

UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS - UNISINOS
UNIDADE ACADÊMICA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA
NÍVEL MESTRADO PROFISSIONAL

TIAGO DI GIOVANI LUNARDI

**DESENVOLVIMENTO DE ADESIVOS ELETRICAMENTE CONDUTIVOS NA
FIXAÇÃO DE COMPONENTES ELETRÔNICOS EM MONTAGENS DE
SUPERFÍCIE (SMT)**

São Leopoldo
2018

Tiago di Giovani Lunardi

**DESENVOLVIMENTO DE ADESIVOS ELETRICAMENTE CONDUTIVOS NA
FIXAÇÃO DE COMPONENTES ELETRÔNICOS EM MONTAGENS DE
SUPERFÍCIE (SMT)**

Dissertação apresentada como requisito parcial
para a obtenção do título de Mestre em Engenharia
Elétrica, pelo Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Elétrica da Universidade do Vale do Rio
dos Sinos – UNISINOS

Orientador: Dra. Tatiana Louise Ávila de Campos
Rocha

São Leopoldo
2018

L961d Lunardi, Tiago di Giovanni

Desenvolvimento de adesivos eletricamente condutivos na fixação de componentes eletrônicos em montagens de superfície (SMT) / por Tiago di Giovanni Lunardi. – 2018.

61 f. : il., 30 cm.

Dissertação (mestrado) — Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, 2018.

Orientação: Profa. Dra. Tatiana Louise Ávila de Campos Rocha.

1. Adesivos eletricamente condutivos. 2. ICA. 3. Nanofolhas de prata. 4. Partículas de prata. 5. Nanotubos de carbono.

I. Título.

CDU 537.31

Catálogo na Publicação:

Bibliotecária Vanessa Borges Nunes - CRB 10/1556

Dedico esse trabalho aos meus grandes heróis. O homem que nunca me deu tudo o que eu queria, mas sempre deu o que eu precisava. A mulher que sempre esteve ali, numa palavra de carinho, num pedaço de amor. Devotada aos filhos.

Mais que bens, me deram uma família!

José Roberto e Madalena

*Dedico esse trabalho em agradecimento à minha esposa, pessoa
sem igual, determinada, estudiosa e amorosa que sempre
esteve ao meu lado.*

Fabiana

*“O todo é maior que a simples soma das suas partes”
Aristóteles*

AGRADECIMENTOS

Um trabalho de pesquisa exige muito de seu autor, mas não menos das pessoas que o cercam. Para chegar aqui foi imprescindível a colaboração de diversas pessoas e entidades para que o objetivo fosse alcançado.

À minha orientadora Tati, pela orientação, dedicação, confiança e parceria neste trabalho. Foi essencial no desenvolvimento deste;

Ao Celso Peter pelas excelentes sugestões e intensa dedicação e suporte em todas as etapas de desenvolvimento do projeto;

Aos professores Willyan e Eduardo na participação ativa e discussão de ideias que engrandeceram esse trabalho;

Aos pesquisadores, bolsistas e estagiários do itt Chip, em especial à Iara, Paola, Angélica e Samuel pelo auxílio durante o desenvolvimento dos experimentos e pelas discussões dos resultados;

Aos professores do MPEE que contribuíram com a visão crítica e desenvolvimento do método científico;

À Bruna da secretaria do PPGEE pela dedicação e suporte em todas as etapas do programa de mestrado;

Agradeço à UNISINOS e ao itt Chip pela infraestrutura necessária para a realização de todo o trabalho de pesquisa. Tudo que foi necessário estava disponível ou abertos a prover as demandas para que o projeto fosse concluído;

Ao itt Fuse e sua equipe pelo suporte na realização dos ensaios, em especial ao coordenador Leonel e aos técnicos Clarissa, Maurício e Leandro.

À HT Micron pela oportunidade e suporte financeiro na forma de bolsa de estudos que possibilitou que eu executasse tal atividade;

À UNICAMP pela minha formação e base sólida, que me possibilitou dar continuidade aos meus estudos e concluir esse trabalho;

Aos meus pais, José Roberto e Madalena, pela minha educação e pela insistência eterna para que estudássemos. Se há um bem que não lhe será retirado jamais, é o conhecimento;

Aos meus amigos, fonte de agradáveis momentos e conversas, sem os quais não haveria de poder dissipar a tensão gerada ao longo deste trabalho;

À mulher que faz até os dias cinzas se tornarem especiais, que está sempre ao meu lado, minha amiga e esposa, Fabiana;

Às pessoas que durante essa trajetória me auxiliaram seja pelas mensagens de incentivo seja na realização deste trabalho e que por um lapso de memória eu possa ter esquecido.

RESUMO

Por muitos anos a liga metálica mais utilizada como solda foi a liga Pb-Sn, material maleável e de baixa temperatura de fusão. Com a diretiva europeia 2002/95/CE (conhecida como diretiva RoHS), é homologada a suspensão do uso de substâncias nocivas como o chumbo. Ocorre a necessidade de substituir a liga de solda Pb-Sn por novos materiais e as mais utilizadas deste então são as ligas da família SAC (abreviação dos elementos que compõe a liga - Sn-Ag-Cu). Essa liga, funde em temperaturas superiores a 210°C, o que pode vir a danificar os componentes eletrônicos, cada vez menores e com mais funções.

Surge então a possibilidade da utilização de adesivos eletricamente condutivos. Estes são formulados, em sua maioria, utilizando-se partículas de prata e outros metais bons condutores como ouro e níquel, dispersas em uma matriz polimérica. Dessa forma, há economia de metais, frente à utilização de pastas de solda.

Este trabalho propõe três formulações para adesivos eletricamente condutivos, obtidos a partir de uma resina epóxi com butadieno e com diferentes tipos de partículas condutivas: nanotubos de carbono e prata com diferentes morfologias. Todos os materiais foram caracterizados quanto as suas características físicas, morfológicas e elétricas através das técnicas de MEV, medição da resistência elétrica pelo método 4 pontas, choque térmico e envelhecimento.

A resistência elétrica de cada material e a resistência de contato foram testadas e comparadas com adesivos comerciais e a referência solda metálica SAC305. Foi identificado que os adesivos demonstraram resiliência em relação ao contato com a PCI mesmo após sucessivos ciclos de envelhecimento em 85°C com 85% UR ou ensaios de choque térmico.

A resistência elétrica medida no adesivo formulado a partir das nanofolhas de prata aproxima-se muito dos valores obtidos com a referência comercial, na ordem de $10^{-4} \Omega\text{cm}$. Foi também o único material que apresentou variação de resistência elétrica inferior a 20% após o choque térmico, comprovando seu bom desempenho frente às demais formulações deste trabalho.

Palavras-Chave: Adesivos eletricamente condutivos, ICA, nanofolhas de prata, partículas de prata, nanotubos de carbono.

ABSTRACT

For many years the most commonly used metal alloy as solder was the Pb-Sn alloy, a malleable material with a low melting temperature. With the European Directive 2002/95/CE (as known as RoHS Directive), the suspension of the use of hazardous substances such as lead is approved. It is necessary to replace the Pb-Sn solder alloy with new materials and the most used of these are the alloys of the SAC family (metal alloy composed by Sn-Ag-Cu). This alloy melts at temperatures above 210°C, which can damage the electronic components, that are becoming smaller and with more functions.

The possibility of using electrically conductive adhesives arises. These are mostly formulated using silver particles and other good conducting metals such as gold and nickel, dispersed in a polymer matrix. In this way, there is economy of metals, compared to the use of solder pastes.

This work proposes three formulations for electrically conductive adhesives, obtained from an epoxy resin with butadiene with different types of conductive fillers: carbon nanotubes and silver with different morphologies. All the materials were characterized as their physical, morphological and electrical characteristics through MEV, electrical resistance measurement by the 4-point probes method, thermal shock and aging.

Electrical resistance of each material and the contact resistance were tested and compared with commercial adhesives and the reference SAC305 alloy solder. It was identified that the adhesives demonstrated resilience in relation to the contact with the PCI even after successive aging cycles at 85°C with 85% RH or thermal shock tests.

Electrical resistance measured on the adhesive formulated using silver nanosheets is very close to the values obtained with the commercial reference, in the order of 10^{-4} Ωcm. It was also the only material that presented less than 20% variation of electrical contact resistance after thermal shock, proving its good performance against the other formulations of this work.

Keywords: Electrically conductive adhesives, ICA, silver nanosheets, silver particles, carbon nanotubes

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1 – Distribuição de publicações identificadas pelo termo “ <i>conductive adhesive</i> ” nos últimos 100 anos.	5
Figura 2-1 – Diagrama de fases representando os estados físicos da liga metálica Pb-Sn.	9
Figura 2-2 – Imagem de uma montagem eletrônica na qual o componente apresenta o defeito de montagem <i>tombstone</i> (destaque).	12
Figura 2-3 – Imagem dos 13 elementos identificados para uso em ligas de solda e sua posição na tabela periódica.	13
Figura 2-4 – Aplicação de ECA. Em A, aplicação de ICA. Cura do ICA em B, com pressão e calor. Em C, aplicação de ACA. Cura do ACA em D, com pressão e calor.	18
Figura 2-5 – Diagrama referente aos processos SMT com uso de adesivo eletricamente condutivo. Em A montagem apenas com ICA. Em B montagem com ICA e ACA.	20
Figura 3-1 – Fluxograma demonstrando desde a obtenção das partículas até a realização das medições de resistência e condutividade elétrica dos adesivos utilizados neste estudo.	32
Figura 3-2 – Fluxo de amostras para os respectivos ensaios de envelhecimento e choque térmico.	33
Figura 3-3 – Síntese de Ag NS. (1) Solução incolor de nitrato de prata e PVP; (2) adição de citrato de sódio e precipitação de cor branca; (3) adicionado o boroidreto de sódio e o peróxido de hidrogênio, tornando o precipitado acinzentado; (4) adição da hidrazina, solução torna-se mais escura; (5) agitação por 1h, precipitação das nanofolhas de prata.	34
Figura 3-4 – Os nanotubos de carbono adquiridos encontravam-se muito aglomerados, com um visual de pequenos flocos.	35
Figura 3-5 – Corpos de prova para medição no perfilômetro e 4 pontas.	37
Figura 3-6 – Equipamentos utilizados – perfilômetro (esquerda) e 4 pontas (direita).	38
Figura 3-7 – Mesa de printagem LPKF ZelFlex QR. Possui ajustes de X, Y e rotacional, além de travamento da mesa.	39
Figura 3-8 – Vista no microscópio, o adesivo aplicado sobre a PCI assemelha-se a pequenos “tijolos” com dimensões (X e Y) conforme a abertura do estêncil e a altura (aumento 40x) é determinada pela espessura do estêncil.	39
Figura 3-9 – Placa de circuito impresso desenvolvida para realização dos ensaios. Os pontos marcados como A e B referem-se aos locais onde as pontas de prova da ponte LCR foram inseridas para realizar as medições.	40
Figura 3-10 – Forno de refusão DDM Novastar.	41
Figura 3-11 – Câmara de choque térmico Climats Spirale 3.	43

Figura 3-12 – Corpos de prova acomodados sobre a bandeja da câmara.....	43
Figura 3-13 – Ponte LCR utilizada nas medições das conexões e juntas tanto de solda quanto com adesivos.	44
Figura 3-14 – Câmara térmica utilizada para expor os corpos de amostra Pa temperatura e umidade pré-definidas.....	44
Figura 4-1 – Micrografia dos cristais de prata obtidos após a precipitação via redução em presença de cobre metálico.	46
Figura 4-2 – Micrografia das nanofolhas em formato hexagonal obtidas pelo processo de precipitação descrito por REN <i>et al.</i> , 2015.	47
Figura 4-3 – Nanotubos de carbono utilizados neste trabalho. Micrografias seu formato original, apresentando-se em grânulos. Aumentando a magnificação do microscópio é possível visualizar um emaranhado de nanotubos.....	48
Figura 4-4 – Imagem da PCI indicando as cadeias (<i>daisy chains</i>) montadas com adesivo e resistores (1 a 5) e somente com adesivos (6 a 10). Também estão indicadas as junções adesivas que foram medidas (A e B).	53
Figura 4-5 – Gráficos relacionando a resistência elétrica com o tempo de ensaio. Corpo de prova elaborado com solda SAC 305 (1), corpo de prova elaborado com adesivo Elecolit 3661 (2) e corpo de prova elaborado com adesivo Ag 70% (3).....	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-1- Quantidade de artigos encontrados conforme palavras chave nas bases de dados.....	4
Tabela 2-1 – Elementos utilizados em ligas de solda e as respectivas temperaturas de fusão.	10
Tabela 2-2 – Famílias de ligas de solda livres de chumbo (<i>Pb-free</i>) e suas respectivas temperaturas de fase <i>liquidus</i> e <i>solidus</i>	13
Tabela 2-3– Referência de informações sobre as principais ligas de solda e os metais que as constituem.	25
Tabela 2-4 - Comparativos entre os adesivos utilizados nos trabalhos da revisão bibliográfica.	30
Tabela 3-1: Formulação dos adesivos eletricamente condutivos.....	36
Tabela 3-2 – Condições de cura e/ou fusão empregados na elaboração dos corpos de prova para medição de condutividade.....	37
Tabela 3-3 – Configuração do forno de refusão.....	42
Tabela 4-1 – Medição da espessura do filme do corpo de prova, resistência elétrica e condutividade elétrica para cada um dos adesivos utilizados neste estudo.....	49
Tabela 4-2 Valores de resistência elétrica medidos em adesivos comerciais e formulações identificados na literatura.	51
Tabela 4-3 – Resistências medidas nas cadeias (<i>daisy chains</i>) com cada um dos adesivos utilizados. Os valores são expressos em Ohm (Ω).....	52
Tabela 4-4 - Resistências medidas nas junções adesivas com cada um dos adesivos utilizados. Os valores são expressos em Ohm (Ω).....	53
Tabela 4-5 – Dados das medições da resistência elétrica (medida em Ω) nas linhas de adesivo em t=0 e após 100 ciclos de choque térmico.....	58
Tabela 4-6 – Dados das medições da resistência elétrica (medida em Ω) nas junções adesivas em t=0 e após 100 ciclos de choque térmico.	58

LISTA DE SIGLAS

ABISEMI	Associação Brasileira da Indústria de Semicondutores
ACA	<i>Anisotropic Conductive Adhesive</i> – adesivo condutivo anisotrópico
BGA	<i>Ball Grid Array</i> – matriz de grade de esferas
CFC	Cúbico de Face Centrada
CI	Circuito Integrado
CTNano	Centro de Tecnologia em Nanomateriais
DMA	<i>Dynamic Mechanic Analysis</i> – análise dinâmico-mecânica
DRX	Difração de Raios-X
ECA	<i>Electrically Conductive Adhesive</i> – adesivo eletricamente condutivo
EUA	Estados Unidos da América
ICA	<i>Isotropic Conductive Adhesive</i> – adesivo condutivo isotrópico
LED	<i>Light Emissor Diode</i> – diodo emissor de luz
MEMS	<i>Micro-Electro-Mechanical System</i> – sistema micro eletromecânico
MET	Microscopia Eletrônica por Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica por Varredura
MFA	Microscopia por Força Atômica
NCMS	<i>National Center of Manufacturing Science</i>
NTC	Nanotubo de Carbono
NTCPM	Nanotubo de Carbono de Paredes Múltiplas
PA	Para Análise
PAAm	Poliacrilamida
PCI	Placa de Circuito Impresso
PEGDA	<i>Polietileno Glicol Diacrilato</i>
PTH	<i>Pin Through Hole</i> – terminal através do furo
PVP	Polivinilpirrolidona
RoHS	<i>Restriction of use of certain Hazardous Substances</i> – restrição de uso de certas substâncias nocivas.
SAC	SnAgCu – liga metálica composta por estanho-prata-cobre
SMD	<i>Surface Mount Device</i> – dispositivo de montagem em superfície
SMT	<i>Surface Mount Technology</i> – tecnologia de montagem em superfície
TMSPPMA	3-(trimetóxisilil) propil metacrilato
TPU	<i>Thermoplastic Polyurethane</i> – poliuretana termoplástica
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais

VOC

Volatile Organic Compound – composto orgânico volátil

LISTA DE SÍMBOLOS

Ω	Ohm
$\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$	Ohm por centímetro
Ag	Prata
AgNO ₃	Nitrato de Prata
Au	Ouro
Bi	Bismuto
cm	Centímetro
Cu	Cobre
g	Gramas
Ga	Gálio
h	Hora
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio
Hg	Mercúrio
In	Índio
K	Kelvin
m	Metro
min	Minuto
mL	Mililitro
mol	Mol
NaBH ₄	Boroidreto de Sódio
nm	Nanômetro
°C	Graus Celsius
Pb	Chumbo
Pd	Paládio
Pt	Platina
S	Siemens
Sb	Antimônio
Sn	Estanho
T _g	Temperatura de transição vítrea
UR	Umidade relativa
W	Watt
Zn	Zinco

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Justificativa.....	3
1.2. Delimitação do tema ou problema.....	3
1.3. Delimitação do trabalho.....	6
1.4. Objetivos	6
1.4.1. <i>Objetivos Gerais</i>	6
1.4.2. <i>Objetivos Específicos</i>	6
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
2.1. O processo SMT	8
2.2. Ligas metálicas	9
2.3. Mistura eutética.....	9
2.4. Tipos de soldas para SMT	11
2.4.1. Ligas de bismuto.....	14
2.4.2. Ligas SAC (Sn-Ag-Cu).....	15
2.4.3. Ligas de índio	15
2.4.4. Ligas de zinco.....	16
2.4.5. Liga Sn-Cu.....	16
2.5. Compósitos	16
2.6. Estudos com adesivos condutivos	17
2.7. Partículas condutivas e matriz polimérica do adesivo	24
2.8. Considerações	28
3. PARTE EXPERIMENTAL	32
3.1. Materiais.....	32
3.2. Síntese das partículas condutivas.....	33
3.2.1. Partículas de prata (Ag).....	33
3.2.2. Partículas de prata (Ag NS).....	34
3.2.3. Partículas carbônicas – Nanotubos de carbono de paredes múltiplas	35
3.3. Microscopia eletrônica por varredura (MEV)	35
3.4. Formulação dos adesivos	35
3.5. Medição de condutividade elétrica do adesivo	36
3.6. Processo de printagem (aplicação), inserção de componentes e cura dos adesivos dos corpos de prova (<i>daisy chain</i>).....	38
3.7. Medição da resistividade (<i>daisy chain</i>).....	40
3.8. Ensaio de choque térmico	42
3.9. Ensaio de envelhecimento	44
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1. Produção de partículas e formulação dos adesivos	46
4.1.1. Produção de partículas de prata.....	46
4.1.2. Nanotubos de carbono	48
4.1.3. Formulação dos adesivos.....	48
4.2. Processo de inserção de componentes e preparo de corpos de prova.....	51
4.3. Ensaio de envelhecimento	54
4.4. Ensaio de choque térmico	57
5. CONCLUSÃO	59
6. REFERÊNCIAS	60

1. INTRODUÇÃO

Circuitos elétricos ou eletrônicos são formados pela conexão de inúmeros componentes eletrônicos que quando energizados desempenham determinadas funções, sejam elas quais forem. Eles estão presentes em praticamente todos os tipos de aplicações no nosso dia-a-dia como *smartphones*, computadores, sistemas de localização e diversos tipos de equipamentos. Para que um sistema funcione tal qual planejado, os componentes devem ser interconectados de modo a oferecer a junção adequada ao sistema. Existem diferentes métodos para promover essa conexão entre componentes e as placas de circuito impresso (PCI). O mais tradicional é o processo realizado com a aplicação de uma solda de liga metálica a base de chumbo-estanho (Pb-Sn).

Com o surgimento da diretiva RoHS, há mais de 10 anos (UNIÃO EUROPEIA, 2003), a indústria de eletrônicos passou a procurar por materiais menos nocivos ao meio ambiente. O chumbo, um dos metais citados na respectiva diretiva, tornou-se um material indesejável na indústria eletrônica e em todo o mercado da União Europeia. Em seguida Ásia e Estados Unidos publicaram também suas regras em relação ao uso de substâncias declaradamente nocivas (SCHENKEL *et al.*, 2006).

Sendo o chumbo um dos principais componentes da solda metálica juntamente com o estanho e tendo seu uso proibido, surgem como opções as ligas metálicas livres de chumbo (*Pb-free*) bem como os adesivos eletricamente condutivos. Muitos tipos de ligas metálicas livres de chumbo foram desenvolvidos para substituir as ligas Pb-Sn. A liga Pb-Sn é uma mistura eutética de ponto de fusão em 183°C, porém as ligas desenvolvidas sem chumbo apresentam faixas de fusão entre 20 e 25°C superiores quando comparadas com a solda tradicional Pb-Sn. Essa alteração na temperatura (para maior) pode ocasionar problemas de soldagens em alguns tipos de componentes bem como o excesso de calor pode vir a danificá-los (PAVEL; ALEŠ; SEBA, 2016).

Para evitar os danos nos componentes ou mesmo problemas de soldagem, é necessário buscar por um caminho alternativo na junção dos componentes no circuito eletrônico. Uma alternativa que se apresenta viável é a utilização de adesivos eletricamente condutivos (no inglês ECA – *Electrically Conductive Adhesive*). Os adesivos condutivos são compósitos constituídos por partículas condutivas dispersas em matrizes poliméricas (PAVEL; ALEŠ; SEBA, 2016). Essas partículas podem ser metálicas, óxidos metálicos condutivos ou materiais a base de carbono (REN *et al.*, 2015). Já as matrizes poliméricas podem ser de base epóxi, silicone, acrílico entre outros materiais poliméricos (BENSON; FARRAR; MIRAGLIOTTA, 2008). Dependendo da concentração das partículas condutoras na matriz polimérica os adesivos podem ser classificados em isotrópicos (cuja identificação no inglês é ICA – *Isotropic Conductive Adhesive*) ou anisotrópicos (no inglês ACA – *Anisotropic Conductive Adhesive*) (SCHENKEL *et al.*, 2006).

Ainda hoje a maioria dos adesivos condutivos isotrópicos é constituída principalmente por partículas metálicas, em geral de prata, dispersas em uma matriz de epóxi (SCHENKEL *et al.*, 2006). A prata é muito utilizada porque seu óxido também

é um condutor elétrico, ao contrário de cobre e níquel, cujos óxidos são isolantes. Outros metais como o ouro e o paládio não formam óxidos, porém seu custo inviabiliza a utilização (BENSON; FARRAR; MIRAGLIOTTA, 2008). Além disso, a prata apresenta facilidade de processamento em diferentes formatos de partículas. Já a resina epóxi é utilizada em maior proporção devido ao fácil uso, e diferentes tipos de formulações existentes, balanceando combinações de resina/endurecedor. Esse tipo de resina gera uma aderência geralmente superior às outras bases poliméricas, tornando a adesão com adesivos condutivos mais funcional e eficiente (SCHENKEL *et al.*, 2006).

A grande diferença está nas propriedades tanto elétricas quanto mecânicas dos adesivos, que em geral são inferiores que as da solda por liga metálica. Mesmo assim, as baixas temperaturas (comparadas às da fusão da solda) necessárias para a cura dos adesivos faz com que sejam utilizados na junção de componentes sensíveis à temperatura, os quais certamente seriam danificados se utilizados os processos de soldagem tradicional com liga metálica (LU, Daniel; WONG, C P, 2009) (LU, Daoqiang; WONG, C P, 1999). Além do aspecto da baixa temperatura de processo, ainda podemos citar como vantagens dos ECA a capacidade de condução elétrica em pequenas áreas, típicas de componentes com terminais de dimensões diminutas, conhecidos como *fine pitch*. Podem oferecer flexibilidade da junta de adesão, além da eliminação do uso de fluxos de solda. No âmbito negativo ainda pesam características como a fragilidade da junta de solda e a uma baixa condutividade elétrica quando comparado às soldas metálicas. Esses problemas afetam diretamente na confiabilidade dos produtos montados com adesivos eletricamente condutivos (SCHENKEL *et al.*, 2006).

O uso de ECA na indústria eletrônica tem crescido constantemente. Em alguns tipos de dispositivos, as juntas de adesão estão sujeitas a vários tipos de carga, principalmente cargas mecânicas e climáticas (PAVEL; ALEŠ; SEBA, 2016). O grande ponto aqui é que a resistência elétrica nas juntas adesivas aumenta muito após o envelhecimento das peças na condição 85°C/85% UR (umidade relativa). Um dos desafios enfrentado é produzir um adesivo que apresente baixa absorção de umidade, de modo que a resistência elétrica na junta varie o mínimo possível (DAOQIANG LU; WONG, C.P., 1999).

Não foi encontrado no mercado um adesivo para aplicação em dispositivos de montagem em superfície (SMD – *surface mount device*) que atenda plenamente às exigências deste segmento como: alta resistência ao impacto, baixa absorção de umidade, baixa resistividade total (DAOQIANG LU; WONG, C.P., 1999). Ainda assim o mercado busca um adesivo que ofereça tal comportamento e confiabilidade das montagens, ainda mais porque os dispositivos estão cada vez mais portáteis e demandando flexibilidade, seja em sua estrutura, seja em seu desempenho, cuja resistência torna-se não uma vantagem e sim uma necessidade. Além disso, o amplo espectro de aplicações desses adesivos surge como um promessa na indústria eletrônica flexível em desenvolvimento (INOUE *et al.*, 2009). Tais adesivos possibilitariam aplicações como os eletrônicos vestíveis¹ (REN *et al.*, 2015).

¹ Vestíveis – trata-se da tradução literal do termo em inglês *wearable*, empregado para designar dispositivos flexíveis que possam ser empregados em roupas ou mesmo diretamente sobre seres vivos e seus tecidos.

1.1. Justificativa

Aliando aspectos ambientais da remoção de metais que podem vir a contaminar solos e águas tanto durante a etapa de extração da natureza, como nas etapas de produção e descarte dos produtos com os aspectos práticos da diminuição da temperatura necessária no processo de fixação dos componentes eletrônicos nas placas de circuito impresso devido ao uso de materiais de menor necessidade de temperatura para sua consolidação (cura) ao invés de ligas metálicas sem chumbo que possuem ponto de fusão mais elevado em relação às ligas que contém este metal, bem como a possibilidade do desenvolvimento de produto com tecnologia local e aprimorar os conhecimentos sobre os adesivos eletricamente condutivos, optou-se pelo estudo da substituição das soldas metálicas por adesivos eletricamente condutivos. Paralelamente a substituição das ligas metálicas por adesivos eletricamente condutivos no processo de montagem de dispositivos de superfícies (SMD) atinge também o aspecto econômico devido à menor temperatura para atingir a sua cura (comparada à temperatura necessária para atingir a fusão da liga metálica de solda), promovendo menor gasto energético bem como menor massa do conjunto eletrônico, sendo esta mais perceptível em placas de circuito impresso de maiores dimensões.

O mercado nacional é carente de fabricantes e fornecedores de adesivos eletricamente condutivos e o desenvolvimento de conhecimento e tecnologia nacional também é importante de modo que possa suprir o mercado se a indústria tiver demanda suficiente que o justifique. Por se tratar de um material amplamente utilizado na montagem de dispositivos e encapsulamento de semicondutores, com o desenvolvimento da indústria nacional de semicondutores (atualmente representada pela sua associação – ABISEMI – a qual conta com sete empresas associadas em fevereiro de 2018) e a manutenção de grandes fabricantes globais na montagem de dispositivos eletroeletrônicos no Brasil, entende-se que haja demanda para esse tipo de insumo.

Ainda assim, entre as principais aplicações dos adesivos eletricamente condutivos não se encontra a utilização na montagem de componentes de superfície, fato este comprovado pela pouca quantidade de trabalhos publicados nesta área, conforme apresentado na Tabela 1.1. Entende-se que a resistência mecânica nas juntas de adesão usando-se adesivos seja inferior à resistência desenvolvida pela solda metálica, porém há recursos técnicos a serem aprimorados de modo que se possa promover melhor adesão e resistência à junta adesiva melhorando-se as resinas empregadas, bem como as tornando mais flexíveis de modo a absorver melhor os impactos e expansão e contração dos materiais.

1.2. Delimitação do tema ou problema

Dentro da área de adesivos, há a categoria de adesivos eletricamente condutivos, os quais são materiais amplamente utilizados na indústria de

semicondutores e eletrônicos. Com a diminuição do tamanho dos *pads*² de solda e utilizando terminais de solda com dimensões cada vez menores, o uso de soldas metálicas é dificultado, abrindo espaço para adesivos capazes de conduzir eletricidade.

No segmento de montagens eletrônicas em superfície - tecnologia SMT (*surface mount technology*), a quantidade de publicações ainda é inferior à quantidade de publicações direcionadas ao desenvolvimento de adesivos e suas aplicações em encapsulamento de semicondutores e sistemas micro eletromecânicos (*Micro-Electro-Mechanical Systems* - MEMS).

Foram consultadas diferentes bases de dados pesquisando a quantidade de artigos publicados a partir de algumas palavras chave conforme tabela abaixo:

Tabela 1-1- Quantidade de artigos encontrados conforme palavras chave nas bases de dados.

Palavras-chave	IEEE Xplore	Google Acadêmico ¹	Periódicos CAPES ²	Royal Society of Chemistry ³	Web of Science
<i>SMT conductive adhesive</i>	43	5320	189	10	45
<i>Electrically conductive adhesive</i>	361	62900	7011	630	681
<i>Conductive adhesive</i>	1580	129000	25505	2450	2906
<i>Anisotropic conductive adhesive</i>	440	32800	2469	300	631
<i>Isotropic conductive adhesive</i>	170	26100	1789	136	268
<i>Conductive adhesive joints</i>	364	28900	2444	207	714

¹ Não estão inclusas citações nem patentes (filtro removido)

² Filtros contendo somente artigos, artigos de jornais e atas de congressos.

³ Somente artigos.

(Fonte: Elaborado pelo autor – atualizado em 07/02/2018)

Apenas utilizando o termo “*conductive adhesive*” realizou-se o levantamento de publicações distribuídos pelo ano de sua publicação. Neste caso foram avaliadas as publicações na base de dados da IEEE Xplore e da *Web of Science*. Percebe-se o primeiro marco das publicações foi na segunda metade da década de 1990, seguido

² *Pad* – termo que designa as áreas destinadas para a fixação dos terminais dos componentes no substrato ou placa de circuito impresso. Região metálica onde o componente é fixado. Também chamado de ilha.

de um novo marco entre 2004 e 2010 e a maior marca atingida no ano de 2016. Inclusive ambas as bases demonstram um comportamento semelhante quanto à quantidade e distribuição das publicações durante os últimos 100 anos.

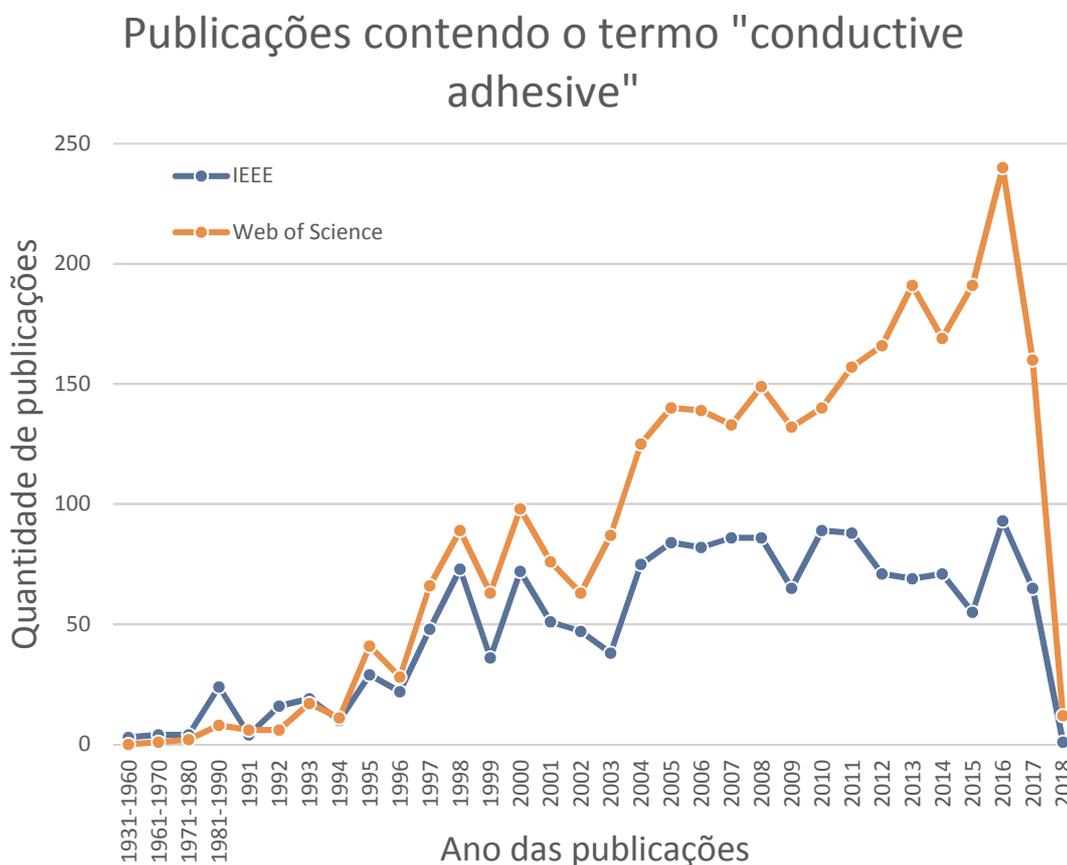


Figura 1-1 – Distribuição de publicações identificadas pelo termo “*conductive adhesive*” nos últimos 100 anos.

(Fonte: Elaborado pelo autor)

Existe um número considerável de publicações na área de adesivos eletricamente condutivos, sejam eles isotrópicos ou anisotrópicos, porém quando se busca a aplicação destes adesivos em processos SMT, a quantidade de publicações reduz a um valor inferior a 4,5% do total de publicações, podendo ser ainda menor dependendo da base de dados avaliada. Fato compreensível, uma vez que o produto enfrenta algumas limitações técnicas quando comparado ao uso de soldas metálicas. Mesmo com a limitação em função do aumento de temperatura no uso de soldas Pb-free, o uso de ligas metálicas ainda é dominante.

1.3. Delimitação do trabalho

A substituição de soldas de ligas metálicas por adesivos condutivos está relacionada a uma diminuição da temperatura necessária para que ocorra a fixação do componente ao substrato, ou seja, diminuir a temperatura atualmente empregada para a fusão de ligas metálicas (entre 210 e 240°C) para a faixa de cerca de 130°C a 170°C necessária para a cura dos adesivos. No aspecto ambiental, uma vez que metais de grande potencial tóxico, como o chumbo (Pb), dentre outros metais passam a ser utilizados em menor escala, gerando economia de reservas e evitando-se seu processamento que demanda recursos, energia e têm potencial poluidor. E como efeito secundário, tem-se a diminuição da massa do produto, pois o adesivo é um compósito formado por partículas condutoras dispersas em uma matriz polimérica, que o torna mais leve que a solda metálica e por consequência as montagens se tornam mais leves.

Este trabalho disserta sobre a avaliação de adesivos eletricamente condutivos (ECA) e suas aplicações em montagens eletrônicas utilizando-se SMT. A montagem de componentes em superfície é utilizada em indústrias de montagens de circuitos eletrônicos de diversas aplicações, porém aqui foca-se no uso de aplicações que promovam a fixação de componentes chamados passivos (resistores, capacitores e indutores SMD).

1.4. Objetivos

Dividem-se os objetivos deste trabalho em objetivo geral e objetivo(s) específico(s):

1.4.1. Objetivos Gerais

Desenvolver um adesivo eletricamente condutivo que seja aplicável em processos SMT, permitindo a confiabilidade mínima da conexão e condutividade elétrica.

1.4.2. Objetivos Específicos

- a) Formular um ou mais ECA que apresentem as condições mínimas para permitir a confiabilidade da junta adesiva;
- b) Promover estudo comparativo entre um ou mais adesivos comerciais quanto às suas propriedades físicas e químicas;

- c) Analisar experimentalmente as propriedades físicas, mecânicas e elétricas das juntas adesivas promovidas entre componente e PCI;
- d) Avaliar a resistência em montagens realizadas com os diferentes adesivos estudados de modo a obter informações relevantes sobre a resistência da junta adesiva a partir de ensaios térmicos – choque térmico e envelhecimento com temperatura e umidade - para avaliar e validar a resistência da junta adesiva após sucessivos ciclos de variação de temperatura.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para um melhor entendimento das premissas adotadas neste trabalho, bem como os objetivos aqui definidos, cabe o detalhamento de alguns termos bem como um levantamento bibliográfico dos trabalhos já publicados mais relevantes para este projeto.

2.1. O processo SMT

A tecnologia de montagem em superfície, o SMT (*surface mount technology*) refere-se a montagens nas quais os componentes são soldados em ilhas (pads) na superfície da placa de circuito impresso (PCI). Essa montagem pode ser feita em apenas uma das faces ou em ambas faces da PCI.

Esse processo data dos anos 1960 quando foi desenvolvido para microcircuitos híbridos, já que a havia dificuldades em realizar montagens do tipo através do furo (tecnologia conhecida como PTH - *pin through hole*) em substratos de cerâmica. Porém seu advento só se deu nos anos 1980 sobre substratos laminados. Uma das grandes vantagens do sistema SMT é a miniaturização dos componentes e a grande densidade de dispositivos numa placa. Os furos do PTH foram substituídos por pequenos canais (*vias*) que conduzem o sinal ente as faces e as camadas internas. Além disso a pequena altura dos componentes e trilhas cada vez mais estreitas contribuem para a miniaturização das PCI e sua funcionalidade.

A tendência nesta tecnologia é usar componentes passivos cada vez menores como capacitores, resistores e indutores, bem como componentes embutidos dentro do laminado da PCI, o que libera área de placa para a utilização de componentes maiores, os componentes ativos, como por exemplo os circuitos integrados (CI).

A fixação dos componentes em superfície pode ser feita tanto com o uso de pastas de solda quanto de adesivos condutivos. A mais usual na indústria eletrônica é a pasta de solda, sendo esta utilizada em praticamente todos os tipos de montagens. A solda é o cimento que une o terminal do componente à ilha (*pad*) no substrato. Transmite a robustez mecânica necessária para uma montagem confiável e também possui propriedades de condução elétrica, necessária para o circuito. Em geral é composta por uma liga metálica que quando fundida precisa molhar tanto o terminal do componente quanto o *pad*. Uma vez solidificada, a junta de solda resultante precisa oferecer uma ligação forte o suficiente para resistir a taxas de expansão térmica associadas à montagem do componente. É extremamente necessário que haja compatibilidade da liga metálica de solda e os materiais relacionados para que a montagem se mantenha íntegra e confiável em níveis elevados de temperatura durante o funcionamento da montagem bem como resistir a choques mecânicos e vibrações. (COOMBS, 2007)

2.2. Ligas metálicas

Ligas são materiais formados a partir da combinação de dois ou mais metais num mesmo material. As soluções sólidas se formam quando átomos do solvente e do soluto possuem tamanhos próximos e estruturas eletrônicas comparáveis. Um exemplo disso é o latão – liga metálica composta por cobre e zinco. O raio atômico do cobre é de 0,1278 nm e do zinco é 0,139 nm, ambos possuem 28 elétrons subvalentes e cada um deles forma estrutura cristalina com número de coordenação 12. Deste modo quando se adiciona zinco ao cobre, os átomos de zinco substituem os de cobre com facilidade na estrutura cristalina e essa mistura pode conter até 40% de zinco.

É importante ressaltar que as ligas são monofásicas desde que o limite de solubilidade dos componentes não seja ultrapassado. (VLACK, VAN, 2003)

2.3. Mistura eutética

Uma mistura apresenta composição eutética (do grego “funde-se facilmente”) quando a mistura funde-se ou solidifica-se numa única temperatura sem a prévia deposição ou formação do componente A ou B. (ATKINS, 1999)

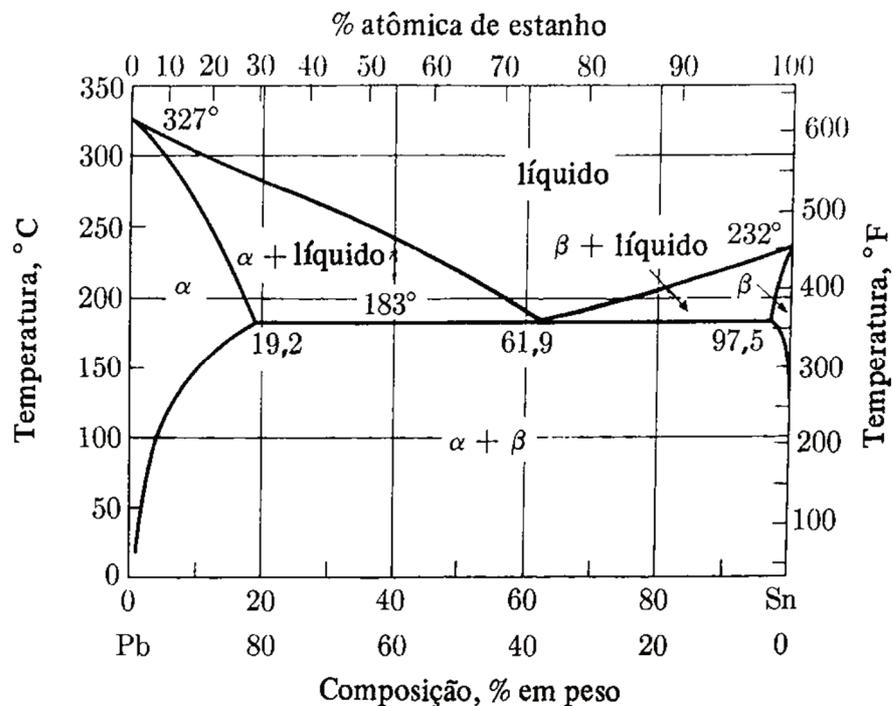


Figura 2-1 – Diagrama de fases representando os estados físicos da liga metálica Pb-Sn.

(Fonte: VLACK, VAN, 2003)

A adequada mistura de dois ou mais metais pode gerar ligas de baixo ponto de fusão, ou ligas com ponto de fusão inferior à temperatura de fusão de seus metais isolados. Uma liga metálica conhecida é a solda (60Pb - 40Sn). Essa liga comercial está bem próxima à composição eutética, na qual todo o material (liga Pb-Sn) se funde a 183°C. Essa liga foi amplamente utilizada e ainda é utilizada em montagens eletrônicas por demandar pouco aquecimento para sua fusão. (VLACK, VAN, 2003)

A partir da Figura 2-1 é possível identificar que a uma temperatura de 183°C identifica-se o ponto eutético da liga, o qual fica em 61,9% de chumbo. Deste modo, a liga de solda comercial é praticamente uma liga eutética em sua composição 63Pb e 37Sn (proporção em % massa). Isso significa que tanto na fase sólida quanto na fase líquida, não há separação dos componentes Pb e Sn bem como a fusão da liga acontece em uma temperatura específica. (ATKINS, 1999; VLACK, VAN, 2003)

A temperatura de fusão da liga metálica 63Pb-37Sn é demonstrada em comparação com as temperaturas de fusão dos principais elementos utilizados em ligas de solda na Tabela 2-1.

Tabela 2-1 – Elementos utilizados em ligas de solda e as respectivas temperaturas de fusão.

Material	Ponto de fusão (°C)
Estanho	232
Chumbo	327,4
Cobre	1084,5
Prata	960,15
Índio	156,3
Bismuto	217,5
Antimônio	630,5
Gálio	29,75
Ouro	1063
Mercúrio	-38,83
Paládio	1550
Platina	1768,3
Zinco	419,6
37Pb-63Sn (eutética)	183

(Fonte: Elaborado pelo autor com base em COOMBS, 2007)

2.4. Tipos de soldas para SMT

As montagens eletrônicas via de regra são realizadas utilizando-se soldas metálicas. Essas soldas são basicamente ligas metálicas que ao se fundirem realizam a conexão do componente com o substrato.

O processo de soldagem vem sofrendo ajustes com a migração das ligas chumbo-estanho (Pb-Sn) para as ligas livres de chumbo (*Pb-free*). A substituição das ligas Pb-Sn tem afetado o processo SMT. Felizmente esse processo não afeta a maior parte dos equipamentos, sendo basicamente relacionado ao processo de soldagem, uma vez que as pastas de solda *Pb-free* comportam-se de modo semelhante às pastas de solda Pb-Sn. A principal delas está relacionada ao forno de refusão (processo de fusão da pasta de solda), o qual deve ser capaz de operar a temperaturas mais elevadas, características deste processo proveniente do uso de pasta *Pb-free*. Assim sendo, o impacto mais significativo na tecnologia livre de chumbo é especificamente o perfil tempo *versus* temperatura do forno de refusão. Maior tempo ao qual o material é exposto a temperaturas elevadas maior a probabilidade de danos térmicos aos componentes e aos materiais do substrato. (COOMBS, 2007)

Não se pode deixar de citar que não são somente os materiais dos componentes e do substrato que podem ser afetados, mas também é necessário considerar a sensibilidade da pasta de solda à rampa da taxa de aquecimento. Incompatibilidades entre a pasta e o perfil tempo-temperatura pode levar a altos níveis de defeitos como *voids* (falhas), esferas de solda, curtos-circuitos devido a projeções de solda uma série de defeitos. Analogamente o inverso também é ruim, pois altas taxas de resfriamento a partir de altas temperaturas podem resultar no empenamento do substrato e fraturas nos dispositivos e componentes. (COOMBS, 2007)

Cabe ressaltar que a soldabilidade de pastas *Pb-free* é mais pobre apresentando menores taxas de “molhagem” e espalhamento em relação às pastas Pb-Sn, mesmo assim no uso de forno de refusão essa situação é menos crítica do que quando usado processo de solda-onda ou soldagem manual. O fator tensão superficial influencia, uma vez que as soldas *Pb-free* apresentam maior tensão superficial, o que faz com que o espalhamento da solda sobre a ilha de solda (*pad*) deixe a desejar, formando cantos descobertos de solda nos pads, principalmente aqueles que são acabados em cobre. O uso de um fluxo adequado pode mitigar esse fator. Reforça-se que também devido à maior tensão superficial, aumenta-se a probabilidade de aparecer *tombstone* (Figura 2-2), um defeito de montagem caracterizado pela soldagem do componente em apenas um dos pads e a consequente elevação do componente, como se fosse uma lápide (*tombstone*). (COOMBS, 2007)

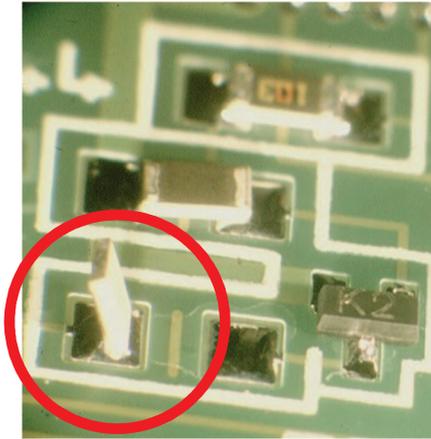


Figura 2-2 – Imagem de uma montagem eletrônica na qual o componente apresenta o defeito de montagem *tombstone* (destaque).

(Fonte: imagem “Indium Corporation” Ideia baseada em COOMBS, 2007)

A liga de solda *Pb-free* utilizada em larga escala é da família SAC – Sn-Ag-Cu – uma liga formada basicamente por estanho com pouca quantidade de prata e cobre em sua composição. São diversos tipos de liga SAC, que variam com a quantidade dos elementos metálicos de sua composição (vide Tabela 2-2). A temperatura em fase *liquidus* (ponto de fusão da liga) é de 217°C, mas para assegurar essa temperatura a mínima temperatura no forno de refusão é de 230°C. Uma temperatura elevada, pois, os componentes ativos já apresentam danos térmicos em sua estrutura a partir de 245°C. Ou seja, a diferença entre a temperatura adequada para a soldagem da temperatura na qual aumenta-se sensivelmente a possibilidade de danos térmicos nos componentes é de apenas 15°C. (COOMBS, 2007)

Além do sistema de solda Pb-Sn, o qual apresenta uma grande quantidade de composições a partir de diferentes relações entre seus componentes (50Pb-50Sn, 60Pb-40Sn, 40Pb-60Sn, 90Pb-10Sn entre outras) existem outros sistemas binários de ligas metálicas aplicadas em soldas como estanho-bismuto (Sn-Bi). Existem também sistemas ternários, quaternários e até pentanários. Um exemplo ternário bem conhecido é a liga SAC (abreviação dos metais que a compõe – Sn-Ag-Cu). As ligas SAC são diferenciadas por números, os quais representam a parcela de composição dos elementos prata e cobre, como por exemplo a SAC305, a qual é composta por 3,0% de prata e 0,5% de cobre e o restante (96,5%) de estanho. Sistemas quaternários e pentanários são representados por ligas do tipo Sn-Ag-Bi-Cu e Sn-Ag-Cu-In-Sb. (COOMBS, 2007)

O foco deste trabalho é apresentar uma proposta de material livre de chumbo e, portanto, a liga de solda utilizada para comparativo também é livre de chumbo (*Pb-free*). Há outros elementos que podem ser combinados para formar ligas de solda, mas alguns deles como o gálio, o ouro, o índio, a platina e o paládio além de extremamente caros não são produzidos e/ou minerados em quantidade suficiente para abastecer a necessidades da indústria de eletrônicos, assim sendo esses elementos não podem ser considerados com principais constituintes em ligas de solda. Outros elementos como mercúrio e antimônio são muito tóxicos, além do que o mercúrio figura da lista de substâncias de uso restrito elaborada pela RoHS europeia, juntamente com o chumbo. O bismuto é produzido como subproduto do processo de

refino do chumbo, que pode ser considerável como suprimento para este segmento em quantidade aceitável. Restam então dos 13 elementos identificados, cinco a serem considerados na formação de ligas de solda – cobre, bismuto, prata, estanho e zinco. Isso ainda sem considerar que devido ao alto valor comercial, a prata somente pode ser utilizada em pequenas proporções para solda. (COOMBS, 2007)

1																	18																																																																								
H																	He																																																																								
2												13	14	15	16	17	18																																																																								
Li	Be												B	C	N	O	F	Ne																																																																							
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																																																																										
Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl	Ar																																																																							
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36																																																																								
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																																																																								
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54																																																																								
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																																																																								
55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72																																																																								
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																																																																								
79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96																																																																								
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og																																																																								
<table border="1"> <tr> <td>87</td> <td>88</td> <td>89</td> <td>90</td> <td>91</td> <td>92</td> <td>93</td> <td>94</td> <td>95</td> <td>96</td> <td>97</td> <td>98</td> <td>99</td> <td>100</td> <td>101</td> <td>102</td> <td>103</td> <td>104</td> </tr> <tr> <td>La</td> <td>Ce</td> <td>Pr</td> <td>Nd</td> <td>Pm</td> <td>Sm</td> <td>Eu</td> <td>Gd</td> <td>Tb</td> <td>Dy</td> <td>Ho</td> <td>Er</td> <td>Tm</td> <td>Yb</td> <td>Lu</td> <td colspan="3"></td> </tr> <tr> <td>105</td> <td>106</td> <td>107</td> <td>108</td> <td>109</td> <td>110</td> <td>111</td> <td>112</td> <td>113</td> <td>114</td> <td>115</td> <td>116</td> <td>117</td> <td>118</td> <td colspan="4"></td> </tr> <tr> <td>Ac</td> <td>Th</td> <td>Pa</td> <td>U</td> <td>Np</td> <td>Pu</td> <td>Am</td> <td>Cm</td> <td>Bk</td> <td>Cf</td> <td>Es</td> <td>Fm</td> <td>Md</td> <td>No</td> <td>Lr</td> <td colspan="3"></td> </tr> </table>																		87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118					Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			
87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104																																																																								
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																																																											
105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118																																																																												
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																																																											

Figura 2-3 – Imagem dos 13 elementos identificados para uso em ligas de solda e sua posição na tabela periódica.

(Fonte: Elaborado pelo autor com base em COOMBS, 2007; imagem “Tabela Periódica.org”,)

Há várias possibilidades para a partir dos elementos disponíveis se fabricar uma liga de solda livre de chumbo, conforme delimitado pela diretiva europeia RoHS (UNIÃO EUROPEIA, 2003) ainda não há um consenso da indústria sobre qual liga de solda será a substituta da liga Pb-Sn. Na Tabela 2-2 é possível identificar uma variedade de ligas metálicas utilizadas como solda, sua composição mais comum e as temperaturas de fase *líquidus* e *solidus*. (COOMBS, 2007)

Tabela 2-2 – Famílias de ligas de solda livres de chumbo (Pb-free) e suas respectivas temperaturas de fase *liquidus* e *solidus*.

Família da liga	Composição mais comum (% massa)	Temperatura <i>solidus</i> (°C)	Temperatura <i>liquidus</i> (°C)
Sn-Cu	Sn-0,07Cu	227	227
Sn-Ag	Sn-3,5Ag	221	221
	Sn-5,0Ag	221	240

Continua

Conclusão			
Família da liga	Composição mais comum (% massa)	Temperatura <i>solidus</i> (°C)	Temperatura <i>liquidus</i> (°C)
Sn-Ag-Cu (SAC)	Sn-3,0Ag-0,05Cu	217	221
	Sn-3,5Ag-0,05Cu	217	217
	Sn-3,5Ag-0,05Cu	217	220
	Sn-3,8Ag-0,05Cu	217	220
	Sn-3,9Ag-0,05Cu	217	223
	Sn-4,0Ag-0,05Cu	217	225
Sn-Ag-Bi	Sn-1,0Ag-57Bi	137	139
	Sn-3,4Ag-4,8Bi	200	216
	Sn-3,5Ag-5,0Bi	208	215
	Sn-3,5Ag-1,0Bi	219	220
	Sn-2,0Ag-7,5Bi	191	216
Sn-Ag-Bi-Cu	Sn-2,5Ag-1,0Bi-0,5Cu	214	221
	Sn-2,0Ag-3,0Bi-0,75Cu	207	218
Sn-Bi	Sn-58Bi	138	138
Sn-Zn-Bi	Sn-8,0Zn-3,0Bi	191	198
Sn-Zn	Sn-9,0Zn	199	199

(Fonte: adaptado pelo autor com base em COOMBS, 2007)

As ligas livres de chumbo apresentam espalhamento e molhabilidade pobres quando comparadas às ligas Pb-Sn, mas como vantagem apresentam maior força de tensão e resistência ao arraste. Porém quando se trata de solda, há ainda margem para muitas descobertas e desenvolvimentos. (COOMBS, 2007)

2.4.1. Ligas de bismuto

O bismuto é um elemento subproduto do processo de fundição de chumbo, geralmente associado a ligas de solda de baixo ponto de fusão. Seu fornecimento não é volumoso quanto demais metais e seu custo chega a ser o dobro do custo de uma liga Pb-Sn. É um metal compatível com o chumbo e apresenta muitas das características semelhantes a este metal como alto peso específico e ductilidade. O bismuto puro funde-se a 271,3°C, cerca de 50°C a menos que o chumbo. As ligas de bismuto oxidam-se facilmente ao ar, o que requer cuidados como uso de atmosfera inerte (nitrogênio) durante sua fusão ou o uso de fluxos altamente ativados. (COOMBS, 2007)

O bismuto forma um binário eutético com o estanho (58Bi-42Sn) com ponto de fusão em 138°C, porém se contaminado com chumbo pode ser problemático, pois o ternário formado apresenta uma temperatura de fusão mais baixa, 96°C. Essa

característica afeta diretamente a junta de solda pela fadiga. Outra situação característica das ligas de bismuto é que o bismuto, assim como a água expande ao se solidificar, quanto que outros elementos como o estanho retraem. Devido a este comportamento, aplicações com ligas de bismuto podem apresentar o levantamento do filete de solda a partir da ilha. O mais indicado é o rápido resfriamento da liga de solda, o que minimiza, porém não elimina, o surgimento deste fenômeno. (COOMBS, 2007)

As ligas de bismuto não são utilizadas em muitas aplicações automobilísticas e nem em montagens de computadores topo de gama (*high-end*), devido à temperatura de operação destes sistemas se aproximar muito da temperatura de fusão da liga. Devido à sua fácil oxidação e fragilidade, ligas de bismuto são menos utilizadas na indústria. As ligas mais amplamente utilizadas são as que possuem bismuto em menor proporção de constituição (entre 2 a 14%). Sua principal vantagem está no baixo ponto de fusão da liga, que em casos de reparo ou substituição de componentes, a baixa temperatura empregada não afetará termicamente os componentes adjacentes ao retrabalhado. Com isso a possibilidade de delaminação das ilhas e trilhas é reduzida. (COOMBS, 2007)

2.4.2. Ligas SAC (Sn-Ag-Cu)

As ligas da família SAC são as que mais têm recebido atenção da indústria eletrônica globalmente. Sua resistência à tensão é superior à da liga Pb-Sn, mas a resistência ao cisalhamento é pior. É fácil a incorporação de fluxos e moderada em fusão já que se funde a uma temperatura 35°C superior à da liga eutética de Pb-Sn. As temperaturas elevadas de fusão dificultam a utilização de fluxos, visto que eles tendem a secar ou ativar precocemente quando expostos à temperatura mais elevada. Este problema foi contornado utilizando-se resinas de alto peso molecular e livres de compostos orgânicos voláteis (VOC – *volatile organic compounds*). Isto porque não há álcoois ou outros orgânicos de baixo ponto de ebulição presentes para a evaporação. A família de ligas SAC apresenta boa compatibilidade com a maior parte dos acabamentos de superfície *Pb-free* e revestimentos de componentes *Pb-free*. As soldas da família SAC são vendidas a um valor 2,5 a 3 vezes maior que o preço das ligas de Pb-Sn. (COOMBS, 2007)

Uma situação conhecida como fratura esporádica de fragilidade ainda não tem sua causa raiz conhecida e tem sido reportada principalmente em aplicações sobre revestimentos de ouro aplicados sobre níquel. É mais comum e associada ao processo de soldagem das esferas de solda no substrato do BGA, mas também pode ocorrer no nível de soldagem dos componentes BGA em PCI. (COOMBS, 2007)

2.4.3. Ligas de índio

O metal e o efeito causado pelo índio nas juntas de solda são muito semelhantes ao causado pelo bismuto. O índio é um metal muito macio e dúctil em sua forma elementar e funde-se à 157°C. Suas ligas de solda são extremamente caras, chegando a 25 vezes o valor da liga Pb-Sn devido à sua escassez, no entanto

ele não é fixo como o metal dominante na solda. O preço e a capacidade de suprimento do mercado tornam o índio nada atrativo mesmo que usado como elemento traço ou agente menor em uma liga. Há estudos demonstrando que caso o índio fosse consumido na mesma demanda do chumbo, as jazidas mundiais de índio seriam exterminadas em cerca de 1 ano. (COOMBS, 2007)

A liga eutética In-Sn contendo 58% de índio possui temperatura de fusão em 120°C. Essa liga forma compostos intermetálicos com o cobre existente nas trilhas e ilhas de solda na PCI ou dos terminais dos componentes. O cobre é altamente solúvel em índio. O índio também tem menor poder de lixiviação do ouro em soldas. Foi reportado em estudos que a taxa de dissolução de ouro por índio é menor que a taxa em soldas de estanho, o que possibilita a soldagem de filmes de ouro sem consumir o ouro durante o processo. As juntas de solda não são frágeis como é o caso das soldas baseadas em estanho quando expostas a muito ouro. (COOMBS, 2007)

Uma grande vantagem do índio e algumas de suas ligas é que eles podem “molhar” vidro, quartzo e outros normalmente insoldáveis substratos inorgânicos a partir de um equipamento de soldagem ultrassônico. (COOMBS, 2007)

2.4.4. Ligas de zinco

As ligas de zinco são apreciadas por algumas empresas japonesas, porém oxidam rapidamente. O tempo de prateleira das pastas de solda dessas ligas tem sido um problema mesmo quando refrigeradas a temperaturas muito baixas. A utilização em solda-onda também é problemática devido à formação de escória. Há ainda conhecidos problemas de corrosão em ligas de zinco. (COOMBS, 2007)

2.4.5. Liga Sn-Cu

A liga eutética Sn-Cu possui ponto de fusão em 227°C e tem sido utilizada em solda-onda. É compatível com a maioria dos acabamentos de PCI e acabamentos utilizados em terminais de componentes. É de custo relativamente baixo, cerca de 50% maior que a liga Pb-Sn, o que a torna interessante e atrativa como uma liga *Pb-free*. O principal ponto de atenção no uso desta liga é a alta temperatura de fusão do material, mesmo com a baixa incorporação de cobre em sua composição. Essa temperatura mais elevada causa rápida dissolução dos acabamentos dos terminais dos componentes de das PCI. (COOMBS, 2007)

2.5. Compósitos

Compósito é o nome dado a uma classificação distinta de materiais, cujo termo foi utilizado inicialmente em meados do século XX. Esse termo embora novo, designa uma categoria de materiais já há muito tempo conhecida e utilizada pelo homem. Esses materiais são compostos por múltiplas fases, de modo que ao combinar

materiais não semelhantes, obtenha-se um desempenho superior ou mesmo diferenciado em relação aos materiais que o constituem. São inúmeros exemplos e entre eles um bem usual é o das construções que utilizam tijolos fabricados em argila reforçados com conchas de animais marinhos, ligas de aço ou fibras vegetais. O que se percebe é que um compósito é um material que foge da classificação tradicional de metal, cerâmica ou polímero. E assim sendo, abre um grande leque de possibilidades e combinações para o desenvolvimento de novos materiais. Desde as mais difundidas aplicações como fibra de vidro reforçando polímeros até novos materiais de alta tecnologia como os aeroespaciais que demandam materiais de alta resistência ao impacto, abrasão, baixa massa e rigidez. Não bastasse toda essa informação ainda deve ser um material de difícil corrosão. Em termos de materiais monolíticos³ materiais de alta resistência em geral são relativamente densos e aumentar a força ou rigidez do material geralmente resulta na diminuição da resistência. (CALLISTER; RETHWISCH, 2009)

2.6. Estudos com adesivos condutivos

A junção de uma matriz polimérica que tem como função promover a união/ligação entre partes com partículas metálicas condutivas capazes de fornecer ao material propriedades elétricas formam um compósito, neste caso especificamente um adesivo com propriedades elétricas de condução de corrente elétrica. (LI, Y.; LU, D; WONG, C P, 2009)

A substituição de soldas de ligas metálicas por adesivos condutivos possui algumas vantagens. Dentre elas o fato dos adesivos possuírem uma massa menor que a das ligas metálicas, pois o adesivo é um compósito formado por partículas condutoras dispersas em uma matriz polimérica. Outra vantagem está no uso em menor quantidade de metais, bem como se diminui o risco do uso de chumbo em sua composição. As limitações principais desta aplicação estão no baixo desempenho ao impacto (baixa resistência ao impacto) e resistência elétrica na junta adesiva instável quando utilizado em componentes com acabamento em metais não nobres (Sn, Sn/Pb e Cu) (LU, Daoqiang; WONG, C P, 1999).

Adesivos condutivos dividem-se em isotrópicos e anisotrópicos. Os isotrópicos, conhecidos pela sigla ICA são materiais que conduzem eletricidade em todas as direções, ou seja, nos eixos X, Y e Z. Já os anisotrópicos são materiais que conduzem eletricidades apenas em uma direção, e neste caso apenas no eixo Z. Entende-se como eixo z o eixo perpendicular ao plano da área onde ele é aplicado. A Figura 2-4 apresenta os dois tipos de adesivos aplicados. Como para o ICA ocorre condução de eletricidade em todas as direções, as partículas estão em constante contato. No caso de uso de nanotubos de carbono estes apresentam-se entrelaçados. Não há necessidade de seleção de formatos ou dispersão específica na matriz polimérica. Já

³ Monolítico – Por monolítico entende-se o material que apresenta microestrutura uniforme e contínua, formada por um único material. No entanto mais de um microconstituente pode estar presente contrastando com a microestrutura do compósito que é não uniforme, descontínua e multifase, entendendo-se de que é formado pela mistura de dois ou mais materiais distintos.

os ACA como são materiais específicos que conduzem apenas em um eixo, a dispersão das partículas deve ser específica para que elas não se toquem de modo a conduzir eletricidade em direções que não a do eixo z e em geral as partículas condutivas são esféricas ou em formato similar a miçangas, que fecham o circuito de condução quando pressionadas pelo terminal do componente sobre o *pad* de contato da montagem (GREIG, 2007).

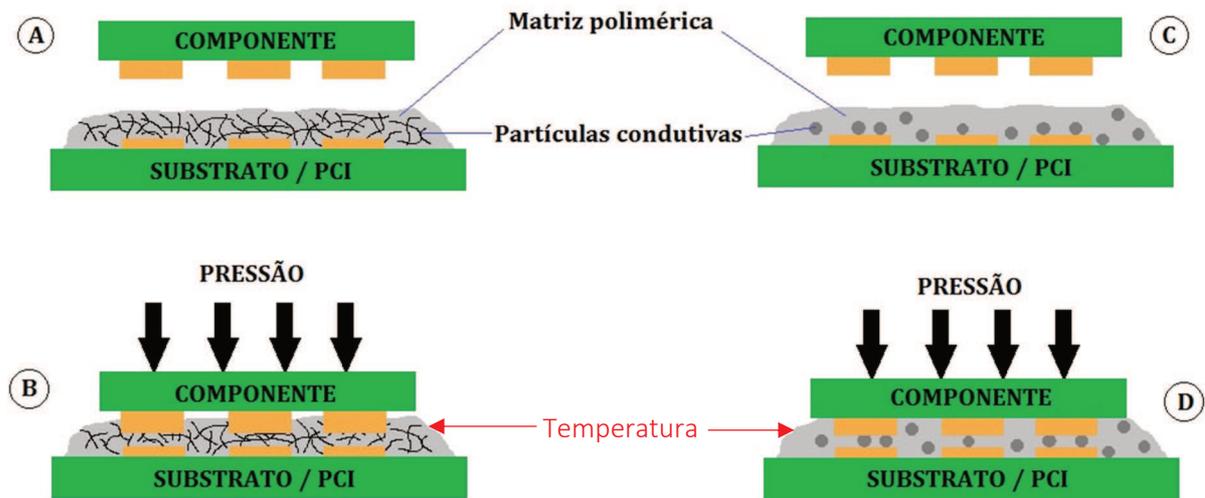


Figura 2-4 – Aplicação de ECA. Em A, aplicação de ICA. Cura do ICA em B, com pressão e calor. Em C, aplicação de ACA. Cura do ACA em D, com pressão e calor.

(Fonte: elaborado pelo autor com base em GREIG, 2007)

De acordo com (SCHENKEL *et al.*, 2006) adesivos condutivos estão sendo vistos como uma alternativa possível à utilização de pastas de solda nas montagens de componentes eletrônicos em PCI. Este mesmo grupo realizou um estudo comparativo com adesivos isotrópicos (ICA) comerciais detectou-se que os adesivos apresentavam propriedades físicas compatíveis às da pasta de solda convencional. Para tal, foram realizados testes para avaliar a resistividade elétrica da junção de adesivo e caracterização da microestrutura da interface placa-adesivo-componente. Utilizando-se de testes elétricos funcionais, os resultados foram comparados aos obtidos com a solda convencional.

Foram selecionados três adesivos, sendo um de cada fabricante. Um conjunto de lâminas de vidro foi utilizado, no qual cada uma recebeu uma camada espessa de adesivo para estudar as variações da resistividade elétrica de camada de adesivo em função da temperatura e do tempo de cura. Num segundo momento, foram utilizadas PCI, sob a qual foram fixados componentes eletrônicos como capacitores, resistores e semicondutores a partir da tecnologia SMT. Uma vez realizada a montagem, as placas foram submetidas à cura do adesivo em estufa por 40 minutos a 150°C. Esse material foi então preparado para a realização de análise micro estrutural da interface PCI/adesivo/componente. Neste caso utilizou-se de técnicas de caracterização por microscopia ótica e também por microscopia eletrônica por varredura (MEV). A partir das microfotografias identifica-se que houve boa adesão do componente à PCI

(substrato), bem como a presença dos *fillers*⁴ metálicos em toda a extensão da junta, ocorrendo maior deposição dos *fillers* próximos às interfaces PCI/adesivo e adesivo/componente.

A temperatura de 150°C utilizada na cura dos adesivos foi selecionada devido ao fato de um dos adesivos demonstrar grande aumento na resistividade elétrica após testes de resistência elétrica *versus* temperatura de cura. Os fatores que contribuíram para o aumento da resistividade estão relacionados à menor quantidade de *fillers* metálicos em sua composição (comprovado pela micrografia da amostra) bem como a uma provável degradação da resina quando exposta a 150°C por 40 minutos.

Para a análise funcional elétrica dos adesivos, foram selecionados resistores e os mesmos foram soldados a uma PCI utilizando-se pasta de solda comum. Foram medidas resistência, corrente e tensão elétrica em cada um deles. Após isso, foram removidos, limpos e novamente fixados à PCI, desta vez utilizando-se um ICA. Novamente foram realizadas as medições de resistência, corrente e tensão. Quanto aos testes realizados com resistores, os quais foram medidos após soldagem e submetidos à adesão com ICA para quatro dos resistores testados, os valores obtidos no “reteste” não foram superiores a $\pm 10\%$ em relação aos valores obtidos na medição do sistema com solda metálica. A exceção ficou com um conjunto de resistores de valor nominal igual a 20k Ω , os quais apresentaram variação nos valores de resistência elétrica de -35%, ou seja, houve diminuição do valor da resistência.

(LJUNGKRONA; LAI, 1995) realizaram dois trabalhos sendo um deles utilizando ACA e ICA e outro usando somente ICA. O trabalho com ACA apresentou-se mais interessante devido à possibilidade em se trabalhar com componentes de menor *pitch*. O estudo tem por objetivo avaliar as vantagens em se usar adesivos condutivos em processos que utilizam SMT. Nestes ensaios foram utilizadas placas teste de circuito impresso de duas dimensões diferentes, sendo que na de menor dimensão foram inseridos os componentes de menor *pitch* (*fine-pitch*) e nas placas de maior dimensão foram seguidas as etapas completas, conforme diagrama (Figura 2-5). No caso da PCI de maior dimensão o material foi utilizado apenas para testes mecânicos, não havendo funções elétricas.

⁴ *Filler* – do inglês enchimento. É o termo utilizado para designar partículas em dispersões. Muito comum o uso da palavra carga para designar esses materiais. No caso de adesivos eletricamente condutivos, utiliza-se o termo para designar a partícula condutiva do mesmo, em geral partículas de metal ou de derivados de carbono.

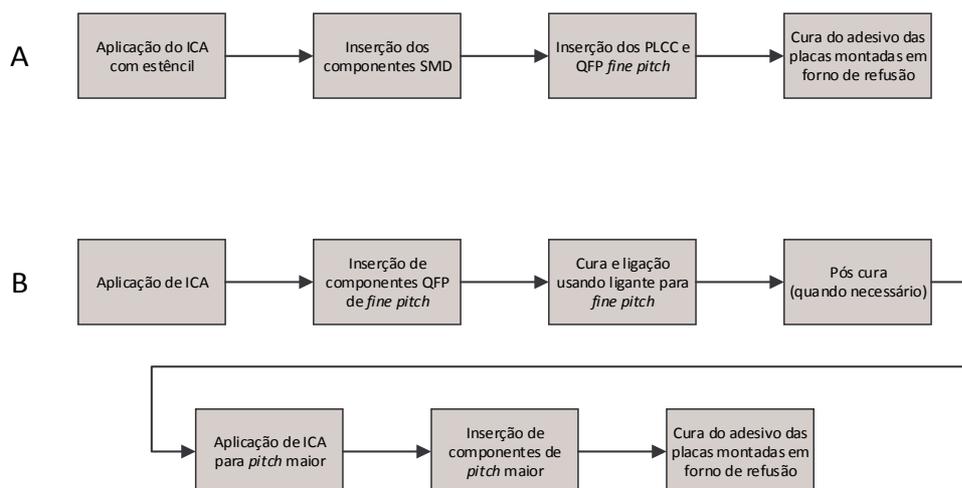


Figura 2-5 – Diagrama referente aos processos SMT com uso de adesivo eletricamente condutivo. Em A montagem apenas com ICA. Em B montagem com ICA e ACA.

(Fonte: Adaptado de LJUNGKRONA; LAI, 1995).

A aplicação de ACA foi realizada a partir de uma *screen printer* diretamente sobre os *pads*, porém não há necessidade de aplicação individual com o uso de estêncil sobre os *pads*, uma vez que o ACA conduz apenas no sentido do eixo Z (perpendicular ao plano do *pad*). A taxa de *pads* que apresentaram condutividade elétrica foi de 84% e 91% referentes aos ACA3 e ACA1 respectivamente. Uma das principais causas da baixa relação de *pads* aderidos aos componentes e eletricamente condutivos está relacionada ao tempo de pressão da barra aquecida, a qual é utilizada para pressionar o componente e transferir calor para a cura do adesivo, que é removida antes que o adesivo atinja temperaturas inferiores à sua temperatura de transição vítrea (T_g), de modo a evitar que a barra fique aderida aos componentes. As placas foram submetidas a ensaios de ciclagem térmica para avaliar variações na resistência elétrica ao longo do tempo. As condições utilizadas foram 900 ciclos com temperatura mínima de -40°C e máxima de 85°C com tempo de permanência de 30 minutos e tempo de transição de 3 minutos a cerca de 25°C . A escolha destas temperaturas está relacionada à T_g dos materiais da PCI, que ficam na faixa de $90 - 100^{\circ}\text{C}$.

Para a preparação das amostras utilizando-se ICA, foram relatadas diversas situações aparentes de problemas no uso de serigrafia para aplicação dos adesivos na PCI. Pontes entre *pads* diferentes (curtos) foram identificadas de modo a inviabilizar a aplicação do processo serigráfico tal qual utilizado para pastas de solda. Devido à característica do material (reologia da pasta adesiva), pressão do rodo, dureza da lâmina, velocidade entre outros fatores, pode haver a formação de regiões suscetíveis a pontes. Como principais causas estão: muita pressão na colocação do componente (*mounting*); formação de picos de adesivo dada a sua adesão ao rodo e ao estêncil; fibras no estêncil provenientes do material de limpeza e a reologia propriamente dita do adesivo. O material então preparado também fora submetido à ciclagem térmica, nas mesmas condições já mencionadas para os ACA. Também foi realizado teste de resistência à umidade, no qual as peças foram submetidas à umidade de 95% UR a uma temperatura de 60°C . Ambos os conjuntos de amostras

foram submetidos a testes de cisalhamento (*shear test*). Quando flexionadas as placas, era perceptível a presença de fissuras e rachaduras nas juntas adesivas. Para verificar a resistência da junta adesiva, um simples teste de queda livre, no qual as placas foram derrubadas de uma altura de cerca de 1 m e atingiram o solo, também mostra uma grande quantidade de fraturas ou descolamentos de terminais da PCI o que leva à conclusão de que adesivos condutivos para SMT devem ser melhorados de modo a oferecer maior resistência a fraturas e rachaduras quando exposto a tensões mecânicas ou impactos. Maior flexibilidade do adesivo pode atuar diretamente na absorção de impactos e aumentar a resistência das juntas adesivas.

Amostras provenientes dos ensaios de ciclagem térmica foram utilizadas para a realização de micrografias por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Não se identificou a formação de óxidos, o que poderia interferir na resistência elétrica da junta adesiva. Porém nas amostras provenientes do teste de umidade, houve formação de uma fina camada de óxido de cobre sobre os *pad*. Ressalta-se que não havia sido detectado óxido na PCI originalmente. Entende-se que devido ao fato do óxido ser um mau condutor de eletricidade, o desempenho da junta será reduzido.

(LU, Daoqiang; WONG, C P, 1999) acreditam que adesivos eletricamente condutivos (ECA) possuem um uso limitado em aplicações de superfície (SMT) uma vez que há um significativo acréscimo na resistência da junta adesiva com componentes que apresentam acabamento em Sn/Pb quando envelhecidos a 85°C sob 85% de umidade relativa (UR). Eles desenvolveram um adesivo de base epóxi que pudesse ser mais resistente ao envelhecimento, produzindo menos ou nenhum fator que aumente a resistência elétrica na junta adesiva. Os resultados do adesivo desenvolvido por eles foram comparados com 2 adesivos comerciais.

Como o objetivo do estudo estava em desenvolver um adesivo com melhores propriedades do que os existentes no mercado, o adesivo formulado bem como os 2 exemplos comerciais foi submetido aos mesmos ensaios para caracterização. Dentre eles: estudo da cura do adesivo, determinação da T_g , resistividade total, absorção de umidade e força de adesão (cisalhamento) de *die*⁵ e variação de resistência na junta adesiva. O adesivo formulado seguiu a mesma proporção de partículas condutivas encontrada nos adesivos comerciais, ou seja, 80%. Sua formulação básica é dada por uma resina epóxi, agente endurecedor, catalisador, promotor de adesão e partículas condutivas (neste estudo foram utilizadas partículas de prata). A partir da formulação e execução dos testes, os pesquisadores obtiveram comparativamente aos dois adesivos comerciais, uma formulação com resistência de junta mais estável, menor absorção de umidade, cura mais rápida e melhor força de adesão, resistividade total comparável e maior temperatura de transição vítrea – T_g .

Os mesmos pesquisadores (LU, D.; WONG, C. P., 2000) publicaram novo estudo contemplando o desenvolvimento de adesivos condutivos de alto desempenho para SMT. Identificaram em estudos anteriores que a resistência de contato (junta adesiva) tinha sua estabilidade prejudicada ao que eles concluíram devido à corrosão

⁵ *Die* – do inglês matriz. É o nome dado à peça de semicondutor, em geral silício na qual são gravados os circuitos funcionais. Ele é o coração do circuito integrado, que após realizadas as conexões, é encapsulado.

galvânica (eletroquímica). Para desenvolver um adesivo de alto desempenho em relação aos que já eram comercializados, foram estudados os desempenhos de vários aditivos como inibidores de corrosão e sequestradores de oxigênio (*oxygen scavengers*) na estabilidade de resistência da junção durante os testes de envelhecimento em umidade e temperatura elevadas. Além disso, algumas resinas epóxi modificadas com elastômero e poliuretânicas com terminações epoxídicas foram adicionadas à formulação do adesivo para avaliar seus efeitos sobre a força de impacto.

A resistência de contato, situação que compreende a resistência elétrica na interface do adesivo com o metal da PCI foi testada de acordo com um dispositivo desenvolvido pelos autores, que consiste em conectar segmentos de condutores (fios) usando o adesivo para fixação e junção dos segmentos. A resistência do sistema foi medida com um multímetro dotado de 4 pontas antes e depois de submetidas às condições de temperatura e umidade do teste de envelhecimento. Durante o ensaio de envelhecimento foram realizadas medições periódicas nas amostras. As amostras de adesivo foram formuladas tanto com a presença de sequestradores de oxigênio ou inibidores de corrosão quanto sem aditivo algum. Testes de impacto foram realizados seguindo padrões do NCMS (*National Center of Manufacturing Science*), que consiste em um corpo de prova que atinge o solo após percorrer em queda livre o interior de um tubo de 60 polegadas de altura.

Foram utilizados três tipos diferentes de sequestradores de oxigênio nos estudos. Sendo que eles reagem com o oxigênio presente na solução aquosa e também consomem o oxigênio difundido nas juntas adesivas, retardando a corrosão galvânica. Inibidores de corrosão também foram testados dois tipos, sendo o resultado de um deles mais efetivo do que o outro quando comparado com o desempenho da resistência de contato do adesivo sem inibidor de corrosão.

E como terceira proposta do estudo, foram testadas resinas modificadas com borracha ou resinas poliuretânicas com terminações epoxídicas. Algumas formulações tiveram desempenho superior em relação à resina sem efeito elástico em sua composição, porém dentre as modificações, o melhor desempenho ficou com a resina poliuretânica com terminação epoxídica desenvolvida no próprio laboratório dos pesquisadores. As amostras submetidas aos testes de impacto foram aprovadas, demonstrando o desempenho esperado.

A partir dos resultados obtidos em cada uma das ações, foi elaborado um ECA de onde se esperava o melhor resultado, sendo então o mesmo formulado utilizando-se a resina poliuretânica com terminações epoxídicas aditivado com o inibidor de corrosão identificado como Inh-1. Em teste realizado, foram medidas as alterações (*drifts*) na resistência de contato sendo que estas ficaram abaixo de 20% quando comparado com o Sn e Sn/Pb, o qual atinge um requisito estabelecido pelo NCMS. Além disso, os corpos de prova também passaram no teste de impacto, sendo deste modo atingido os requisitos mínimos de estabilidade e desempenho para a substituição de soldas por adesivos em aplicações SMT. Complementando, fica a observação de que os sequestradores de oxigênio retardam as alterações na resistência de contato, porém os inibidores de corrosão foram mais efetivos.

Num outro estudo dos mesmos pesquisadores (LU, D.; WONG, C. P., 1999) os adesivos condutivos isotrópicos (ICA) são identificados como limitados ao uso em substituição à solda, uma vez que a tecnologia ainda se encontra em estágio inicial.

Como já citado anteriormente, a baixa resistência ao impacto e instabilidade na resistência de contato com componentes de acabamento com metais não nobres, são os principais fatores limitantes.

Componentes fixados com ICA podem se desprender das PCI quando a montagem passa por um impacto repentino durante o manuseio. Também apresentam aumento na resistência de contato entre o componente com acabamento em metal não nobre e o ICA quando expostos a temperaturas e condições de umidade elevadas. As deficiências, se assim podemos chamar, são tão significantes que o NCMS realizou um estudo juntamente com fabricantes do segmento eletrônico e criaram especificações para substituição de solda por adesivos condutivos eletricamente. Para aprovar um adesivo como substituinte da solda, o adesivo deve ser aprovado em duas condições – passar por um teste de queda, já abordado, via queda livre pelo tubo com altura aproximada de 1,5m (60 polegadas) e variações não superiores a 20% na resistência de contato após envelhecimento por cerca de 500h a 85°C/85% UR. Dadas essas premissas, Lu e Wong desenvolveram um adesivo que tivesse um desempenho superior aos encontrados no mercado e que fossem próximos das características de um adesivo ideal, conforme definido pela NCMS.

Foram utilizados na formulação destes adesivos resina poliuretânica com modificação epóxi, partículas de prata e inibidor de corrosão entre outros componentes comuns em formulações deste tipo como endurecedores, catalisadores, promotores de adesão e resina epóxi. Foram formulados 3 adesivos variando-se a proporção de resina poliuretânica modificada. Um adesivo comercial também foi utilizado para efeito comparativo.

Os resultados dos ensaios de resistência ao impacto foram coerentes com os resultados obtidos por análise dinâmica mecânica (do inglês *Dynamic Mechanical Analysis* - DMA), nos quais os adesivos formulados deveriam apresentar maior resistência ao impacto do que o adesivo comercial. Uma vez realizados os testes de impacto, comprovou-se essa tese, inclusive aprovando as três formulações realizadas, porém reprovando o adesivo comercial. Nos ensaios de DMA, os valores de $\tan \delta$ representam o fator de perda, que está diretamente relacionado ao amortecimento de impacto. Logo quanto maior o valor de $\tan \delta$, maior a habilidade de amortecimento do material. Nos testes de estabilidade da junção adesiva ou resistência de contato, os adesivos podem apresentar até 20% de variação em relação a uma condição sob a qual o material foi submetido para o envelhecimento. Devido à formulação dos adesivos conterem substância inibidora de corrosão, os mesmos se apresentaram estáveis, tal qual previsto. A amostra no qual foi utilizado o adesivo comercial, a resistência aumentou significativamente, vindo a reprovar nos ensaios realizados.

Deste modo, este estudo atingiu seus objetivos de apresentar um adesivo condutivo eletricamente com desempenho superior aos adesivos encontrados no mercado, de modo que possa vir a ser utilizado em montagens eletrônicas em substituição à solda com liga metálica.

2.7. Partículas condutivas e matriz polimérica do adesivo

Adesivos eletricamente condutivos tipicamente possuem partículas condutivas dispersas em uma matriz polimérica. A quantidade destas partículas em sua composição varia com o tipo de adesivo, sendo que os isotrópicos possuem mais partículas em quantidade que os anisotrópicos. Elas são a chave para a condução elétrica no adesivo. Essas partículas podem ser partículas metálicas, partículas de metal ferromagnético e esferas poliméricas revestidas com metal. Há alguns estudos mais recentes que trabalham com polímeros intrinsecamente condutivos como as polianilinas e os politiofenos, que pela sua natureza eletricamente condutiva podem reduzir e muito a quantidade de partículas metálicas nas formulações e também os derivados de carbono como o grafeno, o negro de fumo e os nanotubos. Um dos principais fatores que afetam a propriedade condutiva do adesivo está relacionado às propriedades apresentadas pelos *fillers* - entre eles: tipo do material, revestimentos, morfologia e distribuição de tamanho da partícula. (BENSON; FARRAR; MIRAGLIOTTA, 2008).

Na linha de morfologia e da concentração de partículas na matriz polimérica em adesivos isotrópicos, o limite de percolação fica entre 15 e 30% da fração volumétrica quando se usam partículas esféricas. O correspondente em massa para adesivos comerciais fica em torno de 80% de partículas de prata. Quando o conteúdo de *filler* no adesivo for uma mistura de partículas grandes e pequenas ou apresentarem maior proporção de partículas, como quando se utilizam partículas no formato de flocos (*flakes* em inglês) o limite de percolação é um pouco menor. A morfologia de partícula mais utilizada é a de floco. Misturas de nanopartículas juntamente com micropartículas também têm sido estudadas e resultam em melhoras de desempenho. A presença de nanopartículas está associada a uma diminuição da temperatura de sinterização dos adesivos quando comparada aos adesivos somente com micropartículas. (BENSON; FARRAR; MIRAGLIOTTA, 2008).

A morfologia da partícula é de grande interesse no desenvolvimento de ECA, uma vez que ela é responsável pela condução elétrica no adesivo e afeta diretamente o limite de percolação. As partículas de prata em adesivos comerciais em geral obedecem ao formato de *flakes*. Segundo (REN *et al.*, 2015) a prata é a melhor escolha para a formação das partículas quando comparada com outros materiais devido à sua alta condutividade elétrica e térmica, estabilidade química, baixo custo relativo e pelo fato de seu óxido também conduzir eletricidade. Micro flocos de prata são comumente utilizados em adesivos comerciais porque os contatos face-face levam a uma maior área de interface para a condução de corrente. Em geral eles são preparados precipitando-se prata metálica por reação em via úmida e o pó de prata obtido é processado em moinho de bolas para atingir a morfologia de flocos. A área de contato dos flocos obtidos por moagem poderia ser melhorada em comparação com os seus precursores – os pós de prata. No entanto, a superfície dos flocos obtidos a partir da moagem é áspera, não é suficientemente lisa o que acaba resultando ainda em contatos ponto a ponto entre as lamínulas de prata. Além disso, o processo de moagem pode introduzir impurezas que ficam aderidas à superfície dos flocos de prata que podem reduzir sensivelmente a condutividade dos adesivos. Assim sendo, esforços são conduzidos de modo a produzir partículas e prata lisas o suficiente de modo a promover melhor contato e respectivamente condução elétrica nos adesivos.

Nanoplates uniformes e regulares ainda são um desafio de se preparar. O grupo de (REN *et al.*, 2015), reporta a produção de micro placas de prata em solução aquosa com formato hexagonal e regular. Foram produzidas lâminas em tamanho micrométrico – cerca de 1 μ m – e espessura na faixa de 200nm. Essas partículas podem ser facilmente impressas em qualquer substrato (flexível ou rígido) e demonstraram considerável aumento na condutividade elétrica quando comparado aos adesivos formulados com flocos de prata produzidos em moinho. Imagens de microscopia eletrônica por transmissão (MET) mostram o formato regular das microplacas bem como uma análise de difração de raios-x (DRX) mostram uma maior distribuição das lâminas no plano {111} de estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC). Imagens de microscopia de força atômica (MFA) de lâminas produzidas em moinhos e de lâminas sintetizadas neste trabalho mostram que as lâminas sintetizadas são muito mais lisas, uniformes. O resultado de maior interesse neste trabalho para a produção do projeto aqui detalhado é a resistividade elétrica medida em formulações de adesivos e comparada a adesivos comerciais. Para um mesmo conteúdo de partículas de prata (80%) um adesivo condutivo com prata em matriz epóxi obteve uma resistividade elétrica na faixa de $8 \times 10^{-5} \pm 3\% \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ o que é consideravelmente inferior à resistividade encontrada em adesivos condutivos de partículas de prata preparadas em moinho em matriz epóxi que é de $1,2 \times 10^{-4} \pm 3\% \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$. Para auxiliar no comparativo, a Tabela 2-3 mostra as resistividades elétricas das ligas de solda mais utilizadas na indústria eletrônica, bem como informações sobre os metais utilizados nessas ligas.

Tabela 2-3– Referência de informações sobre as principais ligas de solda e os metais que as constituem.

Liga de Solda	Ponto de fusão (°C) <i>solidus/liquidus</i>	Densidade (g/cm ³)	Resistividade Elétrica ($\mu\Omega \cdot \text{m}$)	Condutividade Térmica (W/m.K)
Sn96.5 Ag3.5 (Liga #121)	221 / 221	7.37	0.123	55
Sn98.5 Ag1.0 Cu0.5 (SAC105)	215 / 227	7.32	0.133	60
Sn96.5 Ag3.0 Cu0.5 (SAC305)	217 / 220	7.38	0.132	58
Sn95.5 Ag4.0 Cu0.5 (SAC405)	217 / 220	7.44	0.132	62
Sn95.5 Ag3.8 Cu0.7 (SAC387)	217 / 220	7.44	0.132	60

Continua

Liga de Solda	Ponto de fusão (°C) <i>solidus/liquidus</i>	Densidade (g/cm ³)	Resistividade Elétrica (μΩ.m)	Condutividade Térmica (W/m.K)
Sn63 Pb37 (Liga #106)	183 / 183	8.40	0.145	50
Sn60 Pb40 (Liga #109)	183 / 191	8.50	0.153	49
Estanho	232 / 232	7.29	0.124	73
Chumbo	327 / 327	11.34	0.218	35
Prata	960 / 960	10.49	0.0163	429
Cobre	1085 / 1085	8.94	0.0172	401

(Fonte: Adaptado de BOLOTOFF, 2010).

O desenvolvimento dos adesivos eletricamente condutivos é cada vez maior devido às possibilidades de aplicação. Porém existem limitações em seu uso e um dos principais deles conforme já discutido em 2.6 é a baixa resistência da resina epóxi ao impacto. Considerado um fator chave no desenvolvimento de adesivos, a matriz polimérica tem no epóxi seu principal aliado. O epóxi, porém, tem sido substituído seja parcialmente seja totalmente por outros adesivos que ofereçam boa adesão, mas que também ofereçam maior resistência ao impacto. Neste acaso, a utilização de polímeros com comportamento elastomérico faz diferença. (LUO *et al.*, 2016) tem como objetivo o desenvolvimento de um adesivo de menor custo, mais flexível e altamente condutivo. Esse material permitirá que as aplicações em dispositivos eletrônicos flexíveis e vestíveis sejam mais amplamente difundidas.

Os nanotubos de carbono (NTC) possuem boa condutividade térmica e elétrica, além de apresentarem pouco ou nenhum risco à saúde como os metais das ligas de solda, o que os torna elegíveis como partículas condutivas em ECA. Porém devido a intensas interações intermoleculares do tipo Van der Waals, a dispersão de NTC na matriz polimérica é dificultada. Os nanotubos foram utilizados como esqueletos unidimensionais condutivos em matriz de poliuretano para evitar o uso de metais nobres como partículas condutoras. As propriedades elétrica, mecânica e térmica foram melhoradas com a adição do NTC. ECA formulados com TPU e NTC apresentaram melhorias na condutividade elétrica e na resistência à tração. A deformação das amostras pode atingir um mínimo de 40% ou mais, porém a resistência só altera um pouco dentro de determinada pressão.

Os adesivos foram caracterizados por microscopia eletrônica por transmissão e por varredura (MET e MEV respectivamente). Já a resistividade elétrica dos adesivos foi determinada pela medição da resistência volumétrica bem como a condutividade elétrica. As imagens de microscopia mostram que ocorreu a formação de uma rede de NTC com múltiplos contatos, favorecendo a condução elétrica. Quanto maior a concentração de NTC, maior a condutividade elétrica que atingiu 17,6 S/m com NTC a 10% na formulação. As propriedades mecânicas tiveram significativas melhorias, na resistência à tração e no módulo elástico dos corpos de prova. Após tratamento térmico, na qual corpos de prova foram submetidos a temperaturas de 120°C, os adesivos apresentaram uma ligeira alteração nas propriedades elétricas e mecânicas. Essa formulação de ECA apresenta baixo custo comparado ao uso de metais nobres, são altamente condutivos e flexíveis, o que os torna forte candidatos para a aplicação em dispositivos eletrônicos flexíveis. (LUO *et al.*, 2016).

A eliminação do chumbo das ligas de solda afeta não somente a indústria de eletrônicos de consumo, mas toda uma indústria de equipamentos. Entre esses, encontram-se equipamentos usados na e pela indústria aeroespacial, que demanda materiais leves e de alta confiabilidade. O aspecto ambiental é atendido com a remoção do chumbo nas soldas de ligas metálicas, mas a introdução de ligas de Sn/Cu e Sn/Cu/Ag (estanho-cobre e estanho-cobre-prata) demandam temperaturas maiores de processamento para garantir a refusão. Fora isso existe riscos com a migração de íons prata ou da formação de filamento de estanho (*tin whiskers*). Os adesivos poliméricos surgem como uma alternativa, porém a alta carga de metal das partículas condutivas (até 80% em massa) afeta tanto as propriedades mecânicas da matriz polimérica quanto podem favorecer a formação de sítios de corrosão eletroquímicos. (LI, J.; LUMPP; TOWER, 2007).

Uma nova categoria de nanotubos de carbono (NTC), os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM ou MWCNT do inglês *multi wall carbon nanotube*), apresenta alta condutividade elétrica e induz a um limite de percolação mais baixo em relação a demais partículas condutivas. Isso significa que adesivos com base epóxi se tornam eletricamente condutivos com concentrações menores que 10% em massa de NTCPM em sua formulação. Uma vez substituídas as partículas metálicas por NTCPM, o adesivo não somente será um material livre de chumbo, como também resistente à corrosão, possuir alta condutividade elétrica, baixa temperatura de processo, alta resistência mecânica e leveza. A difusividade térmica do material aumenta com o aumento da concentração de NTCPM quando comparado ao epóxi puro, bem como a resistência mecânica é melhorada quando comparado ao adesivo com partículas metálicas. Os principais resultados apontados por (LI, J.; LUMPP; TOWER, 2007) estão no aumento da resistividade volumétrica do adesivo com NTCPM diminui com o aumento da carga de nanotubos. Foram estudadas amostras de diferentes relações de tamanho dos NTCPM, sendo que a relação de tamanho é dada por comprimento médio do nanotubo dividido pelo seu diâmetro médio e a relação de tamanho tem influência inversamente proporcional ao limite de percolação, ou seja, quanto maior a relação de tamanho do nanotubo, menor o limite de percolação do adesivo. A difusão térmica e a resistência de contato também diminuem com o aumento da carga de nanotubos na formulação, bem como a resistividade elétrica do material se manteve praticamente estável durante o teste de envelhecimento, este realizado por 96 horas no padrão 85°C/85% UR.

Estudos mais recentes trabalham com uma matriz polimérica diferente das mais conhecidas: epóxi, poliuretana e siliconas. (YUK *et al.*, 2015) desenvolveram um adesivo que contém cerca de 90% de água (em sua fórmula final) transparente, resistente e formador de ligações em superfícies não porosas de diversos sólidos como vidro, silício, cerâmica, titânio e alumínio. Os hidrogéis por conterem muita água em sua composição em geral não oferecem boa adesão a superfícies não porosas. Hidrogéis resistentes apresentam uma rede de longas cadeias poliméricas com muitas ligações covalentes cruzadas (*crosslinks*) que são altamente esticáveis e capazes de dissipar energia mecânica quando deformada, tornando-os quimicamente impraticável de se ligarem a superfícies sólidas. Assim sendo o estudo propôs como estratégia aplicar um silano funcional, o TMSPMA - 3-(trimetóxisilil) propil metacrilato, para modificar a superfície de vidros, *wafer* de silício, alumínio. Titânio e cerâmica de mica. Redes de polímeros de PAAm (poliacrilamida) ou PEGDA (Polietileno glicol diacrilato) foram covalentemente ligadas ao silano na superfície tratada com a formação de *crosslinks*. Para garantir a resistência do hidrogel, a rede formada pelo polímero é então interpenetrada por redes de alginato, quitosana ou hialuronana. O objetivo principal do trabalho é apresentar um adesivo a base de hidrogel que forme ligações extremamente resistentes em diversas superfícies não porosas. Testes foram realizados e a resistência da ligação realizada foi medida. Porém, o interesse neste estudo está relacionado propriedade de conduzir corrente elétrica pelo adesivo, na junção formada.

Neste campo de aplicação, (YUK *et al.*, 2015) desenvolveram uma formulação que possui a propriedade condutiva desejada. Foram realizados ensaios de condutividade elétrica e 2 eletrodos de titânio foram unidos com o hidrogel, formando uma ponte entre os metais. Um LED (*Light Emitting Diode*) foi usado como indicativo de funcionamento e o mesmo ficou aceso durante todo o ensaio, inclusive quando os eletrodos foram afastados um do outro, em movimentos opostos, verificando-se a elasticidade da ligação com o hidrogel. O material manteve-se condutivo mesmo quando estirado a uma distância maior que quatro vezes a distância original entre os eletrodos. Esse adesivo foi preparado pela cura do hidrogel PAAm-alginato sobre placas de titânio tratadas com TMSPMA e então saturado (imerso) em solução de cloreto de sódio 3 mol/L por 6 horas. Usando um medidor de 4 pontas, foi determinada a resistência elétrica do hidrogel iônico ligado ao titânio. A resistividade elétrica foi deduzida a partir da segunda Lei de Ohm (Equação 1).

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (\text{Equação 1})$$

Testes e ensaios adicionais ao hidrogel foram realizados no sentido de determinar a taxa e a resistência ao estiramento do adesivo.

2.8. Considerações

A partir dos estudos aqui apresentados, torna-se evidente que os principais problemas na utilização de adesivos condutivos em substituição à solda por liga metálica estão relacionados à resistência mecânica da junta adesiva do epóxi ao

impacto, bem como à resistência elétrica da junta adesiva. Tanto uma quanto a outra variável, apresentam-se inferiores ao mínimo necessário para ser aprovada a sua substituição. A resistência elétrica na junção adesiva aumenta devido à corrosão galvânica, ou seja, a formação de derivados dos metais (óxidos e demais substâncias) ocasionando perda de sinal elétrico, prejudicando o fluxo do sistema. Além disso, a baixa resistência do adesivo frente aos impactos que podem ser ocasionados dificulta sua aplicação devido à necessidade de maior resistência na fixação dos componentes à PCI.

Haja vista os resultados obtidos tem-se a ideia de que para ter-se um adesivo de bom desempenho e que possa ser aprovado em relação aos testes propostos pela NCMS, entende-se que os adesivos devem ter um comportamento menos rígido do que a resina epóxi pura. Para tal, discute-se a adição de borracha à matriz epóxi ou mesmo a substituição do epóxi por outras matrizes mais flexíveis como o TPU, as siliconas ou mesmo o mais recente material discutido neste âmbito, o hidrogel. Porém não são somente as matrizes poliméricas que possuem forte interferência no desempenho dos ECA. Elas atuam principalmente na resistência mecânica da junção, porém pouco interfere na condutividade elétrica. Relacionando-se à condutividade elétrica ou resistividade elétrica superficial na interface da junção adesivo-substrato ou adesivo-componente, as partículas ou *fillers* condutores utilizados em geral são micropartículas metálicas de metais nobres, principalmente a prata. Outros metais não são tão utilizados seja por uma questão de custo como o ouro e o paládio, seja por uma questão de reatividade, cobre, níquel entre outros se oxidam com mais facilidade e seus óxidos são isolantes, interferindo na condução elétrica das partículas. Uma alternativa à utilização de metais está na utilização de carbono e algumas de suas variadas formas alotrópicas. São apresentados estudos com nanotubos de carbono e de paredes simples e múltiplas, bem como o grafeno aparece como um potencial *filler* condutivo.

As formulações são variadas e oferecem uma grande margem de possibilidades de novos materiais, o que possibilita a melhoria de propriedades físicas, químicas e mecânicas, além de garantir boas propriedades elétricas. São tantas possibilidades que o hidrogel torna-se eletricamente condutivo a partir de inserção de íons em sua estrutura, porém ainda não foram reportados usos dos *fillers* mais tradicionais, até porque o uso de soluções salinas em eletrônicos não é recomendado, devido à possibilidade dos íons reagirem com os metais presentes no sistema. Há margem para explorar o poder elástico e resistente dos hidrogéis em formulações utilizando partículas condutivas metálicas ou à base de carbono. Na Tabela 2-4, encontram-se os adesivos identificados nos trabalhos utilizados no referencial bibliográfico, os quais foram tabelados de acordo com a matriz polimérica, tipo de partícula condutiva e ensaios aos quais foram submetidos.

Tabela 2-4 - Comparativos entre os adesivos utilizados nos trabalhos da revisão bibliográfica.

Autor(es)	Matriz polimérica	Partícula condutiva	Tipo de adesivo	Origem	Ensaio
(LJUNGKRONA; LAI, 1995)	Epóxi	Ag	ICA1	Produzido pelos Autores	MET, teste de envelhecimento (60°C/95% UR por 1000h), Ciclagem térmica (-40°C - +85°C por 1000h equivalente a 900 ciclos).
			ICA2		
			ICA3		
	Filme	Solda SAC	ACA1	Comercial	
	Epóxi	Ag	ACA2		
Au		ACA3			
(LU, D.; WONG, C. P., 1999)	Epóxi – PU	Ag	ICA I	Produzido pelos Autores	Teste de resistência ao impacto, teste de envelhecimento (85°C/85% UR), DMA, resistência de contato
			ICA II		
			ICA III		
	Epóxi		ICA IV	Comercial	
(LU, D.; WONG, C. P., 2000)	Epóxi	Ag	ECA _{OS1}	Produzido pelos Autores	Teste de resistência ao impacto, teste de envelhecimento (85°C/85% UR), DMA, DSC, resistência de contato, efeito dos sequestradores de oxigênio e dos inibidores de corrosão.
			ECA _{OS2}		
			ECA _{OS3}		
			ECA _{Cl1}		
			ECA _{Cl2}		
	Epóxi + borracha	ECA ₁			
		ECA ₂			
		ECA ₃			
(DAOQIANG LU; WONG, C.P., 1999)	NE*	NE	ECA _A	Comercial	Estudos de cura da resina – DSC, T _g e DMA. Resistividade, resistência de contato e absorção de água pela resina.
	NE	NE	ECA _B		
	Epóxi	Ag	ECA _C	Produzido pelos Autores	
	-	Solda	-	-	

NE* - Não especificado

Continua

					Conclusão
Autor(es)	Matriz polimérica	Partícula condutiva	Tipo de adesivo	Origem	Ensaio
(SCHENKEL <i>et al.</i> , 2006)	Epóxi	Ag	ICA _A	Comercial	MEV, Resistividade pela temperatura de cura do adesivo, resistência elétrica, medição de corrente elétrica e tensão elétrica.
			ICA _B		
			ICA _C		
(REN <i>et al.</i> , 2015)	Epóxi	Ag	ECA	Produzido pelos Autores	MEV, MET, MFA, DRX, FTIR, resistividade elétrica.
(LUO <i>et al.</i> , 2016)	TPU	NTC	ECA _{1,0%}	Produzido pelos Autores	MET, MEV, força de tração, módulo de elasticidades, resistência elétrica do material durante estiramento.
			ECA _{3,0%}		
			ECA _{6,5%}		
			ECA _{8,0%}		
			ECA _{10%}		
(LI, J.; LUMPP; TOWER, 2007)	Epóxi	NTCPM	ECA ₀	Produzido pelos Autores	MEV, teste de envelhecimento (85°C/85% UR), resistência de contato, resistividade elétrica, resistência ao cisalhamento.
			ECA _{0,25}		
			ECA _{0,50}		
			ECA ₁		
			ECA ₂		
			ECA ₃		
			ECA ₄		
			ECA ₅		
ECA ₆					
(YUK <i>et al.</i> , 2015)	Hidrogel	Cloreto de sódio	ECA	Produzido pelos Autores	Testes de adesão e tenacidade de superfície. Testes elétricos para verificar a condutividade do adesivo.

(Fonte: elaborado pelo autor).

3. PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo estão descritos os materiais, equipamentos e metodologia adotados para a obtenção dos adesivos e respectivos ensaios.

3.1. Materiais

Para a confecção dos adesivos e ensaios, foram utilizados os seguintes materiais: pasta de solda Pb-free de liga metálica tipo SAC 305, LOCTITE GC 10 SAC305 T3 (Henkel – EUA). Adesivo isotrópico condutivo Elecolit 3661 (Panacol-Elosol GmbH - Alemanha) e o adesivo anisotrópico condutivo Delomonopox AC245 (Delo Industrial Adhesives - Alemanha), elastômero comercial (HK-ETA-4) composto por butadieno copolímero e epóxi, produzido pela KCC Corporation (Coréia do Sul). Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (*multi wall carbon nanotubes* – MWCNT) fornecido pelo CTNano (centro de tecnologia vinculado à UFMG) e os seguintes materiais utilizados para a síntese das partículas de prata: nitrato de prata PA (AgNO_3 - Vetec), cobre metálico em pó, boroidreto de sódio (NaBH_4 - Vetec), citrato de sódio ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ - Vetec), peróxido de hidrogênio 35% PA (H_2O_2 - Synth), PVP - polivinilpirrolidona ($(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$ - Vetec) e hidrazina solução 80% (N_2H_4 - Synth).

As etapas do processo experimental e ensaios estão demonstradas nos fluxogramas indicados nas Figuras 3-1 e 3-2:

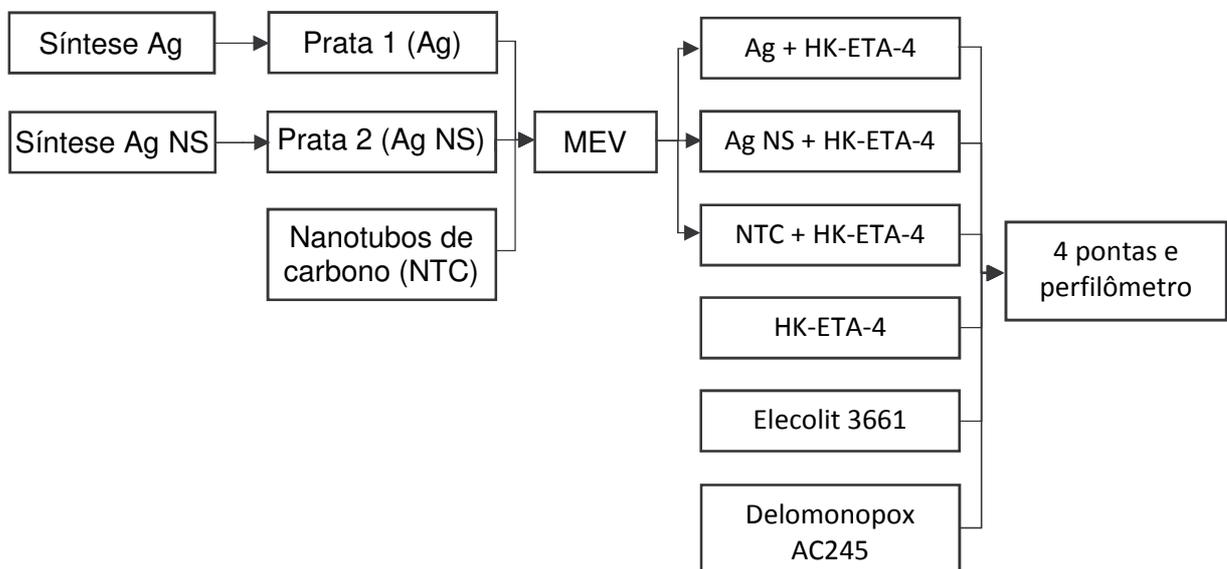


Figura 3-1 – Fluxograma demonstrando desde a obtenção das partículas até a realização das medições de resistência e condutividade elétrica dos adesivos utilizados neste estudo.

(Fonte: autor)

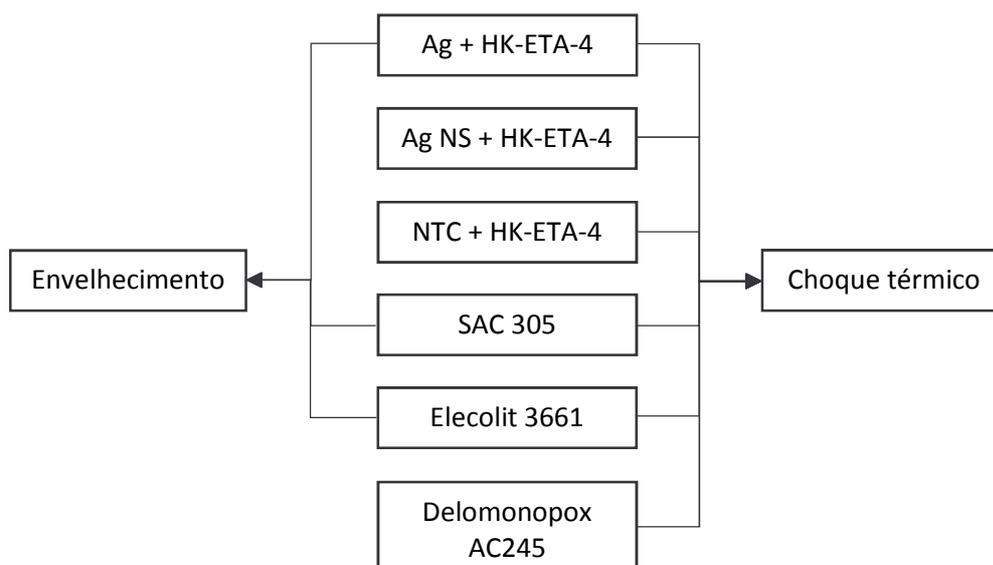


Figura 3-2 – Fluxo de amostras para os respectivos ensaios de envelhecimento e choque térmico.

(Fonte: autor)

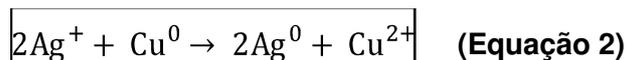
3.2. Síntese das partículas condutivas

As partículas condutivas foram produzidas a partir da redução de íons prata em solução. Foram utilizadas 2 metodologias diferentes, para a obtenção de 2 tipos diferentes de partículas.

3.2.1. Partículas de prata (Ag)

As partículas de prata (Ag) foram fabricadas a partir da redução de íons prata na presença de cobre metálico. Pesou-se o equivalente a 0,1 mol de íons prata (nitrato de prata – AgNO_3) e diluiu-se em aproximadamente 150mL de água deionizada em um béquer. Essa solução foi mantida sob agitação magnética e foi acrescentado o equivalente a 0,05 mol de cobre em pó. Essa mistura foi mantida sob agitação por 15 minutos e depois de desligada a agitação mantida em repouso por mais 2 horas. A solução inicialmente incolor tornou-se azul, característica da presença de íons cobre, bem como a precipitação de partículas acinzentadas características de prata conforme demonstra a Equação 2.

A solução fora filtrada, descartando-se o sobrenadante e retendo as partículas em um papel filtro. As partículas foram submetidas a estufa aquecida a 105°C por 2 horas para secagem.



3.2.2. Partículas de prata (Ag NS)

As partículas de prata (Ag NS) foram fabricadas seguindo-se o processo desenvolvido por (REN *et al.*, 2015) a partir da redução de íons prata na presença de hidrazina utilizando-se polivinilpirrolidona (PVP) e citrato de sódio como componentes para a seleção do plano de crescimento dos cristais. Pesou-se o equivalente a 20×10^{-3} mol de AgNO_3 e $1,5 \times 10^{-3}$ mol de PVP em um béquer e diluiu-se com 100mL de água deionizada. Essa mistura foi mantida sob agitação magnética até a completa dissolução dos sólidos. Adicionou-se 4mL de solução de citrato de sódio 0,3mol/L, 0,5mL de solução de boroidreto de sódio 0,02 mol/L (NaBH_4) e 10mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). A solução foi mantida em agitação durante 0,5 horas e então adicionou-se rapidamente 55mL de hidrazina ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). A solução foi mantida a temperatura ambiente e sob agitação por 2 horas (Figura 3-3). Após esse período, o material foi centrifugado e lavado com água deionizada 3 vezes. O precipitado foi então seco em estufa por 5 horas a 60°C .

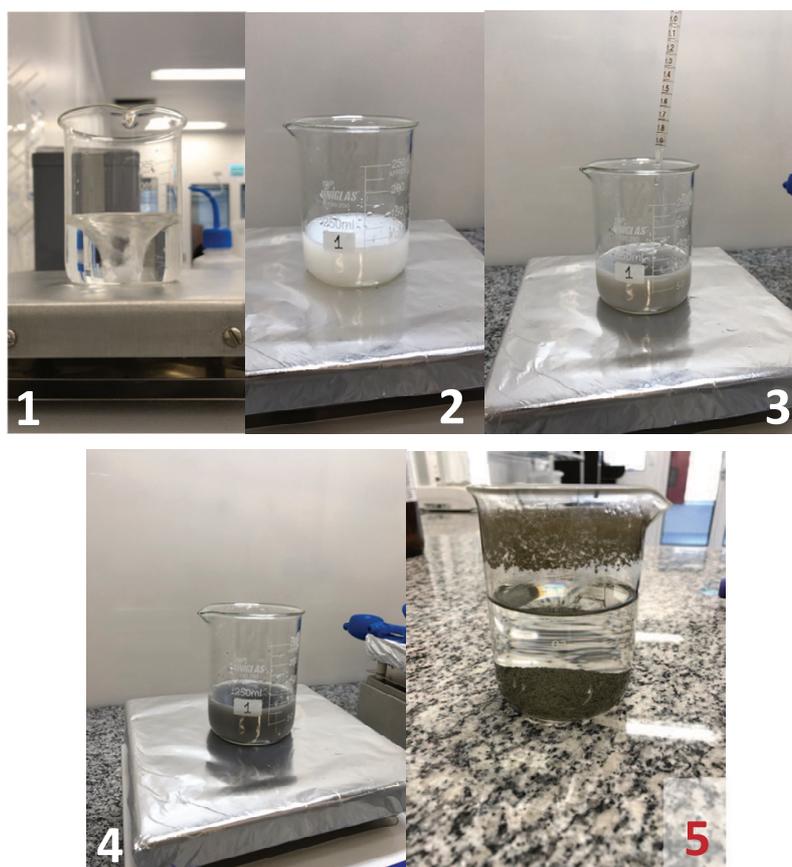


Figura 3-3 – Síntese de Ag NS. (1) Solução incolor de nitrato de prata e PVP; (2) adição de citrato de sódio e precipitação de cor branca; (3) adicionado o boroidreto de sódio e o peróxido de hidrogênio, tornando o precipitado acinzentado; (4) adição da hidrazina, solução torna-se mais escura; (5) agitação por 1h, precipitação das nanofolhas de prata.

(Fonte: autor)

3.2.3. Partículas carbônicas – Nanotubos de carbono de paredes múltiplas

Os nanotubos de carbono (Figura 3-4) foram adquiridos e utilizados conforme adquiridos.



Figura 3-4 – Os nanotubos de carbono adquiridos encontravam-se muito aglomerados, com um visual de pequenos flocos.

(Fonte: autor)

3.3. Microscopia eletrônica por varredura (MEV)

As partículas utilizadas na formulação dos adesivos foram avaliadas a partir de sua morfologia e dimensão pelo uso de microscopia eletrônica por varredura. Cada uma das 3 amostras – Ag, Ag NS e NTC foram submetidas ao preparo em um suporte (*stub*) sendo as mesmas fixadas sobre o suporte utilizando-se uma fita adesiva a base de carbono. As amostras foram metalizadas com a deposição de ouro de modo a melhorar sua condutividade elétrica para melhor desempenho do microscópio.

A caracterização visual destes 3 tipos de partículas foi realizada utilizando-se um microscópio eletrônico por varredura (MEV) do fabricante Zeiss modelo EVO LS15.

3.4. Formulação dos adesivos

Os adesivos foram formulados incorporando partículas condutivas na matriz elastomérica, conforme Tabela 3-1.

Foram formulados entre 3 e 5 g de adesivo em cada formulação.

Tabela 3-1: Formulação dos adesivos eletricamente condutivos

Formulação	Base polimérica	Partícula	Relação partícula/polímero
Adesivo partículas Ag 70%	HK-ETA-4	Ag	70% Ag / 30% adesivo
Adesivo nanofolhas Ag 70%	HK-ETA-4	Ag NS	70% Ag NS / 30% adesivo
Adesivo NTC 3%	HK-ETA-4	NTC	3% NTC / 97% adesivo

(Fonte: elaborado pelo autor).

As proporções adotadas neste estudo estão diretamente relacionadas aos valores identificados em literatura ou em referência às propostas comerciais. Os adesivos referência produzidos a partir de partículas de prata comerciais possuem em média 70% de partículas de prata em massa, sendo essa proporção adotada neste estudo para que os resultados fossem comparáveis. Em relação aos nanotubos de carbono, foi adotado a proporção de 3% em massa devido a ser essa concentração na qual o adesivo apresenta resultados significativos em relação à condutividade elétrica, conforme a literatura identificada.

3.5. Medição de condutividade elétrica do adesivo

Os adesivos uma vez formulados são testados quanto à condutividade elétrica dos mesmos. Para isso, é aplicada uma fina camada de adesivo sobre uma lâmina de vidro (utilizada em microscopia) em uma área pré-definida de 2 cm x 2 cm (Figura 3-5). Essas lâminas foram submetidas à temperatura em estufa ou forno de refusão em condições diferenciadas, dependendo da formulação utilizada (Tabela 3-2). Cabe ressaltar que foram feitas placas de teste para cada um dos materiais formulados ou comerciais, bem como pasta de solda e o adesivo base *in natura*. Após a cura dos adesivos, as lâminas foram estabilizadas à temperatura ambiente em dessecador.



Figura 3-5 – Corpos de prova para medição no perfilômetro e 4 pontas.

(Fonte: autor)

Tabela 3-2 – Condições de cura e/ou fusão empregados na elaboração dos corpos de prova para medição de condutividade.

Material	Equipamento	Condição	Tempo (min)
Adesivo HK-ETA-4	Forno de cura UNO Roberta	100°C / 175°C	30 / 30
Pasta de solda GC10	Forno de refusão DDM Novastar	Vide (Tabela 3-3)	-
Elecolit 3661	Forno de cura UNO Roberta	150°C	10
Delomonopox AC245	Forno de cura UNO Roberta	140°C	20
Adesivo NTC 3%	Forno de cura UNO Roberta	100°C / 175°C	30 / 30
Adesivo Ag 70%	Forno de cura UNO Roberta	100°C / 175°C	30 / 30
Adesivo Ag NS 70%	Forno de cura UNO Roberta	100°C / 175°C	30 / 30

(Fonte: elaborado pelo autor).

Em cada uma das amostras foram feitos 2 sulcos no material utilizando-se uma espátula. Os sulcos distavam entre si cerca de 5 mm. Os sulcos são utilizados como início e final de percurso da agulha do perfilômetro. Esse equipamento é utilizado para medir e calcular uma média da espessura do filme aplicado sobre a lâmina de vidro.

A partir dos valores da espessura média e da dimensão do filme confeccionado, insere-se esses dados no medidor 4 pontas, equipamento utilizado para realizar a medição da corrente elétrica que flui pelo material.

As medições foram realizadas utilizando-se o perfilômetro (KLA Tencor D-500) e posteriormente um medidor 4 pontas (Signatone Pro 4 Resistivity System) para a medição da corrente elétrica.



Figura 3-6 – Equipamentos utilizados – perfilômetro (esquerda) e 4 pontas (direita).

(Fonte: autor)

3.6. Processo de printagem (aplicação), inserção de componentes e cura dos adesivos dos corpos de prova (*daisy chain*)

Os adesivos foram aplicados sobre a PCI a partir do processo de transferência via estêncil. O estêncil foi fabricado utilizando uma lâmina de acetato com espessura de 0,125mm. Os “furos”, ou seja, o espaço no qual o adesivo será transferido para a PCI foi fabricado a partir de corte a laser usando uma prototipadora LPKF D104. A lâmina já pronta foi então posicionada em um quadro e tensionada até que a mesma apresentasse firme em todas as direções do quadro e sem a presença de ondulações.

Esse quadro foi fixado na mesa de printagem (Figura3-7) e alinhado com as posições desejadas da placa de circuito impresso. Utilizando-se um rodo de borracha, foi realizada a transferência tanto do adesivo quanto da pasta de solda para a PCI. O material pastoso transferido apresentou-se no formato de pequenos sólidos retangulares como mostrado na Figura 3-8.

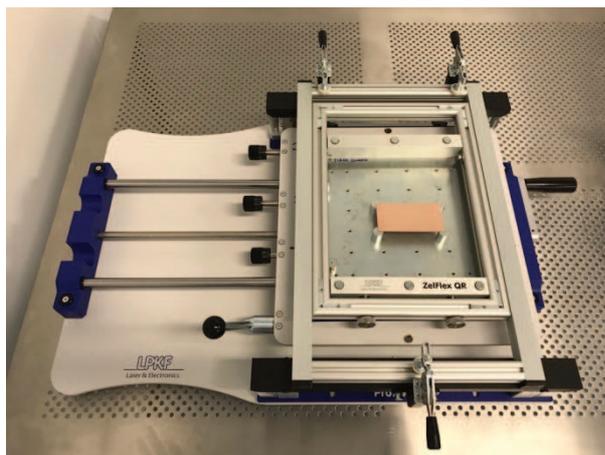


Figura 3-7 – Mesa de printagem LPKF ZelFlex QR. Possui ajustes de X, Y e rotacional, além de travamento da mesa.

(Fonte: autor)

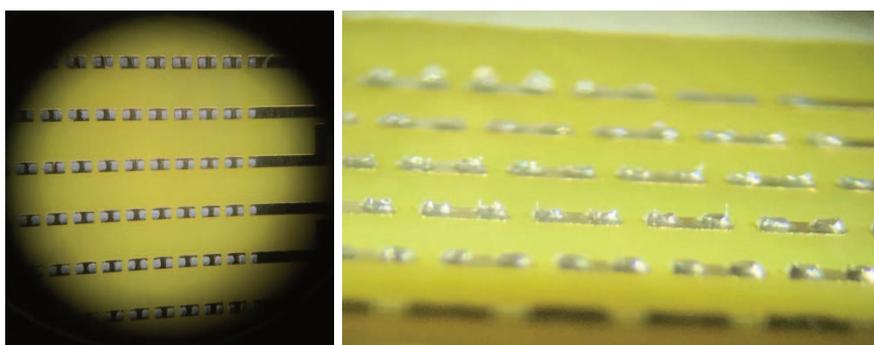


Figura 3-8 – Vista no microscópio, o adesivo aplicado sobre a PCI assemelha-se a pequenos “tijolos” com dimensões (X e Y) conforme a abertura do estêncil e a altura (aumento 40x) é determinada pela espessura do estêncil.

(Fonte: autor)

As PCB foram submetidas à printagem em 2 etapas, sendo que na primeira, foi realizada a printagem de pequenos segmentos de adesivo formando pontes entre segmentos da trilha metálica e submetidas à cura. Esse processo foi realizado em 5 fileiras de segmentos. Cada formulação ou adesivo possui uma condição específica para a cura, conforme a Tabela 3.2. Após curados numa segunda etapa, foi realizada a deposição suficiente para a inserção de componentes eletrônicos. Neste caso foram inseridos 50 resistores de 0Ω formando assim, 5 fileiras de pontes entre os segmentos de trilha metalizada na PCB. Esse conjunto também foi submetido a cura conforme condições explicitas da Tabela 3-2. Ao todo foram preparadas 10 fileiras de pontes, sendo 5 delas apenas com o adesivo e 5 delas com o uso de resistores.

Uma vez preparados os corpos de prova, os mesmos foram submetidos à medição da resistência elétrica tanto na linha de pontes de adesivo quanto nas linhas de pontes usando resistores. Além disso, os valores da resistência elétrica na junção

adesiva do terminal mais externo do primeiro resistor e do último resistor da fileira foram determinados com o uso de uma ponte LCR modelo MX-1010 fabricada pela Minipa.

3.7. Medição da resistividade (*daisy chain*)

Para a medição da resistividade foi elaborada uma placa de circuito impresso sobre a qual foi aplicado cada um dos adesivos disponíveis, tanto comerciais quanto os formulados

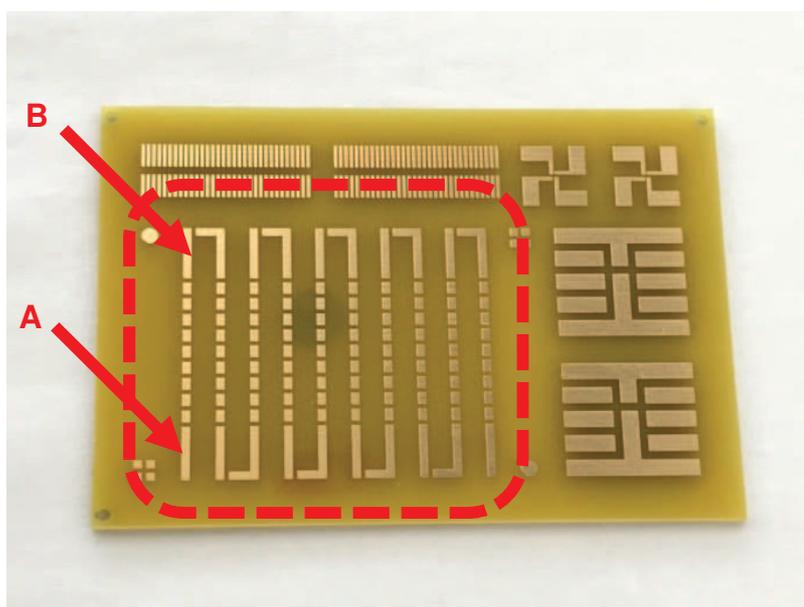


Figura 3-9 – Placa de circuito impresso desenvolvida para realização dos ensaios. Os pontos marcados como A e B referem-se aos locais onde as pontas de prova da ponte LCR foram inseridas para realizar as medições.

(Fonte: autor)

Neste processo as pastas foram aplicadas apenas sobre os pads referentes à aplicação de componentes passivos (resistores) disponível na PCI (região em destaque na Figura 3-9), sendo demais pads não utilizados. A aplicação do material (adesivo ou pasta de solda) foi realizado utilizando-se transferência por estêncil, o qual fora fabricado em uma lâmina de acetato comercial (lâmina para transparência) e cortado a laser (Prototipadora LPKF D104). A aplicação foi realizada com um rodo de borracha, arrastando a pasta para que penetrasse nos furos do estêncil e depositando-se sobre os pads.

Estes corpos de prova foram elaborados em 2 etapas distintas. Na primeira, foi aplicado apenas a pasta formando uma ponte entre 2 pads, de modo que o adesivo formasse uma ligação contínua no material. Foram elaboradas 5 fileiras de pontes. As PCI foram submetidas a cura do adesivo em estufa (Forno de cura – UNO Roberta)

respeitando-se as temperaturas e tempos de cada um dos materiais. Uma vez curada a ponte, a placa foi novamente submetida ao processo de transferência por estêncil onde nas 5 fileiras restantes a pasta foi depositada apenas sobre os pads. As conexões foram então fechadas com a aplicação de resistores de resistência nula (0Ω). Os resistores foram inseridos manualmente e as placas foram submetidas a cura do adesivo novamente. No caso da PCI referência, a qual foi fabricada utilizando-se pasta de solda, o procedimento foi o mesmo, exceto pela refusão da pasta que foi realizada em forno de refusão. Demais etapas foram idênticas.

O corpo de prova tido como referência foi montado seguindo a mesma técnica descrita acima, porém utilizando-se pasta de solda ao invés de adesivo. A pasta de solda utilizada foi uma SAC 305 tipo 3, sob nome comercial GC-10. Foi realizada a transferência da pasta de solda para a PCI a partir estêncil e posteriormente submetida a refusão num forno de refusão.

Foi utilizado um forno de refusão em escala piloto da marca DDM Novastar (Figura 3-10) com 5 zonas, sendo 4 de aquecimento e uma de resfriamento, controlado por *software* específico (próprio do equipamento). As configurações do forno seguem o padrão estabelecido pelo fabricante para a pasta de solda, sendo necessário a adaptação ao equipamento disponível. Deste modo, as configurações utilizadas do forno estão estabelecidas na Tabela 3-3.



Figura 3-10 – Forno de refusão DDM Novastar.

(Fonte: autor)

Tabela 3-3 – Configuração do forno de refusão.

	Valor	Unidade
Velocidade da esteira	0,44	m/min
Zona 1	185	°C
Zona 2	215	°C
Zona 3	240	°C
Zona 4	245	°C
Zona 5	217	°C

(Fonte: elaborado pelo autor).

Além dos valores estabelecidos para cada zona, a potência das ventoinhas em cada uma delas foi configurada a 90% do total e a ventoinha de saída, determinada como resfriamento (*cooling*) foi configurada a 100% do total.

3.8. Ensaio de choque térmico

O ensaio de choque térmico é realizado em um equipamento que possui 2 câmaras (Câmara de choque térmico Climats Spirale 3), sendo que cada uma dessas câmaras possui uma temperatura interna diferente da outra, uma câmara fria e outra câmara quente. No caso específico deste trabalho, as câmaras foram configuradas em temperaturas que produzissem uma variação entre elas (Δ) de 120°C. Sendo a câmara fria configurada a -10°C e a câmara quente configurada a +110°C.



Figura 3-11 – Câmara de choque térmico Climats Spirale 3.

(Fonte: autor)

As amostras foram colocadas sobre uma bandeja e essa bandeja inserida na câmara. Foram realizados 100 ciclos de choque térmico com 10 minutos de estabilização em cada temperatura.



Figura 3-12 – Corpos de prova acomodados sobre a bandeja da câmara.

(Fonte: autor)

Anteriormente à inicialização do ensaio, foram medidas as resistências elétricas de cada uma das 10 linhas, sendo 5 unidas com o adesivo e 5 unidas com os resistores. Também foi medida a resistência elétrica de contato entre o pad e cada resistor existente no início e no final de cada linha, totalizando a medição de 10 pontos de resistência de contato por corpo de prova. As medições da resistência elétrica foram realizadas utilizando-se uma ponte LCR Minipa MX-1010 (Figura 3-13).



Figura 3-13 – Ponte LCR utilizada nas medições das conexões e juntas tanto de solda quanto com adesivos.

(Fonte: autor)

3.9. Ensaio de envelhecimento

O ensaio de envelhecimento consiste em submeter os corpos de prova em uma câmara com aplicação de temperatura e umidade (Figura 3-14). Foi estabelecido temperatura de 85°C e umidade relativa de 85%. Os corpos de prova foram submetidos a 192 horas de teste com medições em 48h, 144h e 192h.



Figura 3-14 – Câmara térmica utilizada para expor os corpos de amostra Pa temperatura e umidade pré-definidas.

(Fonte: autor)

Foram submetidos a este ensaio apenas 3 corpos de prova, sendo a referência elaborado com pasta de solda, o montado a partir do adesivo comercial Elecolit 3661 e o montado a partir o adesivo formulado a partir de partículas de prata – adesivo Ag 70%. Essa seleção se deu pelo fato de haver pouca quantidade dos materiais para a elaboração de novos corpos de prova, sendo então escolhidos os fabricados a partir de materiais de mais fácil reprodução e/ou obtenção. Essa cautela foi tomada para caso as amostras fossem danificadas durante o ensaio de envelhecimento.

A cada intervalo pré-estabelecido os corpos de prova foram removidos da câmara e tiveram as resistências das juntas de solda/adesão medidas com uma ponte LCR a fim de determinar a resistência elétrica no trecho.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão expostos os resultados obtidos nas etapas previstas na metodologia, bem como a sua análise. Essa etapa é de fundamental importância para entendimento do desempenho dos adesivos.

4.1. Produção de partículas e formulação dos adesivos

As partículas de prata foram produzidas sem dificuldades e reservadas até seu uso durante a formulação. Os nanotubos de carbono (NTC) foram adquiridos e utilizados conforme recebidos, sem a realização de qualquer procedimento extra

4.1.1. Produção de partículas de prata

As partículas de prata (Ag) produzidas via precipitação da redução de íons prata em presença de cobre metálico apresentam-se em sua forma livre (Figura 4-1), ou seja, formação dos cristais conforme estrutura cristalina da prata – cúbico de face centrada (CFC).

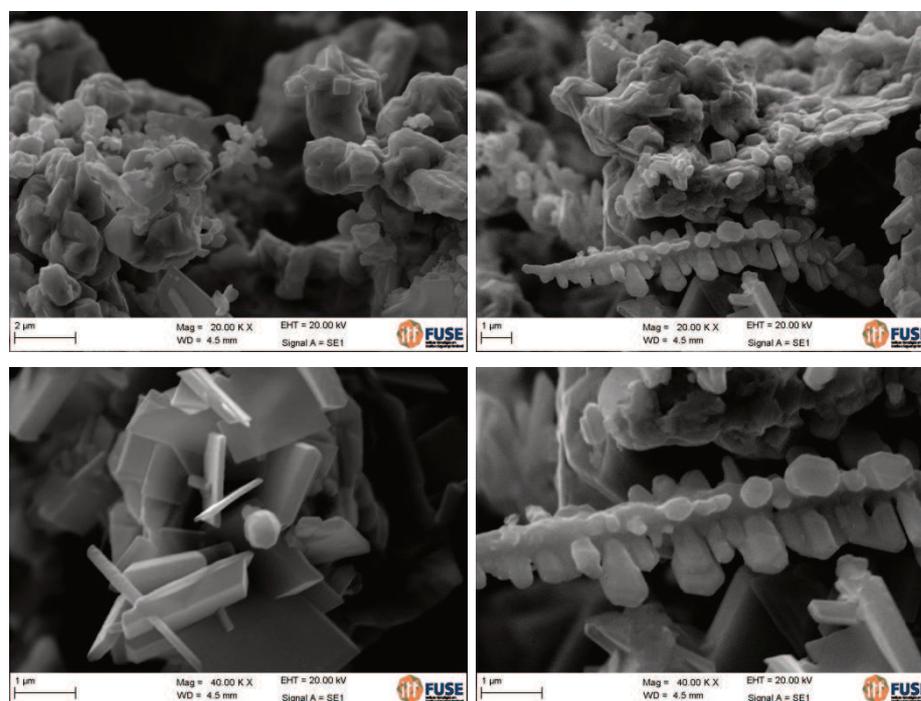


Figura 4-1 – Micrografia dos cristais de prata obtidos após a precipitação via redução em presença de cobre metálico.

(Fonte: itt Fuse e autor)

As partículas de prata (Ag NS) produzida pelo processo descrito por (REN *et al.*, 2015) apresentaram cristais crescendo no plano {111}, mantendo baixa espessura

e tamanho micrométrico limitado, o que faz com que o material produzido se apresente em distribuição mais uniforme em tamanho de partícula quando comparado com as partículas produzidas por precipitação com o cobre metálico. Na Figura 4-2 é possível observar que as partículas produzidas possuem um formato planar, chamado de nanofolhas (*nanosheets*) no trabalho de (REN *et al.*, 2015). Essas nanofolhas apresentam-se em tamanho de ordem nanométrica, não ultrapassando 1000nm (1 μ m) de largura/comprimento. O processo embora de execução simples, esbarra na disponibilidade do reagente hidrazina, o qual além de perigoso possui venda restrita e documentação específica para sua compra.

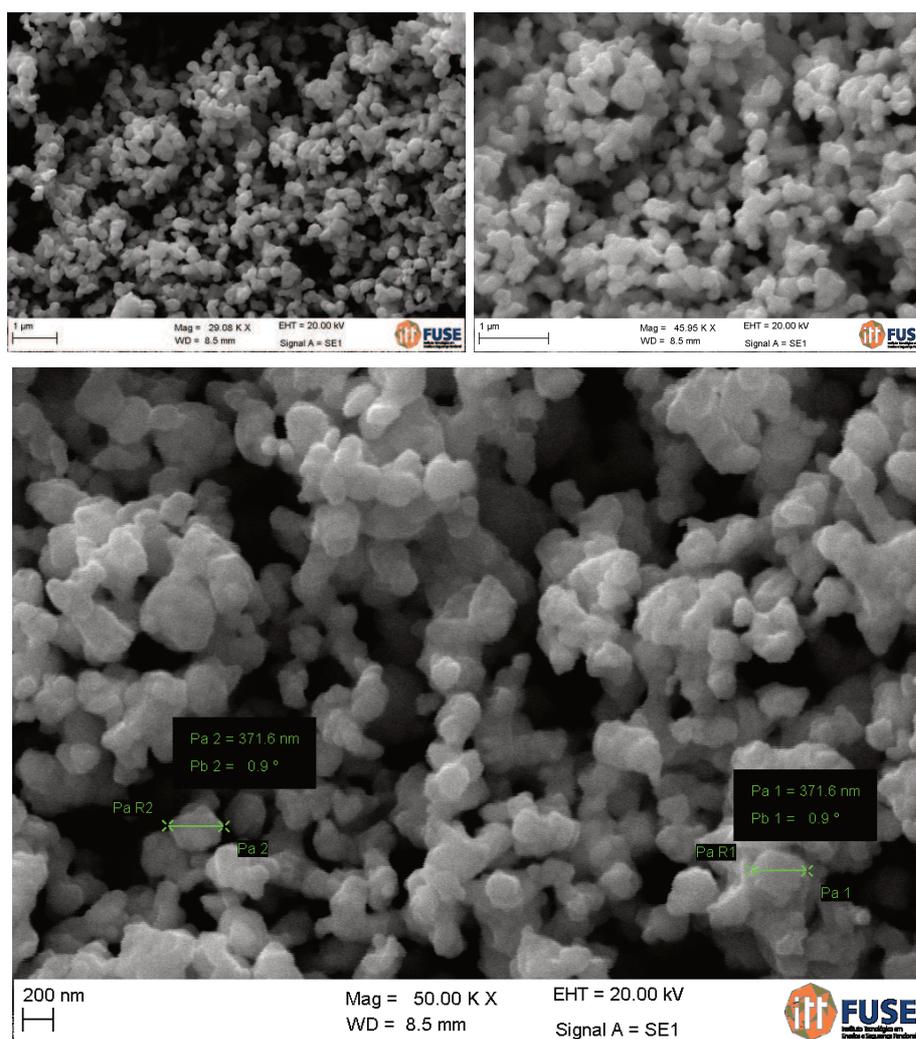


Figura 4-2 – Micrografia das nanofolhas em formato hexagonal obtidas pelo processo de precipitação descrito por REN *et al.*, 2015.

(Fonte: itt Fuse e autor)

O processo de produção das partículas de prata é rápido e simples, o que garante partículas aptas para uso diretamente na formulação dos adesivos, sem a necessidade de tratamentos prévios. De formato mais uniforme, as nanofolhas de

prata apresentam formato hexagonal e dimensão entre 300 e 400nm de largura, caracterizando o tamanho manométrico das partículas.

4.1.2. Nanotubos de carbono

Os nanotubos são estruturas carbônicas de paredes múltiplas. Por se tratar de estruturas unicamente formadas por carbono, estas são classificadas como partículas apolares. Independente deste fato, os nanotubos não sofreram qualquer processo de modificação estrutural ou funcional para torná-lo mais polar. Foram feitas algumas imagens dos nanotubos no microscópio eletrônico por varredura (MEV) – Figura 4-3.

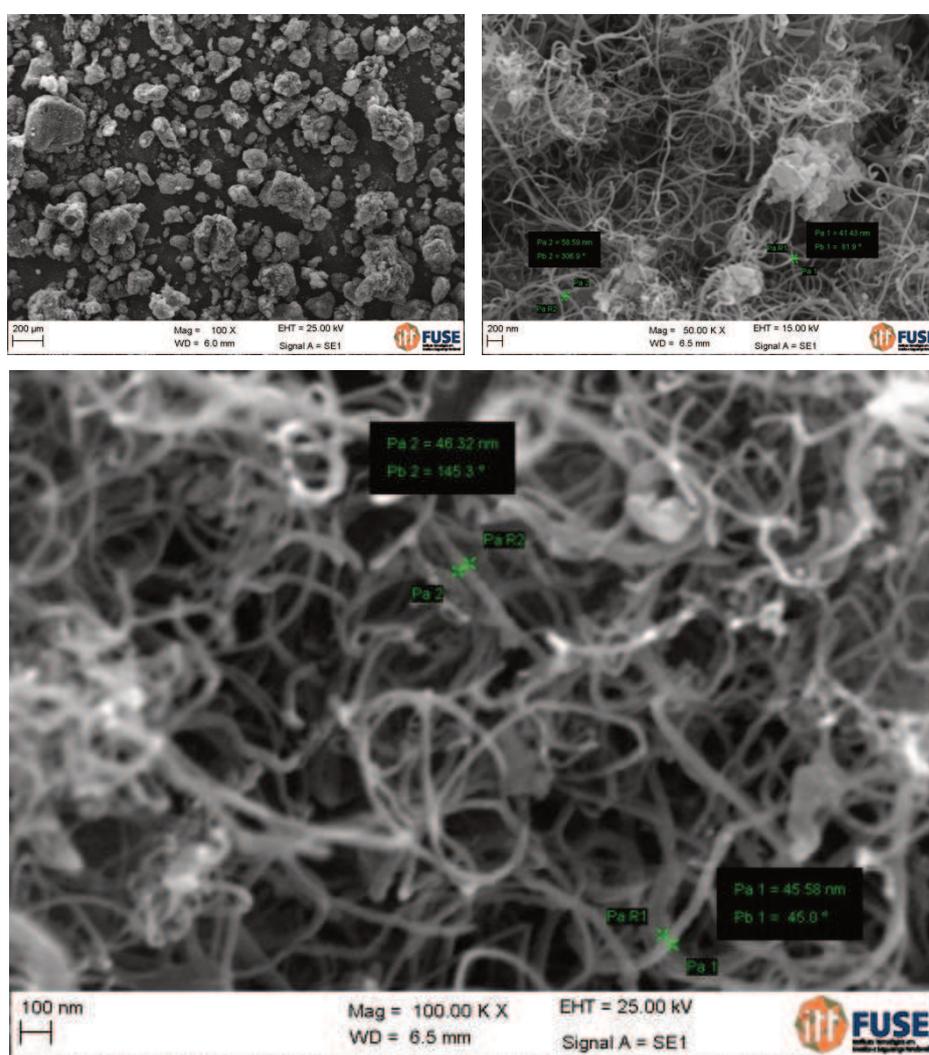


Figura 4-3 – Nanotubos de carbono utilizados neste trabalho. Micrografias seu formato original, apresentando-se em grânulos. Aumentando a magnificação do microscópio é possível visualizar um emaranhado de nanotubos.

(Fonte: itt Fuse e autor)

4.1.3. Formulação dos adesivos

Os adesivos foram formulados pela mistura mecânica das partículas metálicas com o adesivo elastomérico. Já o adesivo contendo NTC foi elaborado a partir da melhor dispersão dos nanotubos em solvente (utilizou-se tolueno) em banho de ultrassom por cerca de 20 minutos. Essa etapa foi necessária para que a maior parte das aglomerações de Nanotubos fosse dispersa. Devido ao solvente, ao adicionar o elastômero, a mistura apresentou redução na viscosidade o que foi corrigido evaporando-se parte do solvente utilizado na dispersão. Cabe reforçar que somente a utilização do tolueno não foi suficiente para uma dispersão adequada, pois ainda haviam pequenos aglomerados de NTC. Além disso como os mesmos não foram funcionalizados, a dispersão na resina elastomérica ficou debilitada já que esta possui característica polar.

As lâminas de referência produzidas a partir de cada um dos materiais estudados foram submetidas a medição de espessura de camada em perfilômetro e posteriormente determinada sua condutividade e resistência elétrica em um medidor 4 pontas. Os dados obtidos estão apresentados na tabela a seguir (Tabela 4-1):

Tabela 4-1 – Medição da espessura do filme do corpo de prova, resistência elétrica e condutividade elétrica para cada um dos adesivos utilizados neste estudo.

Material	Espessura média do filme (µm)	Condutividade elétrica média (S/cm)	Resistividade elétrica média (Ωcm)
Adesivo HK-ETA-4	9,4	$5,02 \times 10^{-8}$	$1,99 \times 10^7$
Elecolit 3661	5,9	$1,26 \times 10^3$	$7,97 \times 10^{-4}$
Delomonopox AC245	101,9	$1,01 \times 10^{-8}$	$3,22 \times 10^9$
Adesivo Ag 70%	92,6	$4,26 \times 10^2$	$2,38 \times 10^{-3}$
Adesivo Ag NS 70%	63,4	$2,28 \times 10^3$	$4,39 \times 10^{-4}$
Adesivo NTC 3%	22,3	$2,15 \times 10^{-6}$	$4,65 \times 10^5$

(Fonte: elaborado pelo autor).

Foram produzidas as partículas sem grandes dificuldades seguindo procedimentos químicos simples. O ponto de destaque fica para o reagente hidrazina, que devido à sua periculosidade e dificuldade em obtenção em pequenas quantidades limitou a produção de partículas do tipo nanofolhas. Ainda assim foram produzidas partículas em quantidade suficiente para a produção de adesivo para os ensaios.

As formulações de modo geral foram bem-sucedidas uma vez que apresentavam viscosidade elevada o suficiente para manter o adesivo num determinado formato fixo antes da inserção dos componentes ou sura em estufa.

A aplicação em lâminas de vidro para a determinação da condutividade elétrica mostrou o que já se esperava para os adesivos comerciais e pasta de solda. O adesivo

referência Elecolit 3661 trata-se de um adesivo eletricamente condutivo isotrópico (ICA), ou seja, conduz eletricidade em todas as direções. Apresentou bom desempenho e boa condutividade. É um material composto por resina epóxi e partículas de prata a uma concentração de 71% em massa. Também possui partículas com tamanho médio de 18 μ m. De acordo com a ficha técnica do fabricante a resistividade volumétrica (Ω cm) é de 5×10^{-3} . A partir das medições que realizamos, a resistividade do material identificada na amostra de Elecolit 3661 é de $7,97 \times 10^{-4}$ Ω cm, ou seja, inferior ao informado na ficha técnica.

Já o adesivo Delomonopox AC 245 é um adesivo eletricamente condutivo anisotrópico (ACA), ou seja, conduz energia elétrica apenas em uma direção. É composto por uma resina epóxi modificada com partículas condutivas de composto de níquel e tamanho médio de 5,3 μ m e sua resistividade elétrica não é informada pelo fabricante na ficha técnica, porém é de se esperar que os resultados nas lâminas de vidro sejam similares ao de materiais isolantes ($3,22 \times 10^9$ Ω cm), visto que a condução de eletricidade neste tipo de adesivo se dá perpendicular ao seu plano de aplicação e não paralelamente à aplicação, já que as partículas não deverão estar posicionadas com contato entre elas no plano.

A maior dificuldade encontrada em relação às partículas foi com os nanotubos de carbono. Essas estruturas apresentam-se muito aglomeradas e difícil dispersão em qualquer um dos meios empregados, mesmo quando em solvente. Acredita-se que a baixa condutividade ($2,15 \times 10^{-6}$ S/cm) do adesivo empregando nanoestruturas de carbono está relacionada à pouca dispersão do mesmo e deste modo os grânulos de nanotubos não chagam a manter contato entre outros grânulos e assim na concentração utilizada (cerca de 3% de nanotubos), não há “caminhos” suficientes para romper o limite de percolação e promover a passagem de corrente elétrica de modo a manter um circuito em funcionamento. Esse comparativo baseia-se na condutividade do adesivo puro, cuja condutividade encontrada é $5,02 \times 10^{-8}$ S/cm.

Os adesivos fabricados utilizando-se partículas de prata apresentaram um comportamento semelhante e dentro do esperado, havendo uma comparação direta com o produto Elecolit 3661, disponível no mercado. A opção para utilização de partículas de prata se deu por causa da sua ótima condutividade elétrica, inclusive o seu óxido é condutivo, diferente dos óxidos de outros metais que são isolantes (BENSON; FARRAR; MIRAGLIOTTA, 2008). Existe, porém, uma diferença significativa na condutividade elétrica quando comparados os adesivos com partículas de prata. O adesivo Ag 70% foi formulado usando-se prata precipitada e com formato irregular dos grãos. Os grãos em formato irregular promovem menos área de contato entre as partículas e por consequência há uma perda na condutividade elétrica neste adesivo. Já o adesivo formulado com as nanofolhas de prata apresentou melhor condutividade elétrica, uma vez que as partículas apresentam formato regular e duas superfícies praticamente planas (cristais crescem no plano {111}). As partículas com forma definida acomodam-se melhor quando em contato umas com as outras, aumentando consideravelmente a área de contato entre elas e por consequência melhorando a condutividade elétrica nesta formulação.

Comparativamente, tem-se os resultados apontados na literatura que podemos usar como parâmetro, sendo representado na Tabela 4-2, os valores de resistência elétrica identificados pelos pesquisadores em diferentes materiais (comerciais ou formulações do próprio estudo):

Tabela 4-2 Valores de resistência elétrica medidos em adesivos comerciais e formulações identificados na literatura.

Material	Resistividade elétrica média	Referência
Henkel Loctite 3880	$8,0 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$	SCHENKEL <i>et al.</i> , 2006
Oxychem Oxysim 502-40	$5,0 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$	SCHENKEL <i>et al.</i> , 2006
Ablestik Ablebond 84-1LMI	$6,0 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$	SCHENKEL <i>et al.</i> , 2006
Formulação com microfolhas de prata 80%	$8,1 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$	REN <i>et al.</i> , 2015
Formulação com partículas de prata preparadas em moinho 80%	$1,2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$	REN <i>et al.</i> , 2015
Formulação com NTCPM 3% (proporção ¹ aprox. 2500)	14,18 Ωcm	LI, J.; LUMPP; TOWER, 2007
Formulação com NTCPM 3% (proporção ¹ < 200 a 400)	198,16 Ωcm	LI, J.; LUMPP; TOWER, 2007

¹ A proporção é calculada dividindo-se o comprimento do nanotubo pelo seu diâmetro. Neste caso, quanto mais fino e comprido for, maior será proporção.

Baseado nos valores indicados na tabela acima, identifica-se que os adesivos formulados a partir de partículas de prata neste trabalho estão bem coerentes com as referências, inclusive com resultados similares. A exceção fica à formulação usando NTCPM, a qual ficou muito aquém dos valores relatados na literatura e à qual é atribuída baixo desempenho comparativo devido à dispersão insuficiente das partículas condutivas (nanotubos) na matriz polimérica durante a formulação do adesivo.

4.2. Processo de inserção de componentes e preparo de corpos de prova

Os componentes utilizados neste estudo são resistores tipo SMD com resistência fixa de 0Ω , potência de 0,0625W com tolerância de 5% e tamanho 0603. Na montagem das cadeias de resistores (*daisy chains*) foram coletados 50 resistores e suas resistências determinadas utilizando-se a ponte LCR.

O valor médio da resistência de cada componente foi determinado em $0,074 \Omega$ com um desvio padrão de $0,004 \Omega$.

Os resistores foram aplicados manualmente em cada um dos corpos de prova, sendo que das 10 fileiras projetadas, 5 foram preenchidas com resistores e 5 apenas com uma ponte de adesivo, interligando 2 trechos da trilha metálica da PCI. A referência utilizando-se solda SAC 305 teve aplicação somente de resistores em 5 fileiras, visto que é necessário haver o suporte de um metal para que a mesma se ancore e deste modo, fica impossibilitado a formação da ponte entre as trilhas como realizado nos adesivos.

As medições das resistências apresentaram-se muito variadas independente do tipo de adesivo empregado. As cadeias de resistores apresentaram valores de resistência com uma grande variação de na ordem de grandeza das mediadas, salvo a amostra referência. Entende-se que esse comportamento está diretamente ligado ao processo de montagem dos corpos de prova, uma vez que a inserção dos componentes foi manual e que os mesmos podem não ter sido aplicados de modo a promover contato total com o adesivo ou mesmo o adesivo preencher toda a face metálica do componente ou mesmo da trilha da PCI. Assim sendo, toma-se como referência para as medições apenas as cadeias elaboradas com pontes de adesivo, que se apresentaram mais uniformes no comportamento. Além disso, utilizou-se a medição da junção adesiva entre o primeiro e o último resistor em cada corrente para efeitos de comparação.

Assim sendo, encontram-se nas Tabelas 4-3 e 4-4 os dados das medições (As referências de cadeias – *daisy chains* - e junções adesivas podem ser visualizadas na Figura 4-4).

Tabela 4-3 – Resistências medidas nas cadeias (*daisy chains*) com cada um dos adesivos utilizados. Os valores são expressos em Ohm (Ω).

Corrente	SAC 305	AC 245	Elecolit 3661	Ag 70%	Ag NS 70%	NTC 3%
1	0,326	-	0,682	3,571	0,315	$8,5 \times 10^6$
2	0,345	-	0,774	3,410	0,358	$7,4 \times 10^6$
3	0,323	-	0,656	3,439	0,414	$10,3 \times 10^6$
4	0,331	-	0,581	5,329	0,422	$10,1 \times 10^6$
5	0,324	$4,2 \times 10^3$	0,543	8,287	0,498	$9,0 \times 10^6$

Nota – as colunas em destaque foram medidas obtidas nas fileiras com resistores – uma usando solda metálica e a outra um adesivo anisotrópico (ACA).

(Fonte: elaborado pelo autor).

Tabela 4-4 - Resistências medidas nas junções adesivas com cada um dos adesivos utilizados. Os valores são expressos em Ohm (Ω).

Junção	SAC 305	AC 245	Elecolit 3661	Ag 70%	Ag NS 70%	NTC 3%
1A	0,085	40,010	1,828	0,650	2,500	0,250
2A	0,065	-	591	0,237	0,880	120×10^3
3A	0,068	346×10^3	0,102	0,238	20,700	$6,2 \times 10^6$
4A	0,075	42,600	$1,32 \times 10^6$	1,020	0,300	20×10^3
5A	0,066	7,300	0,580	8,500	0,610	$14,4 \times 10^3$
1B	0,061	38,510	0,178	0,217	0,162	2,603
2B	0,060	$40,0 \times 10^3$	5,270	1,180	0,165	$3,76 \times 10^3$
3B	0,067	152	0,211	0,232	0,127	0,128
4B	0,088	20,900	0,197	0,380	0,343	$9,5 \times 10^6$
5B	0,070	18,500	5,230	30,000	2,670	$4,2 \times 10^3$

(Fonte: elaborado pelo autor).

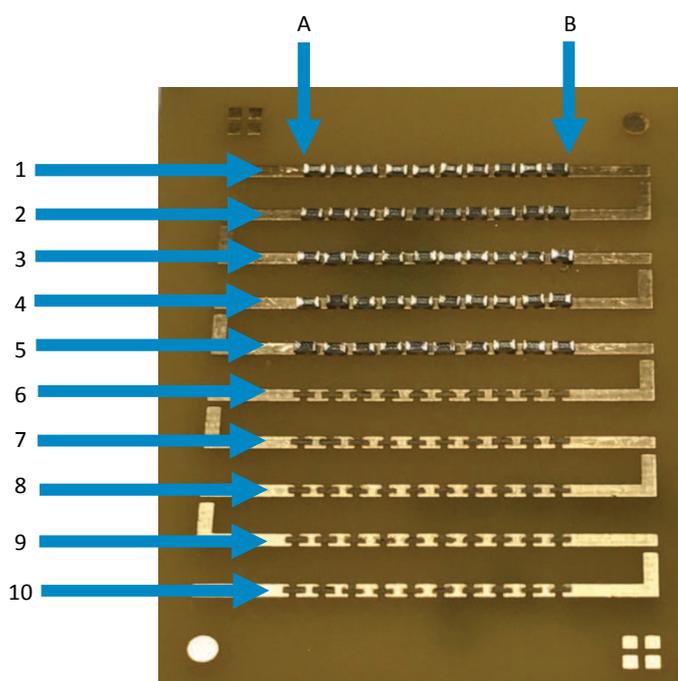


Figura 4-4 – Imagem da PCI indicando as cadeias (*daisy chains*) montadas com adesivo e resistores (1 a 5) e somente com adesivos (6 a 10). Também estão indicadas as junções adesivas que foram medidas (A e B).

(Fonte: autor)

Mediante os dados obtidos nas medições, é possível identificar que apenas o adesivo referência Elecolit 3661 e o adesivo formulado Ag NS 70% tiveram um

desempenho muito semelhante ao desempenho da referência realizada usando-se solda metálica (SAC 305) na avaliação das cadeias adesivo. Nas junções com os resistores o desempenho não deixa a desejar, mas os dados mostram uma certa variação acima do esperado. Esse fato provavelmente está associado à inserção manual dos resistores, o que pode resultar em pequenas falhas e/ou deslocamentos das peças em relação à trilha ou mesmo bolhas entre o componente e o adesivo ou entre o adesivo e a trilha, aumentando a resistência elétrica na região.

4.3. Ensaio de envelhecimento

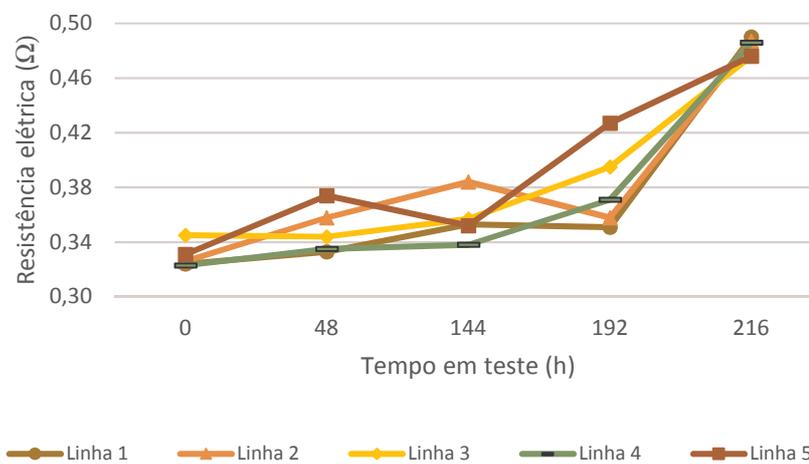
Uma vez prontos os corpos de prova, foram selecionados 3 deles e submetidos ao envelhecimento em câmara térmica. Os escolhidos foram: solda SAC 305, Elecolit 3661 e adesivo AG 70%. A escolha dos dois primeiros se deu devido à necessidade de comparativos com o padrão usual (solda metálica) e com o adesivo comercial. O corpos de prova com adesivo Ag 70% foi o escolhido por ter apresentado bom resultado de condutividade elétrica e pela facilidade em se reproduzir sua formulação, uma vez que a obtenção das partículas de prata é mais objetiva do que a realizada no processo descrito por (REN *et al.*, 2015).

Os corpos de prova tiveram a resistência das junções trilha-resistor medida em cada um dos resistores que iniciavam a corrente de resistores e a junção que finalizava (vide Figura 4-4) indicando as regiões e as cadeias elaboradas em que o adesivo faz o papel de ponte entre 2 trechos da trilha (vide Figura 4.4). Essas medidas foram consideradas o momento $t=0$. Após as medições, os corpos de prova foram submetidos à câmara térmica, sendo removidos em $t=48$ h, $t=144$ h e $t=192$ h para novo ciclo de medição da resistência das junções e das cadeias com adesivo.

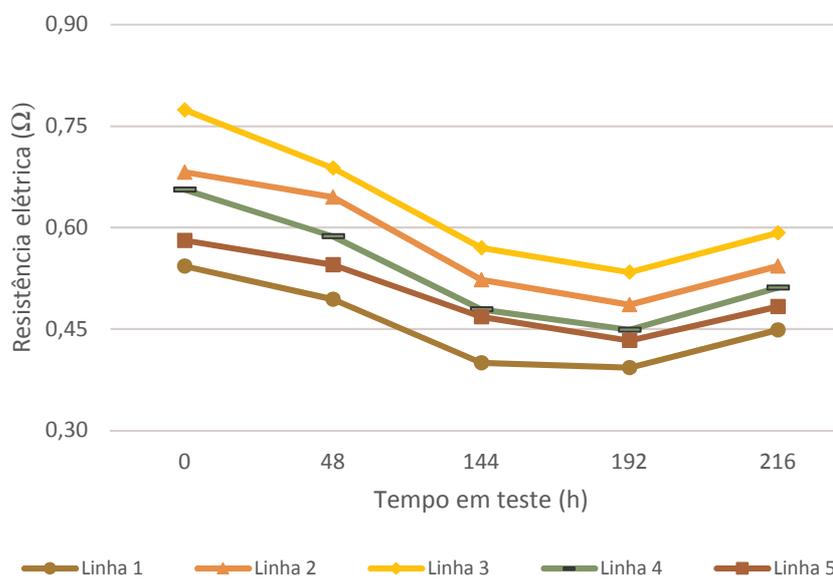
Após esse ensaio, percebeu-se que a resistência elétrica nos corpos de prova elaborados com adesivo demonstrava declínio conforme o passar do tempo, já a resistência elétrica no corpo de prova com solda metálica apresentava comportamento oposto, ou seja, aumentava a resistência elétrica.

Para eliminar dúvidas sobre eventual influência da umidade ambiente na condução elétrica os 3 corpos de prova foram submetidos a mais 24 horas em estufa a 80°C , que estão indicadas nos gráficos como 216 horas, que correspondem às 24 horas adicionais em relação às 192 horas do ensaio de envelhecimento. Os resultados obtidos foram plotados nos gráficos em sequência (Figura 4-5)

Solda SAC 305

1

Adesivo Elecolit 3661

2

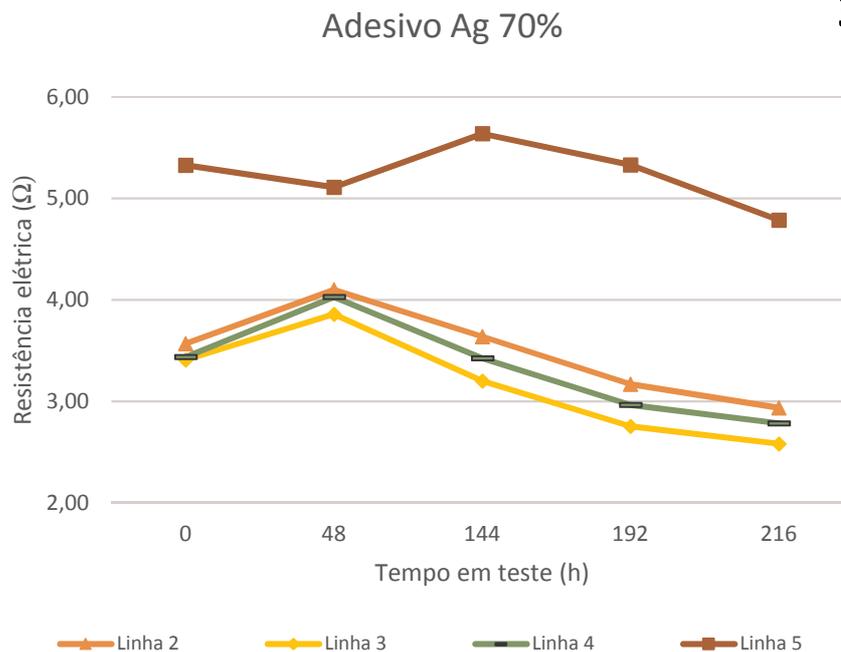


Figura 4-5 – Gráficos relacionando a resistência elétrica com o tempo de ensaio. Corpo de prova elaborado com solda SAC 305 (1), corpo de prova elaborado com adesivo Elecolit 3661 (2) e corpo de prova elaborado com adesivo Ag 70% (3).

(Fonte: autor)

Para o corpo de prova elaborado usando a solda SAC 305 é esperado que com o passar do tempo em presença de temperaturas elevadas e umidade a resistência elétrica aumente, uma vez que ocorre a formação de óxido de estanho tanto na camada superficial da soldagem quando nas interfaces de solda – PCI-solda e componente-solda. Deste modo o gráfico 1 representa exatamente o comportamento já conhecido para este tipo de solda.

Já o corpo de prova elaborado com o Elecolit 3661 apresenta queda na resistência elétrica nas linhas com o adesivo em ponte durante todo o tratamento de envelhecimento, ou seja, sob temperatura e umidade. Com uma pequena alteração nas condições de ensaio, isto é, ao colocar a amostra por 24h em estufa a 80°C, percebe-se leve aumento na resistência elétrica. Esse comportamento acontece quando apenas uma variável é suprimida, ou seja, quando se remove a variável umidade. Deste modo, acredita-se que a umidade seja um fator importante na queda da resistência elétrica neste adesivo. Conforme já abordado por (KAWAHARA *et al.*, 2013), em tintas condutivas a base de nanopartículas de prata dispersas em látex (polímero) ocorre fenômeno semelhante, ou seja, a tinta quando exposta à umidade apresenta condutividade elétrica ainda melhor que quando totalmente seca, ao que se atribui à formação de estruturas tridimensionais entre as partículas e o polímero e essas interconexões são aceleradas pela presença de haletos na tinta.

Nos adesivos estudados (Elecolit 3661 e Ag 70%) pode haver alguma correlação com a formação de interconexões entre a prata e o polímero. Ainda assim, observa-se que o adesivo Ag 70% mesmo quando exposto ao ambiente isento de umidade (estufa a 80°C), a condutividade elétrica na amostra mantém decrescente.

Neste caso, acredita-se que a forte presença entre 30 e 50% em massa da matriz polimérica) de elastômero (butadieno) na composição da matriz polimérica do adesivo seja assim como o látex estudado por (KAWAHARA *et al.*, 2013) esteja promovendo interconexões com as partículas de prata, o que levaria a uma melhora na condutividade elétrica do adesivo com o passar do tempo.

4.4. Ensaios de choque térmico

O ensaio de choque térmico foi realizado em todos os corpos de prova elaborados neste estudo. Mesmo havendo um aumento das resistências elétricas das linhas, o material continuou conduzindo eletricidade. Os valores medidos não foram muito discrepantes em relação às medições realizadas antes do ensaio e excetuando-se o corpo de prova com Elecolit 3661 e com o adesivo NTC 3% (Tabela 4-5). Nestes dois casos, houve queda na resistência elétrica. Chama a atenção o fato do adesivo NTC 3% ter apresentado redução da resistência elétrica. Mesmo se tratando de valores elevados de resistência elétrica para uma união eletrônica, a queda é perceptível. Neste ponto acredita-se que devido às sucessivas contrações e dilatações do material provocadas pela variação de temperatura no choque térmico o material possa ter promovido mecanicamente a desagregação de algumas partículas de nanotubos de carbono, com isso gerando novas interconexões entre os nanotubos e conseqüentemente diminuindo a resistência elétrica.

Já o adesivo Elecolit 3661 apresenta um desempenho diferente em relação aos demais adesivos utilizados e consistente na variação (para menos) da resistência elétrica, porém pelo desconhecimento da formulação, fica mais complexo fazer uma proposição acerca do que pode ter causado essa diferença de comportamento. Especula-se que o polímero possa ter curado ainda mais, apresentando contração e por conseqüência aumentando o contato entre as partículas condutivas, e por conseqüência diminuindo a resistência elétrica, mas não há dados suficientes para corroborar com essa explicação.

Quando se passa a avaliar as junções adesivas todos apresentam o mesmo comportamento, ou seja, aumenta a resistência elétrica na junção. Embora isoladamente algumas medições mostrem o contrário (queda na resistência elétrica), a regra foi o aumento. Como já explicado anteriormente, a inserção dos componentes se deu de forma manual, um processo com muitas variáveis e sujeito a falhas. Deste modo, é bem provável que tenha ocorrido a formação de bolhas (conhecidas como *voids*) tanto na aplicação do adesivo sobre a PCI quanto na junção do componente com o adesivo. Dada a exposição à variação de temperatura provocada pelo choque térmico, essas bolhas, mesmo que mínimas, se expandem e podem provocar a quebra do adesivo (conhecido como *crack*) ou durante o resfriamento, o adesivo contrair demasiadamente - o que em ambos os casos, provocaria a fragilização da estrutura levando à ruptura, invalidando a conexão e por conseqüência rompendo a corrente elétrica na junção. Esses pontos são representados na Tabela 4-6 apenas por um traço, o que corresponde a um circuito aberto.

Tabela 4-5 – Dados das medições da resistência elétrica (medida em Ω) nas linhas de adesivo em t=0 e após 100 ciclos de choque térmico.

Linhas	Solda SAC 305		Elecolit 3661		Delomonopox AC245		Adesivo Ag 70%		Adesivo Ag NS 70%		Adesivo NTC 3%	
	t = 0	100 ciclos	t = 0	100 ciclos	t = 0	100 ciclos	t = 0	100 ciclos	t = 0	100 ciclos	t = 0	100 ciclos
6	0,326	0,342	0,682	0,462	-	-	3,571	8,974	0,315	0,340	8,50E+06	7,75E+06
7	0,345	0,356	0,774	0,514	-	-	3,410	8,293	0,358	0,384	7,40E+06	6,73E+06
8	0,323	0,360	0,656	0,435	-	-	3,439	8,988	0,414	0,445	1,03E+07	9,52E+06
9	0,331	0,353	0,581	0,409	-	-	5,329	45,030	0,422	0,464	1,01E+07	9,32E+06
10	0,324	0,374	0,543	0,374	-	-	8,287	5,07E+06	0,498	0,549	9,00E+06	8,40E+06

Nota – As colunas em destaque referem-se aos dados do corpo de prova elaborado com solda metálica SAC 305, deste modo, as linhas mensuradas foram as de 1 a 5 e não as de 6 a 10.

Tabela 4-6 – Dados das medições da resistência elétrica (medida em Ω) nas junções adesivas em t=0 e após 100 ciclos de choque térmico.

Linhas	Solda SAC 305		Elecolit 3661		Delomonopox AC245		Adesivo Ag 70%		Adesivo Ag NS 70%		Adesivo NTC 3%	
	t = 0	100 ciclos	t = 0	100 ciclos	t = 0	100 ciclos	t = 0	100 ciclos	t = 0	100 ciclos	t = 0	100 ciclos
1A	0,085	0,089	1,828	4,91E+05	40,010	-	0,650	-	2,500	0,285	0,250	4,877
2A	0,065	0,087	591,000	4,28E+04	-	-	0,237	4,022	0,880	0,315	1,20E+05	8,08E+06
3A	0,068	0,101	0,102	0,376	3,46E+05	-	0,238	-	20,700	0,247	6,20E+06	-
4A	0,075	0,099	1,32E+06	3,63E+05	42,600	-	1,020	-	0,300	5,800	2,00E+04	6,89E+04
5A	0,066	0,116	0,580	12,780	7,300	55,620	8,500	-	0,610	3,150	1,44E+04	9,11E+04
1B	0,061	0,090	0,178	4,78E+05	38,510	1,234	0,217	-	0,162	0,134	2,603	-
2B	0,060	0,098	5,270	6,87E+04	4,00E+04	-	1,180	-	0,165	0,746	3,76E+03	5,30E+06
3B	0,067	0,104	0,211	0,291	152,000	-	0,232	-	0,127	-	0,128	9,15E+06
4B	0,088	0,103	0,197	0,403	20,900	21,340	0,380	0,850	0,343	17,300	9,50E+06	68,400
5B	0,070	0,118	5,230	1,91E+05	18,500	26,260	30,000	-	2,670	4,700	4,20E+03	8,45E+04

5. CONCLUSÃO

O objetivo principal (geral) deste trabalho foi atingido, uma vez que um adesivo eletricamente condutivo foi desenvolvido e apresentando as características mínimas de condutividade elétrica e confiabilidade de conexão.

As partículas de prata apresentaram-se mais eficientes em relação aos nanotubos de carbono, e mesmo acreditando que os nanotubos não terão desempenho igual à prata, espera-se que com melhor dispersão do material na matriz polimérica, os resultados sejam ainda melhores, tanto em condutividade quanto em facilidade de manusear e aplicar o adesivo. Por utilizar partículas de carbono, o uso de metais é reduzido, promovendo economia e manutenção das reservas de alguns metais. Alguns deles inclusive tóxicos para a vida como o chumbo e o mercúrio, já em processo de eliminação da indústria eletrônica.

No quesito partículas de prata, o melhor desempenho está relacionado às nanofolhas, cuja formulação de adesivo mostrou um desempenho equivalente (em termos de condutividade elétrica) ao apresentado pelo adesivo comercial Elecolit 3661, utilizado como referência neste estudo, sendo respectivamente os valores identificados $4,39 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ e $7,97 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$. Comparativamente à liga de solda SAC 305 utilizada como referência de resistência elétrica neste estudo, observa-se que o adesivo formulado a partir das nanofolhas de prata apresentou resistência elétrica média (em circuito) 20% superior à resistência elétrica da solda metálica. Esse foi o melhor resultado inclusive quando comparado com as formulações comerciais.

Os adesivos também foram submetidos a ensaios de envelhecimento e choque térmico, cujos resultados mostram que é possível seguir com o desenvolvimento e aprofundamento dos estudos, uma vez que se apresentaram resilientes em relação aos vários ciclos de choque térmico e à exposição a ambiente extremo em temperatura e umidade.

A temperatura de processo para a fixação de componentes eletrônicos que com a utilização de pasta de solda SAC 305 fica entre 230 e 245°C no pico, foi reduzida em mais de 30%, já que a matriz polimérica empregada atinge sua cura em 170°C.

Assim sendo, este trabalho mostra que é viável a produção de um adesivo eletricamente condutivo isotrópico (ICA) a partir de nanofolhas de prata, dado seus resultados muito similares às referências.

Ficam como indicações de estudos futuros melhorar a dispersão dos nanotubos de carbono para melhor entender esse material, aprimorar a produção de nanofolhas de prata a partir de outros reagentes visto que a hidrazina além de ser restrita à sua venda, apresenta dificuldades em sua compra e também ampliar o leque de ensaios quanto à resistência física-mecânica-térmica das juntas adesivos, de modo a contribuir com maior confiabilidade das juntas de adesão dos componentes.

6. REFERÊNCIAS

ATKINS, P. W. **Physical Chemistry**. 6th. ed. [S.l.]: OUP Oxford, 1999.

BENSON, R. C.; FARRAR, D.; MIRAGLIOTTA, J. A. Polymer adhesives and encapsulants for microelectronic applications. **Johns Hopkins APL Technical Digest (Applied Physics Laboratory)**, 2008. v. 28, n. 1, p. 58–71.

BOLOTOFF, P. V. Solder Alloys: Physical and Mechanical Properties. [S.l.], 2010. Disponível em: <http://alafir.com/reference/solder_alloys/>. Acesso em: 1º mar. 2017.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: An Introduction, 8th Edition**. [S.l.]: Wiley, 2009.

COOMBS, C. **Printed Circuits Handbook**. 6ª ed. [S.l.]: Mcgraw-hill, 2007.

DAOQIANG LU; WONG, C. P. Novel conductive adhesives for surface mount applications. **Proceedings International Symposium on Advanced Packaging Materials. Processes, Properties and Interfaces (IEEE Cat. No.99TH8405)**, 1999. n. February, p. 288–294. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=757328>>.

GREIG, W. J. **Integrated Circuit Packaging, Assembly and Interconnections**. Somerville: Springer, 2007.

Indium Corporation. **Indium Corporation**, [S.l.], [s.d.]. Disponível em: <<http://www.indium.com/blog/media/images/0813/0032.jpg>>. Acesso em: 7 fev. 2018.

INOUE, M. *et al.* Electrical properties of isotropic conductive adhesives composed of silicone-based elastomer binders containing Ag particles. **Journal of Electronic Materials**, 2009. v. 38, n. 9, p. 2013–2022.

KAWAHARA, Y. *et al.* Instant inkjet circuits: Lab-based Inkjet Printing to Support Rapid Prototyping of UbiComp Devices. **Proceedings of the 2013 ACM International Joint Conference on Pervasive and Ubiquitous Computing - UbiComp '13**, 2013. p. 363–372. Disponível em: <<http://dl.acm.org/citation.cfm?doid=2493432.2493486>>.

LI, J.; LUMPP, J. K.; TOWER, F. P. A. Carbon Nanotube Filled Conductive Adhesives for Aerospace Applications. 2007. p. 1–6.

LI, Y.; LU, D.; WONG, C. P. **Electrical Conductive Adhesives with Nanotechnologies**. [S.l.]: Springer US, 2009.

LJUNGKRONA, L.; LAI, Z. Development of Conductive Adhesive Joining for Surface-Mounting Electronics Manufacturing. **IEEE Transactions on Components Packaging and Manufacturing Technology Part B**, 1995. v. 18, n. 2, p. 313–319.

LU, D.; WONG, C. P. High Performance Conductive Adhesives. **IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRONICS PACKAGING MANUFACTURING**, 1999. v. 22, n. 4, p. 324–330.

_____; _____. Development of High Performance Surface Mount Conductive Adhesives. **Electronic Components and Technology Conference**, 2000. p. 892–898.

LU, D.; WONG, C. P. **Materials for Advanced Packaging**. New York: Springer, 2009.

LUO, J. *et al.* **Electrically Conductive Adhesives Based on Thermoplastic Polyurethane Filled With Carbon Nanotubes**. **China Semiconductor Technology International Conference (CSTIC)**. [S.l.]: [s.n.], 2016.

PAVEL, M.; ALEŠ, D.; SEBA, B. **Conductive Adhesive Joints under Combined Load**. **39th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE)**. Czech Republic: [s.n.], 2016.

REN, H. M. *et al.* One-Step Preparation of Silver Hexagonal Microsheets as Electrically Conductive Adhesive Fillers for Printed Electronics. **ACS Applied Materials and Interfaces**, 2015. v. 7, n. 24, p. 13685–13692.

SCHENKEL, E. A. *et al.* Estudo de Adesivos Condutivos Isotrópicos Utilizados para a Fixação de Componentes Eletrônicos. **Revista Matéria**, 2006. p. 420–426.

Tabela Periódica.org. [S.l.], [s.d.]. Disponível em: <<https://www.tabelaperiodica.org/wp-content/uploads/2016/12/Tabela-completa-so-simbolo-quimico-v3.pdf>>. Acesso em: 7 fev. 2018.

UNIÃO EUROPEIA, A. **DIRECTIVA 2002/95/CE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO de 27 de Janeiro de 2003 relativa à restrição do uso de determinadas substâncias perigosas em equipamentos eléctricos e electrónicos**. Diário Oficial da União Europeia, 23 de Fevereiro. Disponível em: <<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32002L0095&qid=1488206267445&from=EN>>.

VLACK, L. H. VAN. **Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais**. 4^a ed. Rio de Janeiro: Elsevier / Editora Campus, 2003.

YUK, H. *et al.* Tough bonding of hydrogels to diverse non-porous surfaces. **Nature Materials**, 2015. v. 15, n. 2, p. 190–196. Disponível em: <<http://www.nature.com/doi/10.1038/nmat4463>><http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26552058>><http://www.nature.com/doi/10.1038/nmat4463>>.