

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Elektricky vodivá lepidla

Lucie Kaděrová

Bakalářská práce

2021

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2020/2021

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Lucie Kaděrová**
Osobní číslo: **C20309**
Studijní program: **B0531A130017 Polymerní materiály a kompozity**
Studijní obor: **Polymerní materiály a kompozity**
Téma práce: **Elektricky vodivá lepidla**
Zadávající katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

Zásady pro vypracování

1. Vypracujte literární přehled o problematice lepení, zabývejte se různými teoriemi lepení a důležitostí úpravy lepených povrchů.
2. V další části se zaměřte na popis vodivých polymerů, uveďte různé jejich typy s hlavním důrazem na vodivá lepidla.
3. Dále se zabývejte podrobně strukturou a fyzikálními vlastnostmi elektricky vodivých lepidel.
4. V poslední části literární rešerše se zaměřte na způsoby nanášení elektricky vodivých lepidel a uveďte příklady aplikací těchto typů lepidel.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Luboš Prokůpek, Dr.**
Ústav chemie a technologie makromolekulárních
látek

Datum zadání bakalářské práce: **7. prosince 2020**
Termín odevzdání bakalářské práce: **2. července 2021**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

doc. Ing. David Veselý, Ph.D.
vedoucí katedry

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury. Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše. Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne

.....

Kaděrová Lucie

Poděkování:

V první řadě bych chtěla poděkovat vedoucímu práce panu Ing. Prokúpkovi Dr. za všechnu možnou podporu a pomoc při dokončení této práce. Děkuji Vám za vedení již druhé bakalářské práce.

Největší dík však patří mé rodině. Mému novému čtyřnohému parťákovi Dracovi, který si nás našel v době prvního nouzového stavu. Taktéž velké díky patří mé drahé polovičce, děkuji, že tady jsi pro nás.

ANOTACE

Tato práce je shrnutím poznatků o elektricky vodivých polymerech a elektricky vodivých lepidlech včetně jejich nanášení a následnými technologickými postupy. Taktéž je zde uvedeno použití a příklady elektricky vodivých lepidel.

KLÍČOVÁ SLOVA

elektricky vodivá lepidla, aplikace vodivých lepidel, teorie lepení, lepení elektricky vodivých lepidel

TITLE

electrically conductive adhesives

ABSTRACT

This work is a summary of knowledge about electrically conductive polymers, electrically conductive adhesives, their application and subsequent technological procedures. The usage and examples of electrically conductive adhesives are also mentioned in this work.

KEYWORDS

electrically conductive adhesives, application of electrically conductive adhesives, theory of bonding, bonding of electrically conductive adhesives

Obsah

Úvod	11
1 Princip pájení a lepení	12
1.1 Pájení.....	12
1.1.1 Provedení pájených spojů	13
1.2 Teorie lepení a úprava povrchů adherentů.....	14
1.2.1 Technologie lepení	14
1.2.2 Vlastnosti a struktura lepeného spoje.....	15
1.3 Výhody a nevýhody lepených spojů a zásady při samotném lepení.....	16
1.3.1 Zásady při samotném aktu lepení	16
1.3.2 Úpravy povrchů pro lepené spoje	16
2 Elektricky vodivé polymery.....	17
2.1 Princip přenosu elektronů a vodivých vlastností polymeru	19
3 Elektricky vodivá lepidla	24
3.1 Druhy vodivých částíček	24
3.1.1 Tvar šupinovitý	25
3.1.2 Tvar kuličky	26
3.2 Rozdělení druhů vodivých lepidel	27
3.2.1 Materiály používané jako pojivo pro ECA.....	29
3.3 Mechanické vlastnosti elektricky vodivých lepidel	31
3.3.1 Mechanické vlastnosti a zkoušky	31
3.3.2 Elektrické požadavky na elektricky vodivá lepidla a wire bonding	33
4 Aplikace elektricky vodivých lepidel a jejich vytvrzování	34
4.1.1 Šablonový tisk a sítotisk.....	34
4.1.2 Jehličkové nanášení.....	36
4.1.3 Disperzní aplikace	37
4.2 Vytvrzování (curing).....	38
4.3 Využívání a použití ECA v praxi	41
4.4 Komerční elektricky vodivá lepidla.....	42
4.4.1 Elektricky vodivé lepidlo WIRE GLUE.....	42
4.4.2 Eccobond 56C	42
4.4.3 Eccobond 64C	43
4.4.4 LOCTITE 3888 - 2,5 G ELEKTRICKY VODIVÉ LEPIDLO SE STŘÍBREM	43
4.4.5 Murexin Vodivé lepidlo MSP EL 650 10 kg	44
4.4.6 Lepidlo Silver Conductive Epoxy 8330 M.G. Chemicals.....	45
Závěr	46

Seznam obrázků

Obrázek 1 Pájka	13
Obrázek 2 Kalafuna.....	13
Obrázek 3 Zvětšení stykové plochy pomocí stykové desky, zešíkmením stykové plochy.....	13
Obrázek 4 Pájené spoje	14
Obrázek 5 Struktura lepeného spoje.....	15
Obrázek 6 Vzorce neznámějších elektricky vodivých polymerů.....	18
Obrázek 7 Vyobrazení dopování polymeru	20
Obrázek 8 Konduktometr Mettler Toledo SevenCompact S230	21
Obrázek 9 Tvar a rozložení šupinek v izotropním lepidle.....	25
Obrázek 10 Detail stříbrné vodivé šupinky pod mikroskopem	25
Obrázek 11 Stříbrné vodivé kuličky pod mikroskopem	26
Obrázek 12 Schéma perlokační teorie ECA	28
Obrázek 13 Pohled pod elektronovým mikroskopem na rozložení anizotropního lepidla [24].....	28
Obrázek 14 Schématický obrázek vytvrzování anizotropního vodivého lepidla	29
Obrázek 15 Směr působení smykové síly na jednotlivý komponent.....	31
Obrázek 16 Test pádovou zkouškou.....	32
Obrázek 17 Obvyklý model čipu	33
Obrázek 18 Schéma sítotisku	35
Obrázek 19 Schéma sítotisku	35
Obrázek 20 Popis sítotisku v provozu.....	35
Obrázek 21 Rotační sítotisk	36
Obrázek 22 Jehličkové nanášení.....	36
Obrázek 23 Nanášecí hlava s jehličkou.....	37
Obrázek 24 Nanášení ECA automatickou disperzní hlavou.....	37
Obrázek 25 PCB s voidy po nanesení ECA	38
Obrázek 26 Bublina v ECA	39
Obrázek 27 Předchozí bublina v ECA ve větším detailu	39
Obrázek 28 ECA se při vypékání dostala na PCB	40
Obrázek 29 ECA přetekla přes okraj spoje	40
Obrázek 30 Na obrázku jsou zakroužkované FTP spoje	41
Obrázek 31 Elektrovodivé lepidlo WIRE GLUE	42
Obrázek 32 Lepidlo Eccobond 56C značky Henkel	43
Obrázek 33 Lepidlo Eccobond 64C firmy Henkel.....	43
Obrázek 34 LOCTITE 3888 - elektricky vodivé lepidlo se stříbrem	44
Obrázek 35 Vodivé lepidlo Murexin MSP EL 650	44
Obrázek 36 Lepidlo Silver Conductive Epoxy 8330 M.G. Chemicals	45

Seznam rovnic

Rovnice 1 Vzorec pro výpočet elektrické vodivosti.....	19
Rovnice 2 Vzorec pro výpočet molární vodivosti	21
Rovnice 3 Vzorec pro výpočet specifické vodivosti pomocí iontové vodivosti	22
Rovnice 4 Vzorec pro výpočet rezistivity.....	22
Rovnice 5 Vzorec pro výpočet slabých elektrolytů tzv. Onsagerův vztah	22
Rovnice 6 Vzorec pro výpočet silných elektrolytů tzv. Kohlraschův vztah.....	22
Rovnice 7 Vzorec úžinového odporu.....	26

Seznam tabulek

Tabulka 1 Hodnoty, kterých nabývají vodiče, polovodiče, izolanty	20
--	----

SEZNAM ZKRATEK

ECA – elektricky vodivá lepidla

ACA – anizotropní vodivá lepidla

ICA – izotropně vodivá lepidla

ICP – skutečně vodivá lepidla

PCB – deska s plošnými spoji (printed circuit board)

ft – stopa (jednotka délky 1 ft = 30,48 cm)

FTP – fine pitch

UFTP – ultra fine pitch

NOK – not OK (špatný kus, který nevyhovuje kritériím)

FAB – free air ball

ESD – elektrostatický výboj

Úvod

Elektricky vodivá lepidla jsou jednou z možných náhrad olovnatých pájek. Ty byly omezeny Evropskou unií ke dni 1.7.2006. Elektricky vodivá lepidla jsou velmi odlišná od pájek. Samotný rozdíl spočívá již v tom, že pájené spoje zvládají bez obtíží prostředí se zvýšenou vlhkostí bez nebezpečí porušení spojů, nebo změny vlastností. Lepidla jsou na vlhkost velmi citlivá. Některým lepidlům vadí již pouhá vzdušná vlhkost, se kterou reagují, a tudíž se s nimi musí pracovat v inertní atmosféře. Lepidla jsou oproti pájkám mnohem elastičtější. Jejich vodivost je způsobena kovovými plnidly, těch však musí být podílově co nejvíc. Tato lepidla sice nejsou ekonomicky výhodná, ale mají nesporné výhody, co se týče mechanické odolnosti a širokého spektra jejich využití. Ačkoliv si to nemusíme uvědomit, tak s nimi každý den přicházíme do kontaktu.

Toto téma vodivých lepidel mi přijde neskutečně zajímavé a inovativní. Dle mého názoru je to technologie budoucnosti a určitě stojí za to se v tomto směru dále vzdělávat, nehledě na ekologickou stránku věci.

Tato druhá bakalářská práce je volným navazováním na mou první bakalářskou práci, která byla ve spolupráci s firmou VITESCO TECHNOLOGIES.

1 Princip pájení a lepení

Historie pájení sahá až do starověku, kdy se lidé naučili spojovat zlato, tomu říkáme tzv. tvrdé pájení (nad 450°C). Uběhlo cca 1000 let, než se lidé naučili spojovat např. olovo, což označujeme jako tzv. měkké pájení (do 450°C). Rozdíl mezi lepením, pájením a svařováním je markantní. Pájením se základní materiál netaví, pouze přídavní (pájecí slitina). Svářený spoj vzniká působením tepla a tlaku na materiál. Dnes převládá svařování pomocí autogenu. Lepení je spojování adherentů pomocí určitého adhesiva. [1]

1.1 Pájení

Pájení je metoda vodivého spojování součástek roztaveným kovem. Základem je vnikání rozpuštěné pájky do krystalické mřížky základního kovu, kde obtéká povrch krystalů a rozpouští je. Do krystalické mřížky základního kovu se dostane jen potřebné množství tekuté pájky. Ta zateče mezi těsný spoj, kam se nasaje pomocí kapilárního účinku. Výsledkem je slitina základního kovu v pájce. Vznikne úzký šev, který je mnohem pevnější než pevnost použité pájky. [1,2,3,4]

Pro měkké pájení se nejčastěji v elektrotechnickém průmyslu používá slitina cínu a olova v poměru 2:1, která se nazývá eutektická slitina. V tomto průmyslovém odvětví se měkké pájky vyrábí ve formě trubiček. Ty jsou plněny tavidlem zvané kalafuna. Od určité doby se olovnaté pájky (Obr. 1) daly na ústup kvůli toxicitě olova. Tak se začaly objevovat pájky bezolovnaté, hlavní součástí byl cín a jeho slitiny mědi, cínu, stříbra (Sn přes 99%+Cu 0,7%; Sn 96,5%+Ag 3%+Cu 0,5%).

Tavidlo

Tavidlo je chemická látka, která se používá k odstranění zoxidované vrstvy. Pro měkké pájení se používají nejčastěji kalafuna (Obr. 2), směs zinkochloridu a chloridu amonného s organickými tuky. [1,2,3,4]



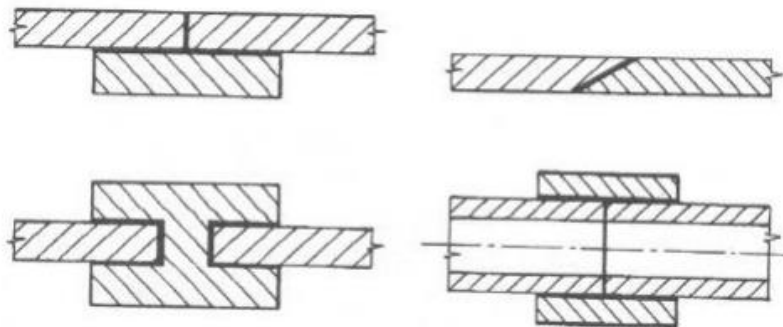
Obrázek 1 Pájka



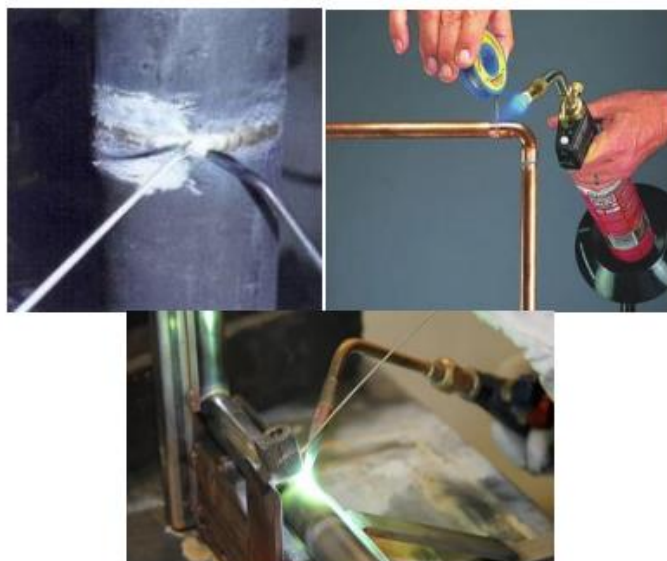
Obrázek 2 Kalafuna

1.1.1 Provedení pájených spojů

Jako při každém druhu spojování dvou částí materiálu, musí být plocha spoje co největší. Pro zvětšení stykové plochy, pokud není dostatečně velká, slouží styková deska. Další možností je zešíkmení stykové plochy. O možnostech úpravy pájených spojů pojednává obrázek č. 3. Na obrázku č. 4 je znázorněno pájení.



Obrázek 3 Zvětšení stykové plochy pomocí stykové desky, zešíkmením stykové plochy



Obrázek 4 Pájené spoje

1.2 Teorie lepení a úprava povrchů adherentů

Lepení spojů se dá považovat za nerozebíratelný spoj na rozdíl od jiných spojů (šroubování, nýtování). Jedná se spojení dvou adherentů k sobě pomocí lepidla. Lepidly spojujeme dva druhy spojů, a to buď dva kousky stejného materiálu nebo dva kousky různých materiálů např. (kov-sklo, kov-kov, dřevo-dřevo, plast-kov). Lepený spoj by se měl používat tam, kde není úplně technicky možné použít jiný druh spojů. Lepený spoj má na rozdíl od jiných spojů jako je třeba šroubovaný spoj nesmírné výhody v tom, že je nepropustný pro plyny a kapaliny. Pevnost a charakter lepeného spoje udává lepidlo, které bylo použito. Od toho se odvíjí fyzikální a chemické vlastnosti lepeného spoje. [5,6,7,8,9]

1.2.1 Technologie lepení

Lepené adherenty mohou být ze stejného materiálu či nikoliv. Lepidlo tvoří mezi spojovanými materiály „spojovací můstek“, konkrétně mezi jejich plochami. Lepení znamená spojování částí (adherentů) pomocí nanášení lepidel (adheze). Výsledkem tohoto procesu je vzniklý nerozebíratelný spoj, kde je využito přitažlivých adhezních sil mezi lepidlem, spojovanými částmi a vlastní kohezí lepidla. [6,7,8,9,10]

Při samotném aktu lepení rozhodují o pevnosti lepeného spoje fyzikálně-chemické a technologické děje. Pevnost lepeného spoje se zkouší na trhačích strojích. Děje, které ovlivňují

pevnost lepeného spoje, jsou adheze (pozn.: vzájemná přilnavost různorodých molekul, tzn. lepidla a povrchu, který lepíme), koheze (pozn.: vnitřní soudržnost materiálu lepidla jako takového), mezimolekulární síly a v neposlední řadě smáčivost povrchů (pozn. smáčivost je fyzikální vlastnost tuhých látek být smáčena kapalinami – znamená schopnost kapky lepidla roztéct se po povrchu lepeného spoje). [6,7,8,9,10]

1.2.2 Vlastnosti a struktura lepeného spoje

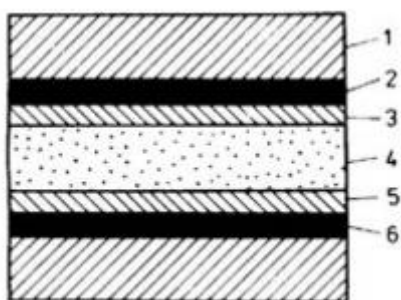
Nejdůležitější chemické vlivy, které ovlivňují vlastnosti lepidel jsou:

- Viskozita – znamená vnitřní tření kapaliny a je velmi důležitým faktorem pro lepení. Vysoce viskózní lepidla se špatně nanášejí a málo viskózní lepidla stékají.
- Teplota, při které se lepení praktikuje.
- Materiál adherentů.
- Velikost tlaku, jenž působí na lepený spoj.

[5,6,7,8,9,10]

Struktura lepeného spoje

Z hlediska vnitřní struktury (Obr. 5) lze každý dostatečně odolný a zároveň lepený spoj dvou pevných materiálů považovat za komplex hlavních tří základních vrstev a dvou mikrovrstev: [6,7,8,9]



1. adherent (základní materiál)
2. adhezní zóna
3. přechodová adhezní zóna
4. kohezní zóna
5. přechodová kohezní zóna
6. adhezní zóna

Obrázek 5 Struktura lepeného spoje

1.3 Výhody a nevýhody lepených spojů a zásady při samotném lepení

1.3.1 Zásady při samotném aktu lepení

Důležité je, aby bylo dané lepidlo použito ve správném prostředí. Volba prostředí i správného lepidla nám ovlivní životnost a sílu lepeného spoje. Dalším neméně důležitým aspektem výběru lepidla je to, jaké materiály k sobě mají být lepeny. Důležitá je jejich povrchová smáčivost a kompatibilita. Mezi významně ovlivňující faktory adheze lepeného spoje je předešlá úprava adherentů, skladování lepidla a správná technologie lepení a nanášení. Při aplikaci lepidla je důležité zvážit jeho prostředí použití jako je mechanické namáhání, vystavení vlivům počasí či chemické prostředí.

Použití lepidel ovlivní teplota skelného přechodu, viskozita, jeho chemická povaha, jeho tepelná roztažnost i mechanická odolnost.

U lepení a přípravy vzorku bychom měli zvolit postup dle následujících kroků:

- příprava materiálu k lepení,
- příprava lepidel a lepicích směsí,
- nanášení lepidel a lepicích směsí,
- montování vytvořeného spoje,
- klimatizace po lepení (vytvrzování) – čas, teplota, tlak [6,7,8,9]

1.3.2 Úpravy povrchů pro lepené spoje

Příprava materiálu na lepení by měla obsahovat odmašťování, čištění, obrábění adherentů. Přípravou adherentů na lepení si klademe za cíl dosáhnout co největší adheze obou materiálů. Povrchová úprava adherentů (jejich materiálů) je jedna z nejdůležitějších úprav před procesem lepením. Daná úprava povrchu je vždy přizpůsobena danému materiálu na míru. Dle úpravy adherentů vybíráme lepidlo a jeho chemické složení. Z hlediska kvality lepených spojů je důležitým faktorem ovlivňující adhezi i drsnost či hladkost adherentů.

Adheze bude zlepšena pomocí mnoha způsobů například: odstraněním nežádoucích vrstev nečistot povrchu odmaštěním (acetone, ethanolem) vytvořením nového aktivního povrchu, změnou povrchové aktivity mořením (kyselinou fosforečnou, kyselinou sírovou) nebo plazmou. [10,11,12]

1.3.2.1 *Odmaštění lepených spojů*

Pro dokonale pevné lepené spoje musí být adherenty dokonale očištěny od tuků, olejů, prachu a jiné zbytkové nečistoty. K tomuto čištění jsou určena rozpouštědla těkavá, co se rychle a bezzbytku vypaří.

1.3.2.2 *Mechanická příprava*

K mechanickému čištění povrchů se nejčastěji používá broušení, kartáčování, laserování a otryskávání. Tyto metody se používají pro uhlazení, nebo naopak k zdrsnění povrchu a čištění tam, kde jsou například částičky oxidů (rzi).

1.3.2.3 *Moření*

Použití druhu chemikálií závisí na druhu použitého materiálu. Používají se buďto velmi kyselé nebo velmi zásadité chemikálie, které jsou agresivní vůči povrchu. Povrch se naleptává a vytváří se skulinky k zadržení adheziva. [12]

Tohle všechno musíme zvážit při výběru vhodného adherentu a přizpůsobit tomu i výběr adheziva.

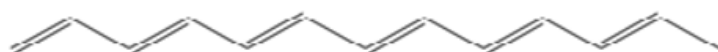
2 Elektricky vodivé polymery

Polymery jsou samy o sobě dlouhé uhlíkové řetězce, kde se stále opakují základní konstituční jednotky mery. Mohou to být izolanty, nebo naopak mohou vést elektrický proud. Tato práce se bude zabývat především těmi elektricky vodivými lepidly.

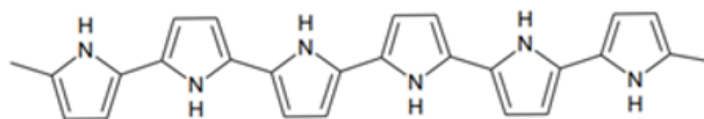
Běžné polymery jsou nevodivé (izolanty). Jako příklady bych uvedla polyethylen či polyvinylchlorid.

Jak již bylo zmíněno, tak v následujících kapitolách se práce bude zabývat elektrickými vlastnostmi polymerů a následně vodivými lepidly jakožto podstatou této práce. Mezi důležité zástupce elektricky vodivých polymerů patří polyacetylen, polypyrrol, polythiofen, polyanilin či poly(para-fenylen) tyto látky jsou vyobrazeny na obrázku. 6. [13,14] Vodivé polymery nebo také polymery s vlastní vodivostí jsou organického původu. Mají tu vlastnost, že jsou schopny vést elektrický proud. Polymery, které vedou elektrický proud, řadíme do dvou skupin, a to jako vodiče a polovodiče.

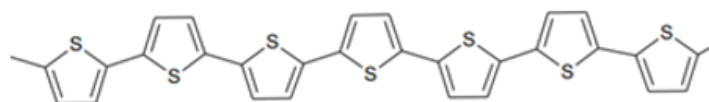
Vodivé polymery se využívají také jako biosenzory (peroxidu vodíku a glukózy, čehož se dá využít pro měření hladiny glukózy v krvi při léčbě diabetes), imunosenzory, dále jako chemické senzory iontů při elektrolýze. Taktéž se vodivé polymery využívají jako chemické senzory organických molekul (především ochrana životního prostředí). Dalším využitím jsou chemické senzory plynů a výparů (zde se nabízí využití jako pasivní bezpečnostní ochrana v průmyslu). [12,13]



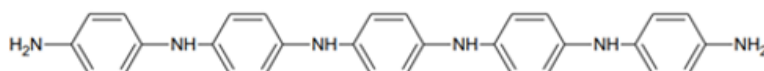
Polyacetylen



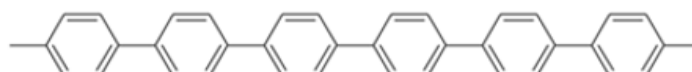
Polypyrrol



Polythiofen



Polyanilin



Poly (para- fenylen)

Obrázek 6 Vzorce nejznámějších elektricky vodivých polymerů

2.1 Princip přenosu elektronů a vodivých vlastností polymeru

Jednou ze základních vlastností, které polymery musí mít, aby byly schopny vést elektrický proud je konjugovaný systém násobných vazeb. Konjugovaný systém vazeb znamená, že se pravidelně v molekule střídají jednoduché a násobné vazby. Jednoduché, ale i dvojné vazby mají silně lokalizované σ -vazby. Jak jistě všichni víme, tak násobná vazba má ještě π -vazbu, která je méně lokalizovaná než vazba σ . Díky vzájemnému překryvu p-orbitalů, dochází k delokalizaci a následně k volnému pohybu mezi atomy. [14,15]

Důležitým aspektem, který rozhodne o zvýšení vodivosti a její celkové velikosti je přidání neboli dopovaný materiál. Dopování je v podstatě vnesení nepatrně malého množství materiálu, jehož účelem je zvýšení vodivosti. Jakou látku a v jakém množství je polymer dopován nám určí, zda je polymer polovodič nebo vodič. Dopovaná látka se dostane do elektronové mezery polymeru a způsobí přesun elektronů z vedlejší polohy do další elektronové díry. Takto funguje přenášení elektrického proudu na mnohem delší vzdálenost než jen z vazby na vazbu. Dopování bude znázorněno na obrázku. 7. Dopanty se do polymerní struktury dostávají z roztoku při jeho výrobě.

Vodivé polymery mají jednu vlastnost, a to „přepínat“ se mezi vodivým polymerem a izolantem. Jednou z mnoha dalších vlastností je stabilita polymeru při měření vodivosti. Konduktivita konjugovaných polymerů se rovná převrácené hodnotě specifického odporu (ρ), což nám vyjadřuje míru schopnosti vést elektrický náboj.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{S}$$

*Elektrickou vodivost (σ) jsme schopni změřit pomocí měření odporu (R). Jednotkou elektrické vodivosti je [S/m]
(Siemens na metr)*

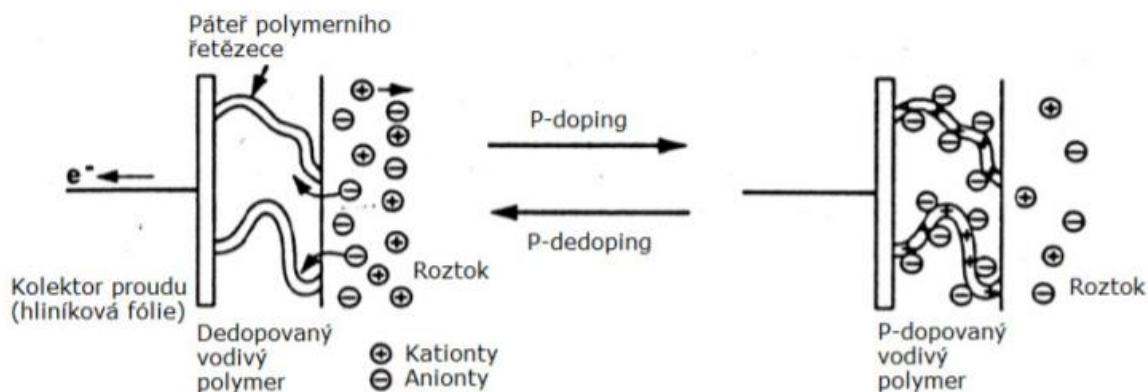
Rovnice 1 Vzorec pro výpočet elektrické vodivosti

l = délka tělesa

G = elektrická vodivost tělesa

S = obsah kolmého průřezu

[14,15,16]



Obrázek 7 Vyobrazení dopování polymeru

Základní přehled o veličinách

Následující kapitola obsahuje informace o jednotlivých druzích veličin, které se používají pro měření vodivosti.

Elektrická vodivost

Vodivost se značí G , jedná se o převrácenou hodnotu odporu R z Ohmova zákona. Její jednotkou je Siemens [S]. Ta byla nazvána po německém vědci a průmyslníkovi Werneru von Siemensovi, který významně vylepšil telegraf a stal se vynálezcem dynamu. Založil firmu, jež v jeho odkazu pod stejným názvem existuje dodnes. Vodivost se měří přímo v roztocích a používá se střídavé napětí, aby nedocházelo k elektrolyze roztoku. Naměřená hodnota elektrické vodivosti je mimo jiné závislá na konstrukci přístroje, koncentraci iontů a kalibraci. Je tedy vhodnější použít specifickou vodivost, která se měří konduktometrem (Obr. 8). Dle specifické vodivosti se látky dělí na vodiče, polovodiče a izolanty. Vodiče vedou elektrický proud velmi dobře, jedná se zejména o kovy. Polovodiče jsou většinou polokovy, a díky mezerám v krystalické mřížce jsou schopny vést elektrický proud. Různými příměsemi mohou být měněny vlastnosti polovodičů. Izolanty jsou látky, které elektrický proud nevedou. V tabulce č.1 budou uvedeny hodnoty specifických vodivostí, kterých nabývají vodiče, polovodiče a izolanty.

Jednotka	Vodiče	Polovodiče	Izolanty
S/m	10^5 až 10^8	10^{-8} až 10^6	$<10^{-6}$

Tabulka 1 Hodnoty, kterých nabývají vodiče, polovodiče, izolanty



Obrázek 8 Konduktometr Mettler Toledo SevenCompact S230

Molární vodivost

Molární vodivost Λ [$\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$] je definována jako podíl specifické vodivosti roztoku látky κ [$\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$] a koncentrace dané látky c [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$].

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c}$$

Rovnice 2 Vzorec pro výpočet molární vodivosti

Zohledňuje mimo jiné i počet iontů vedoucích elektrický proud (zahrnuto v koncentraci), i jejich charakter vzájemného působení. Z molární vodivosti lze odvodit specifickou (měrnou) vodivost. [16,17]

Iontová vodivost (molární vodivost iontů)

Iontová vodivost se značí λ_i a má jednotky [$\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$]. Vyjadřuje schopnost jednotlivých iontů vést elektrický proud v roztocích. Hodnoty pro jednotlivé ionty jsou tabelovány a závislé na teplotě.

Specifická (měrná) vodivost

Specifickou vodivost κ [$\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$] lze odvodit z předchozího vztahu, nebo ji lze definovat jako součet iontových vodivostí λ jednotlivých kationtů (λ_K) a aniontů (λ_A) při zohlednění jejich stechiometrie.

$$\Lambda = \lambda_K \nu_K + \lambda_A \nu_A$$

Rovnice 3 Vzorec pro výpočet specifické vodivosti pomocí iontové vodivosti

Dále ji lze definovat jako převrácenou hodnotu specifického odporu (rezistivity ρ). Rezistivita [$\Omega \cdot \text{m}$] vyjadřuje, jak dobře materiál vede elektrický proud. Je závislá na teplotě a čím je menší, tím je materiál lepší vodič. Rezistivita je definována dle vztahu

$$\rho = \frac{R \cdot S}{d}$$

kde S je plocha vodiče [m^2], R je elektrický odpor [Ω] a d je délka vodiče [m].

Rovnice 4 Vzorec pro výpočet rezistivity

Jelikož je specifická vodivost závislá na koncentraci elektrolytu, existuje členění elektrolytů na slabé a silné.

Slabé elektrolyty nedisociují v roztoku úplně a platí předpoklad úměry stupně disociace a specifické vodivosti. Ta je popsána Onsagerovou rovnicí:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^\infty}$$

kde α je stupeň disociace, Λ je molární vodivost a Λ^∞ je molární vodivost při nekonečném ředění ($c \rightarrow 0$)

Rovnice 5 Vzorec pro výpočet slabých elektrolytů tzv. Onsagerův vztah

U silných elektrolytů platí předpoklad jejich úplné disociace. V roztoku je hodně volných iontů, které se mohou elektricky silově ovlivňovat, proto bývá potřeba tuto závislost nějak zohlednit. Na základě tohoto byl odvozen Kohlraschův vztah:

$$\Lambda = \Lambda^\infty - a \cdot \sqrt{c}$$

kde a je tabelovaná konstanta (jednotky dle vodivosti a koncentrace), c je analytická koncentrace elektrolytu.

Rovnice 6 Vzorec pro výpočet silných elektrolytů tzv. Kohlraschův vztah

Molární vodivost při nekonečném ředění lze spočítat z tabelovaných dat iontových vodivostí při nekonečném ředění. [17]

Využití vodivosti

- Určení síly elektrolytu
- Určení stupně disociace elektrolytu
- Měření součinu rozpustnosti
- Určení čistoty destilované vody
- Určení koncentrace látek
- Elektromigrační techniky
- Vodivé polymery

[17]

Vodivé polymery fungují na bázi iontových nebo elektronových vodičů, protože oxidová centra polymeru nesou kladné náboje, které se kompenzují protiionty z roztoku elektrolytu, ve kterém docházelo k jejich přípravě. Mechanické i elektrochemické vlastnosti ovlivňuje velikost a také pohyblivost dopujícího iontu (velikost řetězce, otáčivost kolem vazeb). Nositeli náboje, jak již bylo řečeno, mohou být elektrony, prázdné díry nebo ionty.

Na začátek bylo vysvětleno, jak vodivé polymery fungují a co se s nimi děje. Byly uvedeny nejvýznamnější zástupci vodivých a nevodivých polymerů. V druhé kapitole bylo shrnuto lepení, lepené spoje a příprava adherentů. Nyní bychom spojili tyto poznatky a přešli k jádru věci, a sice vodivým lepidlům.

3 Elektricky vodivá lepidla

V dnešní době jsou elektricky vodivá lepidla hojně využívána především v elektrotechnice.

Veškerá elektricky vodivá lepidla jsou složena ze dvou částí a to plniva (vodivá část) a pojiva (nevodivá část). Plnivo má za úkol vytvořit a vést elektrický proud. Běžně se jedná o nějaký dobře vodivý kov (Au, Ag, a další kovy pro speciální aplikace jako je například Ni), které se vyskytují ve formě šupinek nebo malých kuliček (μm).

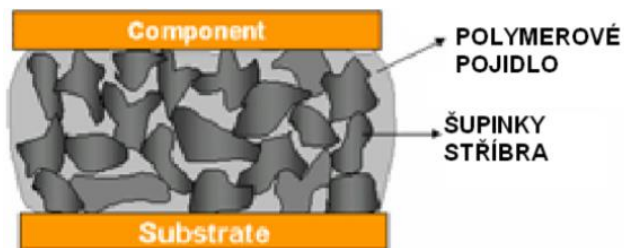
Vazební složka (binder), jejímž úkolem je udržet spojení součástky a spoje na místě, i kdyby na ni bylo působenou vnější silou (otřesy, chemikálie, tlak, teplota). Obě tyto možnosti tvarové výplně kovu jsou v mikro měřítku. Vazební složka má za úkol držet spoj po celou dobu životnosti lepidla. Jaké pojivo vybrat a použít nám určuje hlavně místo a způsob použití lepeného spoje. [18]

3.1 Druhy vodivých částíček

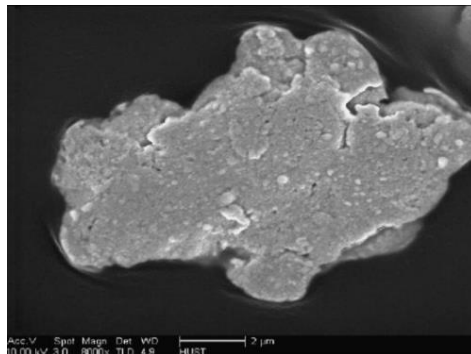
Nejčastěji používaným kovem jako plnivo pro vodivá lepidla je stříbro. Proč stříbro? Zlato je příliš drahé na to, aby bylo rozemleto a používalo se v lepidlech. Takže zde je rozhodující finanční faktor. Jednou z dalších možností je v elektrotechnice hojně využívaná měď. Jenže problém nastává v momentě, kdy se částičky namelou. Na povrchu mikročástiček se rychle začnou tvořit nevodivé oxidy mědi. Velmi výrazně zvyšují odpor, ten v celém lepidle již není zanedbatelný, a proto je měď pro tyto účely nepoužitelná. Dají se použít látky, které tento odpor potlačují, avšak na úkor mechanických vlastností lepidla. Takže nejlepší variantou plniva je stříbro. Jeho cena sice není nějak výrazně příznivá pro výrobce, ale přijatelnější než zlato. I toto je důvod, proč nejsou vodivá lepidla tak hojně rozšířená, jak by si zasloužily. [18,19,20]

3.1.1 Tvar šupinovitý

Je to nejtypičtější tvar pro vodivé plnivo. Šupinky jsou postupně drceny kulovitými mlýny, proto jejich výroba není nikterak složitá ani drahá. Jejich nespornou výhodou je velmi dobrá vodivost ve spoji. Důvodem je, že se šupinky dotýkají na vícero místech navzájem. Dochází tak ke snížení odporu, což je přínosné pro lepidlo jako celek a neméně pro jeho vodivost. Tyto šupinky jsou zobrazeny na obrázcích č. 9 a 10. [18,19,20,21]



Obrázek 9 Tvar a rozložení šupinek v izotropním lepidle



Obrázek 10 Detail stříbrné vodivé šupinky pod mikroskopem

3.1.2 Tvar kuličky

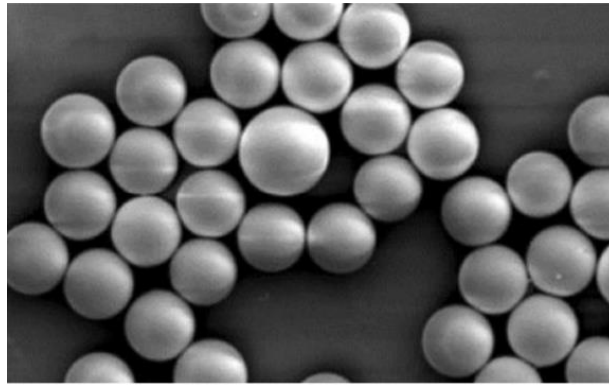
Zde je styková plocha mezi dvěma částčkami omezena pouze na jeden bod, tedy v teoretickém pojetí. V reálném pojetí je styková plocha kruhová s poloměrem. Tato plocha je velmi malá, narozdíl od spojení šupinek. Vzniká tak úžinový odpor, který znesnadňuje vedení elektrického proudu skrz lepidlo. Stříbrné vodivé kuličky jsou zobrazeny na obrázku č. 11.

$$R_z = \frac{\rho}{2a}$$

kde ρ [$\Omega \cdot m$] rezistivita daného materiálu vodivých kuliček

a [m]... je poloměr kontaktní plochy mezi dvěma kuličkami, za předpokladu že je tato plocha kruhová [19]

Rovnice 7 Vzorec úžinového odporu



Obrázek 11 Stříbrné vodivé kuličky pod mikroskopem

I přes tyto nevýhody mají elektricky vodivé kuličky v lepidlech své opodstatnění. Jedním ze způsobů je, že donutíme kuličku, aby se pružně zdeformovala. Učiníme tak když kuličku, která je vyrobena z pružného materiálu, povlékneme tenkou vrstvou vodivého materiálu. Po nanesení lepidla dojde k deformaci. [19,20,21]

3.2 Rozdělení druhů vodivých lepidel

Elektricky vodivá lepidla (ECA) mohou být buď izotropní nebo anizotropní. Toto rozdělení je na základě koncentrace výplně.

Izotropně vodivá lepidla

Dále jen používaná zkratka (ICA). Izotropní vodivá lepidla jsou vodivá ve všech směrech. Tato lepidla mají největší průmyslové využití v elektrotechnice. Dále mohou být dělena na neplněné a plněné. Toto rozdělení bude uvedeno níže.

Většinou se tato lepidla dodávají ve formě podobné pastě. Jak již bylo řečeno, tato lepidla se skládají z vodivých částic a vazebné části. Mezi nejvíce používané kombinace vazebné části a plniva je epoxidová pryskyřice nebo stříbrné částice. Na speciální aplikace lze využít i kombinace silikonu a stříbra jako plniva nebo polyamidových pryskyřic.

Neplněné izotropní elektricky vodivá lepidla

Mohou to být polymery s vlastní vodivostí, které jsou neplněné ani nedotované. Tyto polymery jsou známé jako skutečně vodivé polymery (ICP). Zda jsou to ICP polymery poznáme převážně z molekulární struktury polymeru. Mezi nejběžnější polymery s vlastní vodivostí patří polymery, které jsou založené na bázích polyacetyleny, polyanilinu a polypyrrolu.

Díky mnoha pokusům se zjistilo, že polyacetylen je schopný dosáhnout 70% vodivosti mědi. Polymery s vlastní vodivostí jsou extrémně křehké a lehce podléhají oxidaci. To je jedním z důvodů, proč se tyto vodivé polymery nemohou používat místo pájky.

Plněné izotropní elektricky vodivá lepidla

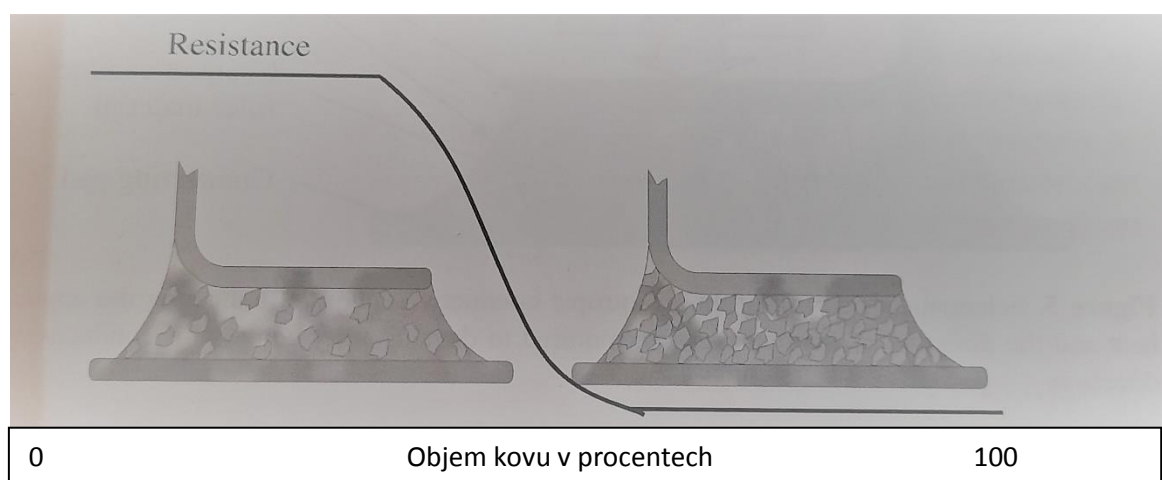
Plněná lepidla obsahují cizorodé částice, převážně stříbra nebo jiného kovu jako vodiče. V pojivové části je objem cizorodých kovových vodivých částic v rozmezí mezi 70-80%. Poté co dojde k vytvrzení lepidla, jsou vodivé částice rovnoměrně rozloženy a dochází k síťování. Díky této síti mohou elektrony volně proudit a polymer se tak stává vodivým. [22,23]

Anizotropní vodivá lepidla

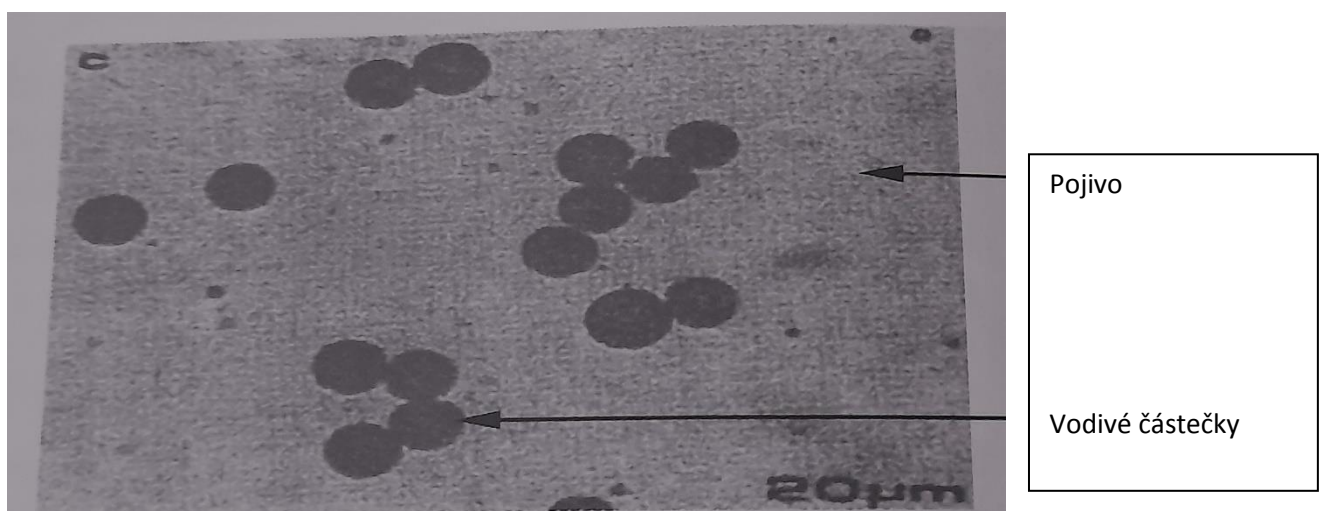
Dále jen používaná zkratka (ACA). Tato vodivá lepidla vedou elektrický proud jen v jednom směru. Této vodivosti je dosaženo jen v ose Y (svislé) nebo v ose Z. Anizotropní vodivé lepidla se nejčastěji vyskytují ve formě filmu nebo pasty. [22]

Podle perlokační teorie, která předpoví tzv. kritickou hodnotu plnitelnosti (koncentraci plniva). Vodivost se v zesíťovaném stavu liší o mnoho řádů.

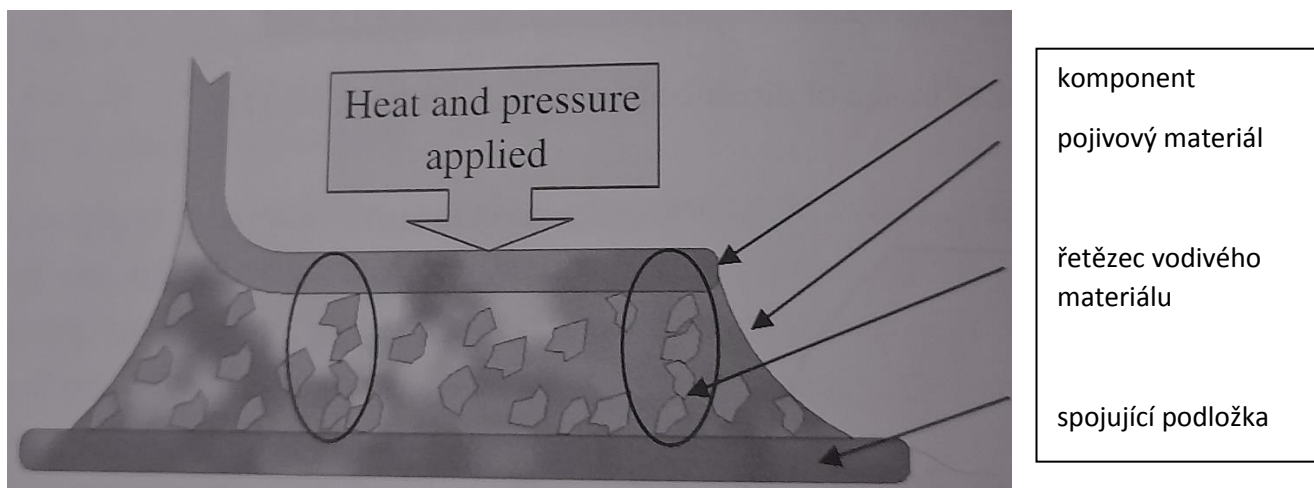
Na obrázku č. 12 je znázorněn vztah mezi množstvím náplně v procentuálním zastoupení a odporem. Obrázek popisuje perlokační teorii, která naznačuje snížení odporu po dosažení určitého bodu nasycení kovem. Na obrázku č. 13 je znázorněno anizotropní vodivé lepidlo, které má malý poměr částecek vůči pojivu. [22,24]



Obrázek 12 Schéma perlokační teorie ECA



Obrázek 13 Pohled pod elektronovým mikroskopem na rozložení anizotropního lepidla [24]



Obrázek 14 Schématický obrázek vytvrzování anizotropního vodivého lepidla, včetně působení tlaku a tepla a směru působení těchto veličin na plnitelné částičky [22]

Na obrázku číslo 14 je znázorněno vytvrzování anizotropního vodivého lepidla.

Pro lepidla typu ACA se nejnižší hranice plnitelnosti pohybuje mezi 5-10%. Naproti tomu u lepidel typu ICA je ve většině případů snaha se co nejvíce přiblížit perlokační hranici plnitelnosti. Pokud lepidla nejsou již vytvrzená, mají velmi nízkou vodivost. Vytvrzení nebo vypékání způsobí smrštění polymerního pojiva, což vede k lepší vodivosti. Dochází tak ke zvýšení kontaktu mezi pojivem a plněnými součástkami. Pokud dojde ke zvětšení, nebo zmenšení smršťující se hmoty, než je běžný postup, tak dochází k chybám a deformacím. Takový výrobek je vyhozen do šrotu jako nepoužitelný produkt (NOK).

[22,23,24]

3.2.1 Materiály používané jako pojivo pro ECA

Jako pojiva pro ECA se musí používat materiály, které jsou schopny výborně přilnout k povrchu kontaktů. Také by tyto materiály měly splňovat podmínku výborné odolnosti proti vnějším vlivům (vlhko, vysoká teplota, voda, mráz atd.).

Mezi nejvíce běžně používaná pojiva patří polyamidy, silikonové pryskyřice a epoxidové pryskyřice. O každém z těchto pojiv bude níže řečeno to nejdůležitější.

Polyamidové pojivo

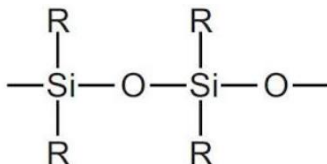
Polyamidová lepidla jsou běžně dostupná na trhu. Výhodou je velmi rychlé lepení i zasychání, dobrá tepelná odolnost a výborná adheze. Nevýhodou je jeho vysoká cena a velmi vysoká aplikační teplota. Polyamidové pojivo je termoplastického charakteru. Je odolné vůči ohybu a má dobrou odolnost lesklost a přilnavost. [18,25,26,27,28,29]



Vzorec 1 Amidová skupina

Silikonová pryskyřice

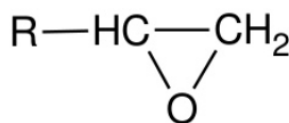
Silikonové pryskyřice jsou většinou smíšené polymethyfenylsiloxany s reaktivními koncovými skupinami makromolekul hydroxylovými skupinami Tato pryskyřice je netečná vůči vnější vlhkosti a výborná, co se týče tepelné odolnosti. Pořizovací cena je vyšší než u epoxidové pryskyřice. Jedná se o jedno z nejkvalitnějších pojiv. [18,25,26,27,28,29]



Vzorec 2 Vzorec silikonu

Epoxidová pryskyřice

Nejrozšířenější, patří mezi nejvíce běžná pojidla. Také disponuje nejpříznivější cenou. Výhodou epoxidových pryskyřic je velká přilnavost, vysoká chemická odolnost a velmi malé smrštění po vytvrzení. Epoxidové pryskyřice bývají převážně bezbarvé nebo lehce nažloutlé. Jako tvrdidla se nejčastěji používají polyaminy, polythioly, anhydridy polykarboxylových kyselin. Nevýhodou je nasákavost okolní vzdušné vlhkosti, díky tomu se elektrické vlastnosti rapidně zhoršují. [18,25,26,27,28,29]



Vzorec 3 Vzorec epoxidové pryskyřice

3.3 Mechanické vlastnosti elektricky vodivých lepidel

Nejdůležitějším aspektem lepidla je jeho přilnavost neboli adheze. Z toho plyne, že by lepidlo mělo být co nejvíce odolné v tahu a krutu. Také by mělo odolávat tepelnému namáhání a vykazovat odolnost vůči vibracím i otřesům.

Pokud budou brány v potaz elektrické vlastnosti, měl by být kladen důraz především na to, aby nedocházelo ke ztrátám vodivosti, případně aby tyto ztráty byly co nejmenšího rozsahu v daném spoji. Jedno s druhým souvisí, tudíž je požadován i co možná nejmenší odpor.

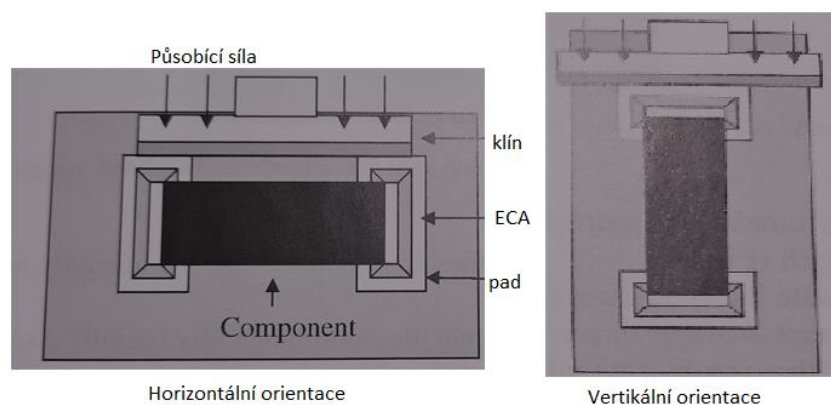
O mechanické odolnosti lepidla i jeho vlastnostech rozhoduje složení a druh lepidla. Vše záleží na typu pojidla, plnidla, přidaných aditiv, případně změkčovadel nebo tvrdidel. Samozřejmě mechanické vlastnosti neméně ovlivní doba vytvrzování, ale taky způsob vytvrzování a teplotní profil vytvrzování.[18]

Obecně je snaha dostat se s vlastnostmi elektricky vodivých lepidel co nejbližší k pájkám. Zatím mají vodivá lepidla horší vlastnosti než pájky, což se týká vodivých vlastností, většího šumu a výrazné křehkosti. Ačkoliv elektricky vodivá lepidla mají mnoho nevýhod, jak již bylo zmíněno, mají také výhody. Mezi ty nejpodstatnější patří pružnost a vytvrzení již za pokojové teploty. [18]

3.3.1 Mechanické vlastnosti a zkoušky

Test smykového napětí

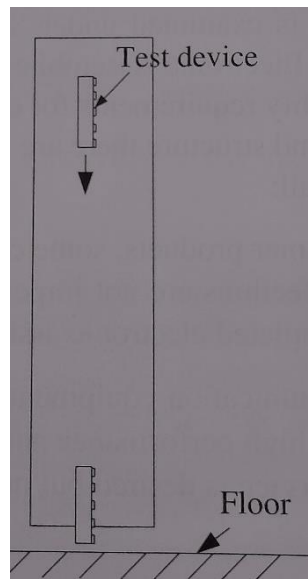
Testování odolnosti ve smyku bylo zvoleno pro zkoumání pevnosti spoje mezi komponentou a deskou při vyvíjené síle na komponentu. Aby vzorek prošel testem, musí obstát sílu nejméně 30 N (vyhovující standardům), a to při působení síly jak horizontální, tak vertikální (Obr. 15).



Obrázek 15 Směr působení smykové síly na jednotlivý komponent

Test pádovou zkouškou a analýza rázové pevnosti lepidel

I v praxi jsem se již setkala s tímto druhem zkoušky, který probíhá, tak že se vyberou kusy, jež prošly vizuální kontrolou jako pochybné a k tomuto počtu se vezme stejný počet dobrých kusů. Tyto kusy se pouštějí na podlahu z výšky cca 150 cm. Přesná výška byla dle pánů Lu a Wonga stanovena na 152,4 cm (6 ft). Každý kus byl na zem hozen 3x za sebou. Následně se pod mikroskopem zjišťovalo, zda nedošlo k odlomení, nebo jakémukoliv jinému poškození ECA lepidla. Pokud došlo k odtržení ECA od PCB, tak to mohlo být způsobeno dvěma hlavními faktory, a to nedostatečnou adhezí k PCB, či špatným usazením komponentu. Na obrázku č. 16 je znázorněn test pádovou zkouškou (test device = testovací zařízení, floor = podlaha). [22,23]



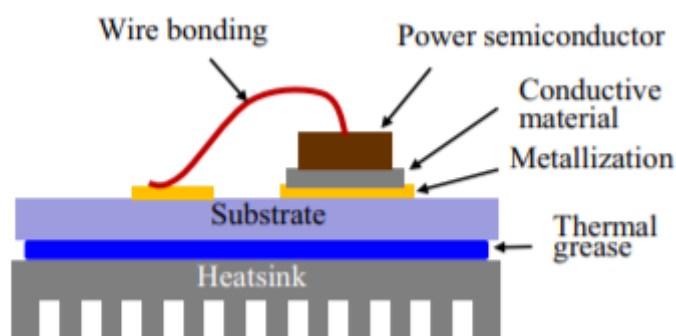
Obrázek 16 Test pádovou zkouškou

3.3.2 Elektrické požadavky na elektricky vodivá lepidla a wire bonding

Odpor elektrických lepidel ECA se dle testů pohybuje okolo hranice $0,5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. Vše se liší od výrobce a tuto hodnotu vždy stanovuje výrobce spolu s ostatními specifikacemi (tato hodnota je průměrná hodnota odporu elektricky vodivých lepidel). Odpor spoje je charakterizován jako celkový odpor spojení mezi komponentem a deskou. I zde je jasné, že materiál, který má nahradit pájky musí být inovativní a mít stejné nebo ještě lepší vlastnosti. [22,28,29,30]

S těmito požadavky také souvisí možnost pevného spojení tzv. wire bonding. Jedná se o pájené spojení desky a čipu za pomoci tenkých drátků. Takto se převážně spojují čipy. Jeden z těchto čipů je vyobrazen na obrázku č. 17.

V dnešní době převládají tři druhy materiálů vhodných na bonding. Převážně jsou to drátky ze zlata, stříbra a hliníku. Tyto kovy musí být nejvyšší čistoty. Bondování se používá u spojů k dosažení co nejmenšího termoelektrického napětí. Takto vzniká spoj, který má minimum termických šumů. Metody spojování těchto drátků a PCB jsou tři a to termokompresí, ultrasonicky a termosonicky. Každý kov má jiný způsob bondování. Zlato se bonduje pomocí termokompresí, což znamená, že spojení vzniká za působení vysoké teploty a tlaku. Hliníkový drátek se bonduje ultrasonicky, což značí spojení drátku působením ultrazvuku a tlaku. Stříbro se bondovalo termosonicky, jelikož docházelo k častému praskání zejména v oblasti PADu, přešlo se na bondování termokompresí stejně jako je tomu u zlata. [27,28,29,30]



Obrázek 17 Obvyklý model čipu

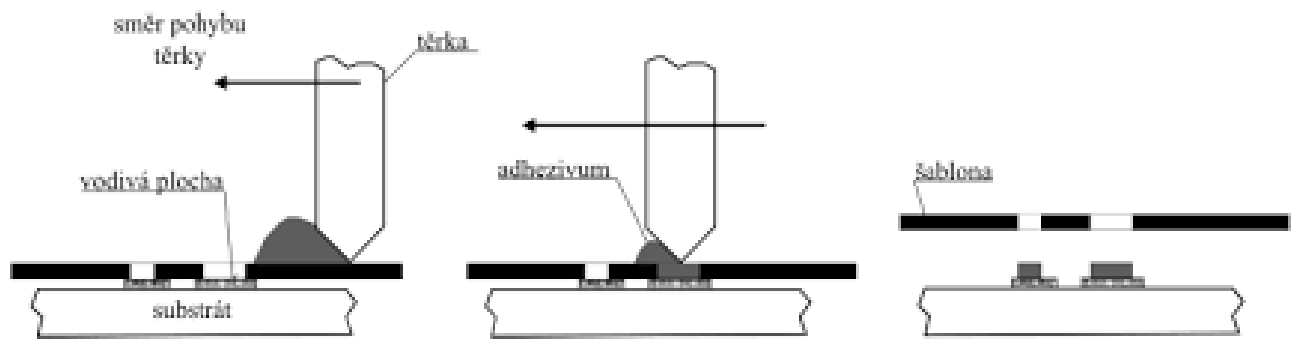
4 Aplikace elektricky vodivých lepidel a jejich vytvrzování

V dnešní době se v průmyslu a převážně v elektrotechnickém i automobilovém průmyslu vsází na automatizaci procesu. Výrobní proces by měl být co nejvíce automatizován a lidé by měli zastupovat jen kontrolní funkce v případě zastavení procesu nebo hlídat kvalitu procesu. Automatizace znamená pro firmy úsporu peněz za lidskou práci, jejíž cena neustále stoupá. Automatizace, pokud dobře funguje, předchází vzniku chyb na výrobcích. Vše záleží, jak dobře je nastaven process flow a lay out. Tak aby nedocházelo ke zbytečnému zdržování, ale zároveň byl dodržen správný technologický proces.

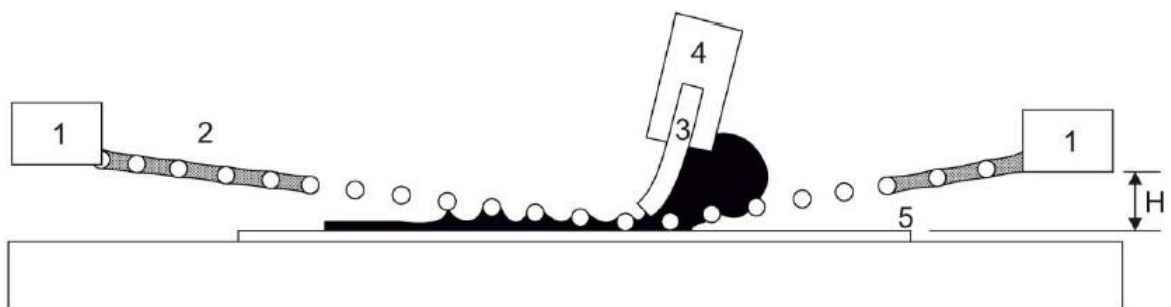
V běžné praxi se využívá převážně čtyř hlavních druhů nanášení elektricky vodivých lepidel a past. Jako ty nejvýznamnější se řadí sítotisk, šablonový tisk, disperzní a jehličkový typ nanášení. O každé z těchto technik nanášení bude řečeno níže to základní i zásadní.

4.1.1 Šablonový tisk a sítotisk

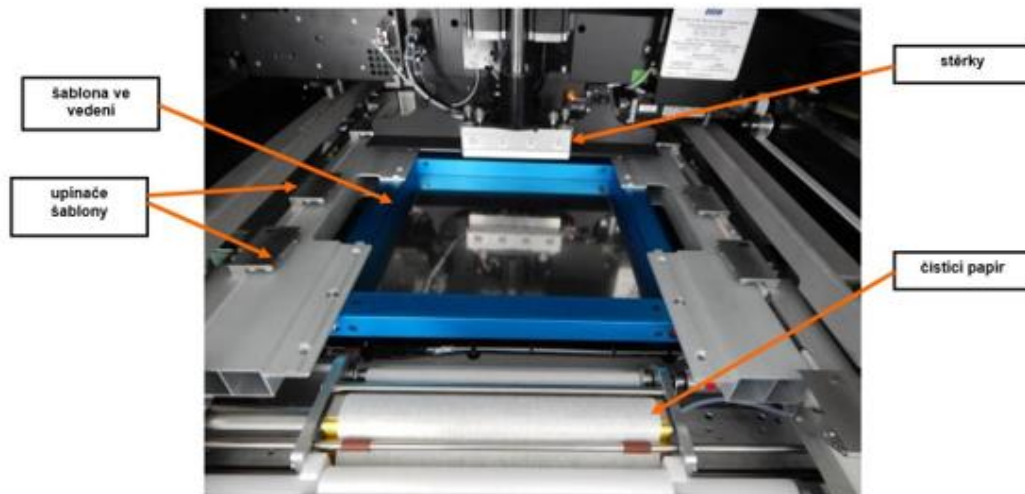
Tyto technologie si jsou velmi podobné. Na nanášení lepidla je zprvu nutné mít připravenou šablonu a síto, které půjde znovu použít. Přes síto nebo šablonu se tiskne na PCB. Síto nebo šablona musí mít otvory na adekvátní množství lepidla, které je rozetřené stěrkou přímo na PCB. Síta se musí pravidelně měnit a čistit, aby nedocházelo k zanášení otvorů síta a ničení stěrky. Princip sítotisku je popsán na Obr. 18 a 19. Obrázek popisuje zprava najetí PCB pod šablonu a následné nanesení adheziva na síto. Následuje pohyb stěrkou a natlačení adheziva na PCB. Na Obr. 20 je vidět sítotisk v provozu. Šablony i síta jsou z velmi tenkého materiálu, který je ukotvován do rámu. Sítotisk se může dělit podle tvaru šablony, a to na plochý sítotisk, kde je používáno tenkého síta v ukotveném rámu nebo tzv. rotační sítotisk. Zde je síto ve tvaru válce nebo bubnu. Uvnitř tohoto bubnu se nachází upevňená stěrka a permanentní přívod tisknutého materiálu (adhesiva). Tato látka se tiskne zevnitř ven. Tento postup bude znázorněn na obrázku č. 21. Šablonový tisk se používá pro malovýrobu, kde je to ekonomicky návratné. Pro sériovou výrobu se vyplatí sítotisk, i když její životnost snižuje pohyb stěrky po sítu. [18,21,29,30,31,32]



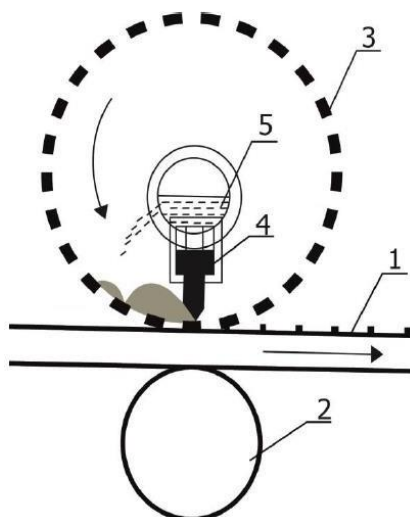
Obrázek 18 Schéma sítotisku



Obrázek 19 Schéma sítotisku; 1 - rám pro síto, 2 - neprůchozí místa síta, 3 - stěrka, 4 - držák stěrky, 5 - materiál, na který se tiskne, H - tzv. odtrh - vzdálenost mezi rámem síta a materiálem na tisk



Obrázek 20 Popis sítotisku v provozu



Obrázek 21 Rotační sítotisk; 1 - materiál, na který se tiskne, 2 - válec, který posouvá materiál, 3 - válec se sítím (šablonou), 4 - zabudovaná stěrka, 5 - neustálý přívod tisknutého materiálu

[18,21,29,30,31,32,33,34,35]

4.1.2 Jehličkové nanášení

Jehličkové nanášení ECA se používá převážně ve velkokapacitní výrobě. Hroty jsou namáčeny do ECA a přeneseny nad PCB, odkud se lepidlo nanese na PCB. Tato metoda je oproti sítotisku mnohem rychlejší a v automatizaci procesu výhodnější. Jediným velkým omezením je viskozita lepidla. Lepidlo nesmí být ani moc, ani málo viskózní. ECA nesmí být moc tekutá, aby nedošlo k roztečení se nechtěnými směry už před curingem (vytvrzování). Nanášená ECA nesmí z jehly odkapávat ani na ní příliš držet, a to vše souvisí s její viskozitou. Jehlička se za žádných okolností nesmí dotknout PCB, aby nedošlo k jeho poškození nebo případným deformacím, které by se mohly projevit během curingu. Tato metoda je znázorněna na Obr. 22, 23. [18,21,33,34,35]



Jehla na nanášení lepidla

Obrázek 22 Jehličkové nanášení



Obrázek 23 Nanášecí hlava s jehličkou

4.1.3 Disperzní aplikace

K aplikaci ECA dochází na všechny kontaktní plošky zvlášť pomocí disperzní hlavy. ECA je dávkována disperzní hlavou se zásobníkem, který obsahuje elektricky vodivé lepidlo. V tomto zásobníku nesmí být žádná vzduchová bublina, aby nedocházelo k nekontinuálnímu nanášení lepidla a neprskalo to při naražení na bublinu. Objem lepidla, který proteče aplikační jehlou je možný regulovat pomocí pístu. V automatizované výrobě se využívá převážně automatizovaných disperzních hlav (Obr. 24). [18,21,33,34,35]



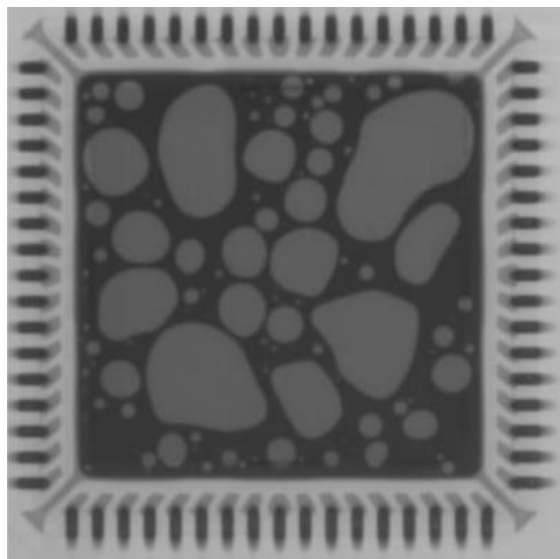
Obrázek 24 Nanášení ECA automatickou disperzní hlavou

4.2 Vytvrzování (curing)

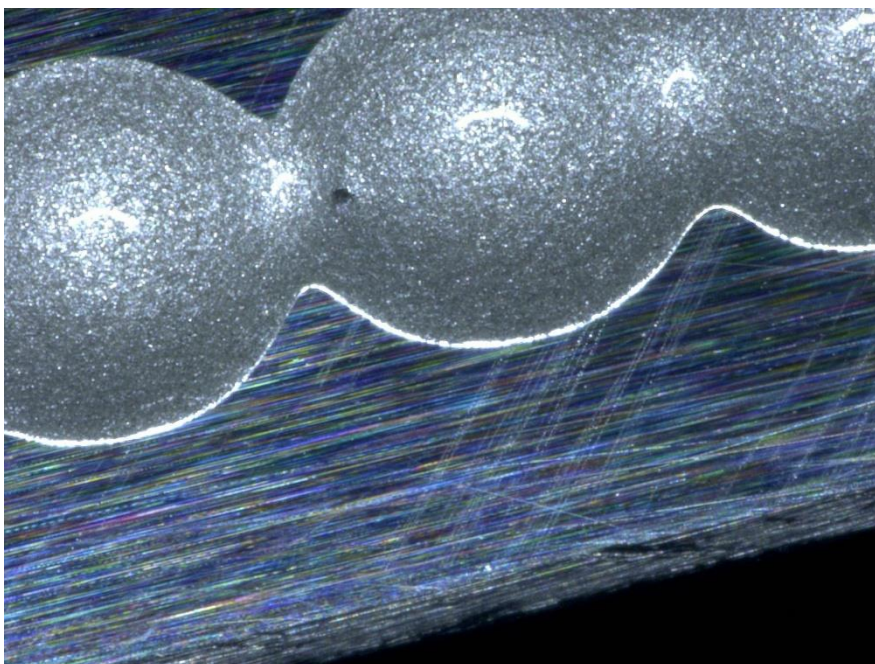
Proces vytvrzování je u všech lepidel jednou z nejdůležitějších částí procesu lepení. Po nanesení elektricky vodivého lepidla, na který se následně umístí čip, je důležitý profil vytvrzování. Tento technologický krok je důležitý pro dosažení námi požadovaných vlastností. Vytvrzovací profil u ECA probíhá v rozmezí teplot 100-200°C. Záleží na použití daného druhu lepidla a jeho chemického složení pojiva. Vyskytují se také lepidla, která vytvrzování při vyšší teplotě nevyžadují a vytvrdí se už při pokojové teplotě.

Princip vytvrzování spočívá v tom, že se z adheziva vypařuje rozpouštědlo a změkčovadlo. Pokud je vytvrzování provedeno rychle, tak může dojít k tomu, že se vypaří hodně rozpouštědla v krátkém čase, díky čemuž může dojít ke vzniku defektů. Zde je nejdůležitější vychytat všechny mouchy v samotném vytvrzovacím a následně chladícím profilu. [18,27,28,30]

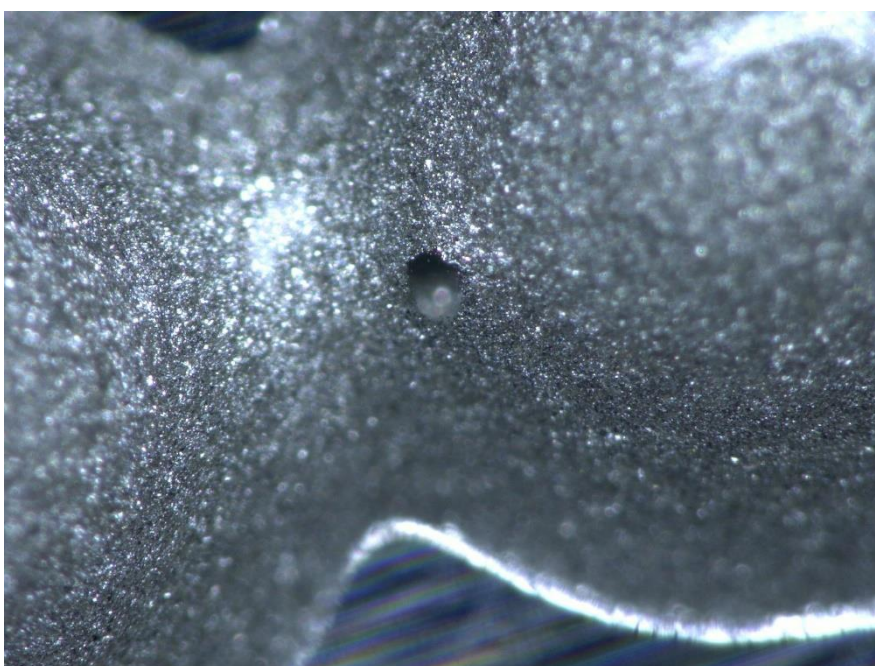
Níže na Obr. 25-29 budou ukázky PCB, které již byly v kontaktu s ECA. Tyto kusy byly následně shledány jako špatné kusy, tedy NOK kvůli vadám.



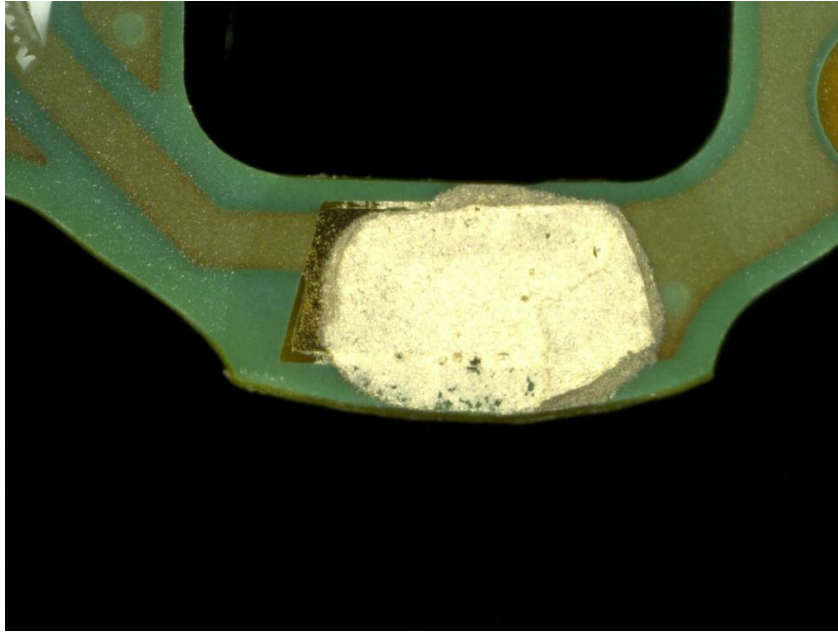
Obrázek 25 PCB s voidy po nanesení ECA



Obrázek 26 Bublina v ECA



Obrázek 27 Předchozí bublina v ECA ve větším detailu



Obrázek 28 ECA se při vypékání dostala na PCB



Obrázek 29 ECA přetekla přes okraj spoje

4.3 Využívání a použití ECA v praxi

Nejvíce se lepidla využívají v elektrotechnice a automobilovém průmyslu. V dnešní době se lepí veškeré čipy v elektrotechnice pomocí elektricky vodivých lepidel. Největší rozmach mají ve spotřební ekonomice, která je poměrně levná a dostupná. Do této kategorie bych zahrнула mobilní telefony, počítače, televize a ostatní spotřebiče, co se nachází v domácnostech. Všechny elektrické přístroje, které mají LCD a jiné displeje také oplývají ECA. Jedním ze speciálních použití je tzv. technologie „Fine pitch (FTP)“ a „Ultra fine pitch (UFTP)“ která bude vyobrazena na Obr. 30.

V automobilovém průmyslu se používají v 90 % součástek elektroniky. Vodivých lepidel se využívá především v oblasti motoru, řídicí techniky, čidel a senzorů. Zde se projeví jejich výhoda, což je odolnost proti teplotě a otřesům. Z vlastní zkušenosti vím (má druhá bakalářská práce), že se tato lepidla vyskytují v senzorech ABS i palivových senzorech. Tato lepidla se dají využít tam, kde dochází ke spojení součástek s rozdílným součinitelem roztažnosti a deskou. Má to obrovskou výhodu, co se týče mechanického namáhání. [18,22,27,28,29,30,36,37]



Obrázek 30 Na obrázku jsou zakroužkované FTP spoje

4.4 Komerční elektricky vodivá lepidla

Elektricky vodivá lepidla se dělí na průmyslová, hobby a speciální dělané na zakázku k určitému využití. Níže bude uveden výběr elektricky vodivých lepidel nejběžnějších kategorií včetně cen a chemického složení.

4.4.1 Elektricky vodivé lepidlo WIRE GLUE

Elektricky vodivé jednosložkové lepidlo Wire Glue je určeno pro vývoj, výrobu a opravy elektronických zařízení. Pro servisy, radioamatéry, modeláře, kutily a výzkumníky. Umožňuje tvorbu vodivých cest či opravy desek plošných spojů. Nanáší se tenkou jehlou, nebo štětečkem. Pojivo je na vodné bázi a provozní teplota je $-18 - 89^{\circ}\text{C}$. Krátkodobě i více.

Výrobce je firma ELCHEMCo.

Cena tohoto výrobku se pohybuje kolem 230 Kč za 9 ml.



Obrázek 31 Elektrovodivé lepidlo WIRE GLUE

4.4.2 Eccobond 56C

Jedná se o lepidlo plněné stříbrem od firmy Henkel. Vyžaduje tvrzení pomocí vysoké teploty. Lepidlo je založené na bázi epoxidu. Provozní teplota je od $-60 - 120^{\circ}\text{C}$. Lepidlo je ve formě pasty a je použitelné na keramické povrchy. Cena tohoto výrobku se pohybuje okolo 1100 \$, což je v přepočtu cca 22 tisíc Kč. Uvedená cena je za 100g výrobku.



Obrázek 32 Lepidlo Eccobond 56C značky Henkel

4.4.3 Eccobond 64C

Jedná se o dvousložkové lepidlo (na obrázku se jedná o komponent A, komponent B je na bázi aminů), které obsahuje částičky niklu. Toto lepidlo je tvrditelné při pokojové teplotě. Lepidlo je na bázi epoxidu s pracovní teplotou v rozmezí $-55 - 130^{\circ}\text{C}$. Vytvrzovací poměr je 100:6 komponentu A:B. Cena se pohybuje okolo 50-60 \$, což je přibližně 1100-1300 Kč. Uvedená cena je za 400g výrobku. [37,38,39,40,41]



Obrázek 33 Lepidlo Eccobond 64C firmy Henkel

4.4.4 LOCTITE 3888 - 2,5 G ELEKTRICKY VODIVÉ LEPIDLO SE STŘÍBREM

Toto lepidlo je dvousložkové s elektricky vodivými částičkami ze stříbra. Lepidlo se vytvrzuje při pokojové teplotě. Provozní teplota je do 80°C . Složkou A je čirá epoxidová pryskyřice a složkou B je stříbrná hmota Loctite 3888. Míchací poměr pryskyřice (A) a tvrdidla (B) je 100:6. Určený pro lepení kovů, keramiky, plastů a pryží.

Cena výrobku je 1968 Kč za 2,5g. [42]



Obrázek 34 LOCTITE 3888 - elektricky vodivé lepidlo se stříbrem

4.4.5 Murexin Vodivé lepidlo MSP EL 650 10 kg

Jedná se o jednosložkové elektricky vodivé lepidlo z modifikovaného silikonového polymeru. Toto lepidlo je pro vysoce zátěžové podlahy. Vodivé lepidlo vhodné pro ESD podlahy (antistatické podlahy). Lepidlo je odolné vůči větru a vodě. Po této podlaze mohou jezdit i vysokozdvizné vozíky či kamiony. Barva tohoto lepidla je černá a konečná doba vytvrzení je po 5 dnech.

Cena toho výrobku je 10 078 Kč za 10Kg.

[43]



Obrázek 35 Vodivé lepidlo Murexin MSP EL 650

4.4.6 Lepidlo Silver Conductive Epoxy 8330 M.G. Chemicals

Extrémně elektricky vodivé dvousložkové lepidlo. Lepidlo je na bázi epoxidové pryskyřice, které je plněné stříbrem. Využívá se pro spojování skla a měkkých plastů. Dobrá odolnost v tlaku a tahu. Poměr míchání komponentů je 1:1. Proces vypékání je nad 65°C po 2 hodiny. Provozní teplota je od -40-150°C. Cena za 6ml lepidla je 2027Kč. [44, 45]



Obrázek 36 Lepidlo Silver Conductive Epoxy 8330 M.G. Chemicals

Závěr

Tato práce se zabývala druhy elektricky vodivých lepidel, jejich složením a částmi, z nichž se ECA skládá. V této práci byl probrán základ technologie lepení a možnosti lepených spojů. V následujících kapitolách bylo vysvětleno, co je to ECA, ICA, ACA a jejich rozdíly. Hlavním tématem této práce bylo složení a princip elektricky vodivých lepidel jako celku. Byly zde uvedeny technologické principy a možnosti spojování PCB s ECA, metody aplikace a využití ECA v průmyslu.

Tato práce si kladla za cíl poskytnout alespoň základní informace o elektricky vodivých lepidlech. Principu, na kterém ECA funguje, a kde se využívá v průmyslu. Dle mého názoru je toto technologie budoucnosti. Automatizace se každý den rozšiřuje a toto je jeden z výborných nástrojů, jak tomu dopomoci. Elektricky vodivá lepidla jsou také ekologickou možností pájených spojů, které nahradily. Jejich mechanické vlastnosti jsou nespornou výhodou této technologie, a to je důvodem proč tuto technologii zdokonalovat a rozvíjet.

Zdroje:

- [1] Franko, Jaroslav. Technologie pájení a vodivého lepení v elektronice. Plzeň, 2016. bakalářská práce (Bc.). Západočeská Univerzita v Plzni. Fakulta elektrotechnická
- [2] Špiroch, Jiří. Vodivé lepení v elektrotechnice. Plzeň, 2014. bakalářská práce (Bc.). Západočeská Univerzita v Plzni. Fakulta elektrotechnická
- [3] <https://publi.cz/books/396/02.html> [online 15.10.2020]
- [4] <http://old.konstrukce.cz/clanek/pajeni-kovu/> [online 15.10.2020]
- [5] http://www.sossoukyjov.cz/data/file/Strojnictvi/VY32INOVACE_5c/VY_32_INOVACE_5c02.pdf [online 15.10.2019]
- [6] Holý, Lukáš. Lepené spoje a jejich aplikace v konstrukci vozidel. Pardubice 2006. bakalářská práce. Univerzita Pardubice. Dopravní fakulta Jana Pernera.
- [7] Folta, Jiří. Hodnocení pevnosti lepených spojů v konstrukci autobusů. Pardubice 2008. bakalářská práce. Univerzita Pardubice. Dopravní fakulta Jana Pernera.
- [8] Majzlík, Radek. Vlastnosti lepených spojů. Zlín, 2007. diplomová práce (Ing.). Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická
- [9] Kaděrová, Lucie. Silikony jako adhesiva v elektrotechnickém průmyslu. Pardubice 2019. bakalářská práce. Univerzita Pardubice. Fakulta chemicko-technologická.
- [10] http://users.fs.cvut.cz/libor.benes/vyuka/lepeni/Teorie_lepeni%20_%20LEAR.pdf
[Online 10.11.2020]
- [11] <https://www.lepidla.cz/cs/a/technologie-a-technika-lepeni--zakladni-informace.html>
- [12] <https://dspace.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/16918/final-thesis.pdf?sequence=6>
- [13] Gottwald, Tomáš. Vodivé polymery a jejich využití v superkondenzátorech. Brno 2010. diplomová práce (Ing.) Vysoké učení technické. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií
- [14] https://dk.upce.cz/bitstream/handle/10195/69067/DivinskaI_Vodive_Polymerly_AK_2017.pdf
?sequence=1&isAllowed=y [online 4.11.2020]
- [15] Prokeš, Jan, Nešpůrek, Stanislav, Stejskal, Jaroslav. Vodivé polymery. Vesmír. 2001, 1, 35-38. Dostupné z: <http://casopis.vesmir.cz/clanek/vodive-polymery>
- [16] <https://cs.wikipedia.org/wiki/Konduktivita> [online 21.4.2021]
- [17] Čičmanec, Pavel et al. Fyzikální chemie pro bakalářské studium. Vydání první. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2016. 386 str. ISBN 978-80-7560-006-6. s. 323.
- [18] <https://core.ac.uk/download/pdf/84833277.pdf> [online 4.11.2020]

- [19] Pietriková A., Ďurišin J., Mach P.: Diagnostika a optimalizácia použitia ekologických materiálov pre vodivé spájanie v elektronike, Fakulta elektrotechniky a informatiky Technickej univerzity v Košiciach, Košice 2010
- [20] Licari, J. J, Swanson, D. W.: Adhesives Technology for Electronic Applications, 2011 Elsevier, ISBN: 978-1-4377-7889-2
- [21]
https://moodle.fel.cvut.cz/pluginfile.php/1616/mod_resource/content/1/Elektricky_vodiva_lepidla.pdf
- [22] Gomatam, R. a K. L. Mittal. Electrically conductive adhesives. Boston: VSP, 2008. ISBN 9004165924.
- [23] Wong C. P. and D. Lu, in: Proc 4th International Conference on Adhesive Joining and Coating Technology in Electronics Manufacturing, Espoo, Finland, str. 121-129 (2000)
- [24] Chang D.D, P.A. Crawford, J.A. Fulton, R. Mc. Bride, M. B. Schmidt, R. E. Sinitski and C. P. Wong, IEEE Trans. on Components, Hybrids and Manuf. Technol. 16, 828-835 (1993)
- [25] http://users.fs.cvut.cz/libor.benes/vyuka/lepeni/Teorie_lepeni%20_%20LEAR.pdf [online 17.4.2021]
- [26] Mleziva, Josef a Jaromír Šňupárek. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 8085920727
- [27] <https://cs.wikipedia.org/wiki/Bondov%C3%A1n%C3%AD> [online 21.4.2021]
- [28] Kim, S.H., Yoon, J., Yun, S.O., Hwang, Y., Jang, H.S. and Ko, H.C. (2013), Microcontact Printing: Ultrathin Sticker-Type ZnO Thin Film Transistors Formed by Transfer Printing via Topological Confinement of Water-Soluble Sacrificial Polymer in Dimple Structure (Adv. Funct. Mater. 11/2013). Adv. Funct. Mater., 23: 1349-1349. <https://doi.org/10.1002/adfm.201370053> obecné+bonding
- [29] Kim, G.H., Lee, J.H., Ahn, Y., Jeon, W., Song, S.J., Seok, J.Y., Yoon, J.H., Yoon, K.J., Park, T.J. and Hwang, C.S. (2013), Resistive Memory: 32 × 32 Crossbar Array Resistive Memory Composed of a Stacked Schottky Diode and Unipolar Resistive Memory (Adv. Funct. Mater. 11/2013). Adv. Funct. Mater., 23: 1350-1350. <https://doi.org/10.1002/adfm.201370054>
- [30] Eom, Y.-S., Jang, K.-S., Son, J.-H., Bae, H.-C. and Choi, K.-S. (2019), Conductive adhesive with transient liquid-phase sintering technology for high-power device applications. ETRI Journal, 41: 820-828. <https://doi.org/10.4218/etrij.2018-0250>
- [31] Majtyka Ondřej. Použití materiálů na bázi skelných past v elektrotechnice. Pardubice, 2020. bakalářská práce (Bc.). Univerzita Pardubice. Fakulta chemicko-technologická

- [32] Nováková, Lenka. Výroba a úprava tiskovin pomocí sítotisku. Pardubice, 2014. bakalářská práce (Bc.). Univerzita Pardubice. Fakulta chemicko-technologická
- [33] Bušek D.: Vlastnosti mechanicky namáhaných spojů realizovaných elektricky vodivými lepidly, diplomová práce, ČVUT, Praha 2005
- [34] Bušek D.: Study of Modern Materials of Electrically Conductive Joints in Electronics, Rigorózní práce, ČVUT, Praha 2012
- [35]
https://moodle.fel.cvut.cz/pluginfile.php/1692/mod_resource/content/1/Elektricky_vodive_lepeni_v_elektrotechnice.pdf [Online 21.4.2021]
- [36] Marcoux P.P. (1992) Introduction to Fine Pitch Technology (FPT). In: Fine Pitch Surface Mount Technology. Springer, Boston, MA. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-3532-4_1
- [37] <https://www.sfcircuits.com/pcb-production-capabilities/pcb-assembly/fine-pitch-pcb-assembly> [online 21.4.2021]
- [38] <https://www.gme.cz/elektrovodive-lepidlo-wire-glu> [online 21.4.2021]
- [39]
https://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/38309/po%C5%99%C3%ADzek_2016_dp.pdf?sequence=1&isAllowed=y [online 21.4.2021]
- [40] <https://www.henkel-adhesives.com/fi/en.html> [online 21.4.2021]
- [41] <https://www.ellsworth.com/products/adhesives/epoxy/henkel-loctite-ablestik-64c-epoxy-adhesive-part-a-gray-400-g-can/> [online 21.4.2021]
- [42] <https://www.lepidlatmely.cz/loctite-3888-2-5-g-elektricky-vodive-lepidlo-se-stribrem/>
- [43] <https://www.naradiprofesional.cz/1243540-murexin-vodive-lepidlo-msp-el-650-10-kg/>
- [44] <https://cz.farnell.com/mg-chemicals/8330s-21g/adhesive-epoxy-syringe-6ml-silver/dp/2811901>
- [45] <http://www.farnell.com/datasheets/2867407.pdf>