

УДК 678.051

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ОДНОРОДНОСТИ СТРУКТУРЫ ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

В. П. СЕРГИЕНКО¹⁺, П. Д. ПЕТРАШЕНКО², В. М. ТКАЧЕВ², О. И. ПАЛИЙ²¹ Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАНБ, ул. Кирова 32а, 246050 г. Гомель, Беларусь.² Гомельский государственный технический университет им. П. О. Сухого, пр-т Октября 48, 246746 г. Гомель, Беларусь.

Изложены результаты исследования неоднородности герметизирующих композиций на основе терморезистивных полимерных связующих по технологическим свойствам. Предложены конструкторско-технологические методы повышения степени однородности структуры полимерных композитов по свойствам, определяющим температурно-временные и силовые параметры процесса герметизации полупроводниковых приборов.

Введение

Защита и стабилизация параметров полупроводниковых приборов (в первую очередь интегральных микросхем) полимерными материалами требует решения ряда технологических задач, обеспечивающих повышение качества герметизации путем управления структурой материалов на стадии их изготовления и опрессовки защищаемых кристаллов [1, 2]. Особенностью используемых промышленностью герметизирующих композитов является их высокая неоднородность и нестабильность по технологическим и физико-механическим свойствам [3]. Степень однородности герметизирующих материалов, применяемых для защиты полупроводниковых приборов (ПП), является одним из важнейших показателей качества материала. Для снижения доли бракованных ПП по обрывам токопроводов, наличию недопустимо высоких внутренних напряжений, а также из-за недопрессовки технологические характеристики герметизирующих материалов должны быть строго регламентированы. Контроль технологических свойств (текучести и продолжительности вязкопластического состояния) предусмотрен нормативно-технической документацией на изготовление и переработку герметизирующих композитов [2]. Однако отклонение технологических характеристик от некоторого среднего уровня практически не учитывается при определении режимов герметизации (опрессовки), в результате чего уровень дефектности изделий существенно повышается.

Цель работы

Цель данной работы – разработка конструкторско-технологических методов управления процессом подготовки материала и герметизации ПП с учетом неоднородности защитных полимерных композиций.

Материалы и методики исследования

В качестве объектов исследования использовали литые герметизирующие композиции марок ЭПФ-СБ, К 81-39 С (ОСТ 11.023.022-77, ТУ дРО 023.902) и PS (материал фирмы Photoresist Systems, Япония), изготовленные на основе эпоксидных смол, кварцевого мелкодисперсного наполнителя, органических и неорганических модификаторов и добавок.

Исследование температурного поля в ограниченном слое материала проводили хромель-копелевыми (ХК) термоэлектрическими преобразователями, установленными на различной глубине от поверхности и различных зонах слоя. Для увеличения поверхности контакта с композицией спай термоэлектрических преобразователей заземляли в свинцовой пластинке. Показания ХК-преобразователей регистрировали цифровым измерительным комплексом Р 386 К.

Компрессионные, вязкопластические и теплофизические свойства герметизирующих композиций определяли по методике технологических испытаний, в основу которой положен метод формования диска между плоскопараллельными плитами. В процессе деформирования диска из

+ Автор, с которым следует вести переписку.

Технологические характеристики герметизирующих композиций

Показатель	T, К	Материал								
		ЭФ - СБ			К 81-39 С			PS		
		Среднее значение	V, %		Среднее значение	V, %		Среднее значение	V, %	
в партии	между партиями		в партии	между партиями		в партии	между партиями			
ρ , г/см ³	323	$\frac{1,79}{1,77...1,80}$	$\frac{4,0}{1,2...6,0}$	16	$\frac{1,76}{1,74...1,78}$	$\frac{3}{0,6...4,2}$	12	$\frac{2,3}{2,20...2,40}$	$\frac{2}{0,4...2,9}$	7
α , мм ² /с	373	$\frac{0,277}{0,263...0,290}$	$\frac{5}{0,8...7,1}$	15	$\frac{0,317}{0,304...0,324}$	$\frac{5}{0,3...8,2}$	17	$\frac{0,457}{0,429...0,486}$	$\frac{16}{19...46}$	30
τ , $\cdot 10^{-4}$ МПа (при $F = 200$ Н)	413	9,3	18	–	7,6	21	–	–	–	–
	428	$\frac{8,0}{5,8...10,3}$	$\frac{21}{15...27}$	–	$\frac{6,1}{5,8...6,5}$	$\frac{12}{8...22}$	43	$\frac{12,4}{7,6...15,0}$	$\frac{20}{13...32}$	39
	444	7,2	24	56	4,1	25	–	–	–	–
Q , $\cdot 10^3$ К	428	1,46	–	–	$\frac{2,24}{1,72...0,56}$	–	–	2,52	–	–

Примечание. В числителе – среднее значение показателя, в знаменателе – диапазон изменения показателя для всех испытанных партий

предварительно сформированного цилиндрического образца материала по результатам измерения перемещений, усилий, температуры и массы рассчитывали все показатели, необходимые для определения параметров процесса опрессовки ПП [4].

Процессы, протекающие при предварительной полимеризационной обработке герметизирующих композиций, направленной на обеспечение требуемого уровня реологических характеристик материала, изучали как в производственных условиях, так и путем моделирования производственного цикла на лабораторной установке. Пригодность материала к переработке определяли путем оценочных испытаний на текучесть методом формирования спирали.

Результаты исследований и их обсуждение

Разработаны два метода обеспечения требуемого уровня качества материала на стадиях его изготовления и герметизации ПП.

I. По первому методу в пределах каждой партии материала осуществляется адаптация системы «технологический процесс–оборудование» к свойствам композита. В этом случае параметры процесса герметизации (температура литьевого прессования, масса навески, усилие прессования и время выдержки при температуре прессования) рассчитываются и оптимизируются по результатам технологических испытаний композиций.

Методика расчета оптимальных режимов герметизации основывается на упрощенных уравнениях состояния материала в форме, подобных тем, что используются для оценки технологических характеристик [4, 5, 6]. Технологические характеристики композиций, к числу которых отнесены плотность, продолжительность вязкопластического течения, продолжительность и энергия активации процесса отверждения, коэффициенты вязкости, температуропроводности и предел текучести, определяются на специальном приборе, основу которого составляет сжимающий пластометр, содержащий таблет-форму и плоскопарал-

лельные плиты с системой нагрева и регулирования температуры в диапазоне 323–483 К, а также комплекс датчиков и записывающих устройств, позволяющих в характерные моменты времени измерять усилие деформирования, высоту деформируемого образца и температуру как в образце, так и на поверхности оформляющих элементов.

Анализируя данные, полученные при технологических испытаниях, можно отметить, что для герметизирующих композиций характерна высокая степень неоднородности структуры и свойств, которые обусловлены использованием в качестве связующего эпоксидных смол и высокой чувствительностью композиций к состоянию окружающей среды. В таблице приведены результаты испытаний нескольких партий, характеризующие плотность, теплофизические и вязкопластические свойства герметизирующих композиций. Различия свойств свидетельствуют о существенной неоднородности композиций по показателям, определяющим силовые и температурно-временные параметры процесса герметизации. Следовательно, при их расчете необходимо учитывать особенности каждой партии материала. Из приведенных данных видно, что наибольшие различия характерны для показателей вязкопластических свойств. Причем, наряду с зависимостью показателей от марки материала, наблюдается и высокий их разброс внутри партии, о чем свидетельствует величина коэффициента вариации.

Сравнение дисперсий по критерию Фишера [7] показывает, что неоднородность показателей между партиями более существенна, чем неоднородность внутри одной партии композиции. Однако пренебречь дисперсией показателей для партий, по сравнению с дисперсией между партиями, нельзя. Поэтому учет неоднородности показателей технологических свойств в партии, производимый в соответствии с принятой методикой, является оправданным.

Разработанная методика расчета оптимальных режимов опрессовки ПП из произвольной партии материала, основанная на использовании

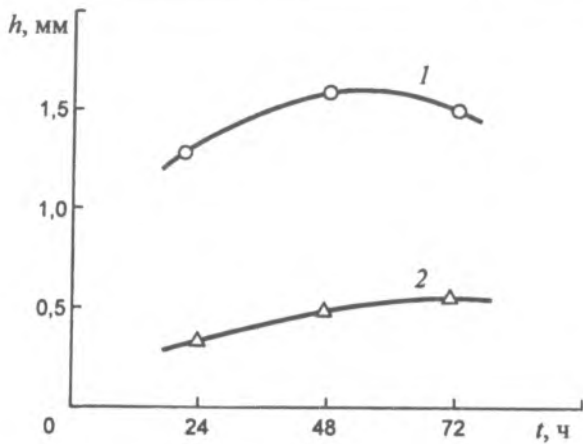


Рис. 1. Временная зависимость текучести материала при температуре 295 К: 1 – для центральной зоны; 2 – для периферийной зоны емкости

результатов технологических испытаний, апробирована на предприятиях радиоэлектронной промышленности и доказала свою эффективность в снижении доли бракованных изделий.

II. Второй метод повышения качества герметизации предполагает снижение степени неоднородности композиций на стадии их изготовления, в первую очередь, по вязкопластическим свойствам. Нижний предел неоднородности определяется неоднородностью компонент материала. Дальнейшее увеличение степени неоднородности структуры герметизирующих композиций происходит при смешении компонент и предварительной полимеризационной обработке, направленной на обеспечение требуемого уровня (увеличение) вязкопластических характеристик путем частичного термоотверждения связующего. Процесс предварительной полимеризационной обработки происходит с выделением тепла и вносит определяющий вклад в формирование неоднородной структуры материала.

Поскольку состоящий из смеси компонентов слой материала в производственных условиях формируют в специальных емкостях с ограниченной площадью дна, то в плоскости его заливки можно выделить две условные зоны с различным

значением вязкопластических характеристик – центральную и периферийную, площадь которых зависит от толщины слоя материала и не является строго фиксированной величиной.

Результаты, представленные на рис. 1, показывают, что образцы композиции марки К 81-39 С, взятые из этих зон емкости, существенно отличаются друг от друга по текучести. Текучесть оценивали методом прессования диска между плоскопараллельными плитами. В качестве параметра текучести использовали толщину образца в момент достижения квазиравновесного состояния, фиксируемый по прекращению изменения толщины образца при его деформировании постоянным усилием. Предпочтение данному методу было отдано потому, что ему в меньшей мере, по сравнению с общепринятым методом определения текучести по спирали, присущи методические погрешности, связанные со структурными изменениями в материале.

Проведенные термографические исследования (рис. 2) позволили высказать предположение, что имеющие место различия в текучести материала, взятого из разных зон, связаны с различиями в удельной теплоте экзотермической реакции процесса предварительной полимеризационной обработки [3]. Данное предположение подтверждается представленными на рис. 2а термограммами, полученными при охлаждении отвержденного материала, предварительно подогретого до температуры приготовления композиции (кривая 1), а также материала в исходном состоянии по измерениям температуры в центральной зоне I емкости (кривая 2) и в ее периферийной зоне II (кривая 3). Полагая, что теплофизические характеристики a и C_p для обеих зон равны, из соотношения для удельной теплоты реакции [8] $q = 8aC_p S/h^2$ получаем $q_1/q_{II} = S_1/S_2$, где

$$S = \int_0^{\infty} \Delta T_{x=h/2}(t) dt - \text{площадь, заключенная между}$$

экспериментально полученными температурными кривыми охлаждения отвержденного образца и материала в исходном состоянии на стадии пред-

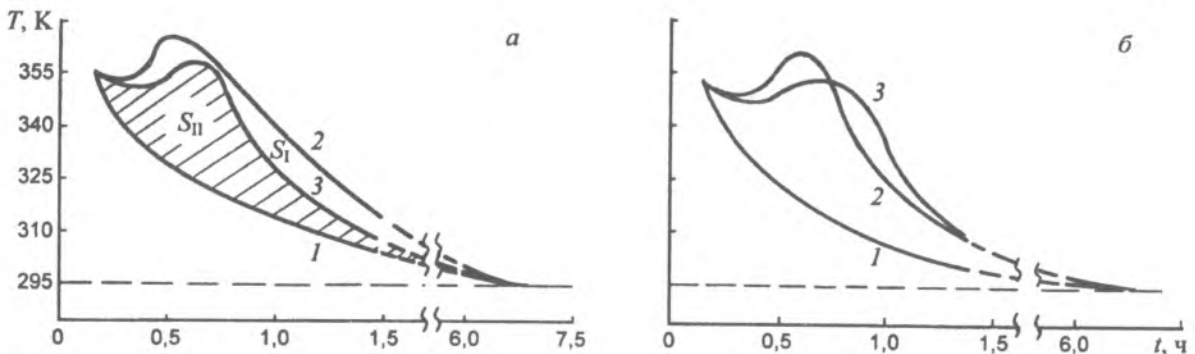


Рис. 2. Термограммы отвержденного (1) материала и материала в исходном состоянии (2, 3): а – для емкости с плоским дном; б – для емкости с дном криволинейной формы

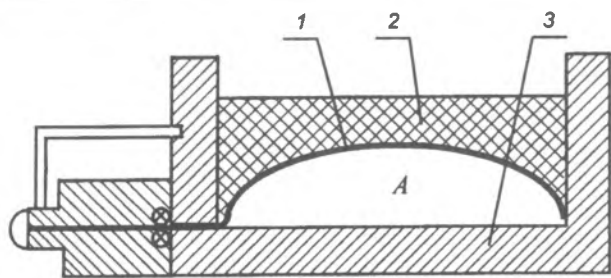


Рис. 3. Схема емкости для предварительной полимеризационной обработки герметизирующих композиций (полимеризационная ванна): 1 — упругий элемент; 2 — композиционный материал; 3 — дно емкости

варительной полимеризационной обработки.

Легко показать, что количество выделившегося тепла в центральной зоне в 1,23 раза больше, чем в периферийной, а следовательно, и степень завершения реакции отверждения связующего в зоне I больше. Данный вывод подтверждают результаты определения энергии активации процесса отверждения материала в зонах I и II. Относительная энергия активации в центральной зоне составляет $1,72 \cdot 10^3$, а в периферийной — $2,56 \cdot 10^3$ К, следовательно, степень полимеризации материала в зоне I более высокая. Различие Q , как видим, значительное. Это, безусловно, отразится как на вязкопластических свойствах композиции, так и на расчетах времени выдержки ПП в форме при опрессовке, производимых по первому методу управления качеством.

Для устранения этого недостатка были предложены конструкции емкостей, обеспечивающие объемное перераспределение материала при сушке и полимеризационной обработке герметизирующих композиций.

Объемное перераспределение композиции в пределах плоскости заливки достигается изменением профиля дна емкости. Разработанные емкости [9, 10] имеют дно криволинейной формы, оборудованное упругим элементом 1 (рис. 3). Между упругим элементом и плоским дном 3 емкости образуется плоскость «А», объем и геометрические размеры которой выбираются, исходя из конструктивных особенностей емкости (высоты ее боковых стенок) и особенностей структуры композиционного материала 2. Так как объем материала в центральной зоне емкости, приходящийся на единицу площади дна, меньше, чем в периферийной зоне, то распределение температур в разных местах емкости при принудительном нагреве материала (предварительной полимеризационной обработке) более равномерное. Это способствует сокращению разницы между зонами в выделившейся и аккумулированной теплоте (рис. 2б) и, как следствие этого, приводит к снижению неоднородности композиции по технологическим, а особенно заметно по вязкопластическим свойствам.

Сравнение по критерию Стьюдента средних значений текучести материала в центральной зоне

предложенных емкостей и на различных участках их периферийной зоны показывают, что они равны (при уровне значимости не более 5%). Опыт-но-промышленная проверка разработанных емкостей на композициях К 81-39 С подтвердила их эффективность при использовании на стадии предварительной обработки материалов. Повышение однородности материала позволило в рамках производственной технологии увеличить коэффициент использования материала для опрессовки ПП на 14%, а также заметно снизить долю брака изделий на стадии герметизации.

Заключение

Управление качеством герметизации ПП полимерными композициями путем оптимизации режимов опрессовки оправдано лишь при наличии специального аппаратного оформления и средств автоматизации, обеспечивающих оперативность получения необходимой информации. Более доступно уменьшение брака может быть достигнуто за счет снижения степени неоднородности литевых герметизирующих композиций по технологическим характеристикам путем направленного их регулирования на стадии изготовления материала.

Обозначения

ρ — плотность материала; τ — предел текучести материала; F — усилие деформирования образца; Q — относительная энергия активации процесса отверждения: $Q = UR$; U — энергия активации; R — универсальная газовая постоянная; T — температура; $T_{исп}$ — температура испытаний (определения показателя); t — время; a — коэффициент температуропроводности; C_p — удельная теплоемкость композита; q — удельная теплота реакции; q_1 , q_{II} — удельная теплота реакции в центральной I и периферийной II зонах; h — толщина слоя; S — площадь, заключенная между термограммами; S_1 , S_{II} — характеристики теплоты реакции в центральной I и периферийной II зонах; x — координата; V — коэффициент вариации показателя.

Литература

1. Сергиенко В. П., Ткачев В. М., Петрашенко П. Д. Методы и средства управления качеством герметизации полупроводниковых приборов // Герметизация радиоэлектронной и электротехнической аппаратуры полимерными материалами. Ленинград: Знание (1989), 62–65
2. Швед П. И. Защита полупроводниковых приборов полимерами. Минск: Вышэйшая школа (1979)
3. Палий О. И., Петрашенко П. Д., Сергиенко В. П. Управление степенью неоднородности структуры герметизирующих пресс-материалов на стадии их изготовления // Электрофизика диэлектрических материалов. Москва: МИРЭА (1987), 116–119
4. Ставров В. П., Дедухин В. Г., Соколов А. Д. Технологические испытания реактопластов. Москва: Химия (1981)
5. Ставров В. П., Ткачев В. М., Муллин В. В. Оптимизация режимов литьевого прессования изделий из реакто-

- пластов // Пластические массы (1988), № 4, 23–25
6. Способ определения предела текучести вязкопластических материалов. А. с. СССР № 1141308, МКИ⁴ G01 N 11/00. БИ (1985) № 7
 7. Джонсон Н., Лион Ф. Статистика и планирование эксперимента в технике и науке: Методы обработки данных. Пер. с англ. Москва: Мир (1980)
 8. Knappe W., Nachtrab G., Weber G. Kunststoffe (1972), Bd. 62, № 7, 455–459
 9. Полимеризационная ванна. А. с. СССР № 1348186, МКИ⁴ БИ (1987), № 40
 10. Полимеризационная ванна. А. с. СССР № 1260218, МКИ⁴ В 29 В 15/00 БИ (1986) № 36

Sergienko V. P., Petrashenko P. D., Tkachev V. M., Paliy O. I.

Technological methods for providing structural homogeneity of sealing polymeric compositions.

Heterogeneity of sealing compositions on base of thermoset polymer binders has been investigated taking into account technological parameters. Designing and technological methods are proposed to improve structural homogeneity of the polymeric composites. The properties determining thermal, time and force parameters of semiconductor devices sealing process have been optimized.

Поступила в редакцию 19.03.99.

© В. П. Сергиенко, П. Д. Петрашенко, В. М. Ткачев, О. И. Палий, 1999.