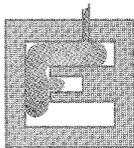


Chemorheologie hoch gefüllter Spritzgußteile aus Epoxidharzen

Chemorheology of Highly Filled Epoxy Molding Compounds

Peter J. Halley^{*)},
Brisbane,
Australia



Das volle Verstehen der Chemorheologie, d. h. der Chemoviskosität und der Gelierzeiten, hoch gefüllter Spritzgußteile aus Epoxidharz (EMC), wie sie für den Aufbau integrierter Schaltkreise (IC) Verwendung finden, wurde bisher durch deren hohen Füllgrad, die schnelle Kinetik der Aushärtung und ihren viskoelastischen Charakter eingeschränkt. In der vorliegenden Arbeit werden grundlegende rheologische Techniken, wie die Prüfung des Wandgleitens und der Fließgrenze, mit neuartigen isothermen und nichtisothermen chemorheologischen Tests auf Basis einer parallelen Plattengeometrie bei mehreren Frequenzen kombiniert, um die Chemorheologie des EMC Systems vollständig zu beschreiben. Diese Daten können dann zum Design und zur Optimierung der IC Verpackungsprozesse benutzt werden.

1 Einleitung

Spritzgußteile aus Epoxidharz (EMC) werden zum Aufbau von ICs wegen ihres geringen Preises (hoher Füllgrad an Siliziumdioxid), ihrer hohen Wärmeleitfähigkeit und ihres geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten benutzt, was eine Synthese mit den anderen Komponenten der Chips erleichtert. Diese Substanzen sind jedoch chemorheologisch gesehen recht komplex aufgrund ihres hohen Füllgrades, ihrer schnellen Aushärtekinetik und ihrer viskoelastischen Natur. Neuere Arbeiten von Nguyen [1], [2] befassen sich mit der Verwendung nichtisothermer dynamischer Parallelplattenrheometrie, um die Chemorheologie von hoch gefülltem, hitzehärtendem IC Baumaterial zu charakterisieren und diese Daten zu benutzen, um realistische Flußsimulationsrechnungen durchzuführen. Jedoch ist hierbei festzuhalten, daß die Messungen mit individuellen dynamischen Scherraten durchgeföhrt wurden, die durch Schwankungen von Probe zu Probe beeinflusst sein können. Ferner wird hier davon ausgegangen, daß die Korrelation zwischen der dynamischen Viskosität und der Gleichgewichtsviskosität der modifizierten Cox-Merz Regel [3] folgt, was aber nicht überprüft wird. Peters et al. [4] versuchten ebenfalls mit nichtisothermer dynamischer Parallelplattenrheometrie, die Chemorheologie hoch gefüllter hitzehärtender IC-Packagematerialien zu beschreiben. Diese Autoren benötigen aber das Sichtbarmachen der Fließvorgänge, um chemorheologische Daten für die Modellentwicklung zu erhalten. Auch gab es Probleme bei möglichen Schwankungen von Probe zu Probe sowie bezüglich der Annahmen über die Korrelation zwischen dynamischen und

An understanding of the chemorheology (chemoviscosity and gel time data) of highly filled epoxy molding compounds (EMC) used in Integrated Circuit (IC) packaging has been restricted by their highly filled nature, fast kinetics of curing and viscoelastic properties. This paper examines the use of fundamental rheological techniques (such as the examination of wall slip and yield stress) combined with novel isothermal and non-isothermal multiwave parallel plate chemorheological tests to fully describe the chemorheology of the EMC system. This data may be then used to design and optimise IC packaging processes.

1 Introduction

Epoxy Molding Compounds (EMC) are used in IC packaging due to their low cost (high silica loading), high thermal conductivity and low thermal expansion, which enables good synthesis with other chip components. However these materials are also highly chemorheologically complex due to their highly filled nature, fast kinetics of curing and viscoelastic properties. Recent work by Nguyen [1], [2] investigates the use of non-isothermal dynamic parallel plate rheometry to characterise the chemorheology of highly filled thermoset IC packaging material and uses this data to produce realistic flow simulations. However, it is noted that measurements are made using individual dynamic shear rate tests, which may be influenced by sample to sample variation. Also the correlation between dynamic viscosity and steady shear viscosity is assumed to follow the modified Cox-Merz rule [3] but is not checked. Peters et al. [4] also investigates non-isothermal dynamic parallel plate rheometry to describe the chemorheology of highly filled thermoset IC packaging materials, but requires flow visualisation measurements to refine chemorheological data for model development. Once again potential sample to sample variability and dynamic-steady viscosity correlation assumptions were present. Pahl and Hesenkamp [5] investigated isothermal parallel plate rheometry to characterise the chemorheology of moderately filled epoxy moulding compounds, for use in development of a chemorheological model, and compare this model with non-isothermal data. Interestingly, Pahl and Hesenkamp show that the original Cox-Merz rule [6] applies. However data is obtained from dynamic rate sweeps which is prone to unwanted effects of cure due to the experimental time required at each frequency. Previous work by Halley, Mackay and George [7] has shown that the use of multiwave tests (developed by Holly et al. [8]) using simultaneous multiple frequency signals alleviates the effect of experimentation time on the gelation of unfilled TGDDM/DDS resin systems.

^{*)} The University of Queensland, Dept. of Chemical Engineering, Brisbane, Australia

Thermische Effekte

Der Einfluß der Temperatur auf die Chemoviskosität wird durch ein Arrhenius-Modell beschrieben, wie es in Gleichung (3) für feste Frequenzen ($\omega = 1, 10, 100$ rad/s) und die Umwandlungsgrade $\alpha = 0,00$ und $0,20$ angegeben ist. Dabei ist C der vorexponentielle Faktor und D die Aktivierungstemperatur.

In Abb. 5 ist eine typische Anpassung an das Arrhenius Modell dargestellt mit $\omega = 100$ rad/s und $\alpha = 0,00$ bzw. $0,20$. Daraus geht hervor, daß die thermischen Effekte mit dem Arrhenius-Modell ganz gut beschrieben werden können und zwar für alle Parameterbedingungen. Der vorexponentielle Faktor nimmt wie erwartet mit dem Aushärtungsgrad zu und mit der Scherrate ab. Die Aktivierungstemperatur bleibt hinreichend konstant als Funktion der Temperatur und des Umwandlungsgrads in Übereinstimmung mit anderen Untersuchungen [21].

Umwandlungseffekte

Die Einflüsse der Umwandlung auf die Chemoviskosität wurde durch das Castro-Modell [22] beschrieben, wie es in Gleichung (4) für feste Temperaturen (90, 100, 110°C) und Frequenzen ω (1, 10, 100 rad/s) dargestellt ist mit den Konstanten E, F, G und dem Umwandlungsgrad am Gelpunkt $\alpha_{gel} = 0,22$.

Das Castro Modell beschreibt die thermischen Effekte recht gut und zwar für alle Bedingungen. Der vordringende Faktor E nimmt wie erwartet mit der Temperatur und der Scherrate ab.

Gesamteffekte

Ein umfassendes Modell für alle isothermen Daten kann dann logischerweise durch die Kombination von Potenzgesetz, Arrhenius Gesetz und Castro-Modell, auch als Macosko Modell bekannt [22] und in Gleichung (5) dargestellt, beschrieben werden; dabei können die mit I indizierten Größen A, B, C, D, E aus einzelnen Meßpunkten berechnet werden. Die Anpassung nach dem Macosko-Modell beschreibt alle isothermen Daten sehr gut.

3.4.2 Nichtisotherme Chemoviskosimetrie

Die Vorteile des nichtisothermen Testens gegenüber dem isothermen Testen besteht darin, daß die Temperaturprofile enger mit den Prozeßbedingungen verknüpft sind, daß höhere Temperaturen erreicht werden und daß Prozeßinformationen wie die optimale Heizrate und die optimale minimale Viskosität gemessen werden können. Nichtisotherme Chemoviskositätstests wurden mit Hilfe von Mehrwellentests bei Frequenzen von 1 bis 100 rad/s, einer Deformation von 1% und Aufheizraten von 2,5 bis 10°C/min bei Temperaturen von 80 bis 170°C gemessen.

Die nichtlineare Anpassung des Macosko Modells (vgl. Gleichung (6)) an nichtisotherme Meßdaten bei allen Aufheizraten $dT/dt = 2,5$ bis $10^\circ\text{C}/\text{min}$ wurde durchgeführt. Die Anpassung ist vernünftig bis zum Gelpunkt und zwar für alle Heizraten.

Es ist wichtig festzuhalten, daß die aus isothermen Daten berechneten Gesamtmodellparameter auch die nichtisothermen Daten mit vernünftiger Genauigkeit vorhersagen mit Ausnahme der Unterschätzung von Viskositätswerten bei Temperaturen unter 90°C , welches die geringsten Temperaturwerte der Versuchsreihe waren.

tures can be achieved, and processing information such as optimal heating rate and optimal minimum viscosity can be measured. Non-isothermal chemoviscosity tests were conducted using non-isothermal multiwave tests ($\omega = 1$ up to 100 rad/s, $\gamma = 1\%$, $dT/dt = 2,5$ and $10^\circ\text{C}/\text{min}$ and $T = 80$ up to 170).

Non-linear regression of the Macosko model (refer to equation (6)) to the non-isothermal data at all heating rates ($dT/dt = 2, 5$ and $10^\circ\text{C}/\text{min}$) was undertaken.

The fit is reasonable up until the gel point and this is typical for all heating rates.

It is important to note that the overall model parameters calculated from isothermal data also predicted non-isothermal data reasonably with the exception of under estimating viscosities at temperatures below 90°C (the lowest isothermal temperatures used).

3.5 Gel Point data

The gel point of the highly filled thermoset material was determined by the independence of the loss tangent on frequency [1]. The tests that were used were isothermal Multiwave tests ($\omega = 1, 2$ and 5 rad/s, $\gamma = 1\%$, $T = 90, 100, 110$ and 120°C) and the gel points are shown in fig. 6. From these results it is clear that the gel times decrease with temperature as expected. Also the gel times are predicted by an Arrhenius model which is given by equation (7), where $A = 8.52 \times 10^{-7}$ s and $E = 8004$ K. This relationship is also in excellent agreement with the gel times given in the specification sheet for the material. The gel conversion level was determined from the above data and kinetic data and is around 0.25 up to 0.28 . This variation is due to the errors in gel time measurements.

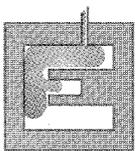
3.6 Verification tests

The above non-isothermal chemorheological data was tested in a TSET (Moldflow Pty Ltd) simulation as an introductory verification test. The chemorheological data produces results in excellent agreement with typical industrial data [17].

4 Conclusions and Future Work

The main conclusions from this work were:

- ⇒ The basic rheology tests showed viscosity data was linear (for most frequencies) with respect to strain, showed no slip or yield stress, and was predicted by the Cox-Merz relationship.
 - ⇒ Isothermal multiwave tests led to the validation of the Macosko model to characterise the shear rate, temperature and cure dependence of the chemoviscosity.
 - ⇒ The gel times, measured by the independence of the loss tangent on frequency method, were fitted by an Arrhenius model and agreed well with supplier's specification data.
 - ⇒ The TSET simulation showed that the data was realistic.
- Future work will include:
- ⇒ Analysis of the non-linear effects of strain at low frequencies on chemoviscosity.
 - ⇒ Determination of high shear rate viscosities.



3.5 Ergebnisse am Gelpunkt

Der Gelpunkt der hochgefüllten, hitzehärtenden Materialien wurde anhand der Unabhängigkeit des Verlustwinkels von der Frequenz bestimmt [1]. Die verwendeten Versuchsreihen waren isotherme Mehrwellentests mit $\omega = 1, 2, 5 \text{ rad/s}$, $\gamma = 1\%$, $T = 90, 100, 110, 120^\circ\text{C}$. Die Gelpunkte sind in Abb. 6 dargestellt. Daraus geht klar hervor, daß die Gelzeiten wie erwartet mit der Temperatur abnehmen. Die Gelzeiten werden auch von einem Arrhenius-Modell vorhergesagt, wie es in der Gleichung (7) formuliert ist. Dabei sind $A = 8,52 \times 10^{-7} \text{ s}$ und $E = 8004 \text{ K}$. Diese Relation stimmt sehr gut mit den in den technischen Merkblättern der Materialien angegebenen Werten überein. Der Gelumwandlungsgrad wurde aus den obigen Daten und kinetischen Daten bestimmt, er beträgt 0,25 bis 0,28. Diese Abweichung ist bedingt durch Fehler bei den Gelzeitmessungen.

3.6 Bestätigungstests

Die obigen nichtisothermen chemorheologischen Daten wurden einer TSET Simulation (von Moldflow Pty Ltd) unterworfen als einem ersten Bestätigungstest.

Die berechneten chemorheologischen Daten stimmen sehr gut mit den typischen Industriedaten überein.

4 Schlußfolgerungen und zukünftige Vorhaben

Die hauptsächlichen Schlußfolgerungen aus dieser Arbeit sind:

- ▷ die Messungen der grundlegenden rheologischen Größen ergab, daß die Viskositätsdaten für die meisten Frequenzen linear zur Deformation waren, kein Gleiten und keine Fließgrenze zeigten und durch die Cox-Merz Relation beschreiben werden können.
 - ▷ Isotherme Multiwellentests bestätigten das Macosko-Modell zur Beschreibung der Scherraten-, der Temperatur- und der Aushärtungsabhängigkeit der Chemoviskosität.
 - ▷ Gelzeiten, welche aus der Frequenzunabhängigkeit des Verlustwinkels bestimmt wurden, ließen sich an ein Arrhenius-Modell anpassen und ergaben Werte, die sehr gut mit den Angaben der Materialhersteller übereinstimmen.
 - ▷ Die TSET Simulation zeigte, daß die Daten realistisch sind.
- Weitere Arbeiten werden sein:
- ▷ Analyse der nichtlinearen Effekte der Deformation bei geringen Frequenzen auf die Chemoviskosität.
 - ▷ Bestimmung der Viskositätswerte bei hohen Scherraten.
 - ▷ Benutzung der Daten in industriell relevant anwendbaren Simulationsrechnungen.

Danksagungen

Ich danke Dr. Michael Mackay (Universität von Queensland) und Dr. Chris Friedl (Moldflow) für Diskussion der Versuche. Dank gilt auch der Firma Moldflow und der Universität von Queensland für finanzielle Unterstützung.

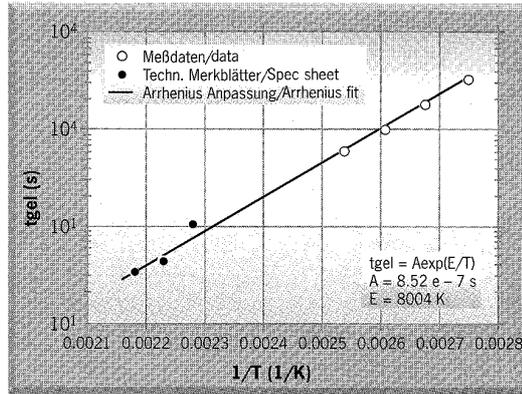


Abb. 6:
Gelzeiten als Funktion
der Temperatur

Fig. 6:
Gel Times as a function
of temperature

- ▷ Use of the data in more industrial applicable simulation models.

Acknowledgements

I would like to acknowledge Dr Michael Mackay (University of Queensland) and Dr Chris Friedl (Moldflow) for their comments during experimental work. Appreciation also goes to Moldflow and The University of Queensland for funding this work.



- [1] Nguyen, L.T.; et al.: Proceedings from ASME Winter Ann. Meeting, 1992
- [2] Nguyen, L.T.: Proceedings from 43rd IEEE Electronic Components and Technol. Conf., June 1993
- [3] Doriswamy, P.; et al.: J. Rheology, 35 (1991), p. 647
- [4] Peters, G.W.M.; et al.: Topics in Applied Mechanics, J.F. Diksmann and F.T.M. Nieuwstadt (eds), Kluwer Academic Publ., The Netherlands (1993), p. 331
- [5] Pahl, M.H.; Hesenkamp, D.: Rheology 93 (1993), p. 97
- [6] Cox, W.P.; Merz, E.H.: J. Polym. Sci., 28 (1958), p. 619
- [7] Halley, P.J.; Mackay, M.E.; George, G.E.: High Perform. Polym. 6 (1994), p. 405
- [8] Holly, E.E.; et al.: J. Non-Newt. Fluid Mech., 27 (1988), p. 17
- [9] Blyler, L.L.; et al.: Polym. Eng. Sci., 26 (1986), p. 1399
- [10] Han, S.; Wang, K.K.: Proceedings ANTEC '94 (1994), p. 935
- [11] Manzione, L.T.; Weld, J.D.: Proceedings ANTEC '94 (1994), p. 1371
- [12] Gonzalez, U.F.; Shen, S.F.; Cohen, C.: Polym. Eng. Sci., 32 (1992), p. 172
- [13] Stowe, R.A.; Mayer, R.P.: Industr. and Eng. Chem., 58 (1966), p. 36
- [14] Bafna, S.S.; Ford, W.L.: Proceedings ANTEC '94 (1994), p. 1193
- [15] Ng, H.; Manas-Zloczower, I.: Polym. Eng. Sci., 29 (1989), p. 1097
- [16] Hsieh, T.H.; Su, A.C.: J. Appl. Polym. Sci., 44 (1992), p. 165
- [17] Halley, P.J.: submitted to J. Appl. Polym. Sci., January (1996)
- [18] Malkin, A.Y.: Adv. Polym. Sci., 96 (1990), p. 70
- [19] Giacomini, A.J.; Dealy, J.M.: in Techniques in Rheological Measurements, A. Collyer (ed.), Chapman and Hall, London, 99 (1993)
- [20] Yoshimura, A.; Prud'homme, R.K.: J. Rheology, 32 (1988), p. 52
- [21] Ryan, M.E.; Kamal, M.R.: Proceedings of the Vllth Int. Congr. on Rheology (1976), p. 290
- [22] Castro, J.M.; Macosko, C.W.: Proceedings ANTEC '82 (1982), p. 250