



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2014 00857**

(22) Data de depozit: **13/11/2014**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/07/2018** BOPI nr. **7/2018**

(41) Data publicării cererii:
30/05/2016 BOPI nr. **5/2016**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
INGINERIE ELECTRICĂ ICPE - CA,
SPLAIUL UNIRII NR.313, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **MĂLĂERU TEODORA,
BD.ALEXANDRU OBREGIA NR.22 A,
BL.II/30, SC.A, ET.10, AP.43, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **NEAMȚU JENICA, ȘOS.COLENTINA
NR.26, BL.64, SC.C 2, ET.6, AP.224,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **GEORGESCU GABRIELA, STR.SIBIU
NR.2, BL.OD 1, SC.2, ET.4, AP.56,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **MARINESCU VIRGIL,
CALEA CĂLĂRAȘILOR NR.94, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **PĂTROI DELIA, STR.VATRA DORNEI
NR.11, BL.18 B+C, SC.2, ET.1, AP.49,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
CN 102399523 (A); CN 102925100 (A)

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A COMPOZIȚIEI ADEZIVE
CONDUCTIVE PE BAZĂ DE Ag NANOSTRUCTURAT**



RO 131124 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a compoziției adezive conductive, pe
bază de Ag nanostructurat, cu sinterizare la temperatură joasă, fără presiune externă, pentru
3 încapsularea dispozitivelor semiconductoare folosite la aplicații de temperaturi înalte.

5 Este cunoscută, din cererea de brevet **CN 102399523 (A)**, o metodă de preparare
a unui adeziv conductiv care constă din amestecarea pulberii de azotat de argint sau de
7 acetat de argint cu un agent de dispersie sub formă de polivinilpirolidonă, și cu etilen glicol,
obținându-se un precursor care este iradiat cu microunde, se adaugă apă sau etanol, se
9 usucă prin centrifugare, obținându-se nanofibre de argint, care sunt adăugate la o rășină
epoxidică, obținându-se un adeziv cu conductivitate ridicată, rezistență la forfecare,
rezistență la impact.

11 De asemenea, se cunoaște, din cererea de brevet **CN 102925100 (A)**, un adeziv de
argint conductiv de înaltă conductivitate termică, și o metodă de preparare a acestuia,
13 adezivul de argint fiind preparat din rășină organică sau epoxidică, agent de întărire, grafen,
umplutură conductivă, agent de întărire; adezivul de argint obținut are o conductivitate
15 electrică și termică ridicată, iar cea mai mare temperatură de utilizare a adezivului de argint
conductiv poate ajunge la 300°C.

17 Se cunoaște: fixarea (lipirea) cipurilor este unul dintre cele mai importante procese
ale operației de încapsulare a dispozitivelor semiconductoare.

19 Materialele/tehnicele cunoscute de fixare a cipurilor includ aliajele de lipit refluxate și
adezivi conductivi electric.

21 Compozițiile adezive conductive cunoscute constau dintr-o rășină (polimer) de legare
ce asigură rezistența mecanică, și materiale de umplere conductoare, care oferă conducția
23 electrică.

Tehnologia adezivilor conductivi electric cunoscuți prezintă următoarele dezavantaje:

- 25 - conductivitate electrică mai mică decât în cazul lipirii;
- 27 - rezistență la impact slabă;
- 29 - stabilitate electrică și mecanică slabă pe termen lung;
- prezența rășinii limitează conductanța termică și electrică a materialului de umplere
conductiv.

31 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unui procedeu
tehnologic care să permită obținerea unui material adeziv conductiv sub formă de pastă de
33 nanoparticule de Ag nanostructurat, cu sinterizare la temperaturi mai mici de 300°C, fără
aplicarea unei presiuni externe.

35 Procedeu de obținere a compoziției (materialului) adezive conductive, cu sinterizare
la temperatură mai mică de 300°C, fără aplicarea unei presiuni externe, conform invenției,
înlătură dezavantajele de mai sus prin aceea că este realizat din următoarele etape:
37 încălzirea pe baie de ulei a 50...100 ml etilenglicol (EG) la temperatura de 160°C, timp de
30 min, într-un balon de 250 ml; după aceea, în balon se introduc 5...10 ml soluție 1...5% de
39 clorură de cupru CuCl_2 în etilenglicol (EG); după 5...10 min, când temperatura amestecului
de reacție din balon s-a stabilizat la 160°C, se adaugă 5...10 ml soluție 4...10% polivinil-
41 pirolidonă (PVP) cu $M_w = 40000$ în etilenglicol (EG) și, în final, se adaugă 3...5 ml soluție
20...25% azotat de argint (AgNO_3) în etilenglicol (EG); se continuă încălzirea pe baie de ulei
43 la 160°C, timp de 1...2 h; amestecul de reacție se răcește la temperatura camerei și apoi se
separă prin centrifugare cu o viteză de 3000 RPM; compoziția conținând un amestec de
45 nanoparticule sferice de Ag și nanorod-uri de Ag se spală de trei ori, prin redispersare în
acetonă, se introduce în 20...50 ml amestec de solventi conținând izopropanol:etanol în
47 raportul de 2:1, și se dispersează prin ultrasonare cu încălzire la 60°C, timp de 30...45 min;
compoziția adezivă conductivă pastă se sinterizează, fără aplicarea unei presiuni externe,
49 la 250...280°C, timp de 1...2 h.

RO 131124 B1

Procedeeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:	1
- rezistență la impact ridicată;	
- procedeu simplu de realizat;	3
- control eficient al compoziției;	
- eliminarea rășinii (polimer) de legare permite îmbunătățirea conductivității electrice a nanoparticulelor de Ag;	5
- procedeele conduc la o compoziție a adezivului pe bază de nanoparticule de Ag sferice și nanorod-uri care permite un contact mai eficient între nanoparticule, cu eliminarea golurilor;	7
- elimină utilizarea de lubrifianți anorganici pentru controlul reologic al adezivului;	
- consum energetic mai redus;	11
- prețuri de cost reduse;	
- diminuarea poluării mediului înconjurător.	13
Invenția este prezentată în continuare prin două exemple de realizare a procedeeului de obținere, în legătură cu fig. 1...3, ce reprezintă:	15
- fig. 1, fluxul tehnologic;	
- fig. 2, difractograma de raze X;	17
- fig. 3, microscopie electronică cu baleiaj (SEM).	
Procedeeul de obținere a compoziției adezive conductive pe bază de Ag nanostructurat, conform invenției, este prezentat prin două exemple de realizare, conform fig. 1, ce reprezintă fluxul tehnologic pentru realizarea compoziției adezive conductive pe bază de Ag nanostructurat.	19
Exemplul 1	21
Procedeeul de obținere a compoziției adezive conductive pe bază de Ag nanostructurat, conform invenției, se realizează astfel: într-un balon de 250 ml, cu trei găuri și fund rotund, prevăzut cu un refrigerent ascendent cu bule, se introduc 50...100 ml etilenglicol (EG) care se încălzește la 160°C, timp de 30 min. Încălzirea etilenglicolului este realizată pe baie de ulei, cu ajutorul unei plite electrice prevăzută cu agitare magnetică. După atingerea temperaturii de 160°C a etilenglicolului din balon, în balon se introduc 5...10 ml soluție de clorură de cupru (CuCl ₂) de concentrație 1...5% în etilenglicol. Amestecul de reacție din balon este încălzit în continuare timp de 5...10 min, până când temperatura se stabilizează la 160°C. În acest moment la amestecul de reacție se adaugă 5...10 ml soluție de concentrație 4...10% polivinilpirolidonă cu Mw = 40000 în etilenglicol (EG), și 3...5 ml soluție de concentrație 20...25% azotat de argint (AgNO ₃) în etilenglicol (EG). Amestecul de reacție astfel realizat este refluxat pe baie de ulei la 160°C, timp de 1...2 h. După aceea amestecul de reacție este răcit la temperatura camerei, și apoi este realizată separarea prin decantare și centrifugare cu o viteză de 3000 RPM. Compoziția de Ag nanostructurat rezultată este spălată cu acetonă și separată prin centrifugare cu o viteză de 3000 RPM. Procedeeul este repetat de trei ori. Compoziția de Ag nanostructurat rezultată este introdusă în 20...50 ml amestec de solvenți conținând izopropanol:etanol în raportul de 2:1. Soluția de Ag nanostructurat este dispersată și concentrată prin ultrasonare la temperatura de 60°C, timp de 30...45 min.	23
Exemplul 2	25
Procedeeul de obținere a compoziției adezive conductive pe bază de Ag nanostructurat, conform invenției, se realizează astfel: într-un balon de 250 ml, cu trei găuri și fund rotund, prevăzut cu un refrigerent ascendent cu bule, se introduc 80 ml etilenglicol (EG) care se încălzește la 160°C, timp de 30 min. Încălzirea etilenglicolului este realizată pe baie de ulei, cu ajutorul unei plite electrice prevăzută cu agitare magnetică. După atingerea temperaturii de 160°C a etilenglicolului din balon, în balon se introduc 8 ml soluție de clorură	27
	29
	31
	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45
	47
	49

RO 131124 B1

1 de cupru (CuCl_2) de concentrație 3% în etilenglicol. Amestecul de reacție din balon este
încălzit în continuare timp de 10 min, până când temperatura se stabilizează la 160°C . În
3 acest moment la amestecul de reacție se adaugă 7 ml soluție de concentrație 5%
polivinilpirolidonă cu $M_w = 40000$ în etilenglicol (EG), și 4 ml soluție de concentrație 25%
5 azotat de argint (AgNO_3) în etilenglicol (EG). Amestecul de reacție astfel realizat este refluxat
pe baie de ulei la 160°C , timp de 2 h. După aceea amestecul de reacție este răcit la
7 temperatura camerei, și apoi este realizată separarea prin decantare și centrifugare cu o
viteză de 3000 RPM. Compoziția de Ag nanostructurat rezultată este spălată cu acetonă și
9 separată prin centrifugare cu o viteză de 3000 RPM. Procedul este repetat de trei ori.
Compoziția de Ag nanostructurat rezultată este introdusă 30 ml amestec de solvenți
11 conținând izopropanol:etanol în raport de 2:1. Soluția de Ag nanostructurat este dispersată
și concentrată prin ultrasonare la temperatura de 60°C , timp de 35 min.

13 Parametrii utilizați în procedul de obținere a compoziției adezive conductive pe bază
de Ag nanostructurat, asociați cu caracteristicile acestora, sunt prezentați în tabelul de mai
15 jos.

Natura probei	Temp($^\circ\text{C}$)	Timp de refluxare (h)	Analiza cristalografică (XRD)	Analiza morfologică (SEM)	Conductivitate electrică	Viscozitate (20°C)
Ag nanostructurat	160	1-2	Sistem de cristalizare cubic cu fețe centrate	Nanoparticule sferice în amestec cu nanorod-uri	$0,4-0,6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$	30-50 cPs

25 Procedul conform invenției prevede folosirea ca materie primă a azotatului de argint,
etilenglicol, clorură de cupru și polivinilpirolidonă.

27 Compoziția adezivă pe bază de Ag nanostructurat, conform invenției, are aplicații în
încapsularea dispozitivelor semiconductoare folosite la aplicații de temperaturi înalte, și se
29 obține prin metoda polioliol.

31 Compoziția adezivă conductivă, pe bază de Ag nanostructurat, este caracterizată prin
difracție de raze X, conform fig. 2, microscopie electronică cu baleiaj SEM, conform fig. 3.

33 Compoziția adezivă conductivă, pe bază de Ag nanostructurat, obținută conform
invenției, prin metoda polioliol și dispersiei prin ultrasonare, prezintă sistem de cristalizare cubic
cu fețe centrate, dimensiunea medie de cristalit = 37...40 nm, conductivitate electrică
35 $0,4...0,6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, viscozitate (20°C) = 30...50 cPs.

RO 131124 B1

Revendicare

	1
Procedeu de obținere a compoziției adezive conductive pe bază de Ag nano-	3
structurat, caracterizat prin aceea că se încălzește pe baie de ulei etilenglicol la tem-	5
peratura de 160°C, timp de 30 min, într-un balon, apoi se introduce în etilenglicol soluție	7
1...5% de clorură de cupru; după 5...10 min, când temperatura amestecului de reacție din	9
balon s-a stabilizat la 160°C, se adaugă 5...10 ml soluție 4...10% polivinilpirolidonă și, în final,	11
se adaugă 3...5 ml soluție 20...25% azotat de argint; se continuă încălzirea pe baie de ulei	13
la 160°C, timp de 1...2 h; amestecul de reacție se răcește la temperatura camerei, și apoi se	15
separă prin centrifugare; compoziția care conține un amestec de nanoparticule sferice de Ag	
și nanorod-uri de Ag se spală de trei ori, prin redispersare în acetona, se introduce în	
20...50 ml amestec de solvenți, care conține izopropanol:etanol într-un raport de 2:1, și se	
dispersează prin ultrasonare cu încălzire la 60°C, timp de 30...45 min; compoziția adezivă	
conductivă pastă se sinterizează la 250...280°C, timp de 1...2 h, fără aplicarea unei presiuni	
externe.	

(51) Int.Cl.
C09J 9/00 (2006.01),
C09J 9/02 (2006.01),
C09J 11/04 (2006.01)

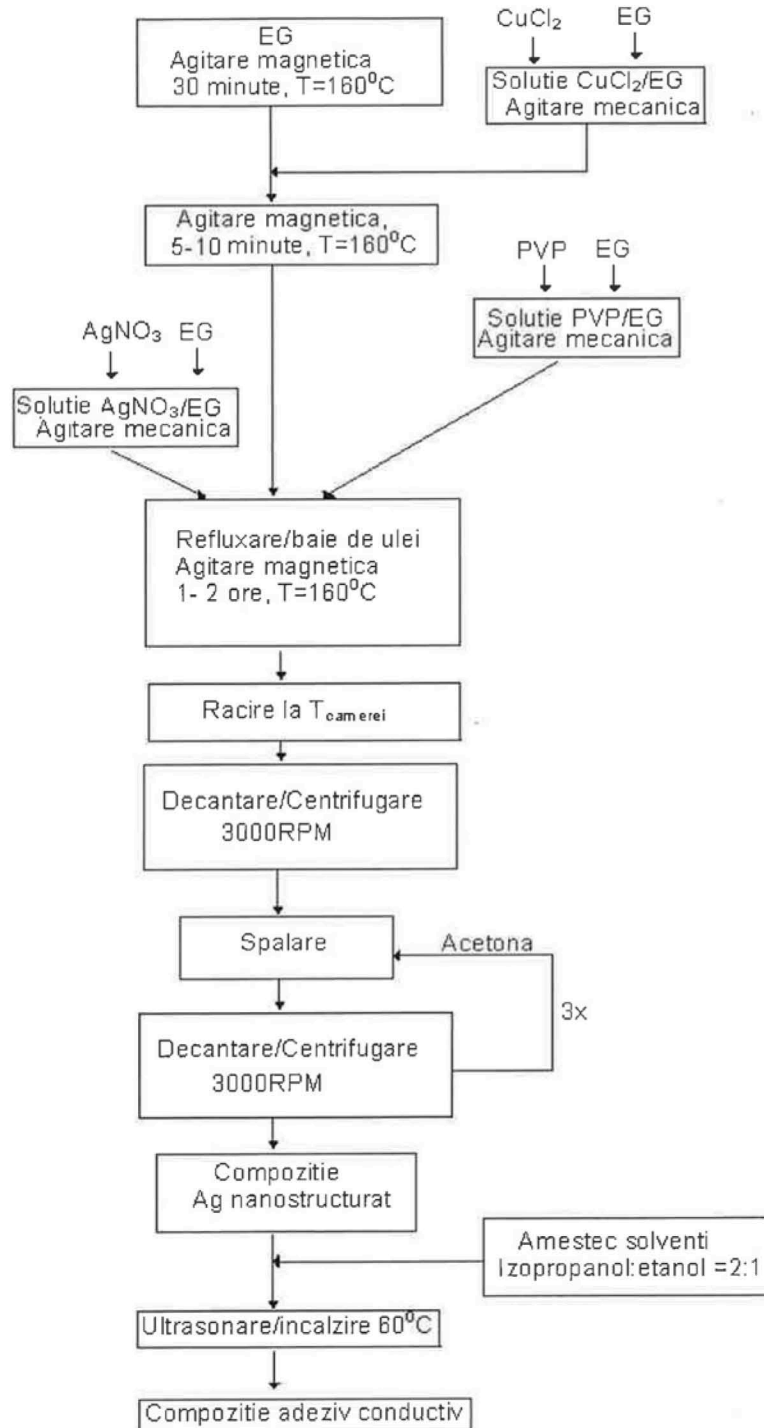


Fig. 1

(51) Int.Cl.
C09J 9/00 (2006.01),
C09J 9/02 (2006.01),
C09J 11/04 (2006.01)

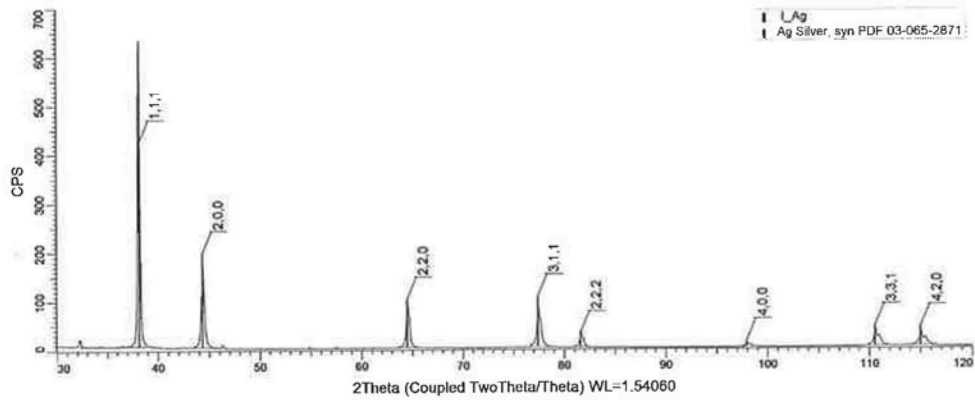


Fig. 2

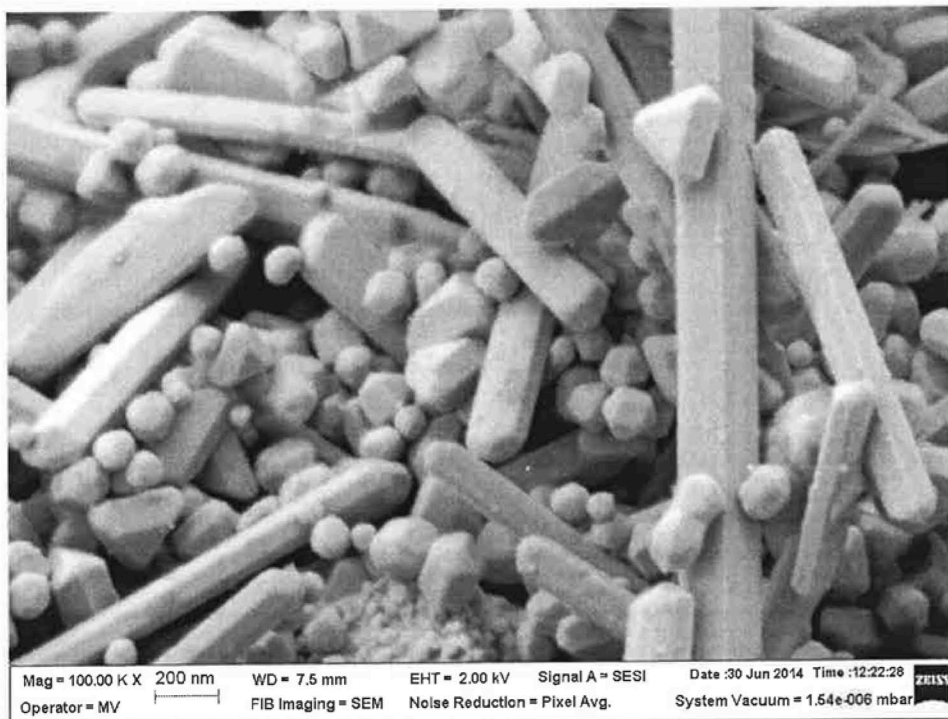


Fig. 3



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 341/2018