Новые базовые материалы с высокой термостойкостью

Докладчик
Кандидат наук Манфред Цыгон (Manfred Cygon)
Isola GmbH

Классификация

1. Введение
2. Основные параметры
2.1. Температура стеклования T_G
2.2. Температура разложения T_D
2.3. Время до начала расслаивания T_{260}/T_{288}
2.4. Коэффициент теплового расширения CTE
2.5. Температурный индекс TI и макс. рабочая температура MOT
2.6. Стойкость к воздействию температурных циклов
2.7. Устойчивость к электрохимической миграции CAF
2.8. Влагопоглощение
3. Термостойкие материалы
3.1. Базовые материалы для бессвинцовой технологии
3.2. Базовые материалы, стойкие к воздействию температурных циклов
3.3. Базовые материалы, стойкие к электрохимической миграции (CAF)

1. Введение

Во многих областях применения, прежде всего в области автомобильной электроники, возрастают требования к термической надежности узлов.

Наряду с максимальной рабочей температурой на передний план все больше выдвигаются вопросы относительно воздействия температурных циклов.

Так на сегодняшний день уже стали вполне ходовыми максимальные рабочие температуры от 160°C и 2000 температурных циклов от 40°C до + 140°C.

Однако, особенно большую нагрузку от воздействия высоких температур материалы испытывают в процессе изготовления.

Лужение горячим воздухом (HAL) и самые различные технологии пайки требуют, после внедрения бессвинцовых технологий монтажа, термостойкости при воздействии до 280°C.

В этой связи важно рассмотреть параметры материала, которые описывают его термические свойства и достоверность этих параметров.

В лаборатории UL для классификации материалов используются максимальная рабочая температура MOT и температурный индекс TI. Более внимательное рассмотрение этих параметров показывает, что для практики применения они располагают малой информативностью.

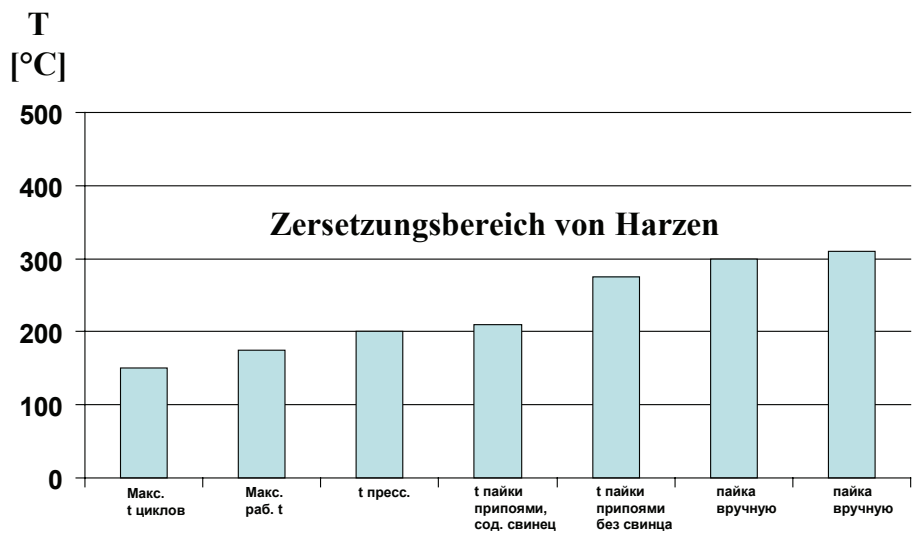


Рис. 1. Термопроцессы (область разложения смолы)

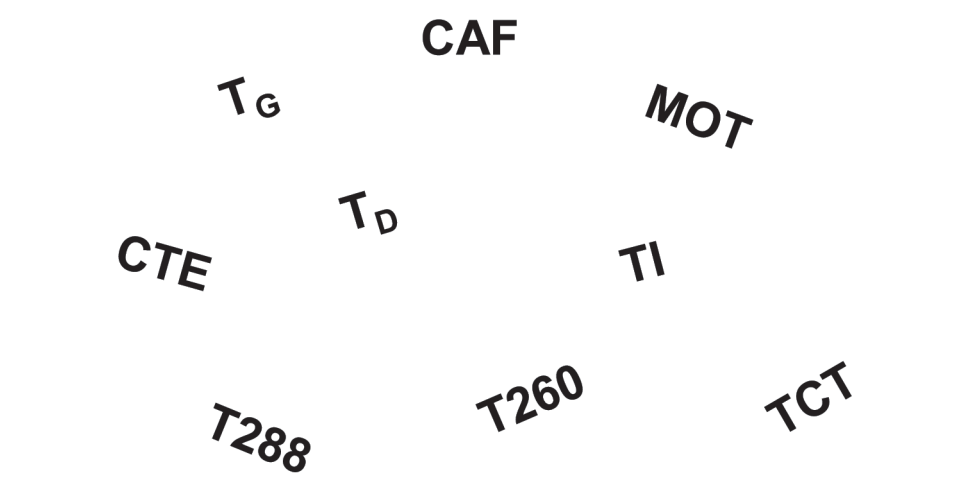


Рис. 2. Показатели надежности печатных плат

Появление новых составов смол способствовали тому, что сегодня на рынке имеются базовые материалы с высокой термостойкостью.

На рисунке 1 показано, что область разложения ходовых составов смол находится между 300°C и 400°C.

В результате внедрения бессвинцовых технологий монтажа эта область достигается, особенно при пайке вручную, которая происходит отчасти бесконтрольно.

Поэтому очень важно знать такие параметры базового материала, которые толково описывают термическую характеристику.

Однако на сегодняшний день имеется множество величин, достоверность которых оказывается далеко не ясной.

Ниже приводится разъяснение различных параметров и их достоверность.

Хар-ка DSC

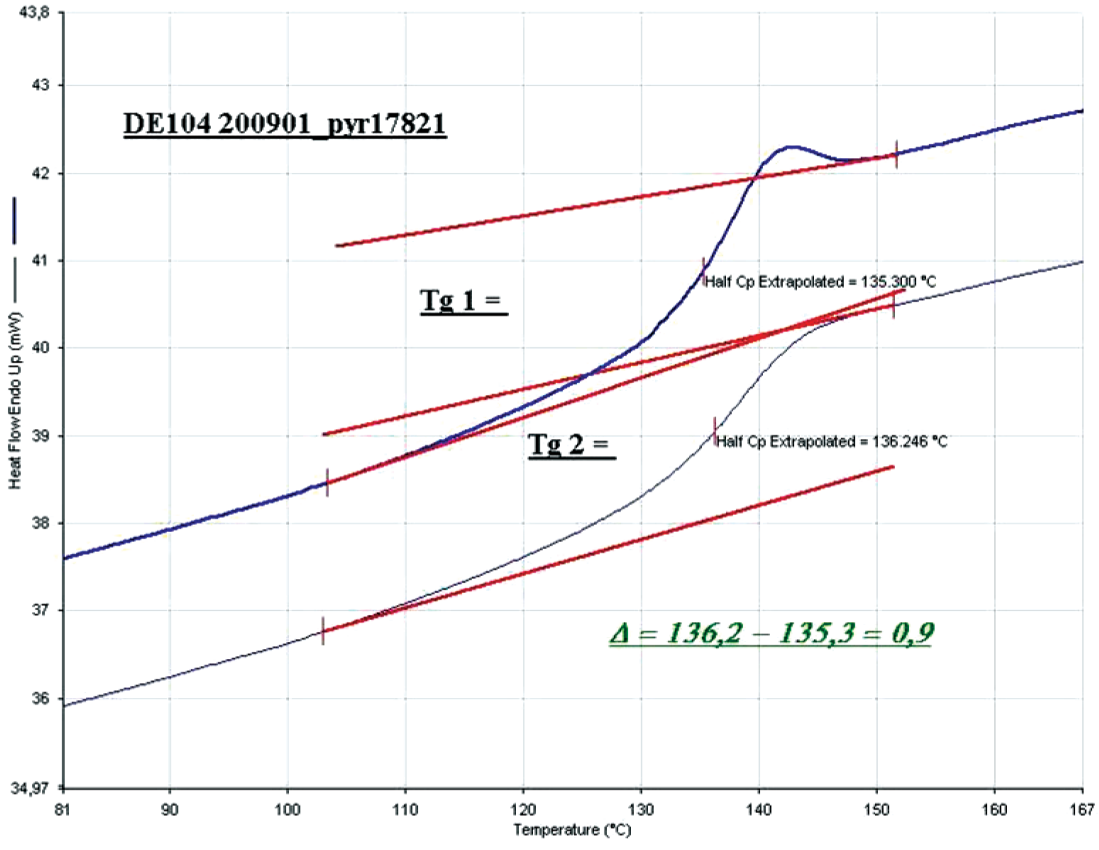


Рис. 3. Температура стеклования T_G (метод измерения DSC)

2. Основные параметры

2.1. Температура стеклования T_G

Температура стеклования T_G показывает, при какой температуре матрица термореактивной смолы переходит из стекловидного хрупкого состояния в пластическое состояние.

График TMA

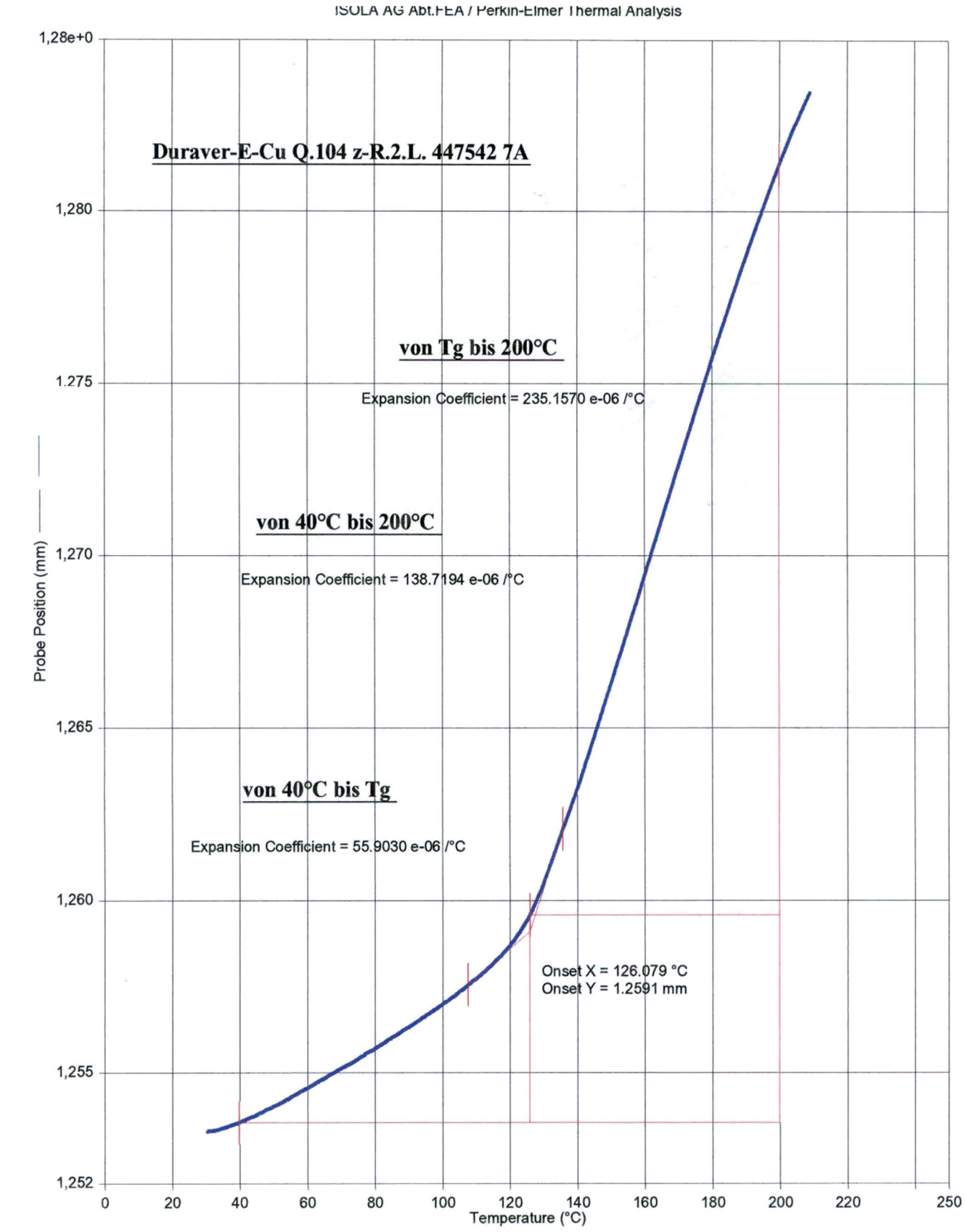


Рис. 4. Температура стеклования T_G (метод измерения TMA)

График DMA

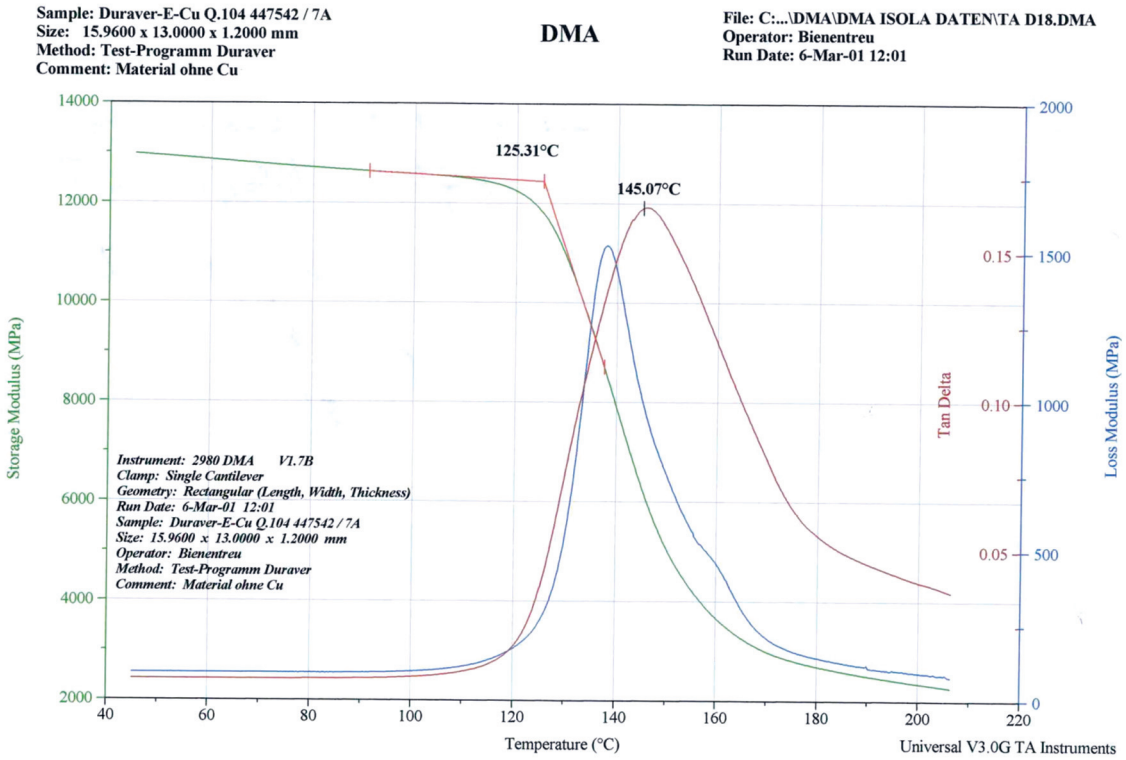


Рис. 5. Температура стеклования (метод измерения DMA) T_G

Существует 3 метода измерения, которые, правда, выдают различные результаты:

DSC	(**D**ifferential **S**canning **C**alorimetry) Дифференциальная сканирующая калориметрия
TMA	(**T**hermo **M**echanical **A**nalysis) Термомеханический анализ
DMA	(**D**ynamic **M**echanical **A**nalysis) Динамический механический анализ

Поэтому крайне необходимо дать четкое определение методу измерения.

На рис. 3 показаны типичные кривые измерения по методу DSC стандартного материала FR-4. Как правило, первое измерение повторяют после остывания испытуемого образца. По разнице между T_G2 и T_G1 можно сделать выводы о неполном отверждении, о влагопоглощении или разложении матрицы смолы.

На рис. 4 показано тепловое расширение по оси z стандартного материала FR-4. Так как нарастание кривой выше температуры стеклования T_G существенно изменяется, то эту кривую можно оценивать и по температуре стеклования T_G. Это измерение показывает более низкие величины по сравнению с измерением по методу DSC.

На рис. 5 показана кривая измерения по методу DMA. В этом случае модуль накопления или модуль потерь определяется как функция температуры. Максимум первой производной, который соответствует точке перегиба кривой модуля, определяется как температура стеклования T_G. Эти величины больше величин, получаемых при измерении по методу DSC.

2.2. Температура разложения T_D

Температура разложения показывает, при какой температуре происходит четкое разложение матрицы смолы.

Разложение происходит, как правило, с образованием углерода и представляет собой критерий в виде абсолютного «нокаута» (ein absolutes K.o.-Kriterium).

Характеристика разложения определяется с помощью термогравиметрического анализа, т.е. регистрируется потеря веса как функция температуры.

Как видно из рисунка 6, точку перелома или максимума первого производного можно привлечь к определению температуры разложения. В других случаях температуру при потере веса в 5 %

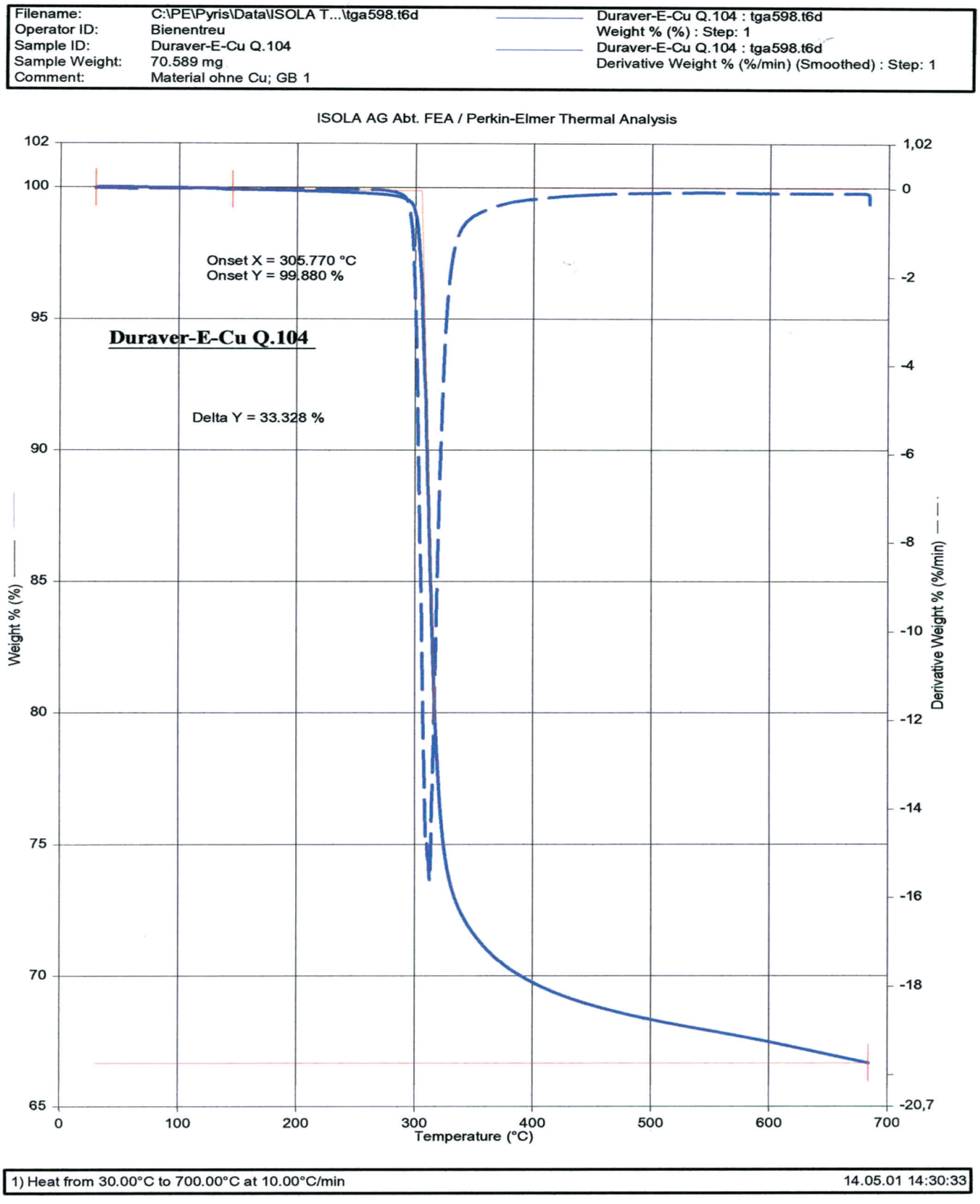


Рис. 6. Температура стеклования (метод измерения DMA) T_G

принимают за момент разложения. Дополнительно следует отметить, что при потере веса уже произошло существенное разложение.

На рис. 7 показано, что хотя температуры при использовании бессвинцовых технологий монтажа и не попадают еще в область температур разложения стандартного материала FR-4, однако рабочее окно уже становится значительно меньше.

А материалы с высокой термической стойкостью обеспечивают довольно большое окно для процесса обработки.

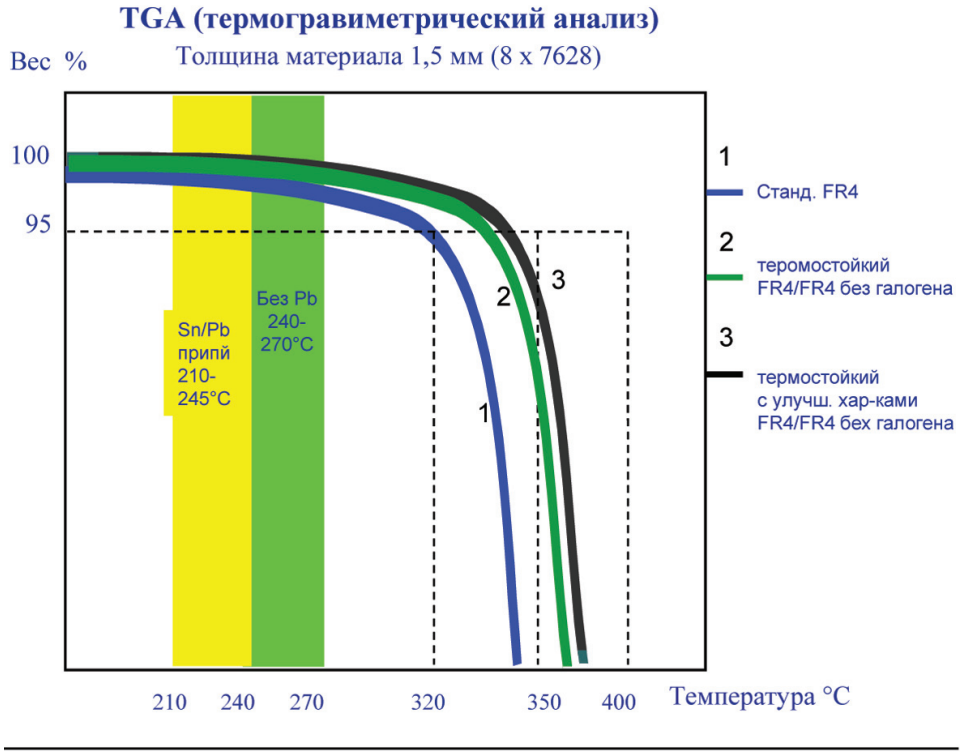


Рис. 7. Температура разложения T_D

2.3. Время до начала расслоения T_{260}/T_{288}

„Time to Delamination“ можно измерять при любых температурах. По образцу испытаний на термостойкость, в которых используются условия, аналогичные процессу пайки, стали использоваться температуры T_{260} и T_{288}.

При этом определяется время до наступления расслаивания после достижения температуры испытаний.

На рис. 8 показано измерение при температуре T_{260} на стандартном материале FR-4 с помощью термомеханического анализа (TMA). Образец нагревается с постоянной скоростью. Когда достигнута конечная температура 260°C, начинается измерение времени (23 минуты). Резкий пик показывает расслоение примерно через 35 минут. По разнице во времени рассчитывается время примерно 12 минут при T_{260}. Эта величина является типичной для составов эпоксидной смолы с аминовыми отвердителями.

2.4. Коэффициент теплового линейного расширения CTE

Как показано на рисунке 9, различают тепловое расширение по осям x, y и z.

По определению направление X идентично направлению нити утока в стеклоткани, направление Y соответствует направлению нити основы и направление Z располагается перпендикулярно к нему, т.е. по направлению, например, сквозных металлизированных отверстий.

Расширение указывается в ppm/K (частей на млн./K) и резко изменяется при температуре выше T_G. Если в направлении z кривая нарастает, то в направлении x и y она становится более плоской.

В некоторых странах коэффициент теплового расширения указывается преимущественно в %.

Пример:

FR-4, α_z = 77 ppm/K, температурный диапазон от комнатной температуры до 120°C

$\alpha_z \cdot \Delta T$ = 70 ppm/K · 100 K = 7.000 ppm

$$\frac{7.000}{1.000.000} = \frac{0{,}7}{100} = 0{,}7 \quad \%$$

Коэффициент теплового расширения при температуре ниже T_G называют α_1, выше T_G – α_2, а общее расширение α_3.

В принципе, у самых различных материалов отмечается параллельное изменение характера кривой у α_1 и α_2 в направлении z. Изменение температуры T_G вызывает лишь смещение перехода от α_1 к α_2, как показано на рис. 10.

Время
до наступления
расслоения
при 260°C

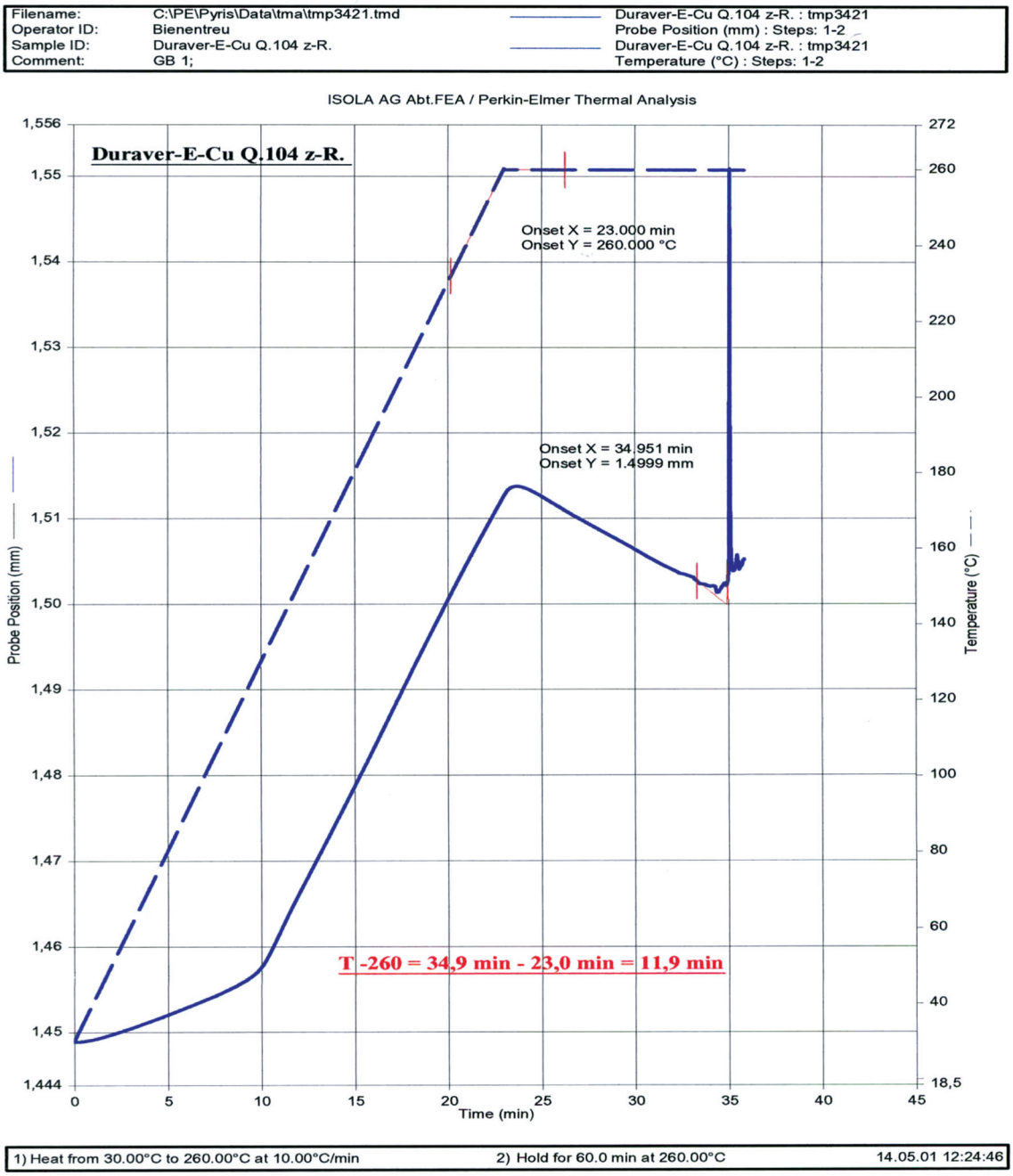


Рис. 8. Время до наступления расслоения

Аналогично происходит с линейным расширением в направлении x и y. На рис. 11 это показано на примере материалов с T_G 130 °C и с T_G 170 °C. Действует правило:

В направлении z: $\alpha_1 < \alpha_3 < \alpha_2$

В направлении x-/y: $\alpha_2 < \alpha_3 < \alpha_1$

При термическом расширении различают направления x, y- и z.

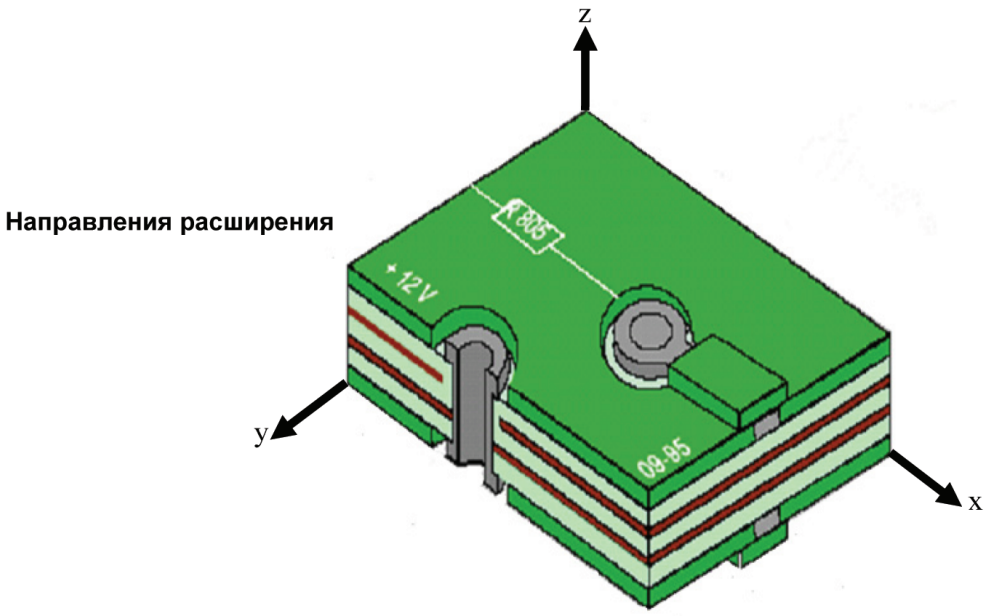


Рис. 9. Тепловое расширение

Направление расширения в направлении z

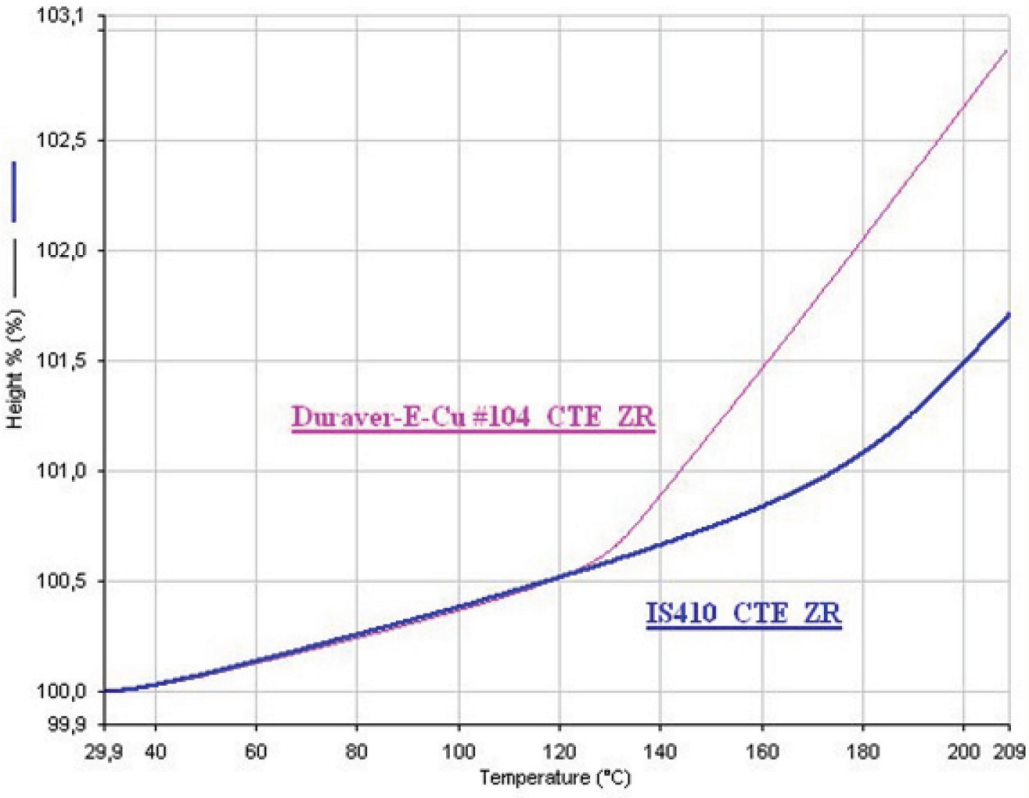


Рис. 10. Тепловое линейное расширение

Расширение в направлении y

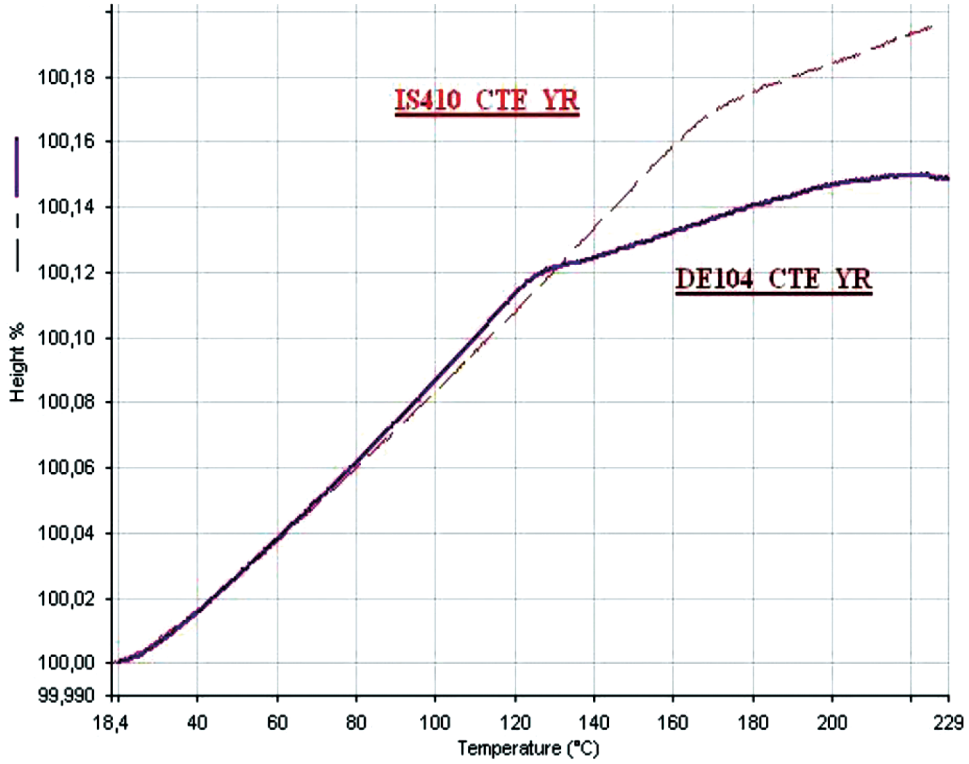


Рис. 11. Тепловое расширение

2.5. Температурный индекс TI и максимальная рабочая температура MOT

Эти 2 параметра служат лишь для сертификации в лаборатории UL. По этим параметрам ни в коем случае нельзя сделать выводы о поведении материалов при воздействии температур во время их практического использования. Параметры TI и MOT ориентируются только на классификацию ANSI (Американского национального института стандартов), т.е. на то, следует ли материал классифицировать как, например, FR-4 или FR-5. Процесс сертификации следующий:

Этап 1:

Совместно с UL определяется, идет ли речь о ламинате FR-4 или о FR-5.

Этап 2:

У ламината без фольги определяется температурный индекс TI.

Для этого пробы помещаются при различных температурах в печь.

Через определенные промежутки времени испытуемые образцы вынимаются из печи, и исследуется прочность на изгиб („flexural strength“) и электрическая прочность диэлектрика („dielectric strength“).

С помощью уравнения Аррениуса на основе полученных величин измерения рассчитывается поведение материалов в течение долгосрочного периода.

В результате этих испытаний температурным индексом будет та температура, при которой измеренные величины «прочность на изгиб» („flexural strength“) и электрическая прочность диэлектрика („dielectric strength“) через 10.000 часов еще будут составлять как минимум 50 % от исходных значений.

TI_{max} для FR-4 = 130 °C
TI_{min} для FR-5 = 140 °C

Этап 3

Максимальная рабочая температура определяется на образцах, покрытых медью. Она не может быть выше температурного индекса TI!

Условия проверки:

Отсутствие отслаивания медных площадок после выдержки в печи при:

$t = 1.076\ (t_{MOT} + 288) - 273$ (10 дней)

или

$$t = 1.02\ (t_{МОТ} + 288) - 273\ (56\ дней)$$

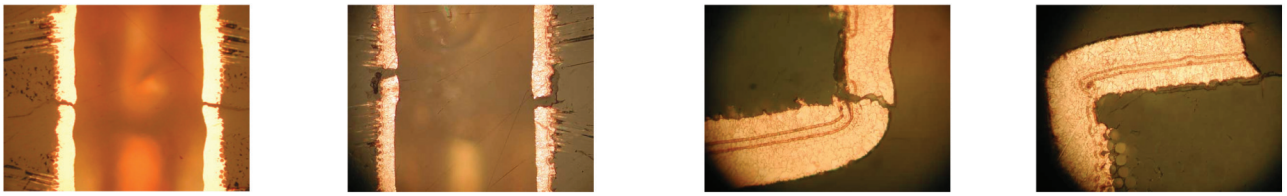
Величины для максимальной рабочей температуры (МОТ) 130 и МОТ 140 рассчитываются, согласно вышеприведенным уравнениям, следующим образом:

	10 дней	**56 дней**
МОТ 130	176,8°C	153,4°C
МОТ 140	187,5°C	163,6°C

2.6. Устойчивость к воздействию температурных циклов

Особенно из автомобильной отрасли все чаще запрашиваются материалы, устойчивые к воздействию температурных циклов. Заказчикам требуется, чтобы печатные платы после воздействия таких циклов оставались полностью работоспособными и не возникали отказы, например, из-за трещин на покрытии в отверстиях, из-за трещин по краю отверстия и из-за подъема контактных площадок.

Изображение дефектов после термического стресса



Трещины на стенках отверстий, приподнимание контактных площадок, трещины по краю отверстия

Рис. 12. Устойчивость к воздействию температурных циклов

В зависимости от условий материалы можно подразделить на следующие классы:

Класс 1	–40°C +120°C 200 циклов
Класс 2	–40°C +125°C 250 циклов
Класс 3	–40°C +110°C 500 циклов
Класс 4	–40°C +125°C 500 циклов
Класс 5	–40°C +140°C 500 циклов
Класс 6	–40°C +140°C 1.000 циклов

На устойчивость к воздействию температурных циклов влияет много факторов. При этом важную роль наряду с разводкой печатной платы, отношением диаметра отверстия к толщине печатной платы и толщиной меди в отверстиях играет тепловое линейное расширение в направлении оси z.

Чем меньше это расширение, тем выше устойчивость материала к воздействию температурных циклов.

2.7. Устойчивость к электрохимической миграции CAF

Это свойство косвенно зависит от температуры. Речь идет о миграции меди вдоль элементарной стеклянной нити, миграция, в конце концов, ведет к коротким замыканиям. Рисунок 13 демонстрирует возможные модели.

Скорость, с которой протекает процесс миграции, зависит кроме прочих факторов влияния и от температуры. Чтобы проверить устойчивость к воздействию электрохимической миграции, необходима специальная тест-плата.

Фирма Isola приняла решение о следующих условиях проверки:

Температура проверки:	85°C
Относительная влажность воздуха:	85%
Рабочее напряжение:	100 В постоянного тока
Время проверки:	мин. 1.000 часов

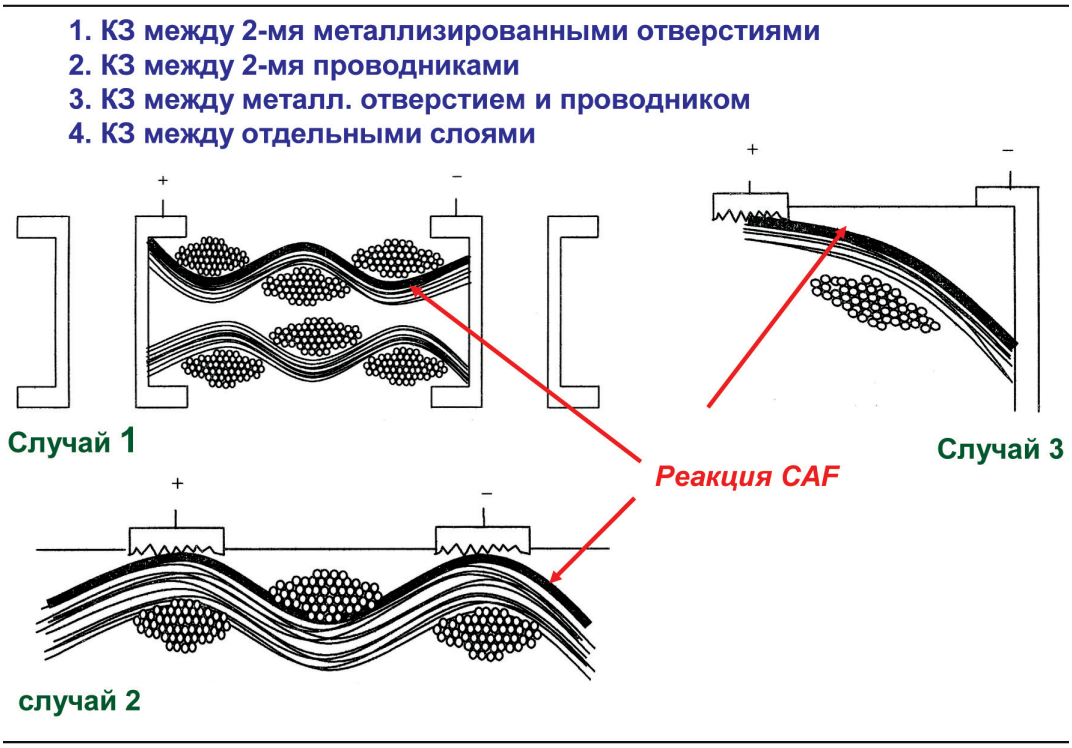


Рис. 13. Устойчивость к CAF

Критерием проверки является следующее: при подаче напряжения проверки в 100 В постоянного тока сопротивление изоляции должно составлять ≥ 10^8 Ω, чтобы материал получил оценку „CAF-bestdndig“ (CAF- устойчив).

2.8. Влагопоглощение

Влагопоглощение ламинатов хоть и не является термической характеристикой, но в связи с термическими процессами, такими, как например, бессвинцовая пайка, оно играет важную роль.

Рисунки 14 и 15 показывают, что базовые материалы в зависимости от условий могут поглощать до 0,7% влаги.

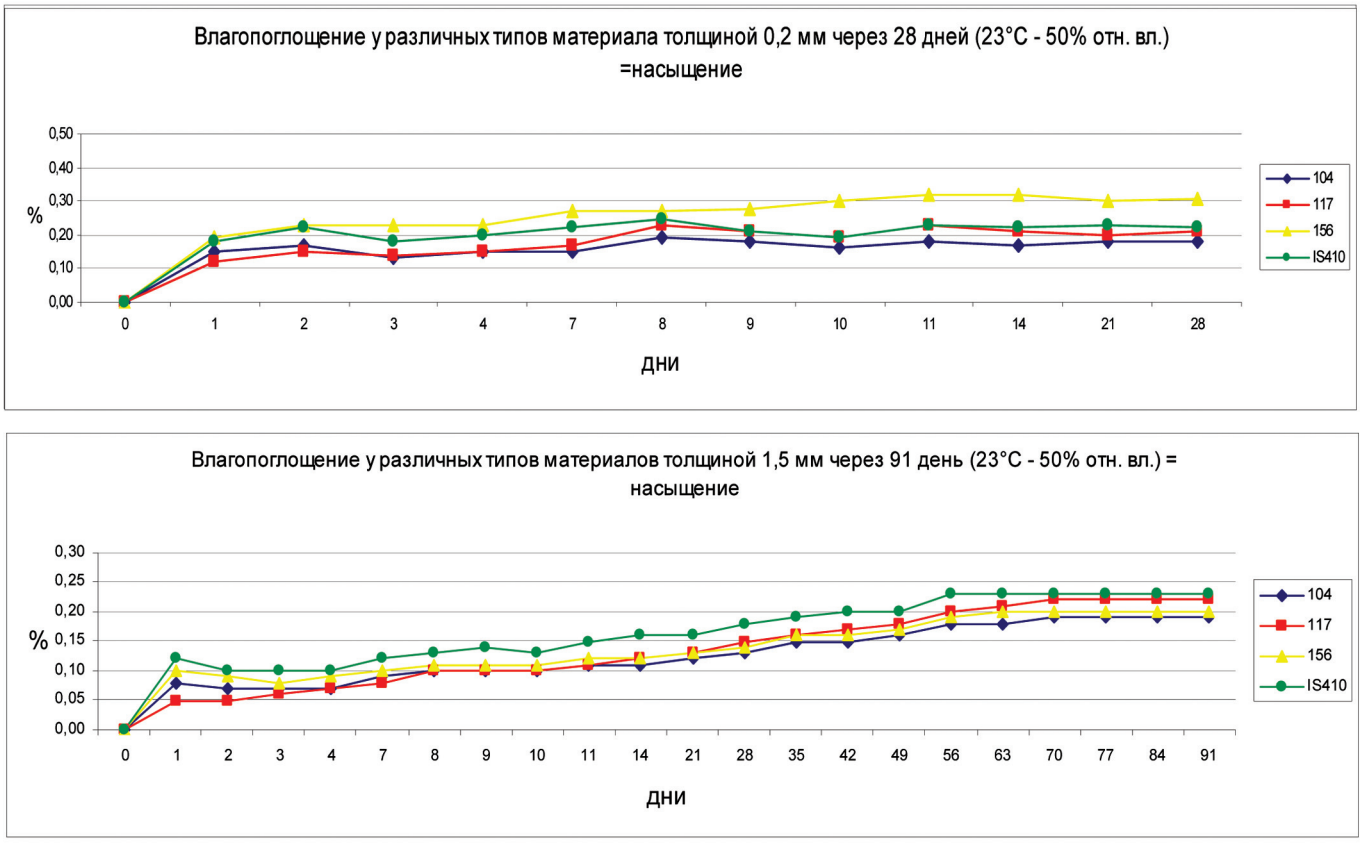


Рис. 14. Влагопоглощение

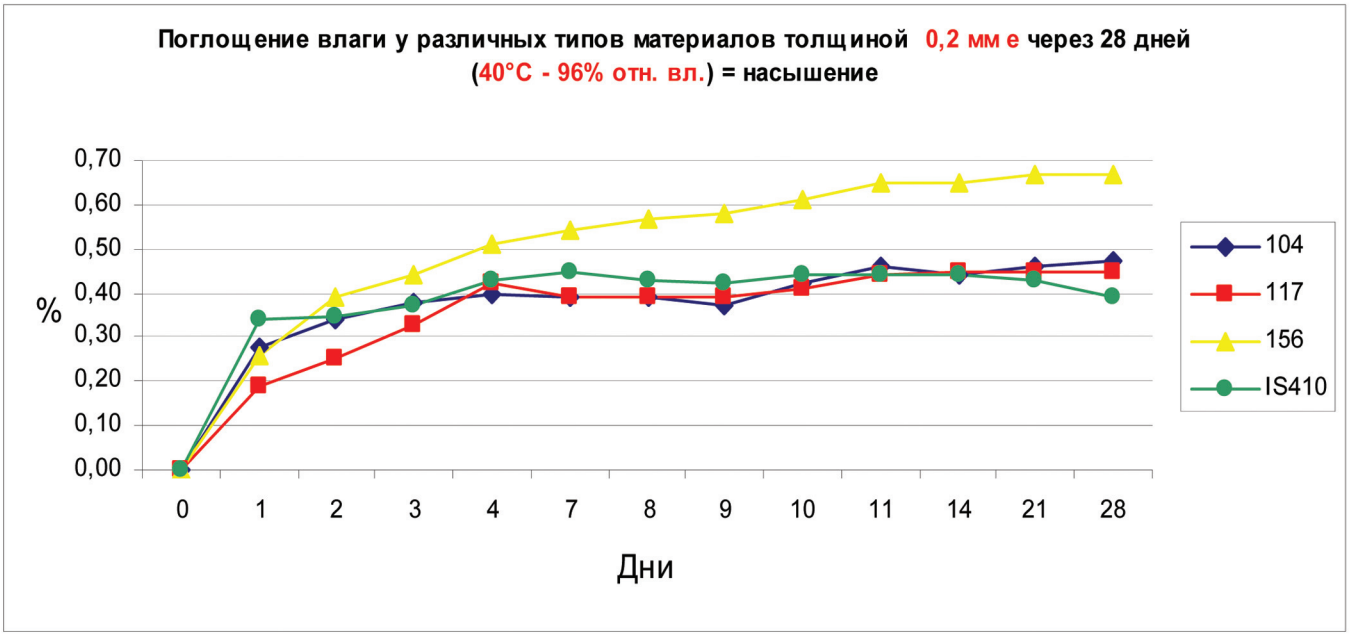


Рис. 15. Поглощение влаги

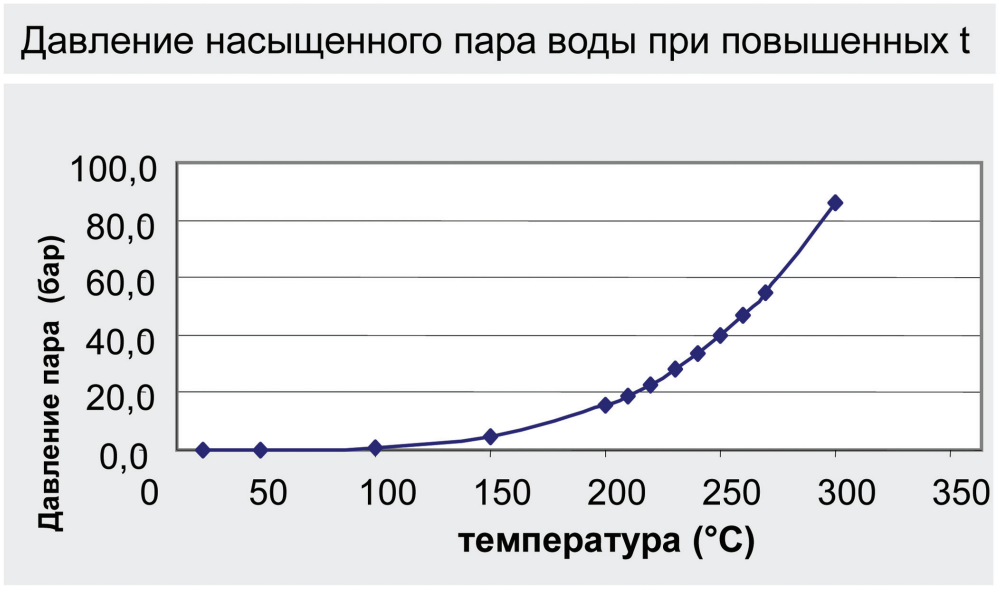


Рис. 16. Влагопоглощение

Именно диапазон температур пайки следует рассматривать в качестве критичного параметра, так как в этом диапазоне парциальное давление водяного пара возрастает по экспоненте. Как видно на рисунке 16, давление пара при бессвинцовой пайке возрастает в три раза по сравнению с традиционной пайкой. С этим связан большой риск расслоения, так как особенно эти температуры намного превышают температуру стеклования T_G ходовых материалов и смола становится очень мягкой и нестабильной.

Поэтому теперь вновь придается большое значение сушке внутренних слоев печатных плат и печатных плат с установленными компонентами непосредственно перед термическими процессами.

3. Термостойкие материалы

Уже давно известно, что химический состав отвердителей имеет большое влияние на термостойкость состава смолы, причем независимо от температуры стеклования T_G.

Уже в течение многих лет хорошо себя зарекомендовали аминовые отвердители и среди них особенно дициандиамид. С помощью такого отверждения обеспечиваются надежные свойства, которые, однако, особенно с введением бессвинцовых технологий, все чаще приближаются к границе допустимых величин.

Если для того же состава смолы использовать в качестве отвердителя фенолы и лучше всего новолаки, то он демонстрирует в значительной степени улучшенные термические свойства, что демонстрирует рисунок 17.

Базовый материал	**Система отверждения**	**T_G (°C)**	**T-260 °C (min)**	**T-288 °C (min)**	**T_D (°C)**
FR-4 Epoxy High T_G	дициандиамид	175	8	0	300
FR-4 Epoxy Mid rang T_G	дициандиамид	150	10	0	305
FR-4 Standard T_G	дициандиамид	135	15	0	315
FR-4 Epoxy High T_G	семейство-фенолов	175	>60	40.0	360
FR-4 Epoxy Mid range T_G	семейство-фенолов	150	>60	9.1	340
FR-4 Standard T_G	семейство-фенолов	135	>60	12.8	357

Рис. 17. Термостойкие материалы

У традиционных систем T_{260} составляет 10-15 минут и температуры разложения T_D примерно 300-315°C.

У составов смолы с фенольными отвердителями при тех же температурах стеклования величины T_{260} составляют более 60 минут, а температуры разложения 340-360 °C. Поэтому у таких материалов опять появляется достаточно резерва, чтобы удовлетворить повышенные требования к термостойкости.

3.1. Базовые материалы для бессвинцовой пайки

На рис. 18 представлены базовые материалы фирмы Isola, которые благодаря высоким величинам T_{260}, T_{288} и T_D особенно пригодны для бессвинцовых технологий.

Типы материалов с наполнителями, которые имеют низкий коэффициент линейного расширения по оси z, снабжены примечанием: «устойчивы к воздействию температурных циклов» (zyklenfest).

Basismaterial
für bleifreies Löten

isola

Pb	DE104i	IS400	IS410	IS415	IS420	DE156	IS500	FR408	IS620	IS640
T_g (DSC) [°C]	135	150	180	190	170	150	170	180	215	225
T_{260} [min]	> 60	> 60	> 60	> 60	> 60	> 60	> 60	> 60	> 60	> 60
T_{288} [min]	> 10	> 15	> 15	> 20	> 15	> 15	> 15	> 15	> 15	> 10
CTE „z" (RT – T_g) [ppm/K]	45	40	55	55	40	40	40	65	40	n.a.
T_D (°C)	350	330	350	370	340	380	400	360	350	350
D_k (2 GHz)	4,20	4,20	4,00	3,90	4,00	4,00	3,90	3,60	3,60	3,0 – 3,6
D_f (2 GHz)	0,0200	0,0200	0,0210	0,0160	0,0200	0,0200	0,0160	0,0110	0,0080	< 0,0045
CAF beständig	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
RoHS konform	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Bemerkung	Zyklenfest	Zyklenfest			Zyklenfest	Halogenfrei	Halogenfrei	Geringe D_k Geringer D_f	Geringe D_k Sehr geringer D_f	Sehr geringe D_k Sehr geringer D_f

Wärmebeständig Halogenfrei Hochfrequenz-Anwendungen

11/2005

Рис. 18. Базовые материалы для бессвинцовой пайки

Изменения цвета через 10 x 20 сек @ 288 °C погружений в прибой

Рис. 19. Базовые материалы для бессвинцовой пайки

T_G после тепловой нагрузки

	В состоянии поставки	**3 x 20“ @ 288 °C**	**5 x 20“ @ 288 °C**	**7 x 20“ @ 288 °C**	**10 x 20“ @ 288 °C**
DE 104 Standard	136 °C	133 °C	131 °C	123 °C	116 °C
DE 104 Improved	136 °C	136 °C	136 °C	136 °C	135 °C

Рис. 20. Базовые материалы для бессвинцовой пайки

Важно, что имеется также стандартный материал FR-4 тип DE 104i, обладающий улучшенными термическими свойствами.

Путем испытания многократным погружением в ванну припоя при 288°C можно хорошо убедиться в наличии существенных преимуществ этого материала по сравнению с традиционным материалом FR-4 (Рис. 19).

Если материал DE 104 с аминовым отвердителем уже через 5 погружений имеет значительное изменение цвета, то у материала

DE 104i с фенольным отвердителем даже после 10 погружений отмечается лишь незначительное изменение цвета.

Измерения T_G, которые представлены на рис. 20, показывают, что материал DE 104i после 10 погружений имеет исходную величину T_G, а у материала DE 104 уже через 5 погружений отмечается значительное снижение температуры стеклования T_G.

3.2. Базовые материалы, стойкие к воздействию температурных циклов

Для классов циклов 1 и 2 не требуются никакие особые базовые материалы. Стандартные типы FR-4 вполне достаточны. Для классов циклов 3 и 4 в зависимости от конфигурации разводки ПП может потребоваться использование материалов с наполнителями.

Группа I

Класс 1	–40°C +120°C	200 циклов
Класс 2	–40°C +125°C	250 циклов
Класс 3	–40°C +110°C	500 циклов
Класс 4	–40°C +125°C	500 циклов

Пригодными для этой группы I материалами были бы:

DE 104
DE 104i
DE 114
DE 117
DE 156

Для обеспечения классов 5 и 6 обязательно потребуются термостойкие материалы с большим содержанием наполнителя.

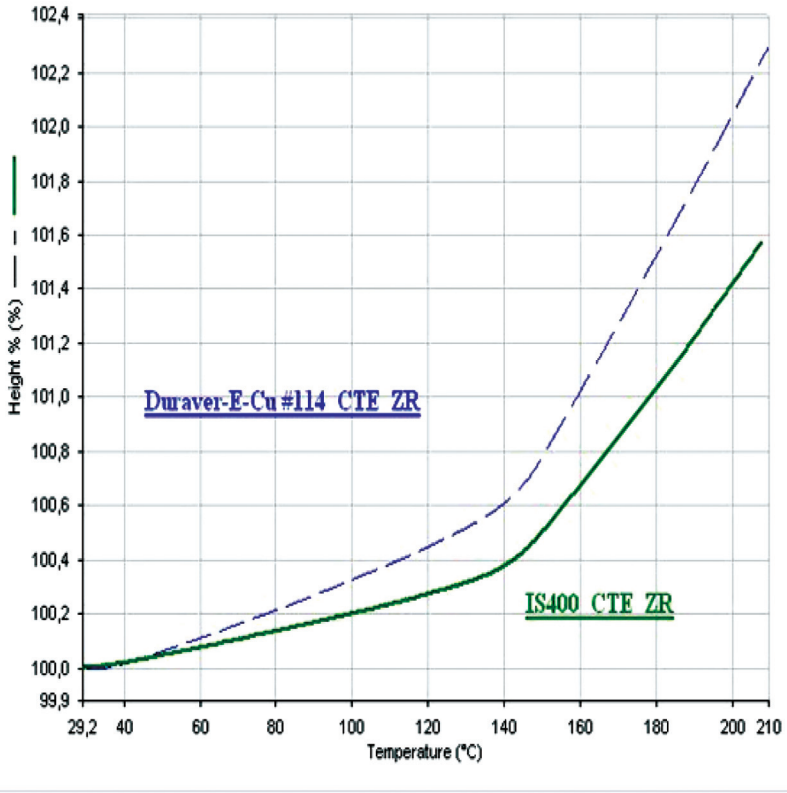
Группа II

Класс 5	–40°C +140°C	500 циклов
Класс 6	–40°C +140°C	1.000 циклов

Материалы типов IS400, IS420, PCL 370HR, DE 156 и IS 500 наилучшим образом подходят для группы II. Соответствующие испытания по воздействию температурных циклов были с успехом выдержаны.

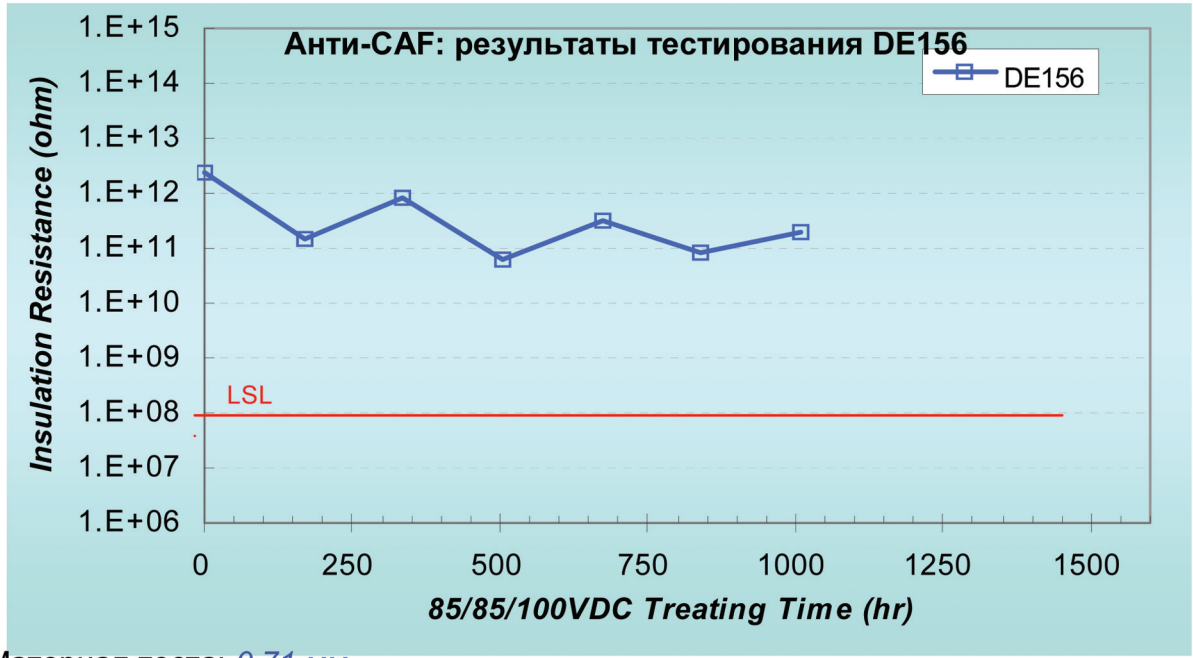
Рисунок 21 демонстрирует воздействие материала наполнителя на коэффициент линейного расширения по оси z. Показатели у материала IS400 по сравнению с материалом DE 114 без

Линейное расширение по оси z



	DE 114	IS400
α_1 RT - T_G	55	33
$\alpha_2 T_G$ - 200 °	260	185
α_3 RT - 200 °	120	82

Рис. 21. Базовые материалы, стойкие к темп. циклам



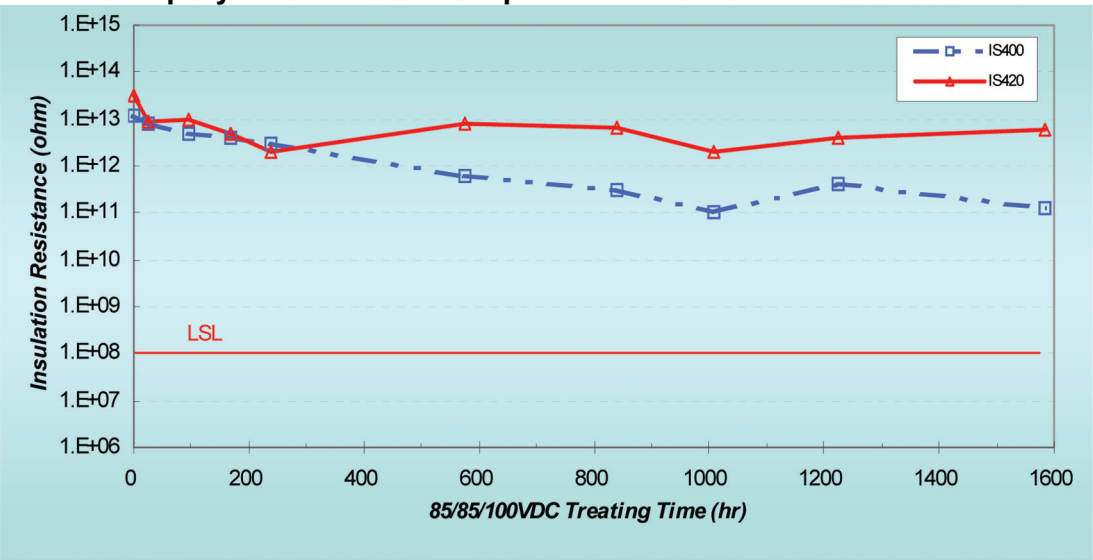
- Материал теста: *0.71 мм*
- диаметр скв. отв.: *0.4 мм*
- расст. м. стенками скв. отв.: *0.30 мм*
- ширина проводников: *0.16 мм*

- условия теста: *85 °C, 85 % отн..вл.*
- напряж. смещения: *100 В пост. тока*
- напряж. теста: *100 В пост. тока*
- LSL: *$1x10^8$ Ω в течение 1000 час.*

DE156 выдерживает тест мин. 1 000 час.

Рис. 22. Базовые материалы, стойкие к CAF

Анти-CAF: результаты теста материала IS400/IS420



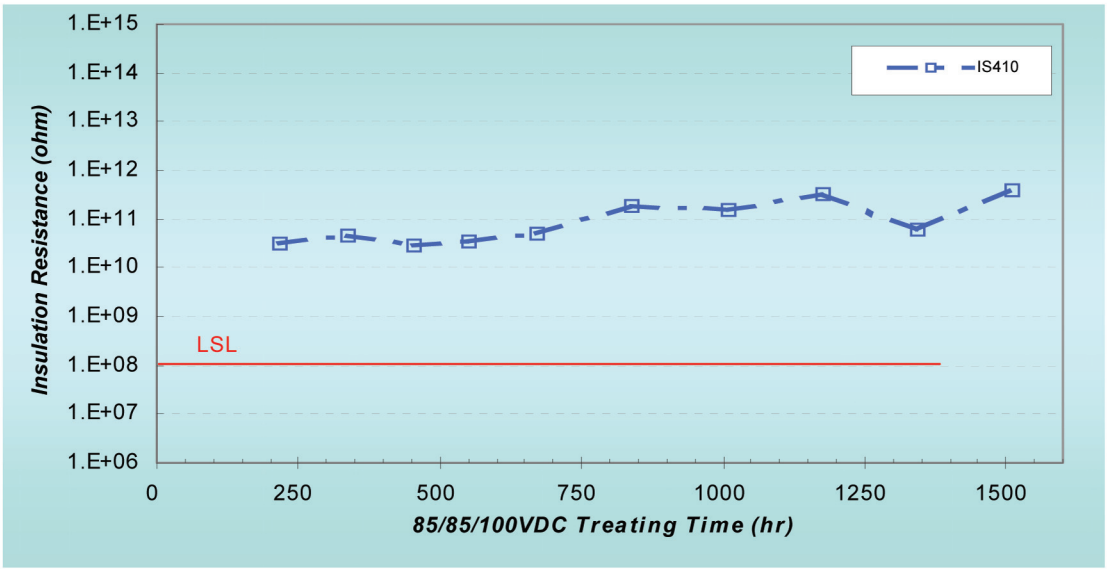
- Материал: *0.71 мм*
- Диам. скв. отв.: *0.4 мм*
- Расст. между стенками скв. отв.: *0.30 мм*
- Ширина проводников: *0.16 мм*

- Условия теста: *85 ℃, 85 % отн. вл.*
- Напр. смещ.: *100 В пост. тока*
- Напр. теста: *100 В пост. тока*
- LSL*:* *1x10^8 Ω в течение 1,000час.*

IS400/IS420 выдерживают тест как минимум 1 500 часов

Рис. 23. Базовые материалы, стойкие к CAF

Anti-CAF Testergebnisse IS410



- материал: *0.71мм*
- диам.скв. отв. *0.4 мм*
- расст. между стенками скв. отв.: *0.30 мм*
- ширина проводников: *0.16 мм*

- условия теста: *85 ℃, 85 % отн. вл.*
- напр. смещ.: *100 В пост. Тока*
- напр. теста.: *100 В пост. Тока*
- LSL*:* *1x10^8 Ω fв течение 1,000 ч*

IS410 выдерживает тест как минимум 1500 часов

Рис. 24. Базовые материалы, стойкие к CAF

наполнителя как при α_1, так и при α_2 значительно ниже. Оба материала имеют температуру стеклования T_G примерно 150 °C.

3.3. Базовые материалы, стойкие к электрохимической миграции (CAF)

Ф. Isola протестировала при уже упомянутых условиях много материалов. На рисунках 22-24 показаны в качестве примера результаты измерения для типов DE 156, IS400, IS420 и IS410.

Испытания и практика применения показывают, что именно типы материалов с фенольным отвердителем демонстрируют отличную стойкость к электрохимической миграции (CAF). Базовые материалы без галогенов также имеют хорошие свойства в отношении воздействия электрохимической миграции (CAF).