

Nowa kompozycja zalewowa do elementów mikroelektronicznych

WSTĘP

Jednym z ważniejszych etapów w produkcji podzespołów i zespołów elektronicznych jest ich hermetyzacja. Ma ona na celu zabezpieczenie podzespołów i zespołów elektronicznych przed szkodliwym działaniem czynników zewnętrznych /wilgość, kurz, chemikalia, tlen, różnego rodzaju promieniowanie/, przed uszkodzeniami mechanicznymi, a także ma zapewnić dobrą izolację elektryczną. Do hermetyzacji używa się materiałów takich jak szkło, ceramika, metal, jednak w ostatnich latach na czoło wysuwają się tworzywa sztuczne, które własnościami dorównują nieraz wyżej wymienionym materiałom, a co najważniejsze są o wiele tańsze i łatwiejsze w obróbkę.

Obniżkę kosztów w przypadku zastosowania tworzyw sztucznych uzyskuje się nie tylko dzięki eliminacji drogich przepustów i kubków, ale także dzięki wyeliminowaniu operacji lutowania, spawania, zatapiania, metalizacji, obróbki antykorozyjnej, których koszt stanowi często więcej niż 50% kosztów podzespołów. Do najważniejszych typów tworzyw stosowanych do hermetyzacji należą tworzywa epoksydowe, poliestrowe, silikonowe i akrylowe.

O wyborze danego typu tworzywa decydują następujące parametry:

- wielkość produkcji,
- dopuszczalne nakłady przeznaczone na urządzenia,
- dopuszczalny koszt hermetyzacji,
- wymagany stopień zabezpieczenia,
- wymagane zabezpieczenie mechaniczne,
- zakres temperatur pracy /od temp. poniżej 0°C do temp. podwyższonych/,
- wymagania elektryczne,
- możliwe oddziaływanie materiału użytego do hermetyzacji, na element, np. własne chemiczne oddziaływanie wzajemne lub naprężenia podczas utwardzania i szoków termicznych,
- wymagania rozproszenia ciepłego.

Z tymi parametrami w odniesieniu do różnych rodzajów tworzyw /żywic/, ściśle wiążą się różne techniki stosowane w hermetyzacji elementów elektronicznych.

Spośród wielu metod hermetyzacji takich jak:

- zalewanie /formowanie, zalewanie w kubku, uszczelnianie itp./,
- pokrywanie przez zanurzanie przy użyciu bezrozpuszczalnikowych ciekłych kompozycji żywic /kokonizacja/,
- pokrywanie roztworami,
- technika systemu CIBA E-PAK,
- prasowanie przetłoczone,

szczególnie użyteczna przy produkcji elementów na średnią i dużą skalę jest metoda zalewania, która polega na zalaniu danego elementu w formie lub w kubku specjalną zalewową kompozycją.

W przypadku zalewania w kubku, stanowi on po operacji integralną całość z żywicą i z zaizolowanym elementem. Mimo że wiele firm na świecie prowadzi intensywne badania w kierunku dalszego unowocześniania istniejących już metod hermetyzacji oraz opracowywania nowych, to jednak metoda zalewania jest nadal jedną z podstawowych metod hermetyzacji. Metoda zalewania odznacza się niskimi kosztami i prostotą aparatury, a formy do zalewania mogą być wykonane z różnych materiałów bez konieczności zachowania dużej dokładności. Do zalewania stosowane są w zasadzie wymienione już wcześniej materiały, jednak najbardziej różnorodnym i najszerszej stosowanym typem zalew hermetyzacyjnych są kompozycje na bazie żywic epoksydowych.

Porównawcze ich własności elektryczne z innymi tworzywami podaje tablica 1.

WŁASNOŚCI ELEKTRYCZNE WYBRANEJ GRUPY TWORZYW

Tablica 1

Własności	Jednostki	Typ tworzywa				
		żywice epoksydowe	żywice akrylowe	żywice fenolowoformaldehydowe	żywice poliestrowe	żywice polimetakrylanowe
oporność skrośna	Ω cm	10^{15}	10^{13}	10^{11}	10^{14}	10^{12}
$\text{tg } \delta$ /50 Hz/		0,003	0,008	0,1	0,05	0,003
wytrzymałość dielektryczna	kV/mm	30	25	14	12	20
oporność powierzchniowa	Ω	10^{17}	10^{13}	-	10^{13}	-
przenikalność dielektryczna, ϵ		4,8	4,0	5,0	4,0	5,0

Z tablicy 1 widać, że tworzywa epoksydowe przewyższają swoimi własnościami inne tworzywa, a poza tym posiadają cenne zalety, jak:

- mały skurcz podczas utwardzania,
- brak produktów ubocznych,
- stosunkowo niska lepkość kompozycji,
- dobre własności elektryczne i mechaniczne,

- doskonała przyczepność do większości materiałów,
- możliwość stosowania różnych wypełniaczy.

Jednocześnie istnieje bogaty wybór utwardzaczy dla żywic epoksydowych. Dobierając odpowiedni utwardzacz można wpływać na późniejsze własności kompozycji już utwardzonej, jak również na technikę zalewania.

Do hermetyzujących kompozycji epoksydowych stosowane są 4 typy utwardzaczy:

1. Aminy alifatyczne - będące cieczami o małej lepkości i dużej reaktywności z żywicą. Dają one kompozycje szybko utwardzalne w temperaturach pokojowych. Ze względu na ich wysoką egzotermiczność nie mogą być stosowane do hermetyzacji dużych elementów.
2. Aminy aromatyczne - są na ogół ciałami stałymi. Dają kompozycje o dłuższym czasie utwardzania i wymagają podwyższonej temperatury /ponad 60°C/.
3. Utwardzacze katalityczne - dają kompozycje o długim czasie życia w temperaturze pokojowej, natomiast utwardzają się szybko w temperaturze ponad 100°C. Kompozycje utwardzane za pomocą utwardzaczy katalitycznych wykazują mniejsze zmiany własności elektrycznych w wyższych temperaturach.
4. Bezwodniki kwasów organicznych - dają kompozycje utwardzane w wyższych temperaturach, przy czym własności utwardzonej kompozycji /elektryczne, termiczne/ są lepsze niż w przypadku wymienionych wcześniej utwardzaczy. Wadą tych utwardzaczy jest to, że są one w większości wypadków ciałami stałymi.

Dla potrzeb elektroniki wytwarzane są przez firmy zagraniczne /Hysol, CIBA itp./ gotowe już zalewy epoksydowe na bazie różnych żywic, z różnymi wypełniaczami i modyfikatorami w zależności od przeznaczenia. W tabelicy 2 podano przykładowo własności kompozycji stosowanych w ZSRR i USA.

WYBRANE WŁASNOŚCI KOMPOZYCJI EPOKSYDOWYCH PRODUKCJI ZSRR i USA

Tabela 2

Rodzaj żywicy	ED-5	Hysol C-59
Własności		
Rodzaj utwardzacza	PEPA 1/	aminowy
Rodzaj wypełniacza	mineralny	mineralny
Lepkość, cP	32/	60 - 80 tys.
Rozszerzalność cieplna, °C ⁻¹	3·10 ⁻⁵	2,9·10 ⁻⁵
Przenikalność ε /20°/	4,6 /10 ⁶ Hz/	5,31 /100 Hz/
tg δ /20°C/	0,014 /10 ⁶ Hz/	0,0058 /100 Hz/
Oporność skrośna 20° om·cm	10 ¹⁴	7·10 ¹⁴
Zakres temperatury pracy	do 120°	do 150°

1/ PEPA - polietylenopoliamina

2/ wg NIIŁK, min.

Dotychczas w Polsce - w przypadkach hermetyzacji elementów elektronicznych metodą zalewania - stosowano wyłącznie surowce importowane. Zachodziła więc pilna potrzeba zajęcia się rozeznaniem możliwości zastosowania do tego celu surowców krajowych i ewentualnym opracowaniem technologii wytwarzania kompozycji zalewowej. Problemem tym zajęła się Pracownia Tworzyw Sztucznych ONPMP.

WYNIKI PRAC NAD KOMPOZYCJĄ ZALEWOWĄ

W klasycznych kompozycjach zalewowych głównymi składnikami są:

- I - żywica,
- wypełniacz,
- barwnik,
- środek modyfikujący

II- Utwardzacz

Na takim właśnie modelu opracowano w ONPMP kompozycję no bazie krajowych surowców. Kompozycja ta przeznaczona jest do hermetyzacji różnorodnych przyrządów elektronowych. Jest to kompozycja dwuskładnikowa oparta na klasycznym modelu, gdzie jednym składnikiem jest żywica, którą nazwano "EK-5", a drugim składnikiem jest utwardzacz, przy czym "żywica EK-5" jest mieszaniną kilku składników.

Przy doborze surowców wyjściowych kierowano się głównie specyfiką ich stosowania. Największe wymagania stawiane są w odniesieniu do czystości i lepkości surowców. Zanieczyszczenia wydatnie pogarszają własności elektryczne zalewy po utwardzeniu, natomiast zbyt duża lepkość utrudnia zalewanie bardzo małych elementów. Uwzględniając te wymagania oparto kompozycję na następujących składnikach:

I. Skład żywicy EK-5:

- żywica epoksydowa Epidian-5,
- kwarc mielony,
- środek modyfikujący,
- barwnik.

II. Utwardzacz:

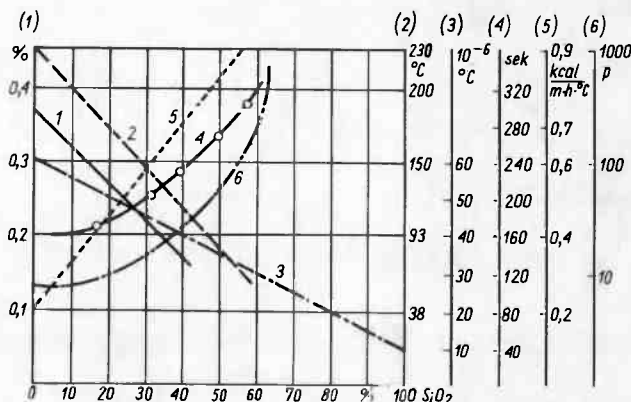
- utwardzacz MM zmodyfikowany /MMz/.

Epidian-5 jest żywicą produkowaną przez ZCh Sarzyna w Nowej Sarzynie o liczbie epoksydowej 0,5. Jej czystość, a także lepkość jest dla potrzeb elektroniki niezadowalająca. Wynikła stąd konieczność odpowiedniego jej oczyszczenia. Metodami fizykochemicznymi udało się otrzymać żywicę o lepkości około 3500-4000 cP i o zawartości jonów Cl^- , Fe^{3+} , Na^+ , poniżej $10^{-3}\%$. Taka czystość i lepkość gwarantowała już dobre własności kompozycji zalewowej.

Ważnymi składnikami kompozycji zalewowych są wypełniacze mineralne. Częściowe wprowadzenie w miejsce drogich żywic - tanich wypełniaczy wpływa w poważnym stopniu na obniżkę ceny kompozycji. Można nimi regulować w pewnych granicach współczynnik rozszerzalności, przewodnictwo cieplne, palność, skurcz, odporność na zmianę temperatury, gęstość i "czas życia". Istotny jest także wpływ wypełniaczy na odporność i stabilność termiczną, wyrażający się zmniejszeniem ubytku ciężaru przy starzeniu temperaturowym. Zmniejszenie najwyższej temperatury przy żelowaniu i skurczu w czasie utwardzania, w połączeniu ze zmniejszeniem rozszerzalności cieplnej i zwiększeniem przewodnictwa cieplnego, eliminuje w pewnym stopniu nie tylko niebezpieczeństwo naprężeń, ale i nadmierny wzrost temperatury w zalewie, zarówno podczas utwardzania, jak i eksploatacji.

W opracowanej kompozycji jako wypełniacz zastosowano kwarc mielony produkcji Huty Szkła w Ożarowie, wprowadzając selekcję przesiewu ziaren w granicach 10 - 60 μm . Wpływ zawartości SiO_2 na własności kompozycji epoksydowych przedstawia rys. 1.

Zarówno barwnik /czarny/, jak i środek modyfikujący dodawane są w niewielkich ilościach, stąd ich wpływ na własności zalewy jest niewielki. Są to surowce krajowe o dostatecznej czystości /nie stawiano wobec nich dużych wymagań ze względu na niski % udziałowy w kompozycji/. Utwardzacz MMz /II/, którym jest zmodyfikowana mieszanina amin, został opracowany i wyprodukowany w Instytucie Chemii Przemysłowej. Ponieważ jest otrzymywany na skalę laboratoryjną, jego stopień czystości jest wystarczający.



Rys. 1. Wpływ zawartości wypełniacza SiO₂ na własności zalew epoksydowych /100 cm³ wysokoegzotermicznej kompozycji utwardzonej aminą alifatyczną/.
 1 - skurcz, %; 2 - egzotermiczność, °C; 3 - rozszerzalność cieplna, 10⁻⁶·°C⁻¹; 4 - odporność na łuk, s; 5 - przewodnictwo cieplne, kcal/m·h·°C; 6 - lepkość, P;

Przygotowanie kompozycji zalewowej do użycia polega na dodaniu do żywicy EK-5 utwardzacza MMz w stosunku wagowym 10 : 1 i na dokładnym wymieszaniu całości. W przypadku małych ilości kompozycji mieszanie przeprowadza się ręcznie, natomiast przy większych ilościach - mechanicznie. Trwałość takiej kompozycji od momentu dodania utwardzacza wynosi 3 godz. /maksymalny czas, w którym powinna być użyta/. Zalane elementy muszą być następnie utwardzone wg jednego z następujących cykli trójstopniowych.

- I - 10 godz. w 50°C + 2 godz. w 90°C + 2 godz. w 130°C lub w celu uzyskania podwyższonych własności elektrycznych:
- II - 14 godz. w 50°C + 3 godz. w 95°C + 5 godz. w 150°C. Dla małych elementów operację utwardzania można wydatnie skrócić, a wtedy cykl trójstopniowy będzie następujący:
- III - 2 godz. w 60°C + 2 godz. w 100°C + 2 godz. w 150°C.

W przypadku zalewania dużych elementów, odlewania bloków, kształtek /gdzie ilość kompozycji przekracza 1000 g/ stosuje się utwardzanie w temp. pokojowej przez 22 godz. a następnie dotwardzanie wg pkt. I lub II. Parametry utwardzonych kompozycji wg trzech sposobów zostały przebadane w ONPMP. Wyniki tych badań zostały przedstawione w tablicy 3. Jednocześnie dla porównania podano własności gotowej kompozycji zalewowej firmy Hysol Division the Dexter Corporation, w której żywica jest C9-4215 black, a utwardzaczem Hardener H2-3561.

Własności	Typ żywicy	EK-5	Hysol C-9-4215
Lepkość, CP		4000 - 6000	60000-100000
Wytrzymałość cieplna °C		110	70
Temperatura mięknięcia, °C		200	155
Wytrzymałość na zginanie, kG/cm ²		1090	1090
Udarność, kGcm/cm ²		4,3 /bez karbu/	0,44 /z karbem w jedn. nieprzeliczaln.ft-lb/in/
Oporność skrośna om·cm		$6,1 \cdot 10^{17}$ / $4 \cdot 10^{15}$ /1/	$3,99 \cdot 10^{14}$ /30°C/
Przenikalność ϵ {1MHz}		3,8	4,51 /30°, 100 Hz/
tg δ {25°C}		$21,6 \cdot 10^{-3}$ /0,008/1/	0,0104 /30° 100 Hz/
Ilość utwardzacza na 100 cz. wag. żywicy		10	15
Czas życia dla masy 200 g.min.		360 /25°C/	80 /25°C/

Wartości bez nawiasów odnoszą się do kompozycji dotwardzanej, w 150°C, natomiast wartości w nawiasach /dla żywicy EK-5/ odnoszą się do kompozycji dotwardzanej w 130°C.

Opracowana kompozycja EK-5 została z powodzeniem zastosowana w FP "Tewa" do hermetyzacji diod BAP 855 i mostków Gretza.

WNIOSKI

1. Na podstawie dotychczasowych wyników uważamy, że żywica zalewowa EK-5 może znaleźć zastosowanie w elektronice, przede wszystkim ze względu na takie własności, jak wysoki stopień czystości, doskonałą oporność skrośną i niską lepkość.

Jest to szczególnie korzystne przy zalewaniu małych elementów.

2. Długi czas życia przy jednoczesnym niskim szczycie temperaturowym /w 25°C/ pozwala na zalewanie dużych elementów, jak również na przygotowanie większej ilości kompozycji, co jest szczególnie istotne przy produkcji seryjnej.

3. Łatwość przygotowania kompozycji pozwala na stosowanie prostej aparatury, jak również na oszczędność czasu.

Wszystkie te dodatnie cechy wskazują, że opracowana w ONPMP kompozycja jest dobrym materiałem do hermetyzacji wykonywanej metodą zalewową.