



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI FIRENZE  
SCUOLA DI DOTTORATO IN INGEGNERIA INDUSTRIALE

DOTTORATO DI RICERCA IN  
**INGEGNERIA INDUSTRIALE E DELL'AFFIDABILITA'**

---

Sede Amministrativa: DIPARTIMENTO DI ENERGETICA – S. STECCO  
Settore Scientifico Disciplinare: ING-INF/07

TESI DI DOTTORATO

**STUDI SPERIMENTALI SU NUOVI ADESIVI ELETTRICAMENTE  
CONDUTTIVI: CARATTERIZZAZIONE, VALUTAZIONE DI  
AFFIDABILITÀ ED APPLICAZIONI INDUSTRIALI INNOVATIVE**

DOTTORANDO

**Ing. Francesco Bertocci**

Tutor

Prof. Ing. Marcantonio Catelani

Il Coordinatore

Prof. Ing. Mario Tucci

XXIII Ciclo di Dottorato  
Anno 2010

*Alla mia famiglia*

---

# INDICE

INDICE	i
INTRODUZIONE	v
<b>CAPITOLO 1</b>	
<b>GLI ADESIVI ELETTRICAMENTE CONDUTTIVI</b>	<b>1</b>
1.1 Direttive europee a tutela dell'ambiente	1
1.2 Gli adesivi elettricamente conduttivi	4
1.3 L'origine e l'evoluzione degli adesivi conduttivi	6
1.4 Struttura di un moderno adesivo elettricamente conduttivo (I.C.A.)	10
1.4.1 <i>La matrice adesiva ed il processo di curing</i>	10
1.4.2 <i>Il filler</i>	13
1.5 Il meccanismo di conduzione negli adesivi elettricamente conduttivi	15
1.5.1 <i>La formazione del contatto elettrico</i>	15
1.5.2 <i>La teoria della percolazione e contenuto critico del composto</i>	17
1.5.3 <i>Modello di contatto elettrico dell'I.C.A.</i>	18
1.5.4 <i>La resistenza elettrica di una saldatura</i>	32
BIBLIOGRAFIA	35
<b>CAPITOLO 2</b>	
<b>ANALISI MORFOLOGICA E MICROCHIMICA</b>	<b>40</b>
2.1 Microscopio elettronico a scansione ambientale	40
2.2 Analisi E.S.E.M. degli adesivi elettricamente conduttivi	47
BIBLIOGRAFIA	61

**CAPITOLO 3****REALIZZAZIONE DI PROTOTIPI E DI UN SISTEMA AUTOMATICO DI MISURA 62**

## 3.1 Materiali e strumentazione per la realizzazione dei prototipi 62

## 3.1.1 Adesivi elettricamente conduttivi scelti e loro preparazione 63

## 3.1.2 Bilancia elettronica 64

## 3.1.3 Spin coater e processo di spin coating 65

## 3.1.4 Tastatore per misure di spessore 70

## 3.1.5 Plate di materiale piezoelettrico 71

## 3.1.6 Pettine di micro-conessioni 73

## 3.1.7 Banco vibrante 74

## 3.2 Prototipi per prove di qualifica in temperatura 77

## 3.2.1 Prototipi in vetronite 77

## 3.2.1.1 Deposizione della resina conduttiva e formazione del film 78

## 3.2.1.2 Fase di curing 80

## 3.2.2 Prototipi di trasduttori piezoelettrici 81

## 3.2.2.1 Prototipi di trasduttori piezoelettrici incollati su disco adesivo 88

## 3.3 Prototipi di trasduttori piezoelettrici incollati su backing per prove di vibrazione meccaniche 89

## 3.4 Realizzazione di un sistema automatico di misura 92

## 3.4.1 Cenni al linguaggio di programmazione di LabVIEW 94

## 3.4.2 Descrizione del VI realizzato 96

## BIBLIOGRAFIA 98

**CAPITOLO 4****PROVE DI QUALIFICA IN TEMPERATURA ED IN VIBRAZIONE 99**

## 4.1 Prova caldo-secco continuo 99

---

4.2 Prova caldo-umido continuo	106
4.2.1 <i>Misure preliminari</i>	107
4.2.1.1 <i>Prototipi con film rettilineo su vetronite</i>	107
4.2.1.2 <i>Prototipi con film rettilineo su vetronite con pad in rame</i>	109
4.2.1.3 <i>Prototipi con film semicircolare su vetronite</i>	111
4.2.1.4 <i>Prototipi con film semicircolare su vetronite con pad in rame</i>	112
4.2.2 <i>Pianificazione della prova</i>	113
4.2.3 <i>Misure finali</i>	114
4.2.4 <i>Analisi dei risultati sperimentali</i>	117
4.3 Prova caldo-freddo ciclico	121
4.3.1 <i>Misure preliminari</i>	121
4.3.2 <i>Pianificazione della prova</i>	124
4.3.3 <i>Misure finali</i>	129
4.3.4 <i>Analisi dei risultati sperimentali</i>	130
4.4 Prove meccaniche di vibrazione	134
4.4.1 <i>Misure preliminari</i>	134
4.4.2 <i>Pianificazione della prova</i>	135
4.4.3 <i>Esecuzione della prova meccanica di vibrazione</i>	137
4.4.4 <i>Analisi dei risultati</i>	140
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	144
<b>CAPITOLO 5</b>	
<b>DISEGNO DEGLI ESPERIMENTI (D.o.E.)</b>	<b>146</b>
5.1 Definizioni e proprietà del disegno degli esperimenti (D.o.E.)	146
5.2 Implementazione e pianificazione del disegno sperimentale per prototipi di adesivo elettricamente conduttivo	149
5.3 Realizzazione dei prototipi e relativa caratterizzazione	153

---

---

5.4 Analisi dei risultati e conclusioni	158
BIBLIOGRAFIA	161
<b>CAPITOLO 6</b>	
<b>APPLICAZIONI INDUSTRIALI INNOVATIVE</b>	<b>163</b>
6.1 Realizzazione sonda ultrasuoni phased-array	163
6.1.1 <i>Ultrasuoni e piezoelettricità</i>	164
6.1.2 <i>La sonda Esaote PA230</i>	175
6.2 Gli adesivi elettricamente conduttivi oggi	186
6.2.1 <i>Sviluppo di un adesivo conduttivo per le interfacce Human Machine</i>	186
6.2.2 <i>Ulteriori applicazioni</i>	192
BIBLIOGRAFIA	195
CONCLUSIONI	197

# INTRODUZIONE

La possibilità di assemblare i componenti elettronici e di realizzare le connessioni sulle schede stampate con nuovi materiali saldanti, utilizzando in particolare gli adesivi elettricamente conduttivi (ECAs – Electrically Conductive Adhesives), ha suscitato un crescente interesse a livello mondiale in seguito anche al recepimento della Direttiva Europea RoHS relativa alla restrizione all'uso di determinate sostanze pericolose presenti nelle apparecchiature elettriche ed elettroniche (ad esempio il piombo ed il cromo esavalente). Il basso impatto ambientale dei nuovi materiali, la grande versatilità d'impiego e la buona conducibilità elettrica, ma soprattutto la possibilità di lavorazione a basse temperature, rende infatti le colle conduttive una valida alternativa alla tradizionale tecnologia di saldatura Sn-Pb. Per contro è ancora oggi carente la letteratura scientifica riguardante l'analisi e la caratterizzazione degli ECAs. Per tale motivo il lavoro di tesi introduce, prima di tutto, le caratteristiche essenziali di tali materiali, riportando una sintesi dei principali risultati di ricerca ad oggi conseguiti in questo campo; attraverso le analisi microscopiche che ne determinano le proprietà chimico-fisiche, se ne valutano poi le prestazioni elettriche. Il microscopio a scansione ambientale (E.S.E.M. – Environmental Scanning Electron Microscope) insieme alla microanalisi (E.D.A.X. – Energy Dispersive Analyze X-ray) costituiscono, infatti, un valido supporto per l'analisi della morfologia e della struttura chimica degli adesivi elettricamente conduttivi. In particolare, lo studio effettuato nel corso di ciclo di dottorato ha riguardato la caratterizzazione elettrica e meccanica degli ECAs. Ciò ha portato, inizialmente, alla realizzazione di un processo prototipale innovativo finalizzato alla deposizione di film di colla elettricamente conduttiva e, successivamente, ad un approfondito studio delle variabili connesse alla lavorazione di tale materiale. Si propongono criteri di progettazione di prototipi per la valutazione del grado di qualità e di affidabilità delle saldature che impiegano tali adesivi e si riportano informazioni sulla strumentazione e sugli accorgimenti meccanici che hanno consentito la riproducibilità dei campioni. Nell'ambito della ricerca è stato implementato il sistema di misura impiegato per monitorare la resistenza elettrica di film e la conducibilità nelle saldature, parametri scelti per verificare il mantenimento delle caratteristiche elettro-

meccaniche dei prototipi con l'obiettivo di ottimizzare connessioni elettriche ed elettroniche con ECAs a base d'argento.

La preliminare raccolta di articoli scientifici e la valutazione dello stato dell'arte hanno messo in evidenza che la conduttività elettrica, instabile sotto condizioni di elevata temperatura ed umidità, e la bassa resistenza meccanica delle interconnessioni sono risultati essere i maggiori ostacoli nella diffusione industriale delle colle conduttive per l'eventuale sostituzione delle saldature con leghe. La disponibilità di nuove tecnologie di adesivi elettricamente conduttivi ha incrementato l'affidabilità sia dal punto di vista elettrico, sia dal punto di vista meccanico anche su metallizzazioni non nobili. Al fine di dare una caratterizzazione affidabilistica delle connessioni e delle saldature realizzate con ECAs sono state pianificate ed eseguite, nell'ambito del dottorato, prove di qualifica sia termiche sia meccaniche finalizzate ad individuare le cause di guasto che, solitamente, portano la saldature e le connessioni al malfunzionamento e/o al deterioramento elettrico. In tal senso, si descriveranno le prove in temperatura necessarie ad accelerare i meccanismi di guasto e a rendere evidente la degradazione del materiale per effetto dell'ossidazione. Con le prove di vibrazione meccanica, anch'esse implementate e descritte in questo lavoro di tesi, si vuole invece verificare la resistenza alle sollecitazioni meccaniche delle microconnessioni in prototipi di microtrasduttore.

In questo contesto, al fine di ottimizzare sia il processo di saldatura che la saldatura stessa, l'attività di ricerca da noi sviluppata fa ricorso all'impiego del disegno sperimentale, tecnica statistica largamente impiegata in diverse realtà produttive. La pianificazione degli esperimenti ha consentito infatti di individuare la migliore combinazione dei livelli dei fattori (variabili), che hanno effetto su una variabile quantitativa scelta come misura di qualità (Y) che, nel caso specifico di una saldatura, corrisponde con la conducibilità elettrica. Saranno descritte le fasi di implementazione e di pianificazione del D.o.E. e la fase di realizzazione dei prototipi previsti dal disegno sperimentale; i risultati ottenuti saranno opportunamente analizzati e commentati. Data la complessità del processo in esame, per numero di variabili e loro effetti, è stato importante applicare un approccio di natura quantitativa tale da consentire il controllo delle variabili influenti sulla conducibilità elettrica secondo criteri analitici. Poiché dal momento del recepimento della direttiva RoHS (2006) ad oggi i settori d'interesse hanno visto un notevole incremento e sviluppo, il lavoro di tesi evidenzia inoltre alcuni tra gli studi più innovativi che, in particolare, hanno

suscitato grande interesse e curiosità per gli addetti ai lavori in questo ultimo biennio. Verrà descritta una sonda ad ultrasuoni per indagini ecocardiografiche realizzata, anche in base ai risultati ottenuti dall'attività di ricerca, con saldature E.C.A. anziché con leghe. Poiché in questo ambito applicativo ad alta tecnologia è determinante l'elevata qualità e risoluzione dell'immagine ecografica sarà presentato un processo di valutazione delle prestazioni funzionali e di affidabilità. A tale scopo sono state effettuate misure elettrico-acustiche di ogni singolo elemento saldato con adesivo conduttivo sul trasduttore, cuore pulsante della sonda ecografica. Per avvalorare ulteriormente le ottime prestazioni del nuovo materiale saldante verrà descritto l'impiego innovativo degli adesivi elettricamente conduttivi per la sintesi di pelle artificiale, che permette ai robot di avere una sensibilità tattile evoluta. Insieme a questo settore, su cui si stanno investendo grandi risorse, verrà riportato un quadro esaustivo delle applicazioni più raffinate a livello industriale, come le connessioni elettriche negli lcd e gli incollaggi dei chip nel package.

Il lavoro di tesi è strutturato in un numero di capitoli limitato, ma dai contenuti decisamente approfonditi. Con il capitolo I si introducono gli adesivi elettricamente conduttivi (ECAs), discutendo ed analizzando le caratteristiche principali e gli ultimi studi sul meccanismo di conduzione elettrica. Al capitolo II è presentata l'analisi al microscopio a scansione ambientale (E.S.E.M) che, insieme alla tecnica di micronalisi E.D.A.X., consente di fornire informazioni sia morfologiche, sia chimiche sulla micro-struttura e sulle non conformità degli adesivi elettricamente conduttivi. Nel capitolo III è trattata la progettazione di prototipi per la valutazione del grado di qualità e di affidabilità delle saldature con E.C.A.; è presentata anche l'implementazione di un sistema automatico di misura della resistenza elettrica per micro-connessioni. La caratterizzazione d'affidabilità delle connessioni e delle saldature attraverso la pianificazione e l'esecuzione di prove di qualifica sia termiche, sia meccaniche sono trattate nel capitolo IV. Il capitolo V è dedicato alla tecnica statistica per l'ottimizzazione del processo di saldatura e della saldatura stessa, il disegno sperimentale (D.o.E. – Design of Experiments). Nel capitolo VI sono infine riportate le applicazioni industriali innovative sviluppate con gli adesivi elettricamente conduttivi, a partire dal progetto di una sonda per indagini ecografiche oggetto dell'attività di ricerca; il capitolo termina fornendo, per quanto possibile, ulteriori settori applicativi di carattere innovativo in ambito elettronico.

# CAPITOLO 1

## GLI ADESIVI ELETTRICAMENTE CONDUTTIVI

Con l'introduzione della Direttiva Europea RoHS, che ha comportato la modifica dei processi produttivi di componenti e di dispositivi elettronici che impiegano materiali il cui uso è stato sottoposto a restrizione, gli adesivi (o resine) elettricamente conduttivi (ECAs – Electrically Conductive Adhesives) hanno avuto un crescente utilizzo in ambito industriale sia per il basso impatto ambientale, sia per la grande versatilità di impiego. L'obiettivo di questo capitolo è quello di far comprendere le caratteristiche principali di questi nuovi materiali e, attraverso le analisi microscopiche che ne determinano le proprietà chimico-fisiche, se ne valutano poi le prestazioni elettriche.

### 1.1 DIRETTIVE EUROPEE A TUTELA DELL'AMBIENTE

La direttiva europea 2002/95/CE, nota con l'acronimo RoHS (*Restriction of Hazardous Substances*) [1.01], è stata adottata dalla Comunità Europea a partire dal 27 gennaio 2003 e resa cogente dal 1 luglio 2003. Ciò ha comportato l'impossibilità di inserire nel mercato europeo ogni apparecchio elettronico non conforme alle norme stabilite dalla CE in materia. Più in dettaglio, la direttiva RoHS ha mirato e mira tuttora ad impedire l'uso di sei sostanze pericolose per l'ambiente e per l'essere umano, ovvero:

1. Piombo;
2. Mercurio;
3. Cadmio;
4. Cromo esavalente ( $\text{Cr}^{6+}$ );
5. Bifenili polibromurati (PBB);
6. Etere di difenil polibromurato (PBDE) .

Tra queste sostanze si trova il piombo, che per molti decenni è stato largamente utilizzato nei processi di saldatura delle apparecchiature elettroniche. Il suo impiego ha rivestito un'importanza capitale, vista la grande affidabilità e l'alto grado di lavorabilità delle leghe con il piombo. Nel contesto delle restrizioni della CE spesso la direttiva RoHS viene comprensibilmente identificata come direttiva *lead-free* (assenza di piombo). Lo scopo della direttiva è quello di eliminare l'uso di queste sostanze nocive per l'uomo, poiché altamente inquinanti e di difficile smaltimento a fine ciclo di vita del prodotto. In tal senso chi immette prodotti nel mercato europeo deve garantire che la concentrazione delle sostanze proibite sia inferiore a certi valori fissati. Tali limiti di tolleranza espressi come percentuali in peso e riportati in tabella 1.1, sono da valutare non sul peso complessivo dell'apparecchiatura, ma sui vari materiali omogenei, che la costituiscono, intendendo con ciò ogni unità che non può essere meccanicamente disaggregata in più materiali separati [1.02-1.04].

SOSTANZE	LIMITI DI TOLLERANZA RoHS
Piombo	<0,1% in peso
Mercurio	
Cromo esavalente	
Bifenili polibromurati	
Etere di difenile polibromurato	
Cadmio	<0,01% in peso

Tabella 1.1: le sostanze sottoposte alla direttiva RoHS e le quantità tollerate

Ovviamente sono previste delle eccezioni nell'applicazione della direttiva; ad esempio, l'elettronica dedicata al campo medico o nelle apparecchiature a montaggio fisso, ad oggi, risultano esenti dalla direttiva, anche se si prospetta sempre più un futuro con l'eliminazione completa del piombo per tutti i dispositivi elettrici ed elettronici.

Anche l'Italia ha provveduto a legiferare in maniera opportuna con il decreto legislativo 151 del 25 luglio 2005 (*Attuazione delle direttive 2002/95/CE, 2002/96/CE e 2003/108/CE relative alla restrizione all'uso di sostanze pericolose nelle apparecchiature elettriche ed elettroniche, nonché allo smaltimento dei rifiuti*) [1.05]. Analoghi provvedimenti sono stati intrapresi dagli altri ventisei stati membri dell'Europa (figura 1.1). La RoHS ha fissato nel luglio 2006 un termine unico ed inderogabile, al contrario di precedenti direttive volte nella stessa direzione, come la 2002/96/EG detta WEEE (*Waste of Electrical and Electronic Equipment* o RAEE nella traduzione italiana: Rifiuti di Apparecchiature Elettriche ed

Elettroniche) [1.06], che non basandosi sull'articolo 95 del trattato della Comunità Europea, aveva portato ad una non omogeneità dei criteri e dei tempi di applicazione [1.07].

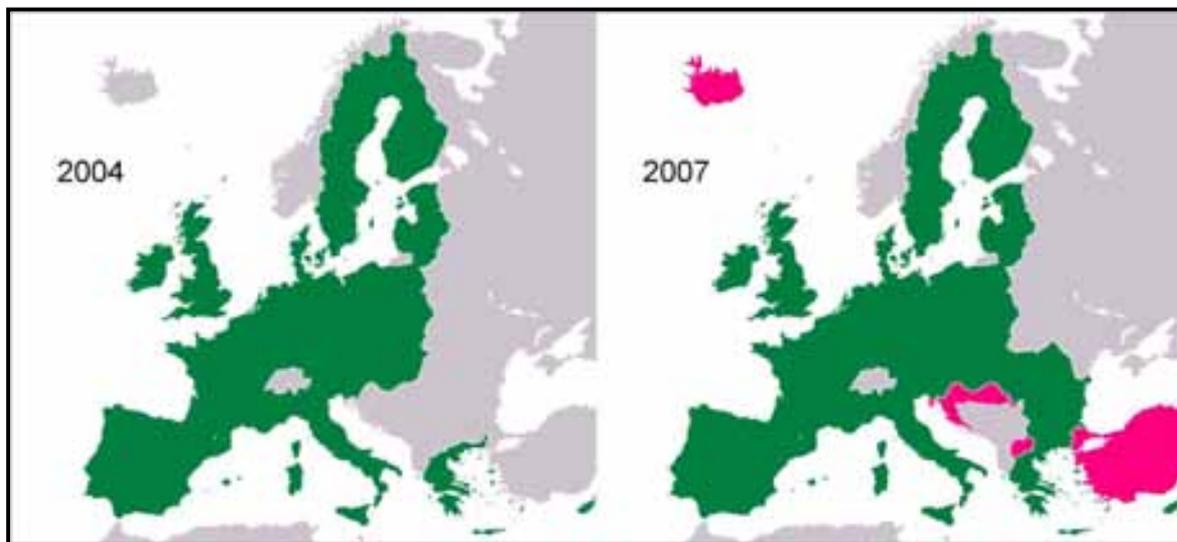


Figura 1.1: stati membri dell'Unione Europea ad ottobre 2010 (Turchia, Croazia, Macedonia ed Islanda hanno avanzato la richiesta di ammissione)

In un mercato globalizzato, come quello odierno, considerando che la quasi totalità dei prodotti elettronici vengono costruiti nel sud-est asiatico, la direttiva RoHS ha avuto una ripercussione globale e provvedimenti simili anche fuori dell'Europa, come per esempio:

1. California: *Electronic Waste Recycling Act, SB 20/50*;
2. Cina: *Administration on the Control of Pollution Caused by Electronic Information Products*;
3. Corea del Sud: *Act for Resource Recycling of Electrical/Electronic Products and Automobiles*;
4. Taiwan: in assenza di una legislazione propria, le aziende del settore utilizzano la direttiva RoHS come standard [1.08].

Chiaramente, lo scopo del legislatore e, dunque, della Comunità Europea è stato quello di inibire completamente l'utilizzo dei materiali indicati in tabella 1.1, che sono nocivi per la salute e dannosi per l'ambiente, da ogni nuovo prodotto, in modo tale da rendere più agevole lo smaltimento di tali tecnologie una volta che esse hanno terminato il proprio ciclo di vita. Nonostante queste eccezioni, tutte le industrie del settore elettronico, e di

conseguenza anche la ricerca in tale campo, si sono indirizzati verso l'impiego di nuovi metodi di saldatura e verso l'utilizzo di nuovi materiali saldanti, in quanto la classica lega stagno-piombo, proprio per la nocività di quest'ultimo elemento, ricade nella categoria dei materiali vietati. Inoltre, è opportuno ricordare che i flussanti impiegati nelle saldature stagno-piombo sono liquidi basati sui CFC (cloro-fluorocarburi), anch'essi regolamentati dalla RoHS.

Dunque, sono stati necessari molti studi preventivi, che si sono indirizzati principalmente lungo due vie:

1. la sostituzione della lega metallica stagno-piombo con altre leghe analoghe, che mantengono le stesse caratteristiche termo-fisiche e che non presentano costituenti come il piombo o altri metalli nocivi;
2. l'impiego di interconnessioni non basate su saldature metalliche (a caldo), ma altri metodi, quali l'incollaggio attraverso l'uso di adesivi elettricamente conduttivi.

Proprio in relazione a quest'ultimo punto, il mercato e lo studio delle resine elettricamente conduttive hanno ottenuto sin dall'entrata in vigore della direttiva (seconda metà del 2005) un forte stimolo.

## **1.2 GLI ADESIVI ELETTRICAMENTE CONDUTTIVI**

Gli adesivi elettricamente conduttivi sono polimeri, che godono della proprietà di aderire saldamente ad una superficie (metallica e plastica) e contemporaneamente di condurre elettricità. Nel contesto di questo lavoro di tesi gli adesivi elettricamente conduttivi saranno indicati anche come colle elettricamente conduttive oppure come resine elettricamente conduttive. Una colla conduttiva sostanzialmente si compone di:

1. un polimero (denominato anche "matrice", la cui proprietà è quella di essere isolante elettricamente) con capacità adesive e termoindurenti, tale da garantire l'incollaggio e la resistenza meccanica;
2. un riempitivo di natura metallica (denominato "filler"), contenuto e disperso nella matrice del polimero, che permette di rendere elettricamente conduttivo l'adesivo.

Una classificazione delle resine elettricamente conduttive presenti in commercio è la seguente (figura 1.2).

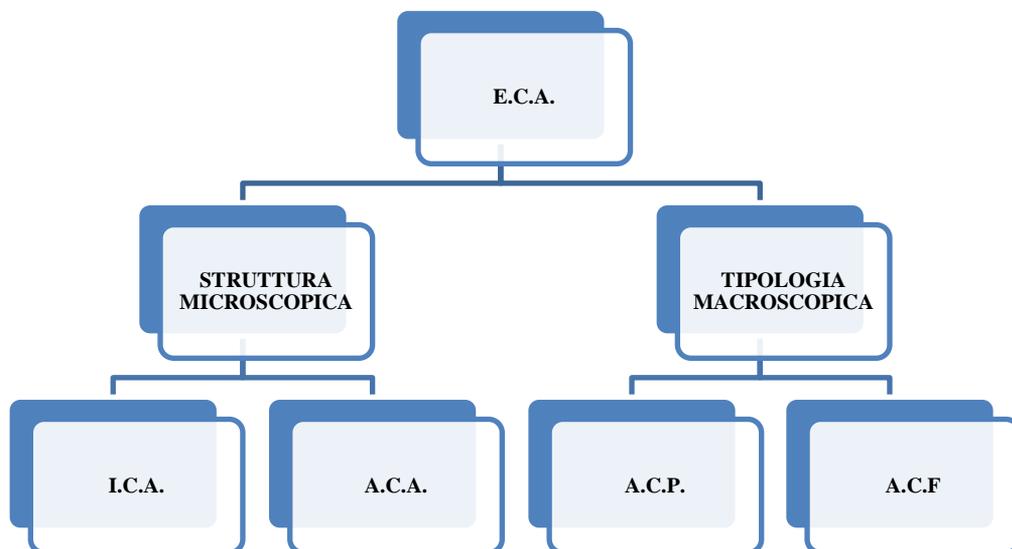


Figura 1.2: classificazione degli adesivi elettricamente conduttivi

Nella letteratura scientifica, che sin dall'inizio di questa ricerca si è rilevata alquanto povera di studi e di esempi di applicazione, questi materiali vengono denominati E.C.A. (Electrically Conductive Adhesive: adesivi elettricamente conduttivi) e, frequentemente, in base alla loro struttura microscopica sono indicati dagli acronimi A.C.A. (Anisotropically Conductive Adhesive: adesivi conduttivi anisotropi) e I.C.A. (Isotropically Conductive Adhesive: adesivi conduttivi isotropi) oppure, a seconda delle caratteristiche fisiche e macroscopiche del materiale, anche A.C.P. (Adhesive Conductive Paste: pasta adesiva conduttiva) e A.C.F. (Adhesive Conductive Film: strati sottili di adesivo conduttivo).

Si parla di I.C.A., quando la struttura amorfa interna permette la conduzione elettrica in ogni direzione ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) e si ha, quindi, una sostanza isotropa nella quale la conduzione di corrente avviene allo stesso modo a prescindere dalla direzione. Se invece la struttura è anisotropa, le caratteristiche fisiche variano in base alla direzione: è questo il caso di A.C.A., in cui la conduzione della corrente avviene solo lungo l'asse  $z$ , se si suppone che il piano contenente i due contatti sia il piano  $xy$  (figura 1.3).

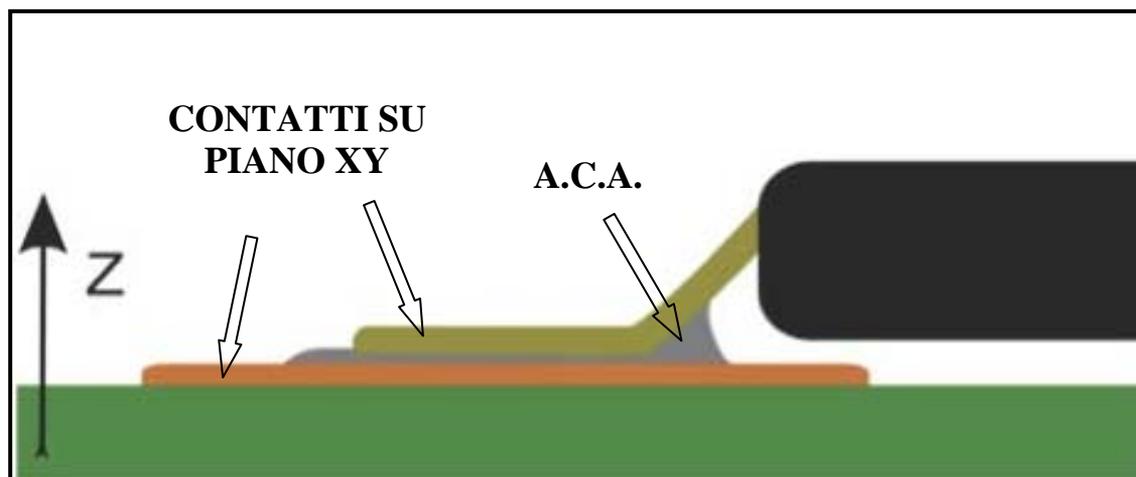


Figura 1.3: tipologia di saldatura pin-pad con un adesivo elettricamente conduttivo

Se la colla è fornita sotto forma di film avvolto a nastro già predisposto per l'applicazione, si parla di A.C.F.; se la colla è una pasta fornita in contenitore o se l'adesivo è di tipo policomponente e l'applicazione avviene spalmando la colla sulla superficie da trattare, si parla di A.C.P. .

### 1.3 L'ORIGINE E L'EVOLUZIONE DEGLI ADESIVI CONDUTTIVI

Un primo tentativo (l'esclusiva) di realizzazione di adesivi elettricamente conduttivi risale al 1926, quando è iniziata la sperimentazione delle resine epossidiche, oggi utilizzate nelle colle, grazie ai primi prodotti della Ciba<sup>1</sup> [1.09]. Già nel 1933 si sentì parlare di vernici conduttive per l'industria della radio, in cui la sostanza innovativa era composta dal 50% di vernice di olio, dal 40% di litofone e di fuliggine [1.10]. Solo due anni dopo si cercò di caricare uno strato saldante con del finissimo materiale conduttore, che però perdeva le sue caratteristiche conduttive durante le preparazioni [1.11]. Resine a base di poliuretano furono introdotte negli anni quaranta sempre da importanti aziende, come Shell Chemical e la DuPont [1.12], che negli anni cinquanta sviluppò anche resine a base di poliammidi. Nel 1944 H.J. Loftis propose un corpo elettricamente conduttivo di bachelite come una resina riempitiva come la grafite o polvere di metallo ed un additivo di sale di metallo alcalino con proprietà igroscopiche al fine di poter stendere la sostanza con pennello [1.13]. Una

<sup>1</sup> Ciba è una società, che opera sul mercato dei prodotti chimici, il suo nome per esteso è Ciba Specialty Chemicals Holding Inc

prima descrizione di un adesivo conduttivo elettricamente, piuttosto simile ai moderni e nuovi adesivi conduttivi, può essere trovata nel brevetto di N.H. Collings nel 1948 sulla base di un adesivo e di una polvere finissima d'argento [1.14]. In generale comunque questi tipi di materiali, ai loro esordi, presentavano un numero elevato di inconvenienti, quali problemi di fuoriuscita di gas all'atto della solidificazione, con creazione di composti a groviera potenzialmente fragili, rischio della penetrazione di umidità con conseguente perdita di resistenza meccanica e, in generale, una capacità adesiva né uniforme, né affidabile. Dieci anni più tardi con un altro brevetto si prevedeva la dispersione di filler d'argento (18%) all'interno di alcol benzilico (41%), acetato di cellulosa (23%), nitrocellulosa (11%), acetato di n-amile (6%) e un plasticizzante; dopo un'opportuna miscelazione, il risultato era un massa gelatinosa, in cui il solvente era in grado di evaporare completamente a temperatura ambiente, lasciando una massa essiccata con buone proprietà adesive ed una resistività di  $0,03\Omega \cdot \text{cm}$ . L'utilizzo di questo tipo di colle purtroppo non ebbe molto successo, né fu molto diffuso. All'inizio degli anni sessanta l'uso di polimeri adesivi non era stato impiegato in nessuna apparecchiatura destinata ad usi militari, principalmente a causa dei fenomeni già descritti, che affliggevano i primi composti adesivi, ma anche per le scarse conoscenze sull'affidabilità delle stesse.

Nonostante ciò gli studi di questi materiali furono sviluppati dalle società del settore, visti gli indubbi vantaggi connessi con la bassa temperatura di lavorazione e di realizzazione della saldatura. Negli anni seguenti, con il miglioramento dei processi produttivi e delle ricerche chimiche sui polimeri ed, in particolare, con l'affermazione delle resine epossidiche come materiali adesivi, anche le colle conduttive sono andate via via affermandosi. A cavallo tra gli anni sessanta e settanta, lo sviluppo di questo settore è testimoniato dalla nascita di varie società che operavano (ed operano tutt'oggi) in questo campo, come la Epoxy Technology, Inc. e la Loctite® (odierna Henkel). A seconda del tipo di resina impiegata e della concentrazione del filler si potevano ottenere resistività da  $0,055 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$  fino a  $0,689 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ . Purtroppo l'utilizzo di una resina così composta, a causa della grande quantità di grani d'argento presenti, lo rendeva non economicamente competitivo. Per questo motivo si trovano testimonianze di tentativi di porre al posto del metallo prezioso, altri meno costosi: negli anni sessanta si parlava di polvere di rame placcata d'argento, materiale che aveva però originato grossi problemi di corrosione elettrolitica, in particolare su superfici di alluminio. Nel frattempo l'uso di materiali

termoindurenti si era affermato nettamente rispetto a quelli termoplastici; in particolare, si ricorreva a resine epossidiche (ad es. bisfenolo-A diglicidil etere, BADGE), resine fenoliche, resine siliconiche, poliimmidi e poliesteri. Generalmente però fino agli anni ottanta la temperatura richiesta per la polimerizzazione delle resine (detto anche “curing”) si aggirava attorno ai  $+170^{\circ}\text{C}$ , inficiando in tal modo il principale vantaggio di questo tipo di tecnologia: la possibilità di lavorazione a temperature nettamente inferiori rispetto a quelle richieste dalle saldature con leghe eutettiche<sup>2</sup>, come per esempio la lega stagno-piombo.

Più tardi il numero di pubblicazioni, che riportano studi teorici e sperimentali sugli adesivi conduttivi aumentarono drasticamente. C. Mitchel e H. Berg aggiornarono lo stato dell'arte (1976), riportando e prevedendo che le colle conduttive, grazie alla loro crescente affidabilità, diverranno sempre più utilizzabili in svariate applicazioni. Sin da subito si evidenziarono i significativi vantaggi come la bassa temperatura di realizzazione di connessioni e di saldature [1.15] e la possibilità di un uso estremamente versatile su composti di basso costo e pregio. Inoltre, si notò una miglior flessibilità nell'utilizzo su substrati con differente coefficiente d'espansione termico rispetto le leghe eutettiche, specialmente nell'applicazione per chip a montaggio superficiale. L'idea principale di questi studi si basava sul concetto che nel caso si abbia una lega di stagno-piombo le temperature necessarie per la saldatura sono elevate (oltre i  $200^{\circ}\text{C}$ ) e possono, quindi, danneggiare i componenti; la soluzione poteva essere quella di rinunciare ad una saldatura metallica per ricorrere ad una colla che avesse buone proprietà di conducibilità elettrica ed adesione. Negli anni ottanta vi è stato un aumento dell'uso di colle epossidiche, derivante dalla necessità di saldare piccoli componenti a semiconduttore sui loro supporti (il “die attachment”, cioè l'incollaggio del chip di silicio su una base di supporto all'interno del package), utilizzando tecniche alternative al posto della convenzionale saldatura eutettica silicio-oro, che ha una temperatura di fusione di circa  $400^{\circ}\text{C}$ , o di altre leghe meno gravose in termini di temperature di fusione, ma che d'altra parte necessitano di lunghi tempi di esposizione della superficie inferiore del chip di silicio ad un processo di deposizione del metallo. Nell'utilizzo delle colle per il die attachment, molto spesso nella resina veniva disperso un filler a base di oro e gallio [1.16].

---

<sup>2</sup> Una miscela è eutettica quando il suo punto di fusione è inferiore a quello delle singole sostanze che la compongono

Sul finire degli anni ottanta, con il diffondersi dell'impiego di tecnologia SMT (Surface Mount Technology), gli adesivi elettricamente conduttivi sono stati presi in esame come valida alternativa alla saldatura convenzionale, nonostante una conducibilità elettrica instabile e una resistenza meccanica limitata. Insieme alla ricerca su display a cristalli liquidi degli anni '80, alla continua evoluzione tecnologica ed alla crescente miniaturizzazione dei dispositivi elettronici, che ha prodotto delle piedature sempre più fitte, si presentava l'inconveniente che pin vicini tra loro potessero essere facilmente messi in cortocircuito con una saldatura in presenza di eccessi di lega saldante. La risposta a questa problematica è stata data dalla nascita degli A.C.A. (Anisotropic Conductive Adhesive), ovvero di colle conduttive in grado di garantire una connessione elettrica tra piazzola e piedino (saldatura a sandwich), ma anche di garantire l'isolamento tra piazzola e pin adiacenti, laddove si richiedeva un passo fine per la connessione con il substrato [1.17, 1.18]. Per la prima volta si era riusciti ad ottenere colle conduttive con una buona conducibilità elettrica nella direzione perpendicolare tra i piani di connessione, grazie alla generazione di un ponte di contatto tra due metallizzazioni. Questa ricerca culminò con il premio nobel per la chimica nel 2000 ad Alan J. Heeger, Alan G. Mac Diarmid e Hideki Shirakawa per la scoperta di polimeri conduttivi elettricamente, dopo aver condotto per anni studi sperimentali su film argentati di poliacetilene, già dagli anni '70 [1.19].

Il legame con gli adesivi conduttivi iniziò a diventare popolare con la produzione a livello industriale di tastiere e materiali da substrato flessibili [1.20]. Con il nuovo millennio i primi tentativi di un massiccio impiego [1.21] già optavano per una miscela di una massa adesiva con un filler a base di argento: metallo usato tuttora per le sue ottime caratteristiche di conduttore di elettricità. Questo veniva ridotto in una polvere finissima e disperso all'interno di un polimero derivato dalla cellulosa. Un decennio fa questi materiali erano tra i migliori nel caso in cui fosse necessaria una sostanza con caratteristiche allo stesso tempo di plasticità e di lavorabilità. Dall'altra parte a causa della bassa presenza di particelle conduttive riempitive, che nei primi anni del nuovo millennio era sotto il 30% rispetto al volume totale, gli adesivi conduttivi rimanevano isolanti nelle direzioni laterali. Nonostante siano stati condotti molti studi sulla capacità e sul miglioramento della portata di correnti elevate [1.22], gli A.C.A., a causa del loro basso contenuto di metallo riempitivo, erano confinati ad essere utilizzati solo per l'interconnessione di componenti con basso consumo di corrente. Se gli adesivi conduttivi anisotropici presentavano una

resistività di volume pari ad un semiconduttore, un'altra nuova tipologia di adesivo conduttivo si è affermato, grazie alla più alta percentuale di riempitivo conduttivo, ovvero ad una conducibilità elettrica elevata (ordine dei  $m\Omega$ ), comparabile ai metalli : questi sono gli adesivi conduttivi isotropici, I.C.A. (Isotropically Conductive Adhesive) [1.23]. L'intento di questo capitolo è quello di riportare sinteticamente il processo di realizzazione delle I.C.A., di ripercorrere gli studi e le simulazioni condotte nell'ultimo quinquennio e di evidenziare quei parametri, che hanno una grande influenza sulla resistenza elettrica e sull'affidabilità dei contatti elettrici.

La tecnologia e l'utilizzo degli adesivi elettricamente conduttivi sono diventati piuttosto interessanti negli ultimi anni per molteplici ragioni. Una delle maggiori è dovuto all'esponenziale incremento della densità di elettronica nei packages per la crescente richiesta di maggior funzionalità e leggerezza, come nel caso delle apparecchiature portabili, come telefoni cellulari, macchine digitali e pc portatili.

Sebbene la tecnologia di saldatura è stata maturata da molti decenni la pasta saldante ha sempre più una limitazione del suo utilizzo nei componenti microelettronici a passo fine [1.24]. Con l'odierna tecnologia della pasta saldante l'interconnessione a passo molto fine diviene difficile da essere impiegata a causa di difetti nelle saldature e nelle connessioni a ponte [1.25-1.27]. Un ulteriore vantaggio nella ricerca e nello studio di questa nuova tecnologia di saldatura con i nuovi adesivi elettricamente conduttivi è dettato dalle riforme legislative, per le quali dal 1 luglio 2006 gli stati membri dell'unione europea hanno dovuto assicurare che l'attrezzatura elettrica ed elettronica non contenga piombo, mercurio, cadmio ed altri materiali, come il cromo esavalente. In aggiunta, gli I.C.A. permettono di evitare residui di flussanti, che possono generare guasti durante la vita operativa del dispositivo elettronico; inoltre, garantiscono un'alta lavorabilità e versatilità di impiego per l'operatore e necessitano di basse temperature e possono supportare anche alte temperature durante l'utilizzo del componente.

## **1.4 STRUTTURA DI UN MODERNO ADESIVO ELETTRICAMENTE CONDUTTIVO (I.C.A.)**

### **1.4.1 La matrice adesiva ed il processo di curing**

I polimeri, che costituiscono la parte adesiva della colla, indicata spesso come matrice,

sono per lo più resine epossidiche, in quanto sono stabili, adesive e resistenti sia meccanicamente, sia chimicamente e sono i materiali più diffusi tra i polimeri adesivi. In molte soluzioni vengono impiegati anche materiali a base di silicone, anche se hanno peggiori caratteristiche per applicazioni elettriche, vista la scarsa lavorabilità delle stesse [1.28], nonostante siano indicate per l'applicazione in ambienti che raggiungono temperature anche di 300°C. Solitamente una colla epossidica consiste in una miscela brevettata, la cui formulazione chimica e la metodologia di produzione non è divulgata. L'industria produttrice si limita a fornire dei data-sheet con dati essenziali, tra i quali il più importante è il profilo di curing (o di polimerizzazione) raccomandato, che tuttavia, come hanno mostrato alcuni studi, non è detto sia quello migliore per l'applicazione, a cui la colla sarà dedicata [1.29].

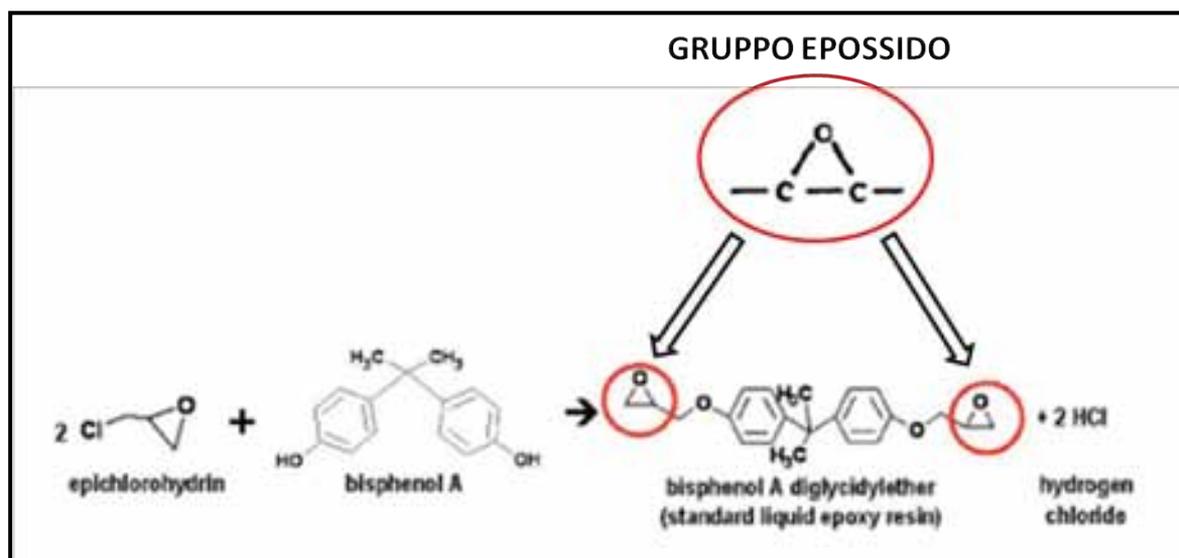


Figura 1.4: processo di sintesi delle resine epossidiche

Il materiale epossidico può essere fornito come un unico componente o come un composto bi-componente, dove una parte è la resina e l'altra un indurente, che ha lo scopo di fungere da catalizzatore durante la polimerizzazione. Queste componenti si presentano nello stato liquido con una viscosità simile alla gelatina, sono lavorabili a temperatura ambiente (circa 24°C) e solidificano una volta esposte a temperature elevate: infatti si tratta di materiali termoindurenti. Ci sono anche specifiche formulazioni che devono essere conservate a temperature inferiori allo zero e iniziano a solidificare già a 23°C, anche se per lunghi tempi d'esposizione. Le resine epossidiche termoindurenti contengono uno o più gruppi epossido (figura 1.4), in grado di convertire il materiale dopo il curing con appropriate

sostanze, in una resina solida: è ovvio che tale processo è irreversibile. Ci sono molte formulazioni di resine epossidiche in commercio: una delle più utilizzate è ottenuta dalla reazione di bisfenolo-A con epiclorigidrina, che porta alla formazione di diglicidil-eteri di bisfenolo A (DGEBA). La struttura generale di una resina epossidica è mostrata in figura 1.5: in generale, per quanto riguarda la polimerizzazione più alta è la temperatura impiegata, più saranno necessari tempistiche più brevi. Anche la durezza aumenta, se si aumenta la temperatura di curing della resina [1.30].

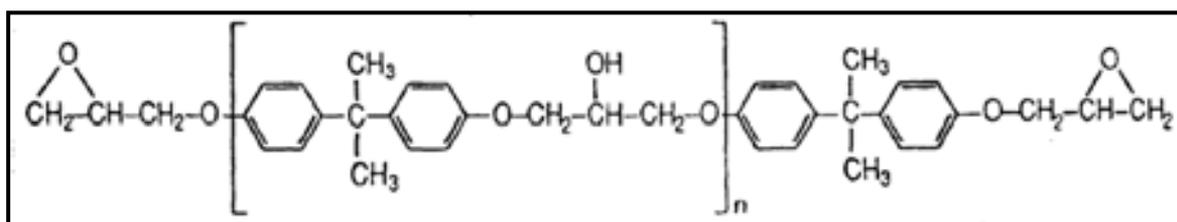


Figura 1.5: Bisfenolo-A-Diglicil-Etere (BADGE)

Le resine epossidiche sono state scelte come matrice degli adesivi conduttivi, visto che mostrano le migliori caratteristiche rispetto ad altri polimeri. Queste proprietà consistono essenzialmente nella capacità di aderire su un gran numero di superfici, una buona stabilità nel campo delle temperature operative più comuni ( $-40^{\circ}\text{C}$ ÷ $85^{\circ}\text{C}$ ), semplicità nella lavorazione e costi abbastanza contenuti. Alcune limitazioni d'uso provengono dal rischio di assorbimento di umidità (per la struttura altamente polare), dalla fuoriuscita di gas (out-gassing) e dall'intrappolamento di impurità come ioni di cloruro, di potassio e di sodio. Si ricorda che il curing è il termine inglese, che identifica il processo di indurimento di un polimero (e quindi di una resina) attraverso l'esposizione al calore, grazie al quale si ha il processo chimico della reticolazione delle catene polimeriche. Durante il curing di una resina epossidica si formano e si ingrandiscono catene polimeriche, che cominciano a ramificarsi e a formare tra di loro legami covalenti incrociati (crosslinking). Via via che il procedimento avanza, il peso molecolare aumenta rapidamente e le catene tendono ad unirsi insieme a formare una rete di interconnessioni che porta la molecola a raggiungere una dimensione notevole. Il primo passo di questo processo è la trasformazione da liquido viscoso a gel elastico. La vetrificazione è il passo successivo, quando si arriva allo stato vetroso, ovvero nel momento in cui la temperatura di transizione vetrosa della catena, in crescita si approssima alla temperatura di curing. La vetrificazione segna il passaggio da una reazione controllata chimicamente ad una controllata per diffusione, e individua la fine

di un'essiccazione veloce. Il processo di curing può essere modellato con semplici equazioni, che però richiedono una determinazione dei parametri molto accurata. Il tasso di reazione è ottenuto impiegando l'equazione di Kamal-Sourour [1.31]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_T(T) \cdot f(\alpha) \quad (1.1),$$

dove  $\alpha$  è il grado di curing,  $k_T(T)$  è la costante di velocità della reazione con unità  $s^{-1}$ . Molto spesso in letteratura è assunto che la velocità di reazione segua una dipendenza dalla temperatura secondo l'equazione di Arrhenius.:

$$k_T(T) = A \cdot e^{(-E_a/RT)} \quad (1.2),$$

dove  $A$  è una costante,  $T$  è la temperatura assoluta (in kelvin),  $E_a$  è l'energia di attivazione (in joule) e  $R$  è la costante dei gas ( $8.3 \frac{J}{K \cdot mol}$ ),  $f(\alpha)$  è funzione della concentrazione del reagente data da:  $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$  per un modello di ordine  $n$ .

Il grado di curing è così calcolato nel caso di:

✓ reazione di primo ordine: (1.1) con  $\alpha = 1 - e^{-kt}$  (1.3);

✓ reazione di secondo ordine: (1.1) con  $\alpha = 1 - \frac{1}{1 + kt}$  (1.4).

### 1.4.2 Il filler

Nell'adesivo conduttivo il filler è il materiale metallico che viene disperso nella matrice del polimero adesivo e che rende il composto elettricamente conduttivo. Uno dei maggiori problemi, inerenti al filler, è la totale casualità con cui le particelle metalliche vengono immerse all'interno della matrice adesiva: questo può portare alla generazione sia di bolle d'aria, sia di volumi di adesivo privi di grani metallici. Per eliminare il primo problema si adottano additivi chimici, che diminuiscono la tensione superficiale del composto permettendo all'aria di uscire. Invece, per eliminare il rischio che nella colla vi siano zone prive di filler si tende a lubrificare con del materiale organico l'intera resina epossidica, al fine di facilitare la dispersione dei grani all'interno della matrice polimerica; tale lubrificante evaporerà poi durante la fase successiva di curing. Inoltre sempre per evitare che si formino delle zone a maggior concentrazione di metallo e delle zone carenti, le

aziende produttrici aumentano la concentrazione in peso del filler; infatti, le quantità di filler disperso negli adesivi in commercio si concentrano sul (70÷80)% in peso. Bisogna sottolineare che nemmeno 10 anni fa la percentuale di filler teoricamente individuata come ottimale era del 35% [1.32], perché incrementare ulteriormente tale concentrazione non comportava nessuna diminuzione della resistività dell'ICA, ma al contrario rendeva la colla meno resistente dal punto di vista meccanico. I migliori adesivi elettricamente conduttivi in commercio impiegano abitualmente colle ove il filler supera anche l'80%; ciò è possibile essenzialmente grazie alle migliorie, in termini di formulazione chimica, della matrice polimerica che è in grado di sopportare una maggiore concentrazione di particelle metalliche, senza perdere né solidità interna, né capacità di adesione. Solitamente come materiale riempitivo viene utilizzato l'argento in virtù della sua stabile e bassa resistività ( $1.6 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  [1.32]), della buona caratteristica di trasporto della corrente (20 mA a 2 MHz o 200 mA in DC [1.33]), della stabilità chimica e perché eventuali ossidi di argento, che potrebbero formarsi, sono quasi conduttori; l'aspetto negativo consiste nella possibilità che si presenti elettromigrazione [1.33]. Oltre all'argento, di gran lunga il più utilizzato, altri filler possono essere il nichel, che però appare soggetto a corrosione durante le prove di vita accelerata, l'oro, che ha però costi eccessivi, l'indio, il rame o il cromo [1.34]. Spesso si adottano filler di nickel, o di vetro, o di materie plastiche, placcati con argento o oro, in modo tale da avere costi ridotti rispetto ai metalli nobili puri e, contemporaneamente, non incorrere in problemi di corrosione od ossidazione, che affliggono i metalli non-nobili [1.33]. In particolare il filler con l'anima di plastica (molto spesso polistirene) ha la caratteristica di deformarsi maggiormente quando compresso tra due contatti da saldare, aumentando così l'area di conduzione nelle colle ACA. Generalmente il filler consiste in particelle sferiche o quasi, di (3÷15)  $\mu\text{m}$  di diametro [1.34], oppure può essere composto di "fiocchi" (flakes) e bastoncini (rods) (ad esempio anche nanotubi di argento [1.35]). Spesso per incrementare la conduzione si utilizzano non tanto sfere uniformi di filler, ma si ricorre ad un filler ibrido composto sia da micro-particelle, sia da nano-particelle. Questo permette di migliorare le proprietà meccaniche a parità di performance elettriche; inoltre, si diminuisce la quantità di metallo necessaria (se si tratta di oro o argento, il risparmio economico è evidente).

## **1.5 IL MECCANISMO DI CONDUZIONE NEGLI ADESIVI ELETTRICAMENTE CONDUTTIVI**

La conduttività elettrica di un adesivo dipende, come già accennato, dalla concentrazione in volume del filler all'interno della matrice di polimero non conduttivo elettricamente. Nelle colle commercializzate solitamente viene indicata la percentuale in peso di filler. Data la grande varietà di riempitivo (da particelle di forma ellittica d'argento a grani d'oro) a disposizione è alquanto difficile dato il peso del filler determinarne analiticamente il valore di conducibilità; il costruttore riporta i valori di resistività in  $\Omega \cdot \text{cm}$ , che vengono rilevati sperimentalmente in accordo con la normativa ASTM o, in alternativa, con procedure tipiche e consolidate per questo genere di materiale.

La frazione di volume di filler gioca un ruolo fondamentale nel meccanismo della conduzione elettrica: più è elevata, maggiori saranno le probabilità di formazione di un percorso conduttivo (catena conduttiva) tra le varie particelle affogate nella matrice di resina epossidica, che di per sé è isolante. Maggiore è la quantità di filler più elevata è la possibilità che particelle adiacenti siano in contatto diretto tra loro; dall'altra parte è anche vero che allo stesso tempo aumenta la viscosità della resina conduttiva e la renderebbe di difficile utilizzazione e lavorabilità. Dunque, i produttori di adesivo conduttivo cercano di realizzare un giusto compromesso tra percentuale di materiale conduttivo e lavorabilità richiesta per un uso versatile nelle diverse applicazioni in elettronica, come le saldature. Tali ricerche si concentrano in particolar modo sulla probabilità di formazione di una rete di connessioni elettriche e trovano molte risposte nella teoria della percolazione (paragrafo 1.5.2).

### **1.5.1 La formazione del contatto elettrico**

Per poter comprendere al meglio la tipologia di conduzione degli adesivi elettricamente conduttivi in una saldatura, si può pensare all'inserimento di un polimero isolante misto ad una quantità specifica di particelle conduttive tra una coppia di elettrodi paralleli tra loro, che rappresentano le piazzole d'accoppiamento di un contatto elettrico, che deve essere formato attraverso la successiva fase di curing. E' ovvio che non ci sarà collegamento elettrico quando le dimensioni dei grani metallici sono più grandi rispetto allo spazio tra gli elettrodi o quando non sono sufficientemente piccoli da creare un percorso conduttivo. Se

invece la quantità di particelle è elevata, si formeranno degli ammassi o delle catene di particelle, che vengono in contatto fisico l'una con l'altra, e la dimensione di questi nuovi gruppi incrementa con la crescente quantità delle particelle. Dal momento in cui l'ammasso o la catena tocca entrambi gli elettrodi si formerà una connessione elettrica (figura 1.6). Se la quantità del riempitivo viene ulteriormente incrementata, gli ammassi (gruppi) addizionali si uniranno tra loro formando un grosso gruppo, portando alla diminuzione della resistenza elettrica tra le due piazzole accoppiate.

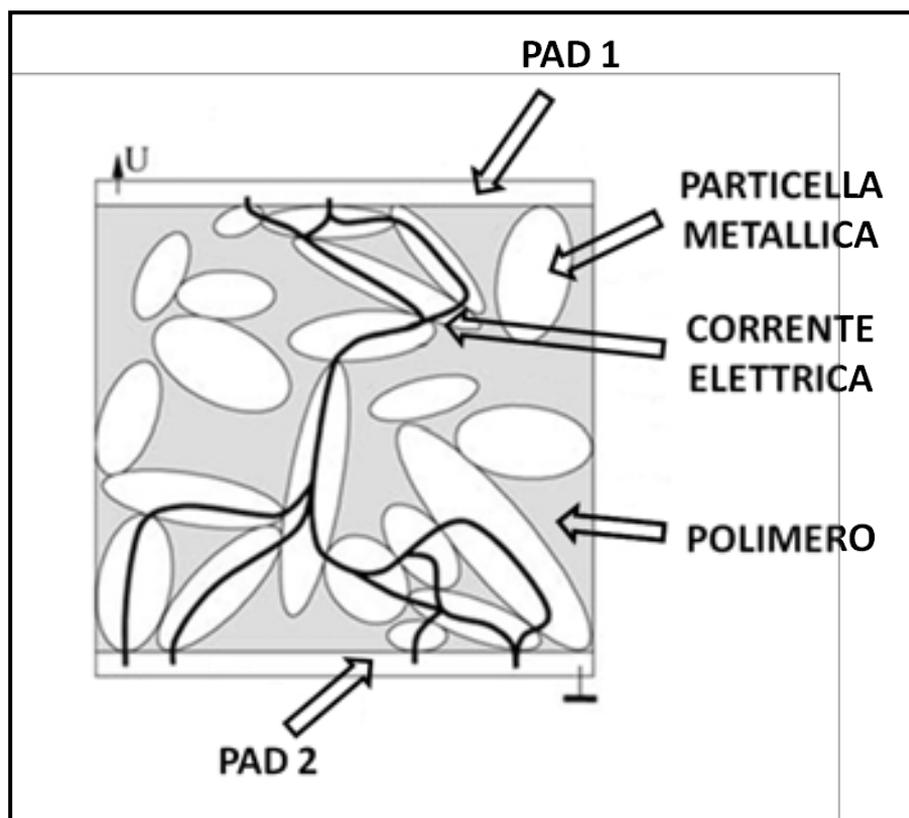


Figura 1.6: elementi costitutivi di una sezione trasversale con E.C.A.

La quantità di particelle del riempitivo necessaria a far diventare l'adesivo elettricamente conduttivo dipende da parametri microscopici geometrici come forma, distribuzione e orientamento dei grani metallici. L'influenza di questi parametri sulle proprietà elettrofisiche dell'adesivo conduttivo può essere analizzata usando la teoria della percolazione. Si riportano, di seguito, gli studi che sono stati condotti nell'ultimo decennio, per arrivare alla formulazione di nuovi adesivi elettricamente conduttivi, impiegati tutt'oggi nelle saldature in elettronica.

### 1.5.2 La teoria della percolazione e contenuto critico del composto

La teoria della percolazione è un ramo della teoria delle probabilità [1.36] che negli ultimi tre decenni è stata implementata da un modello matematico che ha portato nuove conoscenze e nuove tecniche sia in fluidodinamica, sia nella scienza dei materiali compositi. Per comprendere tale teoria si può assumere di avere un materiale poroso e di versare un po' di liquido sulla sua superficie: il nome di tale teoria trova la sua base sulla predizione di quanta strada il liquido riuscirà a percorrere dall'alto verso il basso. Un'idea significativa consiste nel predire statisticamente quanto le caratteristiche microscopiche di un materiale composito possano influenzare l'infiltrazione e la propagazione di un liquido al suo interno. Tale teoria è stata applicata e viene utilizzata ancora oggi per la formulazione ad hoc degli adesivi conduttivi (I.C.A.), in quanto sono miscele di un polimero non conduttivo (visti come materiale poroso) e di particelle conduttive, che agiscono da riempitivo (viste come liquido). Nel caso più semplice (conducibilità elettrica delle particelle infinita ed infinita resistenza elettrica del polimero) la caratteristica macroscopica di un giunto saldato è descritta dalla probabilità che esista almeno un percorso di connessione tra due piazzole attraverso le particelle del riempitivo. Le proprietà microscopiche, di cui occorre tener conto, sono la quantità del filler, l'orientamento e la distribuzione dei grani metallici, la loro forma e dimensione. La teoria della percolazione mostra che esiste una soglia di quantità di particelle per la quale la probabilità che si formi un agglomerato, o catena, continuo di particelle è maggiore di zero e che rapidamente incrementa con l'aumentare della densità delle stesse particelle: questa soglia è definita come soglia di percolazione [1.37]. Tale teoria è valida per sistemi definiti come infiniti, ovvero sistemi in cui la dimensione delle particelle è trascurabile rispetto alla distanza tra gli elettrodi. Purtroppo questa teoria non considera l'influenza della dimensione dei grani metallici in relazione al contenuto del riempitivo ed alla probabilità di assorbimento del polimero non conduttivo. In molte applicazioni pratiche, come nelle micro-saldature con adesivi conduttivi isotropici, il rapporto tra la distanza delle piazzole di connessione nella direzione perpendicolare e la dimensione delle particelle è circa  $\frac{1}{2}$  o  $\frac{1}{3}$ : questo porta ad una critica approssimazione delle ipotesi di sistemi ideali (infiniti) come considerato dalla teoria della percolazione. Per questo motivo è importante distinguere tra sistemi ad elementi finiti e non finiti [1.38].

Il problema fisico può essere studiato in modo matematico pensando ad una rete tridimensionale di  $n \times n \times n$  punti (che saranno i grani metallici nel caso degli adesivi conduttivi), in cui si possono distinguere due casi: nel primo può esserci una connessione tra ogni coppia di punti vicini e si assegnerà la probabilità “ $p$ ” di accadimento; nel secondo caso, nessuna connessione, si assegnerà la probabilità “ $1-p$ ”. Facendo l’ipotesi di indipendenza statistica, tale teoria può dare delle risposte su quale sia la probabilità che esista un percorso di grani che va dalla parte alta alla parte bassa del labirinto (figura 1.7) attraverso il materiale poroso. Grande interesse di questo studio è la dimensione di “ $n$ ”.

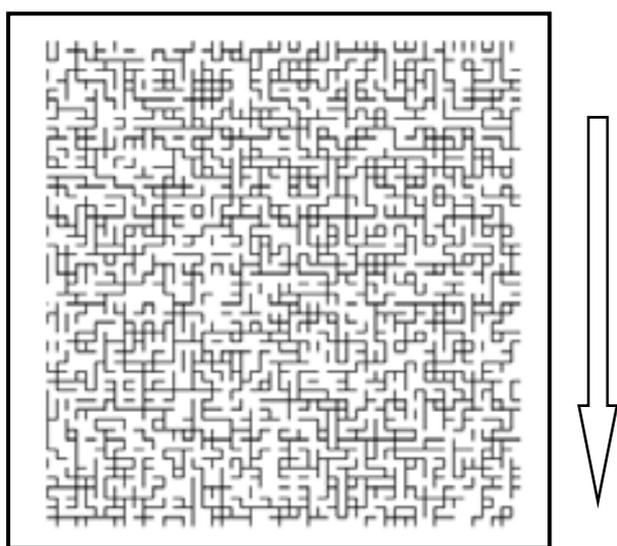


Figura 1.7: esempio di rete di connessione pad-to-pad

In tale contesto esiste una probabilità critica, definita come soglia di percolazione,  $P_s$ , per cui la probabilità che la miscela polimero-grani metallici sia conduttiva elettricamente è 0 o 1. In molti casi  $P_s$  può essere calcolato esplicitamente, come per esempio, per una superficie di lattice, in cui  $P_s$  è uguale a  $1/2$ , che di fatto è stato un problema aperto per più di 20 anni e che fu finalmente risolto da Harry Kesten.

### 1.5.3 Modello di contatto elettrico dell’I.C.A.

Attraverso la teoria della percolazione è possibile mostrare come e quanto siano influenti le proprietà geometriche delle particelle rispetto alle caratteristiche fisiche degli adesivi conduttivi. Ai fini di approfondire la conoscenza più approfondita dei processi chimici che avvengono nella connessione con adesivo conduttivo occorre considerare alcuni fattori addizionali. Tali fattori sono la conducibilità elettrica (di volume) dei grani del composto,

che funge da riempitivo, la resistenza di contatto particella-particella e particella-piazzola, la forza meccanica tra le particelle e gli effetti dell'ossidazione e della corrosione galvanica sulla resistenza elettrica del giunto [1.39]. A questo proposito, è stato studiato ed ottimizzato [1.40, 1.41] un modello bidimensionale di una connessione attraverso una simulazione agli elementi finiti (F.E.M.), capace di calcolare l'allineamento e la disposizione delle particelle tra loro e la distribuzione della densità, così come la distribuzione della tensione e della corrente all'interno dell'area del modello. Su questa base è stata calcolata la resistenza elettrica totale in corrente continua della connessione modellata il cui modello è basato sulle seguenti considerazioni preliminari [1.42]:

- 1) Il modello di sistema è bidimensionale;
- 2) L'area considerata è rettangolare;
- 3) Le due piazzole di connessione sono posizionate una in alto e l'altra in basso nell'area del modello;
- 4) La conduttività del polimero non è considerata ( $\rightarrow 0$  S);
- 5) Le particelle hanno forma ellittica e viene considerato il rapporto tra la lunghezza dell'asse maggiore su quello minore;
- 6) Le particelle (grani) possono inizialmente avere un orientamento arbitrario e possono sovrapporsi.

Attraverso la simulazione con il metodo agli elementi finiti 2D è stata mostrata una differenza sistematica rispetto allo studio tridimensionale, 3D. Nel caso delle I.C.A., quanto detto, può essere osservato un incremento della resistenza elettrica di contatto quando lo spessore di un film d'adesivo è piuttosto ridotto [1.43-1.45]. Nonostante questa differenza fondamentale tra il modello 2D e 3D, visto che il costo computazionale è ridotto drasticamente attraverso una simulazione numerica 2D, si può ottenere comunque un numero di informazioni elevato e significativo [1.46]. Questo significa che i valori in uscita derivanti dalla simulazione 2D non corrispondono perfettamente al caso 3D, ma mostrano analoghe dipendenze sulle variabili di ingresso principali, quali forma, orientamento e distribuzione delle particelle. Per questo motivo la ricerca si è orientata sin da subito su simulazioni relative al caso 2D, che hanno un costo computazionale minore mantenendo pressoché identico il contenuto informativo. La simulazione consente di determinare l'allineamento geometrico delle particelle ellittiche basate sugli effetti

meccanici come l'inerzia, la conservazione del momento, la legge di Hooke<sup>3</sup> e la forza d'attrito: questo metodo è conosciuto come modello degli elementi discreti (D.E.M.)<sup>4</sup>.

In figura 1.8 vengono illustrate le forze presenti su un grano metallico affogato nel polimero non conduttivo in condizioni di non equilibrio. La particella considerata è in contatto con un altro grano e con la piazzola sovrastante.

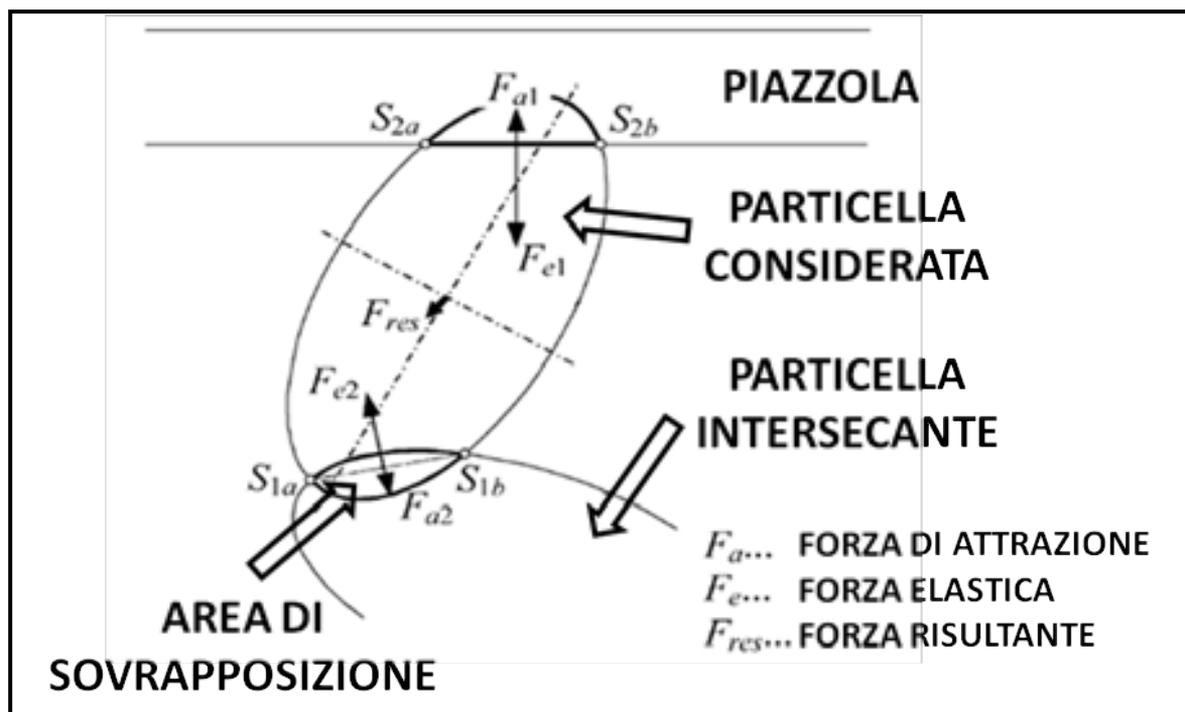


Figura 1.8: forze presenti su un grano metallico in una saldatura, che portano al riordinamento delle particelle ed alla formazione del contatto elettrico

Per ottenere la resistenza elettrica tra due particelle adiacenti (e quindi di tutta la catena di particelle), deve essere calcolata dapprima la forza di contatto, che è data dalla risultante tra le forze elastiche e le forze di attrazione. Le forze elastiche  $F_{e1}$  e  $F_{e2}$  sono definite come funzioni della dimensione delle rispettive aree di sovrapposizione, in base a cui la direzione di queste forze è perpendicolare alla corda tracciata tra i punti d'intersezione  $S_{1a}$  -  $S_{2a}$  e  $S_{1b}$  -  $S_{2b}$ . Negli adesivi conduttivi isotropici la forza di attrazione è il risultato della contrazione, che subisce il polimero, durante il processo di polimerizzazione, noto con il

<sup>3</sup> E' una legge applicata in meccanica ed in fisica relativa al comportamento dei materiali elastici. E' formulata esprimendo come l'allungamento, che subisce una molla, è direttamente proporzionale alla forza applicata e alla costante elastica, propria della molla

<sup>4</sup> E' un metodo numerico esplicito, dove gli elementi (particelle) singolari separati reagiscono con i loro vicini per mezzo delle loro aree di contatto per mezzo della forza di attrito e della forza di adesione. D.E.M. fu una prima applicazione di Peter Cundall nel 1971 applicata ai problemi di flusso geotecnici e granulari [1.47]

termine shrinkage<sup>5</sup> [1.48-1.49]. E' per questo motivo che nello studio viene introdotta la forza di attrazione,  $F_a$ , tra le particelle in contatto tra loro, che porta alla creazione della catena di particelle durante il processo di solidificazione del polimero. La direzione della forza d'attrazione è antiparallela alle rispettive forze elastiche; la norma geometrica è proporzionale alla lunghezza della corda tra i punti intersecanti ( $S_{1a} - S_{2a}$  e  $S_{1b} - S_{2b}$ ).

Per ogni particella le forze d'attrazione e di repulsione elastica (per i diversi punti di contatto) possono essere sommate per ottenere così una forza risultante  $F_{res}$ , che genera il riordinamento. Questo moto di ri-disposizione delle particelle è vincolato dall'inerzia, dalla forza smorzante e dalla forza d'attrito. Con la simulazione 2D vengono successivamente calcolati i momenti risultanti per ogni particella ed in base alla relazione tra la forza attraente e la forza elastica rimane un'area di sovrapposizione ben definita tra i grani.

Dopo che è stato determinato l'allineamento della particella viene calcolata, mediante simulazione la resistenza elettrica della connessione procedendo come segue. Il primo passo consiste nel considerare ogni singola particella del modello di base; viene poi calcolata la distribuzione della tensione elettrica ai capi delle rispettive particelle usando il metodo alle differenze finite [1.50]. Come condizione limite, vengono definite le probabilità delle aree di contatto tra le particelle confinanti. Se "n" indica il numero di particelle presenti nella sezione trasversale dell'adesivo conduttivo, quando sono state calcolate le n-1 tensioni tra la particella in esame e quelle confinanti, è possibile implementare la matrice d'ammettenza. Per la risoluzione della matrice viene strategicamente introdotto il contatto n+1 esimo, necessario per l'inizializzazione del sistema di equazioni. Quanto detto è rappresentato nella seguente figura (figura 1.9).

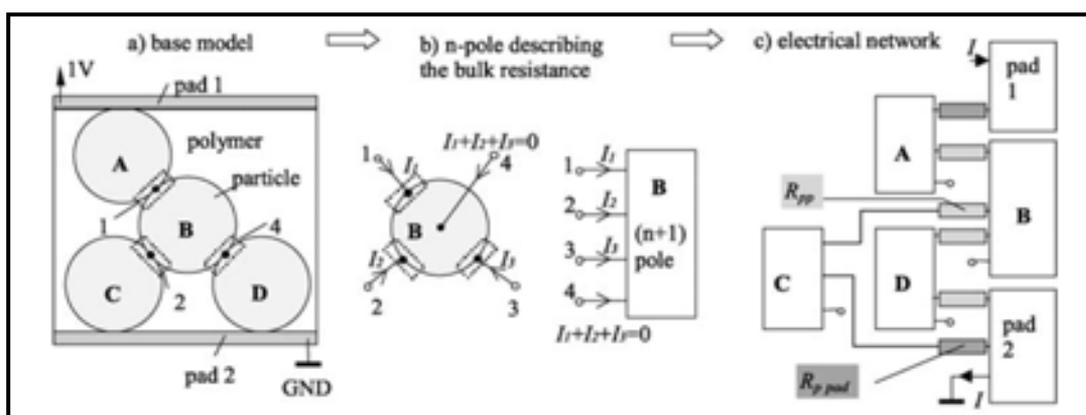


Figura 1.9: metodo proposto per il calcolo della resistenza elettrica di una saldatura con I.C.A.

<sup>5</sup> Fenomeno chimico-fisico di diminuzione del volume di un materiale a causa della perdita di umidità

Dopo aver calcolato la matrice delle ammettenze per ogni singola particella, gli  $n+1$  punti risultanti prenderanno parte al calcolo finale della resistenza elettrica, che sarà ridotto da tutte quelle particelle che non contribuiscono al trasporto di corrente nella catena conduttiva.

La simulazione agli elementi finiti ed il modello matematico permettono di analizzare le proprietà fondamentali delle connessioni elettriche con gli adesivi conduttivi. Occorre, prima di tutto, capire come si diffonde un grano metallico nella matrice epossidica. A questo proposito, viene stimato l'allineamento delle particelle e viene determinata la probabilità  $P_p$  di un'interconnessione tra una piazzola all'altra come funzione della percentuale di contenuto del metallo riempitivo rispetto un'intera superficie (si accetta anche in questo caso di studiare il modello 2D semplificato). Per tutte le simulazioni viene scelta un'area di forma quadrata, la cui sezione normalizzata è di lunghezza pari all'unità. Con la successiva figura (figura 1.10) viene mostrata la dipendenza di  $P_p$  per particelle di forma circolare con differenti diametri "d" normalizzati in base alla lunghezza unitaria della sezione sotto indagine.

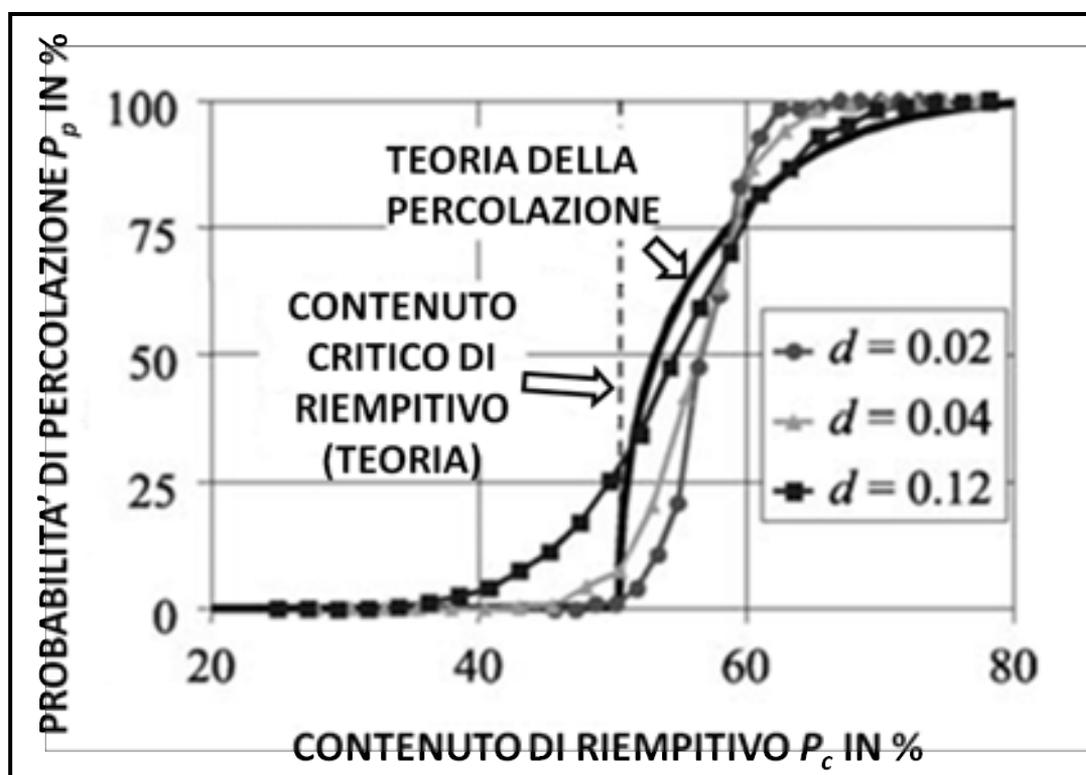


Figura 1.10: probabilità della percolazione per diversi diametri di grani metallici a forma circolare

La figura sopra mostra la relazione tra la curva lineare-parabolica della teoria della percolazione e la probabilità che si formi un'interconnessione elettrica in funzione del contenuto del riempitivo ottenuta con la simulazione. Alla probabilità di formazione dell'interconnessione (e quindi generazione di almeno un percorso conduttivo tra pad-pad) per  $P_p = 50\%$  la simulazione suggerisce valori di contenuto di riempitivo tra  $(55 \div 57) \%$  ; per le particelle di diametro più piccolo sono validi valori di concentrazione più alti. Le considerazioni derivanti dalla simulazione, sono confrontabili con i dati presenti in letteratura, che nel caso di particelle sferiche, la soglia critica di riempitivo per la realizzazione di una connessione elettrica rientra nei campi di valori tra  $(0,45 \div 0,55) \%$  [1.51].

In un giunto saldato con adesivo conduttivo isotropico la resistenza elettrica è fornita per lo più dal contributo delle particelle conduttive, mentre la forza meccanica deriva solo dal polimero. Da tali considerazioni si comprende che per garantire la stabilità meccanica del giunto saldato, i grani metallici devono essere di diametro il più piccolo possibile; questo può essere ottenuto con particelle altamente allungate come forma a grano, a bastoncino o a tubicino. Per particelle non circolari, si avranno contenuti percentuali diversi di riempitivo che porteranno ad una probabilità differente d'interconnessione elettrica. Al fine di capire come possa influire la forma geometrica della particella in relazione all'intera area ( $\rightarrow$  volume) dell'adesivo conduttivo, occorre definire il concetto di "area esclusa" di un grano. Questa area è data dalla somma dell'area occupata dalla particella e di un'area il cui contorno attraversa il centro (e i centri) di un altro grano (di altri grani) sovrapposto (i) [1.52]. Per esempio, per i grani circolari con raggio pari ad "r" l'area esclusa sarà  $4 \cdot r^2 \cdot \pi$ . Per due ellissi della stessa forma, ma di diverso orientamento, l'area esclusa è mostrata in figura 1.11.

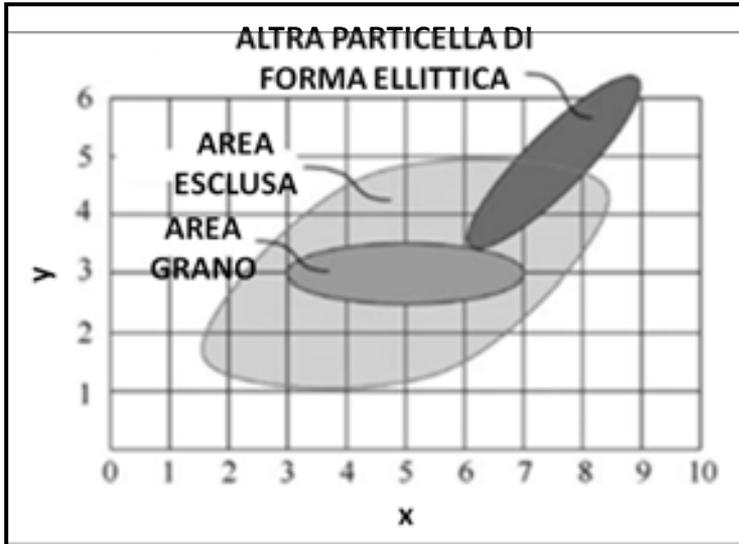


Figura 1.11: rappresentazione dell'area esclusa di una particella di forma ellittica

L'area esclusa sarà più estesa nel caso di un adesivo conduttivo con particelle a forma di ellisse, rispetto quelle di forma circolare. A parità di area per particelle di forma ellittica, maggiore è il rapporto lunghezza asse maggiore su asse minore, maggiore sarà il valore dell'area esclusa. Inoltre, l'area esclusa dipende anche dall'angolo descritto tra due particelle in contatto (o sovrapposte). Questa tendenza è riportata in figura 1.12, dove si propongono tre casi di aree escluse con grani di forma ellittica e stessa dimensione (rapporto asse maggiore su asse minore pari a 16), ma con tre orientamenti differenti ( $\delta_1 = 0^\circ$ ,  $\delta_2 = 45^\circ$  e  $\delta_3 = 90^\circ$ ).

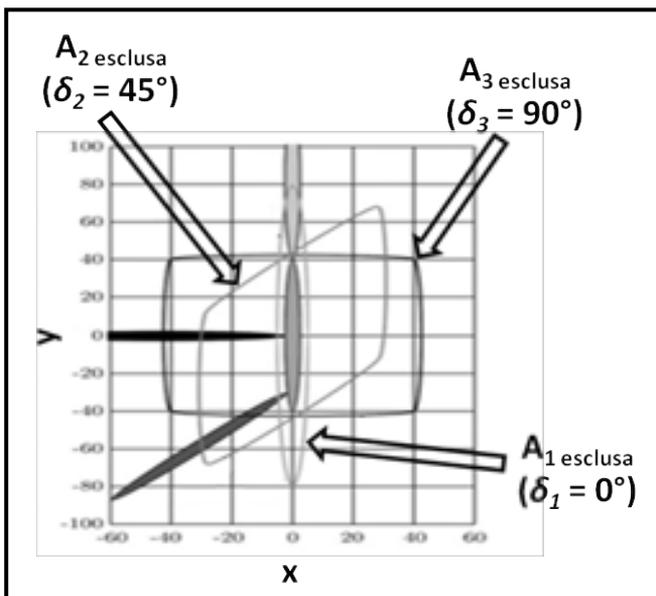


Figura 1.12: area esclusa per 3 angoli di orientamento diversi

La figura mostra come l'area esclusa incrementa significativamente con l'aumento dell'angolo  $\delta$ . La figura successiva (figura 1.13) riporta come l'area esclusa diviene più grande, più le particelle sono allungate e, quindi, dipende fortemente dalla forma del grano metallico.

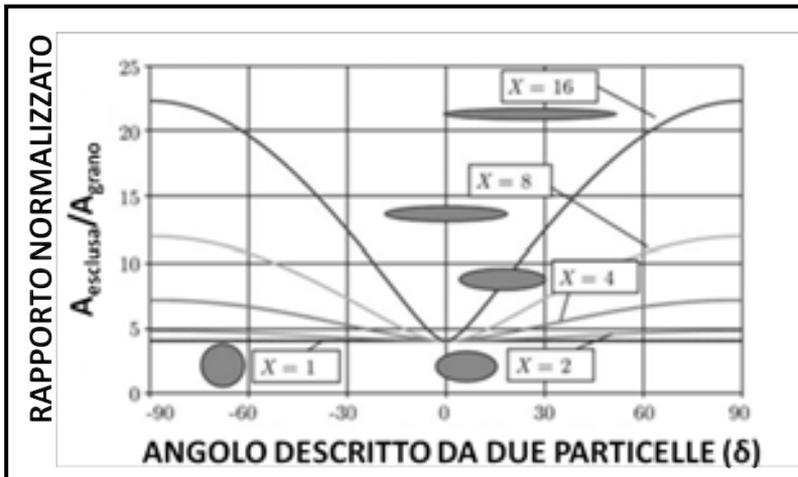


Figura 1.13: area esclusa in dipendenza della forma e dell'angolo descritto

La figura perciò rappresenta l'area normalizzata in dipendenza dell'angolo  $\delta$  descritto da due particelle ellittiche intersecanti con il rapporto asse maggiore su asse minore che va da 1 a 16. In base alle precedenti considerazioni si riporta in figura 1.14 la probabilità di percolazione  $P_p$  per particelle ellittiche con differenti rapporti asse maggiore su asse minore (indicato con X) rappresentata in funzione della percentuale di riempitivo di grani metallici ( $\phi_c$ ).

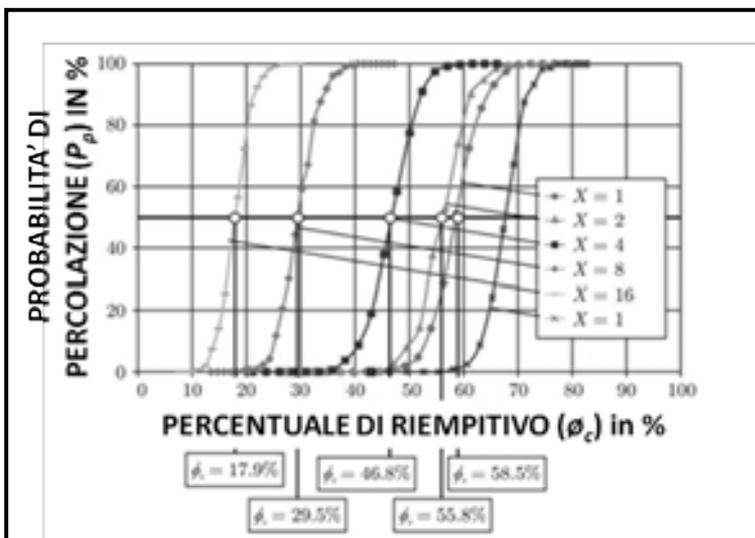


Figura 1.14: probabilità di percolazione  $P_p$  in dipendenza della percentuale di riempitivo  $\phi_c$ .

Tutte le particelle prese in esame nel grafico della figura hanno la stessa area ( $0,005 \text{ mm}^2$ ), che corrisponde ad una grano sferico di diametro  $d = 0,04 \text{ mm}$ . Con l'incremento della percentuale del riempitivo il numero delle particelle, che sono in contatto l'una con l'altra, cresce. In base alla soglia di percolazione è valida la seguente relazione:

$$B_c = \% \text{ riempitivo} \cdot \frac{\text{area}_{\text{esclusa}}}{\text{area}_{\text{particella}}} \quad (1.5),$$

dove  $B_c$  esprime il numero critico medio delle particelle, tangenti in un punto.  $B_c$  varia tra 1,8 e 2,2 per le particelle sferiche, valida anche per le particelle di forma ellittica: è comprensibile come  $B_c$  sia fortemente dipendente dalla forma del grano. Comunque, i valori della percentuale critica di filler ottenuti dalla simulazione, descritta qua, sono di qualche percentuale più grande rispetto a quelli relativi alla teoria della percolazione. Queste differenze derivano da due fattori: il primo, dovuto al fatto che nella simulazione il rapporto tra la dimensione delle particelle e lo spessore dello strato di colla conduttiva isotropica viene considerato più realisticamente come un valore finito, il che significa che  $P_p$  è sempre più alta rispetto alla probabilità teorica della percolazione. Il secondo fattore è che, tenendo conto dell'effetto di contrazione della resina durante la fase di curing, è stata introdotta in questo modello la forza di contatto, che ha stesso valore e direzione opposta rispetto la forza di contrazione.

Dopo aver illustrato alcuni passaggi fondamentali, che hanno permesso uno studio realistico sulle caratteristiche delle colle conduttive elettricamente, con la figura 1.15 si vuole presentare graficamente la densità delle particelle, in funzione della loro geometria, che garantisce la connessione elettrica tra due piazzole.

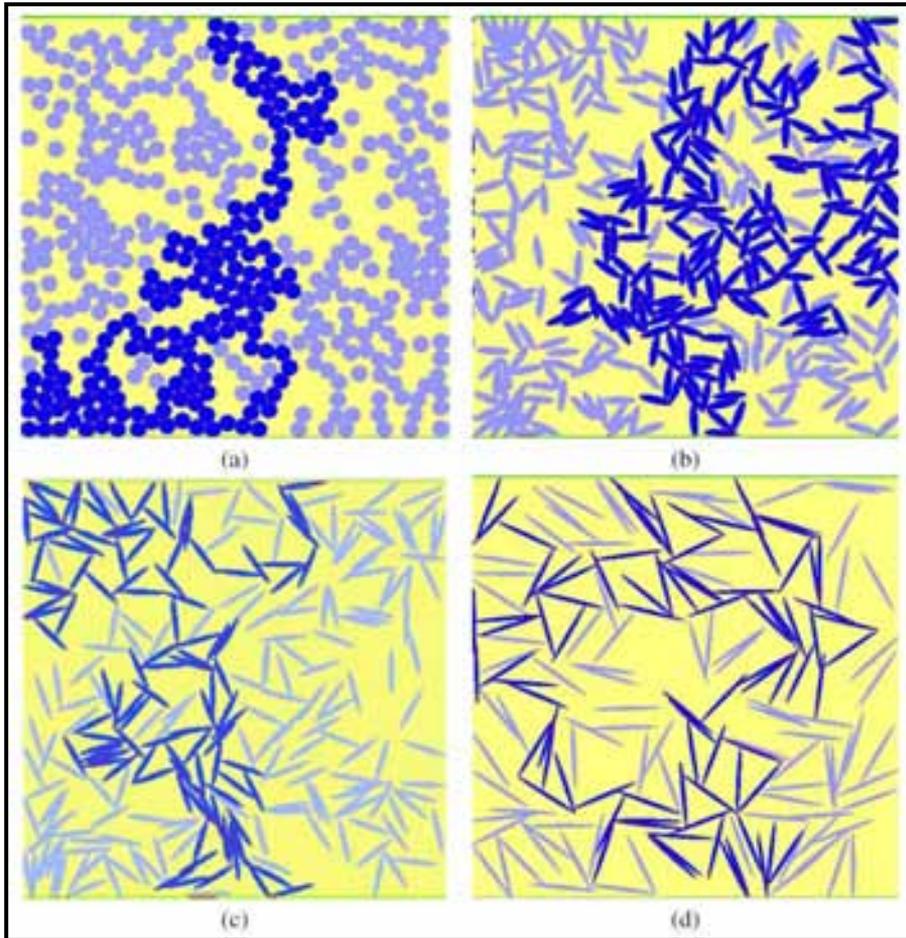


Figura 1.15: densità di grani in funzione della forma geometrica per l'ottenimento della connessione elettrica pad-to-pad

In figura sono rappresentate le distribuzioni di particelle con quattro diverse forme geometriche, a parità di sezione. In tabella 1.2 vengono riportati i dati significativi delle quattro diverse figure.

FIGURA	NUMERO PARTICELLE	$\frac{asse_{maggiore}}{asse_{minore}}$	% PARTICELLE NELLA STESSA SEZIONE QUADRATA
1.17 a	445	1	54,5
1.17 b	380	4	46,0
1.17 c	255	8	30,5
1.17 d	170	16	20,8

Tabella 1.2: percentuale delle particelle in base alle quattro forme geometriche

Le particelle hanno tutte la stessa area ed in tutti i casi la probabilità della percolazione è 50% (condizione necessaria per ottenere una connessione elettrica in una saldatura). Comunque, nella figura sono state riportate solo quelle composizioni che permettono una connessione elettrica tra due le piazzole sovrapposte. Infatti, le particelle che contribuiscono al percorso elettrico sono colorate in blu scuro, mentre le particelle di colore più chiaro sono isolate o sono collegate ai quei gruppi che hanno un contatto elettrico con una sola piazzola e che, quindi, non prendono parte alla connessione elettrica pad-to-pad. In tutte le quattro configurazioni è facilmente riscontrabile che solo una piccola percentuale delle particelle è coinvolta nel trasporto di corrente. Secondo gli studi e le simulazioni effettuate finora, frequentemente il percorso della corrente è funzione di una singola catena di particelle. Dunque diviene ovvio che esiste una forte dipendenza della soglia critica del riempitivo con la geometria delle particelle: la percentuale di filler varia quasi al 55% per le particelle tondeggianti (sfere) a meno del 21% per le particelle ellittiche molto allungate (bastoncino).

Finora è stata considerata la probabilità della percolazione sotto la condizione che le particelle potessero avere un orientamento arbitrario, dove l'angolo  $\delta$  è distribuito nell'intervallo da  $-90^\circ$  a  $+90^\circ$ . Tuttavia, le particelle estremamente allungate come i fiocchi d'argento, silver flakes, affogate nella resina epossidica possono fisicamente essere in contatto con le piazzole e questo obbliga l'allineamento parallelo a cascata di tutte le particelle come si può osservare nelle micro sezioni delle colle conduttive isotropiche. Il significato pratico di questa considerazione è che è necessario un più alto contenuto di filler nei casi di una limitata libertà dell'orientamento delle particelle. Con un'attenta analisi ci si può aspettare un più basso contenuto di filler se le particelle sono orientate perpendicolarmente rispetto la superficie della piazzola metallica.

Ai fini di analizzare concretamente l'influenza dell'orientamento del grano rispetto la piazzola di contatto viene introdotto l'angolo  $\gamma$ , che è descritto dalla retta assiale lungo la particella ed il piano della piazzola (orizzontale nel caso di una saldatura). Sarà necessario un gran contenuto di riempitivo se tutte le particelle sono allineate parallelamente al piano della piazzola ( $\gamma = 0^\circ$ ). Si potrebbe dunque pensare che il più basso valore percentuale di filler affogato sia dato dal caso in cui tutte le particelle descrivono un angolo di  $90^\circ$ : non è il caso degli adesivi elettricamente conduttivi isotropici. Da un'analisi della probabilità della percolazione come funzione del contenuto di filler viene mostrato chiaramente un più

basso contenuto di filler quando l'orientamento delle particelle può variare su questa estensione:  $\gamma$  compreso in  $\pm 22,5^\circ$  rispetto l'asse orizzontale o  $\pm 22,5^\circ$  rispetto l'asse verticale.

E' possibile studiare 4 disposizioni accidentali per comprendere il ruolo dell'orientamento delle particelle per differenti condizioni: a)  $\gamma = 90^\circ$ , b)  $\gamma = 0^\circ$ , c)  $-22,5^\circ \leq \gamma \leq +22,5^\circ$  rispetto l'asse verticale; d)  $-22,5^\circ \leq \gamma \leq +22,5^\circ$  rispetto all'asse orizzontale (figura 1.16).

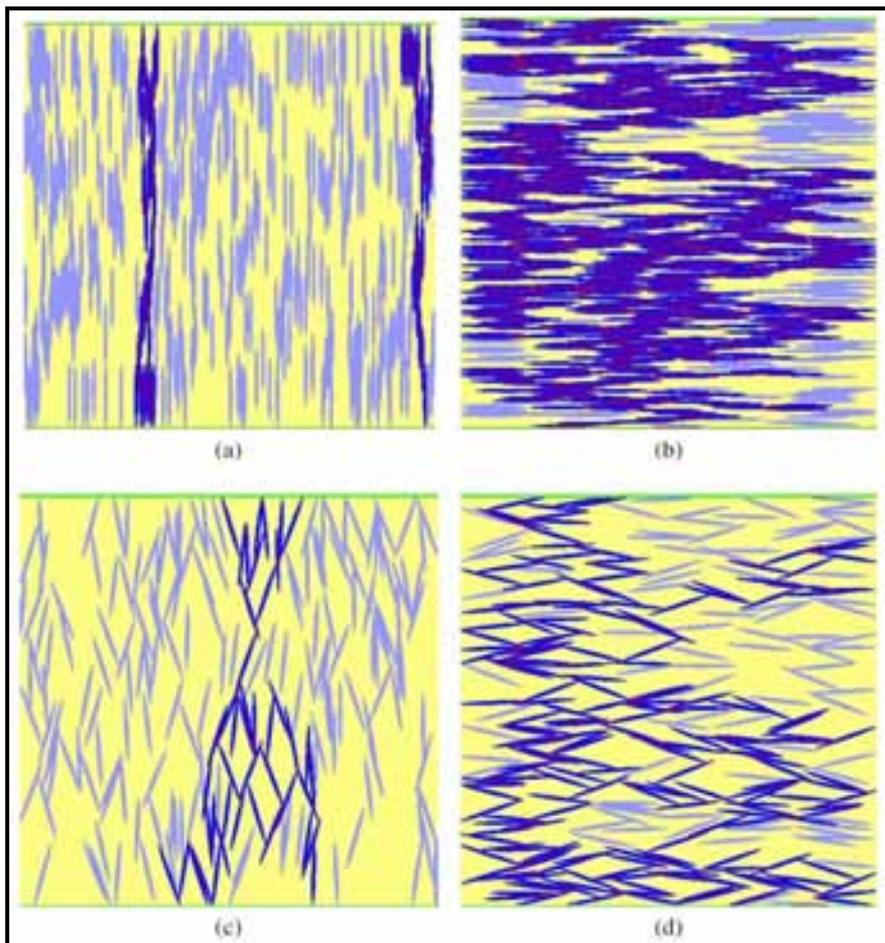


Figura 1.16: differenti casi di orientamento delle particelle allungate

Queste soluzioni si basano sulle seguenti ipotesi: tutte le particelle hanno una stessa area di  $0,005 \text{ mm}^2$ , stesso rapporto asse maggiore su asse minore e probabilità di percolazione pari a 50%. Il contributo elettrico delle particelle che partecipano all'interconnessione tra le piazzole sono mostrate con il colore più scuro. Nella tabella 1.3 si riportano i dati riepilogativi delle quattro figure:

FIGURA	NUMERO PARTICELLE	$\frac{asse_{maggiore}}{asse_{minore}}$	$\Gamma$	% PARTICELLE NELLA STESSA SEZIONE QUADRATA
1.18 a	365	16	90°	41,6
1.18 b	609	16	0°	66,1
1.18 c	199	16	67,5° → 112,5°	24,2
1.18 d	279	16	-22,5° → 22,5°	33,3

Tabella 1.3: percentuali delle particelle in base all'orientamento delle stesse rispetto alla piazzola di connessione

Maggiore è la percentuale di riempitivo, maggiore sarà l'effetto del parallelismo, che diverrà significativo come nella situazione mostrata in figura 1.17.

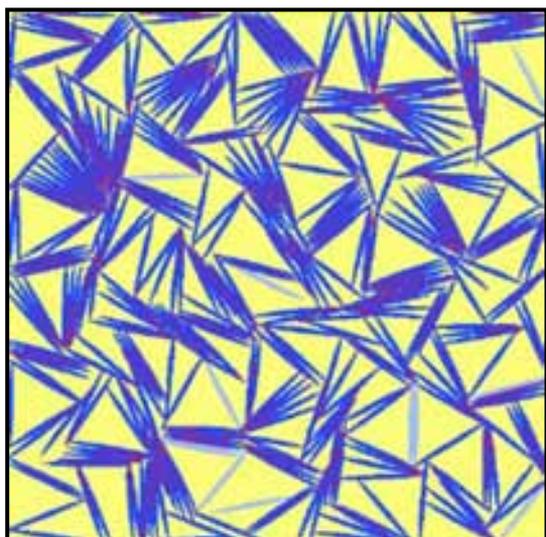


Figura 1.17: effetto di parallelismo tra grani estremamente allungati per alte concentrazioni

La figura sopra mostra il modello dell'organizzazione di 400 particelle, nel caso in cui il contenuto è significativamente superiore alla soglia di percolazione (> 45%), che porta alla parallelizzazione delle particelle.

A causa dell'alto grado di concentrazione del riempimento possono essere notati diversi gruppi paralleli. Un altro aspetto può essere riconosciuto da questa figura: non solo il numero totale, ma anche la percentuale di particelle attive elettricamente (colore scuro). Il numero di percorsi paralleli di corrente per unità dell'area di contatto è di grande importanza pratica nelle connessioni per la portata di alte correnti. Deve essere noto che in

ogni caso il passaggio della corrente avviene sulle interfacce delle particelle, dove può essere raggiunta un'alta densità di corrente. Al fine di incrementare il numero di contatti tra le particelle, il contenuto del riempitivo deve essere sufficientemente maggiore della soglia della percolazione. Nella figura successiva (figura 1.18) è mostrata la sezione di una micro-connessione con colla conduttiva isotropica.

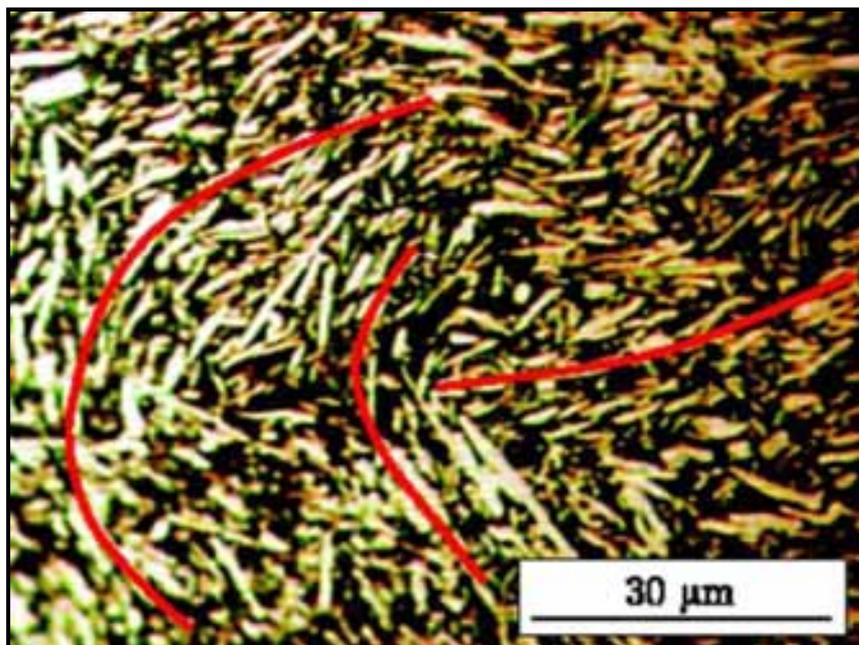


Figura 1.18: sezione di I.C.A. con evidente effetto di parallelizzazione tra particelle

In questa figura viene riportata una micro sezione della connessione con adesivo conduttivo isotropico, che mostra piccole aree con una diversa uniformità di orientamento (linee rosse). Si può assumere che la posizione finale della particella in una saldatura non dipende solo dai parametri del processo di produzione, ma anche da altri, come il processo di deposizione ed il posizionamento dei componenti a causa della deformazione plastica. Come può essere visto nella figura precedente non viene assicurata la micro omogeneità. Sebbene le proprietà di una colla conduttiva isotropica non possano essere quantificate accuratamente con la simulazione attraverso lo studio di un modello bidimensionale, si è voluto dare un grado generale ed esaustivo delle caratteristiche microscopiche, di cui un produttore di adesivi conduttivi deve tener conto per ottenere la miglior formulazione delle stesse. Forma, dimensione, concentrazione (densità) sono i parametri principali, che devono essere regolati per ottenere un adesivo conduttivo orientato all'utilizzo di applicazioni specifiche.

### 1.5.4 La resistenza elettrica di una saldatura

Per ottenere una connessione elettrica affidabile con colla conduttiva isotropica si ritiene che la probabilità della percolazione debba essere del 100%. Con la simulazione 2D si è visto che disponendo di particelle ellittiche, il cui rapporto asse maggiore/asse minore è pari a 4 c'è bisogno di un contenuto di riempitivo pari o maggiore al 60%. Al fine di stabilire sia la probabilità di percolazione  $P_p$ , sia il valore medio della resistenza totale della connessione in funzione del contenuto di riempitivo, sono state compiute 600 simulazioni con valori diversi di % del contenuto di filler. I risultati sono mostrati nella seguente figura 1.19.

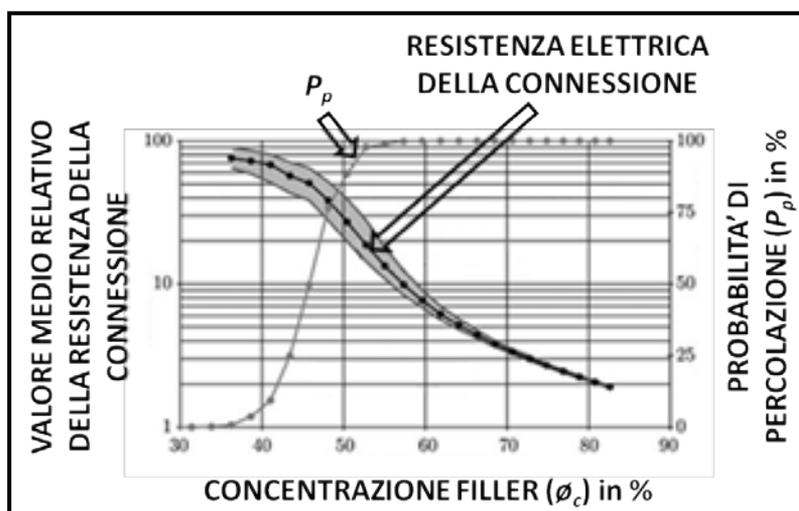


Figura 1.19: resistenza elettrica della connessione in funzione della probabilità della percolazione e della concentrazione di grani metallici

Per semplicità in prima approssimazione la resistenza di contatto tra le particelle viene assunta idealmente come tendente a  $0 \Omega$  e la conduttività delle due piazzole assunta 1000 volte superiore a quella di una particella, così che il potenziale nelle piazzole può essere considerato come costante e la resistenza totale della connessione dipenda solamente dalla resistenza della catena di particelle. Per poter valutare correttamente i risultati, indipendentemente dalla dimensione del sistema, si introduce la variabile “resistività specifica delle particelle”, che viene assunta pari ad 1 quando l'intera area quadratica del modello è completamente riempita di grani metallici ( $\rightarrow$  blocco di metallo). Pensando ad un caso più realistico, per cui si ha una percentuale di metallo affogato pari al 77%, la resistenza del giunto si porta al valore normalizzato di 2,6. Nella simulazione la prima connessione elettrica che si può ottenere si ha con il 38% di filler e questo porta ad avere la

più alta resistenza di contatto, pari al valore normalizzato di 67. Tuttavia, una colla conduttiva isotropica dopo che è stata stesa (o stampata) sul PCB<sup>6</sup> o su un substrato si comporta, prima di essere sottoposta alla fase di curing, come un isolante. La bassa resistenza elettrica della connessione, corrispondente alla probabilità d'interconnessione del 100%, si presenta solo successivamente al processo di curing, che può essere rappresentato in forma generale come in figura 1.20.

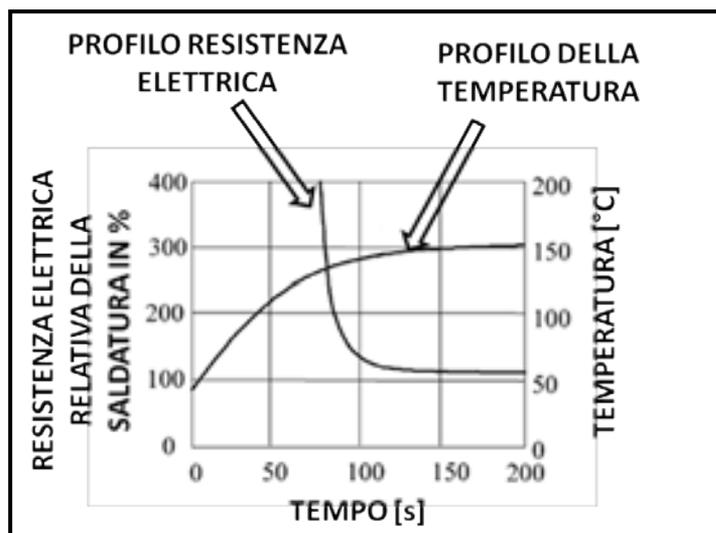


Figura 1.20: profilo resistenza elettrica in funzione della temperatura e del tempo di polimerizzazione

Si presenta una forte diminuzione della resistenza della connessione all'inizio del processo di polimerizzazione (dopo circa 80 s). Questo fenomeno è dipeso dal processo chimico-fisico, che si innesca con una temperatura elevata o con un'esposizione prolungata nel tempo: le particelle sono portate all'intimo contatto durante l'indurimento, dato dalle forze di contrazione della matrice del polimero. In questo modello la resistenza elettrica di una saldatura a base di resina conduttiva può essere espressa come funzione dipendente del tempo e della temperatura, che descrive l'effetto del processo di polimerizzazione. La simulazione mostra che la resistenza della catena di particelle e la resistenza tra le particelle-piazzole sono i parametri più significativi per modellare e simulare una connessione con colla conduttiva isotropica. Nel tener conto dei diversi effetti dovuti all'invecchiamento, come la corrosione tra la piazzola e la particella o l'ossidazione tra le stesse particelle, noti come "fenomeni agenti", vengono introdotte la conduttività specifica tra la particella e la piazzola  $\lambda_{p\ pad}$  e la conduttività specifica tra le due particelle,  $\lambda_{pp}$ .

<sup>6</sup> Supporto di circuito stampato (Printed Circuit Board), che viene usato come supporto metallico per piste e circuiti elettrici.

Questo corrisponde al caso pratico della degradazione della connessione, a causa della corrosione galvanica all'interfaccia tra la metallizzazione e la colla conduttiva.

Un cambiamento della conduttività elettrica all'interfaccia,  $\lambda_{p\ pad}$ , gioca come un supplemento alla resistenza totale del riempitivo della colla conduttiva isotropica. Questo diviene ancor più chiaro nel considerare le superfici della piazzola come piani equipotenziali e nel definire una resistenza di transizione, che consiste nelle resistenze dell'interfaccia dovute solo a “n” particelle, che toccano la piazzola e che vengono coinvolte nel percorso della corrente in accordo con la seguente relazione:

$$\text{Resistenza di transizione} = \langle R_{tr} \rangle = \frac{1}{\sum_i^n \lambda_{p\ pad} \cdot \omega_{s,i}} = \frac{1}{\lambda_{p\ pad}} \cdot \frac{1}{\sum_i^n \omega_{s,i}} \quad (1.6),$$

dove  $\omega_{s,i}$  è la lunghezza della i-esima particella. La somma  $\omega_s^* = \sum_i^n \omega_{s,i}$  di tutte le lunghezze può essere assunta come la lunghezza della catena che genera il contatto elettrico attraverso la quale in cui la corrente scorre tra le rispettive piazzole. La resistenza totale dovuta al contatto particelle-piazzola è dovuta dalla somma di entrambi gli effetti sulle due piazzole (che si ritengono uguali):

$$\langle R_{tr} \rangle = \frac{2}{\lambda_{p\ pad} \cdot \omega_s^*} \quad (1.7).$$

Con questo paragrafo si sono volute riportare alcune significative considerazioni in base a cui i produttori di resine elettricamente conduttive cercano un compromesso tra un'alta forza meccanica di adesione ed una bassa resistenza totale della connessione per differenti tipi d'applicazione. Un ulteriore parametro che influenza la resistenza della connessione è la forma e dimensione della particella, che diviene un parametro di controllo del comportamento della percolazione come discusso precedentemente. Altre simulazioni riportano la variazione della resistenza elettrica di una saldatura in funzione del rapporto asse maggiore su asse minore per particelle di forma ellittica ed in base all'orientamento spaziale, che può portare alla generazione di gruppi paralleli con il conseguente aumento della conducibilità della saldatura.

## BIBLIOGRAFIA

[1.01] Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment, *Official Journal of the European Union L37*, pp. 19–23, 2003.

[1.02] Decisione della Commissione, notificata con il numero C (2005) 3143 (2005/618/CE), *Modifica della Direttiva 2002/95/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio ai Fini della Fissazione dei Valori Massimi di Concentrazione di Alcune Sostanze Pericolose nelle Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche*, Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea, 18 agosto 2005.

[1.03] Decisione della Commissione, notificata con il numero C (2005) 3754 (2005/717/CE), *Recante Modifica, ai Fini dell'Adeguamento al Progresso Tecnico, dell'Allegato della Direttiva 2002/95/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio sulla Restrizione dell'Uso di Determinate Sostanze Pericolose nelle Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche*. Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea, 13 ottobre 2005.

[1.04] Decisione della Commissione, notificata con il numero C (2005) 4045 (2005/747/CE), *Modifica, ai Fini dell'Adeguamento al Progresso Tecnico, dell'Allegato della Direttiva 2002/95/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio sulla Restrizione dell'Uso di Determinate Sostanze Pericolose nelle Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche*. Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea, 21 ottobre 2005.

[1.05] Decreto Legislativo 25 luglio 2005, n. 151, *Attuazione delle direttive 2002/95/CE, 2002/96/CE e 2003/108/CE, relative alla riduzione dell'uso di sostanze pericolose nelle apparecchiature elettriche ed elettroniche, nonché allo smaltimento dei rifiuti*, Gazzetta Ufficiale n. 175, 29 luglio 2005.

[1.06] Direttiva 2002/95/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio, *Rifiuti di Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche (RAEE)*, Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea, 27 gennaio 2003.

[1.07] N. F. Nissen, L. Stobbe, K. Schichke, J. Muller, H. Reichl, "European Environmental Legislation – Insights into the EuP Process", *IEEE International Electronics Manufacturing Technology Symposium*, pagg. 325-331, ISBN 978- 1-4244-1336-2, 2007.

[1.08] C. Parameswariah, "RoHS - What is it?", *IEEE Potential*, pagg. 29-30, 2006.

[1.09] R. L. Henry, *Improvements in commutator brushes*, BRITISH PATENT #246.972, 1926.

[1.10] H. Schuhmann, *Conductive varnish*, U.S. PATENT #1.913.214, 6 Giugno 1933.

[1.11] H. Bienfait and W. L. Caolous Van Zwet, *Electrical conductor and method of making the same*, U.S PATENT #2.018.343, 12 Ottobre 1935.

- [1.12] J. J. Licari, D. W. Swanson, *Adhesives Technology for Electronic Applications – Materials, Processes, Reliability*, William Andrew Publishing, New York, ISBN 0-8155-1513-8, 2005.
- [1.13] H. J. Loftis, *Molded electrically conductive body*, U.S. PATENT, #2.361.220, 24 Ottobre 1944.
- [1.14] N. H. Collings, R. J. Healphy Beverton, *Electrically conductive adhesive*, U.S. PATENT #2.444.034, 29 Giugno 1948.
- [1.15] I. Mir, D. Kumar, “Recent advances in isotropic conductive adhesive for electronics packaging applications”, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 28 362-371, 2008.
- [1.16] D. Shangguan, “Lead-Free Solder – Interconnect Reliability”, *ASM International*, ISBN 978-0-87170-816-8, 2006.
- [1.17] P. M. Raj, J. Liu, P. Ohlckers, “Fundamentals of packaging materials and processes”, R.R. Tummala, *Ed. Microsystems Packaging*, MCGRAW-HILL, pag.739, 2001.
- [1.18] I. Watanabe, K. Takemura, “Anisotropic conductive adhesive films for flip-chip interconnection”, *Ed. Conductive Adhesives for Electronics Packaging*, Electrochemical Publications Ltd., ISBN 0 901150 371, pagg. 256-271, 1999.
- [1.19] H. Shirakawa, “The discovery of polyacetylene film”, *The dawning of an era of conducting polymers*, *Reviews Of Modern Physics*, pagg. 713-718, Luglio 1973.
- [1.20] D. Gerber, W. Scheel, “Kleben elektronischer Baugruppen”, *Ed. Baugruppentechologie Der Elektronik*, Verlag Technik Berlin, Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau, pagg. 393-394, 1997.
- [1.21] H. Wolfson, G. Elliot, *Electrically conducting cements containing epoxy resins and silver*, U.S. PATENT #2.774.747, 18 Dicembre 1956.
- [1.22] A. Aghzout, *Über die Leitfähigkeit von elektrisch anisotropen Klebern und deren Anwendungen in der Mikroelektronik*, Dissertation thesis, Vienna University of Technology, June, 2002.
- [1.23] K. Shinotani, J. Malmödin, R. Trankell, “Fundamentals of microsystems design for environment”, in R.R. Tummala, *Ed. Microsystems Packaging*, McGraw-Hill, 2001, p. 859.
- [1.24] G. Hanreich, K. J. Wolter, J. Nicolics, “Rework of flip-chip populated PCBs by laser desoldering”, in H. Hauser, *Ed. Sensors & Packaging*, ÖVE-Schriftenreihe, Nr. 35, pp. 283–289, 2003.

- [1.25] L. M. Yu, W. C. Qing, “Solder joints design attribute to no solder bridge for fine pitch device”, *Fifth International Conference on Electronic Packaging Technology*, ICEPT2003, Shanghai, China, pp. 70–75, 28–30 Oct., 2003.
- [1.26] S. Kang, R. S. Rai, S. Purushothaman, “Development of high conductivity lead (Pb)-free conductive adhesives”, *IEEE Transactions on Components Packaging, and Manufacturing Technologies*, 21(4), pp. 18–22, 1998.
- [1.27] J. S. Hwang, “Fine pitch soldering and solder paste”, in J. H. Lau, Ed., *Handbook of Fine Pitch Surface Mount Technology*, Van Nostrand Reinhold, New York, pp. 81–133, 1993.
- [1.28] J. C. Jagt, “Reliability of Electrically Conductive Adhesive Joints for Surface Mount Applications: a Summary of the State of the Art”, *IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology*, Part A Vol.21 No.2, pagg. 215-225, June 1998.
- [1.29] D. Klosterman, L. Li, J. E. Morris, “Materials Characterization, Conduction Development, and Curing Effects on Reliability of Isotropically Conductive Adhesives”, *IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology*, Part A Vol.21 No.1, pagg. 23-31, march 1998.
- [1.30] MIL-HDBK-754(AR), *Plastic Matrix Composites with Continuous Fiber Reinforcement*, U.S. Department of Defense, 1991.
- [1.31] K. Jansen, C. Qian, L. J. Ernst, C. Bohm, A. Kessler, H. Preu, M. Stecher, *Kinetic Characterisation of Molding Compounds*, Delft University of Technology.
- [1.32] D. Klosterman, L. Li, J. E. Morris, “Materials Characterization, Conduction Development, and Curing Effects on Reliability of Isotropically Conductive Adhesives”, *IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology*, Part A Vol.21 No.1, pagg. 23-31, march 1998.
- [1.33] D. D. Chang, P. A. Crawford, J. A. Fulton, R. McBride, M. B. Schmidt, R. E. Sinitski, C. P. Wong, “An Overview and Evaluation of Anisotropically Conductive Adhesive Films for Fine Pitch Electronic Assembly”, *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*, Vol.16 No.8, pagg. 828-835, December 1993.
- [1.34] P. Corradini, *Chimica generale*, Manfredi Editore, Milano, 1971.
- [1.35] H. P. Wua, J. F. Liua, X. J. Wua, M. Y. Gea, Y. W. Wangb, G. Q. Zhanga, J. Z. Jinga, “High Conductivity of Isotropic Conductive Adhesives Filled with Silver Nanowires”, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, pagg. 617-621, 2006.
- [1.36] E. Stanley, J. S. Andrade, S. Havlin, H. A. Makse, B. Suki, “Percolation Phenomena: a broad-brush introduction with some recent applications to porous media, liquid water, and city growth”, *Physica A: Statistical and Theoretical Physics*, 266(1-4), pp. 5–16, 1999.

- [1.37] A. Bunde, “Percolation in composites”, *Journal of Electroceramics*, 5(2), pp. 81–92, 2000.
- [1.38] D. L. Logan, *A First Course in the Finite Element Method*, Hardcover, 1 Jan, 2001.
- [1.39] J. E. Morris, “Conduction mechanisms and microstructure development in isotropic, electrically conductive adhesives”, in J. Liu, Ed., *Conductive Adhesives for Electronics Packaging*, Electrochemical Publications Ltd., ISBN 0 901150 37 1, pp. 37–77, 1999.
- [1.40] M. Mundlein, J. Nicolics, “Electrical resistance Modeling of Isotropically Conductive Adhesive Joints”, *28<sup>th</sup> Int. Spring Seminar on Electronics Technology*, 2005.
- [1.41] M. Mundlein, J. Nicolics, “Modeling of Particle Arrangement in an Isotropically Conductive Adhesive Joint”, *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, vol.28, n°4, Dec. 2005.
- [1.42] M. Mündlein, J. Nicolics, G. Hanreich, *Accelerated curing of isotropically conductive adhesives by vapor phase heating*, Third International IEEE Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics (Polytronic 2003), Montreaux, Switzerland, pp. 101–105, October 21–23, 2003.
- [1.43] L. Li, J. E. Morris, “Electrical conduction models for isotropically conductive adhesive joints”, *IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology, Part A*, 20(1), pp. 3–8, 1997.
- [1.44] X. G. Liang, X. Ji, “Thermal conductance of randomly oriented composites of thin layers”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, pp. 3633–3640, 2000.
- [1.45] E. Sancaktar, B. Lan, “Modeling filler volume fraction and film thickness effects on conductive adhesive resistivity”, *4th IEEE International Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics (Polytronic 2004)*, Portland, USA, pp. 38–49, 12–15 Sept., 2004.
- [1.46] I. Balberg, C. H. Anderson, S. Alexander, N. Wagner, “Excluded volume and its relation to the onset of percolation”, *Physical Review B*, 30(7), pp. 3933–3943, 1984.
- [1.47] P. A. Cundall, *A computer model for simulating progressive, large-scale movements in blocky rock systems*, Proc. Symp. Int. Rock Mech. 2(8), Nancy, Vol. 2, pp. 129–136, 1971.
- [1.48] B. Su, J. Qu, “A micromechanics model for electrical conduction in isotropically conductive adhesives during curing”, *Electronic Components and Technology 2004*, Volume 2, pp. 1766–1771, 1–4 June 2004.
- [1.49] G. G. W. Mustoe, M. Nakagawa, X. Lin, N. Iwamoto, “Simulation of particle compaction for conductive adhesives using discrete element modeling”, *Electronic Components and Technology Conference 1999*, pp. 353–359, 1–4 June, 1999.

[1.50] A. Drory, I. Balberg, B. Berkowitz, “Application of the central-particle-potential approximation for percolation in interacting systems”, *Physical Review*, Ed. 52, pp. 4482–4494, 1995.

[1.51] S. Xu, D. A. Dillard, J. G. Dillard, “Environmental aging effects on the durability of electrically conductive adhesive joints”, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 23(3), pp. 235–250, 2003.

[1.52] E. Suganuma, M. Yamashita, “High temperature degradation mechanism of conductive adhesive/Sn alloy interface”, *International Symposium on Advanced Packaging Materials: Processes, Properties and Interfaces, Proceedings*, 2001, pp. 19–22, March 11–14, 2001.

## CAPITOLO 2

# ANALISI MORFOLOGICA E MICROCHIMICA

Il microscopio a scansione ambientale (E.S.E.M. – Environmental Scanning Electron Microscope) consente di analizzare la morfologia e la struttura degli adesivi elettricamente conduttivi; l'obiettivo è orientato allo studio della forma, dell'organizzazione strutturale, dell'orientamento e delle dimensioni delle particelle metalliche, che rendono le resine epossidiche elettricamente conduttive. In questo capitolo sarà evidenziata inoltre l'importanza della microanalisi (E.D.A.X. - Energy Dispersive Analyze X-ray), che contribuisce a fornire preziose informazioni di dettaglio, come la stima della percentuale degli elementi chimici costituenti una sezione di adesivo conduttivo.

### 2.1 MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE AMBIENTALE

La microscopia elettronica a scansione ambientale (E.S.E.M.) è da considerare allo stato attuale uno strumento fondamentale per lo studio delle relazioni proprietà-struttura di molti sistemi, tra i quali i biomateriali, i polimeri, le leghe, i compositi (micro compositi e nano compositi) e le strutture porose. Tale tecnica, associata ad un sistema di Spettrometria in Dispersione di Energia (E.D.A.X.), è in grado di fornire informazioni sia morfologiche, sia chimiche sulla micro-struttura e sulle non conformità. Questo approccio viene impiegato per osservare le superfici di materiali, in cui si richiede un ingrandimento fino a (40.000 ÷ 50.000) x; con il microscopio ottico e con lo stereoscopio non è possibile raggiungere tali risoluzioni.

I principi, sui quali si fonda il funzionamento del S.E.M. (Scanning Electron Microscope), sono stati formulati da H. Stintzing, che nel 1929 ne provò la fondatezza teorica. Il primo prototipo di S.E.M. venne sviluppato da M. Van Ardenne nel 1930, mentre il primo S.E.M.

venne costruito e distribuito dalla Cambridge Instrumental Company agli inizi degli anni '60. Attualmente sono presenti una vasta gamma di S.E.M., diversificati a seconda delle esigenze dell'operatore e degli studi da eseguire: per le analisi sugli adesivi elettricamente conduttivi, che saranno descritte nel prossimo paragrafo, si è utilizzato un E.S.E.M. (Environmental Scanning Electron Microscope), che ha tutte le caratteristiche di un S.E.M., ma che in aggiunta consente di analizzare campioni umidi ed anche non conduttivi. La tecnologia base del S.E.M. (figura 2.1) viene vista come un micro-laboratorio, in cui si richiede che:

- ✓ il campione sia osservato in alto vuoto affinché il cannone elettronico possa generare ed indirizzare correttamente sul bersaglio il fascio di elettroni, che è generato e controllato dal sistema sorgente-cilindro di Wehnelt<sup>1</sup>-anodo, che lavorano ad una tensione di  $-30\text{ kV}$ ;
- ✓ il provino venga preventivamente ripulito, essiccato e soprattutto possa condurre elettricità, visto che la camera del campione (detta anche camera di prova) è in una condizione di vuoto ultraspinato, assicurato da un sistema di pompe oleodinamiche.

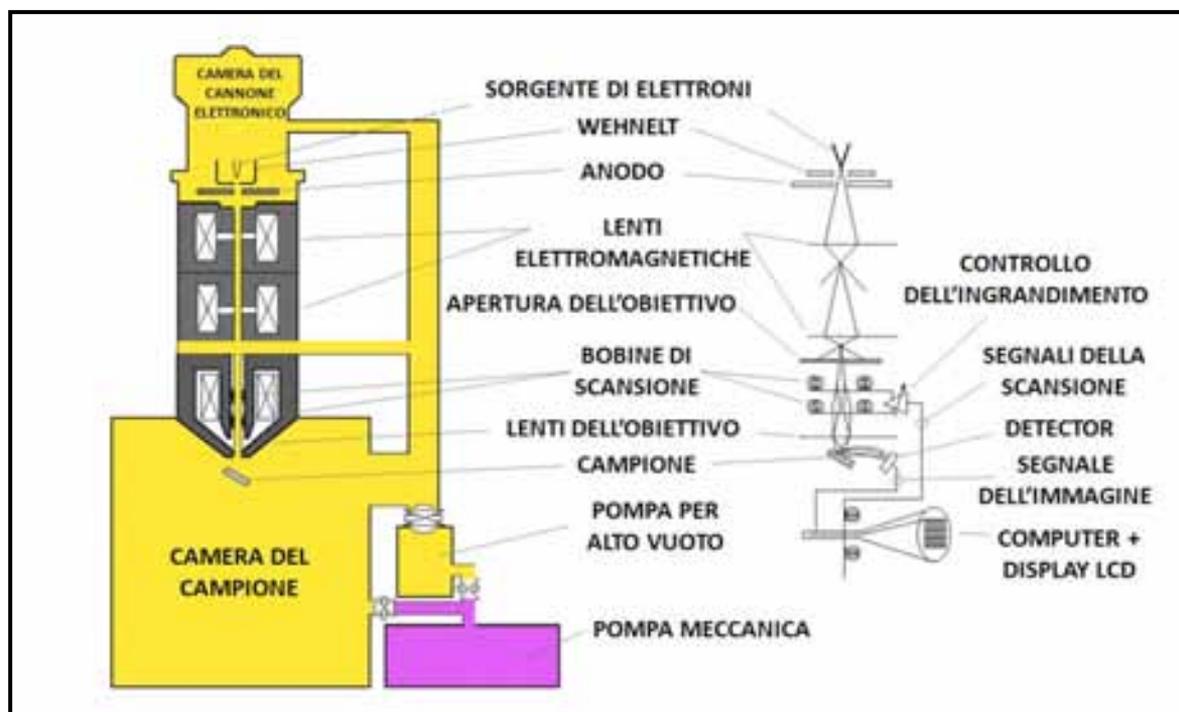


Figura 2.1: rappresentazione schematica di un microscopio elettronico a scansione (S.E.M.)

<sup>1</sup> Il cilindro di Wehnelt è un elettrodo, che nel cannone elettronico di un microscopio a scansione viene utilizzato per mettere a fuoco e per controllare il fascio di elettroni incidenti. Il suo nome deriva dal fisico tedesco Arthur Rudolph Berthold Wehnelt, che lo inventò nei primi anni del 1900

Tramite un sistema di lenti elettromagnetiche e di una coppia di bobine di scansione, il fascio elettronico viene focalizzato sull'oggetto in osservazione in modo da poter esplorare il campione per punti, che sono scansionati per linee orizzontali [2.01]. L'interazione tra gli elettroni ed il campione è tale che da ogni area esplorata vengono emessi, in ogni direzione, particelle e quanti di radiazione elettromagnetica, il cui numero e la cui energia dipendono dalla composizione e dalla morfologia locale del campione stesso. Gli elettroni emessi dal campione sotto indagine vengono raccolti, condizionati e convertiti in segnali elettrici ed ulteriormente amplificati dal detector. In ultimo, il segnale viene convertito in pixel ed elaborato da un computer, che crea la visualizzazione ingrandita in bianco e nero con una profondità di campo ben dettagliata: è possibile osservare anche rilievi e cavità della superficie investigata con grande accuratezza. La necessità di operare in alto vuoto nasce dall'esigenza di non alterare l'analisi sulla sezione del campione e di non danneggiare il detector e le lenti dell'obiettivo, che hanno un costo piuttosto elevato e sono molto fragili. Per questo motivo è necessario avere un campione, che possa resistere al vuoto, quindi, non essere estremamente leggero o polveroso: questo problema è particolarmente sentito da chi, come in botanica, deve analizzare campioni, che non si adattano al vuoto. Spesso il problema viene risolto alterando le caratteristiche del campione, sostituendo ad esempio le sostanze volatili con altre non volatili, a scapito ovviamente della bontà della prova. Il problema principale in un S.E.M. dal punto di vista ingegneristico è la necessità che il materiale conduca elettricamente: se l'analisi di metalli conduttivi non comporta problematiche, dall'altra parte nel caso di materiali non conduttivi, come le materie plastiche o come il vetro, sarà necessario metallizzare il campione per l'impossibilità di scaricare le cariche accumulate dal fascio di elettroni verso la massa del microscopio. Infatti, a lungo andare le cariche accumulate dal campione, se non vengono scaricate, alterano pesantemente qualsiasi misura, fino a portare ad una completa deviazione dello stesso fascio di elettroni dal campione. Come strategia alternativa alla non conducibilità dei materiali, adottata convenzionalmente con l'uso del S.E.M., si ricorre alla copertura del campione con un leggero strato metallico, come l'oro o un leggero strato di carbonio. Questa procedura comunque è spesso lunga e costosa ed insieme al fatto che la metallizzazione può alterare pesantemente l'indagine sul campione stesso e può produrre delle interferenze, il campo d'applicazione di un S.E.M. convenzionale si riduce notevolmente, a favore dell'utilizzo dell'E.S.E.M., in cui non si

richiede una preparazione preventiva del campione; da aggiungere che l'analisi non è invasiva perché riesce a mantenere inalterate le caratteristiche strutturali del campione e dopo l'osservazione può essere conservato e riosservato nuovamente. Con l'E.S.E.M. è possibile ottenere misure di processo e/o di prodotto con un'affidabile lettura sia delle proprietà morfologiche del campione, sia delle proprietà chimico-fisiche. In particolare, consente di poter eseguire un'attività di microanalisi sul campione, capace di individuare con una certa sicurezza e robustezza (e senza eccessivo dispendio di tempo) la composizione locale o generale della sezione analizzata. I vantaggi nel lavorare con un microscopio a scansione ambientale (E.S.E.M.), rispetto ad un S.E.M., derivano dalla progettazione stessa dello strumento (figura 2.2): infatti, la camera di prova, essendo separata dalla colonna del cannone elettronico, può essere mantenuta anche in condizioni di basso vuoto. La separazione tra le camere avviene attraverso numerose porte P.L.A. (Pressure Limiting Apertures): sono valvole sufficientemente larghe da far passare e da non far alterare il fascio di elettroni emesso. La possibilità di avere basso vuoto nella camera di prova permette di poter osservare i campioni nel loro stato naturale, senza quindi nessun bisogno di alcuna operazione di copertura metallica per renderli conduttivi.

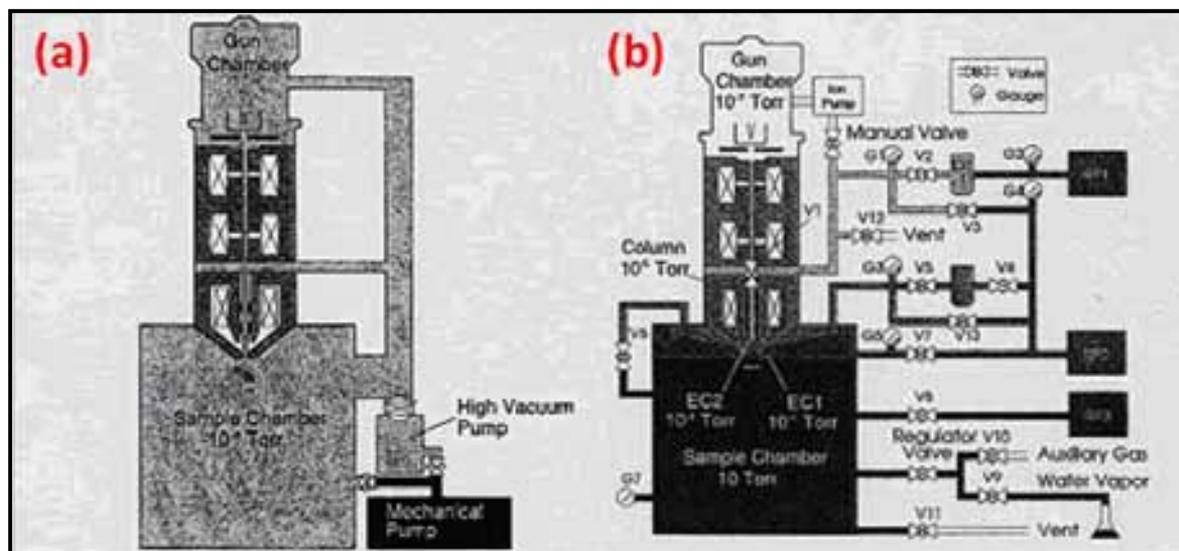


Figura 2.2: struttura a blocchi del microscopio a scansione – a) S.E.M. ; b) E.S.E.M.

Con l'E.S.E.M. i campioni possono essere osservati in tre modalità principali:

- ✓ modalità ALTO VUOTO: permette di osservare campioni conduttivi e/o metallizzati;

- ✓ modalità BASSO VUOTO: consente l'analisi di materiale poroso e soprattutto non conduttivo, quindi, tutti quei campioni nel loro stato naturale senza la necessità di metallizzazione;
- ✓ modalità E.S.E.M.: ideale per l'osservazione di campioni con alto contenuto d'acqua, umidi o addirittura conservati in acqua. Impostando all'interno della camera una determinata temperatura e pressione, è possibile controllare anche l'umidità relativa, che si viene a creare nella camera, mantenendo il campione umido.

Nell'E.S.E.M. (e dunque anche nel S.E.M.) quando il campione è colpito dal raggio elettronico, si generano diversi tipi di segnali (figura 2.3):

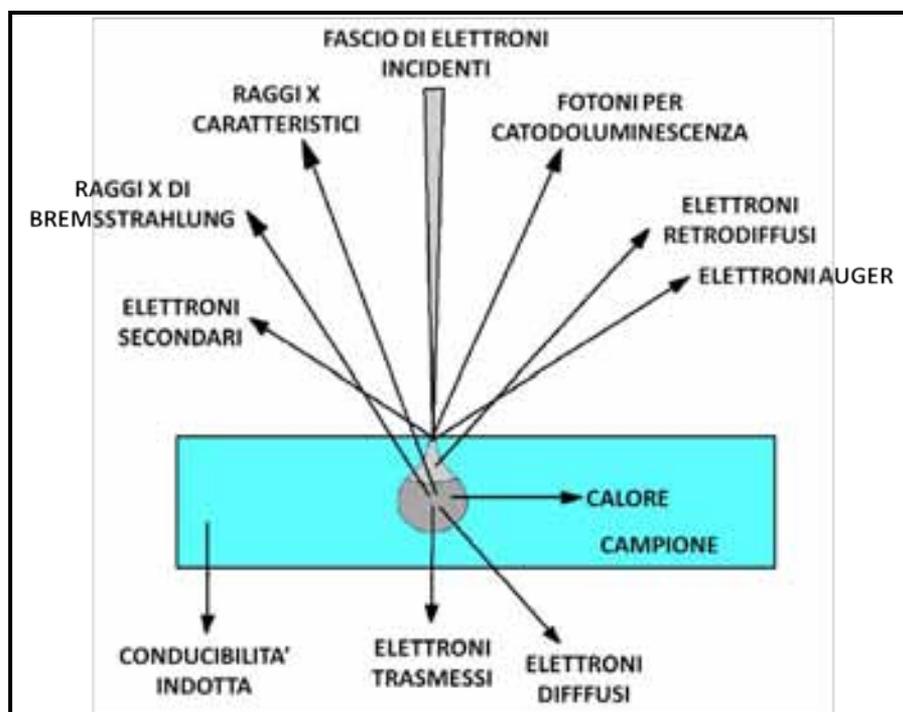


Figura 2.3: segnali generati dal campione sottoposto al fascio di elettroni

I segnali, che vengono raccolti e rielaborati dal S.E.M. al fine di ottenere un'immagine grafica, sono generati da:

- ✓ elettroni secondari: sono gli elettroni del campione stesso, che vengono espulsi dopo essere stati colpiti dagli elettroni primari, ovvero dagli elettroni del fascio incidente; questi permettono di conferire tridimensionalità all'immagine;

- ✓ elettroni retro-diffusi (backscattered electrons): sono gli elettroni primari del fascio, che vengono retro-diffusi dal campione dopo un urto elastico contro il nucleo del campione stesso. Nell'analisi di un materiale sono notevolmente importanti, in quanto più grande è il peso atomico dell'elemento, più elevato sarà il loro segnale e così consentono di individuare immediatamente gli elementi chimici ad alto numero atomico (elementi chimici più pesanti);
- ✓ raggi x caratteristici: si generano quando un elettrone primario incidente scalza dalla sua orbita un elettrone di un atomo interno alla superficie del campione (figura 2.4). Così, un elettrone di un'orbita più esterna scende di livello energetico per andare a colmare la lacuna e libera energia sotto forma di raggi x (fotoni), dato che la differenza d'energia tra le orbite degli elettroni sono ben definite per ogni materiale (ogni emissione di raggi x è caratteristica di uno specifico materiale).

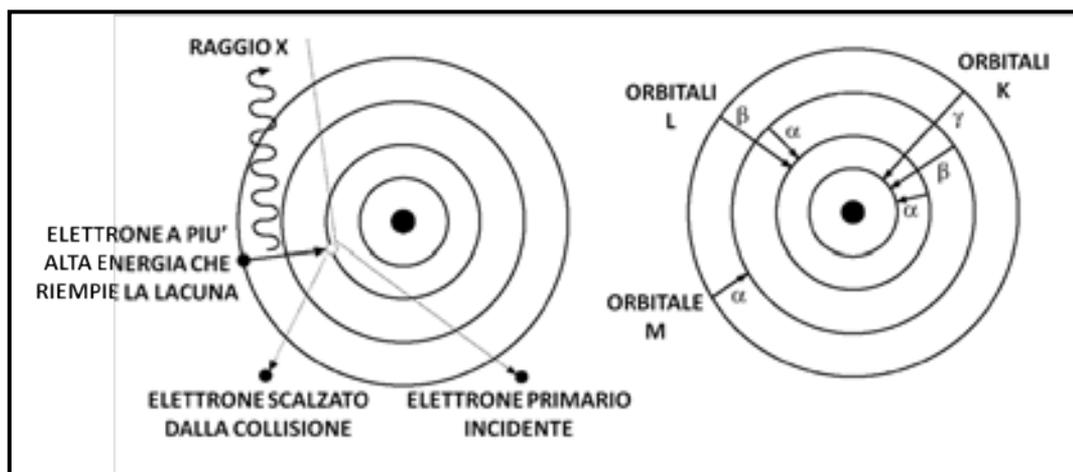


Figura 2.4: generazione dei raggi x (fotoni) caratteristici

Di seguito si riportano le immagini esemplificative di una sezione trasversale di un provino eseguita con l'E.S.E.M. (figura 2.5), consistente in un materiale gommoso con grani metallici dispersi al suo interno. Il colore più chiaro indica chiaramente la presenza di particelle metalliche, che hanno un peso atomico più grande rispetto al materiale circostante, e questo comporta un grande contrasto rispetto lo sfondo; infatti, il colore più scuro indica il materiale gommoso, che è costituito da elementi chimici come silicio e carbonio, che hanno un numero atomico basso.

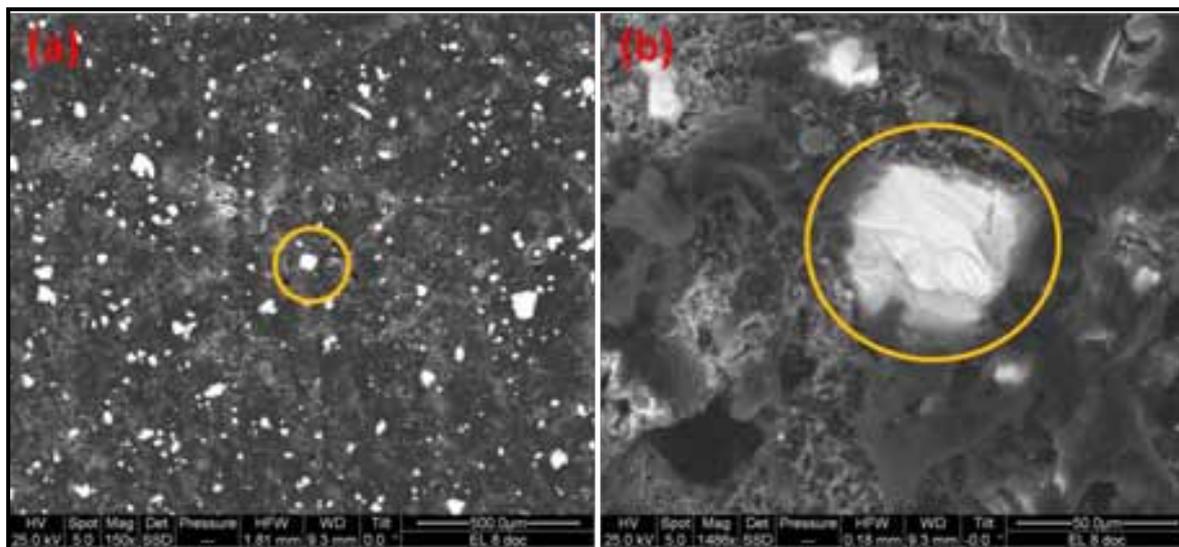


Figura 2.5: a) immagine 150x di una sezione trasversale del provino; b) immagine 1.486x di un dettaglio di un grano metallico

Al fine di comprendere l'utilità e l'approccio di indagine del microscopio elettronico, si riportano due immagini significative: la prima (figura 2.5a) viene realizzata per dare una visione d'insieme del materiale e della sua struttura macroscopica (ingrandimento di 150x); con la seconda immagine (figura 2.5b) si vuole indagare il particolare di un grano metallico per poterne misurare la forma e la dimensione e per evidenziare possibili non conformità (ingrandimento di 1.486x). Ovviamente, come sarà riportato nel paragrafo successivo, è possibile spingersi anche ad ingrandimenti superiori, in quanto per un'analisi esaustiva degli adesivi conduttivi è richiesta una risoluzione piuttosto spinta. L'effetto alone di colore bianco, che opacizza alcune aree dell'immagine superiore, è dovuto ai residui di lavorazione per la preparazione del campione, che comporta come step finale la lucidatura. La fase successiva consiste nella micro-analisi, che viene effettuata tramite lo spettrometro E.D.S. (Energy Dispersive Spectrometry): tale tecnica rileva il segnale degli elettroni retro-diffusi ed il livello d'energia dei raggi x caratteristici di ogni elemento costituente la sezione sotto indagine [2.02]. Attraverso una tecnica statistica delle "conte" viene aggiornato il numero di raggi X giunti allo spettrometro per ogni livello d'energia in un periodo temporale. L'intero processo di trasformazione, che parte dalla ricezione dei raggi X fino alla visualizzazione grafica dell'analisi chimica del campione, prende il nome di Energy Dispersive Analyze X-ray (E.D.A.X.). A titolo esemplificativo si riporta il grafico (figura 2.6), che si ottiene dalla micro analisi chimica di una sezione trasversale di un campione vegetale.

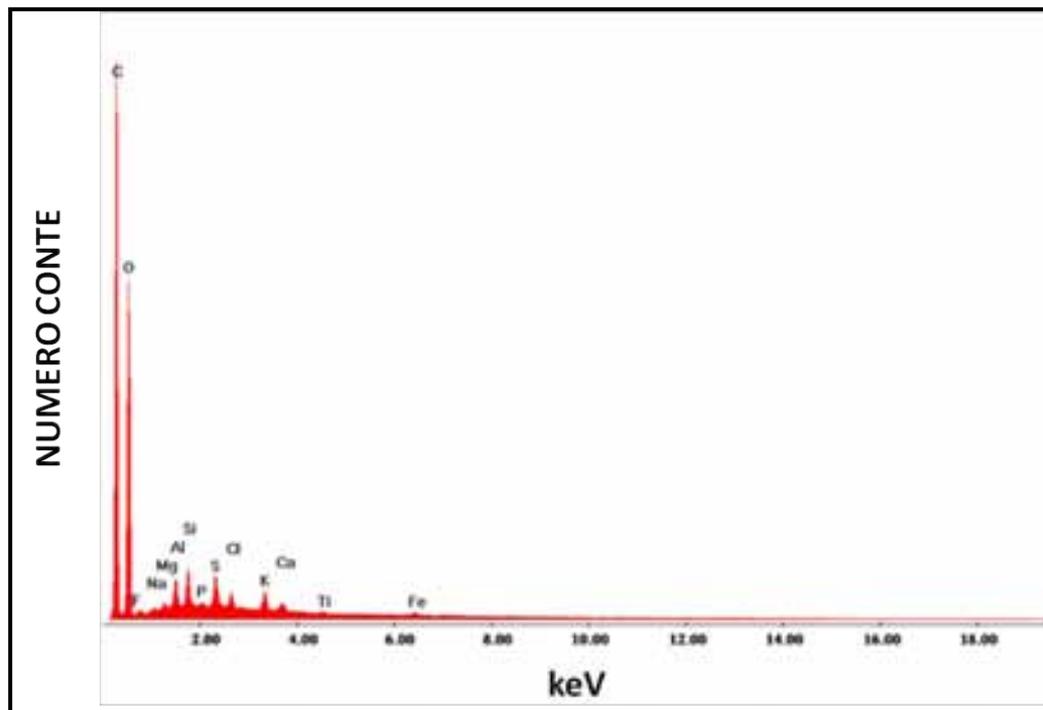


Figura 2.6: microanalisi E.D.A.X. di una sezione trasversale di materiale vegetale

Sull'asse delle ascisse viene riportato il valore in keV del livello di energia dei raggi X assorbita dall'E.D.S. , mentre sull'asse delle ordinate viene riportato il numero delle conte effettuato su un periodo temporale di 100 s<sup>2</sup>. L'altezza e l'ampiezza dei picchi dà un'informazione qualitativa sulla maggiore o minore presenza nel campione di un determinato elemento chimico. Con queste misure lo strumento riesce a quantificare le percentuali relative in peso dei vari elementi chimici, che costituiscono il provino, e riportare in un file di testo i dati riepilogativi.

## 2.2 ANALISI E.S.E.M. DEGLI ADESIVI ELETTRICAMENTE CONDUTTIVI

Da una ricerca di mercato e dal confronto dei datasheet dei produttori, unita alle pochissime informazioni in letteratura di questi nuovi materiali saldanti, sono stati scelti tre

<sup>2</sup> Molti laboratori, che utilizzano l'E.S.E.M. e, dunque, la microanalisi E.D.A.X. indicano come periodo ideale 100 s, per il quale si ha il miglior rapporto "qualità indagine" su "tempo"; tuttavia, il periodo può essere portato anche a 150 → 200 s per ottenere un'indagine (e quindi una ricerca delle percentuali) più accurata

diversi adesivi elettricamente conduttivi isotropici (I.C.A.) a base di argento. Nella tabella 2.1 si riportano le caratteristiche principali, dichiarate nei datasheet dei produttori.

TIPO DI I.C.A.	VISCOSITA' [Pa • s]	TEMPO DI LAVORABILITA'	PROFILO DI CURING		TIPOLOGIA
			Tempo	Temperatura [°C]	
<b>Heraeus PC3000</b>	15 ÷ 25	32 h	10 min	150	Mono-componente
			20 min	120	
<b>Epotek H20E</b>	2,2 ÷ 3,2	2,5 giorni	45 s	175	Bi-componente
			5 min	150	
			15 min	120	
			3 h	80	
<b>Epotek EE129-4</b>	2 ÷ 4	3 h	15 min	100	Bi-componente
			1 h	80	
			2 h	70	
			24 h	23	

Tabella 2.1: caratteristiche macroscopiche degli adesivi conduttivi scelti per il lavoro di ricerca

All'inizio di questa ricerca (Gennaio 2008) EPOTEK (U.S.A.) e HERAEUS (Germania) erano i leader mondiali nella produzione degli adesivi elettricamente conduttivi ed avevano già definitivamente sbaragliato la concorrenza, in quanto le loro formulazioni avevano generato sin da subito un grande interesse per la loro versatilità e per la possibilità di utilizzo su svariati substrati. Tuttora nel 2010 si confermano come tali, disponendo in commercio di un'ampia gamma di adesivi elettricamente conduttivi, che si diversificano per filler utilizzato, viscosità, temperature di polimerizzazione e campi d'applicazione. Parallelamente sono stati presi in considerazione e testati adesivi conduttivi di altre multinazionali, come la giapponese DOTITE, la statunitense HENKEL e la polacca DELO, ma questi non hanno risposto ai requisiti primari come la grande versatilità per applicazioni nelle saldature e come le basse temperature di polimerizzazione.

Tra le tre resine scelte per questo lavoro di ricerca spicca l'adesivo EPOTEK EE129-4, che consente anche polimerizzazioni a temperatura ambiente: questa caratteristica potrà essere utile per saldature su quei materiali, che mostrano fragilità ad alte temperature, come tecnologia sostitutiva alla saldatura in Sn-Pb, la cui temperatura di fusione, intorno ai 250°C, potrebbe essere critica. Deve essere ricordato che la fase di curing può essere

condotta anche a temperature non indicate nella tabella 2.1 e che è possibile trovare empiricamente una relazione matematica, che lega temperatura e tempo di polimerizzazione. Nella figura 2.7 vengono riportate le immagini relative agli adesivi elettricamente conduttivi scelti per l'analisi microscopica. Nell'intento di comprendere i valori di fluidità riportati in tabella 1.1 dalla figura 2.7a si può comprendere come il contenuto del barattolo di HERAEUS PC3000 abbia una viscosità superiore al miele (10 Pa • s) ed abbia valori superiori a 10 volte rispetto alle resine EPOTEK (2.7b e 2.7c). Questo dato è giustificato dal fatto che la miscelazione delle resine bi-componente viene ottenuta sommando il 50% in peso del contenuto dei due barattoli, in cui il catalizzatore presenta una viscosità molto bassa, simili alla vernice o all'olio d'oliva (0,1 Pa • s).



Figura 2.7: adesivi conduttivi analizzati allo E.S.E.M. e allo E.D.A.X. – a) HERAEUS PC3000; b) EPOTEK H20E; c) EPOTEK EE129-4

I dati riportati in tabella 1.1 sin da subito si son rivelati molto aleatori ed alquanto discutibili, soprattutto dopo le conoscenze maturate in fase di preparazione e di lavorazione degli adesivi conduttivi: tuttavia, saranno tralasciati in questa sede tutti gli studi e le prove effettuati sulle resine.

Al fine di dare una caratterizzazione morfologica e microchimica e di riscontrare quanto ampiamente descritto nel capitolo 1, riguardo la formulazione microscopica delle colle conduttive, l'analisi morfologica e microscopica dei campioni è stata effettuata con microscopio elettronico a scansione ambientale PHILIPS – XL 30 presso il CNR di Sesto Fiorentino (FI) (figura 2.8).



Figura 2.8: E.S.E.M. del CNR di Sesto Fiorentino (FI)

L'obiettivo è ricercare forma e dimensione dei frammenti metallici affogati negli adesivi conduttivi e di riconoscere nelle strutture morfologiche l'orientamento delle particelle, come descritto nel capitolo 1; successivamente l'attenzione si è rivolta verso la microanalisi, che darà un'indicazione sulla composizione relativa degli elementi chimici (e loro percentuale) della sezione sotto indagine. Delle tre modalità operative dell'E.S.E.M., alto vuoto, basso vuoto e modalità E.S.E.M., si è scelto di analizzare i prototipi in modalità alto vuoto, perché permette di osservare campioni sia conduttivi, sia non metallizzati.

E' stato scelto di stendere le resine su un supporto impermeabile e resistente come la vetronite FR4 di dimensione (14 x 23) mm e spessore 1,5 mm. La colla conduttiva è stata dapprima depositata sul bordo della tessera di vetronite e poi è stata alloggiata sul piano di uno spin coater<sup>3</sup> (rif. Cap. 3). Nel caso degli adesivi conduttivi è stato possibile ottenere film di spessore compresi in (20 ÷ 50)  $\mu\text{m}$ , impostando 6.000 giri/min e tempo di centrifugazione pari a 30 s. Tolta la vetronite dal piano dello spin coater è stato applicato il processo di polimerizzazione ad una temperatura di 80°C per i tre adesivi conduttivi. In figura 2.9 si riporta il confronto macroscopico dei tre film ottenuti [2.03].

---

<sup>3</sup> Lo spin coater è uno strumento, che consente di ottenere film sottili ed uniformi su un substrato solido piano, come la vetronite. Infatti, una quantità in eccesso di una soluzione viene asportata per effetto della forza centrifuga. Il film si assottiglia sempre più durante il processo fino a raggiungere uno spessore definitivo

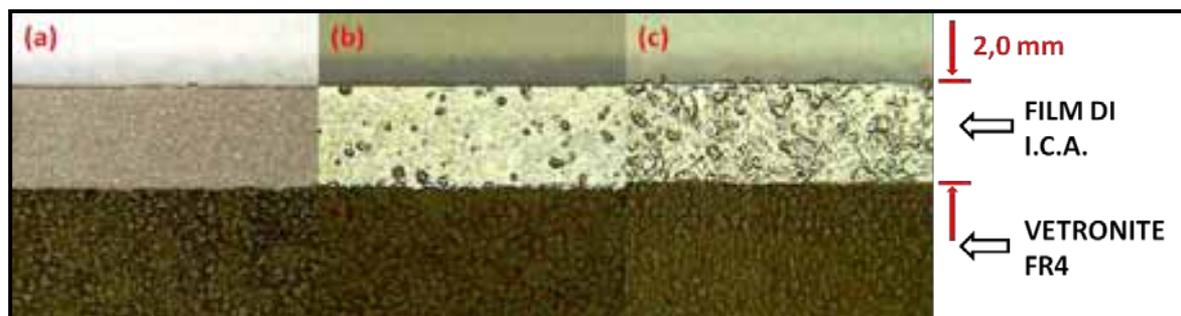


Figura 2.9: film di adesivo elettricamente conduttivo isotropico polimerizzati @80°C – a) HERAEUS PC3000; b) EPOTEK H20E; c) EPOTEK EE129-4

Con la fase di centrifugazione di HERAEUS PC3000 si ottiene uno strato (ancora nello stato liquido viscoso) uniforme ed omogeneo, le cui caratteristiche macroscopiche non variano con la fase di polimerizzazione (figura 2.9a). Gli adesivi EPOTEK, invece, non presentano questa uniformità: per EPOTEK H20E non è garantita la compattezza del film di colla conduttiva. In figura 2.9b possono essere individuate delle zone povere di materiale, la cui larghezza massima non supera i 100  $\mu\text{m}$ ; nel caso di EPOTEK EE129-4 con lo spin coating si generano delle aree con assenza di resina conduttiva pari a 250  $\mu\text{m}$  di grandezza (figura 2.9c). La non uniformità potrebbe portare a pensare che una saldatura con gli adesivi EPOTEK offra una minor resistenza meccanica rispetto la colla HERAEUS PC3000. Parallelamente si sono condotte polimerizzazioni a temperature superiori gli 80°C, come 120°C e 150°C, e le caratteristiche macroscopiche dei tre adesivi non sono variate.

Per comprendere il motivo della presenza delle zone povere di materiale con la deposizione di film sottili e per avere un'indagine esaustiva della microstruttura delle colle conduttive, si è eseguita l'analisi all'E.S.E.M. . Al fine di ottenere immagini nitide e con buona risoluzione si è pensato di incollare la parte posteriore della vetronite su di una bassetta in alluminio di (14 x 23 x 100h) mm con adesivo non conduttivo elettricamente e di immergerlo, poi, in un bagno di resina trasparente, al fine di ottenere un blocco parallelepipedo. Questa struttura è stata pensata e progettata al fine di garantire una buona duttilità nelle fasi di fresatura e di lucidatura della sezione trasversale da indagare. Come fase conclusiva è stata eseguita la lappatura<sup>4</sup> per consentire un'ottima planarità superficiale ed aumentare il rapporto risoluzione/grado di ingrandimento ottenibile con l'E.S.E.M. .

<sup>4</sup> La lappatura è un'operazione meccanica, che si esegue su una superficie metallica o vetrosa, per rendere minima la sua rugosità e di massimizzare la finitura superficiale attraverso un abrasivo in forma liquida o in pasta, che contengono particelle molto fini, che asporteranno il materiale in eccesso

Come riportato in figura 2.10 si è osservato la sezione trasversale del sottile strato di colla conduttiva per i tre adesivi elettricamente conduttivi polimerizzati alla temperatura di 80°C.

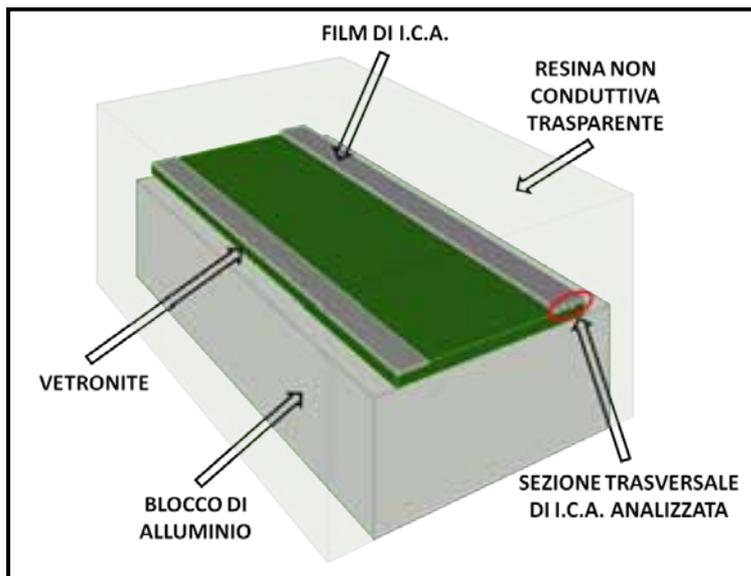


Figura 2.10: struttura del provino per le indagini E.S.E.M.

Dopo aver inserito i provini come rappresentato nella figura 2.11, è stato scelto di realizzare immagini dei tre adesivi conduttivi con tre diversi ingrandimenti: scelta che si è rivelata soddisfacente, visto che è stato possibile comprendere l'orientamento delle particelle d'argento e, dettagliatamente, la dimensione e la forma dei grani.



Figura 2.11: inserimento provini nella camera di prova dello E.S.E.M.

Si riporteranno le immagini E.S.E.M. di due adesivi: HERAEUS PC3000 e EPOTEK H20E (figure 2.12), in quanto già con le prime analisi, che in questa sede non saranno riportate, si è immediatamente riscontrato che gli adesivi EPOTEK presentano la stessa struttura interna.

Le regioni di colore nero corrispondono alla presenza della resina epossidica, che avvolge rigidamente i grani metallici, che nel caso degli adesivi elettricamente conduttivi in esame si tratta dell'argento, ovvero il miglior conduttore elettrico presente in natura.

Dalla figura 2.12a si trova conferma di come il film, che si ottiene con la stesura e con la successiva polimerizzazione della colla conduttiva HERAEUS PC3000, sia uniforme e compatto. Si alternano aree con densità di grani d'argento molto elevata, tali da creare degli agglomerati rotondeggianti di larghezza massima 5  $\mu\text{m}$ , ad altre zone in cui la concentrazione è più ridotta, ma sempre uniforme. I frammenti d'argento delle colle conduttive EPOTEK (figure 2.12b) hanno una forma alquanto irregolare e le aree a maggior densità son presenti in misura ridotta: le particelle metalliche sono più allungate rispetto ai grani di HERAEUS PC3000 e mediamente le dimensioni sono (1÷2)  $\mu\text{m}$ . Questo giustifica come con le colle EPOTEK non è possibile ottenere una stesura completamente uniforme e superficialmente compatta. Si riscontrano molte regioni, in cui il materiale conduttivo è assente e questo giustifica la presenza di zone povere di adesivo conduttivo, come visto nella figura 2.9 a livello macroscopico. Spingendosi ad ulteriori ingrandimenti, 10.000x e 24.000x, è stato possibile chiarire e comprendere definitivamente la dispersione, l'orientamento e la forma dei grani metallici (figure 2.13, 2.14).

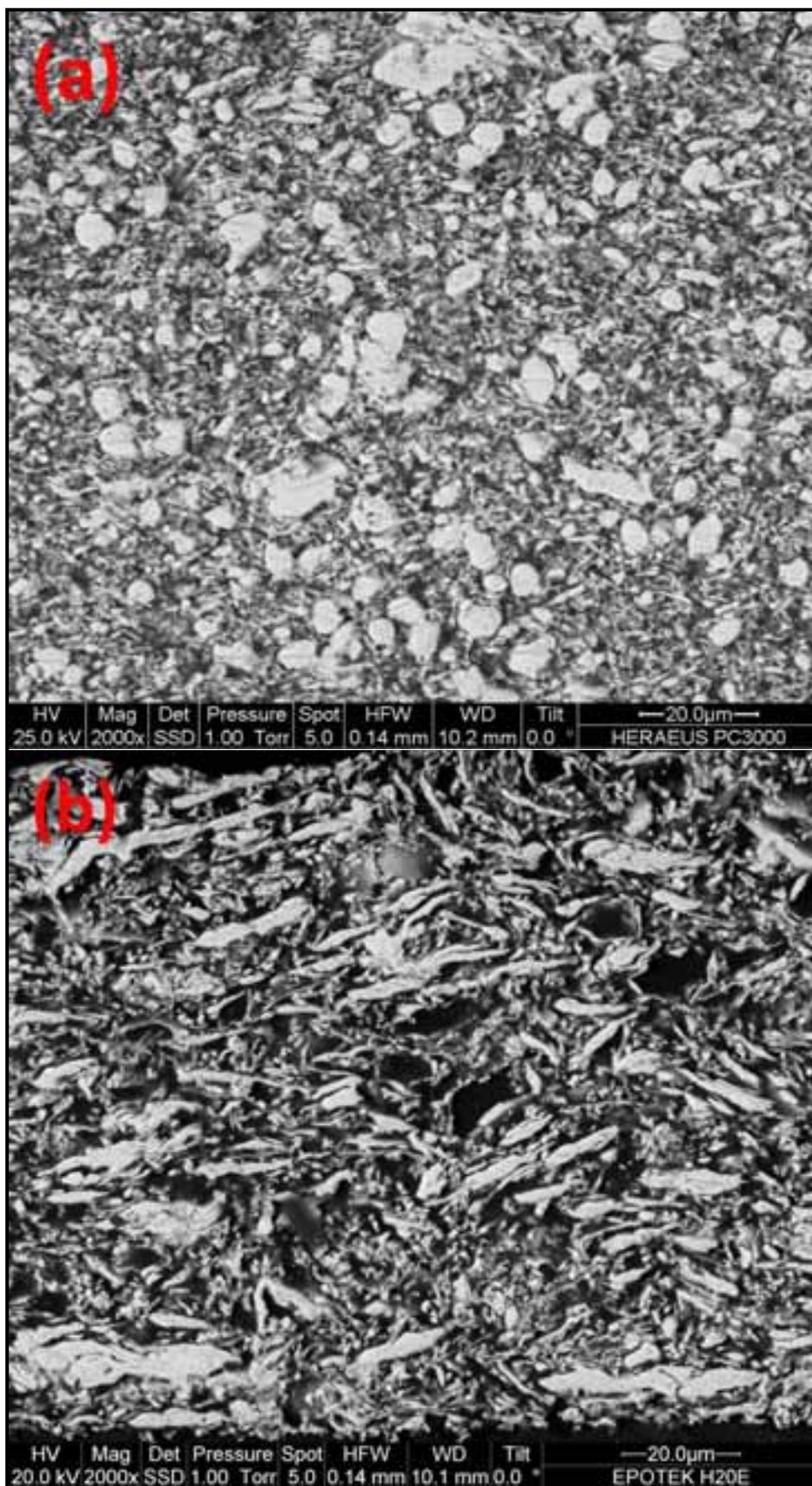


Figura 2.12: analisi E.S.E.M. della sezione trasversale di un I.C.A a 2.000x – a) HERAEUS PC3000; b) EPOTEK H20E

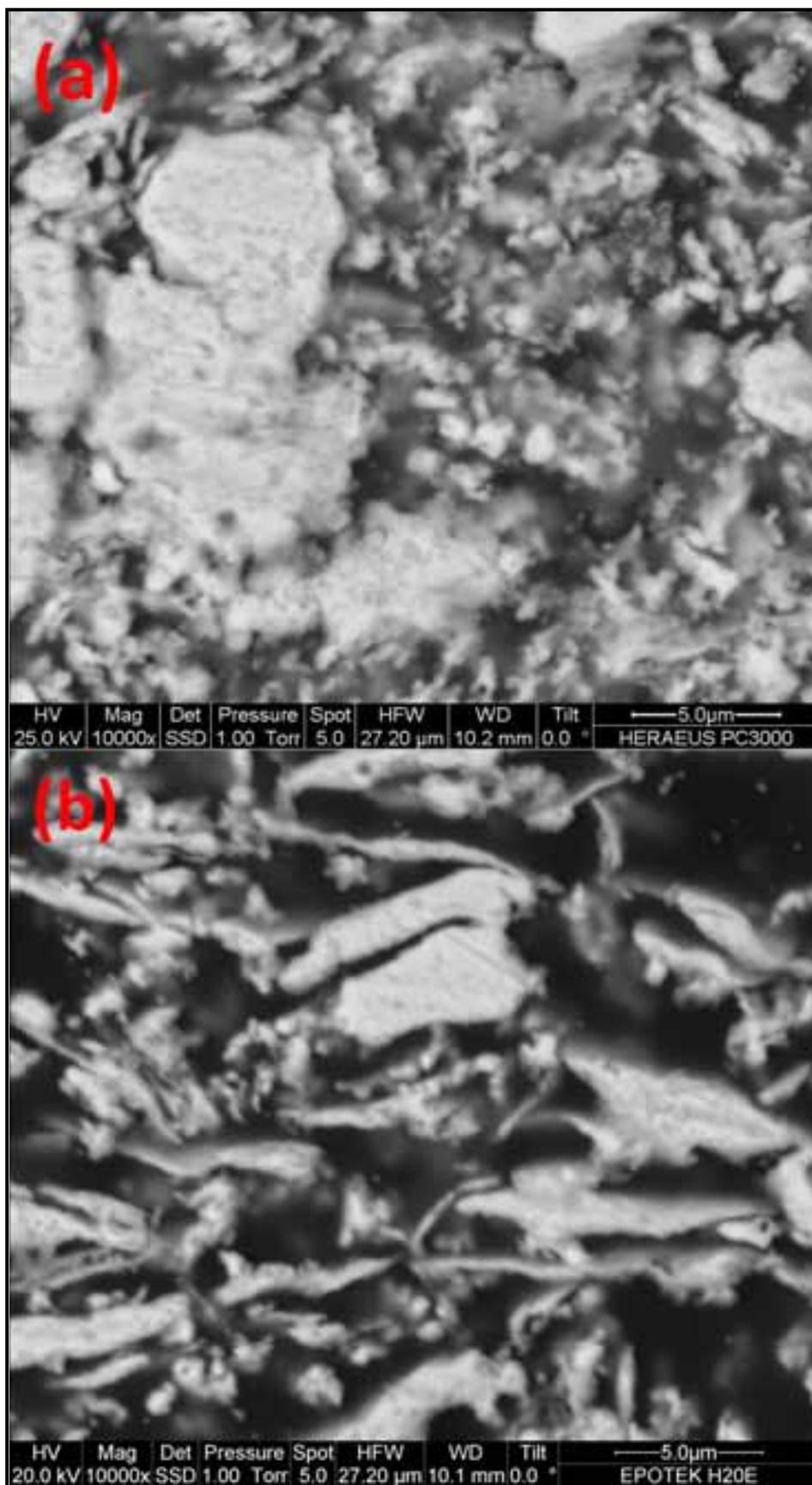


Figura 2.13: analisi E.S.E.M. della sezione trasversale di un I.C.A. a 10.000x – a) HERAEUS PC3000; b) EPOTEK H20E

In riferimento alla figura 2.13a zone ad alta densità di materiale (aree bianche omogenee) si alternano a zone con grani metallici ben distinti, la cui dimensione si aggira su 200 nm: per le dimensioni nanoscopiche sarebbe più corretto parlare di nano particelle disperse in HERAEUS PC3000. Con l'ingrandimento a 24.000x (figura 2.14a), realizzata sulla zona a maggior densità di materiale saldante, si vede come HERAEUS PC3000 sia formata da micro catene di particelle. La loro forma è tondeggiante ( --> sferica) ed il diametro è molto inferiore ad 1  $\mu\text{m}$ : dimensioni ridotte che possono essere distinte solo a partire da ingrandimenti superiori a 20.000x. Dall'altra parte EPOTEK mostra molte aree di colore nero e, quindi, zone in cui c'è la sola presenza della resina epossidica (figura 2.13b). Tuttavia, con l'ingrandimento a 24.000x (figura 2.14b) si nota come questo effetto sia ridotto e circoscritto: questo fenomeno è dovuto alla parallelizzazione delle particelle e, quindi, è lecito aspettarsi zone con scarsa presenza di materiale conduttivo, come chiarito al capitolo 1. E' possibile concludere che a differenza di HERAEUS la scelta di EPOTEK è mirata a disperdere nella resina epossidica grani metallici estremamente allungati (forma ellittica) con un rapporto asse maggiore su asse minore di circa 16. Come già discusso nel cap.1 dimensione dei grani, forma degli stessi e percentuale di metallo affogato sono le variabili che le aziende produttrici di colle conduttive variano per ottenere resine con elevate proprietà elettriche con una probabilità di percolazione pari al 100% .

Da ulteriori analisi morfologiche condotte all'E.S.E.M. sulle tre colle conduttive si è verificato come la dispersione dei grani metallici e la struttura interna sia amorfa e come questa si ripeta con continuità in tutta la sezione indagata. Altre analisi E.S.E.M. sono state eseguite su provini, in cui il film è stato polimerizzato a 120°C: non si sono riscontrati elementi e dettagli ulteriori rispetto quelli già presentati sopra.

L'analisi E.S.E.M. ha consentito una caratterizzazione esaustiva della morfologia dei campioni. Tuttavia, non è stato semplice indagare sulle dimensioni effettive dei grani metallici, in quanto oltre i 24.000x non è stato possibile avere un'immagine nitida del campione sotto osservazione. Qualora si volessero raggiungere ingrandimenti superiori si può pensare di utilizzare un'altra tecnica di indagine, come il microscopio a trasmissione di elettroni (T.E.M., Transmission Electron Microscopy), anche se sono necessari provini molto sottili, la cui realizzazione potrebbe essere alquanto complicata e dispendiosa dal punto di vista temporale.

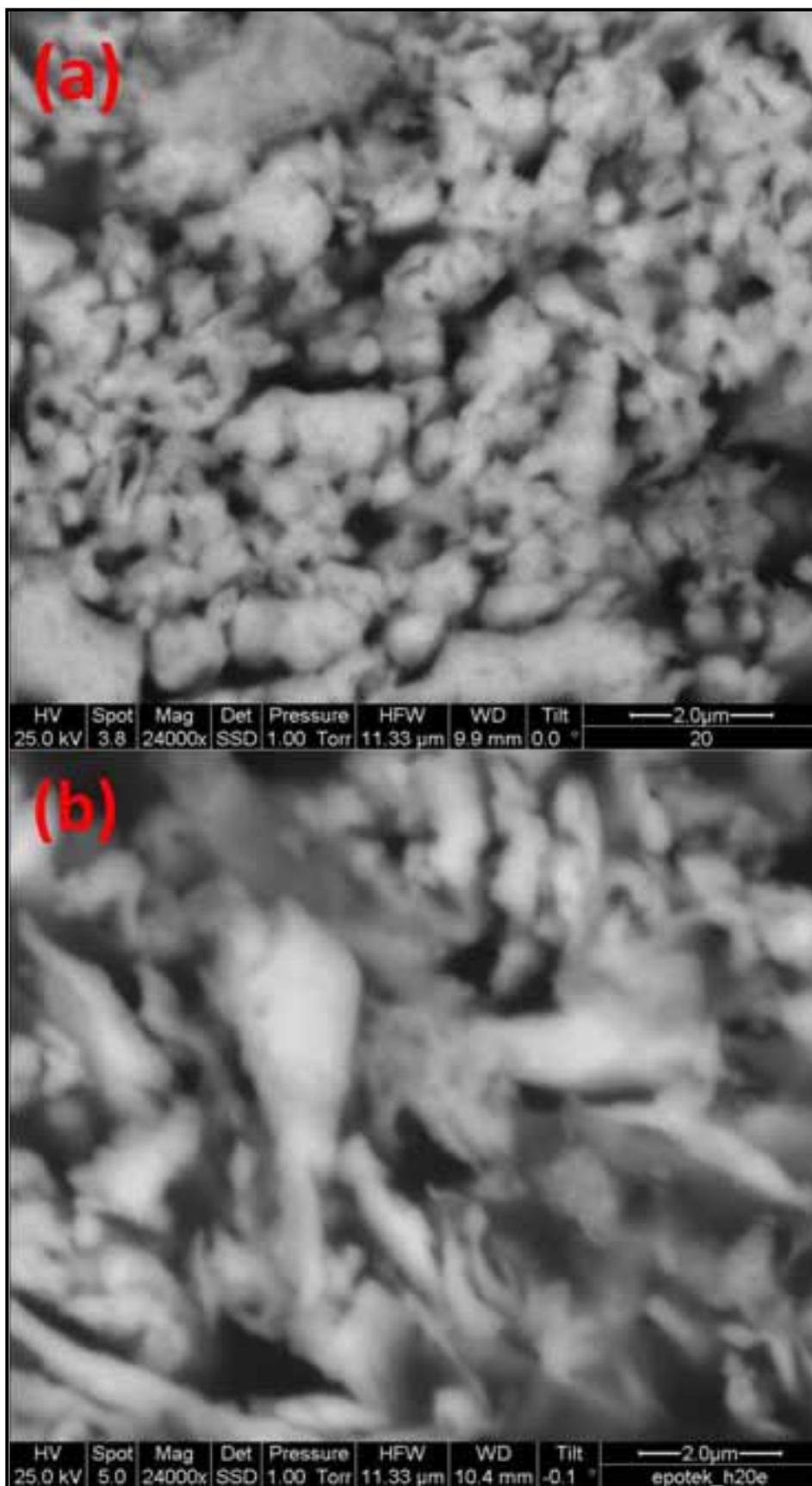


Figura 2.14: analisi E.S.E.M. della sezione trasversale di un I.C.A. a 24.000 x – a) HERAEUS PC 3000; b) EPOTEK H20E

Il passo successivo è stata l'analisi E.D.S. (figura 2.15), eseguita selezionando una finestra rappresentativa di  $(10 \cdot 10) \mu\text{m}$  sull'immagine E.S.E.M. della sezione di I.C.A. [2.04]. Dall'andamento del grafico della micro analisi chimica E.D.A.X. si riscontra come la percentuale relativa in peso dell'elemento base, argento (Ag), per le tre colle conduttive sia notevolmente maggiore rispetto agli altri elementi presenti nella matrice epossidica. In particolare, le colle EPOTEK (figura 2.15b) presentano una percentuale di metallo superiore al 60%, mentre nella colla HERAEUS la quantità è minore e si aggira sul 53% (figura 2.15a). Tuttavia, come dimostrato ed approfondito nel capitolo 1 non è detto che avere una concentrazione di filler di argento del 50% possa limitare le prestazioni conduttive della colla HERAEUS: dal data sheet dell'adesivo si nota come la voce "volume resistivity @23°C" (resistività di volume misurata a 23°C) abbia lo stesso ordine di grandezza della resistenza dichiarata per le colle EPOTEK, ovvero minore di  $0,4 \Omega \cdot \text{cm}$ . Infatti, il produttore cerca di ottenere un adesivo, che da una parte sia estremamente conduttivo elettricamente, ma che d'altra debba essere il più possibile lavorabile e dosabile anche con una siringa. Dalle analisi E.D.A.X., oltre all'argento, si segnalano anche elementi, come il carbonio (C) e l'ossigeno (O), che sono i composti fondamentali della resina termoidurente epossidica, e la loro percentuale non supera il 40% (figura 2.16). La presenza dell'alluminio (Al) è da imputarsi a residui dovuti all'operazione di fresatura della basetta per la realizzazione del prototipo da analizzare; il silicio (Si) richiama alla presenza residua dell'opalina, utilizzata nell'operazione di lucidatura per una corretta ed efficace preparazione del campione all'analisi E.S.E.M. : con tale processo è stato possibile infatti spingersi ad alte risoluzioni, avendo ottenuto una sezione piuttosto piana e lucida. Altri elementi come sodio (Na), cloro (Cl) e potassio (K) nella loro forma ionica sono stati dichiarati nel data sheet come presenti nella colla HERAEUS PC3000 in quantità massima di 20 ppm: questi elementi sono residui di preparazione e di lavorazione dei frammenti metallici in argento prima che questi vengano dispersi nella resina epossidica.

Da notare che gli adesivi conduttivi elettricamente scelti in questo lavoro di tesi hanno frammenti metallici in argento puro rispetto a quello presente nelle stoviglie, il cui contenuto è relegato al 92,5% con 7,5% di rame. La preparazione della resina epossidica, il taglio dei grani metallici e l'argento puro sono le ragioni per cui gli adesivi conduttivi hanno un prezzo molto elevato: circa 300 euro per 30 grammi di EPOTEK H20E (dove

pesano al 30% le spese di trasporto USA → Italia), mentre per 100 grammi di HERAEUS PC3000 occorrono 600 euro.

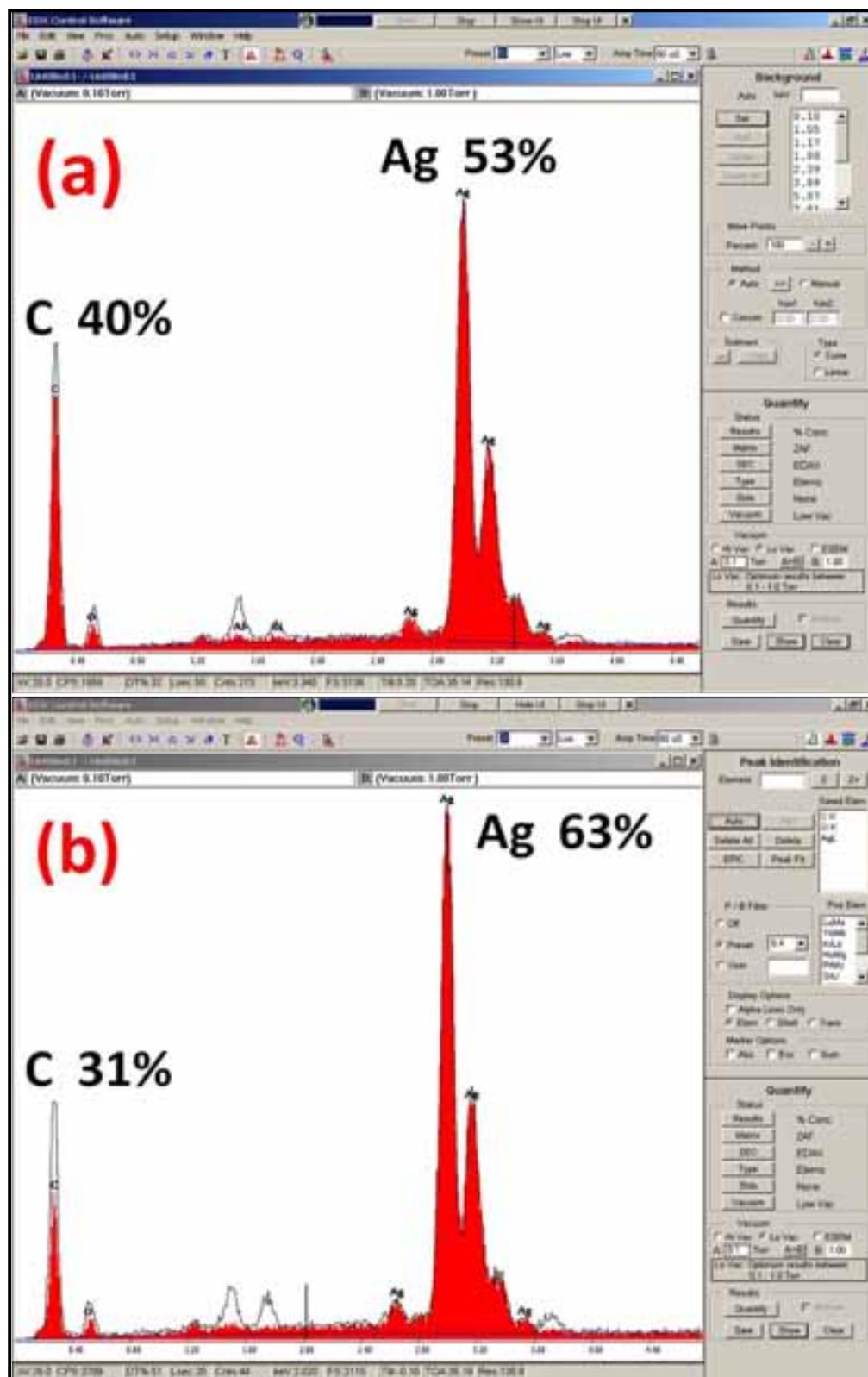


Figura 2.15: analisi E.D.A.X. – a) HERAEUS PC3000; b) EPOTEK H20E

Gas compensated results from 0.10-1.00 Torr

EDAX ZAF Quantification (Standardless) **(a)**  
 Element Normalized  
 SEC Table : Default

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	40.37	79.05	0.2511	1.1126	0.5590	1.0000
O K	6.07	8.93	0.0071	1.0954	0.1069	1.0001
AlK	0.28	0.25	0.0013	1.0226	0.4396	1.0058
SiK	0.26	0.22	0.0015	1.0528	0.5639	1.0109
AgL	53.02	11.56	0.5072	0.8512	1.1239	1.0000

Total 100.00 100.00

kv: 24.99 Tilt: 0.20 Take-off: 35.14 Tc: 50.0  
 Det Type:SUTW, Sapphire Res: 130.77 Lsec: 50

Gas compensated results from 0.10-1.00 Torr

EDAX ZAF Quantification (Standardless) **(b)**  
 Element Normalized  
 SEC Table : Default

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	31.38	73.98	0.1851	1.1404	0.5173	1.0000
O K	4.54	8.04	0.0053	1.1226	0.1037	1.0001
MgK	0.81	0.95	0.0026	1.0790	0.2995	1.0033
AlK	0.47	0.49	0.0020	1.0476	0.4045	1.0063
SiK	0.07	0.07	0.0004	1.0784	0.5233	1.0118
AgL	62.73	16.47	0.6015	0.8767	1.0938	1.0000
CaK	0.00	0.00	0.0000	1.0643	0.6240	1.0000

Total 100.00 100.00

kv: 24.99 Tilt: -0.10 Take-off: 35.27 Tc: 50.0  
 Det Type:SUTW, Sapphire Res: 130.77 Lsec: 50

Gas compensated results from 0.10-1.00 Torr

EDAX ZAF Quantification (Standardless) **(c)**  
 Element Normalized  
 SEC Table : Default

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	25.10	67.11	0.1404	1.1567	0.4837	1.0000
O K	5.11	10.25	0.0060	1.1387	0.1028	1.0001
MgK	0.96	1.27	0.0030	1.0942	0.2864	1.0035
AlK	0.64	0.76	0.0026	1.0623	0.3868	1.0066
SiK	0.36	0.42	0.0020	1.0935	0.5020	1.0122
AgL	67.83	20.19	0.6505	0.8916	1.0756	1.0000
CaK	0.00	0.00	0.0000	1.0815	0.6000	1.0000

Total 100.00 100.00

kv: 24.99 Tilt: -0.10 Take-off: 35.18 Tc: 50.0  
 Det Type:SUTW, Sapphire Res: 130.77 Lsec: 20

Figura 2.16: percentuale relativa degli elementi di una sezione di I.C.A. - a) HERAEUS PC3000; b) EPOTEK H20E; c) EPOTEK EE129-4

**BIBLIOGRAFIA**

[2.01] P. Acquafredda, S. Fiore, “La Microscopia a Scansione”, *Argille e minerali delle argille*, Volume 5, pagg 143-188, Consiglio Nazionale delle Ricerche, 2004.

[2.02] R. Jenkins, R. W. Gould, D. G. Jenkins, Quantitative x-ray spectrometry, *2nd ed. Marcel Dekker Inc*, 1995.

[2.03] M. Catelani, V. L. Scarano, R. Singuaroli, F. Bertocci, P. Palchetti “RoHS requirements for electronic applications: measurements of characteristics of silver epoxy adhesives solder joints”, *16<sup>th</sup> IMEKO – TC4 Symposium*, Florence, Italy, Sept. 22-24, 2008.

[2.04] M. Catelani, V. L. Scarano, F. Bertocci, R. Singuaroli, P. Palchetti, A. Grandoni, “Thermal Stress on Silver Conductive Adhesive Solder Joints: Performance Evaluation of Medical Ultrasound Array Transducer”, *I<sup>2</sup>MTC, IEEE, Singapore*, pagg. 468-471, May 5-7, 2009.

## **CAPITOLO 3**

# **REALIZZAZIONE DI PROTOTIPI E DI UN SISTEMA AUTOMATICO DI MISURA**

Gli adesivi elettricamente conduttivi (I.C.A.) sono stati introdotti in tempi piuttosto recenti e per la loro scarsa diffusione fino agli inizi di questo lavoro di ricerca non è stato possibile raccogliere un numero sufficiente di dati relativi alle loro caratteristiche in termini di prestazione e di affidabilità. Pertanto lo studio ha riguardato prima di tutto la caratterizzazione elettrica e meccanica degli I.C.A. . Ciò ha portato, inizialmente, alla realizzazione di un processo innovativo per la deposizione di film di colla elettricamente conduttiva e ad un'approfondita analisi delle variabili connesse alla lavorazione di tale materiale. In questo capitolo sarà presentata la progettazione di prototipi per la valutazione del grado di qualità e di affidabilità delle saldature con gli adesivi conduttivi e l'utilizzo della strumentazione e degli accorgimenti meccanici, che hanno consentito la riproducibilità dei campioni. Si descriverà un sistema di misura capace di analizzare e di misurare la resistenza elettrica di film e di saldature, parametro scelto per verificare il mantenimento delle caratteristiche elettro-meccaniche dei prototipi con l'obiettivo di ottimizzare connessioni elettriche ed elettroniche con I.C.A. a base d'argento.

### **3.1 MATERIALE E STRUMENTAZIONE PER LA REALIZZAZIONE DEI PROTOTIPI**

In questo paragrafo verranno descritti tutti i materiali e la strumentazione meccanica ed elettronica, che sono stati impiegati per la realizzazione dei prototipi per le prove di qualifica.

### **3.1.1 Adesivi elettricamente conduttivi scelti e loro preparazione**

Gli adesivi elettricamente conduttivi presi in considerazione in questo lavoro di ricerca sono le seguenti: HERAEUS PC3000, EPOTEK H20E e EPOTEK EE129-4. Le I.C.A. vengono preparate seguendo le indicazioni del produttore, anche se già durante le prime fasi di lavorazione occorre apportare degli accorgimenti, che saranno descritti in seguito. Tutte le operazioni di lavorazione realizzate da un unico operatore sono state compiute dopo una lettura attenta dei datasheet delle resine conduttive e sulle modalità di utilizzo e lavorazione. Si riportano di seguito la presentazione ed una breve descrizione degli adesivi conduttivi testati.

#### HERAEUS PC3000

La colla HERAEUS PC3000, di tipo I.C.A., è fornita come pasta monocomponente. Per una lunga conservazione e per il mantenimento delle prestazioni elettriche e meccaniche è necessario conservarla a bassa temperatura (circa  $-40^{\circ}\text{C}$ ). HERAEUS indica che a tale temperatura la resina si mantiene inalterata per 6 mesi dalla data di produzione. Per rendere la colla lavorabile (dallo stato di congelamento allo stato di liquido) va portata a temperatura ambiente con un condizionamento di circa 30-40 minuti. Il barattolino della colla deve essere aperto non appena estratto dal freezer; è consigliabile lasciare il tappo appoggiato sul barattolo stesso, in modo tale da accelerare lo scongelamento, ma impedire allo stesso tempo che troppa aria possa fluire all'interno ed introdurre così un'eccessiva quantità di umidità, che potrebbe condensare sulla superficie ghiacciata della colla. Trascorso questo periodo di condizionamento iniziale, la colla deve essere mescolata per qualche minuto utilizzando un'apposita palettina sterile, al fine di evitare ogni contaminazione della colla.

#### EPOTEK H20E e EPOTEK EE129-4

La colla EPO-TEK H20E e EPOTEK EE129-4, di tipo I.C.A., si presentano sotto forma di pasta in due barattoli: la resina (parte A) e l'indurente (parte B). Le due parti possono essere conservate a temperatura ambiente per un anno senza subire alterazioni, per cui non è necessario attendere un periodo di condizionamento prima di iniziare la lavorazione come previsto per la colla HERAEUS. La parte A e la parte B devono essere miscelate insieme rispettando il rapporto 1:1 in peso e mischiate per almeno cinque minuti,

scegliendo un contenitore del tipo riportato in figura 3.1.



Figura 3.1: vaschetta sterile in alluminio

Anche questa operazione deve essere condotta facendo uso di una paletta sterile ed è opportuno mescolare singolarmente le due parti prima di prelevarle dai rispettivi barattoli, in quanto la parte più densa del materiale, il filler, potrebbe tendere a depositarsi sul fondo del contenitore.

### 3.1.2 Bilancia elettronica

Per consentire un corretto dosaggio delle parti A e B della colla conduttiva EPOTEK si è utilizzata una bilancia elettronica, che è stata utilizzata anche per la caratterizzazione di alcuni prototipi di film a base di adesivo elettricamente conduttivo. In figura 3.2 viene riportata l'immagine della bilancia elettronica, che ha un disco in acciaio di diametro 120 mm estremamente planare per poggiare il contenuto.



Figura 3.2: bilancia elettronica METTLER TOLEDO PL 202-L

### 3.1.3 Spin coater e processo di spin coating

Prima di descrivere nel dettaglio la procedura di realizzazione dei prototipi che prevedono la stesura di un film di adesivo elettricamente conduttivo, è necessario spendere alcune parole per introdurre il processo di spin coating.

Il processo di spin coating (letteralmente: deposizione per rotazione) è impiegato intensivamente in varie applicazioni dell'elettronica industriale ed è una tecnica molto diffusa ed abbastanza affidabile, che permette di deporre substrati alquanto uniformi e planari. Questa tecnica produttiva è impiegata per molti scopi diversi tra loro, che sono ad esempio la deposizione del fotoresist sui wafer a semiconduttore, il rivestimento di dischi magnetici, di CD e di DVD, la deposizione di strati antiriflesso e la deposizione dei fosfori degli schermi CRT<sup>1</sup>. Nonostante il largo utilizzo di questa procedura e, quindi, l'ampia disponibilità di dati inerenti il processo, non esiste un'unica interpretazione teorico-matematica del fenomeno fisico, che regola lo spin coating, bensì si hanno vari modelli empirici o semi-empirici, che sono molto spesso strettamente legati alla specifica applicazione per cui sono stati ideati. Lo spin coating, in sintesi, è quella procedura per la quale, mediante la centrifugazione di un fluido, si realizzano delle deposizioni di materiale in strati sottili: nel caso degli I.C.A. si possono ottenere film di spessore di alcuni  $\mu\text{m}$ .

Nella pratica una certa quantità di un materiale allo stato liquido (con viscosità superiore a  $0,1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) viene deposta su una superficie sulla quale, in seguito ad una rotazione della stessa a velocità e tempo d'esposizione fissati, questo materiale si dispone uniformemente, generando un film, il cui spessore uniforme (o approssimativamente tale) dipende dalla velocità di rotazione e dal tempo di centrifugazione (o spinning time).

Tralasciando la parte descrittiva da un punto di vista matematico-fisico, in cui è possibile correlare la forza centrifuga in funzione della viscosità del materiale, e tenendo conto che nella trattazione matematica occorre considerare fattori come la tensione superficiale, la forza di Coriolis, l'evaporazione del fluido [3.01], il processo di spin coating può essere compreso dal punto di vista intuitivo come quel processo in cui un fluido sopra un disco si deforma con la forza centrifuga (figura 3.3).

---

<sup>1</sup> CRT è l'acronimo di tubo a raggi catodici (Cathode Ray Tube)

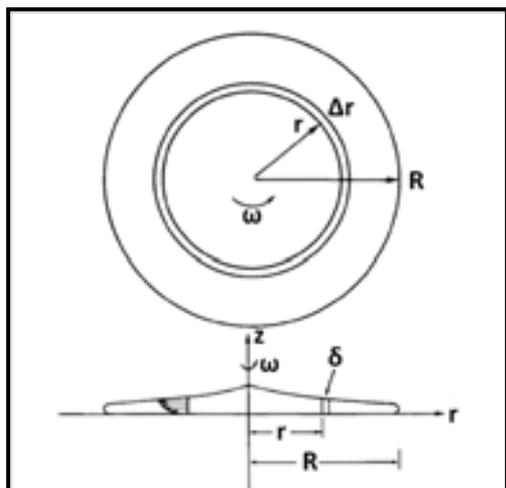


Figura 3.3: reologia dello spin coating

Se si suppone che tutta la superficie del disco sia bagnata (senza problemi connessi con la tensione superficiale del materiale depositato, che possono determinare onde, punti non bagnati, ecc...), quando il disco è accelerato alla specifica velocità di rotazione, la parte centrale del fluido è spinta per la forza centrifuga verso la periferia del disco stesso. Dopo i primi secondi di rotazione il flusso del liquido  $Q$  verso il bordo si stabilizza su un valore costante, per cui  $dQ/dt = 0$ , ed il profilo del fluido assume la forma di figura 3.3. Ogni corona circolare infinitesima di fluido, centrata sull'asse di rotazione, è in equilibrio tra spinta centrifuga e forza viscosa del materiale da cui si vuole il film. Prolungare questa fase del processo porta alla diminuzione dello spessore del fluido, che viene man mano espulso dalla periferia del disco in rotazione. Al fine di avere qualche indicazione sul grado di viscosità degli I.C.A. rispetto ad altri fluidi è possibile consultare la tabella 3.1 .

TIPO DI COLLA	VISCOSITÀ [Pa·s]
HERAEUS PC3000	15 ÷ 25
EPOTEK EE129-4	2,0 ÷ 4,0
EPOTEK H20E	2,2 ÷ 3,2
Altri materiali per raffronto	
miele	10
olio d'oliva	0,1
Acqua @20°C	1

Tabella 3.1: viscosità dei materiali

Nonostante il profilo dello spessore presenti una dipendenza dalla distanza del centro di rotazione del sistema, una volta terminata la centrifugazione, la tensione superficiale spinge il fluido ad assumere uno spessore costante lungo tutto il raggio. Ciò naturalmente, avviene solo in fluidi per i quali non ci sia eccessiva viscosità, che impedisca questo livellamento. Nel caso in cui invece la tensione superficiale non sia in grado di opporsi alla viscosità insita nel materiale, si osserva un profilo di spessore decrescente dal centro verso la periferia del disco; questo purtroppo è il caso pratico che si è presentato durante il lavoro sperimentale degli I.C.A. . Di conseguenza lo spin coating produce degli strati il cui spessore è difficilmente stimabile a priori con i soli studi teorici, in quanto non si conosce esattamente il modello di viscosità, che caratterizza il materiale; pertanto la sperimentazione pratica darà informazioni esaustive, grazie a cui è possibile formulare una legge empirica che lega lo spessore di film da ottenere con la velocità di rotazione ed il tempo di applicazione. Con lo scopo di ottenere e di ottenere film di adesivo elettricamente conduttivo su substrati, come vetronite e materiale piezoelettrico, è stato messo a punto una specifica strumentazione orientata per la ricerca, ovvero uno spin coater (figura 3.4).



Figura 3.4: spin coater utilizzato

Lo spin coater è dunque uno strumento con cui è possibile ottenere film omogenei ed uniformi. In questo lavoro si è previsto di ancorare un trapano su una struttura portante, che gli conferisce rigidità e verticalità. Nella parte più alta è inserito un mandrino, che sarà utilizzato per alloggiare ed per avvitare una basetta in alluminio, usata come supporto e

come piano orizzontale per il sostegno del substrato su cui sarà realizzata la deposizione (figura 3.5a).

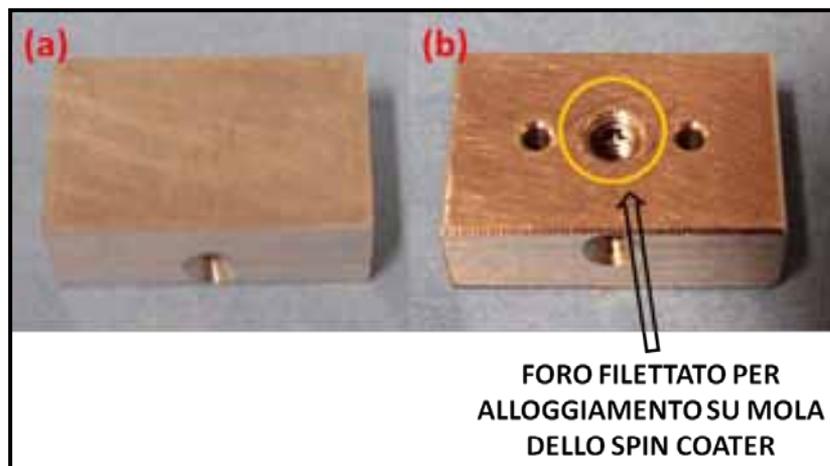


Figura 3.5: basetta in alluminio dello spin coater – a) parte superiore; b) parte posteriore

La parte posteriore della basetta in alluminio contiene un foro filettato (figura 3.5b) per poter essere avvitato alla vite della mola verticale. Le dimensioni sono di 25 mm in lunghezza, 7 mm in larghezza e 7 mm di spessore. In questo modo la parte interna del substrato, che sarà incollato sulla basetta in alluminio con un bi-adesivo, non sarà sporcato dal liquido depositato, in quanto la forza centrifuga spingerà verso l'esterno il materiale in esubero. Impostando opportunamente la velocità di rotazione del motore, che aziona lo spin coater, si ottengono film con spessori richiesti. Visto che il motore è in corrente continua, per ottenere diversi valori di giri al minuto è sufficiente cambiare la tensione d'alimentazione, avendo determinato sperimentalmente che valgono le equivalenze indicate nella tabella successiva (tabella 3.2).

TENSIONE DI ALIMENTAZIONE [V]	GIRI DEL MANDRINO [rpm]
3	2.200
4,5	3.300
6	4.600
7,5	5.350
9	7.000
12	10.000

Tabella 3.2: relazioni tra tensione d'alimentazione e giri del motore

Le differenti velocità di rotazione ed il tempo d'applicazione determinano diversi spessori finali, che variano a seconda dell'adesivo trattato, o più specificamente a seconda della viscosità dello stesso. Con la tabella 3.3 si riportano alcuni profili di spin coating determinati sperimentalmente nella fase di testing di due dei tre I.C.A. scelti in questo lavoro.

TENSIONE [V]	TEMPO [s]	SPESSORE [ $\mu\text{m}$ ]	
		EPOTEK H20E	HERAEUS PC3000
4,5	30	$42,3 \pm 20,2$	$129,7 \pm 42,3$
6	30	$28,8 \pm 11,4$	$67,9 \pm 24,9$
9	20	$16,0 \pm 12,1$	$42,4 \pm 11,4$

Tabella 3.3: parametri dello spin coating e spessori risultanti per tipo di colla

Come si vede dalle elevate incertezze, che affliggono i valori delle ultime due colonne, la procedura sperimentale di misura dello spessore risulta essere caratterizzata da un errore rilevante dovuto a due contributi entrambi di natura metodologica e non connessi alle incertezze strumentali. Infatti il tastatore (vedi paragrafo 3.1.4) impiegato per la misura degli spessori è in grado di garantire un'incertezza di misura di  $0,5 \mu\text{m}$ , mentre la variabilità delle misure effettuate risulta sempre di gran lunga superiore. Il problema fondamentale in queste misure è originato dal fatto che i substrati di vetronite non sono perfettamente planari e con spessore esattamente costante. Va sottolineato inoltre che in fase sperimentale si sono provate varie combinazioni di tensione d'alimentazione (e quindi numero giri/min) e tempo d'applicazione; questo ha permesso di verificare che, ad esempio, campioni sottoposti a spin coating con un'alimentazione a 3 V (ed anche una a 4,5 V) per soli 10 secondi hanno presentato una deposizione della colla con superficie irregolare, corrugata a raggi, cioè disposti lungo la direzione radiale (figura 3.6). Questo fenomeno si presenta in quanto la bassa velocità di rotazione, connessa con il tempo ridotto, portano il materiale a non essere espulso in modo omogeneo in periferia.

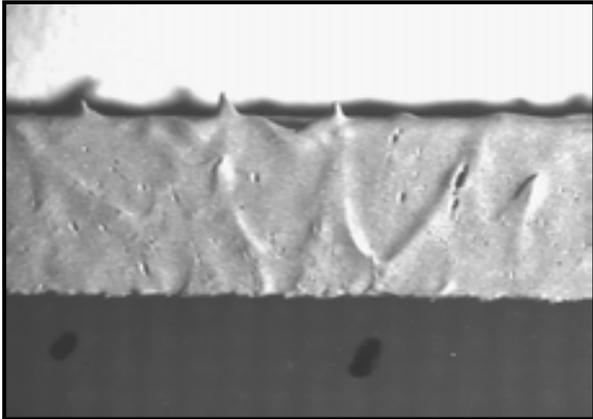


Figura 3.5: esempio di deposizione di resina non omogenea con bassa velocità di rotazione (2.500 giri/min)

Un ulteriore problema si è riscontrato sui campioni sottoposti ad un'elevata velocità di rotazione per tempi prolungati; infatti, in tal caso si vengono a creare dei vuoti dovuti a due possibili cause: la prima è la presenza di zone non bagnate dalla resina, la seconda consiste nell'asporto di troppo materiale per l'effetto della centrifugazione, fino al riportare in vista lo strato di vetronite su cui si era deposta la colla. Il primo fenomeno interessa in maniera più marcata la colla HERAEUS PC3000, in quanto essa presenta una maggiore viscosità ed una minore bagnabilità rispetto agli adesivi EPOTEK. Un ulteriore parametro, che è stato tenuto in considerazione durante tale processo, è la temperatura ambiente/operativa: la temperatura ambiente infatti incide fortemente sulla viscosità del materiale da trattare e per questo motivo è stato scelto di lavorare in una camera a temperatura controllata di 23°C con umidità relativa compresa in (40÷60)%.

### 3.1.4 Tastatore per misure di spessore

Le misure dello spessore degli strati di adesivo sono state realizzate con un tastatore HEIDENHAIN VRZ403 MT30 (figura 3.6). L'incertezza strumentale dello strumento è di  $\pm 0,5 \mu\text{m}$ . Questo è risultato un valido strumento per la misura dello spessore di saldature nelle micro connessioni con gli I.C.A. .



Figura 3.6: tastatore per la misura di spessori

### 3.1.5 Plate di materiale piezoelettrico

Come ulteriore elemento della ricerca e di applicazioni industriali è stata considerata una piastrina (in linguaggio tecnico “plate”) di materiale piezoelettrico<sup>2</sup> (figura 3.7).

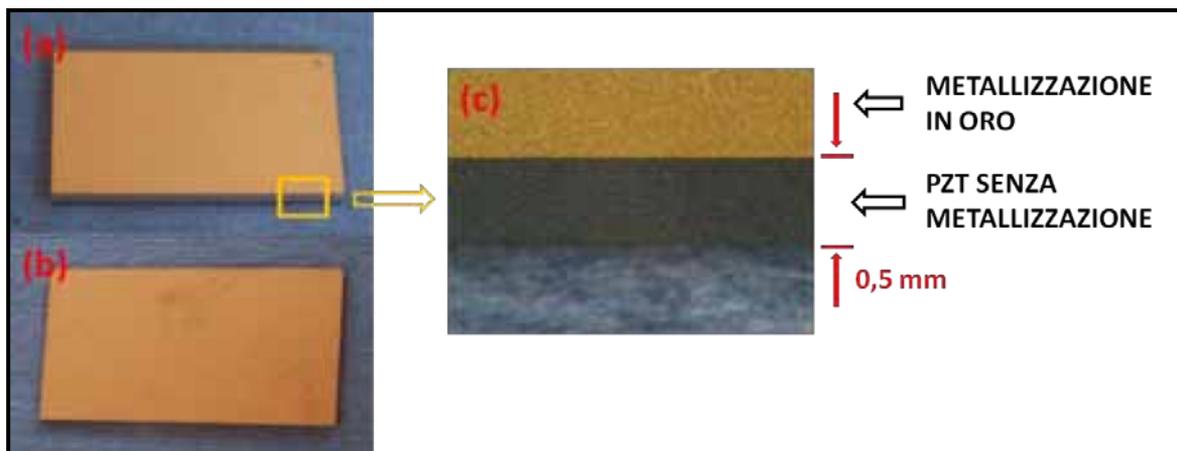


Figura 3.7: plate PZT – a) parte superiore; b) parte posteriore; c) dettaglio della parte periferica superiore

Tale dispositivo viene realizzato attraverso la compressione meccanica di un composto chimico, ovvero Piombo Zirconato Titanato, e per questo motivo viene identificato con l’acronimo PZT. La piastrina piezoelettrica di questo lavoro vibra e produce ultrasuoni se opportunamente stimolata da un segnale elettrico. In particolare, il modo vibratorio impiegato nel caso in esame è il modo di spessore, nel quale il segnale elettrico è applicato alle due facce del parallelepipedo, disposte normalmente alla direzione di propagazione del

<sup>2</sup> La piezoelettricità è la proprietà di un materiale di generare tra due superfici parallele una differenza di potenziale, quando le facce vengono compresse meccanicamente. Al contrario quando si applica una differenza di potenziale, tale materiale si espande e si contrae

fascio ultrasonico. Nelle prossime pagine il plate viene richiamato anche come ceramica, nome ripreso dal linguaggio commerciale, che non ha alcun riferimento con la natura chimica del PZT, ma per la sua grande fragilità.

Come anticipato la piastrina è di natura piezoelettrica e per tali caratteristiche è un vero e proprio trasduttore ultrasonico utilizzato nelle indagini ecografiche: sotto particolari condizioni grazie alla sua struttura ed alle caratteristiche ferroelettriche, ha proprietà elettro-meccaniche molto più spinte rispetto qualunque altro materiale.

Qualunque materiale ceramico elettrostrittivo, come il PZT, ha una struttura inizialmente isotropa; al fine di renderlo piezoelettrico i domini ferroelettrici, di norma disposti casualmente, devono essere allineati tra loro ricorrendo ad una polarizzazione (“poling”) del materiale. Questo processo consiste nell'applicare una tensione continua attraverso il materiale, che fa sì che i domini ferromagnetici tendano ad allinearsi al campo indotto, rendendo il materiale piezoelettrico. Selezionando opportunamente la tensione di poling (ad esempio tale da creare un campo elettrico attorno ai 20 kV/cm), la temperatura e il tempo di esposizione, è possibile far sì che la quasi totalità dei domini ferromagnetici sia congruamente orientata. Il PZT, così trattato, assume una struttura anisotropa dovuta alla polarizzazione, che può essere rimossa solo applicando una tensione opposta a quella di poling o esponendo il materiale ad una temperatura sopra a quella del suo punto di Curie, caratteristica fondamentale di ogni elemento piezoelettrico. Tra i vantaggi che l'uso del PZT comporta sono da annoverare l'alta efficienza elettromeccanica, una costante dielettrica elevata, e il fatto che la ceramica sia sufficientemente resistente da essere lavorata con facilità nelle forme e nelle dimensioni desiderate rispetto a materiali analoghi. Inoltre questo materiale mantiene le caratteristiche piezoelettriche a temperature superiori ai 100°C, avendo un punto di Curie tipicamente oltre i 200°C (ad esempio per il PZT usato durante questo lavoro tale valore è attorno ai 230°C). Di seguito si riportano le caratteristiche geometriche della piastrina piezoelettrica scelta per questo lavoro:

- Le dimensioni della ceramica sono 23 x 14 mm;
- Lo spessore della piastrina è  $0,5100 \pm 0,0015$  mm;
- Entrambe le superfici sono rivestite da uno strato d'oro di 1,25  $\mu\text{m}$  (figure 3.5a e 3.5b);
- La superficie superiore (figura 3.5c) ha due bordi esterni senza alcun rivestimento in oro; la larghezza delle due strisce laterali è di 0,5 mm.

Caratteristica fondamentale del traduttore scelto è la frequenza di risonanza; per quantificarla occorre considerare le caratteristiche geometriche:

$$\lambda = 2 \cdot d \quad (3.1),$$

dunque la frequenza di risonanza del materiale sarà:

$$f_r = \frac{c}{\lambda} = \frac{c}{2 \cdot d} \quad (3.2),$$

dove:

- ✓  $\lambda$  = lunghezza d'onda [m];
- ✓  $d$  = spessore del plate [m];
- ✓  $f_r$  = frequenza di risonanza [Hz];
- ✓  $c$  = velocità del suono nel PZT [m/s].

Sostituendo i valori nell'espressione 3.2, la frequenza di risonanza del trasduttore considerato è:

$$f_r = \frac{3.790}{2 \cdot 0,51} = 3,72 \text{MHz} \quad (3.3),$$

dove:

- ✓ 3.790 m/s è la velocità del suono nel PZT;
- ✓ 0,51 mm è lo spessore della piastrina piezoelettrica.

### 3.1.6 Pettine di micro-connessioni

Il pettine metallico (figura 3.8) è un insieme di micro-connessioni (“fingers”), che generalmente viene identificato a livello commerciale come “comb” (letteralmente “pettine”).

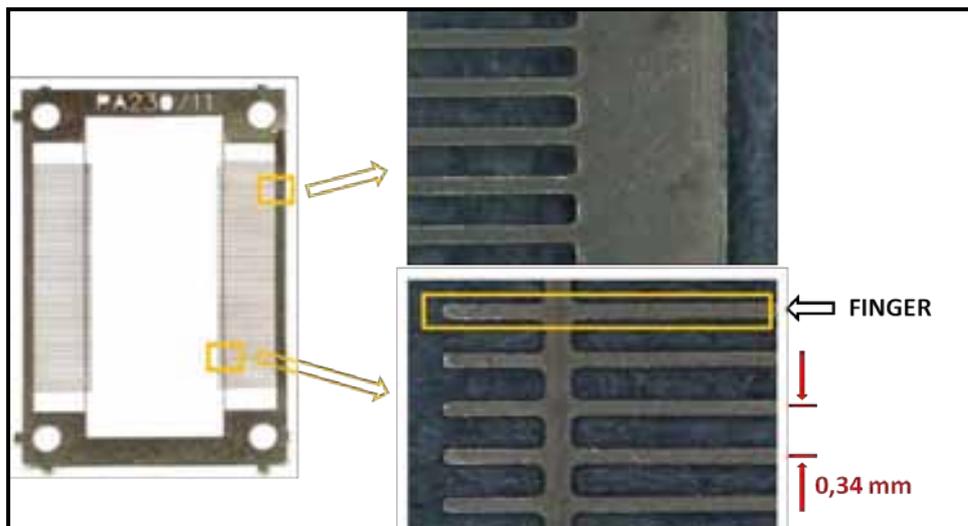


Figura 3.8: pettine rivestito con lega Sn62-Pb38 e dettagli dei fingers

Il pettine verrà utilizzato per la realizzazione delle saldature con il plate attraverso l'utilizzo dell'adesivo elettricamente conduttivo, al fine di creare delle micro-conessioni elettriche. Come riportato in figura 3.8 si considerano due gruppi distinti di 64 fingers ciascuno per un totale di 128 elementi di 10 mm di lunghezza e posti ad una distanza di 0,34 mm l'uno dall'altro. Le dimensioni totali del pettine è di 3,7 cm in lunghezza e 2 cm in larghezza. Per questo studio sono state scelte due tipologie diverse di pettine: il primo è interamente realizzato in ottone con spessore di  $(0,031 \pm 0,003)$  mm; il secondo ha un'anima in ottone, ma è rivestito da Sn-Pb ed il suo spessore è di  $(0,057 \pm 0,003)$  mm.

### 3.1.7 Banco vibrante

Nell'elettronica le vibrazioni sono causa di guasto per lo più nelle schede assemblate, in quanto, quando la sollecitazione è abbastanza forte, le parti di una scheda più lontane dai punti di vincolo col contenitore, che la ingloba, possono flettersi, causando dei cedimenti meccanici nei componenti saldati o nelle saldature stesse. Una sollecitazione vibratoria produce stress meccanico, che va ad incidere sulla robustezza dei materiali (ad esempio producendo snervamenti nei materiali elastici, fratture in quelli fragili e così via), e soprattutto sulla robustezza delle interconnessioni tra materiali diversi e, quindi, sulle saldature. Tipicamente l'oscillazione vibratoria può essere dovuta a cause esterne oppure ad elementi in movimento che fanno parte dell'apparecchiatura stessa; come esempio di causa esterna, si può pensare ad un apparato elettronico in applicazioni automotive, soggetto alle vibrazioni derivanti dalle irregolarità della strada percorsa dal mezzo su cui è

montata. Invece, se si immaginano le vibrazioni indotte su una apparecchiatura dalla rotazione di una ventola di raffreddamento o di un motore elettrico facenti parte dell'apparecchiatura stessa, si ha un esempio di causa interna. I due esempi appena esposti permettono anche di introdurre la classificazione più importante, che si fa delle vibrazioni, suddividendole in:

- casuali, come quelle del primo esempio precedente che sono dovute alle irregolarità della strada;
- sinusoidali (o approssimativamente tali) tipiche di ogni sistema ove vi sia una massa in rotazione controllata (una ventola di raffreddamento o un motore elettrico).

Con un banco vibrante è possibile simulare tali vibrazioni direttamente in laboratorio e comprendere la reazione di un dispositivo ad eventuali urti o al trasporto, che potrebbero verificarsi durante il corso del loro normale utilizzo nella vita. Il banco vibrante utilizzato per la ricerca è LDS V730-335: l'oscillazione del banco è ottenuta elettro-dinamicamente. Il moto sinusoidale è relativamente semplice da ottenere, mentre il moto random è ottenuto come somma di diversi contributi sinusoidali (figura 3.9) a frequenze ed ampiezze diverse eccitati in contemporanea. La realizzazione di un moto repentino di shock richiede sia elevata corsa del banco che un sistema di controllo molto più complesso del normale [3.02].

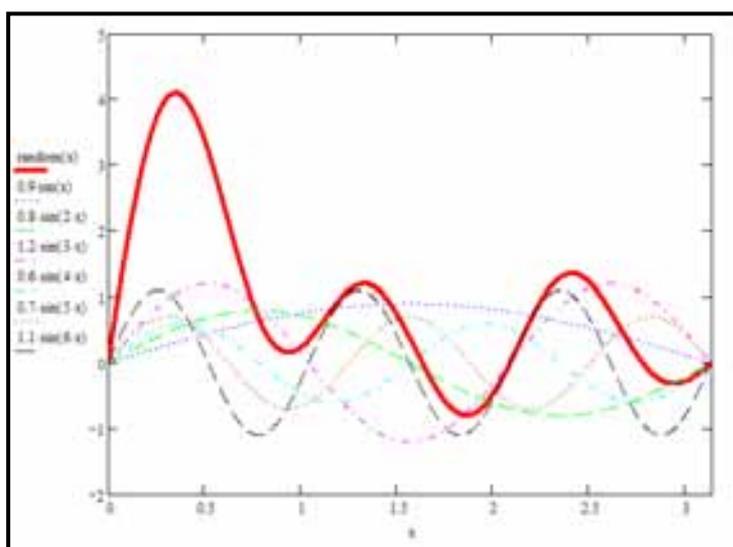


Figura 3.9: esempio di vibrazione random/casuale (in rosso) come somma di eccitazioni sinusoidali a frequenze ed ampiezze diverse

La struttura generale di un banco vibrante è mostrata in figura 3.10, dove un'armatura (1) viene fatta muovere rispetto ad uno statore (2), cui è sospesa mediante degli opportuni raccordi (7). Due elettromagneti (5,6), lavorando in opposizione, producono un campo magnetico che sostiene la parte mobile sollevata, rendendo possibile una certa corsa di movimento. Nell'armatura sono incluse delle bobine (4) che, alimentate da un'opportuna corrente alternata, fanno muovere l'armatura rispetto allo statore producendo la vibrazione desiderata.

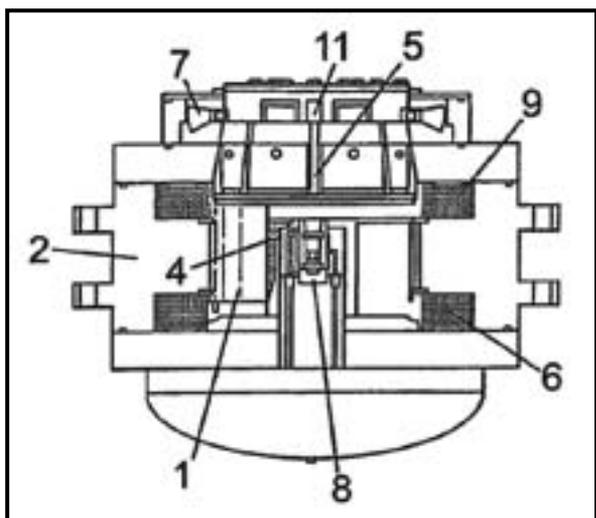


Figura 3.10: schema di un banco vibrante [3.03]

Per la pianificazione della prova di vibrazione per trasduttori piezoelettrici, che sarà discussa al capitolo successivo, è necessario capire, una volta individuate le possibili cause della sollecitazione durante la vita operativa, se questa sia di natura casuale o meno. Il passo successivo è riuscire a formulare delle ipotesi precise sui livelli di accelerazione, che caratterizzano l'ambiente operativo, in cui l'apparecchiatura in esame si troverà a funzionare. Laddove non sia possibile effettuare misure dirette o non si disponga di dati storici, in norme JEDEC [3.04], CEI [3.05] e dal Dipartimento della Difesa USA [3.06] sono indicati alcuni ambienti operativi standard (figura 3.11).

Campo di frequenza Frequency range Hz		Numero di cicli di scansioni per asse Number of sweep cycles in each axis			Esempi di applicazione Examples of application
		0,35 mm o/or 50 m/s <sup>2</sup>	0,75 mm o/or 100 m/s <sup>2</sup>	1,5 mm o/or 200 m/s <sup>2</sup>	
da	10 a/10	55	10	10	Grandi impianti di potenza industriali, grosse macchine rotanti, laminatoi, grandi navi mercantili e da guerra <i>Large industrial power plant, heavy rotating machinery, steel rolling mills, large merchant and naval ships</i>
da	10 a/10	500	10	10	Utilizzo generale a terra, trasporto terrestre, imbarcazioni veloci (militari o civili) e uso aeronautico generale <i>General purpose land-based and land transport, fast small marine craft (naval or civil) and general aircraft use</i>
da	10 a/10	2000		10	Lanciatori spaziali (200 m/s <sup>2</sup> ). Componenti per motori negli aeromobili <i>Space launchers (200 m/s<sup>2</sup>). Engine mounted components in aircraft</i>
da	55 a/10	500	10	10	Come da 10 Hz a 500 Hz, ma applicabile a componenti rigidi di piccole dimensioni senza risonanze al di sotto dei 55 Hz <i>Application as for 10 Hz to 500 Hz but applicable to small rigid components with no resonance response at frequencies below 55 Hz</i>
da	55 a/10	2000		10	Come da 10 Hz a 2000 Hz, ma applicabile a componenti rigidi di piccole dimensioni senza risonanze al di sotto dei 55 Hz <i>Application as for 10 Hz to 2000 Hz but applicable to small rigid components with no resonance response at frequencies below 55 Hz</i>
da	100 a/10	2000		10	Come da 55 Hz a 2000 Hz, ma applicabile a componenti di piccolissime dimensioni di costruzione estremamente rigida, come transistori incapsulati, diodi, resistenze, condensatori e circuiti integrati <i>Application as for 55 Hz to 2000 Hz but applicable to very small components of very rigid construction, for example, encapsulated transistors, diodes, resistors, capacitors and integrated circuits</i>

Figura 3.11: livelli di sollecitazione ed esempi di applicazione nella tabella allegata alla CEI 60068-2-6 (pag.34)

## 3.2 PROTOTIPI PER PROVE DI QUALIFICA IN TEMPERATURA

In questo paragrafo verranno descritti tutti i materiali e la strumentazione meccanica ed elettronica impiegati per la realizzazione dei prototipi per le prove di qualifica in temperatura.

### 3.2.1 Prototipi in vetronite

Dalle norme per la valutazione della resistività degli E.C.A. [3.07] ed anche da una approfondita ricerca in letteratura viene suggerito di realizzare film di resina

elettricamente conduttiva su supporti di vetro per poterli ottimamente caratterizzare sia dal punto di vista elettrico, sia dal punto di vista meccanico. Il vetro viene utilizzato in virtù del basso costo e delle favorevoli caratteristiche chimiche e meccaniche, che comportano una notevole stabilità anche quando esposto a temperature elevate. Per comodità in questo lavoro di tesi viene scelto un substrato di vetronite FR4, che è lo stesso materiale con cui vengono realizzati tutte le schede elettroniche. Oltre ad essere un materiale ignifugo ed affidabile non si ha necessità di raggiungere temperature alle quali questo materiale inizia a deteriorarsi, ovvero sopra i 150°C. Si è deciso di realizzare prototipi con substrato in vetronite su cui saranno realizzati dei film rettilinei e circolari di I.C.A. attraverso il processo di spin coating e di curing. La larghezza dei film è scelta congruentemente con quanto prescritto dallo standard 883 sui metodi di prova del Dipartimento della Difesa degli Stati Uniti (MIL-STD-883G [3.08]), con riferimento, in particolare, al metodo 5011.4 “Evaluation and acceptance procedures for polymeric materials” dove si analizzano anche gli adesivi polimerici elettricamente conduttivi (type II). Infatti, questo metodo di test stabilisce che per la valutazione della resistenza di volume di una colla conduttiva occorre creare un film di larghezza 100 mil (2,54 mm). Alcuni prototipi saranno realizzati direttamente sul substrato isolante della vetronite, altri invece prevedono piazzole di rame (“pad”) , opportunamente sagomate per permettere una più agevole connessione dei terminali dello strumento di misura per la caratterizzazione elettrica degli I.C.A. . Ciò permette di analizzare l’eventuale differenza di influenza di un substrato metallico di rame da uno di materiale plastico/vetroso, visto che in alcuni studi [3.09], l’interfaccia rame-argento viene indicata come critica dal punto di vista affidabilistico, soprattutto in presenza di condizioni favorevoli alla formazione di ossidi.

### **3.2.1.1 Deposizione della resina conduttiva e formazione del film**

Dopo la fase di preparazione dell’I.C.A. la colla è pronta per essere depositata sulla superficie da saldare e, sebbene sia possibile applicarla ricorrendo ad una semplice palettina, sin dalla fase di testing si è scelto di ricorrere ad una siringa azionata ad aria compressa sia per HERAEUS PC3000, sia per le EPOTEK, in modo da avere una deposizione più precisa. La superficie in vetronite, su cui verrà deposta la colla, è un materiale molto liscio: per migliorare l’adesione poteva essere opportuno scartavetrarlo o

sabbiarlo, ma non si è voluto apportare modifiche per comprendere fino in fondo il grado di adesione della resina epossidica. In ogni caso si è scelto semplicemente di pulire e di sgrassare la superficie con solventi, che non lascino depositi e residui, come l'acetone. Il substrato del prototipo, così preparato, viene mascherato con un foglio adesivo trasparente, che è stato precedentemente sagomato, in modo da lasciare scoperta la parte su cui successivamente sarà depositato l'adesivo (figura 3.12) per formare il film rettilineo o circolare.



Figura 3.12: deposizione di I.C.A. con siringa ad aria compressa in un prototipo con film rettilineo con due pad in rame

Dopo la deposizione si ricorre al processo di spin coating per ottenere un film uniforme ed omogeneo sulla superficie della vetronite. Impostando la velocità del mandrino ed il tempo d'applicazione si otterranno film di diverso spessore. A titolo esemplificativo si riporta il prototipo ottenuto con 7.000 giri/minuto per 30 s di applicazione (figura 3.13).



Figura 3.13: film di HERAEUS PC3000 ottenuto con 9 V per 30 s

### 3.2.1.2 Fase di curing

Dopo aver concluso la fase di spin coating è necessario rimuovere la mascheratura prima di procedere alla fase di polimerizzazione. Per ogni colla il produttore stabilisce delle temperature e delle durate di esposizione ideali, riportati nei datasheet del materiale; EPOTEK, comunica le tempistiche da rispettare, salvo poi consigliare di raddoppiarlo per ottenere migliori caratteristiche dall'incollaggio.

Da un punto di vista empirico si è provato che il tempo di curing può essere aumentato a piacimento senza effetti negativi e senza controindicazioni: ad esempio in alcuni documenti NASA (NASA-RP-1124 [3.10]) si parla di un profilo di curing per l'H20E di un'ora a 150°C, in contrapposizione ad un tempo minimo consigliato da EPOTEK di 5 minuti. Al contrario se il curing è troppo breve, la reazione di polimerizzazione non viene conclusa del tutto, a scapito della forza di adesione e del raggiungimento delle caratteristiche ottimali in termini di conducibilità elettrica.

Un'altra regola empirica fornita da EPOTEK (e comprovata sperimentalmente con questo studio) stabilisce che per ogni 10°C di diminuzione della temperatura di curing si deve duplicare il tempo d'esposizione (incrementando la temperatura di 10°C si può dimezzare il tempo necessario).

Nella fase di testing e dopo un'attenta analisi dei datasheet sia di HERAEUS, sia di EPOTEK, si sono considerate tre temperature teoriche di curing, a cui sono associati i corrispondenti tempi d'esposizione (tabella 3.4).

TEMPERATURA [°C]	TIPO DI ADESIVO	TEMPO DI ESPOSIZIONE
60	H20E	7 h
	PC3000	7 h
80	H20E	3 h
	PC3000	4 h
120	H20E	20 min
	PC3000	20 min

Tabella 3.4: tempi di esposizione in relazione alla temperatura di polimerizzazione ed al tipo di I.C.A.

A seguito della scelta si sono inseriti i prototipi in vetronite in un forno a convezione (figura 3.14).



Figura 3.14: vetroniti con film di I.C.A. nelle vaschette in alluminio all'interno del forno a convezione

A 120°C HERAEUS per la propria colla prescrive 20 minuti d'esposizione, mentre EPOTEK consiglia un minimo di 15 minuti; per questo si opta proprio per il tempo più prolungato (20 minuti), in modo da avere la stessa infornata. Alla temperatura di 80°C EPOTEK stabilisce 3 ore di curing, mentre per la colla HERAEUS PC3000, visto che il datasheet non specifica alcunché e visto le precedenti considerazioni, si fissa un tempo di 4 ore. Al contrario dei due livelli di temperatura sopra specificati, il curing a soli 60°C si è dimostrato molto più critico; infatti, sebbene la PC3000 sia già solidificata dopo 7 ore, la H20E dopo 6 ore d'esposizione si presenta non completamente indurita, e quindi è opportuno prolungare l'esposizione ancora per un'ora. Nei tre casi, relativi alle temperature (60, 80, 120)°C, si è verificato con una semplice osservazione del film al microscopio che la colla fosse completamente indurita.

### 3.2.2 Prototipi di trasduttori piezoelettrici

Si illustreranno ora le fasi, che ci consentiranno di realizzare la saldatura a base di colla conduttiva tra il pettine e la piastrina di materiale piezoelettrico, implicando tutti i materiali e tutti gli strumenti descritti nelle pagine precedenti di questo capitolo.

Tale saldatura è un vero e proprio incollaggio con I.C.A. tra i fingers del pettine ed il substrato, costituito dal PZT. Per garantire una stesura accurata e per la deposizione di due strisce di colla conduttiva sulla superficie del plate, si è progettato e realizzato un blocco in acciaio (figura 3.15a), lavorato e fresato secondo le esigenze di questo processo: una tasca centrale di dimensioni (30 x 14) mm e profondità 0,51 mm, ospiterà perfettamente il plate

(figura 3.15b), che sarà preventivamente sgrassato con acetone al fine di ottenere una polimerizzazione ed una saldatura migliori.

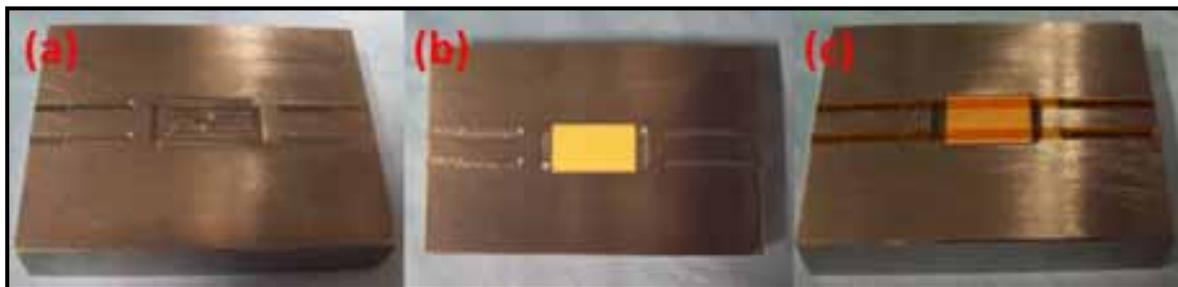


Figura 3.15: basetta in acciaio – a) parte superiore; b) inserimento della piastrina; c) adesione del nastro kapton per mascheratura

Altre quattro tasche rettangolari di dimensione (30 x 3) mm faranno da riferimento per l'adesione di un nastro, il kapton. E' un nastro di media adesione, che in questo lavoro viene usato per la mascheratura di due strisce rettilinee e per non far sporcare la superficie interna della piastrina. La larghezza del nastro utilizzato è di 3 mm per uno spessore di 0,07 mm. Questa strategia renderà più accurata e più semplice la stesura di colla conduttiva sul plate. Preparate le due strisce di kapton, si fanno aderire nelle rispettive tracce di riferimento, così da realizzare sulla ceramica due bande laterali parallele (figura 3.15c) di larghezza 1,3 mm, sulle quali sarà successivamente diffuso l'adesivo conduttivo.

La fase, che segue, prevede la preparazione della colla conduttiva e con una siringa si procede con la stesura dell'I.C.A. tra il bordo esterno del kapton ed il profilo laterale della ceramica (figura 3.16a) al fine di ottenere due strisce di materiale saldante non uniformi (figura 3.16b).

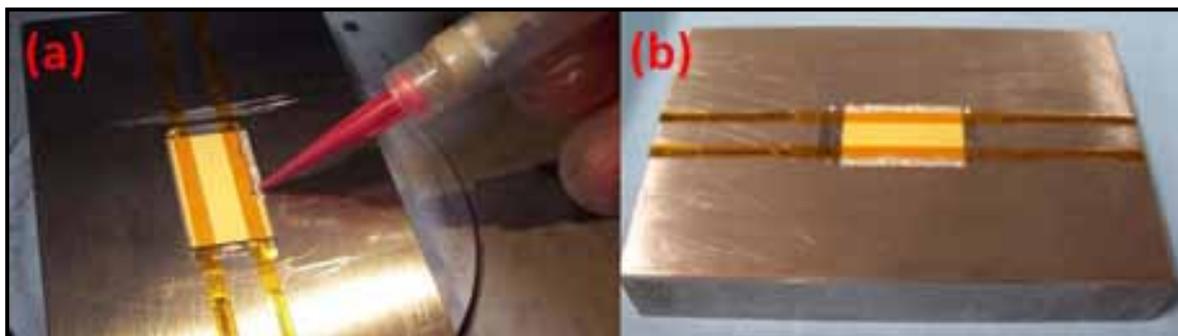


Figura 3.16: stesura adesivo elettricamente conduttivo – a) stesura con siringa; b) deposizione finale

Dovrà essere eseguita poi la fase di centrifugazione per ottenere uno strato omogeneo e conforme all'applicazione. Con un trincetto si taglia il kapton sulla superficie del supporto

in acciaio e si estrae la piastrina in modo delicato. Il plate con sopra le due strisce di colla conduttiva sarà attaccata al piano della basetta in alluminio dello spin coater con un nastro bi-adesivo a bassa adesione, tale da garantire sia la solidità durante la centrifugazione, sia la facilità di rimozione a conclusione del processo (figura 3.17a).

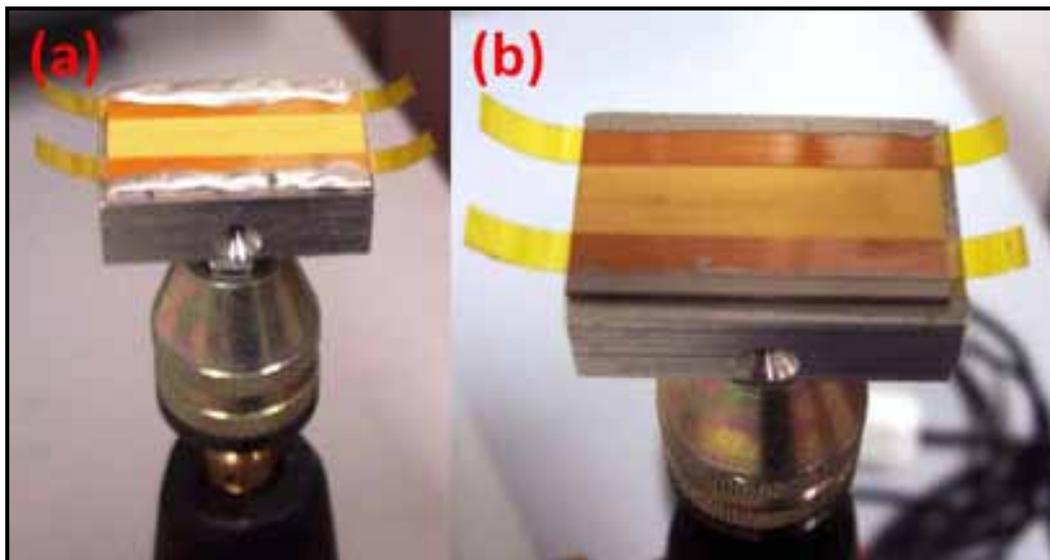


Figura 3.17: plate su spin coater – a) prima del processo di spin coating; b) dopo il processo di spin coating

Si aziona la rotazione, dopo aver impostato con debita attenzione i valori tempo d'applicazione e tensione d'alimentazione (ovvero il numero di giri/minuto) e si ottengono due film di colla conduttiva (figura 3.17b) con le seguenti caratteristiche:

- ✓ uniformità della stesura su tutta la lunghezza (23 mm) del plate;
- ✓ larghezza del film d'adesivo conduttivo di 1,3 mm;
- ✓ spessore desiderato in base al tempo d'applicazione ed al numero giri/minuto.

Viene poi rimossa molto delicatamente la piastrina e, dopo aver rimosso le due strisce di kapton, che consentono un'ottima mascheratura, si è pronti per la fase di incollaggio del pettine sul plate, realizzando così una vera e propria operazione di saldatura. La piastrina viene sistemata su di una base con tre riferimenti metallici, che servono per orientare perfettamente il PZT (figura 3.18a).

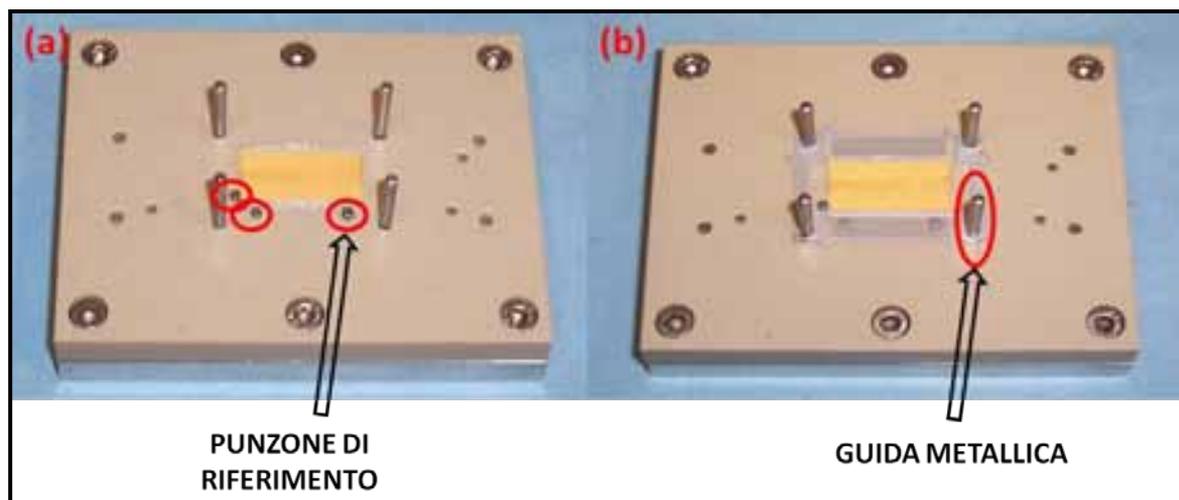


Figura 3.18: base per saldatura PZT – a) collocazione del plate in corrispondenza dei tre riferimenti metallici; b) sovrapposizione del pettine rivestito in Sn-Pb lungo le quattro guide metalliche

Si sovrappone il pettine al PZT, inserendolo lungo le quattro guide metalliche (figura 3.18b): i fingers si andranno a posizionare esattamente per 1,3 mm sopra le due strisce di film di colla conduttiva ancora allo stato liquido. Per garantire che lo spessore della saldatura possa essere controllato e per rendere questo processo ripetibile, si introduce una lastrina metallica (figura 3.19a) sulla superficie interna della piastrina. Lo spessore della placchetta sarà responsabile dell'altezza finale della saldatura, ovvero della somma tra lo spessore del pettine e lo spessore dell'adesivo conduttivo tra il finger ed il plate. Ovviamente la scelta dello spessore sarà dipendente dalla scelta del pettine:

- se il pettine è in solo ottone, lo spessore della lastra dovrà essere maggiore di 31  $\mu\text{m}$ ;
- se il pettine è rivestito in Sn-Pb, lo spessore della lastra dovrà essere maggiore di 57  $\mu\text{m}$ .

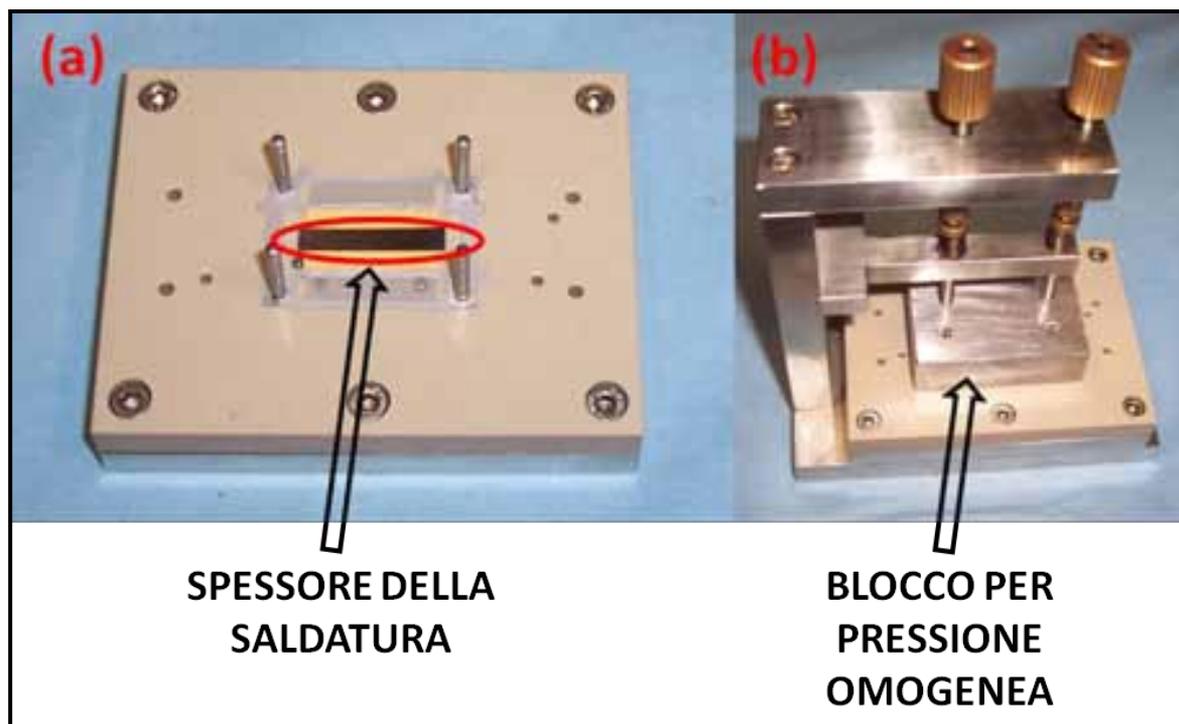


Figura 3.19: a) posizionamento della lastra di spessore della saldatura; b) blocco per pressione uniforme su tutta la piastrina

Sarà, poi, utilizzato un blocchetto in acciaio (figura 3.19b) con entrambe le superfici rettificate e lucidate, sovrapposto sul sistema pettine + piastrina, in modo da realizzare uno specifico spessore di saldatura e per rendere questo processo il più possibile ripetibile. La superficie del blocco pressore, che sarà a contatto diretto con il pettine e con i due film di adesivo conduttivo, sarà bagnato precedentemente con una soluzione in teflon, in modo da non far incollare lo stesso blocco alla ceramica. Si procede poi con la sovrapposizione del pressore sul sistema pettine + plate, facendolo scorrere in modo adagio lungo le quattro guide. Affinché si possa ottenere uno spessore di saldatura il più accurato possibile (il più congruo possibile con l'altezza della lastrina metallica), si fissa l'intero blocco in un morsetto (figura 3.19b). A questo punto della realizzazione si prevede l'inserimento in forno a convezione (figura 3.20) dell'intero morsetto: viene effettuata così la fase di polimerizzazione, che salderà il pettine alla piastrina di materiale piezoelettrico.



Figura 3.20: inserimento del morsetto nel forno a convezione

Impostando la temperatura, che si desidera avere per il curing, ed atteso il tempo necessario per la polimerizzazione (in base alla specifica “curing profile” del datasheet), viene tirato fuori il morsetto. E’ prevista una fase di raffreddamento dell’intero sistema, a cui segue l’estrazione del campione.

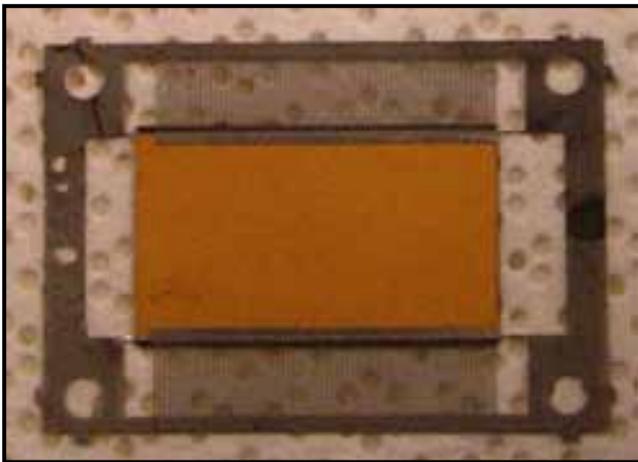


Figura 3.21: piastrina di PZT saldato con il pettine in Sn-Pb

Per verificare la qualità della saldatura si procede con un’ispezione ottica al microscopio 10x (figura 3.22) per stabilire che i fingers abbiano una buona adesione sul plate .

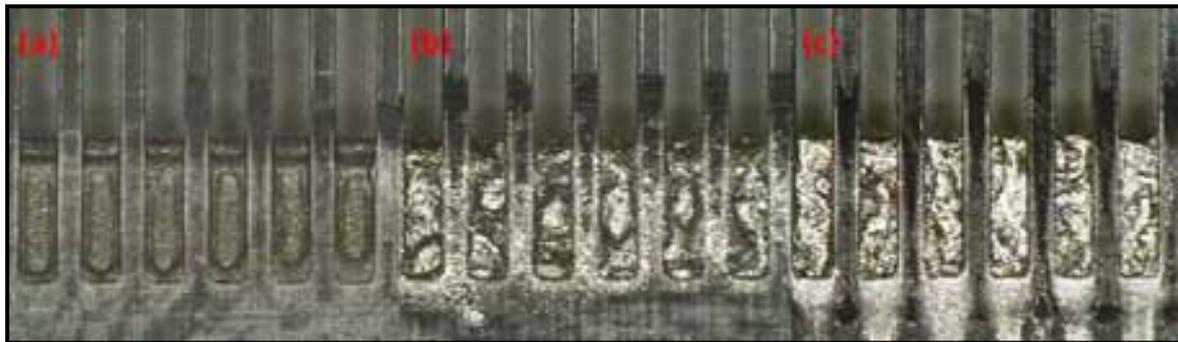


Figura 3.22: saldatura su PZT @80°C con – a) HERAEUS PC3000; b) EPOTEK H20E; c) EPOTEK EE129-4

La saldatura con HERAEUS PC3000 (figura 3.22a) permette di comprendere come l'uniformità di questa resina possa influenzare positivamente l'aderenza del pettine al plate: infatti, tutta la superficie dei finger sarà bagnata e, quindi, comporta un'ottima adesione. A seguito dell'incollaggio del pettine sulla piastrina PZT con colla conduttiva EPOTEK (figure 3.22b e 3.22c) si riscontrano comunque degli spazi poveri di colla conduttiva tra un finger e l'altro, in cui si può scorgere la zona nuda del materiale piezoelettrico sottostante. Tuttavia, anche per gli adesivi EPOTEK l'adesione è paragonabile ad HERAEUS PC3000.

Se non si riscontrano anomalie nell'incollaggio, si avanza con la realizzazione di 64 microtrasduttori, tagliando con un disco metallico di precisione la piastrina con un passo di taglio di 0,34 mm, in modo da ottenere 64 elementi, le cui caratteristiche sono riportate in figura 3.23. La scelta di considerare come passo di taglio 0,34 mm è stata fatta sia per semplicità realizzativa, sia per poter caratterizzare elettricamente i microtrasduttori: in questo modo infatti è possibile effettuare le misure di resistenza elettrica tra due fingers su lati opposti per monitorare la conformità e l'affidabilità della saldatura con le colle conduttive.

Il taglio è realizzato attraverso un'apposita macchina automatizzata a controllo numerico.

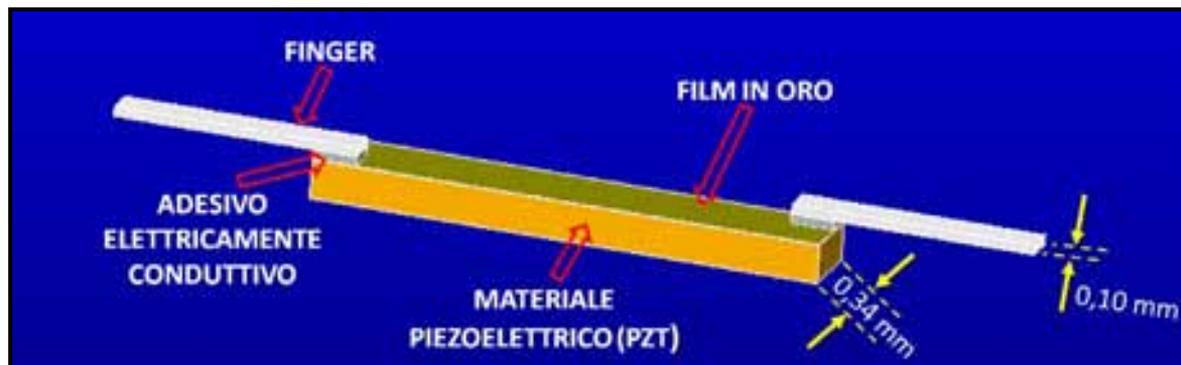


Figura 3.23: microtrasduttore di materiale PZT (disegno non in scala)

Ogni elemento è un microtrasduttore di misura 0,34 mm in larghezza x 14 mm in lunghezza. Già con le prime realizzazioni di tali prototipi è stato possibile comprendere come gli I.C.A. fossero alquanto versatili e performanti nelle microsaldature. Occorre aggiungere 10 mm in lunghezza per ogni finger, che è saldato all'estremo dell'elemento, e tramite il quale si ecciterà elettricamente il singolo componente. A seguito del taglio si eseguirà nuovamente un'ispezione al microscopio ottico, per assicurare che non si siano avute rotture premature delle saldature e che i tagli siano stati realizzati in modo allineato e preciso (figura 3.24).

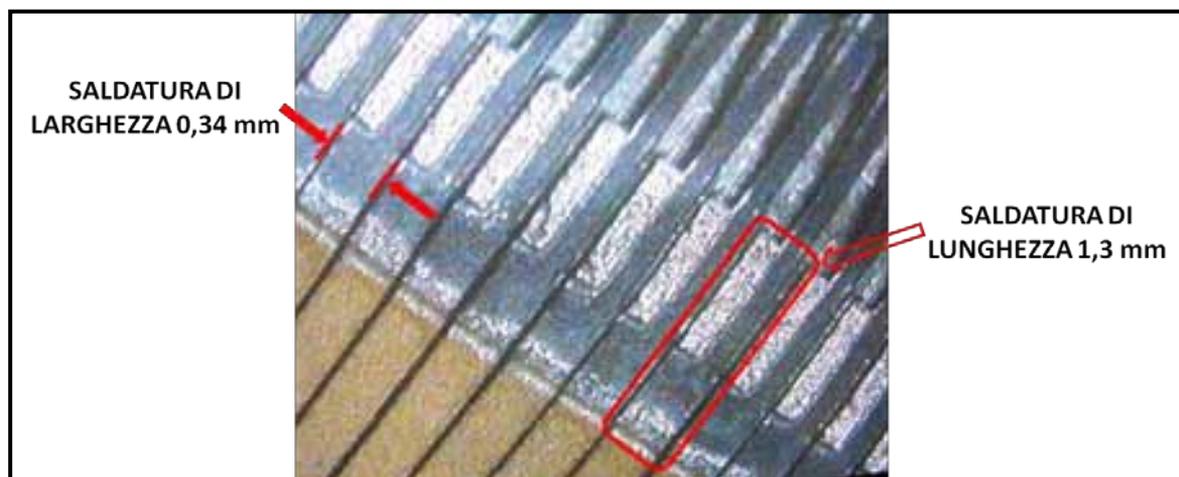


Figura 3.24: vista dall'alto della serie di microtraduttori piezoelettrici ottenuti con il taglio meccanico

### 3.2.2.1 Prototipi di trasduttori piezoelettrici incollati su disco adesivo

In Figura 3.25 è mostrato il prototipo costituito da 64 microtrasduttori, che è stato incollato su di un disco trasparente di materiale adesivo, che consente sia un'ottima maneggevolezza, sia un vantaggio dal punto di vista di vincolo dei finger nel momento della misura della resistenza elettrica.

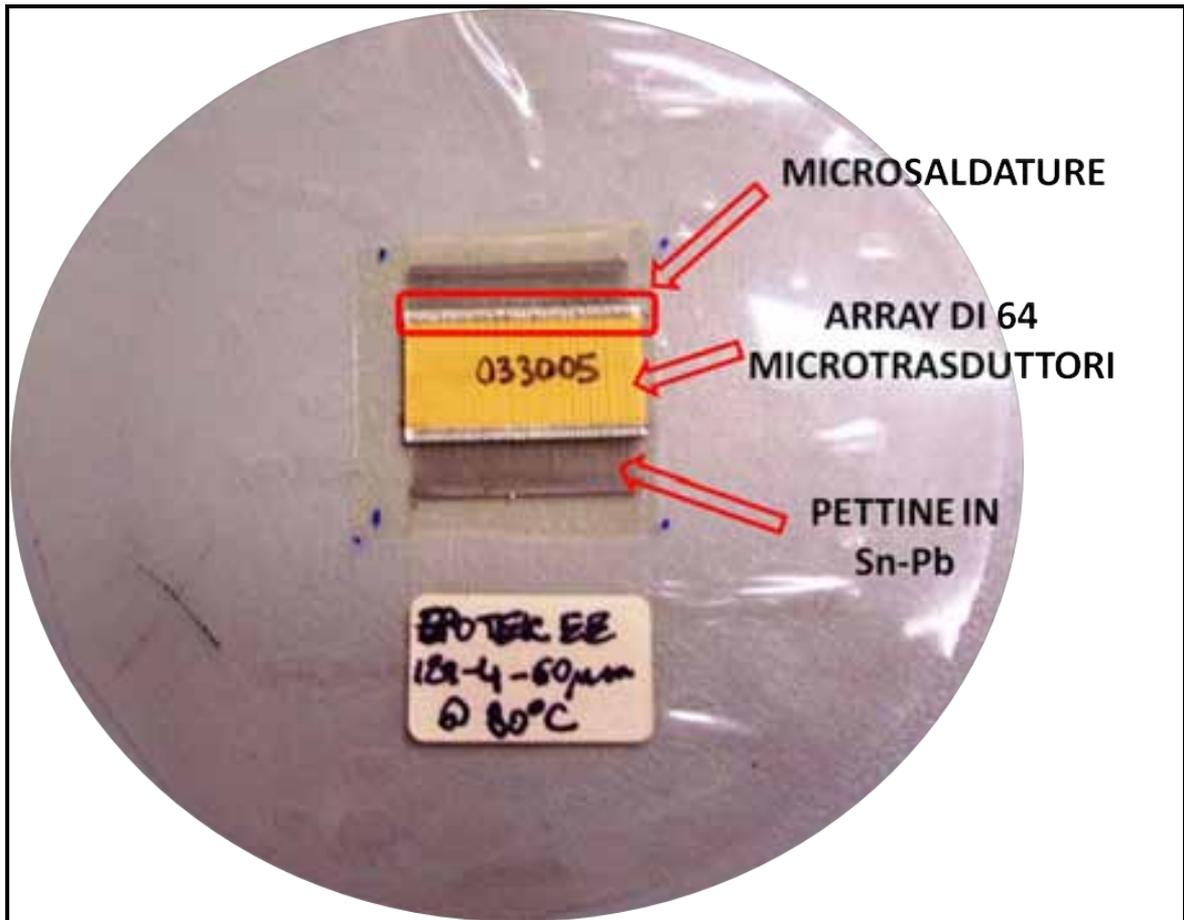


Figura 3.25: piastrina PZT tagliata in 64 elementi fatta aderire su disco di adesivo

### 3.3 PROTOTIPI DI TRASDUTTORI PIEZOELETTRICI INCOLLATI SU BACKING PER PROVE DI VIBRAZIONE MECCANICHE

In base alle conoscenze maturate con il processo di realizzazione dei prototipi di trasduttori piezoelettrici, i campioni, che saranno sottoposti alle prove di qualifica di vibrazione meccanica, prevedono l'incollaggio del PZT con il pettine saldato con I.C.A. su un supporto costituito principalmente da un blocco di alluminio e da un blocco di materiale gommoso, quale il backing, che ha una formulazione chimica tale da permettere l'attenuazione degli ultrasuoni generati dai microtrasduttori, realizzati in questo lavoro di ricerca (figura 3.26). La base in alluminio prevede un foro filettato di 8 mm di diametro, su cui è stata avviata sia una vite senza testa (in linguaggio tecnico "prigioniero"), sia un dado di fissaggio. I sei supporti (backing + blocco alluminio + vite + dado) sono stati preparati e

realizzati in modo che il peso di ciascuno di essi sia lo stesso e quindi che i prototipi siano confrontabili tra loro.



Figura 3.26: supporto per array di trasduttori per prove meccaniche in vibrazione

L'incollaggio della superficie del plate opposta al lato delle saldature sulla superficie del blocco di backing è una fase piuttosto delicata, in quanto è stato necessario un microscopio ottico 10x per ottenere un perfetto allineamento, al fine di ottenere prototipi confrontabili tra loro. Successivamente si procede con il taglio meccanico e si ottengono 64 microtrasduttori, vincolati al backing. Come per i prototipi destinati alle prove in temperatura, l'operazione di taglio meccanico non comporta alcuna frattura o guasto delle micro-conessioni; a posteriori rimane comunque necessaria l'ispezione al microscopio ottico per evidenziare possibile cricche o errori di taglio.

Per ricavare la risposta del prototipo alle sollecitazioni meccaniche, imposte dal banco vibrante durante le prove di vibrazione, si rende necessario fissare sui campioni un trasduttore (accelerometro), in grado di rilevare l'accelerazione e convertirla in segnale

elettrico. Poiché la collocazione dell'accelerometro sul piano del plate PZT potrebbe danneggiare irreversibilmente le saldature dei prototipi, è stato necessario realizzare un apposito supporto sul quale posizionare l'accelerometro (figura 3.27). Inoltre, con l'aggiunta dell'accelerometro si potrebbe modificare il comportamento in vibrazione del prototipo, causando fenomeni indesiderati.



Figura 3.27: supporto per sensore di vibrazione (accelerometro) per prove meccaniche in vibrazione

Il supporto utilizzato consiste in un blocco di backing ed in un blocco di alluminio con un foro filettato di 8 mm di diametro, in cui viene inserita una vite insieme al dado di fissaggio per l'ancoraggio al banco vibrante.

Per essere certi di ricavare la stessa accelerazione meccanica presente sui prototipi, il peso del supporto per l'accelerometro è stato realizzato in modo tale che:

$$\begin{aligned} & \text{PESO (backing + vite}_1 + \text{dado + accelerometro)} \\ & = \\ & \text{PESO (backing + vite}_2 + \text{dado + prototipo)}. \end{aligned}$$

### 3.4 REALIZZAZIONE DI UN SISTEMA AUTOMATICO DI MISURA

Per l'effettuazione delle misure di resistenza elettrica, che servono a caratterizzare i campioni sollecitati prima e dopo le prove di qualifica in temperatura ed in vibrazione, viene configurato un adeguato sistema automatico di misura (figura 3.24).

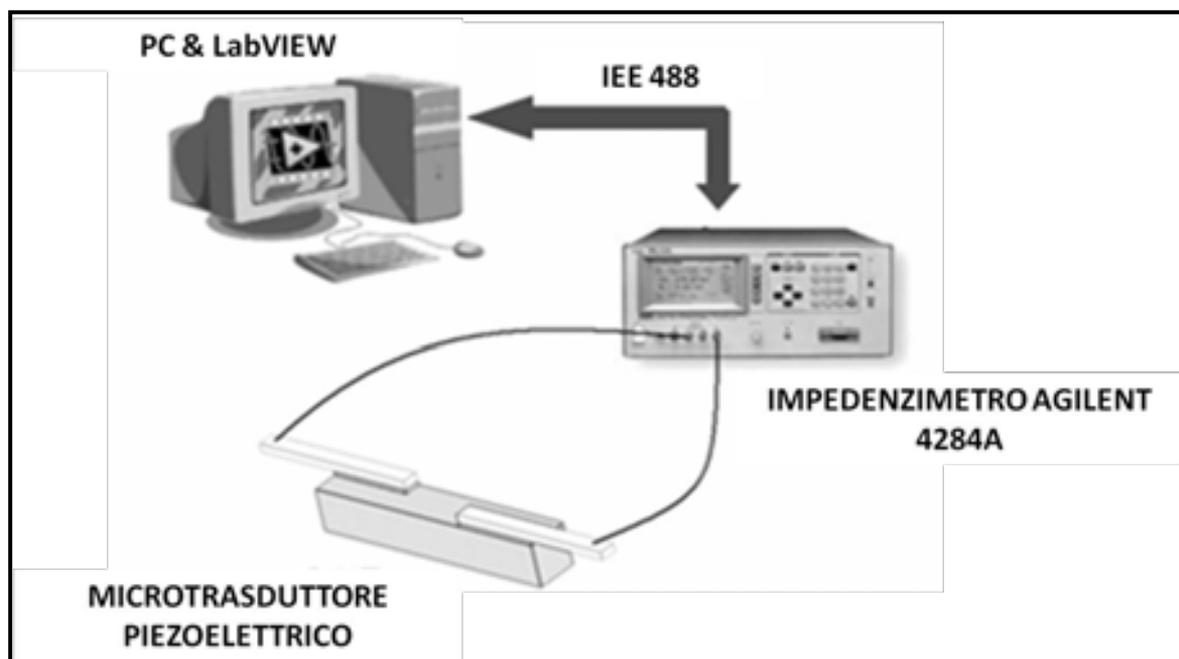


Figura 3.28: schema di principio dello strumento automatico di misura: un PC con installato il software LabVIEW comanda l'impedenzometro Agilent attraverso lo standard IEEE 488

La strumentazione utilizzata consiste nell'impedenzometro di precisione a ponte LCR AGILENT 4284A ed un PC ad esso connesso con un cavo IEEE 488. Il software LabVIEW installato sul PC permette di controllare lo strumento in remoto attraverso un virtual instrument VI. In aggiunta all'apparecchiatura appena menzionata si è fatto ricorso ad un sistema di puntamento con due aghi sottili (figura 3.29), ad una webcam da 300 kpixel e da un microscopio ottico 10x (figura 3.30).



Figura 3.29: posizionamento dei due aghi su un microtrasduttore per la misura della resistenza elettrica [3.11]

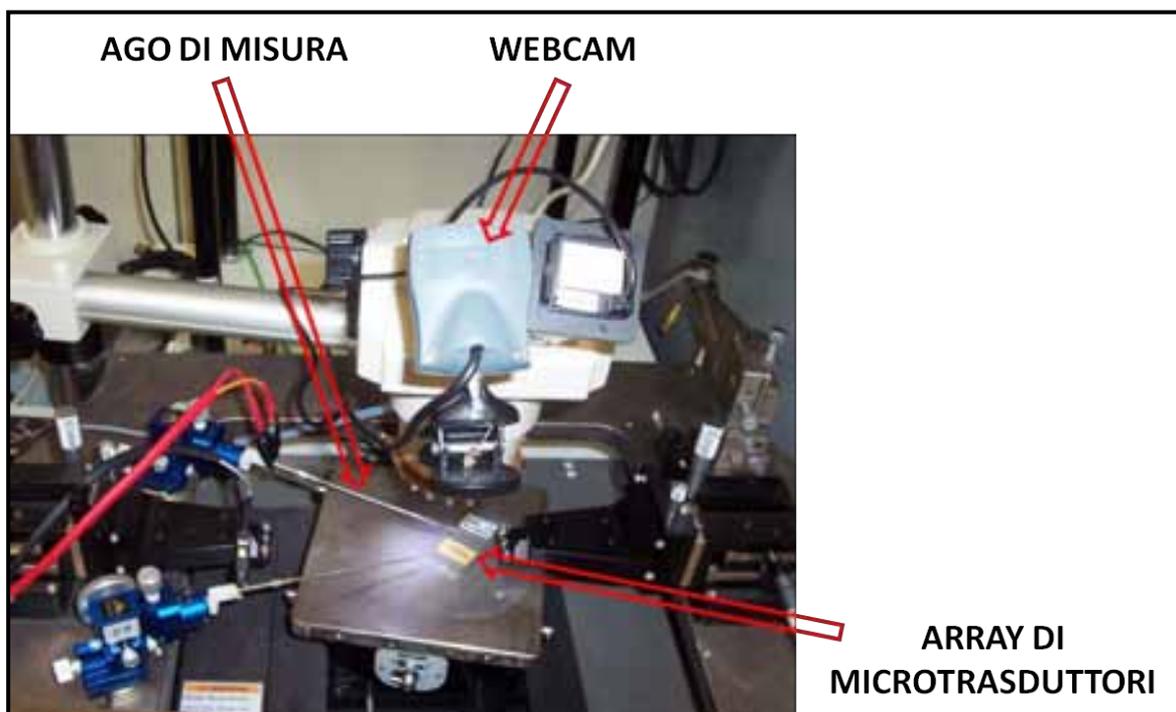


Figura 3.30: posizionamento dei due aghi su un microtrasduttore per la misura della resistenza elettrica

Oltre alla realizzazione del file per l'acquisizione automatica dei dati, di cui parleremo nei prossimi paragrafi, è stato necessario eseguire la taratura del sistema di misura per la presenza di un cavo di lunghezza 1 m tra l'impedenziometro ed i due morsetti fissati ai due blocchetti con ago (figura 3.31). Si è previsto, infatti, di misurare preliminarmente la resistenza elettrica ponendo a contatto direttamente i due aghi metallici, in modo da togliere tale contributo elettrico. Questa operazione di setup consente di rilevare la resistenza elettrica del prototipo sotto osservazione.



Figura 3.31: sistema di misura

### 3.4.1 Cenni al linguaggio di programmazione di LabVIEW

Un virtual instrument, o VI, è un file di codice LabVIEW, scritto in linguaggio “G” (da graphical, linguaggio grafico), che viene interpretato dal programma ed eseguito. Essendo LabVIEW uno standard ‘de facto’ nell’automazione dei processi di misura, il produttore di strumenti di misura, che hanno la caratteristica di poter essere comandati in remoto, si premura di fornire dei driver compatibili con LabVIEW; di conseguenza la creazione di routine per compiere in automatico delle misurazioni è notevolmente semplificata.

Lo strumento virtuale è in pratica un’applicazione software, che permette di effettuare la misura sullo strumento reale interagendo esclusivamente con il mouse e la tastiera del PC su una schermata, che simula il pannello frontale di uno strumento ideale, che abbia tutte le funzioni richieste dall’utilizzatore per quella specifica applicazione contingente. La versatilità di un VI è tale da permettere di comandare anche più di uno strumento in contemporanea, di effettuare operazioni ripetitive in automatico, di rielaborare a piacimento i dati ottenuti dalle misure e memorizzarli. Il VI è strutturato in due parti

fondamentali: la prima è il front panel (pannello frontale), la seconda il block diagram (diagramma a blocchi). Il front panel, come già accennato, simula il pannello di controllo di uno strumento e consiste essenzialmente in controls (controlli) ovvero manopole, pulsanti, campi di input, e indicators (indicatori) campi di output, grafici. Il pannello frontale del VI è in estrema sintesi l'interfaccia software con la quale l'utilizzatore dello strumento virtuale interagisce. Il diagramma a blocchi invece è il livello del VI destinato al programmatore: in esso è contenuto il codice sorgente, che realizza lo strumento virtuale. La caratteristica del LabVIEW consiste nel fatto che tale sorgente non è di tipo testuale, come per la maggior parte dei linguaggi di programmazione (Java, C, Fortran), bensì di tipo grafico. Il codice si presenta appunto come una serie di blocchi che realizzano il diagramma di flusso della routine: le variabili sono rappresentate da fili colorati, che partono da blocchi di allocazione di memoria (dichiarazioni di costanti o di controls), entrano in blocchi di elaborazione, nei quali subiscono le variazioni del caso, e fuoriescono, sempre come fili, fino a giungere (tipicamente) negli indicators. Esistono ampie librerie di blocchi di elaborazione, che permettono in pratica di fare qualunque manipolazione dei dati si desideri; inoltre, vi è la possibilità di richiamare ricorsivamente altri VI, che in tal caso vengono indicati come subVI (VI subordinati o sottoVI). Le strutture, come i cicli iterativi, ad esempio il for del linguaggio C, vengono simboleggiate da cornici rettangolari, i cui blocchi contenuti sono la parte di sorgente da ripetere per il numero di volte specificato. La peculiarità di questo linguaggio però non consiste tanto nel mero aspetto esteriore, né nelle grandissime possibilità di interazione con strumenti reali, ma nelle possibilità di esecuzione di più blocchi in parallelo. Infatti, se in un linguaggio testuale la chiamata a due funzioni è fatta consecutivamente (prima l'una e poi l'altra), nel codice LabVIEW l'esecuzione di due blocchi (che richiedono dati non interdipendenti) può avvenire contemporaneamente. Questo fatto, unito all'uso di un hardware adeguato, comporta notevoli vantaggi in termini di applicazioni real-time, che è un altro punto di forza del LabVIEW. Questa caratteristica di parallelismo comporta addirittura l'esigenza di dotare il codice di una struttura, che non si trova in nessun altro linguaggio: la sequenza. Essa consiste in una cornice che stilizza una pellicola cinematografica, dove i blocchi contenuti in ogni fotogramma sono eseguiti solo dopo che tutti gli elementi del fotogramma precedente hanno terminato l'elaborazione.

### 3.4.2 Descrizione del VI realizzato

Lo strumento virtuale realizzato (figura 3.32), per effettuare le misure di resistenza elettrica in modo automatico, consiste in una routine automatica, che permette di fare una scansione in frequenza dei valori di resistenza e ammettenza.

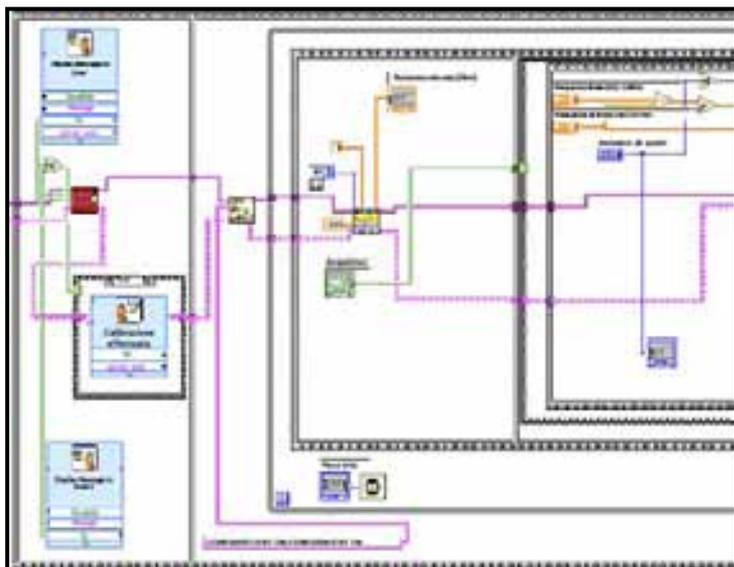


Figura 3.32: parte del block diagram del VI realizzato

La banda che deve essere analizzata viene fissata sul front panel del VI, mentre, in un altro apposito campo di input, si stabilisce il numero di punti su cui effettuare la scansione (figura 3.33). A questo punto con un solo click su un pulsante dell'interfaccia, l'impedenziometro riceve le opportune istruzioni, attraverso l'interfaccia GPIB con gli appositi driver, ed esegue le misure stabilite. Prima dell'inizio della procedura di misura è anche possibile, e consigliabile, effettuare una calibrazione sia in corto circuito, sia in circuito aperto; tale accortezza permette di compensare eventuali resistenze e ammettenze parassite presenti nei terminali di misura come l'effetto parassita del cavo di lunghezza 1 m, che collega l'impedenziometro con il sistema ad aghi. Terminata la scansione in frequenza i valori misurati vengono visualizzati su un grafico e, se necessario e richiesto, possono essere salvati su un file per essere disponibili in seguito.

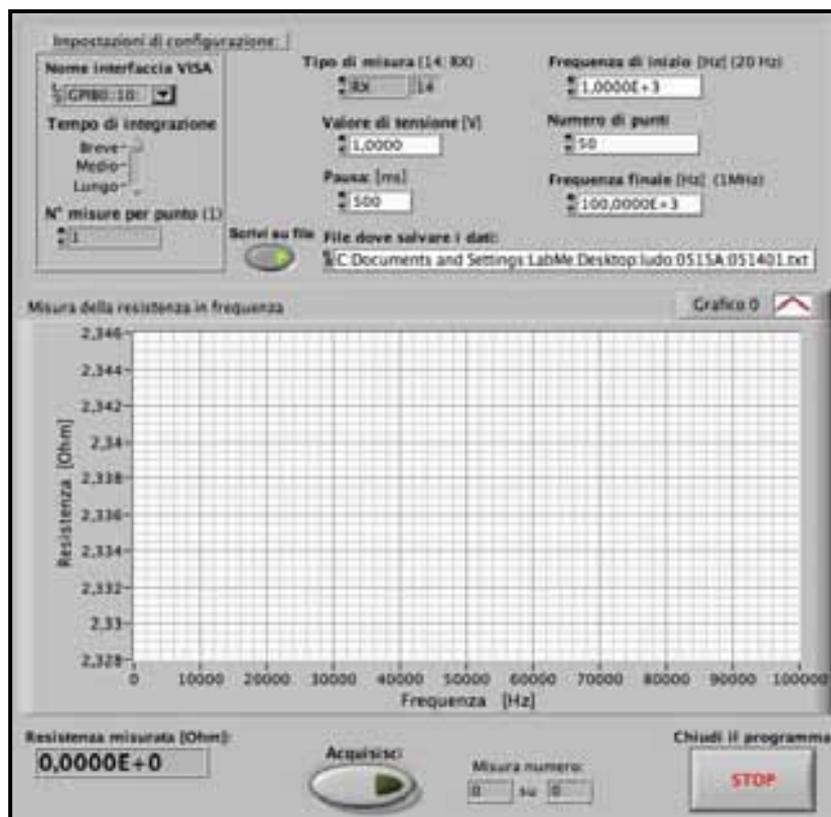


Figura 3.33: front panel del VI realizzato

**BIBLIOGRAFIA**

- [3.01] J. P. F. Charpin, M. Lombe, T. G. Myers, *Spin Coating of non-Newtonian Fluids with a Moving Front*, Physical Review E 76, 2007.
- [3.02] D. S. Steinberg, “Vibration Analysis for Electronic Equipment”, *John Wiley & Sons*, ISBN 0-471-37685-X, 2000.
- [3.03] M. D. Fletcher, *Electromagnetic Actuator*, U.S. Patent Office, 2005, US Pat. 2005/0104697 A1.
- [3.04] JESD22-B103B, *Jedec Standard – Vibration, Variable Frequency*, JEDEC Solid State Technology Association, 2006.
- [3.05] CEI EN 60068-2-6, *Prove ambientali – Vibrazioni (sinusoidali)*, 1996.
- [3.06] MIL-STD-202G, *Test Method Standard – Electronic and Electrical Component Parts*, U.S. Department of Defense, 2002.
- [3.07] N. F. Nissen, L. Stobbe, K. Schichke, J. Muller, H. Reichl, “European Environmental Legislation – Insights into the EuP Process”, *IEEE International Electronics Manufacturing Technology Symposium*, pagg. 325-331, ISBN 978-1-4244-1336-2, 2007.
- [3.08] MIL-STD-883F, *Test Method Standard – Microcircuits*, U.S. Department of Defense, 2004.
- [3.09] E. Suhir, Y. C. Lee, C. P. Wong, *Micro and Opto-Electronic Materials and Structures*, Springer, ISBN 978-0-387-27974-9, 2007.
- [3.10] NASA-RP-1124, *Outgassing Data for Selecting Spacecraft Materials*, NASA, Goddard Space Flight Center, Jun. 1997.
- [3.11] M. Catelani, V. L. Scarano, R. Singuaroli, F. Bertocci, P. Palchetti “RoHS requirements for electronic applications: measurements of characteristics of silver epoxy adhesives solder joints”, *16<sup>th</sup> IMEKO – TC4 Symposium*, Florence, Italy, Sept. 22-24, 2008.

# CAPITOLO 4

## PROVE DI QUALIFICA IN TEMPERATURA ED IN VIBRAZIONE

Dalla raccolta di articoli scientifici e dallo studio bibliografico all'inizio del presente lavoro di ricerca è emerso che la conduttività elettrica degli adesivi elettricamente conduttivi, instabile sotto condizioni di elevate temperature ed umidità, e la bassa resistenza meccanica delle interconnessioni erano i maggiori ostacoli, che impedivano alle colle conduttive sperimentate fin a quel momento di essere diffuse a livello produttivo e di sostituire completamente le saldature con leghe. Con le nuove formulazioni di ICAs si prometteva una miglior affidabilità sia dal punto di vista elettrico, sia dal punto di vista meccanico anche su metallizzazioni non nobili [4.01]. Al fine di dare una caratterizzazione d'affidabilità delle connessioni e delle saldature con gli I.C.A. saranno pianificate ed eseguite prove di qualifica sia termiche, sia meccaniche, per analizzare quelle cause di guasto, che solitamente portano un componente elettronico al malfunzionamento e/o al deterioramento elettrico. Si descriveranno le prove in temperatura, che servono ad accelerare i meccanismi di guasto e ad evidenziare l'insorgere di degradazioni del materiale dovute all'ossidazione; questa infatti secondo [4.02-4.05] comporta forti variazioni della resistenza di contatto nelle applicazioni con I.C.A. . Invece, con le prove in vibrazione si vuole verificare la resistenza alle sollecitazioni meccaniche di microconnessioni nei prototipi di microtrasduttore. Saranno riportati e discussi ampiamente i risultati.

### 4.1 PROVA CALDO-SECCO CONTINUO

L'obiettivo di questa prima prova in temperatura è di comprendere il comportamento elettrico degli adesivi conduttivi quando sottoposti a temperature elevate. E' stato scelto di provare testare l'adesivo conduttivo HERAEUS PC3000, in quanto dagli stessi report dell'azienda HERAEUS era emerso che tale resina subisce un incremento di conducibilità

elettrica se sottoposta a temperature superiori a 80°C. In base alle indicazioni ed alle specifiche riportate nei test HERAEUS si è scelto di effettuare 20 cicli termici (un ciclo di 24 h) mantenendo la temperatura costante pari a 100°C (figura 4.1).



Figura 4.1: profilo termico teorico per prova caldo-secco continuo

Per la prova sono stati scelti due campioni diversi: una piastrina di vetronite di spessore 1,5 mm con il film di adesivo HERAEUS PC3000 (di seguito PC3000) depositato su due pad in rame (figura 4.2a) ed una piastrina di vetronite con film e pad in rame (figura 4.2b). Quest'ultimo viene utilizzato come campione di confronto al fine di monitorare l'eventuale variazione della resistenza elettrica del rame sotto la sollecitazione termica, che comporterebbe un ulteriore contributo, non voluto, nella misura della conducibilità del film di I.C.A. .

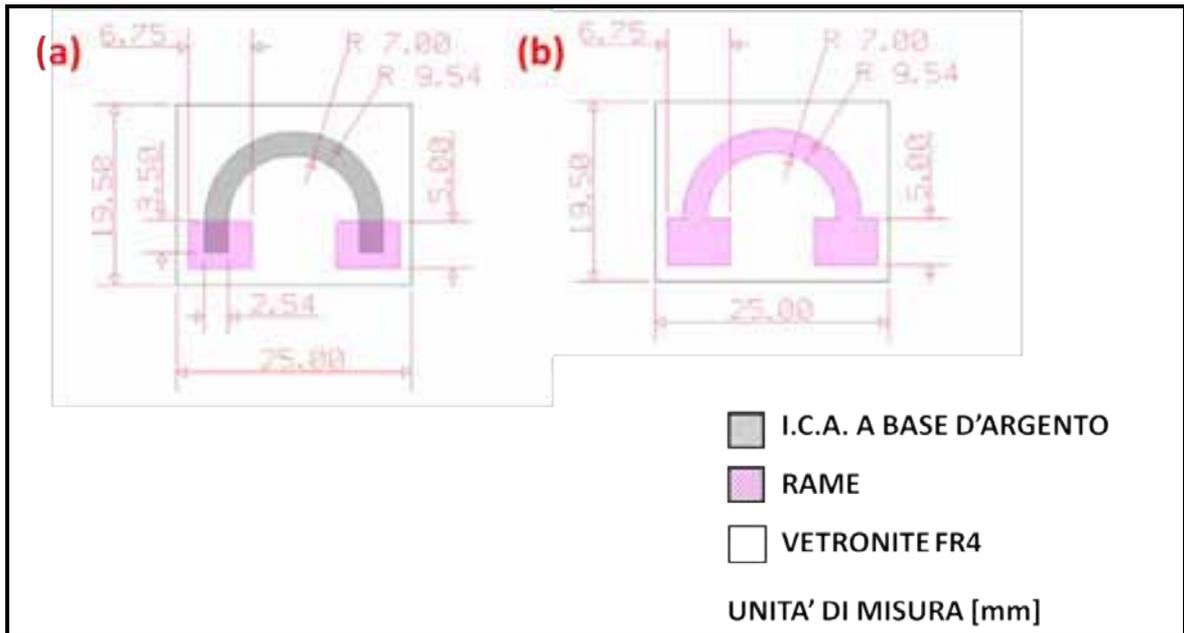


Figura 4.2: dimensioni geometriche dei campioni per prova caldo-secco continuo – a) film di I.C.A. su pad in rame; b) film di rame su pad in rame

La polimerizzazione del prototipo in figura 4.2a è avvenuta nel forno a convezione ISCO RS232 (figura 4.3), dopo una caratterizzazione preliminare delle sue prestazioni. Infatti, con il data logger AGILENT 34970A (sistema di acquisizione dati), collegato ad una termocoppia di tipo PT100, è stata realizzata una mappatura termica dell'ambiente interno del forno.



Figura 4.3: forno a convezione per prova caldo-secco continuo

Tale sistema di acquisizione è stato collegato ad un PC che, attraverso il programma dedicato DLOGGER ha permesso di visualizzare l'andamento della temperatura rilevata dalla termocoppia PT100, che è stata inserita all'interno del forno. Si è potuto constatare che la temperatura, nelle 24 ore di durata di un ciclo termico caldo-secco continuo è rientrata nell'intervallo  $(98,0 \div 102,5)^{\circ}\text{C}$ ; il gradiente termico scelto nel profilo teorico, che va da  $23^{\circ}\text{C}$  a  $100^{\circ}\text{C}$ , è risultato troppo spinto, in quanto il forno ha potuto garantire solo un gradiente di  $+6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , che ha portato a 10 minuti di ritardo il raggiungimento della massima temperatura ( $100^{\circ}\text{C}$ ) per ogni ciclo. Tuttavia tale rallentamento non ha comportato alcuna conseguenza per l'esecuzione della prova di qualifica stessa.

Con due ulteriori termocoppie di tipo T, connesse al data logger, si sono rilevate le temperature in prossimità della superficie dei due campioni, in modo da poter verificare e validare che i provini seguissero fedelmente e puntualmente il profilo termico impostato.

Per poter verificare l'andamento e le variazioni della resistenza elettrica del film di I.C.A. sono stati utilizzati due impedenzimetri di precisione a ponte LCR AGILENT 4284A (figura 4.4a) connessi rispettivamente con le due piazzole in rame dei campioni sotto test (figura 4.4b): per la connessione elettrica si sono utilizzati morsetti a coccodrillo; i pad in rame si sono dimostrati una valida soluzione per la caratterizzazione dei prototipi.



Figura 4.4 – a) impedenzimetri di precisione a ponte LCR AGILENT 4284A ; b) campioni testati nel forno

I due impedenzimetri sono stati collegati con un cavo IEEE 488 ad un PC (figura 4.5); attraverso il software LabVIEW 7.1 si è proceduto in un controllo in remoto i due strumenti, utilizzando un virtual instrument (VI). Mediante tale strumentazione si è inviato

sui campioni un segnale impostato alla tensione efficace di 1 V e frequenza variabile nell'intervallo (1 ÷ 100) kHz. Con il metodo volt-amperometrico i due impedenzimetri hanno registrato tensione e corrente dei rispettivi campioni, in modo da poter registrare i valori della resistenza elettrica con l'elaborazione dei dati in uscita dal VI.



Figura 4.5: sistema di misura della resistenza elettrica nella prova caldo-secco continuo

Si è convenuto di effettuare 20 cicli di durata 24h ciascuno, all'interno dei quali sono stati acquisiti 50 valori di resistenza elettrica nell'intervallo (1 ÷ 100) kHz ogni 0,5 s. Le misure, ripetute in tutto l'arco delle 24h di prova, sono state memorizzate in un foglio dati. Nel grafico di figura 4.6 si riportano i valori di resistenza elettrica del film di HERAEUS PC3000, normalizzati rispetto il valore di  $1,9\Omega$ , misurato prima dell'esposizione alla prova di qualifica.

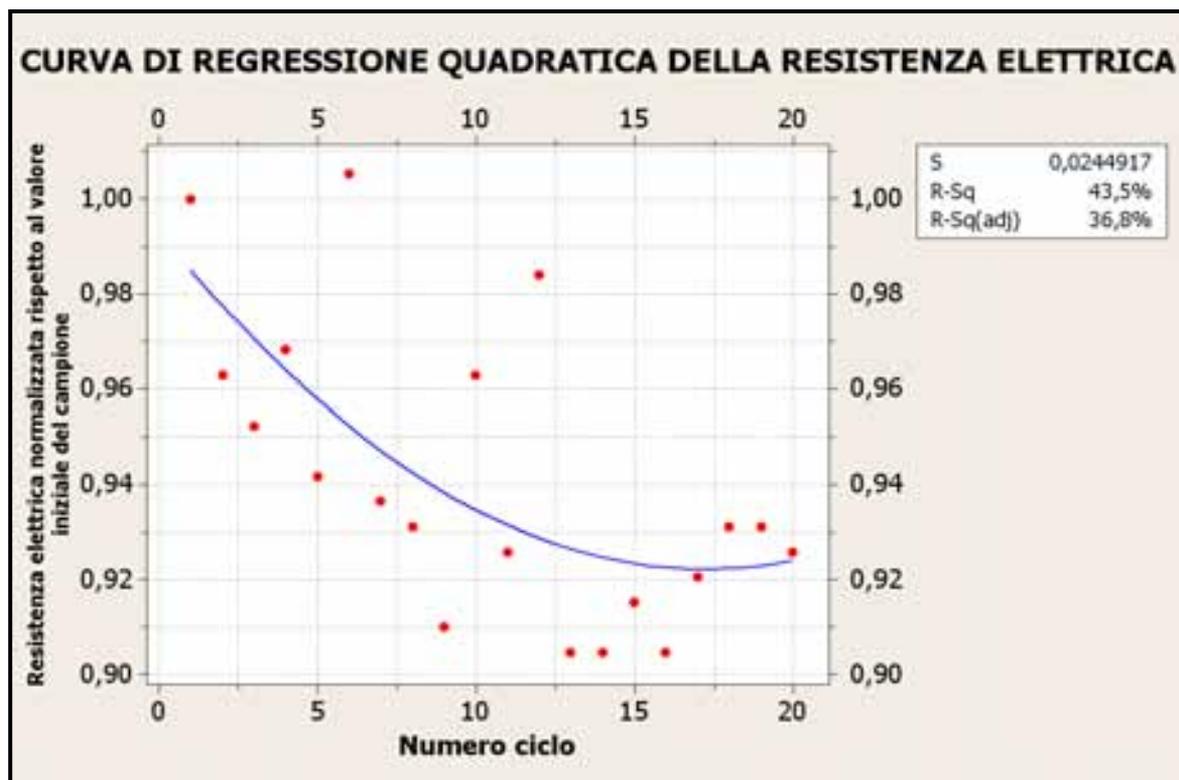


Figura 4.6: profilo resistenza elettrica del film di HERAEUS PC3000 su vetronite per  $f = 20$  kHz

Per ogni ciclo si è riportato un solo valore di resistenza elettrica, ottenuto come media dei valori registrati alla frequenza di 20 kHz. Dall'analisi dei dati raccolti nei 20 cicli della prova caldo-secco si è riscontrato che per le frequenze superiori a 70 kHz compaiono fenomeni induttivi che influenzano il valore di resistenza elettrica misurato. Come si può notare dall'andamento del grafico di figura 4.6 il range di variazione della resistenza elettrica del film di I.C.A. è piuttosto ampio e la tendenza al passare dell'esposizione a temperatura di 100°C propone un aumento della conducibilità di circa il 10% fino al 17-18esimo ciclo. Dunque, si mostra che, mantenendo una temperatura di 100°C per 17 cicli (per complessive 408 ore), la resistenza elettrica si abbassa notevolmente fino a stabilizzarsi nell'intervallo (18÷20) ciclo (432 ÷ 480) ore. I risultati ottenuti con la colla conduttiva mostrano e, confermano dunque, l'attendibilità degli studi effettuati dalla stessa HERAEUS. Per completezza occorre aggiungere che la pista di rame ha mostrato per l'intera durata della prova di qualifica caldo-secco continuo un valore stabile di  $0,07\Omega \pm 3\%$  e questo permette di escludere un contributo aggiuntivo della resistenza elettrica dei due pad in rame, su cui sono state rilevate le misure.

Considerando che il prototipo di adesivo conduttivo su vetronite è stato sottoposto ad elevate temperature (100°C) per un lungo periodo di prova, è possibile affermare che la

colla utilizzata ha presentato una buona stabilità nel tempo dal punto di vista della conducibilità elettrica. In aggiunta, dalle analisi delle misure rilevate dopo ogni sessione di 24h le deviazioni standard si discostano poco dalla resistenza media calcolata per ogni ciclo: questa è un'ulteriore conferma della stabilità in termini di resistenza elettrica del materiale utilizzato.

Nello sviluppo di questa ricerca e parallelamente alle prove termiche, che saranno descritte nei prossimi paragrafi, si sono esposti alla prova caldo-secco continuo anche prototipi in EPOTEK H20E e EPOTEK EE129-4 ottenendo gli stessi risultati ottenuti con HERAEUS PC300, ovvero una stabilità elettronica sotto l'esposizione ad un ambiente caldo-secco piuttosto severo.

Occorre riportare una piccola considerazione per quanto riguarda i dati ottenuti con i cicli 2°, 3° e 4°: le misure di resistenza elettrica sono state decisamente superiori rispetto quelli ottenuti nelle prove immediatamente successive (dal 5° ciclo in poi). Le possibili cause possono essere imputate a:

- un errato posizionamento dei morsetti, anche in fase di compensazione dei ponti LCR, che è stata fatta preliminarmente all'inizio di ogni ciclo di 24h;
- un comportamento anomalo intrinseco dei morsetti.
- un errore del posizionamento sui pad in rame dei morsetti da parte dell'operatore (causa più attendibile).

Per questo motivo si è scelto di utilizzare come curva interpolante la regressione quadratica, anziché la regressione lineare, in quanto permette di dare un peso minore a quei valori fuori dalla tendenza di abbassamento della resistenza elettrica. Anche gli ultimi valori registrati, relativi ai cicli 18°, 19° e 20°, si stabilizzano intorno al valore di 1,69, anziché continuare nella diminuzione: si può ipotizzare che tale controtendenza sia dovuta allo stress ed al logorio accumulato dai due pad di misura in rame durante tutti i cicli di prova.

## 4.2 PROVA CALDO-UMIDO CONTINUO

In relazione alle considerazioni ed ai dati ottenuti con l'esecuzione della prova caldo-secco continuo si è deciso di provare e di confrontare contemporaneamente sia l'adesivo HERAEUS PC3000 (di seguito PC3000), sia EPOTEK (di seguito H20E e EE129-4). Sin da subito si è rivelata di fondamentale importanza la necessità di uno studio mirato ed alquanto approfondito sul comportamento dei film di I.C.A. sotto l'esposizione ad un ambiente caldo-umido, in modo da verificare gli effetti dell'umidità sul materiale. In ambito industriale ed anche in quello normativo questo tipo di prova ha lo scopo di verificare l'affidabilità di componenti ed apparecchiature principalmente nei confronti di due fenomeni: la crescita di strati di ossido e l'effetto "pop corn".

In presenza di un'alta umidità relativa e di elevate temperature le reazioni di ossidazione vengono notevolmente accelerate; questo può provocare la creazione di strati isolanti, che impediscono il corretto e normale fluire della corrente elettrica, come nel caso degli ossidi di rame, di per sé isolanti. Contemporaneamente la formazione degli ossidi può contribuire a modificare il materiale stesso e facilitare la rottura meccanica: prendendo in esame il rame, con cui si sono realizzati i pad di misura, l'ossido monovalente di questo metallo (CuO) ha una struttura amorfa e porosa; di conseguenza la resistenza meccanica molto limitata può portare a fratture, se sottoposto a sollecitazioni ambientali di questo tipo.

Invece l'effetto "pop corn" è particolare dei singoli componenti, soprattutto per quelli realizzati in tecnologia SMD in materiali permeabili. Se questi componenti vengono esposti ad umidità elevata, e parte di essa riesce ad insinuarsi all'interno del package, durante la saldatura per rifusione utilizzando leghe, vi sarà un aumento di pressione a causa delle alte temperature impiegate. In specifiche condizioni questa pressione interna al package può produrre sia delaminazioni e/o fratture tra gli strati, sia cricche nelle saldature interne. Tali rotture possono essere limitate all'interno del package o propagarsi anche all'esterno nel caso la sollecitazione risultante sia maggiormente elevata. Questo effetto è chiamato pop corn, in quanto questa sovrappressione repentina viene immediatamente seguita dalla rottura con un tipico rumore di scoppio (pop, in inglese) [4.06, 4.07]. Nel caso di utilizzo degli I.C.A. l'effetto pop corn sarebbe scongiurato, visto che è possibile effettuare saldature per componenti SMD anche a temperatura ambiente.

### 4.2.1 Misure preliminari

I campioni sottoposti alla sollecitazione caldo-umido continuo, preparati come descritto nel capitolo precedente e descritti nei successivi paragrafi, prima di essere sottoposti alla prova sono stati caratterizzati misurando sia la resistenza elettrica con il multimetro HP 34401 mediante metodo volt-amperometrico, sia lo spessore dei film di I.C.A. . La consistenza della colla deposta con il processo di spin coating (e con la successiva polimerizzazione) è stata misurata ricorrendo ad un tastatore HEIDENHAIN VRZ403 MT30 (figura 4.7).

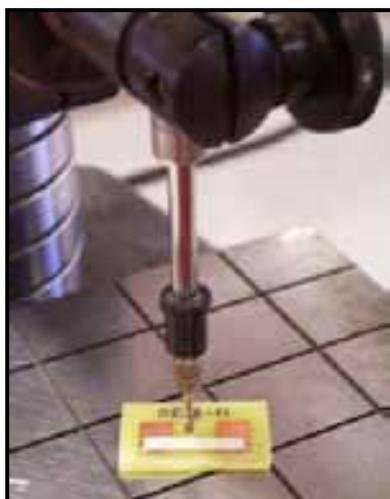


Figura 4.7: misura dello spessore di film di I.C.A.

Le misure preliminari sono riassunte nelle tabelle 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4 presenti nei paragrafi successivi.

#### 4.2.1.1 Prototipi con film rettilineo su vetronite

Una prima tipologia di campione da sottoporre alla prova caldo-umido continuo consiste in un film rettilineo di colla deposta su vetronite (figura 4.8). La tabella successiva (tabella 4.1) riporta le misure di caratterizzazione dei campioni e mette in evidenza come HERAEUS PC3000 (di seguito PC3000), in accordo con quanto indicato dal produttore nel datasheet, presenta una maggiore viscosità rispetto la deposizione di EPOTEK H20E (di seguito H20E). Infatti, per le medesime condizioni del processo di spin coating (stesso numero di giri al minuto e stesso tempo d'applicazione), gli spessori risultanti delle due resine sono alquanto diversi (si confronti ad esempio il campione 0514-01 con il 0514-04). Si può notare che la colla H20E, quando è sottoposta a curing alle temperature di 80°C e

di 60°C, presenta una resistenza elettrica molto superiore rispetto quando viene trattata a 120°C. Si ritiene di poter imputare questo fenomeno ad un'incompleta polimerizzazione, dovuta a valori del tempo di curing, riportati sul datasheet, troppo brevi: infatti, nonostante la colla sembri nel post-curing, apparentemente indurita, è evidente, valutandone la resistenza, che la coesione interna non è sufficiente a mettere in contatto un congruo numero di particelle di filler, così da determinare dei soddisfacenti percorsi conduttivi.

N° CAMPIONE	TIPO DI ADESIVO	SPIN COATING		CURING		SPESSORE [μm]	RESISTENZA ELETTRICA [Ω]
		Tempo [s]	Tensione [V]	Tempo	Temperatura [°C]		
1) 0514-01	PC3000	30	4,5	20 min	120	138 ± 86	0,053 ± 0,003
2) 0514-02	PC3000	30	6	20 min	120	55 ± 49	0,141 ± 0,003
3) 0514-03	PC3000	20	9	20 min	120	39 ± 14	0,311 ± 0,003
4) 0514-04	H20E	30	4,5	20 min	120	57 ± 40	0,85 ± 0,003
5) 0514-05	H20E	30	6	20 min	120	33 ± 12	1,200 ± 0,003
6) 0514-06	H20E	20	9	20 min	120	24 ± 10	3,198 ± 0,005
7) 0522-01	PC3000	30	4,5	7 h	60	130 ± 42	0,056 ± 0,003
8) 0522-02	PC3000	30	6	7 h	60	68 ± 25	0,104 ± 0,003
9) 0522-03	PC3000	20	9	7 h	60	42 ± 11	0,232 ± 0,003
10) 0522-04	H20E	30	4,5	7 h	60	42 ± 20	12,38 ± 0,01
11) 0522-05	H20E	30	6	7 h	60	28 ± 11	232,73 ± 0,32
12) 0522-06	H20E	20	9	7 h	60	57 ± 51	117,07 ± 0,09
13) 0522-07	PC3000	30	4,5	4 h	80	125 ± 33	0,126 ± 0,003
14) 0522-08	PC3000	30	6	4 h	80	58 ± 12	0,18 ± 0,003
15) 0522-09	PC3000	20	9	4 h	80	30 ± 4	1,038 ± 0,008
16) 0522-10	H20E	30	4,5	3 h	80	49 ± 9	31,91 ± 0,04
17) 0522-11	H20E	30	6	3 h	80	34 ± 27	2903 ± 4
18) 0522-12	H20E	20	9	3 h	80	16 ± 12	20410 ± 12

Tabella 4.1: risultati delle misure sui campioni, consistenti in un film rettilineo di adesivo conduttivo depositato su vetronite da sottoporre alla prova caldo-umido

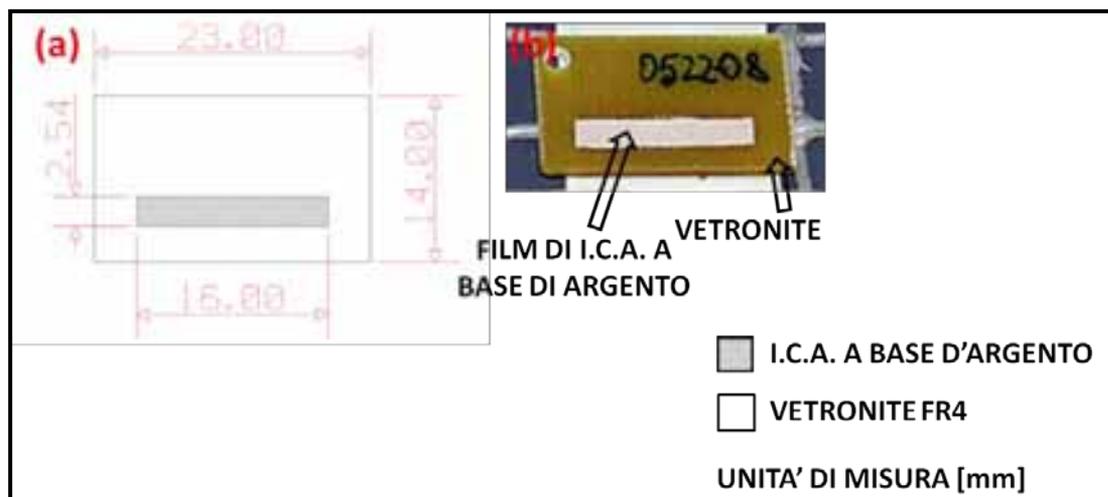


Figura 4.8: campione consistente in un film rettilineo di adesivo conduttivo depositato su vetronite

#### 4.2.1.2 Prototipi con film rettilineo su vetronite con pad in rame

Come seconda tipologia di prototipi si è scelto di realizzare un film rettilineo di adesivo elettricamente conduttivo su vetronite, in cui sono previste due pad di rame per agevolare e per realizzare misure di resistenza elettrica ripetibili e confrontabili (figura 4.9). Così facendo è stata effettuata la stessa caratterizzazione e le misure riportate in tabella 4.2. Viene dimostrato come i valori di resistenza elettrica tra questi campioni e quelli della tabella 4.1 siano sostanzialmente i medesimi, entro le incertezze di misura, nel caso si esaminino spessori paragonabili. Ciò porta ad una prima considerazione: sia che si pongano i terminali di misura sulle piazzole in rame su cui la colla aderisce, sia che si mettano direttamente sulla superficie del film d'adesivo, i punti di contatto con il filler, portatore di conduzione elettrica, restano parimenti numerosi. Ciò significa che il filler si dispone uniformemente sia entro tutta la matrice polimerica, che sulla sua stessa superficie; quindi, alcune particelle di filler non sono immerse nel polimero, ma galleggiano su di esso e sono esposte ad eventuali agenti ossidanti.

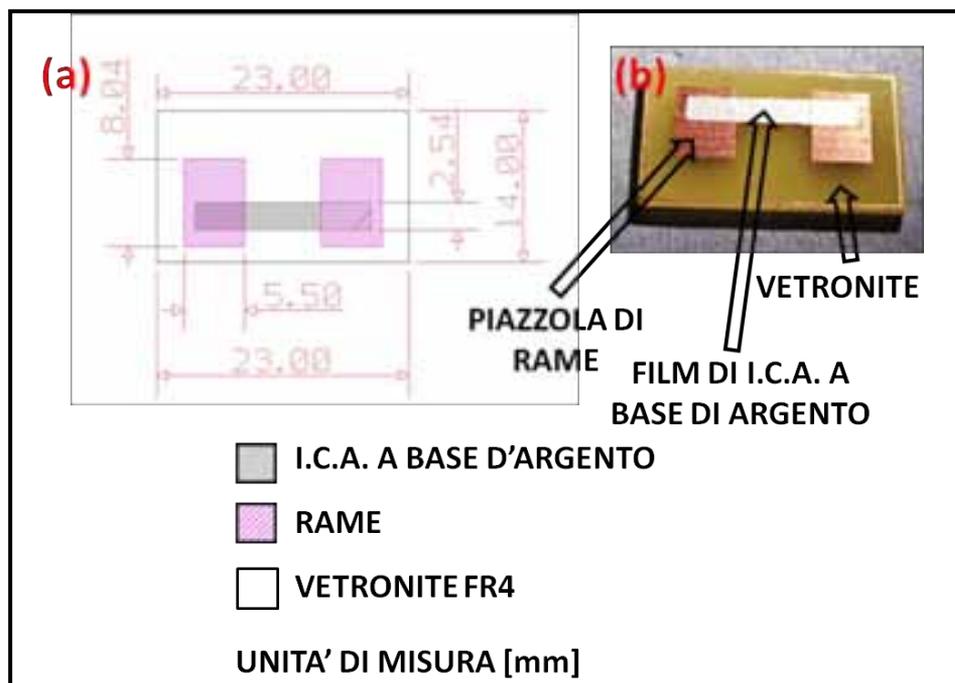


Figura 4.9: campione consistente in una film rettilineo di adesivo conduttivo depositato su vetronite con pad in rame

N° CAMPIONE	TIPO DI ADESIVO	SPIN COATING		CURING		SPESSORE [μm]	RESISTENZA ELETTRICA [Ω]
		Tempo [s]	Tensione [V]	Tempo	Temperatura [°C]		
19) 0528-01	PC3000	30	4,5	7 h	60	161 ± 36	0,059 ± 0,003
20) 0528-02	PC3000	30	6	7 h	60	104 ± 20	0,078 ± 0,004
21) 0528-03	PC3000	20	9	7 h	60	48 ± 8	0,225 ± 0,003
22) 0528-04	PC3000	30	4,5	4 h	80	207 ± 74	0,062 ± 0,003
23) 0528-05	PC3000	30	6	4 h	80	103 ± 26	0,188 ± 0,003
24) 0528-06	PC3000	20	9	4 h	80	54 ± 8	0,653 ± 0,003
25) 0528-07	PC3000	30	4,5	20 min	120	136 ± 37	0,103 ± 0,003
26) 0528-08	PC3000	30	6	20 min	120	98 ± 21	0,134 ± 0,003
27) 0528-09	PC3000	20	9	20 min	120	56 ± 12	0,694 ± 0,003
28) 0528-10	H20E	30	4,5	20 min	120	66 ± 11	0,084 ± 0,003
29) 0528-11	H20E	30	6	20 min	120	51 ± 8	0,120 ± 0,003
30) 0528-12	H20E	20	9	20 min	120	37 ± 4	0,285 ± 0,003

Tabella 4.2: risultati delle misure sui campioni, consistenti in un film rettilineo di adesivo conduttivo depositato su vetronite con pad in rame da sottoporre alla prova caldo-umido

#### 4.2.1.3 Prototipi con film semicircolare su vetronite

Con l'esperienza accumulata nella fase di testing degli adesivi conduttivi e con la realizzazione dei due prototipi di film rettilineo, si è verificato e misurato che le parti più prossime al centro dell'asse di rotazione durante lo spin coating risultano essere più spesse di quelle periferiche. Inizialmente, per cercare di porre un parziale rimedio, si è provveduto a decentrare le piastrine di vetronite rispetto il centro di rotazione; questo accorgimento ha ridotto quest'effetto indesiderato, che comunque è sempre rilevabile nei primi due prototipi sopra descritti. Nella pratica ciò si traduce in un'elevata incertezza associata alla misura di spessore, chiaramente rilevabile osservando le tabelle 4.1 e 4.2, che può essere stimata mediamente in un valore del 30%. Visto che la distanza dal centro di rotazione del supporto di vetronite influisce marcatamente nello spessore ottenuto, si è pensato di realizzare uno strato uniforme di I.C.A. provvedendo ad una mascheratura semicircolare con centro coincidente con l'asse di rotazione dello spin coater. Questa accortezza permette di ottenere un valore della forza centrifuga approssimativamente costante lungo tutto il film di resina, con la conseguente realizzazione di uno spessore più livellato di quanto non si ottenga con una mascheratura rettilinea. Per questo motivo si è realizzata una terza tipologia di prototipi da sottoporre alla prova caldo-umido con film semicircolare su vetronite (figura 4.10). Il risultato della nuova progettazione ha comportato una diminuzione dell'incertezza sullo spessore, che scende al 18%, come è evidente osservando i valori in tabella 4.3.



Figura 4.10: campione consistente in un film semicircolare di adesivo conduttivo depositato su vetronite

N° CAMPIONE	TIPO DI COLLA	SPIN COATING		CURING		SPESSORE [μm]	RESISTENZA ELETTRICA [Ω]
		Tempo [s]	Tensione [V]	Tempo	Temperatura [°C]		
31) 0514-07	H20E	30	6	20 min	120	26 ± 4	5,470 ± 0,006
32) 0514-08	H20E	30	6	20 min	120	28 ± 10	8,276 ± 0,009
33) 0522-19	PC3000	30	4,5	20 min	120	68 ± 13	0,257 ± 0,003
34) 0522-20	PC3000	30	6	20 min	120	48 ± 4	0,382 ± 0,003
35) 0522-21	PC3000	20	9	20 min	120	51 ± 20	0,721 ± 0,003
36) 0522-22	H20E	30	4,5	20 min	120	35 ± 5	1,654 ± 0,003
37) 0522-23	H20E	30	6	20 min	120	27 ± 4	2,19 ± 0,004
38) 0522-24	H20E	20	9	20 min	120	23 ± 7	8,99 ± 0,01

Tabella 4.3: risultati delle misure sui campioni, consistenti in un film semicircolare di adesivo conduttivo depositato su vetronite da sottoporre alla prova caldo-umido

#### 4.2.1.4 Prototipi con film semicircolare con pad in rame

La quarta tipologia di prototipi consiste in un film di I.C.A. di forma semicircolare depositato su due piazzole in rame (figura 4.11). In tabella 4.4 si riporta la caratterizzazione dei campioni.



Figura 4.11: campione consistente in un film semicircolare di adesivo conduttivo depositato su vetronite con pad in rame

N° CAMPIONE	TIPO DI COLLA	SPIN COATING		CURING		SPESSORE [ $\mu\text{m}$ ]	RESISTENZA ELETTRICA [ $\Omega$ ]
		Tempo [s]	Tensione [V]	Tempo	Temperatura [°C]		
39) 0528-13	PC3000	30	4,5	20 min	120	122 $\pm$ 22	0,510 $\pm$ 0,003
40) 0528-14	PC3000	30	6	20 min	120	63 $\pm$ 9	0,635 $\pm$ 0,003
41) 0528-15	PC3000	20	9	20 min	120	44 $\pm$ 8	1,233 $\pm$ 0,003
42) 0528-16	H20E	30	4,5	20 min	120	53 $\pm$ 14	1,063 $\pm$ 0,003
43) 0528-17	H20E	30	6	20 min	120	41 $\pm$ 8	0,946 $\pm$ 0,003
44) 0528-18	H20E	20	9	20 min	120	53 $\pm$ 11	1,221 $\pm$ 0,003

Tabella 4.4: risultati delle misure sui campioni, consistenti in un film semicircolare di adesivo conduttivo depositato su vetronite con pad in rame da sottoporre alla prova caldo-umido

#### 4.2.2 Pianificazione della prova

La prova d'esposizione al caldo umido continuo è regolata, come altre prove ambientali, dalla CEI EN 60068, in particolare nella parte 2-78 [4.08]. In tale documento si stabiliscono vari livelli di severità, definiti in base alla combinazione di tre parametri: durata totale della prova, umidità relativa e temperatura. In particolare è possibile scegliere tra la temperatura di 30°C o 40°C e 85% di umidità relativa (RH) o 93% RH. Per la durata della prova le opzioni sono più numerose: 12h, 16h, 24h, 48h, 9h, 10 giorni, 21 giorni o 56 giorni. I livelli di severità, che conseguono dalle varie combinazioni, appaiono però meno restrittive di quanto non venga solitamente indicato in letteratura per prove di questo genere: molto spesso, infatti, in ambito industriale si fa riferimento ad una temperatura di 85°C con 85% di umidità relativa per tempi prolungati (anche 500h [4.08]). Contemporaneamente è da rilevare che, nello standard J-STD-020D, relativo alla classificazione dei dispositivi SMD non ermetici in presenza d'umidità [4.06], IPC e JEDEC stabiliscono sei classi: classe 1, quella più restrittiva, identifica quei dispositivi che possono essere esposti a 30°C e 85% RH per un periodo di tempo illimitato senza che l'umidità determini in essi dei guasti. Per determinare l'appartenenza a questa classe, lo standard prevede una prova di 168h a 85°C/85% RH; questo in pratica equivale a riconoscere nella temperatura elevata un fattore d'accelerazione della prova, per cui alla fine le due condizioni risultano equiparabili.

Per questa prova si è reso necessario l'utilizzo della camera climatica WEISS SB11 500: essa è in grado di garantire un'incertezza di  $\pm 2^{\circ}\text{C}$  in temperatura e  $\pm 3\%$  di RH, valori congrui con quanto richiesto sia dalla norma CEI sia dallo standard IPC/JEDEC. La camera climatica può operare da  $10^{\circ}\text{C}$  fino a  $90^{\circ}\text{C}$  con umidità relativa compresa nell'intervallo  $(10 \div 95)\%$ .

Considerate queste premesse, si è scelto di procedere con una prova di durata 96h a  $85^{\circ}\text{C}/85\%$  RH. Lo scopo della prova è quello di verificare la degradazione degli adesivi conduttivi in termini di conducibilità elettrica degli adesivi conduttivi e quanto essi siano permeabili: infatti, nel caso l'umidità riesca a penetrare nella matrice epossidica, il polimero adesivo potrebbe ossidarsi all'interfaccia di saldatura con la piazzola di rame e generare drastici aumenti di resistenza elettrica e/o fratture meccaniche.

#### 4.2.3 Misure finali

Le misure di resistenza effettuate al termine delle prove non hanno evidenziato l'insorgenza di nessun meccanismo di guasto. Dopo una prima attenta analisi macroscopica (figura 4.12), a cui è seguita l'osservazione al microscopio ottico, i prototipi sottoposti alla prova caldo-umido sono stati nuovamente misurati con il metodo volt-amperometrico con il multimetro HP 34401 ed i valori sono riportati in tabella 4.5.



Figura 4.12: campioni al termine della prova caldo-umido

<b>N° CAMPIONE</b>	<b>TIPO DI ADESIVO CONDUTTIVO</b>	<b>RESISTENZA ELETTRICA [<math>\Omega</math>]</b>
1) 0514-01	PC3000	0,064 $\pm$ 0,003
2) 0514-02	PC3000	0,097 $\pm$ 0,003
3) 0514-03	PC3000	0,221 $\pm$ 0,007
4) 0514-04	H20E	0,386 $\pm$ 0,007
5) 0514-05	H20E	0,51 $\pm$ 0,03
6) 0514-06	H20E	0,857 $\pm$ 0,005
7) 0522-01	PC3000	0,049 $\pm$ 0,004
8) 0522-02	PC3000	0,086 $\pm$ 0,003
9) 0522-03	PC3000	0,158 $\pm$ 0,005
10) 0522-04	H20E	3,45 $\pm$ 0,01
11) 0522-05	H20E	4,81 $\pm$ 0,01
12) 0522-06	H20E	6,24 $\pm$ 0,25
13) 0522-07	PC3000	0,061 $\pm$ 0,003
14) 0522-08	PC3000	0,093 $\pm$ 0,003
15) 0522-09	PC3000	0,430 $\pm$ 0,003
16) 0522-10	H20E	1,42 $\pm$ 0,02
17) 0522-11	H20E	7,56 $\pm$ 0,04
18) 0522-12	H20E	340,3 $\pm$ 0,3
19) 0528-01	PC3000	0,066 $\pm$ 0,003
20) 0528-02	PC3000	0,054 $\pm$ 0,003
21) 0528-03	PC3000	0,188 $\pm$ 0,007
22) 0528-04	PC3000	0,038 $\pm$ 0,003
23) 0528-05	PC3000	0,071 $\pm$ 0,003
24) 0528-06	PC3000	0,150 $\pm$ 0,004
25) 0528-07	PC3000	0,042 $\pm$ 0,003

N° CAMPIONE	TIPO DI ADESIVO CONDUTTIVO	RESISTENZA ELETTRICA [ $\Omega$ ]
26) 0528-08	PC3000	0,056 $\pm$ 0,003
27) 0528-09	PC3000	0,091 $\pm$ 0,003
28) 0528-10	H20E	0,072 $\pm$ 0,003
29) 0528-11	H20E	0,137 $\pm$ 0,008
30) 0528-12	H20E	0,25 $\pm$ 0,06
31) 0514-07	H20E	1,47 $\pm$ 0,03
32) 0514-08	H20E	1,45 $\pm$ 0,01
33) 0522-19	PC3000	0,213 $\pm$ 0,003
34) 0522-20	PC3000	0,336 $\pm$ 0,003
35) 0522-21	PC3000	0,482 $\pm$ 0,006
36) 0522-22	H20E	1,09 $\pm$ 0,04
37) 0522-23	H20E	1,370 $\pm$ 0,004
38) 0522-24	H20E	3,12 $\pm$ 0,05
39) 0528-13	PC3000	0,621 $\pm$ 0,04
40) 0528-14	PC3000	0,60 $\pm$ 0,07
41) 0528-15	PC3000	0,780 $\pm$ 0,003
42) 0528-16	H20E	0,621 $\pm$ 0,004
43) 0528-17	H20E	0,592 $\pm$ 0,003
44) 0528-18	H20E	0,892 $\pm$ 0,003

Tabella 4.5: misure di resistenza elettrica di tutti campioni dopo la prova caldo-umido continuo

Con la tabella 4.5 viene mostrato che tendenzialmente la resistenza elettrica risulta minore rispetto le misure effettuate prima dell'esposizione alla prova caldo-umido, riportando una riduzione del 30%.

A titolo esemplificativo si propone in tabella 4.6 un confronto dei valori di resistenza ottenuti prima e dopo la prova, considerando solo i campioni realizzati con piazzole di rame.

N° CAMPIONE	RESISTENZA ELETTRICA (PRIMA DELLA PROVA) [ $\Omega$ ]	RESISTENZA ELETTRICA (DOPO LA PROVA) [ $\Omega$ ]	VARIAZIONE
0528-01	0,059	0,066	+12%
0528-02	0,078	0,054	-31%
0528-03	0,225	0,188	-16%
0528-04	0,062	0,038	-39%
0528-05	0,188	0,071	-62%
0528-06	0,653	0,150	-77%
0528-07	0,103	0,042	-59%
0528-08	0,134	0,056	-58%
0528-09	0,694	0,091	-87%
0528-10	0,084	0,072	-14%
0528-11	0,120	0,137	+14%
0528-12	0,285	0,250	-12%
0528-13	0,510	0,621	+21%
0528-14	0,635	0,596	-6%
0528-15	1,233	0,780	-36%
0528-16	1,063	0,621	-42%
0528-17	0,946	0,592	-37%
0528-18	1,221	0,892	-27%

Tabella 4.6: resistenza elettrica dei prototipi con pad in rame, prima e dopo la prova caldo-umido

#### 4.2.4 Analisi dei risultati sperimentali

L'analisi delle misure effettuate sui campioni prima e dopo la prova mostrano che questa seconda prova climatica non ha generato guasti. Ad una prima ispezione visiva i prototipi non sono apparsi alterati, eccezion fatta per i pad in rame, per i quali si riscontra un elevato livello di ossidazione (figure 4.13 e 4.14).

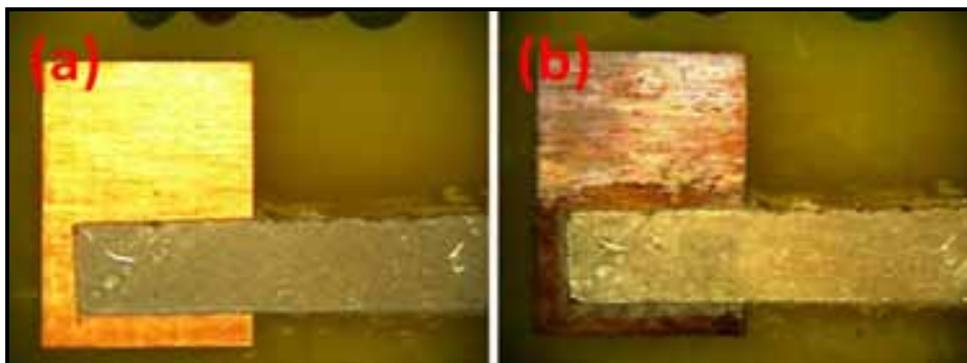


Figura 4.13: prototipo HERAEUS 0528-09 – a) prima della prova; b) dopo la prova

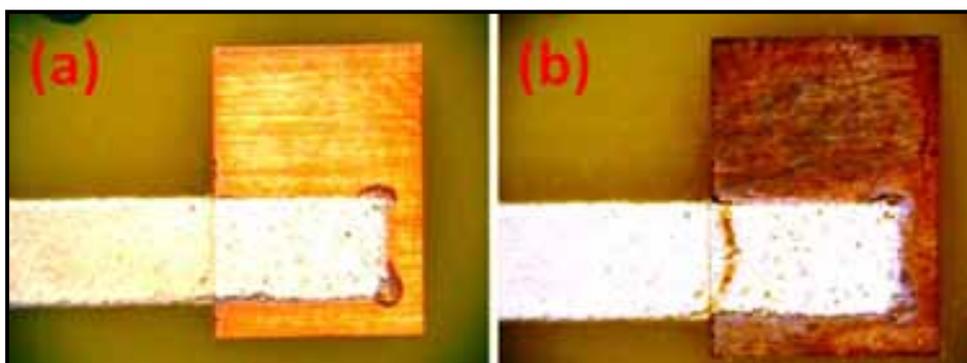


Figura 4.14: prototipo EPOTEK 0528-12 – a) prima della prova; b) dopo la prova

Ad un'osservazione più approfondita si è notato che i campioni di colla EPOTEK, realizzati depositando il film sulle piazzole in rame, presentano delle contaminazioni tendenti ad un colore marrone (figura 4.14b). Tali striature sono localizzate principalmente sul bordo della piazzola dove è deposto il film di adesivo. Questa contaminazione si verifica in quanto l'umidità, generata dalla prova caldo-umido continuo, riesce ad infiltrarsi parzialmente sul rame sottostante l'adesivo, sfruttando il dislivello tra la piazzola ed il substrato di vetronite. La bagnabilità delle colle non è molto alta ed è quindi possibile che in presenza di uno scalino, come il bordo della piazzola, si creino delle fessure (figura 4.15).

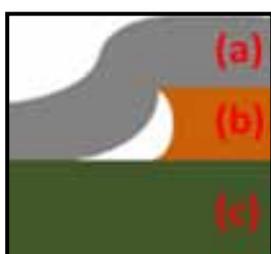


Figura 4.15: sezione ipotetica di un prototipo con film depositato su pad in rame; la colla (a) lascia uno spazio vuoto in presenza del dislivello tra piazzola (b) e vetronite (c)

Si ritiene ragionevole ipotizzare che le molecole d'acqua, sfruttando tali vuoti, giungano in contatto col rame [4.09]; l'ossidazione conseguente crea molecole di ossido di colore marrone che, con il proseguire della reazione, si diffondono dentro il polimero adesivo fino a raggiungere la superficie della colla (figura 4.16).

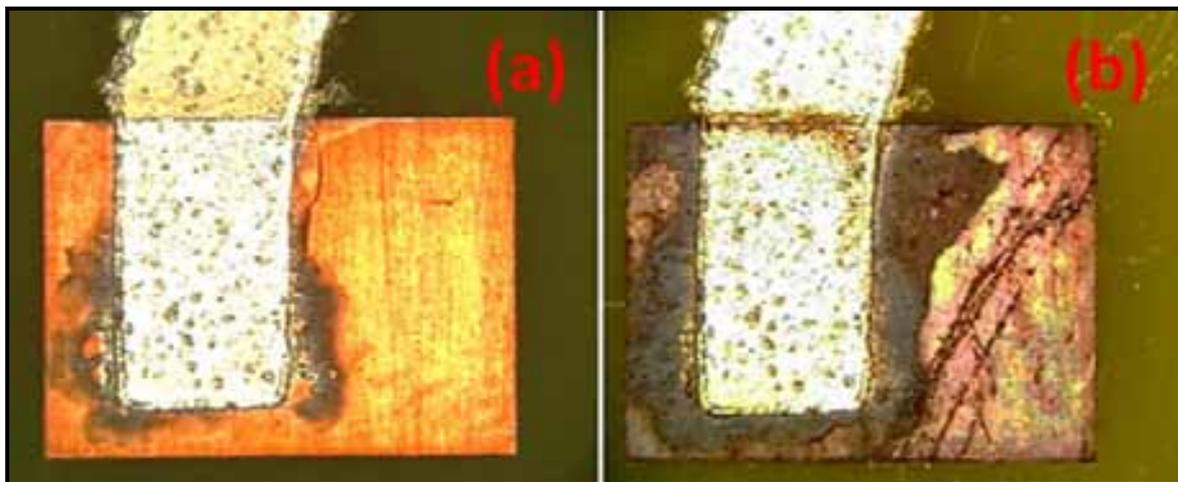


Figura 4.16: prototipo EPOTEK 0528-18 – a) prima della prova; b) dopo la prova

Tale fenomeno è riscontrabile esclusivamente sui campioni realizzati con l'adesivo EPOTEK per spessori ridotti ( $< 60 \mu\text{m}$ ). Gli altri campioni EPOTEK, che hanno uno spessore maggiore, non mostrano alcuna striatura, molto probabilmente perché la diffusione delle molecole di ossido non è riuscita a raggiungere la superficie dello strato di colla ed essere così visibile.

I campioni con film di HERAEUS non sono affetti da tale fenomeno in maniera così evidente, probabilmente perché è in grado di opporsi più efficacemente alla crescita di strati di ossido nel materiale su cui aderisce. Si può ipotizzare che la colla HERAEUS impedisca la diffusione delle molecole di ossido al suo interno, cosicché l'ossido di rame rimane costretto sulla superficie della piazzola di rame e fa sì che la reazione di ossidazione avanzi più lentamente. Nonostante ciò un accenno molto limitato del fenomeno appare essere presente anche in un campione realizzato con HERAEUS (figura 4.17).

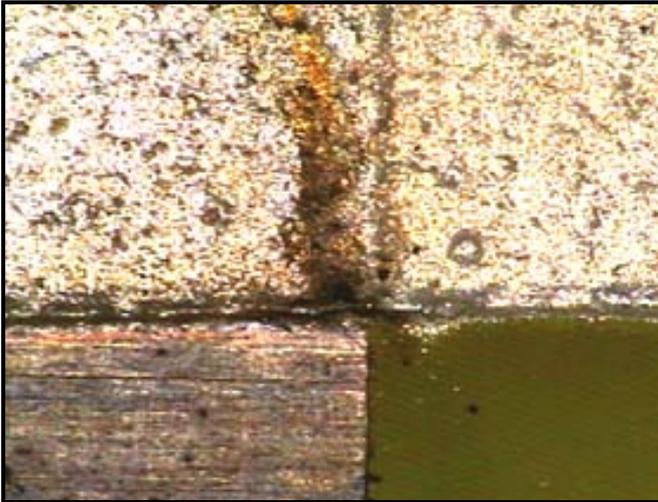


Figura 4.17: prototipo HERAEUS 0528-09 dopo la prova

In alcuni campioni l'ossidazione della parte esposta della piazzola di rame è tale da creare uno strato isolante, che impedisce di stabilire una contatto elettrico con i terminali di misura (figura 4.18).

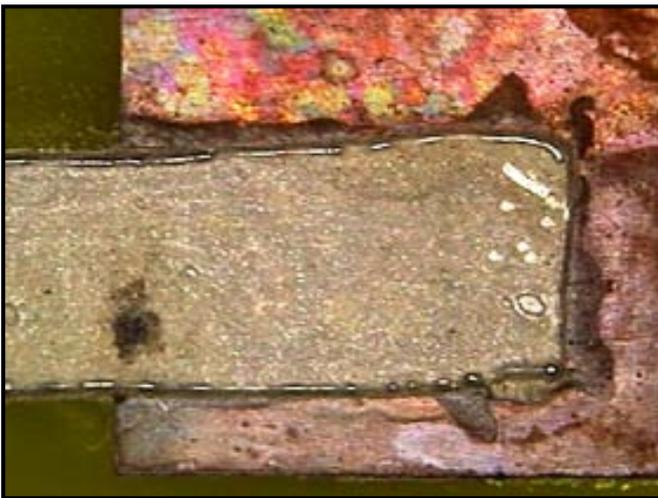


Figura 4.18: prototipo HERAEUS 0528-05 dopo la prova

Per questo motivo si è provveduto a rimuovere chimicamente questo strato di ossido dalla parte della superficie di rame dove si deve appoggiare il terminale del multimetro. Dopo questa operazione è stato possibile effettuare le misure riportate nella precedente tabella 4.5. I valori misurati mostrano che durante l'esposizione nella camera climatica alcuni campioni non hanno subito variazioni, mentre per altri il curing è proseguito in virtù della temperatura elevata (85°C); la presenza di elevata umidità (85% RH) non ha influito sulla polimerizzazione. Addirittura i campioni realizzati con colla EPOTEK a bassa temperatura

(60°C e 80°C), che presentavano precedentemente una resistenza elevata, al termine della prova, hanno mostrato una conducibilità elettrica maggiore.

I risultati sperimentali mostrano, quindi, che la colla conduttiva non viene permeata dall'umidità: infatti, lo strato di ossido che si forma sulla parte esposta della piazzola di rame, non si forma dove il rame è coperto dallo strato di colla. Se si formasse dell'ossido all'interfaccia tra rame e colla, si noterebbe un incremento della resistenza, che invece non si è osservato. Per lo stesso ragionamento anche le particelle di filler affogate nel polimero adesivo non sono soggette ad ossidazione, anche in virtù del fatto che i grani d'argento non soffrono di questa degradazione chimica.

Le contaminazioni di ossido discusse in precedenza, presenti in particolare nei campioni di EPOTEK per film più sottili, non influiscono sulla resistenza delle strisce realizzate con tale colla.

### **4.3 PROVA CALDO-FREDDO CICLICO**

In funzione delle considerazioni e dei dati ottenuti con la prova caldo-umido continuo si è deciso di sollecitare più severamente nuovi prototipi, ovvero i microtrasduttori di materiale piezoelettrico con saldature a base di adesivo elettricamente conduttivo. Si è scelto di sollecitare i campioni con un profilo termico ripetuto per “n” volte, con l'intento di monitorare e di valutare il grado di resistenza del dispositivo a sostenere degli stress più severi dal punto di vista termico. Tale prova a fatica, che è possibile classificare come prova accelerata, non è equivalente allo stress che l'adesivo conduttivo subirà durante la sua vita operativa, ma ha permesso di valutare precocemente l'affidabilità delle saldature.

#### **4.3.1 Misure preliminari**

I prototipi preparati come descritto nel capitolo precedente (paragrafo 3.2.2.1), prima che vengano sottoposti alla prova caldo-freddo ciclico, sono stati caratterizzati misurando la resistenza elettrica, parametro scelto per il monitoraggio dell'integrità della saldatura e per la conservazione delle prestazioni elettriche. Si è deciso, così, di misurare la resistenza elettrica in tre diversi punti del campione come riportato in figura 4.19 e calcolando poi la media delle misure ottenute.

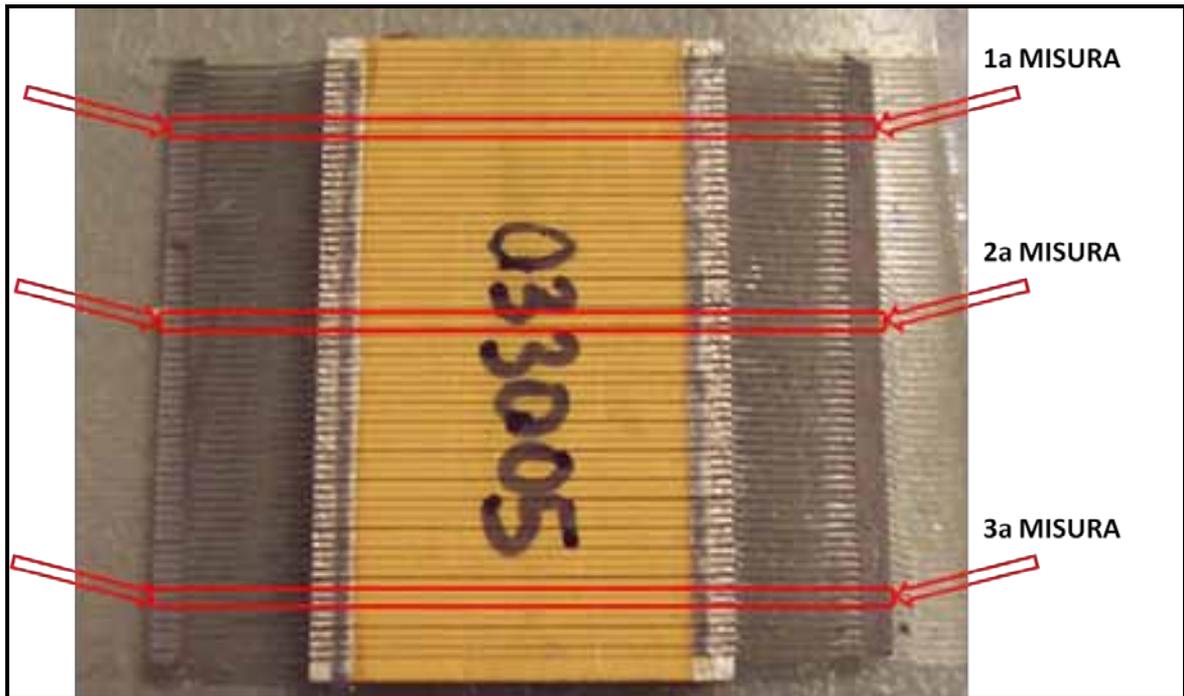


Figura 4.19: riferimenti per le tre misure della resistenza elettrica

Si è scelto di realizzare nove prototipi scegliendo sia l'adesivo HERAEUS PC3000 (di seguito PC3000), sia l'adesivo EPOTEK EE129-4 e EPOTEK H20E (di seguito EE129-4 e H20E) variando i valori di curing time, temperatura di polimerizzazione e spessore totale saldatura. Allo stesso tempo si è deciso di sottoporre alla prova caldo-freddo ciclico prototipi in cui la saldatura è stata effettuata con lega stagno-piombo e con leghe lead-free (il confronto sarà riportato nel capitolo 6): ciò consentirà di confrontare il degrado della saldatura con adesivi conduttivi rispetto alle tradizionali leghe. In tabella 4.7 vengono riportate le caratteristiche dei prototipi con saldature a base di I.C.A. , mentre in tabella 4.8 vengono riportate le misure di resistenza elettrica prima della prova caldo-freddo ciclico.

N° CAMPIONE	TIPO COLLA	SPESSORE TOTALE SALDATURA [μm]	SPESSORE COLLA CONDUTTIVA [μm]	TEMPERATURA DI POLIMERIZZAZIONE [°C]	CURING TIME
1) 050106	PC3000	65 ± 3	8 ± 3	120 ± 1,5	30 min
2) 013005	H20E	64 ± 3	7 ± 3	120 ± 1,5	15 min
3) 023005	EE129-4	63 ± 3	6 ± 3	120 ± 1,5	8 min
4) 012805	PC3000	64 ± 3	7 ± 3	80 ± 1,5	4 h
5) 020106	H20E	62 ± 3	5 ± 3	80 ± 1,5	3 h
6) 033005	EE129-4	64 ± 3	7 ± 3	80 ± 1,5	1 h
7) 043005	EE129-4	66 ± 3	9 ± 3	23 ± 1	24 h
8) 010106	PC3000	94 ± 3	37 ± 3	120 ± 1,5	30 min
9) 030106	PC3000	151 ± 3	94 ± 3	120 ± 1,5	30 min
10) 040106	63Sn-37Pb	37 ± 7			
11) 060106	63Sn-37Pb	36 ± 8			

Tabella 4.7: caratteristiche dei 9 prototipi con saldature a base di I.C.A. e 2 prototipi con saldature a base di lega Sn-Pb sottoposti alla prova caldo-freddo ciclico

N° CAMPIONE	TIPO COLLA	RESISTENZA ELETTRICA INIZIALE (Ω)
1) 050106	PC3000	4,686
2) 013005	H20E	4,969
3) 023005	EE129-4	4,774
4) 012805	PC3000	5,049
5) 020106	H20E	4,793
6) 033005	EE129-4	5,178
7) 043005	EE129-4	5,135
8) 010106	PC3000	5,936
9) 030106	PC3000	5,040
10) 040106	63Sn-37Pb	5,344
11) 060106	63Sn-37Pb	5,293

Tabella 4.8: misure di resistenza elettrica prima della prova caldo-freddo ciclico

### 4.3.2 Pianificazione della prova

Il riferimento per l'esecuzione di questo test è la specifica IPC-9701 [4.10] (Interconnecting and Packaging Electronic Circuits). Questo standard, sviluppato dall'ASSOCIATION CONNECTING ELECTRONICS INDUSTRIES, illustra nella prima parte come, durante il funzionamento di un dispositivo elettronico, le connessioni saldate possono essere soggette a condizioni di carico e di stress tali da generare guasti. Si possono avere condizioni di carico singole, sequenziali o contemporanee e di varia intensità. Come riportato nella specifica tecnica, le principali cause di guasto del giunto saldato sono:

- differente espansione termica delle due interfacce saldate;
- vibrazioni per il trasporto;
- shock termici (raffreddamento post-saldatura o condizioni ambientali severe);
- shock meccanici.

L'affidabilità della connessione dipenderà dalle interazioni tra l'integrità dell'attacco e quella del circuito. Per quanto riguarda la severità del ciclo termico che si intende eseguire si fa riferimento alla norma JEDEC 22-A 104-B [4.11] e precisamente al profilo termico riportato in figura 4.20. I parametri, come  $T_s$  (max) (temperatura massima),  $T_s$  (min) (temperatura minima), Upper e Lower Dwell Time (tempo di assestamento superiore ed inferiore), Cycle Time (periodo del ciclo) e  $\Delta T$  cyclic Range (intervallo di temperatura raggiunti nel ciclo), verranno stabiliti in base alle condizioni operative in cui si intende far operare i prototipi di microtrasduttore. Considerando che l'impiego potrebbe essere l'ambiente elettronico di un personal computer, simile, si è scelta la categoria dei prodotti "computer e periferici" (tabella 4.9), in cui:

- la temperatura di "storage" (immagazzinamento) rientra nell'intervallo 0°C/55°C;
- la temperatura minima dell'ambiente raggiunta non scende oltre gli 0°C;
- la temperatura massima dell'ambiente non supera i 60°C;
- il sistema ha un funzionamento continuo senza guasti per 5 anni.

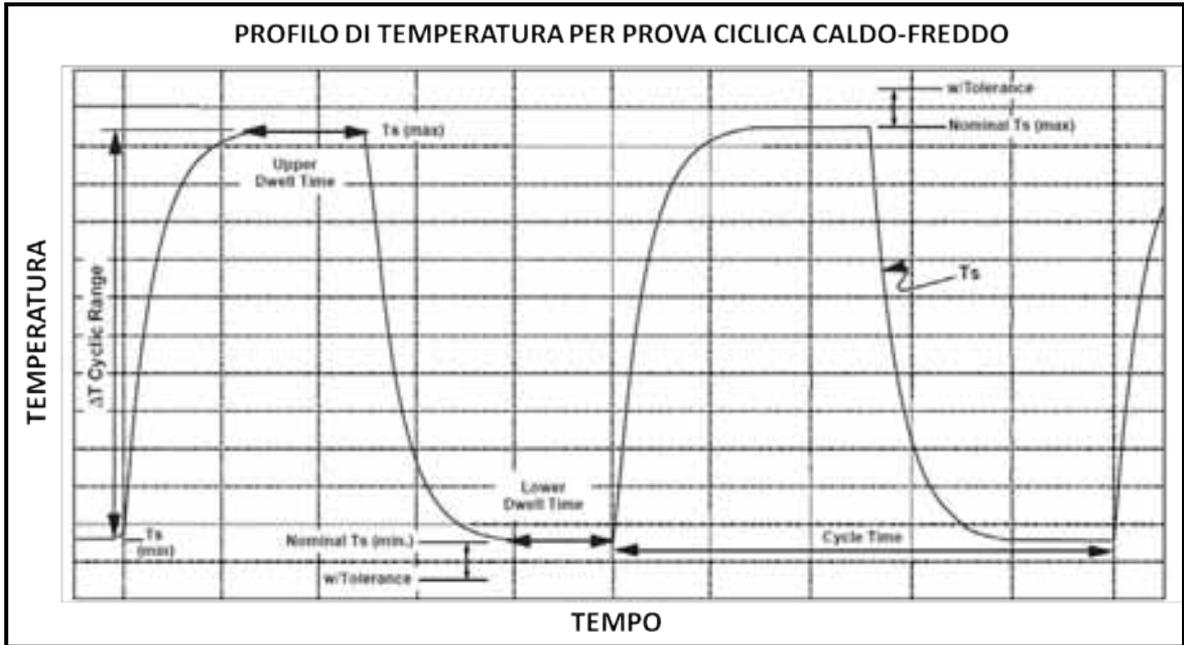


Figura 4.20: profilo termico JEDEC 22-A 104-B

Product Categories and Worst-Case Use Environments for Surface Mounted Electronics (For Reference Only)									
Product Category (Typical Application)	Temperature, °C / °F <sup>1)</sup>		Worst Case Use Environment						
	Storage	Operation	Tmax <sup>2)</sup> °C / °F	Tmin <sup>2)</sup> °C / °F	ΔT <sup>3)</sup> °C / °F	t <sub>d</sub> <sup>4)</sup> hrs	Cycles/year	Typical years of Service	Approx. Accept. Failure Risk, %
Consumer	-40/85	0/55	0/32	60/140	35/63	12	365	1-3	1
Computer and Peripherals	-40/85	0/55	0/32	60/140	35/63	2	1000	5	0.1
Telecom	-40/85	-40/85	-40/-40	85/185	35/63	12	365	7-20	0.01
Commercial Aircraft	-40/85	-40/85	-55/-47	95/203	20/36	12	365	20	0.001
Industrial and Automotive - Passenger Compartment	-55/150	-40/85	-55/-47	95/203	20/36	12	186	10-15	0.1
					60/108	12	100		
					80/144	12	60		
					80/144	12	20		
Military (ground and shipboard)	-40/85	-40/85	-55/-47	95/203	40/72 60/108	12	100 365	10-20	0.1
Space	-40/85	-40/85	-55/-47	95/203	35.4 to 100/180	1	8760	5-30	0.001
						12	365		
Military Aircraft Maintenance	-55/125	-40/85	-55/-47	125/257	40/72	2	100	10-20	0.01
					60/108	2	100		
					80/144	2	65		
					80/144	1	120		
Automotive (under hood)	-55/150	-40/125	-55/-47	125/257	60/108 & 100/180	1	1000	10-15	0.1
					80/144	1	300		
					80/144	2	40		

Tabella 4.9: categorie dei prodotti ed ambiente operativo scelto per la prova caldo-freddo ciclico (riga evidenziata)

Dalla tabella 4.10 in riferimento alla sezione “Typical Product Cycles” si individua la riga corrispondente al test TC 2, che rispecchia i parametri di funzionamento tipici di un ambiente operativo di microtraduttori; nella stessa tabella, nella parte sinistra (sezione “Test Condition”), vengono definiti i parametri da inserire per l’implementazione del ciclo termico, ovvero:

- 1)  $\Delta T = 125^{\circ}\text{C}$ ;

- 2)  $T_{min} = -25^{\circ}C$ ;
- 3)  $T_{max} = +100^{\circ}C$ .

Test Condition				Typical Product Cycles				
Test	$\Delta T$	T(min)	T(max)	m	$\Delta T$	T(min)	T(max)	m
TC 1	100°C [180°F]	0°C [32°F]	+100°C [212°F]	2,444	20°C [68°F]	+20°C [68°F]	+40°C [104°F]	2,210
TC 2	125°C [255°F]	-35°C [-33°F]	+100°C [212°F]	2,490	60°C [138°F]	0°C [32°F]	+60°C [140°F]	2,310
TC 3	165°C [297°F]	-40°C [-40°F]	+125°C [257°F]	2,471	100°C [180°F]	-20°C [-4°F]	+60°C [176°F]	2,210
TC 4	180°C [324°F]	-55°C [-67°F]	+125°C [257°F]	2,499	140°C [282°F]	-40°C [-40°F]	+100°C [212°F]	2,210

Tabella 4.10: parametri termici scelti per la prova caldo-freddo ciclico (riga evidenziata)

Per quanto riguarda il numero di cicli termici, che la specifica IPC richiede di effettuare, ed ulteriori parametri del profilo termico si fa riferimento alla tabella 4.11:

Test Condition	Mandated Condition
Cycle (TC) Condition: TC1 TC2 TC3 TC4 TC5	0°C ↔ +100°C (Preferred Reference) -25°C ↔ +100°C -40°C ↔ +125°C -55°C ↔ +125°C -55°C ↔ 100°
Test Duration	Whichever condition occurs FIRST: 50% (Preferred 63.2%) cumulative failure (Preferred Reference Test Duration) or
Number of Thermal Cycle (NTC) Requirement: NTC-A NTC-B NTC-C NTC-D NTC-E	200 cycles 500 cycles 1,000 cycles (Preferred for TC2, TC3, and TC4) 3,000 cycles 6,000 cycles (Preferred Reference TC1)
Low Temperature Dwell Temperature Tolerance (preferred)	10 minutes +0/-10°C (+0/-5°C) [+0/-18°F (+0/-9°F)]
High Temperature Dwell Temperature Tolerance (preferred)	10 minutes +10/-0°C (+5/-0°C) [+18/-0°F(+9/-0°F)]
Temperature Ramp Rate	≤20°C [36°F]/minute
Full Production Sample Size	33 component samples (32 test samples plus one for cross-section, add additional 10 samples for rework, if applicable)
Printed Wiring (Circuit) Board (PWB/PCB) Thickness	2.35 mm [0.093 in]
Package/Die Condition	Daisy-Chain Die/Package (see Table 4-2)
Test Monitoring	Continuous Monitoring (see Table 4-4, Preferred Reference-Event Detector)

Tabella 4.11: parametri temporali ed indicazioni per l'esecuzione della prova caldo-freddo ciclico

Il numero minimo di cicli termici consigliato è 200, ma in riferimento alla sigla “TC2” scelta nella tabella 4.10 si preferiscono 1.000 cicli, che corrisponde alla riga “NTC-C”: si è ritenuto che l'esecuzione di 300 cicli fossero più che esauritivi per la comprensione della risposta a sollecitazione termiche delle saldature sotto test. Nella tabella 4.11 vengono specificate la “Low Temperature Dwell” e la “High Temperature Dwell”, che corrispondono allo stazionamento di 10 minuti rispettivamente alla  $T_{min}$  di  $-25^{\circ}C$  ed alla

$T_{max}$  di 100°C con annesse possibili tolleranze. Il ciclo termico teorico da ripetere avrà l'andamento riportato in figura 4.21, in cui si è scelto un gradiente termico di 4°C/min, vista l'assenza di indicazioni nella specifica IPC 9701 e visto che il livello di 5°C/min corrisponde al requisito minimo per le prove di shock termico.

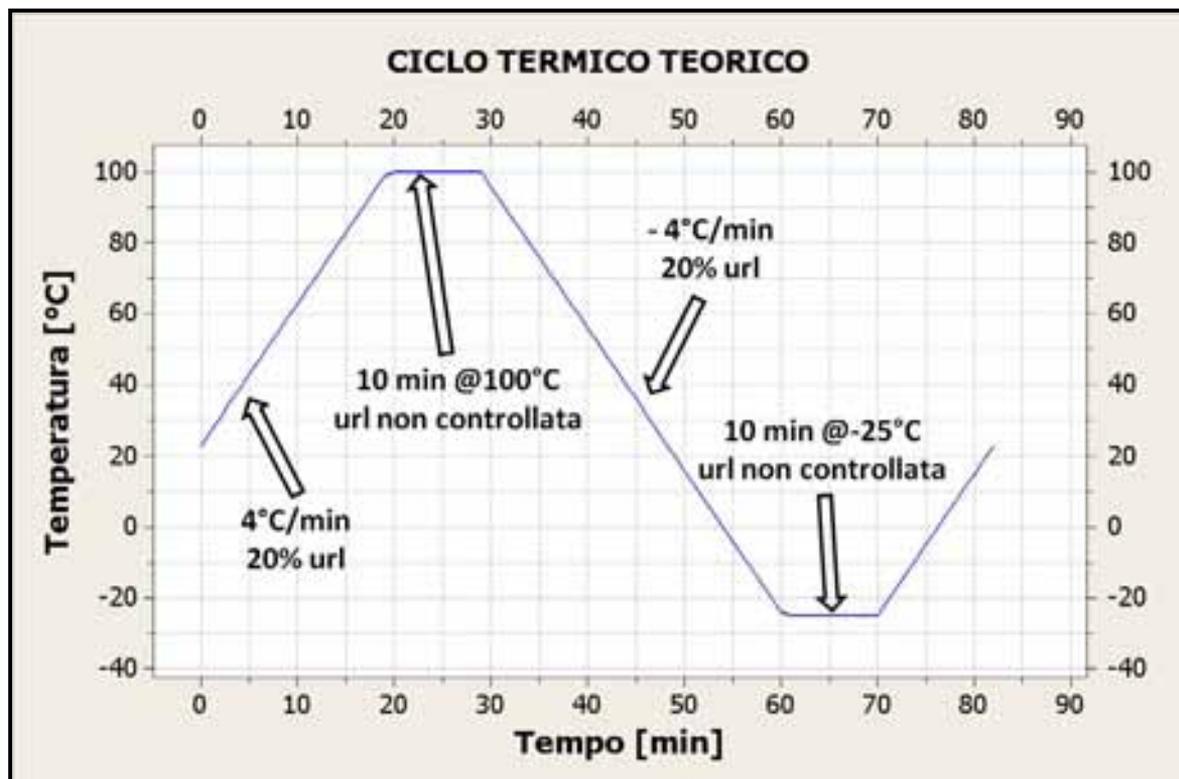


Figura 4.21: ciclo termico teorico

Per questa prova è stata utilizzata la camera climatica “ANGELANTONI CHALLENGE 1200” (figura 4.22a), disponibile presso il laboratorio TINNOVA-CE.TA.CE. di Scandicci (FI). Le prestazioni della camera hanno imposto un gradiente termico più basso di 4°C/min, generando un notevole allungamento del periodo del ciclo termico di circa 30 minuti. Questo inconveniente è risultato ancora più accentuato durante la fase di raffreddamento della camera climatica, soprattutto per temperature inferiori a 0°C, dove il gradiente termico massimo dello strumento è di -1,5°C/min. Tuttavia, si è ritenuto che lo svolgimento della prova caldo-freddo ciclico non fosse influenzato drasticamente da tale problema.



Figura 4.22: a) camera climatica ANGELANTONI CHALLENGE 1200; b) dischi adesivi con piastrina PZT e pettine saldati con I.C.A.

Si è scelto di sollecitare solo termicamente le saldature dei microtrasduttori incollati su disco di adesivo trasparente (figura 4.22b), avendo impostato un'umidità relativa del 20% sulla prima rampa ( $20^{\circ}\text{C} \rightarrow 100^{\circ}\text{C}$ ) e nei tratti successivi avendo lasciato il controllo della stessa alla camera climatica, che impone un'umidità  $\ll 20\%$  (figura 4.23). Infatti, per analizzare la risposta delle saldature alla variazione della sollecitazione termica ed evitare l'insorgere di guasti differenti da quelli che si vuole attualmente indagare, si è deciso di non sollecitare i componenti con un'elevata umidità relativa, visto che si sono già avuti risultati alquanto soddisfacenti con la precedente prova caldo-umido continuo e visto che si potrebbe arrivare all'indesiderata condensa ed al conseguente congelamento degli elementi per  $T < 0^{\circ}\text{C}$ .

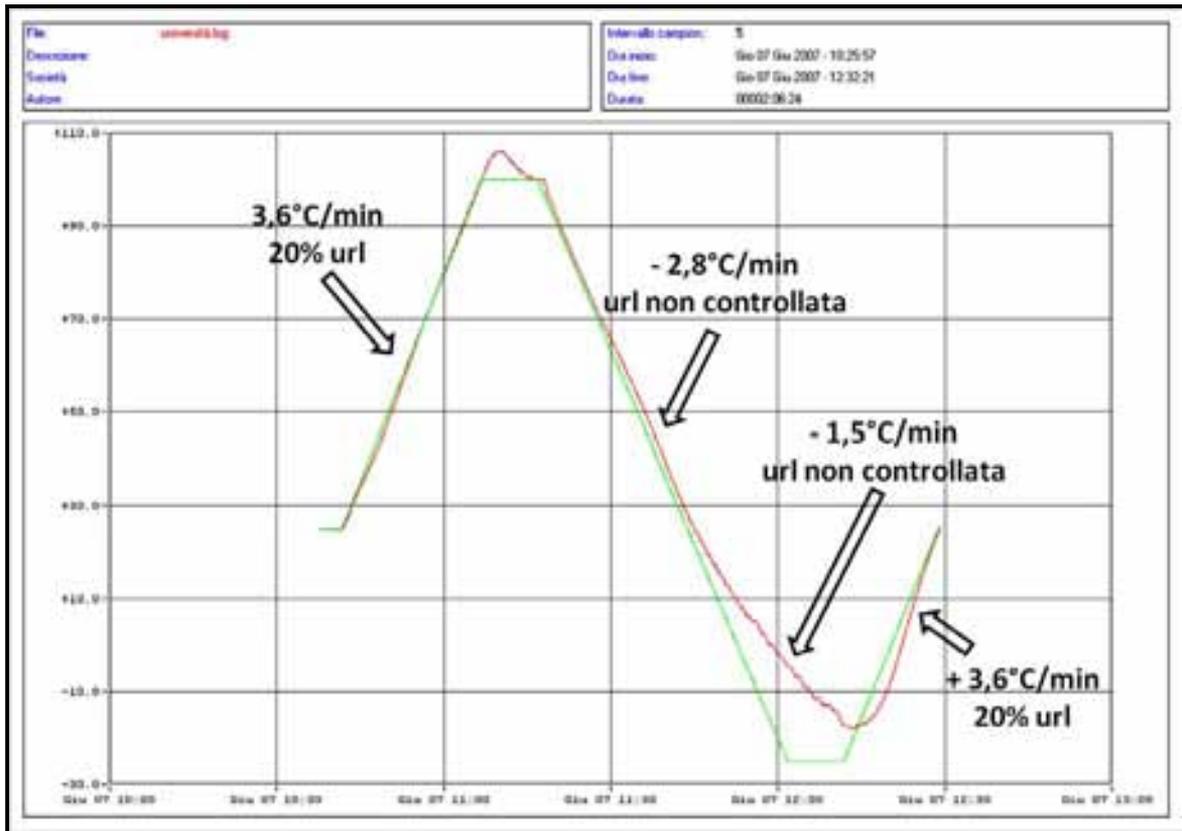


Figura 4.23: ciclo termico effettivo

### 4.3.3 Misure finali

In tabella 4.12 sono riportate le misure di resistenza elettrica per  $f = 1$  kHz alla fine di ogni sessione da 100 cicli (figura 4.24).

N° CAMPIONE	TIPO COLLA	R INIZIALE (Ω)	R DOPO 100 CICLI (Ω)	R DOPO 200 CICLI (Ω)	R DOPO 300 CICLI (Ω)
1) 050106	PC3000	4,686	4,118	3,544	3,907
2) 013005	H20E	4,969	4,333	3,449	3,718
3) 023005	EE129-4	4,774	3,708	3,484	3,556
4) 012805	PC3000	5,049	4,350	3,228	3,997
5) 020106	H20E	4,793	3,878	2,960	3,749
6) 033005	EE129-4	5,178	3,980	3,308	4,344
7) 043005	EE129-4	5,135	4,356	3,325	4,894
8) 010106	PC3000	5,936	4,785	3,723	4,807

N° CAMPIONE	TIPO COLLA	R INIZIALE ( $\Omega$ )	R DOPO 100 CICLI ( $\Omega$ )	R DOPO 200 CICLI ( $\Omega$ )	R DOPO 300 CICLI ( $\Omega$ )
9) 030106	PC3000	5,040	4,450	3,646	4,098
10) 040106	63Sn-37Pb	5,344	5,128	4,698	5,391
11) 060106	63Sn-37Pb	5,293	5,013	4,597	5,621

Tabella 4.12: resistenze elettriche misurate dopo ogni sessione da 100 cicli termici

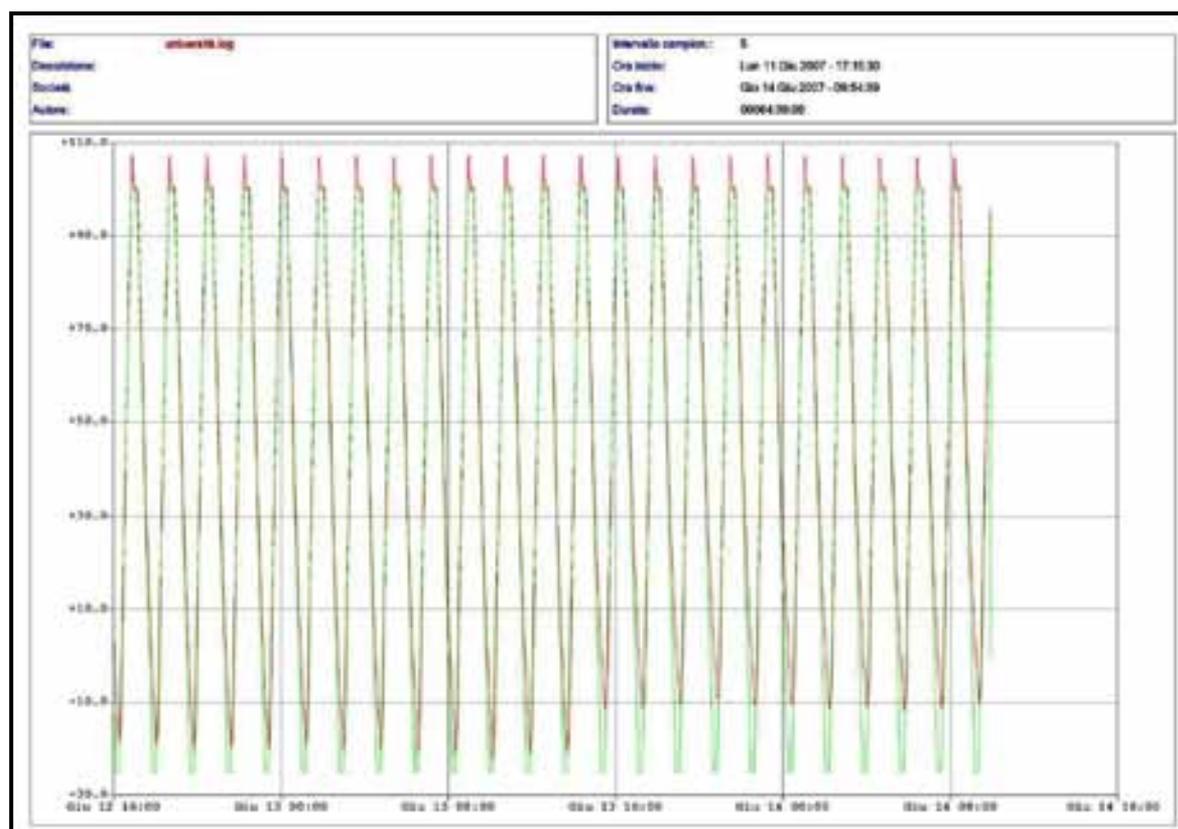


Figura 4.24: andamento sperimentale/reale della sessione di 100 cicli caldo-freddo con camera climatica Angelantoni Challenge 1200

#### 4.3.4 Analisi dei risultati sperimentali

Di seguito si riportano alcune considerazioni scaturite dalla sperimentazione effettuata:

- si è scelta la specifica IPC 9701 per sollecitare termicamente le saldature realizzate con I.C.A. ; la prova è indicata per saldature di dispositivi a montaggio superficiale e non per saldature di micro-conessioni. La decisione di seguire tale metodo è dovuta sia alla volontà di effettuare un'indagine affidabilistica approfondita, confrontando le saldature in Sn-Pb con quelle in colla conduttiva, sia alla carenza di specifiche norme e metodi standardizzati per le saldature con resine conduttive.

Occorre tener presente che il ciclo termico implementato (figura 4.23) modificherà le caratteristiche chimiche di quei campioni le cui saldature sono state effettuate a temperature inferiori ai 100°C, massimo valore di temperatura del ciclo. Infatti, i film di I.C.A. subiranno un post-curing ciclo dopo ciclo, quando la camera climatica si porta su valori maggiori di 24°C o di 80°C corrispondenti alle temperature di polimerizzazione dei campioni. Per gli adesivi, che hanno subito un trattamento termico @120°C, non si hanno cambiamenti.

- Avendo scelto come indicatore della bontà delle saldature la conducibilità elettrica, occorre precisare che le misure riportate in tabella 4.12 tengono conto della resistenza elettrica complessiva. In particolare, nel computo totale, si tiene conto della serie di cinque contributi (figura 4.25):
  - ✓ la resistenza,  $R_{f1}$ , del finger in ottone o in Sn-Pb;
  - ✓ la resistenza,  $R_{c1}$ , della prima saldatura tra finger ed elettrodo effettuata mediante la colla conduttiva;
  - ✓ la resistenza,  $R_{Au}$ , della striscia d'oro che normalmente funge da elettrodo;
  - ✓ la resistenza,  $R_{c2}$ , della seconda saldatura tra finger ed elettrodo;
  - ✓ la resistenza,  $R_{f2}$ , del secondo finger.

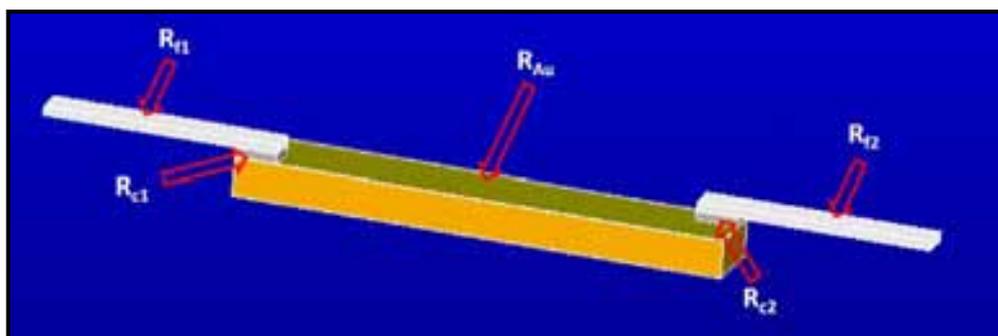


Figura 4.25: contributi resistenza elettrica misurata su un micro-trasduttore

Le resistenze di contatto tra i vari materiali che compongono il micro-trasduttore vengono trascurate, in quanto assumono valori molto bassi e pertanto il loro contributo è considerato trascurabile. Quindi, la resistenza osservata con il sistema automatico di misura, descritto nel paragrafo 3.3, è pari a:

$$R = R_{f1} + R_{c1} + R_{Au} + R_{c2} + R_{f2} \quad (4.1).$$

- Nelle misure riportate in tabella 4.12 si è tenuto conto del fatto che gli elementi costituenti il microtrasduttore potessero contribuire alla variazione del valore di resistenza elettrica a seguito dello stress termico e di possibili ossidazioni. Per poter monitorare tale possibili contributi nel computo totale della resistenza elettrica misurata è stato deciso di inserire nella prova caldo-freddo continuo un pettine rivestito sia in Sn-Pb, sia in ottone ed un plate PZT con tagli longitudinali senza saldature (figura 4.26).



Figura 4.26: plate PZT con tagli longitudinali di 0,34 mm

Le misure preliminari, effettuate per verificare le entità ed il contributo apportato dalle singole resistenze, evidenziano che lo strato d'oro è caratterizzato da valori di resistenza di  $(1,41 \pm 0,06) \Omega$ . Il finger in ottone ha invece una resistenza di  $(0,20 \pm 0,05) \Omega$ , mentre il finger in Sn-Pb assume valori  $(0,63 \pm 0,12)\Omega$ . Poiché dopo 300 cicli  $R_{f1} = R_{f2} \approx 0,20 \Omega$  per il finger in ottone,  $R_{f1} = R_{f2} \approx 0,63 \Omega$  e  $R_{Au} \approx 1,41 \Omega$  per il film in oro, quindi risultano essere dello stesso valore anche a conclusione della prova caldo-freddo ciclico: si può dedurre che la variazione della resistenza elettrica totale è da imputare al solo strato di I.C.A., costituente la micro-saldatura (figura 4.27).

Non si sono riscontrate variazioni rispetto ai valori rilevati prima dell'esecuzione della prova termica, visto che l'ossidazione del film d'oro e del finger non è stata accelerata a causa della bassa percentuale d'umidità del profilo.

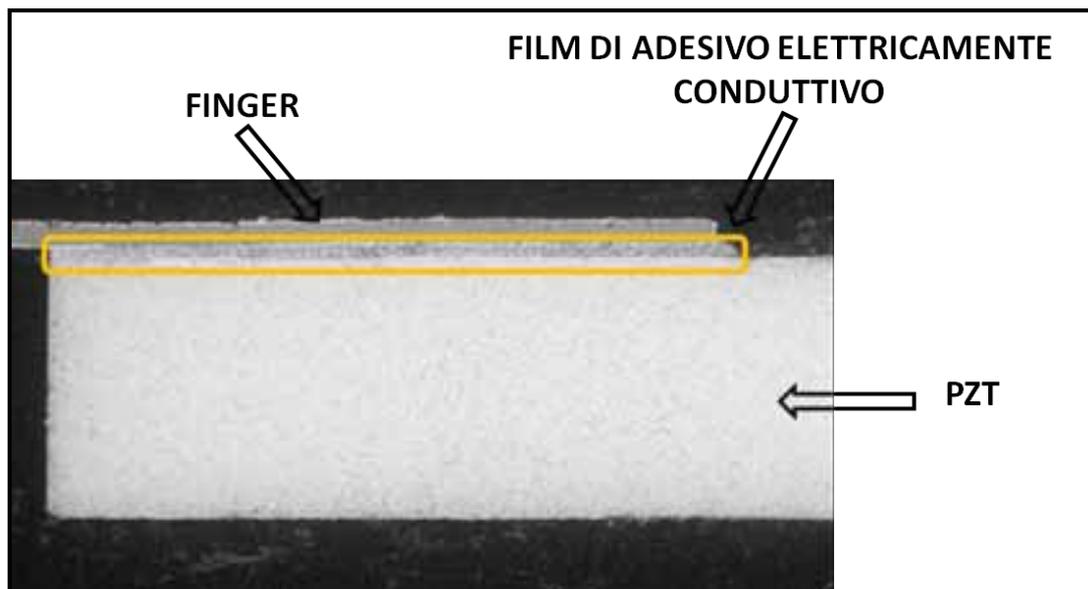


Figura 4.27: sezione trasversale della saldatura con I.C.A.

- I dati riportati nella tabella 4.12 fanno riferimento al valore di resistenza elettrica, che si è ottenuto dalla media aritmetica di 3 misure a frequenza 1 kHz. In realtà, considerando la modalità di salvataggio automatico presenti in LabVIEW, sono stati raccolti più valori di resistenza elettrica nell'intervallo di frequenze comprese in (1 ÷ 100) kHz. Entro questo range la  $R_{\text{elettrica}}$  non ha avuto grandi oscillazioni (figura 4.28); si è quindi ritenuto esaustivo riportare solo il valore della resistenza per  $f = 1$  kHz. Per frequenze superiori all'intervallo scelto, si manifesta un effetto induttivo, che non fornirà nessuna indicazione significativa ai fini della sperimentazione delle colle conduttive nelle saldature.

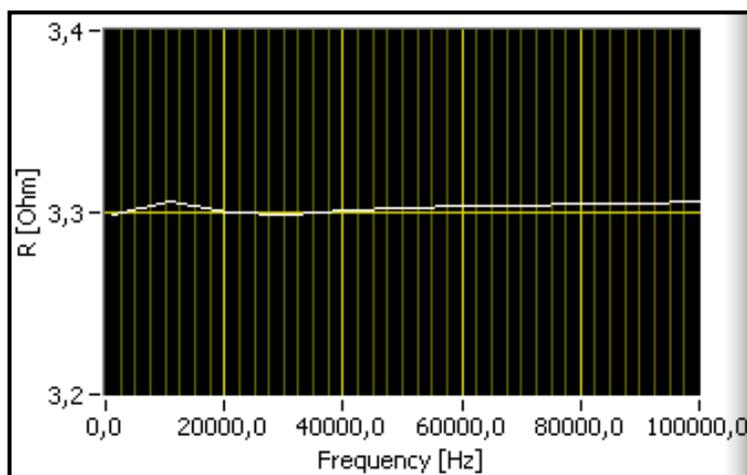


Figura 4.28: profilo misurato con LabVIEW della resistenza elettrica del campione 033005

## 4.4 PROVE MECCANICHE DI VIBRAZIONE

Con l'espansione del mercato dei dispositivi elettronici portatili (cellulari, lettori mp3, laptop, ecc) un'importanza sempre maggiore è stata assunta dalle prove di caduta o di impatto o di shock meccanico. Ancor oggi la prova meccanica cui i dispositivi elettronici sono maggiormente sottoposti è quella delle vibrazioni random, rappresentando essa il contesto più frequente di sollecitazione cui un'apparecchiatura può essere sottoposta nella normalità dell'uso quotidiano. Con l'obiettivo di valutare le prestazioni meccaniche degli adesivi conduttivi ed il grado di resistenza di saldature alle sollecitazioni meccaniche, si è previsto di sollecitare le saldature realizzate attraverso l'incollaggio tra un pettine di micro connessioni ed un plate di materiale piezoelettrico [4.12]. Le prove in vibrazioni sono state realizzate utilizzando un banco vibrante, che ha il vantaggio di riprodurre in laboratorio le vibrazioni sinusoidali e casuali ed è quindi meno costoso rispetto uno strumento che permetta di fare prove di shock. Saranno riportate le misure della resistenza elettrica per verificare se le connessioni a base di I.C.A. ha conservato o meno le proprie caratteristiche elettro-meccaniche, conoscendo qualcosa in più sull'affidabilità della nuova tecnologia di saldatura.

### 4.4.1 Misure preliminari

Le misure riportate in tabella 4.13 sono effettuate ponendo i terminali di misura su due finger opposti saldati con I.C.A. su una microstriscia di materiale piezoelettrico, come discusso ampiamente al paragrafo 3.3. Per questa prova sono stati considerati prototipi in cui le saldature sono state realizzate sia con adesivo HERAEUS PC3000 (di seguito PC3000), sia con EPOTEK H20E (di seguito H20E). In figura 4.29 viene riportato il prototipo sottoposto alla prova di vibrazione meccanica.

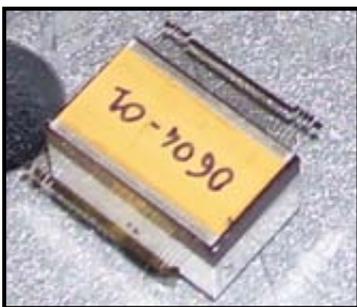


Figura 4.29: prototipo da sottoporre alla prova in vibrazione

N° CAMPIONE	TIPO DI COLLA	SPIN COATING		CURING		SPESSORE [ $\mu\text{m}$ ]	RESISTENZA ELETTRICA ELEMENTO [ $\Omega$ ]
		Tempo [s]	Tensione [V]	Tempo	Temperatura [°C]		
1) 0603-01	PC3000	25	7,5	1 h	120	30	3,5 $\pm$ 0,2
2) 0603-02	PC3000	15	7,5	1 h	120	50	3,6 $\pm$ 0,3
3) 0604-01	H20E	12	6	1 h	120	30	2,0 $\pm$ 0,4
4) 0604-02	H20E	15	4,5	1 h	120	50	3,3 $\pm$ 0,5
5) 0604-03	H20E	12	6	4 h	80	30	2,1 $\pm$ 0,2
6) 0604-04	H20E	15	4,5	4 h	80	50	4,0 $\pm$ 0,8
7) 0604-05	PC3000	20	7,5	5 h	80	30	2,3 $\pm$ 0,5
8) 0604-06	PC3000	10	7,5	5 h	80	50	2,9 $\pm$ 0,2

Tabella 4.13: caratterizzazione e misure preliminari di resistenza elettrica sui prototipi per la prova di sollecitazione meccanica

#### 4.4.2 Pianificazione della prova

Non disponendo di dati precisi sul tipo di sollecitazione in vibrazione che subisce nel corso della vita operativa il prototipo realizzato per questa prova, si è supposto che gli eventi più critici, a cui può essere esposto, siano il trasporto ed eventuali cadute accidentali durante l'utilizzo. Nonostante questo faccia ragionevolmente propendere per vibrazioni casuali con livelli di sollecitazione piuttosto contenuti, si è comunque previsto di condurre una prova severa con accelerazioni d'ampiezza rilevanti su una banda molto ampia.

La banda di frequenze di sollecitazione scelto è compresa in 20 Hz  $\div$  2 kHz, in linea con quanto riportato dalle norme CEI 60068-2-6 [4.13] e IPC-9701 [4.14], ma anche da quanto previsto nello standard NASA PT-TE-1413 [4.15]. L'esecuzione della prova è prevista lungo tutti e tre gli assi (x, y, z) per un periodo di 20 minuti ognuno con un livello di accelerazione pari a 0,536  $\text{g}^2/\text{Hz}$ . Nel dettaglio il profilo della prova è mostrato in tabella 4.14, mentre il grafico relativo alla prova in vibrazione implementata viene mostrata in figura 4.30: la densità spettrale sottesa al grafico corrisponde ad un livello di 26,3 grms.

FREQUENZA [Hz]	PSD [ $g^2/Hz$ ] o PENDENZA [dB/ottava]
2 Hz	$0,14 \cdot 10^{-3} g^2/Hz$
da 2 Hz a 5 Hz	+18 dB/ottava
5 Hz	$0,034 G^2/Hz$
da 5 a 10 Hz	+12 dB/ottava
10 Hz	$0,536 g^2/Hz$
da 10 a 1000 Hz	$0,536 g^2/Hz$
1000 Hz	$0,536 g^2/Hz$
da 1000 a 2000 Hz	-12 dB/ottava
2000 Hz	$0,034 g^2/Hz$

Tabella 4.14: profilo della prova di vibrazione random

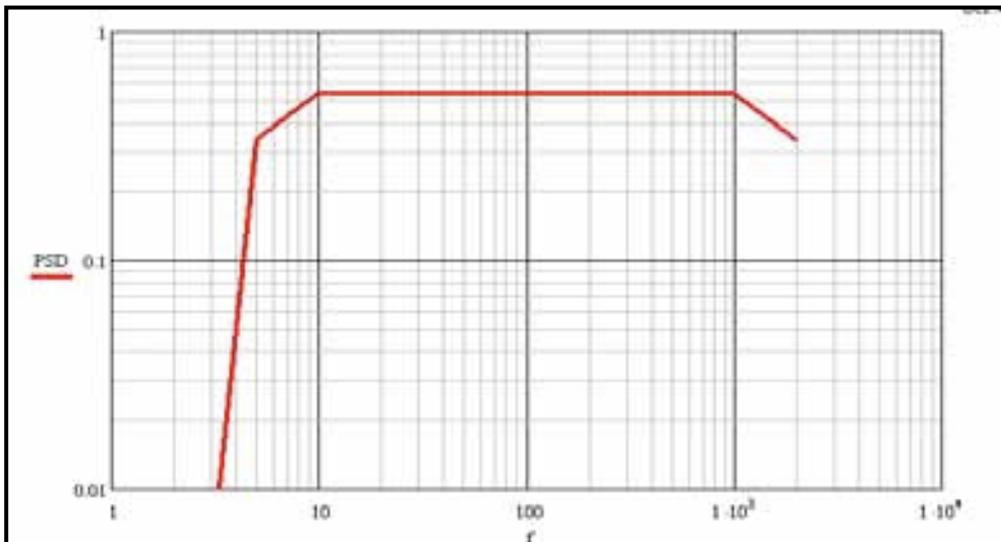


Figura 4.30: diagramma logaritmico del profilo specificato in tabella 4.14

Nella tabella 4.15 si riportano i dati riassuntivi dei prototipi sottoposti alla prova di vibrazione random con il corrispondente periodo di sollecitazione.

CAMPIONE N°	DESCRIZIONE (codice campione, tipo adesivo, spessore saldatura, temperatura di polimerizzazione)	LIVELLO DI SOLLECITAZIONE: 26,3 grms		
		Tempo [min]		
		Asse x	Asse y	Asse z
1	0603-01, PC3000, 60 $\mu\text{m}$ , 120°C	20	20	20
2	0603-02, PC3000, 80 $\mu\text{m}$ , 120°C	20	20	20
3	0604-01, H20E, 60 $\mu\text{m}$ , 120°C	20	20	20
4	0604-02, H20E, 80 $\mu\text{m}$ , 80°C	20	20	20
5	0604-03, H20E, 60 $\mu\text{m}$ , 80°C	20	20	20
6	0604-04, H20E, 80 $\mu\text{m}$ , 80°C	20	20	20
7	0604-05, PC3000, 60 $\mu\text{m}$ , 80°C	20	20	20
8	0604-06, PC3000, 80 $\mu\text{m}$ , 80°C	20	20	20

Tabella 4.15: tabella riepilogativa dei prototipi sottoposti alla prova in vibrazione e tempi d'esposizione

#### 4.4.3 Esecuzione della prova meccanica di vibrazione

La prova di vibrazione è condotta utilizzando il banco vibrante LDS V730-335 (figura 4.31). Le sollecitazioni sono state misurate impiegando, oltre al sistema di controllo integrato nel banco stesso, anche a due accelerometri. Il primo di questi, indicato con la sigla CH<sub>1</sub>, è caratterizzato da una risposta di 10,5 mV/ms<sup>2</sup>; il secondo, CH<sub>2</sub>, ha una sensibilità minore essendo caratterizzato da 1,1 mV/ms<sup>2</sup>.

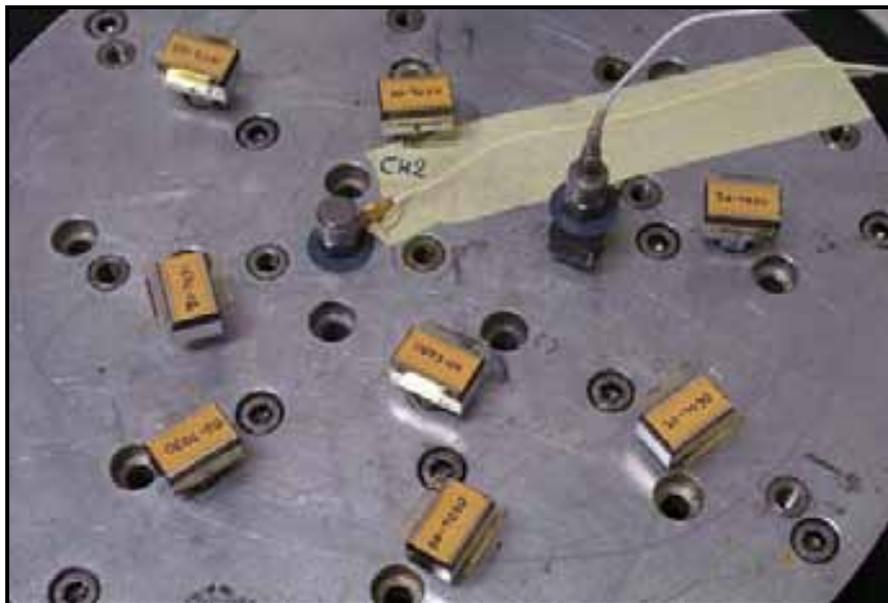


Figura 4.31: testa del banco vibrante LDS V730-335 per la sollecitazione lungo l'asse z.

CH<sub>2</sub> è fissato al banco per monitorare la sollecitazione trasmessa ai campioni in prova, mentre CH<sub>1</sub> permette di verificare i livelli di accelerazione trasmessi alla superficie della piastrina di PZT su cui si trovano le saldature a base di I.C.A. . Infatti, l'accelerometro CH<sub>1</sub> è assicurato sopra ad supporto costituito dal blocco di alluminio e di backing del tutto analogo a quelli su cui sono stati realizzati i prototipi con plate in PZT e i finger saldati con colla conduttiva; questo ha permesso di valutare e di misurare le sollecitazioni che dal banco vibrante si trasmettono attraverso tale supporto sulla saldatura. In particolare ciò è stato fatto perché il PZT con i finger saldati sopra, poggia sul backing, che avendo una consistenza gommosa, potrebbe indurre degli effetti particolari quando attraversato dalla vibrazione meccanica.

Preliminarmente alla prova vera e propria, come prescritto dalla normativa, è stata effettuata una scansione di tutte quelle frequenze di vibrazione che poi, in sede della prova random vera e propria, sarebbero state eccitate. Il banco è stato quindi programmato per vibrare in modo sinusoidale a partire dalla frequenza di 20 Hz fino a 2 kHz, passando gradualmente, ad un ottava al minuto, dal primo valore al secondo, il tutto ad una sollecitazione di 0,002 g<sup>2</sup>/Hz. Tale scansione è stata condotta sia per frequenze crescenti sia per quelle decrescenti, al fine di individuare le eventuali risonanze e le isteresi. Il risultato di questa prova preliminare ha permesso di individuare un picco di risonanza a 1,63 kHz (figura 4.32).

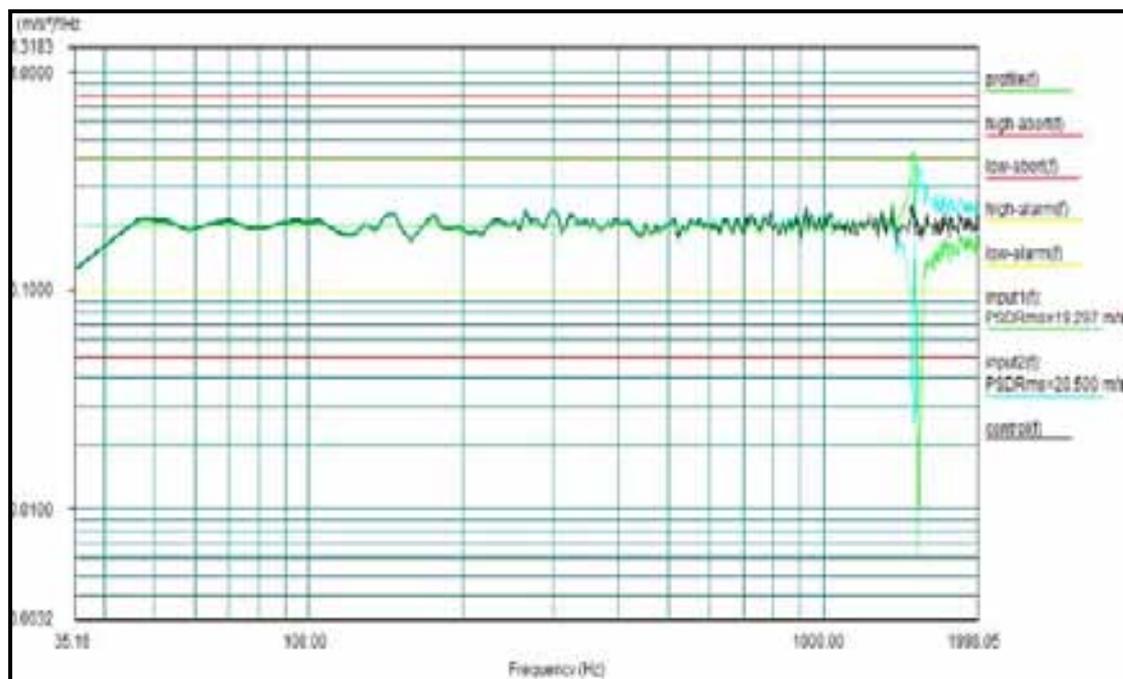


Figura 4.32: gráfico delle sollecitazioni durante la spazzolata sinusoidale; si nota il picco della risonanza a 1,63 kHz

Tale risonanza, dovuta esclusivamente alla non rigidità del backing, comporta una sollecitazione molto più elevata su PZT, finger e saldatura, rispetto quella fornita dal livello di vibrazione per quella frequenza. E' stato quindi opportuno smorzare il livello d'accelerazione del banco vibrante nel punto di risonanza per impedire che sul campione si producessero sforzi meccanici eccessivi. Fortunatamente il valore di 1,63 kHz è in prossimità del limite di frequenza di 2 kHz adottato per la prova e, perciò, in tale punto il profilo della sollecitazione già presenta un andamento discendente. Esattamente a 1,63 kHz le condizioni di prova prevedono una sollecitazione di  $0,4 \text{ g}^2/\text{Hz}$ : si è potuto così proseguire utilizzando il profilo di prova progettato in precedenza, senza apportare alcuna modifica (figura 4.33).

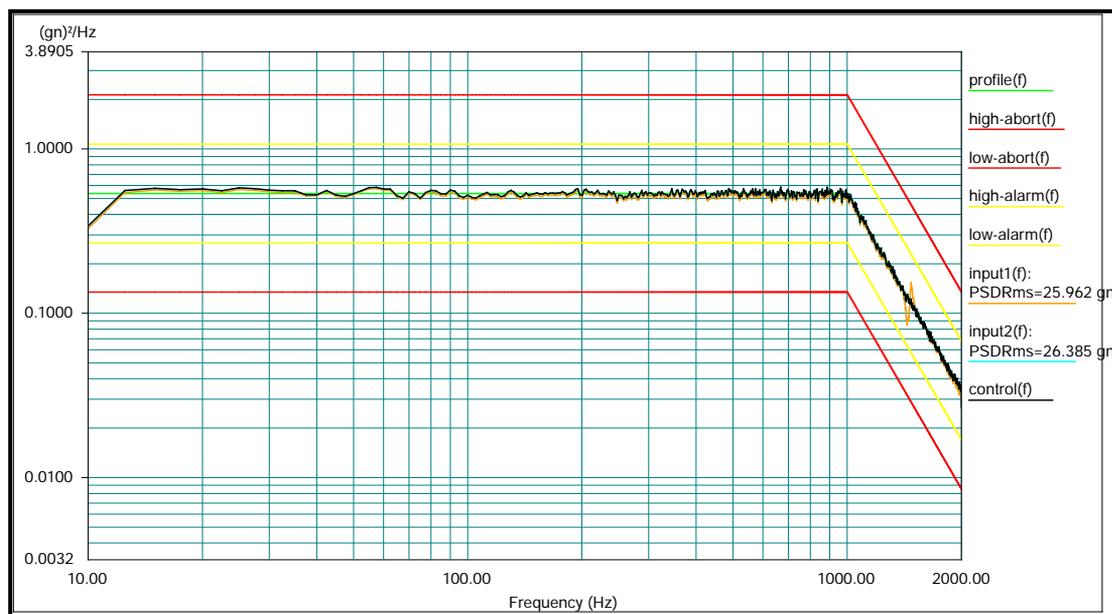


Figura 4.33: grafico della sollecitazione durante la prova in vibrazione prodotto dal software in dotazione al banco vibrante

Come detto la prova prevede la sollecitazione dei prototipi lungo tutti e tre gli assi. La sollecitazione lungo l'asse verticale (asse z) è trasmessa ai campioni assicurando la base degli stessi direttamente alla testa del banco vibrante. Per gli altri due assi (figura 4.34) il fissaggio è ottenuto bloccando i campioni tra la testa del banco e due barre metalliche.

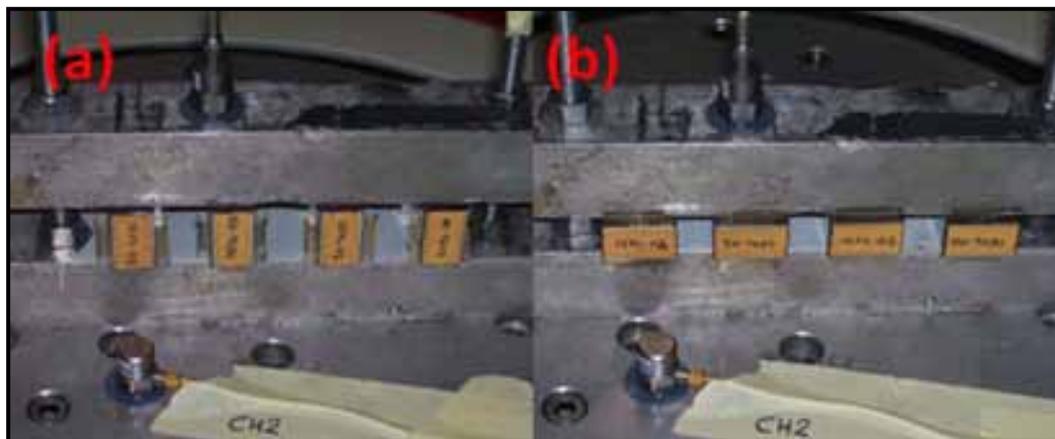


Figura 4.34: campioni posizionati per la sollecitazione – a) lungo l'asse x; b) lungo l'asse y

#### 4.4.4 Analisi dei risultati

I campioni sottoposti a vibrazioni random non hanno subito alterazioni nel corso della prova. Ciò emerge sia dalle immagini delle saldature ottenute al microscopio ottico per confronto tra prima e dopo la prova (figure 4.35, 4.36, 4.37, 4.38 e 4.39), sia dalle

successive misure di resistenza elettrica fornite dal sistema automatico di misura (tabella 4.16).

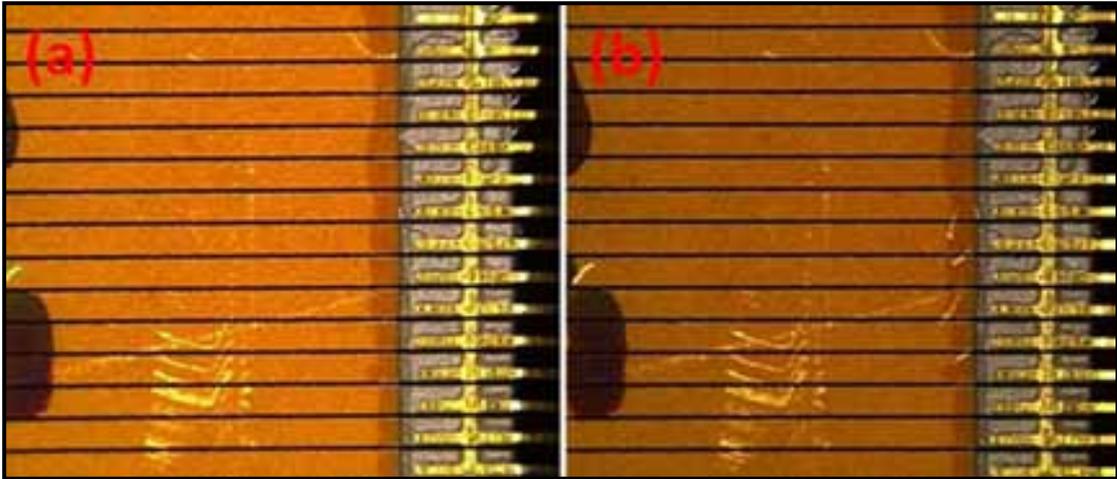


Figura 4.35: campione 0604-05 (saldatura con HERAEUS PC3000) - a) prima della prova; b) dopo la prova

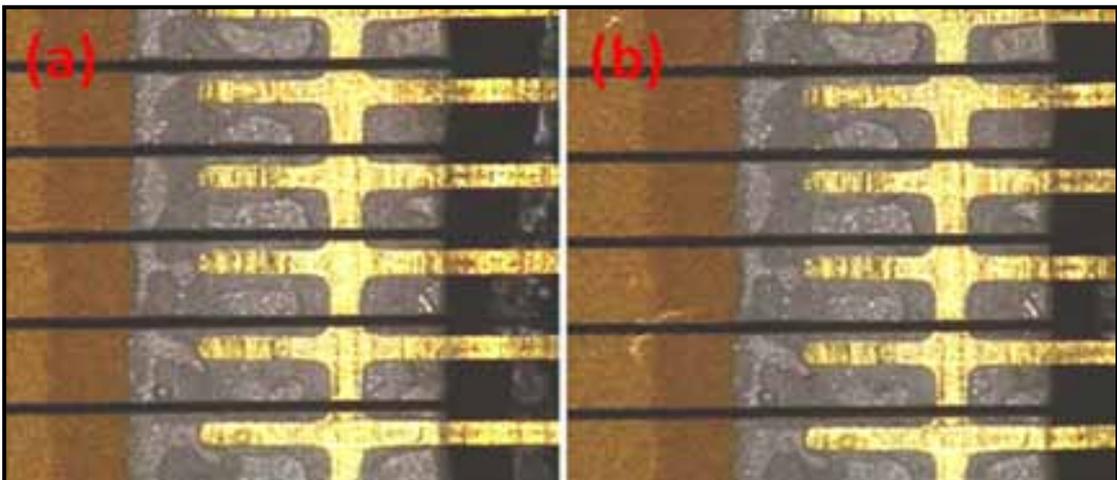


Figura 4.36: campione 0603-01 (saldatura con HERAEUS PC3000) - a) prima della prova; b) dopo la prova

Le figure 4.35 e 4.36 mostrano due campioni realizzati con la resina HERAEUS PC3000, fotografati prima e dopo la prova in vibrazione random; come si vede chiaramente le saldature sono identiche e nessun finger si è scollato.

Questa considerazione può essere riportata a tutte le saldature effettuate con colla HERAEUS.

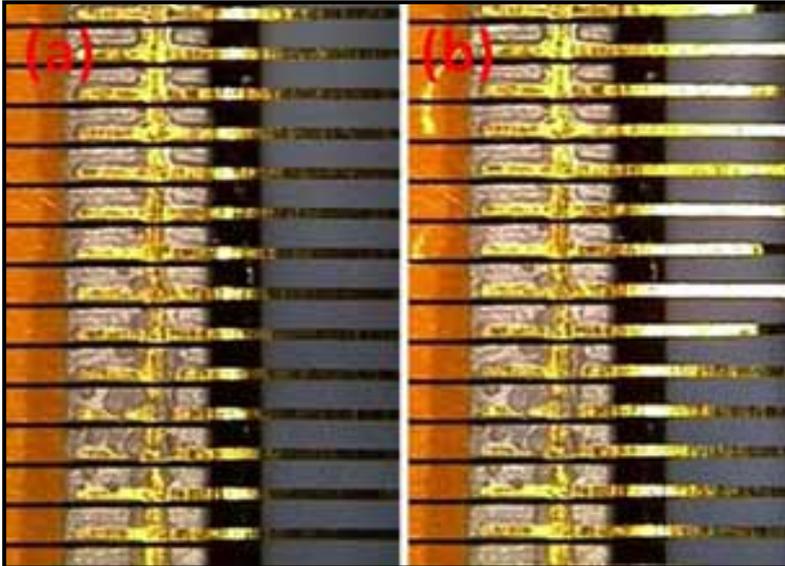


Figura 4.37: campione 0603-02 (saldatura con HERAEUS PC3000) - a) prima della prova; b) dopo la prova

Dopo la prova l'unico cambiamento rilevabile nei prototipi con saldature a base di HERAEUS, consiste nella differenza che si può notare confrontando le due immagini della figura 4.37 e che riguarda la parte di finger che esce dalla saldatura. Infatti, l'estremità non saldata del pettine, sotto le sollecitazioni meccaniche, si è piegata in maniera non uniforme: ogni singolo finger nella foto 4.37b a destra riflette la luce in modo diverso a seconda dell'inclinazione rispetto ai finger dell'immagine 4.37a.

Analogamente, per la resina EPOTEK, non si osservano differenze nelle saldature: anche in questo caso nessun finger si è scollato. Un esempio di ciò è riportato nelle figure 4.38 e 4.39 che sembrano identiche, ma in realtà le immagini (a) sono prese prima della prova mentre le immagini (b) sono successive ad essa.

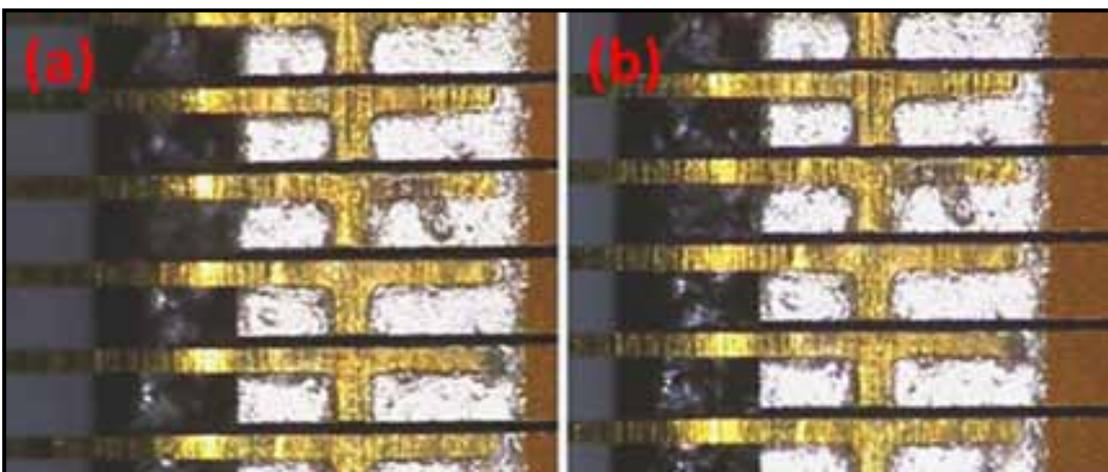


Figura 4.38: campione 0604-01 (saldatura con EPOTEK H20E) - a) prima della prova; b) dopo la prova



Figura 4.39: campione 0604-01 (saldatura con EPOTEK H20E) - a) prima della prova; b) dopo la prova

La resistenza di ogni singola saldatura misurata al termine della sollecitazione assume gli stessi valori della misura precedente alla prova (tabella 4.16).

N° CAMPIONE	TIPO DI COLLA	RESISTENZA ELETTRICA (prima della prova) [ $\Omega$ ]	RESISTENZA ELETTRICA (dopo la prova) [ $\Omega$ ]
1) 0603-01	PC3000	$3,5 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,5$
2) 0603-02	PC3000	$3,6 \pm 0,3$	$3,9 \pm 0,4$
3) 0604-01	H20E	$2,0 \pm 0,4$	$1,8 \pm 0,2$
4) 0604-02	H20E	$3,3 \pm 0,5$	$3,5 \pm 0,4$
5) 0604-03	H20E	$2,1 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,2$
6) 0604-04	H20E	$4,0 \pm 0,8$	$4,0 \pm 0,6$
7) 0604-05	PC3000	$2,3 \pm 0,5$	$2,4 \pm 0,4$
8) 0604-06	PC3000	$2,9 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,2$

Tabella 4.16: misure di resistenza elettrica dei prototipi prima e dopo la prova in vibrazione

Le misure di resistenza elettrica e l'analisi delle immagini, già commentate sopra, permettono di concludere che le saldature con le colle conduttive sperimentate (sia HERAEUS, sia EPOTEK) presentano una buona resistenza meccanica. La forza di coesione dell'incollaggio appare essere in linea con quella che hanno mostrato le saldature metalliche effettuate con leghe lead-free, sottoposte alla stessa prova in un precedente lavoro di ricerca [4.16].

**BIBLIOGRAFIA**

- [4.01] A. E. Perkins, *Investigation and Prediction of Solder Joint Reliability for Ceramic Area Array Packages Under Thermal Cycling, Power Cycling, and Vibration Environments*, Georgia Institute of Technology, May 2007.
- [4.02] C. P. Wong, D. Lu, “Recent advances in electrically conductive adhesives for electronics applications”, *4<sup>th</sup> International Conf. on Adhesive Joining and Coating Technology in Electronics Manufacturing*, Proceedings, pp. 121–128, 2000.
- [4.03] D. Lu, C. P. Wong, “Development of conductive adhesives for solder replacement”, *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, 23(4), pp. 620–626, 2000.
- [4.04] K. Gilleo, “Evaluating polymer solders for lead-free assembly part I”, *Circuits Assembly*, pp. 50–56, January 1994.
- [4.05] J. C. Jagt, P. J. M. Beris, G. F. C. M. Lijten, “Electrically conductive adhesives: a prospective alternative for SMD soldering?”, *IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology*, Part C, 18(2), pp. 292–298, 1995.
- [4.06] IPC/JEDEC J-STD-020D, *Moisture/Reflow Sensitivity Classification for Nonhermetic Solid State Surface Mount Devices*, June 2007.
- [4.07] JESD-22 A120, *Jedec Standard – Test Method for the Measurement of Moisture Diffusivity and Water Solubility in Organic Materials Used in Integrated Circuits*, Jedec Solid State Technology Association, June 2001.
- [4.08] CEI-EN-60068-2-78, *Prove ambientali – Caldo umido, regime stazionario*, 2002.
- [4.09] E. Suhir, Y. C. Lee, C. P. Wong, *Micro- and Opto-Electronic Materials and Structures*, Springer, ISBN 978-0-387-27974-9, 2007.
- [4.10] ASSOCIATION CONNECTING ELECTRONICS INDUSTRIES, *Performance Test Methods and Qualification Requirements for Surface Mount Solder Attachments*, IPC, Northbrook, 2002.
- [4.11] JEDEC SOLID STATE TECHNOLOGY ASSOCIATION, *JESD22-A104-B*, JEDEC, U.S.A., 2000.
- [4.12] M. Catelani, V. L. Scarano, F. Bertocci, R. Singuaroli, “Vibration Tests on Prototypes of Ultrasound Array Transducer: Evaluation of Soldering Electrical Performances”, *I<sup>2</sup>MTC, IEEE, Austin, TX*, pagg. 432-436, May 3-6, 2010.
- [4.13] CEI-EN-60068-2, *Prove ambientali – Vibrazioni (sinusoidali)*, 1996.
- [4.14] IPC-9701, *Performance Test Methods and Qualification Requirements for Surface Mount Solder Attachments*, 2002.

[4.15] NASA PT-TE-1413, “Preferred Reliability Practices – Random Vibration Testing”, *NASA Jet Propulsion Laboratory*.

[4.16] C. Tatini, *Studi Sperimentali sulle Prestazioni di Affidabilità di Nuove Leghe Saldanti Rispondenti ai Requisiti RoHS*, Università degli Studi di Firenze, 2008.

## CAPITOLO 5

### DISEGNO DEGLI ESPERIMENTI (D.o.E.)

Al fine di ottimizzare il processo di saldatura e la saldatura stessa, la ricerca fa ricorso all'impiego del disegno sperimentale, tecnica statistica largamente impiegata in diverse realtà di processi produttivi. La pianificazione degli esperimenti ha consentito di individuare la migliore combinazione dei livelli dei fattori (variabili), che hanno effetto su una variabile quantitativa scelta come misura di qualità (Y), che, nel caso specifico di una saldatura, corrisponde con la conducibilità elettrica. Saranno descritti la fase di implementazione e di pianificazione del D.o.E. e la fase di realizzazione dei prototipi previsti dal disegno sperimentale; saranno, poi, analizzati e commentati i risultati. Data la complessità del processo in esame, per numero di variabili e loro effetti, è stato importante applicare un approccio di natura quantitativa in modo da controllare le variabili influenti sulla conducibilità elettrica secondo criteri analitici.

#### 5.1 DEFINIZIONE E PROPRIETA' DEL DISEGNO DEGLI ESPERIMENTI (D.o.E.)

Il disegno degli esperimenti (Design of Experiments - D.o.E.) è diventato una delle tecniche statistiche per la progettazione degli esperimenti più conosciute degli anni '90. È stato inventato nel 1920 dallo scienziato inglese R. A. Fisher, come metodo per massimizzare le informazioni derivanti da dati sperimentali. Tale metodo si è evoluto nei successivi 70 anni, ma molti sviluppi si sono rivelati eccessivamente complessi dal punto di vista matematico e, quindi, ad uso esclusivo degli specialisti. La recente diffusione del D.o.E. è focalizzata sull'uso pratico che è possibile farne, anziché sull'aspetto matematico su cui è principalmente basata questa tecnica. La tecnica statistica del disegno degli esperimenti, applicato in ambito tecnologico, ha ottenuto un notevole impulso teorico ed applicativo a partire dagli anni 80, quando la metodologia detta "Parameter Design" di Genichi Taguchi, ingegnere Giapponese, è stata utilizzata presso l'AT&T Bell

Laboratories negli U.S.A. [5.01]. A partire da quella data, i concetti di “two-step procedure” (procedura a due passi) e di “Robust Design” (progettazione robusta) sono stati ampiamente rivisti, talvolta anche in modo molto critico [5.02-5.04], proprio nell’ottica di un miglioramento continuo (e non di controllo) della qualità del prodotto, sin dalla fase iniziale di progettazione o, in taluni casi, dalla fase di ri-progettazione.

L’applicazione, nell’ambito del disegno degli esperimenti, della procedura a due passi e del concetto di progettazione robusta ha come scopo principale quello di ottimizzare la qualità di un prodotto individuando la migliore combinazione dei livelli delle variabili (fattori) che hanno effetto su una variabile quantitativa scelta come misura di qualità (Y), rendendo inoltre robusta tale combinazione ottimale rispetto a fattori di disturbo (noise), qualitativi o quantitativi, che possono avere caratteristiche di controllabilità e/o misurabilità (in senso statistico). Si sottolinea che la progettazione robusta riguarda quel sottoinsieme di variabili di processo che hanno influenza sulla variabilità di Y. I “noise factors” possono influenzare la qualità iniziale, l’affidabilità e la durata del sistema. Se per i fattori di rumore ignoti si attua un processo di “randomizzazione” (mediare gli effetti), per i fattori di rumore noti o si eseguono misure (analisi di robustezza) o si effettuano dei controlli: per questi ultimi si prevede di mantenerli costanti (tenuti fissi durante le prove) in blocchi (condizioni di prova omogenee) e successivamente misurati (rimuoverne gli effetti, attraverso l’analisi della covarianza).

Le più comune fonti di disturbo possono essere:

- 1) Influenza interna al sistema (influenza tra i vari componenti);
- 2) Variabilità dei componenti dovuto al processo di fabbricazione;
- 3) Uso del prodotto da parte del cliente, fuori dalle specifiche;
- 4) Influenza dell’ambiente esterno (temperatura, umidità, pressione);
- 5) Invecchiamento/deterioramento del dispositivo.

Gli ultimi sviluppi teorici ed applicativi in questo settore sono rivolti essenzialmente alla Metodologia delle Superfici di Risposta (M.S.R.) [5.05] ed all’implementazione, entro questa metodologia, di un piano sperimentale (“combined array”) che tenga conto sia delle variabili interne al processo (“control factors”), sia delle variabili noise.

I professionisti della qualità usano la tecnica D.o.E per identificare le condizioni del processo ed i componenti del prodotto che influenzano la qualità, per poi selezionare le

impostazioni del fattore/variabile che massimizza i risultati; dunque, è un metodo statistico utile all'investigazione simultanea degli effetti di variabili multiple sulle variabili/risposte in uscita. La metodologia consiste in una serie di prove sperimentali, o test, in cui le variazioni significative sono dovute dall'inserimento di fattori o di variabili e di dati che sono raccolti/misurati ad ogni prova. Attraverso opportune considerazioni statistiche nella progettazione degli esperimenti, si possono raggiungere i seguenti risultati:

- riduzione dei tempi di sviluppo dei processi;
- uso più efficiente delle risorse;
- maggiore affidabilità dei processi.

La metodologia D.o.E. consta di due fasi principali [5.06]:

- 1) fase di screening: identificazione dei fattori significativi e della loro correlazione;
- 2) fase di ottimizzazione: identificazione della risposta,

che portano all'individuazione della configurazione ottimale e all'eliminazione dal modello matematico dei fattori ininfluenti. Nella prima fase occorre effettuare una serie di prove sistematiche per individuare i fattori significativi e la correlazione tra questi. Si procede nel modo seguente:

- ✓ identificare la risposta, che qualifica il processo;
- ✓ identificare e conoscere i fattori, che potrebbero influire sulla risposta;
- ✓ per ogni fattore stimare il campo di variabilità ragionevole in relazione al processo d'interesse, ovvero i livelli che possono assumere nella realizzazione del prodotto/processo (individuare possibilmente un valore alto e un valore basso per ogni fattore);
- ✓ predisporre il piano di prova;
- ✓ eseguire le prove;
- ✓ raccogliere i dati ed analizzare i risultati per valutare quali siano i fattori che, singolarmente, influenzano il processo.

Il ciclo analitico e sperimentale si conclude con il raggiungimento di un risultato ritenuto adeguato per le conoscenze teoriche del processo/prodotto. Se le informazioni teoriche possedute sono stabili e complete, l'approccio statistico con il disegno degli esperimenti è

rapido e soddisfacente. Spesso però la complessità di un processo impedisce il pieno controllo dei fattori sotto indagine e richiede una conoscenza teorica completa: ciò significa che non sempre è nota a priori la relazione causa-effetto tra i fattori, che influiscono sul processo in esame, e le variabili da ottimizzare.

## **5.2 IMPLEMENTAZIONE E PIANIFICAZIONE DEL DISEGNO SPERIMENTALE PER PROTOTIPI DI ADESIVO ELETTRICAMENTE CONDUTTIVO**

Poiché il processo di saldatura con gli ICAs è influenzato da un elevato numero di fattori (variabili) occorre individuare la combinazione ottimale dei livelli a loro associati che hanno effetto su una variabile quantitativa che, nel caso specifico di una saldatura, corrisponde alla conducibilità elettrica. A tale scopo si è fatto ricorso all'impiego della tecnica del disegno sperimentale (D.o.E. – Design of Experiments), che consente di ottimizzare, in termini elettrici, il processo di saldatura con le colle conduttive. Dopo uno studio preliminare [5.07], che ha consentito l'individuazione delle principali variabili che influenzano il processo di saldatura con ICAs, anche forti dell'esperienza maturata durante la realizzazione dei prototipi per le prove di qualifica (capitolo 3), è stato scelto un campione caratterizzato da un film di adesivo conduttivo realizzato su un supporto di vetronite FR4 attraverso la deposizione per centrifugazione (Figura 5.1). Lo studio del disegno sperimentale nell'ambito degli adesivi conduttivi è finalizzata ad implementare delle prove sperimentali così da individuare, come risultato finale, la migliore combinazione (quanto più possibile vicina all'ottimo) dei livelli delle variabili che influenzano il processo di saldatura. Partendo dalla considerazione di una variabile dipendente,  $Y$ , quale la resistenza elettrica della saldatura  $[\Omega]$ , si è reso necessario valutare, per quanto possibile, tutte le fonti esterne di disturbo (noise), come temperatura ed umidità nella zona di lavorazione, l'intervento dell'operatore, etc. I fattori di controllo, o fattori interni [5.08], valutati in questo studio sono stati:

- 1) fattore relativo alla tipologia di adesivi a base d'argento: HERAEUS (mono-componente) ed EPOTEK (bi-componente);

- 2) fattore relativo al processo di deposizione di film di colla conduttiva attraverso la centrifugazione, scegliendo due variabili: tempo d'applicazione dello spin coating [s] e velocità di rotazione dello spin coater [giri/min];
- 3) fattore relativo al processo di polimerizzazione, scegliendo due variabili: temperatura di polimerizzazione [°C] e tempo di polimerizzazione [min].

Considerando il punto 2) si precisa che il tempo di spin coating è stato pianificato a tre livelli, mentre la velocità radiale a due livelli, dando pertanto luogo ad un disegno sperimentale a livelli misti. I livelli per questi due fattori sono stati scelti in base alle caratteristiche chimico-fisiche degli ICAs, riscontrate e sperimentate durante il processo di centrifugazione e durante le fasi di prove di qualifica del nuovo materiale. Infatti, con 4.000giri/min e 10s di applicazione dello spin coating si ottiene un film di ICA omogeneo: questa è la più bassa combinazione per ottenere film uniformi senza la presenza di zone di eccesso e di accumulo di materiale. Con la combinazione 8.000giri/min e 30s è stato possibile ottenere un film compatto di spessore  $< 20\mu\text{m}$ , limite per cui si impedisce la generazione di zone con assenza di materiale penalizzando la capacità della connessione. Inoltre, il film di adesivo conduttivo presenta lo stesso spessore anche per un processo di spin coating più lungo, in quanto per valori di applicazione superiori a 30s la resina non viene più espulsa verso l'esterno.

Considerando il punto 3) dato che il tempo e la temperatura di curing sono strettamente connessi tra loro, si è considerato tre livelli di temperatura di polimerizzazione; essi sono stati scelti in funzione delle combinazioni di tempo e temperatura raccomandati dai produttori HERAEUS ed EPOTEK, al fine di ottenere film con un'ottima conducibilità elettrica: 10min sono necessari per la polimerizzazione a 150°C, 20min a 120°C e 150min a 90°C.

Pertanto, sono stati considerati tre fattori, dove uno è a due livelli, mentre gli altri due a tre livelli, attraverso un disegno sperimentale a livelli misti con fattori di controllo descritti in tabella 5.1 .

FATTORE	LIVELLI
$X_1$ : velocità di rotazione [giri/min]	4.000 e 8.000
$X_2$ : temperatura di polimerizzazione [°C]	90-120-150
$X_3$ : tempo di spin coating [s]	10-20-30

Tabella 5.1: descrizione fattori del D.o.E.

Volendo comparare il comportamento delle due colle con diversa modalità di preparazione, dove la tipologia di I.C.A. è un fattore qualitativo, è divenuto necessario considerare un disegno con l'inserimento di un fattore blocco, costituito proprio dalla tipologia di colla conduttiva. Infatti, il "lotto di materiale" nella pratica statistica è visto come un fattore, che si definisce come "block" [5.09, 5.10].

Inizialmente i disegni sperimentali considerati come applicabili per la pianificazione finale sono stati essenzialmente tre: lo split-plot, il fattoriale frazionale [5.09], il Central Composite Design (C.C.D.) [5.08]. La scelta di questi tre disegni sperimentali è sostanzialmente riconducibile alle caratteristiche specifiche di ognuno; è infatti ben nota l'importanza dello split-plot per il concetto di progettazione robusta e di conduzione delle prove [5.10]; per il fattoriale frazionale la scelta è legata a criteri di flessibilità e di facilità nel caso di mixed-level (livelli misti); nel caso del C.C.D., seppur sicuramente il disegno meno parsimonioso rispetto al numero di prove sperimentali, la scelta è riconducibile al numero maggiore dei livelli per ogni fattore, all'importanza del punto assiale nella fase di ottimizzazione ed all'importanza del centro del disegno. Tuttavia la tecnica C.C.D., dovendo condurre un esperimento in blocchi, non permette una suddivisione in blocchi della parte fattoriale.

La scelta finale è stata quella di utilizzare un disegno fattoriale frazionale a livelli misti (mixed-level) del tipo  $2^{5-1}$  con criterio di risoluzione<sup>1</sup>  $R=V$  [5.08], diviso in due blocchi; ciascun blocco ha previsto 16 combinazioni sperimentali con l'aggiunta di due livelli misti con 2 repliche nel centro del disegno ( $n_0=2$ ) per ciascun blocco:  $x_0 = (6.000\text{giri/min}, 120^\circ\text{C}, 20\text{s})$ . Sulla base di ciò sono stati realizzati 18 prototipi utilizzando la colla HERAEUS PC3000 (tabella 5.2) e 18 prototipi con colla EPOTEK H20E (tabella 5.3).

<sup>1</sup> Con Risoluzione di ordine R si intende un criterio di frazionamento che permette l'individuazione, una volta stabiliti gli effetti da stimare e il corrispondente numero di gradi di libertà, dei confounding-effects e della matrice sperimentale corrispondente [5.09]

<b>HERAEUS PC3000</b>			
<b># PROTOTIPO</b>	<b>VELOCITÀ DI ROTAZIONE [giri/min]</b>	<b>TEMPERATURA DI POLIMERIZZAZIONE [°C]</b>	<b>TEMPO APPLICAZIONE SPIN COATING [s]</b>
1	4000	120	20
2	8000	120	30
3	4000	90	30
4	4000	120	20
5	4000	120	20
6	4000	120	20
7	8000	150	20
8	8000	150	20
9	8000	90	20
10	8000	90	20
11	4000	90	10
12	4000	150	10
13	8000	120	10
14	4000	150	30
15	8000	120	10
16	8000	120	30
17	6000	120	20
18	6000	120	20

Tabella 5.2: combinazioni per HERAEUS PC3000

<b>EPOTEK H20E</b>			
<b># PROTOTIPO</b>	<b>VELOCITÀ DI ROTAZIONE [giri/min]</b>	<b>TEMPERATURA DI POLIMERIZZAZIONE [°C]</b>	<b>TEMPO APPLICAZIONE SPIN COATING [s]</b>
19	4000	120	10
20	4000	150	20
21	4000	150	20
22	8000	120	20
23	4000	90	20
24	4000	120	10
25	8000	150	30
26	4000	90	20
27	8000	120	20
28	4000	120	30
29	8000	120	20
30	8000	90	30
31	8000	120	20
32	8000	90	10
33	4000	120	30
34	8000	150	10
35	6000	120	20
36	6000	120	20

Tabella 5.3: combinazioni per EPOTEK H20E

Le due combinazioni centrali di ogni blocco (quindi, per ogni adesivo – prototipi #17-18-35-36) sono state introdotte al fine di migliorare la ricerca di eventuali effetti quadratici ed ottimizzare l'analisi statistica. E' stato possibile impiegare questo tipo di disegno sperimentale scegliendo temperature di curing equi-spaziate, come suggerito da D.C. Montgomery [5.11].

In totale sono previste 36 combinazioni sperimentali.

La costruzione del fattoriale frazionale a livelli misti ha utilizzato una tecnica algebrica suggerita in [5.08] e molto utile allorché vi siano pochi fattori e sia pertanto possibile costruire il disegno sperimentale dedicando due vettori a due livelli per la costruzione di un fattore a 3 livelli. Al fine di rendere robusto il processo di realizzazione dei prototipi, e quindi delle saldature con ICAs, rimane la necessità di monitorare l'ambiente operativo, scegliendo una temperatura di 23°C ed umidità compresa in (40 ÷ 60)%, nonché la necessità di avere un unico operatore.

### **5.3 REALIZZAZIONE DEI PROTOTIPI E RELATIVA CARATTERIZZAZIONE**

Secondo quanto pianificato dal disegno fattoriale per i nuovi materiali saldanti, HERAEUS PC3000 ed EPOTEK H20E, sono stati realizzati prototipi secondo lo schema mostrato in figura 1. Per eliminare ogni fonte di disturbo, per tutti i prototipi è stata impiegata utilizzando un'unica lastra di vetronite FR4 (220mm di lunghezza, 100mm di larghezza, 1,5mm di spessore) con unica faccia rivestita in rame. La scelta della vetronite come substrato è dettata dalle sue caratteristiche chimico-fisiche, stabili alle alte temperature; in più, presenta vantaggi come un coefficiente di dilatazione termica basso e l'assenza di impurità anche a temperature di 150°C.

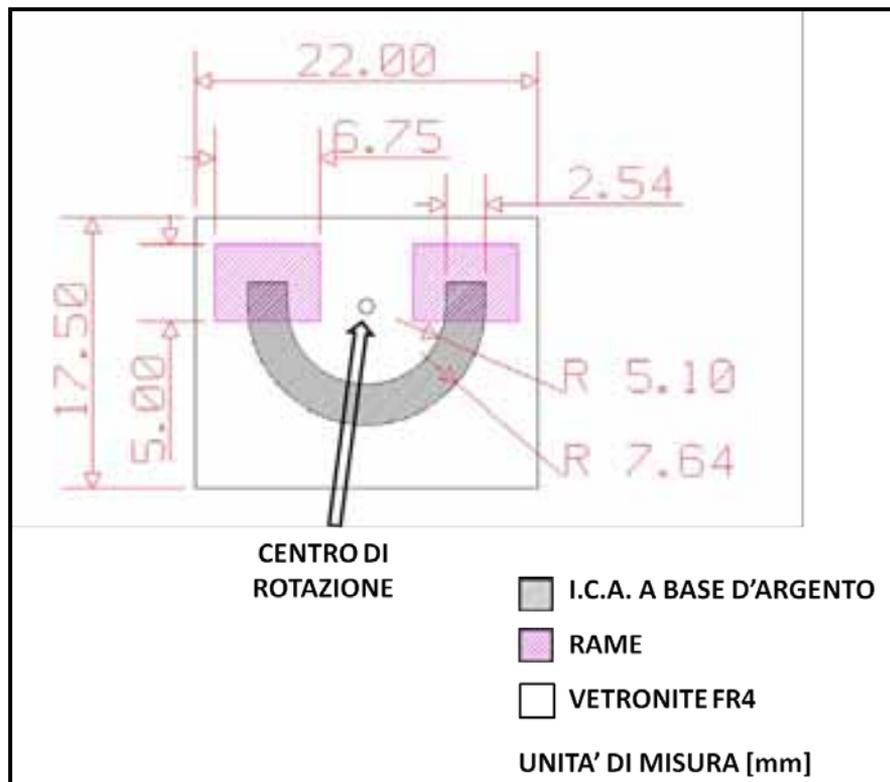


Figura 5.1: caratteristiche geometriche del prototipo

Con l'esposizione agli ultravioletti e la successiva fase di asportazione metallica tramite una soluzione di acido ferrico si sono realizzate le piazzole di rame di dimensioni (6,75 x 5,00) mm (figura 5.2a), su cui appoggiare i terminali per la misura della resistenza elettrica del film di ICAs. L'intera lastra è stata poi tagliata con un disco in 36 pezzi rettangolari (figura 5.2b) ed utilizzando un centro di lavoro automatizzato si sono potuti ottenere prototipi con le misure 22,00 mm in lunghezza, 17,50 mm in larghezza e 1,50 mm di spessore con peso unitario di 1,15 g (figura 5.2c).

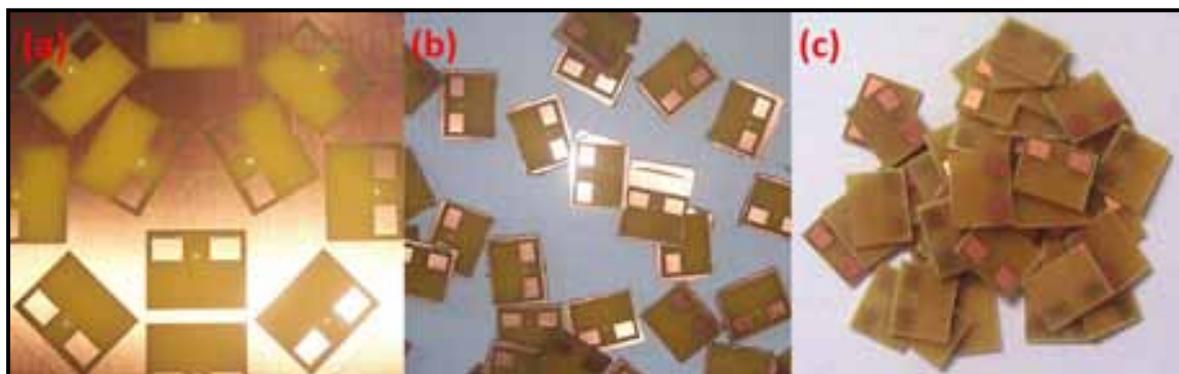


Figura 5.2: processo di realizzazione dei substrati in vetronite: a) realizzazione pad di misura; b) taglio dei substrati in vetronite; c) substrato finale dei prototipi di dimensione (22,00 x 17,50) mm

Come passo conclusivo è stato depositato un film di larghezza di 100 mil (2,54 mm) in accordo con [5.12] al fine di valutare e di misurare la resistenza elettrica degli ICAs.

Per ottenere prototipi la cui forma geometrica di film fosse riproducibile, è stato realizzato uno stampo con un profilo tagliente in modo da poter ottenere delle maschere di adesivo, contenenti la sagoma del profilo (figura 5.3).

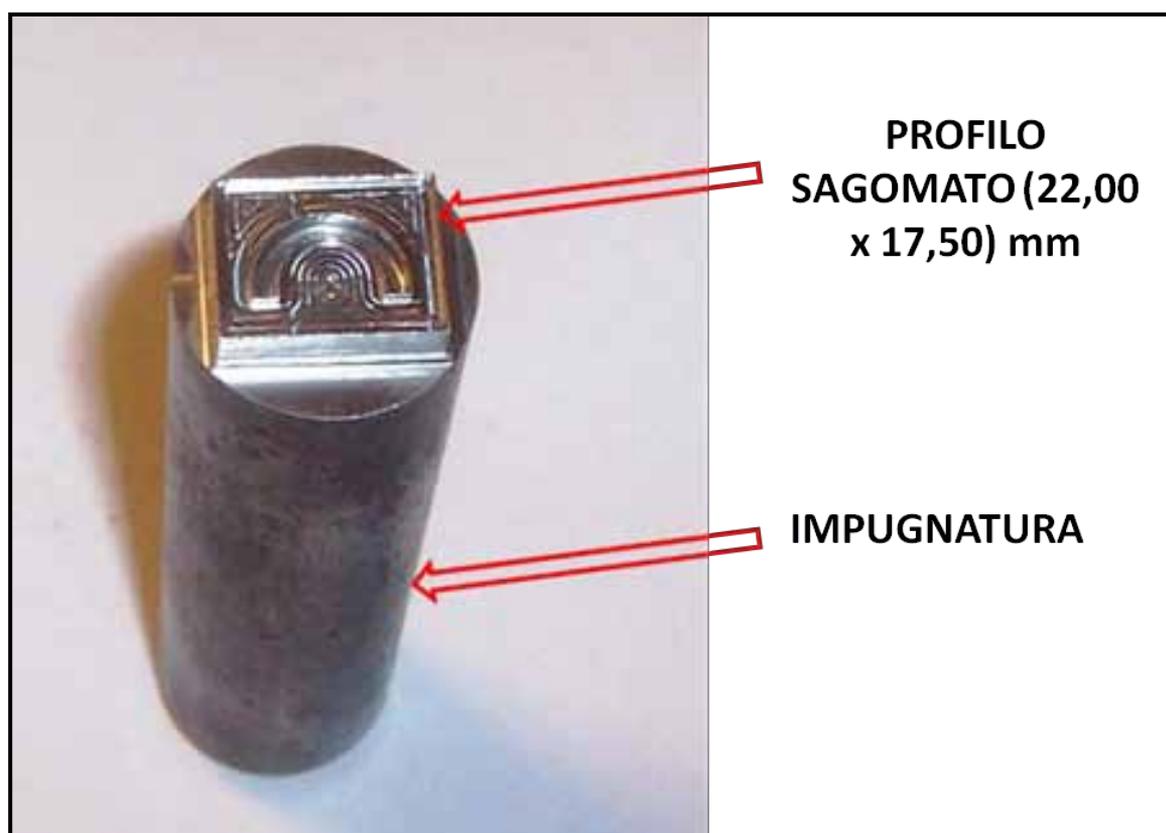


Figura 5.3: stampo per realizzazione maschere di adesivo

E' stato scelto un profilo semicircolare in modo da garantire in ogni punto stessa distanza dal centro di rotazione e stessa accelerazione (e quindi stessa forza centrifuga) per ottenere film omogenei ed uniformi [5.13].

Tale maschera è stata incollata sulla vetronite, dopo aver pulito la superficie con acetone [ $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$ ]. Dopo la fase di preparazione l'adesivo conduttivo, ancora nello stato liquido, viene steso puntualmente all'interno del profilo semicircolare scoperto del substrato in vetronite; per avere un'eccellente bagnatura e copertura si è utilizzato una siringa ad aria compressa. La successiva fase consiste nello spin coating, un passo fondamentale per ottenere un film omogeneo ed uniforme. Questo processo ha previsto un'ottimizzazione ed un miglioramento della strumentazione a disposizione rispetto quanto

descritto ed indicato nel paragrafo 3.1.3. Durante questo studio del disegno sperimentale al fine di eliminare ogni fonte di disturbo esterna è stato utilizzato lo spin coater LAURELL, model WS-400-6NPP-LITE (figura 5.4), che ha garantito sia miglior attendibilità dal punto di vista del numero dei giri/minuto (strumento sottoposto a taratura periodica), sia ottima planimetria del piano d'appoggio dei substrati in vetronite.



Figura 5.4: spin coater LAURELL model WS-400-6NPP-LITE

Dopo la centrifugazione è stata rimossa la mascheratura per ottenere un film semicircolare di materiale conduttivo ancora in fase liquida. Il passo successivo consiste nella fase di polimerizzazione nel forno a convezione, che è stato caratterizzato per monitorare e valutare la variabilità della temperatura all'interno dello strumento (tabella 5.4).

<b>FORNO A CONVEZIONE</b>	<b>MASSIMA TEMPERATURA [°C]</b>	<b>MINIMA TEMPERATURA [°C]</b>
Impostazione @90°C	92	89
Impostazione @120°C	123	118
Impostazione @150°C	153	149

Tabella 5.4: misure di caratterizzazione del forno a convezione

L'intervallo di temperatura del forno a convezione per i tre livelli risulta essere ampiamente nelle tolleranze dei forni a convezione tradizionali e quindi si è ritenuto che questo range non costituisca una fonte di disturbo per il disegno sperimentale implementato. Infine con la fase di polimerizzazione si è reso il film di I.C.A. elettricamente conduttivo. Avendo variato la temperatura di polimerizzazione, il numero di giri al minuto ed il tempo di applicazione del processo di spin coating, si ottengono film di diversi spessori (figura 5.5), secondo le combinazioni sperimentali ottenute con la pianificazione implementata (paragrafo 5.2) .

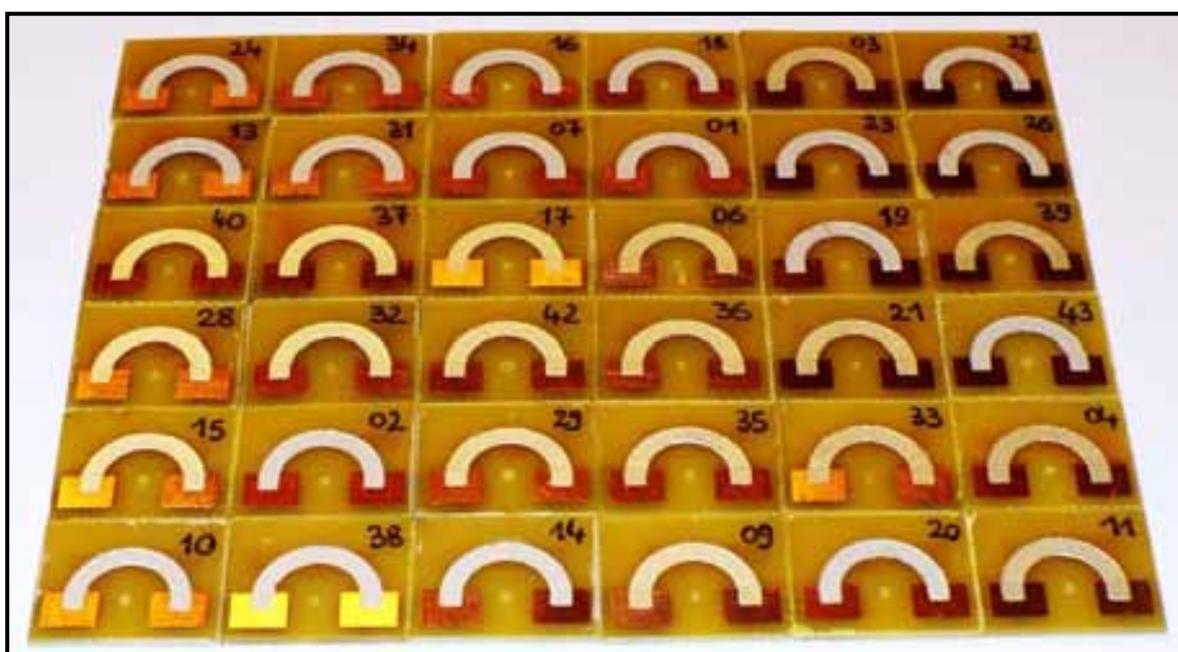


Figura 5.5: 36 prototipi secondo la pianificazione del disegno sperimentale

Al termine di questa fase ogni prototipo con film di I.C.A. è risultato aver peso pari a  $(1,12 \pm 0,14)$  g.

Per la caratterizzazione dei prototipi è stata misurata la resistenza elettrica. A tale scopo è stato impiegato un multimetro HP 34401 alla temperatura controllata di  $23^{\circ}\text{C}$ , utilizzando due terminali (uno per ogni pad in rame). Dalle specifiche del manuale HP si è considerata l'incertezza di misura dello strumento che con una precedente taratura ("Math null") con misure in DC prevede la seguente incertezza: 0,01% del valore letto + 0,004% del fondo scala, con l'ulteriore prescrizione di rispettare un tempo di warm up di almeno 1 ora. Si riportano a scopo comparativo, in figura 5.6, i valori di resistenza elettrica dei due ICA

scelti per il disegno sperimentale; la figura non riporta due valori dell'adesivo H20E, in quanto al di sopra di  $20 \Omega$ .

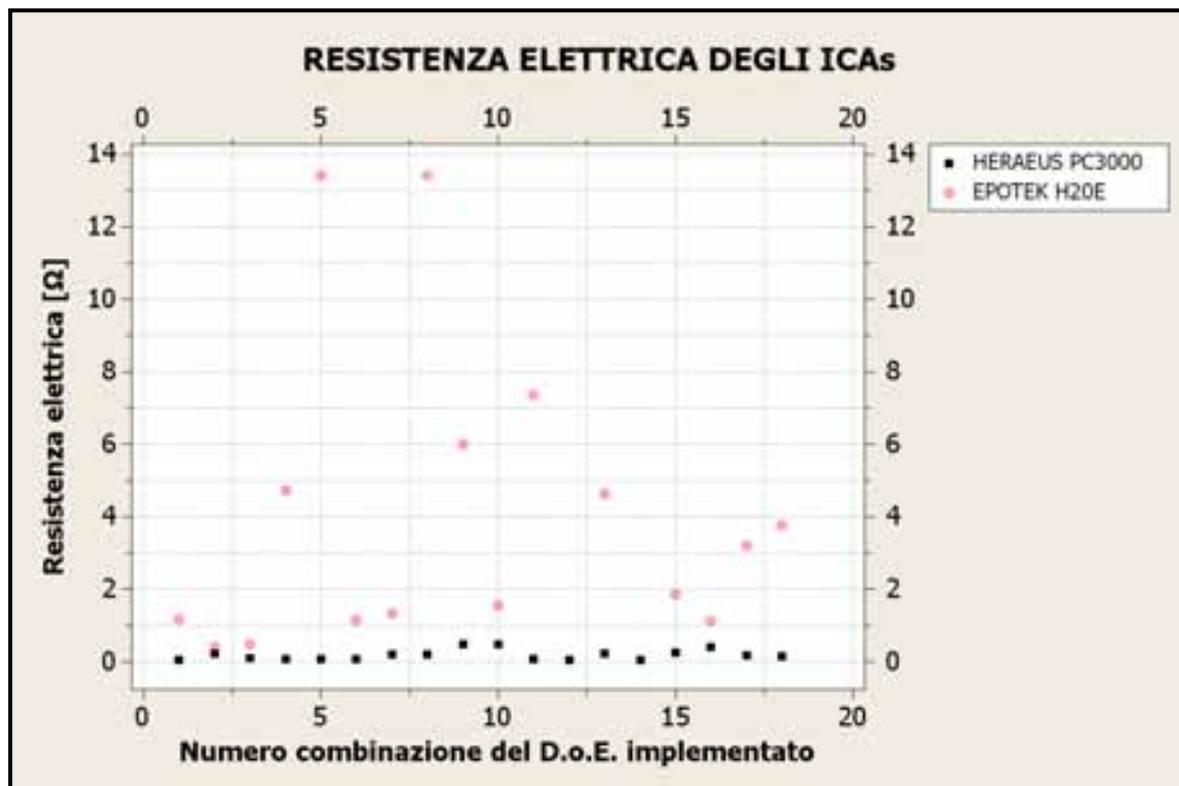


Figura 5.6: misure di resistenza elettrica dei prototipi con film in I.C.A.

Tali valori sono dovuti allo spessore del film minore di  $10\mu\text{m}$  che induce un drastico aumento della resistenza elettrica, sia in funzione della microstruttura per particelle di dimensione media di  $(1 \div 2)\mu\text{m}$  [5.14], sia in accordo con la II legge di Ohm per cui  $R \propto 1/A$ , con A l'area della sezione trasversale del film di adesivo conduttivo. In conclusione per la colla conduttiva PC3000 si registrano valori compresi in  $(0,045 \pm 0,002)\Omega$  e  $(0,500 \pm 0,002)\Omega$ , mentre per H20E l'intervallo è  $(0,415 \pm 0,002)\Omega$ .

L'incertezza riportata tiene conto del fattore moltiplicativo di copertura  $k = 2$  per un livello di confidenza pari al 95%.

## 5.4 ANALISI DEI RISULTATI E CONCLUSIONI

Come passo successivo alla pianificazione ed implementazione del disegno fattoriale frazionale a livelli misti ed alla realizzazione dei prototipi è stata prevista l'analisi statistica

della relazione che intercorre tra le variabili che caratterizzano il processo di saldatura con I.C.A., e le 36 misure di resistenza elettrica ottenute: tale studio è stato condotto tramite i Modelli Lineari Generalizzati – GLMs [5.15]. Questi modelli vengono utilizzati ampiamente in campo statistico quando la variabile di risposta, che si ritiene non distribuita normalmente, ha un legame non lineare con le variabili esplicative fissate [5.16]. Nel caso del processo di saldatura con adesivi elettricamente conduttivi attraverso i GLMs si è ottenuto il miglior valore di utilizzo e di applicazione, in relazione all'influenza delle prestazioni, considerando come variabile di risposta,  $Y$ , la resistenza elettrica, e come variabili d'ingresso esplicative,  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ . Nella ricerca dell'ottimo [5.17] si è imposto un target di  $0,04\Omega$  ( $\tau = 0,04$ ) per entrambe le colle, valore riferito alla minima resistenza elettrica teorica che si può ottenere con gli adesivi conduttivi in esame, e che risulta essere un ottimo valore per incollaggi di componenti SMT e di micro connessioni (l'analisi statistica è stata condotta tramite il software SAS [5.18]).

In particolare, considerando distintamente le due colle, l'analisi ha inizialmente previsto l'applicazione di due modelli statistici, GLMs [5.15], relativi ad una approccio di risposta duale per media [5.19, 5.20] e variabilità di processo (per ogni colla), come suggerito in letteratura da [5.21-5.23]. Successivamente, tramite la fase di ottimizzazione duale (media-dispersione) [5.24], si è riusciti a trovare la combinazione dei fattori sperimentali che ottimizza la resistenza elettrica, scelta come parametro di misura della bontà del film di I.C.A.

In tabella 5.5 si riportano le combinazioni ed i risultati ottimali dal punto di vista statistico per i due ICAs.

VARIABILI	VALORI OTTIMALI PER HERAEUS PC3000	VALORI OTTIMALI PER EPOTEK H20E
Y - resistenza elettrica: $\tau$ [ $\Omega$ ]	0,04	0,04
$X_1$ - velocità di rotazione [giri/min]	6.055,61	4.820,00
$X_2$ - temp. di polimerizzazione [ $^{\circ}\text{C}$ ]	146,79	144,60
$X_3$ - tempo di spin-coating [s]	23,64	10,62

Tabella 5.5: risultati dell'ottimizzazione per gli ICAs

La soluzione ottima per entrambi gli adesivi per quanto riguarda la temperatura di polimerizzazione è compresa in  $(144\div 147)^{\circ}\text{C}$ : questo evidenzia che con gli ICAs è possibile ottenere gli auspicati valori di conducibilità elettrica con temperature molto inferiori rispetto quelle di fusione delle leghe maggiormente utilizzate nelle saldature (circa  $210^{\circ}\text{C}$ ). Con questo studio è possibile comprendere la combinazione che permette di raggiungere un'ottima conducibilità elettrica in funzione dei parametri che maggiormente influenzano il processo di saldatura. Si può notare che con il D.o.E. implementato si riscontra come HERAEUS PC3000 presenti una viscosità maggiore rispetto EPOTEK H20E; infatti, l'ottimo per la prima colla comporta un numero di giri ed un tempo di applicazione superiore rispetto la seconda. Con queste premesse si può comprendere quale sia la combinazione che permette di raggiungere un'ottima conducibilità elettrica in funzione dei tre parametri velocità di rotazione e tempo di applicazione dello spin coating e temperatura di polimerizzazione dell'I.C.A. .

## BIBLIOGRAFIA

- [5.01] M. S. Phadke, R. N. Kackar, D. V. Speeney, M. J. Grieco, “Off-line quality control in integrated circuit fabrication using experimental design”, *The Bell System Technical Journal*, vol.62, 1983.
- [5.02] G. E. P. Box, “Signal to noise ratios, performance criteria and transformations”, *Technometrics*, vol.30, 1988.
- [5.03] V. N. Nair, “Taguchi’s Parametr Design: a panel discussion”, *Technometrics*, vol. 34, No 2, 1992.
- [5.04] R. H. Myers, A. I. Khuri, G. Vining, “Response Surface alternatives to the Taguchi robust parameter design approach”, *The American Statistician*, Vol. 46, 1992.
- [5.05] R. H. Myers, D. C. Montgomery, *Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments*, (2<sup>nd</sup> edn), John Wiley e sons, New York, U.S.A., 2002.
- [5.06] V. L. Anderson, R. A. McLean, *Design of Experiments – A realistic approach*, Dekker, Inc., New York, 1974.
- [5.07] M. Catelani, V. L. Scarano, R. Singuaroli, P. Palchetti, F. Bertocci “Experimental Performance Analysis Of New Ag Conductive Glues For Electronic Applications”, *I<sup>2</sup>MTC, IEEE*, Victoria, Vancouver Island, Canada, pp. 270-273, May 12-15, 2008.
- [5.08] D. C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, 5th Ed., Wiley, New York, U.S.A., 2001.
- [5.09] G. E. P. Box, W. G. Hunter, S. J. Hunter, *Statistics for experimenters: an introduction to design, data analysis and model building*, John Wiley and Sons, New York, U.S.A., 1978.
- [5.10] G. E. P. Box, S. Jones, “Split-plot designs for robust product experimentation”, *Journal of Applied Statistics*, Vol. 19, No. 1, pp.3-26, 1992.
- [5.11] D. C. Montgomery, *Design and analisys of experiments*, (5<sup>th</sup> edn), Wiley, New York, U.S.A., 2001.
- [5.12] “Evaluation and acceptance procedures for polymeric materials”, MIL – STD 883G.
- [5.13] N. I. Gel’perin, V. S. Kamenskii, “A new book on centrifugation technique”, *J. of Chemical and Petroleum Engineering*, vol. 4, pp. 709-710, 1968.
- [5.14] M. Catelani, V.L. Scarano, F. Bertocci, “Implementation and Characterization of a Medical Ultrasound Phased Array Probe with New Pb-free Soldering Materials”, *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement (TIM)*, Vol. 59, pp. 2522-2529, October 2010.

- [5.15] P. Mc Cullagh, J.A. Nelder, *Generalized Linear Models*, 2nd Ed., Chapman & Hall, U.K., 1989.
- [5.16] A. J. Dobson, *An introduction to generalized linear models*, second ed., Chapman & Hall/CRC Texts in Statistical Science Series, Chapman & Hall/CRC, Boca Raton, FL, 2002.
- [5.17] D. K. L. Lin, W. Tu, "Dual Response Surface Optimization", *J. Qual. Technol.*, Vol. 27, pp. 34-39, 1995.
- [5.18] SAS Institute Inc., Business Analytics and Business Intelligence Software, [www.sas.com](http://www.sas.com).
- [5.19] J. A. Nelder, Y. Lee, "Robust design via Generalized Linear Models", *J. Qual. Technol.*, Vol. 35, pp.520-529, 2006.
- [5.20] A. H. Dror, D. M. Steinberg, "Robust design for Generalized Linear Models, *Technometrics*, Vol. 48, pp.520-529, 2006.
- [5.21] G. G. Vining, R. H. Myers, "Combining Taguchi and response surface philosophies: a dual response approach", *J. Qual. Tech.*, vol. 22, pp. 38- 45, 1990.
- [5.22] R. H. Myers, A. I. Khuri, G. G. Vining, "Response Surface alternatives to the Taguchi robust parameter design approach", *Am. Stat.* vol. 46, pp. 131-139, 1992.
- [5.23] R. Berni, C. Gonnelli, "Planning and optimization of a numerical control machine in a multiple response case", *Qual. Rel. Eng. Int. Sp.Is.*, vol. 22, pp. 517-526, 2006.
- [5.24] J. A. Nelder, Y. Lee, "Generalized Linear Models for the analysis of Taguchi-type experiments", *Appl. Stoch. Model D. A.*, vol. 7, pp. 107-120, 1991.

# CAPITOLO 6

## APPLICAZIONI INDUSTRIALI INNOVATIVE

In questo capitolo conclusivo si vogliono riportare le applicazioni industriali, di carattere innovativo, sviluppate con gli adesivi elettricamente conduttivi nell'ambito del ciclo di dottorato. L'esperienza maturata sia con gli studi di qualifica, sia con la caratterizzazione elettrica e meccanica, nonché lo studio attraverso il D.o.E. delle combinazioni ottimali per l'ottimizzazione del processo di saldatura hanno fornito idee e spunti per l'impiego degli ICAs in ambito elettrico ed elettronico. Ad oggi i campi d'applicazione sono vari, più di quanto era stato previsto nel 2006 al momento dell'ingresso della direttiva RoHS. Per questo motivo, nei paragrafi seguenti, si è scelto di dare risalto ad alcuni tra gli studi più innovativi, che hanno suscitato grande interesse negli addetti ai lavori in questo ultimo biennio di lavoro. Ci si riferisce, in particolare, alla realizzazione di una sonda ad ultrasuoni per indagini ecocardiografiche e la relativa caratterizzazione acustica. Dopo aver brevemente introdotto gli ultrasuoni e la tecnologia ad essi connessa, sarà fornita una descrizione dell'impiego degli adesivi conduttivi per la realizzazione di pelle artificiale sensibile al contatto, fino a riportare un quadro esaustivo delle applicazioni più comuni a livello industriale.

### **6.1 REALIZZAZIONE SONDA ULTRASUONI PHASED-ARRAY**

L'indicazione data dall'Unione Europea a partire dal 2006 sembra finalizzata ad una completa rimozione delle saldature stagno-piombo anche dalle apparecchiature del campo biomedicale, ambito ancora oggi non vincolato al "lead-free"; con queste premesse l'utilizzo di adesivi elettricamente conduttivi che, oltre ad essere compatibili con la RoHS, utilizzano basse temperature di processo, sembra essere una valida alternativa. Considerando che la rottura di un sola connessione elettrica può pregiudicare la

funzionalità di un'intera sonda, sarà necessario garantire giunzioni estremamente resistenti ed affidabili, tali da poter tollerare le inevitabili sollecitazioni meccaniche e termiche, che si verificano durante la vita operativa di un apparato elettronico. Forti dello studio incentrato sull'analisi di fattibilità e di affidabilità nella realizzazione di saldature a base di adesivi elettricamente conduttivi su materiale piezoelettrico, è stato possibile realizzare il cuore della sonda ad ultrasuoni phased array PA230 prodotta da Esaote SpA e verificarne il mantenimento delle prestazioni elettriche ed acustiche.

### 6.1.1 Ultrasuoni e piezoelettricità

#### ULTRASUONI

Col termine ultrasuoni si identificano le onde sonore a frequenza superiore a quella massima udibile dall'orecchio umano, stabilita convenzionalmente in 20 kHz [6.01].

La frequenza superiore della banda ultrasonora è fissata attorno ai gigahertz ed è dovuta solo ai limiti tecnologici attuali, che non permettono di generare onde elastiche a maggior frequenza.

Le lunghezze d'onda  $\lambda$  [m] degli ultrasuoni dipendono, oltre che dalla frequenza di oscillazione  $f$  [Hz], anche dal valore della velocità di propagazione  $v$  [m/s] dell'onda elastica nel mezzo che si considera, secondo la ben nota relazione:

$$\lambda = v / f \quad (6.1).$$

Considerato che la velocità può variare, a seconda del mezzo, da qualche migliaio a qualche centinaio di metri al secondo (valori più elevati si hanno per i solidi e più bassi per i gas), le lunghezze d'onda spaziano dal decimetro fino al micrometro.

Un fascio ultrasonico, se è caratterizzato da una lunghezza d'onda sufficientemente piccola, può presentare delle caratteristiche analoghe a quelle stabilite per la luce dall'ottica geometrica: la propagazione avviene su traiettorie rettilinee, per cui si formano zone d'ombra in presenza di ostacoli o di discontinuità. Finché le discontinuità tra mezzi attraversati dall'ultrasuono sono molto più ampie della lunghezza d'onda si hanno fenomeni di riflessione, rifrazione e trasmissione modellabili equiparando le onde a raggi geometrici. Se invece le dimensioni diventano paragonabili o minori della lunghezza d'onda, si deve considerare quest'ultima come sferica e non più come un raggio rettilineo. Se  $A$  è la dimensione dell'ostacolo in senso trasversale si danno i seguenti casi:

- $A/\lambda \gg 1$  : le onde sono riflesse dall'ostacolo e dietro di esso si origina un'ombra;
- $A/\lambda = 1$  : l'ostacolo diffrange l'onda con un'ampiezza limitata, cosa che non disturba troppo l'onda che prosegue propagandosi quasi inalterata, a parte un'ombra non ben definita;
- $A/\lambda \ll 1$  : l'ostacolo diffrange l'onda incidente, diventando sorgente di un'onda sferica secondaria limitata in ampiezza, mentre il fronte d'onda originario continua a propagarsi indisturbato. Viene generata anche un'onda di tipo trasverso in direzione per lo più laterale; ciò vale solo per i solidi essendo impossibile la propagazione di onde trasverse nei liquidi e nei gas.

Gli ultrasuoni, nel passaggio attraverso un mezzo qualunque, subiscono un'attenuazione a causa di due fenomeni distinti:

- l'assorbimento dell'energia ultrasonora da parte del mezzo stesso;
- la diffusione (o scattering), che sottrae energia al fascio ultrasonico diffondendone una parte nella direzione non di propagazione.

L'attenuazione risultante da questi due fenomeni può essere definita mediante una legge esponenziale

$$P = P_0 \cdot e^{-\alpha \cdot x} \quad (6.2),$$

dove  $\alpha$  è il coefficiente di attenuazione ed è determinato come somma dei coefficienti di diffusione ( $\alpha_s$ ) e attenuazione ( $\alpha_a$ ) [6.1]:

$$\alpha = \alpha_a + \alpha_s \quad (6.3).$$

Il valore di  $\alpha$  dipende dallo stato di aggregazione del mezzo in cui avviene la propagazione, ad esempio nei gas è molto elevato, ed inoltre varia proporzionalmente al quadrato della frequenza. Questo comporta che in condizioni particolarmente sfavorevoli, come nel caso di un mezzo gassoso e di un'elevata frequenza, la distanza utile a cui un fascio ultrasonico emesso da una sorgente può pervenire è estremamente limitata. Nella pratica della diagnostica medica, ciò si traduce nel fatto che per le applicazioni che richiedono una certa profondità di penetrazione, senza necessità di un'elevata risoluzione, come la cardiologia e l'ostetricia, si usano ultrasuoni le cui frequenze sono comprese in

(2÷5)MHz. Laddove ci sia necessità di risolvere piccoli particolari, come ad esempio nell'oftalmologia o nell'analisi intravascolare, si ricorre a lunghezze d'onda più piccole, che equivalgono a frequenze attorno ai 20 MHz o superiori, a scapito della capacità di penetrazione nei tessuti.

### PIEZOELETTTRICITA'

La piezoelettricità (dal greco *πιέζω* (piezo) “premere”, ed *Ελέκτρον* (elektron), parola che significherebbe “ambra”, ma dalla quale in realtà da tempo deriva il concetto di carica elettrica) è un fenomeno fisico che si manifesta attraverso due comportamenti indicati come piezoelettricità diretta ed inversa.

La piezoelettricità diretta è la proprietà che hanno quei materiali che sono capaci di deformarsi se sottoposti ad un potenziale elettrico. Al contrario la caratteristica per la quale gli stessi materiali sottoposti ad una sollecitazione meccanica sviluppano sulla propria superficie una carica elettrica è la piezoelettricità inversa. Per motivi termodinamici i due fenomeni, quello diretto e quello inverso, sono strettamente legati l'un l'altro e quindi solitamente si parla di piezoelettricità in generale, senza soffermarsi a specificare di quale natura essa sia.

Storicamente i primi studi sugli ultrasuoni possono essere fatti risalire all'abate Lazzaro Spallanzani, che intorno al 1794 fece delle osservazioni sulla capacità dei pipistrelli di orientarsi nel buio evitando gli ostacoli; la prima trattazione formale delle onde sonore arrivò soltanto nel 1877 con la pubblicazione del trattato “The theory of sound” (La teoria del suono) ad opera del fisico britannico John William Strutt più noto come Lord Rayleigh. Un passo fondamentale verso il moderno impiego degli ultrasuoni furono gli studi che Pierre Curie (poi premio Nobel assieme alla moglie Marie per il lavoro sulla radioattività) e il fratello Jacques (figura 6.1), condussero sull'effetto piezoelettrico diretto (1880) e, a seguito delle ipotesi teoriche di Gabriel Lippman, inverso (1881).

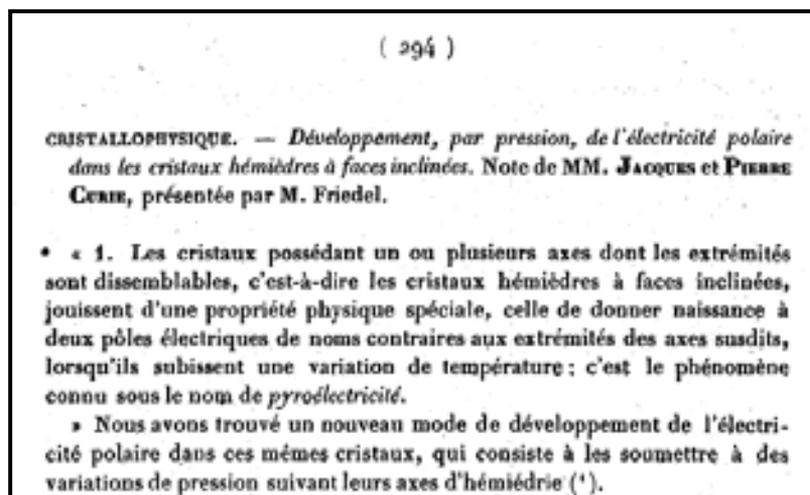


Figura 6.1: immagine dell'articolo sulla piezoelettricità pubblicato dai Curie nei *Comptes Rendus dell'Accademia delle Scienze di Parigi* (1880. T.CXI, p.294)

Nel giro dei successivi tre decenni lo studio della piezoelettricità proseguì condensandosi nel 1910 nella pubblicazione del libro intitolato “*Lerbuch der Kristall physik*” ad opera di Woldemar Voigt; nonostante ciò le applicazioni pratiche di questo fenomeno fisico scarseggiavano. Teoricamente la scoperta della piezoelettricità metteva in condizione gli scienziati di disporre di un metodo relativamente semplice per la produzione di onde ultrasoniche, ma in realtà ciò non fu subito sfruttato.

Tra le prime applicazioni degli ultrasuoni vi fu il sonar (“*sound navigation and ranging*”), o meglio dei congegni che concettualmente si basavano sugli stessi principi che sono alla base dei sonar contemporanei, ma se ne distaccavano notevolmente nella tecnica costruttiva, viste le scarse possibilità tecniche dell'epoca. Ad esempio tra i primi strumenti di questo tipo vi fu l'apparecchio che il fisico tedesco Alexander Behm ideò nel 1912, per la valutazione della profondità del fondale marino a scopi di navigazione. A seguito della sciagura del Titanic le applicazioni di ultrasuoni e piezoelettricità in campo marittimo ebbero un notevole incremento e già nel 1914 veniva installato sulle prime navi un sistema sonar (realizzato da Reginald Fessenden [6.02]) in grado di individuare un iceberg a 2 miglia di distanza anche se con una certa difficoltà nel determinare la posizione esatta. Questo sonar emetteva onde sonore in bassa frequenza. Similmente nel 1917 Langevin e altri sperimentarono un altro antenato di sonar (due piastre d'acciaio con una serie di cristalli di quarzo incollati in mezzo [6.03]), che lavorava a 50 kHz e che permetteva di misurare la profondità del fondale marino (brevetto francese dal numero 502913).

L'uso degli ultrasuoni in campo marittimo ebbe un ulteriore notevole sviluppo nel corso della prima guerra mondiale: la necessità di individuare i sommergibili nemici indusse alla ideazione dell'hydrophone, uno strumento che producendo un'onda a 150 kHz permetteva di individuare i battelli in immersione. Questo idrofono, a cavallo degli anni trenta, fu alla base dello sviluppo del “pulse-echo sonar”, un congegno che è il parente più prossimo dei sonar attuali.

Sempre nello stesso periodo il fisico sovietico Sergej Yakovlevich Sokolov (Сергей Яковлевич Соколов) propose la possibilità dell'impiego degli ultrasuoni nell'individuazione dei difetti nei metalli. Solo nel corso della seconda guerra mondiale l'intuizione di Sokolov si trasformò in realtà ad opera di Floyd A. Firestone che brevettò il “supersonic reflectoscope” nel 1941 [6.04]. Nel 1942 Frederick Hunt realizzò ad Harvard il primo sonar moderno in grado anche di fornire un'idea della forma del bersaglio individuato [6.05].

Nel secondo dopoguerra molte industrie (fra le più note Siemens e Mitsubishi) produssero propri modelli di riflettoscopi, ovvero di strumenti che permettessero di individuare imperfezioni e fratture nei prodotti dell'industria siderurgica. Nel 1949 Benson Carlin pubblicò Ultrasonics il primo libro, che trattava unicamente di ultrasuoni.

Attorno al 1953, ad opera di John M. Reid e John J. Wild, l'uso degli ultrasuoni in medicina per scopi diagnostici si formalizzò e per la prima volta comparvero i termini ecometria e ecografia.

In tal modo, all'inizio della seconda metà del novecento, si erano già affermati e sviluppati i tre campi principali di impiego degli ultrasuoni:

- ✓ la diagnostica medica;
- ✓ il supporto alla navigazione marittima col sonar;
- ✓ l'individuazione dei difetti in ambito siderurgico.

Negli ultimi cinquanta anni la tecnologia impiegata in questi tre campi è stata perfezionata e potenziata, ma non si è assistito ad innovazioni eclatanti.

Nel campo medico, ad esempio, vari cambiamenti gradualmente hanno permesso di passare da un'analisi ecografica in modalità A (figura 6.2), alla modalità B (figura 6.3) (quella che siamo più abituati a vedere), poi alla modalità doppler (figura 6.4) ed infine, proprio in questi ultimi anni, si inizia ad indirizzarsi verso la modalità 3D (figura 6.5).

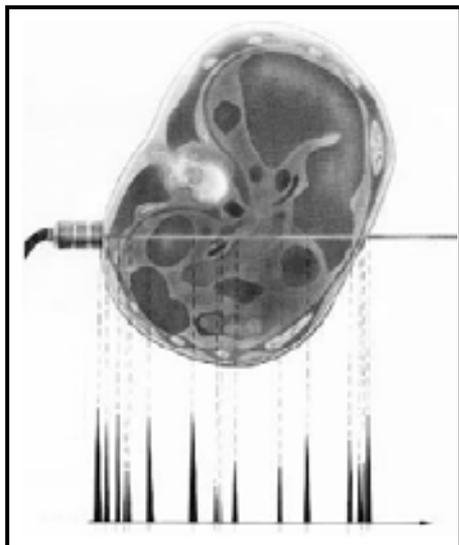


Figura 6.2: ecografia in modalità A: su uno schermo sono mostrati i picchi disegnati in basso, corrispondenti agli echi dovuti all'attraversamento di tessuti diversi [6.06]

Agli esordi era possibile impiegare solo la modalità A (A-mode), o “amplitude mode”, che consiste semplicemente nel riuscire a visualizzare le differenze di densità dei tessuti lungo un'unica direzione, quella di propagazione del fascio ultrasonico. La variazione d'impedenza acustica incontrata dall'onda ultrasonica al momento dell'attraversamento di un tessuto di diversa densità rispetto a quello contiguo, provoca un'eco che, all'epoca, veniva semplicemente mostrato su un oscilloscopio. Misurando il tempo di volo degli echi e la loro intensità (da cui amplitude mode), con molta abilità ed esperienza, l'operatore dello strumento può intuire che tipo di tessuto è attraversato dagli ultrasuoni.

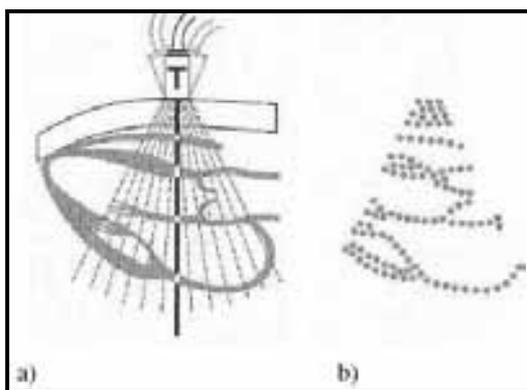


Figura 6.3: la modalità B è ottenuta come unione di molte scansioni in modalità A su più linee (a) che sono poi visualizzate contemporaneamente [6.06]

L'evoluzione di questo sistema è la modalità B (B-mode), ovvero “brightness mode”, dove, su uno schermo CRT in bianco e nero, gli echi, generati esattamente come per la modalità A, vengono visualizzati lungo una linea verticale con un livello di luminosità dipendente

dall'ampiezza dell'eco. Ripetendo tale scansione per più linee, il risultato è un'immagine in toni di grigio della sezione del corpo attraversata dagli ultrasuoni.



Figura 6.4: immagine ecografica che sfrutta l'effetto Doppler per mostrare il flusso sanguigno [6.06]

Ricorrendo all'effetto Doppler, secondo il quale una sorgente sonora, a seconda che si avvicini o si allontani dal punto di ascolto, sembra emettere un suono a frequenza maggiore o minore, si riesce invece a visualizzare anche le sostanze in movimento all'interno del corpo. Tipicamente quest'effetto viene impiegato per la visualizzazione del flusso sanguigno all'interno di vene ed arterie e a seconda che tale flusso sia in avvicinamento od in allontanamento viene, convenzionalmente, colorato rispettivamente di blu e di rosso.



Figura 6.5: rendering 3D di ecografo Esaote Spa

Infine la modalità 3D consiste essenzialmente nell'espandere la modalità B dal singolo piano a più piani; il risultato di tale scansione viene successivamente elaborato, da un calcolatore interno all'ecografo, e viene prodotta una ricostruzione tridimensionale dei tessuti in analisi. Attualmente, gli sforzi maggiori sono tesi ad ottenere ulteriori incrementi di risoluzione nell'imaging, e di sensibilità ed accuratezza nella flussometria Doppler. Di grande aiuto può essere l'uso di speciali strategie di trasmissione/ricezione, soprattutto se abbinate alle nuovissime sonde ad array, composte da un numero elevato di trasduttori piezoelettrici indipendenti che possono essere eccitati nelle modalità più svariate. Alle immagini morfologiche saranno affiancate immagini "parametriche" in grado di esaltare aspetti specifici della zona esplorata, come ad esempio l'elasticità dei tessuti (elastografia). Gli ultrasuoni saranno inoltre sempre più utilizzati anche per scopi terapeutici, per guidare certi interventi di chirurgia o per ottenere, grazie ad agenti di contrasto speciali, somministrazioni "locali" di farmaci, limitate alle sole regioni circolatorie affette da patologie come, ad esempio, cellule maligne o trombi.

Gli enormi progressi dell'ecografia ad ultrasuoni sono il frutto di un'intensa attività di ricerca che ha coinvolto e coinvolge ancora un numero altissimo di studiosi nei laboratori di tutto il mondo. La diagnosi precoce di alcune malattie spinge questo settore ad uno studio intenso e di equipe.

### MATERIALI PIEZOELETTRICI

Un materiale piezoelettrico, per godere di tale proprietà, deve essere caratterizzato da una struttura cristallina non perfettamente simmetrica. La cella fondamentale di un cristallo piezoelettrico deve essere tale che, in presenza di una sua deformazione, almeno un atomo esca dalla simmetria provocando la nascita di un dipolo elettrico. Viceversa, sotto l'influenza di un potenziale elettrico esterno, la cella modificherà la sua forma con la creazione di un dipolo opposto che compensi lo squilibrio di carica.

Tra i materiali piezoelettrici i più importanti sono i piezoceramici. Un piezoelettrico di ceramica è un materiale dielettrico che presenta l'effetto piezoelettrico diretto e inverso, si possono classificare in naturali, come:

- ✓ quarzo ( $\text{SiO}_2$ ),
- ✓ tormaline,
- ✓ sale di Rochelle ( $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ),

- ✓ niobato di litio ( $\text{LiNbO}_3$ ),
- ✓ tantalato di litio ( $\text{LiTaO}_3$ ),
- ✓ langasite ( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ),
- ✓ ossido di zinco ( $\text{ZnO}$ );

e sintetici, che sono materiali sia ferroelettrici, sia piroelettrici: infatti hanno un dipolo naturale che scompare se riscaldati (pireoelettricità) e sottoposti ad un campo elettrico invertono il proprio dipolo (ferroelettricità); a loro volta questi piezoelettrici sintetici (detti anche materiali elettrostrittivi) si suddividono in:

- ✓ policristallini: come  $\text{BaTiO}_3$  (titanato di bario),  $\text{PbTiO}_3$  (titanato di piombo), PZT (titanato zirconato di piombo),  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$  (metaniobato di piombo);
- ✓ piezopolimeri: PVDF (polivinildenfluoruro o polifluoruro di vinilidene), copolimeri di TrFE (trifluoroetilene) e TeFE (tetrafluoroetilene  $\text{C}_2\text{F}_4$ ), PVF (fluoruro di vinilidene);
- ✓ piezocompositi: materiali realizzati artificialmente in cui fibre di piezoelettrico sono immerse in una matrice di polimero. Modificando il rapporto tra il materiale piezoelettrico e il polimero, e le geometrie con cui il composto è realizzato, si riescono ad ottenere materiali con le caratteristiche migliori per l'applicazione desiderata.

Fra tutte le ceramiche piezoelettriche il PZT (zirconato titanato di piombo) è il materiale più utilizzato in quanto, a causa della sua struttura microcristallina e al fatto di essere ferroelettrico, in particolari condizioni ha proprietà piezoelettriche molto più marcate rispetto a qualunque altro materiale analogo.

Le caratteristiche ferroelettriche del PZT furono oggetto di studio attorno agli anni cinquanta in Giappone.

Qualunque materiale ceramico elettrostrittivo, come il PZT, ha una struttura inizialmente isotropa; al fine di renderlo piezoelettrico i domini ferroelettrici, di norma disposti casualmente, devono essere allineati tra loro ricorrendo ad una polarizzazione (“poling”) del materiale. Questo processo consiste nell'applicare una tensione continua attraverso il materiale, che fa sì che i domini ferromagnetici tendano ad allinearsi al campo indotto, rendendo il materiale piezoelettrico. Selezionando opportunamente la tensione di poling (ad esempio tale da creare un campo elettrico attorno ai 20 kV/cm), la temperatura e il

tempo di esposizione, è possibile far sì che la quasi totalità dei domini ferromagnetici sia congruamente orientata. Il PZT, così trattato, assume una struttura anisotropa dovuta alla polarizzazione, che può essere rimossa solo applicando una tensione opposta a quella di poling o esponendo il materiale ad una temperatura sopra a quella del suo punto di Curie.

Un PZT, come spiegato poco sopra, presenta una struttura anisotropa; visto quindi che ogni grandezza tipica del materiale varierà a seconda della direzione prescelta, per convenzione si identificano gli assi x, y e z con i numeri 1, 2 e 3; la polarizzazione è solitamente posta lungo l'asse 3 (figura 6.6).

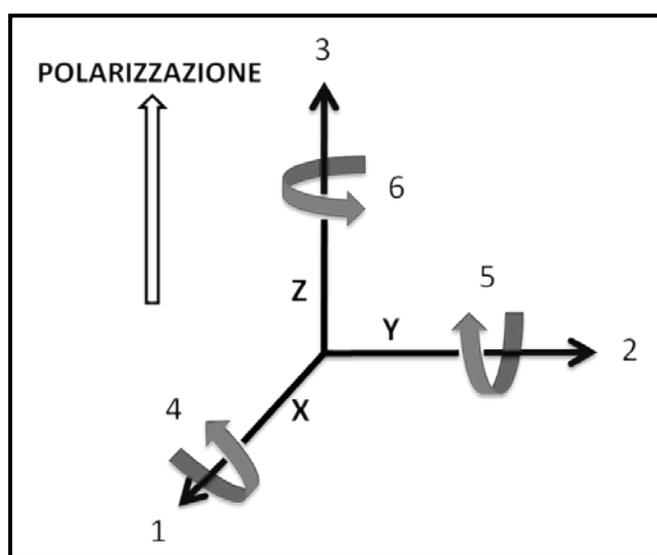


Figura 6.6: le convenzioni sui pedici dei parametri di un materiale piezoelettrico

Ogni PZT è definito attraverso un ampio numero di parametri, tra i fondamentali i coefficienti di sforzo o deformazione  $d_{ij}$ , il modulo di Young  $Y$  ed i coefficienti dielettrici relativi  $\epsilon_{ij}$ . I doppi pedici collegano quantità elettriche e meccaniche: il pedice  $i$  è collegato all'eccitazione e  $j$  alla risposta del sistema. In pratica:  $d_{31}$  entra in gioco se il campo elettrico è lungo l'asse 3 (quella di polarizzazione) e lo sforzo lungo l'asse 1.

Il coefficiente di deformazione “ $d$ ” è il rapporto tra la deformazione ottenuta ed il campo applicato, il parametro duale è il coefficiente di tensione “ $g$ ” dato dal rapporto del campo misurato ed il carico applicato.

Tra i vantaggi che l'uso del PZT comporta sono da annoverare l'alta efficienza elettromeccanica, una costante dielettrica elevata, ed il fatto che la ceramica sia sufficientemente resistente da essere lavorata con facilità nelle forme e nelle dimensioni desiderate. Inoltre questo materiale mantiene le caratteristiche piezoelettriche a

temperature superiori ai 100°C, avendo un punto di Curie tipicamente oltre i 200°C (ad esempio per il PZT usato durante questo lavoro tale valore è attorno ai 230°C). Il maggiore svantaggio è da identificarsi nell'elevata impedenza acustica, indicativamente attorno ai 30 MRayls, che è eccessivamente superiore a quella media dei tessuti organici che si attesta su 1,5 MRayls. Per risolvere questo problema si ricorre ad uno o più strati di adattamento di impedenza (chiamati "matching layer") (figura 6.7), che servono a compensare la discrepanza tra le impedenze acustiche dei materiali che congiungono.

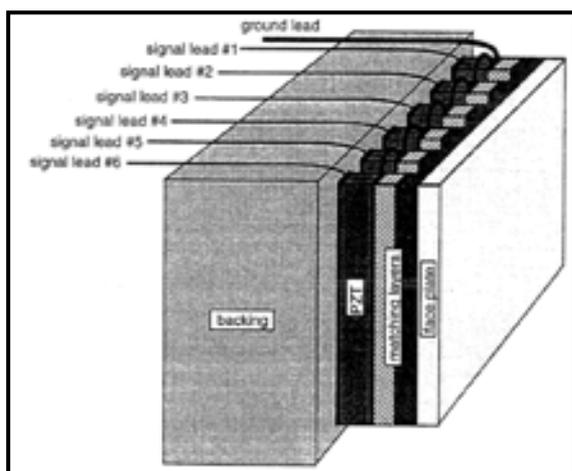


Figura 6.7: struttura di un trasduttore piezoelettrico realizzato con PZT [6.7]

### LE SONDE AD ULTRASUONI

A seconda dell'uso cui sono destinate, vi sono varie tipologie di sonde ad ultrasuoni (figura 6.8).

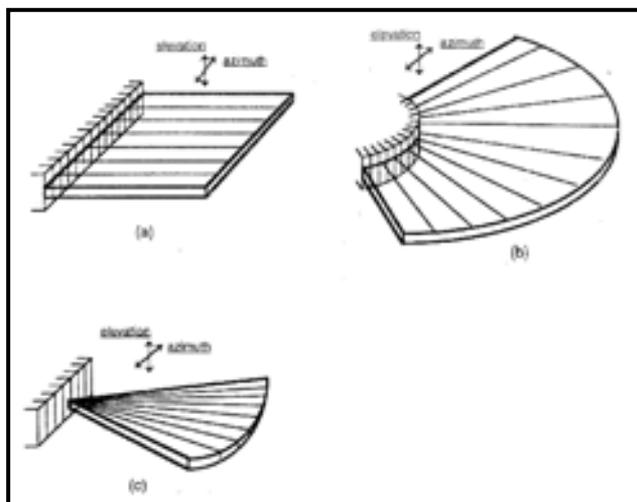


Figura 6.8: tipi di sonde ecografiche – a) sequential linear array; b) convex array; c) linear phased array [6.07]

1. Sequential linear array (sonda a scansione lineare): un array sequenziale lineare è generalmente formato da più di 512 elementi, dei quali vengono eccitati gruppi di 128 per volta. Il fascio ultrasonico è diretto perpendicolarmente dal trasduttore sul bersaglio, può essere focalizzato, ma non piegato (steered). Il vantaggio di questa configurazione dell'array è che ogni singolo elemento ha un'alta sensibilità rispetto all'onda sonora riflessa dal bersaglio che è diretta perpendicolarmente ad esso. La principale controindicazione è da individuare nel fatto che ogni elemento dell'array è in grado di analizzare solo la zona che ha direttamente di fronte, quindi per ottenere un campo visivo ampio si deve ricorrere ad array molto estesi;
2. Curvilinear array (sonde curvilinee): un array curvilineo, rispetto a quello lineare, ha gli elementi posti su una superficie convessa, ma lavora secondo la stessa filosofia. L'unica differenza è nel fatto che la forma curvilinea permette di analizzare un'area maggiore a parità di numero di elementi rispetto ad un array rettilineo;
3. Linear phased array (sonda lineare fasata): tipicamente un array lineare fasato ha 128 elementi, ogni singolo elemento è pilotato singolarmente, in modo tale da piegare il fascio ultrasonico sul piano azimutale. Questa caratteristica permette di avere un campo visivo molto più ampio rispetto alla grandezza dell'array stesso, e di analizzare zone estese anche se poste dietro a finestre acustiche limitate, proprietà che lo rende ideale nelle applicazioni di analisi del muscolo cardiaco, dove le coste della gabbia toracica e l'aria nei polmoni fungono da schermature acustiche.

Il lavoro di ricerca ha concentrato i suoi sforzi nell'applicazione innovativa di adesivi elettricamente conduttivi sulla sonda phased array lineare PA230 Cardio di Esaote SpA .

### **6.1.2 La sonda Esaote PA230**

La sonda PA230 prodotta da Esaote SpA è una sonda phased array operante alla frequenza di 4 MHz, per uso biomedicale: in particolare è destinata all'analisi del muscolo cardiaco. Proprio perché deve essere capace di focalizzare il fascio ultrasonico sul cuore, e quindi passare attraverso le coste della gabbia toracica, è contraddistinta da un array di lunghezza limitata; di conseguenza la "testa" della sonda è più piccola rispetto le altre sonde lineari e

convex. La piastrina di materiale piezoelettrico vibra e produce ultrasuoni se opportunamente stimolata da un segnale elettrico. In particolare, il modo vibratorio impiegato nel caso in esame è il modo di spessore (“thickness mode”), nel quale il segnale elettrico è applicato alle due facce del parallelepipedo di ceramica (PZT), che sono disposte normalmente alla direzione di propagazione del fascio ultrasonico. La frequenza di risonanza del plate è di 3,72 MHz. Sulla base degli studi effettuati si è realizzato così il trasduttore incollando/saldando il pettine di connessioni sul plate di PZT con l’uso di colla elettricamente conduttiva, come descritto nel paragrafo 3.2.2. All’inizio della ricerca (2008) la produzione della sonda PA230 prevedeva la saldatura sul piezoelettrico ricorrendo alla lega stagno-piombo, ovvero in deroga alla direttiva RoHS visto che l’applicazione specifica della sonda ricade nel campo della diagnostica medica. Nonostante ancor’oggi l’UE non abbia rimosso questa esenzione dalla RoHS per l’ambito biomedicale, è prevedibile che ciò possa avvenire nei prossimi anni; in tale prospettiva è stato di notevole interesse investigare un eventuale materiale lead-free che sostituisse la lega stagno-piombo per questa parte del componente.

L’utilizzo delle leghe metalliche lead-free, come ad esempio le S.A.C. (stagno, argento, rame), ha l’inconveniente di richiedere una maggiore temperatura di fusione, fatto che comporta il rischio di una depolarizzazione, anche solo superficiale, del PZT, con conseguente perdita di rendimento elettromeccanico della sonda stessa. Tale inconveniente si manifesta nel caso in cui la temperatura della piastrina nel corso della saldatura raggiunga il punto di Curie del materiale; essendo questo fissato a 235°C per il PZT in uso, e avendo le S.A.C. un punto di fusione attorno ai 220°C; considerando poi una temperatura operativa di saldatura sui 270°C, si comprende chiaramente la criticità di questo processo. Con queste premesse è facile intuire che la possibilità di utilizzo di colle conduttive, caratterizzate da temperature di lavorazione mediamente molto inferiori a quelle di qualunque lega metallica (comprese quelle basso-fondenti – 180°C – a base di indio e bismuto) è una prospettiva abbastanza interessante.

E’ stato così realizzato un primo prototipo di trasduttore per la sonda PA230 con saldature a base di EPOTEK EE129-4, che ha mostrato sia nelle prove sperimentali, sia in quelle di qualifica, ottime prestazioni elettriche ed affidabilistiche con la possibilità di polimerizzazione a temperatura ambiente (@23°C). In questo studio è stata scelta una temperatura di curing di 80°C. Con il processo di saldatura automatizzato e descritto

precedentemente si è potuto verificare che lo spessore di I.C.A. tra il finger ed il PZT è riproducibile e ripetibile. Infatti, in base alle caratteristiche progettuali della testa sonda ed in base alle informazioni esaurienti provenienti dal disegno sperimentale è stato possibile garantire uno spessore riproducibile di 15  $\mu\text{m}$  di colla elettricamente conduttiva come mostrano le indagini e le misure condotte all'E.S.E.M. (figura 6.9, 6.10, 6.11).

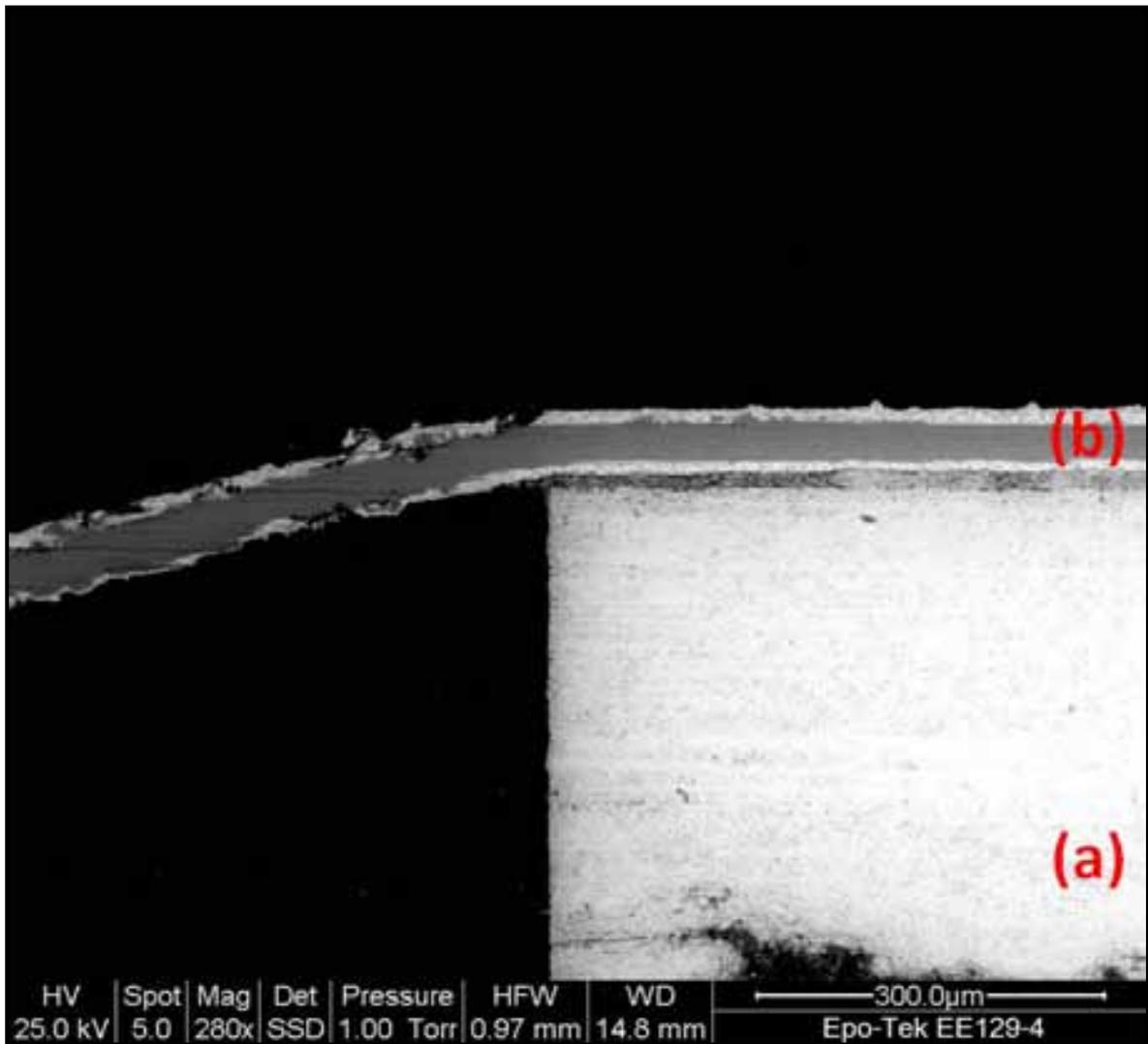


Figura 6.9: sezione trasversale analizzata all'ESEM @280x – a) PZT, b) finger con anima in ottone e rivestimento in Sn-Pb

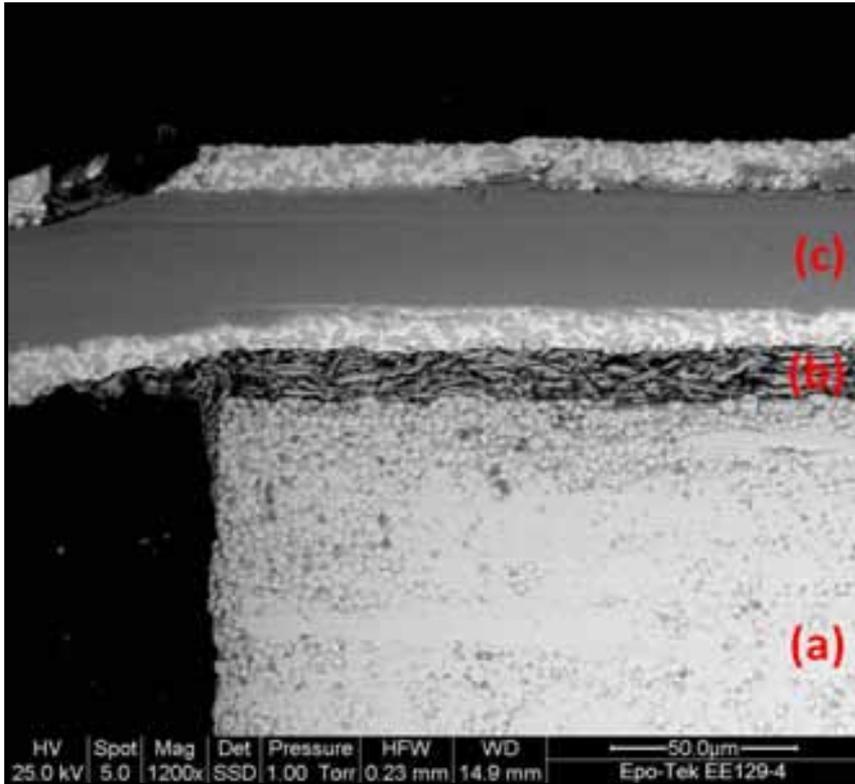


Figura 6.10: sezione trasversale analizzata all'ESEM @1200x – a) PZT, b) film/saldatura a base di EPOTEK EE129-4, c) finger con anima in ottone e rivestimento in Sn-Pb

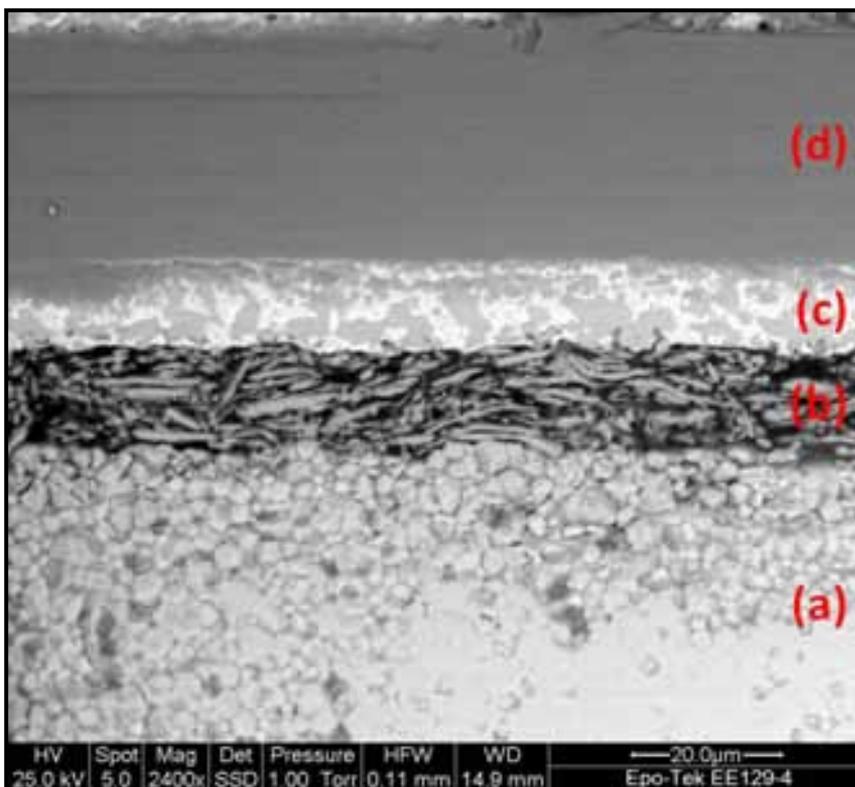


Figura 6.11: sezione trasversale analizzata all'ESEM @2400x – a) PZT, b) film/saldatura a base di EPOTEK EE129-4, c) rivestimento del finger in Sn-Pb, d) anima del finger in ottone

Nel procedere con la realizzazione del trasduttore per la sonda PA230, il plate PZT con le saldature a base di colla elettricamente conduttiva viene poi incollato sul backing. La parte delle saldature sarà alloggiata in corrispondenza delle due tasche laterali del backing (figura 6.12).

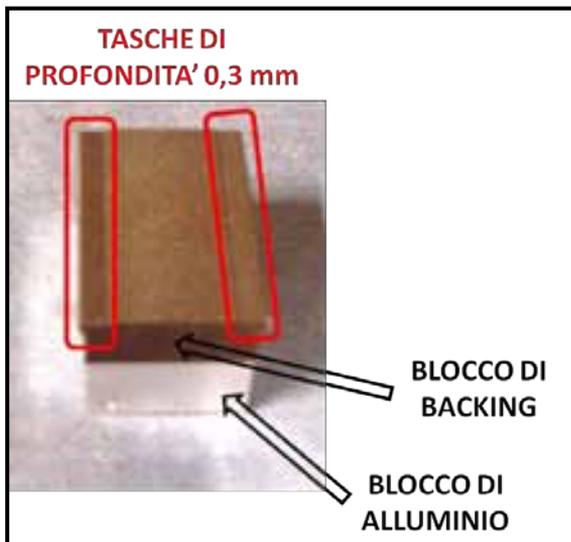


Figura 6.12: struttura del supporto del trasduttore PA230

La parte delle saldature viene in seguito riempita con della resina isolante in modo che le connessioni finger-PZT siano protette da ogni tipo di shock e di sollecitazione (figura 6.13). Segue la fase di taglio meccanico al fine di ottenere 128 elementi ultrasonici, che costituiscono l'array lineare e che saranno eccitati elettricamente da un singolo finger. Il risultato di questa operazione prevede l'ottenimento di 128 elementi lunghi 13 mm, larghi 0,17 mm, spessi 0,51 mm ed interspaziati tra loro di 35  $\mu\text{m}$ .

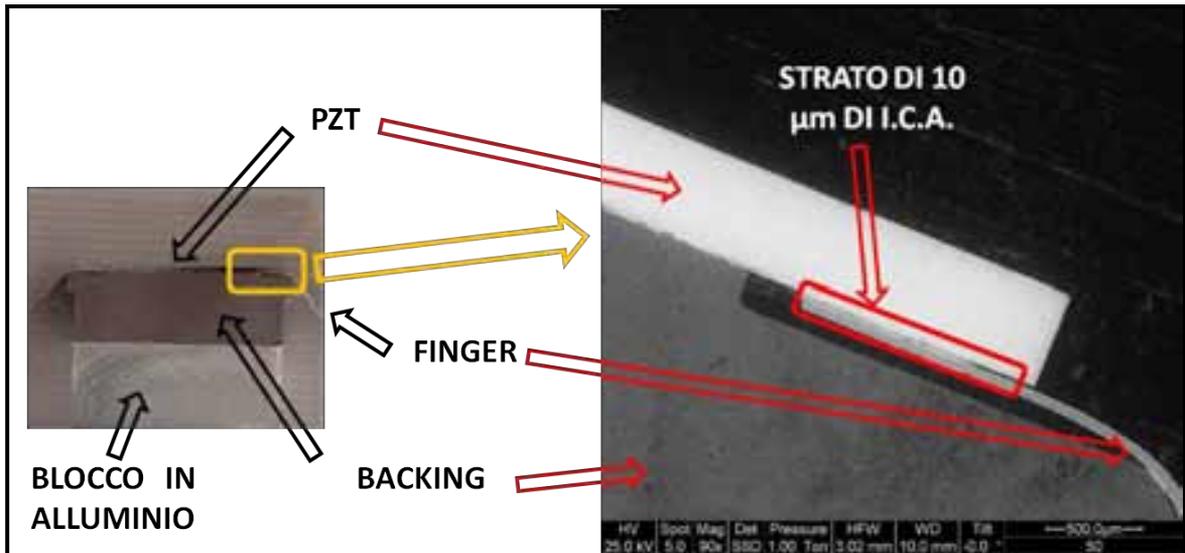


Figura 6.13: sezione trasversale del trasduttore

I passi successivi della costruzione della sonda consistono nell'inserire il collegamento elettrico di massa sulla faccia rimasta visibile degli elementi piezoelettrici, e nel porre sempre sullo stesso lato gli strati di adattamento dell'impedenza acustica. Il trasduttore viene poi inglobato nel proprio contenitore ed i 128 finger vengono saldati con altrettanti fili (cavi coassiali) che portano il segnale da e verso l'elettronica di controllo dell'ecografo: si è così realizzato la testa della sonda PA230 (figura 6.14, 6.15), le cui connessioni elettriche sono state saldate con l'adesivo elettricamente conduttivo, anziché con lega Sn-Pb.

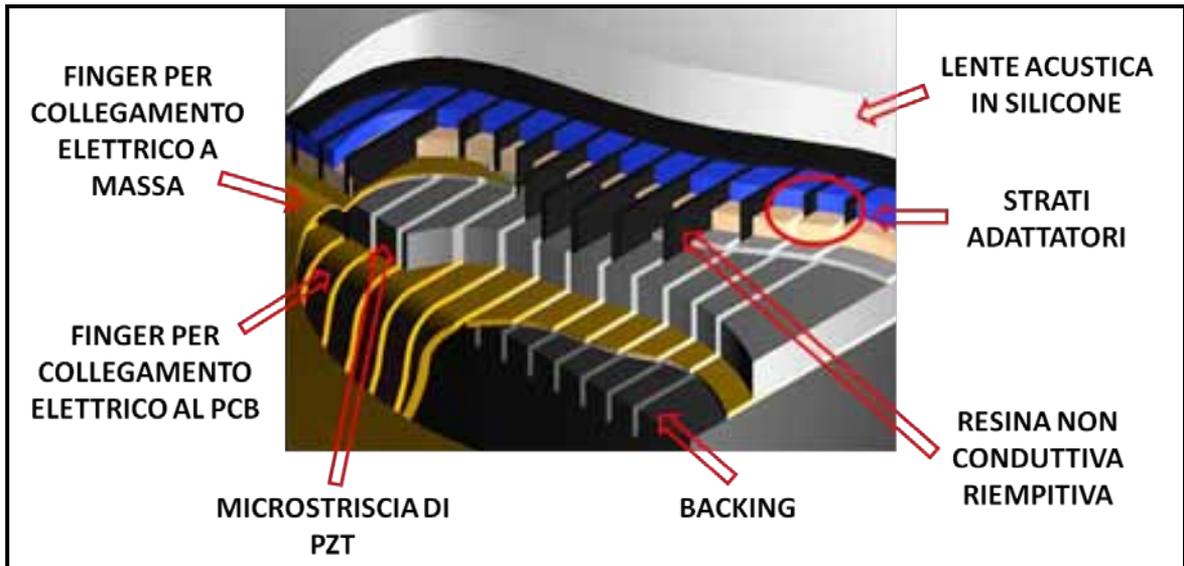


Figura 6.14: il pettine in ottone della sonda PA230



Figura 6.15: sonda PA230 assieme all'ecografo MyLab™ 30CV di Esaote SpA

Il trasduttore così assemblato è stato sottoposto alle prove di caratterizzazione elettroacustica [6.08]. Le prestazioni della sonda sono state verificate attraverso il sistema di misura riportato nello schema a blocchi di figura 6.16.

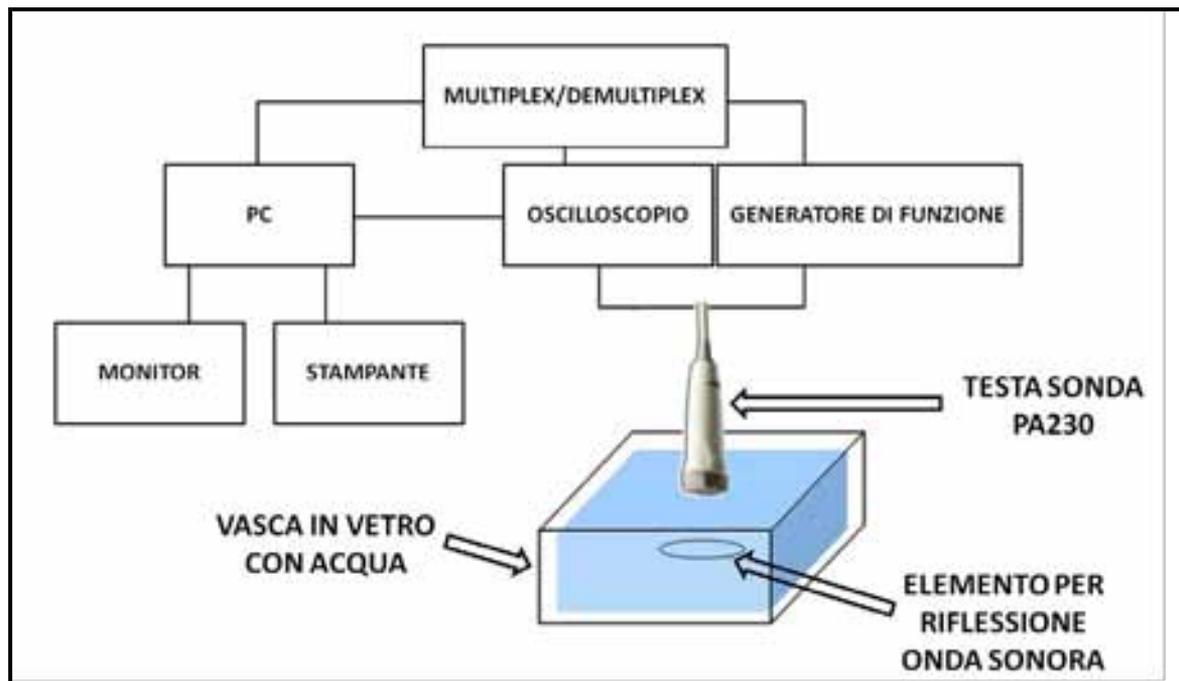


Figura 6.16: sistema di misura per la caratterizzazione elettroacustica della sonda con saldature in ICA

La strumentazione è costituita principalmente da un generatore, Panametrics 5800, impostato in modo da emettere una sequenza di impulsi con energia di  $12,5 \mu\text{J}$  ogni  $2 \text{ m/s}$ ; un oscilloscopio, LeCroy Waverunner LT342; un sistema, multiplex/de-multiplex, costituito da un insieme di connettori con il quale sollecitare uno ad uno i singoli elementi dell'array. Quest'ultimo dispositivo è connesso direttamente ad un pc grazie al quale è stato possibile sia monitorare l'andamento della prova di caratterizzazione elettroacustica, sia stampare grafici e dati intermedi. Un parametro fondamentale è rappresentato dall'ampiezza del picco dell'eco di risposta (riflesso) che proviene dal rimbalzo sul disco di metallo posto in acqua dopo che è stata generata l'onda incidente dalla sonda. La risposta (e quindi l'eco) rappresenta uno dei più importanti parametri per la caratterizzazione elettroacustica della sonda e per questo lavoro di tesi è il primo dei due parametri di valutazione scelti. Questo primo parametro di risposta è stata misurato come il rapporto tra l'ampiezza picco-picco del segnale trasmesso su l'ampiezza picco-picco del segnale ricevuto/riflesso; attraverso il sistema multiplexer e de-multiplexer è stato possibile eccitare singolarmente ognuno dei 128 elementi microtraduttori, eccitando ogni singolo elemento con un impulso sinusoidale di frequenza  $2,5 \text{ MHz}$  ed ampiezza  $10\text{V}$ . Si è così ottenuto il grafico riportato in figura 6.17.

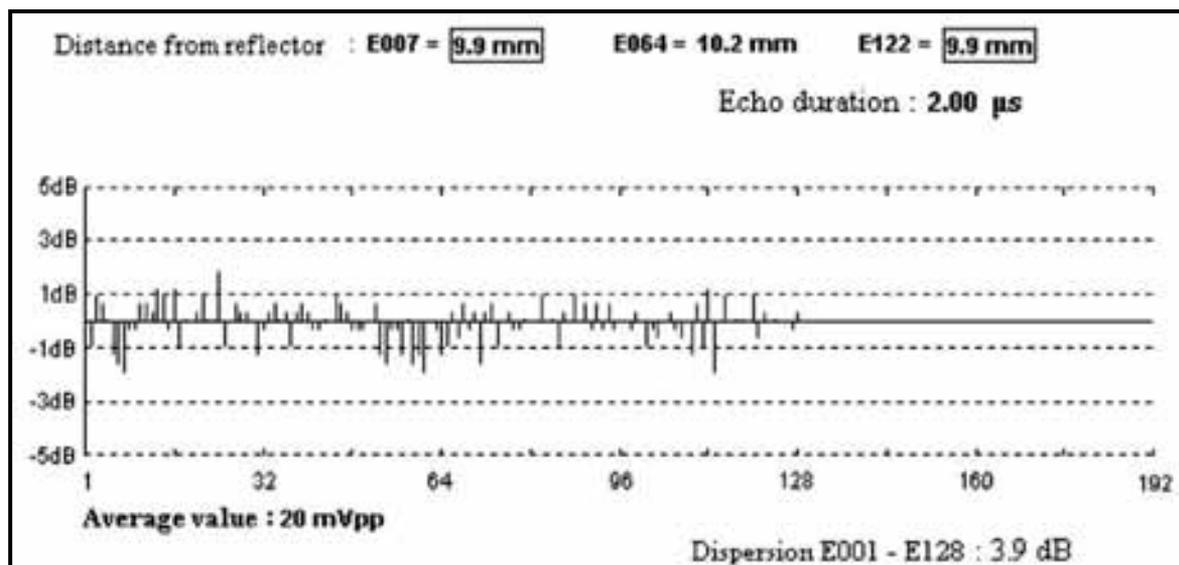


Figura 6.17: misure dell'eco del segnale dei 128 elementi

Il risultato della prima fase di caratterizzazione è un grafico che rappresenta la variazione (o dispersione) di ogni singolo elemento in dB (differenza tra l'ampiezza del picco dell'onda trasmessa e l'ampiezza del picco dell'onda ricevuta). Come condizione di guasto della sonda si accetta una soglia inferiore di 4 dB su tutti gli elementi come previsto nella fase di testing standard dei trasduttori di Esaote SpA con saldature a base di lega Sn-Pb. La dispersione totale misurata su tutti gli elementi è di 3,9 dB e quindi siamo nelle condizioni di poter accettare preliminarmente il provino con saldature in ICA in base al parametro dell'ampiezza di risposta. Nella parte superiore del grafico sono riportate le distanze di tre elementi (il numero 7, 64 e 122) dal disco metallico di riflessione: questa procedura è stata realizzata prima delle misure dell'ampiezza picco-picco per poter verificare la corretta planimetria dell'array di trasduttori, visto che si ritiene di importanza fondamentale la corretta disposizione dei microtrasduttori al fine di comprendere al meglio l'eco di ritorno [6.09, 6.10]. Come secondo parametro è stato scelto di misurare la larghezza di banda (figura 6.18), che si è confrontata con la larghezza di banda standard per i trasduttori con saldature con lega Sn-Pb (figura 6.19).

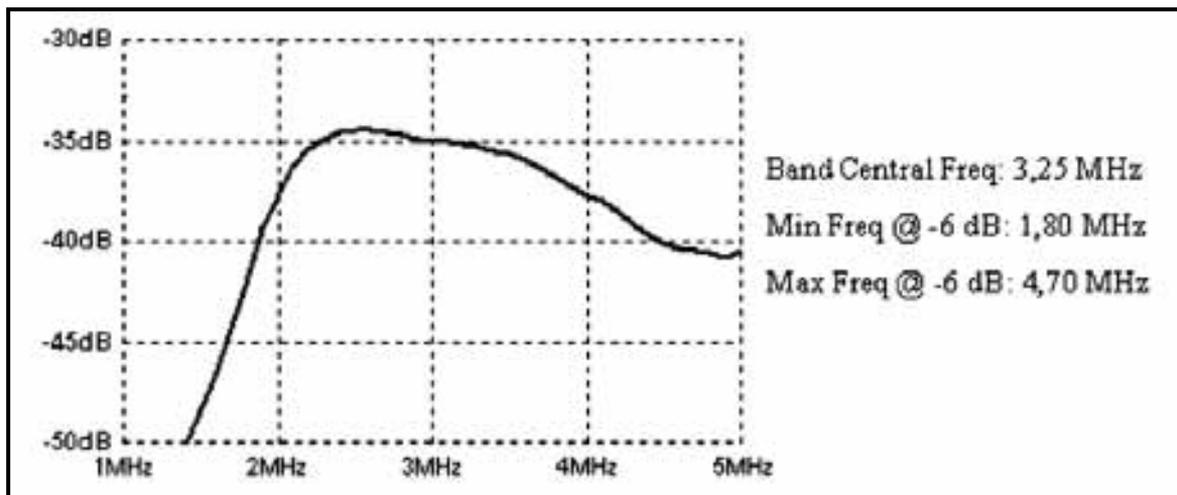


Figura 6.18: banda passante degli elementi saldati con ICA

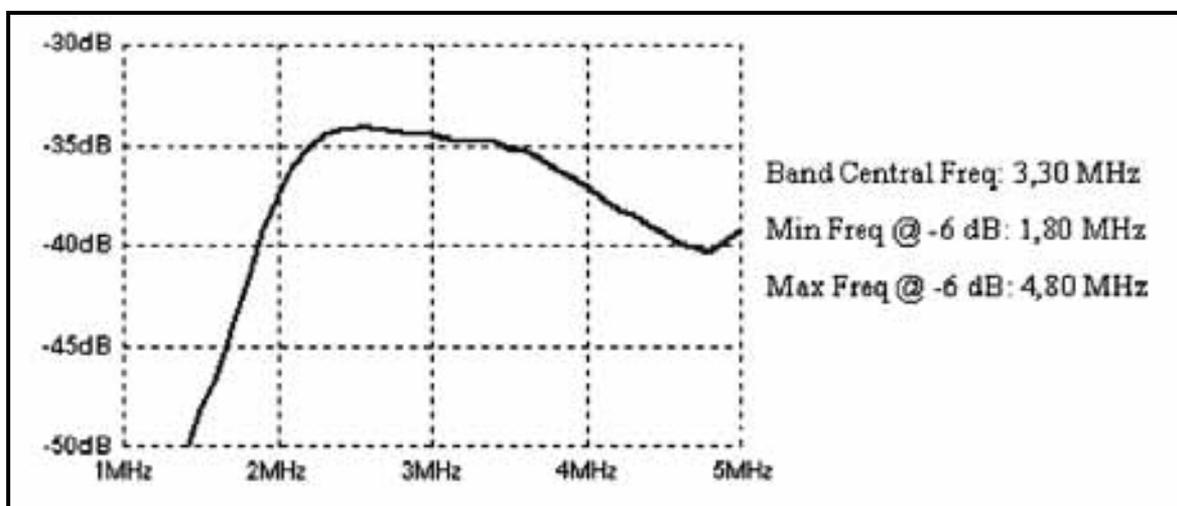


Figura 6.19: banda passante degli elementi saldati con lega

I valori riportati in figura 6.18 sono comparabili con quelli misurati per i trasduttori con saldature con lega. La frequenza centrale per il prototipo con saldature a base di ICA è uguale a 3,25 MHz rispetto a 3,30 MHz di una sonda con lega; anche la larghezza di banda a -6 dB è paragonabile. Dunque, sia in termini di ampiezza picco-picco, sia in termini di larghezza di banda, il prototipo di sonda con saldature di ICA è stato conforme alle due prove di setup sperimentale consolidate per le sonde con tecnologia di saldatura tradizionale.

In questo lavoro è stata valutata anche l'influenza delle condizioni ambientali di immagazzinamento ("storage"). Perciò, la sonda è stata tenuta per un anno in magazzino con temperatura ed umidità controllate e sono state nuovamente controllati i due parametri menzionati. Dai risultati ottenuti si può parlare di un comportamento simile sia dal punto di

vista della conservazione di planimetria dell'array e della dispersione (figura 6.20), sia dal punto di vista della banda passante (figura 6.21). La stessa procedura di immagazzinamento è stata eseguita, parallelamente, per una sonda con saldature in lega (figura 6.22).

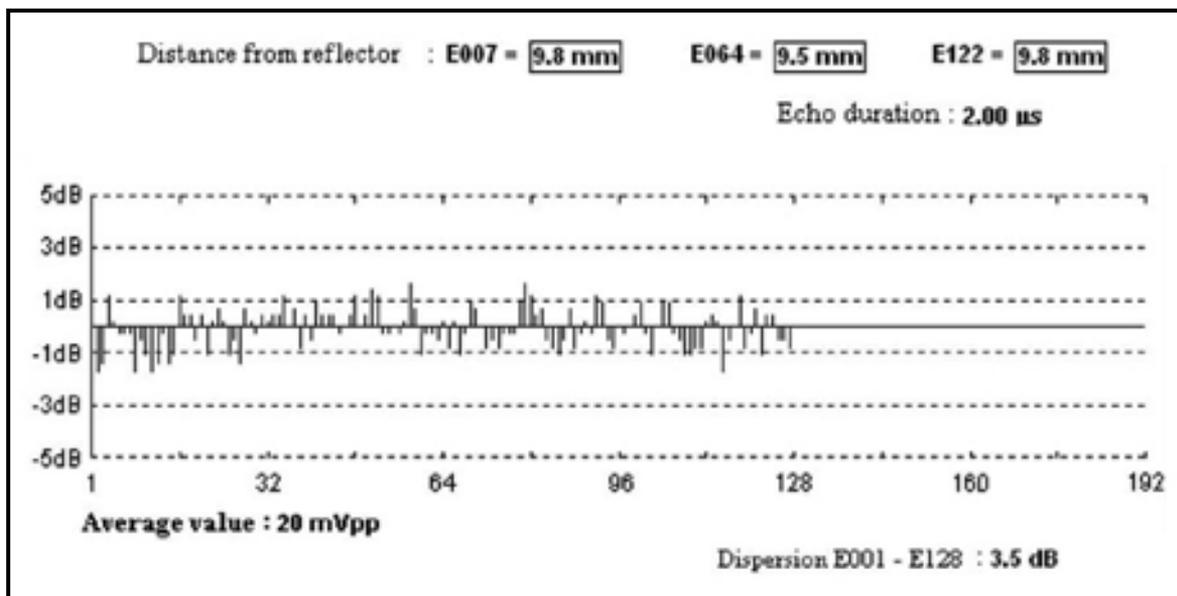


Figura 6.20: misure dell'eco del segnale per i 128 elementi dopo la conservazione di un anno in magazzino

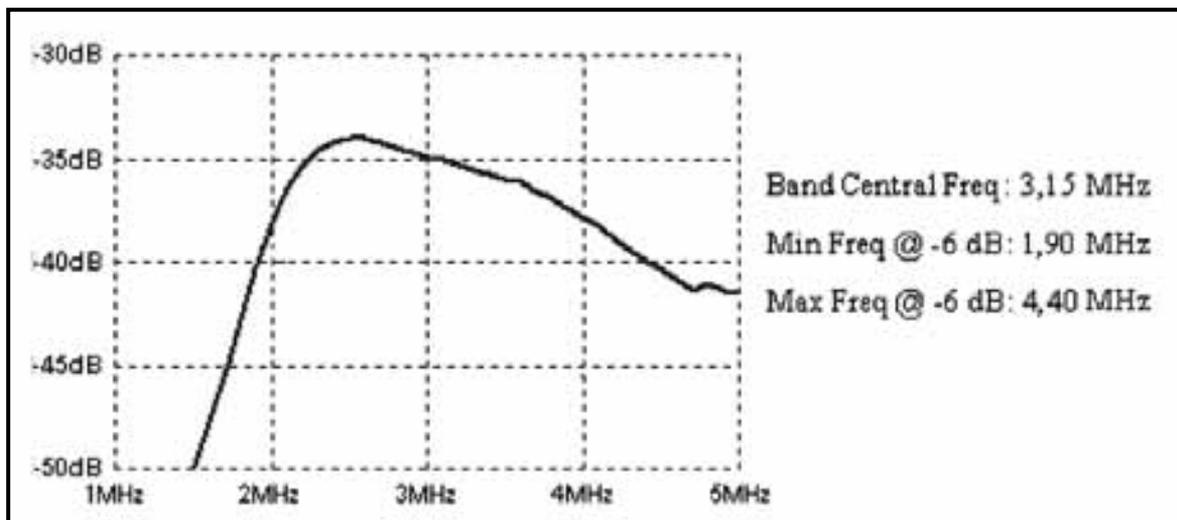


Figura 6.21: banda passante degli elementi saldati con ICA con conservazione di un anno in magazzino

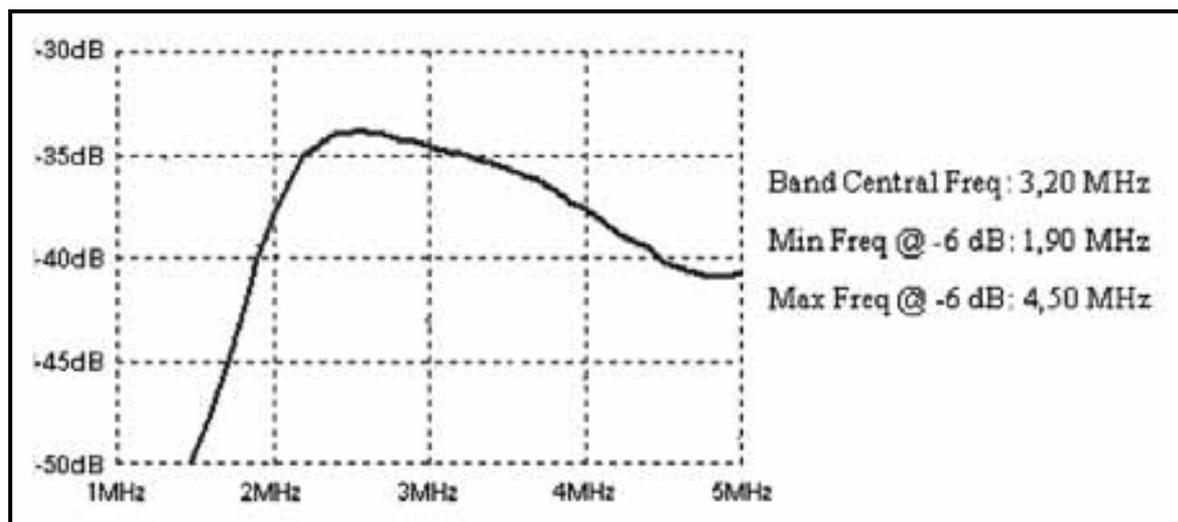


Figura 6.22: banda passante degli elementi saldati con lega con conservazione di un anno in magazzino

L'ampiezza di banda a -6 dB risultata essere pari al 89,2% per l'ICA ed al 90,9% per la lega; dopo il trattamento di immagazzinamento i valori sono risultati essere leggermente più bassi, ovvero rispettivamente pari a 79,4% e 81,3%, portando ad un decremento simile in entrambe le tecnologie di saldatura. I buoni risultati ottenuti con la caratterizzazione sopra descritta consente di poter utilizzare gli adesivi elettricamente conduttivi come alternativa alla lega Sn-Pb per sonde per l'ecografia. Anche successive prove di qualifica in temperatura e di affidabilità hanno mostrato che le saldature a base di I.C.A. sulla sonda PA230 sono piuttosto resistenti quando sollecitate elettricamente e meccanicamente [6.11, 6.12].

## 6.2 GLI ADESIVI ELETTRICAMENTE CONDUTTIVI OGGI

### 6.2.1 Sviluppo di un adesivo conduttivo per le interfacce Human Machine

I robot ed i relativi equipaggiamenti sono impiegati in svariati ambienti, dal domestico a quello chirurgico, e per essere più adeguati alle funzioni per i quali son stati progettati, si stanno studiando nuovi materiali morbidi che simulino il funzionamento ed il comportamento della pelle umana. Tali materiali devono garantire la capacità di percezione delle informazioni che arrivano dall'esterno: viene richiesta estrema morbidezza e flessibilità per le future interfacce "human machine". Quindi la pelle non diviene più una semplice copertura, ma è assimilabile ad un dispositivo elettronico contenente molti sensori e circuiti integrati [6.13].

In questo paragrafo verrà mostrato come è stata prodotta una pelle artificiale contenente una rete organizzata da un alto numero di sensori per robot umanoidi [6.14]. Il processo di fabbricazione della pelle artificiale può essere espresso con il seguente diagramma di flusso (figura 6.23).

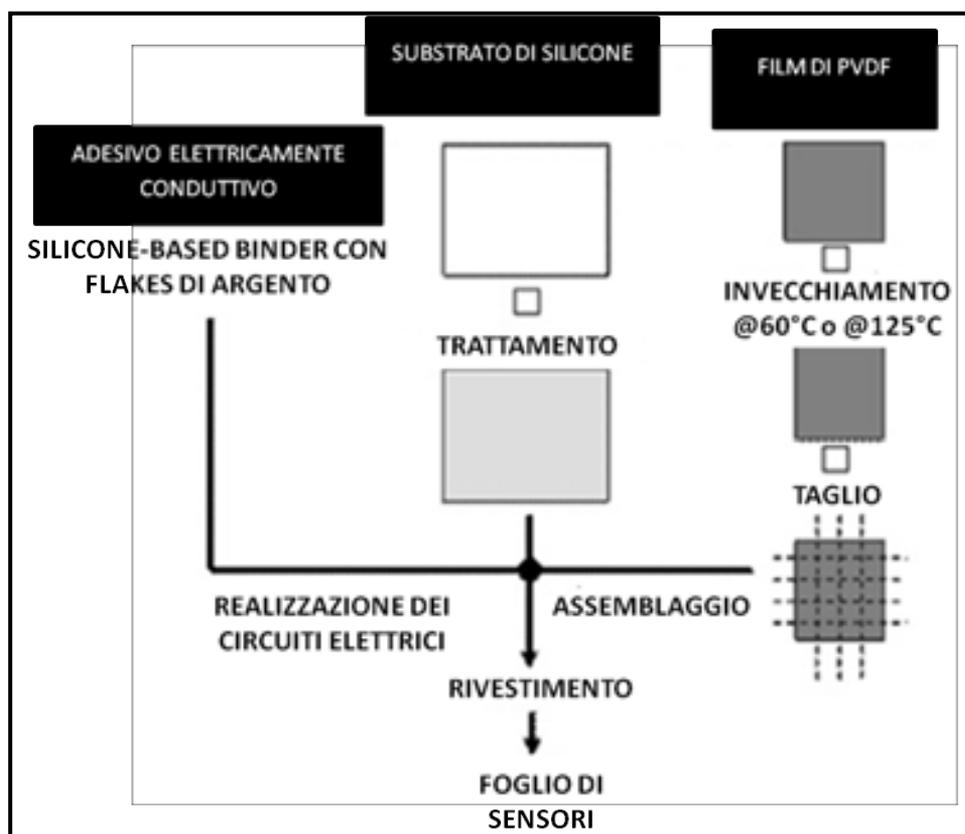


Figura 6.23: realizzazione della pelle artificiale

Per lo sviluppo è stato scelto un substrato di silicone (100 mm x 100 mm x 2 mm di spessore), che viene sottoposto ad un trattamento per il miglioramento delle proprietà adesive della propria superficie. I sensori per la rilevazione degli impulsi esterni sono stati realizzati tagliando un foglio di polivinildene fluoruro<sup>1</sup> (PVDF) in settori di 4 mm x 4 mm x 28 µm di spessore. Prima del processo di taglio il film di materiale piezoelettrico (PVDF), usato per la realizzazione dei sensori, viene invecchiato @60°C o @125°C per 1 h in un forno a convezione e posto tra blocchi di metallo per mantenere la planarità evitando così increspature dovute al calore. Come elemento innovativo sono stati sviluppati connessioni ed interconnessioni elettriche super flessibili usando adesivi elettricamente [6.15]: tale

<sup>1</sup> Polimero termoplastico con la peculiarità di essere piezoelettrico

materiale è costituito da un polimero, silicone-based binder<sup>2</sup> [6.12], con un riempitivo metallico costituito da grani di tipo fiocco (flakes) in argento. La resina viene deposta sul substrato di silicone, precedentemente trattato, al fine di creare fili ed interconnessioni. Per garantire piste di connessione altamente precise ed omogenee viene utilizzato un dispenser robot; dopo la deposizione e formazione dei fili connettivi (ancora nello stato liquido) e l'assemblaggio dei sensori di PVDF, l'intero foglio di (100 mm x 100 mm x 2 mm di spessore), viene sottoposto alla curing per poter rendere le piste e le connessioni elettricamente conduttive. Successivamente il foglio viene ricoperto da una gomma siliconica per proteggere la circuiteria ed i sensori interni. In figura 6.24 viene mostrato il prototipo di pelle artificiale.

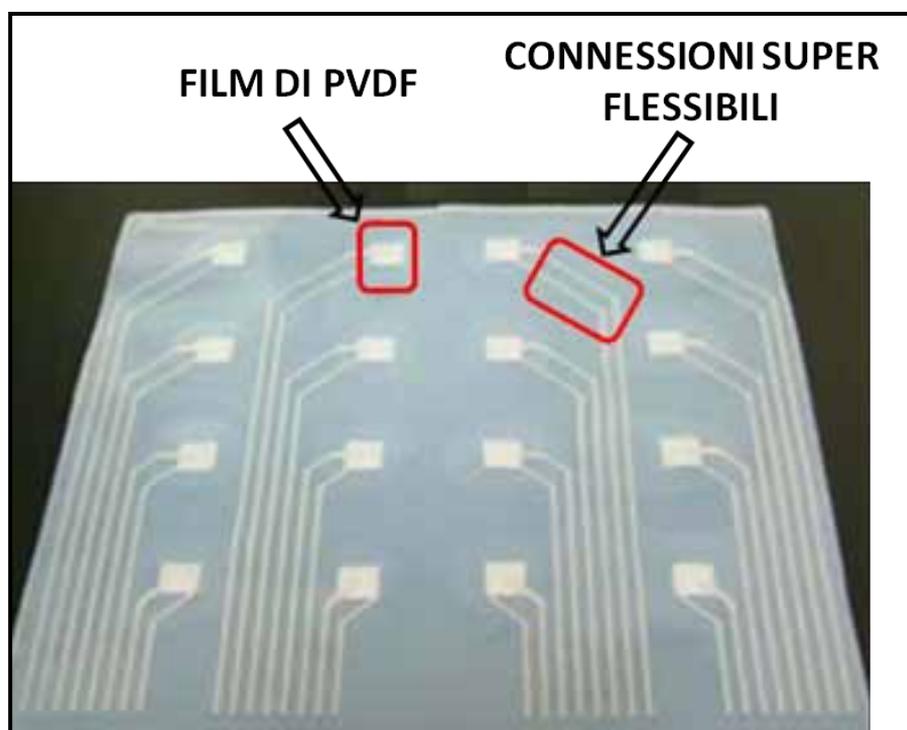


Figura 6.24: foglio di pelle artificiale

Preliminarmente alla realizzazione del prototipo finale sono stati condotti molti studi su ogni singolo materiale utilizzato. In figura 6.25 viene riportato un prototipo esemplificativo di pista di adesivo conduttivo a base di silicone e si può notare come possa essere allungato facilmente.

<sup>2</sup> Siliconi che presentano proprietà di flessibilità e distendibilità

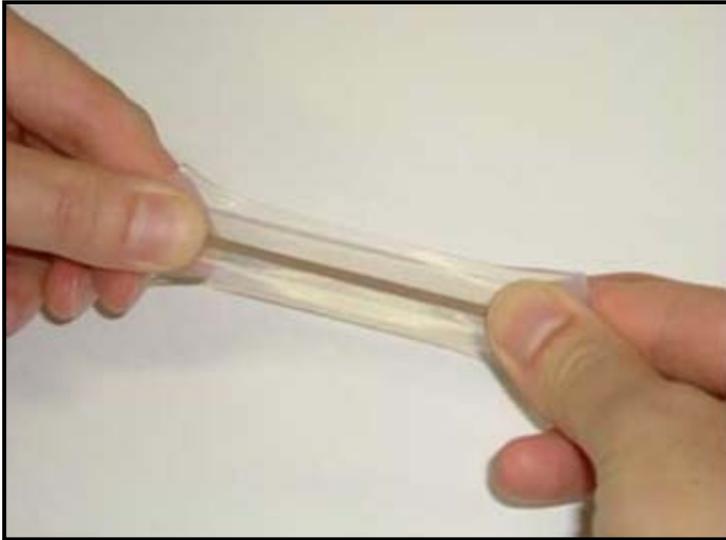


Figura 6.25: allungamento dell'adesivo conduttivo su substrato di silicone

Questo tipo di materiale elastico è stato caratterizzato: le misurazioni hanno valutato la conduttività elettrica dell'adesivo con il metodo delle sonde a quattro punti (metodo volt-amperometrico): le misurazioni sono state realizzate al fine di valutare il mantenimento delle prestazioni elettriche durante e dopo test di trazione/allungamento eseguiti impostando una velocità di trazione di  $8,33 \mu\text{m/s}$  a temperatura ambiente (figura 6.26).

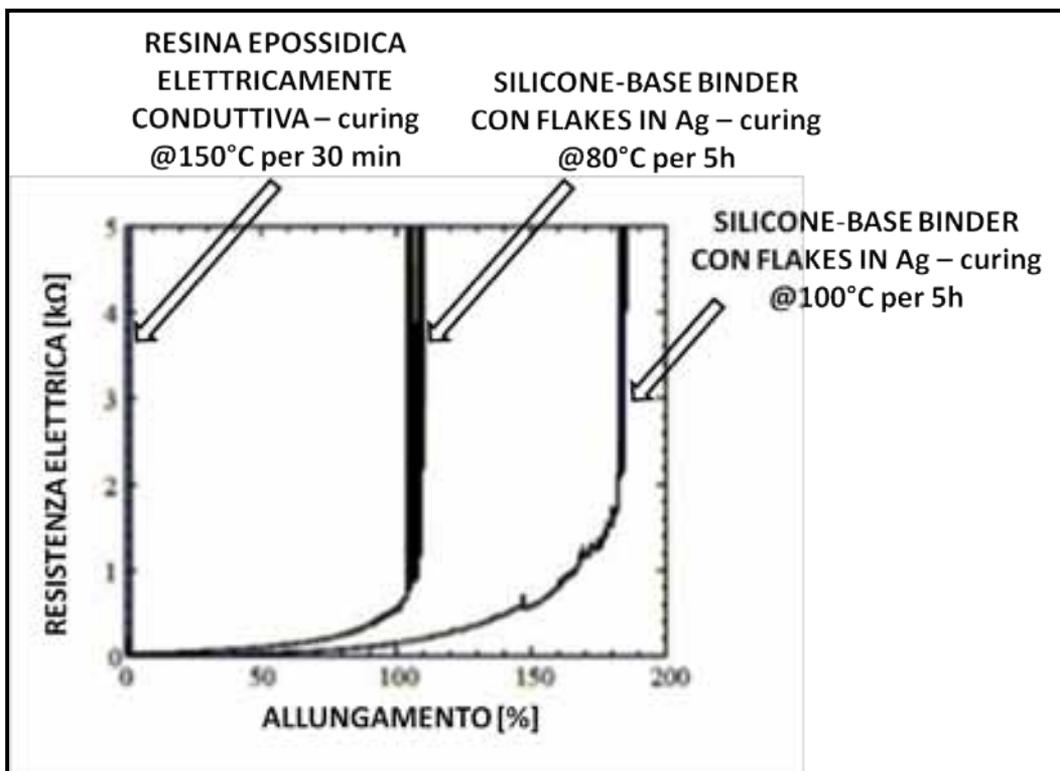


Figura 6.26: variazione resistenza elettrica durante i test di allungamento a trazione

I due adesivi proposti sono stati sottoposti a curing @100°C e @80°C per 5 ore; nella figura si può vedere anche il risultato ottenuto con una resina epossidica elettricamente conduttiva polimerizzata @150°C per 30 minuti: quest'ultima si rompe anche con piccoli allungamenti a causa della sua bassa elasticità. Al contrario la conducibilità elettrica nell'adesivo silicone-based binder è stata misurata anche per allungamenti del 180% (possibili con il curing @100°C); con un curing eseguito @80°C si hanno allungamenti inferiori, ma comunque idonei per l'applicazione della pelle artificiale. Nonostante gli adesivi silicone-based binder abbiano mostrato una buonissima flessibilità, la resistività elettrica è piuttosto alta comparata con quella degli ICAs; come strategia per l'incremento dell'area di contatto tra la particelle di fillers (e quindi l'aumento delle performance elettriche) vengono usati micro-flakes di Ag e nano particelle di Ag.

Un inconveniente tuttora sotto studio riguarda il miglioramento della stabilità termica dei sensori in PVDF. La temperatura di curing di tale materiale piezoelettrico deve essere limitata a basse temperature a causa della criticità, che questa comporta in relazione alla soglia di Curie. Infatti, la piezoelettricità del film in PVDF dipende dal contenuto di materiale ferroelettrico e per temperature superiori a 70°C si innesca un meccanismo di decomposizione micro strutturale e di restringimento (fenomeno dello "shrinkage").

Se si considera che con la fase di curing delle piste di adesivo elettricamente conduttivo a base di silicone possono essere superati i 70°C, questa fase risulta critica dal punto di vista progettuale ed elettrico. Il restringimento del materiale piezoelettrico di PVDF può causare la rottura o il distacco tra le piste di adesivo in silicone based-binder ed i sensori stessi. Per risolvere il problema del restringimento e del deterioramento del PVDF, il film prima del processo di taglio meccanico per l'ottenimento dei sensori viene invecchiato @125°C. Secondo gli ultimi studi tale fase di post-curing non compromette sensibilmente le proprietà piezoelettriche del PVDF. Così facendo i sensori a film risulteranno già ritirati (shrank) e nei successivi curing si avranno solo piccoli restringimenti. Con questa accortezza si possono evitare rotture delle interconnessioni durante i processi di curing delle pelli artificiali, prevedendo anche processi di invecchiamento @150°C. Per quanto concerne le misure sperimentali sulla sensibilità della pelle artificiale si riporta l'andamento della risposta dopo un contatto sul foglio di sensori in PVDF (figura 6.27).

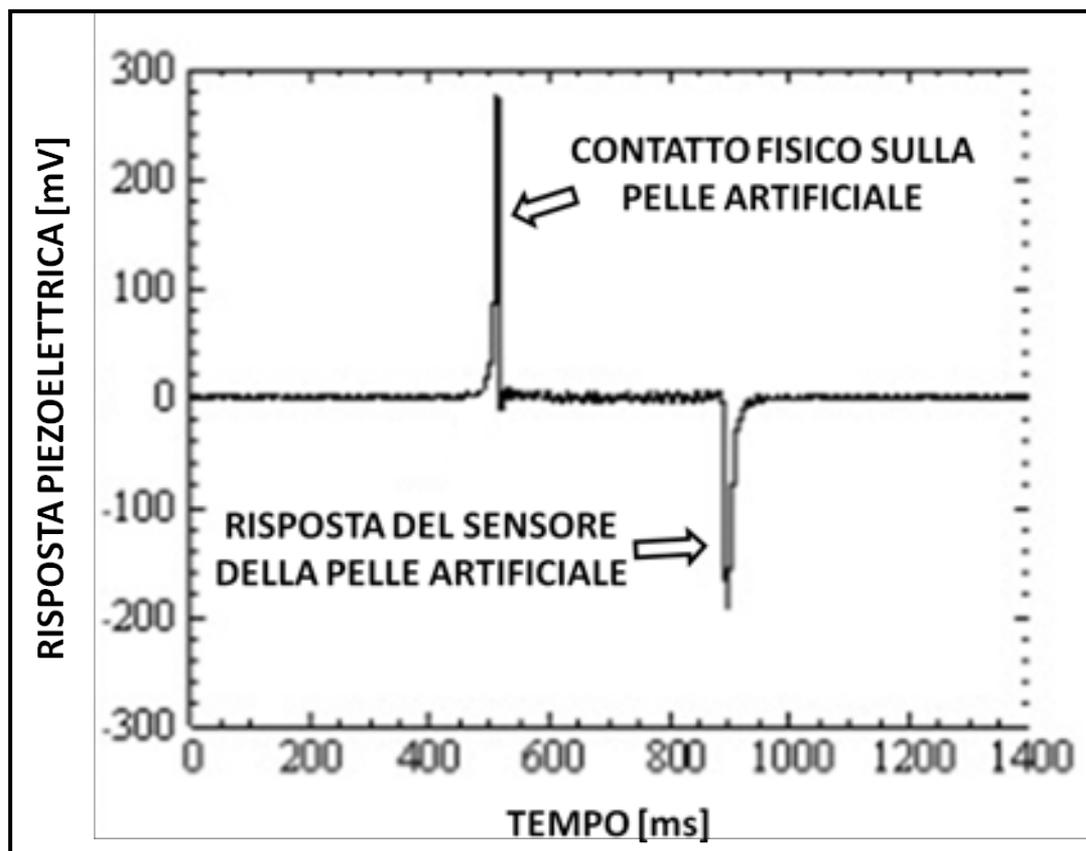


Figura 6.27: risposta piezoelettrica della pelle artificiale

Si può vedere come il riconoscimento del contatto sulla pelle artificiale e la conseguente risposta elettrica intervenga dopo 300 ms, in linea con i 200 ms del corpo umano.

I materiali usati per gli adesivi conduttivi super-flessibili, la distribuzione e la dimensione delle particelle usate come filler, devono essere studiati per formare circuiti con più alta affidabilità. Sulla base della letteratura e degli studi effettuati durante questo lavoro di tesi, si può consigliare l'uso delle nanoparticelle di argento, in quanto offrono migliore conducibilità elettrica ed anche perché gli ossidi d'argento, che potrebbero formarsi, per loro natura sono conduttivi. Per quanto riguarda la forma e la dimensione sarebbe preferibile usare nanoparticelle porose e di forma alquanto irregolare per quegli sviluppi e quelle applicazioni che devono supportare forti stress meccanici; grazie alla porosità della nanoparticella la matrice del polimero può aderire più efficacemente a quest'ultima e, quindi, la formulazione complessiva risulta più resistente. Inoltre è preferibile avere un tasso di purezza elevato, e una fabbricazione con tolleranze rigide, per evitare la formazione di ossidi o fenomeni di elettromigrazione, che portano un degrado delle caratteristiche dell'adesivo conduttivo.

In conclusione la resistività elettrica dell'adesivo conduttivo flessibile può essere ridotta drasticamente con l'aggiunta di nano particelle, che comunque riducono leggermente le proprietà elasto-meccaniche; il pre-invecchiamento (post-curing) @125°C del film di PVDF può migliorare la stabilità delle interconnessioni e prevenire l'insorgenza di cricche o di fratture. Tra le ultime ricerche innovative può essere menzionato l'ultimo traguardo raggiunto dai ricercatori dell'Istituto Italiano di Tecnologia di Genova (IIT). La lunga esperienza nel settore e gli enormi sforzi hanno consentito lo sviluppo di una pelle artificiale, che permette al robot "iCub"<sup>3</sup> di avere una sensibilità tattile evoluta e di acquisire informazioni preziose toccando gli oggetti, proprio come fanno gli uomini. E' un robot capace di riconoscere al tatto la differenza, di peso e di superficie, che passa tra un uovo e una palla da biliardo e di usare una forza diversa per prendere l'uno o l'altro oggetto; oltre a questo è in grado di avvertire sia un lieve sfioramento, sia una pressione di alcuni chilogrammi. Sicuramente questa attività di ricerca assumerà sempre più importanza visto che sarà possibile assegnare a robot alcune attitudini di apprendimento tipiche degli esseri umani, dando modo di interagire con l'ambiente circostante.

### **6.2.2 Ulteriori applicazioni**

Gli adesivi elettricamente conduttivi si sono via via affermati in varie applicazioni industriali, come per esempio gli incollaggi dei chip nel package (die attachment), le saldature nella tecnologia ibrida<sup>4</sup>, le connessioni elettriche sui display (in particolare colle di tipo A.C.F., cioè A.C.A. sotto forma di sottili strati adesivi, figura 6.28), le connessioni su circuiti flessibili di poliammide o silicone e per scopi "auto motive" [6.16].

---

<sup>3</sup> Piccolo robot androide presentato nel 2009 dall'IIT

<sup>4</sup> Si parla di tecnologia ibrida (hybrid technology) ogni qual volta un dispositivo elettronico condensa in sé parti metalliche e polimeriche in modo tale da unire la resistenza meccanica del metallo alla flessibilità e leggerezza dei materiali plastici [6.17]. Di solito si compongono di composizioni di elementi diversi che possono essere microcircuiti a film, monolitici, a semiconduttore

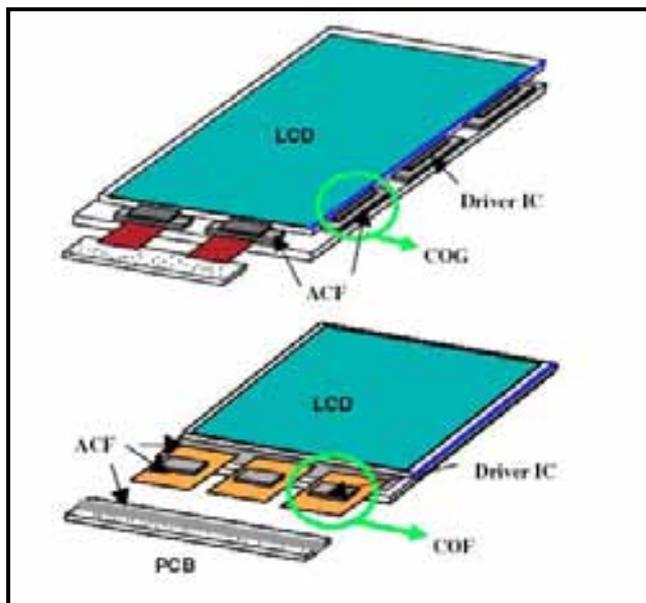


Figura 6.28: uso degli adesivi elettricamente conduttivi nella realizzazione di schermi lcd [6.17]

Nei tempi più recenti con l'evidenziarsi dei problemi di tossicità del piombo e le conseguenti nuove disposizioni legislative le colle conduttive hanno assunto una grande importanza; oltre alla minore tossicità, esse presentano anche la fondamentale proprietà di poter essere trattate a bassa temperatura, al contrario delle saldature con lega eutettica stagno-piombo, che fonde al di sopra dei 180°C o come leghe senza piombo, che necessitano di temperature ancora superiori. Nel dettaglio alcune colle conduttive possono essere trattate anche soltanto a temperatura ambiente, con l'inconveniente che in tale caso i tempi di essiccazione si allungano notevolmente (anche 24 ore). Attualmente mentre i film di colla conduttiva sono ampiamente utilizzati per le connessioni negli schermi LCD, le colle sotto forma di impasto (A.C.P. – Adhesive Conductive Paste) stanno iniziando a trovare impiego nei circuiti stampati su suffissi flessibili, nella tecnologia a montaggio superficiale (S.M.T.), nei chip scale package (C.S.P.) (integrati con una dimensione del package paragonabile a quella del circuito contenuto), nei ball grid array (B.G.A.), A.S.I.C.<sup>5</sup>, nei flip chip e in molti prodotti di elettronica di consumo come cellulari, radioline, P.D.A.<sup>6</sup>, portatili e fotocamere. Tra i nuovi usi più recenti delle colle conduttive

<sup>5</sup> A.S.I.C.: Application Specific Integrated Circuit, si tratta di un circuito integrato realizzato espressamente per una specifica applicazione

<sup>6</sup> P.D.A.: Personal Digital Assistant, computer palmare

è da segnalare quello dei tag RFID<sup>7</sup>, sia per la connessione del chip, sia per la realizzazione dei fili dell'antenna (figura 6.29).

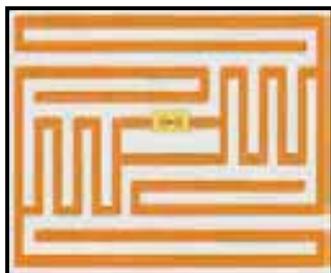


Figura 6.29: esempio di tag RFID

Tuttavia l'uso più diffuso che si fa delle colle è nell'assemblaggio dei flip chip. Nei package flip chip tradizionali le saldature metalliche garantiscono la connessione elettrica tra il chip e il contenitore del chip stesso. Per migliorare l'affidabilità del componente, normalmente il chip è inoltre incollato al suo contenitore, con una resina non conduttiva, in modo tale da rendere la struttura più solida e distribuire lo stress meccanico non solo sulle saldature, ma su tutta l'area del chip. In questo caso la sostituzione della saldatura metallica con una che impiega colla elettricamente conduttiva comporta una serie di vantaggi: la possibilità di creare connessioni elettriche con spaziatura ridotta, assenza di piombo, bassa temperatura di lavorazione, assenza di residui di fluxante, e un minor costo produttivo. L'utilizzo di una colla conduttiva di tipo A.C.A. permette inoltre di evitare l'ulteriore incollaggio del chip al suo contenitore che viene effettuato sempre mediante la stessa colla che quindi garantisce sia il contatto elettrico, sia la rigidità meccanica [6.18].

---

<sup>7</sup> RFID: Radio Frequency Identification, è una tecnologia per l'indicazione automatica degli oggetti, animali o persone, basata sulla capacità di memorizzare ed accedere a distanza a tali dati usando dispositivi elettronici (chiamati tag o transponder), che sono in grado di rispondere comunicando le informazioni in essi contenute quando interrogati

## BIBLIOGRAFIA

- [6.01] K. K. Shung, M. Zipparo, “Ultrasound Transducers and Array”, *IEEE Engineering in Medicine and Biology*, December 1996, pagg.20-30.
- [6.02] R. A. Fessenden, *Method for Measuring Distance*, U.S. Patent Office, 1914, US Pat. 1217585.
- [6.03] C. Chilowsky, P. Langevin, *Production of Submarine Signals and the Location of Submarine Objects*, U.S. Patent Office, 1917, US Pat. 1471547.
- [6.04] F. A. Firestone, *Flaw Detecting Device and Measuring Instrument*, U.S. Patent Office, 1940, US Pat. 2280226.
- [6.05] F. V. Hunt, O. H. Schick, C. R. Rutherford, J. L. Hathaway, A. N. Butz, *Apparatus for Determining the Direction of Underwater Targets*, U.S. Patent Office, 1944, U.S. Pat. 2666192.
- [6.06] S. Rosenkranz, *Analyse der Tumorperfusion mit kontrastmittelverstärktem Ultraschall*, FachHochschule Giessen Friedberg, University of Applied Science, 2007.
- [6.07] J. D. Bronzino, *The Biomedical Engineering Handbook – Ultrasound*, CRC Press.
- [6.08] M. Catelani, V. L. Scarano, F. Bertocci, “Implementation and Characterization of a Medical Ultrasound Phased Array Probe With New Pb-Free Soldering Materials”, *IEEE Transaction on Instrumentation and Measurement*, vol. 59, n°10, Oct 2010.
- [6.09] M. Siegel, “Measurement issues in quantitative ultrasonic imaging,” *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, vol. 47, no. 6, pp. 1435–1438, Dec. 1998.
- [6.10] S. Curletto, M. Palmese, A. Trucco, “On the optimization of the transmitted beam in contrast-enhanced ultrasound medical imaging”, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, vol. 56, no. 4, pp. 1239–1248, Aug. 2007.
- [6.11] M. Catelani, V. L. Scarano, F. Bertocci, “High-Voltage Pulse Stress on Biomedical Ultrasound Probe Soldered with Ag-ECA”, *IEEE, Me.Me.A.*, Ottawa, Canada, pp.81-85, May 2010.
- [6.12] M. Catelani, V. L. Scarano, F. Bertocci, R. Singuaroli, “Vibration Tests on Prototypes of Ultrasound Array Transducer: Evaluation of Soldering Electrical Performances”, *I<sup>2</sup>MTC, IEEE*, Austin, TX, pp. 432-436, May 3-6, 2010.
- [6.13] M. Inoue, H. Muta, S. Yamanaka, K. Suganuma, “Electrical properties of isotropic conductive adhesives composed of silicone-based elastomer binders containing ag particles”, *Journal of Electronic Materials*, vol. 38, no. 9, 2009 regular issue paper doi: 10.1007/s11664-009-0837-9.

- [6.14] M. Inoue, H. Ssaki, K. Suganuma, T. Kawasaki, T. Rokuhara, T. Miyashita, H. I. Azojomo, “Development of an electronic packaging technique using conductive adhesives for novel human machine interfaces”, *issn 1833-122x*, vol. 3, dec. 2007.
- [6.15] R.W. Zhang, W. Wei, K. S. Moon, H. J. Jiang, W. Lin, C. P. Wong, “Development of transparent and flexible electrically conductive adhesives for microelectronics applications”, *7th IEEE Conference on polymers and adhesives in microelectronics and photonics*, Garmisch-Partenkirchen, Germany, 2008.
- [6.16] E. Suhir, Y. C. Lee, C. P. Wong, “Micro- and Opto-Electronic Materials and Structures”, *Springer*, 2007, ISBN 978-0-387-27974-9.
- [6.17] J. J. Licari, D. W. Swanson, *Adhesives Technology for Electronic Applications – Materials, Processes, Reliability*, *William Andrew Publishing*, New York, 2005, ISBN 0-8155-1513-8.
- [6.18] J. J. Licari, L. R. Enlow, “Hybrid Microcircuit Technology Handbook”, *Noyes Publications*, 1998, ISBN 0815514239

# CONCLUSIONI

La ricerca ha messo in evidenza, già dalle fasi iniziali, una carenza diffusa di informazioni e risultati sperimentali, a livello sia industriale, sia bibliografico, relativamente alle prestazioni e al comportamento di adesivi conduttivi impiegabili in processi di saldatura per dispositivi elettronici. Lo studio ad oggi condotto nell'ambito del ciclo di dottorato ha dimostrato la reale possibilità d'impiego di ECAs per una procedura ripetibile ed affidabile della saldatura. Con il microscopio a scansione ambientale, E.S.E.M. è stato possibile lo studio della forma, dell'organizzazione strutturale, dell'orientamento e delle dimensioni delle particelle metalliche che rendono le resine epossidiche elettricamente conduttive. In aggiunta la microanalisi E.D.A.X. è stato un valido supporto che ha contribuito a fornire preziose informazioni di dettaglio, come la stima della percentuale degli elementi chimici costituenti una sezione di adesivo conduttivo. Con l'obiettivo di arricchire le conoscenze e di voler impiegare gli ECAs nelle saldature di componenti elettronici e nella realizzazione di trasduttori piezoelettrici è stato predisposto un sistema di deposizione di film di ECAs attraverso il processo di spin coating: ottimizzando velocità di rotazione e tempo di applicazione è stato possibile ottenere strati omogenei ed uniformi molto sottili (20 $\mu$ m). Dato che non è stato possibile raccogliere un numero sufficiente di dati relativi alle caratteristiche degli adesivi in termini di prestazione e di affidabilità, le prove in temperatura ed in vibrazione implementate hanno permesso di conoscere la capacità di resistenza a sollecitazioni ambientali, senza arrivare al degrado della saldatura. Tali test a fatica, che è possibile classificare come test accelerati, non sono equivalenti agli stress, che l'adesivo conduttivo subirà durante la sua vita operativa; ciò nonostante hanno permesso di valutare preventivamente l'affidabilità delle saldature attraverso opportuni fattori d'accelerazione. E' stato mostrato il mantenimento delle prestazioni elettriche prima e dopo le prove ambientali, in linea con i risultati ottenuti per le saldature in stagno-piombo; inoltre, le prove di vibrazione meccanica sono state estremamente utili per verificare le caratteristiche di resistenza meccanica a sollecitazioni piuttosto severe per l'applicazione studiata. Dalle prove effettuate e dai dati sperimentali si è riscontrato che le saldature realizzate a base di ECAs hanno mostrato un comportamento confrontabile alle saldature in Sn-Pb. Un aspetto interessante è stato quello relativo all'implementazione del sistema di

misura ed al suo perfezionamento per la caratterizzazione elettrica dei prototipi sollecitati prima e dopo le prove di qualifica in temperatura ed in vibrazione. La configurazione del sistema ha infatti previsto l'organizzazione e la combinazione di più strumenti, oltre ad uno studio preliminare piuttosto approfondito delle potenzialità e dell'incertezza della catena di misura. Così, dai valori di resistenza elettrica, parametro scelto per la valutazione del superamento delle prove ambientali e meccaniche, è stato evidenziato un ottimo comportamento in termini di conducibilità elettrica e di adesione, requisiti necessari per ottenere una saldatura alquanto affidabile. In questo contesto è stato essenziale uno studio completo delle prestazioni elettriche degli ECAs per applicazioni in ambito industriale attraverso la tecnica del disegno sperimentale. Per l'organizzazione e la messa a punto del processo di produzione della saldatura, il D.o.E. si è rivelato un'ottima soluzione, che ha permesso la focalizzazione dell'attenzione sulle variabili principali che influenzano tale processo, trovando la combinazione dei fattori sperimentali che ottimizza la resistenza elettrica. La soluzione ottima per gli adesivi scelti in questo studio ha evidenziato che con gli ECAs è possibile ottenere alti valori di conducibilità elettrica con temperature molto inferiori rispetto quelle di fusione delle leghe maggiormente utilizzate nelle saldature (superiore a 210°C). L'esperienza maturata sia con gli studi di qualifica, sia con la caratterizzazione elettrica e meccanica e lo studio attraverso il D.o.E. delle combinazioni ottimali per l'ottimizzazione delle saldature hanno fornito idee e spunti per l'impiego degli adesivi elettricamente conduttivi in apparati elettrici ed elettronici. È stato superato l'aspetto produttivo maggiormente critico, come la fase di deposizione dei nuovi materiali saldanti, con l'implementazione di processi di saldatura dedicati per ottenere prototipi di trasduttori omogenei e confrontabili; è stato, poi, possibile la realizzazione di un prototipo innovativo di una sonda per indagini ecocardiografiche con saldature a base di adesivi elettricamente conduttivi. Tale innovativo processo di saldatura ha investito un'intensa attività di ricerca e ha comportato uno stimolante lavoro di equipe; una sfida ulteriore potrà essere il miglioramento della qualità dell'immagine e della diagnosi medica a partire dall'utilizzo di ECA anche in altre parti circuitali della sonda per ecografia, vista la grande versatilità d'impiego e visto le ottime caratteristiche di conducibilità del metallo utilizzato, quale l'argento. La caratterizzazione elettroacustica ha evidenziato la possibilità di impiego degli adesivi anche per applicazioni biomedicali, riuscendo a mantenere un'alta qualità ed affidabilità delle apparecchiature elettroniche nel tempo. Tenuto conto dei soddisfacenti

risultati ottenuti dopo le prove di qualifica, la caratterizzazione del prototipo conferisce alla nuova metodologia validità generale in termini industriali: tra i vantaggi dell'impiego dei nuovi materiali presi in considerazione sono da ricercarsi in livelli piuttosto ridotti dello spessore delle saldature ( $\approx 20\mu\text{m}$ ) ed in una bassa temperatura di saldatura, aspetto critico per i materiali di natura piezoelettrica. Ad oggi il maggior inconveniente connesso all'uso delle colle elettricamente conduttive, oltre al costo elevato, sembra essere la difficoltà d'ottimizzazione sia delle modalità, sia delle tempistiche di lavorazione. In aggiunta occorre che l'operatore abbia una preparazione adeguata e che conosca a fondo le caratteristiche chimico-fisiche degli adesivi elettricamente conduttivi, in modo da poter realizzare connessioni elettriche ed elettroniche affidabili. Al momento si ritiene che siano necessarie ulteriori sperimentazioni in termini di prove d'affidabilità per i diversi ambienti operativi, come l'ambiente salino. Inoltre molto impegno dovrà essere profuso per pianificare un processo automatizzato di saldatura, efficiente e ripetibile, e in grado di essere impiegato su una vasta gamma di prodotti elettronici.

*Al termine di questo lungo lavoro, i miei ringraziamenti vanno al Prof. Marcantonio Catelani e a tutto il gruppo di ricerca del laboratorio di Misure, Affidabilità e Qualità.*

*Importante e costruttivo è stato l'impegno e la collaborazione, finalizzato con la tesi di laurea, di Ludovico Borgioli e Cristiano Tatini cui va un sentito grazie.*

*Inoltre, vorrei esprimere la mia sincera gratitudine all'Ing. Andrea Grandoni e al Dott. Lorenzo Spicci per la loro grande dedizione ed il loro approccio sperimentale.*