

EUGENIUSZ HAŁASA

Politechnika Rzeszowska

Wydział Chemiczny

Al. Powstańców Warszawy 6, 35-329 Rzeszów

## Ciekłe żywice epoksydowe do hermetyzacji elementów układów scalonych

### LIQUID EPOXY RESINS FOR ENCAPSULATION OF INTEGRATED CIRCUITS ELEMENTS

**Summary** — In a review the general criteria of selection of polymers suitable for encapsulation of integrated circuits (IC) elements have been presented. The compositions (types of resins, curing and accelerating agents) and properties (shrinkage and internal stresses, adhesion) of epoxy systems used for this purpose were discussed. Various variants of casting method, especially *glob-top* one have been characterized among various encapsulation processes. Practical aspects of epoxy resins' using to encapsulation of IC elements were described.

**Key words:** encapsulation, epoxy compositions, integrated circuits, encapsulating coatings' properties.

Urządzenia elektroniczne pozwalają na przetwarzanie i przekazywanie informacji w sposób efektywny, niezawodny i dostępny. Podstawą funkcjonowania systemów elektronicznych są submikronowe elementy układu scalonego (*integrated circuit* — IC). Uzyskuje się je na powierzchni lub w głębi płytki półprzewodnikowej z krzemu monokrystalicznego w wyniku dyfuzji, epitaksji i naparowania tranzystorów, kondensatorów, rezystorów bądź też ścieżek przewodzących. Zaletą krzemu w porównaniu z innymi półprzewodnikami jest jego duża przewodność cieplna, ułatwiająca chłodzenie, jak też cenne właściwości pasywacyjne warstewki SiO<sub>2</sub> stanowiącej dobry dielektryk [1]. Ostatnio zastępuje się SiO<sub>2</sub> ditlenkiem hafnu (HfO<sub>2</sub>) charakteryzującym się dużą przenikalnością dielektryczną ( $\epsilon = 22$ ), co jest korzystne w tego typu układach.

Od wymiarów tranzystorów lub rezystorów zależy całkowita powierzchnia układu scalonego. Im mniejsze są elementy tranzystorów, tym krótszy jest czas przenoszenia sygnałów przez tranzystory i tym krótsze ścieżki łączące. Rozwój elektroniki następuje więc w kierunku znacznej miniaturyzacji podzespołów — obecnie w laboratoriach są już dostępne tranzystory jednoatomowe [2].

Submikronowe elementy IC znajdujące się na powierzchni płytki krzemowej wymagają zabezpieczenia (osłony) przed wpływem otoczenia, tj. enkapsulacji (hermetyzacji). Do tego celu używa się np. ciekłych żywic epoksydowych, silikonów sieciujących w temperaturze pokojowej (*room temperature vulcanization* — RTV), akry-

lowanych epoksydów, akrylowanych silikonów bądź kwasów poliamowych jako prekursorów poliimidów. Powłoki barierowe z tych polimerów grubości 0,4—1,0 mm dobrze zabezpieczają IC przed wilgocią, parami rozpuszczalników, różnymi jonami oraz mechanicznym uszkodzeniem.

Należy jednak dodać, że wymienione polimery nie zapewniają całkowitej izolacji w stosunku do pary wodnej i tlenu. Para wodna zanieczyszczona minimalnymi ilościami jonów (np. Cl<sup>-</sup>) powoduje szybką korozję linii przewodzących IC. Stwierdzono, że jest ona substancją najbardziej niszczącą elementy elektroniczne. Można temu przeciwdziałać dobierając substancje zabezpieczające charakteryzujące się małą: przepuszczalnością pary wodnej, dyfuzją i zawartością zanieczyszczeń jonowych, jak również dobrą adhezją do powierzchni płytki krzemowej lub stosując zamiast aluminium złoto bądź wolfram do wykonania ścieżek prądowych.

Polepszenie adhezji na granicy faz metal-polimer jest kluczowym parametrem efektywnej enkapsulacji IC [3—6]. Dobra adhezja utrudnia swobodną penetrację cząsteczek wody wzdłuż powierzchni płytki, i tym samym powoduje przerwanie ciągłej warstewki wody zanieczyszczonej elektrolitami.

### METODY ENKAPSULACJI

Istnieje kilka metod nanoszenia polimerowych powłok ochronnych na elementy IC i podzespoły elektroniczne. Wybór odpowiedniej metody zależy zarówno od

konstrukcji zabezpieczanych elementów i stawianych im wymagań, jak i od rodzaju materiału stanowiącego obudowę. Zalicza się do nich np. procesy zalewania, maczania, natryskiwania i zaprasowywania przetłocznego. W przypadku ciekłych żywic epoksydowych ważną rolę odgrywa metoda zalewania gotową ciekłą kompozycją epoksydową z utwardzaczem za pomocą specjalnego urządzenia (metoda *glob-top*). Naniesione w ten sposób powłoki ochronne ulegają często odwarstwieniu (tzw. *pop-corning*), co jest przyczyną uszkodzeń IC. Można temu zaradzić wciskając ciekłą żywicę epoksydową między szczeliny czipu i podłoża za pomocą urządzenia zakończonego strzykawką [metody *flip-chip* i *chip-on-board* (COB)]. Taki sposób postępowania stanowi jedną z kluczowych technologii enkapsulacji IC. Jej znaczenie w technice lotniczej, wojskowej bądź kosmicznej stale wzrasta ze względu na niezawodność pracy powłok ochronnych.

#### KRYTERIA WYBORU POLIMERÓW DO HERMETYZACJI IC

Kryterium wyboru polimerów na obudowy IC jest niezawodność pracy powłok ochronnych (barierowych) i sposób ich nakładania. Do nowej generacji enkapsulantów polimerowych o zaawansowanej technologii nakładania zalicza się ciekłe cykloalifatyczne żywice epoksydowe oraz ciekłe żywice epoksydowe z bisfenolu A i epichlorohydryny, a także silikon RTV.

Polimery stosowane jako obudowa IC muszą spełniać następujące wymogi:

- być wolne od lotnych substancji;
- wartość współczynnika rozszerzalności cieplnej (*coefficient of thermal expansion* — CTE) powinna być zbliżona do wartości CTE układu elektronicznego (duża różnica wartości CTE może w warunkach zmiany temperatury powodować naprężenia wewnętrzne niszczące układy elektroniczne);
- charakteryzować się małą wartością skurczu (duży skurcz jest przyczyną wielu niepożądanych problemów, np. odwarstwiania polimeru, punktowego niszczenia linii przewodzących, pojawienia się siatki mikropeknięć);
- wykazywać małą wartość modułu sprężystości ( $E$ ) (duża wartość  $E$  może być przyczyną zwiększonego naprężenia wewnętrznego);
- mieć małą lepkość (czyli dobrą płynność) oraz dobrą adhezję do powierzchni hermetyzowanych (płytki, złącza lutowia, linii przewodzących), a także
- temperatura ich utwardzania (sieciovania) nie może być wyższa niż temperatura topnienia lutu cynowego materiału złącza bądź temperatura jego destrukcji lub zeszklenia warstwy tzw. primeru (związku ułatwiającego wiązanie żywicy z metalem);
- powinny zawierać minimalną ilość jonowych zanieczyszczeń ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ) i chloru związanego organicznie i wreszcie

— wykazywać chemiczną odporność na wilgoć oraz zwykle stosowane rozpuszczalniki organiczne i czyszczące.

Obudowy polimerowe powinny natomiast charakteryzować się małą przepuszczalnością pary wodnej i dużą hydrofobowością, dobrą przewodnością cieplną, stabilnością termiczną, umożliwiającą pracę powłoki barierowej w ciągu długiego okresu czasu w podwyższonej temperaturze oraz wykazywać zdolność do reperacji uszkodzonych fragmentów.

Istnieje prawie 100 typów potencjalnych enkapsulantów polimerowych. Jednak w praktyce mają zastosowanie tylko te, które są bardzo czyste i charakteryzują się odpowiednimi właściwościami elektrycznymi, mechanicznymi i fizycznymi. Zwykle są to oligomery termolub chemoutwardzalne [7].

Znane jest także [firma RTP Co (USA)] zastosowanie do hermetyzacji elementów elektronicznych polimerów termoplastycznych, które mają lepsze właściwości dielektryczne i lepszą przewodność cieplną niż tradycyjne, powszechnie stosowane żywice epoksydowe i polimery termoutwardzalne. Charakteryzują się one również mniejszą wartością CTE i zapewniają większą szczelność. Są to m.in. poli(tereftalan butylenu) (PBT) i poli(eteroeteroketon) (PEEK) w mieszaninie z ciętym włóknem szklanym i nieprzewodzącymi napelniaczami mineralnymi [8]. Jednak według danych literaturowych wartość CTE PBT wynosi 1,2–2,5 %, a PEEK — 1,1 % i jest znacznie większa niż wartość CTE tradycyjnych żywic epoksydowych (0,2 %) [9].

Najczęściej jako materiał do obudowy IC stosuje się obecnie żywice epoksydowe (żywice EP), które zostaną omówione w dalszym tekście.

#### SKŁAD TŁOCZYW EPOKSYDOWYCH DO HERMETYZACJI IC

##### Żywice epoksydowe — rodzaje, wymagania, właściwości

Spośród różnych typów żywic EP do enkapsulacji IC stosuje się zwykle ciekłe żywice epoksydowe otrzymane z bisfenolu A i epichlorohydryny oraz cykloalifatyczne żywice epoksydowe. Są one starannie oczyszczane, zwłaszcza od zanieczyszczeń jonowych [10].

W żywicach na podstawie epichlorohydryny zawartość chloru związanego organicznie nie powinna przekraczać 20 ppm [7], a wolnych jonów  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  — 50 ppm [11].

Cykloalifatyczne żywice epoksydowe pozbawione są wprawdzie chloru związanego organicznie, lecz zawierają wolne jony  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  pochodzące z procesów technologicznych i nie powinny zawierać ich więcej niż 15 ppm [12, 13].

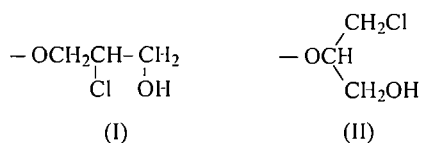
Z punktu widzenia technologicznego otrzymanie żywic EP o tak małej zawartości chloru jest skomplikowane. W literaturze patentowej opisano wiele sposobów

zmniejszenia zawartości hydrolizującego chloru (do 30–300 ppm) w ciekłych żywicach EP syntetyzowanych z udziałem epichlorohydryny i zawartości wolnej epichlorohydryny (<20 ppm) [14].

Z dostępnych na krajowym rynku ciekłych żywic EP najmniej chloru związanego organicznie [<0,1 % (<1000 ppm)] zawiera handlowa żywica „Epidian 6D”, produkowana na potrzeby szeroko pojętej elektroniki. Jednak żywicy „Epidian 6D” nie można stosować do enkapsulacji profesjonalnej elektroniki, lecz tylko w urządzeniach tzw. elektroniki konsumpcyjnej nie wymagającej niezawodności pracy najwyższej klasy.

Spośród stosowanych enkapsulantów żywice epoksydowe zawierają na ogół najwięcej niepożądanych (lecz mieszczących się w przyjętych normach) zanieczyszczeń, zwłaszcza jonowych.

Źródłem chloru związanego organicznie w żywicach EP z bisfenolu A i epichlorohydryny jest zawsze obecność w cząsteczce m.in. grup  $\alpha$ -chlorohydrynowych [wzór (I)] i grup  $\beta$ -chlorohydrynowych [wzór (II)] [16],



w których w obecności wody chlor ulega hydrolizie do chlorowodoru powodującego dalej korozję elementów IC. W ten sposób następuje szybkie niszczenie subtelnych elementów i pojawiają się defekty IC [17].

Dlatego też dąży się do otrzymania żywic EP o możliwie małej zawartości chloru związanego organicznie. Z handlowych żywic EP dobrze spełnia te wymagania ciekła żywica typu „Epon 828” (Shell) o liczbie epoksydowej (LE) wynoszącej 0,52–0,54 mol/100 g i lepkości w temp. 25 °C — 11 000–15 000 mPa · s. Tłoczywo na podstawie tej żywicy (tabela 1) zawiera ciekły telecheliczny kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy typu „Hycar” CTBN z końcowymi grupami karboksylowymi, który ma uelastyczyć kompozycję, czyli zmniejszyć niepożądane naprężenia wewnętrzne. Charakterystykę tłoczywa po utwardzeniu zawiera tabela 2.

**Tabela 1.** Skład tłoczywa na podstawie żywicy epoksydowej typu „Epon 828” [18–20] przeznaczonej do obudowy elementów IC

**Tabela 1.** Composition of molding compound basing on epoxy resin type Epon 828 [18–20] designed for IC elements housing

Składnik kompozycji	Zawartość % mas.
Żywica „Epon 828”	100
„Hycar” CTBN — środek uelastyczniający	15
EMC-40 (proszek czystego kwarcu) — napelniacz	55
Dicyjanodiamid — utwardzacz	10
„Imidazol” (2P4MHZ) — przyspieszacz utwardzania	5
A-187 — primer	2

**Tabela 2.** Charakterystyka utwardzonego ( $T = 100$  °C,  $t = 2$  h +  $T = 130$  °C,  $t = 3$  h) tłoczywa na podstawie żywicy „Epon 828” [18–20]

**Tabela 2.** Characteristics of cured molding compound ( $T = 100$  °C,  $t = 2$  h +  $T = 130$  °C,  $t = 3$  h) basing on epoxy resin Epon 828 [18–20]

Właściwość, jednostka	Wartość
Temperatura zeszklenia, °C	148
CTE, ppm/°C	25
Moduł sprężystości, MPa	2400
Skurcz liniowy, %	0,19
Chłonność wody, %	0,28
Rezystywność skrośna <sup>*)</sup> , $\Omega \cdot \text{cm}$	$1,7 \cdot 10^{14}$
Rezystywność powierzchniowa <sup>*)</sup> , $\Omega$	$1,5 \cdot 10^{12}$
Współczynnik rozproszenia <sup>*)</sup> przy 1 MHz	0,025
Stała dielektryczna <sup>*)</sup> przy 1 MHz	4,8

<sup>\*)</sup> Mierzone po działaniu wilgoci.

Zaletą tak uelastycznionych kompozycji jest dobra, korzystna w enkapsulacji płynność, która umożliwia ich wnikanie między struktury półprzewodnikowe (czipy) i podłoże oraz dobre wypełnianie. Odpowiednie wypełnienie szczelin stykowych, połączone z dobrą adhezją żywicy powoduje ograniczenie penetracji wody (wilgoci) i tym samym ograniczenie korozji linii przewodzących Al.

Wartość CTE kauczuku „Hycar” CTBN wynosi wprawdzie aż 60 ppm/°C, co jest niekorzystne, lecz poprawia on, oprócz płynności, także obciążenie termicznego szoku (wskutek przejmowania go z podłoża i czipów w razie gwałtownej zmiany temperatury) oraz charakterystykę termicznego zmęczenia (w przypadku zawartości kauczuku <20 % mas.) [18].

Cykloalifatyczne, pozbawione chloru żywice EP otrzymuje się zwykle w wyniku utleniania kwasem nad-octowym związków cykloalifatycznych z wiązaniami podwójnymi [19]. Nie zawierają one w ogóle grup hydroksylowych i reagują stosunkowo łatwo z utwardzaczami bezwodnikowymi. Pewne typy tych żywic są niestabilne w temperaturze pokojowej (ich lepkość stale się zmienia), zatem należy je przechowywać w temperaturze nawet -40 °C [13]. Po utwardzeniu cechują się dużą odpornością termiczną i dobrymi właściwościami dielektrycznymi.

Do enkapsulacji stosuje się handlowe ciekłe kompozycje cykloalifatycznej żywicy EP typu „Hysol FP-4402” lub „Hysol FP-4450”. Utwardzone żywice, charakteryzują się małym naprężeniem wewnętrznym, małym współczynnikiem rozszerzalności termicznej, znaczną odpornością na wilgoć oraz dobrą adhezją i odpornością na szok termiczny [13] (tabela 3).

Żywice te wykorzystuje się w wielu urządzeniach elektronicznych, także bez powłok pasywacyjnych ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), np. do obudowy czipów w dużym stopniu scalenia (ULSI — *Ultra-Large-Scale-Integrated*), takich jak RAM w wariacie statycznym (*random acces memory* — pamięć o dostępie bezpośrednim), maskowane ROM

(*read-only memory* — pamięć stała) i bramki różnej topografii [13].

**T a b e l a 3.** Właściwości utwardzonej ( $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 5\text{ h}$ ) cykloalifatycznej żywicy epoksydowej typu „Hysol FP-4402” IC [13, 19, 21]

**T a b e l e 3.** Properties of cured epoxy resin ( $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 5\text{ h}$ ) type Hysol FP-4402 [13, 19, 21]

Właściwość, jednostka	Wartość
Temperatura zeszklenia, $^{\circ}\text{C}$	155
CTE, ppm/ $^{\circ}\text{C}$	22
Zawartość jonów ekstrahowalnych:	
— chlorków ( $\text{Cl}^-$ ), ppm	15
— sodu ( $\text{Na}^+$ ), ppm	15
— potasu ( $\text{K}^+$ ), ppm	15
Twardość wg Shore'a D	97
Moduł sprężystości w temp. $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , MPa	1750
Rezystywność skrośna, $\Omega \cdot \text{cm}$	$6,34 \cdot 10^{14}$
Rezystywność powierzchniowa, $\Omega$	$7,10 \cdot 10^{15}$
Współczynnik rozproszenia przy 1 kHz	0,003
Stała dielektryczna przy 1 kHz	3,34
Absorpcja wilgoci (8 h gotowania w wodzie), %	0,25

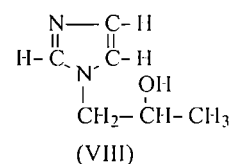
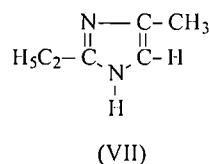
## Utwardzacze i przyspieszacze utwardzania

Zwykle do utwardzania (sieciovania) żywic EP wykorzystuje się bezwodniki cyklicznych kwasów organicznych. Mechanizm utwardzania jest stosunkowo złożony, reagują one bowiem zarówno z grupami epoksydowymi, jak i hydroksylowymi żywicy, co powoduje dużą gęstość usieciovania. Niektóre spośród takich bezwodników są cieczami w temperaturze pokojowej, dzięki czemu łatwo mieszają się z żywicą epoksydową oraz zmniejszają lepkość kompozycji i poprawiają właściwości przetwórcze. Mała reaktywność bezwodników jest korzystna wówczas, ze względu na łatwość prowadzenia operacji, gdy zalewanie układów elektronicznych prowadzi się metodą „*glob-top*”, gdyż ułatwia to realizację tego procesu.

Do utwardzania żywic przeznaczonych do enkapsulacji elementów elektronicznych używa się: bezwodnika metylotetrahydroftalowego [wzór (III)] [cieczy o małej lepkości ( $60\text{ mPa} \cdot \text{s}$  w temp.  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), dobrze rozpuszczającej się w żywicy i stosunkowo mało reaktywnej] oraz bezwodnika metyloendometylenotetrahydroftalowego [wzór (IV)] (cieczy również mało reaktywnej).

Oprócz stosowania dwóch wymienionych bezwodników wydaje mi się możliwe użycie do utwardzania żywic EP bis(eterobezwodnika) [wzór (V)] o potencjalnych możliwościach uelastyczniania utwardzonej żywicy, wykorzystywanego obecnie w produkcji termoplastycznych polieteroimidów typu „Ultem 1000”. Ponadto do utwardzania żywic epoksydowych często jest stosowany dicyjanoamid [wzór (VI)].

Czas życia kompozycji z tymi małoreaktywnymi utwardzaczami jest stosunkowo długi, a efekt egzotermiczny mały. W celu przyspieszenia utwardzania stosuje się przyspieszacze, zwykle aminy trzeciorzędowe. W kompozycjach przeznaczonych do enkapsulacji urządzeń elektronicznych jako przyspieszacze często używa się 2-etylo-4-metyloimidazolu [wzór (VII)] albo 1-(2-hydroksypropylo)imidazolu [wzór (VIII)] [19, 22].



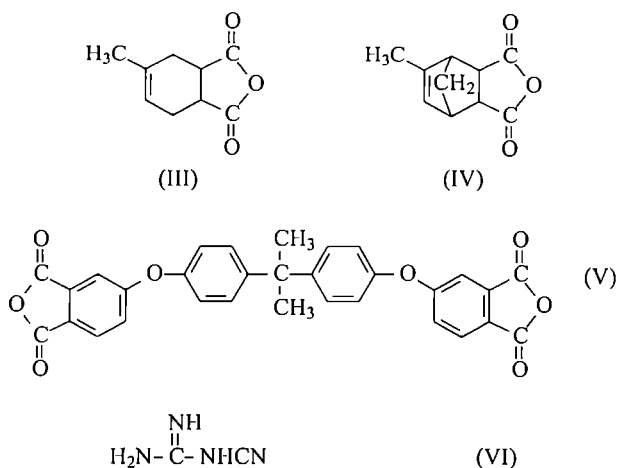
Właściwości elektryczne i mechaniczne utwardzonej żywicy są dobre w szerokim zakresie temperatury. Wykazuje dobrą odporność chemiczną i lepszą odporność na wodne roztwory kwasów niż żywice utwardzone aminami.

## WŁAŚCIWOŚCI POWŁOK EPOKSYDOWYCH

### Skurcz i naprężenia wewnętrzne

Żywice epoksydowe podczas utwardzania ulegają skurczowi wskutek zmiany struktury. Skurcz jest zjawiskiem niepożądanym, zwłaszcza wtedy, gdy utwardzona żywica musi współpracować z elementami elektronicznymi różniącymi się od niej współczynnikiem rozszerzalności cieplnej. Zmiany temperatury mogą wówczas wywołać znaczne naprężenia wewnętrzne niszcząc elementy elektroniczne. Dlatego też dąży się do tego, aby wartości współczynników CTE żywicy i elementów elektronicznych były zbliżone.

Żywice z bisfenolu A i epichlorohydryny charakteryzują się minimalnym skurczem liniowym, lecz znacznie większym skurczem objętościowym (ok. 1%). Naprężenia wywołane skurczem ( $\sigma$ ) są potęgowane różnicą temperatury i różnicą współczynników rozszerzalności



cieplnej żywicy i metalu. Odpowiednią zależność opisuje równanie (1) [19]:

$$\sigma = E[\varepsilon_R + (\alpha_z + \alpha_m)\Delta t] \quad (1)$$

gdzie:  $E$  — moduł sprężystości,  $\varepsilon_R$  — skurcz objętościowy,  $\alpha_z$  i  $\alpha_m$  — współczynniki rozszerzalności cieplnej, odpowiednio żywicy i metalu,  $\Delta t$  — różnica temperatury.

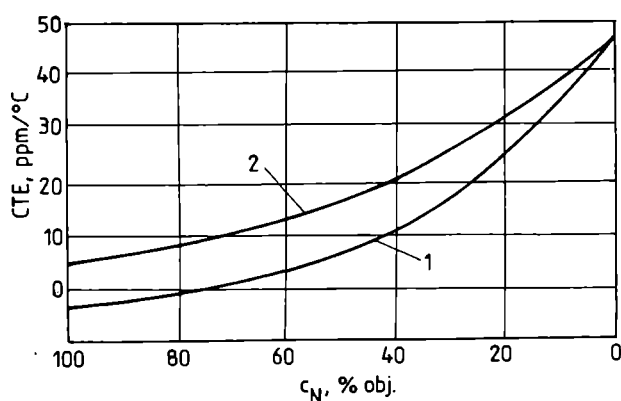
Wynika z niego, że zmniejszenie modułu  $E$  np. w wyniku zwiększenia elastyczności żywicy powoduje korzystne zmniejszenie wartości  $\sigma$  (mniejsze prawdopodobieństwo uszkodzenia obudowywanych elementów elektronicznych).

Istnieje wiele sposobów zmniejszenia wartości  $\sigma$  utwardzonej żywicy, m.in. na drodze utwardzania jej dwustopniowo — początkowo w niższej temperaturze i następnie w wyższej.

Najlepsze wyniki zmniejszenia naprężenia wewnętrznego uzyskuje się stosując napełniacze o określonych wymiarach ziaren (ok. 25  $\mu\text{m}$ ) i zdefiniowanej morfologii (kształcie). W kompozycjach epoksydowych używanych do enkapsulacji zwykle stosuje się czysty mikronizowany krzem lub szkło bezalkaliczne w ilości 50—70 części na 100 części żywicy.

Napełniacze poprawiają również przewodność cieplną, co w wielu przypadkach jest w elektronice korzystne, ułatwia bowiem chłodzenie.

Stwierdzono, że zastosowanie włókna organicznego typu „Kevlar” (z aromatycznego poliamidu), np. zamiast włókna szklanego jako napełniacza żywic epoksydowych powoduje zmniejszenie wartości współczynnika CTE z 50 ppm/°C nawet do 6,5 ppm/°C w zakresie poniżej  $T_g$ . Jest on znacznie mniejszy niż współczynnik CTE ceramiki [12] (rys. 1).



Rys. 1. Wpływ rodzaju i objętościowego stężenia napełniacza ( $c_N$ ) w żywicy epoksydowej na wartość współczynnika rozszerzalności cieplnej (CTE) [12]; 1 — aromatyczna żywica epoksydowa + „Kevlar”, 2 — aromatyczna żywica epoksydowa + włókno szklane

Fig. 1. Effects of type and volume concentration of a filler ( $c_N$ ) in epoxy resin on the value of thermal expansion coefficient (CTE) [12]; 1 — aromatic epoxy resin + Kevlar, 2 — aromatic epoxy resin + glass fiber

Stosowanie napełniaczy wywołuje ponadto ograniczenie rozwarstwiania oraz pęknięcia powłok barierowych w przypadku zmiany temperatury. Ma ono również wady, np. zwiększa lepkość kompozycji epoksydowej utrudniając tym samym zalewanie układów elektronicznych wspomnianą metodą „glob-top”, brak bowiem wówczas dostatecznego odpowietrzenia kompozycji.

### Adhezja na granicy faz

W procesie enkapsulacji skuteczna adhezja żywicy epoksydowej do powierzchni płytki krzemowej ma kluczowe znaczenie w niezawodności pracy urządzeń elektronicznych [3].

Ze znanych teorii adhezji na granicy faz polimer-ceramika należy wyróżnić teorię adsorpcji termodynamicznej (zwilżania), teorię dyfuzji i teorię adhezji adsorpcyjnej. Według teorii adsorpcji termodynamicznej na granicy faz cząsteczki żywicy i materiału podłoża (płytki ceramicznej) oddziałują bezpośrednio na siebie (oddziaływania dyspersyjne i polarne, wiązania wodorowe), tzn. ma miejsce adsorpcja fizyczna cząsteczek żywicy do powierzchni płytki. Niezależnie od adsorpcji fizycznej może występować również chemisorpcja żywicy, a nawet wiązanie chemiczne z aktywnymi punktami powierzchni płytki. Za słusznością teorii adsorpcyjnej przemawia dodatkowo bardzo duże zmniejszenie się adhezji pod wpływem działania wody lub wilgoci. Przyjmuje się obecnie, że woda może wymieniać żywicę na granicy faz, tworząc tzw. „słabą warstwę graniczną” wzdłuż której następuje rozwarstwienie powłoki żywicznej.

Skuteczną obroną przed tworzeniem się warstewki granicznej cząsteczek wody jest zastosowanie primerów. Dobiera się je w taki sposób, aby mogły jednocześnie chemisorbować się na powierzchni podłoża IC i wiązać się chemicznie z żywicą EP. Najpopularniejsze primery to funkcjonalizowane silikony zawierające grupy epoksydowe i np. aminowe lub merkaptanowe. W odniesieniu do miedzi (elementu czipów) stosuje się primery sprzęgające zawierające heterocykliczne związki azotu, np. benzotriazol, tworzące z nią kompleksy chelatowe [6].

Zwykle primery nanosi się w postaci monowarstw lub multiwarstw metodą powtarzalnej samorzutnej adsorpcji na płytkę krzemową z elementami IC. Idealnym rozwiązaniem byłoby wprowadzanie odpowiednich primerów zdolnych do selektywnej migracji na granicy faz żywica-podłoże IC, bezpośrednio do kompozycji żywicy epoksydowej przed jej utwardzeniem. W praktyce jest to jednak niezwykle skomplikowane i sposób ten stosuje się tylko w przypadku obudowywania IC spełniających mniejsze wymagania.

Oczywiście istotny jest nie tylko dobór właściwego primeru pod względem chemicznym do danego układu żywica-podłoże IC, lecz także czas od naniesienia primeru do chwili obudowywania oraz jego postać. Zasto-

sowanie primerów komplikuje technologię i zwiększa koszt procesu enkapsulacji, ale uzyskuje się dzięki temu niezawodną pracę IC.

Problem adhezji żywic epoksydowych do IC jest istotny nie tylko na etapie enkapsulacji, lecz także na etapie wklejania płytki krzemowej w postaci czipów i wykonywania połączeń w podwyższonej temperaturze [6], w której może następować wspomniane już zjawisko „pop-corning”.

Dane tabeli 4 pokazują, że żywica epoksydowa typu „Epicoat 1031” cechuje się największą adhezją do metali spośród badanych żywic. Ponadto wysoka wartość jej temperatury zeszklenia ( $T_g$  ok. 190 °C) jest nieosiągalna dla cykloalifatycznych żywic epoksydowych.

**T a b e l a 4.** Wpływ temperatury i rodzaju żywicy na adhezję żywicy do miedzi [12]

**T a b l e 4.** Dependence of adhesion of resins, differing in chemical structure to copper on type of resin and temperature [12]

Rodzaj żywicy	Adhezja, kG/cm <sup>2</sup> w temperaturze	
	25 °C	150 °C
Żywica akrylowo-epoksydowa utwardzana promieniami UV	40,7	0,5
Cykloalifatyczna żywica epoksydowa „FR-4” utwardzana bezwodnikami	72,0	6,5
Żywica butyloowo-melaminowa utwardzana ciepłnie	51,0	5,5
Aromatyczna żywica epoksydowa „Epicoat 1031” (Shell), utwardzana aminą aromatyczną	135,0	34,0

### Przepuszczalność pary wodnej

Oprócz dobrej adhezji obudowy do podłoża ceramicznego, istotnym parametrem niezawodności pracy IC jest mała przepuszczalność przez powłokę żywiczną pary wodnej. Pod tym właśnie kątem przeanalizowano trzy różne polimery, mianowicie poliimid typu „Vespel”, żel silikonowy i żywicę epoksydową (tabela 5) [23]. Wszystkie one pomimo bardzo rozbieżnych właściwości mogą być stosowane do enkapsulacji, przy czym poliimid charakteryzuje się bardzo dużą przepuszczalnością i adsorpcją, żel silikonowy — olbrzymią dyfuzją w połączeniu ze znikomą adsorpcją, natomiast żywice epoksydowe wykazują pośrednie wartości dyfuzji i adsorpcji i najmniejszą przepuszczalność.

Warto dodać, że przepuszczalność pary wodnej przez silikonowy wyraźnie wzrasta ze wzrostem temperatury powyżej 70 °C [23]. Mimo to silikonowy stanowią jedne z najlepszych enkapsulantów pod względem hydrofobowości, są one także najbardziej stabilne termicznie spośród wszystkich elastomerów (200 °C). Zalety te powodują, że obecnie do enkapsulacji urządzeń elektronicznych stosuje się prawie wyłącznie żele silikonowe RTV, pomimo ich poważnej wady jaką jest mała wytrzyma-

łość mechaniczna; z drugiej jednak strony korzystny jest niewielki moduł sprężystości tych produktów.

**T a b e l a 5.** Charakterystyka różnego rodzaju polimerów pod względem właściwości sorpcyjnych w stosunku do pary wodnej [23]

**T a b l e 5.** Characteristics of steam sorption properties of various polymers [23]

Rodzaj polimeru	Temperatura °C	Przepuszczalność · 10 <sup>13</sup> cm <sup>3</sup> · cm / (cm <sup>2</sup> · s · Pa)	Dyfuzja · 10 <sup>9</sup> cm <sup>2</sup> /s	Absorpcja · 10 <sup>6</sup> , cm <sup>3</sup> / (cm <sup>3</sup> · Pa)
Poliimid typu „Vespel”	30	431	1,8	21 400
Żel silikonowy	25	100	96 300	0,103
Żywica epoksydowa	25	3	3,13	95,8

Przepuszczalność pary wodnej przez żywice EP badano także z uwzględnieniem grubości ich powłoki. Na przykład w odniesieniu do powłoki z cykloalifatycznej żywicy epoksydowej grubości 1,5 μm czas przenikania pary wodnej był równy 2,13 · 10<sup>4</sup> s, natomiast gdy grubość powłoki wynosiła 20 μm osiągał wartość 5,16 · 10<sup>4</sup> s. Pomimo tak dużego zwiększenia grubości powłoki, czas przenikania wzrastał więc nieznacznie [23].

Obiecujące, pod względem małej przepuszczalności par i gazów, są barierowe kompozycje epoksydowe z nanonapełniaczami płytkowymi typu montmorylonitu.

### PROCES ENKAPSULACJI ELEMENTÓW IC ŻYWICAMI EPOKSYDOWYMI METODĄ „GLOB-TOP”

Proces enkapsulacji rozpoczyna się oczyszczeniem urządzeń elektronicznych na drodze odfuszczenia parami freonu, po czym następuje płukanie w wodzie dejonizowanej (10 MΩ), suszenie w temp. 120 °C w ciągu 60 minut i wreszcie ostateczne oczyszczenie w komorze UV/O<sub>3</sub> w temp. 50 °C przez 5 minut [7]. Taki sposób postępowania ma duże znaczenie praktyczne ze względu na późniejszą niezawodność pracy urządzeń elektronicznych, większość wad urządzeń może bowiem wynikać z niedokładnego oczyszczenia. Kompozycje epoksydową (żywica + napełniacz + czysty krzem + inne dodatki) wraz z wprowadzanym utwardzaczem odgazowuje się w warunkach zmniejszonego ciśnienia (10 hPa). Proces obudowy IC prowadzi się na drodze bezpośredniego zalewania (*glob-top*) ręcznie lub za pomocą specjalnego urządzenia sterowanego komputerem.

Kompozycje epoksydowe i utwardzacze należy przechowywać w szczelnych opakowaniach w celu ochrony przed wilgocią, która ujemnie wpływa na proces utwardzania. Na krótko przed utwardzaniem kompozycje można ogrzewać do temp. 90 °C w celu poprawienia ich właściwości reologicznych. Należy pamiętać, aby ut-

wardzacze aminowe stosować w ilości zbliżonej, a bezwodnikowe w ilości ok. 85 % ilości stechiometrycznej. Niewłaściwe proporcje kompozycji żywicznej i utwardzacza powodują znaczne pogorszenie właściwości fizycznych i chemicznych powłok i tym samym pogorszenie niezawodności pracy zabezpieczonych urządzeń elektronicznych. Duże znaczenie ma także sposób i warunki prowadzenia utwardzania.

#### PRAKTYCZNE ASPEKTY STOSOWANIA ŻYWIC EPOKSYDOWYCH DO ENKAPSULACJI

Do enkapsulacji układów scalonych i innych urządzeń elektronicznych najczęściej stosuje się ciekłe żywice EP o bardzo małej zawartości jonów. Obudowy z takich żywic wykonane techniką COB dają bardzo dobre wyniki w próbach starzeniowych typu THB (*temperature, humidity, bias*, czyli temperatura, wilgotność, próba pod napięciem) w warunkach: 85 °C/85 % RH/kilka tysięcy godzin. Wymagania te spełniają zwłaszcza wspomniane już napełnione specjalne cykloalifatyczne żywice EP typu „Hysol” FP-4402 i napełnione uelastycznione żywice aromatyczne typu „Epon 828”. Wytrzymują one również próby cykliczne potrójnej ścieżki TTT (*triple, track, temperature*), znacznie przewyższając pod tym względem układy silikonowe [13].

Zalety obudowy elementów elektronicznych wykonanych z żywic epoksydowych stanowią [24, 25]:

— dobra adhezja i związanie powłoki z podłożem oraz znaczna odporność na wibracje;

— mała przepuszczalność pary wodnej w szerokim zakresie temperatury;

— wysoka temperatura zeszklenia;

— duża odporność na rozpuszczalniki czyszczące, ciekłe chłodziwa, czynniki atmosferyczne i chemikalia;

— mały skurcz liniowy;

— bardzo dobre właściwości mechaniczne, w tym dobra odporność na pękanie;

— doskonałe właściwości dielektryczne;

— dostępność na rynku.

Natomiast do wad tego rodzaju obudowy zalicza się:

— duży moduł sprężystości, który w połączeniu z dużą adhezją może powodować niszczenie elementów elektronicznych;

— duży współczynnik rozszerzalności termicznej;

— mała przewodność cieplna.

Omówione w niniejszym artykule stosowanie napełniaczy, środków uelastyczniających i innych dodatków pozwala na znaczne ograniczenie wpływu tych wad.

#### LITERATURA

1. Praca zbiorowa: „Zastosowanie elektroniki” (red. Zagajewski T.), WNT, Warszawa 1975, str. 51.
2. Kos A.: *Przegląd telekomunikacyjny* 2003, 44, 161.
3. Hancke R. A.: *IEEE Trans. Comp. Hybrids Manuf. Technol.* 1981, 4, 492.
4. Burack J., Lagrege J., Lin B.: *IEEE Trans. Comp. Hybrids Manuf. Technol.* 1990, 13, 214.
5. Shan X., Pecht M., Christon A.: *Int. J. Microcirc. Pack.* 1992, 15, 1.
6. Fabianowski W.: „Prace naukowe”, Chemia z. 61, Oficyna Wydawnicza PW, Warszawa 1998, str. 41.
7. Lin W., Wong Ch.: *IEEE Trans. Comp. Hybrids Manuf. Technol.* 1992, 15, 510.
8. Anonim: *Polimery* 2002, 47, 71.
9. Saechtling A.: „Tworzywa sztuczne. Poradnik” (tłum. z niem.), WNT, Warszawa 2000, str. 227.
10. Praca zbiorowa: „Chemia i technologia żywic epoksydowych” (red. Penczek P.), Wyd. 4., WNT, Warszawa 2002, str. 120.
11. Simpson J. W., Bidstrup S. A.: *J. Polim. Sci., Part B* 1993, 31, 609.
12. Tsumashima E., Okuno A.: *IEEE Trans. Comp. Hybrids Manuf. Technol.* 1992, 15, 103.
13. Prospekt firmy Locitite Electronics „Żywice epoksydowe”, 2000.
14. Penczek P., Wiertel M.: *Polimery* 1993, 38, 158.
15. Informacje handlowe Z. Ch. Organika-Sarzyna w Nowej Sarzynie, 2003.
16. Hałas E.: *Polimery* 1997, 32, 685.
17. Osenbach J. P., Zell J. L.: *IEEE Trans. Comp. Hybrids Manuf. Technol.* 1993, 16, 350.
18. *Pat. USA* 4 825 284 (1989).
19. Brojer Z., Hertz Z., Penczek P.: „Żywice epoksydowe”, WNT, Wyd. 3., Warszawa 1982, str. 93.
20. Budrewicz B., Podgórska H.: *Polimery* 1993, 38, 188.
21. Surymarayma D., Hsiao R., Gall Th. P., Mc Creary J. M.: *IEEE Trans. Comp. Hybrids Manuf. Technol.* 1991, 14, 218.
22. Prospekt firmy Dow Plastics „Ciekłe żywice epoksydowe”, 1999.
23. Saikumer V., Jaccdine R. J.: *IEEE Trans. Comp. Hybrids Manuf. Technol.* 1993, 16, 517.
24. Lucey E.: *IEEE Trans. Comp. Hybrids Manuf. Technol.* 1993, 16, 516.
25. Balde J. W.: *IEEE Trans. Comp. Hybrids Manuf. Technol.* 1991, 14, 352.

Otrzymano 6 VIII 2003 r.