

P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

WOJCIECH MAZELA, PIOTR CZUB^{*)}, JAN PIELICHOWSKI

Politechnika Krakowska

Samodzielna Katedra Chemii i Technologii Tworzyw Sztucznych

ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

Zastosowanie żywic epoksydowych w elektronice i optoelektronice

Cz. I. WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE I STABILNOŚĆ TERMICZNA ŻYVIC EPOKSYDOWYCH STOSOWANYCH DO HERMETYZACJI URZĄDZEŃ ELEKTRONICZNYCH

APPLICATION OF EPOXY RESINS IN ELECTRONICS AND OPTOELECTRONICS. Part I. MECHANICAL PROPERTIES AND THERMAL STABILITY OF EPOXY RESINS USED FOR ENCAPSULATION OF ELECTRONIC DEVICES

Summary — The problems concerning electronic circuitry encapsulation with epoxy resins (EP resins) were discussed in this literature review. Types of most important components of epoxy molding compounds (Table 1) as well as their functions in the epoxy systems and requirements concerning them were presented. In the encapsulated semiconductor structure (Fig. 1) an analysis of the spots of internal stresses occurrence and the reasons of them [equations (1) and (2)] causing the microcircuit system damage were presented. As well the current directions of research on new EP resins warranting the operational reliability of the integrated circuits produced recently, fulfilling the requirements of new technologies of electronic industry. There is also presented a review of modified epoxy molding compounds characterized with small values of flexural modulus and the same time as high as possible glass transition temperature allowing to keep small value of the coefficient of thermal expansion [scheme A and B, equation (3)]. Modification has been carried out by introducing of flexible domains or biphenyl segments [formula (1)] to EP matrix.

Key words: epoxy resins, epoxy molding compounds, integrated circuits, encapsulation, modification, internal stresses.

Żywice epoksydowe (żywice EP) są jednymi z najważniejszych polimerów, które znalazły bardzo szerokie zastosowanie m.in. w przemyśle elektronicznym, optoelektronicznym, w telekomunikacji, motoryzacji oraz

^{*)} Autor, do którego należy kierować korespondencję; e-mail: pczub@usk.pk.edu.pl, tel.: (012) 628 21 29

w przemyśle zbrojeniowym i kosmicznym [1, 2]. Liczne możliwości zastosowania wynikają z właściwości jakie charakteryzują tę grupę materiałów, mianowicie z bardzo dobrych właściwości mechanicznych, dużej odporności termicznej i chemicznej, małego skurczu podczas utwardzania, korzystnych właściwości dielektrycznych, małej chłonności wody oraz bardzo dobrej adhezji do różnego rodzaju podłoży. Istotne znaczenie mają również duże możliwości chemicznej modyfikacji, wynikające z obecności reaktywnego ugrupowania epoksydowego, a także drugorzędowej grupy hydroksylowej [3, 4].

W przemyśle elektronicznym i dziedzinach pokrewnych żywice epoksydowe stosuje się najczęściej jako materiały do konstrukcji obudów i hermetyzacji elementów półprzewodnikowych oraz wszelkiego rodzaju podzespołów elektronicznych. W porównaniu z innymi materiałami o podobnym zastosowaniu, takimi jak metale, materiały ceramiczne, żywice fenolowe lub krzemooorganiczne, żywice EP wyróżniają się bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi i termicznymi, korzystną ceną oraz możliwością uzyskania dużej wydajności produkcji. W połączeniu z włóknami szklanymi żywice te stanowią materiał kompozytowy powszechnie stosowany do produkcji płytek obwodów drukowanych. Ponadto wykorzystuje się je w postaci klejów i spoiw do montażu podzespołów elektronicznych. Żywice EP z napełniaczami metalicznymi (np. ze sproszkowanym srebrem lub, rzadziej, złotem) znalazły zastosowanie jako kleje przewodzące. Bardzo ważną grupą są również żywice o właściwościach ciekłokrystalicznych, stosowane do konstrukcji wyświetlaczy. Żywice epoksydowe wykorzystuje się ponadto do zatapiania elementów w urządzeniach optoelektronicznych, gdzie istotne znaczenie ma dobra przezroczystość usieciowanego materiału. Znaczne ilości żywic są zużywane również w elektrotechnice, m.in. w transformatorach oraz do wytwarzania różnego rodzaju izolatorów [1].

W niniejszej, pierwszej części naszego przeglądu przedstawiamy szereg zagadnień związanych z procesem hermetyzacji układów scalonych, m.in. wymagania jakie powinien spełniać polimer, aby zapewnić niezawodność i trwałość mikroukładów. Zwróciliśmy przy tym szczególną uwagę na przyczyny i skutki występowania naprężeń wewnątrz izolowanych elementów oraz na termomechaniczną charakterystykę materiałów stosowanych do hermetyzacji. Przedstawiliśmy również aktualne kierunki badań nad nowymi materiałami, które powinny zapewnić prawidłowe funkcjonowanie układów scalonych zarówno obecnie produkowanych, jak i perspektywicznych, spełniających wymagania nowych technologii rozwijanych w przemyśle elektronicznym.

PROCES HERMETYZACJI — CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA

Hermetyzacja podzespołów i zespołów elektronicznych ma na celu zabezpieczenie tych urządzeń przed

szkodliwym działaniem czynników zewnętrznych — wilgoci, tlenu, agresywnych chemikaliów, kurzu, mikroorganizmów, promieniowania widzialnego i niewidzialnego — oraz zapewnienie ich izolacji elektrycznej i uchronienie przed mechanicznymi uszkodzeniami. Ze względu na dużą wrażliwość podzespołów elektronicznych na obecność wilgoci i zanieczyszczeń, proces hermetyzacji ma istotne znaczenie z punktu widzenia ich prawidłowego działania i niezawodności. Dzięki małym kosztom i stosunkowo łatwym metodom przetwórstwa, >90 % materiałów stosowanych do hermetyzacji stanowią polimery, wśród których najczęściej wykorzystuje się żywice EP z dodatkiem od 70—90 % mas. napełniacza w postaci mączki kwarcowej [5].

W zależności od konstrukcji i wymagań stawianych zabezpieczanym elementom, jak również od rodzaju materiału izolacyjnego, proces hermetyzacji prowadzi się na drodze zalewania, odlewania, hermetyzacji metodą maczania, zaprasowywania przetłoczonego tłoczywem proszkowym lub w wyniku natryskiwania [6]. Spośród wymienionych metod w produkcji masowej największe zastosowanie ma zaprasowywanie przetłoczone. Proces ten charakteryzuje się małą pracochłonnością oraz możliwością uzyskania jednolitego, geometrycznego kształtu gotowych elementów, a ponadto niezawodnością zaprasowywanych podzespołów.

Największe znaczenie mają tłoczywa epoksydowe należące do grupy tłoczyw termoutwardzalnych i wprowadzone po raz pierwszy na rynek pod koniec lat pięćdziesiątych. Obecnie są one najważniejszą grupą tłoczyw intensywnie badanych i wykorzystywanych do hermetyzacji zminiaturyzowanych elementów elektronicznych, takich jak mikroelektroniczne układy funkcjonalne (układy scalone) oraz do hermetyzacji innych urządzeń typu diod, tranzystorów bądź kondensatorów [7]. Tłoczywa EP stosuje się również jako warstwę zabezpieczającą krawędzie płytek półprzewodnikowych w procesie wytrawiania masy krzemowej roztworem wodorotlenku tetrametyloamoniowego. Proces ten ma miejsce podczas analizy uszkodzeń w niektórych nowych typach hermetyzacji, np. w hermetyzacji struktur z kontaktem sferycznym [8].

TŁOCZYWA EPOKSYDOWE DO HERMETYZACJI — WYMAGANIA, FUNKCJE I SKŁAD

Szybko rozwijający się przemysł elektroniczny stawia coraz wyższe wymagania w stosunku do tłoczyw epoksydowych, stosowanych zwłaszcza do hermetyzacji czynnych elementów elektronicznych. Dotyczą one właściwości technologicznych, fizykochemicznych, elektrycznych oraz tzw. czystości materiałowej, czyli braku niepożądanych zanieczyszczeń (jony chloru, sodu, potasu lub żelaza) [9]. Równie ważna jest trwałość, niezawodność i odporność zahermetyzowanych elementów na działanie zmiennych warunków klimatycznych. Szczególną uwagę zwraca się na wytrzymałość

Tabela 1. Najczęściej stosowane składniki tłoczyw EP przeznaczonych do hermetyzacji elementów elektronicznych [11–17]

Table 1. Most frequently used components of EP molding compounds used for encapsulation of electronic devices [11–17]

Składnik	Zawartość % mas.	Budowa chemiczna składnika
Żywica epoksydowa	10–30	żywice epoksynowolakowe (np. o-krezolowa żywica epoksynowolakowa [11–15])
	3–4	żywice epoksydowe na podstawie pochodnych bifenyli [16]
	3	żywice epoksydowe modyfikowane siloksanami [15]
Utwardzacz	5–15	żywice fenolowe (np. nowolakowa żywica fenolowo-formaldehydowa [11, 13–15]), aminy (np. 1-metyloimidazol [7]), bezwodniki [11]
Przyspieszacz utwardzania	<1	fosfiny (np. trifenylofosfina [13, 14]), aminy (imidazol [11, 16]), mocznik [11]
Napełniacz	60–95	SiO ₂ [7, 11–17], Si ₃ N ₄ [11], AlN [11]
Środek zmniejszający palność	1–15	bromowane żywice epoksydowe, tetrabromodian [13, 14]
	<1	Sb ₂ O ₃ [13–16]
Środek wspomagający łączenie napełniacza z żywicą	<1	silany (np. γ-aminopropylotrietoksylan [15]), tytaniany [11]
Czynnik ograniczający naprężenia wewnętrzne	0–2	polimery krzemooorganiczne [11], akrylan butylu [11]
Barwnik	<1	sadza [11–16]
Środek ułatwiający wyjęcie tłoczywa z formy (środek antyadhezyjny)	<1	polimery krzemooorganiczne [11], wosk karnauba [11, 15]

mechaniczną, termiczną oraz chłonność wody, bowiem wilgoć i podwyższona temperatura są najważniejszymi czynnikami powodującymi uszkodzenia hermetyzowanych elementów elektronicznych.

Hermetyzacja układu scalonego powinna spełniać trzy zasadnicze funkcje, mianowicie [10]:

— elektryczną — zabezpieczać ścieżki elektryczne prowadzące od struktury półprzewodnikowej do zewnętrznych wyprowadzeń,

— termiczną — zapewnić dobre odprowadzenie ciepła ze struktury półprzewodnikowej do otoczenia,

— mechaniczną — chronić struktury półprzewodnikowe przed niesprzyjającym oddziaływaniem otoczenia (wilgoć, uderzenia, wibracje) oraz dostosować mikrono-

we wymiary układów scalonych do wymiarów standardowych (wielkość i liczba wyprowadzeń).

Podstawowe składniki tłoczywa stanowią zwykle: stała żywica, utwardzacz i napełniacz. Początkowo stosowano mało- i średniocząsteczkowe dianowe żywice EP, a następnie — w celu zwiększenia odporności termicznej tłoczywa i jego stabilności w trakcie przechowywania — również żywice epoksynowolakowe. Dalszą poprawę stabilności termicznej i zmniejszenie chłonności wody uzyskano wprowadzając żywice wielofunkcyjne.

Obecnie najczęściej stosowane podstawowe składniki tłoczywa EP wykorzystywanego do hermetyzacji to: o-krezolowa żywica epoksynowolakowa oraz pełniąca funkcję utwardzacza nowolakowa żywica fenolowo-formaldehydowa [5]. Tam gdzie wskazana jest mała lepkość kompozycji, ułatwiająca wprowadzenie dużej ilości napełniacza, stosuje się żywice epoksydowe typu pochodnych bifenyli.

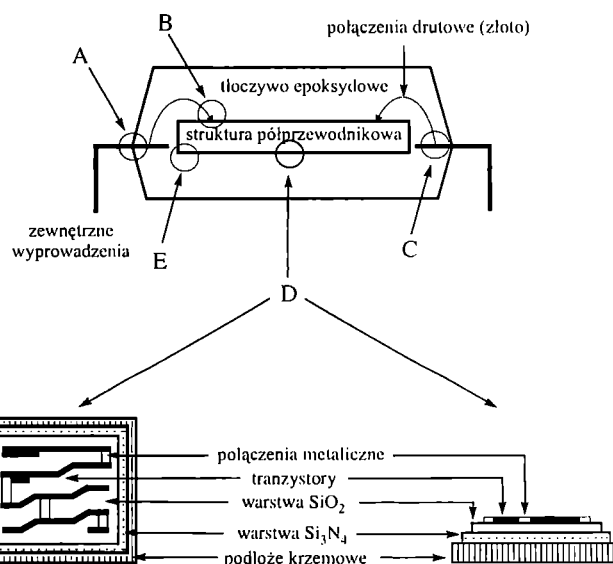
W tabeli 1 przedstawiono przykłady składników tłoczywa EP, stosowanego do hermetyzacji elementów elektronicznych. Skład ten może znacznie się różnić w zależności od producenta i od specyfiki konkretnego zastosowania [11].

WPLYW OTOCZENIA

Na każdym z etapów — wytwarzanie, testowanie, przechowywanie oraz właściwa praca — zahermetyzowane układy scalone są narażone na zmienne warunki otoczenia (temperatura, wilgotność).

Uwarunkowania konstrukcyjne

Układy scalone stanowią struktury złożone (rys. 1), zbudowane najczęściej z pięciu materiałów o różnych



Rys. 1. Przekrój typowej struktury półprzewodnikowej w obudowie (objaśnienia symboli w tekście)

Fig. 1. Section of conventional semiconductor chip package

współczynnikach rozszerzalności cieplnej, dlatego też zmiany temperatury mogą powodować powstawanie wewnętrznych naprężeń prowadzących do uszkodzenia mikroukładu [18]. Miejsca koncentracji naprężeń stanowią zwłaszcza naroża poszczególnych elementów (rys. 1, element E) oraz krawędzie powierzchni podziału między częściami z różnych materiałów, np.: zewnętrzne wyprowadzenia—polimer (A) oraz wielowarstwowa struktura półprzewodnikowa—polimer (D). W przypadku nieodpowiednio dobranych materiałów, cykliczne zmiany temperatury mogą prowadzić również do zerwania połączeń drutowych lub uszkodzenia miejsc kontaktu zarówno ze strukturą półprzewodnikową (B), jak i z zewnętrznymi wyprowadzeniami mikroukładu (C). Szeroką, jakościową i ilościową charakterystykę miejsc występowania naprężeń w zahermetyzowanych urządzeniach elektronicznych przedstawił Amagai [19].

Naprężenia wewnętrzne

Typowa wartość liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej (α) krzemowego chipu (struktury półprzewodnikowej) wynosi $2,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, a w przypadku stopu Ni-Fe, z którego najczęściej wykonuje się ramki wyprowadzeniowe — $4,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, natomiast tłoczywa epoksydowego — $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Termiczne naprężenia wewnętrzne (S), spowodowane występowaniem różnic wartości współczynnika α , można przedstawić równaniem (1) [13]:

$$S = K \int_{T_1}^{T_2} (\alpha_{r1} - \alpha_s) E_{r1} dT \quad (1)$$

gdzie: K — stała geometryczna, α_{r1} — współczynnik rozszerzalności cieplnej żywicy, α_s — współczynnik rozszerzalności cieplnej krzemowej struktury półprzewodnikowej, E_{r1} — moduł Younga żywicy.

Ponieważ $\alpha_{r1} \gg \alpha_s$, równanie (1) można uprościć do następującej postaci:

$$S = K \int_{T_1}^{T_2} \alpha_{r1} E_{r1} dT \quad (2)$$

Tak więc, naprężenia tworzące się na granicy: struktura półprzewodnikowa—polimer zależą od modułu Younga i współczynnika rozszerzalności cieplnej żywicy EP.

Oprócz różnych wartości współczynnika α materiałów tworzących układ zahermetyzowany, inną przyczyną powstawania naprężeń wewnętrznych może być skurcz występujący podczas utwardzania żywicy EP. Jednak w przypadku tłoczyw epoksydowych, objętościowy skurcz utwardzania jest względnie mały, nie przekracza bowiem na ogół 1 %. Pomimo, iż niektórzy autorzy sugerują jego znaczny wpływ na powstawanie naprężeń wewnętrznych [20], powszechnie uważa się, że największe znaczenie mają jednak różnice wartości α poszczególnych materiałów.

NOWE TŁOCZYWA DO NOWYCH TECHNOLOGII

Rozwój elektroniki następuje w kierunku znacznej miniaturyzacji podzespołów, jednocześnie jednak rosną wymiary struktur półprzewodnikowych [21] (chipów), powstają układy o coraz większym stopniu scalenia (np. ULSI — *Ultra-Large-Scale-Integration*) [19], a obudowy są coraz mniejsze i cieńsze, w wyniku czego stają się bardziej podatne na uszkodzenia spowodowane naprężeniami wewnętrznymi. W związku z tym konieczne stało się poszukiwanie nowych tłoczyw epoksydowych, charakteryzujących się występowaniem małych wartości S i mogących zagwarantować niezawodność pracy urządzeń półprzewodnikowych.

Ponadto nowe technologie hermetyzacji układów scalonych, takie jak tzw. montaż powierzchniowy, w trakcie którego tłoczywo nagrzewa się do temp. ok. $225 \text{ }^\circ\text{C}$ [10], stanowią dodatkową przyczynę powstawania termicznych naprężeń wewnętrznych. W celu zapewnienia optymalnej ochrony zahermetyzowanych elementów, temperatura zeszklenia tłoczywa epoksydowego powinna być wyższa od temperatury tłoczenia, mieszczącej się w zakresie $150\text{--}180 \text{ }^\circ\text{C}$ i jednocześnie wyższa od temperatury występującej lokalnie zarówno w ciągu procesu technologicznego, jak i podczas późniejszej eksploatacji urządzenia. Niska temperatura zeszklenia wpływa na pogorszenie się istotnych w przypadku hermetyzacji właściwości tłoczywa. Mianowicie wzrasta m.in. stopień dyfuzji wilgoci, stała dielektryczna i współczynnik rozproszenia energii, a także wartość współczynnika α . Ten ostatni czynnik powoduje wzrost odkształceń poprzecznych pomiędzy tłoczywem i poszczególnymi elementami układu, co prowadzi do jego uszkodzenia. Przyjmuje się, że temperatura zeszklenia tłoczywa powinna przekraczać $200 \text{ }^\circ\text{C}$.

MODYFIKACJA HERMETYZUJĄCYCH ŻYWIC EPOKSYDOWYCH

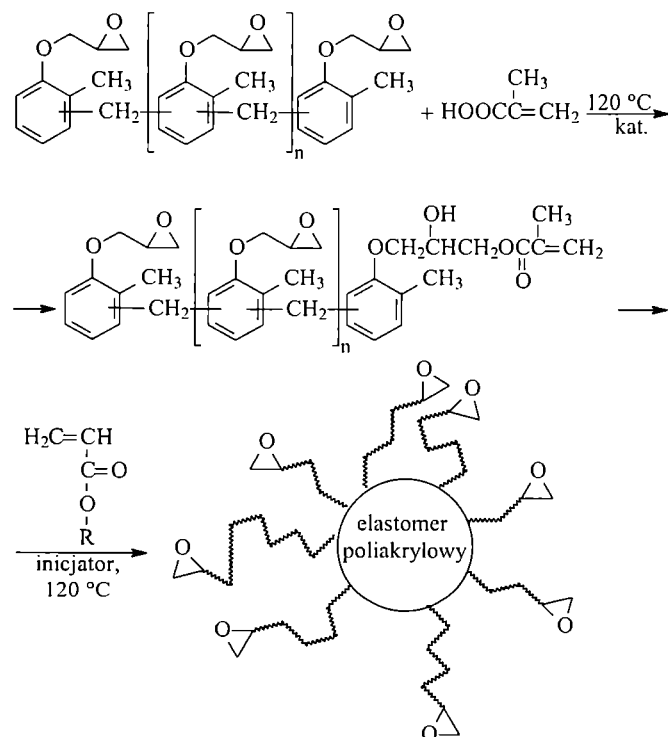
Poprawę odporności cieplnej można uzyskać np. zwiększając gęstość usieciowania żywicy EP, usztywniając łańcuchy główne [22] lub wprowadzając do żywicy skondensowane pierścienie aromatyczne typu bifenylu bądź naftalenu [23, 24]. Żywice epoksydowe utwardzone za pomocą typowych utwardzaczy aminowych, bezwodników kwasowych i żywic nowolakowych są zwykle w temperaturze pokojowej materiałami sztywnymi i kruchymi, charakteryzującymi się dużą wytrzymałością na zginanie, ściskanie i rozciąganie, dużym modułem sprężystości oraz bardzo małym wydłużeniem przy zerwaniu i często niewielką udarnością.

Wprowadzanie domen elastycznych

Spośród szeregu metod prowadzących do zmniejszenia modułu Younga, stosowanych do hermetyzacji materiałów epoksydowych, najczęściej opisywane w litera-

turze techniki polegają na wprowadzeniu elastycznych fragmentów (np. ciekłych kauczków z końcowymi grupami karboksylowymi, aminowymi lub hydroksylowymi), które — w wyniku segregacji faz — tworzą w sztywnej matrycy żywicznej elastyczne domeny. Jako jedne z pierwszych zastosowano kopolimery butadien-akrylonitril zakończone grupami karboksylowymi — CTBN (*Carboxyl Terminated Butadiene-Acrylonitrile Copolymers*) [25—31] lub aminowymi — ATBN [32]. Zastosowanie kauczków zakończonych grupami karboksylowymi lub aminowymi umożliwia chemiczne połączenie elastycznych fragmentów struktury z żywicą epoksydową, w wyniku czego otrzymuje się dwufazowe materiały składające się z elastycznych domen rozproszonych w matrycy epoksydowej. Ponieważ łączenie elastycznych cząstek z żywicą epoksydową zachodzi w trakcie utwardzania, sposób rozproszenia tych cząstek w matrycy w znacznym stopniu zależy od sposobu ich powstawania oraz warunków przetwarzania i sieciowania (np. od temperatury) [33].

Nierównomierna separacja faz może być przyczyną znacznego obniżenia temperatury zeszklenia. Co więcej, regulowanie wymiarów i rozmieszczenia powstających domen jest trudne; mogą się tworzyć cząstki o bardzo zróżnicowanych wymiarach, co uniemożliwia tym samym otrzymywanie produktów końcowych o powtarzalnych właściwościach.



Schemat A. Modyfikacja *o*-krezolowej żywicy epoksynowolakowej kauczukiem akrylowym

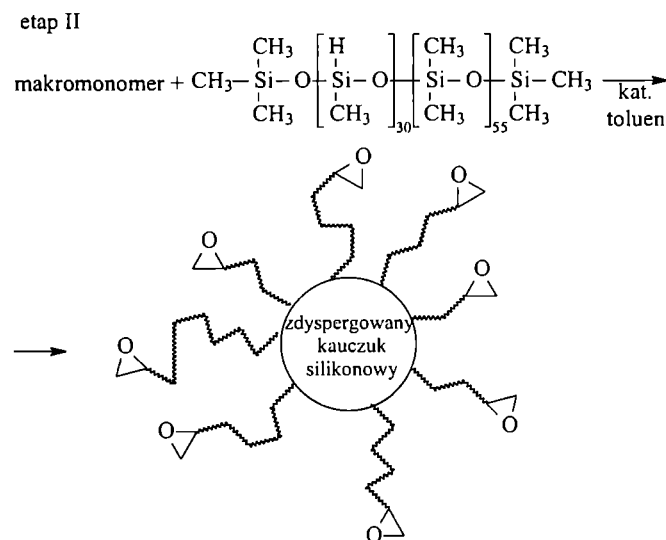
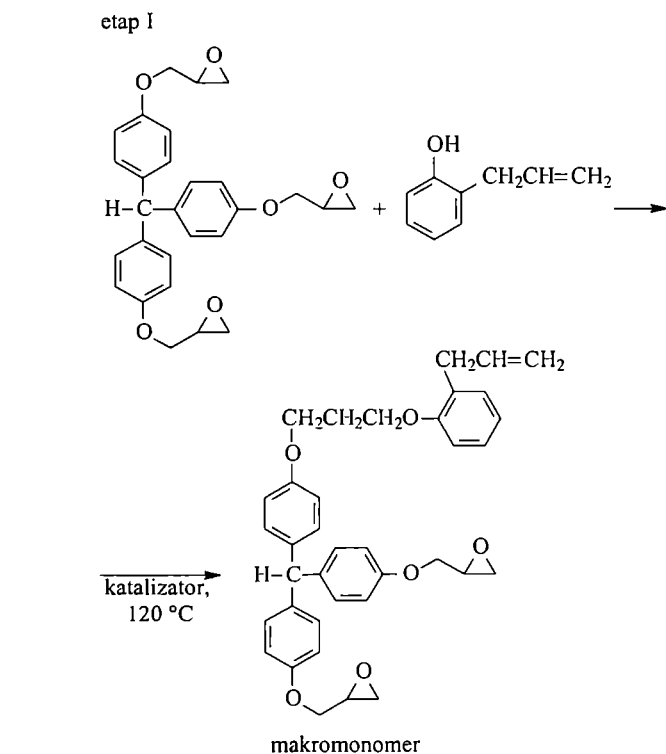
Scheme A. Modification of *o*-cresol novolac epoxy resin with acrylate rubber

Według Ho i Wang a szereg wspomnianych trudności można zminimalizować uzyskując stabilne dyspersje cząstek elastycznych wewnątrz nieusieciowanej żywicy epoksydowej [12, 34]. Autorzy ci przeprowadzili za pomocą kwasu metakrylowego część grup epoksydowych wyjściowej *o*-krezolowej żywicy epoksynowolakowej w winylowe pochodne, otrzymując w ten sposób reaktywne makromonomery (schemat A) [35]. Następnie poddali je reakcji polimeryzacji z innymi monomerami akrylowymi, w wyniku czego powstała stabilna dyspersja elastycznych domen w matrycy epoksydowej.

Zdyspergowany kauczuk akrylowy efektywnie zwiększa odporność na obciążenia dynamiczne utwardzonej żywicy w wyniku zmniejszenia współczynnika rozszerzalności cieplnej i modułu sprężystości przy zginaniu, powodując przy tym jedynie kilkustopniowe obniżenie temperatury zeszklenia. W zależności od wymiarów podstawnika w monomerze akrylowym, materiały utwardzone za pomocą nowolakowej żywicy fenolowo-formaldehidowej mają temperaturę zeszklenia w przedziale 189—199 °C. Podzespoły elektroniczne zaizolowane tłoczywem otrzymanym na podstawie zmodyfikowanej *o*-krezolowej żywicy epoksynowolakowej wykazują doskonałą odporność na cyklicznie zmienne obciążenia termiczne oraz charakteryzują się długotrwałą żywotnością.

Do modyfikacji żywic EP stosowano również kauczuki silikonowe [14, 15, 36, 37]. W celu poprawy właściwości mechanicznych *o*-krezolowej żywicy epoksynowolakowej utwardzanej żywicą fenolowo-nowolakową, użyto poli(dimetylosiloksanów) o ciężarach cząsteczkowych 900, 1680, 3000 lub 4600 g/mol, zakończonych grupami aminowymi [14]. Podobnie jak w przypadku kauczków akrylowych, otrzymano stabilne dyspersje kauczuku silikonowego w matrycy EP. Jednocześnie stwierdzono istotny wpływ ciężaru cząsteczkowego użytego polisiloksanu na właściwości mechaniczne i termiczne modyfikowanej żywicy. Najlepsze rezultaty uzyskano w przypadku siloksanu o największym ciężarze cząsteczkowym, który wykazywał znaczne zmniejszenie współczynnika rozszerzalności cieplnej i modułu sprężystości z jednoczesnym zachowaniem wysokiej temperatury zeszklenia wynoszącej 163 °C.

Modyfikację kauczukami silikonowymi stosuje się również w odniesieniu do żywic wielofunkcyjnych [36—38]. Tego typu żywice umożliwiają otrzymanie materiałów o wysokim stopniu usieciowania, charakteryzujących się dobrą stabilnością termiczną, ale względnie dużą kruchością. Lin i współpr. [37] przedstawili wyniki badań nad syntezą nowych, trójfunkcyjnych żywic EP modyfikowanych poli(dimetylosiloksanem) o $M_n = 6000$ g/mol. W otrzymanym uprzednio eterze poliglicydylowym część grup epoksydowych przeprowadzano za pomocą 2-allylofenolu w pochodne winylowe, uzyskując reaktywne makromonomery (etap I). Na etapie II w reakcji z odpowiednim poli(dimetylosiloksanem) powstawała struktura, w której cząstki kauczuku silikonowego



Schemat B. Modyfikacja trójfunkcyjnej żywicy epoksydowej kauczukiem silikonowym

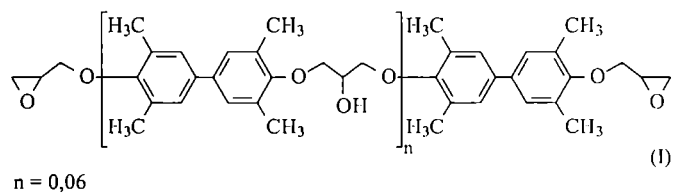
Scheme B. Modification of trifunctional epoxy resin with silicon rubber

były rozproszone wewnątrz matrycy epoksydowej (schemat B). Taka modyfikacja znacznie redukuje naprężenia wewnętrzne w żywicy EP i powoduje bardzo niewielkie obniżenie temperatury zeszklenia — do wartości 188 °C, czyli tylko o 1 °C w porównaniu z żywicą niemodyfikowaną.

Termoplastyczne poliuretany i poliuretany modyfikowane polisiloksanami stanowią kolejne środki stosowane do uelastyczniania żywic EP [15]. Powodują one

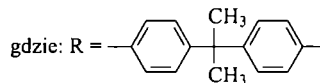
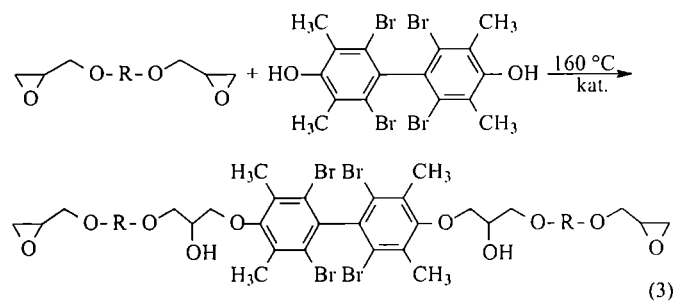
ograniczenie naprężeń wewnętrznych w wyniku zmniejszenia modułu sprężystości przy zginaniu.

W większości opisanych przykładów wprowadzania do matrycy EP domen elastycznych wiąże się ono z reguły z jednoczesnym obniżeniem temperatury zeszklenia i zmniejszeniem odporności termicznej utwardzonych produktów. Efekt redukcji naprężeń wewnętrznych bez spadku stabilności termicznej osiągnięto wprowadzając do żywicy segmenty typu bifenylu, np. stałą żywicę dwufunkcyjną na podstawie tetrametylobifenylu („Epikote YX-4000”), o równoważniku epoksydowym 180 [wzór (1)] [39, 40]. Utwardzając wymienioną



żywicę 3,3'-dimetylobenzydyną uzyskano produkt o temperaturze zeszklenia 200 °C. Ograniczenie naprężeń związane jest tu ze zmniejszaniem modułu sprężystości podłużnej w obszarze szklistym ze względu na małą ruchliwość segmentów bifenylowych. Wzrost udziału tych segmentów sprzyja także zwiększeniu stabilności termicznej usieciowanych żywic.

Autorzy pracy [41] otrzymali dianowe żywice EP modyfikowane halogenową pochodną bifenylu [równanie (3)]. Takie żywice po usieciowaniu wykazują dużą



odporność termiczną, a ze względu na obecność bromu — również zmniejszoną palność. Żywice EP oparte na strukturze bifenylu zastosowano m.in. jako składniki tłoczyw do hermetyzacji urządzeń półprzewodnikowych [42—49], do otrzymywania żywicznych warstw klejących używanych podczas montażu półprzewodników [50] oraz do produkcji płytek obwodów drukowanych [51].

PODSUMOWANIE

Rozwój przemysłu elektronicznego w kierunku miniaturyzacji podzespołów z jednoczesnym zwiększe-

niem wymiarów struktur półprzewodnikowych wymaga starannego doboru materiałów przeznaczonych do hermetyzacji. Aby zapewnić niezawodność i trwałość elementów elektronicznych, stosowane materiały powinny charakteryzować się małymi wartościami modułu sprężystości i jednocześnie możliwie najwyższą temperaturą zeszklenia, pozwalającą na utrzymanie małej wartości współczynnika rozszerzalności cieplnej.

LITERATURA

1. Czub P., Bończa-Tomaszewski Z., Penczek P., Pieli-chowski J.: „Chemia i technologia żywic epoksydo-wych”, wyd. IV, WNT, Warszawa 2002.
2. Sinnadurai N.: *Microelectron. Reliab.* 1996, **36**, 1001.
3. Pieli-chowski J., Puszyński A.: „Technologia twor-zyw sztucznych”, wyd. V, WNT, Warszawa 1998.
4. Ellis B.: „Chemistry and Technology of Epoxy Res-ins”, Chapman & Hall, Londyn 1994.
5. Lin C. H., Huang J. M., Wang C. S.: *Polymer* 2002, **43**, 2959.
6. Rozdział P.: „Tworzywa sztuczne w elektronice”, WNT, Warszawa 1970.
7. Yoda N.: *Polym. Adv. Techn.* 1997, **8**, 215.
8. Liebert S.: *Microelectron. Reliab.* 2002, **42**, 1939.
9. Fabrycy E., Królikowski W., Fidel G.: *Polimery* 1986, **31**, 148.
10. Herard L.: *Microelectron. Eng.* 1999, **49**, 17.
11. Lantz L., Hwang S., Pecht M.: *Microelectron. Reliab.* 2002, **42**, 1163.
12. Ho T. H., Wang C. S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1994, **51**, 2047.
13. Ho T. H., Wang C. S.: *Polymer* 1996, **37**, 2733.
14. Shieh J. Y., Ho T. H., Wang C. S.: *Angew. Makromol. Chem.* 1995, **224**, 21.
15. Ho T. H., Wang C. S.: *Europ. Polym. J.* 2001, **37**, 267.
16. *Pat. USA* 6 194 491 (2001).
17. *Pat. USA* 5 364 893 (1994).
18. Rodriguez M. P., Shamma N. Y. A.: *Microelectron. Reliab.* 2001, **41**, 517.
19. Amagi M.: *Finite Elements in Analysis and Design* 1998, **30**, 97.
20. Tai H. J., Chou H. L.: *Eur. Polym. J.* 2000, **36**, 2213.
21. Barrett J.: *Microelectron. Reliab.* 1998, **38**, 1277.
22. Matsumoto A., Hasegata K., Fukuda A.: *Polym. Int.* 1993, **31**, 275.
23. Wang C. S., Lee M. C.: *Polym. Bull.* 1998, **40**, 623.
24. *Pat. europejski* 0 428 871 (1998).
25. Manzione L. T., Gillham J. K., McPherson C. A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1981, **26**, 889.
26. *Pat. niemiecki* 3 130 708 (1983).
27. Verchere D., Sautereau H., Pascault J. P., Moschiar S. M., Ricardi C. C., Williams J. J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1990, **41**, 467.
28. Verchere D., Pascault J. P., Sautereau H., Moschiar S. M., Ricardi C. C., Williams J. J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1991, **42**, 701.
29. *Pat. USA* 5 334 662 (1994).
30. *Pat. koreański* 9 511 904 (1995).
31. Meister J. J.: „Polymer Modification”, Marcel Dekker, INC, Nowy Jork 2000.
32. *Pat. USA* 5 075 379 (1991).
33. Manzione L. T., Gillham J. K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1981, **26**, 889.
34. *Pat. USA* 5 919 844 (1999).
35. Ho T. H., Wang C. S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1993, **53**, 477.
36. Shieh J. Y., Ho T. H., Wang C. S.: *Angew. Makromol. Chem.* 1997, **245**, 125.
37. Lin L. L., Ho T. H., Wang C. S.: *Polymer* 1997, **38**, 1997.
38. Wang C. S., Lee M. C.: *Polym. Bull.* 1998, **40**, 623.
39. Ochi M., Yamashita K., Yoshizumi M., Shimbo M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1989, **38**, 789.
40. Shiraishi T., Motobe H., Ochi M., Nakanishi Y., Ko-nishi I.: *Polymer* 1992, **33**, 2975.
41. Wang C. S., Berman J. R., Walker L. L., Mendoza A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1991, **43**, 1315.
42. *Pat. USA* 5 360 837 (1994).
43. *Pat. USA* 5 298 548 (1994).
44. *Pat. USA* 5 567 749 (1996).
45. *Pat. USA* 6 358 629 (2001).
46. *Zgłosz. pat. USA* 146 565 (2002).
47. *Pat. USA* 6 162 878 (2000).
48. *Pat. USA* 6 194 491 (2001).
49. *Pat. USA* 6 358 629 (2002).
50. *Zgłosz. pat. USA* 025 431 (2002).
51. *Pat. USA* 6 015 872 (2000).

Otrzymano 11 VII 2003 r.