

塑封材料研究进展

陈云飞

(中国振华集团永光电子有限公司(国营第八七三厂), 贵州 贵阳 550018)

摘要 环氧塑封料(Epoxy Molding Compound, EMC)是目前应用最为广泛的集成电路塑料封装材料,作为IC后道封装三大主材料之一,使用EMC封装超大规模集成电路在国内外已经成为主流,目前95%以上的微电子器件都是塑封器件。由于采用塑料封装方式成本低,又适用于大规模自动化生产,近些年来不论器件还是集成电路也已经愈来愈多的采用玻璃封装。文章回顾了常用塑封树脂和塑料填料的发展历程,总结了常用塑封树脂和塑料填料的应用特点,并讨论了塑封材料研究需要注意的主要问题。

关键词 塑封材料 塑封树脂 塑料填料

中图分类号:TN4

文献标识码:A

文章编号:1007-0745(2022)06-0109-03

1 塑封材料的优势

20世纪50年代以来,随着半导体器件、集成电路的迅速发展,陶瓷、金属、玻璃等封装难以适应工业化的要求,而且成本高,使用塑料代替上述封装材料得到了较为广泛的应用。塑料封装具有以下优点:(1)优异的性能。与有色金属和其他陶瓷封装产品相比,塑料薄膜封装产品具有更好的介质导电性能,结构成分越小,电路板封装密度越高,可以降低传输延迟。(2)重量轻。塑料外壳的质量通常是陶瓷外壳的一半左右。(3)体积小。通过选用玻璃封装建筑材料展开封装,可以促成更少的框架结构配置。(4)良好的性能。它们可以提升设备在冲击及振动前提之下的使用性能,而是避免内部混合物的运动。(5)可用性好。塑料封装装置比密封装置更容易获得。但是,将塑料封装用于高可靠性应用也存在一定的问题,如水蒸气的密封性和吸附性、温度特性和耐热性、热空气排放和抗辐射性等极端问题。

随着半导体器件向小型化、高性能化的方向进一步发展,需要发展更好的电子封装材料以适应未来发展的要求。而对于塑料封装材料的可靠性要求的提升,封装材料性能及生产工艺是制约其质量提升的重要因素。如何在兼顾要求的同时,通过简单工艺,实现轻量化、复杂的结构封装能力,提出了新的问题^[1]。

2 环氧塑封料的概念与组成

环氧塑封料(Epoxy Molding Compound, EMC)是一种以胶为基体树脂,以轻量化酚醛树脂、酸酐及胺类等为固化剂,引入硅微粉等无机填料,是掺入多种

助剂混配而成。其中,环氧树脂及固化剂大约占10-20%,当作EMC的有机基体树脂,其担负着将其余化合物结合到一起的重要作用,形成交联聚合物网络平台,具备优异的耐磨性。它们决定了塑封料成形时的流通性及反应性及固化物的性能、电绝缘使用性能、热使用性能等等。在EMC中加入大量的填料,通常超过70%,以降低热膨胀系数(CTE),提供更高的模量和高的耐热性,并降低化合物的吸湿性。

2.1 环氧塑封料的环氧树脂

环氧树脂的品种很多,然而会用作生产环氧模玻璃的环氧树脂是较为有限的。现阶段常用的环氧树脂有以下几种类别:双酚A型环氧树脂、邻甲酚型环氧树脂、联苯型环氧树脂、多化合物型环氧树脂,茶型及改性环氧树脂等等。

环氧树脂在热能及促进剂的作用之下,环氧树脂与固化剂(胺或有机酸酐)发生交联固化反应,固化之后成为热固性塑料。胶广泛用作电子器件及集成电路的封装材料,具备以下特征:(1)与各种应用固化剂的聚合反应主要都是属于直接加成各种聚合物的化学反应,一般聚合材料的热收缩率小,无任何化学副产物。(2)各种应用固化物聚合材料主要具有优良的耐热性、电绝缘性、附着力和各种介质亲电反应催化剂的性能。(3)通过在各种产品封装配方中任意方式选择各种常用聚合固化剂和各种应用固化剂的聚合促进剂,制备出能表现显示出不同常用固化电气性能的各种电子器件封装和半导体固化材料,以便于能够满足各种相关电子器件和各种电子封装集成电路的不同固化性能设计要求。

电子封装相关材料中所用到的环保二氧聚酯树脂材料要求产品固化快、耐热、低摩擦应力、吸湿性低、成本低,主要原因要求环氧树脂产品质量高,杂质离子含量低,特别多的是有机氯化钠离子(极低的浓度水解氯,有机钠和氯离子端基不纯)挥发性成分和杂质。同时,集成电路器件封装结构材料性能要求中的环氧树脂应是具有一定高纯度、高官学功能性强度、高耐热、耐湿、低化学吸水率、低化学应力和具有高稳定性的化学固化剂^[2]。

2.2 环氧塑料固化剂

固化剂的主要作用是环氧树脂反应形成一种稳定的三维网状。固化剂及胶一起影响着环氧模玻璃的流动特性、热使用性能及电特性。在胶经固化剂作用开环聚合的过程中,树脂由液态变为粘稠态,最终成为具有交联的三维网络的固态物质。单独的环氧树脂不能进行反应,只有经过固化剂引发后才能反应形成固化物,并具有独特且优异的工业性能,优良的固化剂对固化产物的性能来说至关重要^[3]。固化剂的选取不仅考虑其对固化物物理化学性能的影响,还要考虑对加工性能的影响。固化剂的种类对复合材料的加工温度、加工时间都有着重要的影响。目前,环氧树脂的固化剂大体可以分成两类,一类是包括活泼氧原子的反应性固化剂,比如多元伯胺、多元羧酸、多元醛类及多元酚等等;另一类是包括叔胺、三氯化硼络合物等等的催化性固化剂。因为环氧树脂固化剂的品种繁多,各个有其特性,采纳不同的固化剂将促使环氧树脂的操作耐用性及固化产物的使用性能产生很大的差别。另外,胶出现固化一般是环氧化合物的开环反应,能放出比较多的热,热能堆积会导致封装残余应力及封装开裂,因而,制得高性能封装建筑材料的关键技术是抉择合理的固化指标体系。

2.2.1 酚醛树脂固化剂

酚醛树脂因其优异的耐热性、防潮性、电性能、固化性和贮存稳定性而被广泛用作电磁绝缘材料的固化剂。酚类(苯酚、甲酚、间苯二酚等)与其他多种醛类(又例如甲基苯甲醛、糠醛等)在多种化学品和催化剂的联合作用下可以进行缩合或者共聚而成制得的所形成的水性酚醛树脂基本集团再经统称后即高纯水性涂料酚醛树脂。该加工技术由于原料简单加工易得,价格低廉,合成材料生产工艺和复合材料加工生产过程加工工艺设备简单,机械性和力学性能、耐热性、耐寒性、电绝缘性、尺寸性和温度稳定性、成型性和材料加工性、阻燃性和隔热耐水性及防雾性优

良。因此被广泛应用于制造橡胶塑料粘合剂、复合材料、涂料、摩擦剂和弹性复合材料等各种化工产品领域。但是,由于两个小的羟基酚之间很有可能分别含有一个小的亚甲基,酚醛树脂基团结构的柔性和刚性差而基本集团(苯环)的基团空间位移密度太大,所以基本集团间的空间密度位移小和电阻大,链状环节之间可以滑动旋转的角度方向小和自由度小,对于纯水性涂料酚醛树脂的结构柔韧性也比较差,酚醛树脂必须增韧耐热。

2.2.2 酸酐类固化剂

酸酐类固化剂的特点是:由于该固化剂分子中具有酸酐基团,所以具有较小的挥发性。这种性质使得该固化剂和环氧混合后,混合物体系的黏度也更低,所以使用这种固化剂时可以加入更多的固体填料(相对于多元胺固化体系),有利于整体稳定性、力学性能的提高。使用酸酐固化时,固化产物的热变形温度较高,耐热性能优良,且成型过程中收缩率小。除了耐热性能以外,无论是力学方面(机械性能好)还是电学方面(介电性能)都可圈可点。其“招牌”的优势有很多,例如“耐热”“降低粘度,便于共混改性”“添加纳米粒子制备超疏水电绝缘材料”等。但缺点在于,酸酐类固化剂的固化反应较慢,周期长;且在贮存时,酸酐容易吸湿生成游离酸,直接导致固化物性能下降;固化产物的耐碱、耐溶剂性能也相对较差。该类固化剂因其优良的电气性能和高的交联度,如在高温度下的电稳定性和高的 T_g ,而备受关注。酸酐固化剂的羰基与其它化学官能团反应,与酚醛固化剂相比,交联度高,玻璃化转变温度高。但其固化物较高的热膨胀系数,对应会产生较大的贴面表面接触应力,易导致分层,限制了它们在表面贴装方面的应用。然而,与酸酐交联的环氧树脂由于易于加工和在相对较高的温度下具有优异的介电、电学和机械性能而被广泛使用。

2.2.3 多元胺类固化剂

多元脂肪胺和芳香胺类固化剂是目前使用较为普遍的胺类固化剂。其中蛋白质族胺类是极为常用的常压固化剂,它们的固化速度较快,反应时候放出的热能也会推动树脂与固化剂反应。但是这类固化剂对人体具有刺激作用,固化产物较脆并且耐热性差。而芳香族胺类固化剂的分子中含有稳定的苯环结构,反应活性较差,需要在加热条件下固化,得到的固化产物的热变形温度较高,耐化学药品性、电和机械性能较好。此外,叔胺类化合物极为特殊,除可以做固化剂选用外。叔胺对于固化反应的指导作用与其分子结构中的电子

云强度及原子长度有关。单离子上的电子云强度会越大,原子长度越短,其指导作用便会越明显。胺类固化剂通常为液体,毒性和腐蚀性相对较大。

3 塑封用填充料最新研究进展

填料在封装中发挥着更大的作用。添加其他填料可以改善封装材料的某些性能。 Si_3N_4 : 硅酰胺不仅是环氧模塑料的理想填充材料,也是电子封装的理想基板材料。这是因为纳米氮化硅(Si_3N_4)具有高化学稳定性和高耐热性。其优异的机械性能和良好的介电性能在微电子、光电子和光学器件领域具有广泛的应用前景。可降低封装树脂的线膨胀系数、热应力、吸收和成型收缩率,提高机械性能、导热性、阻燃性和热变形温度,提高耐磨性。 Al_2O_3 : Al_2O_3 是一种具有高硬度和耐化学性的优质无机材料,降低了导热值和塑料固化物的收缩系数,降低塑料固化物的轴向线性和膨胀收缩系数,提高其他环氧树脂材料固化物的整体导热性、硬度和固化强度。 $\text{Al}-\text{O}$ 有多种晶型,分析比较一般的 α 、 β 、 γ 晶型,发现 α - Al 和 O 是最稳定的晶型。填料中的添加剂含量在一定浓度范围内,可有效率地提高改性环状过氧乙炔固化填料试样的弯曲效应强度、拉伸效应强度和其抗冲击效应强度。 AlN : 在实际应用中,电子设备必须在非常厚的环境温度范围内可靠运行,那将有利于封装材料应该良好的耐腐蚀性,与此同时封装材料必须具备良好的耐腐蚀性。提高电器元件的散热性和寿命,提高工作稳定性。目前,新方法是使用 AlN 作为填料。 AlN 材料:(1)趋近 BeO 及 SiC ,具备比 Al_2O_3 低5倍以上的高热导率(大约 $270\text{w}/(\text{mK})$)。(2)各种热流体薄膜极的使用性能(介电常数、介电损耗、表面积及介导总电流及热导输出功率、介电强度)都优异。(3)机器人使用性能难,可在室温之下烧结。(4)纯度低。(5)无毒。(6)可采纳铸造生产工艺做成。因而, AlN 可以当作一种良好的填料来提升EP封装的热使用性能。随着填料品质平均分的增多,热膨胀系数增大,当填料品质平均分高达20%时候,增大率增大。

4 塑封材料工业产量低、技术水平低的原因

(1)我国数字化产业起步较晚,尤其是以集成电路为代表的微电子封装产业起步较晚。严格说来,我国的玻璃封装文化产业起步于20世纪90年代,在微电子封装方面的投入不足,认识也不足,拉大了与国外先进水平的距离。(2)行业内恶性竞争频发,导致市场竞争无序。很多企业不是凭着内功寻求合适的市场定位,而是散布有限的资金和人力,引发低端竞争。

(3)塑料封装行业科研薄弱,人力资源严重不足。人才仍然是我们面临的主要问题,事实证明,如果公司没有一流的人才,特别是没有一流的管理人才,公司成功的机会几乎可以忽略不计。(4)缺少塑料封装行业科研机构。现阶段我国还没有权威的塑料封装材料品质认证专门机构及先进的科研部门。(5)重生产而轻发展是我国塑料封装生产商普遍存在的难题,这种现象的存在也是造成财务困难的重要原因。

5 针对塑封材料存在问题的改进对策

为了迅速扭转塑料封装材料的落后发展趋势,必须在较短的时间内采用强有力保护措施,保障玻璃封装建筑材料行业的健康发展。(1)加快塑料封装行业资产重组步伐,形成规模化企业集团,积极参与在市场竞争中,提高企业的竞争力。(2)构建高水平、权威的科研院所,为提升企业产品品质提供技术设备保证及技术支持。(3)培养一批科技人才,确保塑料封装行业的实力,提高公司的产品质量。为商品迈向国际打下了根底。(4)加强对于玻璃封装行业的支持工作力度,支持玻璃封装行业的发展,在财政资金及政策措施上给予大力支持。(5)支持批量原辅材料企业、支持玻璃封装建筑材料生产企业,降低生产成本,提升玻璃封装建筑材料企业的消费市场竞争能力。

6 结语

电子封装技术设备正处于快速发展阶段,聚合物封装材料具有广阔的应用前景,开发研讨使用性能更优异、应用更广泛的电子封装建筑材料现实意义重大。以后,数字化塑封建筑材料将向高硬度、低传热性、低绝缘性、低碳化、低成本化发展。

参考文献:

- [1] 张峰,吕虎,刘常玉.摩擦材料用耐高温酚醛树脂的合成[J].广州化工,2011(02):83-84,108.
- [2] 张建英,徐卫兵,周正发,等.高绝缘导热环氧塑封料的制备及表征[J].高分子材料科学与工程,2020,36(09):111-114.
- [3] 同[2].