

Е. А. КАРКИНА, В. Н. КОРЕЦКИЙ,
д. т. н. С. В. ЛЕНКОВ, Д. К. ОГАРЬ

Украина, г. Одесса, Науч.-исследов. технологический ин-т "Темп"

Дата поступления в редакцию
19.03 2001 г.

Оппонент к. т. н. Т. С. ЛЕБЕДЕВА

ТОКОПРОВОДЯЩИЙ КЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПОРОШКА МЕДИ

Стремление снизить стоимость электропроводящих клеевых композиций приводит к новым попыткам заменить в их составах серебро и золото на медь.

Электропроводящие металлонаполненные клеи широко используются для монтажа деталей электронных изделий и их комплектующих [1, 2 и др.].

Свойства таких клеев, выпускаемых в США, приведены в [3]:

- плотность — 2600...3950 кг/м³;
- прочность клеевого соединения при сдвиге — 1,7...23,4 МПа;
- удельное сопротивление — $(5...0,5) \cdot 10^{-7}$ Ом·м;
- рабочая температура — от -65°C до +400°C;
- температурный коэффициент расширения — $(2,5...6,3) \cdot 10^{-5} 1/°C$;
- коэффициент теплопроводности — 0,418...11,7 Вт/(м·К);
- твердость по Шору (Д) — 80—90;
- температура отверждения от +25°C до +200°C;
- время хранения — 6—24 мес;
- жизнеспособность — 1 ч—6 мес.

В качестве наполнителя в клеях чаще всего применяют серебро. В изделиях космической и военной техники, а также в тех случаях, когда нежелательна миграция серебра, используют клеи, наполненные порошками золота [3]. В ряде случаев применяют никель, медь либо посеребренный никель и посеребренную медь.

Для приклеивания деталей СВЧ-микросхем используют термостойкий клей на основе кремнийорганического каучука Виксинт ПК-68, наполненный серебром. Электрическое сопротивление клея при нормальных условиях составляет 0,02—0,03 Ом, а при 100°C — 0,1 Ом. Прочность клеевого соединения — 1,5—1,8 МПа [4].

Описанные выше проводящие клеи содержат от 60 до 80% (по объему) серебра. В целях экономии серебра его частично заменяют на посеребренную медь или посеребренный графит. Так, клей, содержащий 100 масс. ч. эпоксидной смолы, 80 масс. ч. полиамида, 160 масс. ч. серебра и 200 масс. ч. посеребренного графита, имеет удельное сопротивление $1,5 \cdot 10^{-5}$ Ом·м [5]. Существенной экономии серебра без снижения электропроводности клея в ряде случаев удается достигнуть путем использования минераль-

ного наполнителя с размером частиц большим, чем у серебра. Добавка к клею до 46% диоксида кремния с размером частиц около 44 мкм позволяет уменьшить содержание серебра с размером частиц 10 мкм с 75 до 27% без ухудшения электропроводности [6, 7].

Электрическое сопротивление клеевых соединений имеет наименьшее значение при использовании клеев, наполненных высокодисперсным карбонильным никелем и — несколько выше — для алюминиевого и медного порошков. Прочность соединений при сдвиге максимальна при содержании никеля 30—40%, в то время как электрическое сопротивление клеевых соединений достигает минимального значения при степени наполнения 10—20%.

Стремление к снижению стоимости клеев, а также исключению из состава электропроводящих клеев остродефицитных в Украине драгоценных металлов приводит исследователей к новым попыткам заменить серебро на медь.

Разработка токопроводящего клея, не содержащего драгоценных металлов, ведется по двум основным направлениям.

1. Подбор функционального материала, обеспечивающего в составе клея после отверждения высокую проводимость (т. е. порошкообразный материал должен быть определенного гранулометрического состава, иметь насыпной вес и удельную поверхность, позволяющие получить необходимые реологические свойства клея).

2. Выбор органического связующего для обеспечения технологических характеристик клея.

С одной стороны, такой выбор основывается на традиционных требованиях к клеям, применяемым в электронной промышленности:

- возможность получения гомогенной смеси «электропроводящий мелкодисперсный порошок — органическое связующее» при сравнительно малых количествах последнего (20—40%);
- высокая адгезионная способность компонентов органического связующего к функциональному материалу, обеспечивающая достаточную механическую прочность композиции;
- возможность отверждения при температуре, не превышающей +200°C;
- высокая адгезионная прочность;
- жизнеспособность в течение не менее 3 месяцев.

С другой стороны, к связующему для токопроводящего клея на основе недорогого металла предъявляется также и целый ряд специфических требований:

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

- предотвращение окисления мелкодисперсного порошка металла в течение срока сохраняемости клея;
- предотвращение окисления порошка в процессе отверждения клея;
- обеспечение протекания восстановительных реакций на поверхности порошкообразного наполнителя при отверждении клея за счет специфических добавок, вводимых в органическое связующее;
- сохранение электрофизических свойств клевого соединения в процессе эксплуатации, т. е. обеспечение устойчивости к климатическим воздействиям.

Из результатов проведенных работ следует, что перспективным функциональным недорогим материалом для токопроводящего клея является медь.

Были исследованы серийно выпускаемые порошки меди ПМС-1, ПМС-А, ПМС-Ву (ГОСТ 4960–75). Исследование формы и размеров частиц порошков меди производилось на растровом электронном микроскопе «Камебакс». Порошки марок ПМС-1, ПМС-А и ПМС-Ву отличаются значительной полидисперсностью, имеют дендритную форму частиц, причем порошки марок ПМС-Ву и ПМС-1 содержат большое количество частиц с размерами, превышающими 50 мкм. Порошок марки ПМС-А содержит в своем составе до 60% веса частиц до 10 мкм и ниже, имея насыпной вес от 1,3 до 1,6 г/см³ и удельную поверхность от 1000 до 2500 см²/г.

В качестве функционального материала опытного образца токопроводящего клея был выбран порошок ПМС-А. Решающим фактором явилось то, что он поставляется с контролируемым значением удельного электрического сопротивления. Однако ряд ограничений, одним из которых является увеличение удельного электрического сопротивления в течение срока хранения, привели к необходимости привлечения других марок и экспериментальных партий медных порошков:

- порошков, изготовленных методом химического осаждения;
- порошков, изготовленных методом восстановления из оксидов по технологии Института проблем материаловедения НАНУ (г. Киев).

Электронная микроскопия исследованных порошков показала следующее:

- частицы порошка, полученного по технологии ИПМ НАНУ, имеют неправильную форму, значительную полидисперсность, размер частиц от 0,2 до 10 мкм (основная масса частиц – от 1 до 9 мкм);
- частицы порошка, полученного по технологии химического осаждения, имеют форму неправильных многогранников и размеры от 1 до 4 мкм (основная масса частиц – около 2 мкм);
- 80–90% порошка имеют одинаковый размер частиц;
- наиболее высокой дисперсностью отличается порошок, изготовленный по технологии химического осаждения (размер частиц 0,1–1,5 мкм).

Характеристики исследованных марок порошков представлены в **табл. 1**.

Выбор соотношения между органическим связующим и порошкообразной медью производился с использованием математической модели, разработан-

ной на кафедре высшей математики Одесского политехнического университета.

Таблица 1

Характеристики порошков меди

Порошок меди	Насыпной вес, г/см ³	Удельная поверхность, см ² /г	Примечание
ПМС-А	1,59	3043	Содержание кислорода значительное
Порошок меди ИПМ НАНУ	1,9	5346	То же
Порошок меди I (хим. осаждение)	0,787	3835	"
Порошок меди II (хим. осаждение)	1,9	11569	"

Коэффициент электропроводности можно вычислить по формуле [8]

$$\sigma = \sigma_x \left(\frac{V - 0,15}{0,85} \right)^{1,6} \quad (1)$$

$$\text{Здесь } V = g(V_n) V_n, \quad (2)$$

где V_n – объемная концентрация проводящего наполнителя;

$$g(V_n) = 1,67 - C(0,6 - V_n). \quad (3)$$

Значения параметров σ и C определяются свойствами и механизм образования межфазного слоя и могут быть рассчитаны в некоторых простейших случаях (все частицы одинакового размера, правильной формы и т. п.). В этом случае для реального материала значение параметров σ и C можно определить экспериментально по проводимости исследуемого материала при объемных концентрациях наполнителя 0,15 и 0,25. Соответствующие формулы имеют вид [8]

$$C = \frac{1,67 \left[V_{n2} \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2} \right)^{0,625} - V_{n1} \right] + 0,15 \left[1 - \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2} \right)^{0,625} \right]}{V_{n1}(V_{n1} - 0,6) - V_{n2}(V_{n2} - 0,6) \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2} \right)^{0,625}}; \quad (4)$$

$$\sigma_x = \sigma_2 \left\{ \frac{0,85}{V_{n2} [1,67 - C(0,6 - V_{n2})]^{0,15}} \right\}^{1,6}, \quad (5)$$

где V_{n1}, V_{n2} – объемные концентрации наполнителя, близкие к 0,15 и 0,25, соответственно;

σ_1, σ_2 – опытные значения коэффициентов электропроводности при концентрациях V_{n1} и V_{n2} , соответственно.

Для получения зависимости электропроводности от степени наполнения органического связующего порошком меди, т. е. для выбора соотношения

между органическими связующими и функциональным материалом, были изготовлены композиции с различными объемным содержанием порошка меди марки ПМС-А, представленные в **табл. 2**.

Таблица 2
Объемное и соответствующее ему весовое содержание наполнителей в исследованных композициях

Объемное содержание, %		Весовое содержание, %	
ПМС-А	Полимерное связующее	ПМС-А	Полимерное связующее
5	95	17,65	34,91
10	90	35,3	33,07
15	85	52,95	31,24
20	80	70,6	29,4
25	75	88,25	27,56

На следующем этапе определялось значение удельного объемного сопротивления для каждой из композиций согласно методике [9]. Для этого на подложках из нефольгированного стеклотекстолита марки СТЭФ-1 методом трафаретной печати были сформированы проводниковые дорожки (40×5 мм) с использованием каждой из композиций. Концы каждой проводниковой дорожки располагались на серебряных контактных площадках. После отверждения проводниковых слоев при температуре $T=+185\pm 5^\circ\text{C}$ в течение 1,5 ч и выдержки при нормальных условиях в течение не менее 2 ч производилось измерение сопротивления каждой дорожки, а также толщины ее слоя.

Таблица 3
Сопротивление и проводимость модельных композиций

Объемное (%) содержание ПМС-А	\bar{R} , Ом	σ , (Ом·м) ⁻¹
5	119,2	$2,4 \cdot 10^3$
10	1,06	$2,5 \cdot 10^5$
15	0,42	$5,1 \cdot 10^5$
20	0,24	$8,8 \cdot 10^5$
25	0,21	$3,7 \cdot 10^5$

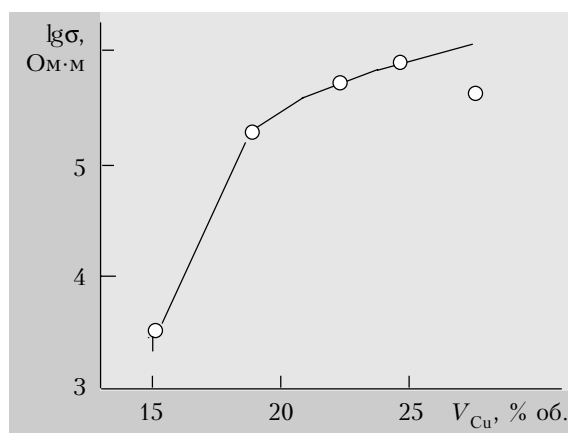
В **табл. 3** приведены значения сопротивления (R) каждой композиции, усредненные по 5 экспериментам, и соответственно рассчитанные значения коэффициента электропроводности. Из таблицы следует, что электропроводность полимерного токопроводящего клея возрастает с увеличением степени наполнения его медным порошком и при 20% объемного наполнения достигает максимума, а затем падает. Это объясняется тем, что при увеличении объемного наполнения порошком меди свыше 20% модельные композиции теряют способность к трафаретной печати, т. е. их реологические свойства не обеспечивают получения качественных проводниковых слоев (возрастает вязкость, а тиксотропность отсутствует).

Экспериментально полученная зависимость коэффициента электропроводности от объемного содержания меди, диспергированной в полимерном свя-

зующем, а также теоретически рассчитанная с использованием математической модели зависимость вышеуказанных величин представлены в **табл. 4** и на **рисунке**. Несоответствие теоретического расчета экспериментальным данным в области объемного наполнения более чем на 25% объясняется тем, что при таких значениях степени наполнения невозможно получить электропроводящий клей, обеспечивающий качественную трафаретную печать.

Таблица 4
Зависимость коэффициента электропроводности от объемного содержания меди

Объемное содержание порошка ПМС-А, % об.	15	20	23	26	29
Расчетные значения $\lg \sigma$, Ом·м	3,41	5,37	5,70	5,94	6,12
Опытные значения $\lg \sigma$, Ом·м	3,38	5,4	5,71	5,94	5,57



Зависимость коэффициента электропроводности σ от объемного содержания порошка меди V_{Cu} , диспергированного в органическом связующем

Из результатов проведенной работы следует, что оптимальным наполнением является состав с 20% порошка меди (по объему) в неотвержденной композиции, при этом в отвержденной пасте достигается максимальная электропроводность. Учитывая тот факт, что насыпной вес у всех порошков меди различный, рецептуры клея рассчитываются исходя из 20% объемного наполнения органического связующего порошком меди.

Технические характеристики токопроводящих клеев с различными порошками меди представлены в **табл. 5**, откуда видно, что порошок марки ПМС-А наиболее удовлетворяет основным требованиям, предъявляемым к клеям на основе меди. Другие типы порошков по некоторым параметрам показывают лучшие результаты, в частности, ПМ ИПМ НАНУ и ПМ1 (химическое осаждение) имеют более низкое удельное поверхностное сопротивление. Однако их устойчивость к воздействию климатических факторов (что, в свою очередь, обуславливает стабильность клеевого соединения) определено

Технические характеристики токопроводящих клеев

Функциональный материал клея	Способность к трафаретной печати через сито № 46	Удельное поверхностное сопротивление, Ом/□	Адгезия Н/м ²	*Устойчивость к воздействию климатических факторов, %			Достижимая плотность тока, А/мм ²
				-60°C, +125°C, 5 термоциклов	+125°C, 2 ч	+40°C, относительная влажность 95±3%, 48 ч	
ПМС-А	+	0,05	6,6·10 ⁶	4—7	2—3	11—13	25
ПМ ИПМ НАНУ	+	0,02—0,04	6,6·10 ⁶	0,9—1,2	35—52	40—55	12,5
Порошок меди I (химическое осаждение)	+	0,02—0,03	5,5·10 ⁶	0,8—6,5	24—39	10—40	58
Порошок меди II (химическое осаждение)	+	0,1	6,4·10 ⁶	2,9—11,7	47—85	40—85	20

*Определялась по изменению сопротивления тест-проводника по отношению к его сопротивлению до испытаний.

останавливает выбор на серийно выпускаемом порошке марки ПМС-А.

Дальнейшие работы по выбору состава органического связующего проводились именно с этой маркой порошка. В качестве органического связующего для токопроводящего клея использовалась феноло-формальдегидная смола со свойственными ей растворителями и пластификаторами. Основная задача при этом заключается в выборе оптимального количества определенных добавок, которые обеспечивают весь комплекс требований, предъявляемых к склеиваемым изделиям.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Буркина Л. В., Клименская Н. Д., Колосова Н. Н. Обзоры по электронной технике. — 1970. — Вып. 3. — М.: ЦНИИ «Электроника».

2. Лукин А., Парфенов А., Аниховская Л., Скачкова В. Термоотверждаемый эпоксидный клей для технологии смешанного монтажа // Компоненты и технологии. — 2000. — № 7. — С. 86—87.

3. Wahrenberg P. H. // Mater. Eng. — 1979. — Vol. 89, N 1. — P. 38—42.

4. Лукьянова Э. Е., Оганезов Р. X. // Обмен опытом в радиопромышленности. — 1973. — № 7. — С. 17—18.

5. Патент 17597 Японии, 1963.

6. Патент 3412043 США, 1964.

7. Патент 3583930 США, 1971.

8. Методика расчета электропроводности полимернаполненных композиций / Отчет о НИР. Одес. политехнич. ин-т. — Одесса. — 1987.

9. ОСТ 4ГО. 029.204—87. Клеи. Выбор, свойства и область применения.