

УДК 678.686 + 678.643

Токопроводящие клеи. Механизмы проводимости

А.С. Шестаков, аспирант кафедры «Стандартизация и управление качеством продукции»,

В.И. Привалов, кандидат технических наук, доцент,
Государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования Московской области
«Технологический университет», г. Королев, Московская область

Электрические и / или термически проводящие материалы, содержащие металлические частицы наполнителя и полимерной матрицы активно изучаются для замены паяных соединений, используемых для микроэлектроники. Наполненные Ag, Au, Ni эпоксидные материалы, первоначально разработанные для теплопроводности в штампованных платах, стали основой для создания токопроводящих клеев. Многие проблемы, такие как низкая электропроводность, низкая прочность соединения, повышенное контактное сопротивление при термоциклировании, и т.д. были решены, когда они стали рассматриваться для замены припоя. Для того чтобы преодолеть эти ограничения, были разработаны новые материалы, на основе токопроводящих частиц наполнителя с высокой проводимости и полимерных смол.

Токопроводящие клеи, механизм проводимости.

Conductive adhesives. Conduction mechanisms

A.S. Shestakov, graduate first year of the «Standardization and product quality control»,

V.I. Privalov, PhD, Associate Professor,
State Educational Institution of Higher Education
Moscow Region «University of technology», Korolev, Moscow region

Electrically and/or thermally conductive materials comprising metallic filler particles and polymer matrix are actively investigated for replacement of the solder interconnects used for microelectronic applications. Ag, Au, Ni-filled epoxy resin materials originally developed for thermal conduction in die attach applications have been candidates for this purpose. However, several limitations have been realized when they are considered for solder interconnect replacement, such as low electrical conductivity, low joint strength, increased contact resistance upon thermal cycling, etc. In order to overcome these limitations, a new formulation has been developed based on alternative high conductivity filler particles and tailored polymer resins.

Conductive adhesives. The mechanism of conductivity.

Введение

Интегральные схемы являются важными частями современных электронных устройств. Тем не менее, они не могут представлять собой целую плату, если не интегрированы с различными функциональными компонентами на системной плате. Эргономичное распределение компонентов схемы играет важную роль в размерах и функциональности изделия. Соединения интегральных микросхем может осуществляться точечной пайкой или с помощью токопроводящего клея. Токопроводящий клей применяются, для обеспечения таких функций как: передача электрического тока, как теплоотводящий материал, и служить для защиты компонентов. Токопроводящий клей должен удовлетворять требования микроэлектроники, такие как: адгезию к склеиваемым материалам, проводимость и другие эксплуатационные свойства. Удлинение, амортизация, влагостойкость, химическая стойкость, теплоустойчивость, теплопроводность, радиационную стойкость, все столь необходимые свойства, особенно важные в изделиях космической техники и инновационных задачах.

Токопроводящие клеи находят все большее применение при замене пайки, поскольку имеют ряд преимуществ:

1. Низкая температура обработки.

В отличие от Sn / Pb (припоя), который требует температур обработки более 220 °С,

токопроводящий клей может быть отвержен при температурах ниже 150 °С. Это особенно важно для гибких плат, субстраты например, в смарт-картах, не могут переносить высокие температуры.

2. Малый печатный шаг.

Предельный размер шага для обычного припоя от 15 до 20 мм², а для токопроводящего клея при трафаретной печати от 1 мм²

3. Применение очистителей для поверхностей припоя.

Зачастую после применения припоя необходимо очистить его поверхность от флюса и окислившегося слоя, процесс очистки кислотой может так же повредить элементы микросхемы, при применении токопроводящего клея такая очистка не требуется.

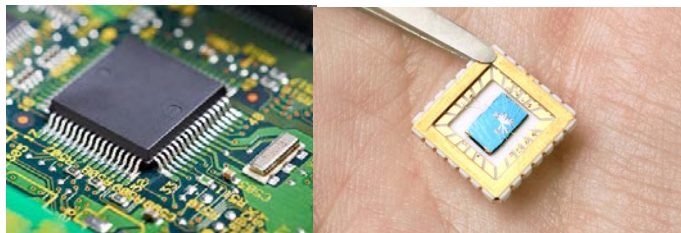


Рисунок 1 – Расположение интегральной схемы на плате и микросборка

4. Гибкость, эластичность токопроводящего клея.

Эластичность токопроводящего клея способна нивелировать коэффициент линейного теплового расширения (КЛТР) в сравнении с припоем, что положительно скажется на количестве склеиваемых разнородных материалов,

а так же увеличение надежности и работоспособности при термоциклировании (работоспособность изделия при температурах ± 150 °C).

Токопроводящий клей в основном состоит из полимерного связующего и проводящих наполнителей (Ni, Ag, Au). Эти электропроводящие наполнители подбираются в зависимости от поставленных задач, свойства клея сильно зависят от выбора наполнителя, размера, формы и количества частиц в полимерной матрице. Главное требование к токопроводящему клею является высокая электропроводность и механическая прочность. Чтобы решить эту проблему, использование серебра в качестве основного наполнителя и эпоксидной смолы в качестве полимерной матрицы, такое сочетание является эффективным для решения большинства задач. Решить проблему недостаточной проводимости не возможно только за счет увеличения концентрации токопроводящего наполнителя полимерной основе. Физические свойства, такие как адгезия, модуль, и ударная прочность также страдают из-за высокой концентрации наполнителя. Таким образом, очень важно определить минимальное количество серебра для придания клею проводящих свойств. Термин «порог протекания» относится к минимальному объему наполнению, необходимого для инициирования проводимости. Проводятся разнообразные исследования, чтобы определить порог перколяции.

В 1950-х был впервые запатентован клей содержащий токопроводящий наполнитель, который обладал электропроводящими свойствами. В настоящее время ЭКА широко используются и являются жизненно важными в сборке электронных устройств. ТК используются при изготовлении, микросборок, гибких схем, плоских дисплеев, а также множество других новых в том числе оптоэлектроники; высокоскоростных, высокочастотные схем; датчиков; и смарт-карты. Их низкая стоимость, простота применения, и низкие температуры отверждения, способствуют замене многих традиционных соединительных материалов, таких как припой, эвтектические сплавы и проводов, особенно для большинства коммерческой и потребительской электроники.

Как правило, ТК синтезируются в виде пасты и могут быть классифицированы на два типа: один компонент ОТК и двухкомпонентные ДТК. Однокомпонентный ТК так же состоит из полимера и токопроводящего наполнителя, но включают в себя латентный отвердитель, вступающий в реакцию при повышенных температурах. Двухкомпонентный ТК состоит из смолы и отвердителя, в отдельности; перед использованием, эти две части взвешивают и смешивают в соответствии с рецептурой.

2.1.1 изотропные проводящие клеи (ИТК)

Изотропные проводящие клеи, которые проводят ток одинаково во всех направлениях являются наиболее распространенными и широко используется в промышленности. Они также называют «полимерный припой».

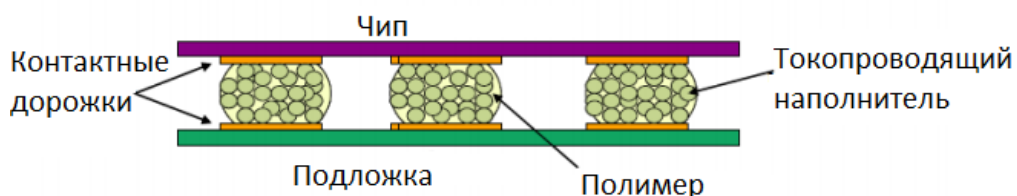


Рисунок 2 – Применение токопроводящего клея для соединения компонента с подложкой

Различные полимеры, используемые в качестве связующих для ТК, сложные полиэфиры, уретаны, полиамиды, фенольные, акриловые и эпоксидные смолы. Эпоксидные явно доминируют и, скорее всего, сохраняют первенство из-за их баланса функциональных свойств, широкой доступности, умеренной стоимости и относительно безопасного использования. ТК, как правило, заполнены с 1-10 μm серебряными чешуйками и может иметь наполнитель объемом от 30% до 90% от общего объема. Проводящие наполнители обеспечивают электропроводность через контакт между проводящими частицами. ТК выполнять двойные функции: электрическое соединение и механическое соединение. В частности, Электрическое соединение обеспечивает проводящий наполнитель, и механическая прочность обеспечивается полимерной матрицей, в основном, на основе эпоксидной смолы. Чрезмерное наполнение ухудшает механические свойства клея. Задача в разработке ТК заключается в достижении максимально возможной электрической проводимости, не влияющей на механические свойства. ТК, как правило, имеют низкую электрическую проводимость, прежде чем отверждение не поспособствует усадке материала, сближению частиц и соответственно появлению электрического контакта.

Серебряные порошки производятся трех основных методов: химического осаждения, электролитического осаждения, и распыления. Большинство серебряных хлопьев в сегодняшнем рынке производятся путем химического осаждения. Химически осажденные порошки серебра, как правило, получают путем восстановления нитрата серебра, в щелочной среде, с восстанавливающими агентами, такими как сахара, альдегиды, гидразин, и многие другие. Этот метод обычно дает порошки с индивидуальными частицами в диапазоне от 0,5 до 10 мкм. Серебряные порошки очень податливы, имеют чистые поверхности. Чтобы сохранить их индивидуальный характер, агломерации следует избегать. Обычно жирные кислоты, такие как стеариновая, олеиновая и пальмитиновая кислоты служат этой цели. Поэтому традиционно, серебро хлопья покрыты мономолекулярным слоем смазки, чтобы предотвратить агломерацию хлопьев, улучшить диспергируемость, и вычислить соответствующую реологию к системе эпоксидной смолы. Тем не менее, взаимодействие между ПАВ и поверхностью серебра неизбежно влияет на электрическую проводимость ТК. показали, что смазка имеет сильные взаимодействия с поверхности серебра и меняет морфологию от сферической формы к хлопьям.

Рисунок 3 показывает влияние смазки на морфологию частиц серебра. исследование термического воздействия, показали, что невозможно, удалить все неиспользованную смазку с поверхности серебра.

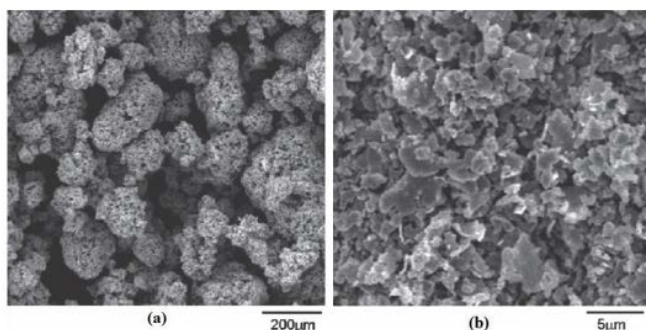


Рисунок 3 – Морфология частиц серебра (а) без поверхностно-активного вещества, (б) с поверхностно-активным веществом

Органический слой ПАВ на поверхности серебра, как правило, изолятор, который влияет на электрическую проводимость. Таким образом, проводимость может быть повышена, если ПАВ будет удален во время отверждения ТК. Как правило, можно сказать, что тонкий слой смазки на серебро поверхности необходим, чтобы предотвратить агломерацию; Однако, в равной степени и важно удалить или заменить слой ПАВ для улучшения его электропроводности. Некоторые химические вещества, такие как кислоты с короткой цепью могут служить этой цели.

Как правило, электропроводность клея зависит от направления, в котором измеряется проводимость. Часто применяются тонкие пленки показывающие изотропный характеристики за счет усилий сдвига, которые возникают в процессе применения. Это, как правило, положительно сказывается на выравнивании частиц наполнителя и создаёт большую проводимость в направлении приложения усилия. Однако, некоторые клеи требуют направленной проводимости. Например, существуют чувствительные к давлению клейкие ленты, в некоторых случаях может потребоваться проводимости в оси Z, X или Y. Существует несколько способов ориентирования частиц наполнителя в нужном направлении. Новые анизотропные проводящей пленки были разработаны с выстраиваемыми проводящими частицами.

Теплопроводность.

Многие современные электронные изделия миниатюрны. Отвод тепла стал важным направлением развития токо-теплопроводных клеев обеспечивающих возможность передачи тепла от чувствительных электронных компонентов. Большинство не модифицированных полимерных смол имеют очень низкую теплопроводность. Существуют множество практических задач, где требуется высокий уровень теплопроводности. Например, силовые электронные устройства и другие теплогенерирующие компоненты крепятся к радиаторам и другим источникам тепла, а зачастую сами являются источниками тепла. Металлические порошки для наполнения клеев, такие же, как те, что

применяются для токопроводящих клеев, способны проводить тепло и электричество. В ряде задач, стоит отметить, требуется только отвод тепла, но не электропроводность.

Понятие контактного сопротивления.

Сопротивление контакта является самой важной и универсальной характеристикой токопроводящего клея и всегда учитывать как неотъемлемой часть общего сопротивления цепи. Хотя, оно значительно меньше, по сравнению с общим сопротивлением цепи, изменения контактного сопротивления может привести к значительным нарушениям в работе устройства. Бесперебойное прохождение электрического тока через поверхности контакта может быть получено, если обеспечен хороший контакт частиц наполнителя к частице и наполнителя к подложке. Процессы, происходящие в местах контакта сложны и не полностью поняты современной наукой. Основные явления в этом отношении включают в себя изменения контактного сопротивления с нагрузкой, температурой и параметрами, связанными с наполнителями такие как слои покрытия, формы, размера и т.д. Хорошо известно, что реальные поверхности наполнителей не являются плоскими, и представляют собой зачастую развитую, шероховатую поверхность. При замыкании цепи между двумя металлами, шероховатости поверхности проникают в поверхностный слой частиц наполнителя создавая локализованный контакт и, так образуется проводящие дорожки. Электрические свойства токопроводящего клея сильно зависят от приложенной силы и изменения площади контакта. В общем и целом, электрическое сопротивление клея представляет собой сочетание внутренних сопротивлений частиц наполнителя и контактного сопротивления. Кроме того, контактное сопротивление состоит из сопротивления сужения и сопротивления туннельного эффекта. При сужении сопротивления, как следствие ток, протекает через проводящее пятно.

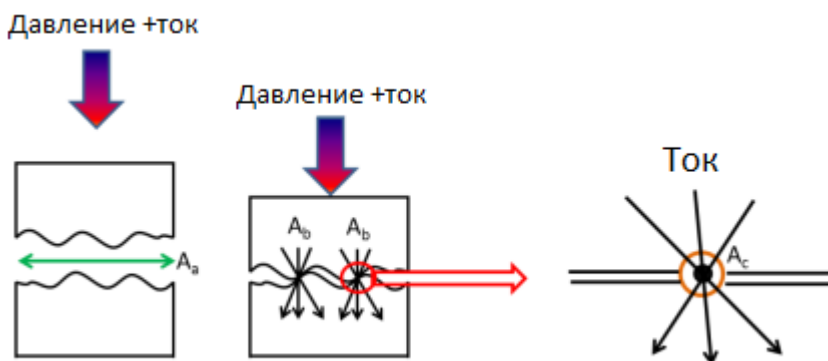


Рисунок 4 – Схема механизма сопротивления сужения

Туннельное сопротивление появляется, когда две или более частиц наполнителя в пределах «туннелирования» или совокупная толщина их поверхностного слоя в пределах туннелирования электронов. В туннелирование электроны движутся из одной частицы к другой, где они могут проникать в

поверхностный слой наполнителя. Этот процесс проникновения в потенциальный барьер на электронной проводимости называется туннельным эффектом. Он явление чрезвычайно чувствительно к толщине пленки и силы, приложенной на него. Для того, чтобы получить стабильное контактное сопротивление, используют электропроводящие частиц, которые имеют острые края в составах токопроводящего клея. Частицы, называемые как «оксидно проникающий наполнитель» должны быть проводом через слой оксида. Это возможно за счет использования полимерных связующих с высокой усадкой при отверждении.

Выводы

Токопроводящие клеи привлекли много внимания как экологически чистое решение для бессвинцовых соединений, поскольку они предлагают много преимуществ перед традиционной технологией пайки.

Эти преимущества включают в себя

- (1) экологичность;
- (2) более низкая температура обработки (обычно 150 °С или ниже) расширение области применения за счет чувствительных к температуре и низкой стоимости компонентов и подложек;
- (3) меньшее количество этапов обработки, снижение стоимости обработки;
- (4) низкое напряжение на подложке;
- (5) гибкость и растяжимость, эластичность соединения;
- (6) уменьшение стоимости

Существуют несколько способов решения известных задач:

1) С большим электрическим сопротивлением помогут справиться токопроводящие наполнители, состоящие из частиц подобранных по размеру и форме. Покрытые ПАВ способствующим легкому смачиванию частицы и их ориентации в полимере.

2) Прочностные характеристики будут улучшены за счет клеевых композиций без применения растворителя и эпоксидных смол без хлора. Так же будут разработаны новые латентные отвердители с малой температурой активации.

Литература

1. Бобылев, В. А. Специальные эпоксидные смолы для клеев и герметиков / В. А. Бобылев // Клеи. Герметики. Технологии. – 2005. – № 5. – С.8-11.
2. Гимпельсон, В. Д. Тонкопленочные микросхемы для приборостроения и вычислительной техники.
3. Корицкий, Ю. В. Справочник по электротехническим материалам Том 3.
4. Липатов, Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров / Ю. С. Липатов //М.: Химия. – 1974. – 304.
5. Прахова, М. Ю. Электротехнические материалы.