

Dolne granice oznaczalności metod określono z objętości składnika odpowiadających wysokości pików 10 mm, podzielonej przez objętość gazu analizowanego: w metodzie bezpośredniej - 10 cm³, w metodzie kumulacyjnej - 500 cm³. W analizowanej mieszaninie oznaczono zawartość silanu za pomocą metody, w której oznacza się wodór z hydrolizy SiH₄. Stężenie silanu wynosiło 4,1% obj. Dla tej zawartości wartość względnego odchylenia standardowego tej metody jest mniejsza od 0,01. Za pomocą metody bezpośredniej określono zawartość SiH₄ w mieszaninie wodoru z silanem /prod. Lahema Czechosłowacja/. Zawartość silanu wynosiła 1,5% obj. Dla tej zawartości wartość względnego odchylenia standardowego metody - 0,025. Punkt rosy mieszaniny azotu z silanem wynosił - 68°C, zawartość tlenu była mniejsza od 0,5 vpm. Zawartość CH₄, CO i CO₂ były mniejsze od dolnych granic oznaczalności metod kumulacyjnych.

W celu obliczenia wartości względnego odchylenia standardowego opracowanych metod oznaczania ww. zanieczyszczeń, zastosowano metodę dodatków wprowadzając 0,01 cm³ poszczególnych składników. Wartości względnego odchylenia standardowego są dla metody bezpośredniej i kumulacyjnej jednakowe i wynoszą: dla metanu i tlenku węgla 0,033, dla dwutlenku węgla 0,045.

Literatura

1. Jeffery P.G., Kipping P.J.: Gas Analysis by Gas Chromatography 1964.
2. Wolnik I., Jaworski Cz.: Materiały Elektroniczne, 3, 1973.
3. Jaworski Cz., Grabiec Z.: Polski wzór użytkowy nr 8841 kl. 421.
4. Evstropov K.: Chimija kremnija i fizičeskaja chimija silikatov. 1950.
5. Wiberg E., Amberger E., Hydrides of the elements of main Groups I - IV 1971.

Janusz NOWACKI, Marek NAROŹNIAK
ONPMP

Niskociśnieniowe tłoczywo epoksydowe NE-4

WSTĘP

Tłoczywa niskociśnieniowe stosuje się głównie w przemyśle elektronicznym do hermetyzacji takich elementów jak diody, tranzystory, układy scalone i hybrydowe. Hermetyzacja tłoczzywami niskociśnieniowymi znana jest już od dość dawna, lecz dopiero ostatnie lata doprowadziły do takiego ulepszenia i modyfikacji tej metody, że stała się ona najpopularniejszą /obok zalewania/ metodą hermetyzacji przyrządów elektronicznych. Tradycyjne tłoczywa wymagały ciśnień rzędu 400 kG/cm² i głównie z tego powodu nie mogły być użyte do zabezpieczenia delikatnych elementów elektronicznych. Obecnie, tłoczywa, stosowane do niskociśnieniowego prasowania przetłocznego, wymagają ciśnień rzędu od 2 do 70 kG/cm²; dzięki temu delikatne połączenia i elementy nie ulegają zniszczeniu. W porównaniu z prasowaniem za pomocą tłoczyw konwencjonalnych metoda ta ma wiele zalet, a mianowicie:

- niskie ciśnienie prasowania,
- stosunkowo niską temperaturę prasowania - /od 120°C - co jest szczególnie ważne przy elementach nieodpornych na temperaturę powyżej 125°C/,

- znacznie krótszy czas utwardzania, co ma decydujący wpływ na czas całej operacji zaprasowania,
 - możliwość stosowania zautomatyzowanych pras przetłocznych,
 - możliwość stosowania form o dużej ilości gniazd, co jest szczególnie ważne przy produkcji wielkoseryjnej,
 - używane w tej metodzie tworzywa charakteryzują się dużą płynnością, co umożliwia konstruowanie małych kanałów doprowadzających tłoczywo do gniazd w formie, dzięki czemu praktycznie eliminuje się konieczność gratowania w większości wyprasek.
- wydajności tej metody decyduje również fakt, że zaprasowanie przetłoczne umożliwia - jak już wspomniano - znaczne skrócenie czasu utwardzania, eliminuje operacje dawkowania i mieszania ciekłych substancji oraz stosowania kubków [2].

Tłoczywa do prasowania przetłocznego oprócz własności wymienionych już powyżej na ogół charakteryzują się również:

- wysoką odpornością termiczną,
- odpornością na szoki termiczne,
- małym skurczem prasowania i małym skurczem wtórnym,
- dobrym przewodnictwem cieplnym.

Obecnie światowy przemysł elektroniczny stosuje różnego typu tłoczywa niskociśnieniowe na bazie żywic silikonowych, fenolowych, alilowych i epoksydowych; te ostatnie stanowią główną pozycję obejmującą ponad połowę całej produkcji. W początkowym okresie po wprowadzeniu tych tłoczyw na rynek, podstawowym mankamentem był ich krótki "czas życia" wynoszący zaledwie kilka dni. Z chwilą jednak gdy udało się przedłużyć użyteczny czas życia tłoczyw do ponad 3 miesięcy, zostały one zastosowane na szeroką skalę do wielu technologii hermetyzacji [3].

Skład chemiczny tłoczyw niskociśnieniowych nie jest dokładnie znany, brak również na ten temat danych literaturowych. Głównymi producentami niskociśnieniowych tłoczyw na bazie żywic epoksydowych są firmy Hysol-Dexter Division, Ciba-Geygy, Morton. Podstawowymi składnikami tłoczyw epoksydowych są: żywica, utwardzacz /częścię mieszana utwardzaczy/ i napełniacz. Mogą one również zawierać pigmenty, środki smarujące i rozdziałające, polepszające płynność oraz ułatwiające usunięcie wypraski z formy [4].

Jako żywice używane są najprawdopodobniej małowiskotowe żywice epoksydowe, ewentualnie częściowo modyfikowane, natomiast możliwości doboru utwardzaczy są znacznie szersze, przy czym wybór utwardzacza jest rzeczą najważniejszą przy opracowaniu technologii tłoczywa. Przypuszczać należy, że w praktyce stosuje się p,p' - dwuaminodwufenylometan i inne utwardzacze aminowe. W zależności od wybranego utwardzacza można uzyskiwać tłoczywa o różnej reaktywności i różnych odpornościach termicznych - czas składowania takich tłoczyw jest jednak zawsze ograniczony.

Ponadto jako utwardzacze można wprowadzić bezwodniki kwasowe. Często w celu zwiększenia reaktywności dodaje się przyspieszacz utwardzania /najczęściej aminy trzeciorzędowe/. Istnieje także możliwość zastosowania ciekawych utwardzaczy latentnych /utajonych/. Nie powodują one praktycznie sieciowania w normalnej temperaturze, natomiast w temperaturach podwyższonych rozkładają się, powodując proces szybkiego utwardzenia żywic epoksydowych /np. utwardzacz BF3 400/. Tłoczywa epoksydowe mogą zawierać napełniacze włókniste lub proszkowe, jak również mieszankę tych napełniaczy, w zależności od wymaganych końcowych własności. Proces technologiczny wytwarzania takich tłoczyw jest uzależniony od składu i indywidualnych własności składników.

Ze względu na liczne zalety tłoczyw niskociśnieniowych, jak również na konieczność importowania z KK coraz to większych ilości tego typu surowca, w ONPMP opracowano technologię otrzymywania niskociśnieniowego tłoczycwa epoksydowego o symbolu "NE-4".

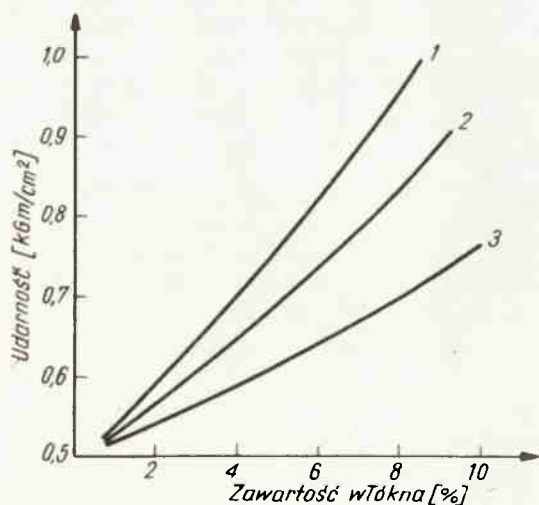
WYNIKI PRAC NAD TECHNOLOGIĄ TŁOCZYWA EPOKSYDOWEGO

Bazując na surowcach krajowych opracowano w ONPMP tłoczycwo epoksydowe niskociśnieniowe. Jest to tłoczycwo, którego głównym przeznaczeniem jest hermetyzacja różnorodnych przyrządów elektronicznych. Przy doborze surowców zwracano głównie uwagę na ich czystość, łatwość przerobu i zastosowanie. Wszelkie zanieczyszczenia wydatnie pogarszają własności elektryczne zaprasiek obniżając tym samym wartość użytkową zaprasowanego elementu [5]. Mając na uwadze te wymagania, w wyniku przeprowadzonych licznych badań, tłoczycwo wykonano z następujących surowców:

- 1 - żywicy epoksydowej,
- 2 - kwarcu mielonego,
- 3 - włókna szklanego,
- 4 - mieszaniny utwardzaczy,
- 5 - barwnika,
- 6 - środka modyfikującego.

Jako żywicę epoksydową wybrano średnicząsteczkową żywicę Epidian 4 o liczbie epoksydowej 0,4 - 0,45. Podstawowym parametrem decydującym o możliwości zastosowania żywicy jest jej czystość, a szczególnie szkodliwa jest duża ilość jonów chloru. Według danych producenta - Z.Ch. "Sarżyna" w Nowej Sarżynie - zawartość jonów chloru w Epidianie 4 jest $< 0,5\%$. Analiza wykonana w ONPMP wykazała, że zawartość jonów chloru = $0,4\%$.

Wprowadzenie wypełniacza proszkowego - kwarcu mielonego - znacznie obniża cenę tłoczycwa, jak również polepsza jego własności fizyczne, głównie cieplne i elektryczne. Wymagania stawiane wypełniaczom są podobne jak w przypadku innych surowców tzn. wymagana jest możliwie wysoka czystość, a w szczególności brak zanieczyszczeń mechanicznych i jonowych. Stosowalność wypełniacza uwarunkowana jest również jego uziarnieniem /głównie jednorodność uziarnienia/. Użyty do tłoczycwa kwarc pochodzi z Huty Szkła w Ożarowie.



Wpływ zawartości ciętego włókna szklanego i długości jego odcinków na udarność wyrobu: 1 - włókno o długości 3 mm; 2 - włókno o długości 1,5 mm; 3 - włókno o długości 0,8 mm.

Włókno szklane, z kolei, polepsza wybitnie własności mechaniczne, a szczególnie udarność tłoczycwa. Własności te zależą od ilości i długości użytego włókna szklanego, co obrazuje rys. 1 [1].

W opracowanej technologii zastosowano włókno długości 2-3 mm produkcji Huty Szkła w Krośnie.

Różnice własności wyprasek w zależności od rodzaju wypełniacza przedstawiono w tabelicy 1 [6].

Tablica 1

Rodzaj wypełniacza	Wypełniacz włókno szklane	Wypełniacz mineralny	Bez wypełniacza
Własność			
Wytrzymałość na rozciąganie, kG/cm ²	1500	450	600
Wydłużenie, %	4	-	4
Wytrzymałość na zginanie, kG/cm ²	1600	900	1200
Wytrzymałość na ściskanie, kG/cm ²	1900	1500	1300
Twardość Rockwella	M 104	M 101	M 95
Ciężar właściwy, g/cm ³	1,8 - 2	1,7 - 2,1	1,2 - 1,4
Przewodnictwo cieplne. $10^{-6} \frac{\text{cal} \cdot ^\circ\text{C} \cdot \text{m}}{\text{s} \cdot \text{cm}^2}$	8,5	13	5
Rozszerzalność cieplna $10^{-5}, 1/^\circ\text{C}$	2,0	3,5	5
Temperatura odkształcania, °C	200	180	150
Oporność skrośna, om·cm	$3,8 \cdot 10^{16}$	$9 \cdot 10^{16}$	$10^{12} - 10^{16}$
Stała dielektryczna przy 60 Hz	4-5	4-5	4-5
przy 1 MHz	4-5	4-5	4-5
Absorpcja wody, %	0,05-0,09	0,1	0,08 - 0,15

Z danych tablicy wynika, że włókno szklane wybitnie polepsza własności mechaniczne, natomiast wypełniacz mineralny - przewodnictwo cieplne. Opierając się na tych danych w tłoczywie NE-4 zastosowano oba te wypełniacze - dało to dobre rezultaty. W trakcie opracowywania technologii tłoczywa największą trudność sprawił dobór właściwych utwardzaczy. Na podstawie szeregu prób wytypowano mieszaninę utwardzaczy opartych głównie na aminach aromatycznych. Mieszanina ta zapewnia doskonałą płynność prasowniczą w granicach 45 cali; tłoczywo na bazie dobranych utwardzaczy wykazuje wystarczająco długi "czas życia" sięgający 6 miesięcy, co jest istotnym warunkiem umożliwiającym zastosowanie tłoczywa w skali przemysłowej.

Barwa tłoczywa uwarunkowana jest kolorem użytego barwnika, jak również barwą dodawanych utwardzaczy. W tym konkretnym przypadku opracowano tłoczywo o barwie czarnej. W celu pogłębienia barwy dodawano nigrozyny spirytusowej produkcji ZPB "Boruta" w Zgierzu. Ważną sprawą było ustalenie optymalnej ilości środka przeciwprzyczepnego. Zbyt mała jego ilość powoduje trudności przy wyjmowaniu wyprasek z formy. Natomiast dodanie większej ilości - powoduje spadek oporności właściwej. Dobre rezultaty otrzymuje się przy zastosowaniu stearynianów cynku, wapnia i kwasu stearynowego. Własności dodatków - barwnika i środka przeciwprzyczepnego - ze względu na ich niewielkie ilości w ogólnej masie tłoczywa - nie mają zasadniczego wpływu na końcowe własności elektryczne zaprasowanych elementów.

Z podstawowych urządzeń do produkcji tłoczywa - używa się reaktora emaliowanego /z płaszczem grzejnym/, w którym prowadzi się proces wstępnego sieciowania. Po wyładowaniu i zastygnięciu masy, pożądaną granulację tłoczywa osiąga się w młynie lub łamaczu szczękowym.

Własności tłoczywa NE-4 podano w tablicy 2. Dla porównania tablica obejmuje także własności podobnego tłoczywa typu MH6 firmy Hysol Division.

Tablica 2

Własności	Typ tłoczywa	NE-4	MH6
Postać		ziarnista	ziarnisto
Typ żywicy		epoksydowa	epoksydowa
Barwa		czarna	czarna
Wypełniacz		mineralny-włókno szklane	mineralny-włókno szklane
Wytrzymałość cieplna, °C		135	106
Wytrzymałość wg Vicata, °C		200	-
Wytrzymałość na zginanie, kG/cm ²		1050	1290
Udarność, kGcm/cm ²		3,4	2,3
Przenikalność dielektryczna ϵ_r		4,3	3,9
Oporność skrośna om·cm		$3,96 \cdot 10^{15}$, f=1 MHz	$1,4 \cdot 10^{14}$
t _g		$3,37 \cdot 10^{-2}$, f=1 MHz	$5 \cdot 10^{-3}$
Skurcz prasowniczy		0,4	0,4
Absorpcja wody po 24 h, %		0,06	0,04
Czas życia przy 5°C, m-ce		6	6
Temperatura prasowania, °C		130-180	127-177
Ciśnienie prasowania, kG/cm ²		2-70	3,5 - 70
Czas utwardzania, min/mm		2 - 3	2 - 4
Płynność metodą spirali, cale		40-50	20-30

Opracowane tłoczywo niskociśnieniowe NE-4 zastosowano w praktyce w ONPMP do prób hermetyzacji tranzystorów oraz do wykonania obudów do układów hybrydowych. Próby te potwierdziły dobrą jakość tłoczywa, a otrzymane wyniki roją nadzieję na wprowadzenie tłoczywa NE-4 do produkcji na szerszą skalę. Prowadzone będą dalsze badania nad modyfikacją opracowanego po raz pierwszy w Polsce tłoczywa niskociśnieniowego NE-4.

Literatura

1. Lee H., Neville K.: Handbook of epoxy resins, Mc Graw - Hill Book Co., New York 1967.
2. Rozdział P.: Tworzywa sztuczne w elektronice. WNT, Warszawa 1970.
3. Nowacki J., Szyszej K.: Materiały Elektroniczne 3, 1973.
4. Brojer Z., Hertz Z., Penczek P.: Żywice epoksydowe, WNT, Warszawa 1972.
5. Nowacki J., Kalbarczyk J.: Materiały Elektroniczne 2, 1973.
6. Harper Ch.A.: Handbook of electronic packaeging, Mc Graw-Hill Book Co. NY, 1969.