

聚合物基电子封装复合材料研究进展

陈仕国 戈早川 杨海朋 白晓军

(深圳大学材料学院深圳市特种功能材料重点实验室,深圳 518060)

文 摘 综述了聚合物基电子封装材料的基本性能要求并分析了其影响因素,阐述了聚合物基电子封装材料的复合原理和结构设计思想,展望了聚合物基电子封装材料的发展趋势。

关键词 聚合物基复合材料,电子封装,热导率

Progress in Polymer Composite for Electronic Packaging

Chen Shiguo Ge Zaochuan Yang Haipeng Bai Xiaojun

(Shenzhen Key Laboratory of Special Functional Materials, College of Materials Science and Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060)

Abstract The performance requirements of polymer composite for electronic packaging are summarized and the factors that influence the properties of the composites is discussed in this paper. Composite principles and structure design of polymer composite for electronic packaging are expounded and the development tendency is forecast.

Key words Polymer composite, Electronic packaging, Thermal conductivity

0 引言

电子封装就是把构成电子器件或集成电路的各个部件按规定的要求实现合理布置、组装、键合、连接与环境隔离和保护等操作工艺,达到防止水分、尘埃及有害气体对电子器件或集成电路的侵入,减缓振动、防止外力损伤和稳定原件参数的目的^[1]。电子封装材料是伴随着电路、电子元器件的产生而产生的,并随其发展而发展,现在它与芯片设计、制造构成了信息产业的主要组成部分,其发展决定着信息产业的发展水平^[2]。电子封装材料分为金属、陶瓷和聚合物基封装材料三大类。聚合物基封装材料中以塑料封装材料为主,塑料封装材料在电子封装材料中用量最大、发展最快,是实现电子产品小型化、轻量化和低成本化的重要封装材料,塑料封装材料分为热塑性塑料和热固性塑料,以后者为主。与其他电子封装材料相比,聚合物基电子封装材料(主要是塑料封装材料)具有绝缘、质量轻、成本低廉、线胀系数低、优异的介电性能、易成型加工、适宜大规模自动化、产业化和薄型化,其导热性和可靠性与金属和陶瓷封装相当等优点^[2~4]。目前,塑料封装已占到整个封装材料的

95%以上,民用器件几乎 100%,工业元器件将近 90%采用塑料封装,陶瓷封装只应用于宇航、军用等少数部门^[5]。随着电子信息产业的高速发展,对电子封装材料提出了更高更全面的要求,传统的封装材料已不能满足高度集成化的新要求,研究和开发高性能电子封装材料已成为国内外众多学者所关注的热点问题^[6~11]。本文介绍了聚合物基电子封装材料的性能特征、影响因素及其复合原理和发展趋势。

1 高性能电子封装材料基本性能要求

随着微电子集成电路运行速度和封装密度的提高,用于微电子集成电路和器件封装的电子封装材料对电路的性能和运行速度影响越来越大。要满足高速运行、高能量密度的集成电路封装的需求,电子封装材料应具备低介电常数和低介电损耗、高热导率、低线胀系数、低吸水性等基本性能。

1.1 高热导率

封装密度的提高可以进一步提高电路运行速度,然而同时不可避免的增加集成电路的能量密度,芯片的集成度的提高导致其发热率的升高,使得电路的工作温度不断上升,从而导致元件失效率的增大。热量

收稿日期:2007-01-31;修回日期:2007-03-06

基金项目:深圳大学科研启动基金资助(200615)

作者简介:陈仕国,1975年出生,博士,主要从事聚合物基复合材料与功能材料研究

散失问题变得越来越重要,电子封装材料的热导率成为影响元件运行可靠性的一项重要指标。这就要求封装材料具有更高的热导率,以散发芯片产生的热量,提高器件的可靠性。

1.2 低介电常数和低介电损耗

低介电常数的电介质和低阻导体材料匹配可大大提高信号在高运行速度和高频率情况下的保真度,因为电介质的介电常数直接影响电容传输延迟时间 T_{pd} ($T_{pd} = \sqrt{\epsilon_r/c}$),而 T_{pd} 直接限制电路的反应速度。式中, ϵ_r 为相对介电常数, c 为光速,为了减小 T_{pd} ,基板和封装材料的 ϵ_r 越低越好。另外,降低封装材料和基板材料的 ϵ_r ,可以降低交换噪音的影响,提高信号的保真度^[12]。

1.3 低线胀系数

作为电子封装材料,要求它与芯片JU具有良好的热匹配,芯片的主要材料硅的线胀系数为 $3.5 \times 10^{-6}/K$,封装材料的线胀系数与此值越接近越好。然而聚合物的热收缩性与硅片热收缩性有差异,即二者线膨胀系数不同,一般聚合物模塑料比硅片、引线的线膨胀系数大一个数量级。封装材料与芯片、引线框架等之间的线胀系数不匹配,在较大的温度作用下容易产生局部应力,而使封装产生翘曲,过度翘曲易产生芯片及封装裂纹等,严重影响电子器件的可靠性、焊接性能和成品率,导致器件严重失效。所以,封装材料的线胀系数越小越好,增大芯片和封装材料的线胀系数的匹配性,可进一步提高电路的可靠性。降低高分子树脂的模量、 T_g 以及线膨胀系数是减小热应力的有效途径。而降低线胀系数的主要方法是增加无机填料用量或更换填料种类^[13]。

1.4 低吸水性

封装材料大多数对湿度敏感,如果封装件处于高温高湿环境中,则水分容易从封装材料和引出线框表面或孔隙处浸入,使配线结构产生松动等不良缺陷,而且封装件金属配线易被腐蚀钝化,改变封装材料的介电常数,严重影响封装的可靠性^[14]。

1.5 低密度

封装材料密度低、质量小、携带方便轻巧,特别适用于便携式设备的封装,如笔记本电脑及移动电话等。另外,材料密度低也可以减小冲击载荷所产生的应力。

此外,高性能聚合物基电子封装材料还要求组成材料高纯化,特别是离子型不纯物极少;成型硬化时间短、脱模性好、成本低廉、流动性和充填性好以及良好的阻燃性等要求。

2 影响聚合物基电子封装材料基本性能的主要因素

2.1 导热性能

宇航材料工艺 2007年 第5期

聚合物基电子封装材料的导热性能影响因素包括聚合物基体和导热填料各自本身的导热性能以及二者的界面结构。

2.1.1 聚合物基体的导热性能

聚合物的导热性能取决于高聚物的密度、分子量、结晶度、取向以及其他因素^[15],纯聚合物热导率很低,不能满足电子封装材料的高导热性能要求,目前主要采用导热绝缘填料填充而得聚合物基复合材料。

2.1.2 填料的导热性能

聚合物基复合材料的导热性能与填料用量、填料本身热导性能、几何形状、尺寸及在聚合物基体中的取向以及填料和聚合物的相容性有关。一般来说,随着导热填料含量的增加,复合材料的热导率增加,通过改善导热填料在基体中的堆积方式,可提高致密程度,改善界面厚度等均有利于提高复合材料的导热性能。当填料的热导率与基体的热导率之比大于100时,复合材料的导热性只有微小的增加,理论上,复合材料的导热性能可达到基体热导率的20倍,继续增大填料的热导率意义不大^[16-17]。但最近Chen等人^[7]采用气相增长碳纤维与环氧树脂复合制备了热导率高达 $695 W/(m \cdot K)$ 的复合材料。填料的形状对复合材料的热导率影响很大,在相同的填料体积分数和热导率下,纤维状的填料可赋予复合材料更高的导热性能。但纤维状的填料很难达到较高的填充系数,故其最大热导率可能低于球形填料复合材料。采用不同形状和尺寸的导热填料,可使填料间形成最大堆砌度,获得较高的导热性能^[16]。

2.1.3 基体与填料的界面结构

制备工艺可影响导热填料在基体中的分散状态,对复合材料的导热性能有重要影响,通过对导热填料进行表面处理,可减小热传导接触界面,进而增加复合材料的热导率;另外,组合不同形态的填料,可得到高热导率的复合材料^[18]。

2.1.4 热导率的预测模型

根据导热填料的不同形状和用量,可用不同模型估算其导热性能。其中Agari^[19]提出的模型能够在较大填料用量范围内较好的描述复合材料的热导性能,其模型如下:

$$\ln k = V_f C_2 \ln k_f + V_p \ln(C_1 k_p) \quad (1)$$

式中, k 为复合材料的热导率, V_f 为填料的体积分数, V_p 为聚合物基体体积分数, k_f 为填料的热导率, k_p 为聚合物的热导率, C_2 为与导热网络相关系数, C_1 为与结晶度相关系数。一般来说,对于颗粒填料,颗粒越细,越容易扩散到聚合物基体中形成导热网络, C_2 越大,但是同时也会影响聚合物结晶度, C_1 有所减小,总

体上是热导率稍微增加。

另外,片状填料填充聚合物的导热性能可以采用 Hatta 等人^[20]提出的模型进行预测;而短纤维填充聚合物复合材料的导热性能可用 Bigg 等人提出模型进行预测^[16]。

2.2 线胀系数

一般来说,聚合物的线胀系数都较大,比芯片主要材料硅的大一个数量级。所以通常需要采用增加低线胀系数的填料来降低复合材料的线胀系数。对于物理常数差别不大的多层复合体系,可采用混合定律估算其线胀系数:

$$\alpha_c = \sum_i \alpha_i v_i \quad (2)$$

式中, α_i 为组分 i 的线胀系数, v_i 为组分 i 的体积分数。

对于两种各向同性材料进行复合的情况, Tumer 等人^[21]通过研究了复合材料的内部应力后提出了 α_c 的计算公式:

$$\alpha_c = \frac{v_1 K_1 + v_2 K_2}{v_1 K_1 + v_2 K_2} \quad (3)$$

式中, α 、 K 分别表示线胀系数、体积模量和体积分数。下角 1 和 2 表示组成复合材料的组分 1 和组分 2。

Kemer 考虑了复合材料相间的剪切效应,提出了计算复合材料线胀系数的 Kemer 公式。对于不同类型的复合材料, Kemer 公式有不同的形式^[22]。

通过适当的制备工艺,可以获得低线胀系数的复合材料。Yu 等人^[3]采用 AN 包覆 PS 粒子,然后将之作为填料填充到 PS 中,在得到高热导率和低介电常数的同时,还可以限制 PS 粒子的热膨胀性,获得低线胀系数的复合材料。

2.3 介电性能

与聚合物基电子封装材料相关的电气特性有介电常数和介电损耗,介电损耗可由介电材料的损耗角的正切表示:

$$\tan \delta = CR \quad (4)$$

式中, δ 为损耗角, ω 为角速度, C 为导体电容, R 为导体电阻。 δ 值越大时,信号会以发热的形式发生损耗,甚至消失,对于高频应用来说,介电损耗是极为重要的特性,信号传输速度 $v = k/\sqrt{\epsilon_r}$,对于高速回路来说,要尽量选用介电常数小的绝缘材料。但是仅靠较小材料的介电常数来降低交调噪音效果不佳,还要通过合理设计布线尺寸并精心布置来解决。随着电子设备向高频、高速、小型化方向发展,其受外部噪音的影响加剧,而且设备中电子回路产生的辐射噪音也会产生很大问题,高频特性同传输速度直接相关,因此应尽量采用介电常数小、介电损耗低的材料^[12]。

对于两相复合材料,其介电常数 k 的计算公式为:

$$k = v_1 k_1 + (1 - v_1) k_2 \quad (5)$$

式中, k_1 、 k_2 分别为第 1、2 介质的介电常数, v_1 为第一介质的体积分数, k 由两种介质的体积分布决定的常数,当两种介质串联时, $k = k_1 k_2 / (k_1 + k_2)$,当两种介质并联时, $k = k_1 + k_2$,当两种介质完全均匀混合时, $k = (k_1 + k_2) / 2$ 。该式只适合均匀分布的介电常数相差不大的复合介质。对于界面存在一层空隙,实际上为三相复合材料,在近似的扩展基础上,将扩展为:

$$k = v_1 k_1 + v_2 k_2 + v_3 k_3 \quad (6)$$

式中, k 的取值与式 (5) 同。

对式 (5) 求全微分后积分,得两相混合物的 $\ln k$ 为

$$\ln k = v_1 \ln k_1 + (1 - v_1) \ln k_2 \quad (7)$$

对式 (6) 求全微分后积分,得三相均匀分布的混合物的 $\ln k$ 为:

$$\ln k = v_1 \ln k_1 + v_2 \ln k_2 + v_3 \ln k_3 \quad (8)$$

在相同的填充量下,填料的形态对复合材料的介电常数影响很大,因为不同形态的填料所引入的孔隙不同,粉体所引入的孔隙最少,纤维引入的孔隙最多。所以粉体填料填充的复合材料的介电常数最小,其次是晶须填充聚合物复合材料,纤维填充的复合材料介电常数最大。而对于介电损耗,随着填料含量的增加而增加,在相同添加量的情况下,粉体填料填充的复合材料介电损耗最大,其次是纤维填充复合材料,最小的是晶须填充复合材料^[23]。如果组合不同形态和不同粒度的填料可以进一步改善复合材料的介电常数和介电损耗。

2.4 吸水率

对于聚合物基电子封装材料,其吸水性能主要取决于基体本身的吸水性能,大多数导热填料是憎水的,所以要减小其吸水率,主要从聚合物基体着手。为降低封装材料的吸水率,在聚合物基体中尽量减少羧基、羟基和醚基等极性基团的含量,导入极性小的 C—H 键和憎水性较大的含硅和含氟结构。添加填料也有利于防止水分的渗透,但是增加填料含量是有限度的,太多的填料易引起聚合物的黏度增加,影响复合材料的成型加工性能^[5]。

3 聚合物基电子封装材料的复合原理

聚合物具有优异的成型加工性能和粘结性能、价格低廉、适合大规模化生产,介电常数较低,而且很多其他性能还可以通过共混和结构设计来改变,以满足特殊条件下使用要求。但是其导热性能一般都很差,线胀系数较大,一般高聚物的线胀系数要比芯片主体材料硅的线胀系数大一个数量级左右。而陶瓷材料

AN、SiC、Al₂O₃等一般具有优良的导热性能和低的线胀系数,但是太脆,而且价格昂贵,因而限制了它们的广泛应用。根据复合效应原理,通过将聚合物基体和导热的陶瓷粉末或纤维复合,由于聚合物和陶瓷的性能以及它们之间所形成的界面性能相互作用和补充,可能获得兼具二者优异性能的聚合物基复合材料,以满足电子封装材料所需求的高热导率、低线胀系数和低介电常数性能。对于复合材料的密度、介电常数、热导率、导电率等物理性能大致遵循复合法则的线性混合定律。另外,逾渗理论也通常被用来预测复合材料的导电率、热导率和线胀系数等物理性能^[24]。

4 结语

为了满足新时期信息产业快速发展的新要求,应加强电子封装材料、技术和工艺的理论研究,加大投入研究和开发高纯度、低黏度、低吸水率环氧树脂及其改性产品,以及寻找和开发新的低线胀系数、低介电常数和介电损耗、低吸水率的高纯度聚合物树脂;选择和优化各组分材料和制备工艺,改善填料在基体中的堆积方式,改善致密程度,改善界面结构和界面性能,减小界面效应的不利因素,以获得综合性能优异的聚合物基电子封装材料。

参考文献

- 1 阳范文,赵耀明. 21世纪我国电子封装行业的发展机遇挑战. 半导体情报, 2001; 38(4): 15~18
- 2 余自力,郭岳,李玉宝. 高性能聚苯硫醚电子封装材料. 化工新型材料, 2005; 33(4): 10~12, 28
- 3 Yu S Z, Hing P, Hu X. Dielectric properties of polystyrene aluminum-nitride composites. J. Appl Phys, 2000; 88(1): 398~404
- 4 Rindusit S, H. Ishida. Development of new class of electronic packaging materials based on ternary systems of benzoxazine, epoxy, and phenolic resins. Polymer, 2000; 41(22): 7941~7949
- 5 李晓云,张之圣,曹俊峰. 环氧树脂在电子封装中的应用及发展方向. 电子元件与材料, 2003; 22(2): 36~37
- 6 Fujishiro H, Kohayashi S. Thermal conductivity, thermal diffusivity and thermoelectric power of Sm-based bulk superconductors. IEEE T. Appl Supercon, 2002; 12(1): 1124~1127
- 7 Chen Y M, Ting J M. Ultra high thermal conductivity polymer composites. Carbon, 2002; 40(3): 359~362
- 8 Yang D G, Jansen K M B, Wang L G et al. Micromechanical modeling of stress evolution induced during cure in a particle-filled electronic packaging polymer. IEEE T. Compon

Pack. T., 2004; 27(4): 676~683

- 9 Yang D G, Jansen K M B, Liang J S et al. Wapage-based optimization of the curing profile for electronic packaging polymers. In: Fifth international conference on electronic packaging technology. Proceedings (IEEE Cat No 03EX750), 2003: 345~350
- 10 Grujicic M, Zhao C L, Dusei E C. The effect of thermal contact resistance on heat management in the electronic packaging. Appl Surf Sci, 2005; 246(1~3): 290~302
- 11 郭岳,余自力,李玉宝. 电子封装用聚苯硫醚高性能复合材料的研制. 功能材料, 2006; 37(3): 402~404
- 12 田民波. 电子封装工程. 北京:清华大学出版社, 2003
- 13 李林楷. 电子封装用环氧树脂的研究进展. 国外塑料, 2005; 23(9): 41~46
- 14 彩霞,黄卫东,徐步陆等. 电子封装材料中水的形态. 材料研究学报, 2002; 16(5): 507~511
- 15 Lopes C M A, Felisberti M I. Thermal conductivity of PET/(LDPE/AI) composites determined by MDSC. Polym. Test, 2004; 23(6): 637~643
- 16 张立群,耿海萍,朱虹等. 导热高分子的研究和开发进展. 合成橡胶工业, 1998; 21(1): 57~62
- 17 李侃社,王琪. 聚合物复合材料导热性能的研究. 高分子材料科学与工程, 2002; 18(4): 10~15
- 18 Xu Y, Chung D D L, Mroz C. Thermally conducting aluminum nitride polymer-matrix composites. Compos Part A-Appl S, 2001; 32(12): 1749~1757
- 19 Lu X, Xu G. Thermally conductive polymer composite for electronic packaging. J. Appl Polym. Sci, 1997; 65(13): 2733~2738
- 20 Hatta H, Taya M, Kuzicki F A. Thermal diffusivities of composites with various types of fiber. J. Compos Mater, 1992; 26(5): 612~625
- 21 Wong C P, Bollampally R S. Thermal conductivity, elastic modulus, and coefficient of thermal expansion of polymer composites filled with ceramic particles for electronic packaging. J. Appl Polym. Sci, 1999; 74(14): 3396~3403
- 22 王家俊,益小苏. 导热型高性能树脂微电子封装材料之二:封装材料的导热和热膨胀性能. 包装工程, 2003; 24(4): 13~17
- 23 汪雨荻,周和平,乔梁. AN聚乙烯复合材料的介电性能. 金属学报, 2001; 37(1): 109~112
- 24 Nagai Y, Lai G C. J. Ceram. Soc Jpn, 1997; 105(3): 197~200

(编辑 任涛)