

Cristian Schweitzer de Oliveira

**DESENVOLVIMENTO DE ADESIVOS CONDUTORES
ELÉTRICOS ISOTRÓPICOS COM PARTÍCULAS DE PRATA
TRATADAS COM MOLÉCULAS ORGÂNICAS**

Tese submetida ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais a Universidade
Federal de Santa Catarina para a
obtenção do Grau de Doutor em Ciência
e Engenharia de Materiais
Orientador: Prof. Dr. André Avelino
Pasa

FLORIANÓPOLIS

2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

de Oliveira, Cristian
Desenvolvimento de Adesivos Condutores Elétricos
Isotrópicos com Partículas de Prata Tratadas com
Moléculas Orgânicas / Cristian de Oliveira ;
orientador, André Avelino Pasa, 2017.
101 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais,
Florianópolis, 2017.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2.
Adesivos Condutores Elétricos. 3. Tratamento de
Superfícies. 4. Remoção de Lubrificante. 5.
Reciclagem de prata. I. Avelino Pasa, André. II.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.
III. Título.

**DESENVOLVIMENTO DE ADESIVOS CONDUTORES
ELÉTRICOS ISOTRÓPICOS COM PARTÍCULAS DE PRATA
TRATADAS COM MOLÉCULAS ORGÂNICAS**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 25 de abril de 2017.

Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra
Coordenador do Curso

Prof. Dr. André Avelino Pasa
Orientador

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Silvio Romero de Barros
CEFET-RJ

Prof. Dr. Erildo Dorico
IFSC-SC

Prof. Dr. Fernando Rangel de Souza
UFSC

Prof. Dr. Iuri Stefani Brandt
UFSC

Prof.^a Dr.^a Luana Carina Benetti
UFSC

*Dedico este trabalho em memória de minha mãe, **Solange Schweitzer**. Sem seu carinho, cuidados e ensinamentos, jamais teria me tornado a pessoa que sou, alcançado meus objetivos e atingido a formação acadêmica que tenho hoje. Eternas saudades..... Dedico também a minha amada filha **Manuela**, que com sua chegada me ensinou novos sentimentos e valores que jamais teria conhecimento sem ela.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha companheira de 17 anos, Liziane Lunardi, que participou e ainda participa ativamente de todas minhas conquistas acadêmicas e profissionais. Te amo!

Agradeço ao meu orientador André Avelino Pasa pela sua paciência, confiança por me dar total liberdade em conduzir as pesquisas deste trabalho, pelo seu apoio na formação de parcerias para realizações das caracterizações experimentais, pelos seus ensinamentos e dedicação em tornar este trabalho possível. Ah...pelas suas verduras que tornaram minha vida um pouco mais saudável.

Agradeço a meu pai por toda a formação básica que me proporcionou e apoio dado durante o período de minha cirurgia. A tia Zaira e tio Custódio, por todo apoio e cuidados prestados durante toda a realização deste doutorado e em nossa estadia em Florianópolis. A minha irmã Carol por toda sua atenção, carinho e ajuda. A minha irmã Catiúscia e minha vó Hildegard por estarem sempre em contato e me apoiando, especialmente na parte emocional.

Agradeço aos meus médicos Ananda Caixeta, Tiago Silvestrini e Edson Ramon de Freitas (amigo), que se sempre estiveram alertas e dispostos a tratarem de meu problema cardíaco. Sem seus cuidados, talvez este trabalho não fosse concluído.

Agradeço a todos meus colegas de laboratório, que sempre estiveram dispostos a me ensinar, a fazer e ou ajudar em experimentos. Em especial aos colegas Jonathan (Jhony), Miguélito (em memória), Alexandre, Jelver, Milton, Sílvia, Luís, Cristiani, Cristiano, Bruna, Rafael e Tiago.

Agradeço ao Rogério da PGMAT por sempre estar disposto a resolver as questões burocráticas relacionadas a execução deste doutorado.

Agradeço aos professores Sílvio de Barros, Ricardo Machado, Hugo Gallardo, Alexandre Mello, Tania Beatriz Creczynski-Pasa e Cristiano Binder, por colaborarem com seus equipamentos e laboratórios para a realização de experimentos relativos a execução deste trabalho.

Agradeço ao CNPQ pelo suporte financeiro.

RESUMO

Neste trabalho foi estudado a influência de moléculas orgânicas, principalmente a molécula ditioneitol (DTT), nas propriedades elétricas e mecânicas de adesivos condutores elétricos isotrópicos (ICA). Os ICA foram preparados utilizando dois tipos de partículas de prata como preenchedores: partículas adquiridas comercialmente (AgC) e partículas de prata recicladas obtidas a partir de sucata de joias (AgR). Os resultados mostraram que o tratamento das partículas com moléculas orgânicas obteve sucesso na substituição do lubrificante presente na superfície das partículas de AgC e no recobrimento da superfície das partículas de AgR, neste último caso verificou-se que o tratamento em maiores concentrações evitou a formação de grandes aglomerados de partículas. Entre os ICA preparados com 80% do peso total (pt) de preenchedores, os melhores desempenhos elétricos foram encontrados em ICA feitos com AgR na concentração de 10 mM de soluções de DTT e ácido tioglicólico (MAA), os resultados foram atribuídos a melhor funcionalização das superfícies, menores tamanhos de aglomerados de partículas e dispersão destes na matriz polimérica. Análises mecânicas foram realizadas somente em ICA preparados com AgC e AgR com e sem tratamento por DTT, e foi observado que o uso de AgR melhora a performance mecânica a medida que a concentração do tratamento por DTT é aumentada, já o uso de AgC mostrou efeito contrário. Para os ICAS preparados com 60% pt de preenchedores os resultados mostraram que quando se misturou partículas de AgR com diferentes tamanhos e tratamentos, mais especificamente, na mistura de 55% pt de AgR tratada com 0,1 mM DTT com 5%pt de AgR tratada com 10mM de MAA e dodecanotiol, foram encontradas menores resistividades elétricas com maior reprodutibilidade. Em relação as propriedades mecânicas, a comparação entre ICA preparadas com 80 e 60%pt de preenchedores, mostrou que as melhores performances estão mais relacionadas com a boa dispersão das partículas do que com a quantidade delas inseridas na matriz polimérica.

Palavras-chave: Adesivos condutores elétricos 1. Tratamento de superfícies 2. Remoção de lubrificante 3. Reciclagem de prata 4.

ABSTRACT

In this work we studied the influence of organic molecules, principally Dithiothreitol molecule (DTT), in the electrical and mechanical properties of the isotropic conductive adhesives (ICA). The ICAs were filled with commercial silver micro flakes (AgC) or submicron silver particles from waste jewelry (AgR). The results showed that DTT molecules replaced the lubricant layer present in the AgC fillers and covered with success the surface of AgR particles. In the latter case, the DTT treatment avoided the particles agglomeration. For the ICAs prepared with 80% wt (weight total) of fillers, the best electrical performance was verified in the ICA prepared with AgR fillers treated with 10mM of DTT and thioglycolic acid (MAA) solutions. This result was attributed at the better coating of thiol molecules in the AgR particles surface, the smaller sizes of AgR particle agglomerates and the better dispersion of the AgR fillers in the polymeric matrix. The mechanical analysis were only performed in the ICAs prepared with particles treated with DTT molecules. The best mechanical performance was observed for the ICAs prepared with treated AgR particles in function of the DTT concentration, already the use of AgC showed the opposite. For the ICAs prepared with 60%wt of fillers, the best electrical performance with good reproducibility was verified in the mixture of the fillers with 55%wt of the AgR treated by 0.1mM DTT and 5%wt of the AgR treated by 10mM of the MAA and dodecanethiol. About the mechanical properties, the comparison between ICAs prepared with 80 and 60% wt of fillers, showed that the best performances are more related to the good dispersion of the particles than to the mass of fillers in the polymer matrix.

Keywords: Electrically conductive adhesives 1. Surfaces treatment 2. Lubricant removal 3. Silver recycling 4.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Dois modos de montagem de chips do nível de empacotamento 1. a) soldagem com fios finos e b) batentes de solda na configuração “flip chip”..... 29
- Figura 2:** Nível de empacotamento 2: a) soldagem através de furos em placa de circuito impresso e b) montagem em superfície com pasta. c) chip com bolas de solda que também são utilizadas na técnica de montagem em superfície. 30
- Figura 3:** Ilustração de ECA utilizadas em configuração “flip Chip” – a) ICA entre os contatos elaborada com preenchedores de flocos de prata com contatos em todas as direções e b) ACA com preenchedores de esferas de prata entre os contatos mas, sem contato lateral entre as partículas. 33
- Figura 4:** Gráfico Voltagem x Intensidade de corrente elétrica. Através do gráfico pode-se observar que a junta adesiva feita com ACA formulada com ácido malônico é que apresentou melhor capacidade de transporte de corrente em relação as outras juntas adesivas feitas com ACA. **Legenda:** nano Ag ACA – ACA elaborado com nanopartículas de Ag; dithiol treated nano ACA – ACA elaborado com nanopartículas de Ag tratadas com moléculas ditióis; acid M treated nano ACA – ACA elaborado com nanopartículas de Ag tratadas com ácido malônico e lead-free solder – solda convencional sem chumbo. 39
- Figura 5:** Gráfico Resistência Elétrica x Intensidade de corrente elétrica. Pode se observar, que quando substratos (substrate) e preenchedores (fillers) utilizados na elaboração dos ACA foram tratados (T), a resistência elétrica de juntas feitas com estes materiais foi menor do que as juntas feitas com os mesmos materiais não tratados (N). 40
- Figura 6:** ACA foram elaboradas com micropartículas de Ag tratadas com as três moléculas apresentadas na figura. Melhores desempenhos elétrico e térmico foram encontrados em ACA elaboradas com micropartículas tratadas com CBA. Os bons resultados foram relacionados ao alinhamento perpendicular da molécula de CBA na superfície da Ag. 41
- Figura 7:** A figura mostra ICA elaboradas com: a) micropartículas; mistura de micropartículas e nanopartículas b) sem sinterização e c) com

| | |
|---|----|
| sinterização, que reduz a resistência de contato entre os preenchedores de um ICA. | 42 |
| Figura 8: Imagens de seção transversal de ICA preenchidas com mistura de microflocos e nanopartículas de Ag. Nas imagens pode ser visualizado a sinterização das nanopartículas com os microflocos, que resultou em melhora do desempenho elétrico dos ICA. Legenda: nanoparticles – nanopartículas e sintering – sinterização..... | 43 |
| Figura 9: Esquema mostra processo de produção de nanopartículas de prata in-situ e a sinterização destas em microflocos de cobre cobertos parcialmente com prata. Todo o processo acontece durante a cura da formulação adesiva. Legenda: coordination – coordenação, add in – adicionado em, curing – cura, sintering o sinterização, triethanolamine – trietanolamina, AgNO ₃ – nitrato de prata, Epoxy resin – resina epóxi e Ag-Coated Cu Flake – microflocos de cobre revestidos parcialmente com prata. | 44 |
| Figura 10: Nanoestruturas utilizadas na formulação dos ICA. a) nanopartículas e b) nanobastões..... | 45 |
| Figura 11: ICA elaboradas com mistura de microflocos (45% pt) e nanopartículas de Ag (20% pt). a) cura a 200 °C e b) cura a 300 °C, onde se pode observar o claro efeito da sinterização das nanopartículas na alteração da morfologia do ICA..... | 46 |
| Figura 12: Esquema mostra a diferença de dispersão de nanopartículas de Ag misturadas com micropartículas de Ag. a) sem ancoragem e b) partículas previamente ancoradas nas micropartículas, que resultou em decréscimo na resistividade elétrica do ICA..... | 47 |
| Figura 13: Esquema mostra como a proporção adequada entre micropartículas e nanopartículas (50:50) pode contribuir para melhora da condutividade elétrica de ICA..... | 48 |
| Figura 14: Imagens de nanodendritos de Ag. | 48 |
| Figura 15: a) imagem de nanocintos de Ag e b) esquema de como estes podem estabelecer conexões entre microflocos de Ag, causando decréscimo na resistividade elétrica de ICA elaborados a mistura dos preenchedores. Legenda: Silver Flake – flocos de prata, Ag NB – nanocintos de prata e Epoxy – epóxi..... | 49 |
| Figura 16: Figura mostra de esquema de uma mistura ternária entre microflocos de Ag (Ag-MF), nanoesferas de Ag (Ag-NS) e nanofios de Ag (Ag-NW) na formulação de ICA. A mistura em determinadas | |

| | |
|--|----|
| proporções, pode contribuir para a formação de caminhos elétricos que possibilitam ótimo desempenho elétrico com baixa quantidade de preenchedores..... | 50 |
| Figura 17: Acidificação de nanotubos de carbono de parede simples (SCNT)com H ₂ SO ₄ e HNO ₃ . Tempos de acidificação: a)0h, b)3h, c)5h e d)7h.Conforme os autores, o tempo de acidificação melhorou a dispersão dos nanotubos..... | 52 |
| Figura 18: Esquema com fotos com as etapas do processo de recuperação da prata a partir de sucata de joias..... | 58 |
| Figura 19: Esquema de preparação dos ICA..... | 59 |
| Figura 20: a) esquema de produção por serigrafia das fitas de ICA; onde a é comprimento, d é largura e w espessura. b) foto de uma fita de ICA após processo de cura. Legenda: comprimento (a), largura (d) e espessura (w). | 60 |
| Figura 21: esquema de medida de resistividade por 4 pontas. | 61 |
| Figura 22: a) esquema da montagem das amostras para realização dos testes, onde F é a força aplicada até a ruptura da junta adesiva. b) medidas das peças utilizadas nos testes, onde A é a área onde o adesivo é espalhado para formação da junta. c) foto de duas peças de circuito impresso utilizadas na montagem das amostras. Aparte mais clara foi polida e limpa para espalhamento do adesivo. | 62 |
| Figura 23: a) sucata de joias, b) pedaços de aproximadamente 0,5cm da sucata e c) pó de prata reciclada resultante do processo de reciclagem. | 65 |
| Figura 24: Medida de TGA em partículas de prata comerciais. Entre 140°C e 325°C observar-se uma perda de massa de 0,43%. | 67 |
| Figura 25: espectro de XPS S2p de partículas de prata incubadas com DTT 10 mM com o sinal S 2p _{3/2} constituído por três espécies de enxofre com diferentes energias de ligação: 160,9, 161,8 e 163,4 eV, para somente o enxofre ligado a superfície da prata (S-Ag), superfície tiolada (-R-S-Ag) e grupos tióis não ligados (R-S-H), respectivamente. | 68 |
| Figura 26: Possíveis alinhamentos das moléculas de DTT na superfície das partículas de prata. A esquerda, molécula alinha em pé expondo o grupo -SH; a direita, molécula deitada como os dois enxofres se ligando a prata. | 69 |
| Figura 27: Medidas de perda de massa feitas por TGA em partículas de prata reciclada não tratadas e tratadas com soluções de 0,1, 1 e 10 mM DTT, entre 70 e 525°C. Não houve perda de massa para as partículas não | |

| | |
|---|----|
| tratadas e os percentuais das perdas de massa foram de 0,37%, 0,55% e 1% para partículas tratadas com 0,1, 1 e 10 mM DTT, respectivamente. | 71 |
| Figura 28: a) partículas de prata comerciais sem tratamento. b) mesmas partículas tratadas com solução de 10mMDTT..... | 72 |
| Figura 29: partículas de prata obtidas a partir de sucata de joias. a) sem tratamento por DTT. b), c) e d) tratadas em soluções de DTT nas concentrações de 0,1, 1 e 10 mM, respectivamente. | 73 |
| Figura 30: Adesivos condutores elétricos com 80% pt de partículas de prata comerciais. a) sem tratamento por DTT e b) tratadas com 10mM DTT..... | 74 |
| Figura 31: adesivos condutores elétricos feitos com 80% pt de partículas de prata reciclada. a) sem tratamento por DTT. b),c) e d)tratadas com soluções de DTT nas concentrações de 0,1, 1 e 10mM. | 75 |
| Figura 32: Imagem de seção transversal de ICA preparada com partículas AgR tratadas com 10mM DTT. | 76 |
| Figura 33: resistividade elétrica de ICA feitos com 80%pt de partículas de prata. Obs.: As medidas foram realizadas na temperatura ambiente. | 77 |
| Figura 34: Gráfico de tensão de cisalhamento de ICA feitos com 80%pt de partículas de prata. | 79 |
| Figura 35: Estruturas moleculares das moléculas tióis a) ácido tioglicólido e b) dodecanotiol. | 80 |
| Figura 36: imagens de seção transversal de FEG de ICA preparadas com 80% pt de partículas de AgR tratadas com 10mM de a) dodecanotiol e b) MAA. | 81 |
| Figura 37: imagens de seção transversal ampliadas: a) da Figura 36a; b) da Figura 36b. c) imagem de seção transversal de ICA preparada com partículas de AgR tratadas com 10 mM DTT. | 81 |
| Figura 38: ICA com 60% pt de partículas de AgC: a) sem tratamento e b) tratadas com 10 mM DTT..... | 83 |
| Figura 39: Imagens de ICA com 60% pt de partículas de AgR: a) sem tratamento (imagem de FEG - seção transversal) e tratadas com b) 0.1 mM DTT (imagem de FEG -seção transversal), c) 10 mM MAA (imagem de MEV - seção transversal) e d) 10 mM DTT (imagem de MEV - superfície). | 84 |

| | |
|--|-----|
| Figura 40: ICA com 60% pt de preenchedores e preparados com mistura de partículas, sendo 55% pt de AgR - 0,1 mM DTT e 5% pt de: a) AgR – 10 mM DTT, b) AgR – 10 mM MAA e c) AgR – 10 mM dodecanotiol. d) ICA preparado com 55% pt de AgC – 10 mM DTT e 5% pt de AgR – 10 mM DTT. | 86 |
| Figura 41: espectros de XPS S2p de partículas de AgR tratadas com 10 e 0,1mM DTT. A intensidade do sinal para AgR -10mM DTT é muito maior que para AgR-0,1mM DTT..... | 101 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1: Comparações entre resistividades elétricas de ECA com diferentes concentrações de preenchedores de prata, que diferem nos formatos e tamanhos..... | 34 |
| Tabela 2: Medidas de ângulo de contato de micropartículas de prata sem e com tratamento com ditiotreitól (DTT) | 66 |
| Tabela 3: Resistividade elétrica para ICA preparadas com 80% pt de preenchedores de três diferentes moléculas | 82 |
| Tabela 4: Resistividade elétrica de ICA preparados com 60%pt de preenchedores..... | 87 |
| Tabela 5: Resistividade elétrica de ICA preparados com a mistura de partículas de prata com diferentes tratamentos. A concentração total de preenchedores é de 60% pt..... | 89 |
| Tabela 6: Tensão de cisalhamento em ICAs preparados com 60% pt de preenchedores com e sem mistura de partículas..... | 90 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACA - adesivos condutores anisotrópicos
Ag – prata
AgC - partículas de prata adquiridas comercialmente
AgNO₃ – nitrato de prata
AgR - partículas de prata obtidas a partir da reciclagem de sucata de joias
ASCNT - nanotubos de carbono de parede simples acidificados
Au – ouro
BPD - 4,4'-bifenilditiol
CBA - ácido 4-cianobenzóico
CCVC - condensação de vapor químico
CNT - nanotubos de carbono
DABA - N,n-dimetil-4-amino benzaldeído
DTT - ditioneitol
DGEBA - resina epóxi diglicidil éter de bisfenol A
DSC - calorimetria diferencial de varredura
DWCNT - nanotubos de carbono de dupla parede
ECA - adesivos condutores elétricos
EPA - agência de proteção ambiental
FEG - microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo
ICA - adesivos condutores elétricos isotrópicos
I/O - entrada e saída
MAA - ácido tioglicólico
MWCNT - nanotubos de carbono de múltiplas paredes
NaBH₄ – borohidreto de sódio
NaCl – cloreto de sódio
ODT – octadecanotiol
PANI – polianilina
PCB - placa de circuito impresso FR-1
PCI - placa de circuito impresso
PHT - soldagem através de furos em placa de circuito impresso
PVP - poli(vinil pirrolidona)
RoHS - restrição de substâncias perigosas
SCNT - nanotubos de carbono de parede simples
SEM - microscopia eletrônica de varredura
SMT - montagem em superfície
SnAg - liga de estanho-prata
SnAgCu - liga de estanho-prata-cobre

SnBi - liga de estanho-bismuto
SnCu - liga de estanho-cobre
Sn-Pb ou SnPb - liga de estanho-chumbo
SnZn - liga de estanho-zinco
TEPA – tetraetilenopentamina
TPA - ácido tereftálico
TGA - análises termogravimétricas
TPN - tereftálico nitrilo
XPS - espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
%pt – percentual no peso total

LISTA DE SÍMBOLOS

A - área

a – comprimento

$C\left(\frac{a}{d}, \frac{d}{s}\right)$ - fator de correção dependente das dimensões da amostra e da distâncias entre as pontas

F – força

d – largura

w – espessura

ρ -resistividade elétrica

ρ_s - resistividade da folha

σ - resistência ao cisalhamento

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 27 |
| 1.1. Técnicas de Soldagem de Componentes Microeletrônicos | 28 |
| 1.2. Materiais Utilizados na Soldagem de Componentes Eletrônicos e Questões Ambientais..... | 30 |
| 1.3. Adesivos Condutores Elétricos (ECA)..... | 32 |
| 2. ADESIVOS CONDUTORES ELÉTRICOS – “ESTADO DA ARTE” | 37 |
| 2.1. ECA com Preenchedores Tratados por Moléculas Orgânicas.... | 37 |
| 2.2. ECA com partículas de diferentes formas e tamanhos..... | 41 |
| 3. JUSTIFICATIVA | 55 |
| 3.1. Objetivos | 55 |
| 3.1.1. Objetivo Geral..... | 55 |
| 3.1.2. Objetivos Específicos..... | 55 |
| 4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS | 57 |
| 4.1. Preparo do pó de prata reciclada | 57 |
| 4.2. Micropartículas de prata comerciais | 58 |
| 4.3. Tratamento das partículas de prata por moléculas orgânicas | 58 |
| 4.4. Preparação dos ICA | 59 |
| 4.5. Preparação de amostras para medidas de resistividade elétrica . | 60 |
| 4.6. Preparação de amostras para testes de resistência ao cisalhamento | 61 |
| 4.7. Caracterização Física e Química das Partículas | 63 |
| 4.8. Caracterização Morfológica das Partículas e ICA..... | 63 |
| 4.9. Caracterização Térmica dos ICA..... | 63 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 65 |
| 5.1. Produção de Pó de Prata Reciclada..... | 65 |
| 5.2. Tratamento das Partículas de Prata por Moléculas de Ditiotretiol (DTT)..... | 66 |
| 5.2.1. Análises da Funcionalização das Partículas Tratadas com DTT..... | 66 |
| 5.2.2. Análise da Degradação das Moléculas de DTT Adsorvidas nas Superfícies das Partículas de Prata..... | 70 |
| 5.3. Caracterização Morfológica das Partículas de Prata | 71 |
| 5.3.1. Partículas de Prata Comerciais (AgC)..... | 71 |
| 5.3.2. Partículas de Prata Reciclada (AgR)..... | 72 |
| 5.4 - ICA com 80%pt de Partículas de Prata Tratadas com DTT..... | 74 |
| 5.4.1 – Caracterização Morfológica..... | 74 |
| 5.4.2. Resistividade Elétrica dos ICA | 76 |

| | |
|--|-----|
| 5.4.3. Tensões de Cisalhamento dos ICA | 78 |
| 5.5. ICA feitos com 80%pt de Partículas de Prata Tratadas com Ácido Tioglicólico (MAA) e Docecanotiol..... | 80 |
| 5.5.1. Caracterização Morfológica..... | 80 |
| 5.5.2. Resistividade Elétrica dos ICA | 82 |
| 5.6. ICA Preparados com 60% pt de Partículas AgR Tratadas com Moléculas Orgânicas | 82 |
| 5.6.1. Caracterizações Morfológica | 83 |
| 5.6.2. Caracterização Elétrica | 86 |
| 5.6.3. Estudo das Propriedades Mecânicas | 90 |
| 7. CONCLUSÃO | 93 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 95 |
| APÊNDICE A – Curvas de XPS para AgR – 10mM e 0,1mM DTT | 101 |

1. INTRODUÇÃO

A microeletrônica está cada vez mais presente no cotidiano das pessoas através do uso e consumo de dispositivos eletrônicos como celulares e microcomputadores. O processo de construção destes dispositivos envolve a montagem de componentes e a soldagem destes em placa de circuito impresso, para isso normalmente se faz uso da tradicional liga de estanho e chumbo. Entretanto, o chumbo é altamente prejudicial para o meio ambiente e ao ser humano, por este motivo existe uma preocupação global em encontrar alternativas para a substituição desse tipo de solda [1-3]. Além disso, como os dispositivos microeletrônicos estão se tornando cada vez menores, necessitam de conexões do tipo passo fino (do inglês, fine pitch). A utilização da solda tradicional nesse tipo de conexões pode levar a formação de defeitos de soldagem, como a formação de pontes ou bolas de solda [2]. Uma promissora alternativa são os adesivos condutores elétricos (ECA – em inglês, Electrically Conductive Adhesives). Estes adesivos são basicamente elaborados pela dispersão de partículas condutoras elétricas (preenchedores) em uma matriz polimérica. As partículas são responsáveis pelas propriedades elétricas e a matriz polimérica pelas propriedades mecânicas do adesivo [4]. O volume de partículas inseridas determina se o adesivo irá conduzir eletricidade em todas as direções (isotrópico) ou em uma única direção (anisotrópico) [5, 6].

Entre os preenchedores, os comumente utilizados são micropartículas de prata. A prata é escolhida por sua alta condutividade elétrica, boa processabilidade e por seu óxido nativo ser condutor [6]. No entanto, as partículas disponíveis no mercado além do elevado custo, normalmente são fabricadas com a utilização de lubrificantes, geralmente ácidos graxos de longa cadeia carbônica, que são importantes para a dispersão das partículas no polímero, mas tornam as partículas menos condutoras [7, 8]. Uma solução é a substituição dos ácidos graxos por outros componentes químicos, tais como ácidos carboxílicos e moléculas tióis [9, 10].

O formato da partícula é importante nas propriedades elétricas e mecânicas dos ECA. O formato mais comum é o de “flocos”, no entanto pesquisas recentes mostraram que partículas de outros formatos com alta razão entre comprimento e diâmetro, permitem a elaboração de ECA com menor concentração de preenchedores, sem diminuir a condutividade elétrica, minimizando custos e melhorando as propriedades mecânicas.

Vantagens que não são verificadas quando se utiliza somente as partículas em formato de “flocos” [11, 12].

Neste trabalho será investigada a preparação de ECA com partículas de prata tratadas com moléculas orgânicas, buscando alternativas experimentais mais simples e de baixo custo. O objetivo principal é elaborar ECA com desempenhos elétrico e mecânico iguais ou superiores aos adesivos comerciais e ou resultados atuais presentes na literatura.

Nos próximos tópicos serão tratados com mais detalhes temas como técnicas de soldagem de componentes eletrônicos, materiais usados para soldagem em microeletrônica e questões ambientais, os adesivos condutores elétricos e o estado atual da arte. Na sequência serão apresentados a justificativa e os objetivos do trabalho, os procedimentos experimentais utilizados, os resultados alcançados juntamente com a discussão e, por fim, a conclusão do trabalho.

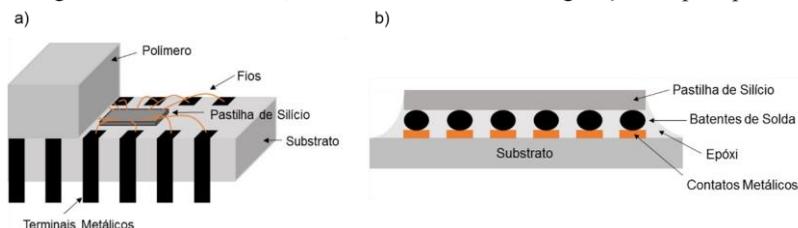
1.1. Técnicas de Soldagem de Componentes Microeletrônicos

Soldagem pode ser definida como a formação de juntas metálicas (solda) utilizando substâncias com ponto de fusão abaixo de 425°C. Na microeletrônica a solda oferece as conexões elétricas e mecânicas na montagem de componentes microeletrônicos, assim como a fixação destes em placas de circuito impresso. Também deve apresentar boa condutividade térmica para dissipação do calor gerado pelos componentes.

Quando aplicada em microeletrônica, a solda pode ser dividida em dois níveis de empacotamento. O de nível 1 refere-se a montagem de “chips” e pode ser feita de dois modos: através de fios finos ou batentes de solda, ambos são apresentados na Figura 1. No primeiro modo uma pastilha de silício com fios de ouro é mecanicamente fixada no centro de um substrato, então os fios são conectados a terminais metálicos e, por fim, um polímero preenche o chip para protegê-lo do ambiente externo. No segundo modo, denominado de configuração “*flip chip*”, batentes de solda são fixados em uma pastilha de silício que é soldada aos contatos do substrato por refusão de solda, por fim um preenchimento orgânico (geralmente epóxi) é usado para melhorar a adesão mecânica [2, 13]. Em relação a soldagem com fios finos, a configuração “*flip chip*” permite um número muito maior de terminais de I/O (entrada e saída) numa mesma área, devido ao pequeno tamanho dos batentes de solda, que também possibilitam um melhor desempenho elétrico, devido a baixa

capacitância, indutância e resistência. Por isso, é o modo mais utilizado pela indústria microeletrônica [13, 14].

Figura 1: Dois modos de montagem de chips do nível de empacotamento 1. a) soldagem com fios finos e b) batentes de solda na configuração “flip chip”.

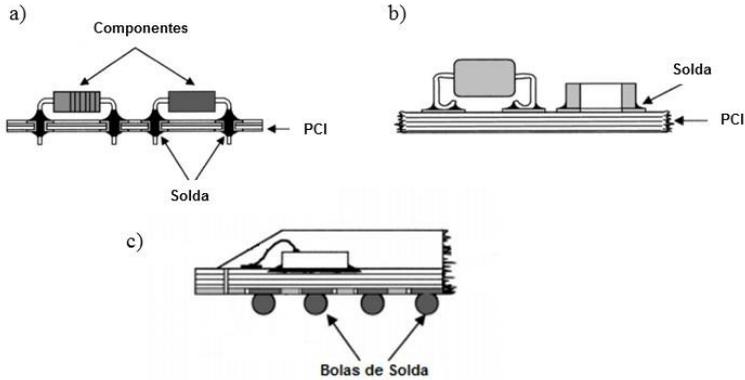


Fonte: : baseado em Abtew, 2000 [2].

O segundo nível de empacotamento refere-se à fixação de componentes encapsulados na placa de circuito impresso (PCI). São duas as técnicas de soldagem para este nível, soldagem através de furos em placa de circuito impresso (em inglês, pin-through-hole (PTH)) e montagem em superfície (em inglês, surface mount technology (SMT)) [2].

A soldagem de componentes pela técnica SMT é feita por refusão, em que a pasta (ou bola de solda) em um dos contatos é aquecida até se fundir, e ao ser resfriada solidifica-se formando uma junta entre o componente e a PCI. No caso da técnica PTH primeiramente os componentes são inseridos em furos na PCI, depois passam por um fluxo de banho de solda derretida, em seguida ocorre o resfriamento e solidificação da solda formando a junta[2, 13]. A Figura 2 apresenta componentes fixados em placa de circuito impresso por SMT com pasta e PTH, respectivamente. A Figura2c mostra contatos de bolas de solda, que também podem ser usadas na técnica SMT.

Figura 2: Nível de empacotamento 2: a) soldagem através de furos em placa de circuito impresso e b) montagem em superfície com pasta. c) chip com bolas de solda que também são utilizadas na técnica de montagem em superfície.



Fonte: Abtew, 2000 [2].

1.2. Materiais Utilizados na Soldagem de Componentes Eletrônicos e Questões Ambientais

A liga de estanho-chumbo (Sn-Pb) é geralmente usada na proporção de 63% de Sn e 37% Pb, cujo ponto de fusão é 183 °C, temperatura que é compatível com os materiais utilizados na montagem dos dispositivos eletrônicos [2]. A liga também apresenta outras vantagens como alta ductilidade e robustez mecânica mesmo com variações na composição, tipos de contatos, parâmetros de processamento e etc., além disso é ideal para a produção em larga escala na indústria eletrônica [15]. No entanto, fatores tecnológicos como a crescente necessidade de fabricação de componentes microeletrônicos cada vez menores, exigem conexões (soldas) cada vez mais finas denominadas de “fine pitch” (< 0,5 mm) e a solda de Sn-Pb apresenta sérias limitações em relação a este tipo de conexão [2].

Além do fator tecnológico, a presença de chumbo é um sério problema relacionado a liga Sn-Pb. O chumbo tem sido citado pela agência de proteção ambiental (EPA) dos EUA, como um dos 17 elementos mais venenosos para a vida humana e meio ambiente. O acúmulo de chumbo ao longo do tempo pode causar danos cerebrais, no sistema nervoso, fígado e rins. As pessoas que mais ficam expostas a contaminação direta são os profissionais que trabalham no processo de soldagem de componentes eletrônicos, principalmente no processo que

utiliza soldagem por banho de solda. No entanto, não somente os profissionais da indústria eletrônica são passíveis de contaminação por chumbo, o descarte dos resíduos eletrônicos em aterros leva a contaminação das fontes de água e biosfera, podendo contaminar não só o meio ambiente como o ser humano [2, 16].

Por estes motivos, a União Europeia elaborou a diretiva sobre a restrição de substâncias perigosas (em inglês, Restriction of Hazardous Substances Directive (RoHS) 2002/95/EC), que tomou efeito em 1 de julho de 2006, transformada em lei pela União Europeia em 01 de julho de 2011 tendo entrado em vigor no dia 21 do mesmo mês. Em 02 de janeiro de 2013 a diretiva também virou lei no Reino Unido. A RoHS determina o banimento de novos equipamentos elétricos e eletrônicos que contenham chumbo e outros cinco materiais tóxicos, acima dos níveis aceitos [17]. Da mesma forma, a Agência de Proteção Ambiental dos EUA determina que para descarte de um produto a quantidade de chumbo deve ser menor do que 0,1% [18].

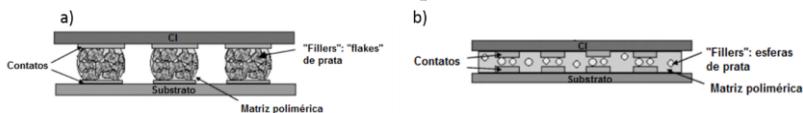
Devido às restrições comerciais ao uso de chumbo, grandes esforços têm sido feitos para o desenvolvimento de soldas eletrônicas livres de chumbo e ambientalmente saudáveis. Existem as soldas de ligas de estanho com outros metais que, no entanto, devem cumprir uma série de requisitos, como ponto de fusão próximo da liga Sn-Pb, resistência e integridade igual ou superior, e custos de produção competitivos [19]. Entre as várias composições existentes, as ligas de SnBi, SnAg e SnZn se destacam por possuírem ponto de fusão e molhabilidade comparáveis com a solda de SnPb [20]. Contudo, as ligas de SnAgCu, SnAg e SnCu são as mais aceitas pela indústria. Dentre estas, a liga de SnAgCu é a mais utilizada por causa de qualidade da solda, de excelente resistência a deformação e melhor compatibilidade com os atuais componentes eletrônicos. Apesar das vantagens, as ligas alternativas a SnPb apresentam alta temperatura de fusão (20 a 40°C mais alto), que pode causar danos aos componentes eletrônicos, pois, as temperaturas são maiores do que a temperatura de transição vítrea da resina epóxi normalmente utilizada na maioria dos materiais poliméricos presentes em placas de circuito impresso, exigindo assim a fabricação de componentes mais “robustos”, consequentemente, mais caros. Também não são confiáveis quando submetidas a variações térmicas e as propriedades específicas tendem a ser menos reproduzíveis em condições de fabricação [15, 21, 22].

1.3. Adesivos Condutores Elétricos (ECA)

Outra alternativa para a liga Sn-Pb são os adesivos condutores elétricos (ECA). Como já mencionado, os ECA são compostos por partículas condutoras elétricas (preenchedores) incorporadas em uma matriz polimérica. Geralmente, os materiais poliméricos utilizados são de resinas termorrígidas (epóxi, éster de cianeto e poliuretano) e termoplásticos como epóxi fenólico e poliamida. A resina epóxi é a mais utilizada devido sua alta adesão e baixa constante dielétrica [22, 23]. Em relação aos preenchedores, são vários os materiais utilizados, tais como prata, ouro, paládio, níquel, cobre, carbono de vários tipos e formas, entre outros. Destes a prata é a mais comumente utilizada na fabricação de ECA devido à sua excelente condutividade, durabilidade química, simples processamento e, além disso, a prata é única entre todos os metais de “custo-médio” que, por natureza, possui óxido condutor [6, 23]. Quanto ao formato, normalmente os “preenchedores” possuem forma de esferas, fibras, flocos ou grãos [22].

Existem dois tipos de adesivos condutores elétricos: adesivos condutores anisotrópicos (ACA - anisotropically conductive adhesives), geralmente compostos por preenchedores de tamanho entre 3-5 μ m, e os adesivos condutores isotrópicos (ICA - isotropically conductive adhesives), compostos por preenchedores de 1 - 10 μ m. Sendo o que realmente diferencia os tipos de ECA é o limiar de percolação para a condução elétrica, que depende da forma, quantidade e do tamanho dos preenchedores. O limiar pode ser quantificado pela fração de volume dos preenchedores no ECA, na ordem de 15 – 25 % ou 55 – 65 % em fração do peso total do adesivo. Se o ECA possui quantidade de preenchedores maior que o limiar de percolação, então este é classificado como ICA, conduzirá corrente elétrica igualmente em todas as direções, caso contrário é classificado como ACA e conduzirá somente em uma direção, geralmente vertical ou eixo Z em relação ao plano de aplicação do adesivo condutor[5, 6]. A Figura 3 abaixo ilustra os dois tipos de adesivos condutores usados na configuração “flip chip”.

Figura 3: Ilustração de ECA utilizadas em configuração “flip Chip” – a) ICA entre os contatos elaborada com preenchedores de flocos de prata com contatos em todas as direções e b) ACA com preenchedores de esferas de prata entre os contatos mas, sem contato lateral entre as partículas.



Fonte: Yim, 2008 [23].

A condutividade elétrica dos ECA é determinada pela medida da resistividade elétrica dos adesivos. Como os ICA possuem maior quantidade de preenchedores o contato entre estes é facilitado, conseqüentemente a condutividade elétrica é maior e a resistividade elétrica é mais baixa do que os ACA. No entanto, ECA com quantidade de preenchedores abaixo do intervalo do limiar de percolação, podem ter resistividades elétricas semelhantes à dos ICA. A condutividade elétrica em todas as direções pode ser estabelecida devido ao formato dos preenchedores, embora a quantidade seja abaixo do valor geralmente estabelecido para o limiar de percolação[12, 24, 25]. A Tabela 1 apresenta alguns valores de resistividade elétrica de ECA feitos com preenchedores de prata de formatos e em concentrações diferentes.

Tabela 1: Comparações entre resistividades elétricas de ECA com diferentes concentrações de preenchedores de prata, que diferem nos formatos e tamanhos.

| Preenchedor (formato e proporção utilizada nos ECA) | Tamanho | % peso total | Resistividade Elétrica ($\Omega \cdot \text{cm}$) | Refs . |
|---|---|--------------|---|--------|
| Ag (MFs) | 0,8–2 μm e 1,9–5,5 μm | 80 | $>10^{-4}$ e 1×10^{-5} | [26] |
| Ag (NBs e NPs) | NPs: 50-60 nm NBs: 100 nm (d); 5 μm (L) | 50 | $3,4 \times 10^{-5}$ | [27] |
| Ag (4NPs e 6MFs) | * | 80 | $4,8 \times 10^{-5}$ | [28] |
| Ag (NPs e MFs) | * | 80 | $7,5 \times 10^{-5}$ | [29] |
| Ag (MFs) | 1-20 μm | 80 | $10^{-3} - 1,2 \times 10^{-4}$ | [30] |
| Ag (MHs) | 1 μm | | 8×10^{-5} | |
| Ag (MFs) | * | 80 | $2,3-0,23 \times 10^{-4}$ | [31] |
| Ag (MEs) | 1 μm | 56 | 3.64 | [32] |
| Ag (NPs) | 100 nm | 75 | $3,65 \times 10^{-1}$ | |
| Ag (NFs) | 3 nm (d); 1,5 μm (L) | | $1,2 \times 10^{-4}$ | |
| Ag (MEs) | 1 μm | | $7,5 \times 10^{-4}$ | |
| Ag (MFs) | 50-70 μm | 50 | $9,3 \times 10^{-4}$ | [33] |
| Ag (MFs) | MFs: 3 μm e NDs: | 60 | $5,1 \times 10^{-4}$ | |
| Ag (5MFs e 1NDs) | 30-100 nm(d); >450 nm (L) | | $1,3 \times 10^{-4}$ | |
| Ag (NFs) | 30 nm(d); $>5-6$ μm (L) | 53 | $1,9 \times 10^{-4}$ | [34] |
| Ag (MEs) | | 73 | $5,3 \times 10^{-4}$ | |
| Ag (NPs) | 1 μm 100 nm | 75 | $1,4 \times 10^{-3}$ | |
| Ag (1MFs e 1NPs) | MFs: 3 μm e NPs: | 33 | 2,48 | [35] |
| Ag (1MFs e 3NPs) | 110 nm | | 10^2 | |
| Ag (3MFs e 1NPs) | | | 10^4 | |
| Ag (MFs) | 4-8 μm | 40 | 10^2 | [36] |
| Ag (NPs) | 80 nm | | 10^1 | |
| Ag (MFs) | 5-10 μm | 75 | $2,4 \times 10^{-4}$ | [10] |
| Ag (MFs) | 3-10 μm | 76 | $4,77 \times 10^{-4}$ | [37] |
| Ag (MFs) | 10 μm | 70 | $4,23 \times 10^{-3}$ | [38] |
| Ag (MEs) | 5-8 μm | | $7,21 \times 10^{-3}$ | |
| Ag (1MEs e 1NPs) | MEs: 5-8 μm e NPs: | | 5,88 | |
| Ag (4MEs e 1NPs) | 50-150 nm | | 0,36 | |
| Ag (NPs) | 50-150 nm | | Não Condutiva | |
| Solda de Sn40/Pb60 | - | >95 | 3×10^{-5} | [39] |

Legenda: MFs (microflocos); MEs (microesferas); MHs (microhexagonais); NPs (nanopartículas); NFs (nanofios); NDs (nanodendritos); NBs (nanobastões); d (diâmetro); L (comprimento).

* Trabalhos com sinterização de partículas – tamanho não definido.

Como se pode observar na Tabela 1, no geral a resistividade elétrica dos ECA é um pouco menor do que a solda tradicional de estanho-chumbo (Sn40/Pb60). No entanto, em outras comparações os ECA apresentam vantagens, tais como: ambientalmente amigáveis, baixa temperatura de cura (entre 25 e 150 °C) - que causa baixa tensão térmica aos substratos e componentes, menos passos de processamento (reduzindo os custos) e, principalmente, a capacidade de conexões do tipo passo fino para formar microjuntas (devido ao pequeno tamanho dos preenchedores). Em relação às propriedades mecânicas, os ECA apresentam flexibilidade, resistência à fluência e amortecimento mecânico, que diminuem as possibilidades de falhas nas conexões. Os ECA ainda possuem algumas limitações e desvantagens, além de menor condutividade elétrica: resistência limitada ao impacto, resistência de contato instável e baixa resistência mecânica quando submetidos a condições climáticas variadas [6, 16, 22]. Com o propósito de resolver essas questões, nos últimos anos pesquisas têm sido realizadas sobre materiais e métodos relacionados com a formulação dos ECA. A seguir serão apresentados alguns destes trabalhos.

2. ADESIVOS CONDUTORES ELÉTRICOS – “ESTADO DA ARTE”

Existem muitos materiais e métodos que podem ser utilizados para a produção de ECA. Quanto aos materiais, pode haver variação na composição da matriz polimérica feita geralmente com epóxi, mas também com poliuretano, polianilina (PANI), e outros. Assim como, vários materiais podem ser utilizados como preenchedores, o mais tradicional é a prata, mas há estudos com cobre, níquel, grafeno e nanotubos de carbono. E estes podem sofrer variações nas formas, tamanhos e tratamentos. A revisão bibliográfica apresentada a seguir irá focar apenas em estudos que serviram de base para a justificativa deste trabalho.

2.1. ECA com Preenchedores Tratados por Moléculas Orgânicas

Como já mencionado na introdução a maioria das partículas comerciais disponíveis no mercado são funcionalizadas com lubrificantes que, em geral, são ácidos graxos de longa cadeia carbônica. A presença destes lubrificantes é importante para a dispersão das partículas na matriz polimérica, porém tem a desvantagem de reduzir a condutividade elétrica das partículas e conseqüentemente a dos ECA [7, 8]. Uma alternativa é a remoção do lubrificante ou a sua substituição por outro tipo de molécula. A seguir serão apresentados alguns trabalhos encontrados na literatura que utilizaram este tipo de procedimento.

Lu et al., 1999 [8], mostraram que o uso de ácidos de cadeias curtas como éter butílico do dietilenoglicol e polietilenoglicol, substituíram parcialmente a camada lubrificante, melhorando a condutividade elétrica dos ECA.

Cui et al., 2014 [10], funcionalizados com quatro diferentes moléculas: 3-aminopropiltrimetoxissilano, ácido hexanodióico, 3-mercaptopropiltrimetoxissilano e ácido tioglicólico. Os melhores resultados foram encontrados utilizando ácido hexanodióico na quantidade de 0,5% do peso total do adesivo. Eles mostraram que o ácido hexanodióico cobre totalmente a superfície dos microflocos possibilitando a obtenção de menor resistividade elétrica e melhores propriedades mecânicas dos ICA, quando comparados com os adesivos feitos com preenchedores sem funcionalização.

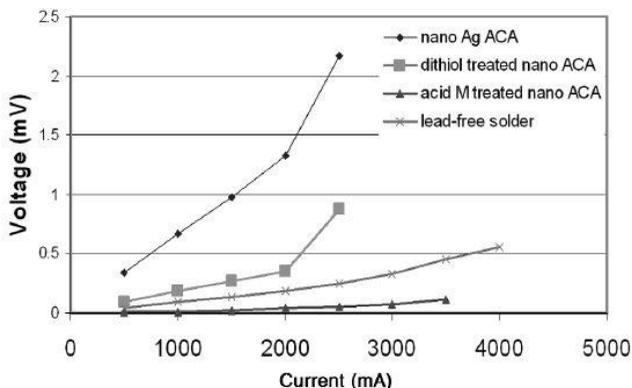
Li et al., 2004 [9], substituíram o surfactante ácido esteárico por ácidos dicarboxílicos de curta cadeia carbônica e observaram que os

ácidos malônico e adípico melhoraram a condutividade dos ECA sem afetar as propriedades físicas e mecânicas. Neste caso, a melhora na condutividade elétrica foi atribuída as ligações simples da curta cadeia carbônica, que facilitam o transporte de elétrons entre as partículas de prata. O mesmo efeito não foi verificado com o uso de ácido tereftálico devido a presença de um anel benzeno entre os grupos carboxílicos, que dificulta o transporte de elétrons e reduz a condutividade elétrica das partículas tratadas.

Outros trabalhos sobre ACA, apresentados na sequência, também mostraram que o tratamento de partículas metálicas (ex.: Au e Ag) por moléculas orgânicas permite melhor fluxo de elétrons e reduz a resistência elétrica das partículas possibilitando alto fluxo de corrente através dos ACA.

Li et al., 2005 [40], utilizaram ácido malônico e 1,4-benzenoditiol para funcionalizar nanopartículas de prata, que foram usadas como preenchedores de ACA. Os resultados mostraram que a condutividade elétrica, a capacidade de transporte de corrente e a condutividade térmica foram significativamente melhoradas, principalmente com o uso de ácido malônico. Além disso, a estabilidade térmica das moléculas nas nanopartículas foi testada e para temperaturas abaixo de 150 °C se demonstraram estáveis. A Figura 4 mostra o gráfico voltagem x intensidade de corrente elétrica para os ACA formulados no trabalho, quando utilizados em juntas adesivas. Pode-se observar em relação a outras juntas de ACA, que a junta com ACA formulado com nanopartículas de prata tratadas com ácido malônico mantém um comportamento próximo a ôhmico (curva linear) em correntes mais elevadas, ou seja, apresenta melhor capacidade de transporte de corrente.

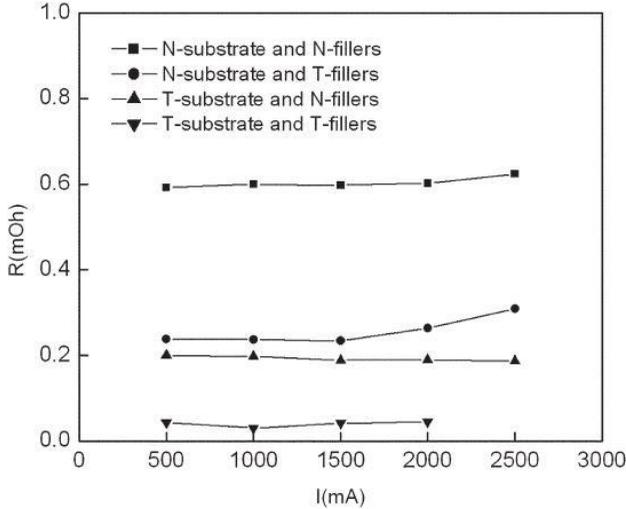
Figura 4: Gráfico Voltagem x Intensidade de corrente elétrica. Através do gráfico pode-se observar que a junta adesiva feita com ACA formulada com ácido malônico é que apresentou melhor capacidade de transporte de corrente em relação as outras juntas adesivas feitas com ACA. **Legenda:** nano Ag ACA – ACA elaborado com nanopartículas de Ag; dithiol treated nano ACA – ACA elaborado com nanopartículas de Ag tratadas com moléculas ditióis; acid M treated nano ACA – ACA elaborado com nanopartículas de Ag tratadas com ácido malônico e lead-free solder – solda convencional sem chumbo.



Fonte: Li, 2005[40].

Em outro trabalho de Li et al., 2005 [41], octadecanotiol (ODT), ácido tioglicólico (MAA) e 1,4-benzenoditiol foram utilizados nos tratamentos de partículas poliméricas revestidas com ouro e dos contatos de ouro utilizados na formação de juntas metálicas. A estabilidade térmica das moléculas com as superfícies de ouro foi verificada nas temperaturas de 100 °C e 150 °C, os resultados mostraram que todas as moléculas permaneceram estáveis a 100 °C, no entanto a 150 °C o ODT e o MAA foram degradados, enquanto que o benzenoditiol permaneceu relativamente estável. Também foi mostrado que juntas adesivas feitas com partículas tratadas, em baixas temperaturas de cura, apresentaram menor resistência elétrica do que as juntas feitas com partículas não tratadas, como pode se observar na Figura 5, que mostra o gráfico de resistência elétrica x intensidade de corrente elétrica retirado do trabalho.

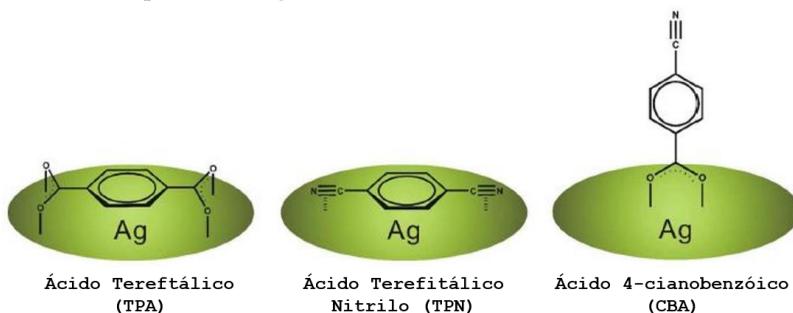
Figura 5: Gráfico Resistência Elétrica x Intensidade de corrente elétrica. Pode se observar, que quando substratos (substrate) e preenchedores (fillers) utilizados na elaboração dos ACA foram tratados (T), a resistência elétrica de juntas feitas com estes materiais foi menor do que as juntas feitas com os mesmos materiais não tratados (N).



Fonte: Li, 2005[41].

Zhang et al., 2009 [42], utilizaram três moléculas com diferentes grupos funcionais, ácido tereftálico (TPA), tereftálico nitrilo (TPN) e ácido 4-cianobenzóico (CBA), para o tratamento de micropartículas de prata (~500nm) utilizadas na formulação de ACA. Juntas metálicas foram formadas com os ACA e os resultados mostraram que houve decréscimo da resistência elétrica e capacidade de transporte de corrente, nos ACA formulados com micropartículas tratadas com TPA e, principalmente por CBA. Os bons resultados para micropartículas tratadas com CBA também foram encontrados em relação a estabilidade térmica das moléculas adsorvidas nas superfícies da Ag. Estes resultados foram relacionados ao alinhamento perpendicular das moléculas de CBA adsorvidas nas superfícies metálicas. O alinhamento das três moléculas utilizadas no estudo é mostrado na Figura 6.

Figura 6: ACA foram elaboradas com micropartículas de Ag tratadas com as três moléculas apresentadas na figura. Melhores desempenhos elétrico e térmico foram encontrados em ACA elaboradas com micropartículas tratadas com CBA. Os bons resultados foram relacionados ao alinhamento perpendicular da molécula de CBA na superfície da Ag.



Fonte: Zhang, 2009 [42].

Em outro trabalho de Zhang et al., 2010[43], ACA foram elaboradas com partículas micrométricas de Ag (~500 nm) e partículas poliméricas cobertas por Au (~3 μm) ambas tratadas com 4,4'-bifenilditiol (BPD). O trabalho mostrou que a alta afinidade com Ag e Au do grupo tiol presente no BPD, colaborou para a construção de ligações moleculares conjugadas entre as superfícies metálicas, que permitiram uma maior capacidade de transporte de corrente e menor resistência elétrica de juntas adesivas formadas com os ACA formulados com as micropartículas tratadas.

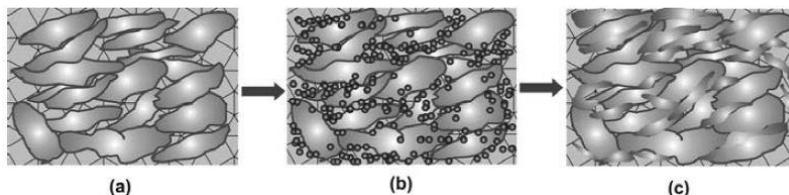
2.2. ECA com partículas de diferentes formas e tamanhos

É fundamental que um ECA tenha baixa resistência elétrica para ter condutividade comparável as das soldas feitas somente com ligas metálicas. A resistência elétrica total de um ECA é igual a soma das resistências intrínseca dos preenchedores e a resistências dos contatos entre eles. Então, no caso de se manter a mesma substância de que são feitos os preenchedores dos ECA (ex.: Ag), o que influenciará na resistência total é a resistência de contato, que depende do tamanho e forma das partículas, além da existência ou não de material polimérico entre elas. No caso de ser mantida a mesma quantidade de preenchedores em ECA, a resistência de contato aumentará de acordo com o maior número de contatos entre as partículas. Por isso, o que se deseja são formulações adesivas onde os preenchedores se conectem formando

caminhos para o transporte de corrente elétrica, com o menor número de pontos de contato possível. Neste sentido, trabalhos recentes apresentam a mistura de preenchedores de tamanhos diferentes como solução para o decréscimo da resistência de contato em ECA. Em geral estes trabalhos estudam formulações adesivas preenchidas por partículas de diferentes formas com ou sem tratamento por moléculas orgânicas, passíveis ou não de sinterização e, em alguns, mistura de partículas de materiais diferentes. Estes trabalhos serão apresentados e discutidos a seguir.

Um grande número de trabalhos investiga ECA com a incorporação de nanopartículas substituindo totalmente ou parcialmente as micropartículas, o que se relata é que essa substituição aumenta o número de contatos e conseqüentemente pode aumentar a resistência elétrica total dos adesivos [6, 23]. No entanto, alguns resultados mostram que nanopartículas de prata podem apresentar sinterização (fusão de superfícies adjacentes) na faixa de temperatura de cura dos ECA, com isso o número de contatos diminui entre as nanopartículas ou entre as nano e micropartículas, levando a um decréscimo das resistências de contato e, conseqüentemente, também a total. A Figura 7 retirada de Zhang et al., 2010 [28], apresenta modelos de mistura de nanopartículas com micropartículas sem e com sinterização.

Figura 7: A figura mostra ICA elaboradas com: a) micropartículas; mistura de micropartículas e nanopartículas b) sem sinterização e c) com sinterização, que reduz a resistência de contato entre os preenchedores de um ICA.



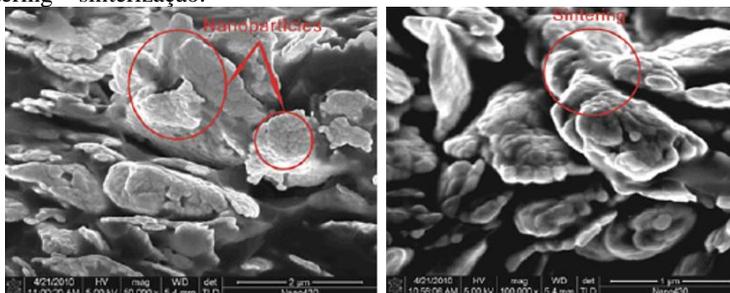
Fonte: Zhang, 2010 [28].

Para a sinterização em baixa temperatura se faz necessária a remoção de moléculas orgânicas ou óxido de prata da superfície das nanopartículas de Ag, pois, impedem a difusão entre as superfícies. A sinterização de nanopartículas de Ag envolve a utilização de vários agentes estabilizantes (surfactantes) que evitam a agregação e controlam a distribuição de tamanho, forma e solubilidade. Como os surfactantes apresentam forte interação com as superfícies das nanopartículas é necessária alta temperatura para a decomposição dos resíduos de

superfície ($> 250\text{ }^{\circ}\text{C}$). A questão é que altas temperaturas não são compatíveis com a maioria das matrizes poliméricas utilizadas na formulação de ECA [25, 28, 29, 44, 45]. Trabalhos como o de Zhang et al., 2010 [28], mostram alternativas na produção de nanopartículas para a sinterização em baixas temperaturas. Eles sintetizaram nanopartículas de Ag por combustão e condensação de vapor químico (CCVC) utilizando carboxilato de prata como agente precursor, com isso conseguiram obter nas superfícies das nanopartículas poucos resíduos com baixa temperatura de decomposição e hábeis à sofrerem sinterização em baixas temperaturas, o resultado foi a produção de adesivos com baixa resistividade elétrica, mais precisamente, $4,8 \times 10^{-5}\ \Omega\text{cm}$.

Por outro método, Gao et al., 2012 [29], preparam ECA com baixa resistividade elétrica sem utilização de estabilizantes, gerando e ao mesmo tempo havendo sinterização das nanopartículas de Ag in situ durante o processo de cura. As nanopartículas foram formadas por redução de nitrato de prata utilizando N,n-dimetil-4-amino benzaldeído (DABA), ambos foram incorporados em matriz polimérica com 80% pt de microflocos de Ag. A Figura 8 mostra imagens de seção transversal da mistura de nano e microfocos de Ag, onde pode ser visualizada a sinterização das nanopartículas entre os microfocos, que resultou em menor valor de resistividade elétrica, principalmente quando foi adicionado nitrato de prata na concentração de 20% do peso total da matriz polimérica ($7,5 \times 10^{-5}\ \Omega\text{cm}$), além disso, o uso de DABA contribuiu para estabilização da resistência de contato das ECA, prevenindo a corrosão galvânica na interface entre ECA e superfícies de estanho.

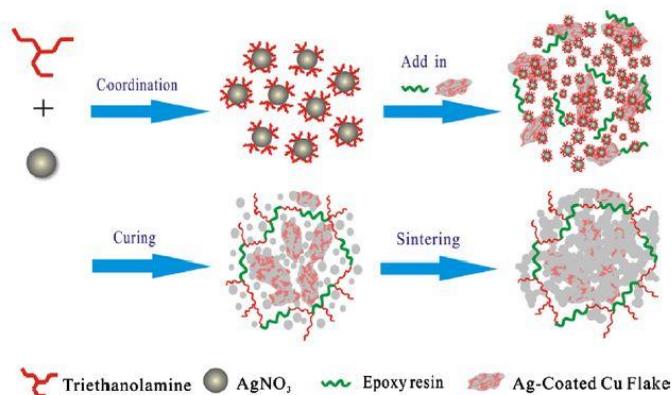
Figura 8: Imagens de seção transversal de ICA preenchidas com mistura de microfocos e nanopartículas de Ag. Nas imagens pode ser visualizado a sinterização das nanopartículas com os microfocos, que resultou em melhora do desempenho elétrico dos ICA. **Legenda:** nanoparticles – nanopartículas e sintering – sinterização.



Fonte: Gao, 2012 [29].

Também por síntese de nanopartículas *in situ*, Chen et al., 2013 [45], elaboraram ICA utilizando microflocos de cobre revestidos parcialmente com prata e nitrato de prata funcionalizado com trietanolamina. Durante o processo de cura do adesivo a trietanolamina é liberada participando da cura da resina epóxi, e ao mesmo tempo nanopartículas de Ag são geradas. Esse método, que pode ser visualizado na Figura 9, torna as nanopartículas passíveis de sinterização em baixas temperaturas. Os resultados mostraram que a sinterização das nanopartículas aumentou a condutividade dos ICA, principalmente na proporção de 1:3 entre AgNO_3 e trietanolamina. Além disso, os adesivos mostraram estabilidade na resistência de contato em testes de confiabilidade (85°C/85% umidade por 500h).

Figura 9: Esquema mostra processo de produção de nanopartículas de prata *in situ* e a sinterização destas em microflocos de cobre cobertos parcialmente com prata. Todo o processo acontece durante a cura da formulação adesiva. **Legenda:** coordination – coordenação, add in – adicionado em, curing – cura, sintering o sinterização, triethanolamine – trietanolamina, AgNO_3 – nitrato de prata, Epoxy resin – resina epóxi e Ag-Coated Cu Flake – microflocos de cobre revestidos parcialmente com prata.

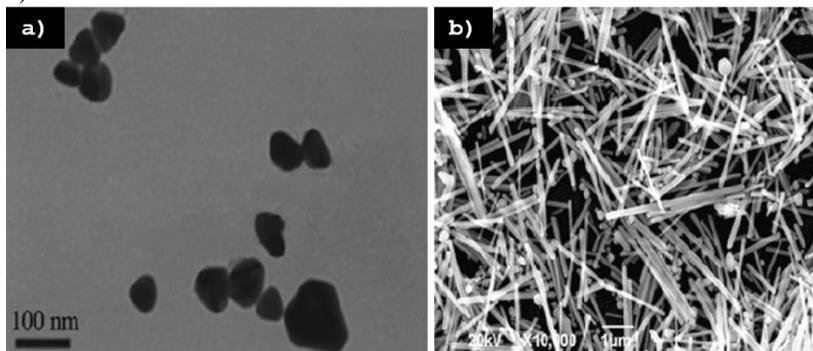


Fonte: Chen, 2013 [45].

Alguns trabalhos mostram que mesmo com uso de surfactante é possível haver sinterização em baixas temperaturas. Por exemplo, Yang et al., 2012[27], através de redução química sintetizaram nanopartículas de Ag e nanobastões de Ag a partir de nitrato de prata utilizando etilenoglicol e N,n-Dimetilformamida como agentes redutores, e poli(vinil pirrolidona) (PVP) como estabilizante. A Figura 10 mostra

imagens das nanoestruturas. As nanoestruturas foram incorporadas em epóxi modificado com resina fenólica, afim de melhorar a estabilidade térmica dos adesivos. Apesar do uso de estabilizante, houve sinterização dos preenchedores em baixa temperatura, que resultou em adesivos com baixa resistividade elétrica ($3,4 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$). As nanoestruturas também ficaram bem distribuídas na matriz polimérica, o que contribuiu para melhora das propriedades mecânicas.

Figura 10: Nanoestruturas utilizadas na formulação dos ICA. a) nanopartículas e b) nanobastões.

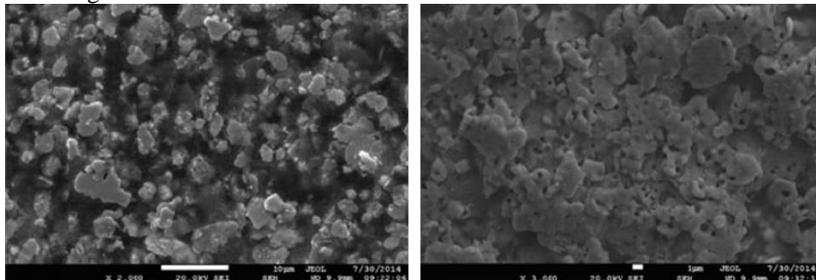


Fonte: Yang, 2012 [27].

Também por redução química e uso de PVP como estabilizante, Xiong et al., 2014 [46], sintetizaram nanopartículas de prata com tamanhos entre 30-50 nm, a partir de nitrato de prata com borohidreto de sódio e citrato de sódio. As nanopartículas tratadas ou não tratadas por ácido glutárico foram misturadas com micropartículas de prata nas formulações adesivas. Os resultados mostraram que quando nanopartículas tratadas são adicionadas à matriz polimérica, há uma menor agregação e melhor distribuição. Entre as micropartículas, principalmente na quantidade de 10% pt do ICA. Isto resultou diretamente no decréscimo da resistividade elétrica nos adesivos com quantidade de preenchedores próximo ao limiar de percolação. No entanto ao efeito sinérgico da adição das nanopartículas só foi verificado após a sinterização destas, especialmente nas temperaturas de cura de 250 °C e 300 °C. A Figura 11 mostra imagens dos ICA onde pode ser visualizada a sinterização das nanopartículas. A simples adição de nanopartículas em ICA curadas a 180°C e 200°C só resultou em aumento da resistividade elétrica dos adesivos, devido à baixa ou ausência de sinterização. Já em ICA com elevada quantidade de micropartículas (70 e

75% pt) a adição de nanopartículas apresentou pouco efeito no decréscimo da resistividade elétrica dos adesivos.

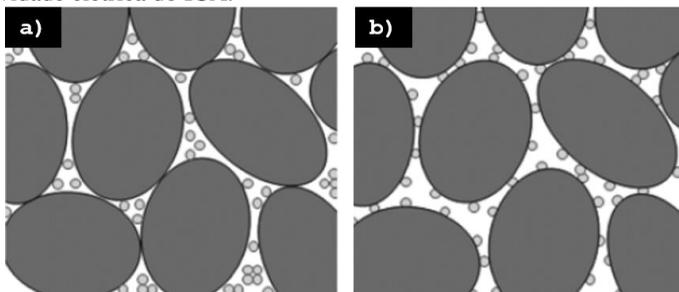
Figura 11: ICA elaboradas com mistura de microflocos (45% pt) e nanopartículas de Ag (20% pt). a) cura a 200 °C e b) cura a 300 °C, onde se pode observar o claro efeito da sinterização das nanopartículas na alteração da morfologia do ICA.



Fonte: Xiong, 2014 [46].

Há trabalhos de ECA que utilizam nanopartículas, porém sem ocorrência de sinterização durante o processo de cura. Os resultados apresentados são positivos, principalmente quanto ao decréscimo da resistividade elétrica dos adesivos. Chee et al., 2012 [44], mostraram ser possível sintetizar nanopartículas de prata em solução etanólica contendo microflocos de prata sem a utilização de surfactante poli(vinil pirrolidona) (PVP). Através deste procedimento nanopartículas de Ag foram ancoradas em microflocos de Ag, antes dos preenchedores serem incorporados a matriz polimérica. O objetivo foi evitar que as nanopartículas ficassem melhor dispersas e deste modo contribuiriam para o aumento da resistividade elétrica dos adesivos. A Figura 12 retirada do artigo, mostra um esquema de como a ancoragem pode contribuir para melhor dispersão das nano partículas. Os resultados mostram que somente quando uma quantidade baixa de nanopartículas (1% do peso total do adesivo) é adicionada à matriz polimérica, ocorre decréscimo da resistividade total do adesivo, indicando que existe uma proporção adequada entre nano e micropartículas para que se verifique o efeito sinérgico da mistura de preenchedores na resistividade elétrica de ECA.

Figura 12: Esquema mostra a diferença de dispersão de nanopartículas de Ag misturadas com micropartículas de Ag. a) sem ancoragem e b) partículas previamente ancoradas nas micropartículas, que resultou em decréscimo na resistividade elétrica do ICA.

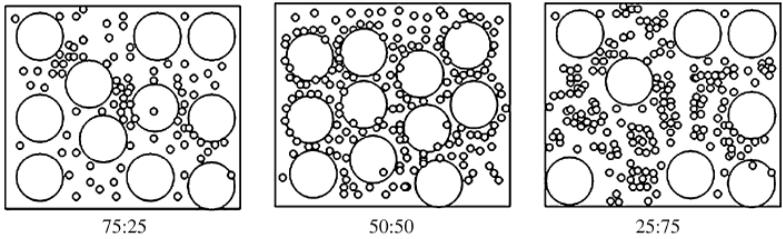


Fonte: Chee, 2012 [44].

Amoli et al., 2012 [47], utilizaram nanopartículas de prata funcionalizadas com tiocarboxilatos com cadeias de 3 e 11 carbonos, para serem usadas como preenchedores juntamente com microflocos de prata. Eles verificaram que o uso da cadeia carbônica de menor tamanho acarretou em nanopartículas menores ($\sim 2,09$ nm) e adesivos com menor resistividade elétrica. Sendo que os melhores resultados foram encontrados em adesivos feitos com pouca quantidade de nanopartículas ($< 20\%$) quando curados a 150°C por 2 h.

Em trabalho de ECA feitas somente com partículas adquiridas comercialmente, Zulkarnain et al., 2013 [35], formularam adesivos utilizando nanopartículas de 80nm e micropartículas de 2 a $3,5\ \mu\text{m}$, ambas de Ag e adquiridas comercialmente. Eles demonstraram que na proporção de 50:50 entre nano e micropartículas, as nanopartículas ficaram uniformemente distribuídas em torno das micropartículas, aumentando o número de interconexões e, mesmo sem ocorrência de sinterização, isso resultou em ECA com condutividades elétricas melhores do que as medidas em formulações adesivas feitas somente com micropartículas. A Figura 13, retirada do artigo, mostra esquema da melhor dispersão das nanopartículas quando misturadas na mesma quantidade que as micropartículas.

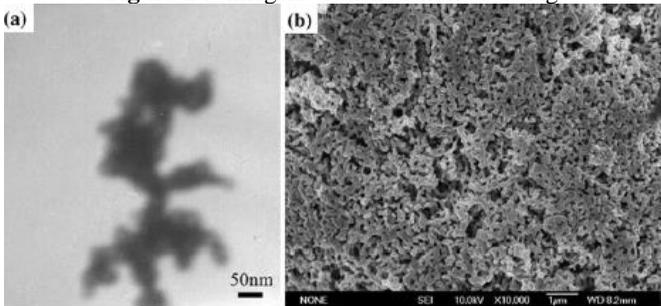
Figura 13: Esquema mostra como a proporção adequada entre micropartículas e nanopartículas (50:50) pode contribuir para melhora da condutividade elétrica de ICA.



Fonte: Zulkarnain, 2013 [35].

Nos últimos anos o uso de nanoestruturas de elevada razão entre comprimento e diâmetro em ECA tem sido investigado como alternativa as nanopartículas. O uso destas nanoestruturas tem como finalidade diminuir o número de pontos de contato entre as partículas, assim como, a quantidade de preenchedores. Desta forma é possível obter ECA com excelentes propriedades elétricas e mecânicas. Em estudo desenvolvido por Dai et al., 2012 [33], nanodendritos de Ag foram sintetizados a partir de nitrato de prata utilizando poli(vinil pirrolidona) (PVP), a Figura 14 apresenta imagens desta nanoestruturas. Os adesivos foram preparados com a mistura entre os nanodendritos e micropartículas de Ag convencionais. Os resultados mostraram que a proporção de 50% de micropartículas e 10% de nanodendritos no peso total do adesivo, resultou em resistividade elétrica semelhante a de adesivos com 75% do seu peso total composto somente de micropartículas de Ag ($1,3 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$). O uso dos nanodendritos também melhorou a adesão de juntas adesivas, devido a boa dispersão destas estruturas na matriz polimérica.

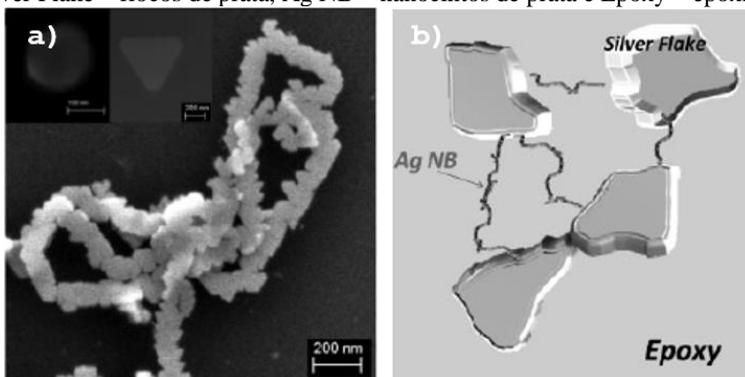
Figura 14: Imagens de nanodendritos de Ag.



Fonte: Dai et al., 2012 [33].

Amoli et al., 2014 [11], sintetizaram nanocintos de Ag a partir da redução química de nitrato de prata em solução contendo ácido ascórbico e poliácido metacrílico. Os nanocintos foram inseridos na matriz polimérica juntamente com os tradicionais microflocos de Ag, a Figura 15 (a) mostra imagem dos nanocintos. Os resultados mostraram que quando se insere uma pequena massa de nanocintos, principalmente no caso de 2% pt, as resistividades elétricas decaem bastante em relação as formulações adesivas feitas somente com os tradicionais microflocos de Ag. No caso de ECA feitos com 61% pt de preenchedores, o valor médio passou de $2,2 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ para $1,6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, e no caso de ECA elaboradas com 81% pt de preenchedores, o valor médio passou de $2,7 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ para $3 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$. A conclusão do trabalho é de que os nanocintos estabelecem pontes entre os microflocos de Ag, proporcionando assim a formação de caminhos elétricos, principalmente em formulações adesivas com menor quantidade de preenchedores (61% pt). A Figura 15 (b) mostra esquema de como os nanocintos podem estabelecer conexões entre microflocos afastados.

Figura 15: a) imagem de nanocintos de Ag e b) esquema de como estes podem estabelecer conexões entre microflocos de Ag, causando decréscimo na resistividade elétrica de ICA elaborados a mistura dos preenchedores. **Legenda:** Silver Flake – flocos de prata, Ag NB – nanocintos de prata e Epoxy – epóxi.

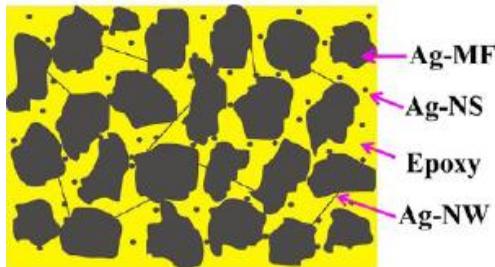


Fonte: Amoli, 2014[11].

Em trabalho semelhante Yan-Hong et al., 2015 [48], formularam ECA com mistura ternária de microflocos de Ag tradicionais, microesferas de Ag e microfios de Ag. Os microflocos e as microesferas foram adquiridos comercialmente e os microfios foram sintetizados a partir de nitrato de prata por método sintético hidrotérmico, utilizando

cloreto férrico hexahidratado, etilenoglicol e PVP. Os resultados mostraram que a adição de pequena quantidade de microesferas e microfios, aumentou a condutividade elétrica de ECA formuladas com microflocos de Ag, permitindo a produção de ECA com menor quantidade de preenchedores, pois as microestruturas constroem caminhos elétricos entre os microflocos de Ag, conforme pode ser visualizado na Figura 16. O melhor resultado apresentado foi o de ECA feitas com 40% pt de preenchedores com resistividade elétrica de $2,85 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, sendo 30% pt de microflocos, 7,5% pt de microesferas e 2,5% pt de microfios. A formulação com 40% pt de preenchedores apresentou desempenhos elétrico e mecânico melhor do que ECA feitas com 60% pt de microflocos de Ag tradicionais.

Figura 16: Figura mostra de esquema de uma mistura ternária entre microflocos de Ag (Ag-MF), nanoesferas de Ag (Ag-NS) e nanofios de Ag (Ag-NW) na formulação de ICA. A mistura em determinadas proporções, pode contribuir para a formação de caminhos elétricos que possibilitam ótimo desempenho elétrico com baixa quantidade de preenchedores.



Fonte: Yan-Hong et al., 2015 [48].

Em outro trabalho com nanoestruturas, mas com ECA sendo formuladas sem a mistura de preenchedores, Wang et al., 2015 [12], sintetizaram nanofios de Ag por redução química de nitrato de prata em solução contendo etilenoglicol, sulfureto de sódio e PVP. Os ECA foram feitos com 55%, 65% e 75% pt de preenchedores, com temperatura de cura variando entre 180 e 300 °C. Os resultados mostraram que ECA feitos somente com nanofios de Ag tiveram menor resistividade elétrica do que os ECA feitos somente com os tradicionais microflocos de prata, em todos os percentuais e temperaturas. Os nanofios também foram tratados com ácido glutárico e utilizados na formulação de ECA com 55% pt de preenchedores. Os ECA feitos com os nanofios tratados tiveram melhor condutividade elétrica do que os ECA feitos com os nanofios não

tratados. Adicionalmente, foi demonstrado que o tratamento nos nanofios proporciona a possibilidade de sinterização das nanoestruturas, principalmente na temperatura de 300 °C. O que pode ser uma possível explicação para o melhor desempenho elétrico dos ECA feitos com os nanofios tratados.

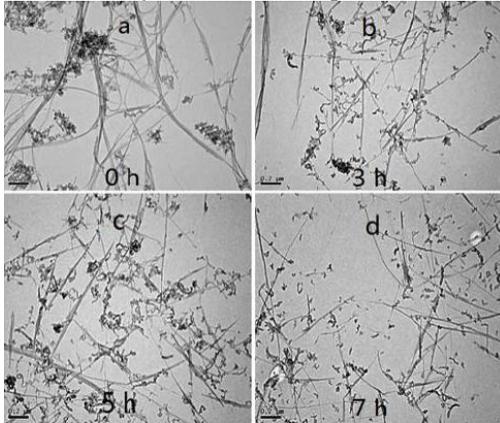
Os trabalhos publicados com mistura de microestruturas e ou nanoestruturas para a formulação de ECA com menor quantidade de preenchedores, não abordam somente a utilização de preenchedores de prata. Alguns trabalhos utilizam nanotubos de carbono para elaboração de ECA. Li et al., 2009 [49], preparam tradicional ECA com mistura de 66,5% pt de microflocos de Ag com 0,27% pt de nanotubos de carbono (CNT). A condutividade elétrica de adesivos feitos com somente microflocos de Ag passou de 10^5 para 10^{-3} Ωcm após a adição dos CNT. No entanto, não apresentaram resultados em relação as propriedades térmicas e mecânicas dos adesivos.

Marcq et al., 2011 [50], adicionaram microflocos de Ag, nanotubos de carbono de dupla (DWCNT) e múltiplas paredes (MWCNT) em resina epóxi fluídica, nas concentrações de 0,4 ou 1% do volume total do adesivo para nanotubos e de 5 a 24% do vt de microflocos de Ag, formando adesivos condutivos híbridos. Eles observaram que, nas mesmas concentrações, o uso de MWCNT/microflocos de Ag levou a uma melhor condutividade elétrica do que DWCNT/microflocos de Ag, o resultado foi explicado pelo fato de os MWCNT serem mais curtos e por isso se dispersam com mais eficiência na matriz polimérica. Além disso, também mostraram que os compósitos híbridos apresentaram melhores propriedades mecânicas do que os feitos com somente CNT ou microflocos de Ag.

Alguns trabalhos oxidaram ou acidificaram nanotubos de carbono para melhorar a dispersão e diminuir a aglomeração dos SCNT na matriz polimérica, como é o caso do trabalho de Li et al., 2011 [51], que utilizaram H_2SO_4 e HNO_3 para acidificação de nanotubos de carbono de parede simples (SCNT) de comprimento 5 - 30 μm e diâmetro 1 - 2 nm, que podem ser visualizados na Figura 17. Os SCNT acidificados (ASCNT) e microflocos de Ag de dois tamanhos médios diferentes (6 - 8 μm e 1,5 - 2 μm) foram usados como preenchedores. ICA foram preparadas com 25% de resina, ~67% de microflocos de 6 - 8 μm , 8% microflocos de 1,5 - 2 μm e ASCNT com concentrações entre 0 e 0,15%. Com os resultados eles puderam verificar que os ASCNT, principalmente na concentração de 0,15%, contribuíram para melhora da estabilidade da resistência de contato, condutividade térmica e da resistência ao

cisalhamento, no entanto verificaram que a resistividade elétrica aumentou, possivelmente porque a acidificação dos nanotubos aumentou a resistência de contato entre os microflocos de Ag e os SCNT.

Figura 17: Acidificação de nanotubos de carbono de parede simples (SCNT) com H_2SO_4 e HNO_3 . Tempos de acidificação: a) 0h, b) 3h, c) 5h e d) 7h. Conforme os autores, o tempo de acidificação melhorou a dispersão dos nanotubos.



Fonte: Li, 2011[51].

Em outro estudo com acidificação de nanotubos, Cui et al., 2013 [52], desenvolveram ECA de resina epóxi com mistura bimodal (dois tipos diferentes de preenchedores) de microflocos (6-8 μm) e microesferas (20-40 nm de diâmetro e 5-20 μm de comprimento) de Ag, e tri-modal de microflocos, microesferas de Ag e nanotubo de carbono de parede simples acidificado (ASWCNT). Os resultados mostraram que na comparação entre os dois compósitos a mistura bimodal apresentou resistividade elétrica pouco menor, mas quando ambos adesivos foram submetidos a teste de confiabilidade (85 °C e 85 % umidade) por 500 h, a mistura trimodal apresentou menor alteração e maior estabilidade na resistência de contato, no entanto ambas sofreram efeitos negativos significativos nas propriedades mecânicas.

Agata Skwarek et al., 2014 [53], também realizaram estudos com as mesmas misturas bi e trimodais, no entanto utilizando microflocos de Ag de 3-10 μm e micro esferas de Ag de 500 nm de diâmetro. Para os compósitos bimodais com 27% do volume total (vt) constituído de preenchedores encontraram menor resistividade elétrica com 5% do vt de microesferas, sendo que após este valor a resistividade aumenta continuamente, o mesmo comportamento foi encontrado para compósitos

com 38% do vt de preenchedores, mas neste caso para um volume de 2% vt de microesferas. Para os compósitos trimodais repetiram apenas a concentração de 38% do vt constituído de preenchedores e mantiveram fixo o volume de 1% do vt de microesferas. Com a adição de nanotubos de carbono funcionalizados nas concentrações de 0,1 - 0,5% observaram decréscimo nas resistividades elétricas medidas em relação aos compósitos bimodais. No entanto, verificaram que a utilização de CNTs reduziu a aderência, não contribuindo para melhoria das propriedades mecânicas dos adesivos, como aconteceu com Cui, et al., 2013.

3. JUSTIFICATIVA

A justificativa e motivação principal para este trabalho é a necessidade ambiental e tecnológica para a substituição da tradicional solda de estanho-chumbo na montagem de dispositivos microeletrônicos. Como no grupo de pesquisa há trabalhos e membros com experiência na preparação de nanopartículas, e pensando na estrutura física disponível nos laboratórios vinculados ao grupo, decidiu-se por investigar a preparação de ICA, com foco na preparação de partículas de prata a serem usadas como preenchedores.

Conforme visto na revisão bibliográfica, o tratamento de partículas de prata por moléculas orgânicas pode contribuir para um melhor desempenho elétrico de ECA preparadas com estas partículas. O grupo de pesquisa possui trabalho publicado sobre a molécula orgânica ditiotreitól (DTT) [54], um ditiol de cadeia carbônica curta com um grupo $-SH$ nos dois extremos da molécula, que tem afinidade para se ligar a metais como Au e Ag. Então, optou-se por utilizar esta molécula no tratamento de partículas de prata e investigar o uso destas partículas na preparação de ECA, uma vez que não foram encontradas publicações de ECA preparados com preenchedores tratados especificamente por esta molécula.

3.1. Objetivos

3.1.1. Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é investigar o uso de moléculas orgânicas no tratamento de partículas de prata para serem usadas como preenchedores na preparação de ICA, que devem ao menos ter propriedades elétricas e mecânicas semelhantes às de ICA preparados com partículas de prata comerciais e ou com resultados atuais da literatura.

3.1.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar partículas de prata comerciais tratadas com moléculas de ditiotreitól e testá-las na preparação de ICA;
- Caracterizar ICA preparadas com partículas de prata comerciais com e sem tratamento por ditiotreitól;

- Produzir e caracterizar micropartículas de prata a partir de sucata de joias;
- Caracterizar partículas de prata reciclada tratadas com moléculas orgânicas ditiotreitól, ácido tioglicólico e dodecanotiol;
- Preparar e caracterizar ICA com diferentes preenchedores em diferentes concentrações em relação ao peso total dos adesivos;
- Comparar a eficiência elétrica e mecânica dos adesivos produzidos com adesivos preparados com partículas comerciais;

4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1. Preparo do pó de prata reciclada

A Sucata de joias de prata foram cortadas em pequenos pedaços de tamanho médio de 0,5 cm e aquecidos em solução de detergente a 100° C durante 1 h. Após este procedimento, as peças foram enxaguadas em água deionizada e colocadas em banho ultrassônico também com água deionizada e depois com acetona e álcool etílico, nesta sequência, sendo que cada etapa da limpeza tem duração de 8min. Depois do procedimento de limpeza, as peças de prata foram secas a 60° C durante 1 h.

Para cada 1g de peças de sucata de joias limpas foi utilizada a seguinte sequência de passos para produzir o pó de Ag reciclada (AgR): as peças de Ag foram imersas em 20 ml de solução aquosa de HNO₃ numa razão de 3:1 (água:HNO₃), sob constante agitação mecânica durante 1 h, para obtenção de nitrato de prata (AgNO₃). Em seguida, adicionou-se à solução 0,54 g de NaCl, que foi agitada mecanicamente durante 20 min, obtendo-se assim cloreto de prata (AgCl). Então, a solução com AgCl foi filtrada e o AgCl foi seco durante 1 h a 60°C. O AgCl seco (1 g) foi adicionado a uma solução contendo 300 mg de NaBH₄ em 50 ml de água deionizada a 60 ° C, sob constante agitação mecânica durante 1 h (esta parte do procedimento foi referenciada de Murphy et al., 1991 [55]). A solução então torna-se cinzenta indicando a formação de pó de prata metálico, que foi filtrado e enxaguado com água deionizada e etanol. Finalmente o pó foi seco ao ar a 60 ° C durante 5 h. A Figura 18 mostra fotos e um esquema com as etapas do processo de recuperação de prata.

Figura 18: Esquema com fotos com as etapas do processo de recuperação da prata a partir de sucata de joias.



Fonte: Autor.

4.2. Micropartículas de prata comerciais

Neste trabalho foram utilizadas micropartículas de prata comerciais (AgC) com 99% de pureza e de aproximadamente 10 μm de diâmetro (informações do fabricante). As micropartículas foram adquiridas de Sigma-Aldrich.

4.3. Tratamento das partículas de prata por moléculas orgânicas

As partículas de prata reciclada (AgR) foram tratadas por três tipos de moléculas orgânicas 1,4-ditiotreitol - $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2$ - (DTT), ácido mercaptoacético ou tioglicólico - HSCH_2COOH - (MAA) e 1-dodecanotiol - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$.

O pó de prata reciclada foi tratado com DTT diluído em etanol nas concentrações de 0,1, 1 e 10 mM, e tratado com MAA e dodecanotiol somente na concentração de 10 mM. O pó de prata comercial foi tratado somente com DTT na concentração de 10 mM. O período de incubação de todos os tratamentos foi de 24 h na temperatura ambiente. Após o tratamento, os pós foram centrifugados e redispersos três vezes em etanol para remover as moléculas orgânicas não aderentes. Finalmente, as partículas de Ag revestidas com moléculas orgânicas foram secas ao ar em 50 ° C durante 12 h.

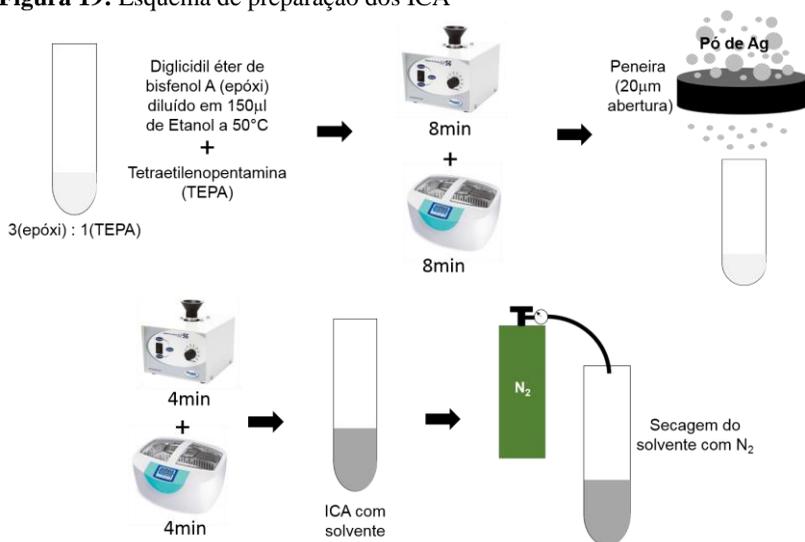
4.4. Preparação dos ICA

Primeiramente as partículas de prata (preenchedores) foram previamente peneiradas em peneiras com mesh 635 (20 μm de abertura), com o propósito de se excluir aglomerados de partículas indesejáveis na formulação de ECA.

A matriz polimérica foi preparada a partir de resina epóxi diglicidil éter de bisfenol A - $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_4$ - (DGEBA) e agente de cura tetraetilenopentamina - $\text{C}_8\text{H}_{23}\text{N}_5$ - (TEPA) numa proporção em peso de 3:1.

Para a formulação dos adesivos, a resina DGEBA foi diluída em 150 μL de álcool etílico a 50 $^\circ\text{C}$, após a diluição foi adicionado o agente de cura TEPA e a mistura foi agitada em agitador vórtex durante 8 min e banho de ultrassônico por mais 8 min. Com a matriz polimérica pronta, foram adicionadas as partículas previamente peneiradas e a mistura foi agitada novamente em agitador vórtex durante 4 min e banho de ultrassônico por mais 4 min. Finalmente, o adesivo foi submetido a um fluxo de gás nitrogênio (N_2) durante 30s para a evaporação do solvente. A Figura 19 apresenta um esquema do procedimento de preparação dos ICA apresentado nesta seção.

Figura 19: Esquema de preparação dos ICA



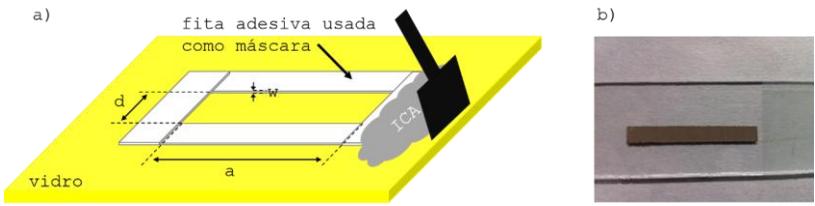
Fonte: Autor.

A quantidade de enchedores de prata foi fixada em 80% e 60% do peso total dos ICA.

4.5. Preparação de amostras para medidas de resistividade elétrica

Para as medidas de resistividade elétrica, os ICA preparados foram passados em procedimento semelhante a serigrafia sobre uma máscara retangular feita com fita adesiva sobre um substrato de vidro. Então, a máscara foi removida e as fitas de ICA de comprimento (a), largura (d) e espessura (w), foram pré-curadas a 50°C por 20 min para evaporação completa do solvente e curadas a 140°C durante 2 h. A Figura 20 mostra o esquema de produção das amostras e uma foto de uma fita de ICA após processo de cura.

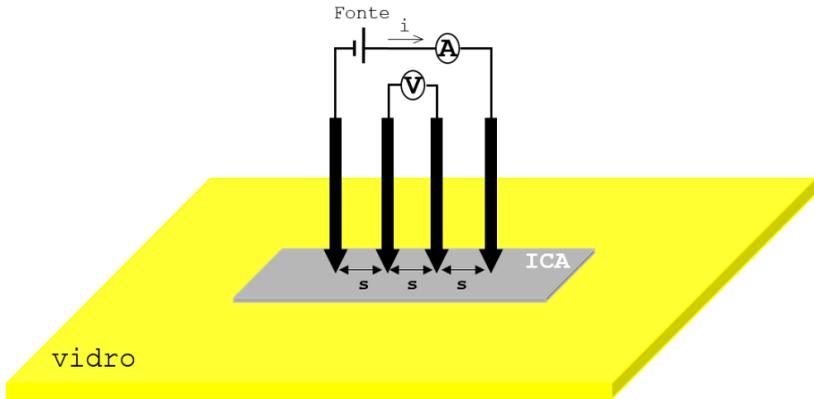
Figura 20: a) esquema de produção por serigrafia das fitas de ICA; onde a é comprimento, d é largura e w espessura. b) foto de uma fita de ICA após processo de cura. **Legenda:** comprimento (a), largura (d) e espessura (w).



Fonte: Autor.

A resistividade das fitas de ICA curadas foi medida usando um multímetro com de fonte modelo Keitlhey 2400 com 4 pontas de distância (s) entre elas. A corrente I é aplicada entre as 2 sondas exteriores e a tensão V medida entre as 2 sondas internas, conforme pode ser visualizado na Figura 21.

Figura 21: esquema de medida de resistividade por 4 pontas.



Fonte: Autor.

A resistividade elétrica (ρ) é calculada a partir da equação abaixo,

$$\rho = \rho_s w, \quad (1)$$

onde ρ_s é a resistividade da folha dada por,

$$\rho_s = \frac{V}{I} C \left(\frac{a}{d}, \frac{d}{s} \right), \quad (2)$$

onde $C \left(\frac{a}{d}, \frac{d}{s} \right)$ é um fator de correção dependente das dimensões da amostra e da distâncias entre as pontas [56]. Para uso da Eq. 2 as amostras devem ser preparadas seguindo as seguintes restrições:

$$\frac{d}{s} > 1, \quad \frac{a}{d} \geq 4 \text{ e } \frac{w}{s} < 0,4.$$

4.6. Preparação de amostras para testes de resistência ao cisalhamento

Para verificar a robustez mecânica dos ICA preparados, foram realizados testes de resistência ao cisalhamento de acordo com a norma D1002 [57]. As amostras foram preparadas com pedaços de placa de circuito impresso FR-1 (PCB) com a única face revestida a cobre, com a finalidade de imitar aplicações práticas para os ICA.

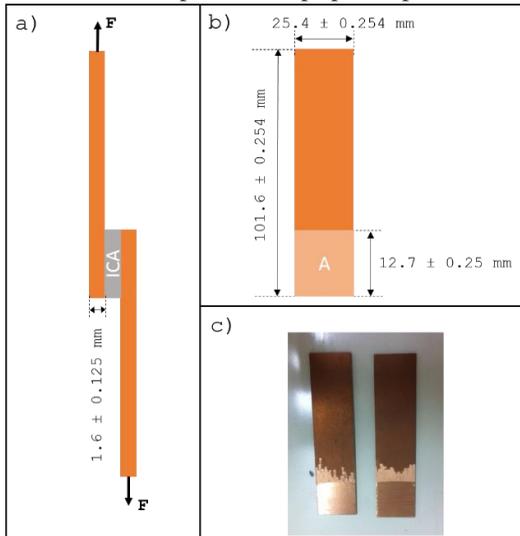
Para realização dos testes as amostras devem ser montadas formando uma junta adesiva. Onde o ICA é espalhado na face de cobre de apenas uma peça, que é então pressionado contra a superfície de cobre de uma segunda peça com uma força normal constante de 80 N a 50° C durante 20 min e 140° C por 2 h. A resistência ao cisalhamento (σ) foi calculada a partir da Equação 3 abaixo,

$$\sigma = \frac{F}{A}, \tag{3}$$

onde F é a força aplicada paralelamente à superfície da amostra de teste até a ruptura da junta adesiva, e A é a área coberta pelo adesivo. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Compósitos e Adesivos (LADES) no CEFET/RJ utilizando o sistema Instron 5966 (Norwood, EUA) equipado com uma célula de 10 KN de carga.

A Figura 22 mostra o esquema da amostra utilizada para realização dos testes, as dimensões e foto das peças feitas a partir de placa de circuito impresso.

Figura 22: a) esquema da montagem das amostras para realização dos testes, onde F é a força aplicada até a ruptura da junta adesiva. b) medidas das peças utilizadas nos testes, onde A é a área onde o adesivo é espalhado para formação da junta. c) foto de duas peças de circuito impresso utilizadas na montagem das amostras. Aparte mais clara foi polida e limpa para espalhamento do adesivo.



Fonte: Autor.

4.7. Caracterização Física e Química das Partículas

Espectrometria de absorção atômica foi utilizada para análise elementar das partículas de prata reciclada e realizada na Central de Análises Químicas – UFSC, em um espectrômetro de absorção atômica de chama, modelo contraAA[®]700, AnalytikJena, Germany.

Para análise da superfície das partículas de prata tratadas por moléculas de DTT, foram feitas medidas com espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) e ângulo de contato. As medidas de XPS foram feitas no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, em um espectrômetro SPECS PHOIBOS 100/150 com um analisador hemisférico de 150 mm a uma energia de raios-X de 1486,6 eV. As energias de ligação foram calibradas com o pico C 1s a 284,8 eV. O espectro de elementos individuais para S 2p_{3/2} e 2p_{1/2} foi obtido com um passo de energia de 0,05 eV e energia de passagem de 25,0 eV.

As medidas de ângulo de contato foram feitas no Laboratório de Controle de Processos da Engenharia Química-UFSC, em um goniômetro Ramé-Hart 250 Instrument Co utilizando-se água deionizada gotejada sobre as superfícies de pastilhas feitas com prensagem de pós de prata.

4.8. Caracterização Morfológica das Partículas e ICA

Partículas de prata e fitas de ICA foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM), utilizando um microscópio JEOL JSM-6390LV e microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG), utilizando um microscópio JEOL JSM-6701F, ambos localizados no Laboratório Central de Microscopia - UFSC. As amostras de partículas foram preparadas pela técnica espalhamento por centrifugação (spin-coating), onde partículas de prata dissolvidas em álcool etílico foram gotejadas em volumes de 15 µl sobre fitas de carbono. O spin coater foi programado para girar por 10s em 500 rpm e por mais 30 s em 3500 rpm. As fitas de ICA foram curadas sobre lâminas de vidro, conforme descrito na seção 4.5, e então cobertas com uma camada de ~10 nm de ouro.

4.9. Caracterização Térmica dos ICA

Para investigação de possível degradação de moléculas orgânicas ligadas as superfícies de prata quando submetidas a aquecimento, foram realizadas análises termogravimétricas (TGA – thermogravimetric analysis) em um equipamento de análises térmicas Netzsch modelo STA

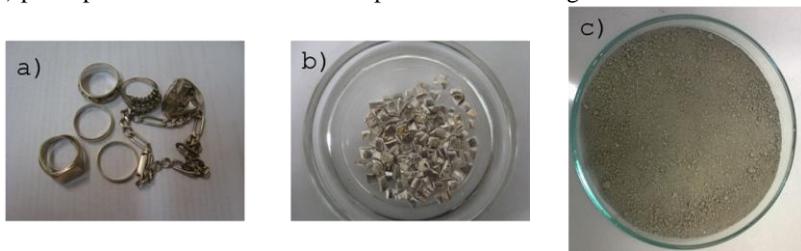
449 F3 Jupiter, localizado no Laboratório de Síntese de Cristais Líquidos e Materiais Moleculares - UFSC. As análises foram conduzidas em atmosfera de nitrogênio com vazão de 20 ml/min, as amostras foram aquecidas até 900° C a uma taxa de aquecimento de 10° C/min. A quantidade de amostra utilizada por análise foi de aproximadamente 10 mg de pó de prata.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Produção de Pó de Prata Reciclada

A Figura 23 mostra fotos da sucata de joias e o pó de prata reciclada resultante de todo processo apresentado na seção 4.1. A média de rendimento do processo de produção do pó de prata reciclada foi de aproximadamente 80%, valor encontrado por pesagem da prata antes e após a recuperação. O percentual de perda de prata no processo deve estar relacionado aos procedimentos experimentais, principalmente no processo de filtragem, onde parte dos materiais filtrados sempre fica retida no papel filtro.

Figura 23: a) sucata de joias, b) pedaços de aproximadamente 0,5cm da sucata e c) pó de prata reciclada resultante do processo de reciclagem.



Fonte: Autor.

Foram feitas análises elementares no pó, o resultado da espectrometria de absorção atômica com atomizador em chama revelou uma pureza de 99% no pó de prata reciclada. Grau de pureza semelhante ao encontrado em pós de prata comerciais [58].

A produção de partículas de prata a partir da reciclagem de sucata de joias se mostrou um método simples e de baixo custo de se obter partículas de prata com alto grau de pureza, apesar de se não ter um controle preciso na distribuição de tamanhos e formato das partículas produzidas.

5.2. Tratamento das Partículas de Prata por Moléculas de Ditiotreitól (DTT)

5.2.1. Análises da Funcionalização das Partículas Tratadas com DTT

Os pós de prata comercial e reciclada foram tratados nas concentrações de 0,1 e 10 mM DTT, e investigados com medidas de ângulo de contato. Estas medidas permitem determinar o caráter anfifílico das partículas do pó tratado e associá-lo a algum componente químico constituinte da molécula que recobre a superfície das partículas. Deste modo, pode-se determinar a provável orientação das moléculas nas superfícies das partículas funcionalizadas. A Tabela 2 mostra os resultados encontrados para as medidas de ângulo de contato.

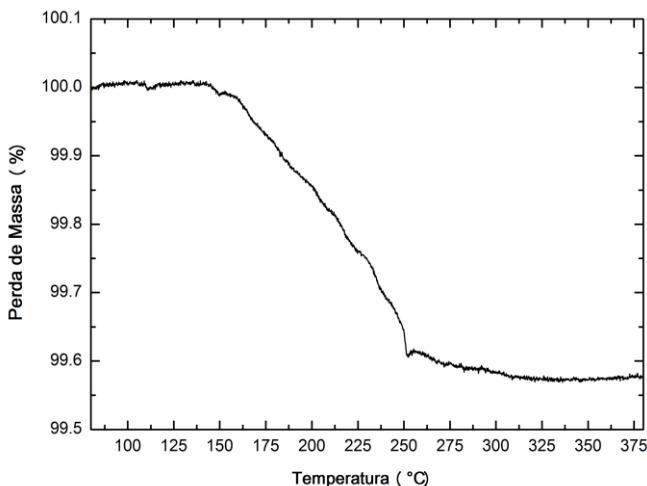
Tabela 2: Medidas de ângulo de contato de micropartículas de prata sem e com tratamento com ditiotreitól (DTT)

| Amostra | Ângulo de contato (H ₂ O), graus |
|-------------------------------|--|
| Ag comercial – sem tratamento | 108,1 ± 0,5 |
| Ag comercial - DTT 10 mM | 52,4 ± 3,8 |
| Ag reciclada - sem tratamento | 67,7 ± 5,7 |
| Ag reciclada - DTT 0,1 mM | 60,1 ± 4,4 |
| Ag reciclada - DTT 10 mM | 30,2 ± 4,9 |

Para a interpretação da Tabela 2 é importante destacar que valores de ângulo de contato acima de 90° indicam que a superfície investigada é hidrofóbica e abaixo deste valor que é hidrofílica. O valor de 108° encontrado para as micropartículas comerciais sem tratamento por DTT pode ser atribuído ao fato de que as partículas comerciais de prata são cobertas por uma camada lubrificante, geralmente um ácido graxo de cadeia carbônica longa. Deste modo, a hidrofobicidade neste caso pode estar relacionada a exposição das cadeias carbônicas formadas pelos grupo hidrofóbicos –CH₃ ou –CH₂-, hidrocarbonetos presentes em ácidos graxos [5]. A presença de ácido graxo nas superfícies das partículas de prata comerciais também pôde ser verificada com a realização de medidas de TGA. A Figura 24 mostra uma perda de massa de 0,43% durante o aquecimento de 140 a 325 °C, que estaria associado a evaporação da camada lubrificante. Lu et. al., 1999 [8], encontrou resultado semelhante

relacionando-o a presença de ácido esteárico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$) nas superfícies das partículas.

Figura 24: Medida de TGA em partículas de prata comerciais. Entre 140°C e 325°C observar-se uma perda de massa de 0,43%.



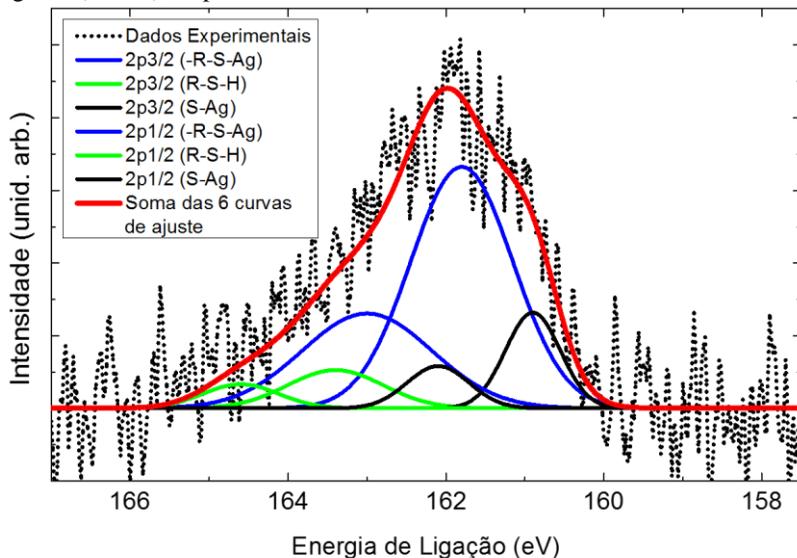
Fonte: Autor.

Conforme pode ser visualizado na Tabela 2, o tratamento de partículas de prata comerciais por solução de 10mM DTT fez o ângulo de contato cair pela metade, tornando a superfície hidrofílica. Isto pode estar associado com a substituição total ou parcial do lubrificante na superfície das partículas por moléculas de DTT. A hidrofiliidade está relacionada com a exposição dos radicais hidrofílicos $-\text{SH}$ e $-\text{OH}$ presentes nesta molécula [5, 59]. O mesmo caráter hidrofílico foi registrado nas partículas de prata reciclada tratadas por DTT, sendo que o tratamento com 10 mM apresentou o menor ângulo, indicando um melhor recobrimento da superfície das partículas de prata recuperada pelas moléculas de DTT, uma vez que as partículas de prata não apresentam lubrificantes.

Medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram realizadas em partículas de prata reciclada tratadas por solução de 10 mM DTT, com o propósito de complementar os estudos com ângulo de contato e investigar com mais detalhes o possível alinhamento das moléculas de DTT nas superfícies das partículas. O

espectro de XPS de alta resolução para a banda S2p é mostrado na Figura 25 (linha pontilhada), a qual indica a presença de moléculas de DTT na superfície das partículas de prata reciclada.

Figura 25: espectro de XPS S2p de partículas de prata incubadas com DTT 10 mM com o sinal S 2p3/2 constituído por três espécies de enxofre com diferentes energias de ligação: 160,9, 161,8 e 163,4 eV, para somente o enxofre ligado a superfície da prata (S-Ag), superfície tiolada (-R-S-Ag) e grupos tióis não ligados (R-S-H), respectivamente.

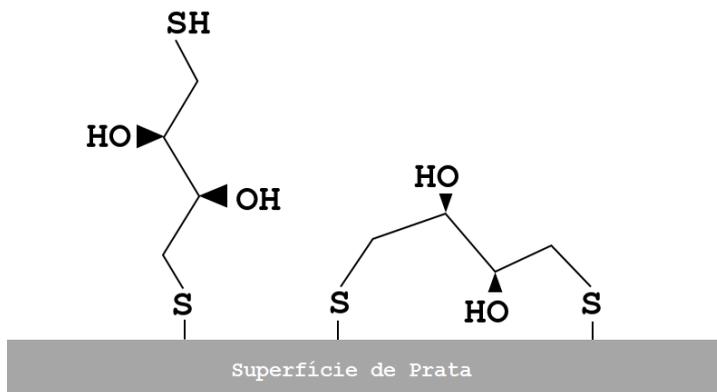


Fonte: Autor.

Para identificar as contribuições individuais neste espectro, foram consideradas seis curvas gaussianas, as quais correspondem aos dobletes (2p 1/2 e 2p 3/2) relacionados com as ligações -R-S-Ag, R-S-H e S-Ag. As energias de ligação para estas bandas são conhecidas na literatura [60] e também da base de dados do Instituto Nacional de Normas e Tecnologia (NIST, National Institute of Standards and Technology) [61]. As curvas foram ajustadas (mantendo fixa a energia de ligação) aos dados experimentais e o resultado é mostrado na Figura 25 (linhas contínuas azul, verde e preta). A linha vermelha representa o melhor ajuste dos dados experimentais e é obtida da soma das seis curvas gaussianas. A curva de maior intensidade obtida correspondente a R-S-Ag, mostra que a maioria das moléculas são adsorvidas na superfície das

partículas através dos dois enxofres presentes nas moléculas, portanto, a maioria das moléculas de DTT estariam deitadas na superfície das partículas de Ag. A curva de menor intensidade é obtida para a ligação R-S-H, esta medida é relacionada as moléculas que se alinham em pé sobre a superfície das partículas, pois um dos grupos -SH não se conectam a prata e ficam expostos. Neste caso, devido a menor intensidade medida, as moléculas que se alinham em pé estão em menor número. A Figura 26 mostra um esquema das formas possíveis de ligação das moléculas nas superfícies das partículas de prata, com um enxofre em pé e com dois enxofres deitados.

Figura 26: Possíveis alinhamentos das moléculas de DTT na superfície das partículas de prata. A esquerda, molécula alinha em pé expondo o grupo -SH; a direita, molécula deitada como os dois enxofres se ligando a prata.



Fonte: Autor.

Também foram feitas medidas de XPS em partículas de prata reciclada tratadas com solução de 0,1 mM DTT e foi observado um sinal muito fraco de XPS S2p (Apêndice A), sugerindo que as superfícies de Ag estão menos cobertas por moléculas de DTT. Este resultado está de acordo com o ângulo de contato mais elevado (~60,1°; Tabela 2) se comparado com o valor medido para as mesmas partículas tratadas com soluções de 10mM DTT (~30,2°; Tabela 2).

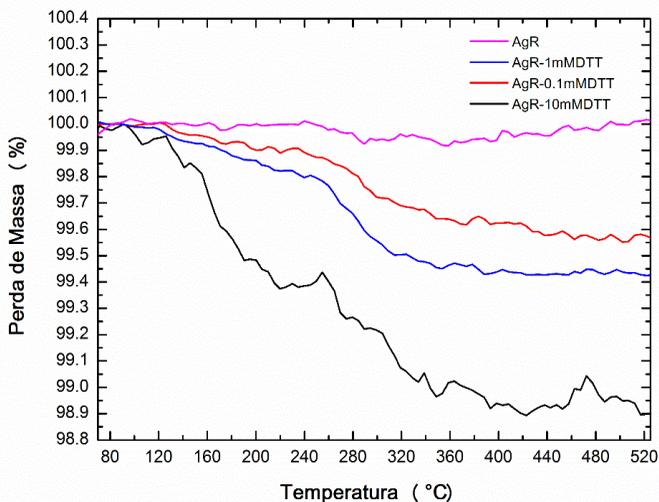
Pode-se afirmar que o tratamento das partículas de prata por DTT mostrou-se eficiente. Em relação as partículas AgC os resultados de ângulo de contato indicam a substituição da camada lubrificante, embora não se possa afirmar que a substituição tenha sido total ou parcial. Para as partículas de AgR, as medidas de ângulo de contato mostraram maior

caráter hidrofílico para as partículas tratadas com solução de 10mM DTT, indicando uma melhor funcionalização das superfícies das partículas. Os resultados de XPS vão de acordo com as medidas de ângulo de contato e confirmam a funcionalização das partículas de AgR por DTT.

5.2.2. Análise da Degradação das Moléculas de DTT Adsorvidas nas Superfícies das Partículas de Prata

Análises de perda de massa por TGA podem caracterizar a funcionalização de superfícies metálicas por moléculas orgânicas através da degradação destas quando submetidas a tratamentos térmicos [5, 41]. No caso de moléculas orgânicas adsorvidas em superfícies de partículas de prata, a perda de massa é observada em dois estágios, o primeiro geralmente entre 100 e 500 °C é atribuído a degradação da camada da molécula orgânica e o segundo, próximo a 700 °C, é atribuído a decomposição do complexo Ag₂S [5]. A Figura 27 mostra a perda de massa de partículas de prata reciclada não tratadas e tratadas com soluções de 0,1, 1 e 10 mM DTT entre 70 e 525 °C, afim de se investigar a degradação das moléculas de DTT nas superfícies das partículas de prata reciclada. Para as partículas não tratadas, não se observa perda de massa, indicando que as partículas possuem superfícies limpas. Para as partículas tratadas pode-se observar a degradação da camada de DTT entre aproximadamente 140 e 400 °C. Sendo que os percentuais das perdas de massa foram de 0,37%, 0,55% e 1% para partículas tratadas com 0,1, 1 e 10 mM DTT, respectivamente. As perdas de massa sugerem que as partículas foram funcionalizadas por DTT, sendo que os percentuais maiores para as perdas de massas para as concentrações de 1 e 10 mM indicam um melhor recobrimento das superfícies das partículas por moléculas de DTT, similar aos resultados de ângulo de contato e XPS.

Figura 27: Medidas de perda de massa feitas por TGA em partículas de prata reciclada não tratadas e tratadas com soluções de 0,1, 1 e 10 mM DTT, entre 70 e 525°C. Não houve perda de massa para as partículas não tratadas e os percentuais das perdas de massa foram de 0,37%, 0,55% e 1% para partículas tratadas com 0,1, 1 e 10 mM DTT, respectivamente.



Fonte: Autor.

Os resultados de perda de massa também são importantes para análise da estabilidade térmica das moléculas de DTT adsorvidas na superfície das partículas de prata reciclada. Como pode-se observar na Figura 27, a degradação térmica das moléculas inicia-se em aproximadamente 140 °C, mas em geral acentua-se em 240 °C. Deste modo, a temperatura de cura dos adesivos foi adotada em 140 °C para não haver degradação total das moléculas durante o processo de cura.

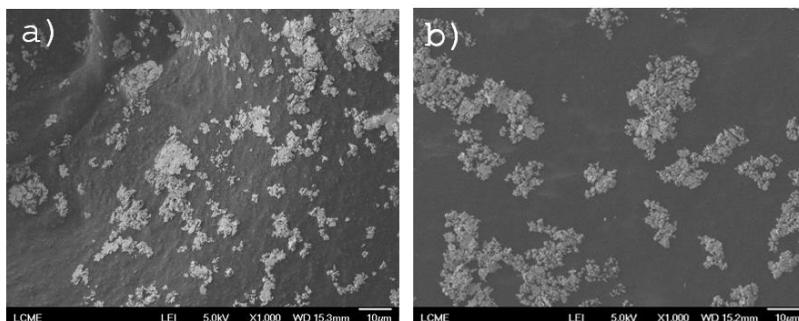
5.3. Caracterização Morfológica das Partículas de Prata

5.3.1. Partículas de Prata Comerciais (AgC)

As imagens de FEG da Figura 28 mostram partículas de prata comerciais sem tratamento (a) e tratadas com solução de 10 mM DTT (b). Observa-se que as partículas formam aglomerados em forma de flocos e que o tratamento por DTT não alterou o formato e o tamanho destes

aglomerados. A forma de flocos é esperada para as partículas, pois é a mais comum para partículas de prata comerciais utilizadas na formulação de ECA[30]. O tamanho individual estimado para as partículas que formam os aglomerados visualizados nas imagens está entre 1 e 4 μm .

Figura 28: a) partículas de prata comerciais sem tratamento. b) mesmas partículas tratadas com solução de 10mMDTT.

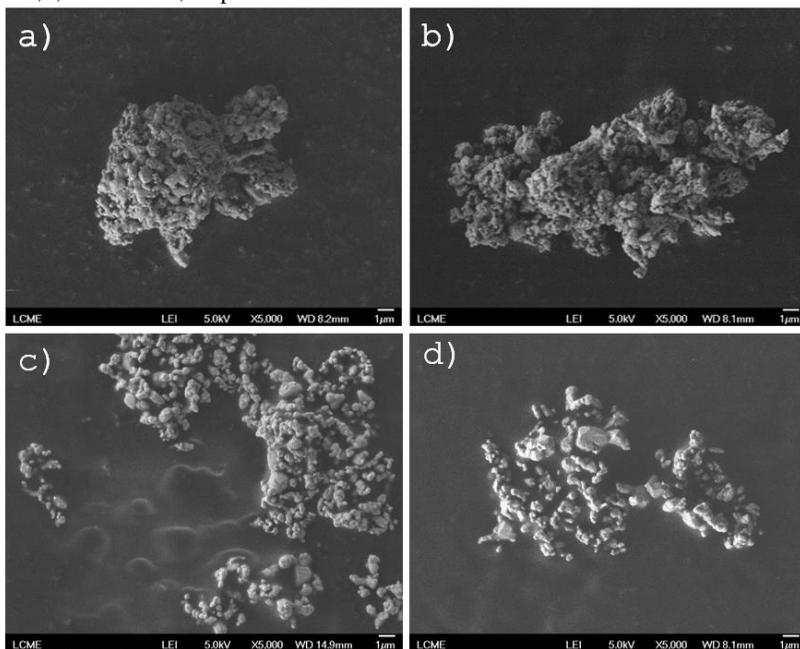


Fonte: Autor.

5.3.2. Partículas de Prata Reciclada (AgR)

A Figura 29 mostra imagens de FEG de aglomerados de partículas de prata obtidas a partir da reciclagem de sucata de joias. Na Figura 29(a) é apresentado um aglomerado de partículas sem tratamento por DTT de tamanho em torno de 10 μm . Observa-se que o aglomerado é formado por partículas entre 0,2 e 1 μm de tamanho. Na Figura 29 (b) observa-se um aglomerado de partículas tratadas em solução de 0,1 mM DTT, o tratamento não teve nenhum efeito no tamanho dos aglomerados. Porém nas concentrações de 1 e 10 mM DTT, Figura 29 (c e d), respectivamente, observa-se que as partículas não formam mais os grandes aglomerados e podem ser visualizadas separadamente ou em aglomerados menores de 1 a 3 μm , aproximadamente. Esse resultado mostra que o tratamento com soluções de 1 e 10 mM DTT recobre melhor as superfícies das partículas de prata reciclada, evitando a agregação das partículas. O melhor recobrimento está de acordo com os resultados apresentados para as medidas de ângulo de contato, XPS e TGA.

Figura 29: partículas de prata obtidas a partir de sucata de joias. a) sem tratamento por DTT. b), c) e d) tratadas em soluções de DTT nas concentrações de 0,1, 1 e 10 mM, respectivamente.



Fonte: Autor.

Comparando-se a Figura 28 (a e b) com a Figura 29 (c e d), pode-se notar que os aglomerados de partículas obtidos pelo método de reciclagem são muito menores do que os adquiridos comercialmente e apresentam diferentes formas (alongadas ou esféricas) com ramificações. Mostrando um melhor resultado do tratamento por DTT em partículas de prata não recobertas por camada lubrificante.

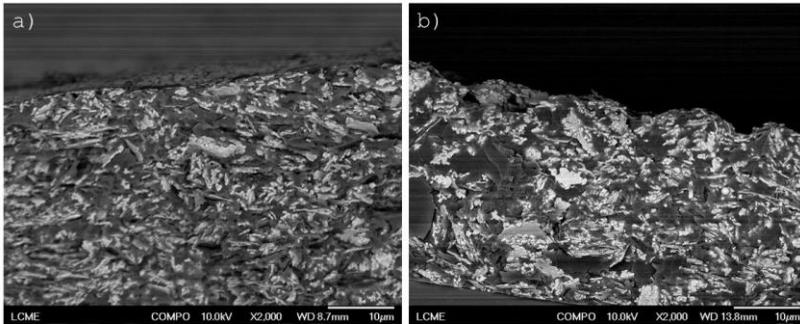
A distribuição de tamanhos das partículas está de acordo ou até menor do que os considerados adequados o uso em ICA [6]. Além disso, os diferentes formatos com ramificações observados nas partículas de AgR, podem contribuir para melhor condutividade dos ICA [48].

5.4 - ICA com 80%pt de Partículas de Prata Tratadas com DTT

5.4.1 – Caracterização Morfológica

A Figura 30 mostra imagens de secção transversal FEG de ICA feitos com 80%pt de partículas de AgC sem tratamento (Figura 30a) e tratadas com solução de 10mM DTT (Figura 30b). Não se observa diferenças entre os ICA, pois, como visto na Figura 28, as partículas mantêm o formato e tamanhos após o tratamento.

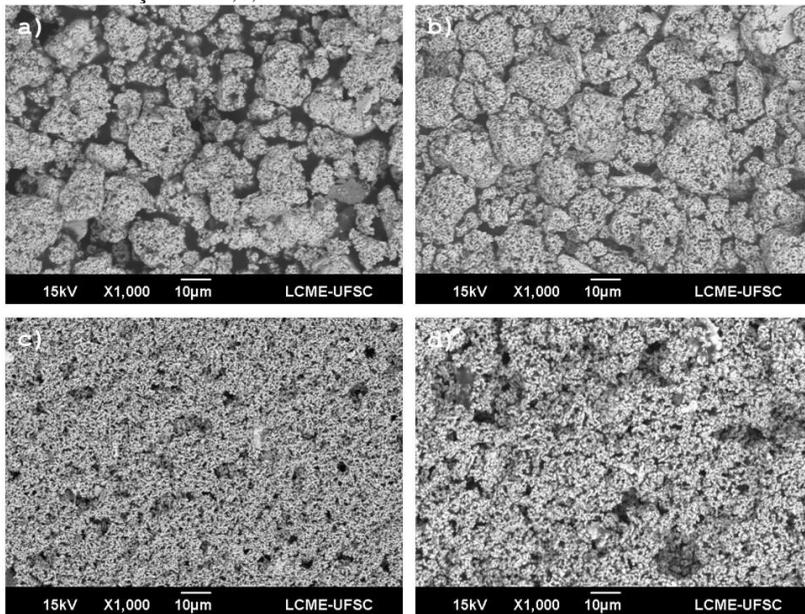
Figura 30: Adesivos condutores elétricos com 80% pt de partículas de prata comerciais. a) sem tratamento por DTT e b) tratadas com 10mM DTT.



Fonte: Autor.

A Figura 31 mostra imagens de SEM das superfícies de ICA feitos com 80%pt de partículas de AgR com e sem tratamento por DTT. As Figura 31 (a e b), com AgR sem tratamento e AgR tratada com 0,1mM DTT, mostram que as partículas mantêm a forma e os grandes tamanhos como já observado nas análises anteriores na Figura 29 (a e b). A Figura 31 (c e d), refere-se a ICA feitos com partículas de AgR tratadas com maiores concentrações de DTT, 1 e 10 mM, respectivamente. Pode-se observar neste caso uma maior uniformidade na distribuição de tamanhos e na dispersão das partículas na matriz polimérica. Além disso, o tamanho reduzido de partículas confirmados aqui e já mostrados na Figura 29 (c e d), são apropriados para a utilização de ICA na interconexão de materiais em tecnologias como do tipo “flip chip” na indústria de empacotamento eletrônico [62].

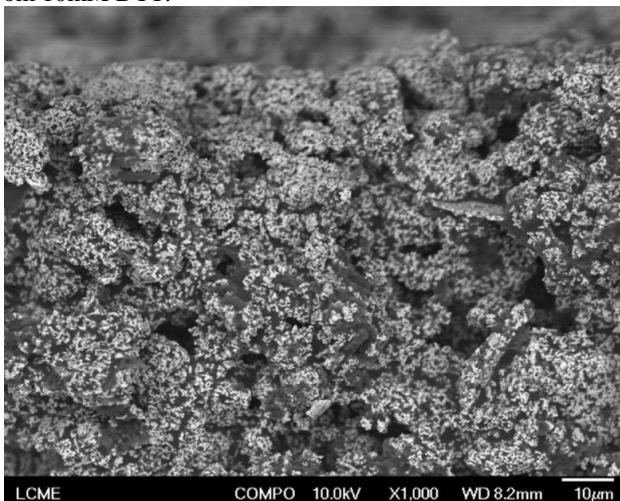
Figura 31: adesivos condutores elétricos feitos com 80% pt de partículas de prata reciclada. a) sem tratamento por DTT. b),c) e d) tratadas com soluções de DTT nas concentrações de 0,1, 1 e 10mM.



Fonte: Autor.

Na Figura 32 pode ser observada uma imagem FEG em seção transversal de ICA preparado com partículas AgR tratadas com 10mM DTT. Nesta Figura pode-se verificar a ótima dispersão das partículas se comparado com os ICA feitos com partículas de AgC e mostrados na Figura 30.

Figura 32: Imagem de seção transversal de ICA preparada com partículas AgR tratadas com 10mM DTT.

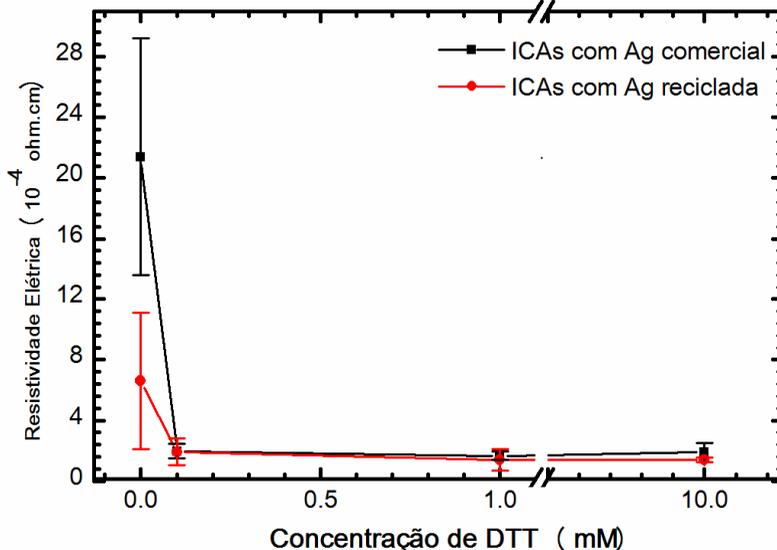


Fonte: Autor.

5.4.2. Resistividade Elétrica dos ICA

O gráfico da Figura 33 mostra a média das resistividades elétricas medidas com os respectivos desvios padrões de adesivos condutores elétricos feitos com 80% pt. de partículas de prata.

Figura 33: resistividade elétrica de ICA feitos com 80% pt de partículas de prata.
Obs.: As medidas foram realizadas na temperatura ambiente.



Fonte: Autor.

Para as partículas de AgC não tratadas é evidente que a cobertura de lubrificante na superfície das partículas afeta significativamente a resistividade elétrica, com valores medidos na ordem de $2 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$. O tratamento por DTT mostra-se a eficiente na substituição do lubrificante, reduzindo os valores de resistividade elétrica para a ordem de $10^{-4} \Omega \text{ cm}$. Para os adesivos feitos com partículas de AgR observa-se que com o aumento da concentração de DTT no tratamento das partículas, a resistividade elétrica passa de cerca de $6 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ para valores iguais ou inferiores a $2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$, sendo que os valores mais baixos observados foram para AgR tratadas com 1 e 10mM de DTT.

Os valores de resistividade médios com os respectivos desvios padrões, encontrados para os ICA feitos com 80% pt de partículas de prata tratadas com DTT, são comparáveis a ICA comerciais e os existentes na literatura na faixa de $5 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ [11, 26, 29, 45, 48]. Importante destacar que os ICA preparados com partículas de AgR tratadas com DTT apresentaram um desempenho elétrico ligeiramente melhor do que os preenchidos com flocos de Ag comerciais também

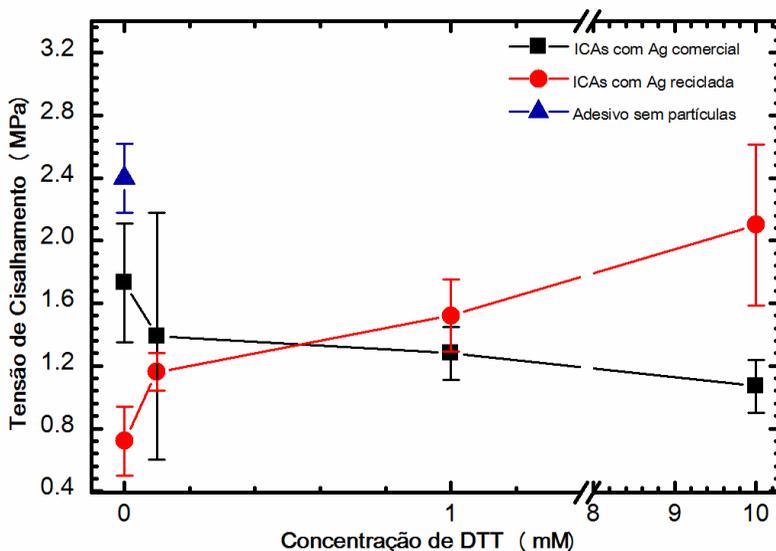
tratados com DTT. Como as partículas de AgR não possuem camada lubrificante, há um melhor recobrimento das superfícies das partículas por moléculas de DTT, que pode causar a melhora da condutividade elétrica das partículas funcionalizadas. Uma outra hipótese seria que as partículas de AgR tratadas com DTT por possuírem tamanhos menores e diferentes formatos, principalmente nas concentrações de 1 e 10 Mm, apresentam melhor dispersão e maior número de contatos elétricos na matriz polimérica, que também podem contribuir para melhora do desempenho elétrico dos ICA. Esta interpretação está de acordo com trabalho recente de Ren et al. [30], que investigou microfolhas hexagonais de prata com tamanhos na ordem de 1 μ m e espessuras de aproximadamente 200 nm. Os resultados mostraram que quando estas partículas foram utilizadas em ICA com 80% pt de preenchedores, os adesivos tiveram melhor performance elétrica do que ICA comerciais com a mesma concentração de preenchedores. O melhor desempenho elétrico foi explicado pela melhor dispersão das microfolhas, devido a sua forma e tamanho que permitem as partículas estarem bem conectadas entre si na matriz polimérica.

Conforme pode ser visualizado no gráfico da Figura 33, o tratamento por DTT também resultou em menores desvios padrões, tanto para AgC quanto para AgR. Como já discutido, a dispersão das partículas na matriz polimérica influencia a condutividade elétrica dos ICA, boa dispersão resulta em decréscimo das resistividades elétricas. Essa mesma boa dispersão, pode também influenciar a reprodutibilidade das medidas elétrica e com isso os desvios padrões, pois se a qualidade da dispersão se repete, repetem-se as medidas de resistividade com pequenas diferenças. O tratamento por DTT pode ter colaborado para uma melhor dispersão das partículas nos ICA pela alteração de tamanho e ou pela simples funcionalização das partículas.

5.4.3. Tensões de Cisalhamento dos ICA

Na Figura 34 podem ser visualizadas as medidas de tensões de cisalhamento para ICA feitos com 80% pt de partículas de prata, em função da concentração do tratamento por DTT. Para comparação, é também apresentado a tensão de cisalhamento de 2,5 MPa referente a adesivos formulados somente com DGEBA e TEPA na proporção de 3:1, respectivamente, que é um valor não muito superior comparativamente com e as tensões obtidas nos ICA.

Figura 34: Gráfico de tensão de cisalhamento de ICA feitos com 80%pt de partículas de prata.



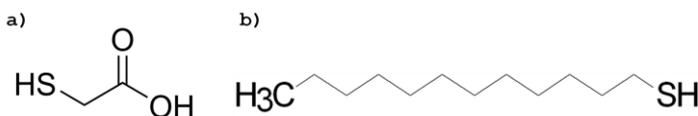
Fonte: Autor.

Para ICA feitos com partículas AgC um abrupto decréscimo da tensão de cisalhamento é observado no início e em seguida um gradual decréscimo em função da concentração do tratamento por DTT. Um comportamento contrário é observado para os ICA preparados com partículas AgR, onde há um abrupto crescimento no início seguido de um crescimento contínuo com o aumento da concentração de DTT. Para ICA feitos com partículas AgC a camada lubrificante estaria contribuindo para a performance mecânica dos ICA, sendo que a substituição por DTT diminuiu essa contribuição. Para ICA feitos com partículas de AgR sem tratamento e tratadas com 0,1mM DTT as baixas tensões de cisalhamento medidas devem estar associadas ao tamanho dos aglomerados de partículas, como mostrado na Figura 31 (a e b). Porém para ICA feitos com partículas de AgR tratadas com 1 e 10 mM DTT, as partículas estão desaglomeradas e em tamanhos menores (Figura 31 (c e d)). Isto contribui para uma melhor dispersão possibilitando um maior contato com a matriz polimérica, que causa um melhor desempenho mecânico dos ICA [32, 33].

5.5. ICA feitos com 80%pt de Partículas de Prata Tratadas com Ácido Tioglicólico (MAA) e Docecanotiol

Embora o principal foco deste trabalho seja a investigação do uso de DTT na elaboração de ICA com partículas de prata, é importante a comparação com outros tipos de moléculas de tióis. Para tanto foram escolhidas uma molécula de cadeia carbônica curta como o DTT e uma de cadeia carbônica longa, mas ambas com uma das terminações diferente da do DTT. A molécula de cadeia curta escolhida foi o ácido tioglicólico (MAA), que contém 2 carbonos e um ácido carboxílico (-COOH) em uma das extremidades. A molécula de cadeia longa foi o dodecanotiol, que contém 12 carbonos e grupos metil (-CH₃) em uma de suas extremidades. Ambas as moléculas são apresentadas na Figura 35.

Figura 35: Estruturas moleculares das moléculas tióis a) ácido tioglicólico e b) dodecanotiol.



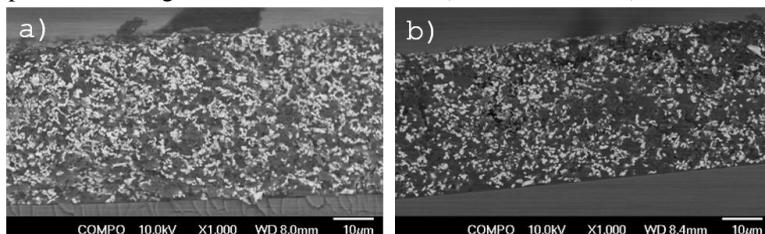
Fonte: Autor.

A seguir são apresentados os resultados de ICA feitos com 80% pt de partículas de AgR tratadas somente com a concentração de 10 mM, por ter sido a concentração que apresentou os melhores resultados com DTT

5.5.1. Caracterização Morfológica

A Figura 36 mostra imagens de FEG de secção transversal de ICA preparados com 80% pt de partículas de AgR tratadas com 10 mM de dodecanotiol (Figura 36a) e MAA (Figura 36 b). Nota-se que ambos os ICA apresentam morfologias semelhantes não só entre eles, mas também com o ICA preparado com partículas de AgR tratadas com 10 mM DTT apresentado na Figura 32. As partículas são de tamanho e formas semelhantes e bem dispersas na matriz polimérica.

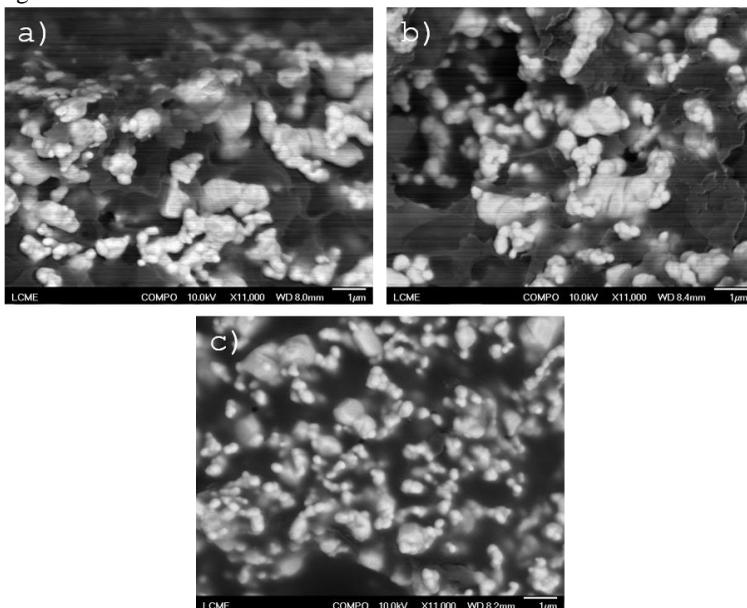
Figura 36: imagens de seção transversal de FEG de ICA preparadas com 80% pt de partículas de AgR tratadas com 10mM de a) dodecanotiol e b) MAA.



Fonte: Autor.

O tamanho e formato das partículas podem ser melhor visualizados na Figura 37 que apresenta imagens ampliadas das amostras da Figura 36 juntamente com uma imagem de ICA preparada com partículas de AgR tratadas com 10 mM DTT. A Figura 37 reforça o argumento de que as partículas apresentam formatos e tamanhos semelhantes, mesmo sendo tratadas por moléculas tióis diferentes.

Figura 37: imagens de seção transversal ampliadas: a) da Figura 36a; b) da Figura 36b. c) imagem de seção transversal de ICA preparada com partículas de AgR tratadas com 10 mM DTT.



Fonte: Autor.

5.5.2. Resistividade Elétrica dos ICA

A Tabela 3 mostra as resistividades elétricas médias e os desvios padrões para ICA preparados com 80% pt de partículas de AgR tratadas com 10 mM de DTT, MAA e dodecanotiol. As menores resistividades elétricas medidas foram semelhantes e encontradas para os ICAs feitos com partículas tratadas por DTT e MAA, com valores de $1,4$ e $1,2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, respectivamente.

Tabela 3: Resistividade elétrica para ICA preparadas com 80% pt de preenchedores de três diferentes moléculas

| Preenchedores | Resistividade Elétrica ($10^{-4} \Omega\text{cm}$) |
|-----------------------|--|
| AgR-10mM DTT | $1,4 \pm 0,5$ |
| AgR-10mM MAA | $1,2 \pm 0,5$ |
| AgR-10mM dodecanotiol | $43,8 \pm 22,1$ |

Obs.: foram feitas no mínimo 10 amostras para cada tipo de preenchedor.

Os valores encontrados mostram que embora os preenchedores tenham tamanho e formatos semelhantes (conforme apresentado na Figura 37), o tipo de molécula que os recobre influencia a resistividade elétrica dos ICA. O tratamento por moléculas de cadeia carbônica curta (DTT e MAA) além de evitar a formação de grandes aglomerados contribuiu para um melhor desempenho elétrico dos ICA. Conforme visto na introdução, a funcionalização de preenchedores metálicos por moléculas de cadeia carbônica curta permite um melhor fluxo de elétrons entre as partículas em contato [8, 9]. No caso das partículas de AgR tratadas com dodecanotiol já eram esperados os elevados valores de resistividade elétrica medidos. O dodecanotiol possui longa cadeia carbônica semelhante a cadeia dos ácidos graxos utilizados como lubrificante em partículas de prata comercial, que reduzem a condutividade elétrica das partículas [7, 8].

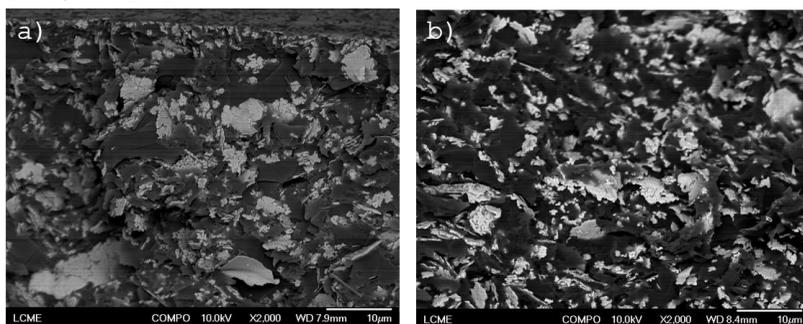
5.6. ICA Preparados com 60% pt de Partículas AgR Tratadas com Moléculas Orgânicas

O objetivo de se elaborar ICA com menores quantidade de prata é minimizar custos de produção e melhorar as propriedades mecânicas, sem ou mínimo decréscimo na performance elétrica. A seguir serão apresentados os resultados para ICA preparadas com 60% pt de preenchedores.

5.6.1. Caracterizações Morfológica

A Figura 38 mostra imagens de FEG da seção transversal de adesivos feitos com 60% pt de partículas de AgC com e sem tratamento por 10 mM DTT. Pode-se observar que em ambas as amostras as partículas apresentam boa dispersão na matriz polimérica, no entanto, existem bastante espaços preenchidos com somente polímero, o que pode dificultar o estabelecimento de contatos elétricos entre as partículas.

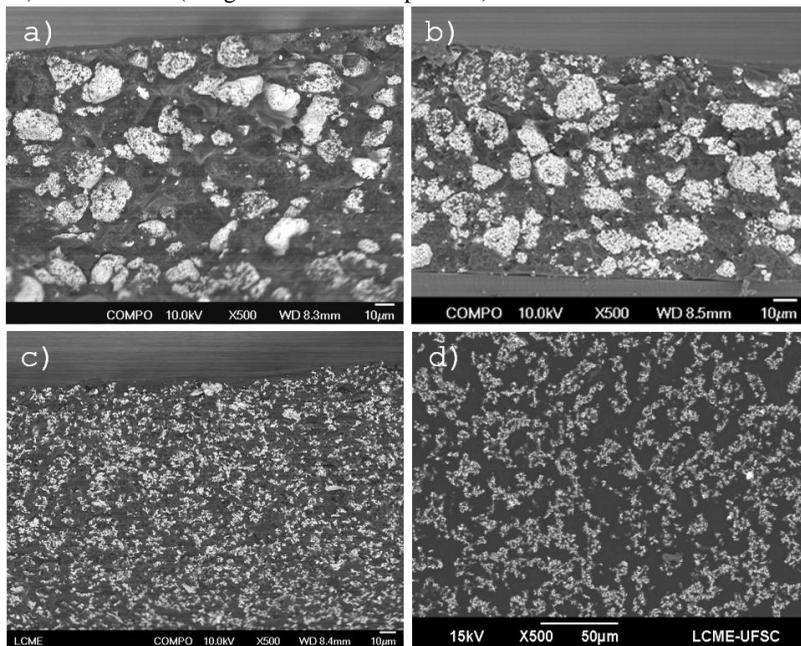
Figura 38: ICA com 60% pt de partículas de AgC: a) sem tratamento e b) tratadas com 10 mM DTT.



Fonte: Autor.

A Figura 39 mostra imagens de FEG e MEV de ICA feitos com partículas AgR sem tratamento e tratadas por 0,1 mM DTT, 10 mM DTT e 10 mM MAA.

Figura 39: Imagens de ICA com 60% pt de partículas de AgR: a) sem tratamento (imagem de FEG - seção transversal) e tratadas com b) 0.1 mM DTT (imagem de FEG -seção transversal), c) 10 mM MAA (imagem de MEV - seção transversal) e d) 10 mM DTT (imagem de MEV - superfície).



Fonte: Autor.

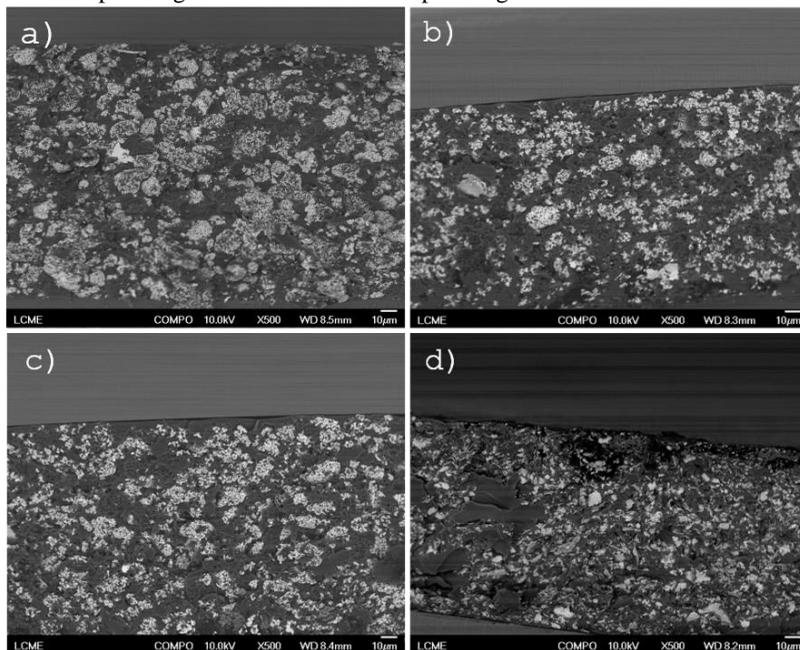
Comparando as Figuras 39a e 39b pode-se observar que os ICA apresentam uma mistura de aglomerados de partículas maiores ($\geq 10 \mu\text{m}$) com uma população de partículas menores ($\sim 1 - 6 \mu\text{m}$). Nota-se ainda que, o ICA preparado com partículas de AgR – 0,1 mM DTT possui maior quantidade de partículas com tamanhos menores. Para os ICA feitos com partículas de AgR tratadas com DTT e MAA 10 mM, Figura 39 (c e d), observa-se uma menor distribuição de tamanhos de partículas e uma boa dispersão destas na matriz polimérica.

Conforme apresentado na introdução, trabalhos recentes demonstram que a mistura de partículas com tamanhos e formas diferentes permitem a formulação de ICA com menor quantidade de preenchedores, mas com resistividades elétricas similares a de ICA com 80% pt em preenchedores, na ordem de $10^{-4} \Omega\text{cm}$ [11, 33]. A boa condutividade elétrica é atribuída ao fato de que as partículas menores e ou alongadas podem estabelecer conexões elétricas entre as partículas

maiores e, portanto, proporcionar a passagem de corrente elétrica em todas as direções através do ICA. Os ICA da Figura 39 (a e b), apresentam essa mistura, principalmente o ICA feito com partículas de AgR 0,1 mM DTT (Figura 39b). Porém, se observa pouca quantidade de partículas menores entre as maiores. Então, com o propósito de se ter um melhor controle na quantidade de partículas menores incorporadas na matriz polimérica, fixou-se o uso de partículas de AgR tratadas com 0,1 mM DTT em 55% pt, mesclada com 5% pt de partículas de AgR tratadas com soluções 10 mM de DTT, MAA e dodecanotiol, por apresentarem tamanhos menores.

A Figura 40 a, b e c mostra imagens de FEG da seção transversal de ICA preparados com 55% pt de AgR - 0,1mM DTT e 5% pt de AgR - 10mM DTT, AgR - 10mM MAA e AgR - 10mM dodecanotiol, respectivamente. A Figura 40d mostra imagem de FEG de ICA preparado com 55% pt de AgC - 10mM DTT e 5% pt de AgR - 10mM DTT. Comparando visualmente os ICA das Figuras 39a e 39b com os ICA das Figura 40 b e c, pode-se facilmente notar um maior número de partículas menores distribuídas em torno das maiores. Embora na Figura 40a esta diferença não pareça tão evidente. Em relação ao ICA feito com partículas de AgC – 10 mM DTT, a Figura 40d mostra que, embora existam espaços grandes preenchidos somente com matriz polimérica, onde há partículas existe boa dispersão entre as partículas de AgC - 10mM DTT e as menores de AgR - 10mM DTT.

Figura 40: ICA com 60% pt de preenchedores e preparados com mistura de partículas, sendo 55% pt de AgR - 0,1 mM DTT e 5% pt de: a) AgR – 10 mM DTT, b) AgR – 10 mM MAA e c) AgR – 10 mM dodecanotiol. d) ICA preparado com 55% pt de AgC – 10 mM DTT e 5% pt de AgR – 10 mM DTT.



Fonte: Autor.

5.6.2. Caracterização Elétrica

Medidas de resistividade elétrica foram realizadas nos ICA da seção 5.6.1. A Tabela 4 mostra as medidas feitas em amostras com 60% pt de preenchedores sem a mistura de partículas de natureza e ou com tratamentos diferentes.

Tabela 4: Resistividade elétrica de ICA preparados com 60%pt de preenchedores.

| Preenchedor (60% pt) | $\rho_{\text{média}}$ (Ωcm) | $\rho_{\text{mínima}}$ (Ωcm) |
|-----------------------------|--|---|
| AgC | 10^4 | - |
| AgR | $(1,3 \pm 2,25) \times 10^4$ | 39 |
| AgR – 0,1mM DTT | $(1,3 \pm 2,25) \times 10^4$ | $7,7 \times 10^{-4}$ |
| AgR – 10mM DTT | $(1,3 \pm 2,25) \times 10^4$ | $4,4 \times 10^{-2}$ |
| AgC – 10mM DTT | 10^4 | - |
| AgR – 10mM MAA | $(1,3 \pm 2,25) \times 10^4$ | $1,4 \times 10^{-3}$ |
| AgR – 10mM Dodecanotiol | 10^4 | - |

Obs.: foram feitas no mínimo 6 amostras para cada tipo de preenchedor.

Como pode ser observado na Tabela 4, nenhum dos ICA preparados com AgC sem tratamento e tratadas com 10mM DTT não foram condutivos e somente apresentaram resistividades elétricas na ordem de $10^4 \Omega\text{cm}$, valores cerca de 8 ordens de magnitude acima da resistividade de ICA com 80% pt de preenchedores. Este resultado pode estar relacionado a dois motivos: o motivo morfológico apresentado na Figura 38, onde nota-se que as partículas estão cercadas por grande quantidade de polímero, o que pode dificultar a formação dos contatos elétricos necessários entre as partículas para a ocorrência do fluxo de corrente elétrica através dos ICA. O outro motivo seria o estrutural, relacionado com a presença da camada lubrificante no caso dos ICA feitos com AgC sem tratamento e, no caso dos feitos com AgC – 10 mM DTT com uma possível parcial substituição da camada lubrificante presente nas partículas comerciais por moléculas de DTT, o que também pode tornar as partículas menos condutoras.

Ainda sobre a Tabela 4, para os ICA feitos com partículas de AgR sem tratamento e tratadas por 0,1 mM DTT, 10 mM DTT e 10 mM MAA, embora as resistividades médias estejam próximas a ordem de $10^4 \Omega\text{cm}$, os desvios padrões são bastante elevados e foram medidas resistividades elétricas na ordem de 10^2 , 10^{-3} , 10^{-2} e 10^{-3} , Ωcm , respectivamente. A mesma variação nas medidas não foi observada em ICA preparados com partículas AgR – 10 mM dodecanotiol (somente foram medidas resistividades na ordem de $10^4 \Omega\text{cm}$). Embora, o formato e tamanho das partículas de AgR – 10 mM dodecanotiol sejam semelhantes aos das partículas AgR – 10 mM DTT e MAA. O fato de todas as formulações adesivas com AgR – 10 mM dodecanotiol serem isolantes, pode estar

relacionado com a longa cadeia carbônica da molécula, que pode tornar as partículas pouco condutoras.

As interpretações sobre as variações nas medidas de resistividade elétrica observadas podem ser feitas de dois modos. Para os ICA preparados com partículas de AgR sem tratamento e tratadas com 0,1 mM DTT (Figuras 39 a e b), a mistura de partículas maiores com menores pode explicar o porquê de algumas amostras se mostrarem mais condutivas que outras. As amostras condutivas possivelmente tiveram um número maior de partículas menores dispersas entre as maiores. Esta maior quantidade de partículas menores pode ter contribuído para a formação de conexões elétricas entre as maiores tornando o ICA condutivo. No caso do ICA feito com partículas de AgR sem tratamento o mesmo não foi verificado com igual intensidade, possivelmente devido a pouca quantidade de partículas menores dispersas entre as maiores na matriz polimérica. A outra interpretação nas variações das resistividades medidas é relacionada aos ICA feitos com partículas de AgR tratadas com DTT e MAA 10mM, Figuras 39c e d. Nestes casos os adesivos são feitos com partículas menores e a condutividade elétrica das formulações adesivas pode estar relacionada com a qualidade da dispersão das partículas na matriz polimérica. De modo que quando as partículas estão bem dispersas a formulação adesiva se torna condutiva e o contrário não.

Conforme apresentado na seção anterior, misturas entre AgR 0,1mM DTT (55% pt) e AgR tratada com 10mM de DTT, MAA ou dodecanotiol (5% pt) foram testadas com o propósito de se ter um melhor controle entre as quantidades de partículas maiores e menores, e deste modo se ter uma melhor reprodutibilidade nas medidas de resistividade elétrica em ICA feitos com 60% pt de preenchedores. A Tabela 5 mostra as resistividades elétricas medidas para estas formulações adesivas. Também são apresentados os resultados encontrados para ICA feitos com mistura de partículas de AgC – 10 mM DTT em 55% pt mais partículas de AgR - 10mM DTT em 5% pt. Estas amostras foram preparadas com o propósito de se comparar o uso de partículas recicladas com o uso de partículas comerciais.

Tabela 5: Resistividade elétrica de ICA preparados com a mistura de partículas de prata com diferentes tratamentos. A concentração total de preenchedores é de 60% pt.

| Preenchedor (60% pt) - Mistura | $\rho_{\text{média}} (\Omega\text{cm})$ | $\rho_{\text{mínima}} (\Omega\text{cm})$ |
|--|---|--|
| AgR – 0,1mM DTT (55% pt) + AgR-10mM DTT (5% pt) | $(3,1 \pm 6,6) \times 10^{-1}$ | $3,7 \times 10^{-3}$ |
| AgR – 0,1mM DTT (55% pt) + AgR-10mM MAA (5% pt) | $(1,42 \pm 0,96) \times 10^{-3}$ | $4,7 \times 10^{-4}$ |
| AgR – 0,1mM DTT (55% pt) + AgR-10mM dodecanotiol (5% pt) | $(1,21 \pm 1,06) \times 10^{-3}$ | $4,7 \times 10^{-4}$ |
| AgC – 10mM DTT (55% pt) + AgR-10mM DTT (5% pt) | $11,4 \pm 16,1$ | $2,3 \times 10^{-3}$ |

Obs.: foram feitas no mínimo 5 amostras para cada tipo de mistura de preenchedores.

Como pode ser observado na Tabela 5, a mistura de pequena quantidade de partículas menores (5% pt de AgR 10mM de DTT, MAA ou dodecanotiol) melhorou a reprodutibilidade dos resultados como pode ser observado nos menores desvios padrões obtidos em relação a Tabela 4, de modo que em nenhuma amostra foi encontrada a resistividade elétrica de $10^4 \Omega\text{cm}$. As menores resistividades elétricas foram encontradas para ICA elaborados com mistura de 55%pt de partículas AgR tratadas com 0,1mM DTT com 5% pt de AgR tratadas com 10mM de MAA e dodecanotiol, com valores médios de 1,4 e 1,2 ($\times 10^{-3} \Omega\text{cm}$), respectivamente. Embora estes resultados sejam maiores do que os encontrados na literatura para faixa semelhante de concentração de preenchedores (na ordem de $10^{-4} \Omega\text{cm}$) [12, 32, 33], são próximos se considerarmos os desvios padrões e ainda há a perspectiva de que podem ser melhorados através de testes com concentrações diferentes de partículas menores (tratadas com soluções 10 mM).

Os resultados de resistividade elétrica estão de acordo com as imagens de FEG apresentadas na Figura 40 (b e c), onde as partículas menores aparecem em boa quantidade e bem dispersas entre as partículas maiores, o que conforme já discutido, pode contribuir para uma melhor condutividade elétrica de ECA preparados com baixo percentual de preenchedores. A mesma morfologia não aparece de forma tão evidente na formulação adesiva com AgR - 10mM DTT (Figura 40a), de modo que isto pode ser o motivo dos maiores valores encontrados para resistividade elétrica e desvio padrão. Um aspecto interessante nesses resultados é que o uso de AgR – 10 mM dodecanotiol misturado com AgR - 0,1 mM DTT

teve um efeito sinérgico na condutividade elétrica dos ICA, embora os ICAs feitos somente com 60% pt de AgR - 10mM dodecanotiol não tenham sido condutivos ($10^4 \Omega\text{cm}$).

O uso de partículas de AgC tratadas com 10mM DTT no lugar das de AgR - 0,1mM DTT não se mostrou mais eficiente, pois as amostras apresentaram maiores resistividade elétrica e desvio padrão. Neste caso os piores resultados podem estar relacionados com a presença de grandes espaços com somente matriz polimérica, como pode ser observado na imagem da Figura 40d ou, mais provavelmente, pela parcial substituição da camada lubrificante presente nas partículas comerciais por moléculas de DTT.

5.6.3. Estudo das Propriedades Mecânicas

Poucas medidas de teste de cisalhamento foram realizadas com ICAs elaborados com 60% pt de preenchedores com e sem mistura de partículas. A Tabela 6 mostra as formulações adesivas que foram testadas e os respectivos valores encontrados para as tensões de cisalhamento. Para fins comparativos é também apresentado o resultado para adesivo feito somente com matriz polimérica DGEBA e TEPA na proporção de 3:1.

Tabela 6: Tensão de cisalhamento em ICAs preparados com 60% pt de preenchedores com e sem mistura de partículas.

| Amostras | Preenchedores | τ (Mpa) |
|----------|--|--------------|
| 1 | AgR-0,1mM DTT (55% pt) + AgR-10mM dodecanotiol (5% pt) | 2,4 |
| 2 | AgR-0,1mM DTT (55% pt) + AgR-10mM MAA (5%pt) | 1,64 |
| 3 | AgR-10mM DTT | 1,7 |
| 4 | AgC-10mM DTT | 1,6 |
| 5 | AgR sem tratamento | 2,4 |
| 6 | DGEBA e TEPA na proporção de 3:1 | 2,5 |

Obs.: foram feitas no mínimo 3 amostras para cada amostra.

Pode-se observar que para as amostras 1 e 5 o valor da resistência ao cisalhamento foi bem próximo do encontrado para a matriz polimérica sem preenchedores, mostrando que possivelmente o decréscimo na quantidade de preenchedores contribuiu para melhora nas propriedades mecânicas, de acordo com os resultados de alguns trabalhos da literatura [32, 33, 48]. No entanto, as amostras 2, 3 e 4, tiveram valores

menores e ou semelhantes aos valores médios verificados em ICA preparados com 80% pt de partículas AgR tratadas com 10 e 1 mM DTT, respectivamente, conforme pode ser observado na Figura 34. De acordo com esta consideração, não se pode afirmar com certeza de que apenas o decréscimo na quantidade de preenchedores em ECA contribui para maiores valores de tensão de cisalhamento. Um melhor desempenho mecânico dos ECA, pode estar mais associado a boa dispersão das partículas na matriz polimérica do que com a quantidade destas. Pois, conforme já apresentado na Figura 31 (c e d) e Figura 32, os ICA com 80% pt que tiveram tensões de cisalhamento comparáveis aos ICA com 60% pt, são os que apresentaram melhor dispersão das partículas de prata na matriz polimérica.

7. CONCLUSÃO

Neste trabalho mostramos que partículas de prata obtidas a partir de sucata de jóias são adequadas para serem usadas na preparação de ICA. O tratamento por moléculas de DTT mostrou-se eficiente na substituição de lubrificante que recobre as superfícies de partículas de prata comerciais e na prevenção na formação de grandes aglomerados de partículas de AgR quando realizado com soluções de 1 e 10 mM. Os ICA preparados com 80%pt de AgR tiveram suas propriedades elétricas e mecânicas melhoradas em função da concentração da solução de DTT utilizada no tratamento. Sendo que os ICA preparados com partículas de AgR tratadas com 10 mM DTT tiveram desempenhos elétrico e mecânico melhores que os ICA feitos com partículas de AgC com e sem tratamento por DTT, e comparáveis a resultados presentes na literatura. As melhores performances são atribuídas a melhor funcionalização das partículas de AgR por DTT, menores tamanhos e a melhor dispersão destas na matriz polimérica. Na comparação entre ICA preparados com partículas de AgR tratadas com DTT, MAA e dodecanotiol, os resultados mostraram que o formato, a distribuição de tamanhos e a dispersão dos aglomerados de partículas são semelhantes. Quanto ao comportamento elétrico, os ICA preenchidas com partículas de Ag tratadas com moléculas de curta cadeia carbônica (DTT e MAA) apresentaram resistividades elétricas com uma ordem de grandeza menor do que as tratadas com dodecanotiol, que possui longa cadeia carbônica. Por fim, a preparação de ICAs com 60%pt utilizando partículas de AgR tratadas com moléculas orgânicas mostrou boa condutividade elétrica e reprodutibilidade de resultados, quando preparados com mistura de 55%pt de AgR tratada com 0,1mM DTT com 5% pt de AgR tratada com MAA ou dodecanotiol. Embora os resultados não sejam similares aos melhores valores de resistividade elétrica encontrados na literatura, a mistura de partículas de AgR com diferentes tamanhos se mostrou promissora, sendo que mais testes modificando a proporção dos percentuais de partículas utilizadas e um melhor controle na produção das partículas, podem levar a uma significativa melhora no desempenho elétrico dos ICA. Quanto ao desempenho mecânico, por comparação dos resultados entre ICA preparadas com 80 e 60% pt de preenchedores, concluiu-se que os maiores valores de tensão de cisalhamento podem estar mais associados a boa dispersão das partículas do que com a quantidade destas inseridas na matriz polimérica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Kang S.K., Sarkhel A.K., Lead (Pb)-free solders for electronic packaging, *Journal of Electronic Materials*, 23 (1994) 701-7.
- [2] Abte M., Selvaduray G., Lead-free solders in microelectronics, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 27 (2000) 95-141.
- [3] Li Y., Moon K.-s., Wong C., Electronics without lead, *Science*, 308 (2005) 1419-20.
- [4] Lu D., Wong C., *Materials for advanced packaging*, Springer, 2009.
- [5] Bailey C., Liu J., Li Y., Wong C., High performance anisotropic conductive adhesives for lead-free interconnects, *Soldering & surface mount technology*, 18 (2006) 33-9.
- [6] Li Y., Wong C., Recent advances of conductive adhesives as a lead-free alternative in electronic packaging: materials, processing, reliability and applications, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 51 (2006) 1-35.
- [7] Lovinger A.J., *Development of electrical conduction in silver-filled epoxy adhesives*, (1979).
- [8] Lu D., Tong Q.K., Wong C., A study of lubricants on silver flakes for microelectronics conductive adhesives, *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, 22 (1999) 365-71.
- [9] Li Y., Moon K.-s., Li H., Wong C., *Development of isotropic conductive adhesives with improved conductivity*, *Advanced Packaging Materials: Processes, Properties and Interfaces*, 2004. Proceedings. 9th International Symposium on, IEEE, 2004, pp. 1-6.
- [10] Cui H.-W., Fan Q., Li D.-S., Surface functionalization of micro silver flakes and their application in electrically conductive adhesives for electronic package, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 48 (2014) 177-82.
- [11] Amoli B.M., Marzbanrad E., Hu A., Zhou Y.N., Zhao B., *Electrical Conductive Adhesives Enhanced with High-Aspect-Ratio Silver Nanobelts*, *Macromolecular Materials and Engineering*, 299 (2014) 739-47.
- [12] Wang Y., Xiong N., Xie H., Zhao Y., Li J., *New insights into silver nanowires filled electrically conductive adhesives*, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26 (2015) 621-9.
- [13] Frear D.R., *Materials issues in area-array microelectronic packaging*, *JOM*, 51 (1999) 22-7.
- [14] Bahvankar A., *Flip Chip Attach Techniques*, in: *Empfasis* (Ed.), April 2010.

- [15] Borgesen P., Bieler T., Lehman L., Cotts E., Pb-free solder: new materials considerations for microelectronics processing, *MRS bulletin*, 32 (2007) 360-5.
- [16] Mir I., Kumar D., Recent advances in isotropic conductive adhesives for electronics packaging applications, *International journal of adhesion and adhesives*, 28 (2008) 362-71.
- [17] RoHS: compliance and guidance.
- [18] Schenkel¹ E.A., Mazon¹ T., Fujimoto¹ F., Filho S.E., de Oliveira C.R.M., Pimentel M.B.C., et al., Estudo de adesivos condutivos isotrópicos utilizados para a fixação de componentes eletrônicos, *Revista Matéria*, 11 (2006) 420-6.
- [19] Garcia L.R., Osório W.R., Peixoto L.C., Garcia A., Mechanical properties of Sn–Zn lead-free solder alloys based on the microstructure array, *Materials Characterization*, 61 (2010) 212-20.
- [20] Osório W.R., Peixoto L.C., Garcia L.R., Mangelinck-Noel N., Garcia A., Microstructure and mechanical properties of Sn–Bi, Sn–Ag and Sn–Zn lead-free solder alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 572 (2013) 97-106.
- [21] Zhang L., Han J.-g., He C.-w., Guo Y.-h., Reliability behavior of lead-free solder joints in electronic components, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 24 (2013) 172-90.
- [22] Catelani M., Scarano V.L., Bertocci F., Berni R., Optimization of the soldering process with ECAs in electronic equipment: characterization measurement and experimental design, *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology*, 1 (2011) 1616-26.
- [23] Yim M.J., Li Y., Moon K.-s., Paik K.W., Wong C., Review of recent advances in electrically conductive adhesive materials and technologies in electronic packaging, *Journal of adhesion science and technology*, 22 (2008) 1593-630.
- [24] Wu H., Wu X., Ge M., Zhang G., Wang Y., Jiang J., Effect analysis of filler sizes on percolation threshold of isotropical conductive adhesives, *Composites science and technology*, 67 (2007) 1116-20.
- [25] Zhang R., Agar J.C., Wong C., Recent advances on electrically conductive adhesives, *Electronics Packaging Technology Conference (EPTC)*, 2010 12th, IEEE, 2010, pp. 696-704.
- [26] Li Z., Zhang R., Moon K.S., Liu Y., Hansen K., Le T., et al., Highly Conductive, Flexible, Polyurethane-Based Adhesives for Flexible and Printed Electronics, *Advanced Functional Materials*, 23 (2013) 1459-65.

- [27] Yang X., He W., Wang S., Zhou G., Tang Y., Preparation and properties of a novel electrically conductive adhesive using a composite of silver nanorods, silver nanoparticles, and modified epoxy resin, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 23 (2012) 108-14.
- [28] Zhang R., Moon K.-s., Lin W., Wong C., Preparation of highly conductive polymer nanocomposites by low temperature sintering of silver nanoparticles, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010) 2018-23.
- [29] Gao H., Liu L., Liu K., Luo Y., Jia D., Lu J., Preparation of highly conductive adhesives by in situ generated and sintered silver nanoparticles during curing process, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 23 (2012) 22-30.
- [30] Ren H.-M., Guo Y., Huang S.-Y., Zhang K., Yuen M.M., Fu X.-Z., et al., One-Step Preparation of Silver Hexagonal Microsheets as Electrically Conductive Adhesive Fillers for Printed Electronics, *ACS applied materials & interfaces*, 7 (2015) 13685-92.
- [31] Zhang R., Moon K.-s., Lin W., Agar J.C., Wong C.-P., A simple, low-cost approach to prepare flexible highly conductive polymer composites by in situ reduction of silver carboxylate for flexible electronic applications, *Composites Science and Technology*, 71 (2011) 528-34.
- [32] Wu H., Liu J., Wu X., Ge M., Wang Y., Zhang G., et al., High conductivity of isotropic conductive adhesives filled with silver nanowires, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 26 (2006) 617-21.
- [33] Dai K., Zhu G., Lu L., Dawson G., Easy and large scale synthesis silver nanodendrites: highly effective filler for isotropic conductive adhesives, *Journal of materials engineering and performance*, 21 (2012) 353-7.
- [34] Tao Y., Xia Y., Wang H., Gong F., Wu H., Tao G., Novel isotropical conductive adhesives for electronic packaging application, *IEEE transactions on advanced packaging*, 32 (2009) 589-92.
- [35] Zulkarnain M., Mariatti M., Azid I., Effects of hybrid fillers based on micro-and nano-sized silver particles on the electrical performance of epoxy composites, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 24 (2013) 1523-9.
- [36] Suriati G., Mariatti M., Azizan A., Effects of filler shape and size on the properties of silver filled epoxy composite for electronic applications, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 22 (2011) 56-63.
- [37] Cui H.-W., Du W.-H., Novel Fast-Curing Electrically Conductive Adhesives from a Functional Epoxy and Micro Silver Flakes: Preparation,

Characterization, and Humid-Thermal Aging, *The Journal of Adhesion*, 89 (2013) 714-26.

[38] Ye L., Lai Z., Liu J., Tholen A., Effect of Ag particle size on electrical conductivity of isotropically conductive adhesives, *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing*, 22 (1999) 299-302.

[39] Kang S.K., Rai R.S., Purushothaman S., Development of high conductivity lead (Pb)-free conducting adhesives, *IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology: Part A*, 21 (1998) 18-22.

[40] Li Y., Moon K.-S., Wong C., Monolayer-protected silver nanoparticle-based anisotropic conductive adhesives: enhancement of electrical and thermal properties, *Journal of electronic materials*, 34 (2005) 1573-8.

[41] Li Y., Moon K.-S., Wong C., Adherence of self-assembled monolayers on gold and their effects for high-performance anisotropic conductive adhesives, *Journal of electronic materials*, 34 (2005) 266-71.

[42] Zhang R., Li Y., Yim M.J., Moon K.S., Lu D.D., Wong C., Enhanced Electrical Properties of Anisotropic Conductive Adhesive With-Conjugated Self-Assembled Molecular Wire Junctions, *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, 32 (2009) 677-83.

[43] Zhang R., Moon K.-S., Lin W., Duan Y., Lotz S.M., Wong C., Interfacial Design of Anisotropic Conductive Adhesive Based Interconnects Using Molecular Wires and Understanding of Their Electrical Conduction, *IEEE Transactions on Advanced Packaging*, 33 (2010) 892-8.

[44] Chee S.-S., Lee J.-H., Reduction synthesis of silver nanoparticles anchored on silver micro-flakes and electrical resistivity of isotropic conductive adhesives at percolation threshold, *Electronic Materials Letters*, 8 (2012) 315-20.

[45] Chen S., Liu K., Luo Y., Jia D., Gao H., Hu G., et al., In situ preparation and sintering of silver nanoparticles for low-cost and highly reliable conductive adhesive, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 45 (2013) 138-43.

[46] Xiong N., Wang M., Zhang H., Xie H., Zhao Y., Wang Y., et al., Sintering behavior and effect of silver nanoparticles on the resistivity of electrically conductive adhesives composed of silver flakes, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 28 (2014) 2402-15.

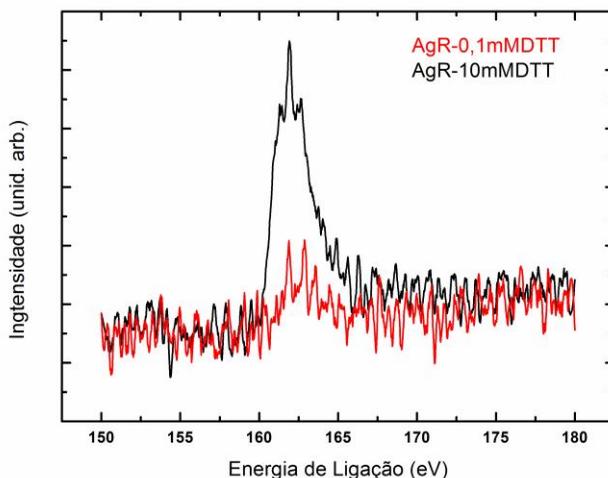
- [47] Amoli B.M., Gumfekar S., Hu A., Zhou Y.N., Zhao B., Thiocarboxylate functionalization of silver nanoparticles: effect of chain length on the electrical conductivity of nanoparticles and their polymer composites, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (2012) 20048-56.
- [48] Ji Y.-H., Liu Y., Huang G.-W., Shen X.-J., Xiao H.-M., Fu S.-Y., Ternary Ag/epoxy adhesive with excellent overall performance, *ACS applied materials & interfaces*, 7 (2015) 8041-52.
- [49] Li Y.G., Lu D., Wong C., *Electrical conductive adhesives with nanotechnologies*, Springer Science & Business Media, 2009.
- [50] Marcq F., Demont P., Monfraix P., Peigney A., Laurent C., Falat T., et al., Carbon nanotubes and silver flakes filled epoxy resin for new hybrid conductive adhesives, *Microelectronics Reliability*, 51 (2011) 1230-4.
- [51] Li D., Cui H., Fan Q., Duan Y., Yuan Z., Ye L., et al., Study into the application of single-wall carbon nanotubes in isotropic conductive adhesives, *Electronic Packaging Technology and High Density Packaging (ICEPT-HDP)*, 2011 12th International Conference on, IEEE, 2011, pp. 1-6.
- [52] Cui H.-W., Kowalczyk A., Li D.-S., Fan Q., High performance electrically conductive adhesives from functional epoxy, micron silver flakes, micron silver spheres and acidified single wall carbon nanotube for electronic package, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 44 (2013) 220-5.
- [53] Agata Skwarek D., Zhang Y., Sitek J., Fan J.-y., Ma S., Koscielski M., et al., Characterization of nano-enhanced interconnect materials for fine pitch assembly, *Soldering & Surface Mount Technology*, 26 (2014) 12-7.
- [54] Creczynski-Pasa T.B., Millone M.A.D., Munford M.L., de Lima V.R., Vieira T.O., Benitez G.A., et al., Self-assembled dithiothreitol on Au surfaces for biological applications: phospholipid bilayer formation, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11 (2009) 1077-84.
- [55] Murphy J., Ackerman A., Heeren J., Recovery of silver from and some uses for waste silver chloride, *J. Chem. Educ.*, 68 (1991) 602.
- [56] Smits F., Measurement of sheet resistivities with the four-point probe, *Bell System Technical Journal*, 37 (1958) 711-8.
- [57] Astm D., 1002-99 standard test method for apparent shear strength of single-lap-joint adhesively bonded metal specimens by tension loading (metal-to-metal), *ASTM standards*, (1999).

- [58] Sigma-Aldrich, Silver Powder, 10um, http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/327077?lang=pt®ion=BR&cm_sp=Insite-_-prodRecCold_xviews-_-prodRecCold10-4.
- [59] Arima Y., Iwata H., Effect of wettability and surface functional groups on protein adsorption and cell adhesion using well-defined mixed self-assembled monolayers, *Biomaterials*, 28 (2007) 3074-82.
- [60] Battocchio C., Meneghini C., Fratoddi I., Venditti I., Russo M.V., Aquilanti G., et al., Silver nanoparticles stabilized with thiols: a close look at the local chemistry and chemical structure, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 19571-8.
- [61] Wagner C., Naumkin A., Kraut-Vass A., Allison J., Powell C., Rumble Jr J., NIST standard reference database 20, Version 3.4 (Web version), National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, MD, 20899 (2003).
- [62] Li Y., Yim M., Moon K., Zhang R., Wong C., Development of novel, flexible, electrically conductive adhesives for next-generation microelectronics interconnect applications, 2008 58th Electronic Components and Technology Conference, IEEE, 2008, pp. 1272-6.

APÊNDICE A – Curvas de XPS para AgR – 10mM e 0,1mM DTT

Medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram realizadas em partículas de prata reciclada tratadas por solução de 10mM e 0,1mM DTT. A comparação entre os espectros de XPS de alta resolução para a banda S2p é mostrado na Figura 41, pode-se observar que o sinal para AgR-10mM DTT é bem mais intenso que o sinal obtido para AgR-0,1mM DTT. Este resultado pode estar associado com as superfícies de Ag menos cobertas por moléculas de DTT quando tratadas com 0,1mMDTT, conforme discutido na seção 5.2.1.

Figura 41: espectros de XPS S2p de partículas de AgR tratadas com 10 e 0,1mM DTT. A intensidade do sinal para AgR -10mM DTT é muito maior que para AgR-0,1mM DTT.



Fonte: Autor.