Rubem Schipmann Eger

# ESTUDO DE INTERCONEXÕES ELÉTRICAS EM VIDROS METALIZADOS

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Materiais. Orientador: Prof. Paulo Antônio Pereira Wendhausen, Dr. -Ing.

Florianópolis

2013

Rubem Schipmann Eger

### ESTUDO DE INTERCONEXÕES ELÉTRICAS EM VIDROS METALIZADOS.

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de "Mestre em Engenharia de Materiais", e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 08 de novembro de 2013.

Prof. Antonio Pedro Novaes de Oliveira, Dr. -Ing. Coordenador do Curso

Prof. Paulo Antônio Pereira Wendhausen, Dr. -Ing. Orientador

**Banca Examinadora:** 

Prof. Dr. André Avelino Pasa.

Edson Costa Santos, Dr. -Ing.

Prof. Gabriel Benedet Dutra, Dr. -Ing.

Prof. Dr Paulo César Borges

### AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente aos meus pais, Eriberto Eger e Rita de Cássia Schipmann Eger pelo apoio incondicional durante toda esta trajetória.

Aos meus irmãos e melhores amigos, James Schipmann Eger e Roger Schipmann Eger por ensinamentos preciosos e também pela amizade fraterna e verdadeira.

À minha namorada, Eliziane Bach, pelo carinho e força dados para que fosse possível a conclusão desta etapa em minha vida.

Aos meus amigos que considero irmãos; André Piedade Palau, Ricardo Augusto Grasel Matos, Túlio Sandoval, Jefferson Teiji Yuki, Ricardo Carrard, Thiago Joaquim Nunes, Vinícius Gessner, Mateus Petry, Sérgio Eirado, Felipe Mottin, André Alex e Elza Grasel.

Aos meus colegas de laboratório; Henrique Neves Bez, Cristiano da Silva Teixeira, Leonardo Ulian Lopes, Leandro Evangelista, Laura Grassi Maragno, Daniel Ávila, Éder Ortiz, Andres Owczarzak, André Lia Fook, Bruno Eggert e em especial aos brilhantes alunos Tamara Nunes Domschke, Guilherme Neves e Cristovam Perez.

Ao orientador deste trabalho, Paulo Antônio Pereira Wendhausen pela engrandecedora oportunidade e intenso apoio dado durante a realização deste trabalho.

A José Carlos Boareto pelos ensinamentos compartilhados e pelos frutíferos debates.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro ao trabalho desenvolvido.

Ao Centro de Referências em Tecnologias Inovadoras (CERTI).

Ao Banco Nacional do Desenvolvimento (BNDES).

À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

À Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PGMAT).

"Rather than become a man of success, become a man of value." -Albert Einstein

#### RESUMO

Movida por diretivas como a RoHS (Restriction of Hazardous Substances) e WEEE (Waste Electrical and Electronics Equipments), publicadas nos países da União Européia e Ásia, as quais proíbem o uso de algumas substâncias tóxicas em produtos elétricos e eletrônicos, a indústria tem procurado por materiais menos nocivos ao meio ambiente e ao ser humano, e principalmente, sem a presença de chumbo. Além deste fator, a demanda por materiais com alta flexibilidade para aplicação em interconexões eletrônicas é crescente. Os adesivos condutivos oferecem vantagens sobre a tecnologia de soldagem convencional, tais como a utilização de elementos não nocivos, menor número de etapas, menor custo de processamento, capacidade de interconexão "passo fino" (permitindo a miniaturização dos dispositivos eletrônicos) e possibilidade de aplicação sobre substratos de vidro metalizado. A utilização de adesivos condutivos vem apresentando uma íngreme expansão no mercado, sendo utilizados em "displays" diversos para tablets, painéis solares, "smartphones". Este trabalho visa estudar o desenvolvimento de um processo alternativo robusto para a realização de interconexão eletrônica entre um substrato de vidro metalizado e um eletrodo metálico para prover alimentação elétrica e resistência mecânica adequadas. Para alcancar este objetivo, foram montadas interconexões eletrônicas utilizando-se de adesivos condutivos isotrópicos e anisotrópicos e em seguida, testes de desempenho foram realizados. Foi realizado um planejamento de experimentos (DOE) com o objetivo de obter valores ótimos para as variáveis de processo (tempo, temperatura e pressão), envolvidas na montagem das interconexões. Os valores ótimos foram encontrados tendo-se como base as variáveis de resposta, resistência mecânica e condutividade elétrica. De acordo com esta metodologia os filmes condutivos anisotrópicos (ACFs) se apresentam como sendo de maior potencial para utilização em interconexões eletrônicas de substratos de vidro metalizado, visto que apresentaram valores de resistência mecânica bastante elevados quando comparados aos adesivos isotrópicos e condutividade elétrica satisfatória para esta aplicação. Por último, a análise de custos do ciclo de processamento realizada mostrou resultados similares para ambos os materiais.

### ABSTRACT

Driven by directives such as RoHS (Restriction of Hazardous Substances) and WEEE (Waste Electrical and Electronics Equipments), published in European Union countries and Asia, which prohibit the use of certain toxic substances in electrical and electronic products, the industry has been looking for less harmful materials and more specifically without lead in its composition. In addition to this factor, the demand for materials with high flexibility for application in electronic interconnections is increasing. Conductive adhesives offer advantages over conventional welding technology, such as no use of harmful elements, lower processing costs, "fine pitch" interconnection ability (enabling the miniaturization of electronic devices) and the possibility of mounting electronic interconnections over metallized glass substrates. The use of these conductive adhesives has shown a steep growth in the market, being widely used in various displays, OLED lighting, solar panels and smartphones. This work aims to study the development of a robust process of assembling electronic interconnection between a glass substrate and metallic metal electrode, providing power and adequate mechanical strength. In order to achieve this goal, electronic interconnections using the isotropic and conductive adhesives anisotropic were mounted and afterwards performance tests were conducted. Adhesives called ACFs (anisotropic conductive film) outperformed the isotropic adhesives. A design of experiments has been conducted so that it was possible to obtain the optimized values for the process variables involved in the assembly of interconnections (time, temperature and pressure).

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de Fases da Liga Chumbo-Estanho (SnPb) 23
Figura 2 - Limiar de percolação
Figura 3 - Variação do limiar de percolação de acordo com a razão
R1/ R2 (Nan, Shen, & Ma, 2010)
Figura 4 - Curva de percolação entre os diferentes tipos de adesivos
(ACF/ACA e ICA)
Figura 5 - Resistência ao tunelamento para filmes de TiO2 sobre Ti
em função da espessura do filme (DIETRICH, 1952)
Figura 6 - Filme Condutivo Anisotrópico MF-90242
Figura 7 - Adesivo Condutivo Isotrópico 9709S42
Figura 8 - Desktop DT-44-PH Bonding System
Figura 9 - Uniflow® 3 Pulsed Heat Control
Figura 10 - Máquina de teste de descamação 44
Figura 11 - Processo de pré-colagem realizado nos adesivos45
Figura 12 - Remoção do liner protetor
Figura 13 - Processo de Bonding realizado no ACF 46
Figura 14 - Tiras de circuitos flexíveis unidos ao vidro metalizado
pelo adesivo condutivo46
Figura 15 - Medição da resistência elétrica de contato da
interconexão eletrônica
Figura 16 - Ensaio de resistência à descamação48
Figura 17 - Detalhe do ângulo (90°) do ensaio de resistência à
descamação
Figura 18- Tabela de comparação entre diferentes rotas de
processamento de materiais para interconexão eletrônica 50
Figura 19 - Gráfico de Pareto para as variáveis influentes na
resistência à descamação54
Figura 20 - Gráfico do efeito do termo na resistência mecânica à
descamação55
Figura 21 - Gráfico de contorno da interação entre os fatores tempo e
temperatura
Figura 22 - Gráfico de contorno da interação entre os fatores pressão
e temperatura
Figura 23 - Gráfico da probabilidade normal dos resíduos para os
ensaios do delineamento fatorial completo para a resistência à descamação

Figura 24 - Gráfico de Pareto para as variáveis influentes na
resistência elétrica
Figura 25 - Gráfico do efeito do termo na resistência elétrica de
contato
Figura 26 - Gráfico de contorno Pressão x Temperatura59
Figura 27 - Gráfico de contorno Pressão x Tempo60
Figura 28 - Gráfico de contorno Temperatura x Tempo60
Figura 29 - Gráfico da probabilidade normal dos resíduos para os
ensaios do delineamento fatorial completo para a resistência elétrica61
Figura 30 - Gráfico de Pareto para a resistência mecânica à
descamação – DCC
Figura 31 – Gráfico dos efeitos das variáveis na resistência mecânica
à descamação
Figura 32 - Gráficos da probabilidade normal dos resíduos para os
ensaios do delineamento central composto para a resistência à descamação.
Figura 33 - Gráfico de Pareto para as variáveis estudadas em relação
á resistência elétrica
Figura 34 - Gráfico dos efeitos das variáveis na resistência elétrica de
contato
Figura 35 - Gráficos da probabilidade normal dos resíduos para os
ensaios do delineamento central composto para a resistência elétrica67
Figura 36 - Gráfico das curvilíneas utilizadas para obtenção da
solução ótima global
Figura 37 - Partícula de preenchimento do ACF formando contato
elétrico entre as superfícies
Figura 38 - Interconexão eletrônica utilizando ACF
Figura 39 - Gráfico de Pareto para os efeitos na variável de resposta
resistência à descamação para adesivos isotrópicos
Figura 40 - Gráfico de dispersão para os valores de resistência à
descamação para adesivos isotrópicos
Figura 41 - Gráfico da probabilidade normal do resíduo72

# LISTA DE ABREVIAÇÕES

- ACA Adesivo Condutivo Anisotrópico
- ACF Filme Condutivo Anisotrópico
- CCD Central Composite Design
- COB Chip on Board
- COG Chip on Glass
- ECA Adesivo Eletricamente Condutivo
- ICA Adesivo Condutivo Isotrópico
- LOC Lead on Chip
- OLED Organic Light-Emitting Diode
- PCB Printed Circuit Board
- PVD Physical Vapor Deposition
- **RoHS** Restriction of Hazardous Substances
- SAC Liga metálica Estanho-Prata-Cobre

# SUMÁRIO

1	INT	RODUÇÃO	19
2	OBJ	ETIVOS	22
3	REV	/ISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
	3.1	Ligas Chumbo-Estanho (SnPb)	. 23
	3.1.1	Ligas Lead-Free e Diretiva RoHS	24
	3.2	Adesivos Condutivos	. 25
	3.2.1	Histórico	25
	3.2.2	Teoria da Percolação	28
	3.2.3	Tipos de adesivos condutivos	31
			31
	A	desivos Condutivos Isotrópicos (ICA)	32
	A	desivos/Filmes Condutivos Anisotrópicos (ACA/ACF):	32
	Su	ubstâncias utilizadas na fabricação dos adesivos conduti	vos: 22
	324	ASPECTOS EÍSICOS DOS ADESIVOS CONDUTIVOS	33
	M	lecanismo de Conducão:	34
	Re	esistência à Constrição:	35
		Influência da retração devido à cura:	37
		Influência da pressão externa aplicada:	37
		Influência da utilização de lubrificante:	38
	Те	eoria da adesão:	38
	3.2.5	Planejamento de Experimentos – DOE (Design	of
Experime	nts):		39
	Plane	jamento Fatorial Completo:	39
	Delin	eamento Composto Central:	40
4	MA	TERIAIS & MÉTODOS	41
	4.1	Materiais utilizados	. 41
	4.1.1	Substrato Inferior	41
	4.1.2	Substrato Superior	41
	4.1.3	Adesivos Condutivos	41
	4.2	equipamentos utilizados	. 43

4.3 métodos utilizados......44

4.3.1 Aplicação dos adesivos condutivos ACF/ICA ......44

4.3.2 Medição da resistência elétrica da interconexão......46

4.3.3 Medição da resistência à descamação da interconexão .47

4.4 avaliação da viabilidade econômica de utilização de diferentes materiais para interconexões eletrônicas.......48

4.5 Planejamento de Experimentos – DOE (Design of experiments) 51

4.5.1 Planejamento Fatorial Completo – Filme Condutivo Anisotrópico (ACF). 51

4.5.2 Delineamento Composto Central......52

4.5.3 Delineamento composto central – adesivo condutivo isotrópico (ICA). 53

5	RESULTADOS & DISCUSSÕES			
5.1 Anisotróp	Planejamento Fatorial Completo – Filme Condutivo ico (ACF)54			
5	5.1.2 Resistência elétrica das interconexões			
5.2	Delineamento Composto Central62			
5.3 montada	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da interconexão com filme condutivo anisotrópico (acf)69			
5.4 isotrópico	Delineamento composto central – adesivo condutivo (ica)71			
6	Conclusão			
7	Sugestões para trabalhos futuros75			
8	Referências			

## 1 INTRODUÇÃO

Componentes eletrônicos precisam ser conectados eletricamente para alimentação, terra e sinal de transmissão. Dentre os materiais utilizados para exercer estas funções, as ligas chumbo-estanho têm sido as mais utilizadas na interconexão eletrônica da maioria das áreas de empacotamento eletrônico. No entanto, o chumbo se caracteriza por ser um material extremamente nocivo à saúde humana e ao meio ambiente (LI e WONG, 2006).

As ligas sem chumbo mais promissoras contêm estanho como elemento principal devido ao fato de este fundir a uma temperatura relativamente baixa (232°C), possuir baixo custo e apresentar alta molhabilidade. A maioria das ligas sem chumbo, tais como estanhoprata (Sn/Ag), estanho-prata-cobre (Sn/Ag/Cu), possuem maiores temperaturas de fusão (217 e 221 °C, respectivamente) do que a solda eutética convencional estanho-chumbo (183°C). Desta forma, a temperatura de realização da interconexão deve ser elevada em 30 a 40°C, o que pode eventualmente alterar a integridade e a funcionalidade das placas de circuito impresso e dos componentes eletrônicos. Apesar de existirem algumas ligas de baixo ponto de fusão, tais como estanhoíndio (Sn/In) com temperatura de fusão de 120°C e estanho-bismuto (Sn / Bi) com temperatura de fusão de 138°C, o custo elevado destas ligas inviabiliza a utilização das mesmas em escala industrial. As ligas livre de chumbo vem se consolidando no mercado, tendo ainda como seu maior desafio a instabilidade microestrutural para aplicações que requerem alta confiabilidade.

Outra alternativa para a substituição do chumbo na interconexão eletrônica são os adesivos condutivos, cujo uso está em forte crescimento no mercado. Estes apresentam alto potencial para suprir os requisitos necessários à interconexão de componentes eletrônicos. Os adesivos são formados por partículas metálicas de preenchimento dispersas em uma matriz polimérica. Dependendo da concentração destas cargas condutoras dentro da matriz polimérica, os adesivos são subdivididos em isotrópicos (denominados ICA), conduzindo corrente elétrica em todas as direções, ou anisotrópicos (denominados ACA ou ainda ACFs quando na forma de filme) com um sentido preferencial de condução (JAGT, 1998).

Em comparação com as pastas de solda, os adesivos condutivos apresentam algumas vantagens como, por exemplo, a flexibilidade, a

eliminação do uso de fluxo, temperaturas de processamento mais baixas que na soldagem convencional e a capacidade de condução elétrica em áreas extremamente pequenas (passo-fino).

Pode-se afirmar que a evolução exponencial da microeletrônica deve-se em grande parte à miniaturização dos circuitos eletrônicos e à consequente redução do tamanho dos equipamentos. Esta evolução está diretamente relacionada à modernização do layout eletrônico empregado nos novos produtos, uso de novas estruturas físicas bem como novas soluções em isolamento térmico e interconexão eletrônica dos componentes. Desta forma, os adesivos eletricamente condutivos possuem três principais contribuições ao desenvolvimento de produtos eletrônicos; a possibilidade da eliminação do uso de materiais nocivos ao meio ambiente nas interconexões eletrônicas, o aumento do potencial de miniaturização e a possibilidade da montagem de interconexões eletrônicas sobre substratos nos quais não se pode utilizar o processo de soldagem branda.

Um ótimo exemplo da atual importância dos adesivos condutivos na indústria é sua aplicação em painéis solares. Normalmente, estas células solares estão ligadas em cadeias pelo processo de soldagem. Devido à redução da espessura da célula e às mudanças substanciais na metalização das células solares, são necessárias técnicas alternativas de interconexão. A tensão induzida termomecanicamente, causada pela elevada temperatura de soldagem e diferentes coeficientes de dilatação térmica limita a confiabilidade em longo prazo destes módulos. Neste contexto, o uso de adesivos condutivos permite a redução significativa deste esforço induzido termomecanicamente. A tendência desta indústria é produzir células solares cada vez mais finas, com maiores áreas de superfície, de modo a reduzir os custos de material. O processo de soldagem não fornece tal flexibilidade para unir de forma eficaz as células solares de silício cristalino e por isso os adesivos condutivos à base de partículas condutoras estão em crescente uso para a construção de módulos fotovoltaicos.

Outro importante setor da indústria que assiste o crescimento do uso dos adesivos condutivos é o setor automotivo. Concebidos para enfrentar condições ambientais adversas, adesivos monocomponentes à base de silicone suportam temperaturas operacionais de até 200°C e capacidade de sobreviver em vibração intensa ao longo de períodos de tempo prolongados.

Contudo, os adesivos condutivos ainda apresentam limitações que precisam ser contornadas para que seja possível a substituição por completo do processo de soldagem. Problemas de confiabilidade são os principais obstáculos que impedem uma aplicação ainda mais ampla dos adesivos condutivos. Tais questões incluem propriedades como, por exemplo, a vida sob fadiga, condições ambientais adversas, resistência ao impacto, resistência à descamação, entre outros. Para melhorar o desempenho dos adesivos condutivos, estudos fundamentais são necessários para desenvolver uma melhor compreensão dos mecanismos subjacentes a estes problemas de confiabilidade (INADA e WONG , 1998).

Neste trabalho será feito um estudo aprofundado de desempenho de diferentes potenciais técnicas para realização de interconexões eletrônicas sobre substratos de vidro metalizado, nos quais não é possível realizar o processo de soldagem branda. Além de experimentos científicos utilizando-se de diferentes materiais para interconexões eletrônicas é feita uma análise econômica comparativa entre os possíveis materiais a serem utilizados e seus respectivos processamentos.

### 2 **OBJETIVOS**

Este trabalho tem como principal objetivo o levantamento das variáveis críticas e melhor compreensão do processo de interconexão eletrônica entre um substrato de vidro metalizado e um eletrodo metálico, provendo alimentação elétrica e resistência mecânica adequada à interconexão.

Para tanto, será estudado o efeito dos parâmetros tempo, temperatura e pressão na condutividade elétrica e na resistência mecânica das interconexões.

O desenvolvimento do processo supracitado irá envolver os seguintes itens:

- □ Seleção dos materiais a serem utilizados na montagem da interconexão eletrônica.
- Desenvolvimento de um método de avaliação de desempenho de interconexões eletrônicas, utilizando-se de planejamento de experimentos, reprodutível para outros materiais.
- Definição dos parâmetros críticos de processamento.
- Maximização das propriedades através de planejamento de experimentos (DoE).
- Caracterização das interconexões eletrônicas montadas.

22

# 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 LIGAS CHUMBO-ESTANHO (SNPB)

As ligas chumbo-estanho (SnPb) possuem um ponto eutético<sup>1</sup> simples com a composição aproximada de 63% de estanho e 37% de chumbo. As ligas com essa composição se comportam como substâncias puras, com um ponto definido de fusão (183°C). Esta é uma temperatura inferior ás temperaturas de fusão dos metais que compõem a liga (estanho puro 232° C e chumbo puro 320° C), conforme demonstra a Figura 1, o que justifica sua ampla utilização na soldagem de componentes eletrônicos, onde o excesso de calor e consequente aquecimento devem sempre ser evitados (BASCOM e PATRICK, 1974).





Fonte: (CALLISTER JR, 2012)

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Composição eutética ou mistura eutética, é uma liga composta de dois ou mais elementos sólidos, (como por exemplo uma liga metálica), na qual o ponto de fusão ocorre na menor temperatura possível, e todos seus constituintes cristalizam simultaneamente a partir do líquido.

### 3.1.1 Ligas Lead-Free e Diretiva RoHS

A liga chumbo-estanho foi, durante um longo período, a liga mais utilizada pela indústria para soldas eletrônicas devido a sua facilidade de uso e baixo custo de processo. Entretanto, há diversas preocupações com a ampla utilização do chumbo, devido aos efeitos adversos na saúde humana.

O chumbo está associado a vários problemas de saúde, tais como desordens do sistema nervoso, reprodutivo, atraso neurológico e no desenvolvimento físico. Envenenamento por chumbo é particularmente perigoso para o desenvolvimento neurológico de crianças. Existem leis que controlam o uso do chumbo como, por exemplo, em encanamentos, gasolina, e tintas. O uso do chumbo em tintas está vetado desde 1978 nos Estados Unidos.

A RoHS (Restriction of Hazardous Substances) é uma diretiva européia que proíbe que certas substâncias nocivas tais como: cádmio (Cd), mercúrio (Hg), cromo hexavalente (Cr(VI)), bifenilos polibromados (PBBs), éteres difenil-polibromados (PBDEs) e chumbo (Pb) estejam contidas nos produtos comercializados dentro da comunidade europeia. Esta diretiva entrou em vigor no dia 1º de Julho de 2006 e a partir desta data nenhum produto usando essas substâncias pode ser vendido na Europa.

Em virtude da diretiva RoHS, fabricantes de equipamentos eletrônicos foram obrigados a adequarem seus produtos de modo a poderem vender seus produtos na Europa.

A partir deste ponto, com a substituição dos elementos proibidos, os fabricantes tiveram que buscar outros elementos para produzir a liga de solda. A prata, o cobre e o bismuto são comumente usados na nova composição de solda sem chumbo. A eliminação e substituição dos elementos citados, no entanto, implicaram em vários novos desafios:

Alta temperatura de fusão: Os componentes eletrônicos sensíveis à temperatura foram projetados para suportar até 250°C. A solda tradicional de liga chumbo-estanho, conforme visto anteriormente, funde a 183 °C permitindo uma ampla janela de trabalho, enquanto que a solda sem chumbo, possui ponto de fusão entre 221 °C e 227 °C, dependendo de sua composição, conforme demonstrado pelo diagrama de fases da liga contendo os elementos: Estanho, prata e cobre (conhecida como liga SAC (Sn – Ag – Cu). Isto significa que o processo

produtivo deve fornecer mais calor à solda nova e, consequentemente, atingindo uma temperatura mais alta, requerendo maior cuidado para não exceder o limite de temperatura estabelecido pelos fabricantes dos componentes.

- A liga de solda estanho/chumbo é usada há muitos anos e seu processo de soldagem é bastante maduro tecnologicamente. A soldagem com ligas sem chumbo ainda está em estágio inicial e muita pesquisa ainda deverá ser realizada com diferentes materiais e composições. A liga SAC 305 é atualmente a liga padrão para ligas livre de chumbo.
- No caso de, um eletrônico falhar e necessitar de conserto, a solda usada também deverá ser livre de chumbo. O técnico responsável pelo reparo deve saber exatamente qual o tipo de solda foi utilizado para a fabricação do equipamento. Geralmente esta informação pode ser encontrada na placa de circuito impresso (PCB) do equipamento, mas eventualmente esta informação pode não estar disponível.

Além da liga de solda, todos os outros componentes do equipamento eletrônico, inclusive a placa de circuito impresso, não devem ter em sua composição nenhum dos seis materiais banidos para serem considerados em conformidade com a diretiva RoHS e assim estarem aptos a serem comercializados na União Europeia.

Apesar de, nos Estados Unidos, não existir nenhuma norma similar à RoHS, o Estado da Califórnia aprovou uma lei proibindo a comercialização de equipamentos eletrônicos em virtude da presença de metais pesados. Esta lei, chamada de "RoHS da Califórnia", entrou em vigor em Setembro de 2003, definindo para Janeiro de 2007 o prazo final para que todas as empresas se adequem.

### 3.2 Adesivos Condutivos

#### 3.2.1 Histórico

No início dos anos 1960, adesivos poliméricos e praticamente todos os materiais orgânicos desenvolvidos não podiam ser utilizados em aplicações militares por falharem devido à oxidação e migração iônica<sup>2</sup>. Esses materiais foram testados em produtos comerciais com menores padrões de qualidade e confiabilidade, aproveitando assim seu baixo custo, baixa temperatura de processamento e facilidade de retrabalho. Durante a década seguinte, por meio de melhorias realizadas nos processos de purificação de resinas, reduzindo as quantidades de contaminantes iônicos, e definindo os requisitos de qualidade, os polímeros adesivos começaram a ser aceitos em produtos comerciais de maior valor.

Embora naquele momento os métodos metalúrgicos ainda fossem amplamente utilizados para interconexões eletrônicas, os polímeros adesivos começaram a se destacar, devido aos menores custos de produção, maior densidade de componentes por área e, com isso, aumento da miniaturização de dispositivos eletrônicos.

Uma das principais limitações técnicas do uso das ligas à base de estanho é a ruptura por fadiga de baixo ciclo. Uma vez que os componentes eletrônicos e as placas de circuito impresso possuem diferentes coeficientes de expansão térmica, diferentes solicitações mecânicas ocorrem na medida em que esses equipamentos são submetidos a ciclos térmicos ao longo do tempo.

A introdução de adesivos poliméricos no mercado na década de 1960 ocorreu de forma bastante complexa. Entre os problemas encontrados nos materiais disponíveis naquele período estavam: altos níveis de íons livres e outras impurezas dispersas na matriz polimérica, difusão gasosa em embalagens seladas, vazios devido à retenção de solventes, alta absorção de água, aprisionamento de ar no interior do polímero e por fim, estresses residuais devido a diferenças nos coeficientes de expansão térmica (CTE) entre o polímero e o substrato (ALLARA, FOWKES, *et al.*, 1986).

Os epóxis se tornaram substâncias populares para a primeira geração de adesivos condutivos poliméricos introduzidos no mercado no final dos anos 1960. As primeiras formulações continham solventes orgânicos que causavam vazios na linha de adesão durante a cura, especialmente em chips e grandes substratos. Apesar dos problemas, esta primeira geração de adesivos condutivos apresentava bom desempenho para suas devidas aplicações (pequenos chips e placas de baixa densidade de componentes).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> A migração iônica consiste no movimento de íons livres a partir de algum ponto no interior do material.

Filmes adesivos, originalmente desenvolvidos para fixação do componente ao substrato começaram a ser utilizados para interconexão elétrica, colagem  $LOC^3$  (Lead-On-Chip) e para produção de substratos multicamadas flexíveis e rígidos.

A segunda geração de adesivos, na década de 1970, proporcionou melhorias na qualidade dos adesivos à base de resina epóxi, reduzindo os níveis de impurezas como cloretos, potássio, sódio e outros íons para níveis abaixo de 20ppm. A difusão gasosa também foi reduzida graças a mudanças nos catalisadores utilizados para curar a resina epóxi e pela redução dos tempos de cura. A primeira especificação de qualidade para adesivos poliméricos foi emitida durante esse período pela NASA e o Centro Marshall de Vôos Espaciais em 1978.

Na década de 1980, uma terceira geração de dispositivos e circuitos-integrados de alto desempenho e circuitos de interconexão com trilhas finas e pequenos espaçamentos foram desenvolvidos e, paralelamente, foram colocados no mercado de adesivos de alta pureza (baixo nível de íons), sem solventes, baseados em epóxi, poliamidas, ésteres cianeto e outros materiais.

A quarta geração de adesivos condutivos com matriz à base de ésteres de cianato e resinas termofixas de ciclo-olefina modificadas (MCOT) foram introduzidas na década de 1990. Essas resinas foram especialmente formuladas para um baixo nível de absorção de umidade, alta estabilidade térmica e baixa tensão residual, visando à compatibilidade com processos de soldagem por refusão. A exigência de alto rendimento de montagem automatizada resultou em uma maior utilização de adesivos de cura rápida, por luz ultravioleta e micro-ondas.

Os adesivos eletricamente condutivos (ECA) têm atraído grande atenção na indústria de eletrônicos desde a década de 90 devido ao seu potencial para realizar interconexões de alta densidade de E/S (Entradas e Saídas), relativo baixo custo e pelo fato de serem ecologicamente corretos. Seu desenvolvimento foi inicialmente focado para a conexão de chips em placas (Chip On Board – COB), chips em vidros (Chip On Glass – COG) e, recentemente, chips em placas de circuito impresso flexíveis (Chip on Flex – COF).

A obtenção de adesivos eletricamente condutivos envolve não apenas a seleção dos polímeros que serão utilizados, como o aditivo condutor e a matriz isolante, mas também a determinação da concentração das partes. As propriedades elétricas do compósito

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> LOC – Lead-On-Chip: Tipo conexão eletrônica

dependem da proporção entre os componentes, porém esse comportamento não é linear e não segue a lei das misturas (LIU, 1999). A variação da condutividade em função dos aditivos apresenta um comportamento complexo, e uma das teorias utilizadas para explicar esse comportamento é a teoria da percolação.

### 3.2.2 Teoria da Percolação

Em adesivos condutivos, uma matriz polimérica com condutividade  $\sigma_p$ , preenchida com cargas de enchimento dispersas com condutividade  $\sigma_c$ , resultará em um compósito com condutividade  $\sigma$ (MAMUNYA, DAVYDENKO, *et al.*, 2002) (SANCAKTAR e BAI, 2011). Existe uma concentração crítica de partículas onde o primeiro caminho condutor aparece no sistema, conhecida como limiar de percolação (SANCAKTAR e BAI, 2011).

As propriedades físicas do compósito em questão mudam drasticamente próximo ao limiar de percolação, ao invés de seguir a regra das misturas linear. Este comportamento se torna mais evidente quanto maior for a diferença de propriedade entre os componentes do compósito, neste caso, entre a matriz polimérica e as cargas de enchimento (NAN, SHEN e MA, 2010).

No caso da propriedade de condutividade elétrica dos adesivos eletricamente condutivos, assumindo-se uma dispersão aleatória de cargas condutoras abaixo desta concentração crítica, a alteração na condutividade do compósito é insignificante e será igual à condutividade do polímero ou ligeiramente superior. Quando a fração volumétrica de cargas de enchimento atingir o limiar de percolação ( $f_c$ ), um aglomerado de partículas condutoras se forma, gerando um caminho condutor que abrange o composto. Assim, a resistividade do compósito diminuirá drasticamente, tornando-o condutor (MAMUNYA, DAVYDENKO, *et al.*, 2002). O limiar de percolação corresponde à concentração crítica a partir da qual a condutividade elétrica da mistura aumenta drasticamente com a inclusão de novas quantidades de aditivo condutor (ARENHART, 2012).

Figura 2 mostra a dependência da resistividade com o volume de enchimento de cargas condutoras, onde é possível visualizar a queda

drástica da resistividade volumétrica, que caracteriza a existência do limiar de percolação.

Figura 2 - Limiar de percolação: a formação de uma rede de contato entre as partículas condutoras resulta numa queda drástica da resistividade (Mamunya, Davydenko, Pissis, & Lebedev, 2002) (Nan, Shen, & Ma, 2010).



Fração volumétrica de partícula de enchimento

Sendo a transição da percolação uma transição de fase de segunda ordem, o limiar de percolação é fortemente dependente da microestrutura do compósito (NAN, SHEN e MA, 2010). Para um compósito homogêneo, contendo partículas de enchimento esféricas, de tamanho similar, orientadas aleatoriamente, o valor de  $f_c$  é de aproximadamente 0,16, conhecido como invariante Sher-Zallen (MAMUNYA, DAVYDENKO, *et al.*, 2002) (NAN, SHEN e MA, 2010).

A distribuição das cargas de enchimento na matriz exerce um papel fundamental na determinação do limiar de percolação, a qual é influenciada principalmente por parâmetros geométricos como tamanho de partícula, formato e orientação. Considerando-se partículas esféricas, o  $f_c$  para partículas de enchimento distribuídas aleatoriamente é determinado pela razão entre o tamanho de partícula da fase maior (*R*1) e o tamanho de partícula da fase menor (*R*2) (NAN, SHEN e MA, 2010).

A Figura 3 apresenta um esquema da variação do limiar de percolação  $f_c$  com a razão entre o raio *R*1 das partículas da matriz (partículas brancas da área destacada) e o raio *R*2 das partículas de enchimento (partículas escuras da área destacada).

Figura 3 - Variação do limiar de percolação de acordo com a razão R1/ R2 (Nan, Shen, & Ma, 2010).



Outro parâmetro importante é o limite de enchimento do sistema (F), ou seja, o volume máximo possível de carga de enchimento para um dado empacotamento (KATZ e MILEWSKI, 1978). Este valor de F vai depender do formato de partícula e da possibilidade de formação de uma rede de corrente na estrutura (MAMUNYA, DAVYDENKO, *et al.*, 2002). F pode ser definido por:

$$F = \frac{V_f}{(V_f + V_p)}$$

Onde  $V_f$  é o volume ocupado pelas cargas de enchimento na fração volumétrica máxima e  $V_p$  é o volume ocupado pelo polímero. Os valores de *F* são usualmente menores que 0,64 (MCGEARY, 1961).

Wei e Sancaktar (TAO, YIN e XIONG, 2010) mostrou que a resistividade elétrica de adesivos condutivos depende também do comprimento médio *Si* dos caminhos entre as cargas condutoras na matriz adesiva. O comprimento médio dos caminhos condutores pode ser definido como:

$$Si = C \times Li$$

onde, C é o fator de caminho condutor, que é uma função da fração volumétrica e *Li* é a variável direcional. Estatisticamente, o fator de caminho condutor é inversamente proporcional à fração de volume.

Isto implica que o comprimento do caminho condutor médio aumenta com a diminuição da percentagem de cargas condutoras.

Para diferentes sistemas de adesivos condutivos, com diferentes cargas de enchimento obtêm-se diferentes comportamentos de resistividade, de acordo com a limitação imposta pela espessura dos filmes adesivos (SANCAKTAR e BAI, 2011).

### 3.2.3 Tipos de adesivos condutivos

Os adesivos eletricamente condutivos (ECA) são categorizados em relação ao nível de enchimento de carga condutiva em: adesivos condutivos anisotrópicos (ACA), que possuem menor concentração de partículas de enchimento, sendo que algumas vezes a parte condutiva está na forma de filme, sendo então chamados de ACF; e adesivos condutivos isotrópicos (ICA) com maior volume de cargas condutoras. A diferença entre os adesivos do tipo ACA e ICA é baseada na teoria da percolação. O limiar de percolação, como já comentado, depende da forma e do tamanho dos enchimentos, mas normalmente é da ordem de 15 a 25% em fração volumétrica (LI e WONG, 2006). Para os ICA, o nível de carregamento ultrapassa o limiar de percolação, proporcionando condutividade elétrica em todas as direções. Em contrapartida, para os adesivos ACA/ACF, o nível de enchimento de partículas condutivas fica bastante abaixo do limiar de percolação, sendo insuficiente para promover condutividade elétrica no plano X-Y do adesivo. A Figura 4 apresenta um esquema dos tipos de adesivos e suas concentrações de cargas condutoras, em relação à curva típica de percolação.

Figura 4 - Curva de percolação entre os diferentes tipos de adesivos (ACF/ACA e ICA).



Concentração de partículas condutoras (%)

### Adesivos Condutivos Isotrópicos (ICA)

Os adesivos condutivos isotrópicos possuem fração volumétrica de partículas condutoras acima do limiar de percolação, fazendo com que o material apresente condutividade elétrica em todas as direções (LI e WONG, 2006).

Quando comparados às pastas de solda, os ICAs apresentam uma série de vantagens, como por exemplo, flexibilidade nas juntas de adesão, eliminação do uso de fluxo<sup>4</sup> e temperaturas de trabalho mais baixas que no processo de soldagem convencional. Por outro lado, alguns problemas relacionados à fragilidade da junta adesiva e ao fato da condutividade elétrica ser ligeiramente mais baixa se comparado às soldas convencionais, seja ela "sem chumbo" ou estanho-chumbo (Sn-Pb), são problemas que afetam a confiabilidade de componentes montados com adesivos condutivos.

Os ICAs têm sido usados na indústria de empacotamento eletrônico principalmente como adesivos "die attach". Recentemente, eles vêm sendo propostos como uma alternativa às ligas chumbo-estanho na tecnologia de montagem superficial (YIM e PAIK, 2008).

Adesivos/Filmes Condutivos Anisotrópicos (ACA/ACF):

A anisotropia é uma característica intrínseca a um material ou substância na qual certa propriedade física varia com a direção de orientação. Adesivos condutivos anisotrópicos (ACAs) ou filmes condutivos anisotrópicos (ACFs) são tipos de adesivos condutivos que promovem condutividade elétrica unidirecional, normalmente no eixo Z. Esta condutividade é alcançada através do uso de um volume relativamente baixo de enchimento (5-20% em volume), o suficiente para garantir o estabelecimento da condutividade elétrica, no plano normal ao adesivo, somente após o processamento (LI e WONG, 2006). O baixo volume de partículas condutoras faz com que o contato elétrico no plano X-Y seja impossibilitado pela presença do material polimérico

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Fluxo: Solução química com função de retardar a oxidação devido à temperatura de soldagem, remover óxidos superficiais, evitar re-oxidação, auxiliar na transferência de calor até a junta de solda, permitir que resíduos, corrosivos sejam facilmente removidos do substrato e melhorar a molhabilidade das soldas.

isolante da matriz. Dessa forma, ocorrerá condução elétrica apenas no eixo Z, por isso são chamados de adesivos anisotrópicos.

Devido à anisotropia, estes adesivos podem ser depositados ao longo de toda a região de contato elétrico, o que facilita bastante a aplicação do adesivo nos diversos materiais. Ainda, através desta tecnologia é possível se conseguir uma interconexão de *passo ultra-fino* (<0.04 mm) (LI e WONG, 2006). O limite inferior de tamanho de passo possível para interconexões com estes adesivos é dado pelo tamanho de partícula de enchimento utilizado.

A conexão por intermédio do ACA/ACF produz contatos elétricos e mecânicos nos quais: a temperatura de processamento é mais baixa do que a de soldagem metálica e terminais passo-fino podem ser interligados simultaneamente.

Substâncias utilizadas na fabricação dos adesivos condutivos:

Como já visto nos itens anteriores, os adesivos condutivos são compostos por uma matriz polimérica com cargas de enchimento. Em relação aos materiais utilizados, a matriz polimérica pode ser composta de polímeros termoplásticos ou termofixos, como epóxi, poliimidas silicones e acrílicos adesivos (JAGT, 1998) (LI, 1998). As cargas de enchimento mais comuns são prata, níquel e partículas não metálicas vítreas ou poliméricas revestidas por ouro (LIU, 1999). A prata se destaca pela sua alta condutividade elétrica, estabilidade química e menor custo quando comparada ao ouro (JAGT, 1998). A utilização do níquel se justifica principalmente pela boa resistência à oxidação, mas devido à maleabilidade reduzida deste material, sua fabricação em geometrias variadas não é viável. Partículas metálicas revestidas são utilizadas principalmente em adesivos condutivos anisotrópicos.

Os adesivos mais comumente encontrados são matrizes de resina epóxi com partículas de prata. Este compósito se destaca devido às propriedades de baixa retração, boa aderência, e alta resistência à umidade e a ataques químicos (LIU, 1999).

### 3.2.4 ASPECTOS FÍSICOS DOS ADESIVOS CONDUTIVOS

A tecnologia de adesivos condutivos tem como principais preocupações, em termos de confiabilidade, a resistência elétrica de

contato e a força de adesão da interface adesiva (UDDIN, ALAM e CHAN, 2004) (YARLAGADDA, STOYNOV e KIM, 2001) (INADA e WONG, 1998). Abaixo, serão detalhados os mecanismos físicos de condução de eletricidade e adesão entre superfícies na aplicação dos adesivos condutivos.

### Mecanismo de Condução:

Em um sistema compósito metal-polímero, três situações são possíveis: a inexistência de contato entre as partículas, grande proximidade entre elas e o contato efetivo (SCARISBRICK, 1973). Quando as partículas estão isoladas na matriz polimérica, a condutividade do compósito é alterada, porém de forma sutil. No caso de as partículas metálicas estarem extremamente próximas (menos de 10 nm) de distância (SANCAKTAR e BAI, 2011), os elétrons conseguem penetrar esta pequena fenda, efeito este que é conhecido por tunelamento. Este efeito, por sua vez, é extremamente sensível à espessura do filme isolante e à largura da fenda.

Quando existe efetivamente o contato entre as partículas de enchimento, formando uma rede contínua, a forma de condução do compósito é através do mecanismo das bandas de condução. É possível que os dois mecanismos de condução coexistam no sistema compósito de adesivos condutivos, dependendo da quantidade de partículas de enchimento, condições de processamento, molhamento entre metalpolímero e temperatura (SANCAKTAR e BAI, 2011).

Macroscopicamente, a condutividade elétrica de adesivos eletricamente condutivos se estabelece pela formação de uma rede de cargas condutoras. Portanto, para compreender este fenômeno de forma microscópica, é necessário que se considere as características da resistência de contato entre as partículas de enchimento. A ligação entre estas partículas deve ser vista como uma série de resistências, com cada partícula e cada contato entre partículas contribuindo para a resistência total do filamento (RUSCHAU, YOSHIKAWA e NEWNHAM, 1992). Esta resistência dependerá tanto das propriedades dos materiais envolvidos como dos parâmetros geométricos da área de contato (RUSCHAU, YOSHIKAWA e NEWNHAM, 1992). Assim, modelos são propostos para compreender a condução microscópica entre as cargas condutoras e relacionar esta com o efeito macroscópico da condução explicada pela teoria da percolação. A resistência de contato entre duas partículas condutoras pode ser dividida principalmente em duas contribuições principais: resistência à constrição e resistência ao tunelamento (LU, TONG e WONG, 1999).

Resistência à Constrição:

Quando duas partículas condutoras se encontram, existe uma resistência associada com a constrição do fluxo de elétrons através da pequena área de contato. Assim, esta resistência, conhecida como resistência à constrição ( $R_{rc}$ ), é controlada pela área do ponto de contato metálico, que depende da força de contato entre as partículas (HOLM, 1967). A resistência à constrição é definida por:

$$R_{rc} = \frac{\rho_i}{d}$$

onde  $\rho_i$  é a resistividade intrínseca da partícula de enchimento e *d* é o diâmetro do ponto de contato. Esta resistência existirá quando o tamanho da partícula condutora for consideravelmente maior que o da área de contato, com uma diferença maior que 20:1 (SU, 2006).

Resistência ao Tunelamento:

Esta resistência está associada a elétrons condutores penetrando em um dado filme isolante, que pode estar revestindo completamente as partículas de enchimento, se situando entre a área de contato das cargas condutoras (SU, 2006). A origem deste filme pode variar um pouco dependendo do sistema. Podemos destacar três tipos de filmes (RUSCHAU, YOSHIKAWA e NEWNHAM, 1992):

Filmes óxidos - podem atuar como protetores de forma que uma fina camada pode ser considerada para um dado metal.

Filmes orgânicos - para pós-processados, filmes orgânicos residuais podem permanecer no pó após moagem, às vezes depositados propositalmente para melhor dispersão, entre outros motivos.

Filmes Poliméricos - a própria matriz pode recobrir completamente as partículas condutoras, resultando numa fina camada de polímero entre elas.

Os três filmes apresentados fornecem uma camada isolante entre as esferas condutoras e são encontrados em várias espessuras. É de se esperar, de acordo com a mecânica clássica, que a resistividade do sistema aumente de forma considerável com a presença da camada de filme isolante. Porém, o fato de serem filmes finos na ordem de 100 A°, permite a ocorrência do efeito de tunelamento, que resulta em baixas resistividades (Figura 5).

Em termos físicos, a probabilidade relativa de um elétron tunelar através de uma barreira potencial é proporcional à função trabalho do condutor, à espessura do filme e à permissividade dielétrica do filme (RUSCHAU, YOSHIKAWA e NEWNHAM, 1992). Um fato bastante interessante é que a resistividade do filme não representa um parâmetro a ser considerado no tunelamento.

Figura 5 - Resistência ao tunelamento para filmes de TiO2 sobre Ti em função da espessura do filme (DIETRICH, 1952).



O trabalho de Dietrichi (1952) apresenta uma curva geral de tunelamento, baseado em filmes de TiO<sub>2</sub> sobre Ti, em função da espessura do filme, que pode ser aplicada de forma aproximada a todos os materiais. Assim, a resistividade ao tunelamento  $\rho_t$  pode ser aplicada à resistividade de contato se a espessura do filme isolante é conhecida. Matematicamente, pode ser expressa por:

$$R_t = \frac{\rho_t}{a}$$

Assim, a resistência de contato pode ser expressa da seguinte forma:

$$R_c = \frac{\rho_i}{d} + \frac{\rho_t}{a}$$
De uma forma geral, a resistência ao tunelamento domina a resistência de contato de um compósito metal – polímero (RUSCHAU, YOSHIKAWA e NEWNHAM, 1992).

Cao et al. apresentou em seu estudo sobre a investigação da temperatura e grau de cura na performance de ACAs, que a resistência de contato se mostrou fortemente dependente do grau de cura do adesivo (CAO, LAI e LIU, 2004).

Apesar da teoria da percolação afirmar que uma rede condutora é formada quando a matriz polimérica possui partículas de enchimento acima do limiar de percolação, existem alguns fatores que influenciam no contato efetivo e garantem uma boa condução elétrica do adesivo condutivo. Serão apresentadas abaixo as influências dos seguintes parâmetros na condutividade elétrica: a retração após a cura da resina, influência da pressão externa aplicada durante o processamento e a presença de lubrificante orgânico.

Influência da retração devido à cura:

Durante a cura do adesivo condutivo, a resina termofixa retrai, fazendo com que as partículas condutoras sofram uma tensão compressiva induzida por esta retração. Esta tensão compressiva aproxima as partículas e melhora a condutividade do adesivo (LU e WONG, 2000) (LU e WONG, 2000). Isto foi concluído por Ruschau et al. (1992), que trabalhou com adesivos condutivos isotrópicos (ICAs), compostos de resina epóxi com partículas de enchimento constituídas de prata. Klosterman et al. (1998) também observou a resistividade de ICAs durante a cura e relacionou sua variação com a cinética de cura da matriz de epóxi.

Influência da pressão externa aplicada:

A pressão externa aplicada, da mesma forma que a retração devido à cura da resina, atua no sentido de garantir um melhor contato entre as partículas de enchimento, melhorando assim a condutividade do adesivo.

Se a pressão externa utilizada no processamento for muito baixa, as partículas condutoras não serão suficientemente deformadas ou podem não ser capazes de realizar o contato. Isto resultará em valores altos de resistência de contato ou em um circuito aberto (KIILUNEN, FRISK e HOIKKANEN, 2012). Através do aumento da pressão externa no processamento, a deformação das partículas condutoras pode ser aumentada, o que irá resultar em menor resistência de contato (TAO, YIN e XIONG, 2010). Por outro lado, com uma pressão muito elevada, as partículas condutoras podem ser danificadas (KIILUNEN, FRISK e HOIKKANEN, 2012).

Lu et al. (1999b) mostrou em seu trabalho que a força aplicada em adesivos isotrópicos durante o processamento aumenta a densidade do empacotamento das partículas de enchimento, o que resulta em valores menores de resistividade de contato. Assim, uma das conclusões do trabalho foi que o estabelecimento da condutividade das partículas de prata foi resultado do contato íntimo entre estas partículas, resultante da pressão externa aplicada.

Influência da utilização de lubrificante:

Em geral, adesivos condutivos são produzidos a partir da moagem mecânica da resina com a partícula de enchimento metálica. Flocos de prata são amplamente utilizados nesta função e, sobre a superfície destes, geralmente, permanece uma fina camada de lubrificante orgânico, resultante da fabricação (LU, TONG e WONG, 1999) (LOVINGER, 1979). Esta camada orgânica tem o papel de promover a dispersividade dos flocos de prata nos adesivos (LOVINGER, 1979). Esta camada de lubrificante é não-condutora, e acredita-se que um ECA (adesivo eletricamente condutivo) se torne condutivo apenas após esta camada ser removida (LOVINGER, 1979).

Teoria da adesão:

O mecanismo de adesão tem sido investigado nos últimos anos e várias teorias têm sido propostas numa tentativa de proporcionar uma explicação para este fenômeno. De fato, para muitas interfaces adesivo/substrato, ainda há debates não resolvidos sobre os mecanismos detalhados de adesão e ruptura das interconexões com adesivos condutivos. Pode ser citado como uma das principais razões da teoria ter seguido atrás dos avanços tecnológicos, neste assunto, o fato da ciência da adesão ser um assunto imensamente interdisciplinar (KINLOCH, 1979). Hoje, ainda, para uma determinada interconexão utilizando adesivos condutivos, uma ou mais das teorias de adesão podem ser aplicáveis. A teoria do contato interfacial estabelece que o contato molecular íntimo na interface é um requisito necessário para o desenvolvimento de interconexões adesivas fortes. Isto significa que o adesivo deve ser capaz de se espalhar sobre a superfície do substrato sólido e afastar o ar bem como quaisquer outros contaminantes que possam estar presentes sobre a superfície na qual o adesivo será aplicado (KINLOCH, 1979).

### 3.2.5 Planejamento de Experimentos – DOE (Design of Experiments):

Durante a implantação de novos processos de fabricação é extremamente importante compreender a influência das variáveis que são utilizadas para obter-se um desempenho ótimo e também o efeito real destas em relação às variações naturais.

Quanto mais variáveis estiverem sendo analisadas, mais complexa torna-se esta compreensão, particularmente se os efeitos das interações entre as variáveis forem considerados.

Planejamentos de experimentos permitem que situações complexas sejam mais bem compreendidas, aprofundando-se o conhecimento do processo que se está estudando. Utilizando-se de projetos de experimentos pode-se direcionar com maior precisão a seleção das variáveis de controle adequadas e faixas permitidas de processamento.

Utilizando técnicas dentro de planejamento de experimentos é possível obter-se resultados com alto grau de significância, reduzindo-se tempo de investigação, sendo esta uma ferramenta praticamente imprescindível para a realização de trabalhos acadêmicos.

Planejamento Fatorial Completo:

Um planejamento fatorial completo contém todas as possíveis combinações entre os fatores estão sob análise. É o modelo mais simples e mais custoso, porém, ainda o mais utilizado na academia e indústria.

Em planejamentos fatoriais completos, o investigador analisa uma corrida por cada combinação entre fatores. O tamanho da amostra será o produto do número de níveis das diferentes variáveis que estão sendo analisadas. Um experimento que apresente uma variável com três níveis e outra com quatro níveis, por exemplo, terá um tamanho de amostra de 12 corridas.

Neste modelo de experimento se trabalha com baixo risco de erro na análise dos efeitos das variáveis, entretanto, este se torna impraticável para situações complexas em problemas onde estão presentes diversas variáveis, em diversos níveis e se tem pouca informação prévia a respeito do problema, pois será necessária a produção de um número exorbitante de amostras e realização de ensaios.

### Delineamento Composto Central:

Quando se trabalha com diversas variáveis em vários níveis, é necessário buscar-se ferramentas mais adequadas para que seja possível atingir resultados com alto grau de certeza sem que seja perdido muito tempo e investimento na investigação do problema.

No planejamento composto central, é escolhida uma região de análise, um ponto central e pontos externos à região de análise. No ponto central (ponto extremamente importante para o desempenho deste modelo de experimento) são realizadas replicações. Na sequência é construída uma superfície de resposta onde é possível analisar os efeitos das principais, secundários e terciários das variáveis envolvidas (RUNGER, 2002).

O delineamento composto central é muito utilizado em problemas de engenharia principalmente devido ao fato de ser possível reduzir-se substancialmente a quantidade de observações necessárias e, consequentemente, o custo do experimento. Ainda, é possível obter uma solução ótima para determinado processo com baixo grau de incerteza.

### 4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais utilizados

### 4.1.1 Substrato Inferior

O substrato inferior utilizado para o desenvolvimento do trabalho foram amostras de vidro comum metalizado. A metalização conta com um filme fino de 25 nanômetros de cromo metálico depositados através da técnica de deposição PVD Sputtering. Estes materiais foram obtidos através da empresa FLABEG.

Os vidros possuem 2mm de espessura e foram cortados nas dimensões de 37mm x 37mm.

### 4.1.2 Substrato Superior

O substrato superior utilizado se caracteriza por tiras de circuito elétrico flexível genérico, com trilhas de Sn (estanho).

### 4.1.3 Adesivos Condutivos

Os adesivos condutivos utilizados foram o Filme Condutivo Anisotrópico (ACF) MF-902 da fabricante Hitachi e o Adesivo Condutivo Isotrópico 9709S da 3M, obtidos diretamente através dos fabricantes. Estes materiais possuem custo extremamente elevado e um prazo de validade bastante pequeno. Além disso, necessitam de acondicionamento em ambiente refrigerado.

Os adesivos condutivos utilizados neste trabalho estão demonstrados nas Figura 6 e 7.

Figura 6 - Filme Condutivo Anisotrópico MF-902.



Figura 7 - Adesivo Condutivo Isotrópico 9709S.



As especificações técnicas dos adesivos utilizados se encontram nas tabelas 1 e 2:

Tabela 1 - Especificação técnica do adesivo anisotrópico MF-902 da empresa HITACHI.

Material do adesivo	Partículas metálicas revestidas por polímero
Material do espaçador	PET
Espessura do adesivo	25μm
Espessura do espaçador	50 μm

Tabela 2 - Especificação técnica do adesivo condutivo isotrópico 9709S da empresa 3M.

Material do adesivo	Partículas de acrílico sensíveis à pressão revestidas por prata
Material do espaçador	PET
Espessura do adesivo	50µm
Espessura do espaçador	100 μm

#### 4.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Para o processo de aplicação dos adesivos, foram utilizados os seguintes equipamentos disponíveis no Labelectron:

Figura 8 é mostrada a máquina destinada à montagem de interconexão eletrônica por barra quente, utilizando mecanismo pneumático para acionamento.

Figura 8 - Desktop DT-44-PH Bonding System



Uniflow<sup>®</sup> 3 Pulsed Heat Control (Figura 9), da fabricante japonesa Miyachi Unitek, responsável pelo controle da curva de temperatura.

Figura 9 - Uniflow® 3 Pulsed Heat Control



Máquina para ensaio de descamação marca EMIC, modelo DL200MF, com capacidade máxima de 2kN e medição através de células de carga intercambiáveis. Neste trabalho foi utilizada uma célula de carga de 2N.

Figura 10 - Máquina de teste de descamação



Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV): O Microscópio Eletrônico de Varredura da marca JEOL JSM-6390LV foi utilizado para a obtenção de imagens das partículas condutoras pós-processamento.

#### 4.3 MÉTODOS UTILIZADOS

#### 4.3.1 Aplicação dos adesivos condutivos ACF/ICA

O processo produtivo para utilização do ACF/ICA como interconexão eletrônica resume-se às seguintes etapas:

- 1) Corte do adesivo em tiras de 10mm x 2mm.
- 2) Corte do circuito flexível.
- 3) Posicionamento do adesivo sob o vidro metalizado.

4) Realização do processo de *pré-colagem*: Etapa preliminar de colagem. Nesta etapa o ACF/ICA é posicionado sobre o substrato, e é realizada a aplicação de pressão e temperatura, em níveis reduzidos, para proporcionar a união da superfície adesiva do lado inferior do ACF/ICA ao substrato (Figura 11).

44

#### Figura 11 - Processo de pré-colagem realizado nos adesivos



Remoção do Liner: Para expor a superfície adesiva do lado superior do ACF/ICA é realizada a remoção do *liner* (película protetora), caracterizado por um filme plástico protetor sobre o adesivo (Figura 12).

Figura 12 - Remoção do liner protetor



5) Remoção do *liner* (Película protetora) da superfície superior.

6) Posicionamento do circuito flexível sobre a superfície superior.

7) Realização do processo de *Bonding* (Colagem): A etapa principal de colagem é realizada mediante o posicionamento do componente ou flexível sobre o adesivo e posterior aplicação de pressão e temperatura durante um período de tempo pré-determinado. Durante o bonding deve-se ocorrer a fixação completa das superfícies do adesivo aos substratos, superior e inferior (Figura 13). Os valores utilizados para pressão, temperatura e tempo são usualmente superiores aos utilizados durante a etapa de pré-colagem.



46



O conjunto, vidro metalizado – adesivo - circuito flexível, obtido após os procedimentos de *colagem* e *pré-colagem* está demonstrado na Figura 14.

Figura 14 – Tiras de circuitos flexíveis unidos ao vidro metalizado pelo adesivo condutivo



#### 4.3.2 Medição da resistência elétrica da interconexão.

A medição da propriedade elétrica das interconexões foi realizada utilizando-se de um aparelho miliohmímetro. Foi gerada uma diferença de potencial entre as extremidades dos eletrodos metálicos (Figura 15) e medida a redução da tensão ocasionada pela presença das interconexões montadas sobre o vidro metalizado. Esta queda de tensão é então transformada em um valor de resistência elétrica pelo miliohmímetro. Esta medição foi realizada de forma individual para cada amostra de interconexão montada.



Figura 15 - Medição da resistência elétrica de contato da interconexão eletrônica.



### 4.3.3 Medição da resistência à descamação da interconexão

O teste para a medição da resistência à descamação visou avaliar a força necessária para descolar o circuito flexível do vidro metalizado, unido utilizando-se de adesivos condutivos.

Para essa avaliação utilizou-se uma máquina universal de ensaios, marca EMIC, modelo DL200MF, com capacidade máxima de 2kN e medição através de células de carga. Neste ensaio utilizou-se uma célula de carga de 2N.

O ângulo de tração utilizado foi de  $90^{\circ}$  (Figura 16 e 17) e a velocidade de arrancamento foi de 10 mm por minuto.

Figura 16 - Ensaio de resistência à descamação



Figura 17 - Detalhe do ângulo (90°) do ensaio de resistência à descamação



4.4 AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE ECONÔMICA DE UTILIZAÇÃO DE DIFERENTES MATERIAIS PARA INTERCONEXÕES ELETRÔNICAS.

O processo de montagem de interconexões eletrônicas em substratos de vidro metalizado foi inicialmente avaliado em relação ao custo de processamento para diferentes materiais os quais possuem diferentes rotas de processo. Foi feita uma tabela de comparação detalhada levando-se em conta desde fatores como custo de mão-deobra até a depreciação das máquinas utilizadas para cada processo. Esta planilha encontra-se abaixo na Figura 18.

Este estudo foi realizado anteriormente à escolha dos materiais e métodos a serem utilizados para análise de desempenho.

Nota-se através deste estudo que para uma demanda de 8.448 interconexões por mês, o custo total do processo por mês utilizando adesivos condutivos isotrópicos (ICA) e anisotrópicos (ACF) é bastante semelhante. Apesar de o custo de matéria-prima dos ACFs ser bastante superior ao custo dos ICAs, os ICAs requerem uma etapa a mais de pós processamento, elevando o custo do processo.

Para ilustrar como foi montada a tabela abaixo, será aqui demonstrado um exemplo de como foi montada a linha referente à "preparação (setup)" do material ACF.

## Detalhamento da construção da tabela de comparação entre processos de interconexão:

<u>Linha – Preparação (setup)</u>: Para a construção desta parte da tabela, foram levantados todos os consumíveis necessários à montagem de uma interconexão eletrônica utilizando-se de filmes condutivos anisotrópicos. Em seguida, os respectivos custos e vida útil foram calculados para cada material, sendo na tabela abaixo apresentado o valor mensal que cada consumível contribui para o custo mensal do processo.

Na sequência, foi calculada a área útil que a etapa de preparação requer e também parametrizada em relação ao custo mensal relativo para esta área. Posteriormente foi medida a quantidade de horas de funcionários e com base nas suas respectivas remunerações foi calculado o valor.

Nas colunas: "Custo atribuído ao maquinário" e "utilidades", foram feitos cálculos do custo e depreciação de todos os equipamentos e softwares envolvidos em cada etapa do processo. No caso da etapa de "preparação", apenas são realizados trabalhos manuais e, portanto, não existem custos atribuídos a maquinário ou de energia elétrica.

	-		Custo	de consumíveis	Área de	dicada	Custo alo	ocaçã	o de RH	1000	Custo atrib	uído ao maq	uinái	rio		Utilida	ades			
Materiais	Processo Pro	odutivo	22 85	MP (R\$/mês)	Área (m²)	Área (R <b>\$</b> /mês	RH (h/mês)	RH (	R <b>\$</b> /mês)	Preç	o Equip/ S₩ (R\$)	Vida útil (meses)	Dep (R	reciação \$/mês)	EE (F	<b>\\$/</b> mês)	Ar Comprimi			
	Planejamento (arquiv	o coordenadas			1		10,00	R\$	152,56							1		6		
	·	Tesoura	R\$	0,60	0 000001											1				
		Pinça	R\$	0,60			-													
	Preparaçao (setup)	Fita adesiva	R\$	42,240	3	3 H¥26,51	60,00	R\$ 157,00	R\$ 157,00											
ACE		Luvas de latex	R\$	2,86											-					
HCI	Posicionamento do I colagem/ Colagem	naterial /Pré-	R\$	1.267,20	5	R\$ 44,18	160,30	R\$	1.335,10	R\$	100.000,00	120	R\$	833,33	R\$	226,28	10000			
		Álcool	R\$	10,00					-									Custo total do processo/mês		
	Limpeza do equip	Estopa	R\$	0,50			9,42	R\$	78,46									R\$ 4.305,30		
	Planejamento (arqui	vo coordenada	11			,	30,00	R\$	457,68	R\$	21.360,00	120	R\$	178,00	35					
		Tesoura	R\$	0,60	3	R\$ 26,51						180		\$ 222,22						
	2	Pinca	B\$	0.60					\$ 166,57		R\$ 40.000,00		R\$		R\$ 7,0					
	Preparação (setup)	Fita adesiva	R\$	42.24			20,00	R\$		R\$						7,07				
ICAIACA	CA	Luvas de latex	R\$	2,86																
ICHINCH	Posicionamento do i colagem/ Colagem/ I	naterial /Pré- <sup>D</sup> ós-cura	R\$	126,720	8	R\$ 70,68	340,00	R\$	2.831,77	R\$	105.000,00	120	R\$	875,00	R\$	226,28				
	and the second second second second	Álcool	R\$	10,00			10.05	-					22						Custo total do processo/mês	
	Limpeza do equip	Estopa	R\$	0,50			18,85	R\$	8,33									R\$ 4.609,63		
		Conector	R\$	10.137,60								· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·								
Conector	Inserção	Pinça	R\$	0,60	4	R\$ 35,34														
elastomérico	Luvas de latex R\$	2,86						-		2 3			-							
	Limpeza local Álcool	Alcool	R\$	10,00					2							Custo total do processolmês				
	Emperatooa	Estopa	R\$	0,50							s				5		R\$ 10.186,90			
	1	Conector	R\$	5.913,60							2									
Contato por	Inserção Pinça R\$ 0,60 4	4 R\$ 35	R\$ 35,34																	
pressão		Luvas de latex	H\$	2.86	-					-							2	2		Custo total do proposso/môs
	Limpeza local	Estopa	R\$	0,50														R\$ 5.962,90		

Figura 18- Tabela de comparação entre diferentes rotas de processamento de materiais para interconexão eletrônica.

### 4.5 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS – DOE (DESIGN OF EXPERIMENTS)

Visando avaliar a influência dos parâmetros tempo, temperatura e pressão nas propriedades de resistência elétrica e resistência à descamação das interconexões montadas utilizando-se adesivos condutivos isotrópicos e filmes condutivos anisotrópicos, foi realizado um planejamento de experimento que consistiu na seguinte sequência de experimentos:

- 1. Testes prévios para conhecimento da região experimental a ser analisada
- Planejamento fatorial completo para obtenção de informações a respeito de efeitos principais das variáveis envolvidas
- 3. Delineamento composto central, para tornar possível a obtenção de uma superfície de resposta através da qual as soluções ótimas e os efeitos principais e secundários sejam extraídos.

## 4.5.1 Planejamento Fatorial Completo – Filme Condutivo Anisotrópico (ACF).

As variáveis de resposta "resistência mecânica à descamação" e "resistência elétrica de contato" foram analisadas. Devido ao fato de tratarse de uma configuração nova de interconexão eletrônica, a região experimental inicial precisou ser definida através de testes preliminares baseados em conhecimentos prévios a respeito dos materiais em análise.

Após a realização dos testes preliminares, foi definido um experimento do tipo  $2^k$  fatorial completo no sentido de se avaliar a propriedade de resistência mecânica à descamação. Os parâmetros avaliados foram tempo, temperatura e pressão nos níveis abaixo.



### 4.5.2 Delineamento Composto Central

Através da análise dos dados obtidos através do delineamento fatorial completo e inserção das entradas relativas às interações existentes entre os efeitos principais no software para planejamento de experimentos, almejando-se atingir valores para os parâmetros, os quais resultem em interconexões com propriedades mecânicas e elétricas maximizadas, foi obtido o ponto central  $T = 250^{\circ}C$ , t = 13s, P = 1,75 MPa. Foram realizadas 6 replicações no ponto central. A tabela abaixo mostra as variáveis em seus respectivos níveis utilizados para a realização do delineamento composto central.

	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Tempo (s)
Nível inferior	225	1,50	12
Nivel médio	250	1,75	13
Nível superior	275	2,00	14

# 4.5.3 Delineamento composto central – adesivo condutivo isotrópico (ICA).

Os adesivos condutivos isotrópicos foram submetidos a testes prévios e foram então definidas regiões experimentais para a realização do delineamento composto central. Devido ao fato de os adesivos isotrópicos apresentarem uma janela menos ampla de processamento, e pela limitação de material, optou-se por realizar-se diretamente o delineamento composto central neste caso.

As variáveis e os níveis respectivos de cada variável estão apresentados abaixo:

	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Tempo (s)
Nível inferior	70	1,5	60
Nivel médio	100	1,75	90
Nível superior	130	2	120

### 5 RESULTADOS & DISCUSSÕES

Na sequência serão apresentados os resultados em relação aos requisitos de transmissão de eletricidade e de resistência mecânica para os adesivos condutivos isotrópicos (ICAs) e anisotrópicos (ACFs).

### 5.1 Planejamento Fatorial Completo – Filme Condutivo Anisotrópico (ACF).

Em relação aos resultados obtidos através dos testes de "resistência à descamação", nota-se através da análise do gráfico de Pareto (Figura 19) que a variável influente na resistência à descamação para os ensaios realizados no delineamento fatorial completo é isoladamente a temperatura, enquanto as variáveis pressão e temperatura não apresentam influencia em um nível significativamente maior do que a aleatoriedade dos ensaios. Além disso, também é possível notar que a interação das variáveis tempo e pressão, tempo e temperatura e pressão e temperatura, também possuem influência com nível de significância maior do que a aleatoriedade dos ensaios.

Figura 19 - Gráfico de Pareto para as variáveis influentes na resistência à descamação.



O gráfico abaixo (Figura 20) mostra o resultado obtido através do delineamento fatorial completo para o efeito de cada variável, sendo

54

notável que a variável temperatura possui relação diretamente proporcional à resistência à descamação. Este comportamento provavelmente ocorre devido ao fato de que quando aumenta-se a temperatura durante a montagem das interconexões eletrônicas o grau de cura da matriz polimérica existente no adesivo condutivo anisotrópico também aumenta.

Desta forma tornar-se-á menor o volume de polímero epoxídico não curado e, as resinas não curadas tornam-se materiais rígidos, insolúveis e infusíveis, acarretando em uma baixa interação com o substrato e consequente baixa aderência (TORSTEN GEIPEL, 2013).





O gráfico de contorno abaixo (Figura 21) mostra que apesar de a variável "tempo" não apresentar influência significativa direta na variável de resposta em questão, existe uma notável interação entre os fatores tempo e temperatura. Nota-se que para temperaturas abaixo de 240°C, o aumento tempo de colagem influencia de maneira positiva na resistência mecânica da interconexão eletrônica. Enquanto que para temperaturas acima de 240°C, quanto maior o tempo, menores são os valores de resistência mecânica. Apesar de não terem sido feitos estudos do grau de cura dos adesivos neste trabalho, acredita-se que este comportamento também tem relação com este fenômeno.

A suposição é de que para temperaturas mais amenas, quanto maior o tempo maior será a cura do adesivo e portanto melhores as propriedades mecânicas. Já para temperaturas muito altas e intervalos de tempo grandes, existe a possibilidade de estar ocorrendo degradação de parte do polímero, acarretando em má aderência (TORSTEN GEIPEL, 2013).



Figura 21 - Gráfico de contorno da interação entre os fatores tempo e temperatura.

A Figura 22 mostra que apesar de a pressão não apresentar influência significativa direta na variável de resposta em questão, existe interação entre os fatores tempo e temperatura.

Figura 22 - Gráfico de contorno da interação entre os fatores pressão e temperatura.



O gráfico abaixo (Figura 23) mostra que a distribuição dos resíduos das observações experimentais segue uma linearidade. A análise dos resíduos de um modelo é feita para verificar a validade das pressuposições envolvidas. Os modelos linerares de regressão clássicos, ou seja, aqueles em que as observações são realizações independentes (independência) exigem uma distribuição normal dos resíduos para serem validados.

Figura 23 - Gráfico da probabilidade normal dos resíduos para os ensaios do delineamento fatorial completo para a resistência à descamanação



#### 5.1.2 Resistência elétrica das interconexões.

Através da análise do gráfico de Pareto abaixo (Figura 24) é possível observar que as variáveis influentes na resistência elétrica de contato para os ensaios realizados no delineamento fatorial completo são o tempo e a pressão. Além disso, verificou-se a influência do tempo na amplitude das variáveis pressão e temperatura. Também foi possível detectar a influência da temperatura na amplitude de influência da pressão.

Com esses resultados podemos afirmar que todas as variáveis, com exceção da temperatura, influenciam nas propriedades avaliadas em um nível maior do que a aleatoriedade intrínseca dos ensaios.



Figura 24 - Gráfico de Pareto para as variáveis influentes na resistência elétrica

O gráfico abaixo (Figura 25) mostra o resultado obtido através do delineamento fatorial completo para o efeito de cada variável na resistência elétrica de contato. Percebe-se que as variáveis de tempo e pressão influenciam de maneira antagônica a resposta da resistência elétrica de contato. O efeito primário da temperatura deve ser desconsiderado, pois este não é superior ao fator de aleatoriedade dos experimentos. Pode-se observar que o aumento da pressão durante a montagem das interconexões ocasiona uma diminuição nos valroes medidos para a resistência elétrica de esferas condutoras fraturadas devido à uma pressão elevada (SHILONG CHENA, 2013).



Figura 25 - Gráfico do efeito do termo na resistência elétrica de contato.

A Figura 26 mostra que apesar de a temperatura não apresentar efeito primário, existe interação entre pressão e temperatura.



Figura 26 - Gráfico de contorno Pressão x Temperatura Gráfico de Contorno

Abaixo (Figura 27), é possível perceber que para um valor constante da variável pressão, quanto maior for o tempo utilizado na montagem da interconexão, maior será a resistência elétrica de contato da interconexão.



Figura 27 - Gráfico de contorno Pressão x Tempo

A Figura 28 demonstra a interação existente entre temperatura e tempo na resposta da resistência elétrica de contato.



Figura 28 - Gráfico de contorno Temperatura x Tempo

O gráfico abaixo (Figura 29) novamente mostra que os resíduos para as medições de resistência elétrica de contato seguem uma distribuição normal.

Figura 29 - Gráfico da probabilidade normal dos resíduos para os ensaios do delineamento fatorial completo para a resistência elétrica.



Após estes experimentos preliminares, puderam-se obter informações a respeito de quais variáveis apresentam influência bem como o efeito destas. Desta forma, tornou-se a realização de uma análise estatística utilizando-se da técnica do delineamento composto central, para que fosse encontrada uma solução ótima global.

### 5.2 DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL

Após a execução dos ensaios de resistência mecânica à descamação para os intervalos supracitados, foram obtidas a tabela de análise de variância (Tabela 3) e o gráfico de Pareto (Figura 30) a seguir:

Termo	Valor T	Valor p
A:Temperatura	4,62	0,00
B:Pressão	-0,25	0,80
C:Tempo	0,51	0,62
AB	-0,40	0,69
AC	1,82	0,09
BC	-1,55	0,15
AA	1,81	0,09
BB	1,25	0,21
СС	0,77	0,45

Tabela 3 - Análise de variância para resistência à descamação.

62



Figura 30 - Gráfico de Pareto para a resistência mecânica à descamação - DCC.

Com a análise dos resultados acima, nota-se que para esta região analisada no delineamento composto central, a variável influente na resistência à descamação para os ensaios realizados no delineamento composto central é a temperatura. No gráfico abaixo são mostrados os efeitos dos parâmetros na resistência mecânica à descamação observada.



Figura 31 - Gráfico dos efeitos das variáveis na resistência mecânica à descamação.

Pode-se perceber que quanto maior é a temperatura, maior se tornam os valores de resistência à descamação, porém esta é uma relação não linear. Novamente, a provável causa para este fenômeno pode ser o aumento do volume de resina curada com a elevação da temperatura. Abaixo é mostrada a distribuição normal dos resíduos para os experimentos

em análise.



Figura 32 - Gráficos da probabilidade normal dos resíduos para os ensaios do delineamento central composto para a resistência à descamação.

Após a execução dos ensaios de resistência elétrica de contato, obteve-se a tabela de análise de variância (Tabela 4) e gráfico de Pareto a seguir (Figura 33):

Tabela 4 - Análise de variância para os dados de resistência à descamação - DCC

Termo	Valor T	Valor p
A:Temperatura	-5,34	0,00
B:Pressão	-0,54	0,50
C:Tempo	-0,93	0,37
AB	0,31	0,70
AC	0,21	0,83
BC	-0,23	0,81
AA	4,26	0,00
BB	-0,86	0,40
CC	-0,12	0,90



Figura 33 - Gráfico de Pareto para as variáveis estudadas em relação á resistência elétrica.

Pode-se concluir que para os experimentos realizados no delineamento central composto para a variável de resposta "resistência elétrica de contato da interconexão", também a temperatura possui efeito principal. A figura abaixo mostra o efeito da temperatura na resistência elétrica da interconexão eletrônica. Uma provável explicação para o fato de que nos intervalos testados no experimento "delineamento composto central" observou-se a mesma variável como influente é uma interconexão eletrônica que apresente alta aderência, muito provavelmente irá apresentar uma estrutura homogênea, favorável à passagem de corrente elétrica (SHILONG CHENA, 2013).



Figura 34 - Gráfico dos efeitos das variáveis na resistência elétrica de contato.

A Figura 35 mostra a normalidade dos resíduos para as medidas da resistência elétrica das interconexões eletrônicas.

Figura 35 - Gráficos da probabilidade normal dos resíduos para os ensaios do delineamento central composto para a resistência elétrica



Para encontrar a solução ótima global é necessário realizar a interseção dos gráficos dos efeitos principais (

Figura 36) de todos os parâmetros envolvidos nas duas variáveis de resposta analisadas. Abaixo é mostrada esta interseção, levando em consideração a maximização dos valores de resposta para a resistência à descamação e minimização dos valores de resistência elétrica de contato. Os seguintes parâmetros ótimos foram encontrados:

Tempo (s)	14,7
Pressão (MPa)	1,32
Temperatura (°C)	278

Figura 36 - Gráfico das curvilíneas utilizadas para obtenção da solução ótima global.



5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DA INTERCONEXÃO MONTADA COM FILME CONDUTIVO ANISOTRÓPICO (ACF)

Foi realizada preparação metalográfica de interconexões eletrônicas montadas utilizando-se de filmes condutivos anisotrópicos (ACFs) e posteriormente as amostras foram levadas para análise utilizando-se da técnica de microscopia eletrônica de varredura. Na Figura 37 é possível observar a partícula de preenchimento (esfera condutora) estabelecendo contato com ambas as superfícies. Esta observação indica que a interconexão eletrônica está sendo realizada de forma adequada e que os parâmetros de processo estão ajustados de forma a promover a passagem de corrente elétrica entre o cabo flexível e o vidro metalizado.

Figura 37 - Partícula de preenchimento do ACF formando contato elétrico entre as superfícies.



Abaixo, na Figura 38, observa-se uma partícula condutora que não estabelece contato entre as duas superfícies. Esta heterogeneidade observada é um dos motivos da dispersão dos valores de resistência elétrica de contato observada.



Figura 38 - Interconexão eletrônica utilizando ACF

Ainda, foi realizada análise química por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e constatado que a partícula condutora presente no ACF é constituída por uma matriz epoxídica com revestimento metálico de Níquel.

### 5.4 DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL – ADESIVO CONDUTIVO ISOTRÓPICO (ICA).

Através do gráfico de Pareto abaixo (Figura 39) é possível analisar que nenhuma das variáveis apresentou efeito significativo. Isto ocorreu provavelmente devido ao fato de que as medições de resistência à descamação para este tipo de material apresentam uma variabilidade muito alta. Os valores de resistência mecânica observados para este tipo de adesivo foram extremamente baixos sendo necessária a utilização de uma célula de carga que possibilite maior precisão na obtenção dos dados.

Figura 39 - Gráfico de Pareto para os efeitos na variável de resposta resistência à descamação para adesivos isotrópicos.



Quando se tem, em um delineamento composto central, baixa reprodutibilidade no ponto central, dificilmente a análise será capaz de constatar os efeitos principais das variáveis. No gráfico abaixo (Figura 40) é possível observar a alta variabilidade de resposta medida no ponto central. Figura 40 - Gráfico de dispersão para os valores de resistência à descamação para adesivos isotrópicos.



A Figura 41 mostra que os resíduos deste experimento seguem uma distribuição normal.

Figura 41 - Gráfico da probabilidade normal do resíduo.


Não foi possível realizar ensaios de resistência elétrica de contato para estes adesivos devido a dificuldades obtidas durante a preparação do experimento devido a baixa aderência do adesivo no substrato.

Através da análise dos dados obtidos para os dois tipos de adesivos, fica bastante claro que os adesivos anisotrópicos apresentam uma resistência mecânica extremamente superior aos isotrópicos. Isto provavelmente se deve ao fato de que os adesivos condutivos anisotrópicos possuem em sua estrutura um menor volume de cargas condutoras. As cargas condutoras de preenchimento não contribuem com as propriedades mecânicas dos adesivos, sendo desta forma, previsível que os adesivos isotrópicos quando ensaiados apresentassem propriedades mecânicas inferiores (TORSTEN GEIPEL, 2013).

## 6 CONCLUSÃO

A utilização da técnica de planejamento de experimentos realizada se mostrou efetiva para análise dos efeitos das variáveis de processamento quando da montagem de interconexões eletrônicas em substratos de vidro metalizado. O método da superfície de resposta utilizado mostrou ser confiável e de grande utilidade para problemas de engenharia envolvendo a seleção de materiais para interconexão eletrônica.

Uma análise econômica do custo do ciclo de processamento utilizando adesivos condutivos isotrópicos (ICA) e anisotrópicos (ACF) mostrou que os valores finais são bastante semelhantes para estes dois materiais.

Os filmes condutivos anisotrópicos (ACFs) se apresentam neste trabalho como sendo os materiais com maior potencial para utilização na montagem de interconexões eletrônicas sobre substratos de vidro metalizado, apresentando valores de resistência mecânica bastante elevados quando comparados aos adesivos isotrópicos. A sequência estatística aqui apresentada pode ser replicada para a avaliação de materiais que venham a ser desenvolvidos para aplicação em interconexões eletrônicas sobre substratos vítreos.

Após terem sido realizados os seguintes passos foi possível encontrar a configuração ótima de montagem de interconexão eletrônica sobre substratos de vidro metalizado:

1) Testes prévios para conhecimento da região experimental a ser analisada utilizando-se dos ACFs;

2) Planejamento fatorial completo para obtenção de informações a respeito de efeitos principais das variáveis envolvidas;

3) Delineamento central composto, para tornar possível a obtenção de uma superfície de resposta através da qual as soluções ótimas e os efeitos principais e secundários sejam extraídos, para que fosse possível a construção de uma superfície de resposta precisa com quantidade de amostras limitada e tempo para a execução dos experimentos limitado,

A solução ótima consiste então em uma temperatura de montagem de interconexão de 277°C durante um tempo de 14,7s sob uma pressão de 1,32Mpa.

O planejamento de experimentos aqui apresentado é recomendado principalmente para estudos em que se trabalha com alta limitação de material para confecção de amostras e também de tempo para execução dos experimentos.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho apresentou diversas contribuições para a literatura atual existente na área de interconexões eletrônicas, entretanto, devido à limitação de material e de tempo para a realização de ensaios ainda mais aprofundados, apresentam-se aqui algumas sugestões para a realização de futuros trabalhos nesta área.

- Correlacionar o grau de cura das matrizes poliméricas dos adesivos condutivos durante o processamento com valores de resistência mecânica observados.
- Utilizar análise de imagens para correlacionar o formato das esferas condutoras pós-processadas com a condutividade elétrica global do adesivo. Feita esta correlação, sugere-se realizar um estudo para uma análise mais aprofundada do efeito da pressão durante a interconexão na resposta da condução de eletricidade do adesivo condutivo.
- Realizar ensaios de confiabilidade como, por exemplo, ensaios de fluência e de vida sob fadiga para interconexões eletrônicas realizadas com diferentes adesivos condutivos.
- Produzir adesivos condutivos em laboratório utilizando-se de diferentes cargas condutoras e diferentes matrizes e comparar o desempenho destes com adesivos comerciais utilizando os métodos apresentados neste trabalho.

## 8 **Referências**

ALLARA, D. L. et al. Bonding and Adhesion of Polymer Interfaces. Materials Science & Engineering, 83, p. 213-226, 1986.

ANDERSSON, C. et al. Mater. Sci. Eng. A: Struct. Mater.: Propert. Microstruct. Process. A 394 (1/2), p. 20–27, 2005.

ARENHART, R. G. Método de Previsão de Limiar de Percolação e Condutividade Elétrica em Compósitos Poliméricos por Simulação de Monte Carlo. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.

BARATA, M. N.; BARBIN, D.; CONAGIN, A. Viabilidade de uso do delineamento composto central. Acta Scientiarum Technology - UEM

- Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 23, n. 1, 2001. 1537-1546.

BASCOM, W. D.; PATRICK, R. L. Chemistry of Bonding Metals with. Polymer Adhesives. Adhesives Age 17, p. 25, 1974.

CALLISTER JR, W. Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach. [S.l.]: Wiley, 4<sup>a</sup> Edição, 2012.

CAO, L.; LAI, Z.; LIU, J. Effect of Curing Condition of Adhesion Strength and ACA Flip-Chip Contact resistance. **IEEE**, p. 254-258, 2004.

CHEN, X. et al. Effects of different bonding parameters on the eletrical performance and peeling strenghts of ACF interconnections. **Microelectronics Reliability, N 46**, p. 774-785, 2006.

CLAYTON, A. M. Epoxy resins: chemistry and technology, 2nd ed. New York: M. Dekker, 1988. p. 603–718.

COELHO, L. G. . N. Modelo de Percolação e Condutividade Elétrica de Compósitos Poliuretana-Negor de Fumo. [S.l.]: Universidade Federal de Minas Gerais, 2004. COMYN , J. Handbook of Adhesives and Sealants. [S.l.]: 1-50, 2006.

CONNELL, G.; ZENNER, R. L. D.; GERBER, J. A. Conductive adhesive flip-chip bonding for bumped and unbumped die. **Proceedings of the 47th Electronic Components and Technology Conference**, p. 774-268, 1997.

DIETRICH, I. Messung des Widerstandes dünner isolierender Schichten zwischen Goldkontakten im Bereich des Tunneleffektes. Zeitschrift für Physik, Vol. 132, Issue 2, p. 231-238, 1952.

FAZER, R. E. A. Polímeros Condutores. **Química Nova na Escola**, **N 11**, p. 13-18, 2000.

FERNANDES, F. F. IMPROVE #3 - Introdução aos Experimentos Fatoriais. **Qualidade & Produtividade**, 20 Janeiro 2010. Disponivel em: <http://qualidadeprodutividade-

fernando.blogspot.com.br/2010/01/improve-3-introducao-aos-

experimentos.html>. Acesso em: 17 Julho 2012.

FOWKES, F. M. Role of Acid Base Interfacial Bonding in Adhesion. Journal of Adhesion Science and Technology, 1, p. 7-27, 1987.

FOWKES, F. M. et al. Acid-base Properties of Glass Surfaces. Journal of Non-Crystalline Solids, 120, p. 47-60, 1990.

GLEDHILL, R. A.; KINLOCH, A. J.; SHAW, S. J. A Model for Predicting Joint Durability. Journal of Adhesion, 11, p. 3-15, 1980.

GURLAND, J. An Estimate of Contact and Continuity of Dispersions in Opaque Samples. **Trans. Metall. Sco.**, p. 642 – 646, 1996.

HOLM, R. Electric contacts, theory and application 4th ed. New York: Springe, 1967.

INADA, T.; WONG, C. P. Fundamental Study on Adhesive Strength of Electrical Conductive Adhesives (ECAs). International Symposium on Advanced Packaging Materials, p. 268-271, 1998.

JAGT, J. C. Reliability of Electrically Conductive Adhesive Joints for Surface Mount Applications: A Summary of the State of the Art. IEEE Transactions on Components,Packaging, and Manufacturing Technology, Part A, 21 (2), p. 215-225, 1998.

KATZ, H. S.; MILEWSKI, J. V. Handbook of fillers and reinforcements for plastics. New York : Van Nostrand Reinhold: [s.n.], 1978.

KIILUNEN, J.; FRISK, L.; HOIKKANEN, M. The Effect of Bonding Temperature and Curing Time on Peel Strength of Anisotropically Conductive Film Flex-On-Board Samples. **IEEE Transactions on Device and Materials Reliability, Vol. 12, N 2**, p. 455-461, 2012.

KINLOCH, A. J. Interfacial Fracture Mechanical Aspects of Adhesive Bonded Joints-A Review. Journal of Adhesion, 10, p. 193-219, 1979.

KINLOCH, A. J. The Science of Adhesion. I. Surface and Interfacial aspects. Journal of materials Science, 15, p. 2141-2166, 1980.

KIRKPATRICK, S. Percolation and Conduction. **Reviews of Modern Physics**, 45, 1973. 574-588.

KLOSTERMAN, D.; LI, L.; MORRIS, J. E. Materials characterization, conduction development, and curing effects on reliability of isotropically conductive adhesives. **IEEE Transactions on**  **Components, Packaging, and Manufacturing Technology Part A**, p. 23-31., 1998.

KUSY, R. P. Influence of particle size ratio on the continuity of aggregates. ;48. J Appl Phys, N 48, p. 5301–5306, 1977.

LEE, L. H. Adhesive Bonding. New York: Plenum Press, 1991.

LI, L. E. A. Material Characterization, Conduction Development, and Curing Effects on Reliability of Isotropically Conductive Adhesives. **IEEE Transaction on CPMT Part A, Vol. 21, No. 1**, p. 23, 1998.

LI, Y.; WONG, C. P. Recent advances of conductive adhesives as a lead-free alternative in electronic packaging: Materials, processing, reliability and applications. Materials Science and Engineering: R: Reports, 51(1-3), 2006.

LICARI, J. J.; SWANSON, D. W. Adhesives Technology for Electronic Applications. Norwich: William Andrew Publishing, 2005.

LIU, J. Conductive Adhesives for Eletronic Packaging. Electrochemical Publications LTD, Port Erin, Isle of Man, British Isles, 1999.

LOVINGER, A. J. Development of Electrical Conduction in Silverfilled Epoxy Adhesives. Journal of Adhesion, vol. 10, 1979.

LU, D.; TONG, Q. K.; WONG, C. P. Conductivity Mechanisms of Isotropic Conductive Adhesives (ICAs). **International Symposium on Advanced Packaging Materials**, 1999.

LU, D.; WONG, C. P. Efects of shrinkage on conductivity of isotropic conductive adhesives. International Journal of Adhesion & Adhesives, N 20, p. 189-193, 2000.

MAMUNYA, Y. P. et al. Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders. **European Polymer Journal, N 38**, p. 1887-1897, 2002.

MCGEARY, R. K. Mechanical Packing of Spherical Particles, N 44. J. Am. Ceram. Soc., p. 513 - 522, 1961.

MIZUNO, M.; SAKA, M.; ABÉ, H. Mechanism of Electrical Conduction Through Anisotropically Conductive Films. **IEEE Transiction on Components, pachaging, and MAnufacturing Technology - Part A. Vol. 19. N 4**, p. 546-553, 1996.

MORRIS, J. E. Nanopackaging, Nanotechnologies and Electronics Packaging. Portland: Springer, 2008.

NAN, C. W.; SHEN, Y.; MA, J. Physical Properties of Composites near Percolation. Annual Review of Materials Research, N 40, p. 131-151, 2010.

NETO, E. A. C. A. Solda Estanho-Chumbo - Aplicações na Eletrônica. UFPR. Curitiba.

OGUIBE, C. N. et al. Conduction Mechanisms in Anisotropic Conducting Adhesive Assembly. **IEEE Transactions on Componente, Packaging, and Manufacturing Technology—Part A**, p. Chuks N. Oguibe, Samjid H. Mannan, David C. Whalley, and David J. Williams, 1998.

RUNGER, M. &. Applied Statistics and Probability for Engineers. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2002.

RUSCHAU, G. R.; YOSHIKAWA, S.; NEWNHAM, R. E. Resistivities of conductive composites. J. Appl. Phys. N 72, 1992.

RUSCHAU, G. R.; YOSHIKAWA, S.; NEWNHAM, R. E. Resistivities of Conductive Composites, p.953, 199. J. Appl. Phys., vol. 72, p. 953 - 959, 1992.

SANCAKTAR , E.; BAI, L. Eletrically Conductive Epoxy Adhesives. **Polymers**, **N 3**, p. 427-466, 2011.

SCARISBRICK , R. M. Electrically Conducting Mixtures. Journal of Physics D: Applied Physics, 1973.

SCHENKEL, E. A. et al. Estudo de Adesivos Condutivos Isotrópicos Utilizados para a Fixação de Componentes Eletrônicos. **Revista Matéria**, Campinas, v. 11, n. 4, p. 420-426, 2006.

SHILONG CHENA, K. In situ preparation and sintering of silver nanoparticles for low-cost and highly reliable conductive adhesive. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, Guangzhou, v. 45, p. 138-143, Setembro 2013.

SU, B. Electrical, Thermomechanical and Reliability Modelling of Eletrically Conductive Adhiesives. [S.l.]: Georgia Institute of Technology, 2006.

TAO, B.; YIN, Z.; XIONG, Y. ACF curing process optimization based on degree of cure considering contact resistance degradation of joints. **Solder. Surf. Mount Technol., Vol. 22, N. 4**, p. 4-12, 2010.

TORSTEN GEIPEL, U. E. Cure kinetics of electrically conductive adhesives. **Energy Procedia**, Hamelin, v. 38, p. 340-347, março. 2013.

UDDIN, M. A.; ALAM, M. O.; CHAN, Y. C. Adhesion strength and contact resistance of flip chip on flex packages — effect of curing degree of anisotropic conductive film. **Microelectronics Reliability, N 44**, p. 505–514, 2004.

WONG , C. P.; LU , D. Lubricants of Silver Fillers for Conductive Adhesive Applications. Adhesive Joining and Coating, p. 184-192, 1998.

YANIV, A. E. et al. Bonding of Adhesive Primers to Aluminium Substrates. **Surface and Interface Analysis**, **5**, p. 93-97, 1983.

YARLAGADDA, P. K. D. V.; STOYNOV, L. A.; KIM, I. An investigation into the performance of solar cured adhesives bonded joints. Journal of Materials Processing Technology, N 133, p. 160-166, 2001.

YIM, M.; PAIK, K. Recent advances on anisotropic conductive adhesives (ACAs) for flat panel displays and semiconductor packaging applications. **International Journal of Adhesion and Adhesives, 26(5)**, p. 304-313., 2008.

YIM, M.-J.; KYUNG-WOO. Design and Understanding of Anisotropic Conductive Films (ACF's) for LCD Packaging. **IEEE Transaction on components, packaging, and manufacturing techonology—Part A, Vol. 21, N. 2**, p. 226-234, 1998.

YIM, M.-J.; PAIK, K.-W. Design and Understanding of Anisotropic Conductive Films (ACF's) for LCD Packaging. **IEEE TRANSACTIONS ON COMPONENTS, PACKAGING, AND MANUFACTURING TECHNOLOGY**, v. 21, n. 2, Junho 1998. Part A.

ZALLEN, R. The Sixteen-Percent Solution: Critical Volume Fraction for Percolation. **Fundamental Materials Research**, p. 37-41, 2002.