

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01815407.7

[51] Int. Cl.

C09J 7/02 (2006.01)

C09J 5/06 (2006.01)

H01R 4/04 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年3月18日

[11] 授权公告号 CN 100469851C

[22] 申请日 2001.9.7 [21] 申请号 01815407.7

[30] 优先权

[32] 2000.9.8 [33] JP [31] 273119/00

[86] 国际申请 PCT/US2001/028141 2001.9.7

[87] 国际公布 WO2002/020686 英 2002.3.14

[85] 进入国家阶段日期 2003.3.10

[73] 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 川手恒一郎 平泽雄二

[56] 参考文献

JP62-227986A 1987.10.6

EP0237176A 1987.9.16

GB1247016A 1971.9.22

WO9424704A 1994.10.27

EP0223464A 1987.5.27

审查员 袁 帅

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 陈文青

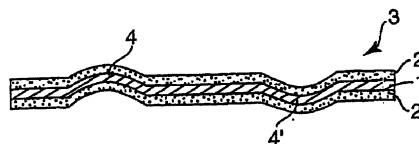
权利要求书 1 页 说明书 15 页 附图 3 页

[54] 发明名称

可热固化的导电性粘合片、连接结构以及使用它们的连接方法

[57] 摘要

一种有机械、热和电稳定性和低电阻的能够导电的可热固化的导电性粘合片，它是由这里提供的简便的方法制造的。



1. 一种可热固化的导电性粘合片，它包括具有前表面和背表面的片状导电层以及导电层前表面上施加的粘合剂层，其特征在于，
导电层上形成了朝着前表面方向的凸起部分，
粘合剂层由可热固化的粘合剂组成，
当通过加压和加热使粘合剂层附着到粘附体上时，导电层的凸起部分穿过粘合剂层而与粘附体接触。

2. 一种可热固化的导电性粘合片，它包括具有前表面和背表面的片状导电层、导电层前表面上施加的第一粘合剂层以及导电层背表面上施加的第二粘合剂层，其特征在于，

导电层上形成了朝着前表面方向的第一凸起部分和朝着背表面方向的第二凸起部分，

第一和第二粘合剂层由可热固化的粘合剂组成，

当通过加压和加热使粘合剂层附着到粘附体上时，导电层的第一和第二凸起部分分别穿过第一和第二粘合剂层而与第一和第二粘附体接触。

3. 一种连接结构，它包括如权利要求 1 所述的可热固化的导电性粘合片和置于该可热固化的导电性粘合片的粘合剂层上的粘附体，其特征在于，

粘合剂层附着到粘附体上，

导电层的凸起部分穿过粘合剂层并与粘附体接触。

4. 如权利要求 3 所述的连接结构，其特征在于，粘附体和凸起部分通过焊接或纤焊结合。

5. 一种连接方法，它包括以下步骤：

在如权利要求 1 所述的可热固化的导电性粘合片的粘合剂层上放置粘附体；

对可热固化的导电性粘合片的粘合剂层加热；

在可热固化的导电性粘合片和粘附体之间施加压力，结果凸起部分穿过粘合剂层而与粘附体接触。

可热固化的导电性粘合片、连接结构以及 使用它们的连接方法

发明领域

本发明涉及一种可热固化的导电性粘合片，更具体的涉及一种对连接电路布线图有用的可热固化的导电性粘合片。

发明背景

当电连接大型电路、接地印刷布线板或电连接微波印刷电路板到散热板、外壳等时，需要机械、热和电稳定的连接。

最近，电气设备重量的减轻和小型化导致和电子零件紧密整装的电路。通常，电路通过使用高频信号来控制电气设备。然而，这些高频信号很容易受到外部噪声的影响，这会导致电气设备的操作失误。为了消除此类噪声的影响，需要将电路屏蔽或接地，这通常包括简单而可靠的低电阻的电气连接。

当必需考虑电气设备的大小和重量时，导电粘合剂和金属箔带子是典型的适合用来连接电路布线图的导电材料。

日本专利公开公布第 Hei 1-11348 号和日本专利公开公布第 Hei 1-309206 号揭示了一种其中分散着导电颗粒的可热固化树脂的导电性粘合剂。在压力下热固化这种可热固化的树脂使导电颗粒相互接触，这种导电性粘合剂就有了导电性。导电颗粒通常通过点接触连接。即是说，导电颗粒以极窄小的接触表面积相互电连接。

这种情况下，导电性粘合剂的导电性会受到环境改变和稳定性差的不利影响。此外，在压力下用标准设备(如炉子)使树脂热固化也比较困难。另外，为了在热固化时对接触点施加压力还需要特殊的模具。这些因素使加工过程复杂化。

当使用大的电流时，电气设备，包括使用导电粘合剂的，会有接触点的接触电阻升高以及随后产生的热量升高的问题。用覆有金属的聚合物颗粒制造的导电颗粒会使接触表面的面积增大到一定程度，然而，该金属导电层的厚度非常薄并会产生过多的热量。例如，如果对由这种导电性粘合剂形成的电连接连

续施加 100 瓦或更高的功率，产生的焦耳热就会使周围的电气部件受到不利的影响。

金属箔带子是一种导电性压敏粘合片，它基本上由一种金属箔和一种压敏粘合剂层组成。如果是压花的金属箔带子，其中金属箔层是压花的，从而有背面空的凸出部分，这种背面空的凸出部分需要推动压敏粘合片，以便直接和导电粘附体形成电接触。此外，此背面空的凸出部分是可展延的故而很容易变形，因此可以很容易得到较大的接触表面积。结果是，与上述导电粘合剂相比，此种金属箔带的导电性更加稳定。

然而，如果是金属箔带，压敏粘合剂层通常包含丙烯酸型的压敏粘合剂，它在热稳定性和机械强度方面较差。因此，当使用大电流时产生的焦耳热会使金属箔和粘附剂体分离。

如上所述，由于导电粘合剂和金属箔带子的缺陷，如日本专利审查公布第 Hei 7-16090(1995)号所述，需要承载大电流的电连接通常是通过焊接或机械堵缝法形成的，但它的过程方法很复杂。

本发明的目的是解决上述问题，提供一种简单的方法来制造能形成且有低电阻和机械、热、电稳定性的电连接的可热固化的导电性粘合片。

发明概要

本发明提供了一种可热固化的导电性粘合片，它包括一种片形的有前表面和背表面的导电层，以及施加在导电层前表面的粘合剂层，在导电层上形成了朝向前表面的凸起的部分。粘合剂层由可热固化的粘合剂组成。导电层凸起的部分穿过粘合剂层，并且，当粘合剂层通过挤压和加热附着在粘附层上时，它和粘附体接触。

此外，本发明还提供了一种可热固化的导电性粘合片，它包括一种有前表面和背表面的片形的导电层，以及施加在导电层前表面的粘合剂层和施加在导电层背表面的粘合剂层，在导电层上形成了朝向前表面方向的凸起部分和朝向背表面方向的凸起部分。粘合剂层由可热固化的粘合剂组成。导电层的凸起部分穿过粘合剂层，并且，当粘合剂层通过旋压和加热附着在粘附层上时，它和粘附体接触。

附图简述

通过对以下与附图有关的本发明各种实施方案的详细描述，可以更充分理解本发明，其中：

图 1 是本发明可热固化的导电性粘合片的一个例子的截面图。

图 2 是本发明可热固化的导电性粘合片的一个例子的俯视图。

图 3 是示意性的流程图，它显示了本发明可热固化的导电性粘合片在粘附体上的附着，图中凸起部分和粘合剂层仅仅在导电层的一个面上形成。

图 4 是使用本发明可热固化的导电性粘合片形成的连接结构的截面图。

图 5 是显示使用本发明可热固化的导电性粘合片形成电连接方法的示意性流程图。

图中数字的解释

- 1 导电层
- 2, 2' 粘合剂层
- 3 可热固化的导电性粘合片
- 4, 4' 凸起部分
- 5, 5' 粘附体

虽然本发明可有各种修改和替换形式，但其细节已例示在图中并将详细描述。然而，应该理解，这些描述的意图不是要将本发明限制在将描述的具体的实施方案内。相反，其意图是覆盖本发明精神和范围内的所有修改、等价内容和替换形式。

发明详述

在所有的图中，类似或等价的部分都标上了同样的数字。

图 1 是本发明可热固化的导电性粘合片一个例子的截面图，可热固化的导电性粘合片包括导电层 1，在导电层前表面上形成的粘合剂层 2，以及在导电层背表面上形成的粘合剂层 2'。导电层 1 是有前表面和背表面的片形式的导电物质。

导电层的厚度可以不同，然而它通常是 1-2,000 μm ，较好的是 30-1,000 μm ，更好是 50-500 μm 。如果导电层的厚度小于 1 μm ，导电层的刚性就不足，且可有效施加于接触点的应力就会受到限制。相反，如果导电层的厚度超过

2,000 μm , 则刚性就过高, 就需要很大的压力使粘合剂层和粘附体紧密粘附。

导电层前表面和背表面上粘合剂层的厚度取决于它们获得足够粘着强度的能力和它们在导电层 1 和粘附体(在图中未显示)之间形成接触的程度。通常, 粘合剂层 2, 2' 的厚度在 1-100 μm 之间, 较好的是在 5-50 μm 之间, 更好是 10-30 μm , 且是在导电层 1 的两个表面上形成。

导电层 1 上形成了朝向前表面的凸起部分 4 和朝向背表面的凸起部分 4'。凸起部分的形状没有什么限制, 它可以是圆的、多边形体状或网格状。典型的凸起部分是圆形的。

凸起部分的大小可以不同, 取决于各种因素。例如, 凸起部分有用的最小和最大高度通常与粘附体的表面粗糙度有关。凸起部分的高度通常应该超过粘附体的最大表面粗糙度。如果凸起部分的高度小于粘附体的表面粗糙度, 则粘附体和可热固化的导电性粘合片之间的接触就不稳定。此外, 然而, 凸起部分的高度通常不能超过粘附体的最大表面粗糙度很多, 以致为得到所需的连接需要过大的压力。如果凸起部分的高度超过粘附体最大表面粗糙度太多, 则需要过大的压力使凸起部分变形以产生有适当接触面积的所需连接。凸起部分 4、4' 的大小通常是高 1-2,000 μm , 平均直径 10-20,000 μm 。如果用 1 吨或较小的压机和通常的粘附体, 凸起部分合适的高度和平均直径分别在 10-200 μm 和 100-2,000 μm 之间。

凸起部分 4、4' 背面最好是空的。如果凸起部分背面是空的, 它们就比较容易变形。结果是, 当背面空的凸起部分和粘附体直接接触并受到压力的时候, 由于这种变形, 其和粘附体的接触表面积就会增加, 因而电连接的电阻会进一步降低。此外, 由于背面空的凸起部分像弹簧一样是容易变形的, 所以连接的稳定性也可以增加。

尽管在图 1 中整体形成了凸起部分 4、4' 和导电层 1, 但凸起部分不限于这种形式, 只要它们能与导电层直接接触即可。此外, 凸起部分不限于在导电层的一个表面上。在导电层的一个表面或两个表面上都可以形成多个凸起部分, 凸起之间有一定的间隔, 这样就可以和粘附体形成尽可能多的接触。

图 2 显示了本发明可热固化的导电性粘合片一个例子的俯视图。多个凸出部分 6、6' 和多个凹下部分 7、7' 以上述与凸起部分一致的间隔规则地分布在导电层上。这个实施方案中, 彼此最为接近的凸起部分形成了凸出和凹下部分。

如果在导电层上形成了多个凸起部分, 凸起部分之间的间隔可以不同, 然

而间隔通常在 0.01-20mm 之间。如果凸起部分之间的间隔小于最小限度，则用在接触点上的力就会减小，从而难以消失并贯穿粘合剂层，而如果凸起部分之间的间隔大于最大值，则电(或热)传导的效率就会降低。

如果粘附体是高频波导印刷布线板如微波印刷电路板，凸起部分之间的间隔应为高频波长的一半或更短。如果凸起部分之间的间隔大于高频波的半波长，则围绕非接触部分的传导区就起天线的作用，会产生问题的噪声。

上述导电层和凸起部分的材料可以不同。然而，考虑到电导电性和热导电性，优选的导电层和凸起部分是由金属，如铁、不锈钢、银、铝、锡、铜或其它能在高频微波印刷布线板和散热片或散热箱之间进行良好电和/或热连接的金属制成的。金属通常有伸长和延伸的特性，很容易制成箔之类的片。此外，如果凸起部分背面是空的，压花金属的塑性变形就很容易实现。这就能与粘附体实现大面积的几乎永久性的接触。

铜、铁和铝是用来制造本发明导电层的优选金属。从经济成本上来说，认为它们对本发明可热固化的导电性粘合片是有好处的。上述金属的箔可以镀以金、锡、焊料、银、锌、镍等。

粘合剂层是用可热固化的粘合剂制造的。优选的可热固化的粘合剂是例如含有以下组分而基本上没有粘性的可热固化的树脂：(1)环氧树脂，(2)环氧树脂的固化剂，以及(3)苯氧基树脂。

环氧树脂和固化剂的反应是通过加热发生的，但也可以在室温下发生形成有三维网状结构的固化产物。这种情况下，当对粘合剂层加力使得粘附体相互粘附时，固化的环氧树脂有优良的耐热性和粘着强度。其结果是，不像上述金属箔带子，粘合剂层很少会和粘附体分离，即使在粘附体之间由电连接产生了焦耳热。

环氧树脂可以不同，只要它能够提供具有高的耐热性和团聚力的粘合层。此类环氧树脂包括，例如，双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、苄环氧树脂、缩水甘油胺树脂、脂肪族环氧树脂、溴化环氧树脂、氟化环氧树脂等。

上述环氧树脂通常以 5 重量%-80 重量%的含量存在于组合物中。这里使用的重量%是以组合物的总重为基础的。如果环氧树脂的含量低于约 5 重量%，则组合物的耐热性就会降低，而如果环氧树脂的含量高于约 80 重量%，则组合物的粘合力就会降低，且组合物就容易变成液体。较好地是，组合物中存在

10 重量%-50 重量%的环氧树脂。

组合物中还加入了固化剂，通过在室温或提高的温度下和环氧树脂反应使组合物热固化。固化剂是可以不同，只要它能如上所述使组合物热固化。合适的固化剂包括，例如，胺型固化剂、酸酐、双氰胺、咪唑、阳离子聚合催化剂、胍化合物等。双氰胺是优选的，因为它在室温(30℃)下有热稳定性。

固化剂通常以 0.1 重量%-30 重量%存在于组合物中。如果组合物中的固化剂少于 0.1 重量%，所得组合物的硬度不够，如果组合物中的固化剂多于 30 重量%，则固化组合物的所需特性就会变坏。较好的是，固化剂以 0.5 重量%-10 重量%存在。

环氧树脂通常是有链结构的热塑性树脂，其重均分子量通常为 2,000-2,000,000 或数均分子量是 1,000-1,000,000，其环氧当量为 500-500,000，并能提供具有合适形状(如薄片)的组合物。此外，苯酚树脂有类似于上述环氧树脂的结构，这两种树脂是相互兼容的。此组合物可以成形为粘合剂薄片。将苯酚树脂和双酚 A 型环氧树脂或苋环氧树脂一起使用较好，因为这些树脂和苯酚树脂特别兼容。

粘合剂层的最小储存剪切弹性模量(G')是 1000,000Pa 或更小，或在 10-100,000 之间，能限制使树脂的流出。这样的粘合剂层使得凸起部分容易穿过该层自身，并使与粘附体之间的电连接电阻较小。当施加 60-260℃和 10^4 - 5×10^7 的压力时，这种粘合剂层可提供这些性能。

如果最小储存剪切弹性模量超过约 100,000Pa，为使凸起部分穿过粘合剂层就需要较高的压力。本说明书中的储存剪切弹性模量(G')是指用动态粘度测量装置(例如，来自 Rheometric 公司的 RDA II)测量时，在 6.28rad/sec 的角速度(频率为 1Hz)下以 5℃/min 将温度由 60℃升至 260℃时测得的值中的最小值。

粘合剂层可以用双马来酰亚胺树脂替代环氧树脂，或者除了有环氧树脂外再加上双马来酰亚胺树脂。此外，可以用各种超级工程塑料，例如通过苋双酚和环氧树脂反应获得的聚(羟基醚)或其它热塑性树脂替代苯氧基树脂，或者和苯氧基树脂一起使用。其中引入了上述苋骨架结构的聚(羟基醚)不仅改进了粘合剂层的耐热性，而且使粘合剂层具有了耐水性。

除非所得的组合物不能满足目的或不能产生本发明所需的效果，不含有如上所述的此类热塑性树脂，但主要含有环氧树脂、双马来酰亚胺树脂或它们的混合物以及固化剂的组合物可被用来形成可热固化的粘合剂层。此外，以乙烯

-缩水甘油甲基丙烯酸酯共聚物为主要组分的可热固化树脂，由于有低的吸水性，适合在高湿条件下使用。

在上述可热固化的导电性粘合片中，在导电层的两个表面上都形成了凸起部分和粘合剂层，然而，它们也可以仅在一个面上形成。图3显示了此类可热固化的导电性粘合片的截面图。

可以用任何常规的技术，包括以下描述的技术来制造本发明可热固化的导电性粘合片。

适合用于本发明的粘合剂层包括按下述方法制造的粘合剂层。通过将环氧树脂、苯酚树脂和固化剂混合制得可热固化的粘合剂。将得可热固化的粘合剂溶解在溶剂中获得涂布溶液。溶剂可以不同，只要它能够溶解可热固化的粘合剂。较好的是，溶剂包括甲乙酮(MEK)，它在低温下可挥发，并有较小的毒性。

在基材的一个表面上采用规定量的涂布溶液后，按此领域的技术人员已知的方法将所得涂层与基材分离，在规定温度下将其干燥形成粘合剂层。将所得粘合剂层从基材上分离后，将其附着到导电层的一个或两个面上形成一个叠层体。也可以对导电层直接施加涂布溶液，然后干燥。

对所得叠层体进行压花处理，在导电层中形成凸起部分。此时，由于粘合剂层基本上没有粘性，可以较容易地进行压花处理。也可以将粘合剂层附着在已经通过压花处理形成凸起部分的导电层上。此外，如果用焊料使可热固化的导电性粘合片相互连接或连接在粘附体上，可以在导电层表面施加助焊剂以方便连接。

可以在附着上粘合剂层后通过蚀刻等手段，将导电层分成几个相互没有联系的区域。

图4所示的本发明的连接结构，包括可热固化的导电性粘合片3，粘合剂层2、2'和其上形成的粘附体5、5'。粘合剂层2、2'附着在粘附体5、5'上，导电层1上的凸起部分4、4'穿过粘合剂层2、2'与粘附体5、5'接触。其结果是，如果粘附体有导电性，就可以由可热固化的导电性粘合片在其中形成低电阻的电连接。

图5的示意性流程图显示了用本发明可热固化的导电性粘合片形成电连接的方法。

首先，如图5(a)所示，粘附体5、5'排列在可热固化的导电性粘合片3的粘合剂层上。

然后,如图 5(b)所示,在两个粘附体之间施加规定大小的压力,同时将可热固化的导电性粘合片 3 的粘合层同时和粘附体 5、5' 一起加热。粘合剂层 2、2' 软化,导电层 1 的凸起部分 4、4' 消失并穿过粘合剂层 2、2',从而和粘附体 5、5' 接触。

如图 5(c)所示,继续施加压力,使粘合剂层和粘附体 5、5' 完全粘合而没有缝隙。此时,如果凸起部分 4、4' 的背面是空的,施加的压力会使凸起部分的增加其接触粘附体的表面积。其结果是,粘合片可以提供具有低电阻的电连接和与粘附体之间的稳定性电连接。必要的话,可进一步加热粘合剂层使可热固化的粘合剂完全固化。

在凸起部分 4、4' 和粘附体 5、5' 之间施加高达 10-100,000 安培的电流,可使导电层的凸起部分 4、4' 和粘附体 5、5' 熔化并结合。此外,如果在导电层的凸起部分和粘附体之间有钎焊材料如铜、锡、锌、铝、低熔点金属等,可以适当调整加热和结合的温度或者在凸起部分 4、4' 和粘附体 5、5' 之间通以适当的电流,而进行导电层的凸起部分 4、4' 和粘附体 5、5' 的硬焊(包括软焊)。使用这些方法会导致凸起部分 4、4' 和粘附体 5、5' 之间的紧密连接。

实施例

下文中,将根据以下实施例描述本发明,然而,本发明并不限于这些实施例。在这些实施例中,除非另有说明,术语“份数”和“%”是以占组合物总重量的重量表示的。

实施例 1-4

粘合剂层的制备

如表 1 所示,将苯酚树脂(YP 50S,来自 Tohto Kasei K. K.)、环氧树脂(DER 332,来自 Dow Chemical 公司)和以双氰胺为基的固化剂(DICY)混合,制备可热固化的粘合剂。然后将此可热固化粘合剂溶解在甲乙酮(MEK)和甲醇(MeOH)的溶剂混合物中,获得涂布溶液。

表 1

涂布溶液的组成(份数)

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
苯酚树脂 ^a	95	90	80	70
环氧树脂 ^b	5	10	20	30
双氰胺	0.49	0.97	1.94	2.91
MEK	100	100	100	100
MeOH	40	40	40	40

^aYP 50S, 来自 Tohto Kasei K. K.; 数均分子重量为 11,800

^bDER 332, 来自 Dow Chemical 公司; 环氧当量为 174

然后, 将规定量的各种涂布溶液用在聚(对苯二甲酸乙二醇酯)(PET)薄膜上(50 μm 厚), 用硅酮处理进行分离, 然后在 100°C 下干燥 20 分钟获得 30 μm 厚的粘合剂层。

粘合剂层弹性的测量

将粘合剂层从 PET 膜分离以后, 用下述方法测量储存剪切弹性模量(G')。储存剪切弹性模量(G'), 是以 5°C/min 将温度由 60°C 升至 260°C 的同时, 以 6.28rad/sec 的角速度的条件用动态粘度测量装置(RDA II, 来自 Rheometric 公司)进行测量。表 2 显示了每种粘合剂层从 60°C-260°C 时储存剪切弹性模量的最小值(G'_{\min})和 260°C 时的储存剪切弹性模量($G'_{\max 260^\circ\text{C}}$)。

可热固化的导电性粘合片的制备

在冷轧铜箔(SPCC-SB, 来自 Nippon Seihaku K. K.)的两个表面上都形成粘合剂层, 该铜箔厚 35 μm, 用作导电层。然后通过加热至 100°C 的轧辊施加压力, 使两个粘合剂层与冷轧铜箔附着, 得到层叠体。为获得可热固化的导电性粘合片, 将所得层叠体压花, 形成具有图 2 所示重复单元的凸起部分和凹下部分(直径 15. mm, 高 0.2mm, 相邻凸起部分的距离 $d=5\text{mm}$)。

连接结构的形成

然后, 将用上述冷轧铜箔制得的两个粘附体放在可热固化的导电性粘合片的两个表面上, 将所得物体被夹置在厚度为 1mm 的一对铝片之间。然后在 150°C 的炉子中将可热固化的导电性粘合片和粘附体加热 2 小时, 同时施加 $5\times$

10⁵Pa 的压力，获得连接结构。

测量连接结构的电阻和粘着强度

将上述连接结构从该对铝片中分离出来，冷却至室温 30℃。冷却至室温后，就测量两个粘附体之间的电阻并将测得的值定义为初始电阻。随后，将所得连接结构在 260℃ 的熔融焊料处理浴中漂浮 1 分钟，然后冷却至室温 30℃。冷却后，用与上述方法一样的方法测量两个粘附体之间的电阻，并将测量值定义为最终电阻。

此外，以每分钟 50mm 的速度将一片粘附体从连接结构上剥离，测量出 180° 剥离粘着强度。

表 2 显示了各个实施例连接结构的初始电阻、最终电阻以及 180° 剥离粘着强度。

表 2

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
G'_{\min} (Pa)	1.48×10^3	3.00×10^3	3.26×10^3	7.00×10^2
$G'_{\max 260^\circ\text{C}}$ (Pa)	1.47×10^4	1.60×10^5	1.60×10^6	2.54×10^6
粘着强度 (kgf/cm ²)	1.084	0.649	0.541	0.491
初始电阻 (ohm)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
用焊料处理后的电阻 (ohm)	5.4	10.5	<0.1	<0.1

实施例 5

制备粘合剂层和弹性模量

这一实施例中，用与实施例 1-4 一样的方法制得了厚度为 30 μm 的粘合剂层，不同之处是按表 3 制备涂布溶液。

表 3

成分	组成(部分)
苯酚树脂 ^a	55
苯酚树脂 ^b	15
环氧树脂 ^c	15
溴化环氧树脂 ^d	15
30%的聚(nBA/PEA)的乙酸乙酯溶液 ^e	10
30%的五氧化二锑的MEK溶液 ^f	10
双氰胺	1.5
TDI-尿素 ^g	0.1
MEK	80
MeOH	35
EtOH	15

^aYP 55 来自 Tohto Kasei K. K.

^bPKHM30 来自 Phenoxy Associate 公司

^cYD 128 来自 Tohto Kasei K. K. ; 环氧当量 180

^dYDB 400 来自 Tohto Kasei K. K.

^e正-丙烯酸丁酯/丙烯酸苯氧乙酯=50/50(重量比)的共聚物的 30%的乙酸乙酯溶液

^fAME 130 来自 Nissan Chemical Industries 有限责任公司

^gAmicure UR 2T 来自 Amicron Chem 公司

测量粘合剂层的弹性模量

用与实施例 1-4 同样的方法测量粘合剂层的弹性模量 G'_{\min} 和 $G'_{\max 260^{\circ}\text{C}}$ ，测出分别为 2400Pa 和 160,000Pa。

制备可热固化的导电性粘合片

这一实施例的可热固化的导电性粘合片是按下述方法制备的。

在来自 Fukuda Kinzoku Hakufun K. K. 的商品名为 TCu-0-35 的铜箔(作为导电层)上压花形成由许多凸起部分构成的边长 1.8mm 的方格, 凸起部分的线宽为 0.3mm, 高 0.075mm(以后将其称为压花表面)。将铜箔浸在 5%松香(KE 604, 来自 Arakawa Kagaku K. K.)在 MEK 的溶液中。然后将压花表面干燥除去 MEK。

将前述粘合剂层从 PET 膜上分离后, 将上述铜箔压在按前述方法在 PET 膜上制得的粘合剂层上, 这样就可以使铜箔的压花表面粘附到粘合剂层上。然后

用加热至 120℃ 的轧辊将粘合剂层和铜箔压成薄片，获得如图 3 所示的可热固化的导电性粘合片。

连接结构的形成

将上述可热固化的导电性粘合片切成宽 10mm、长 70mm 的矩形后，将一块粘附体叠压到粘合剂层上。具体是将粘附体，即镀锡铜箔（宽 13mm，长 30mm，厚 2mm），用 60% 锡/40% 铅焊料箔（宽 5mm，长 10mm，厚 0.1mm）叠压到粘合剂层上。镀锡铜箔为 C1110P 商品，得自 Test Piece 公司，并按 JIS（日本工业标准）H 3100 进行了标准化。

在 210℃ 下对可热固化的导电性粘合片和镀有锡的铜箔施加 $5 \times 10^6 \text{Pa}$ 的压力，为时 62 秒。焊料箔熔化，并密封在可热固化的导电性粘合片和镀锡铜箔之间。将可热固化的导电性粘合片通过测量为 $10 \times 20 \text{mm}^2$ 的接触表面积热结合到镀锡铜箔上。

将可热固化的导电性粘合片连同焊料箔以及镀锡铜箔在 150℃ 的炉子中加热 2 小时时，此时不施加外力，粘合剂层就固化得到了连接结构。

测量连接结构的电阻和粘着强度

测量连接结构的导电层和粘附体之间的电阻。如上所述，以每分钟 50mm 的速度从连接结构上剥离粘附体，测出 180° 剥离粘着强度。本实施例的连接结构的电阻和 180° 剥离粘着强度显示在表 4 中。

表 4

样品号	电阻 (mΩ)	粘着强度 (kgf/cm)
1	1.87	0.93
2	1.94	0.97
3	2.26	1.32
平均	2.02	1.07

对连接结构通以电流

然后，将本实施例的连接结构通过电线和 100V 的交流电源和白炽灯泡 (375 W RH) 串联连接，形成电路。在导电层和粘附体之间通以电流 30 分钟。导电层和粘附体在与电线的接触点部位不出现显著的温度升高 (5℃ 或更高)。

实施例 6

粘合剂层的形成以及弹性模量的测量

这一实施例中，以与实施例 1-4 同样的方法，制得厚度为 $30\ \mu\text{m}$ 的粘合剂层，不同的是按表 5 制备涂布溶液。

用与实施例 1-4 同样的方法，测量粘合剂层的弹性模量 G'_{min} 和 $G'_{\text{max}260^\circ\text{C}}$ 分别为 85Pa 和 $1.03 \times 10^7\text{Pa}$ 。

表 5

成分	组成(份数)
苯酚树脂 ^a	40
环氧树脂 ^b	30
聚己酸内酯改性的环氧树脂 ^c	30
30%的聚(nBA/PEA)的乙酸乙酯溶液 ^d	20
双氰胺	2.91
MEK	100
MeOH	40

^aYP 55 来自 Tohto Kasei K.K.；数均分子量为 11,800

^bDER 332 来自 Dow Chemical Japan 公司

^cPLACCEL G402 来自 Daicel Kagaku K.K.；环氧当量 1,350

^d正-丙烯酸丁酯/丙烯酸苯氧乙酯=50/50(重量比)的共聚物的 30%的乙酸乙酯溶液

制备可热固化的导电性粘合片并形成连接结构

按实施例 5 的方法制备本实施例可热固化的导电性粘合片，不同之处是使用本实施例的上述粘合剂层。

将本实施例的可热固化的导电性粘合片切成宽 25mm、长 70mm 的矩形后，将镀锌铁片直接附着到此粘合片的铜箔上。然后在 150°C 下在可热固化的导电性粘合片和镀锌铁片之间施加 $5 \times 10^6\text{Pa}$ 压力，粘合剂层就固化得到连接结构。

测量连接结构的电阻和粘着强度

然后测量本实施例连接结构的导电层和粘附体之间的电阻。同时，如上所述，以每分钟 50mm 的速度从连接结构上剥离粘附体，测量 180° 剥离粘着强度。本实施例连接结构的电阻和 180° 剥离粘着强度显示在表 6 中。

表 6

样品号	电阻 (mΩ)	粘着强度 (kgf/cm)
1	1.5	0.42
2	1.0	0.61
3	0.8	0.51
平均	1.1	0.51

对连接结构通以电流

以与实施例 5 一样的方法对本实施例的连接结构通以电流。导电层和粘附体在与电线的接触点部位不出现显著的温度升高(5℃或更高)。

对比实施例 1

制备可热固化的导电性粘合片

在这个对比实施例中, 将 5%的镀有金的聚合物导电颗粒(Gright 20 GNR 4, 6-EH, 来自 Nippon Kagaku Kogyo K.K.)分散在涂布溶液中。按实施例 5 的方法制备厚度为 35 μm 的粘合剂层, 不同之处是使用所得的涂布溶液来制备可热固化的导电性粘合片。

连接结构的形成

将粘附体, 即分别为厚度为 35 μm 的轧制铜箔和镀锡铜箔, 分别置于可热固化的导电性粘合片的两面上。然后在 150℃下在轧制铜箔和镀锡铜箔之间施加 2×10^7 Pa 的压力 2 小时, 形成连接结构。这样就使可热固化的导电性粘合片通过测得为 10×20 mm² 的接触面积压制结合到镀锡铜箔和轧制铜箔上。

测量连接结构的电阻和粘着强度

然后, 测量本对比实施例的连接结构的轧制铜箔和镀锡铜箔之间的电阻。同时, 以每分钟 50mm 的速度从连接结构上剥离镀锡轧制铜箔, 测量 180° 剥离粘着强度。本对比实施例连接结构的电阻和 180° 剥离粘着强度显示在表 7 中。

进行基本上同样的试验, 不同之处是, 将其在 150℃施压 1 分钟后, 在 150℃进行 2 小时固化而不施加外力。测得的连接电阻为 1 欧姆或更高。

对比实施例 2

连接结构的形成

这一对比实施例中，将带有铜箔的导电性压敏粘合片(#1245 来自 Sumitomo 3M 公司)附着在 35 μm 厚的轧制铜箔上，该粘合片铜箔的前表面上有压花形成的方形格子。在此情况下，导电性压敏粘合片是通过 25 \times 25mm² 的接触表面积紧密附着在轧制铜箔上的。

测量连接结构的电阻和粘着强度

然后测量本对比实施例连接结构两层铜箔之间的电阻。同时，以每分钟 50mm 的速度从连接结构上剥离轧制铜箔，测量 180° 剥离粘着强度。本实施例的连接结构的电阻和 180° 剥离粘着强度显示在表 7 中。

表 7

	初始电阻 (毫欧)	120°C/24 小时后的电阻 (毫欧)	粘着强度 (kgf/cm)
比较实施例 1	5	10	1.0
比较实施例 2	200	500	0.5

实施例 7

电焊

用加热至 120°C 的轧辊，将实施例 5 描述的粘合剂层叠压到 100 μm 厚镀锡铁箔的薄层上。用一个压模进行压制，在镀锡表面上形成高 30 μm 、直径 1.5mm 的一个凸起部分。获得了大小为 13 \times 30mm 的可热固化的导电性粘合片。将此粘合片放在用于实施例 5 的镀锡铜片(C1110P)上，使得凸起部分就与镀锡铜薄片接触，并在 150°C 下压制结合 20 秒。

将所得连接体夹在 National 电阻焊接设备(YR-080SRF-7)的两个电极之间，并在镀锡铜箔和镀锡铁箔(设置为记忆 65)之间通以电流将该凸起部分和镀锡铜片焊接起来。

不对连接体施加外力，在 150°C 下加热 2 小时使树脂固化。

在 30°C 测量连接体的镀锡铜片和镀锡铁片之间的电阻，测得的值为 1.6 毫欧。

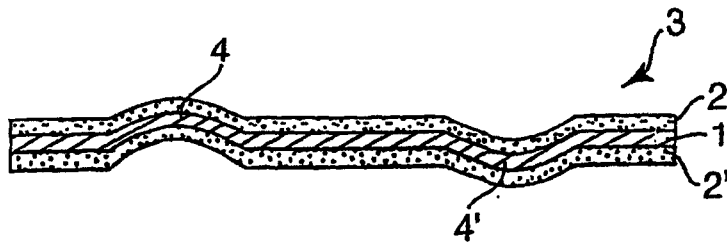


图 1

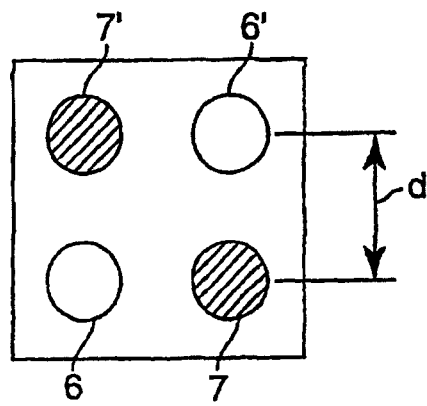


图 2

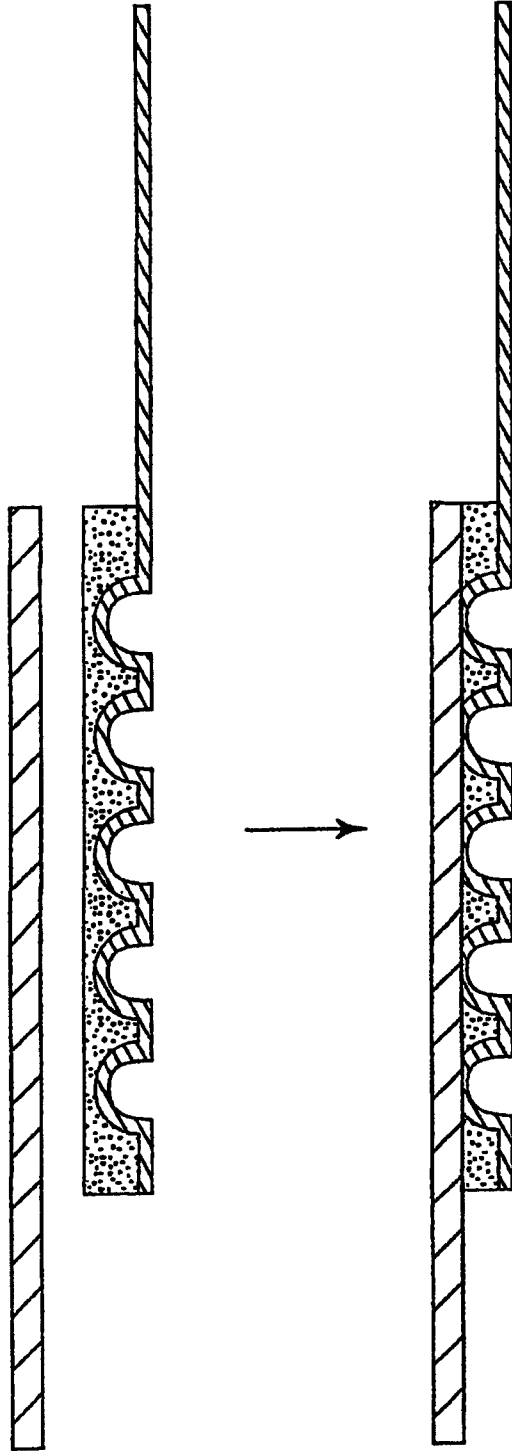


图 3

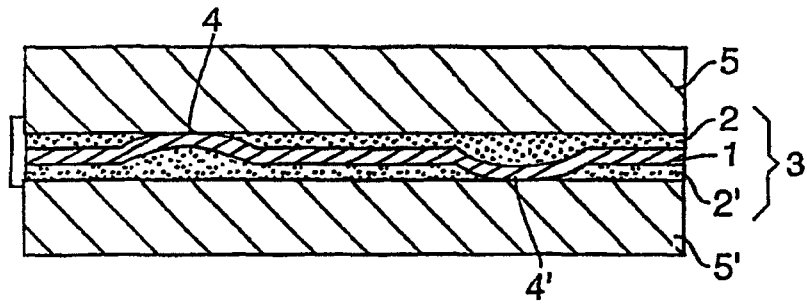


图 4

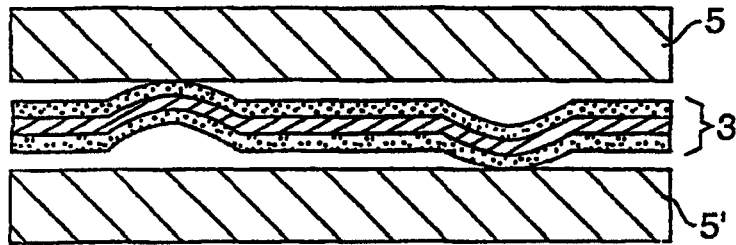


图 5(a)

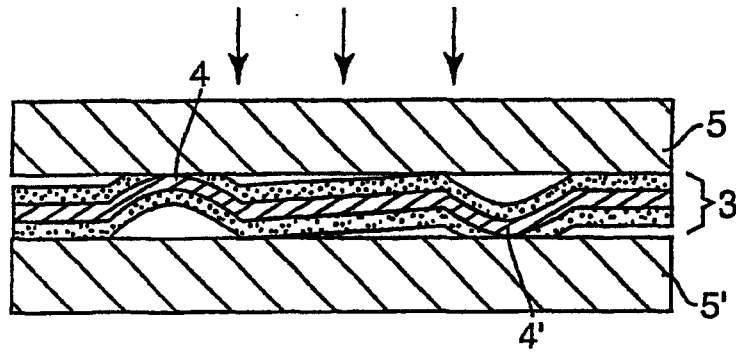


图 5(b)

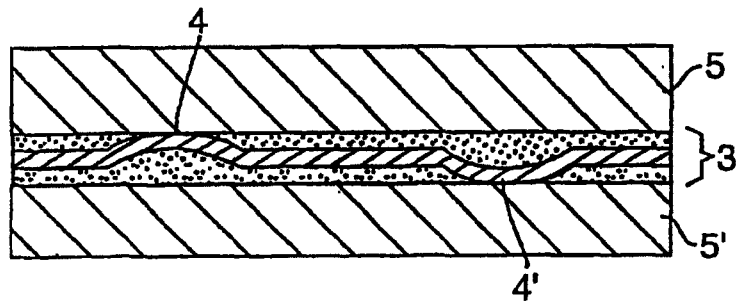


图 5(c)