

УДК 667.621.262.2

К.Л. Беседнов<sup>1</sup>, А.П. Петрова<sup>1</sup>, Н.Ф. Лукина<sup>1</sup>, А.Ю. Исаев<sup>1</sup>

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И УСЛОВИЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ ТОКОПРОВОДЯЩИХ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ (обзор). Часть 1

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-5-64-77

*Приводятся данные об использовании различных типов серебряного наполнителя в токопроводящих клеевых композициях. Показано влияние размера и формы частиц серебряного наполнителя на проводящие свойства клеевой прослойки в клеевом соединении.*

*Показано влияние обработки поверхности проводящих частиц поверхностно-активными веществами, компонентного состава полимерной основы и условий отверждения токопроводящих клеевых композиций на их микроструктуру и проводящие свойства. Приведен обзор результатов исследований микроструктуры токопроводящих серебряносодержащих клеевых композиций.*

**Ключевые слова:** токопроводящий клей, серебряный наполнитель, электропроводность, теплопроводность, микроструктура, удельное объемное электросопротивление, полимерная основа, наноразмерные частицы.

K.L. Besednov<sup>1</sup>, A.P. Petrova<sup>1</sup>, N.Ph. Lukina<sup>1</sup>, A.Yu. Isaev<sup>1</sup>

## INFLUENCE OF THE COMPOSITION AND CONDITIONS OF HEAT TREATMENT OF THE CONDUCTIVE PROPERTIES OF SILVER-CONTAINING ELECTRICALLY CONDUCTIVE ADHESIVE COMPOSITIONS (review). Part 1

*Data on the use of various types of silver filler in electrically conductive adhesive compositions are presented. The influence of form and size particles of silver filler on the conductive properties of adhesive bondline.*

*The effect of surface treatment of conductive particles with surfactants, the component composition of the resin part and the curing conditions of conductive adhesive compositions on their microstructure and conductive properties is shown. An overview of the results of studies of the microstructure of conductive silver-containing adhesive compositions is given.*

**Keywords:** conductive adhesive, silver filler, electrical conductivity, thermal conductivity, microstructure, electrically volume resistivity, polymer base, nanoscale particles.

---

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

### Введение

Токопроводящие клеи находят широкое применение в различных отраслях промышленности для обеспечения электрического контакта в конструкции изделий различного назначения. Наиболее востребованы в электронной технике серебряносодержащие токопроводящие клеи для монтажа термочувствительных полупроводниковых приборов, получения внутренних соединений в труднодоступных

для пайки местах, монтажа малоразмерных радиодеталей и других применений. Такие клеи обладают высокой технологичностью, их реологические свойства позволяют наносить их быстро и точно в малых количествах с использованием ручного и автоматического оборудования. Полученные с использованием токопроводящих клеев электрические соединения обладают высокой прочностью (за счет адгезии клея к контактируемым поверхностям) и невысоким электросопротивлением. Наиболее широкое применение в составе полимерной основы токопроводящих клеев находят эпоксидные смолы с отвердителями различной природы благодаря высоким прочностным характеристикам, реализующимся при отверждении, и их высокой адгезии к различным поверхностям, в том числе к серебру [1–8].

Для применения в конструкции изделий электронной техники востребованы токопроводящие клеи с низким удельным объемным сопротивлением, высокой теплопроводностью и необходимой прочностью клеевых соединений.

В научно-технической литературе приводятся сведения о снижении удельного объемного электросопротивления токопроводящих клеев при использовании в их составе сочетаний серебряных наполнителей с различной формой и размерами частиц (в том числе наноразмерных), при обработке серебряных частиц наполнителя поверхностно-активными веществами (ПАВ). Приводятся также данные о влиянии состава полимерной основы клея и режима отверждения на величины удельного объемного электросопротивления и теплопроводности [9].

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 15.1. «Многофункциональные клеящие системы» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [10–14].

#### **Влияние размера и формы частиц серебряного наполнителя на проводящие свойства**

В статье [15] приведены результаты исследований электрических характеристик и теплопроводности токопроводящих композиций, содержащих микро- и наночастицы серебра. Исследованы зависимости между геометрическими характеристиками частиц токопроводящего наполнителя и проводящими свойствами, а также влияние спекания наночастиц в процессе отверждения на электро- и теплопроводность материалов.

Кроме того, высказано предположение о том, что при использовании в составе токопроводящего клея серебряных наноразмерных частиц большое значение будет иметь предварительная обработка их поверхности с помощью ПАВ, что позволит достичь равномерного распределения наночастиц по объему клея.

Состав полимерной основы исследованных композиций включал эпоксидную смолу, отвердитель и монофункциональный активный разбавитель эпоксидных смол. Общее наполнение серебряными частицами каждой композиции составляло 85 % (по массе).

Для наполнения композиций использовали серебро в виде смеси микрочастиц чешуйчатой формы размером 3–10 мкм, микрочастиц сферической формы со средним диаметром ~3 мкм и наночастиц размером ~5 нм, изготовленных методом химического осаждения. Отверждение образцов композиций проводили при температуре 150 °С в течение 0,5 ч.

Объемное удельное электросопротивление измеряли четырехточечным методом в направлении плоскости образца, который представлял собой отвержденную токопроводящую композицию, нанесенную в виде полоски определенной толщины на стеклянную подложку.

Для определения теплопроводности композиций с использованием метода лазерной вспышки в горизонтальном (в направлении плоскости образца) и вертикальном (в направлении толщины образца, перпендикулярно его плоскости) направлении, изготавливали образцы в виде пластинок.

Исследование композиций, содержащих смесь микрочастиц серебра чешуйчатой и сферической формы, показало, что удельное объемное электросопротивление образца повышается с увеличением содержания микрочастиц наполнителя сферической формы при одинаковой степени наполнения (рис. 1). Теплопроводность в этом случае монотонно уменьшается в горизонтальном направлении. В вертикальном направлении теплопроводность увеличивается и проходит через максимум при содержании сферических микрочастиц серебра в количестве 50–60 % (по массе) от общего количества серебряного наполнителя в композиции. При 100 %-ном содержании сферических частиц серебра в составе наполнителя наблюдается практически изотропная теплопроводность (рис. 2). Анизотропия теплопроводности при использовании частиц серебра чешуйчатой формы, по-видимому, связана с процессом ориентации в плоскости образца плоских чешуйчатых частиц серебряного наполнителя при нанесении и отверждении композиции.

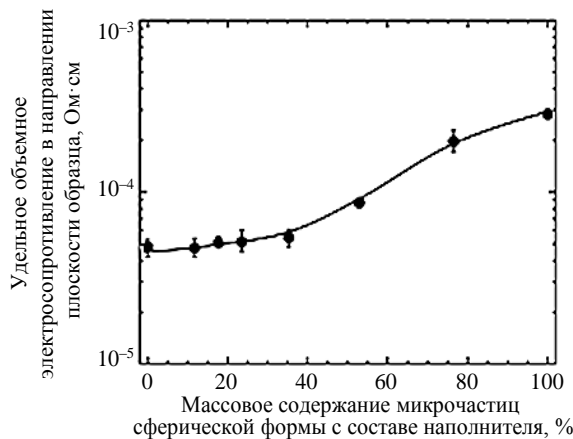


Рис. 1. Зависимость удельного объемного электросопротивления отвержденных токопроводящих композиций от массового соотношения микрочастиц серебра сферической и чешуйчатой формы

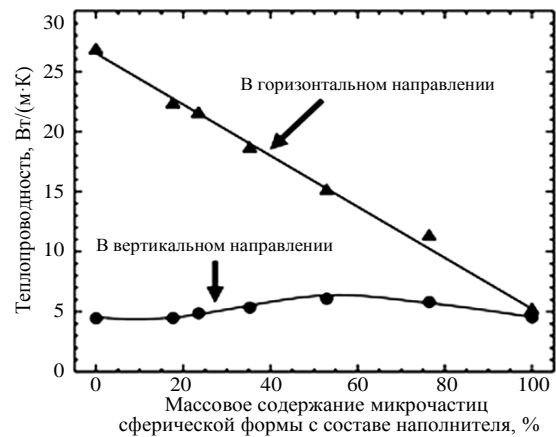


Рис. 2. Зависимость теплопроводности отвержденных токопроводящих композиций в горизонтальном и вертикальном направлениях от соотношения микрочастиц серебра сферической и чешуйчатой формы

С использованием метода растровой электронной микроскопии исследованы срезы отвержденных образцов композиции, содержащей только микрочастицы серебра чешуйчатой формы, в сравнении с композицией, в составе которой использовано сочетание микрочастиц серебра чешуйчатой и сферической формы (рис. 3). Во второй композиции массовое соотношение сферических и чешуйчатых микрочастиц серебра соответствовало максимальной теплопроводности в вертикальном направлении (рис. 2) и составляло 1,125:1 соответственно.

Анализируя данные, представленные на микрофотографии образца композиции, содержащей сочетание микрочастиц серебра сферической и чешуйчатой формы, авторы статьи [15] отмечают увеличение числа контактов между частицами серебра в направлении толщины образца и увеличение расстояний между частицами серебра

в направлении плоскости образца, чем и объясняют изменение тепло- и электропроводящих свойств исследованных композиций (рис. 1 и 2).

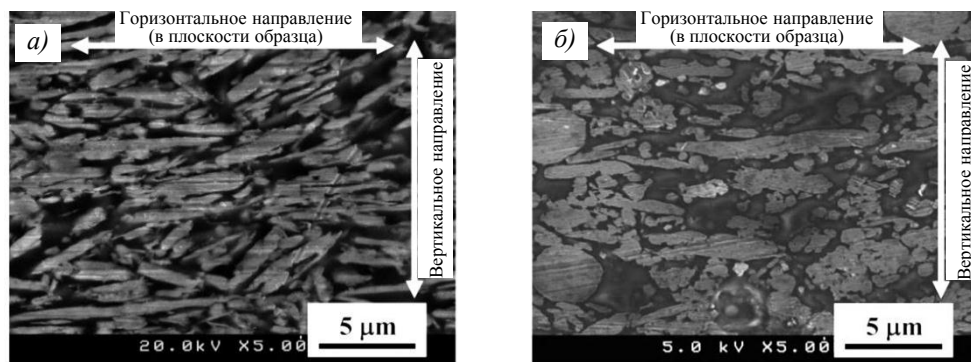


Рис. 3. Микрофотографии среза образцов токопроводящих композиций, содержащих только частицы серебра чешуйчатой формы (а), а также сочетание микрочастиц серебра сферической и чешуйчатой формы (б)

Приведены также результаты исследований по влиянию серебряного наполнителя более сложного состава на свойства токопроводящих композиций. Наноразмерные частицы серебра в количестве 9 мас. ч. добавляли к 100 мас. ч. смеси микрочастиц серебра сферической и чешуйчатой формы, взятых в соотношении 1,125:1 соответственно. Содержание наночастиц от общего количества серебряного наполнителя составило 8,24 % (по массе). Полученную смесь из трех порошков серебра вводили в полимерную основу композиций до достижения степени наполнения 85 % (по массе).

При исследовании композиций методами термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) отмечено, что наличие наночастиц серебра в составе композиции увеличивает потери массы в температурном диапазоне реакции отверждения при одинаковых условиях нагрева: 5 °С/мин (рис. 4 и 5).

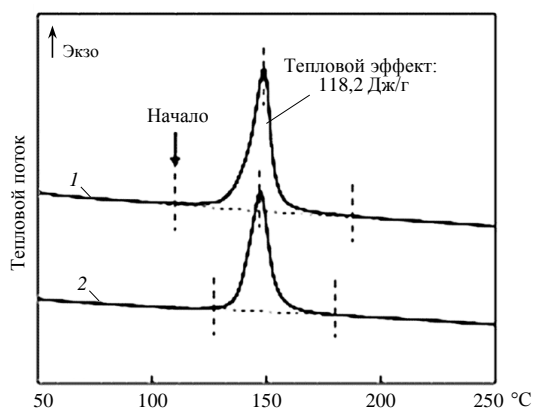


Рис. 4. ДСК-термограммы композиции, содержащей наночастицы и микрочастицы чешуйчатой и сферической формы (1), и композиции без наночастиц (2)

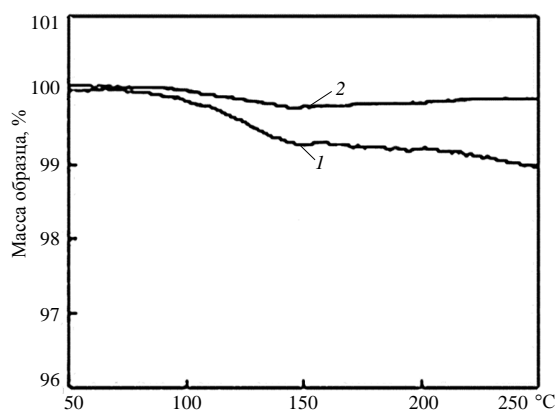


Рис. 5. ТГА-термограммы композиции, содержащей наночастицы и микрочастицы чешуйчатой и сферической формы (1), и композиции без наночастиц (2)

При исследовании спектров диффузного отражения в ультрафиолетовой и видимой областях композиции, содержащей три вида частиц, отмечено исчезновение полос поглощения, обусловленных поверхностным плазмонным резонансом наночастиц серебра (рис. 6, а), после отверждения композиции (рис. 6, б) вследствие спекания наночастиц серебра в процессе ее отверждения.

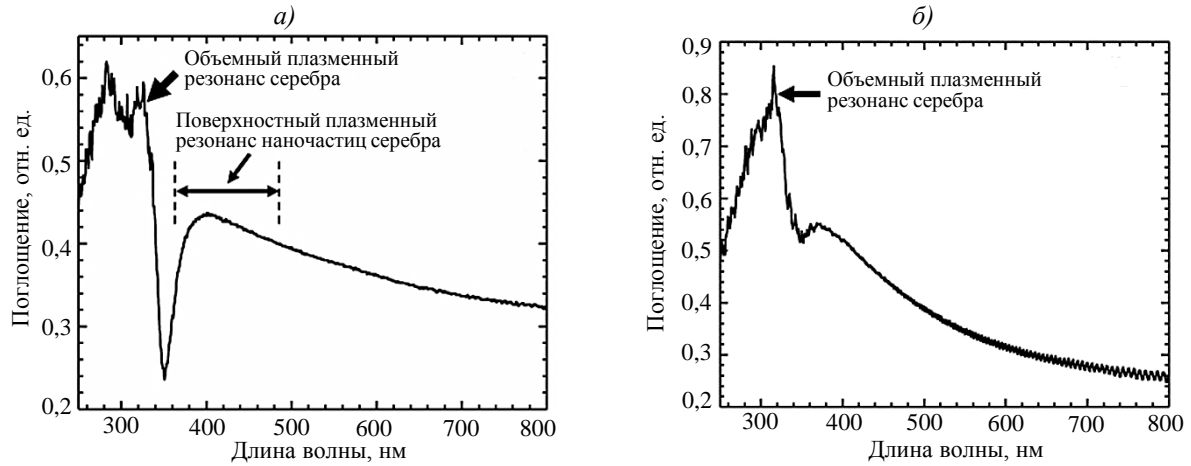


Рис. 6. Спектры диффузного отражения в ультрафиолетовой и видимой областях токопроводящей композиции, содержащей наночастицы серебра в количестве 8,24 % (по массе) от общего наполнения и смесь частиц серебра с соотношением сферических микрочастиц к чешуйчатым частицам 1,125:1 по массе, до (а) и после отверждения (б)

Приведены результаты исследований по влиянию наночастиц серебра на тепло- и токопроводящие свойства отвержденных композиций. На рис. 7 приведена зависимость удельного объемного электросопротивления клеевых композиций от массовой доли серебряных наноразмерных частиц в наполнителе, на рис. 8 – зависимость теплопроводности в горизонтальном и вертикальном направлениях.

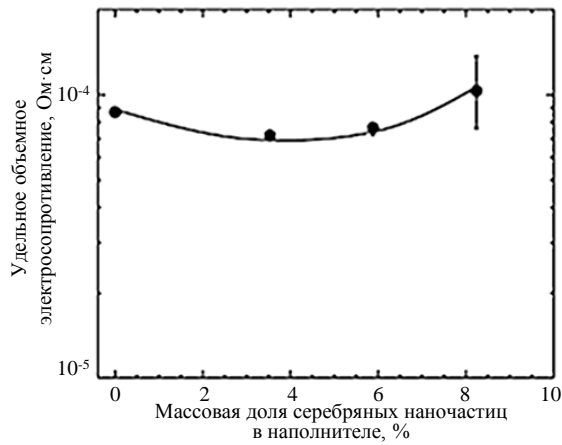


Рис. 7. Зависимость удельного объемного электросопротивления композиций от массовой доли наночастиц серебра в наполнителе

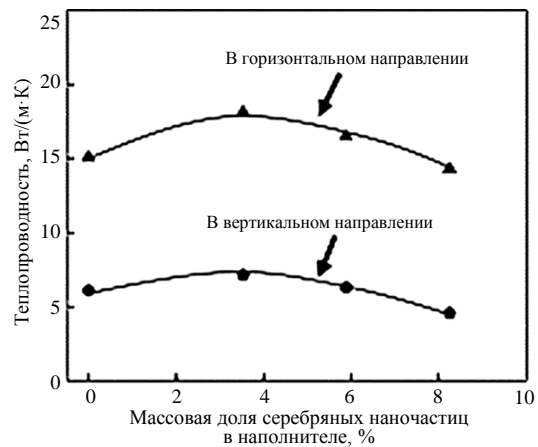


Рис. 8. Зависимость теплопроводности в горизонтальном и вертикальном направлениях композиций от массовой доли наночастиц серебра в наполнителе

Установлено, что с увеличением доли наночастиц серебра в наполнителе >5 % (по массе) удельное электросопротивление возрастает. Высказано предположение о том, что эффект увеличения удельного электросопротивления вызван неравномерным распределением наночастиц в объеме композиции. При исследовании с помощью метода растровой электронной микроскопии (РЭМ) поперечных срезов образцов композиций, содержащих >5 % (по массе) наночастиц (рис. 9, а), на РЭМ-микрофотографиях композиций наблюдались многочисленные агломераты (рис. 9, б). Несмотря на то, что

спекание наночастиц начинается в агломератах, рост зерен ограничивается размером <100 нм, что не приводит к образованию непрерывной спеченной токопроводящей структуры. Вероятно, поскольку в составе агломератов имеется множество зерен, не контактирующих друг с другом, эти области, по-видимому, будут характеризоваться пониженными токопроводящими свойствами.

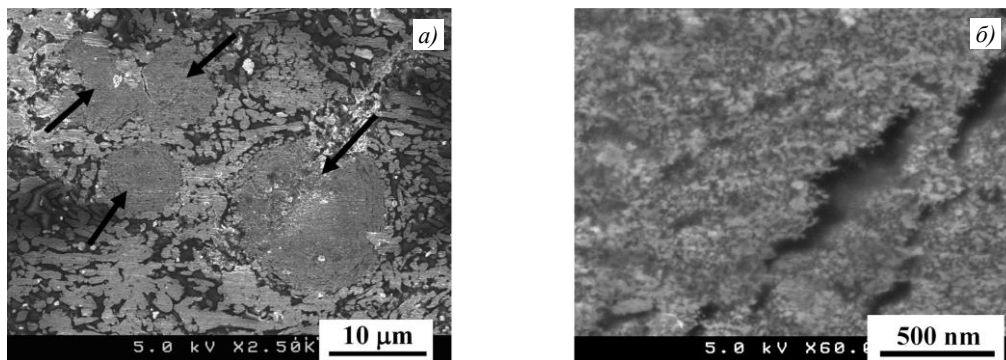


Рис. 9. Фотографии (РЭМ) среза образца с содержанием в наполнителе 8,24 % (по массе) наночастиц (а; стрелками показаны агломераты) и агломерата наночастиц на срезе образца (б)

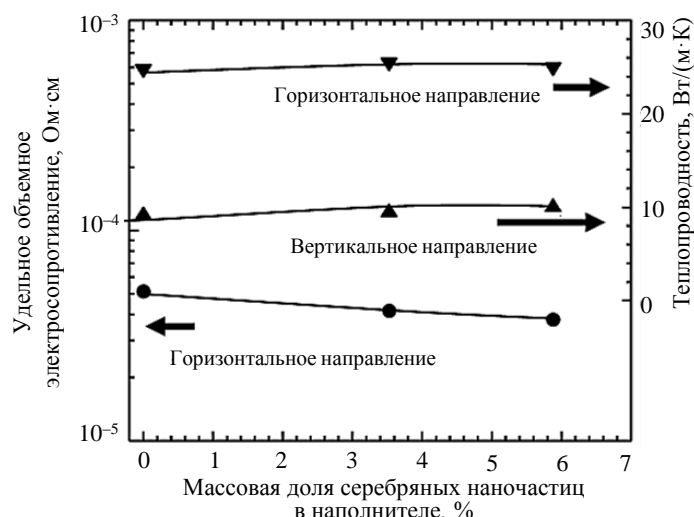


Рис. 10. Зависимость удельного объемного электросопротивления в горизонтальном направлении и теплопроводности в горизонтальном и вертикальном направлениях от массовой доли наночастиц серебра в наполнителе образцов композиций после отверждения при 200 °С

В работе [15] также рассмотрено влияние температуры отверждения на тепло- и электропроводящие свойства композиций. Показано, что образцы с разным содержанием наночастиц, отвержденные при 200 °С в течение 0,5 ч (рис. 10), показали меньшее удельное объемное электросопротивление и более высокую теплопроводность, чем образцы из тех же композиций, отвержденные при 150 °С (рис. 7 и 8).

### Низкотемпературное спекание серебряных наночастиц

Процесс низкотемпературного спекания серебряных наноразмерных частиц представляет большой интерес для увеличения проводящих свойств токопроводящих клеев. Однако равномерное распределение наночастиц из-за их высокой удельной поверхности в полимерной основе токопроводящих клеев затруднено. В работах [9, 16–20] показана целесообразность обработки наночастиц с применением ПАВ. В статье [16]

приводятся результаты исследований микроструктуры и свойств токопроводящих клеевых композиций, содержащих сочетание серебряных микрочастиц чешуйчатой формы и наноразмерных серебряных частиц, обработанных двухосновной карбоновой кислотой в качестве ПАВ. Показана возможность получения токопроводящей клеевой композиции с удельным объемным электросопротивлением  $5 \cdot 10^{-8}$  Ом·м при использовании в ее составе наноразмерных частиц серебра, обработанных ПАВ.

Авторами статьи приводятся данные по результатам исследования процесса спекания наночастиц серебра как самостоятельно, так и в составе токопроводящей композиции при ее отверждении, а также рассматриваются результаты влияния процесса спекания наночастиц серебра на свойства токопроводящих композиций. Состав полимерной основы композиций включал диглицидиловый эфир бисфенола А, отвердитель – гексагидро-4-метилфталевый ангидрид (в количестве 75 мас. ч. на 100 мас. ч. эпоксидного олигомера) и катализатор отверждения – 1-цианоэтил-2-этил-4-метилимидазол.

Наночастицы серебра, полученные способом химической конденсации паров, обрабатывали спиртовым раствором ПАВ (двухосновной кислоты) при молярном соотношении серебра и кислоты 1:1. После обработки композиции в течение 2 ч ультразвуком раствор ПАВ удаляли центрифугированием, а наночастицы затем промывали 3 раза спиртом и высушивали в вакуумной камере в течение 24 ч.

При исследовании методами ДСК и ТГА серебряных наночастиц, обработанных ПАВ, установлено, что содержание ПАВ, связанного с поверхностью наночастиц, по потере массы составляет ~1,2 % (по массе) (рис. 11, б), а на ДСК-термограмме при первом нагреве (рис. 11, а) наблюдаются эндотермические эффекты с пиками при температурах 91 и 145 °С. Первый пик, вероятно, связан с плавлением ПАВ, второй – с десорбцией ПАВ с поверхности наполнителя. При повторном нагреве наночастиц указанные тепловые эффекты отсутствуют.

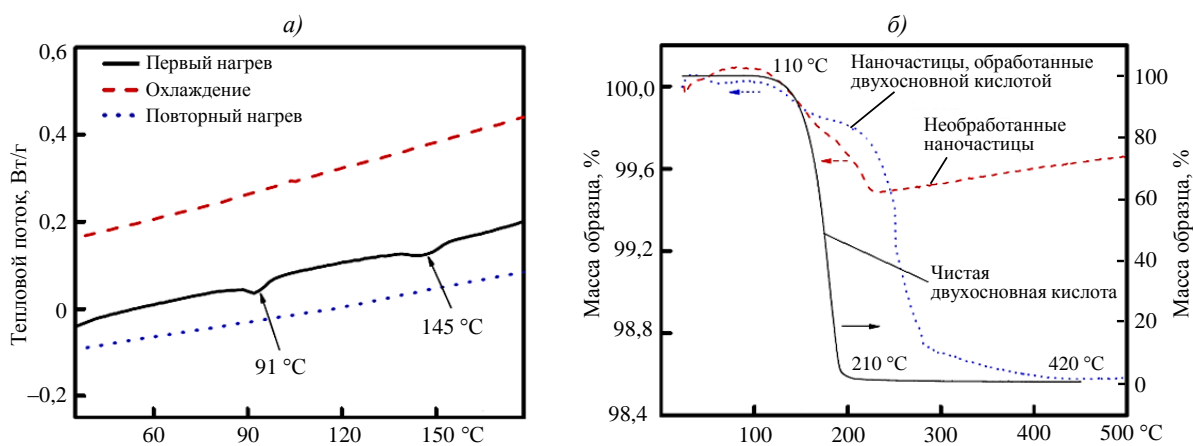


Рис. 11. ДСК-термограмма наночастиц серебра, обработанных ПАВ (двухосновной кислотой) (а), и кривые ТГА (б) для необработанных наночастиц серебра; наночастиц серебра, обработанных ПАВ, и ПАВ в исходном виде

На рис. 11, б видно, что потеря массы ПАВ (двухосновной кислоты) в исходном виде начиналась при 110 °С и достигала 100 % при температуре 210 °С. Потеря массы при нагреве наночастиц, обработанных ПАВ, заканчивается при достижении температуры 420 °С, что, вероятно, обусловлено наличием связей между кислотными группами ПАВ и поверхностью наночастиц серебра. Авторы работы [16] не уточняют

химическую формулу используемой двухосновной кислоты, однако ссылаются на то, что в работах [17, 18] проводились аналогичные исследования, причем при использовании меркаптоянтарной кислоты в качестве ПАВ для обработки серебряных наночастиц получены аналогичные результаты исследования.

На рис. 12 представлены микрофотографии спеченных микроструктур, образованных наночастицами серебра, прогретых без полимерной основы при различных температурах. Исходные и обработанные ПАВ наночастицы подвергали нагреву при температурах 100 и 150 °С в течение 30 мин. Исследования микроструктуры порошков показали, что после нагрева при температуре 150 °С обработанные ПАВ (двухосновной кислотой) наночастицы образуют спеченную структуру (рис. 12, б). После нагрева при температуре 100 °С (рис. 12, в, з) спеченную структуру образовали только наночастицы серебра, не обработанные ПАВ. Отмечено, что цвет порошка при спекании изменился на белый, в то время как обработанные ПАВ наночастицы серебра при температуре 100 °С почти не спекались и цвет порошка при этом оставался черным. Предполагается, что в соответствии с результатами ДСК при нагреве обработанного ПАВ порошка, ПАВ сначала отделяются от частиц, а затем частицы порошка спекаются при температуре 150 °С. Из этого следует, что при температуре 100 °С ПАВ еще связаны с поверхностью наночастиц и препятствуют их спеканию.

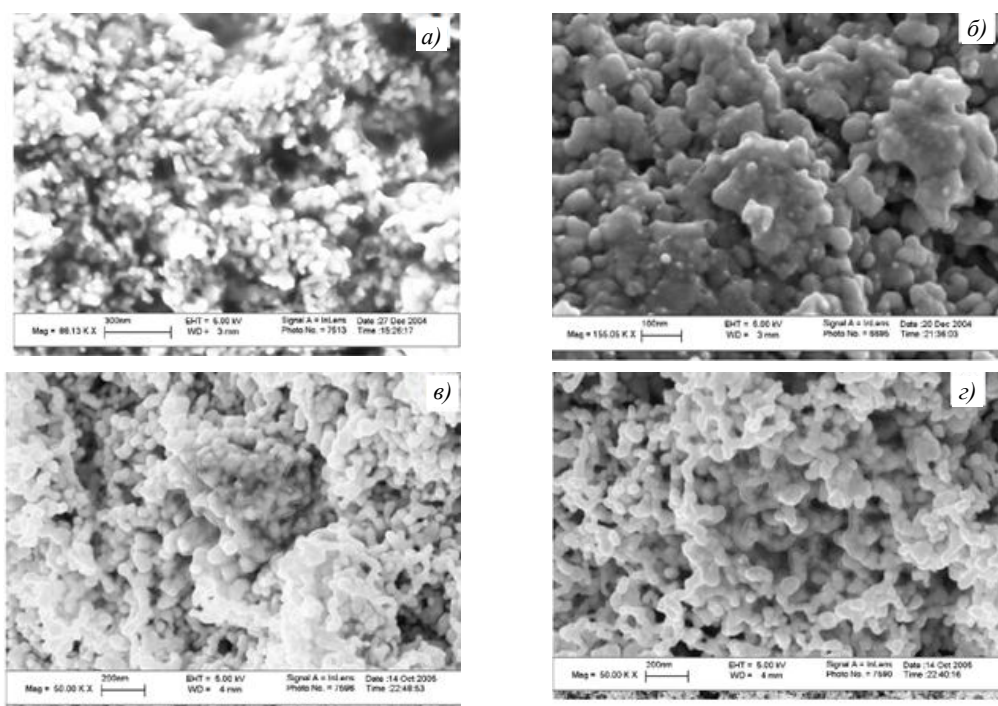


Рис. 12. РЭМ-микрофотографии наночастиц серебра: обработанных ПАВ (двухосновной кислотой) без воздействия нагрева (а) и после воздействия температур 150 (б) и 100 °С (в) в течение 30 мин, а также не обработанных ПАВ после нагрева при 100 °С в течение 30 мин (з)

На рис. 13 показаны РЭМ-микрофотографии отвержденных при температуре 150 °С в течение 1,5 ч композиций, наполненных чешуйками и наночастицами серебра, обработанными ПАВ (рис. 13, а), и наполненных наночастицами без обработки ПАВ (рис. 13, б). Отмечено, что наночастицы, обработанные ПАВ, при отверждении композиции спекаются в достаточной степени. При отсутствии обработки серебряного

наполнителя ПАВ наблюдается разделение между чешуйками и наночастицами серебра, а также – значительное количество неспеченных наночастиц.

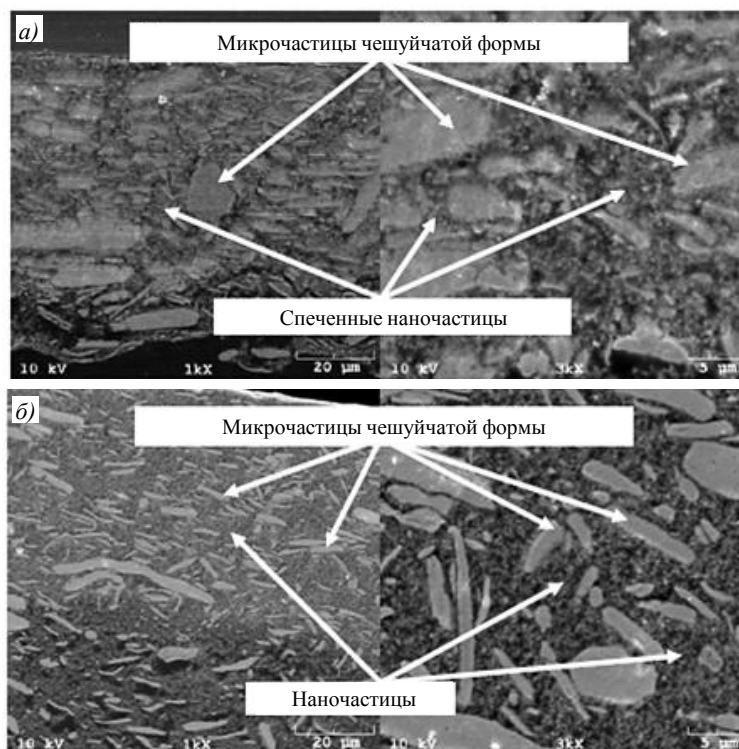


Рис. 13. РЭМ-микрофотографии срезов образцов композиций, содержащих чешуйчатое серебро и наночастицы серебра в соотношении 6:4: *а* – наночастицы, обработанные ПАВ (двухосновной кислотой); *б* – наночастицы без обработки ПАВ

Сообщается, что удельное объемное электросопротивление композиции, наполненной наночастицами серебра, обработанными ПАВ, достигает  $5 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ . Это значение близко к удельному объемному электросопротивлению серебра ( $2 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ ) и меньше, чем у эвтектического припоя Sn/Pb ( $1,7 \cdot 10^{-7} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ ). В то же время композиция, наполненная наночастицами серебра, не обработанными ПАВ, показывает объемное удельное электросопротивление на 12 порядков больше ( $\sim 2 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ ).

#### Влияние активного разбавителя на токопроводящие свойства

В работе [19] отмечено различие проводящих свойств модельных токопроводящих композиций в зависимости от состава их полимерной основы, причем закономерностей между величиной усадки, температурным диапазоном реакции отверждения и вязкостью композиций не выявлено. На основании этого сделано предположение, что основным фактором, влияющим на проводящие свойства токопроводящих клеев, может являться взаимодействие компонентов полимерной основы с поверхностью серебряного наполнения.

В статье [20] рассмотрена возможность создания термостойкого токопроводящего серебряносодержащего клея на основе многофункциональной эпоксидной смолы. В ходе работы исследовано влияние активного разбавителя на вязкость, реакционную способность при отверждении, термомеханические, электрические и термические свойства отвержденных композиций.

В качестве полимерной основы композиций использована многофункциональная эпоксидная смола с отвердителем. Для снижения вязкости наполненных токопроводящих композиций использовали монофункциональный эпоксидный разбавитель. Обозначения исследуемых токопроводящих композиций и содержание в их полимерной основе монофункционального эпоксидного разбавителя приведены далее.

Токопроводящая композиция (условное обозначение)	A1	A2	A3	A4
Содержание разбавителя в полимерной основе, % (по массе)	0	10	20	30

Точных химических названий и структурных формул компонентов полимерной основы в работе [20] не приводится. В качестве токопроводящего наполнителя использовались частицы серебра чешуйчатой формы со средним размером 3 мкм. Наполнение всех токопроводящих композиций составляло 85 % (по массе).

Вязкость композиций определяли на ротационном вискозиметре с измерительной системой типа «конус–плита» при температуре 30 °С при различных скоростях сдвига. Результаты исследования приведены на рис. 14.

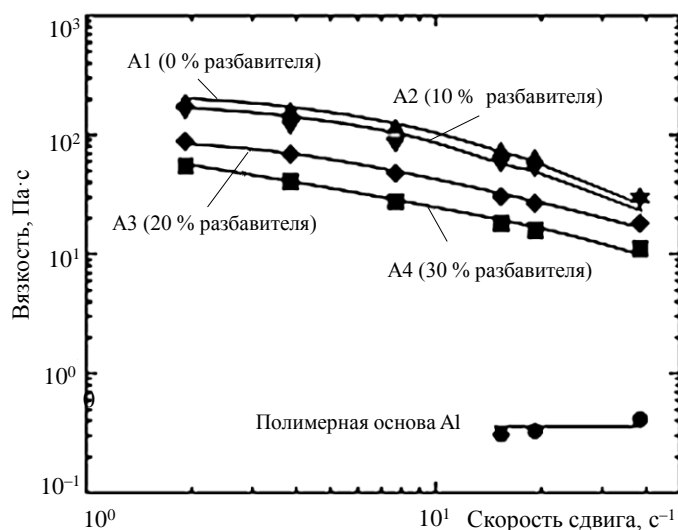


Рис. 14. Зависимость вязкости от скорости сдвига токопроводящих композиций A1–A4 с различным содержанием активного разбавителя в составе полимерной основы и полимерной основы композиции A1 без серебряного наполнителя

На основании полученных данных отмечено значительное увеличение вязкости и появление псевдопластических свойств наполненных композиций по сравнению с ненаполненной полимерной основой, а также показана возможность использования монофункционального эпоксидного разбавителя для снижения вязкости композиций.

Процесс отверждения композиций исследовали методом ДСК в динамическом (скорость нагрева 5 °С/мин) и изотермическом режимах (рис. 15 и 16). Экзотермический эффект отверждения полимерной основы композиций находился в интервале температур от 130 до 160 °С. Причем при увеличении содержания активного разбавителя в полимерной основе пик экзотермического эффекта отверждения смещался в сторону более высоких температур, что, по-видимому, связано со снижением реакционной способности полимерной основы. Сообщается также, что все композиции достигают степени отверждения >98 % при температурах, соответствующих пикам на ДСК-термограммах, в течение 0,5 ч (рис. 16).

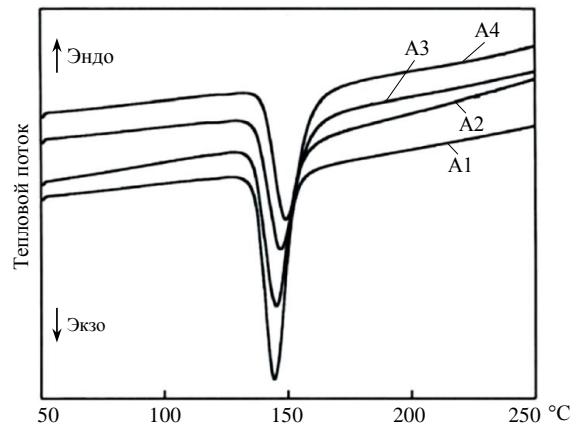


Рис. 15. ДСК-термограммы композиций А1–А4 при отверждении (скорость нагрева 5 °С/мин)

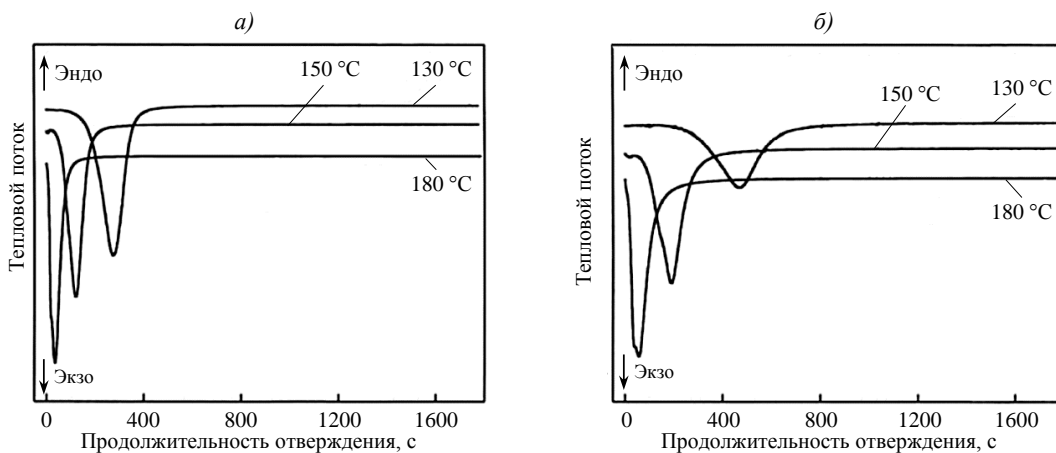


Рис. 16. ДСК-термограммы отверждения композиций А1 (а) и А4 (б) при изотермическом режиме

Термомеханические исследования проводили для композиций, отвержденных при температуре 150 °С в течение 0,5 ч, методом динамического механического анализа при нагреве со скоростью 5 °С/мин в интервале температур от 30 до 320 °С. На рис. 17 приводятся температурные зависимости динамического модуля упругости ( $E'$ ) и тангенса угла механических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) отвержденных композиций в зависимости от температуры. Видно два отдельных релаксационных перехода, связанных с расстеклованием. Обращают также внимание на то, что образцы всех композиций демонстрируют релаксационный переход при температурах более 200–250 °С, который объясняют расстеклованием основной отвержденной смолы. Таким образом, предполагается, что данная полимерная основа может обеспечить высокую термомеханическую стабильность до температур 200–250 °С.

Исследования методом ТГА отвержденных при температуре 150 °С в течение 0,5 ч композиций (скорость нагрева 20 °С/мин) показали уменьшение их массы вследствие термического разложения композиции А1 в диапазоне температур от 300 до 450 °С (рис. 18). Присутствие в композициях А2 и А3 активного разбавителя не приводит к существенному снижению температуры начала разложения.

Удельное объемное электросопротивление композиций измеряли четырехточечным методом. На рис. 19 приводятся зависимости удельного объемного электросопротивления композиций, отвержденных при температурах 130, 150 и 180 °С, от содержания активного разбавителя в их составе.

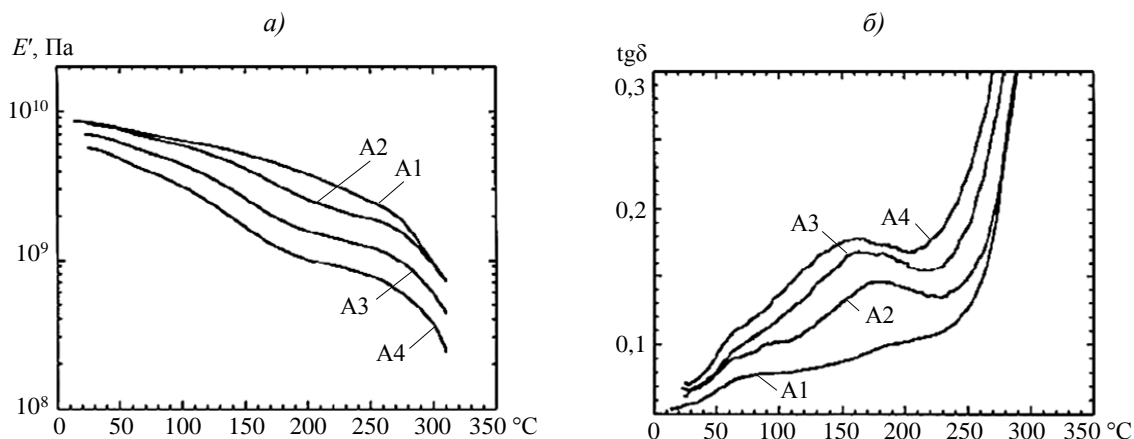


Рис. 17. Зависимости динамического модуля упругости  $E'$  (а) и тангенса угла механических потерь  $\text{tg}\delta$  (б) от температуры для композиций с различным содержанием активного разбавителя в полимерной основе, полученные методом ДМА (скорость нагрева 5  $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ )

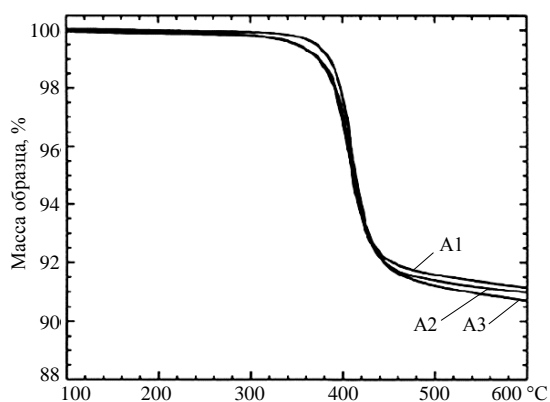


Рис. 18. ТГА-термограммы композиций с различным содержанием активного разбавителя в полимерной основе (скорость нагрева 20  $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ )

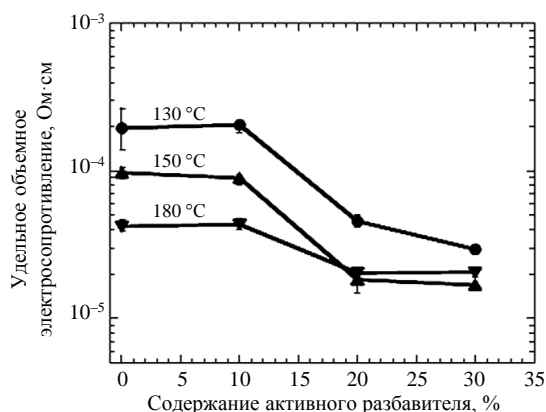


Рис. 19. Удельное объемное электросопротивление композиций с различным содержанием активного разбавителя в полимерной основе, отвержденных при различных температурах

Отмечено, что удельное объемное электросопротивление композиций снижается при повышении температуры отверждения и увеличении содержания активного разбавителя. Композиции А3 и А4 (20 и 30 % активного разбавителя) показали относительно низкое удельное объемное электросопротивление ( $2 \cdot 10^{-5}$  Ом·см) по сравнению с другими композициями после отверждения при температуре  $>150$   $^{\circ}\text{C}$ . Предполагают, что снижение вязкости полимерной основы может способствовать улучшению диспергирования в ней токопроводящего наполнителя в процессе смешения компонентов композиций. В то же время отмечают, что роль активного разбавителя в снижении удельного объемного электросопротивления композиций остается не до конца изученной.

Для композиций А1 и А3, отвержденных при разных температурах, исследована теплопроводность методом лазерной вспышки в вертикальном и горизонтальном направлениях. По данным, представленным на рис. 20, наблюдается увеличение теплопроводности в обоих направлениях при содержании активного разбавителя в полимерной основе композиций в количестве 20 % (по массе). Увеличение температуры отверждения также приводит к повышению теплопроводности.

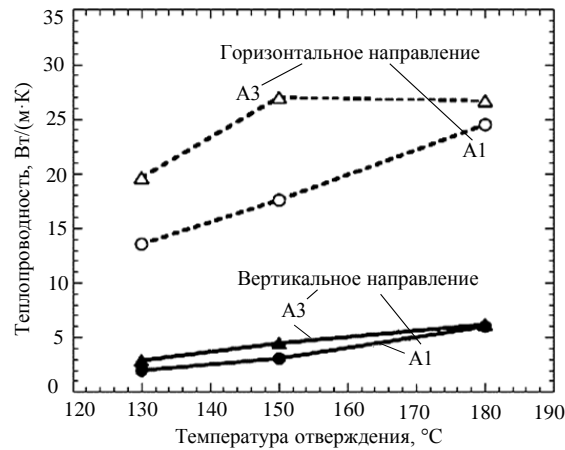


Рис. 20. Теплопроводность композиций с различным содержанием активного разбавителя в полимерной основе в горизонтальном и вертикальном направлениях

### Заключения

Анализ научно-технических литературных данных показал, что введение в состав токопроводящего клея, наполненного серебряными микрочастицами чешуйчатой формы, наноразмерных частиц серебра повышает его проводящие свойства. Однако для достижения высокой тепло- и электропроводности необходима предварительная обработка наночастиц ПАВ – например, дикарбоновыми кислотами.

Токопроводящие клеи, содержащие чешуйчатые частицы серебра в качестве наполнителя, проявляют анизотропию проводящих свойств. Измеренная теплопроводность в горизонтальном направлении (в плоскости образца) многократно превышает теплопроводность в вертикальном направлении (перпендикулярном плоскости). Использование сочетания серебряных частиц чешуйчатой и сферической формы снижает анизотропию проводящих свойств клея и позволяет при определенном массовом соотношении частиц наполнителя достичь наибольшей теплопроводности в вертикальном направлении.

Использование в составе эпоксидной полимерной основы активного разбавителя повышает проводящие свойства отвержденного клея.

Таким образом, среди условий, определяющих формирование свойств серебросодержащих токопроводящих клеевых композиций при их создании, следует учитывать влияние компонентного состава и технологических параметров изготовления и отверждения токопроводящих клеевых композиций на формируемую микроструктуру, определяющую электро- и теплопроводящие характеристики материала.

### Библиографический список

1. Гуль В.Е., Шенфиль Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия, 1984. 240 с.
2. Базарова Ф.Ф., Колесова Л.С. Клеи в производстве радиоэлектронной аппаратуры. М.: Энергия, 1975. 112 с.
3. Петрова А.П., Исаев А.Ю., Лукина Н.Ф., Павлюк Б.Ф. Влияние наполнителей на электропроводность клеев и свойства электропроводящих клеев. Обзор // Клеи. Герметики. Технологии. 2018. № 8. С. 9–15.
4. Перов Н.С. Конструирование полимерных материалов на молекулярных принципах. II. Молекулярная подвижность в сложных сшитых системах // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 4 (49) С. 30–36. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-30-36.

5. Ранжин Ю.С., Калашников Ю.Н., Литвиненко Н.П. Электропроводящие клеи для автоматической сборки открытых кристаллов // *Электроника и микроэлектроника СВЧ: сб. статей V Всерос. конф.* СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2016. Т. 2. С. 97–101.
6. Lewis A., Asymtek A.B. Conductive Adhesive Dispensing Process // *SMTnet: Electronic industry web portal*. URL: <https://smtnet.com/library/files/upload/Conductive-Adhesive-Dispensing.pdf> (дата обращения: 14.10.2020).
7. Лукин В.И., Рыльников В.С., Афанасьев-Ходыкин А.Н., Куцевич К.Е., Нищев К.Н. Метод определения прочности сцепления серебряного покрытия с кремниевой подложкой с использованием клея // *Труды ВИАМ*. 2015. № 4. Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.10.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-4-12-12.
8. Куцевич К.Е., Тюменева Т.Ю., Петрова А.П. Влияние наполнителей на свойства клеевых препрегов и ПКМ на их свойстве // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 4 (49). С. 51–55. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-51-55.
9. Li Y., Wong C.P. Recent advances of conductive adhesives as a lead-free alternative in electronic packaging: Materials, processing, reliability and applications // *Materials Science and Engineering R: Reports*. 2006. Vol. 51. Is. 1–3. P. 1–35. DOI: 10.1016/j.mser.2006.01.001.
10. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
11. Каблов Е.Н. Россия на рынке интеллектуальных ресурсов // *Эксперт*. 2015. № 28 (951). С. 48–51.
12. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // *Крылья Родины*. 2016. № 5. С. 8–18.
13. Лаптев А.Б., Барботько С.Л., Николаев Е.В. Основные направления исследований сохраняемости свойств материалов под воздействием климатических и эксплуатационных факторов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 547–561. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-547-561.
14. Исаев А.Ю., Рубцова Е.В., Котова Е.В., Сулягин М.Н. Исследование свойств клеев и клеевых связующих, изготовленных с использованием современной отечественной компонентной базы // *Труды ВИАМ*. 2021. № 3 (97). Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 22.03.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-3-58-67.
15. Inoue M., Liu J. Effects of multi-modal filler size distributions on thermal conductivity of electrically conductive adhesives containing Ag micro and nanoparticles // *Transactions of The Japan Institute of Electronics Packaging*. 2009. Vol. 2. No. 1. P. 125–133.
16. Jiang H., Moon K., Li Y., Wong C.P. Ultra High Conductivity of Isotropic Conductive Adhesives // *Proceedings of the 56<sup>th</sup> Electronic Components and Technology Conference*. 2006. Vol. 6. P. 485–490. DOI: 10.1109/ECTC.2006.1645691.
17. Mir I., Kumar D. Recent advances in isotropic conductive adhesives for electronics packaging applications // *International Journal of Adhesion & Adhesives*. 2008. Vol. 28. Is. 7. P. 362–371.
18. Moskovits M., Suh J.S. Conformation of mono-carboxylic and dicarboxylic-acids adsorbed on silver surfaces // *Journal American Chemical Society*. 1985. Vol. 107. No. 24. P. 6826–6829.
19. Kohinata S., Shiraki Y., Inoue M., Uenishi K. Investigation of the influence of the cure shrinkage in electrically conductive adhesive, and the mechanism for conductivity // *Journal of Smart Processing*. 2014. Vol. 3 (4). No. 1. P. 246–253. DOI: 10.7791/jspmee.3.246.
20. Inoue M., Liu J. Electrical and thermal properties of electrically conductive adhesives using a heat-resistant epoxy binder // *Proceedings of the 2<sup>nd</sup> Electronics System Integration Technology Conference*. 2008. P. 1147–1152.