

LEITFÄHIGE KLEBSTOFFSYSTEME

Smarte Lösung als Alternative zum Lötén

Elektrische Leitklebstoffe sind heute aus der Elektro- und Elektronikindustrie nicht mehr wegzudenken. Sowohl für die Fixierung und Kontaktierung elektrischer als auch elektronischer Komponenten haben sie sich zahlreiche Anwendungen erschlossen. Entscheidend für den erfolgreichen Einsatz ist zum einen die Wahl des passenden Klebstoffs, zum anderen aber auch die richtigen Aushärtetparameter.

DETLEF HEINDL

Elektrische Leitklebstoffe und damit auch thermisch leitende Klebstoffe sorgen insbesondere bei der Kontaktierung auf temperatursensiblen Substraten wie z.B. PET für eine niedrige Temperaturbeanspruchung von Bauteil sowie Substrat. Diese mit metallischen Füllstoffen – meist Silber – angereicherten Epoxid- oder auf einer

Epoxidharzbasis modifizierten Klebstoffe sind sowohl blei- als auch lösemittelfrei und zeigen außerdem eine gute Vibrationsbeständigkeit.

Unterschieden wird grundsätzlich zwischen isotrop und anisotrop leitfähigen Klebstoffen: Während isotrope Materialien die Elektrizität in alle Richtungen leiten, leiten anisotrope mit Spezialpartikeln gefüllte Klebstoffe den Strom innerhalb der Klebschicht nur in

eine Richtung /1/. In folgendem Beitrag wird ausschließlich die isotrope Leitfähigkeit gefüllter Klebstoffsysteme behandelt.

Dabei geht es um die Beantwortung der Frage, welche Parameter und Einflüsse auf die Leitfähigkeit von Klebstoffen einwirken: Neben Füllgrad, Form, Größe und Verteilung der Partikel hat vor allem die Aushärtung einen großen Einfluss auf die spätere Leitfähigkeit des Produktes. Dank hochmoderner Härter können heutzutage auch Spezialprodukte entwickelt werden, die unter Wasser oder im sogenannten Snap-Cure-Verfahren innerhalb von Minuten aushärten. Moderne Füllstoffe erleichtern zudem die Dosierung und ermöglichen die Applikation im Jet- oder Screen-Printing-Verfahren.

Messung der Leitfähigkeit

Für die Angabe der Leitfähigkeit eines Klebstoffs wird in der Regel der spezifisch elektrische Widerstand des ausgehärteten Klebstoffs gemessen (Bild 1). Die hier dargestellten Werte wurden durch eine definierte Vorgehensweise erhoben. Diese sieht eine Applikation der elektrisch leitfähigen Produkte in Rautenform vor. Der einkomponentige Klebstoff wird dabei direkt auf das Träger-

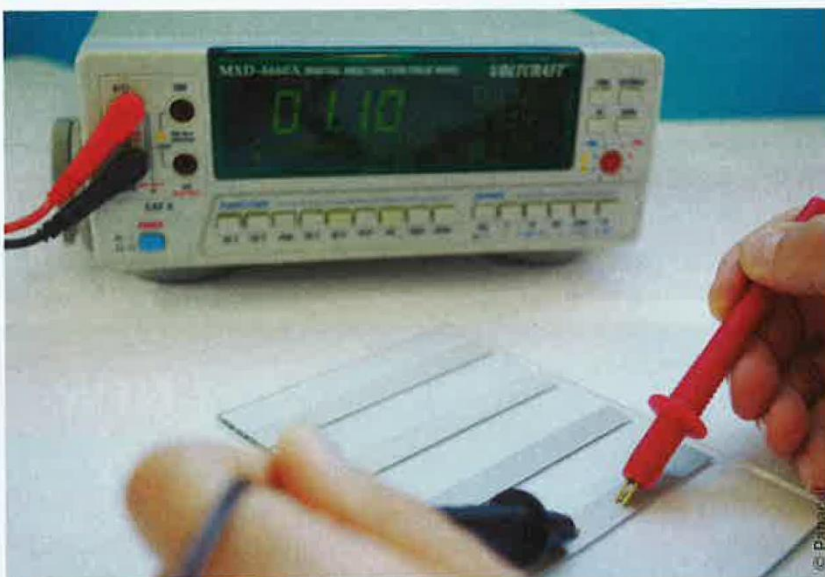


Bild 1: Messung eines präparierten Prüfkörpers

material (Glas) in definierter Form ($l=90$ mm, $b=10$ mm und $d=0,25$ mm) aufgebracht und produktspezifisch ausgehärtet. Bei zweikomponentigen Produkten steht natürlich das Mischen im angegebenen Mischungsverhältnis vor dem Applizieren und Aushärten. Die einheitliche Raupendicke wird durch Rakeln sicher gewährleistet. Für die Ermittlung des spezifischen Widerstandes werden Messungen an verschiedenen Abschnitten der Raupe durchgeführt. Dabei werden die Elektroden eines Widerstandsmessgerätes jeweils im Abstand von 10 mm angelegt und der spezifische Widerstand in Ωcm abgelesen.

Elektrisch leitfähige Klebstoffe

Ungefüllte Klebstoffe weisen in der Regel spezifische elektrische Widerstände im Bereich von 10^{12} bis 10^{15} Ωcm auf, durch den Zusatz von Metallpartikeln lassen sich die Widerstände auf Werte von 10^{-3} bis 10^{-4} Ωcm absenken. Somit steigt die elektrische Leitfähigkeit der gefüllten Klebstoffsysteme maßgeblich an. Bei den Füllstoffen handelt es sich meist um Metallplättchen oder -flocken (Flakes), die eine charakteristische Partikelgrößenverteilung haben /1/.

Entscheidend für die Leitfähigkeit ist im ersten Schritt der Füllgrad, da die Leitung des elektrischen Stroms durch sich gegenseitig berührende Metallpartikel erfolgt. Grundsätzlich gilt: Je höher die Zahl der Kontakte der einzelnen Partikel untereinander, desto höher ist die Leitfähigkeit. Dabei ist allerdings zu beobachten, dass die Leitfähigkeit bei geringer Kontaktzahl sehr niedrig ist, dann aber mit zunehmenden Kontakten rasant ansteigt, bis ein Maximalwert erreicht ist, bei dem trotz höherem Füllstoffgehalt keine höhere Leitfähigkeit mehr erreicht wird. Der Füllstoffgehalt, ab dem ein enormer Anstieg der Leitfähigkeit zu verzeichnen ist, wird Perkolationsschwelle genannt (Bild 2, /1/).

Im zweiten Schritt ist die Leitfähigkeit eines Klebstoffes von der geomet-

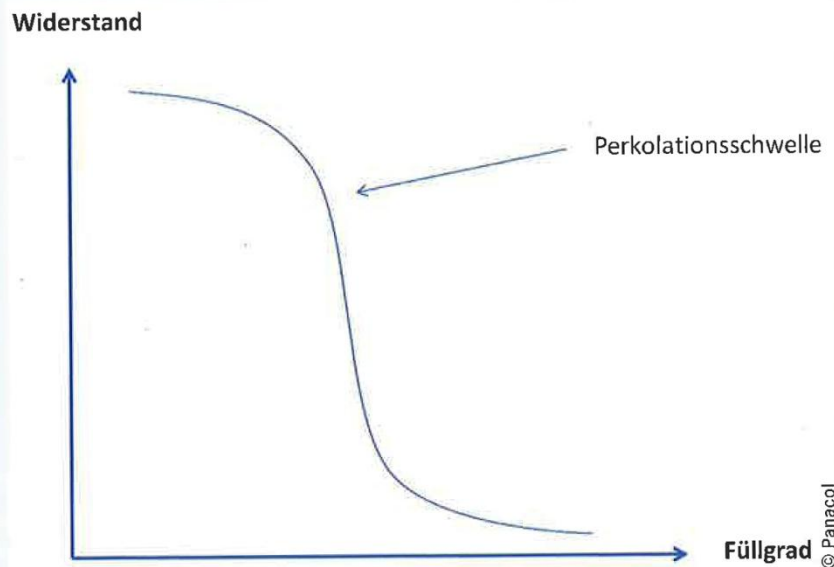


Bild 2: Perkolationsschwelle

rischen Form und Größenverteilung der Füllstoffe abhängig.

Die Partikelgrößenverteilung der Silberfüllstoffe beeinflusst direkt die elektrische Leitfähigkeit und damit den elektrischen Widerstand eines Systems. Bild 3 zeigt die Auswertung eines zweikomponentigen Klebstoffs mit jeweils un-

terschiedlichen Korngrößenverteilungen der Füllstoffe bei gleichem Füllgrad in Gewichtsprozent. Es wird der spezifische elektrische Widerstand in Ωcm in Abhängigkeit zur Temperatur dargestellt. Partikelgrößenverteilung 1 (PSD1) zeigt im Gegensatz zu Partikelgrößenverteilung 2 (PSD 2) eine Vertei-

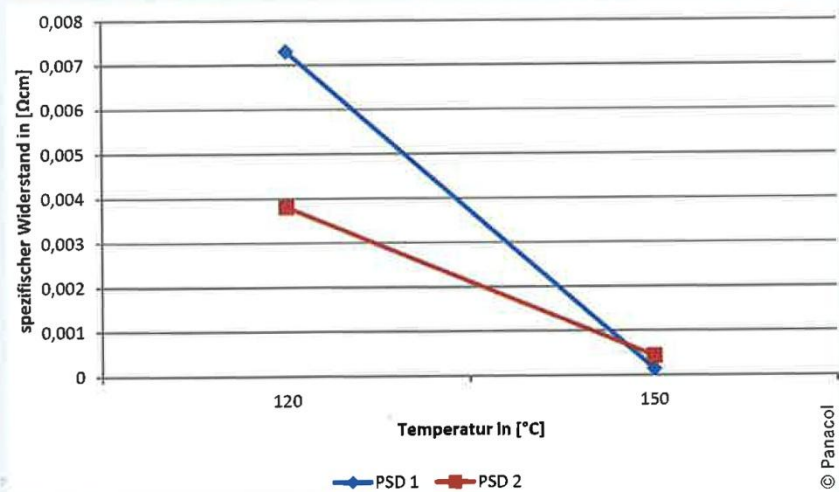


Bild 3: Einfluss der Partikelgrößenverteilung auf den spezifischen elektrischen Widerstand in Ωcm

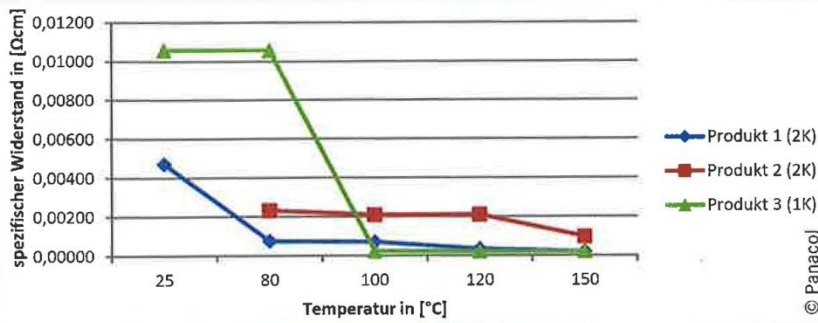


Bild 4: Leitfähige Klebstoffe im Leitfähigkeitsbereich 10⁻⁴ Ωcm

lung mit kleineren Korngrößen. Da Partikelgrößenverteilung 1 und 2 volumetrisch gesehen nicht denselben Füllgrad aufweisen, zeigt die Verteilung mit den „gröberen“ Werten (PSD 2) häufigere statistisch auftretende Kontaktpunkte der Füllstoffe im Vergleich zu der Füllstoffverteilung mit den kleineren Werten (PSD 1). Sie schafft also bei niedrigen Aushärtetemperaturen schon einen niedrigen elektrischen Widerstand infolge mehrerer Kontaktpunkte. Bei steigender Aushärtetemperatur kann aber eine diffusionsgesteuerte „Umlagerung“ der Füllstoffteilchen zu einer effektiveren Packungsdichte im System führen und die elektrische Leitfähigkeit stark anheben.

Natürlich beeinflusst neben der Korngrößenverteilung auch die Partikelgeometrie die Ausbildung der Perkolationsschwelle. Entscheidend für die Leitfähigkeit ist die durchschnittliche Zahl von Kontakten der einzelnen Partikel untereinander. Aus diesem Grund werden Teilchen in Corn-Flake-Form mit ggf. verzweigten Geometrien bevorzugt /1/.

Einflüsse auf die elektrische Leitfähigkeit

Die Gesamtleitfähigkeit des Klebstoffsystems wird über die Summe der einzelnen Übergangswiderstände zwischen den Metallpartikeln bestimmt /1/. Neben nicht vollständig umgesetzt-

ten Harzresten im Klebstoff oder Verunreinigungen im metallischen Füllstoff können auch Oxidschichten z.B. auf den Metallpartikeln zu einer Widerstandserhöhung und damit zu einer schlechteren Leitfähigkeit beitragen. Aus diesem Grund wird häufig ein Edelmetall wie Silber als Füllstoff eingesetzt, da die Silberoxidschicht wegen der immer noch guten Leitfähigkeit zu vernachlässigen ist. Jedes Hindernis im Klebstoff führt jedoch zu einer Widerstandserhöhung: Der Strom muss, um weiter zu fließen, diese „Fehlstellen“ passieren. Durch den sich daraus ausbildenden Pfad treten somit auch Verengungen im Leiter auf. Diese führen im Vergleich zu einem optimal geradlinigen Leiter zu einer Widerstandserhöhung /3/.

Klebstoffaushärtung

Ein weiterer Aspekt, der die Leitfähigkeit des Klebstoffs maßgeblich beeinflusst, ist die Aushärtung. Eine gleichmäßige Aushärtung des Epoxidharzes verhindert Spannungen in der Matrix und somit auch Widerstandsänderungen in der Klebschicht. Die thermische Aushärtung des Klebstoffes bewirkt eine Vernetzung des Basispolymers, bei der die Metallpartikel eingebettet werden. Im Falle einer unzureichenden Aushärtung z.B. durch zu kurze Aushärtezeiten oder zu niedrige Aushärtetemperaturen ist das Basispolymer infolge eines zu geringen Vernetzungsgrades zu weich und kann Verschiebungen der metallischen Füllstoffe durch äußere mechanische Einflüsse zur Folge haben /1/.

Auf Bild 4 ist deutlich ein Abfall des spezifischen elektrischen Widerstandes zu erkennen. Dies hängt maßgeblich mit der Aushärtung der Polymermatrix des Epoxidsystems bei den entsprechenden Aushärtetemperaturen zusammen. Eine Erhöhung der Temperatur bewirkt in der Regel eine Beschleunigung der Härtung und führt zu einer gegenüber der Kalthärtung erhöhten Festigkeit /5/.

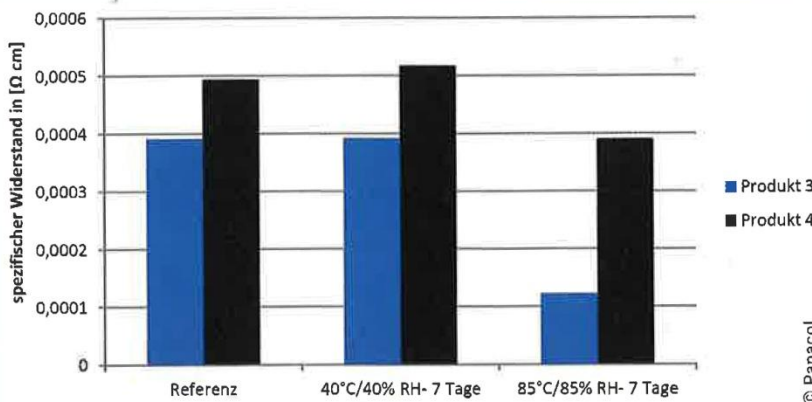


Bild 5: Spezifischer Widerstand vor und nach 168 Stunden Lagerung bei 40°C/40% RH und 85°/85% RH

So ist anzunehmen, dass sich einzelne definierte „Gitterabstände“ innerhalb der Matrix bzw. zwischen Polymermatrix und Metallpartikel infolge der unterschiedlichen Aushärtetemperaturen unterschiedlich verändern. Daher wird vermutet, dass sich die Polymermatrix bei höheren Aushärtetemperaturen stärker zusammenlagert, eine dichtere Molekülstruktur geschaffen wird und die Abstände in der Molekülstruktur bzw. zwischen Polymerketten und Metallpartikeln daher deformiert werden. Infolge dieses Verhaltens können mehrere Kontaktpunkte der Füllpartikel entstehen, sodass es zu einer besseren Ausbildung des leitenden Pfades kommt. Auch spielen diffusionsgesteuerte Prozesse bei höheren Aushärtetemperaturen eine wichtige Rolle. Eine weitere Theorie besagt, dass z.B. Oberflächentenside auf den Metallpartikeln bei höheren Aushärtetemperaturen gelöst werden und somit kei-

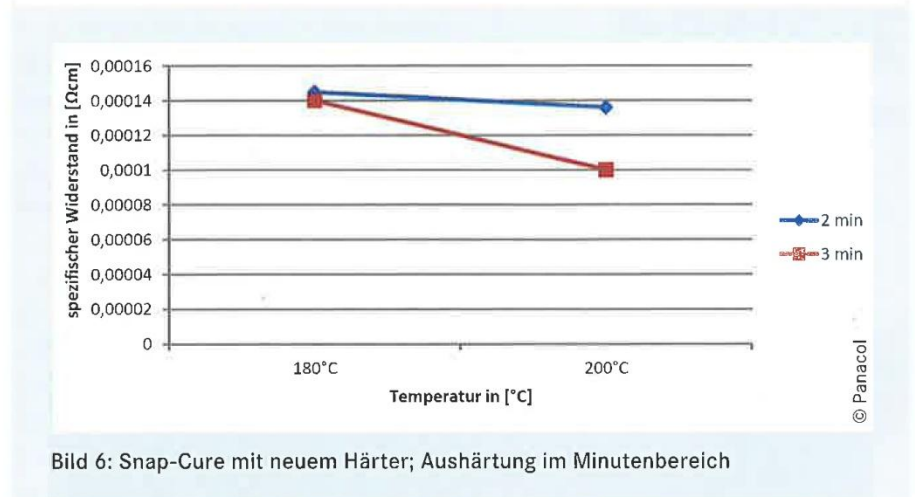


Bild 6: Snap-Cure mit neuem Härter; Aushärtung im Minutenbereich

ne zusätzlichen potentiellen Barrieren mehr überwunden werden müssen.

Die einkomponentigen Systeme benötigen Wärme (üblicherweise zwischen 125°C und 180°C) zur Härtung /5/. Daher verwundert der hohe spezifische Widerstand von Beispielprodukt 3 in Bild

4 nicht. Allerdings weist dieses System bereits bei 100°C nicht nur eine niedrigere mögliche Aushärtetemperatur auf, sondern auch einen sehr geringen Widerstand.

Für die Aushärtung wurden verschiedene Härtersysteme (kationisch,

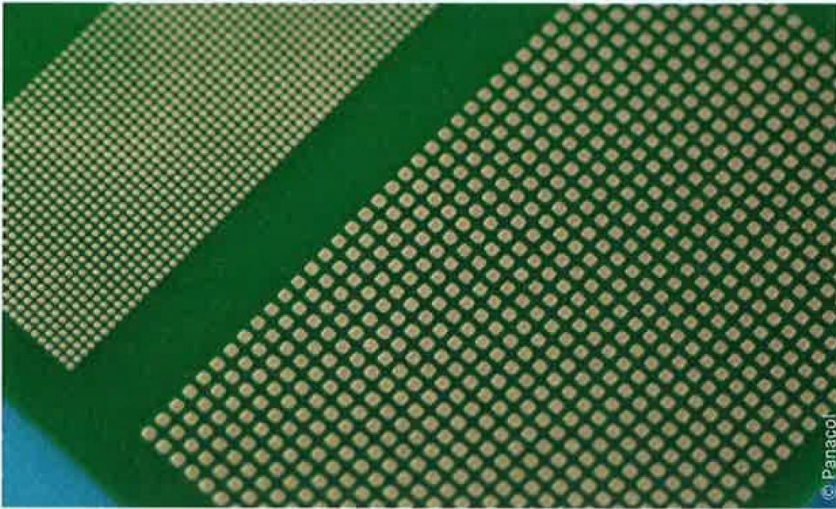


Bild 7: Siebdruck (0,5 x 0,5 mm, Stegbreite 0,5 mm)

Klebstoffes herabsetzen /2/. Wenn sich die Polymermatrix ausdehnt, z.B. durch „Wassereinlagerung“ oder durch Temperatureinflüsse (kontinuierliche Temperaturwechselbeanspruchung), nimmt der Kontaktwiderstand der Füllstoffe ebenfalls zu. Das kann unter Umständen zu einem Ausfall der Funktionstüchtigkeit des Endproduktes führen /1/.

Einfluss des Klimas auf die Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit ausgehärteter Klebstoffe kann stark durch das Klima verändert werden. Insbesondere Feuchtigkeit und höhere Temperaturen können die Leitfähigkeit beeinflussen. Wie in Bild 5 jedoch dargestellt, ist bei den getesteten Produkten sogar eine Abnahme des elektrischen spezifischen Widerstandes zu erkennen. Somit lässt sich sogar eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit infolge Klimalagerung feststellen.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die elektrisch leitfähigen Produkte vollständig, d.h. ohne flüssige Reste wie beispielsweise Harzreste, ausgehärtet sind. Es konnte sich also kein Wasser in die Polymermatrix einlagern, diese beschädigen und somit den Kontaktwiderstand der Füllstoffpartikel erhöhen.

Aushärtung mit Wasser und Kälte

Neuartige Klebstoffe auf biobasierten Harzen eröffnen die Möglichkeit, sogar noch einen Schritt weiterzugehen: Diese elektrisch leitfähigen Klebstoffe ermöglichen die Aushärtung unter Wasser oder bei kühlen 5°C. Neben dem Vorteil der Bioverträglichkeit erschließen sich dadurch nun auch ganz neue Anwendungsfelder.

Snap Cure

Da die herkömmliche Aushärtung leitfähiger Klebstoffe bislang immer ein langwieriger Prozess war, wurde nach Möglichkeiten gesucht, den Aushärteprozess zu beschleunigen. Dank neu

aminisch und Dicyandiamide) bei unterschiedlichen Temperaturen getestet. Hierbei konnte auch eine Abhängigkeit vom gewählten Härterssystem auf die spätere Leitfähigkeit festgestellt werden.

Einfluss von Feuchtigkeit

Weiterhin ist ein adäquater Aushärtegrad sehr wichtig, um feuchtigkeitsbe-

dingtes Versagen zu verhindern. Wasser kann durch die Reaktion mit der Polymermatrix diese beschädigen oder zersetzen. Der Bereich der Glasübergangstemperatur kann dadurch zu niedrigeren Werten verschoben werden, was wiederum das Risiko für thermische Beschädigung erhöht. Im schlimmsten Fall kann Wasser als Weichmacher fungieren und die mechanische Festigkeit des

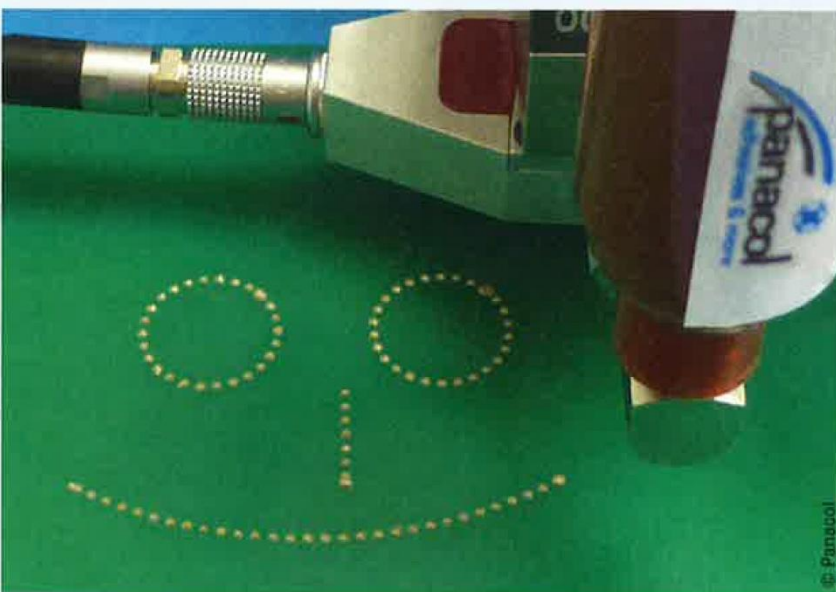


Bild 8: Jetten (Flachdüse, Düsenabstand ca. 5mm)

Quellenverweis

- /1/ Habenicht, Gerd: „Kleben: Grundlagen, Technologie, Anwendungen“, Springer Verlag, 2006
- /2/ Savolainen, P.: „Failure Modes in Conductive Adhesives“, DfR Solutions, Beltsville, o.J.
- /3/ da Silva, Lucas F.M., Andreas Öchsner, Robert D. Adams: „Handbook of Adhesion Technology: Electrical Industry“, Springer-Verlag, 2011
- /4/ Morris, J.E., J. Liu: „Electrically Conductive Adhesives: A Research Status Review“, Portland State University, Oregon, USA, SMIT Center and Chalmers University of Technology, Goteborg, Sweden, SMIT Center, Shanghai University, China, o.J.
- /5/ Brockmann, W., P.L. Geiß, J. Klingen, B. Schröder: „Klebstoffe, Anwendungen und Verfahren“, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005

getesteter Härter lassen sich einige 1K-Produkte nun auch bei hoher Temperatur sehr schnell im sogenannten Snap-Cure Verfahren aushärten. Bild 6 zeigt Aushärtezeiten eines Beispielproduktes und die dazugehörigen gemessenen spezifischen Widerstände in Ωcm . Daraus wird ersichtlich, dass dieser Klebstoff schon innerhalb von zwei Minuten bei Temperaturen ab 180°C ausgehärtet werden kann.

Applizieren

Wie oben ausgeführt, hat die Beschaffenheit des Füllmaterials eine maßgebliche Auswirkung auf die spätere Leitfähigkeit des ausgehärteten Klebstoffes. Das Füllmaterial bedingt jedoch auch die Viskosität des Klebstoffes. Die Einstellung der Viskosität ist für die spä-

tere Anwendung in Applikationsverfahren wie dem Siebdruck- oder dem Jetverfahren entscheidend. Während eine zu niedrige Viskosität im Siebdruckverfahren keine Kantenstabilität gewährleistet bzw. ein Verlaufen des elektrisch leitfähigen Produktes bewirkt, führt eine zu hohe Viskosität zu einem fehlerhaften Auftragen des Materials. Beim Jetten kann eine zu hohe Viskosität hingegen die Düse verstopfen. Neben der Viskosität ist auch die Homogenität von großer Bedeutung. Sie verhindert das unbeabsichtigte Sedimentieren der einzelnen Füllstoffpartikel und eine weitere durch den Applikationsvorgang hervorgerufene Trennung des Materials. Eine optimale Einstellung der Viskosität, des Füllgrades und der Homogenität liefert ein optimales Applikationsverhalten. Die homogene Füllstoffverteilung führt in Kombination mit gleichmäßigen Aushärtebedingungen somit zu einer gleichmäßigen Leitfähigkeit /1/.

Fazit

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass viele Parameter die Leitfähigkeit elektrisch leitfähiger Klebstoffe beeinflussen. Durch neue Technologien und Füllstoffe können bereits bestehende Produkte verbessert oder für spezielle Anwendungen angepasst und verändert werden: ob auf Biobasis, klimabeständige Epoxidharzsysteme, Produkte mit kurzer Aushärtezeit oder Applikation im Jet- oder Siebdruckverfahren (Bilder 7 und 8). ■

Der Autor

Dr. Detlef Heindl
(Tel.: +49 6171 6202-0,
detlef.heindl@panacol.de) leitet
bei Panacol die Anwendungstechnik, den Vertrieb und trägt die Verantwortung für die Geschäftsfeldentwicklung Medizin.