粒的平均直径可从上述内容中确定平均银厚度, 其中该平均银厚度表示遍及每个珠粒整个表面的银涂层的平均厚度。对于具有宽粒径分布的颗粒来说, 重要的是, 将计算中使用的平均直径的值定义为直径平方的均值的平方根, 如下面公式所示:

[0020]

$$\text{面积加权的平均直径} = \sqrt{\frac{\sum_1^n d^2}{n}},$$

[0021] 其中, d 表示单个颗粒的测量直径, n 表示经测量的颗粒的个数。这个公式给出了基于颗粒的表面积(而不是平均直径)的均值。如果颗粒的尺寸都相同,则平均直径与面积加权均值相等。

[0022] 可根据这种测量技术推导的银涂层中的银的量表示为绝对厚度,或可选地将其表示为与经涂覆颗粒的体积相关的银的体积。基于相应的银的体积来定义厚度(例如,定义为体积百分比(vol%))的做法给出了独立于平均直径的银厚度测量方法。当然,当经涂覆颗粒中的银的 vol% 被表示为核直径的百分比时,其直接与厚度相关。

[0023] 以此种方式测量的银的平均厚度可为 350nm 或更小和/或小于核直径的 5%, 优选地小于核直径的 3.5%, 最优选地小于核直径的 3%, 并且可选地小于核直径的 1.7%。如果以经涂覆颗粒中的银的 vol% 来表示的话,那么小于核直径 3% 的厚度则等于大约是经涂覆颗粒中银的 16.9vol% 的最大值。所允许的厚度最大值可以是 350nm 与上述所设置的百分比值中的较大者。对于较小的直径来说,大于百分比值的平均厚度是可接受的,并且在导电性方面可以有利地允许更大的最大值。已经发现,具有大于这些值的平均厚度的涂层的缺点超过了其优点。通过较厚的银涂层,使得经涂覆的聚合物珠粒的机械特性可以金属涂层为主导,并且如上所述地,优选的是使这些特性更深地受聚合物核的影响。此外,随着涂层越来越厚,额外的银会使成本增加的缺点超过了由增加导电性所带来的任何益处。然而,可能对于那些将导热性作为显著优势的特定应用来说,较大厚度要比上述方面更有用。对于需要高等级导热性的应用来说,同样优选的是使用那些具有以上设定的尺寸范围的下限的颗粒。

[0024] 优选的是,银涂层的平均厚度大于核直径的 0.5%, 优选地大于核直径的 0.7%, 可选地大于核直径的 0.85%。期望这些级别的银在能够在提供优良的导电性的同时,还能最小化材料成本并能限制涂层对珠粒的机械特性的影响。备选地,银的平均厚度可大于 25nm, 优选地大于 50nm, 更优选地大于 100nm。可将涂层的最小平均厚度设置为在这些值中的一项与上述百分比值中的一项的二者之中的较小者。对于较大直径来说,小于上述优选百分比值的平均厚度是可接受的,并且即使在较大直径的情况下,超过这些值的厚度也能提供足够的导电性。值为 50nm 且核直径为 20 μm 至 25 μm 所给出的厚度为直径的 0.25% 至 0.2%。一些优选的实施例使用大于 120nm 的厚度来增加导电性。

[0025] 在一些优选的实施例中,珠粒的聚合物核的平均直径在 6 μm (可选地不包括 6 μm) 和 30 μm 之间,更优选地在 10 μm 和 20 μm 之间(可选地不包括此范围的端点);如上所测得的涂层的平均厚度大于 50nm 且小于 350nm, 优选地大于 100nm, 优选地小于 200nm;和/或,平均厚度在核直径的 0.7% 至 3% 之间。已经发现,这些厚度和直径值的组合可带来特别好的结果。

[0026] 将银完全覆盖在颗粒上是产品功能性的先决条件。然而,优选的是,覆盖面大于颗粒表面积的 80%, 更优选为完全覆盖。这带来针对粘接剂的最佳导电特性。

[0027] 可通过多种方法将银沉积在小聚合物颗粒上。最适用的是统称为化学镀膜的方法。电镀在理论上也是可行的,但在如此小的颗粒上进行却非常困难。在聚合物上进行银

的化学镀膜需要进行表面活化。在示例性涂覆过程中,将金属原子(示意性为但不限于钯、铂或银)的催化剂量均匀地分布在聚合物核的表面上。这可通过以下方法来实现,包括:蒸汽沉积,以金属的盐浸渍,随后还原至金属状态或是通过酸性氯化锡及后续的例如是氯化钯的盐进行敏化作用。方法有很多且已被本领域技术人员所熟知。然后,通过从例如是硝酸银或硫酸银的可溶性盐中还原银离子的方式对银进行沉积。此反应可利用多种还原剂来进行,其示意为但不限于联氨、二甲基氢硼烷、诸如葡萄糖和果糖的糖或抗坏血酸。在此示例性方法中,银沉淀初始通过活化金属来催化,然后形成银层。银沉淀变为自催化式。可不受任意一个模型限制地认为,需要金属原子团来对银的还原进行催化。认为,单一的原子是不够充分的。

[0028] 各向同性导电粘接剂优选地包括涂覆有银的聚合物珠粒与粘接剂基质的混合物,其中聚合物珠粒在体积上构成该混合物的20-60%。优选地,聚合物珠粒在体积上构成该混合物体积的25-55%,更优选地构成其45-50%。球体的渗流阈值在体积上通常为30-40%,因此其可取地超过该阈值。在本上下文中的渗流阈值为阈值的数学值,其中在随机系统中超过该阈值将会形成全面的互连网络,在这种情况下珠粒的网络形成了各向同性导电网络。如果聚合物珠粒的数量太少,则粘接剂的导电性将会下降。相反地,如果包括过多的珠粒,则会对固化的粘接剂的机械特性造成不利影响。对于粘接剂薄膜来说,将以较低的体积分数来获取导电性。体积分数约为17%时,可以认为在X和Y方向上的导电性基本降至零,并且粘接剂变得具有各向异性。关于体积分数对导电性的影响的讨论可参考US 2009/0288697。

[0029] 当使用多种尺寸的珠粒时,混合物中珠粒的体积将增加60%以上,例如,在选择由两种直径的珠粒构成的混合物中,较小的珠粒占据较大珠粒之间留有的间隙。

[0030] 粘接剂基质通常基于热固性树脂,其例如是但不限于环氧树脂、可交联的聚氨酯、有机硅、氰基丙烯酸酯,或以乙烯醋酸乙烯酯或线性聚氨酯为例的热塑材料。粘接剂基质可为热固化粘接剂或由紫外线或可见光固化的粘接剂。优选的是热固化粘接剂。优选地,使用能以低于180°C(通常在150°C左右)的温度进行处理的粘接剂。可以使用能以更低温度进行处理的粘接剂,甚至是室温固化型粘接剂。

[0031] 聚合物珠粒可包括任何合适的聚合物材料。优选的材料为苯乙烯、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、乙烯基聚合物,以及包括聚脂、环氧树脂、酚醛聚合物和聚氨酯的缩聚物。

[0032] 可通过包括乳液聚合、悬浮聚合或分散聚合的任意方法来生产颗粒。可利用如US-A-4336173, US-A-4459378, US-A-6291553, DE19634393 和 US-A-6346592 中所述的接种聚合来获得窄粒径分布。还可以使用隔膜、毛细管技术或本领域技术人员已知的任意其它方法。

[0033] 例如,可由苯乙烯(例如,与二乙烯基苯交联的苯乙烯)来制备聚合物珠粒。本发明使用的其它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。另一种选择是由丙烯酸酯、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、醋酸乙烯酯和丙酸乙烯酯来制备聚合物珠粒。可选地,将这些单体中的任意项的混合物与上述苯乙烯单体一起使用。所有单体可与二乙烯基苯或诸如乙烷-二醇-二丙烯酸酯的二丙烯酸单体进行交联。一些种子会需要在水解酯基团的基础上进行处理,以允许交联。优选地,使用交联剂并由此形成交联种子。

[0034] 又一种用于制备聚合物珠粒的方法涉及混合酸酐(例如,丙烯酸-乙酸酐,或马来

酸酐和 / 或富马酸酐) 与苯乙烯以及少量二乙烯基苯的共聚作用, 并涉及最终对产物进行水解。一些种子单体可包括诸如缩水甘油丙烯酸甲酯的环氧基团。本领域技术人员能利用其常识就能选择想要的单体组合和交联剂。

[0035] 优选的聚合物珠粒包括苯乙烯、丙烯酸脂或甲基丙烯酸酯。因此, 非常优选的单体包括苯乙烯、丙烯酸、丙烯酸丁酯、2- 丙烯酸乙基己酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯腈、二乙烯基苯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、己二醇二丙烯酸酯和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA)。

[0036] 可以任何适当的方式来使用各向同性导电粘接剂, 例如在两个部件中的一个或两个部件的表面上沉积或涂布粘接剂, 以形成这两个部件之间的连接。在一些优选的实施例中, 各向同性导电粘接剂采用各向同性导电薄膜的形式并因此包括薄膜基底层, 其中在该薄膜基底层上沉积有导电珠粒与粘接剂基质形成的混合物的层或涂层。薄膜基底层可以是塑料膜, 例如是诸如聚丙烯膜的聚合物膜。

[0037] 从第二个方面看, 本发明提供了一种制造各向同性导电粘接剂的方法, 该方法包括: 使涂覆有银的聚合物珠粒与粘接剂基质结合, 其中珠粒的平均直径大于或等于 $5\ \mu\text{m}$ 且小于 $30\ \mu\text{m}$, 并且银涂层包括从散布在珠粒表面的分散的成核点上生长出的互连的银沉淀。

[0038] 聚合物珠粒具有如上所述的与第一方面的优选特征相关的特征, 例如与珠粒的平均直径和银涂层的厚度相关的特征。

[0039] 该方法可以包括使用来自适当制造商的聚合物珠粒。所述珠粒可以包括如上所述的材料或材质。

[0040] 在优选的实施例中, 所述方法包括对聚合物核涂覆银的步骤, 以形成涂覆有银的聚合物珠粒。所述涂覆步骤可以包括将银涂覆在珠粒表面的至少 80% 的覆盖面上, 优选为完全覆盖。

[0041] 可利用许多方法将银沉积在小聚合物颗粒上。最适用的是统称为化学镀膜的方法, 并且该方法相应可包括通过化学镀膜来涂覆银。在示例性涂覆过程中, 将金属原子 (示意为但不限于钯、铂或银) 的催化剂量均匀地分布在聚合物核的表面上。这可通过以下方法来实现, 包括: 蒸汽沉积, 以金属的盐浸渍, 随后还原至金属状态或是通过酸性氯化锡及后续的例如是氯化钯的盐进行敏化作用。方法有很多且已被本领域技术人员所熟知。然后, 通过从例如是硝酸银或硫酸银的可溶性盐中还原银离子的方式对银进行沉积。此反应可利用多种还原剂来进行, 其示意为但不限于联氨、二甲基氨硼烷、诸如葡萄糖和果糖的糖或抗坏血酸。在此示例性方法中, 银沉淀初始通过活化金属来催化, 然后形成银层。银沉淀变为自催化式。可不受任意一个模型限制地认为, 需要金属原子团对银的还原进行催化。认为, 单一原子是不够充分的。

[0042] 各向同性导电粘接剂优选地包括涂覆有银的聚合物珠粒与如上所述的与第一方面相关的粘接剂基质的混合物。所述方法可以包括将双组分环氧树脂进行混合以形成粘接剂基质, 然后将经涂覆的聚合物珠粒混入基质中。

[0043] 所述方法可包括将导电珠粒与粘接剂基质的混合物涂覆在薄膜基底层上, 以形成各向同性导电薄膜。所述薄膜基底层可如上文所述。

[0044] 本发明的再一方面扩展至能使两个部件电连接并机械互连的各向同性粘接剂的用途, 所述各向同性导电粘接剂可以如上所述地与第一方面及其优选特征相关。

[0045] 可以通过连续或不连续的珠粒的形式将各向同性导电粘接剂涂覆在两个部件中的一个或两个部件的接触面上。可以存在例如热固化或使用紫外线和 / 或可见光进行固化的固化步骤。优选地,所述固化步骤包括热固化。各向同性导电粘接剂可以通过各向同性导电薄膜的形式来提供,其中所述各向同性导电薄膜能以与现存的导电薄膜粘接剂产品类似的方式来使用。

附图说明

[0046] 现在,参照下列附图,仅通过示例的方式对特定的优选实施例进行描述,其中:

[0047] 图 1 是示出了使用银薄片的传统的各向同性导电粘接剂的示意图;以及

[0048] 图 2 是示出了使用涂覆有银的聚合物珠粒的各向同性导电粘接剂的类似示意图。

具体实施方式

[0049] 本发明涉及如图 2 所示类型的各向同性导电粘接剂 (ICA)。与图 1 的 ICA 一样,图 2 的 ICA 将组件 2 连接到基底 4。组件 2 和基底 4 都具有电接触件 6。ICA 包括粘接剂基质 8 和涂覆有银的聚合物珠粒 12。实际上,珠粒 12 通常不会与如图中所示地那样完全一致。反而,在 ICA 流到接触件 6 上的过程中,珠粒 12 几乎是随机地分布的。设置在珠粒 12 与粘接剂基质的混合物中的珠粒 12 的体积分数,以便保证珠粒 12 的各向同性导电网络的形成。典型地,这需要珠粒在体积上超过 30%,优选为珠粒大于的 40%。下面给出实施例。

[0050] 银涂层为 ICA 提供所需的导电性。固化时的粘接剂基质提供了两个部件之间的接合强度。通过允许选择合适的具有与粘接剂基质的机械特性相匹配的经调节机械特性的聚合物成分,使得珠粒 12 的聚合物核可提供高且可控的粘接剂柔韧度。因为聚合物珠粒上的银层相对较薄,所以经涂覆珠粒的机械特性受聚合物核的高度影响。例如,这使得相比于向粘接剂装填固体金属颗粒时可能出现的情况,导电填料的热膨胀系数 (CTE) 和弹性系数会与环氧树脂的热膨胀系数和弹性系数更好地匹配。因此,可减小集中在导电填料和树脂的交接处的局部应力。下面的示例将给出用于粘接剂基质和聚合物珠粒的材料的可能组合方式。

[0051] 在优选的实施例中,聚合物珠粒通过乳化聚合、悬浮聚合或分散聚合来制备,或者更优选地通过接种聚合来制备以产生更小的多分散度。

[0052] 通过化学镀膜来添加银涂层。下面的示例 1 对示例性方法进行描述。可在备选的实施例中采用其它合适的镀膜方法。示例 2 中提出了用于制造基于涂覆有银的聚合物颗粒的各向同性导电粘接剂的实施例的方法示例。示例 3.1 至 3.9 阐述了通过常规采用示例 1 的方法所制造的珠粒的颗粒直径和银厚度的可能组合。颗粒直径是聚合物核的平均直径,而银厚度是利用上述技术所测量的平均厚度。采用选自示例 3.1 至 3.9 的经涂覆珠粒的导电粘接剂还包括经测量的电导率值,其中该导电粘接剂利用示例 2 的方法来制备。

[0053] 示例 4 描述了各向同性导电薄膜的制造方法。示例 5 涉及在先示例的粘接剂的用途,而示例 6 涉及具有组合式颗粒尺寸的多模态产品。

[0054] 有利地,这里所述的粘接剂除了提供导电性之外还提供了对导热性的提高。在上述的讨论中,术语“导电”指的是导电性,但应理解的是,导电粘接剂还可是导热率高于粘接剂基质的导热率的导热粘接剂。这在散热方面具有能将来自发热组件的热量散发到基底中

(反之亦然)的优势,而且还能避免由于粘附连接的接合处两端的温差所导致的应力。

[0055] 示例 1:在第一示例中,在室温下,将平均直径为 15 微米的、包括甲基丙烯酸甲酯和二甲基丙烯酸乙二醇酯的共聚物的聚合物颗粒浸泡在 150ml 的氯化亚锡 SnCl_2 溶液中(氯化亚锡为 20g/l,浓盐酸为 30g/l)30 分钟。对颗粒进行清洗,然后将其浸泡在 150ml 的氯化钯溶液中(氯化钯为 0.2g/l,持续 30 分钟)。然后,用在 40℃ 下经由抗坏血酸(90g)还原的硝酸银和三乙烯四胺的溶液(硝酸银 44.9g,三乙烯四胺 83g)得到的银对颗粒进行涂覆。对产品进行清洗和干燥。产品是理论平均银厚度为 150nm 的自由流动的灰色粉末。

[0056] 示例 2:下面是用于制造基于涂覆有银的聚合物颗粒的各向同性导电粘接剂的制备方法。在此示例中,将粘接剂涂覆在测试板上。可利用常规技术对涂覆过程进行修改,以便将粘接剂用于固定任意期望的组件。

[0057] i. 通过根据技术数据表来混合部分 A 和部分 B 的方式,混合制得所选择的环氧树脂体系。将根据环氧树脂技术的 EPO-TEK 353ND 用于示例 3 的粘接剂。

[0058] ii. 将预定重量的颗粒添加到混合的环氧树脂体系中。对颗粒的重量进行选择,以实现最终各向同性粘接剂体系中所需的填料体积%。

[0059] iii. 以 2000rpm 的速度在 20ml 的容器内快速混合粘接剂 2 分钟。

[0060] iv. 将粘接剂涂覆在设计用于测试四点电阻的 PCB 板上,其中使用开口宽度等于 2mm 且厚度等于 150 μm 的印刷模版,并使用刀型叶片来装填该印刷模版的开口。

[0061] v. 在 150 摄氏度下固化样本 15 分钟。

[0062] vi. 将样本冷却至室温。

[0063] vii. 用 Keithley 3706 万用表测量四点电阻,以测试导电性。

[0064] 示例 3.1 至 3.9:通过不同的初始颗粒直径以及采用方法 1 的分级版本来补偿表面积和期望的金属厚度,可产生出直径与银厚度的多种组合。下表中的取值组合为针对各向同性粘接剂产品的适当组合示例。

[0065]

	颗粒直径	银厚度
示例 3.1	6 μm	100nm
示例 3.2	6 μm	150nm
示例 3.3	10 μm	100nm

[0066]

示例 3.4	10 μm	150nm
示例 3.5	15 μm	100nm
示例 3.6	15 μm	150nm
示例 3.7	20 μm	150nm

示例 3.8	20 μm	200nm
示例 3.9	10 μm	220nm

[0067] 结合下表（该表还提供了对粘接剂的导电性的测量）中所列的颗粒体积，利用示例 2 的方法将上面示例中的特定的经涂覆颗粒合并到粘接剂产品中。应当注意，对于示例 3.5 和 3.9 而言，测量值涉及到使用了不同的环氧树脂混合物，其中上面提到的 EPO-TEK 353ND 被 Araldite PY302-2 与 JEFFAMINE D-230 以重量比为 100:35 的混合物所代替（二者均可以从 HUNTSMAN 获得）。

[0068]

颗粒来源	EPO-TEK 353ND 中的体积%	体电导率
示例 3.1	40Vo1%	$400(\Omega\text{cm})^{-1}$
示例 3.2	50Vo1%	$1300(\Omega\text{cm})^{-1}$
示例 3.4	35Vo1%	$10(\Omega\text{cm})^{-1}$
示例 3.4	45Vo1%	$550(\Omega\text{cm})^{-1}$
示例 3.4	50Vo1%	$700(\Omega\text{cm})^{-1}$
示例 3.5	48Vo1%	$1350(\Omega\text{cm})^{-1}$
示例 3.9	51Vo1%	$1750(\Omega\text{cm})^{-1}$
示例 3.9	42Vo1%	$1050(\Omega\text{cm})^{-1}$
示例 3.9	40Vo1%	$450(\Omega\text{cm})^{-1}$

[0069] 在示例 2 的方法的备选方案中，可在混合环氧树脂体系的步骤之前或与该步骤同步地引入聚合物颗粒。例如，可将颗粒混合在单独的环氧树脂组分（或者两种组分中的一种组分）中，然后将环氧树脂组分混合在一起。

[0070] 示例 4: 下面是一种用于制造基于涂覆有银的聚合物颗粒的各向同性导电粘接剂薄膜的制备方法。在此示例中，将粘接剂涂覆在测试片上。可利用常规技术对涂覆过程进行修改，以便将粘接剂用于固定任意期望的部件。

[0071] i. 把选择的树脂体系的组分混入树脂混合物中。在此示例中采用的树脂混合物含有 70 重量份的 EPOKOTE 1002 和 30 重量份的 NIPOL 1072 (EPOKOTE 1002 可从迈图特用化学品公司获得，而 NIPOL 1072 可从瑞翁化学品公司获得)，并被置于 40% 的甲苯溶液中。

[0072] ii. 添加在体积上占 20% 的 NOVACURE，其为针对环氧树脂的潜在性固化剂 (NOVACURE 可从朝日旭化成电子材料公司获得)。

[0073] iii. 以 1500rpm 的速度快速混合混合物 5 分钟。

[0074] iv. 将预定重量的颗粒添加到针对薄膜体系的混合粘接剂中。对颗粒的重量进行

选择,以实现最终各向同性粘接剂薄膜中所需的填料的体积%。例如,颗粒可具有示例 3.1 至 3.9 那样的尺寸和涂层厚度。

[0075] v. 以 1500rpm 的速度快速混合混合物 5 分钟。

[0076] vi. 使用 50 μm 的叶片式涂覆器,用上面提到的粘接剂薄膜混合物来涂制双轴拉伸式聚丙烯薄膜。

[0077] 在 90 摄氏度的温度下干燥 15 分钟,得到具有厚度约为 25 μm 的各向同性导电粘接剂薄膜材料。

[0078] 示例 5:如示例 1-4 中的任一项所述的各向同性导电粘接剂,其可作为太阳能模组制造中的电互连部。在此示例中,导电粘接剂取代了基于硅的太阳能模组中的焊点,并为薄膜太阳能模组提供能负担得起的银薄片粘接剂替代物。

[0079] 示例 6:一种多模态的各向同性导电粘接剂,其例如可通过采用两种或多种如示例 3.1 至 3.9 中任一项所述的颗粒尺寸的组合来获得。多模态产品的示例包括 40vol% 的颗粒与 60vol% 的粘接剂基质(其例如是 EPO-TEK 353ND) 的混合物。例如,将 40vol% 的颗粒划分为 10% 的 6 μm 直径(占各向同性导电粘接剂的 4%)、30% 的 10 μm 直径(占各向同性导电粘接剂的 12%) 和 60% 的 15 μm 直径(占各向同性导电粘接剂的 24%)。

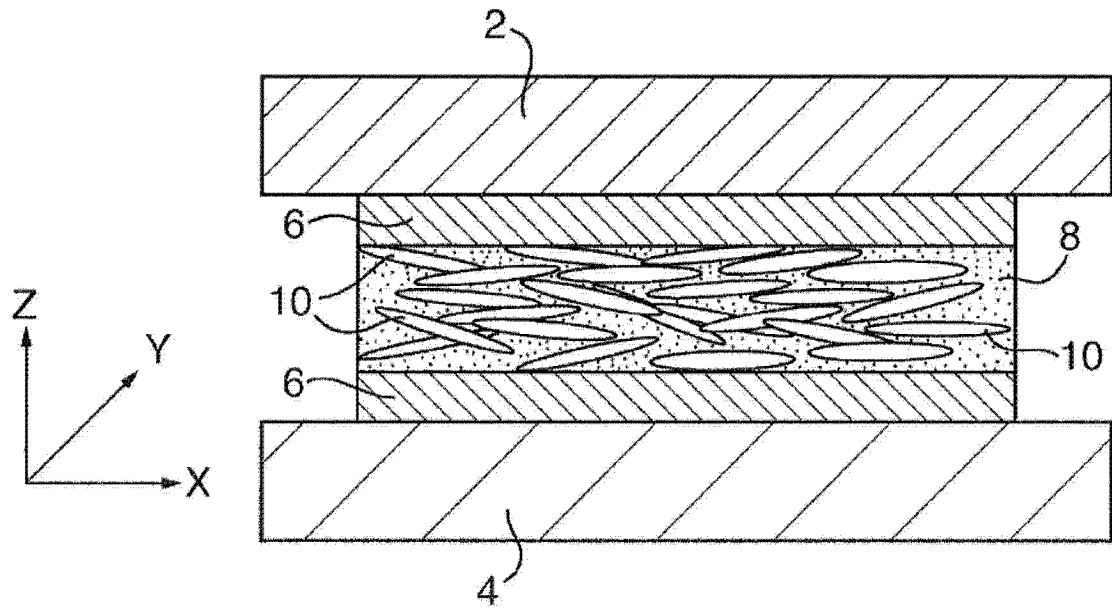


图 1

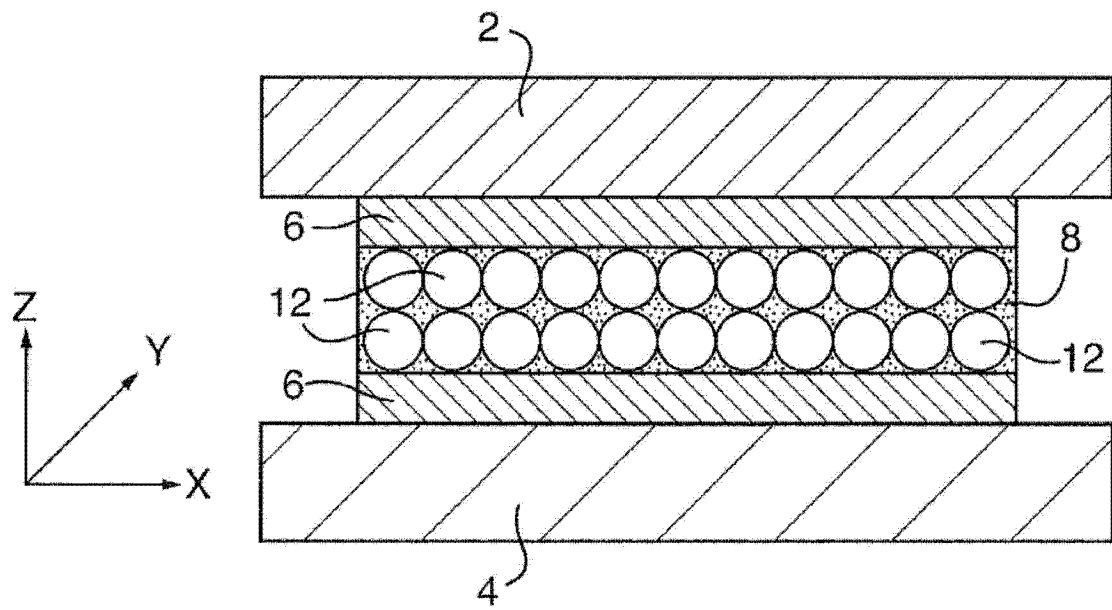


图 2