

Elektroprzewodzące kleje i lakiery

WSTĘP

Klejami są nazywane wielkocząsteczkowe, bezpostaciowe substancje, otrzymywane głównie w wyniku syntezy chemicznej lub pochodzenia naturalnego, odznaczające się dużą przyczepnością /adhezją/ do różnych materiałów oraz wewnętrzną spoiwością /kohezją/. Stosuje się je w postaci kompozycji chemo- i termoutwardzalnych, roztworów w odpowiednich rozpuszczalnikach lub stopionych mas. Wytworzenie złącza klejowego może zachodzić w wyniku reakcji chemicznej z pewnymi substancjami, dodawanymi w niewielkich ilościach do kompozycji klejowej /utwardzaczami/, przebiegającej w pokojowej lub podwyższonej temperaturze /kleje chemo- i termoutwardzalne/, wskutek samego wyparowania rozpuszczalnika, wyparowania połączonego z reakcjami chemicznymi bądź wskutek krzepnięcia stopionej masy, wywołanego obniżeniem temperatury.

Zagadnienia związane z procesem klejenia, takie jak zjawisko adhezji i kohezji, rola zjawisk powierzchniowych i procesów przebiegających przy powstawaniu złącza klejowych, zagadnienia związane z wpływem budowy, struktury i ciężaru cząsteczkowego substancji wielkocząsteczkowych na ich właściwości klejące, jak również wpływ natury i stanu powierzchni sklejaných materiałów na proces klejenia i wytrzymałość złącza - nie będą w artykule omawiane ze względu na dość liczne publikacje dotyczące tych zagadnień [1] - [11] .

Oprócz zdolności łączenia różnych materiałów, do najbardziej istotnych cech organicznych tworzyw wielkocząsteczkowych - z punktu widzenia zastosowania ich w przemyśle elektronicznym - należą m.in. ich właściwości elektroizolacyjne, odporność na oddziaływanie agresywnych środowisk, łatwość aplikacji itp. Dla pewnych jednak zastosowań bardzo ważną właściwością kompozycji klejowych jest ich możliwie największe przewodnictwo elektryczne, uzyskiwane w wyniku wprowadzenia do właściwej substancji klejącej odpowiednich wypełniaczy. Tego rodzaju układy stanowią kleje i lakiery elektroprzewodzące.

1. OGÓLNE WYMAGANIA DLA KLEJÓW I LAKIERÓW

Mimo wzrastającego stale zastosowania klejów i lakierów elektroprzewodzących w przemyśle elektronicznym, a zwłaszcza wykorzystanie procesu klejenia jako techniki montażu w technologii mikroukładów hybrydowych, do tej pory jest brak uniwersalnego

zbioru wskázówek przewodnich, umożliwiajúcych jednoznaczny wybór kleju czy lakieru odpowiedniego dla danego procesu aplikacyjnego. Jeżeli chodzi o ogólne wymagania stawiane klejom i lakierom elektroprzewodzącym, do podstawowych należą [13]-[21]:

- dobra adhezja;
- odpowiednie i stabilne właściwości elektryczne w szerokich zakresach temperatur i wilgotności;
- możliwie długi okres przechowywania;
- odpowiedni dla danego procesu aplikacyjnego czas życia;
- łatwość aplikacji - muszą dać się stosować w określonych ilościach i dawać określone, jednakowej grubości warstwy; w związku z tym muszą zachowywać odpowiednią lepkość, w zależności od przyjętej techniki nakładania /metoda zapurzeniowa, natrysk, nakładanie pędzlem, nakładanie za pomocą różnego rodzaju dozowników automatycznych, wykorzystanie techniki sitodruku/;
- niewielka skurczliwość podczas utwardzania - zbyt duża skurczliwość powoduje powstawanie szkodliwych naprężeń mechanicznych w łączonych lub pokrywanych elementach;
- czystość - brak zanieczyszczeń jonowych, sprzyjających korozji i upływowi prądu;
- odporność na działanie powszechnie stosowanych rozpuszczalników;
- brak oddziaływania korodującego w stosunku do łączonych lub pokrywanych elementów;
- niewystępowanie zjawiska odgazowywania - wydzielanie się podczas procesu utwardzania lotnych składników kleju czy lakieru jest niepożądane /uwolnione składniki mogą ulec adsorpcji na elementach układu, zmieniając niekorzystnie ich parametry/;
- odporność termiczna - nie mogą ulegać rozkładowi w podwyższonych temperaturach /do $+150^{\circ}\text{C}/$; złącza i nałożone warstwy nie mogą pękać w niskich temperaturach /do $-65^{\circ}\text{C}/$;
- dobre przewodnictwo cieplne - ok. $2 \cdot 10^{-2} \text{ W/cm}^{\circ}\text{C}$.

2. ZASTOSOWANIE I TECHNOLOGIA KLEJÓW I LAKIERÓW ELEKTROPRZEWODZĄCYCH

Kleje przewodzące są stosowane w przemyśle elektronicznym w wielu operacjach technologicznych, montażowych /zwłaszcza w montażu mikroukładów hybrydowych o wysokim stopniu niezawodności/ oraz w produkcji podzespołów [12], [15], [16], [22]-[29]. Należy tu wymienić:

- dołączanie do podłoża elementów czynnych i biernych w układach hybrydowych;
- dołączanie delikatnych połączeń drutowych do metalizowanych powierzchni, wzmacnianie i ochrona tych połączeń;
- naprawa ścieżek przewodzących w mikroukładach hybrydowych;
- naprawa gęsto zabudowanych obwodów drukowanych, gdzie lutowanie jest nie dopuszczalne ze względu na możliwość uszkodzenia elementów nieodpornych na działanie wysokich temperatur;
- elektryczne łączenie rdzeni z ekranującymi obudowami transformatorów;
- wklejanie rezonatorów kwarcowych w części ze stali kwasoodpornej;
- przyklejanie kontaktów w potencjometrach;
- umocowywanie podzespołów na obwodach drukowanych;
- klejenie elementów piezoelektrycznych i mikrofalowych;
- sklejanie przewodzące elementów wykonanych z aluminium;

- ekranowanie urządzeń elektronicznych;
- klejenie falowodów;
- produkcja kondensatorów półprzewodnikowych.

Stosowanie w montażu mikroukładów hybrydowych procesu klejenia zamiast innych technik łączenia jak lutowanie, łączenie eutektyczne, termokompresyjne lub ultradźwiękowe jest wysoce pożądane z punktu widzenia niezawodności układów i samego procesu produkcji.

Kleje można stosować i utwardzać w niskich temperaturach /zazwyczaj poniżej $+150^{\circ}\text{C}$ lub nawet w temperaturze pokojowej/. Nie wytwarza to w układzie szkodliwych naprężeń, co ma miejsce w przypadku innych technik łączenia. Złącza odznaczają się dużą wytrzymałością $/125-350 \text{ kG/cm}^2/$ i niską opornością właściwą $/5 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}/$. Stosowanie złączy klejowych umożliwia w przypadku niektórych rodzajów klejów stosunkowo łatwe usunięcie uszkodzonego elementu układu bez potrzeby poddawania go działaniu wysokiej temperatury, co ma miejsce w przypadku stosowania innych technik łączenia i grozi uszkodzeniem całego układu. Złącza klejowe dzięki pewnej elastyczności umożliwiają rozpraszanie naprężeń powstających w trakcie prób eksploatacyjnych układu bądź w czasie właściwej eksploatacji. Unika się w ten sposób uszkodzenia elementów układu, samego złącza czy podłoża. Ta właściwość jest szczególnie ważna podczas starzenia temperaturowego czy poddawania układów szokom termicznym, zwłaszcza w przypadku występowania w układzie większej ilości takich elementów, jak kondensatory, bardzo podatne na uszkodzenia w trakcie dołączania ich np. za pomocą lutowni. Złącza klejowe charakteryzują się dużą odpornością na działanie naprężeń ścinających i rozciągających, mniejszą natomiast wytrzymałością na odrywanie. Są również mniej odporne od innych rodzajów złączy na działanie wysokich temperatur, przy czym wyższą odporność termiczną wykazują złącza wykonane za pomocą klejów o wyższej temperaturze utwardzania.

Mając zawsze na uwadze uzyskanie maksymalnej niezawodności układu, zarówno kleje, jak i lakiery muszą być tak dobierane pod względem swych właściwości, aby chemicznie, fizycznie i elektrycznie odpowiadały elementom i procesom stosowanym w produkcji mikroukładów hybrydowych.

Lakiery przewodzące znalazły w przemyśle elektronicznym następujące zastosowanie [12], [22], [28]:

- do pokrywania powierzchni niemetalicznych warstwą przewodzącą /zamiast takich kosztownych metod jak metalizacja próżniowa natrysk płomieniowy metali, redukcja chemiczna/;
- do ekranowania urządzeń elektronicznych małych i wielkich częstotliwości;
- jako warstwy oporowe;
- jako ścieżki przewodzące;
- do odprowadzania ładunku elektrostatycznego;
- do ochrony przed wyładowaniami jarzeniowymi w przypadku urządzeń pracujących pod wysokim napięciem;
- do nanoszenia kontaktów w potencjometrach;
- do zapobiegania powstawaniu wskutek tarcia ładunku elektrostatycznego na częściach urządzeń.

Do podstawowych składników klejów i lakierów należą:

- nośnik /żywico z dodatkiem odpowiedniego rozpuszczalnika organicznego/;
- wypełniacz /sproszkowane metale, grafit/.

Ogólne typy tworzyw wiekocząsteczkowych, stosowanych w kompozycjach klejowych [13], [30]

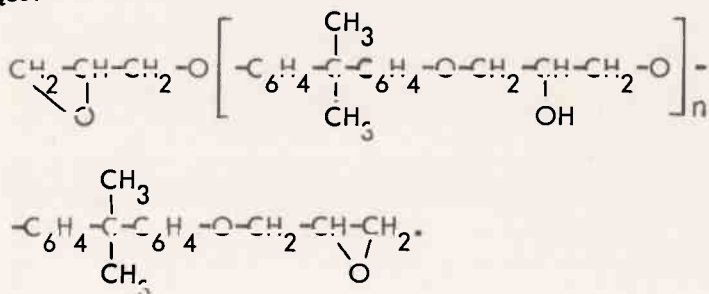
Typ tworzywa	Zalety	Wady i ograniczenia w użytkowaniu
1	2	3
fenoplasty	bardzo wysoka wytrzymałość złącza	stosowane głównie jako kleje konstrukcyjne; niewykluczone oddziaływanie korodujące; trudności przetwórstwa w niskich temperaturach
poliuretany	dobre właściwości przetwórcze; odporność na temperatury od -50 do $+120^{\circ}\text{C}$; dobra adhezja do większości materiałów	nieodpowiednie dla temperatur powyżej $120\div 150^{\circ}\text{C}$; stosunkowo duże odgazowywanie; częściowy rozkład, zwłaszcza pod wpływem światła i wilgoci
poliamidy	dobre właściwości przetwórcze	wysoka absorpcja wilgoci, duże odgazowywanie; zmiana właściwości elektroizolacyjnych zwłaszcza pod wpływem wilgoci
poliimidy	bardzo dobra odporność na wysokie temperatury; dobra odporność chemiczna i na promieniowanie; bardzo dobre właściwości mechaniczne	kłopotliwe przetwórstwo; krótki czas życia; wysoka temperatura i dość duże ciśnienie wymagane przy utwardzaniu
silikony	odporność na wysokie temperatury /od -60 do $+250^{\circ}\text{C}$ /; dobre właściwości przetwórcze; wysoka czystość; niskie odgazowywanie; bardzo dobre właściwości elektryczne w szerokim zakresie temperatur i wilgotności; dobra adhezja do szkła i ceramiki	umiarkowana bądź niewystarczająca wytrzymałość złącza
żywice epoksydowe	dobre właściwości przetwórcze; na ogół niskie odgazowywanie; dobra odporność chemiczna; bardzo dobra adhezja; możliwość wypełniania dużymi ilościami wypełniaczy bez istotnych zmian właściwości; dobre właściwości mechaniczne	w zależności od rodzaju użytego utwardzacza mogą niekiedy wykazywać oddziaływanie korodujące i odgazowywać

1	2	3
cyjanoakrylany	bardzo szybkie utwardzanie /ok. 10 s/; bardzo duża wytrzymałość złącza	wytrzymałość złącza często zmniejsza się pod wpływem wilgoci i podwyższonej temperatury /ok. 150°C/

Chociaż istnieje wiele typów klejów i lakierów opartych na tworzywach wielkocząstkowych i wiele odmian w obrębie każdego typu, jak dotąd głównie żywice epoksydowe i ich modyfikacje znalazły szerokie zastosowanie jako nośniki do klejów i lakierów stosowanych w przemyśle elektronicznym. Zawdzięczają to przede wszystkim swoim bardzo dobrym właściwościom odhezyjnym i silnej kohezji, co umożliwia uzyskiwanie złączy o dużej wytrzymałości.

Żywice epoksydowe, należące do grupy tworzyw termoutwardzalnych, zostały zastosowane w latach dwudziestych, a w połowie lat pięćdziesiątych znalazły się w powszechnym użytku [30]-[33]. Podstawowe żywice epoksydowe są otrzymywane w wyniku reakcji 1-chloro-2,3-epoksypropanu /epichlorohydryny/ z 4,4-dwuhydroxydwufenylo-2,2-propanem /dianem/ w środowisku alakalicznym. W zależności od warunków prowadzenia reakcji oraz ilości użytej epichlorohydryny powstaje szereg odmian żywic epoksydowych, różniących się wielkością cząsteczki i procentową zawartością grup epoksydowych, a w związku z tym właściwościami i możliwościami zastosowania. Żywice epoksydowe mogą zawierać dwie, trzy lub więcej grup epoksydowych w cząsteczce. Żywice zawierające dwie grupy epoksydowe - potocznie zwane dwuepoksydami - stanowią grupę najliczniejszą i zarazem najważniejszą z punktu widzenia technicznego.

Ogólny wzór żywic epoksydowych, o nazwie handlowej epidiany, wygląda następująco:



Najpoważniejszymi producentami żywic epoksydowych są Stany Zjednoczone AP i RFN. W Polsce produkcją żywic epoksydowych zajmują się Zakłady Chemiczne "Sarzyno" w Nowej Sarzynie, wytwarzające, jeżeli chodzi o epidiany, 5 podstawowych typów, oznaczonych cyframi od 1 do 5.

Żywice epoksydowe powinny posiadać wystarczający stopień czystości i nie wykazywać szkodliwego oddziaływania chemicznego. Istnieje niebezpieczeństwo występowania w nich niektórych zanieczyszczeń jonowych /np. jonów Na⁺ i Cl⁻/, pochodzących ze środowiska syntezy. Większe niebezpieczeństwo dla zastosowania tych żywic w charakterze nośników stanowi utwardzacz [13]. Większość z nich, wykazuje działanie korodujące i szkodliwe jeżeli chodzi o parametry elektryczne niezabezpieczonych odpowiednio elementów. Do żywic epoksydowych stosuje się takie utwardzacze, jak aminy pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowe /alifatyczne, aromatyczne, heterocykliczne/, dwucyjanodwuamid - związek, który w podwyższonej temperaturze ulega

rozkładowi na pierwszo- i drugorzędową aminę, bezwodniki kwasowe, związki kompleksowe BF_3 . Jak wynika z przeprowadzonych badań [13] można je następująco uszeregować w kolejności wzrastającego oddziaływania korodującego:

- trzeciorzędowe aminy i bezwodniki kwasowe;
- pierwszo- i drugorzędowe aminy;
- związki kompleksowe BF_3 ;
- aminy heterocykliczne.

Niektóre utwardzacze muszą być stosowane w ilościach stechiometrycznych, aby uzyskać maksymalny stopień usieciowania i aby utwardzacz całkowicie został wbudowany w końcową strukturę cząsteczki. Jeżeli ilość utwardzacza będzie odbiegała od stechiometrycznej, albo warunki utwardzania nie będą ściśle przestrzegane, jeden ze składników /albo żywica albo utwardzacz/ nie przereaguje całkowicie, co może być później przyczyną nadmiernego odgazowywania lub korozji.

Inne utwardzacze wprowadzane są w ilościach katalitycznych, ale mogą również powodować niecałkowity przebieg reakcji i w konsekwencji wywoływać podobne szkodliwe efekty.

Proces utwardzania jest bardzo ważnym momentem w stosowaniu klejów i lakierów sporządzonych na bazie żywic epoksydowych. Temperatura nie może być niższa, a czas utwardzania krótszy od podanych przez producenta. Wskazane jest raczej przedłużenie czasu utwardzania /nawet do 50% w porównaniu z czasem podawanym przez producenta/, zwłaszcza w przypadku krótkich czasów utwardzania, niż uzyskanie niecałkowitego utwardzenia, tym bardziej, że żywice epoksydowe nie ulegają rozkładowi podczas dłuższego przebywania w temperaturze utwardzania /właściwej dla danej żywicy/. Nawet 5-10 min skrócenie czasu utwardzania może mieć już poważne następstwa, jeżeli chodzi o późniejszą eksploatację układu. Utwardzanie klejów i lakierów na bazie żywic epoksydowych trwa na ogół od 0,5 do 16 godzin w temperaturze od 125 do 200°C. Utwardzanie powinno odbywać się w strumieniu przepływającego powietrza, o takiej temperaturze, jaka panuje w piecu. Chodzi o to, aby uniknąć zjawiska zwanego "deszczem epoksydowym" polegającego na tym, że lotne składniki żywicy ulegają kondensacji na elementach układu i są później bardzo trudne do usunięcia na drodze chemicznej co może znacznie pogorszyć pracę układu.

Bardzo ważną rzeczą jest odpowiednie przechowywanie żywic epoksydowych lub sporządzonych na ich bazie klejów i lakierów przed utwardzeniem. Nie powinny one stykać się z parami takich rozpuszczalników, jak keton metylo-etylowy, aceton, alkohol, benzen itp., może to bowiem opóźnić lub zahamować utwardzanie, lub pogorszyć znacznie właściwości adhezyjne i elektryczne.

Wszystkie kleje i lakiery na bazie żywic epoksydowych mogą być uważane za układy dwuskładnikowe, zawierające żywicę epoksydową i utwardzacz. Nawet tzw. jednoskładnikowe kleje i lakiery są w rzeczywistości dwuskładnikowymi, z tym, że utwardzacz zachowuje się obojętnie w normalnych warunkach przechowywania, a staje się aktywny dopiero w podwyższonej temperaturze. Jednakże podział klejów i lakierów na jedno- i dwuskładnikowe utrzymuje się.

Chociaż układy jednoskładnikowe wydają się mieć więcej korzystnych właściwości, większym na ogół powodzeniem cieszą się u użytkowników kleje i lakiery dwuskładnikowe.

W skład nośników wchodzi często rozpuszczalniki /takie jak np. octan butylu, toluen, ksylen, celosol metylo-etylowy lub butylowy i in./ lub ich mieszaniny [16].

Porównanie typowych jedno- i dwuskładnikowych klejów i lakierów na bazie żywic epoksydowych

Własności	Jednoskładnikowe	Dwuskładnikowe
stosowanie	łatwe, nie wymagają mieszania	mieszanie niezbędne; konieczne ścisłe zachowanie określonych stosunków wagowych lub objętościowych
temperatura utwardzania	wysoka	względnie niska, większe możliwości jej doboru
czas utwardzania	stosunkowo długi nawet w podwyższonych temperaturach	bardzo krótki w podwyższonych temperaturach
czas życia /w temperaturze pokojowej/	ok. 6 miesięcy	od kilkudziesięciu minut do kilkunastu godzin
rezystancja	$1 \div 5 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$	$1 \cdot 10^{-3} \div 5 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$
wytrzymałość na ścinanie ^{*/}	70 kG/cm ²	70 ÷ 140 kG/cm ²
okres przechowywania	maks. 6 miesięcy	maks. 2 lata

^{*/} dotyczy tylko klejów

Obecność rozpuszczalników w nośniku nie jest pożądana, ale są one stosowane ze względu na sam proces wytwarzania kleju czy lakieru lub metody ich aplikacji. Obecność rozpuszczalnika ułatwia uzyskanie warstwy kleju lub lakieru o jednakowej grubości, zmniejsza znacznie niekorzystny wpływ nierówności pokrywanych powierzchni, umożliwia uzyskanie odpowiedniej lepkości kleju czy lakieru w zależności od stosowanej techniki nakładania. Z drugiej strony istnieje niebezpieczeństwo powstania w złączu pęcherzyków wypełnionych parami rozpuszczalnika, co zwłaszcza przy zastosowaniu w dalszych operacjach montażu np. metody termokompresji, związanej z dostarczeniem do układu większej ilości ciepła, może powodować osłabienie wytrzymałości złącza wskutek zwiększania się objętości pęcherzyków. Zbyt szybkie odparowanie rozpuszczalnika w operacjach drukowania lub automatycznego dozowania może powodować zatykanie się sit lub dysz urządzenia dozującego. Poza tym zawsze istnieje niebezpieczeństwo wystąpienia zwiększonego odgazowywania.

Niekiedy w skład nośników wchodzi jeszcze inne, dodatkowe składniki [16], [28]. Są one dodawane w niewielkich ilościach w celu polepszenia pewnych właściwości nośników. Obecność ich odgrywa głównie rolę, jeżeli chodzi o właściwości klejów czy lakierów przed utwardzeniem. Należą do nich substancje powierzchniowo czynne, ułatwiające zwilżanie powierzchni, substancje zapobiegające sedymentacji wypełniaczy itp.

Drugim podstawowym składnikiem klejów i lakierów przewodzących jest wypełniacz, nadający im odpowiednie przewodnictwo elektryczne i ciepłne [16], [28], [29], [34].

Najczęściej stosowanymi wypełniaczami kompozycji przewodzących są sproszkowane metale, zwłaszcza szlachetne takie, jak: Au, Pt, Pd, Ag. Inne spotykane wypełniacze, to Al, Cu, Ni, proszek Cu pokrywany srebrem, grafit, sadza.

Do bardzo ważnych właściwości wypełniacza, decydujących z kolei o właściwościach danego kleju czy lakieru, należą:

- stopień czystości /dopuszczalna zawartość zanieczyszczeń powinna wynosić poniżej 1%/; zapewnia to stałość właściwości chemicznych i fizycznych wypełniacza;

- kształt ziarna: sproszkowane metale wprowadza się do nośników najczęściej w postaci płatków; przygotowuje się je z drobno sproszkowanego metalu, o sferycznym kształcie ziaren i średnicy rzędu najwyżej kilku μm , uzyskiwanego uprzednio na drodze elektrolitycznej, fizykochemicznej bądź innymi metodami. Proszek ten poddaje się następnie obróbce w młynach kulowych lub wibracyjnych. Do proszku dodaje się najczęściej bardzo małą ilość kwasu stearynowego /ok. 0,05%/, który dzięki wytwarzaniu cienkich otoczek zapobiega zlepianiu się płatków i utrudnia zwilżanie wypełniacza przez nośnik. Wytworzenie wysokiego napięcia międzyfazowego między ziarnami wypełniacza a nośnikiem sprawia, że wypełniacz mimo znacznie większego ciężaru właściwego nie ulega zbyt szybko sedymentacji. Płatki wypełniacza układają się w masie nośnika w warstwy równoległe względem siebie. Podobnie zachowują się one w nałożonej warstwie kleju czy lakieru, zapewniając właściwe wzajemne przyleganie do siebie i podłoża. Decyduje to o dobrej adhezji, przewodnictwie elektrycznym i ciepłym nałożonej warstwy. Wielkość płatków w zależności od techniki nakładania kompozycji waha się w granicach od 10-40 μm /wymiar najdłuższego boku/;

- zakres wielkości ziaren, jeżeli chodzi o wypełniacz o sferycznym kształcie ziaren, górną granicę ich średnicy stanowi wartość 25 μm , gdyż tego rzędu są grubości nakładanych warstw kleju czy lakieru; w przypadku większej średnicy ziaren uzyskane powierzchniowo będą nierówne i chropowate. Najbardziej jednak pożądanym zakresem wielkości średnicy ziaren jest zakres od 1 do 3 μm , a nawet poniżej 1 μm ;

- zdolność do dyspersji; występowanie pewnego oddziaływania sił kohezji powoduje zbijanie się drobnych ziaren w większe skupiska, co sprawia, że rzeczywiste wymiary ziaren wypełniacza są często o wiele większe. Stosowane procesy ucierania nie zmniejszają w zasadzie pierwotnej wielkości ziaren. Ich zadaniem jest ujednorodnienie danej kompozycji, zniszczenie aglomeratów cząstek, uzyskanie fragmentów w ostatecznym rezultacie zbliżonych wielkością do wielkości początkowej ziaren oraz umożliwienie otoczenia ich w sposób ciągły nośnikiem i w ten sposób wzajemne oddzielenie od siebie. Duża zdolność dyspersji oznacza łatwość z jaką aglomeraty danego wypełniacza ulegają zniszczeniu w wyniku rozproszenia ich w danym nośniku.

- wpływ na lepkość nośnika: wypełniacze rozproszone w nośniku powodują pewien wzrost jego lepkości. Efekt ten, pożądaný niekiedy w przypadku klejów, jest zdecydowanie szkodliwy w przypadku lakierów. Jego wielkość może być bardzo różna i zależy zarówno od rodzaju wypełniacza, jak i nośnika. Ogólnie można stwierdzić, że im większa jest wielkość ziarna, tym większy będzie wzrost lepkości, oraz że wypełniacz o kulistym kształcie ziaren wywołuje na ogół mniejszy wzrost lepkości niż wypełniacz o ziarnach w kształcie płatków czy igieł;

- trwałość: wypełniacz musi charakteryzować się dużą trwałością; nie może zmieniać swoich właściwości fizycznych i chemicznych w procesie utwardzania kompozycji, ani w trakcie późniejszej eksploatacji, musi być odporny na utlenianie, na działanie

podwyższonej temperatury i wilgotności. Stosunkowo łatwo ulega utlenieniu wypełniacz miedziowy i glinowy. W złączach lub nałożonych warstwach tworzą się wówczas powierzcinnie nieprzewodzące.

Najlepsze właściwości złącz i powłok uzyskuje się w przypadku klejów i lakierów z wypełniaczem będącym metalem szlachetnym: najczęściej stosuje się ze względów ekonomicznych srebro. Istnieje jednak wówczas niebezpieczeństwo jego migracji w warunkach wystąpienia silnych pól elektrycznych i dużej wilgotności, co grozi uszkodzeniem układu [35]. Przy poprawnie przeprowadzonym procesie hermetyzacji problem ten nie odgrywa żadnej roli.

Jeżeli chodzi o ilość wypełniacza, to decyduje ona o wielkości przewodnictwa elektrycznego i cieplnego kompozycji. Na ogół jego zawartość jest rzędu kilkudziesięciu procent. W przypadku najczęściej stosowanego wypełniacza srebrowego, jego zawartość waha się w granicach 60-80%. Stwierdzono, że zależność przewodnictwa cieplnego kleju czy lakieru od procentowej zawartości srebra ma charakter liniowy. Wzrost zawartości srebra od 83,5% do 87,5% zmniejsza oporność właściwą kompozycji od 155 do $0,92 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ [28]. Ogólnie dla klejów i lakierów opartych na żywicach epoksydowych zawierających wypełniacz srebrowy stwierdzono, że zawartość wypełniacza nie może przekraczać 85%, gdyż przy tej zawartości srebra zaczyna obniżać się wytrzymałość złącza i adhezja nałożonych warstw.

3. UWAGI KOŃCOWE

Nieustanny i szybki rozwój przemysłu elektronicznego, a w tym grubowarstwowej mikroelektroniki hybrydowej, stawia przed technologami i konstruktorami coraz to nowe wymagania odnośnie stosowania materiałów i nowoczesnych rozwiązań w zakresie projektowania elementów i układów elektronicznych.

Omawiane kleje i lakiery elektroprzewodzące stanowią obecnie bardzo ważną grupę materiałów stosowanych na dużą skalę w technologii mikroukładów hybrydowych. Zapewniają one odpowiednią wytrzymałość złącz, dobre przewodnictwo elektryczne i cieplne. To połączenie korzystnych właściwości stwarza nowe możliwości w dziedzinie konstrukcji i technologii mikroukładów elektronicznych.

W Polsce są obecnie prowadzone prace nad otrzymywaniem klejów i lakierów elektroprzewodzących dla potrzeb przemysłu elektronicznego. Na świecie istnieje już szereg firm wyspecjalizowanych w tej dziedzinie; należą do nich: Du Pont /USA/, Epoxy Technology Inc. /USA/, Emerson and Cuming /USA/, Ablestik Labs. /USA/, Industrial Lubricants AG /Szwajcaria/, Fujikura Kasei /Japonia/ i inne.

Najbardziej nowoczesnym rozwiązaniem omawianego zagadnienia są tworzywa sztuczne nie zawierające wypełniaczy, nadających im właściwości przewodzące, a charakteryzujące się stosunkowo wysokim przewodnictwem dzięki swojej odpowiedniej budowie chemicznej. Spotykane w literaturze informacje na ten temat są bardzo ogólne. Brak jakichkolwiek wzmianek odnośnie zastosowania tego rodzaju tworzywa na większą skalę w przemyśle elektronicznym.

Literatura

1. Houwink R., Salomon G.: Adhesion and adhesives, 1,2 New York, Elsevier Publ. Comp. 1967
2. Bresler S. E., Jerusalimskij B.L.: Fizika i chemija makromolekul. Izd. "Naulo", Moskva, 1965
3. Bielyj V.A., Dovgalo V.A., Jurkievič O.R.: Polimernyje pokrytia. Minsk, zd. "nauka i technika" 1976
4. Bodnar M.: Technologija izgotovlenija klejeyvch konstrukcji. Moskva, izd. "Mir" 1975
5. Kardasov D.A.: Sintetičeskije klei. Moskva, izd. "Chimija" 1976
6. Schneberger G.L.: Chemical aspects of adhesive bonding. Part I Chemical concepts. Adhes. Age. V 13, 2, 1970, 21
7. Schneberger G.L.: Chemical aspects of adhesive bonding. Part II Physical principles. Adhes. Age. V 13, 3 1970, 28
8. Schneberger G.L.: Chemical aspects of adhesive bonding. Part III Chemistry in the bonding shop. Adhes. Age V, 13, 4, 1970, 31
9. Huntsberger J.R.: The nature of adhesion. Adhes. Age V, 13, 11, 1970, 43
10. Schneberger G.L.: Polymer structure and adhesive behaviour. Adhes. Age V, 17, 4, 1974, 17
11. Slonimskij G.L.: Strukturo i svojstva polimerov. Mechanika polimerov 3, 1972, 387
12. Gul V.E., Carskij L.N.: Elektroprovodiaščije polimernyje materialy, Moskva, izd. "Chimija" 1968
13. Licari J.J., Perkins K.L., Caruso S.V.: Evaluation of electrically insulative adhesives for use in hybrid microcircuit fabrication. IEEE Transactions on Parts, Hybrids and Packaging V PHP-9, 4, 1973, 199
14. Planting P.J.: An approach for evaluating epoxy adhesives for use in hybrid microelectronic assembly. IEEE Transactions on Parts, Hybrids and Packaging V PHP-11, 4, 1975, 305
15. Koshinz E.F.: Die bonding principles and considerations. Solid State Technology 8, 1968, 47
16. Parker D.H.: Principles of surface technology. New York, John Wiley and Sons 1965
17. Hirsch H.: Resin systems for encapsulation of microelectronic packages. Solid State Technology 8, 1970, 48
18. Nufer R.W., Anderson L.C.: Evaluation of epoxy encapsulants and their levels of contamination. Solid State Technology 8, 1971, 33
19. Cadenheode R.L.: Substrate attach epoxies. Solid State Technology 10, 1975, 53
20. Pietrucha B.M., Reiss E.M.: The reliability of epoxy as a die attach in digital and linear integrated circuits. RCA. Solid State Division. Rd. 202, Somerville, N.J
21. Olberg R.C.: The effects of epoxy encapsulant composition on semiconductor device stability. J. Elektrochem. Soc. Solid State Science 118, 1, 129
22. Rozdział P.: Przewodzące i oporowe tworzywa na spoiwach wielkocząsteczkowych. Przegląd Teletechniczny 11, 3, 1966, 16
23. Chrobak P., Fortuna E.: Łączenie elementów półprzewodnikowych z podłożen w hybrydowych układach grubowarstwowych. Elektronika XVII, 7/8, 1976, 265
24. Kimbal J.: Epoxy device bonding and die handling techniques for hybrid microcircuits. Solid State Technology 10, 1973, 55
25. Kulesza F.W.: Electrically conductive epoxies for die attach. Microelectronics 5, 1, 1973, 27
26. David R.F.S.: Advances in epoxy die attach. Solid State Technology 9, 1975, 40
27. Harper Ch.: Handbook of thick film hybrid microelectronic. New York Mc Graw-Hill Inc, 1974
28. Schilling M.: Conductive adhesives and coatings. New Electronics 8, 6, 1975, 56
29. Rider D.K.: A survey of printed circuit processes. SCP and Solid State Technology 7, 1966, 18
30. Brojer Z., Hertz Z., Penczek P.: Żywice epoksydowe. Warszawa, WNT, 1972
31. Solomon D.H.: The chemistry of organic film formers. New York. John Wiley and Sons, 1967
32. Brojer Z., Hertz Z.: Postępy w dziedzinie chemii i technologii żywic epoksydowych. Polimery, tworzywa wielkocząsteczkowe 12, 1974, 469
33. Csillag L., Antal I., Dolp H.R.: Aktualne problemy syntezy żywic epoksydowych. Polimery, tworzywa wielkocząsteczkowe 12, 1974, 578
34. De Aranjo F.F.T., Rosenberg H.M.: Switching behaviour and DC electrical conductivity of epoxy-resin/metal-powder composites. J. Phys. D: Appl. Phys. 9, 1976, 1025
35. Stein S.J., Huang C., Cong L., Schultz G.: Recent advances in platinum - silver thick film conductors. Solid State Technology 5, 1975, 25