

## Aplikace vodivých lepidel z pohledu termomechanických vlastností

P. Mach<sup>1</sup>, R. Polanský<sup>2</sup>

<sup>1</sup> České vysoké učení technické v Praze, Fakulta elektrotechnická, Katedra elektrotechnologie  
Technická 2, Praha

<sup>2</sup> Katedra technologií a měření, Fakulta elektrotechnická, ZČU v Plzni,  
Univerzitní 26, Plzeň

E-mail : mach@fel.cvut.cz, rpolansk@ket.zcu.cz

### **Anotace:**

Vzorky připravené z elektricky vodivého lepidla ECOSOLDER AX20 (AMEPOX) s izotropní elektrickou vodivostí byly analyzovány s použitím termomechanické analýzy (TMA), dynamické mechanické analýzy (DMA), diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC), termogravimetrie (TGA) a také infračervenou spektroskopií s použitím Fourierovy analýzy (FTIR). Uvedené analýzy ukázaly silný vliv vytvrzování lepidla na jeho mechanické vlastnosti, dále že lepidlo nebylo optimálně vytvrzeno, přestože vytvrzování bylo provedeno v souladu s doporučením výrobce, a že vytvrzování lepidla ve vakuu nemá vliv na jeho chemické složení.

Specimens prepared from the electrically conductive adhesive with isotropic electrical conductivity ECOSOLDER AX20 (AMEPOX) have been inspected using thermomechanical analysis (TMA), dynamic mechanical analysis (DMA), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TGA) and additionally also by infrared spectrometry with Fourier transformation (FTIR). These analyses have shown, first, the strong influence of curing on mechanical properties of the adhesive, secondly that the adhesive was not fully cured and thirdly that the curing in vacuum does not affect the chemical composition of the adhesive.

### **ÚVOD**

Elektricky vodivá lepidla jsou ekologické kompozitní materiály, které se používají pro vodivé spojování v elektronice [1], [2], [3]. Je možné připravit lepidla dvou typů: s izotropní a anizotropní elektrickou vodivostí. Lepidla s izotropní vodivostí mají stejnou vodivost ve všech směrech a jsou užívána zejména pro montáž součástek citlivých na teplo, které by mohly být poškozeny teplotou potřebnou pro pájení [4], [5], [6]. V poslední době začala elektricky vodivá lepidla s izotropní elektrickou vodivostí pronikat i do silnoproudé elektrotechniky. Začala se používat pro montáž fotovoltaických panelů. Tímto typem lepidla jsme se zabývali v naší práci.

Lepidla s anizotropní vodivostí mají vodivost pouze ve směru osy z [7], proto se jim také říká „z-ová“ lepidla a jsou užívána pro montáž součástek zejména v pouzdrech „fine pitch“ a „ultra fine pitch“, ale i v pouzdrech dalších typů s malými roztečemi vývodů. V případě montáže takovýchto součástek pájením hrozí vznik můstků mezi sousedními vývody („bridging“). Pokud je montáž provedena tak, že mezi montovanou součástku a DPS se vloží fólie z anizotropně vodivého lepidla a samotný proces pak sestává z aplikace teploty a současně také tlaku ve směru osy z, vývody součástky se propojí s přípojovacími ploškami na DPS, a protože elektrická vodivost „z-ového“ lepidla je, teoreticky, ve směru os x a y nulová, nehrozí vznik můstků mezi sousedními vývody, které by montáž znehodnotily.

Spektrum aplikací elektricky vodivých lepidel v elektronice i výkonové elektrotechnice se stále

rozšiřuje [8], [9]. Sledovanými elektrickými parametry lepidel jsou, zpravidla, elektrická vodivost adhezních spojů a někdy také nelinearita VA charakteristiky spojů a jejich šum. Z mechanických vlastností bývají publikovány studie pevnosti v tahu a pevnost ve smyku. Výjimečně je možné se v literatuře setkat se studií některé z termomechanických vlastností, zpravidla studií teploty skelného přechodu lepidel. Často je studována jejich klimatická odolnost, zejména v prostřední se zvýšenou teplotou, zvýšenou vlhkostí nebo v kombinaci zvýšená teplota/zvýšená vlhkost [10], [11].

Termomechanické vlastnosti jsou velmi významnou charakteristikou vodivých lepidel a mohou omezit použití lepidel v řadě aplikací. Přitom, jak již bylo řečeno, je prací zaměřených na toto téma velice málo a netvoří ucelený celek. Proto byla naše práce zaměřena právě na tuto problematiku.

### **EXPERIMENT**

#### **Vzorky**

Vzorky pro měření byly připraveny z izotropně vodivého lepidla ECOSOLDER AX20 (AMEPOX, Polsko)[12]. Izolační matrice lepidla je tvořena bis-fenol epoxidovou pryskyřicí, jako plniva je použito stříbrných šupinek v koncentraci 75 váhových procent.

Nejprve bylo třeba připravit vzorky pro měření pomocí termomechanické analýzy TMA. Vzorky byly připraveny na křemenném skle o tloušťce 1 mm jako vrstvy o průměru cca 8 mm a tloušťce 0.3 mm. Pro vytvoření tohoto vzorku lepidlo byla vytvořena

šablona z fosforbronzové planžety o tloušťce 0.35 mm, přes kterou byla vrstva nanášena a poté vytvrzena. Pak byla zabroušena na tloušťku 0.3 mm. Jako podložky použito křemenného skla proto, protože má velice malou teplotní roztažnost.

Vzorky pro dynamickou mechanickou analýzu byly připraveny jako trámečky o rozměrech 15x3x0.7 mm. Pro tyto trámečky byla vytvořena silikonová forma, do které bylo nanášeno lepidlo a v ní vytvrzeno. Pak byla forma sejmuta.

Výrobce doporučuje pro lepidlo následující vytvrzovací podmínky: 150 °C po dobu 5-10 min nebo 180 °C po dobu 3-8 min. Pro naše vzorky bylo použito vytvrzení při teplotě 180 °C po dobu 5 min. Tloušťka vrstvy lepidla při adhezni montáži bývá zpravidla nižší než 300 µm. Ukázalo se, že pro větší tloušťky, v našem případě pro vzorky ve tvaru trámečky o tloušťce 0.7 mm, se v objemu lepidla nachází bubliny, které vznikají z ředidla unikajícího z lepidla při jeho vytvrzování. Proto bylo také testováno vytvrzování vzorků ve vakuu při tlaku 4 Pa. Bylo zjištěno, že tento způsob vytvrzování sice zmenší objem a četnost bublin, ale že je ani takto není možné zcela odstranit. Tato skutečnost ovlivnila přesnost výsledků získaných technikou DMA.

Vzorky pro DSC, TGA a FTIR nebyly připravovány v žádném zvláštním tvaru.

### Měřicí zařízení

Pro termomechanickou analýzu bylo použito zařízení TMA Q400EM firmy TA Instruments. Měření probíhalo v expanzní módu s makroexpanzní sondou o průměru 6 mm. Pro každou verzi zpracování lepidla (vytvřzení při normální atmosféře a vytvrzení ve vakuu 4 Pa) byl analyzován jeden vzorek. Aparatura byla v průběhu všech měření proplachována suchým vzduchem (100 ml/min).

Pro dynamickou mechanickou analýzu bylo opět použito zařízení TMA Q400EM firmy TA Instruments. Měření probíhalo pomocí sondy pro třibodový ohyb. Pro každou verzi zpracování lepidla byl opět analyzován jeden vzorek a aparatura byla v průběhu měření opět proplachována suchým vzduchem (100 ml/min). Program měření pro termomechanickou analýzu a pro dynamickou mechanickou analýzu je uveden v Tab. 1 a Tab. 2.

Pro diferenciální skenovací kalorimetrii a termogravimetrii bylo použito zařízení SDT Q600 firmy TA Instruments. Opět byl analyzován jeden vzorek s navázkou cca 30 mg, který byl v průběhu analýzy umístěn do hliníkového kelímku. Aparatura byla opět proplachována suchým vzduchem (100 ml/min). V případě DSC i TGA byly vzorky opakovaně ohřívány od teploty okolí do teploty 260 °C.

Měření infračervených spekter povrchu testovaných vzorků probíhalo na spektrometru FTIR Nicolet 380 v kombinaci s nástavcem Smart MIRacle

ATR (diamantový krystal). Pro každé spektrum bylo akumulováno a zprůměrováno 32 skenů při rozlišení 4 cm<sup>-1</sup>. Po automatické korekci základní linie byla naměřená spektra vyhodnocena softwarem OMNIC.

Tab. 1: Postup při termomechanické analýze

Termomechanická analýza	
Krok	Program
1	Force 0.010 N
2	Ramp 5.00°C/min to 260.00°C
3	Mark end of cycle 1
4	Isothermal for 2.00 min
5	Mark end of cycle 2
6	Equilibrate at 35.00°C
7	Mark end of cycle 3
8	Ramp 5.00°C/min to 260.00°C
9	Mark end of cycle 4
10	End of method

Tab. 2: Postup při dynamické mechanické analýze

Dynamická mechanická analýza	
Krok	Program
1	Force 0.300 N
2	Modulate force +/- 0.200 N at 1.00 Hz
3	Isothermal for 2.00 min
4	Ramp 5.00°C/min to 200.00°C
5	Mark end of cycle 1
6	Isothermal for 2.00 min
7	Mark end of cycle 2
8	Equilibrate at 35.00°C
9	Mark end of cycle 3
10	Ramp 5.00°C/min to 200.00°C
11	End of method

## VÝSLEDKY

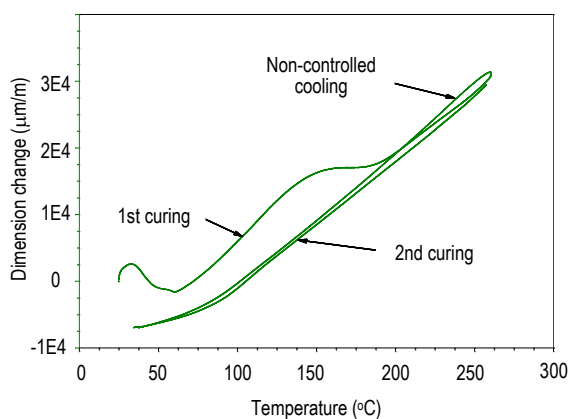
Bylo zjištěno, že vytvrzování ve vakuu sice poněkud snížilo počet bublin v lepidle, ale že termomechanické vlastnosti takto vytvrzovaného lepidla byly tímto procesem ovlivněny jen málo. Pro finální výrok o vlivu tohoto způsobu vytvrzování na vlastnosti lepidla by bylo třeba analyzovat větší počet takto připravených vzorků, což může být náplní další práce v této problematice.

Všechny prezentované závislosti, s výjimkou výsledků z termogravimetrie a FTIR spektroskopie, jsou proto uváděny jen pro vzorky vytvrzované v normální atmosféře.

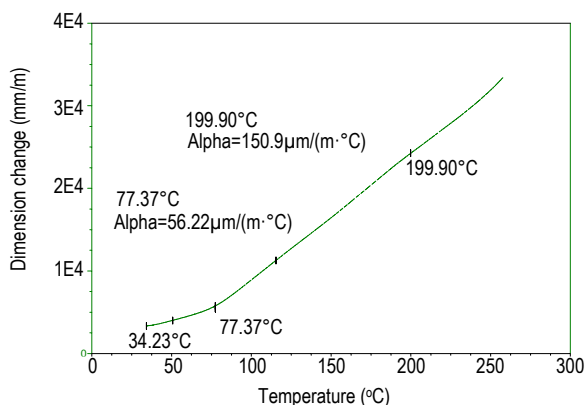
Při termomechanické analýze a při dynamické mechanické analýze byly vzorky ohřívány do teploty

260, resp. 200 °C. Tím tato měření způsobila dotvrzení vzorků. Proto byly prováděny analýzy TMA a DMA vždy opakovaně, aby bylo možné vyhodnotit vliv dotvrzení vzorků na jejich vlastnosti. Na Obr. 1 je uveden průběh teplotní roztažnosti vzorku ve všech třech teplotních cyklech (první ohřev, chlazení a druhý ohřev). Při prvním ohřevu je zřejmé, že vzorek není zcela vytvrzen. To se na křivce roztažnosti projevuje výraznou nelineární oblastí mezi teplotami 60 – 200 °C. Při následném ochlazení a v průběhu druhého ohřevu je již vnitřní struktura stabilizována a křivka roztažnosti zcela odpovídá teorii [13]. Teplota skelného přechodu byla u obou variant lepidel vyhodnocena ze zlomu křivky roztažnosti při druhém ohřevu (Obr. 2.). Tento zlom odpovídá přechodu ze sklovité do kaučukovité fáze. Dále byly vyhodnoceny koeficienty délkové teplotní roztažnosti  $\alpha_1$  a  $\alpha_2$  (v ose z) a to v těchto teplotních oblastech:

- teplota okolí až teplota skelného přechodu,
- teplota skelného přechodu až 200 °C.



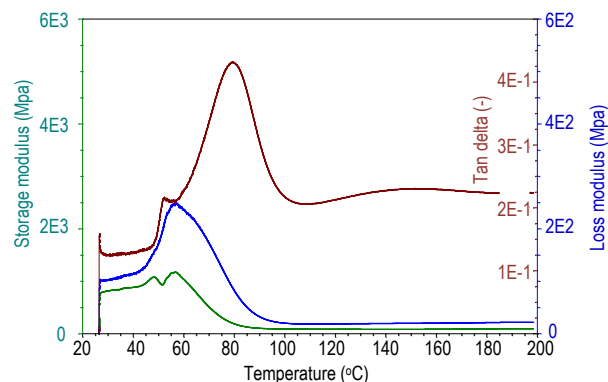
Obr. 1: TMA – křivka získaná při prvním cyklu vytvrzování ukazuje, že vzorek nebyl zcela vytvrzený.



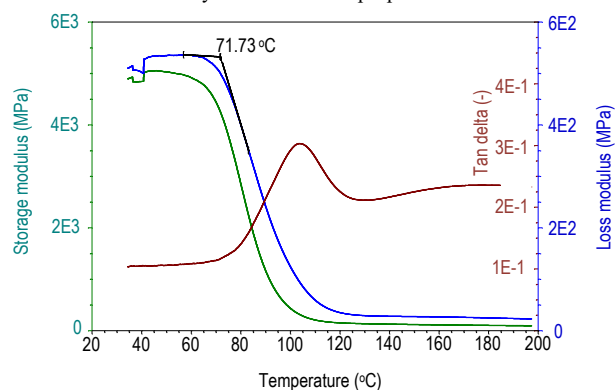
Obr. 2: TMA – analýza výsledku TMA po opakovaném měření vzorku.

Na Obr. 3 a Obr. 4 jsou uvedeny výsledky dynamické mechanické analýzy. V každém grafu jsou vyneseny všechny tři běžně sledované moduly: storage modulus, loss modulus a ztrátový činitel  $\tan \delta$ . U storage modulu definuje odklon křivky od základní

linie teplotu, při které začíná materiál ztrácet svoji pevnost, tj. materiál již nadále není schopen vydržet zatížení, aniž by se neprojevil jeho deformace. Maximum píku u loss modulu reprezentuje teplotu, při které materiál podstupuje maximální změnu v pohyblivosti polymerních řetězců. Tato definice nejvíce koresponduje s chemickou definicí teploty skelného přechodu. Maximum ztrátového činitele  $\tan \delta$  charakterizuje tlumivé vlastnosti materiálu a má navíc historický význam, jelikož byl prvním měřeným parametrem u metody DMA.



Obr. 3: DMA – Průběhy modulů a  $\tan \delta$  při prvním měření vzorku

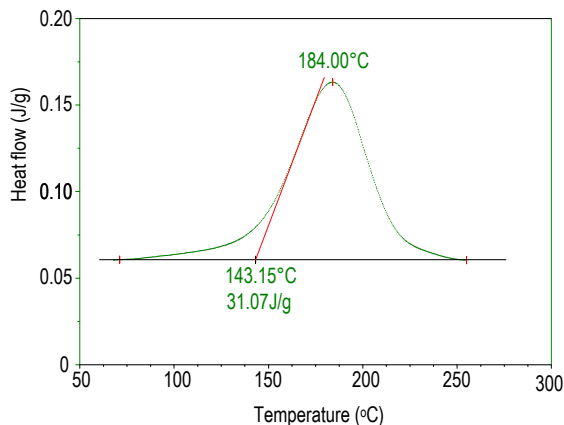


Obr. 4: DMA – Průběhy modulů a  $\tan \delta$  při opakovaném měření vzorku. Je zřejmé, že vzorek byl prvním měřením dotvrzen.

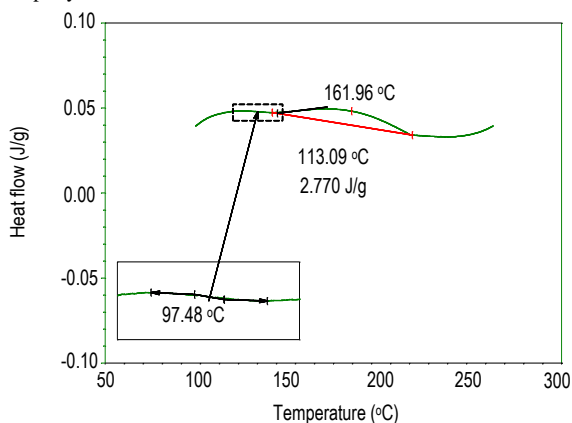
Obě měření DMA opět jednoznačně potvrdila, že lepidlo nebyla řádně vytvrzeno. Při prvním ohřevu vykazovaly oba moduly velmi nízké hodnoty, naopak ztrátový činitel  $\tan \delta$  hodnoty vysoké. Po dotvrzení prvním měřením DMA se vnitřní struktura zformovala a materiál získal o poznání lepší mechanické vlastnosti. Narostly hodnoty obou modulů a poklesla hodnota ztrátového činitele  $\tan \delta$ .

Výsledky diferenční skenovací kalorimetrie (Obr. 5 a Obr. 6) velmi dobře kvantifikují energii nutnou k dostatečnému vytvrzení lepidla. Výrazná exotermní (dotvrzovací) reakce zaznamenaná při prvním ohřevu ukázala, že pro dotvrzení lepidla je třeba dodatečně dodat energii 31,07 J/g (Obr. 5). Vytvrzovací reakce vrcholil u obou variant v okolí teploty 183-184 °C. Druhý ohřev (Obr. 6) ukazuje, že lepidlo je již řádně

vytvrzeno (plocha nevýrazných exo-píků se pohybuje v řádech jednotek J/g). Při druhém ohřevu lze také vyhodnotit teplotu skelného přechodu (je ovšem nutné poznamenat, že ze všech aplikovaných metod je DSC pro epoxidové systémy nejméně citlivá). Teplota  $T_g$  byla vyhodnocena jako onset teplota poklesu základní linie obou termogramů.



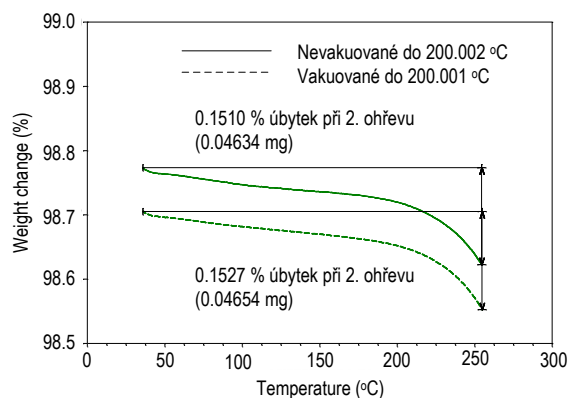
Obr. 5: DSC – exotermní reakce ukázala, že pro dotvrzení lepidla je třeba dodat ještě energii 31.07 J/g a že vytvrzovací reakce vrcholí u teploty 184 °C.



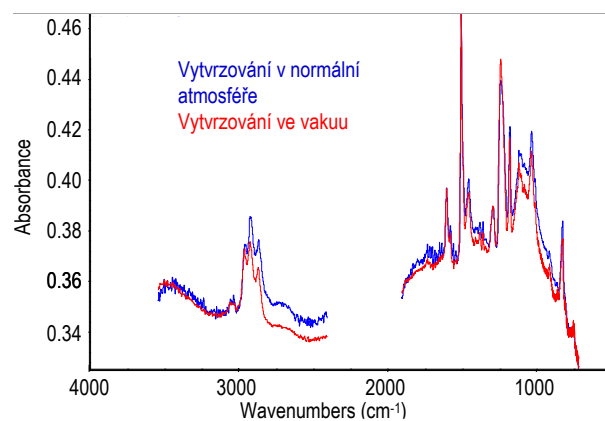
Obr. 6: DSC – vyhodnocení teploty skelného přechodu při druhém ohřevu. Určená teplota skelného přechodu zde je 97.48 °C.

Na Obr. 7 jsou uvedeny výsledky termogravimetrie (metoda, která sleduje hmotnost vzorků v průběhu ohřevu). Na obrázku je vyhodnocena situace po druhém ohřevu. Při prvním ohřevu provedeném dle programu ohřevu použitým pro měření TMA (viz Tab. 1) ztrácely vzorky vytvrzené v normální atmosféře i ve vakuu přibližně 1,2 – 1,3 % své hmotnosti. Po této stabilizaci a při dalším ohřevu již pouze 0,15 %.

Jako poslední měření je uvedeno měření IČ spektra lepidla vytvrzeného v normální atmosféře a ve vakuu (Obr. 8) technikou FTIR. Obě spektra jsou téměř identická a neobjevují se zde nové spektrální pásy, které by svědčily o chemických změnách vyvolaných vytvrzováním ve vakuu.



Obr. 7: TGA – úbytek hmotnosti při 2. ohřevu vzorků



Obr. 8: FTIR – spektrum vzorku vytvrzeného v normální atmosféře a ve vakuu

## ZÁVĚR

Aplikované metody poskytly důležité informace o obecném chování vzorků z izotropního elektricky vodivého lepidla. Význam zkoumání termomechanických parametrů je nesporný - poskytuje informaci o míře vytvrzení lepidla i o závislosti jeho mechanických vlastností na teplotě.

## LITERATURA

- [1] J. E. Morris and J. Liu, Electrically Conductive Adhesives: A Research Status Review. Micro-and Opto-Electronic Materials and Structures: Physics, Mechanics, Design, Reliability, Packaging, NY USA: Springer US, 2007.
- [2] R. Gommatam and K. L. Mittal (Editors), Electrically Conductive Adhesives, Netherland: CRC Press in an imprint of Taylor&Francis Group, 2008 (Part 1).

- [3] J. J. Licari and D. W. Swanson, *Adhesives Technology for Electronic Applications – Materials, Processing, Reliability*, USA: Elsevier Inc., 2011.
- [4] Y. Li, and C. P. Wong, “Recent advances of conductive adhesives as a lead-free alternative in electronic packaging: Materials, processes, reliability and applications”, *Materials Science and Engineering*, Vol. 51, pp. 9, 25-27, 2006.
- [5] Y. Li and C. P. Wong, “High performance conductive adhesives for lead-free interconnects”, *Proc. Advanced Electronic Packaging Symposium*, Boston, MA, USA, pp. 169-174, 2006.
- [6] C. P. Wong, D. Lu, L. Meyers, S. Vona and Q. Tong, “Fundamental study of electrically conductive adhesives (ECAs)”, *Proc. IEEE Polymeric Electronics Packaging*, Norrköping, Sweden, pp. 80-85, 1997.
- [7] F. Tan, X. Qiao, J. Chen and H. Wang, “Effects of coupling agents on the properties of epoxy-based electrically conductive adhesives”, *Int. Journal of Adhesion & Adhesives*, Vol. 26, pp. 406-413, 2006.
- [8] H. Jiang, K.-S. Moon, J. Lu and C. P. Wong, “Conductivity Enhancement of Nano Silver-Filled Conductive Adhesives by Particle Surface Functionalization”, *Journal of Electronic Materials*, Vol. 34, No 11, pp.1432-1439, 2005.
- [9] J. H. Lau, C. P. Wong, N.C. Lee and S.W.R. Lee, *Electronics Manufacturing with Lead-Free, Halogen-Free, and Conductive-Adhesive Materials*, USA: McGraw-Hill Professional, 2003.
- [10] A. J. Lovinger, “Development of Electrical Conduction in Silver-Filled Epoxy Adhesives”, *The Journal of Adhesion*, Vol. 10, Issue 1, pp. 1-15, 1979.
- [11] Y. Li, K.-S. Moon, H. Li, C. P. Wong, “Conductivity improvement of Isotropic Conductive Adhesives with Short-Chain Dicarboxylic Acids”, *Proc. of IEEE 54<sup>th</sup> Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, pp. 1959-1964, 2004.
- [12] Amepox Microelectronics Ltd., „ECOSOLDER AX 20 - Technical sheet“, 2018. [Online]. Dostupné: [http://www.amepox-mc.com/files/ELPOX\\_AX\\_15S.pdf](http://www.amepox-mc.com/files/ELPOX_AX_15S.pdf).
- [13] V. Mentlík, J. Pihera, J., R. Polanský, P. Prosr, P. Trnka, *Diagnostika elektrických zařízení*, BEN, 2008.