

环氧灌封胶开裂失效机理及对策研究

张国彬 刘春和 彭道勇 朱三可 杨艳妮

(二炮装备研究院第三研究所六室 北京市清河大楼子八 北京 100085)

摘要 本文首先探讨了环氧灌封胶的开裂失效机理,由于环氧固化物中内应力和缺陷的存在,在外部机械及热应力的作用下材料内部的微裂纹和缺陷扩展导致其开裂失效。针对该失效机理,还着重论述了通过添加各种增韧剂对环氧灌封料进行增韧改性以及控制工艺来减小固化后内应力,从而达到避免或延缓开裂,提高灌封元件可靠性的目的。

关键词 环氧灌封胶 开裂 失效机理 对策

1. 前言

电子元器件广泛采用树脂灌封材料进行整体封装,以达到稳定元器件参数、减震、防止外力损伤以及水分、有害气体和微粒侵蚀的目的。目前,所用树脂灌封材料主要有环氧树脂、有机硅树脂、聚氨酯树脂等。其中环氧灌封料具有以下特点^[1]:(1)固化过程无副产物、收缩率小;(2)固化物具有优良的电绝缘性能和介电性能,能满足电子材料对介电性能的要求;(3)固化物具有较高的力学强度和粘结性能及优良的耐热性能,能满足封装元器件抵抗机械和热应力的要求;(4)环氧树脂及其固化剂和促进剂种类繁多,经过50多年的发展,已经开发出上百个品种,并且性能覆盖面宽,可满足不同电器和电路的封装要求。灌封用环氧树脂首选液态双酚A环氧树脂,如E-44、E-51、E-39-D等。(5)施工工艺性能好,价格低廉,可靠性也较高,适合于大规模生产和应用。因此,环氧树脂已经成为应用最广泛的电子器件封装材料,普遍应用于航空航天器、武器装备等军用和机械、电子等民用电器产品中,比如高压开关、电阻器、电容器、电抗器、电流互感器、阻流圈、变压器、汽(摩)点火花线圈等等;目前,国外半导体器件的80%~90%(日本几乎全部)是由环氧灌封胶封装的,并且其发展趋势也十分看好^[1]。

但是,由于环氧树脂本身分子链中含有较多的刚性单元,交联密度较大,因此其固化物存在韧性不足即质脆的问题;并且电子元器件在使用过程中要经常处于各种苛刻的振动、冲击和高低温循环环境下,在实际使用中经常发生环氧灌封胶容易产生应力开裂的问题,这是其最主要的一种失效模式,严重影响了所封装的电子元器件的可靠性。虽然国内外的科研工作者对环氧灌封胶开裂失效问题进行了大量的研究,但到目前为止这个问题并未完全得到解决。随着电子元器件应用场合的拓展,尤其是航空航天设备和武器装备的更新换代及其对技术指标要求的日益提高,使这类装备面临着更加严峻的环境应力,如强振动和高冲击、零下200摄氏度到数百度高温的温度循环,致使其对所使用的电子灌封材料也提出了更高的要求。本文在总结文献的基础上,结合科研和生产实际论述了环氧灌封胶的开裂失效机理及相应的对策,以期对其研究及应用提供一些指导和参考。

2. 环氧灌封胶开裂失效机理

研究表明,内应力和缺陷的存在是导致环氧灌封固化物开裂的根本原因^[2,3]。环氧灌封料是多种成分的混合物,一般由环氧树脂、固化剂和促进剂及填料等组成,在其混合过程中不可避免地带入杂质,形成气泡,加之真空脱泡不彻底,都会造成固化产物内部的缺陷。此外,环氧树脂灌封元器件的产品结构设计、树脂配方设计、灌封工艺不当都会在封装过程中引入较大的内应力和应力集中,尤其是在灌封料与

嵌入元件的接触界面、尖角等部位，会造成应力集中和微裂纹。上述内应力（ σ ）包括收缩应力和热应力，其表达式见式（1）^[9]。

$$\sigma = \sigma_s + \sigma_{H_2} = \Delta L_s \times E_r + (a_r - a_m) \times (T_p - T_r) \times E_r \quad (1)$$

其中， σ 为内应力； E_r 为灌封料弹性模量； ΔL_s 为灌封料固化收缩形变； a_r 为灌封料的线膨胀系数； a_m 为嵌入元件的线膨胀系数； T_p 为灌封料在固化过程中的最高温度； T_r 为室温； σ_s 为固化收缩应力， $\sigma_s = \Delta L_s \times E_r$ ； σ_{H_2} 为热应力， $\sigma_{H_2} = (a_r - a_m) \times (T_p - T_r) \times E_r$ 。

在环氧灌封料固化过程中，随着固化程度的提高，交联密度逐渐增大，引起体积的不断收缩，而环氧树脂一旦发生凝胶化，生成的网状结构对分子链的运动造成非常大的约束，因此体积收缩造成的应力得不到及时的松弛，故而造成收缩应力 σ_s 。 σ_s 是灌封料在初始凝胶阶段、固化放热阶段和后固化阶段所产生的体积收缩应力的总和。此外，环氧树脂是一种内聚力大、弹性模量高的高分子聚合物，它的线膨胀系数要比大多数金属材料高，一般来说，环氧树脂灌封胶的线膨胀系数比其包埋的电器部件的线膨胀系数大 3~5 倍（见表 1）。由于环氧灌封料和电器元件的线膨胀系数不相匹配，在灌封料固化后期，随着温度的逐渐降低，因二者膨胀量不一致导致的灌封料受到的应力得不到有效松弛，并以内应力的形式被“冻结”在灌封胶内部，称之为热应力 σ_{H_2} 。

由于这些内应力和应力集中的存在，在外部机械应力和高低温温度循环的冲击下，灌封胶内的缺陷及微裂纹不断扩展，最终造成开裂失效。

表 1 几种常用电子材料的线膨胀系数^[45]

材 料	线膨胀系数（ $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ）	材 料	线膨胀系数（ $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ）
纯环氧树脂	60	加 200% SiO ₂ 的环氧树脂	30~35
铝	23.8	铜	13.4
钢	11	石英	0.5
普通硅微粉	5	熔融硅微粉	0.5
结晶型硅微粉	4~5	陶瓷	2.5~4.5

3. 对策

从以上分析可知，要想提高环氧灌封料的抗开裂性能，无外乎通过提高环氧树脂的韧性、减小其线膨胀系数和降低弹性模量等途径来减小灌封固化物的内应力。而环氧灌封胶的韧性、线膨胀系数和弹性模量等性能可以从环氧树脂的增韧改性、优化固化工艺和产品的工艺设计等几方面入手进行调整和改善。

3.1 环氧灌封料增韧改性

3.1.1 橡胶、弹性体增韧环氧灌封料

利用带有活性基团（如环氧基、氨基、羧基、羟基等）的活性增韧剂增韧环氧是一个比较有效的方法，这种方法已经有大量的文献报道^[6-9]。所用的活性增韧剂主要是合成橡胶类聚合物，如液体端羧基丁腈橡胶（CTBN）、端羟基丁腈橡胶（HTBN）、液体无规羧基丁腈橡胶、端羟基聚丁二烯橡胶（HTPB）、聚酯弹性体、聚氨酯弹性体和硅橡胶等。研究表明，其增韧环氧树脂的机理是：橡胶分子在环氧树脂体系中发生相分离，形成“海岛”结构，即在环氧固化物的连续相中，形成一个不连续的橡胶颗粒分散相，以分散相形式存在的橡胶粒子可以中止裂纹、分枝裂纹、诱导剪切形变，从而提高环氧树脂的断裂韧性。这类增韧剂还会使固化物弹性模量降低，由式（1）可知，降低弹性模量可以降低内应力。例如，韩静等^[10]利用聚丙烯酸酯液体橡胶来增韧环氧树脂，结果发现当丙烯酸酯液体橡胶质量分数为 15 wt% 时，共混物

中“海岛相”的尺寸为 $1\mu\text{m}$ 左右, 共混体系的冲击强度增加了 151.8%。宋元军等^[11]利用 5wt % 的有机硅橡胶对环氧树脂进行了增韧改性, 改性后环氧树脂的粘接强度甚至超过被粘接材料自身的强度, 可以满足蓄电池极柱灌封的技术要求。

利用该方法增韧环氧树脂是研究得较多较成熟的技术, 尤其以 CTBN 来增韧环氧已经取得了很好的效果和效益。值得一提的是, 目前市场上已经有商品化的环氧树脂增韧剂, 主要有美国 Huntsman 公司的 Flexibiliser 系列、陶氏的 Fortegra 系列、日本长濑千叶株式会社的 FD 系列以及国内北京清大奇士 QS 系列和岳阳昌德化工 CD 系列增韧剂。用户可以根据不同的树脂配方和使用要求选择合适的商品增韧剂来对环氧灌封料进行增韧改性, 以达到避免或延缓开裂的目的。

3.1.2 液晶聚合物 (LCP) 增韧环氧灌封料

在环氧树脂中加入少量的热致液晶聚合物能较大幅度地提高环氧树脂的韧性, 同时还有利于提高环氧树脂的耐热性^[12,13]。其增韧机理主要是 LCP 在外力场作用下易于形成颗粒或微纤, 并以分散相的形式存在于环氧树脂基体中, 起到裂纹锚钉的作用, 即 LCP 能将裂纹两边联结起来, 对裂纹扩展有一定的闭合作用, 从而阻止裂纹进一步扩展。普通环氧树脂经液晶聚合物改性后, 既改善了环氧树脂的韧性, 又提高了其拉伸强度和热稳定性, 而且操作工艺简单。如 Huang 等^[14]在环氧树脂中加入 5wt% 的嵌段液晶聚合物, 使其冲击和弯曲强度分别提高了 128 % 和 23.8 %, 玻璃化转变温度提高了 28℃。杨小王等^[15]设计合成了新型酯类液晶环氧预聚物, 并用来增韧环氧树脂; 结果表明: 当该液晶预聚物用量为 5wt% 时, 环氧固化物的韧性提高了 2.6 倍。

3.1.3 核壳聚合物改性环氧灌封料

核壳聚合物是一类聚合物复合粒子, 粒子的核和壳分别由不同的聚合物构成。一般说来, 作为增韧剂的核壳聚合物具有这样的特性: 只有壳的成分可与环氧树脂相溶或反应, 而核由于受到壳的保护而基本上不与树脂相互作用。核壳聚合物增韧环氧树脂的机理是: 大量的粒子空穴化释放裂缝尖端附近的三轴度, 从而出现大的膨胀形变和剪切屈服^[16]。通过控制核壳聚合物粒子的尺寸及改变其组成来改性环氧树脂, 可以获得显著的增韧效果。如 Ashida 等^[17]用聚丙烯酸丁酯 / 聚甲基丙烯酸甲酯核壳胶粒来改性环氧树脂; 研究结果表明: 该核壳聚合物可以大大提高其增韧; 作者认为这是因为聚甲基丙烯酸甲酯壳层与环氧树脂的相容性好, 环氧树脂分子链渗入壳层, 形成了以胶粒为键合点的网状结构, 在外力作用下环氧树脂基体可以发生塑性变形, 能量吸收水平显著增加, 所以断裂韧性得到大幅度提高。

3.1.4 填料和纳米材料改性环氧灌封料

环氧灌封料中添加无机填料, 不仅可以降低灌封的整体成本, 而且还可以增加固化物的导热性能, 减少环氧树脂的线膨胀系数 (见表 1), 从而降低固化收缩率, 这对解决环氧灌封料的开裂问题是很有帮助的。如王宇非等^[18]利用表面经硅烷偶联剂处理过的气相白炭黑来增韧环氧树脂, 试验发现, 以该粒子为填料的灌封胶具有明显的抗开裂性能。

此外, 利用无机纳米粒子来增韧环氧树脂是一种很有效也很有前途的方法^[19,20]。使用一定的方法将无机纳米粒子均匀分散在环氧树脂中形成纳米复合材料, 由于纳米粒子具有巨大的比表面积和很高的表面能, 因此具有独特的表面效应、小尺寸效应和宏观量子隧道效应等特性, 以纳米级颗粒形式分散在环氧树脂基体中时可以大大提高其韧性、耐热性和导热性。一般认为纳米粒子增韧环氧树脂的机理是: 纳米粒子在界面上与环氧基团产生远大于范德华力的作用力, 形成非常理想的界面, 从而起到引发银纹、吸收能量的作用。纳米粒子吸收环氧树脂一定的形变功, 并且银纹在树脂基体中扩展时受到刚性纳米粒子的阻碍和钝化而停止, 制止破坏性开裂, 从而实现了增韧。如哈恩华等^[21]采用原位聚合法制备了环氧树脂 / 纳米 SiO_2 灌封材料。研究结果表明: 该灌封材料的冲击强度和弯曲强度随纳米 SiO_2 含量而变化, 当纳米 SiO_2 含量为 3wt% 时二者均出现最大值, 与纯环氧树脂固化物相比, 二者分别提高了 98% 和 112%。同时纳米 SiO_2 的加入也使灌封料的电性能和热性能得到改善, 线膨胀系数明显降低。Ma 等^[22]使环氧树脂体系固化时原位生成纳米橡胶颗粒, 当纳米颗粒含量为 15wt% 时, 树脂的断裂能由 $140\text{J}/\text{m}^2$ 上升到 $840\text{J}/\text{m}^2$, 其断裂韧性得到极大提高。

3.2 选择合适的固化剂和促进剂

众所周知，固化反应放热峰越高，即反应越剧烈其固化产物中越容易产生热应力的局部集中；且反应越剧烈交联度越大，体积收缩越明显，内应力也越大，也越容易造成开裂。环氧树脂固化剂主要有胺、咪唑、酸酐等。环氧灌封料通常采用酸酐类固化剂，这类固化剂与环氧树脂固化交联时放热峰较为平缓，可以明显降低固化热应力；此外还要注意控制酸酐固化剂中游离酸的含量，游离酸增多将会使固化过程的放热峰值增大，导致内应力增加^[2]。

同样，不同的固化促进剂对固化放热的影响也很明显，需要筛选合适的促进剂并控制其使用量来控制反应放热，以降低内应力^[2]。关于这一点因为篇幅关系在此不再详细论述。

3.3 改善固化工艺条件

我们知道，固化工艺条件是影响环氧固化物内应力大小的重要因素之一，环氧的固化工艺条件主要是指温度和时间的搭配组合。控制固化工艺主要从以下四个方面进行考虑^[2]：

(1) 尽量降低固化温度。环氧树脂的固化过程是一个比较剧烈的放热反应过程，在较低的温度下固化，反应进行得相对较慢，有利于减小固化产物的收缩率。例如：使用甲基四氢苯酐为固化剂的 E-44 灌封料在 80℃ 固化时的收缩率为 0.8%，而在 110℃ 固化时的收缩率为 1.25%。

(2) 适当采用分段固化。采用分段固化，即两段或多段的由低温到高温的分阶段固化程序能降低放热峰的最高温度。同样的树脂使用不同的分段固化工艺时，总放热量不会改变，但可以改变放热峰的最高温度，即将一个大放热峰以多个小放热峰的形式释放，这有利于反应热的均匀释放，从而达到减小收缩率和热应力集中的目的。

(3) 也可以考虑对固化后的元器件进行热处理，即在适当的高温下热处理一定时间，然后再缓慢降至室温，以达到消除内应力的目的。比如孙志国等^[24]对固化后的板上芯片接着进行峰值为 150℃ 左右的热处理，可以使残余应力稳定在一个相对较低的值。

(4) 此外，也应注意排除成型过程中产生的气泡，以免在固化产物中留下气泡，气泡的存在对其力学性能有极大的负面影响。

3.4 优化产品的工艺设计：

通过对环氧树脂封装元件的结构进行优化设计也能有效降低灌密封胶中的内应力，主要应遵循以下两个设计原则^[2]：

(1) 嵌件和灌封模具应避免出现尖角或锐棱，尽量采用圆滑的型面。因为圆滑型面周围产生的应力比较均匀一致，而在棱角处容易产生应力集中。

(2) 如果有必要应采用柔性过渡层，即在嵌入元件和灌密封胶中间预涂弹性缓冲层，以减少环氧灌封件中的内应力，并缓解内应力对封装器件的冲击，提高其抗开裂性能。

4. 结语

作为电子元器件封装的主要树脂材料，环氧树脂在今后一个较长的时期内仍然具有不可替代的优势。因此进一步加强研究其开裂失效机理和解决措施仍然是很有意义的，通过在研发和实际应用中对环氧灌封料进行基于各种机理的增韧改性和对设计及固化工艺进行改进，其开裂失效问题一定能得到较好的解决，这将大大提高环氧封装的电子元器件的可靠性，使其在电子、机械、航空航天等领域产生更大的作用和效益。

参考文献：

[1] 郭艳宏. 电子电器环氧灌封材料的研究现状及发展趋势. 化学工程师, 2002, (12): 44-46

- [2] 李芝华, 谢科予. 环氧灌封料低温开裂问题及对策研究进. 材料导报, 2006, 20: 14-17
- [3] 黄文虎. 环氧灌注料开裂问题及采取的措施. 粘接, 2002, 23 (6): 15-16
- [4] 李春彬, 陆芸. 环氧树脂浇注开裂性研究. 上海大中型电机, 2003, (4): 14-16
- [5] 石娜, 邓继春, 戴宏程. 汽车点火线圈用环氧灌封料的研究. 粘接, 2008, 29: 12-15
- [6] Kim N H, Kim H S. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100: 4470-4475
- [7] He S J, Shi K Y, Guo X Z, Du Z J, Zhang B L. Polymers for Advanced Technologies, 2009, 20: 130-134
- [8] Kar S, Banthia A K. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92: 3814-3821
- [9] Zaioncz S, Silva A A, Siqueira A S, Soares B G. Macromolecular Materials and Engineering, 2007, 292: 1263-1270
- [10] 韩静, 罗炎, 沈灿军. 聚丙烯酸酯液体橡胶增韧环氧树脂体系研究. 热固性树脂, 2008, 23 (13): 1-4
- [11] 宋元军, 黄玉东. 铅酸蓄电池用密封胶的配比对比性能的影响. 中国胶粘剂, 2008, 17 (10): 34-36
- [12] Tan S T, Wei C, Wang X Y, Zhang M Q, Zeng H M. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 88: 783-787
- [13] Harada M, Akamatsu N, Ochi M, Tobita M. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2006, 44: 1406-1412
- [14] Huang Z F, Tan S T, Wang X Y. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 97: 1626-1631
- [15] 杨小王, 陆绍荣. 新型酯类环氧液晶的合成及应用. 高分子材料科学与工程, 2008, 24 (2): 3-6
- [16] 蓝立文, 陈立新. 核壳聚合物增韧环氧树脂的进展. 粘接, 2002, 23 (6): 1-5
- [17] Ashida T, Katoh A. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 74: 2955-2962
- [18] 王宇非, 苏桂明, 刘刚等. 新型抗开裂输电装置灌注胶的研制. 电子工艺技术, 2006, 27 (4): 132-135
- [19] Fu J F, Shi L Y, Chen Y, Yuan S, Wu J, Liang X L, Zhong Q D. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109: 340-349
- [20] Jia Q M, Zheng M, Xu C Z. Polymers for Advanced Technologies, 2006, 17: 168-173
- [21] 哈恩华, 寇开昌, 颜录科, 颜海燕. 原位聚合法制备环氧树脂/纳米 SiO₂ 灌封材料的性能研究. 材料工程, 2005, (8): 23-26
- [22] Ma J, Mo M S, Du X S, Dai S S, Luch I. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 110: 304-312
- [23] 黄北. 环氧灌封材料固化物产生开裂的原因及对策. 电机电器技术, 1999, (2): 63-66
- [24] 孙志国, 张群, 黄卫东, 蒋玉齐, 程兆年, 罗乐. 板上芯片固化及热处理过程中表面残余应力的演变. 半导体学报, 2002, 23: 577-583
- [25] 宋谦. 环氧灌注材料在电子器件上的应用及发展动向. 电子工艺技术, 2001, 22 (2): 74-77

作者简介: 张国彬, 男, 1981年5月生, 河南南阳人, 材料学博士, 主要从事材料、构件和机电产品的可靠性和寿命研究。
E-mail: zgbshamu@126.com; Mobile Phone: 15210025698。