



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102471651 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 23

(21) 申请号 201080030166. 8

H01L 23/498 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 07. 07

H05K 1/09 (2006. 01)

(30) 优先权数据

09164912. 9 2009. 07. 08 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 01. 05

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2010/059746 2010. 07. 07

(87) PCT申请的公布数据

W02011/003948 EN 2011. 01. 13

(71) 申请人 汉高股份有限及两合公司

地址 德国杜塞尔多夫

(72) 发明人 A·亨肯斯

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 过晓东 谭邦会

(51) Int. Cl.

C09J 9/02 (2006. 01)

H01B 1/22 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

导电粘合剂

(57) 摘要

本发明涉及适合在制造电子器件、集成电路、半导体器件、太阳能电池和 / 或太阳能模件中用作导电材料的粘合剂。该粘合剂包括至少一种树脂组分、至少一种含氮固化剂、至少一种低熔点的金属填料、和任选存在的至少一种不同于金属填料的导电填料。

1. 一种粘合剂,其包括:
 - a) 至少一种树脂组分,该树脂组分包括:
 - i) 至少一种氰酸酯组分,和
 - ii) 至少一种环氧树脂;
 - b) 至少一种含氮固化剂;
 - c) 至少一种金属填料,其在 1013 毫巴下的熔点小于 300℃ ;和
 - d) 任选存在的至少一种导电填料,其与金属填料不同。
2. 权利要求 1 的粘合剂,其中氰酸酯组分选自多官能的单体氰酸酯、多官能的聚合氰酸酯、和它们的组合。
3. 权利要求 1 和 / 或 2 的粘合剂,其中环氧树脂选自单官能的缩水甘油醚、多官能的缩水甘油醚、和它们的组合。
4. 权利要求 1-3 之一的粘合剂,其中该粘合剂包括核壳橡胶颗粒。
5. 权利要求 1-4 之一的粘合剂,其中含氮固化剂选自可热活化的固化剂。
6. 权利要求 1-5 之一的粘合剂,其中含氮固化剂选自胺 - 环氧加合物。
7. 权利要求 1-6 之一的粘合剂,其中金属填料选自铟、锡、以及铟和 / 或锡的合金。
8. 权利要求 7 的粘合剂,其中金属填料选自铟与至少一种选自以下的金属的合金:银、铋、铅。
9. 权利要求 7 和 / 或 8 的粘合剂,其中以合金的总量为基准该合金包括至少 10 重量%的铟。
10. 权利要求 1-9 之一的粘合剂,其中通过激光衍射法测量的导电填料如果存在则其平均粒径为 100nm 到 50 μ m。
11. 权利要求 1-10 之一的粘合剂,其中导电填料如果存在则选自银、铜、金、钯、铂、炭黑、碳纤维、石墨、铝、氧化铟锡、涂布银的铜、涂布银的铝、涂布金属的玻璃球、铋掺杂的氧化锡、和它们的组合。
12. 一种根据权利要求 1-11 之一的粘合剂的固化产品。
13. 一种胶接组件,其包括以分隔开的关系排列的两个衬底,两个衬底的每一个具有面向内的表面和面向外的表面,其中在这两个衬底的每一个的面向内的表面之间,由权利要求 12 的固化的粘合剂形成导电粘结体。
14. 权利要求 13 的胶接组件,其中至少一个衬底选自金属和导电的金属氧化物。
15. 权利要求 1-11 至少之一的粘合剂在制造电子器件、集成电路、半导体器件、和太阳能电池中的用途。

导电粘合剂

技术领域

[0001] 本发明涉及适合在制造电子器件、集成电路、半导体器件、太阳能电池和 / 或太阳能模件中用作导电材料的粘合剂。该粘合剂包括至少一种树脂组分、至少一种含氮固化剂、至少一种填料、和任选的至少一种与金属填料不同的导电填料。

背景技术

[0002] 在电子器件、集成电路、半导体器件、和太阳能电池和 / 或太阳电池模件的制造和组装过程中,导电材料被用于各种目的。例如,导电性粘合剂被用于将集成电路芯片粘合至衬底(芯片粘接粘合剂),或将金属接头粘合至太阳能电池表面上。

[0003] 对于各种不同的宽范围应用而言,导电材料如导电性粘合剂(ECA)可以被认为作为用于互连材料的焊料的有前途的替代品。通常,ECA在两个表面之间提供机械结合和导电性。典型来说,ECA配置品由填充有导电金属填料的聚合树脂制得。树脂通常在两个衬底之间提供机械结合,而导电性填料则通常提供所要求的电连接。一般地,ECA提供以下优点:较低的加工温度、降低的环境影响、和增加的抗热机疲劳性。

[0004] 例如,美国专利号 US 6,344,157B1 公开了一种用于微电子应用的具有改善的电稳定性的导电性胶粘剂,其包括聚合物树脂、导电填料、腐蚀抑制剂、和低熔点金属填料,其中低熔点金属填料可以选自钢、钢合金、锡合金或其混合物。聚合物树脂可以选自含乙烯基-、丙烯酸-、苯酚-、环氧、马来酰亚胺-、聚酰亚胺-、或硅-的树脂。上述提及的美国专利没有公开组合氰酸酯和环氧树脂作为聚合物树脂组分。

[0005] 虽然具有导电填料的导电粘合剂在导电应用中可能具有潜在的优点,但是它们还可能产生问题,如该粘合剂的聚合物部分相对较低的导电率。此外,金属填充的粘合剂的一个具体问题是实现填料加入量、粘合强度、固化速度、导电率和稳定的电接触电阻的恰当平衡。

[0006] 因此,需要新的具有导电性质的粘合剂,以实现要求的粘附力、固化速度、导电率和稳定的电接触电阻。

发明内容

[0007] 本发明提供了一种粘合剂和所述粘合剂的固化产品,这二者均具有导电性质。该粘合剂可以在约 50°C 至约 220°C 的温度下在约 0.1 秒至 100 分钟内固化。当固化时,该固化产品呈现出良好的粘附力、稳定的电接触电阻和高的导电率。

[0008] 本发明的粘合剂包括:

[0009] a) 至少一种树脂组分,其包括

[0010] i) 至少一种氰酸酯组分,和

[0011] ii) 至少一种环氧树脂;

[0012] b) 至少一种含氮固化剂;

[0013] c) 至少一种金属填料,其在 1013 毫巴下的熔点小于 300°C ;和

[0014] d) 任选存在的至少一种导电填料,其与金属填料不同。

[0015] 本发明的粘合剂能够在两个衬底之间形成导电粘结点,且可用于制造和组装电子器件、集成电路、半导体器件、太阳能电池和/或太阳电池模件。

[0016] 因此,本发明还提供胶接组件,其包括以间隔开的关系排列两个衬底,衬底的每一个具有面向内的表面和面向外的表面,其中在两个衬底的每一个的面向内的表面之间,由本发明的粘合剂的固化产品形成导电粘结点。

[0017] 本发明的另外的方面涉及本发明的粘合剂在制造电子器件、集成电路、半导体器件、太阳能电池和/或太阳电池模件之中的用途。

具体实施方式

[0018] 本发明所使用的术语“导电填料”是指一种材料,当将其加入到不导电树脂组分中时,其能够产生导电聚合物复合材料。导电填料与金属填料不同,所述金属填料在 1013 毫巴下的熔点小于 300°C。

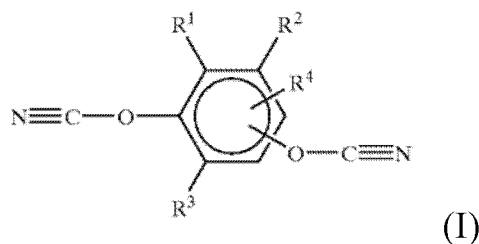
[0019] 本发明所使用的术语“太阳电池模件”是指若干互连的太阳能电池的装置,如若干电互连的太阳能电池的装置。本发明所使用的术语“太阳电池模件”包括太阳电池模件、太阳能电池板和太阳电池组。

[0020] 术语“树脂组分”是指所有在本发明粘合剂中存在的可聚合树脂和活性稀释剂。在具体的优选方案中,本发明粘合剂的所有树脂组分选自氰酸酯组分和环氧树脂。在替换的实施方案中,本发明的粘合剂包括至少一种其它的树脂组分,其优选选自含乙烯基-、含丙烯酸-、含苯酚-、含马来酰亚胺-、含聚酰亚胺-、或含硅-的树脂及其组合。

[0021] 在本发明的一个实施方案中,氰酸酯组分选自多官能的单体氰酸酯、多官能的聚合氰酸酯、及其组合。

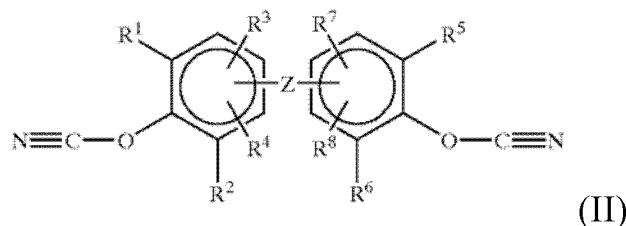
[0022] 术语“多官能的”是指具有至少两个氰酸酯基团的单体或聚合氰酸酯。这些化合物优选选自具有以下结构 (I) 至 (IV) 的化合物:

[0023]



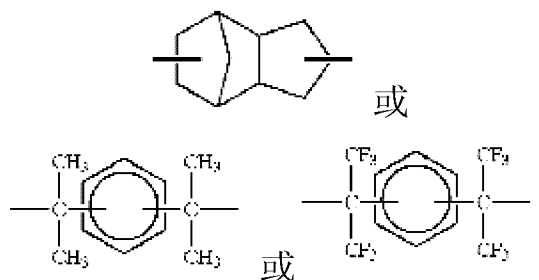
[0024] 其中 R¹ 至 R⁴ 彼此独立地源自氢、C₁-C₁₀ 烷基、C₃-C₈ 环烷基、C₁-C₁₀ 烷氧基、卤素、苯基或苯氧基,烷基或芳基任选部分或完全氟化。实例是亚苯基-1,3-二氰酸酯,亚苯基-1,4-二氰酸酯、2,4,5-三氟亚苯基-1,3-二氰酸酯;

[0025]



[0026] 其中 R^5 至 R^8 定义为 R^1 至 R^4 , 和 Z 是化学键、 SO_2 、 CF_2 、 CH_2 、 CHF 、 $CH(CH_3)$ 、 $C(CH_3)_2$ 、 $C(CF_3)_2$ 、 C_1 - C_{10} 烷基、 O 、 NH 、 $N=N$ 、 $CH=CH$ 、 COO 、 $CH=N$ 、 $CH=N-N=CH$ 、具有 C_1 - C_8 烷基的烷氧基烷基、 S 、 $Si(CH_3)_2$ 、或

[0027]

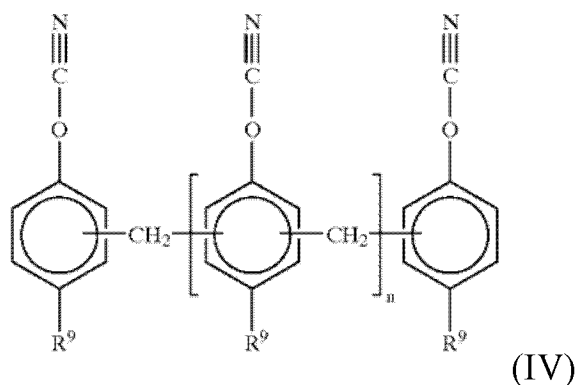


[0028] 实例是 2,2-双(4-氰酸根合-苯基)丙烷、2,2-双(4-氰酸根合-苯基)六氟丙烷、亚联苯基-4,4'-二氰酸酯；

[0029] $N \equiv C-O-R^{10}-O-C \equiv N$ (III)

[0030] 其中 R^{10} 是具有 3-100 个碳原子的两个键接的非芳族烃。该烃链可以被一或多取代基取代,所述取代基优选选自卤素如氟、羟基、酰基、和氨基；

[0031]



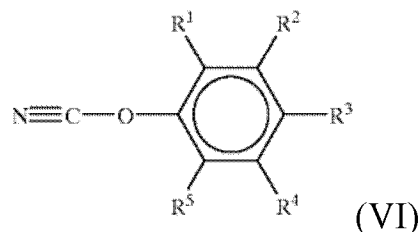
[0032] 其中 R^9 是氢或 C_1 - C_{10} 烷基, n 是 0 至 20 的整数。

[0033] 多官能的单体氰酸酯和多官能的聚合氰酸酯可以以单体或预聚物的形态单独来使用,或以彼此的混合物来使用,或以与一种或多种单官能氰酸酯的混合物来使用。

[0034] 优选的单官能氰酸酯选自具有以下结构 (V) 或 (VI) 的化合物：

[0035] $N \equiv C-O-R^{10}$ (V)

[0036]



[0037] 其中 R^1 至 R^5 和 R^{10} 如上定义。

[0038] 固化的树脂组分的性质,例如玻璃化转变温度可以通过使多官能的单体和/或聚合氰酸酯与单官能的氰酸酯共聚来控制,其中单官能氰酸酯的氰酸酯基的优选量是至多 50 摩尔%、优选至多 40 摩尔%和更优选至多 10 摩尔%,以本发明粘合剂的所有氰酸酯基计。

[0039] 这当中,适合用于本发明的可商购的氰酸酯组分是双酚 A 氰酸酯、六氟双酚 -A 氰酸酯、双酚 -E 氰酸酯、四甲基双酚 -F 氰酸酯、双酚 -M 氰酸酯、苯酚酚醛 (phenol novolac) 氰酸酯、双环戊二烯基 - 双酚氰酸酯、酚醛氰酸酯,例如可以商品名称 Primaset 商购的那些,如购自 Lonza and AroCy 的 PrimasetPT 15、Primaset PT 30、Primaset PT 60、Primaset BADCy、Primaset LECy、Primaset METHYLCy、Primaset BA 200,如购自 Huntsman 的 AroCy B-10、AroCy F-10、和 AroCy L-10。

[0040] 氰酸酯组分或不同氰酸酯组分的混合物的用量可以是 4 到 70 重量%、更优选从 20 到 60 重量%和最优选从 30 到 50 重量%,以本发明粘合剂的所有树脂组分的总重量计。

[0041] 本发明的粘合剂另外包括至少一种环氧树脂,即含环氧的化合物。用于本发明的市场上可商购的环氧树脂如下说明。

[0042] 使用的树脂可以包括多官能的含环氧的化合物,如 C_2-C_{28} 二醇的缩水甘油醚、 C_1-C_{28} 烷基 -、聚 - 苯酚缩水甘油醚;邻苯二酚、间苯二酚、氢醌、4,4' - 二羟基二苯基甲烷 (或双酚 F、如可商购自 Nippon Kayaku (日本) 的 RE-303-S 或 RE-404-S)、4,4' - 二羟基 -3,3' - 二甲基二苯基甲烷、4,4' - 二羟基二苯基二甲基甲烷 (或双酚 A)、4,4' - 二羟基二苯基甲基甲烷、4,4' - 二羟基二苯基环己烷、4,4' - 二羟基 -3,3' - 二甲基二苯基丙烷、4,4' - 二羟基二苯基砹、和三 (4- 羟苯基) 甲烷的聚缩水甘油醚;过渡金属络合物的聚缩水甘油醚;上述双酚的氯化 and 溴化产物;线性酚醛 (novolac) 的聚缩水甘油醚;通过酯化双酚的醚而获得的双酚的聚缩水甘油醚,所述双酚醚是通过使芳香族羧酸与二卤代烷或二卤代二烷基醚的盐酯化来获得的;聚酚的聚缩水甘油醚,通过使酚类与含至少两个卤素源自的长链卤素石蜡缩合而得到;苯酚酚醛环氧树脂;甲酚酚醛环氧树脂;和它们的组合。

[0043] 这当中,可商购的适合用于本发明的环氧树脂是酚类化合物的聚缩水甘油基衍生物,如可以以商品名 EPON 825、EPON 826、EPON 828、EPON1001、EPON 1007 和 EPON 1009 获得的那些;环脂族的含环氧化合物,例如购自 Huntsman 的 Araldite CY 179,或以商品名称 EPI-REZ 3510、EPI-REZ3515、EPI-REZ 3520、EPI-REZ 3522、EPI-REZ 3540 或 EPI-REZ 3546 购自 Hexion 的水性分散体;购自 Dow Chemical Co. 的 DER 331、DER 332、DER383、DER 354、和 DER 542;购自 Huntsman, Inc. 的 GY285;和购自 Nippon Kayaku, 日本的 BREN-S。其它适合的含环氧化合物包括由多元醇等等制备的聚环氧化合物,和苯酚 - 甲醛线性酚醛的聚缩水甘油基衍生物,后者可以是以商品名称 DEN 431、DEN 438、和 DEN 439 商购自 Dow Chemical Company 和商购自 Huntsman 的水分散体 Araldite PZ 323。

[0044] 还可商购得到甲酚的类似物,如购自 Huntsman, Inc. 的 ECN 1273、ECN1280、ECN 1285、和 ECN 1299,或水性分散体 ARALDITE ECN 1400。SU-8 和 EPI-REZ 5003 是可购自 Hexion 的双酚 A- 型环氧线性酚醛。环氧或苯氧基官能改性剂可用来改善粘附力、柔韧性和刚性,如 HELOXY 牌的环氧改性剂 67、71、84、和 505。当使用时,可以以相对于热固性树脂约 1 : 1 至约 5 : 1 的量使用环氧或苯氧基官能改性剂。

[0045] 当然,本发明还期望使用不同环氧树脂 (含环氧化合物) 的组合。

[0046] 环氧树脂或不同环氧树脂的混合物的用量可以是 30 至 96 重量%、更优选 40 至 80 重量%、和最优选 50 至 70 重量%,以本发明粘合剂的所有树脂组分的总重量为基准。

[0047] 优选氰酸酯组分的用量是 4 至 70 重量%、更优选 20 至 60 重量%、或 30 至 50 重量%,以本发明粘合剂的所有树脂组分的总重量为基准,环氧树脂的用量为 30 至 96 重

量%、更优选 40 至 80 重量%、或 50 至 70 重量%，以本发明粘合剂的所有树脂组分的总重量为基准。

[0048] 通过利用氰酸酯组分和环氧树脂的混合物，可以配制粘合剂，其显示出比类似的环氧基配制品更高的固化速度（在相对低的温度下）。另外，本发明的粘合剂提供了比上述环氧基配制品更高的导电率和更稳定的电接触电阻。

[0049] 在尤其优选的实施方案中，本发明粘合剂的所有树脂组分的总重量在 3 至 25 重量%、优选 5 至 18 重量%的范围内、更优选在 6 至 15 重量%的范围内，以本发明粘合剂的总重量为基准。

[0050] 在另一个实施方案中，本发明的粘合剂另外包括核壳橡胶颗粒。

[0051] 这样的颗粒通常具有由具有弹性体或橡胶状性质的聚合物材料（即，玻璃化转变温度小于约 0°C，例如小于约 -30°C）构成的核，所述核被由非弹性体聚合物材料（即，玻璃化转变温度大于环境温度，例如大于约 50°C 的热塑性或热固性 / 交联聚合物）构成的壳环绕。

[0052] 例如，所述核可由二烯均聚物或共聚物（例如，丁二烯或异戊二烯的均聚物，丁二烯或异戊二烯与一种或多种烯键式不饱和单体例如乙烯基芳族单体、（甲基）丙烯腈、（甲基）丙烯酸酯、等等的共聚物）构成，所述壳可以由一种或多种单体的聚合物或共聚物构成，例如（甲基）丙烯酸酯（例如，甲基丙烯酸甲酯）、乙烯基芳族单体（例如，苯乙烯）、乙烯基氰化物（例如，丙烯腈）、不饱和酸和酐（例如，丙烯酸）、（甲基）丙烯酰胺、和具有适合的高玻璃化转变温度的类似物。其它的橡胶状聚合物还可以适合用于所述核，其包括聚丙烯酸丁酯或聚硅氧烷弹性体（例如，聚二甲基硅氧烷、特别是交联的聚二甲基硅氧烷）。核壳橡胶颗粒可以由两层以上构成（例如，一个橡胶状材料的中心核可以被不同橡胶状材料的第二个核环绕，或该橡胶状核可以被两种不同组成的壳环绕，或该核壳橡胶颗粒可以具有结构软核、硬壳、软壳、硬壳）。在本发明的一个实施方案中，所使用的核壳橡胶颗粒由核与具有不同化学组成和 / 或性质的两个同心壳组成。

[0053] 所述核或壳、或核和壳两者均可以被交联（例如，离子或共价交联）。可以将壳接枝到核上。包括壳的聚合物可以带有一种或多种不同类型的官能团（例如，环氧基），所述官能团能够过与本发明粘合剂的其它组分相互作用。

[0054] 典型地，所述核可以占核壳橡胶颗粒的约 50 到约 95 重量%，而壳占核壳橡胶颗粒的约 5 到约 50 重量%。

[0055] 核壳橡胶颗粒可以具有纳米级尺寸。即，核壳橡胶颗粒具有小于约 1000nm、优选小于约 400nm、和更优选小于约 350nm 的平均直径，期望其在 50 至 350nm 的范围内。

[0056] 制备具有核壳结构的橡胶颗粒的方法是本领域众所周知的，并且例如描述于美国专利号 US 4, 419, 496、4, 778, 851、5, 981, 659、6, 111, 015、6, 147, 142 和 6, 180, 693 中，在此将每个文献整体通过引用结合在此。

[0057] 具有核壳结构的橡胶颗粒可以以母料的形式来制备，其中橡胶颗粒被分散于一种或多种树脂内，如双酚 A 的二缩水甘油醚。例如，该橡胶颗粒通常以水分散体或乳液的形式制备。这种分散体或乳液可以与期望的树脂或不同树脂与水及其它可通过蒸馏等等去除的挥发物的混合物结合。

[0058] 特别适合的具有核壳结构的橡胶颗粒在环氧树脂中的分散体可购自 Kaneka Corporation 或 Hanse Chemie，如 Kaneka MX-120 (25 重量%的纳米级核壳橡胶在双酚 A 二

缩水甘油醚基质中的母料)、Kaneka MX-136(25 重量%的纳米级核壳橡胶在双酚 F 二缩水甘油醚基质中的母料)、和 Hanse Chemie Albidur EP 940。

[0059] 例如,所述核可以主要由聚丁二烯、聚丙烯酸酯、聚丁二烯/丙烯腈混合物、多元醇和/或聚硅氧烷或任何产生低玻璃化转变温度的其它单体原料形成。外壳可以主要由聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯或聚氯乙烯或任何产生较高玻璃化转变温度的其它单体原料形成。

[0060] 可以将以这样的方式形成的核壳橡胶颗粒分散于环氧树脂中。

[0061] 核壳橡胶颗粒可以以约 5 至约 45 重量份、优选约 10 至约 30 重量份的量存在于本发明的粘合剂中,以本发明粘合剂的所有树脂组分的总重量为基准。

[0062] 通过使用核壳橡胶颗粒,可以增加本发明粘合剂的刚性和剥离粘着力,而不会降低本发明粘合剂固化产品的玻璃化转变温度。

[0063] 含氮固化剂允许本发明的粘合剂在适当的条件下固化,其中所述固化剂可以选自具有至少一个氨基如伯氨基或仲氨基的化合物。

[0064] 在本发明的一个实施方案中,含氮固化剂选自显示出阻隔或降低的反应性的伯胺或仲胺。定义“显示出阻隔或降低的反应性的伯胺或仲胺”是指由于化学或物理阻隔,不能与树脂组分反应或与树脂组分仅具有低的反应能力的那些胺,但是可以使反应性再生,而不会与可以裂解保护基的化学反应物反应。由于物理或化学条件,这些性质可能是所述胺固有的。

[0065] 显示出阻隔或降低的反应性的伯或仲胺可以被化学或物理包封。在例如通过在升温下使其熔融、通过去除护层或涂层、或在超声波或其它能量类型的压力作用下释放胺之后,树脂组分的固化反应开始。

[0066] 在本发明优选的实施方案中,含氮固化剂选自可热活化的固化剂。

[0067] 可热活化的固化剂的实例是胍、取代胍、取代脲、三聚氰胺树脂、三聚氰二胺衍生物、环状叔胺、芳香胺和/或其混合物。

[0068] 优选的含氮和/或可热活化的固化剂选自胺-环氧加合物。胺-环氧加合物是本领域众所周知的,并且描述于例如美国专利 US 5,733,954、5,789,498、5,798,399 和 5,801,218 中,在此将它们之中的每个整体通过引用结合在此。这样的胺-环氧加合物是一种或多种胺化合物与一种或多种环氧化合物之间的反应产物。还可以在制备该胺-环氧加合物的过程中使用羧酸酐、羧酸、苯酚酚醛清漆树脂、水、金属盐等等作为其它的反应物,或一旦胺和环氧已经反应,则使用它们进一步改性该加合物。

[0069] 优选该加合物是在室温下不能溶解于本发明树脂组分中的固体,但是其在加热下变得可溶或熔化、以及作用为固化树脂组分的固化剂(硬化剂)。虽然可以使用任何类型的胺,但是优选杂环胺、含有至少一个仲氮的胺和咪唑化合物。

[0070] 说明性的咪唑包括 2-甲基咪唑、2,4-二甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑等等。其它适当的胺包括但是不局限于哌嗪、哌啶、吡唑、嘌呤、和三唑。可以利用任何一种环氧树脂作为该加合物的其它原材料,包括单官能、双官能、和多官能的环氧化合物,如先前论及环氧树脂所描述的那些。

[0071] 适当的胺-环氧加合物可购自商品源,例如 Ajinomoto, Inc., Air products, Adeka, Asahi Denka Kogyo K.K., 和 Asahi Chemical Industry Company Limited。尤其

优选用于本发明中的是由 Ajinomoto 以商标 AJICURE 出售的产品和由 Air products 以商标 AMICURE 或 ANCAMINE 出售的产品。

[0072] 这当中,适合用于本发明的可商购的胺-环氧加合物是 Ajicure PN-H, Ajicure PN-23(J), Ajicure PN-40(J), Ajicure PN-50(J), Ajicure PN-31, Amicure2014 AS, Amicure 2014FG, Amicure 2337S, Amicure 2441, Amicure 2442, Ajicue MY-24, Ajicure MY-H, Ajicure MY-23, Adeka Hardener EH 4360S, Adeka Hardener EH 4370S, Adeka Hardener EH 3731S, 和 Adeka Hardener EH 4357S。

[0073] 当然,本发明还期望使用不同含氮固化剂的组合,如不同胺-环氧加合物的组合。

[0074] 至少一种含氮固化剂如胺-环氧加合物在本发明粘合剂中的用量在约 5 至约 40 重量份的范围内、优选用量在约 8 至约 30 重量份的范围内、更优选用量在约 10 至约 25 重量份的范围内,以本发明粘合剂的所有树脂组分的总重量为基准。

[0075] 取决于该含氮固化剂的化学性质,可以配制具有 5 小时直到若干月有效时间的单组分粘合剂以及双组分粘合剂。

[0076] 术语“有效时间”是指本发明粘合剂配制品在 22°C 下的稳定性。与粘合剂配制品的原始粘度相比,只要本发明粘合剂的粘度增加小于 50%,则认为本发明粘合剂配制品稳定。当然,所有粘度均是在相同条件下测量的。

[0077] 一旦要求固化反应,则将要求的热或能量引入这些组分的混合物内,于是发生自然固化,在约 0.1 秒至 100 分钟后完成固化,这取决于所选择组分的反应性。

[0078] 本发明的粘合剂还包括至少一种金属填料,其在 1013 毫巴下的熔点小于 300°C。优选该至少一种金属填料在 1013 毫巴下测量的熔点小于 270°C、或小于 250°C、或小于 230°C、或小于 200°C、或小于 180°C 或小于 160°C。

[0079] 对于金属合金,术语“熔点”是指所述金属合金的共晶熔点。如果金属合金不显示共晶熔点,则所给熔点是指该合金完全变成其液态时的温度。

[0080] 不同金属或金属合金的熔点可以轻易地由所属技术领域的技术人员来测量,或可以在文献中找到(例如, Holleman-Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 101. Edition, de Gruyter, 1995)。

[0081] 在本发明的一个实施方案中,金属填料选自铟(熔点:157°C)、锡(熔点:232°C)、以及铟和/或锡的合金,如铟与银、铋、锡和/或铅的合金,或者锡与银、铋、铟和/或铅的合金。

[0082] 术语“铟合金”是指包括至少 5 重量%铟的合金,以合金的总量为基准。

[0083] 术语“锡合金”是指包括至少 5 重量%锡的合金,以合金的总量为基准。

[0084] 在尤其优选的方案中,本发明的合金包括至少 10 重量%的铟、优选至少 20 重量%的铟,更优选至少 30 重量%的铟,和/或至少 10 重量%的锡、优选至少 20 重量%的锡,更优选至少 30 重量%的锡,以合金总重量为基准。

[0085] 适合的铟和/或锡合金的例子包括 SnPb(Sn 63 重量%, Pb 37 重量%, 熔点 183°C), SnAg(Sn 96.5 重量%, Ag 3.5 重量%, 熔点 221°C), SnIn(Sn 50 重量%, In 50 重量%, 熔点 120°C), SnBi(Sn 5 重量%, Bi 95 重量%, 熔点 251°C), BiInSn(Bi 32.5 重量%, In 51 重量%, Sn 16.5 重量%, 熔点 62°C), BiPbSn(Bi 50 重量%, Pb 26.7 重量%, Sn 13.3 重量%, 熔点 70°C), BiPbSn(Bi 25 重量%, Pb 25 重量%, Sn 50 重量%, 熔点

100℃), AgIn(Ag10 重量%, In 90 重量%, 熔点 237℃), InGa(In 99.3 重量%, Ga 0.7 重量%, 熔点 150℃)。

[0086] 当然, 本发明还期望使用不同金属填料的组合, 所述金属填料在 1013 毫巴下的熔点小于 300℃。

[0087] 加入在 1013 毫巴下熔点小于 300℃的金属填料(如钢和/或钢的合金)能够改善由本发明粘合剂形成的导电粘结体的长期稳定性, 因为所述金属填料能够阻止电阻率的显著增加, 甚至在高温和/或高湿度条件下。

[0088] 在本发明的粘合剂中, 至少一种在 1013 毫巴下熔点小于 300℃的金属填料(如钢)的用量可以在约 0.1 至约 40 重量份的范围内、优选用量在约 1 至约 10 重量份的范围内、和更优选用量在约 2 至约 5 重量份的范围内, 以本发明粘合剂的总重量为基准。

[0089] 本发明的粘合剂可以另外包括至少一种导电填料。该导电填料与该金属填料不同, 并且导电填料优选选自银、铜、金、钯、铂、炭黑、碳纤维、石墨、铝、氧化钢锡、涂布银的铜、涂布银的铝、镀金属的玻璃球、掺杂铈的氧化锡、及其组合。如果存在, 至少一种导电填料优选选自银。

[0090] 当然, 本发明还期望使用不同导电填料的组合。

[0091] 在本发明的一个实施方案中, 使用至少一种微粒导电填料, 其具有 100nm 至 50 μm、优选 5 μm 至 30 μm、和更优选 1 μm 至 10 μm 的平均粒径。该微粒导电填料可以具有不同的形状, 如球状、片状和/或树枝状。

[0092] 本发明所使用的术语“平均粒径”优选是指累积体积分布曲线的 D50 值, 在该数值下, 50% 体积的颗粒具有小于所述值的直径。在本发明中该平均粒径或 D50 值是利用购自 Microtrac Inc. 的 S3500 根据激光衍射法测量的。在这个方法中, 根据 Fraunhofer 或 Mie 理论的实践, 利用激光束的衍射来测量悬浮液或乳液中的颗粒尺寸。在本发明中, 运用 Mie 理论或为非球状颗粒修正的 Mie 理论。

[0093] 添加平均粒径在 10nm 至 100nm 范围内的纳米微粒导电填料通常能够增加树脂组分的体积导电率, 同时保持能够相对容易加工和处理的粘度。此外, 纳米微粒导电填料可以渗入微米级导电不能接近的表面孔隙和不平整处, 从而降低对界面电阻的影响。当存在微米级颗粒时, 纳米颗粒导电填料在这个配制品中的存在还能够改善粘合剂的稳定性。

[0094] 在本发明的粘合剂中, 该至少一种导电填料如银的用量在约 40 至约 95 重量%、优选用量在约 50 至约 90 重量%的范围内、和更优选用量在约 70 至约 85 重量%的范围内, 以本发明粘合剂的总重量为基准。

[0095] 在另外的实施方案中, 本发明的粘合剂另外包括本领域已知的典型添加剂, 如增塑剂、油、稳定剂、抗氧化剂、颜料、染料、聚合物添加剂、消泡剂、防腐剂、增稠剂、流变学改性剂、湿润剂、母料、增粘剂、分散剂、和水。

[0096] 当使用时, 以足以提供期望性质的量使用所述添加剂。在本发明的粘合剂中至少一种添加剂的用量在约 0.05 至约 10 重量%的范围内、优选用量在约 1 至约 5 重量%的范围内, 和更优选在约 2 至约 4 重量%的范围内, 以本发明粘合剂的总重量为基准。

[0097] 当然, 本发明还期望使用不同添加剂的组合。

[0098] 本发明粘合剂的一个典型配方包括:

[0099] a) i) 25 至 55 重量%的至少一种氰酸酯组分, 以所有树脂组分的总重量为基准;

[0100] a) ii) 45 至 75 重量%的至少一种环氧树脂,以所有树脂组分的总重量为基准 ;
[0101] b) 5 至 40 重量份的至少一种含氮固化剂,以所有树脂组分的总重量为基准 ;
[0102] c) 0.1 至 40 重量%的至少一种在 1013 毫巴下的熔点小于 300℃的金属填料,以本发明粘合剂的总重量为基准 ;
[0103] d) 0 至 95 重量%的至少一种与金属填料不同的导电填料,以本发明粘合剂的总重量为基准 ;
[0104] e) 0 至 35 重量份的至少一种核壳橡胶,以所有树脂组分的总重量为基准 ;和
[0105] f) 0 至 10 重量%的至少一种添加剂,以本发明粘合剂的总重量为基准,其中树脂组分 ai)、aii) 和 b) 的比例在 3 至 22 重量%的范围之内,以本发明粘合剂的总重量为基准。

[0106] 本发明粘合剂的一个优选配方包括 :

[0107] a) i) 2 至 8 重量%的至少一种氰酸酯组分 ;
[0108] a) ii) 3 至 10 重量%的至少一种环氧树脂 ;
[0109] b) 1.5 至 3 重量%的至少一种胺 - 环氧加合物 ;
[0110] c) 1.5 至 3 重量%的铜 ;
[0111] d) 70 至 90 重量%的银 ;
[0112] e) 0 至 5 重量%的至少一种核壳橡胶 ;和
[0113] g) 0 至 5 重量%的至少一种添加剂,
[0114] 其中每个组分的量都是以本发明粘合剂的总重量为基准。

[0115] 本发明的发明人发现上述配制品可用作粘合剂,其同时显示出高的剥离强度、高的固化速度、高的导电率、稳定的电接触电阻(长期稳定性)和低的体积导电率。

[0116] 本发明的粘合剂是导电性胶粘剂,其可用作无铅焊料代替物技术、常规的互连技术、芯片粘接粘合剂、等等。利用本发明粘合剂的电子器件、集成电路、半导体器件、太阳能电池和 / 或太阳电池模件及其它装置可在全世界用于各式各样的应用,包括能源生产、个人电脑、控制系统、和电话网络。

[0117] 在尤其优选的应用中,本发明的粘合剂用于替换太阳能电池和 / 或太阳电池模件中的焊合或熔接的互连线。这些太阳能电池 / 模件包括但是不局限于电池和基于晶体硅(c-Si) 电池的模件,以及所谓的薄膜太阳电池模件,其中光致电压层可以包括 CI(G)S(铜铟硒化物或铜铟硫化物, CuInSe_2 或 CuInS_2 , 铜铟镓硒化物或铜铟镓硫化物, CuInGaSe 或 CuInGaS)、碲化镉(CdTe)、a-Si、 μ -Si 或其组合)。可以在用于与表面电路互连的太阳能电池 / 模件上设置普通的接触接头,如镀锡、锡铅、锡铅银或锡银的铜接头。该接触接头与太阳能电池 / 模件的焊合会由于硅制成的太阳能电池 / 组件与焊料之间的热膨胀系数不匹配而产生硬的互连和残余应力。在制造和维修期间,通过互连观察到的温度循环将会损害太阳能电池和 / 或太阳电池模件。

[0118] 在本发明的上下文中,本发明的粘合剂可用作焊料的无铅替换物。与焊合相比,本发明粘合剂较低的加工温度会在冷却至室温之后产生较低的残余应力。传统的含铅焊合发生在约 220℃的温度下,传统的不含铅的焊合发生在 220℃以上的温度,而本发明的粘合剂可以在充分低于 220℃的温度下的层合期间或之前固化。

[0119] 当固化时,该粘合剂的固化产品在太阳能电池和 / 或太阳电池模件的接触接头与

表面之间形成稳定的互连,其中所述互连提供高的机械强度、稳定的电接触电阻、和高的导电率。

[0120] 因此,本发明粘合剂的固化产品是本发明另外的一个方面。如上所述,本发明的粘合剂在约 50°C 至约 220°C、90°C 至约 180°C 或 120°C 至约 150°C 的温度下在约 0.1 秒至 100 分钟内固化。

[0121] 在优选的方案中,本发明的粘合剂在 120°C 至 150°C 下在小于 5 秒、优选小于 4 秒、和更优选小于 3 秒内固化。本发明的粘合剂的固化可通过加热该配制品来进行,例如通过利用 IR 灯或传统的加热技术。

[0122] 本发明另外的方面是胶接组件,其包括以分隔开的关系排列的两个衬底,每个衬底具有面向内的表面和面向外的表面,其中由本发明的粘合剂的固化产品在这两个衬底的每个面向内的表面之间形成导电粘结构。

[0123] 至少一种的衬底可以选自金属,如金属烧制糊、铝、锡、钼、银,和导电金属氧化物,如氧化铟锡 (ITO)、氟掺杂的氧化锡、铝掺杂的氧化锌等等。

[0124] 另外适合的金属包括铜、金、钯、铂、铝、涂布铟银的铜、涂布银的铝、锡、和涂布锡的铜。

[0125] 硅衬底可以是结晶或非结晶的。结晶的硅可以选自单晶硅或多晶硅。单晶硅是通过从高纯度的单晶晶块上切削晶片来生产的,而多晶硅是通过将硅的铸块锯成条和然后锯成晶片来生产的。

[0126] 在尤其优选的实施方案中,一个衬底由一般用在结晶硅太阳能电池 / 模件上的金属烧制糊或透明导电氧化物如氧化铟锡制成,而另一个衬底由涂布锡的铜、涂布锡银的铜或涂布银的铜制成。

[0127] 本发明使用的术语“烧制糊”通常是指厚膜组合物,其包括能够赋予该组合物恰当电功能性质的功能相。该功能相包括分散在有机介质中的电功能粉末,所述有机介质用作形成该组合物功能相的载体。将该组合物燃烧以燃尽有机相,活化无机粘结剂相,并且赋予电功能性质。

[0128] 本发明另外的方面涉及本发明粘合剂在制造电子器件、集成电路、半导体器件、和太阳能电池中的应用。

[0129] 通过利用在 1013 毫巴下熔点低于 300°C 的金属填料如铟,可以改善由该导电性胶粘剂形成的导电粘结构的长期稳定性,因为所述金属填料能够阻止在所述粘结构中产生的电阻率的显著增加。

[0130] 通过以下代表性的实施例来进一步说明本发明。

[0131] 实施例

[0132] 使用以下材料:

[0133] 氰酸酯组分:4,4'-亚乙基二苯基二氰酸酯(购自 Lonza 的 Primaset Lecy)

[0134] 环氧树脂 1:双酚 F 二缩水甘油醚

[0135] 环氧树脂 2:购自 Acros 的 1,4-丁二醇二缩水甘油醚

[0136] 含氮固化剂:如本发明所述的环氧加合物形态的含氮化合物

[0137] 核壳橡胶颗粒:如本发明所述的核壳橡胶颗粒

[0138] 铟:购自 AM&M 的 Type 6A 625

[0139] 银：微米级银薄片

[0140] 如下表 1 所示制备不同的样品。样品 1 号和样品 3 号是对照样品。样品 1 号是与样品 2 号类似的配制品，只是不包括钨。样品 3 号是可商购的环氧基导电性胶粘剂 (ECCOBOND CE 3103WLV)，其不包括氰酸酯组分。

[0141] 表 1

[0142]

组分	样品号 [重量%]	
	1 (对照)	2
氰酸酯组分	5.68	5.57
环氧树脂 1	4.79	4.70
环氧树脂 2	2.13	2.09
含氮固化剂	2.13	2.09
核壳橡胶颗粒	1.60	1.56
钨	-	2.00
银	83.66	82.00
总计	100	100

[0143] 如下制备样品 1 号和 2 号中的每一个：

[0144] 向氰酸酯组分中添加环氧树脂 1 和 2，然后在快速混合器容器内在 22°C 的温度下以 2000rpm 的混合速度搅拌 2 分钟的时间。

[0145] 添加剩余的组分，并且在 22°C 的温度下将所得的配制品以 1000rpm 的混合速度搅拌 1 分钟的时间，直到观察到形成基本上均质的配制品。

[0146] 使用以下方法进一步表征本发明的不同样品（粘合剂）：

[0147] 电接触电阻

[0148] 通过将涂布银的铜接触接头与氧化钨锡的测试层相连，或通过将涂布锡的铜接触接头与 c-Si 太阳能电池的前导电条（银烧制糊）相连来测定电接触电阻（TLM 结构测试装置）。通过将 7 个接触接头与测试层接触来获得 TLM 结构，其中接触接头显示出从约 3mm 至约 18mm 的接触接头间的递增距离。通过 Keithley 2010 万用表测量相邻接触接头间的电阻，并且将其绘制成与距离相关的图。接触电阻值是由从那个图所得曲线截距的一半。

[0149] 稳定的电接触电阻

[0150] 利用如上所述的 TLM 测试装置，由加速老化试验（85°C，85% 的相对湿度）测量电接触电阻的稳定性。

[0151] + 在 4000h 后该电接触电阻增加小于 20%，以初始电接触电阻为基准。

[0152] - 在 4000h 后该电接触电阻增加大于 20%，以初始电接触电阻为基准。

[0153] 剥离强度

[0154] 通过将金属接头（2mm 宽，150 微米厚，镀 SnAg 的铜接头）附着于 10×10cm 的陶瓷衬底上来测量剥离强度。通过利用模板（2×5×0.75mm 的尺寸），将粘合剂在陶瓷衬底上向

下印刷五次以生产五个粘合斑。在将金属接头置于该五个粘合斑上之后，在 150°C 的箱型烘箱中将该组件固化 10 分钟。在使用购自 Frolyt 的 90° 剥离试验设备测量剥离强度之前，将样品在室温下保持至少两个小时。对于所有记录的剥离强度值，使用 8.8mm/sec 的剥离速度。记录的结果是 15 个样品的平均值（三个金属接头，每个金属接头五个粘合斑）。

[0155] 粘度

[0156] 在 25°C 下利用购自 TA 仪器的 AR 1000 流变仪测量粘度。对于这个测量，使用 2cm 的板几何形状和 200 微米的间隙。施加的剪切速率是 $15s^{-1}$ 。

[0157] 表 2 显示了样品 1 号至 3 号的不同性质。

[0158] 表 2

[0159]

性质	样品号 [重量%]		
	1 (对照)	2 (发明)	3 (对照)
在 ITO 上的电接触电阻 [Ohm] ^[2]	1.76	1.36	0.58
在 ITO 上电接触电阻的稳定性 ^[1]	-	+	+
在 Ag 烧制糊上的电接触电阻[mOhm] ^[3]	7.86	7.33	10.9
在 Ag 烧制糊上电接触电阻的稳定性 ^[1]	-	+	-
剥离强度[N/2mm]	2.3	2.4	1.0
粘度[Pa·s]	24.97	25.96	23.97

[0160] ^[1]+ 在 85°C /85% RH 下存储 4000h 之后该电接触电阻增加小于 20%，以初始电接触电阻为基准。

[0161] - 在 85°C /85% RH 下存储 4000h 之后该电接触电阻增加大于 20%，以初始电接触电阻为基准。

[0162] ^[2] 在 2mm×20mm 的接触面积上

[0163] ^[3] 在 2mm×2mm 的接触面积上

[0164] 3 号样品的固化速度是在 150°C 下 5 分钟，而 1 号和 2 号样品在 150°C 下在小于 5 秒内固化。