

国际电子元器件新技术

电子工业部阻容专业科技情报网译

一九八六年六月

国际电子元器件新技术

《电子元件与材料》1986年增刊

(四川省期刊登记证第146号)

◆

电子工业部阻容专业科技情报网

◆

四川省郫县犀浦印刷厂印刷

目 录

有 机 材 料

电子灌注与包封材料聚氨基甲酸酯/聚硫化物的工艺及应用

R. E. Meyer 著, 杨大本译 (1)

高可靠混合集成电路; A. Sato, M. Ushigome, F. Matsumura 著, 蔡松鹤译 (8)

塑料封装防潮性的改进; W. R. Collins, D. B. Powell 著, 戴富贵译 (13)

半导体器件的低应力树脂包封料; K. Kuwata, K. Iko, H. Tabata 著, 杨大本译 (17)

热固性高温聚合物的形态和性能; J. K. Gillham 著, 杨大本译 (21)

用流延技术制作的高性能氮化铝基片; W. Werdecker, F. Aldinger 著, 南译 (24)

可 靠 性 (1)

氧等离子处理对电迁移的抑制效应

T. Wada, H. Higuchi, T. Ajiki 著, 陈 艾译 (30)

塑料模压半导体器件铝金属化层的应力形变; R. E. Thomas 著, 陈 艾译 (34)

热循环下维修及材料变量对焊接点疲劳特性的影响

D. Stone, S. -P. Hannula, C. -Y. Li 著, 陈 艾译 (42)

老练——获得高可靠元件的手段; D. Pantic 著, 王振平译 (47)

工作寿命试验——监控早期寿命可靠性的工具; M. A. Menendez 著, 张伟祖译 (53)

连 接 和 焊 接

表面组装焊接的热机械性能: 理论和实验比较

G. V. Clatterbaugh, H. K. Charles 著, 山口译 (56)

外引线焊接的等温老化特性; T. F. Marinis, R. C. Reinert 著, 印中义译 (68)

无引线陶瓷片状载体焊接接头疲劳寿命的分析和实验验证

W. M. Sherry, J. S. Erich 著, 贾清河译 (74)

银丝球焊和球/箔界面特性; A. Kamijo, H. Igarashi 著, 印中义译 (83)

热超声丝焊的焊窗研究; H. M. Berg, C. Mitchell 著, 张经国译 (91)

热超声金丝球焊可靠性改进; T. D. Hund, P. V. Plunkett 著, 张经国译 (99)

半导体模压塑封中采用铜丝焊接的研究; J. Hirota, K. Machida 著, 徐 晶译 (108)

接 点 和 连 接 点

表面焊接的无插针组件式连接器; A. D. Knight, P. E. Winkler 著, 王士高译 (115)

可拆式连接器用的防腐蚀润滑剂

D. W. Rice, K. Bredfeldt, J. Kral 著, 范雪瑞译 (120)

一种用于电缆和连接器的专家系统

- P. Hofstadler, E. Machin, B. Marder, D. Palmer 著, 任国泰译 (125)
零插入力连接器高可靠焊接
- K. Hashimoto, E. Horikoshi, T. Sato, K. Niwa, Z. Henmi 著,
高学民译 (130)
- 松香焊剂中的挥发性成分对特性和可靠性的影响
- J. D. Sinclair, G. R. Crane, R. P. Frankenthal, D. J. Siconolfi 著,
任国泰译 (136)
- 八十年代的新材料——C17400和C17410的性能特点
- J. C. Harkness, W. R. Cribb, H. Koeppen 著, 杨秀琴译 (143)
- 连接器设计、制造和特性与接触体合金性能之间的关系
- M. J. White 著, 王士高译 (150)

封装 (I) —— 一流水平的封装工艺

- 载带自动焊 (TAB) 与线焊法传热性能之比较
- M. Mahalingam, J. Andrews 著, 崔殿享译 (157)
- 密封芯片载体/厚膜多层基板微电子组装组件; 王宝善、汪福章著 (163)
- 无引线芯片载体组件设计用于军事系统的经验
- P. Scher, H. F. Inacker 著, 王宝善译 (165)
- 高热导组件
- M. Kohara, S. Nakao, K. Tsutsumi, H. Shibata, H. Nakata 著,
汪福章译 (170)
- 大规模集成电路的电路组装
- G. G. Werbizky, F. W. Haining 著, 汪福章译 (177)
- NEC SX型超级计算机的组装技术; T. Watarai, H. Murano 著, 王宝善译 (181)
- 高针数树脂—纤维针阵列封装的设计、生产与装配
- M. F. Blackshaw, F. J. Dance 著, 丁友石译 (188)

陶瓷电容器/表面装配

- 片式电容器表面装配焊接区几何图形尺寸的研究; E. A. Kress 著, 梁友广译 (195)
- 独石陶瓷电容器激活能与电压的关系; L. C. Burton 著, 傅成君译 (203)
- 钛酸钡基介质薄膜电容器; D. W. Ormond, I. B. Cadoff 著, 钟彩霞译 (209)
- 用于开关型电源的陶瓷电容器; J. Prymak 著, 钟彩霞译 (216)
- 单层陶瓷电容器在微波集成电路中的互连特性
- L. M. Opalko, J. Tinkler, B. S. Rawal 著, 章锦泰译 (218)
- 分立元件的表面装配; I. Tuah-Poku 著, 濮实译 (221)

政府工业数据交换程序研究会

- 政府工业数据交换程序——提高零件/材料可靠性的工具

Edwin T. Richards著, 王保华译 (230)

制造工艺 (I) —— 组装过程的控制和表面装配

声表面波器件的束带装配

B. M. Macdonald, P. D. Walmsley, S. P. Rogerson著, 董家山译 (234)

非破坏性管芯附着粘接的评价

L. W. Kessler, J. E. Semmens, F. Agramonte著, 杨泰春译 (239)

焊接试验的数据采集和分析系统; D. D. Long, J. R. Harte著, 张如明译 (245)

印刷电路板连接器已成为一种表面组装器件; W. J. Clark著, 刘加忠译 (254)

双面表面组装的焊接设计及组装研究; E. C. Garth著, 徐 晶译 (257)

表面组装: 事态的不圆满及其对用户的影响; J. W. Orcutt著, 而 天译 (260)

电容/电阻元件

施主掺杂对ZnO压敏电阻电导特性的影响; 胡寿祥、王士良、李兴教著 (264)

玻璃微波电容器; R. S. Demcko, J. K. Womack著, 马允中译 (269)

二氧化铅掺杂改性的TLMM薄膜电容器; 胡南山、姚国荣、俞志中、乔世忠著 (272)

多层陶瓷电容器加速寿命试验系统

D. D. Chang, A. Karp, D. H. Lorimer著, 伍大志译 (277)

元件质量的国际评定体系; J. M. Kinn著, 沈念岗译 (281)

高耐热性ZrN薄膜电阻; T. Nozawa, T. Suzuki著, 夏林甫译 (286)

可 靠 性 (I)

实验性载带自动焊接芯片中的金属腐蚀; R. Padmanbhan著, 姜节俭译 (291)

集成电路引线框银电镀层的焊接性能

T. Kawanobe, K. Miyamoto, M. Seino, S. Shoji著, 姜节俭译 (296)

有环氧树脂涂层的镀锡Cr/Cu带之间电流漏泄动力学

G. Di Giacomo著, 姜节俭译 (300)

电子粘合剂及其可靠性和性能; C. T. Mooney, 著, 胡忠辉译 (307)

PNP梁式引线晶体管的失效; A. E. Asselmeier, J. W. Mead著, 胡忠辉译 (311)

厚膜玻璃釉电阻器的热失效; M. S. Raffety, W. D. Tuohig著, 聂玉瑞译 (322)

封 装 (I)

组装对大型商业用处理机CPU性能的影响

D. Balderes, M. L. White著, 胡长瑞译 (328)

高速集成电路组件的电特性;

C. J. Stanghan, B. M. Macdonald著, 胡长瑞译 (332)

高速组装分析和模拟; R. Sainati著, 光 卫译 (338)

为改善电气性能改进芯片载体; L. T. Olson, R. R. Sloma著, 周伯行译 (345)

高性能存储器芯片组装分析:多芯片组件与单芯片组件对比

P. N. Vankatachalam著,丁友石译 (353)

砷化镓互连用的高速封装; R. C. Landis著,何孝芸译

(358)

芯片连接前工作状态老化试验芯片载体

R. T. Howard, R. J. Redmond, C. Sanetra著,童勤勋译 (363)

半导体工艺

多晶硅发射极在超增益和微波功率晶体管中的应用; E. -J. Zhu著,李幼漓译 (366)

双层MOS电容器电介质的击穿机理研究

E. Domangue, T. Hickman, R. Pyle, R. Rivera著,蒋旭译 (370)

用LPVD钨作温差电堆的互连;

R. A. Rossmeisl, V. A. Wells, J. Walko著,张庆中译 (373)

硅二极管中的缺陷退火和金属吸除

J. Orehtsky, G. Dolny, V. Osadchy等著,景惠琼译 (376)

激光扫描用于CMOS集成电路闭锁区的图象显示

M. H. Weichold, D. L. Parker著,张承志译 (379)

等离子工艺引起器件的退化; S. U. Kim, A. F. Puttlitz著,刘心妍译

(382)

电子材料

多层厚膜金导体的最佳附着机理; Dietrich E. Riemer著,李荣清译 (389)

压痕技术在测量金属化薄膜机械性能中的应用

S. -P. Hannula, D. Stone, C. -Y. Li著,夏林甫译 (395)

抗腐蚀铝合金线的研制

J. Onuki, M. Suwa, Y. Koubuchi, O. Asai著,李炬译 (403)

玻璃添加剂对厚膜ZnO压敏电阻器特性退化的影响

B. -S. Chiou, F. W. Jih著,周煜明译 (408)

低温反应射频溅射生长C轴择优取向AlN薄膜的性质

李兴教,徐则川,何自由,曹化喆等著 (412)

制造工艺(I)——自动化生产和检验

混合电路元件装配的柔性制造系统

K. V. Emmrich, J. Chapman, M. Boulos著,刘圣模译 (419)

作业线上自动化处理晶片及环氧树脂涂覆的实效分析

S. Chitre著,孟天泗译 (425)

LED阵列高精度小片接合技术

H. Tanabe, I. Shibata, K. Nihei, K. Miyaki著,孟天泗译 (429)

陶瓷穿孔引脚; J. D. Larnerd, R. E. Darrow著,陈德敷译

(434)

热分析技术用于验证电子元件、混合电路及电路封装件的特性及性能

H. Boulton 著, 王兴华译	(437)
电子元件透视检验技术系统的评述; M. Negin, N. Zuech 著, 李荣清译	(443)
混合微电路用的低价格集成系统; D. F. Couch 著, 杨叶珍译	(448)

混合多层工艺

采用厚膜铜导带和薄膜元件的高密度多层布线基板

T. Matsuzaki, K. Sato, T. Suzuki, M. Terashima 著, 章锦泰译	(456)
表面组装用大型铜基片; R. M. Zilberstein, J. Queenan 著, 刘高生译	(463)
Cu 和 Pd/Ag 厚膜交叉线可靠性的比较	
R. R. Sutherland, I. D. E. Videlo 著, 王婉玉译	(468)
厚膜多层材料的可靠性试验; R. S. Needes, Daniel P. Button 著, 高卫宁译	(476)
厚膜混合集成电路的先进多层布线工艺	
I. Munakata, K. Yamada, S. Yoshida, T. Shirakawa 著, 李代涌译	(484)

电子灌注与包封材料聚氨基甲酸酯 聚硫化物的工艺及应用

Ralph E. Meyer

【摘要】在电子元件环境保护中,当普通的绝缘或密封不满足时,常可采用电子灌注与包封化合物。由于聚硫化物与聚氨基甲酸酯具有良好的弹性和粘附性,并在宽广的温度范围内具有低的水蒸汽渗透性,因而特别适合作包封料。本文讨论了聚硫化物和聚氨基甲酸酯聚合物的特性及其所配制的包封料性能。阐述了聚硫化物和聚氨基甲酸酯包封料的应用。近来由于聚合物化学的进展,进一步扩大了这两种包封料的使用范围。一种新型聚硫化物(聚硫醚)在 37.77°C 时显示出比聚合物为基的聚硫橡胶热稳定性好,在水中经 93.30°C 下浸泡40天后,其抗张强度为以聚硫橡胶为基的材料的两倍,耐化学能力也进一步提高。新的硫醚氨基甲酸乙酯显示出良好的抗有机溶剂性能,同时聚乙烯氨基甲酸酯具有极好的水解稳定性。这种新的硫醚聚合物的分子量,能严密地控制,并产生少数伴生杂质。控制链长、纯度和功能端大大扩展了电子包封料配方的可能性。

前 言

可铸液体的灌注与包封材料,必须能够浸透组件和填满型腔,以制成无空隙封装。电性能在整个工作温度范围内必须保持良好状态。环境保护应避免潮湿、导电残粒、气体、有机溶剂、腐蚀性化学物质、机械冲击、物理破坏或其他潜在的损伤因素。放热或吸热的固化特性,必须不损伤电气元件。热膨胀和热收缩必须通过适当的弹力来补偿。工艺特性应有利于减少制造成本。虽然电子防护设计是一个因素,若不破坏组件则包封料可不去除。

选择最佳包封料,首先需要考虑所要求的操作特点、电性能、化学及机械性能;然后再研究可用的灌注材料,或者根据初步设计标准所要求的特性,研制一种综合性材料。

由于以下几个因素使包封料的选择更为复杂:

1. 电子设计者无足够的技术数据和详细说明包封料所要求的性能。

2. 包封材料必须符合公司和用户采用的规范。总之,都应接受与用途有关的要求。

3. 商业产品根据不完全的数据表而难于恰当估价。

4. 根据产品质量和产品寿命协调价格。

各种聚合物材料可用于灌注和包封。四种最重要的液体浇铸体系是:聚硫化物,聚氨基甲酸酯、环氧树脂和有机硅。本文论述此体系中的两种——聚硫化物和聚氨基甲酸酯。由于在很宽的温度范围内低吸湿性,它们的价值就在于极好的强度、粘附性和弹性。聚硫化物极耐有机溶剂的腐蚀,聚氨基甲酸酯按配方可制成硬性的或软性的,弹性的或粘滞的,其性能可按通常的配方选择性地取得。

当前使用的两种主要的液体浇铸聚合物

体系，其优缺点示于表 1：

表 1 主要的液体浇铸聚合物体系

聚合物体系

环氧化合物

- 优点：电性能、耐化学性、粘附性好
 固化收缩率低（2%）
 可在低粘度使用（500 cm/s）
 缺点：高放热，灌注寿命短
 吸潮
 产生应力裂缝，损伤元件
 模数高
 延伸率低
 在高温时电性能差
 韧性差
 压缩永久形变大

有机硅

- 优点：在 -15.5~260℃（4~500°F）
 时，电、热稳定性良好
 至 -67.78℃（-90°F）时仍有
 弹性
 耐紫外线性良好
 缺点：抗张强度、撕破强度低
 水蒸汽传输速率高
 粘附力相当差
 抗溶剂性差

聚硫化物

- 优点：电性能好
 耐臭氧、紫外线
 抗有机液体性能极好
 水蒸汽传输速率非常低
 至 123℃（250°F）还稳定
 直至 -53.89℃（-65°F）弹
 性、粘附性、韧性良好
 缺点：压缩永久形变大
 反应速率低
 粘度大

聚氨基甲酸酯

- 优点：压缩永久形变小
 耐磨损

硬度范围宽

电性能与耐化学性好

弹性性能范围特别宽，至

-73.33℃（-100°F）

对聚醚氨酯的水解稳定性特别好

粘度低

吸潮小

与底层涂料的粘附性特别好

缺点：在非固化状态，对湿度敏感

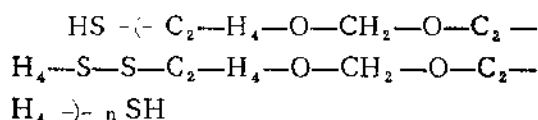
聚醚氨基甲酸酯水解稳定性差

聚硫化物和聚氨基甲酸酯包封料

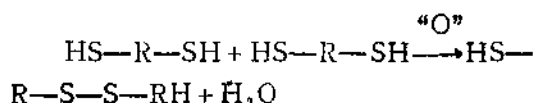
聚硫化物聚合物

聚硫化物密封与灌注材料系由末端含有
 硫醇（—SH）（分子量在5000—10000范围）
 的液体预聚物配制而成。它们是在氧化反应
 中聚合，聚合中水完全裂解，这些氧通常由
 无机过氧化物如二氧化锰或二氧化铅提供。
 图 1 阐述了化学结构和聚合键的形成。

聚硫橡胶聚硫化物聚合物



液体预聚物



聚合反应

图 1

硫在链中存在，对许多有机液体和臭氧
 产生了极好的耐抗能力。透气性低归因于其
 饱和聚合链结构，硫-硫键还表明一种键节
 类别基础，因为它们的键强度较—C—S—，
 或—C—C—，或—C—O—都小，而极限热稳
 定性大致为 123℃，对于电气方面的应用，
 配方中应避免使用水溶性离子材料。

聚硫化物的渗透有机气体性能与其它橡
 胶的比较示于表 2。表中结果是在 SR-6（一
 种 60% 双异丁烯、20% 甲苯、15% 二甲苯和
 5% 苯的混合物）中得到的。

透气性比较

表2 比渗透率(g)(m)/24h(m²)

	23.88℃	51.67℃	82.22℃
聚硫化物	0.147	0.302	0.620
SBR	15.50	23.252	31.00
高晴	1.32	1.705	2.868
氯丁橡胶	4.11	5.81	12.40

这两部分聚硫化物能满足军用导线与电缆装备的灌注材料的性能要求,从示出于表3的军用标准MIL-S-8516的要求即可看出。

表3 军用标准要求

MIL-S-8516	
聚硫化物灌注材料	
耐电弧(s),	50(最小)
介电常数, 1kHz, 在25℃	9.5(最大)
在85℃	9.0(最大)
介电强度, (V/mm)	7.87×10^3 (最小)
耗散因素, 1kHz, 在25℃	0.01(最大)
在85℃	0.03(最大)
体积电阻率, (Ω -cm),	
在25℃	2×10^{11} (最小)
在85℃	2×10^{11} (最小)
表面电阻率, (Ω), 在25℃	2×10^{12} (最小)
在85℃	2×10^{10} (最小)
绝缘电阻, ($M\Omega$)	10000
在水解稳定性试验后	5000(Ω)
收缩, 百分率, 最大值	10
附着力(P.i.w), 最小值	15
韧性, 在-58.89℃(-65°F),	
3.17mm(1/8英寸)	未开裂
心轴试验	细裂纹

导线和电缆包封应用已成功使用了几十年。采用涂刷和挤压型式。这两部分材料经混合,在室温下使用与固化,虽然升高温度到70℃固化也不罕见。其他有关的性能是:硬度在30~60邵氏A范围;伸长150~550%;抗张强度 $2.1 \times 10^5 \sim 28 \times 10^5 \text{ kg/m}^2$;工

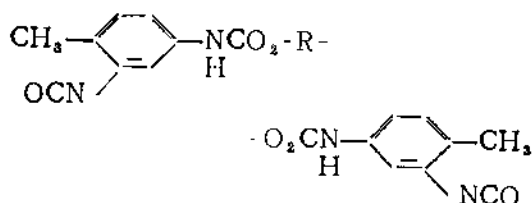
作范围-53.89℃至+123℃(-65°F至+250°F);固化速率为达到30邵氏A,对于1/2小时工作寿命的材料在25℃和50%RH相对湿度下,需固化24小时,而对1小时工作寿命的型式则要固化48小时。聚硫化物聚合物的低温韧性较-53.89℃(-65°F)还低一些。

聚氨基甲酸酯聚合物

氨基甲酸酯键($\text{—N—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—}$)是由异氰酸酯(—NCO)与乙醇(—OH)反应的结果。由于采用二异氰酸酯与聚醇,才形成了聚合键。产生之交叉链的量,由所用三官能乙醇的量决定。

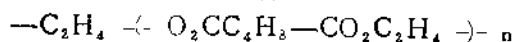
为使用者简化聚氨基甲酸酯的应用,在预聚物制备中,聚合键是部份形成的;因而,有限的异氰酸酯聚合物系采用聚酯或者聚醚骨架来制取的,如图2所示。二异氰酸酯甲苯是一个芳香族化合物,常用于生产这种预聚物。可以认为,两个氨基甲酸酯基团的存在以及具有反应性能的异氰酸酯(—NCO)基团,作用于两个链端从而使之发生进一步的聚合。

聚醚和聚酯预聚物的比较



二异氰酸酯甲苯预聚物

R 作为聚酯



R 作为聚醚

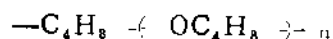
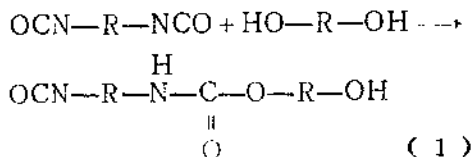


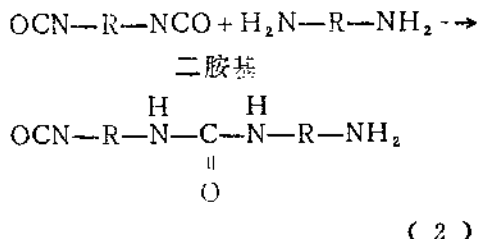
图2

然后,预聚物可与多官能的乙醇(预选链长)反应,或者与如图3所示的二胺基反应。

聚氨基甲酸酯反应



异氰酸酯预聚物 + 乙二醇——氨基甲酸酯键合反应在链两端继续。



尿素键合

图3

经选择制得骨架型式（聚酯或聚醚），特别选择异氰酸酯、二异氰酸酯、聚乙醇和二胺基中“N”基团的类型与长度，从而制得一种特定的综合性能。表4中给出几种结构与性能的关系。

表4 结构与性能

- “R”基团的长度和交联键结点的频率，影响到非固化粘度，反应速率、弹性体韧性和耐化学性。
- 脂肪族链具有较好的耐紫外线和耐湿性。
- 芳香族链呈现较好的尺寸稳定性和耐化学性。
- 极性基在结构中呈现较好的粘附性和机械性能。
- 极性基越少吸附水越少，则电绝缘性能越好。
- 芳香族氨基甲酸酯和尿素或氨基甲酸酯出现越频繁，则固化弹性体强度稳定性、硬度更大，耐化学力更强。

由于配方中包含添加剂，如表5所示，氨基甲酸酯灌注材料的性能大大地受到影响。

表5 添加剂组份对性能的影响

- 催化剂：提高固化率
缩短使用寿命
缩短脱模时间
改变交叉键合型式
- 增塑剂：软化材料
延长工作寿命
缩小粘度
缩小粘附性
耐温性差
减小抗溶剂性

一般，高性能聚氨基甲酸酯灌注与模塑化合物不包含溶剂、填料或增塑剂，因为它们有退化工作性能的趋势。

氨基甲酸酯骨架是否包含聚酯或聚醚结点意义很大，因为每个强点和弱点显著地影响弹性性能。聚酯呈现较大的抗张强度，撕裂强度和耐化学性。但是，如果固化弹性体偶然遇到升高温度和湿度的使用情况，则上述考虑便被彻底排除。这些因素相结合，一般导致还原为一种液体状态。另一方面，聚醚显示出极好的水解稳定性。它们在相对湿度100%RH和70℃时有极好的稳定性。（详见图4）。

聚酯和聚醚氨基甲酸酯的水解稳定性

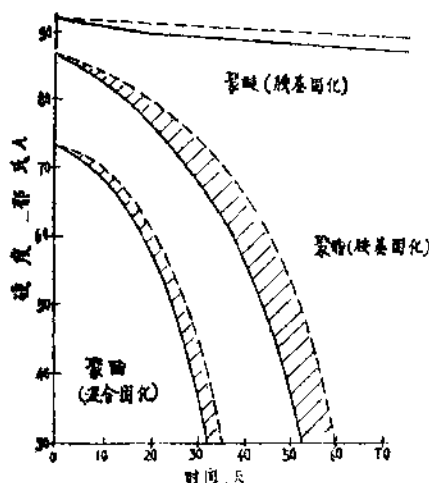


图4 在70℃下恢复1天以后，在70℃和相对湿度100%RH时，硬度与时间（天）的关系

两架大型飞机(F-4和F-111)由于选择聚酯氨基甲酸酯在F-4中作电气绝缘,和在F-111中作接合面的密封而造成严重损坏。它们不但遇到热的而且遇到潮湿的运行环境,从而还原产生一种液体。上述图中阴影面积表示已经干燥后该二型飞机装置所观测到的硬度恢复的总量,在给定的温度和相对湿度下,水蒸汽压强是在任何现场操作经验值的 $2\frac{1}{2}$ 倍。

物理及电性能

聚氨基甲酸酯呈现出弹性范围宽,其有效硬度为13邵氏A至85邵氏D,在新混合状态粘度在4~20Pa.s范围。抗张强度在70300~7030000kg/m²(100至10,000磅/吋²)范围,延伸率一般高达600%。硬的(85邵氏D)氨基甲酸酯仍可保持6%延伸率。通常,极限性能可通过在48.89℃和82.22℃之间提高固化温度的方法得到,固化时间视其配方情况在3至16小时之间变化。低粘度型式可在室温下用于自动仪表/混合和分配操作,工业上用的聚醚聚氨基甲酸酯包封料的一些典型通性,在表6中给出。

表6 低、中和高硬度氨基甲酸酯包封料的性能

	低 硬 度	
邵氏硬度,	13A	50A
抗张强度(kg/m ²),	10546	295360
极限伸长(%),	80	325
粘度(Pa.s),	0.4	10
介电常数,1kHz,	2.9	7.0
体积电阻率(Ω·cm),	5×10^{13}	6×10^{11}
绝缘电阻(MΩ),	6×10^7	3×10^5
功率因素1kHz)	0.01	0.10
介电强度(V/mm),		
(在3.18mm厚下测)	1.475×10^4	1.261×10^4
	中 硬 度	
邵氏硬度	65A	75A

抗张强度(kg/m²),

	1.265×10^6	1.758×10^6
极限伸长(%),	630	500
粘度(Pa.s),	14	12
介电常数,1kHz,	7.4	7.4
体积电阻率(Ω·cm),	1×10^{12}	1×10^{12}
绝缘电阻(MΩ),	5×10^5	5×10^5
功率因素,1kHz,	0.08	7.4
介电强度(V/mm),		
(在3.18mm厚下测)	11814	11814
	高 硬 度	
邵氏硬度	90A	85A
抗张强度(kg/m ²),		

	1.758×10^6	7.03×10^6
极限伸长(%),	425	6
粘度(Pa.s),	12	3
介电常数,1kHz,	2.8	3.6
体积电阻率(Ω·cm),	1×10^{15}	1×10^{14}
绝缘电阻(MΩ),	1×10^8	3×10^8
功率因素(1kHz),	0.07	0.01
介电强度(V/mm),		
(在3.18mm厚下测)	12992	17322

应 用

两种液体浇铸聚氨基甲酸酯能设计成具有优异的耐磨、抗张和撕裂强度。它们可硬也可软,可有弹性也可没有弹性,并且随着弹性较大变化直至-67.77℃尚保持韧性。下图中给出了一些聚硫化物和聚氨基甲酸酯灌注与封装材料的应用实例。

图5示出了一种聚氨基甲酸酯在电缆装置的包封中的应用。该装置具有很多不断弯曲与扭转的部分,例如在实际使用中的机械工具旋转台即是。聚氨基甲酸酯可达到防止磨蚀、机械损伤、磨损和防透湿的目的。

下一个实例(图6)仍是在电缆装置中的应用,它是用导线引入插头的简单包封。利用聚氨基甲酸酯防止导线变形,并可作为机械加固和周围的绝缘。

图7表示了各种不同的应用。其中聚硫

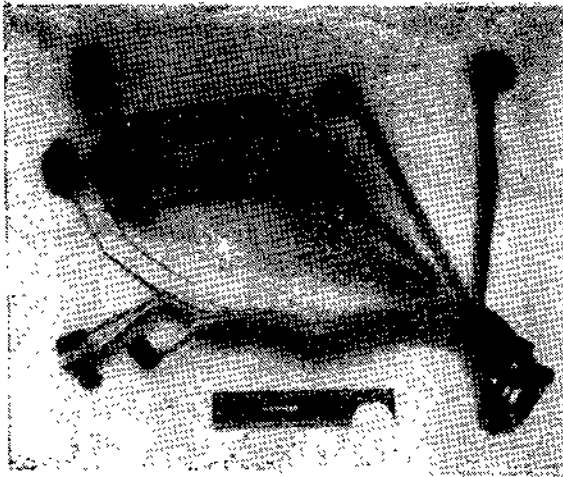


图5 旋转台用电缆

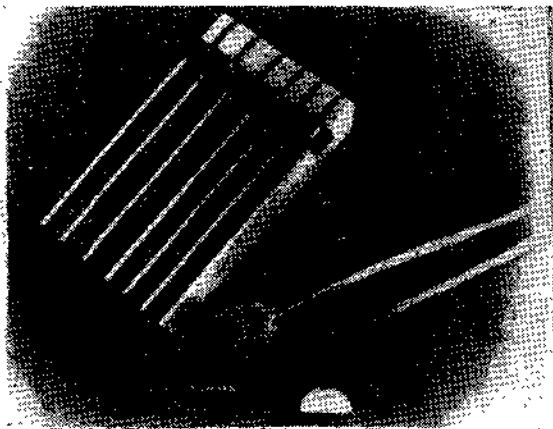


图6 插头装置

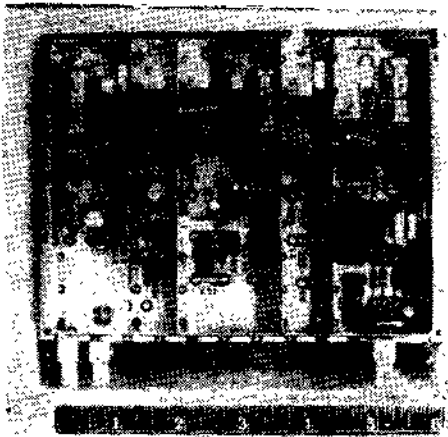


图7 用作支持和热传导的灌注材料

化物包封材料不仅用作支持化合物（即机械加固元件），而且又作为热导体。这种灌注材料有很大的金属填料固体压力，热量从器

件至基座耗散。

在图8中，另外一种热传导聚硫化物正被用在电子组件陶瓷基片上的以耗散热量。一个自动装置设备，不仅安装组件和使用灌注材料，而且也应便于以后修理工作中能清理组件和密封层，并尽量减少清洁处理。

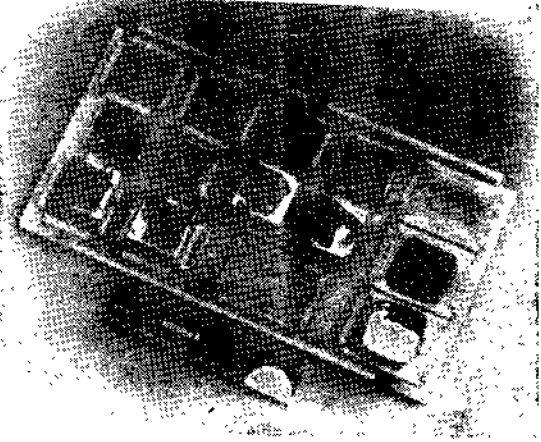


图8 用于支持和组件上散热的聚硫化物

灌注材料的另一目的是以薄层的涂敷形式作环境保护。图9示出应用在一个分频器上的一种聚氨基甲酸酯的保护涂层。材料可以浸渍、喷涂或刷涂。

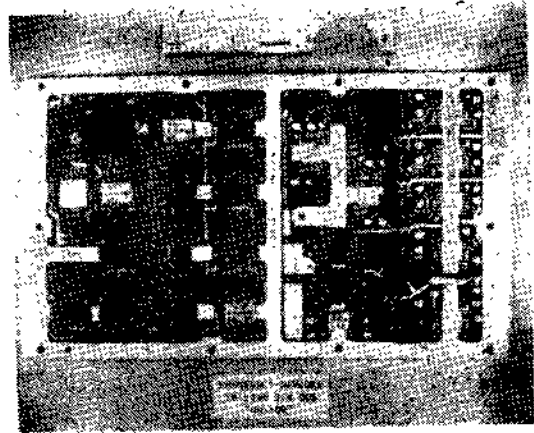


图9 分频器上的保护涂层

聚氨基甲酸酯的一种颇为独特，而非常重要的应用是作声纳器件的封装。图10示出清洁的聚氨基甲酸酯块，用镊子把它放在球形声纳发射体下面，而该发射体的位置在另一个细长锥形体的电子探测器件之上。然后，



图10 声线534

将铸模放在装置四周，用液体浇铸聚氨基甲酸酯封装组件。聚氨基甲酸酯具有与水一样的声纳“透明度”，不使传送的信号发生畸变。

如就大型潜水艇或船舶搜寻鱼雷的锥形头而言，同一个目的可采用十分不同的形式（图11）。在锥形头的内部是声纳发射与接受器件。整个锥形头是用声纳“透明的”液体浇铸聚氨基甲酸酯模制的。

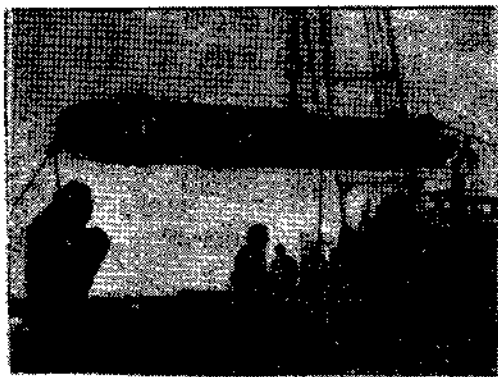


图11 海军军角



图 12

包含微音器的无源声纳器件，放在舰船后表面的低处。它们用一种双组份的聚氨酯甲酸酯封装。声音穿过聚氨酯甲酸酯的速度几乎与该频率下在海水中的速度完全相同，图12。

聚硫化物与聚氨基甲酸酯聚合物 工艺的未来发展

电子包封材料使用者正将注意力越来越集中于材料典型性质的开发上。这些性质必须详加说明及了解如何对他们进行检验。由于自动化装置、控制、监测和传感等方面的要求，应不断扩大工业及民用市场，在很多情况下电子设备在许多非常恶劣环境下幸存下来。由于电子设备的生产迅速发展，因而对非固化和固化包封材料提出更高要求。被称为聚硫醚的高级聚硫化物聚合物的试制已经完成。这种材料正在试验二厂批量生产。1985年有一厂家计划安排一条流水线。

如前所述,链中 S—S 键的存在限制了聚合物的热稳定性。就聚硫醚而言,虽然硫在链中保留,但是所有 S—S 键已消失。少数反应副产物剩留在预聚合物中,分子量能被严密地控制,图13示出了这种结构形式。

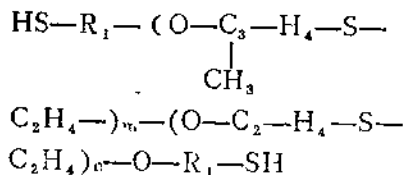


图13 新聚砒醚聚合物

随后聚合作用产生一个—S—S—键；然而这仅仅在2000个分子量单位中出现一次，而不是像标准的聚硫橡胶聚合物那样在166个分子量单位中有一个—S—S—键。

比较聚硫醚聚合物的热稳定性，在371.11℃时比在37.77℃时有着明显的改进。其高温重量损失方面，超过以往使用的聚硫橡胶系统，图14。

恒定抗张强度中标准增益也清楚地示于

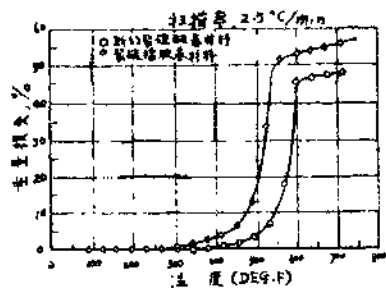


图14 密封剂的热重量分析

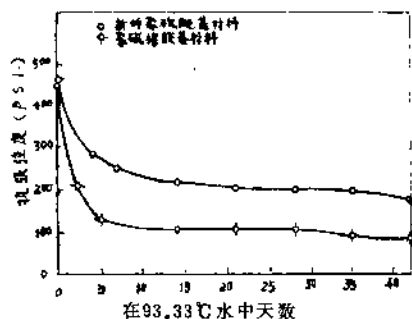


图15 抗张强度与在水中浸渍天数的关系

图15。这种新聚合物系统表现出两倍于以聚橡胶为基材料在 93.33℃ 下水中浸渍40天以后的抗张强度。

含有聚硫醚键的无反应增塑剂对改进组

份兼容性是有益的。这些离子杂质的消除改进了电特性。

在改进的聚合物链上异氰酸酯和乙醇端点的置换，增强了所得到的氨基甲酸酯的抗流体性，而保持了聚硫醚氨基甲酸酯在高温及潮湿条件下的水解稳定性、抗张强度等物理性能。

在通常的性能设计中，二异氰酸酯和多元醇分子量的严密控制允许在较大的范围内通过调节链长得到。

具有环氧端头的预聚物结构也已获得。

对聚硫化物及氨基甲酸酯工艺的重大发展，将导致更好的密封剂、粘结剂和电子灌注与包封材料。

结 语

目前聚氨基甲酸酯技术有可能在宽广的范围内满足通常的需要。基本聚硫化物和聚氨基甲酸酯聚合物化学的最新进展，已经进一步扩展了它们满足未来需要的能力。

参考文献(略)

(杨大本译, 陈 艾校)

高可靠混合集成电路

A. Sato, M. Ushigome, F. Matsumura

【摘要】混合集成电路(混合IC)分为两类。一类由树脂包封的有源器件(半导体集成电路、晶体管、二极管)及无源元件(如电容器、电阻器)组装而成。这类混合集成电路当前的明确发展趋势是将器件制得既小且薄，并要求进一步降低生产成本。此外，正在直接使用无封装的无源元件组装在基片上。这类混合集成电路的可靠性通常低于单块集成电路，引起的原因主要是用作包封和保护无源元件、有源器件的树脂材料的性能，因而提出了改进可靠性的迫切要求。通常有几类树脂用于混合集成电路的结构中，电路的性能取决于周围的作用力对这些树脂各种特性的影响。考虑到树脂材料的互相配合将大大提高混合集成电路的可靠性，研制了四类高可靠树脂材料。

前言

在微电子技术不断取得进展的同时;电子设备的功能愈加复杂,设备的体积更小,重量也更轻。

正当电子设备与仪器工业经历一个迅速、稳定和持续增长的时期,混合集成电路持续实现了高的年增长率,其工业应用范围已扩展到如OA设备、通用通讯设备及测量仪器之类的设备和仪器。为此对混合集成电路的可靠性提出了更加严格的要求。研究了提高可靠性的各种途径后,发现在很大程度上取决于混合集成电路中使用的各种树脂产品的性能。目前已经研制了或正在研制着新的树脂产品,因此本文讨论高可靠的混合集成电路,其可靠性已接近单块集成电路水平。

实验与结果

树脂产品

本文研究的混合集成电路产品典型结构如图1所示。用于这类集成电路的四类树脂产品如下所示:

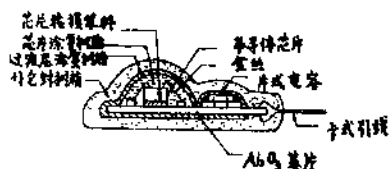


图1

芯片粘接浆料用作粘接与在氧化铝基片上粘贴无封装半导体芯片。芯片涂覆树脂用于保护芯片和焊线。过渡层树脂除保护基片免受外包封树脂的应力作用外,还使外包封树脂减小了应力。外包封树脂则用以保护内部电路免受使用环境的物理、化学、机械应力的作用。

由环氧树脂和银粉混合而成的银浆用于粘接元器件。为保证经过热处理后芯片牢固粘接在基板上获得良好性能,高稳定操作和成批量的生产是必不可少的。树脂固化时会释放气体吸附在芯片表面,对芯片可靠性影响的程度取决于气体的类型。

尤其重要的是,气体中不应含有能腐蚀芯片表面铝导体的 Cl^- 、 Na^+ 离子杂质。

其次,由于芯片涂覆树脂直接与半导体芯片、焊线、基片和接触,必须同芯片粘接浆料一样具有很高的纯度。而涂覆树脂与半导体集成电路、陶瓷基片之间的这种粘接是防止界面处的水分渗透所必需的。再者,为减小芯片与外包封材料间产生的应力,芯片涂覆树脂还应具有一定柔软性。

包封混合集成电路的先进方法是环氧树脂粉末涂料流化浸渍法,但是仅靠此包封层无法满足电路防潮和抗热冲击的要求。由于陶瓷基片和外包封树脂的热胀系数不一致,厚膜电路中保护玻璃和厚膜电阻可能受到损伤,外包封树脂容易引起开裂,甚至具有良好性能的树脂也不例外。因此在涂覆过渡树脂前,要对元件进行第一层涂覆保护。

用作保护整块混合集成电路的外包封材料的性能要求是热应力小,防潮性、热稳定性好,并具有足够的强度。树脂材料所有特性的综合决定了混合集成电路的可靠性。

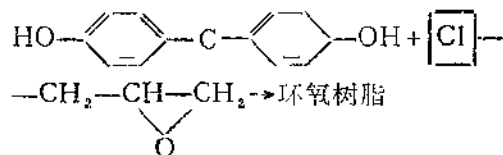
现有结构混合集成电路的可靠性大大低于单块集成电路,其典型的压力容器试验(PCT)可靠性测试极限值为20小时。而单块集成电路的可靠性逐年提高,PCT测试极限值已达200小时。由于混合集成电路与单块集成电路在装配好的产品中间时使用,因而提高混合集成电路的可靠性已成为迫切的要求。

试制树脂产品

根据上述要求进行了大量研制工作,试制了各类高质量树脂产品。

芯片粘接浆料

为进一步提高可靠性,必须尽量除去离子杂质。由于环氧树脂结构内含有 Cl^- 离子,浆料树脂中必须存在残留的 Cl^- 离子。



采用了能最大限度除去 Cl^- 的合成技术和蒸馏提纯技术, 以获得高纯度环氧树脂。用该树脂和银粉混合而成的芯片粘接浆料特性如表1所示。其 Cl^- 离子含量不大于5ppm, 而常用的芯片粘接浆料为200ppm。

表 1

测试项目	测试条件	参 数 值	试 验 方 法
热水萃 Na^+ 取杂质 Cl^- (ppm)	PCT20h	<5 <20	原子吸收比 色法
承载强度 (g-cm)	大气加热 至350℃	>2000 1500	张力计法 (试样尺寸2mm)
电阻率 ($\Omega\cdot\text{cm}$)	大气	7×10^{-8}	JIS K-6911
热导率 $W/(m \cdot K)$		4.6×10^{-8} (3×10^{-8})	Schroeder法
不剥落时间 (h)	—	96	Samitomo Bakelite 公司法

在混合集成电路丝网印刷操作中, 浆料的不剥落时间 (take-free time) 是一个重要参数。试制浆料达到了96小时, 而常用浆料只有2小时左右, 工艺操作的稳定性得到了明显改进。

芯片涂覆树脂

由于直接与芯片接触, 涂覆树脂应具有高纯度, 良好的耐热和防潮性能, 还应具有柔软性。对各类耐热树脂作了研究, 显然只有特殊硅树脂才能满足这些要求。试制树脂特性如表2所示。

该树脂对芯片与基片具有良好粘接性能, 其柔软程度足以保护芯片和焊线免受外

表 2

项 目	参 数 值	试 验 方 法
1. 固化前 外观 粘度(25℃/Pa·s)	白 色 4.5(45)	直 观 B型粘度计
2. 固化后 比重(25℃)	1.02	JIS K-6911
硬度	8	JIS K-6911
抗拉强度(MPa)	0.784(8)	JIS K-7113
延伸性(%)	130	JIS K-7113
电阻率($\Omega\cdot\text{cm}$)	1×10^{18}	JIS C-6481
ϵ	2.8	JIS K-6911
$\tan \delta$	0.04	JIS K-6911
击穿强度(kV/mm)	24	JIS K-6911

包封材料的应力作用(如表所示)。在操作过程中, 可通过调整下落液滴以保持其形状。

过渡层涂覆树脂

考虑到耐热性和张弛性常用硅树脂作过渡层树脂。但在防潮可靠性试验 (PCT) 中发现硅树脂对陶瓷基片的附着力差造成了水分由界面处渗透, 导致性能明显下降。为此研制了一种新型的合成橡胶, 对陶瓷基片具有良好的附着力, 耐热性与张弛性同硅树脂相似。试制产品性能如表3所示。

表 3

项 目	试制产品	普通产品	试验方法
树脂成分	合成橡胶	硅	—
粘度(Pa·s)	0.7~1(7~10)	1.2(12)	JIS C-2105
挥发性物质(%)	10	20	JIS C-2105
溶剂	NMP/PMF	甲苯	—
固化条件	150℃, 15min		—
硬度(肖氏)	88	80	JIS K-6911
离子杂质(ppm)			
总计 Na^+ Cl^-	1 25	1 270	原子吸收 电位滴定法
附着力(MPa/cm ²)			JIS K-6850
陶瓷/陶瓷			
- 常规	3.43(35)	5	
- PCT 4 h后	2.45(25)	5	
环氧树脂/ 环氧树脂			
- 常规	1.07(11)	5	
- PCT 4 h后	0.98(10)	4	
热膨胀系数 $W/m^2 \cdot K$ ($\text{cal/s} \cdot \text{cm} \cdot ^\circ\text{C}$)	3.07×10^{-4} (2×10^{-4})	4.60×10^{-4} (3×10^{-4})	Duratom- eter法
涂料膜层厚度 (μm)	10~20	10	—

由表可见, 该树脂具有良好的附着力, 通常状态下是硅树脂的2~7倍, PCT试验4小时后是2.5~5倍。影响电路可靠性的离子杂质中, Cl^- 离子含量减少到1/10以下。

外包封粉末涂料

已从工艺操作观点介绍了环氧硫化粉末材料的浸渍包封。由于该树脂不含挥发性溶剂等物质, 在操作中具有易于实现自动化和再聚合的良好特性。

为提高可靠性, 必须防止热应力引起的