



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105517790 A

(43) 申请公布日 2016. 04. 20

(21) 申请号 201480049526. 7

(22) 申请日 2014. 08. 30

(30) 优先权数据

14/022, 791 2013. 09. 10 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2016. 03. 09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/053609 2014. 08. 30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02015/038363 EN 2015. 03. 19

(71) 申请人 兆科学公司

地址 美国加利福尼亚

(72) 发明人 梁荣昌 孙昱浩 安之瑶

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 任宗华

(51) Int. Cl.

B32B 5/16(2006. 01)

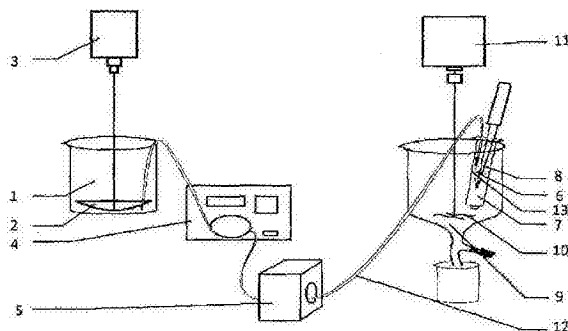
权利要求书2页 说明书16页 附图1页

(54) 发明名称

使用具有嵌段共聚物涂层的导电颗粒的固定
阵列各向异性导电膜

(57) 摘要

将 ACF 阵列和更特别地非随机颗粒的结构和制造工艺转移到预定构造、形状和尺寸的微腔阵列上。该制造工艺包括在含微腔的预定阵列的基底或载网上流体填充用嵌段共聚物组合物表面处理的导电颗粒。然后用粘合剂膜罩面涂布或层压如此制备的填充导电微腔阵列。



1. 一种各向异性导电膜(ACF),它包括:(a)具有基本上均匀厚度的粘合剂层;和(b)单独地粘附到粘合剂层上的多个导电颗粒,其中该导电颗粒用绝缘层涂布,所述绝缘层包括含与ACF中粘合剂层的粘合剂树脂不相容的嵌段或链段的嵌段共聚物,且所述多个导电颗粒以具有X和Y方向的非随机阵列排列。

2. 权利要求1的ACF,其中该嵌段共聚物包括硬和软嵌段或链段。

3. 权利要求1的ACF,其中软嵌段或链段的 T_g 或 T_m 低于约 25°C 。

4. 权利要求1的ACF,其中硬嵌段或链段的 T_g 或 T_m 高于约 50°C 。

5. 权利要求1的ACF,其中与ACF粘合剂树脂相比,该嵌段共聚物中所述不相容的嵌段或链段的溶度参数差为至少约 $1.2(\text{Cal/cc})^{1/2}$ 。

6. 权利要求1的ACF,其中所述绝缘层包括嵌段共聚物和与ACF粘合剂树脂不相容的热塑性聚合物(TPP)的共混物。

7. 权利要求3的ACF,其中所述热塑性聚合物与该嵌段共聚物中的嵌段或链段之一相同或相容。

8. 权利要求6的ACF,其中与ACF树脂相比,TPP的溶度参数差为至少约 $1.2(\text{Cal/cc})^{1/2}$ 。

9. 权利要求1的ACF,其中所述嵌段共聚物包括选自苯乙烯类,烯炔类,聚酰胺,聚氨酯,聚酯,聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯嵌段中的嵌段或链段。

10. 权利要求9的ACF,其中该嵌段共聚物包括至少约10wt%的苯乙烯类嵌段。

11. 权利要求1的ACF,其中至少一部分导电颗粒被部分包埋在粘合剂层内。

12. 权利要求1的ACF,其中嵌段共聚物在导电颗粒的表面上以约5至100%表面覆盖率的用量存在。

13. 权利要求1的ACF,其中嵌段共聚物在导电颗粒的表面上以约20至100%表面覆盖率的用量存在。

14. 权利要求1的ACF,其中颗粒在X和/或Y方向上以间距为约3至 $30\mu\text{m}$ 的阵列排列。

15. 权利要求1的ACF,其中颗粒位点在X和/或Y方向上以间距为约5至 $12\mu\text{m}$ 的阵列排列。

16. 权利要求15的ACF,其中显著部分的颗粒位点在每一颗粒位置处具有不大于一个导电颗粒。

17. 权利要求1的ACF,其中导电颗粒包括金属、金属间化合物或互穿金属化合物的层。

18. 权利要求1的ACF,其中该嵌段共聚物是苯乙烯类或丙烯酸类嵌段共聚物。

19. 权利要求18的ACF,其中该嵌段共聚物选自聚(苯乙烯-嵌段-丁二烯-嵌段-苯乙烯),聚(苯乙烯-嵌段-异戊二烯-嵌段-苯乙烯),聚(苯乙烯-嵌段-丁二烯-嵌段-MMA),聚(MMA-嵌段-丙烯酸丁酯-嵌段-MMA)及其混合物。

20. 权利要求1的ACF,其中绝缘层是嵌段共聚物与选自聚苯乙烯、聚(α -甲基苯乙烯)、聚(甲基丙烯酸酯)、聚(丙烯酸酯)或其混合物或共聚物中的TPP的共混物。

21. 权利要求11的ACF,其中小于约3/4的颗粒直径被包埋在粘合剂层内。

22. 权利要求1的ACF,其中粘合剂包括环氧树脂,苯氧基树脂,丙烯酸类树脂或氰酸酯树脂。

23. 权利要求1的ACF,其中粘合剂包括多官能环氧化物,多官能丙烯酸酯,多官能甲基丙烯酸酯,或多官能氰酸酯。

24. 权利要求21的ACF,其中小于约2/3的颗粒直径被包埋在粘合剂层内。

25. 权利要求24的ACF,其中约1/2至2/3的颗粒直径被包埋在粘合剂层内。
26. 权利要求1的ACF,其中电子器件接触粘合剂层表面上的导电颗粒。
27. 权利要求1的ACF,其中电子器件是集成电路,印刷电路,发光二极管或显示器件。
28. 权利要求1的ACF,其中粘合剂层的厚度为约5至35 μm 。
29. 权利要求1的ACF,其中粘合剂层的厚度为约10至25 μm 。
30. 一种具有保护壳的绝缘化的导电颗粒,所述保护壳包括含与环氧树脂或由丙烯酸酯类或甲基丙烯酸酯类形成的丙烯酸类粘合剂树脂不相容的嵌段或链段的嵌段共聚物。
31. 权利要求30的颗粒,其中该嵌段或链段与双酚A二缩水甘油醚,双酚F二缩水甘油醚,或它们的聚合物或共聚物不相容。
32. 权利要求30的颗粒,其中该嵌段共聚物包括与多官能丙烯酸酯类或多官能甲基丙烯酸酯类不相容的嵌段或链段。
33. 权利要求30的颗粒,其中该嵌段共聚物是ABA,AB,(AB) $_n$ 或ABC类型的嵌段共聚物。
34. 权利要求33的颗粒,其中该嵌段共聚物包括聚苯乙烯或聚- α -甲基苯乙烯嵌段。
35. 权利要求33的颗粒,其中该嵌段共聚物包括聚丁二烯或聚异戊二烯嵌段。
36. 权利要求33的颗粒,其中该嵌段共聚物包括聚氨酯或聚酯嵌段。
37. 权利要求33的颗粒,其中该嵌段共聚物包括聚酯、聚醚或聚硅氧烷嵌段。
38. 权利要求30的颗粒,其中该嵌段共聚物包括聚(甲基丙烯酸烷基酯)嵌段,或聚(丙烯酸烷基酯)嵌段,其中该烷基具有的碳数为1-30。
39. 权利要求38的颗粒,其中该嵌段共聚物包括与环氧树脂不相容的嵌段。
40. 权利要求38的颗粒,其中该嵌段共聚物包括与双酚A二缩水甘油醚,双酚F二缩水甘油醚,或它们的聚合物或共聚物不相容的嵌段。
41. 权利要求30的颗粒,其中与ACF粘合剂树脂相比,所述不相容嵌段或链段的溶度参数之差为至少约 $1.2(\text{Cal/cc})^{1/2}$ 。
42. 权利要求30的颗粒,其中所述绝缘层包括嵌段共聚物和热塑性聚合物(TPP)的共混物。
43. 权利要求42的颗粒,其中所述热塑性聚合物与该嵌段共聚物的嵌段或链段之一相容。
44. 权利要求43的颗粒,其中所述嵌段共聚物选自苯乙烯类、聚二烯基类(polydienyl)、聚烯烃类、聚酰胺、聚氨酯、聚酯、聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯热塑性弹性体。
45. 权利要求41的颗粒,其中该嵌段共聚物包括 T_g 或 T_m 大于约50 $^{\circ}\text{C}$ 的硬嵌段或链段。
46. 权利要求41的颗粒,其中该软嵌段或链段的 T_g 或 T_m 小于约25 $^{\circ}\text{C}$ 。
47. 权利要求45的颗粒,其中该嵌段共聚物包括至少约10%的苯乙烯类嵌段。

使用具有嵌段共聚物涂层的导电颗粒的固定阵列各向异性导电膜

背景技术

[0001] 1. 技术领域

[0002] 本发明一般地涉及各向异性导电膜(ACF)的结构与制造方法。更特别地,本发明涉及具有电连接的改进的分辨率和可靠度的ACF的结构与制造方法,在所述电连接内,导电颗粒用包括含与ACF粘合剂不相容的链段的弹性体类型的两相嵌段共聚物的组合物处理。

[0003] 2. 相关现有技术的说明

[0004] 各向异性导电膜(ACF)常用于平板显示驱动器集成电路(IC)的接合中。典型的ACF结合工艺包括例如第一步,第二步和第三步,其中在第一步中,将ACF附着到板玻璃的电极上;在第二步中,驱动器IC焊垫与板电极一起校准;和在第三步中,施加压力和热到焊垫上,在数秒内熔融并固化ACF。ACF的导电颗粒提供在板电极和驱动器IC之间各向异性的导电性。近来,在诸如倒装焊接和光伏模件组件之类的应用中也已广泛地使用ACF。

[0005] 常规ACF中的导电颗粒典型地随机分散在ACF内。由于X-Y导电率导致对这种分散体系的颗粒密度具有限制。在微小间距接合点应用中,导电颗粒的密度必须足够高,具有在每一焊垫上接合的充足数量的导电颗粒。然而,在两个焊垫之间绝缘区域内短路或非所需的高导电率的可能性也增加,这是由于导电颗粒的高密度和随机分散的特征导致的。

[0006] 最近,对高分辨率和/或集成度的显示器件的需求急剧增加。例如,对于玻璃上芯片(chip-on-glass)(COG)的器件来说所要求的典型的最小接合面积从1200-1600 μm^2 下降到400-800 μm^2 。在美国专利申请公布2012/0295098 FIXED-ARRAY CONDUCTIVE FILM USING SURFACE MODIFIED CONDUCTIVE PARTICLES中公开了在固定阵列ACF中使用偶联剂处理过的导电颗粒导致在电极间隙区域之间导电颗粒的分散稳定性显著改进,并降低了颗粒聚集的风险和在其内短路的可能性。为了进一步减少接合面积例如到低于400 μm^2 且在Z-方向上仍然提供满意的连接导电率,甚至对于高颗粒捕获速率的固定阵列ACF来说,可能需要在接合之前,高达50,000pcs/mm²的导电颗粒浓度。假设粒度为3.0 μm ,则在接合之前颗粒密度为50,000pcs/mm²,在电极区域内颗粒捕获速率为30-50%,接合面积为400 μm^2 和间隙面积为1000 μm^2 ,在该间隙面积内的颗粒浓度可以高达60,000至64,000pcs/mm²或总的颗粒截面积为间隙面积的85-90%。对于600 μm^2 的间隙面积来说,在接合之后,在间隙面积内的颗粒浓度将增加到约66,667-73,333pcs/mm²,或者总的颗粒截面积增加到间隙面积的94.2-103.6%。在所有情况下,在间隙面积内的颗粒密度远高于具有窄粒度分布的颗粒的最大封装密度,且大多数颗粒将在间隙面积内堆积且颗粒的聚集体或团簇似乎是不可避免的。在间隙面积内的颗粒密度甚至高于常规的非固定阵列ACF,这是因为在电极/块体(bumps)上它们显著较低的颗粒捕获速率所致。

[0007] 为了能实施超细间距芯片接合/连接,高度期望甚至在它们的聚集状态下,在间隙面积内具有高绝缘电阻的导电颗粒,和在通过温和的接合压力/温度接合之后在连接电极内具有非常低的接触电阻。

[0008] 在下述参考文献中已经公开了采用用溶剂可溶或可分散的聚合物绝缘层预涂布

的导电颗粒制备的ACF:Y.Marukami的日本Kokai 10-134634(1998);Choi II Ind的62-40183(1987);和Soken Chemical&Engineering Co.的US 5,162,087(1992)。在导电颗粒上的绝缘涂层降低因电极间隙或间隔区域内颗粒聚集引起的在相邻电极之间短路的风险。然而,溶剂可溶或可分散的绝缘层倾向于在储存期间或者甚至在流体制备或者ACF涂布期间脱附(desorb)或者溶解在粘合剂层内。

[0009] 在下述参考文献中已经公开了在ACF内,在导电颗粒的表面上使用交联或胶凝的聚合物层/颗粒和无机粒状物以降低绝缘层/颗粒脱附或溶解的风险并改进微细间距应用的ACF接合性能:美国专利5,965,064;US 6,632,532;US 7,846,547;Sony Chemicals Corp.的美国专利8,309,224;美国公布申请2010/0327237;2012/0097902;Hitachi Chemical Co.的US 2012/0104333;美国专利7,252,883;Sekisui Chemical Co.的US 7,291,393;美国专利7,566,494;US 7,815,999;US 7,851,063;Cheil Industries, Inc.的US 8,129,023;JG Park, JB Jun, TS Bae和JH Lee的美国公布申请2006/0263581。然而,在大多数情况下,在导电颗粒上交联或胶凝的绝缘层或粒状物导致要权衡(trade off)在Z-方向上达到所需的连接导电率所要求的接合温度和/或压力。在一些情况下,连接电极的真实欧姆接触不可能是可实现的,若在接合工艺期间,不可能移除绝缘层,暴露颗粒的导电(金属)表面的话。而且,交联或胶凝的保护材料在从导电颗粒表面耗尽之后常常变为多余或者甚至有害的与粘合剂不相容且常常劣化ACF的性能的添加剂。

[0010] Liang等人(“Liang”)的美国公布申请2010/0101700公开了在固定阵列ACF(FACF)中在预定阵列图案内排列导电颗粒。在一个实施方案中,可在载网(carrier web)上或者在载网上预涂布的空腔形成层上直接形成微腔阵列,并且预先确定颗粒之间的距离,和例如通过激光消融工艺,通过压花工艺,通过冲压工艺,或者通过平版印刷工艺很好地控制。导电颗粒的这种非随机阵列能实施超细间距接合且没有短路的可能性。它在电极或隆起垫(bump pads)上提供显著较高的颗粒捕获速率并在间隙面积内导致比常规ACF小得多的颗粒浓度。而且,它还提供接触电阻或阻抗的均匀度的显著改进,因为在每一焊垫上颗粒的数量得到精确控制。在一个实施方案中,颗粒可以部分包埋在形成ACF的粘合剂膜内。在高级的高分辨率视频速率平板(video rate flat panel),尤其电流驱动器件,例如OLED中接触电阻或阻抗的均匀度变得非常关键,和固定阵列ACF清楚地证明了在这种应用中它的优点。

发明内容

[0011] 通过提供其中导电颗粒用含两相嵌段共聚物的组合物处理或涂布的ACF,本发明的公开内容改进了Liang的固定阵列ACF,所述两相嵌段共聚物具有与ACF粘合剂不相容的至少一个链段或嵌段,这通过比较不相容的嵌段与ACF粘合剂的溶度参数来测定。在一个实施方案中,导电颗粒可部分包埋在粘合剂树脂内,使得至少一部分表面没有被该粘合剂覆盖。在一个实施方案中,该颗粒被包埋至其直径的约1/3至3/4的深度处。在一个特别的非限制性实施方案中,导电颗粒用与粘合剂树脂(例如,环氧树脂,氰酸酯树脂或者丙烯酸类树脂)不相容,和更特别地在多官能环氧化物,丙烯酸酯,甲基丙烯酸酯或氰酸酯中基本上不溶的含硬(高T_g或T_m)嵌段或链段的嵌段共聚物涂布。

[0012] 在多个实施方案的仍然一个中,除了不相容的嵌段以外,该热塑性嵌段共聚物进一步包括与粘合剂树脂相容或者部分相容的软嵌段或链段(低T_g或T_m)。

[0013] 已发现,嵌段共聚物,尤其含与粘合剂组合物不相容的嵌段的那些嵌段共聚物对导电颗粒提供优越的绝缘性能,甚至在它们的聚集状态下,且在温和的接合温度/压力条件(例如,80至200℃和 $\leq 3\text{MPa}$)下仍然可容易地移除,以在连接区域内,在导电颗粒和电极之间形成真实的欧姆接触。嵌段共聚物在普通的溶剂中也容易地可溶或者可分散,且可通过例如添加非溶剂/添加剂或者改变温度,有效地实现导电颗粒的包封,在导电颗粒表面上形成保护性热塑性弹性体层或者粒状物。含用嵌段共聚物包封的导电颗粒的ACF也显示出显著较低的最小接合空间和粘合剂性能的显著改进,其中包括热冲击和HHHT(高温,高湿度)环境稳定性。在一些情况下,使用这种绝缘导电颗粒还降低微孔隙含量并改进可靠度和抗疲劳性。在没有束缚于理论的情况下,嵌段共聚物可在粘合剂基体内充当抗冲改性剂或者低型材(profile)添加剂。嵌段共聚物的不相容链段和粘合剂组合物之间的不相容性降低了在加工和储存期间,包封层从导电颗粒上脱附的可能性。且在接合工艺期间,热塑性特征会改进包封层的移除并甚至在温和的接合条件下允许颗粒和电极之间真实的欧姆接触。

[0014] 常规地,在ACF中使用的导电颗粒用绝缘聚合物层涂布,以降低颗粒表面触及并引起在X-Y平面内发生电路短路的可能性。然而,这一绝缘层使得ACF的组装复杂化,因为为了实现Z-方向导电率,在导电颗粒表面上的绝缘层必须被替换。这增加必须施加到ACF上的温度或压力量(例如来自压力棒的),以实现玻璃(玻璃上芯片,COG)或膜(膜上芯片,COF)基底和芯片器件之间的电接触,尤其当使用热固性绝缘层来保护导电颗粒时。根据一个实施方案,通过用嵌段共聚物处理导电颗粒,可减少短路的概率。与此同时,该嵌段共聚物显著改进颗粒在非接触区域或者电极当中的间隔内填充的粘合剂内的分散性,并减少颗粒在其内聚集的可能性。因此,在X-Y平面内短路的可能性可以减少。而且,与热固性绝缘层相比,该嵌段共聚物从颗粒表面移除容易得多,以保证在连接电极内真实的欧姆接触。

附图说明

[0015] 该附图1是用热塑性弹性体涂布导电颗粒的实验室规模的器件。

具体实施方式

[0016] Liang等人的美国公布申请2010/0101700 2012/0295098和2013/0071636在本文中通过参考全文引入。

[0017] 在先教导为在ACF中使用的任何导电颗粒可在本发明的公开内容的实践中使用。在一个实施方案中使用金涂布的颗粒。在一个实施方案中,导电颗粒具有窄的粒度分布和小于10%,优选小于5%,甚至更优选小于3%的标准偏差。粒度范围优选为约1-250 μm ,更优选约2-50 μm ,甚至更优选约3-10 μm 。在另一实施方案中,导电颗粒具有双峰或多峰分布。在另一实施方案中,导电颗粒具有所谓的长而尖的表面。选择微腔和导电颗粒的尺寸,以便每一微腔具有有限的空间容纳仅仅一个导电颗粒。为了促进颗粒填充和转移,可使用具有倾斜壁和与底部相比具有较宽顶部开口的微腔。

[0018] 在一个实施方案中,使用含聚合物芯和金属壳的导电颗粒。有用的聚合物芯包括但不限于聚苯乙烯,聚丙烯酸酯类,聚甲基丙烯酸酯类,聚乙烯基树脂,环氧树脂,聚氨酯类,聚酰胺类,酚类树脂,聚二烯烃类,聚烯烃类,氨基塑料,例如三聚氰胺甲醛树脂,脲甲醛树脂,苯并胍甲醛树脂和它们的低聚物,共聚物,共混物或复合材料。若使用复合材料作为

芯,则优选碳、氧化硅、氧化铝、BN、TiO₂和粘土的纳米颗粒或纳米管作为芯内的填料。金属壳的合适材料包括但不限于,Au,Pt,Ag,Cu,Fe,Ni,Sn,Al,Mg和它们的合金。具有互穿金属壳的导电颗粒,例如Ni/Au,Ag/Au,Ni/Ag/Au对于硬度,导电率和抗腐蚀性来说是有用的。通过渗透到腐蚀膜(若存在的话)内,具有硬质尖状物的颗粒,例如Ni,碳,石墨可用于改进对腐蚀敏感的连接电极的可靠度。这种颗粒以商品名MICROPEARL获自于Sekisui KK(日本),以商品名BRIGHT获自于Nippon Chemical Industrial Co.,(日本),和以商品名DYNOSPHERES获自于Dyno A.S.(挪威)。在无电镀敷Ni步骤接着用Au部分替换Ni层之前,可通过在胶乳颗粒上掺杂或沉积小的外来颗粒,例如氧化硅,形成尖状物。

[0019] 在一个实施方案中,可例如通过在美国专利Nos.4,247,234,4,877,761,5,216,065中教导的种子乳液聚合,和如Adv.,Colloid Interface Sci.,13,101(1980);J.Polym.Sci.,72,225(1985)和"Future Directions in Polymer Colloids",El-Aasser和Fitch编辑,第355页(1987),Martinus Nijhoff Publisher中描述的Ugelstad溶胀颗粒工艺,制备窄分散的聚合物颗粒。在一个实施方案中,直径约5 μ m的单分散的聚苯乙烯胶乳颗粒用作可变形弹性芯。首先在甲醇中在温和的搅拌下处理该颗粒,除去过量的表面活性剂,并在聚苯乙烯胶乳颗粒上生成微孔表面。如此处理过的颗粒然后在含PdCl₂,HCl和SnCl₂的溶液中活化,接着洗涤并用水过滤,除去Sn⁴⁺,然后在90°C下,浸渍在含Ni络合物和亚磷酸氢盐的无电镀Ni镀敷溶液(例如获自Surface Technology Inc,Trenton,N.J.)内约30-约50分钟。Ni的镀敷厚度通过镀敷溶液浓度和镀敷温度与时间来控制。在一个实施方案中,采用尖状物形成导电颗粒。这些尖状物可以没有限制地形成成为尖锐的尖状物或者结节(nodular)。

[0020] 根据一个实施方案,用热塑性嵌段共聚物,优选两相热塑性弹性体(TPE)处理/涂布导电颗粒。基本上硬的热塑性相与软的弹性体相机械或化学偶联,从而导致具有这两相组合性能的嵌段共聚物。可在J.G.Drobny,Handbook of Thermoplastic Elastomers(2007);A.Calhoun,G.Holden and H.Kricheldorf,Thermoplastic Elastomers(2004);G.Wolf,Thermoplastic Elastomers,(2004);和P.Rader Handbook of Thermoplastic Elastomers(1988)中找到热塑性弹性体嵌段共聚物的全面综述。

[0021] 在本发明的各种实施方案中用于包封导电颗粒的有用嵌段共聚物包括但不限于ABA,AB,(AB)_n和ABC嵌段共聚物,例如苯乙烯类嵌段共聚物,其中包括SBS(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物),SIS(苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯),聚苯乙烯,聚- α -甲基苯乙烯,聚丁二烯,聚异戊二烯,聚氨酯,聚硅氧烷嵌段共聚物,聚酯嵌段共聚物,聚酰胺嵌段共聚物,聚烯烃嵌段共聚物等。

[0022] 尤其有用的共聚物是含与ACF粘合剂树脂不相容的嵌段的那些嵌段共聚物。在ACF当中典型地使用热固性粘合剂当中,以环氧为基础和以丙烯酸类为基础的粘合剂,其中包括环氧树脂或丙烯酸类树脂是尤其有用的。与环氧树脂基粘合剂不相容的聚合物嵌段的代表性实例包括聚苯乙烯,聚- α -甲基苯乙烯,聚丁二烯,聚异戊二烯,聚二甲基硅氧烷,聚(丙烯酸烷酯)和聚(甲基丙烯酸烷酯),尤其烷基具有大于两个碳原子的那些,聚烯烃,聚环烯烃等。与ACF环氧粘合剂一起使用的嵌段共聚物的不相容链段典型地溶度参数小于约9.2,或者高于约11.5。与丙烯酸类树脂基ACF粘合剂不相容的聚合物嵌段的代表性实例包括聚苯乙烯,聚- α -甲基苯乙烯,聚丁二烯,聚异戊二烯,聚二甲基硅氧烷,聚烯烃,聚环烯烃

等。与丙烯酸类ACF粘合剂一起使用的嵌段共聚物的不相容链段典型地溶度参数小于约9.0或高于约11.5。在仍然另一实施方案中,与丙烯酸类ACF粘合剂一起使用的嵌段共聚物的不相容链段优选溶度参数小于约9.0,且不能与粘合剂聚合物形成强相互作用,例如酸-碱和氢键键合。

[0023] 在本发明的一个实施方案中,不相容嵌段在该嵌段共聚物内的存在量为约5-95wt%,基于该弹性体的总重量,和更特别地,不相容聚合物嵌段的存在量为约20-80wt%,基于该弹性体的总重量。在一个优选的实施方案中,热塑性嵌段共聚物是热塑性弹性体。在一个实施方案中,软嵌段或链段的T_g或T_m低于约25°C(优选低于0°C),和在一个实施方案中,硬嵌段或链段的T_g或T_m高于约50°C(优选高于90°C)。与ACF粘合剂树脂相比,该嵌段共聚物中不相容的嵌段或链段的溶度参数差为至少约 $1.2(\text{Cal/cc})^{1/2}$ 。

[0024] 该嵌段共聚物可单独用作为导电颗粒的绝缘层。或者,嵌段共聚物与该嵌段共聚物的硬或软嵌段混溶的热塑性聚合物(TPP)的共混物可用于改进的包封和处理能力。优选地,所使用的TPP添加剂与硬嵌段共聚物嵌段可相容,而该硬嵌段共聚物嵌段与ACF粘合剂树脂不相容。在本发明的一个实施方案中,热塑性聚合物添加剂是硬或软嵌段之一的均聚物。在本发明的仍然另一实施方案中,该嵌段共聚物是苯乙烯类嵌段共聚物,和TPP添加剂是聚苯乙烯。该嵌段共聚物和TPP以嵌段共聚物:TPP之比为以重量计,约20:80至95:5,优选在一个实施方案中,以重量计约30:70至70:30共混。在一个实施方案中,相对于ACF粘合剂,TPP显示出至少约 $1.2(\text{Cal/cc})^{1/2}$ 的溶解度差。

[0025] 在一个实施方案中,将含嵌段共聚物的绝缘层施加到导电颗粒上,以实现平均厚度为0.03-0.5 μm ,更优选0.05-0.2 μm 的保护层。在另一实施方案中,绝缘层与导电颗粒的体积比大致为约0.2/10至3/10,更优选约0.5/10至2/10。在仍然另一实施方案中,绝缘层是苯乙烯类嵌段共聚物与具有占聚苯乙烯重量约20-80%,更优选聚苯乙烯重量40-60%的聚苯乙烯的共混物。

[0026] 取决于所要求的最小结合空间和最小结合面积,可优化绝缘层量。可通过较高的绝缘层覆盖率但在结合区域内接触导电率的权衡,来实现较低的最小结合空间。可通过嵌段共聚物中软和嵌段之比或者通过添加剂热塑性聚合物的浓度来调节绝缘层的T_g或热变形温度。

[0027] 在本发明的一个实施方案中,热塑性弹性体以约5-100%的表面覆盖率,更优选20-100%的覆盖率存在于导电颗粒的表面上。

[0028] 可通过在微腔阵列上流体分配导电颗粒,接着转移工艺,将颗粒转移到粘合剂层上,制备固定阵列ACF,正如在Liang等人的美国公布申请2010/0101700,2012/0295098和2013/0071636中所教导的,其公开内容在本文中通过参考引入。可在载网上或者在载网上预涂布的空腔形成层上直接形成微腔阵列。用于网的合适材料包括,但不限于,聚酯,例如聚对苯二甲酸乙二酯(PET)和聚萘二甲酸乙二酯(PEN),聚碳酸酯,聚酰胺,聚丙烯酸酯类,聚砜,聚醚,聚酰亚胺,和液晶聚合物及其共混物,复合材料,层压体或夹层膜。用于空腔形成层的合适材料没有限制地可包括热塑性材料,热固性材料或其前体,正或负的光致抗蚀剂,或无机材料。为了实现高产率的颗粒转移,可优选剥离材料的薄层处理载网,减少微腔载网和粘合剂层之间的粘附。可在微腔形成步骤之前或之后,通过涂布,印刷,喷涂,蒸汽沉积,热转移,或等离子体聚合/交联,施加剥离层。用于剥离层的合适材料包括,但不限于,

氟聚合物或低聚物,硅油,氟硅酮,聚烯烃,蜡,聚(环氧乙烷),聚(环氧丙烷),具有长链疏水嵌段或支链的表面活性剂,或它们的共聚物或共混物。

[0029] 可在有或无额外的腔室形成层情况下,在塑料网基底上直接形成微腔。或者,也可在没有压花模具的情况下,例如通过激光消融或者通过使用光致抗蚀剂的平版印刷工艺,接着显影,和任选地蚀刻或电成形步骤,形成微腔。用于空腔形成层的合适材料可以没有限制地包括热塑性,热固性或其前体,正或负的光致抗蚀剂,无机或金属材料。关于激光消融,一个实施方案使用约0.1Hz至约500Hz的脉冲频率;和施加约1次脉冲至约100次脉冲,生成功率范围为约0.1W/cm²至约200W/cm²的用于消融的深的UV激光束。在优选的实施方案中,激光消融功率范围为约1W/cm²至约100W/cm²,使用约1Hz至约100Hz的脉冲频率,和使用约10次脉冲至约50次脉冲。还期望施用载体气体和真空,以除去废墟。

[0030] 为了提高转移效率,导电颗粒的直径和空腔的直径具有特定公差(specific tolerance)。为了实现高的转移速率,基于在美国专利公布2010/0101700中列出的基础理论,空腔的直径应当具有小于约5%至约10%标准偏差要求的特定公差。

[0031] 在进一步的实施方案中,可以以单峰实施方式,以双峰实施方式,或者以多峰实施方式,提供非随机的ACF微阵列。在单峰颗粒实施方式的一个实施方案中,非随机ACF微腔阵列内的颗粒可具有在单一平均粒度值周围分布的粒度范围,典型地约2μm至约6μm,且具有窄粒度分布为特征的实施方案,其中包括与平均粒度相比,标准偏差小于约10%的窄粒度分布。在特征为窄分布的其他实施方案中,可优选窄粒度分布具有与平均粒度相比,小于约5%的标准偏差。典型地形成选择腔室尺寸的空腔,以容纳具有与选择腔室尺寸大致相同的选择粒度的颗粒。

[0032] 因此,在单峰空腔实施方式中,在非随机ACF微腔阵列内的微腔可具有在单一平均粒度值周围分布的腔室尺寸,典型地约2μm至约6μm,且具有窄粒度分布为特征的实施方案,其中包括与平均腔室尺寸相比,标准偏差小于10%的窄腔室尺寸分布。在特征为窄分布的其他实施方案中,可优选窄腔室尺寸分布,具有与平均腔室尺寸相比,小于5%的标准偏差。

[0033] 在非随机ACF微腔阵列的双峰颗粒的实施方式中,ACF颗粒可具有两个ACF粒度范围,其中每一ACF颗粒类型具有相应的平均ACF粒度值,且第一平均ACF粒度不同于第二平均ACF粒度。典型地,每一平均ACF粒度可以是约2μm至约6μm。在双峰颗粒的实施方式的一些实施方案中,对应于各自的平均ACF粒度值的每一模式可具有相应的窄粒度分布。在一些选择的实施方案中,窄粒度分布的特征可在于具有与平均粒度相比,小于10%的标准偏差。在其他选择实施方案中,窄粒度分布的特征可在于与平均粒度相比,小于5%的标准偏差。

[0034] 在多峰非随机ACF微腔阵列的制造方法的一个实施方案中,可选择颗粒来提供具有第一平均ACF粒度和第一ACF颗粒分布的第一ACF颗粒类型,具有第二平均ACF粒度和第二ACF颗粒分布的第二ACF颗粒类型,和具有第三平均ACF粒度和第三ACF颗粒分布的第三ACF颗粒类型。在这一实例中,第二ACF颗粒类型具有比第一ACF颗粒类型大的平均ACF粒度,和第三ACF颗粒类型具有比第二ACF颗粒类型大的平均ACF粒度。为了制造这种多峰非随机ACF阵列,可在ACF微腔上选择形成阵列基底,接收前述三种ACF颗粒类型,从而形成多峰微腔阵列,其中第一腔室类型具有第一平均ACF腔室尺寸,第二腔室类型具有第二平均ACF腔室尺寸,和第三腔室类型具有第三平均ACF腔室尺寸。一个制造方法可包括施加较大的第三类型的ACF颗粒到微腔阵列上,接着施加中间的第二类型的ACF颗粒到该微腔阵列上,接着施加

较小的第一类型的ACF颗粒到多峰ACF微腔阵列上。可使用前述阵列形成技术中的一种或多种,施加ACF颗粒。

[0035] 在一个具体的实施方案中,本发明进一步公开了制造电子器件的方法。该方法包括下述步骤:在微腔阵列内布置多个导电颗粒,所述导电颗粒包括芯材料和用偶联剂或绝缘材料表面处理的导电壳,接着在填充的微腔上罩面涂布或者层压粘合剂层。在一个实施方案中,在微腔阵列内布置多个表面处理过的导电颗粒的步骤包括使用流体颗粒分布工艺的步骤,以捕获每一导电颗粒在单一微腔内。在填充和转移导电颗粒且部分包埋导电颗粒于粘合剂层内的工艺中,微腔的深度是重要的。在采用深的腔室(相对于导电颗粒的尺寸)的情况下,在转移到环氧层上之前比较容易保持颗粒在腔室内;然而,比较难以转移颗粒。在采用浅的腔室情况下,比较容易转移颗粒到粘合剂层上;然而,在转移颗粒之前,比较难以保持在该腔室内填充的颗粒。

[0036] 在一个实施方案中,可通过采用流体颗粒分配和捕获工艺进行颗粒沉积,其中每一导电颗粒被捕获在一个微腔内。可以使用许多捕获工艺。例如,在Liang公布中公开的一个实施方案中,可使用新型的卷装进出连续流体颗粒分配工艺,捕获仅仅一个导电颗粒到每一微腔内。然后可将捕获的颗粒从微腔阵列转移到粘合剂层上的预定位置中。典型地,在这些转移的导电颗粒之间的距离必须大于渗滤(percolation)阈值,所述渗滤阈值是导电颗粒聚集时的密度阈值。一般地,渗滤阈值对应于微腔阵列结构的结构和多个导电颗粒。

[0037] 非随机的ACF阵列可在粘合剂层的相同或相对侧上包括大于一组微腔,且该微腔典型地具有预定的尺寸和形状。在一个特别的实施方案中,在粘合剂膜的相同侧上的微腔在Z-方向(厚度方向)上具有基本上相同的高度。在另一实施方案中,在粘合剂膜的相同侧上的微腔具有基本上相同的尺寸和形状。甚至在粘合剂的相同侧上,ACF可具有大于一组微腔。在一个实施方案中,可通过激光消融,在约3mil热稳定的聚酰亚胺膜(PI,获自Du Pont)上制备含约6 μ m(直径) $\times$ 约4 μ m(深度) $\times$ 约3 μ m(间隔)的微腔的微腔阵列,形成微腔载体。根据一个实施方案,用于颗粒填充的例举工序如下所述:使用光滑棒,用导电颗粒分散体涂布PI微腔阵列网。可重复该工序,以确保不存在未填充的微腔。允许已填充的微腔阵列在大致室温下干燥约1分钟,并例如通过橡胶擦拭器或用丙酮溶剂浸泡的柔软不具有棉绒的布料轻轻地擦拭掉过量的颗粒。可通过ImageTool 3.0软件,分析已填充的微腔阵列的显微图像。对于被评价的几乎所有微腔阵列来说,观察到大于约99%的填充率。可通过使用不同的微腔阵列设计,改变颗粒密度。或者,可方便地通过借助导电颗粒分散体的浓度或者借助填充工艺中的通过(passes)次数,改变填充程度,从而调节颗粒密度。

[0038] 颗粒填充和转移的两个例举的逐步工序如下所述:

[0039] 镍颗粒:采用在上述实施例中描述的颗粒填充工序,用约4 μ mUmicore Ni颗粒填充具有6x2x4 μ m阵列构造的聚酰亚胺微腔片材。所实现的颗粒填充百分比典型地大于约99%。制备具有约15 μ m目标厚度的环氧膜。微腔片材和环氧膜面对面地固定到钢板上。将该钢板推动通过商购于Think&Tinker的HRL 4200Dry-Film Roll Laminator。设定层压压力为约61b/in(约0.423g/cm²)的压力和约2.5cm/min的层压速度。在大于约98%的效率下,将颗粒从PI微腔转移到环氧膜上。在使用Cherusal接合器(Model TM-101P-MKIII.),使所得ACF膜在两个电极之间接合之后,观察在约70°C下在预接合期间可接受的粘性和在约170°C下在主要的接合之后的导电率。

[0040] 金颗粒:类似地,用单分散的 $3.2\mu\text{m}$ Au-Ni罩面涂布的胶乳颗粒填充具有约 $6\times 2\times 4\mu\text{m}$ 阵列构造的聚酰亚胺微腔片材。所实现的颗粒填充百分比也大于约99%。使用#32绕线棒,制备目标厚度为约 $20\mu\text{m}$ 的环氧膜。将二者面对面地置于钢板上。将微腔片材和环氧膜面对面地固定到钢板上。将该钢板推动通过商购于Think&Tinker的HRL 4200 Dry-Film Roll Laminator。设定层压压力为约 6lb/in (或约 0.423g/cm^2)的压力和约 2.5cm/min 的层压速度。观察到优良的颗粒转移效率(大于约98%)。在通过Cherusal接合器(Model TM-101P-MKIII.),在两个电极之间接合之后,所得ACF膜显示出可接受的粘性和导电率。

[0041] 在一个实施方案中,将微腔环置于具有悬臂托辊的颗粒填充涂布机上。通过机械搅拌,混合3-6wt%导电颗粒在异丙醇(IPA)内的分散体,并通过流体工艺,借助例如狭缝或者狭缝涂布模头,幕涂或采用获自Cole Parmer的Masterflex泵,通过喷嘴经L/S 13管道而分配。使用针织的100%聚酯擦拭器擦拭的辊,将导电颗粒填充到微腔内。使用获自Shima American Co.的聚氨酯辊和真空装置,仔细地除去(在微腔外侧的)过量颗粒,以回收导电颗粒。可收集所回收的颗粒并循环到供料斗中以便再施加到网上。在一个实施方案中,可使用大于一个分配站,以确保导电颗粒被捕获在每一微腔内,和进而最小化或减少不含颗粒的微腔数量。

[0042] 捕获的颗粒然后可从微腔阵列转移到粘合剂层上的预定位置中。典型地,在这些转移的导电颗粒之间的距离必须大于渗滤阈值,所述渗滤阈值是导电颗粒连接或聚集时的密度阈值。一般地,渗滤阈值是微腔阵列结构的结构/图案和多个导电颗粒的函数。

[0043] 可期望使用一种或多种工艺除去过量的导电颗粒,例如在流体组装之后。卷装进出的连续流体颗粒分配工艺可包括清洁工艺,从微腔阵列表面上除去过量导电颗粒。清洁工艺可以是非接触的清洁工艺,接触的清洁工艺,或者非接触和接触清洁工艺的有效组合。

[0044] 颗粒清洁工艺的一些例举实施方案使用非接触的清洁工艺,其中没有限制地包括一个或多个抽吸工艺,鼓风工艺,或溶剂喷洒工艺。被除去的过量导电颗粒可例如通过抽吸装置累积以供循环或再利用。非接触的抽吸工艺可进一步通过分配清洁流体,例如没有限制地通过喷洒溶剂或溶剂混合物来辅助,以改进清洁效率。本发明的一些其他的例举实施方案可使用接触清洁工艺,从微腔阵列表面上除去过量的导电颗粒。接触清洁工艺包括使用无缝毡,擦拭器,刮刀,粘合剂材料或粘性辊。当采用无缝毡时,也可使用抽吸工艺,从无缝毡表面循环导电颗粒,并使得毡表面更新。在这一毡/抽吸工艺中,毛细力和抽吸力二者在从无缝毡内部施加的抽吸力下引出过量导电颗粒,以除去并循环过量的颗粒。这一抽吸工艺可进一步通过分配清洁流体,溶剂或溶剂混合物来辅助,以改进清洁效率。

[0045] 在流体填充步骤之后,在微腔内的导电颗粒可以转移到基底上,所述基底用未固化的粘合剂预涂布或者在加工线上涂布。通过反复颗粒填充和转移步骤,再利用微腔。

[0046] 在ACF中所使用的粘合剂可以是热塑性,热固性的或者它们的前体。有用的粘合剂包括,但不限于,压敏粘合剂,热熔粘合剂,热或辐射可固化粘合剂。该粘合剂可包括例如环氧化物,苯氧基树脂,酚树脂,胺-甲醛树脂,聚苯并噁嗪,聚氨酯,氰酸酯,丙烯酸类树脂,丙烯酸酯类,甲基丙烯酸酯类,乙烯基聚合物,橡胶,例如聚(苯乙烯-共-丁二烯)和它们的嵌段共聚物,聚烯烃,聚酯,不饱和聚酯,乙烯酯类,聚己内酯,聚醚,有机硅树脂和聚酰胺类。环氧化物,氰酸酯和多官能丙烯酸酯是尤其有用的。可使用催化剂或固化剂,其中包括潜固化剂,以控制粘合剂的固化动力学。用于环氧树脂的有用的固化剂包括,但不限于双氰胺

(DICY), 己二酸二酰肼, 2-甲基咪唑及其包封产物, 例如获自Asahi Chemical Industry的在液体双酚A环氧树脂内的Novacure HX分散体, 胺类, 例如乙二胺, 二亚乙基三胺, 三亚乙基四胺, BF₃胺加合物, 获自Ajinomoto Co., Inc的Amicure, 铈盐, 例如二氨基二苯砷, 对羟基苯基苄基甲基铈六氟铈酸盐。

[0047] 通过下述非限制性实施例更加详细地阐述本发明。

[0048] 制备固定阵列的ACF

[0049] 将由5.0份获自Aldrich的甘油三缩水甘油醚, 6.0份获自日本Epoxy Resins, Tokyo的双酚F型环氧树脂JER YL983U; 29.66份获自InChem Phenoxy Resin, SC的PKFE; 4.24份获自Arkema Inc., PA的M52N; 2.8份获自CVC Thermoset Specialties, NJ的Epalloy 8330; 2.8份获自Dow Chemicals, TX的Paraloid™ EXL-2335; 1.0份获自Du Pont, DE的Ti-Pure R706; 48.0份获自Asahi Chemicals, Tokyo的Novacure HXA 3922; 0.2份Silwet L7622和0.3份Silquest A187(均获自Momentive Performance Materials, Inc., OH)组成的环氧粘合剂组合物分散在乙酸乙酯/乙酸异丙酯(6/4)的溶液中, 获得约45%固体重量的涂料流体。用狭缝涂布模头, 在2mil PET上涂布所得流体, 获得约15.5+/-0.5μm的干燥覆盖率。

[0050] 图1阐述了颗粒包封的装置, 其中包括下述: (1)400mL烧杯; (2)折叠式双螺旋桨推进器; (3)搅拌器1, 塔顶搅拌器; (4)数码蠕动泵; (5)去磁装置; (6)注射针; (7)30mL注射器; (8)超声拆解装置(dismembrator); (9)1000mL具有底部出口的反应器; (10)三-刀片推进器; (11)搅拌器2, 重负荷混合器; (12)管道。

[0051] 导电颗粒的包封

[0052] 在400mL烧杯内, 在超声水浴中, 接着采用在240rpm下的低剪切塔顶搅拌器, 均匀混合1g金属涂布的导电聚合物颗粒(获自Nippon Chemical的26GNR3.0-EHD)和49g MEK(甲乙酮)。向该导电颗粒分散体中添加50g THF/MEK(15/85比值)含有0.2wt%绝缘聚合物或聚合物共混物的溶液, 并彻底混合。

[0053] 使用去磁装置(Magnetool Inc.), 使所得导电颗粒混合物(I)去磁, 并在4.8mL/min的流速下, 通过ID为0.01in的25G BD Precision Glide注射针, 连续计量到10mL注射器内。将注射针与声波探针针尖(Fisher Scientific Ultrasonic Dismembrator Model 100)紧密地一起保持在10mL注射器内, 并在5watt的功率下连续超声处理在该注射器内的导电颗粒流体。

[0054] 如图1所示, 将该注射器部分浸渍在含有300ml异丙醇(IPA)(即在导电颗粒上待涂布的绝缘聚合物的非溶剂)的1000ml反应器内。将该导电颗粒混合物(I)计量到该注射器内的非溶剂溶液中, 并经10mL注射器底部注射到采用配有低剪切三刀片推进器的塔顶搅拌器, 在280rpm下连续搅拌的含有IPA的1000mL反应器内。在整个包封工艺当中, 针尖和声波探针在液面以下且紧密地保持在一起。在不期望束缚于理论的情况下, 认为一旦在注射器内注入到非溶剂浴中并立即在导电颗粒附近吸附, 则绝缘聚合物形成小(纳米尺寸)的团聚体或者溶胀聚合物颗粒。声波探针辅助降低聚合物团聚体的尺寸和反过来提供在导电颗粒上绝缘聚合物厚度较好的控制。它还辅助保持如此包封的导电颗粒良好的分散稳定性。

[0055] 通过电子显微术SEM(Hitachi Model S2460N)证实, 在导电颗粒上涂布了薄的不粘的绝缘聚合物层, 然后将其从反应器底部收集。

[0056] 任选地,为了注射器内精确的溶剂/非溶剂比,可通过单独的泵(未示出),将额外的非溶剂计量到注射器内。或者,可使用在注射器周围具有微小孔(未示出)的注射器,以允许非溶剂(IPA)连续地流入到注射器内并维持其内溶剂/非溶剂之比的良好控制。

[0057] 在表1中列出了在实施例1-9中所使用的绝缘聚合物,其中在第一对照(对照1)中使用不具有绝缘层的原样接收的导电颗粒,和在第二对照(对照2)中使用美国申请20120295098教导的用偶联剂处理过的导电颗粒。

[0058] 如美国专利公布2013/0071636和美国专利申请13/678,935(Multi-tier particle morphology),美国专利申请13/796,873(Image enhancement layer)和美国专利公布2011/0253943继续申请(低型材(profile))中所述,将所制备的微包封的导电颗粒填充到微腔带内,并随后转移到粘合剂上,获得具有颗粒密度范围为17,500至50,000pcs/mm²且标准偏差小于3%的各种固定阵列ACF。在表1和表2中概述了接合电极的性能。在所有情况下,控制粘合剂厚度为15.5+/-0.5μm,且控制颗粒上包封层的平均覆盖率为约0.1~0.2um。

[0059]

表 1 固定阵列 ACF 的最小接合空间 (颗粒密度=35,000 pcs/mm²; 接合条件: 185℃/5 秒, 6 MPa)

	对照 1	对照 2	实施 例 1 (对 比)	实施 例 2 (对 比)	实施 例 3 (对 比)	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7	实施 例 8	实施 例 9
导电颗粒上的 绝缘涂层	无	Silqu est A187/ A189 ¹	PS ²	PMMA ³	聚 (MMA- 共-苯 乙烯) ⁴	SBS ⁵	SBS ⁵ / PS ² (1:1)	SIS ⁶	SIS ⁶ / PS ² (1:1)	SBM ⁷	M52N ⁸
最小接合空 间 ⁹ (um)	13	5	3	7	4	9	3	6.5	3	3	4

- (1) 正如美国申请 20120295098 中教导的, 用 Silquest A-187/A-189 (1/1 之比) 表面处理, 二者均获自 Momentive Performance Materials, Inc., OH.
- (2) Mw = 280,000, 获自 Aldrich.
- (3) Mw = 120,000, 获自 Aldrich.
- (4) Mw =100,000-150,000, MMA/苯乙烯= 3/2 摩尔比, 获自 Aldrich.
- (5) 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯热塑性弹性体, 获自 Aldrich, 30% 苯乙烯含量.
- (6) 苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯热塑性弹性体, 获自 Scientific Polymer Products Inc., 苯乙烯含量 = 14 %, Mw = 150,000.
- (7) 聚(苯乙烯-嵌-丁二烯-嵌-MMA), 获自 Arkema (Nanostrength E41).
- (8) 聚 (MMA-嵌-丙烯酸丁酯-嵌-MMA), 获自 Arkema .
- (9) 最小接合空间是在没有引起短路的情况下, 在上部和下部接合电极之间可获得的最小空间。

[0060]

表 2 绝缘涂层对固定阵列 ACF 的影响 (颗粒密度=17,500 pcs/mm²; 接合条件: 160℃/10 秒, 1 MPa; 接合到非构图 ITO 玻璃上的构图 FPC)

	对照 1	对照 2	实施例 1 (对比)	实施例 3 (对比)	实施例 5	实施例 7	实施例 8	实施例 9
在导电颗粒上的绝缘涂层	无	Silque st A187/ A189 ¹	PS ²	聚(MMA-共-苯乙烯) ⁴	SBS ⁵ /PS ² (1:1)	SIS ⁶ /PS ² (1:1)	SBM ⁷	M52N ⁸
	新鲜	1.91	1.91	1.71	1.82	1.99	2.07	1.81
	热冲击 ¹²	1.43	1.44	1.42	1.63	1.71	1.73	1.39
	HHHT ¹³	1.08	0.91	1.06	1.03	1.13	1.38	1.07
粘合力 ¹⁰ (kgf/in)	新鲜	2.04	2.05	2.29	2.12	2.37	2.69	2.62
	热冲击 ¹²	2.47	2.3	2.34	2.51	2.53	2.67	2.61
	HHHT ¹³	1.52	1.51	1.59	1.55	1.62	1.63	1.53
	新鲜	1.84	1.77	1.81	1.82	1.79	1.76	1.80
电性能	热冲击 ¹²	2.17	2.1	1.85	1.98	1.95	1.85	2.09
	HHHT ¹³	1.96	1.98	1.83	1.92	1.83	1.81	1.91
	CR ¹¹ (0hm/电极),							
	所观察到的微孔隙 ¹⁴ 评级 (10 是最好)	7	6	8	9	8	10	10

[0061]

(10) 样品宽度: 1", 在 90°角下的剥离速度: 20 mm/min。剥离能是应力-应变曲线的总面积和剥离力是所测量的最大剥离强度。

(11) 接合电极的接触电阻。

(12) 在热循环 (100 °C, 30 分钟和 -40°C, 30 分钟) 7 天之后测量。

(13) 在 85°C 和 85% RH 下 7 天之后测量。

(14) 该评级基于所观察到的小孔隙数量, 其中等级 10 是最好 (没有可观察到的微孔隙)。

[0062] 作为进一步的比较,使用获自InChem Phenoxy Resin的三种苯氧基树脂,PKFE,PKHB和PKCP(在表中未示出,实施例10,11和12),进行导电颗粒的包封,所述苯氧基树脂与在ACF中所使用的环氧粘合剂组合物是充分地可相容的。事实上,PKFE在该接合剂中用作粘合剂。对于包封效率,流体颗粒分配工艺和随后的颗粒转移工艺来说,所有这三个实施例似乎显示出比实施例1-9窄的加工窗。采用与环氧粘合剂组合物高相容性的绝缘层的绝缘颗粒,更加难以实现高颗粒密度(例如大于约15,000pcs/mm²)和均匀度的固定阵列ACF。

[0063] 最小接合空间,即在没有引起短路情况下,在上部和下部接合电极之间可实现的最小空间是ACF的关键特征之一。较低的最小接合空间代表较宽的接合工艺窗或者较高可实现的分辨率。

[0064] 根据表1可清楚地看出,通过正如美国申请20120295098教导的使用偶联剂处理剂(对照2)或者绝缘聚合物(实施例1-9)处理过的导电颗粒,固定阵列ACF(对照1)的最小接合空间显著下降(例如从13um下降到3-9um)。在所有情况下,还观察甚至在热冲击和HHHT老化试验之后,在连接电极内可接受的接触电阻(表2)。对于前面描述的微流体分配工艺来说,在实施例1-9中所有涂布的颗粒也显示出所需的分散稳定性和可处理能力。

[0065] 还发现,用于环氧树脂相容性较高的绝缘聚合物涂布的颗粒(实施例2和3)导致较差的分辨率或者较高的最小接合空间。在没有束缚于理论的情况下,认为对粘合剂具有高相容性或者具有低变形温度的绝缘层倾向于被塑化或者被粘合剂组合物消耗并导致不足的导电颗粒保护。对于接合剂(PKFE)和二-环氧化物(双酚A二缩水甘油醚和双酚F二缩水甘油醚)来说,在该环氧粘合剂内关键成分的溶度参数分别为约10.68,10.4和10.9(Cal/cc)^{1/2}(表3)。

[0066] 表3溶度参数

	溶度参数 (δ), (Cal/cc) ^{1/2}
双酚 F 二缩水甘油醚	10.9
双酚 A 二缩水甘油醚	10.4
PKHB, PKFE	10.68
PMMA	9.25
聚苯乙烯	9.12
聚丙烯酸丁酯	9.04
聚丁二烯	8.38
聚异戊二烯	7.9
异戊二烯, 天然橡胶	7.4

[0068] 溶度参数范围为10.4+/-1.2(Cal/cc)^{1/2}的聚合物倾向于与环氧粘合剂更加相容且不那么所需。能与环氧化物或者粘合剂中的羟基形成氢键键合的具有诸如羰基,醚,羟基,巯基,硫化物,氨基,酰胺,酰亚胺,氨基甲酸酯,脲等官能团的聚合物倾向于改进相容性且是不那么所需的绝缘涂层。结果,与聚苯乙烯(实施例1,最小接合空间=3um)相比,PMMA

和它们的聚合物(实施例2,3和9)倾向于导致相对较大的最小接合空间(例如约4至7 μm)。可在J.Brandrup,E.H.Immergut和E.A.Grulke(Wiley-Interscience)的“Polymer Handbook”和J.Bicerano(Marcel Dekker)的“Prediction of Polymer Properties”中找到溶度参数的广泛列举。

[0069] 尽管根据溶度参数判断,聚丁二烯和聚异戊二烯与环氧粘合剂的相容性较小,但在ACF储存条件下,它们低的 T_g (约-40至-70 $^{\circ}\text{C}$)倾向于对粘合剂成分导致差的阻挡性能。随着高分子量聚苯乙烯(与该嵌段共聚物中的硬嵌段相同)添加到绝缘层(实施例5和7)中,具有用高橡胶嵌段含量的嵌段共聚物涂布的颗粒的ACF的最小接合空间(实施例4和6)下降,这可能是由于在ACF储存条件(典型地-10 $^{\circ}\text{C}$ 至25 $^{\circ}\text{C}$)下,绝缘层的阻挡性能改进所致。绝缘涂层的阻挡性能改进也可通过添加与嵌段之一,尤其嵌段共聚物的不相容嵌段相容的其他聚合物来实现。或者,它也可通过使用与ACF粘合剂树脂不相容的具有较高重量的硬嵌段分数的嵌段共聚物来实现。

[0070] 在实施例4-9中列出了使用用嵌段共聚物及其共混物保护的颗粒的ACF。尤其有用的是含 T_g 或 T_m 低于室温,优选低于0 $^{\circ}\text{C}$ 的软嵌段或链段,和 T_g 或 T_m 高于室温,优选高于涂布或颗粒转移工艺温度(典型地50-90 $^{\circ}\text{C}$)的硬嵌段/链段的那些嵌段共聚物。在实施例4-9中,所使用的软嵌段(聚丁二烯,聚异戊二烯和聚丙烯酸丁酯)的 T_g 低于室温,和硬嵌段(聚苯乙烯和PMMA)的 T_g 为约100 $^{\circ}\text{C}$ 。在例如通过干燥,涂布和流延等加工嵌段共聚物之后,硬和软嵌段典型地形成两相形貌。

[0071] 如表1所示,具有嵌段共聚物涂布的颗粒的ACF样品显示出显著较低的最小接合空间。根据表2,还显而易见的是,与仅仅具有偶联剂(对照2)和热塑性聚合物(实施例1,3)的那些相比,使用用嵌段共聚物或它们的共混物保护的颗粒的ACF(实施例5,7-9)在接合电极的总的剥离能,最大剥离力和可观察的微孔隙等级方面,甚至在加速老化和热冲击试验之后,显示出优越的性能。在没有束缚于理论的情况下,认为在实施例5,7,8和9中所使用的嵌段共聚物的弹性特征显示出所需的性能作为冲击/振动改性剂,以改进粘合强度,或者作为低型材添加剂,以降低固化粘合剂的收缩或翘曲。

[0072] MMA-BA-MMA嵌段共聚物(实施例9)显示出比苯乙烯-丁二烯-MMA嵌段共聚物(实施例8)高的最小接合空间,这可能是由于与ACF粘合剂更加相容的PMMA嵌段的浓度高于聚苯乙烯或聚丁二烯嵌段导致的。

[0073] 在没有束缚于理论的情况下,认为含与ACF粘合剂树脂不相容的嵌段的嵌段共聚物在导电颗粒上显示出较高的吸收效率,并导致在非电极区域(间隙)内从颗粒中解吸或释放的绝缘层的可能性显著减少。结果,在X-Y平面内短路电路的可能性和最小接合空间显著减少。在接合工艺期间,在连接电极区域内的嵌段共聚物比常规的热固性或凝胶绝缘层更加容易除去,以暴露颗粒的导电壳,提供高导电率的连接。在电极区域内如此除去的嵌段共聚物还充当抗冲改性剂或者低型材添加剂,以减少固化收缩并导致粘合强度显著增加以及微孔隙形成减少,所述微孔隙的形成已知有损于连接器件的环境稳定性。

[0074] 根据上述说明,附图和实施例,本发明公开了含用绝缘层表面处理的多个导电颗粒的各向异性导电膜(ACF),所述绝缘层包括含与ACF粘合剂不相容的嵌段或链段的嵌段共聚物。在一个实施方案中,该嵌段共聚物中不相容的嵌段或链段具有与ACF粘合剂树脂相差至少1.2(Cal/cc)^{1/2}的溶度参数。将绝缘的导电颗粒布置在预定的非随机颗粒位置上作为

粘合剂层内或其上的非随机阵列,其中非随机颗粒的定位对应于微腔阵列的多个预定微腔位置以供携带并转移导电颗粒到粘合剂层上。将导电颗粒转移到粘合剂层上。

[0075] 除了上述实施方案以外,本发明进一步公开了具有与本发明的ACF连接的电子组件的电子器件,其中ACF具有根据以上所述的加工方法排列的非随机的表面处理过的导电颗粒阵列。在特别的实施方案中,该电子器件包括显示器件。在另一实施方案中,该电子器件包括半导体芯片。在另一实施方案中,该电子器件包括具有印刷线的印刷电路板。在另一优选的实施方案中,该电子器件包括具有印刷线的柔性印刷电路板。

[0076] 由于详细地且通过参考具体实施方案描述了本发明,因此显而易见的是在没有脱离下述权利要求定义的本发明范围的情况下,许多变化和改性是可能的。

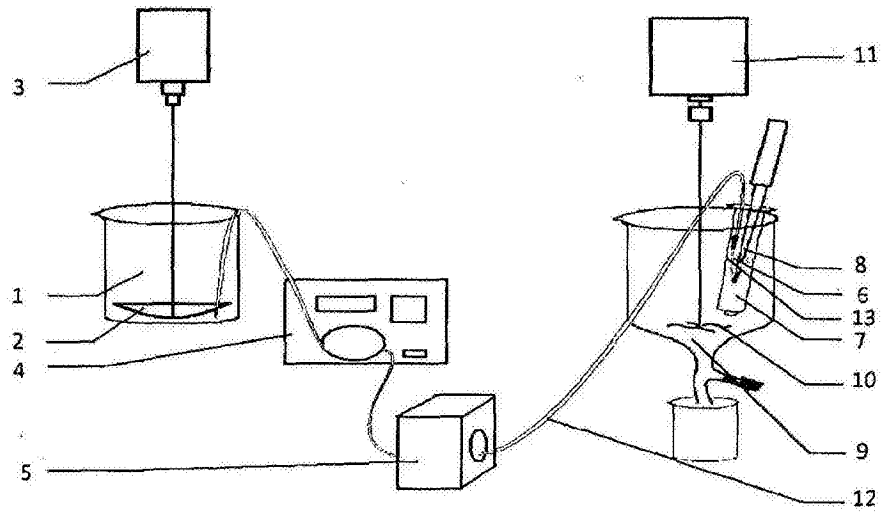


图1