

УДК 687.8:620.181.4

А.М. Медведев*

**ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМИЧЕСКИХ НАГРУЗОК
НА КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ АВИОНИКИ**

Практически все электронные системы авионики реализуются на печатных платах. Диэлектрические основания печатных плат – композиционные материалы, армированные стеклянными волокнами со связующими органического происхождения. Электрические межсоединения выполняются медью. Значительная разнородность композиции: медь, стекло и органические полимеры – создает условия для значительных термомеханических напряжений, сказывающихся на надежности межсоединений в печатных платах авионики. В статье рассматривается поведение композиционных диэлектриков в широком диапазоне температур. Показано, что для авионики, кроме других показателей температурной устойчивости полимеров, наиболее существенным параметром является температура стеклования связующих.

Ключевые слова: композиционные материалы, печатные платы, термическая устойчивость.

Practically all electronic systems of avionics are realized on printed-circuit boards. Dielectric bases of printed-circuit boards are composite materials, reinforced by glass fibers with binders of organic origin. Electrical interconnections are performed by means of copper. A considerable composition heterogeneity, in particular, copper, glass and organic polymers creates conditions for considerable thermomechanical stresses, effecting on reliability of avionics printed-circuit boards. A behavior of composite dielectrics is considered within a wide temperature range. It is shown, that in case of avionics besides other factors of polymers temperature stability, the most essential parameter is a glass-transition temperature of binders.

Key words: composite materials, printed-circuit boards, thermal stability.

* Московский авиационный институт.

Композиционные материалы в печатных платах авионики подвергаются многократным температурным нагрузкам. Широко распространенный групповой нагрев электронных сборок в процессе монтажа электронных компонентов; значительные перепады температур, характерные для экстремальных условий эксплуатации электронных средств авионики; распространение бессвинцовых технологий пайки, отличающихся применением нетрадиционно высоких температур плавления, а значит – и температур пайки – все это создает своеобразие требований к температурной устойчивости полимерных связующих для композиционных материалов печатных плат авионики.

Наиболее опасным для композиционных диэлектрических оснований печатных плат является их температурное линейное расширение в трансверсальном направлении, т. е. поперек армирующих волокон – по оси Z (рис. 1, 2). Это становится особенно актуальным для плат с высокой плотностью межсоединений, которые отличаются использованием тонких металлизированных отверстий в толстых основаниях плат (рис. 3). Разница в температурном линейном расширении основания плат и металла в отверстиях могла бы приводить к значительному снижению надежности межсоединений, если бы не предпринимались большие усилия технологов для обеспечения сопротивляемости медных отверстий разрывным усилиям, возникающим от значительного линейного расширения диэлектрического основания – гораздо большего, чем у меди.

Кривая зависимости линейного расширения полимера от температуры имеет излом, после которого оно (расширение) резко увеличивается, создавая еще большие напряжения в медной металлизации. На рис. 4 показаны эпюры линейного расширения композиционного диэлектрика (кривая 1), меди (кривая 3) и результирующее линейное расширение металлизированного отверстия (кривая 2). Видно, что для обеспечения устойчивости металлизированного отверстия нужно уменьшать температурное линейное расширение диэлектрика путем увеличения температуры излома на кривой и увеличения пластичности металлизации из меди, чтобы медь поддавалась удлинению без разрывов.

Излом на температурной зависимости линейного расширения полимера в химии полимеров называется «температурой перехода», а в зарубежной терминологии – T_g (*Glass-temperature*). Традиционно сложилось так, что этот параметр (T_g) является наиболее широко используемым параметром для классификации базовых материалов печатных плат и считается одним из наиболее важных свойств, занесенных в стандарты Международной электротехнической комиссии (МЭК) [1] и IPC (Institute of Printed Circuits – Association Connectivity Electronics Industries) [2]. Материалы с высоким значением температуры T_g рассматриваются как более надежные. Но на данный момент вопрос выбора не сводится к тому, чтобы просто заказать материал с высоким значением температуры T_g . Переход на бессвинцовую пайку

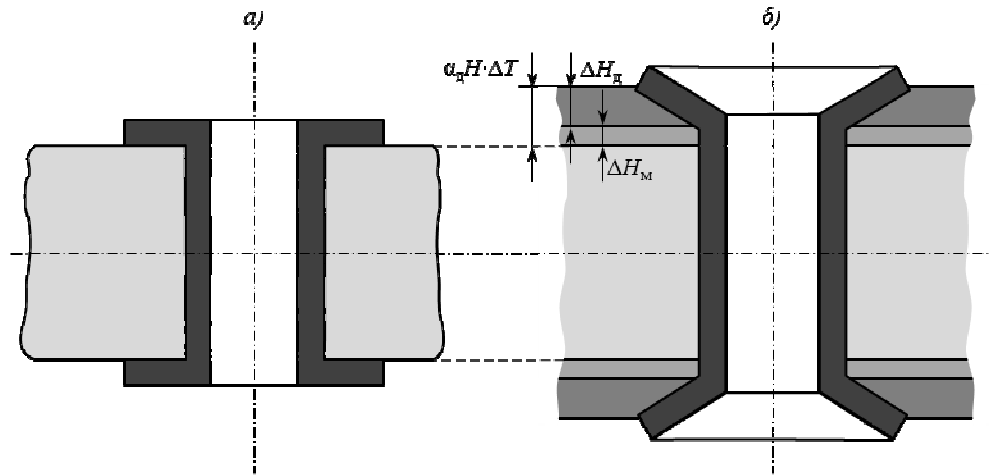


Рис. 1. Схема растяжения металлизированного отверстия вследствие большого линейного расширения композиционного диэлектрика ΔH_d :

a – медное отверстие в исходном состоянии (до нагрева); *б* – линейное расширение меди (ΔH_m) при температуре пайки (T); α_d – температурный коэффициент линейного расширения диэлектрика

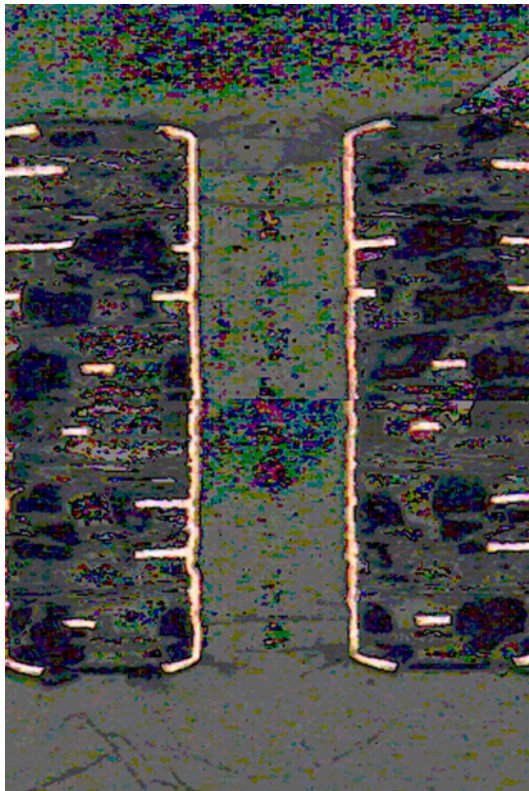


Рис. 2. Металлографический шлиф сквозного металлизированного отверстия, деформированного в результате нагрева до температуры пайки

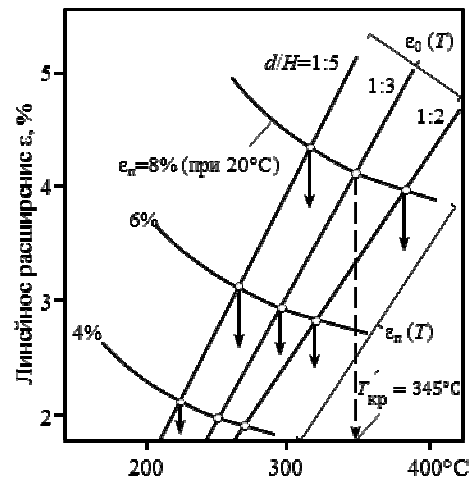
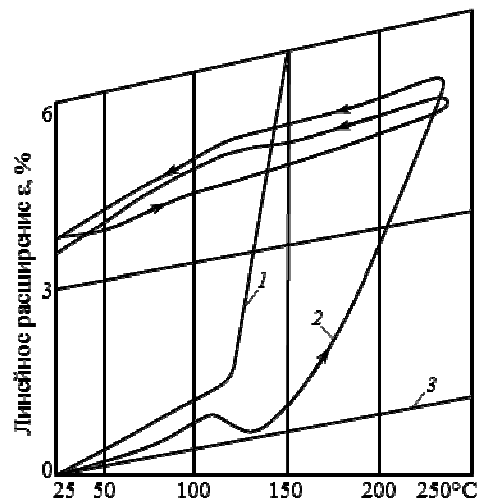


Рис. 3. Увеличивающееся расширение металлизированных медных отверстий (ϵ_n – пластичность металлизированного отверстия) по мере их утончения (уменьшение отношения диаметра d отверстий к толщине платы H)

Рис. 4. Эпюры расширения диэлектрика (1), меди (3) и результирующего расширения металлизированного отверстия (2)



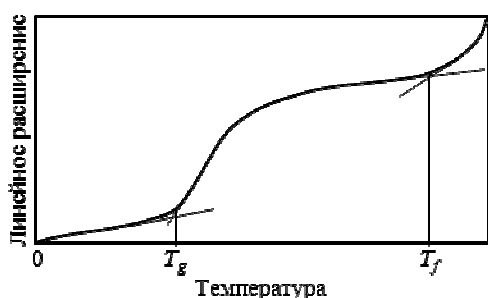


Рис. 5. Фазовые переходы при нагреве термореактивных полимеров: T_g – температура стеклования; T_f – температура деструкции (разложения)

вызвал дополнительное обсуждение того, какие свойства необходимо обеспечить для заданного уровня надежности. Это обусловлено тем, что сплавы, используемые при пайке бессвинцовыми припоями, требуют более высоких пиковых температур, чем те, что использовались при пайке с применением сплава олова и свинца. Эти более высокие пиковые температуры могут приблизиться к точке, при которой многие базовые материалы начинают интенсивно разлагаться. По этой причине температура деструкции (разложения) T_f становится еще одним свойством, используемым для классификации базовых материалов авионики. На рис. 5 показаны типичные для всех термореактивных полимеров фазовые переходы на температурной шкале.

Температура стеклования

Температура стеклования T_g полимерной системы является температурой, при которой материал переходит из относительно жесткого («стекловидного») состояния в более податливое или размягченное состояние. Это термодинамическое изменение материала является обратимым до тех пор, пока полимерная система не деградировала. Иначе говоря, когда материал был нагрет выше температуры T_g , а затем охлажден до температуры T_g , то он возвращается в более жесткое состояние в основном с теми же свойствами, что и прежде. Однако если материал был нагрет до температуры, намного превышающей температуру T_g , то могут произойти необратимые изменения его свойств. Температура, при которой это происходит, меняется с типом материала и связана с разложением полимера. Материал не переходит в жидкое состояние, когда он нагрет выше температуры T_g , как это свойственно термопластам. Это температура, при которой происходят физические изменения из-за ослабления молекулярных связей внутри материала. Температуру стеклования T_g обычно представляют как фиксированную величину, но это в какой-то степени

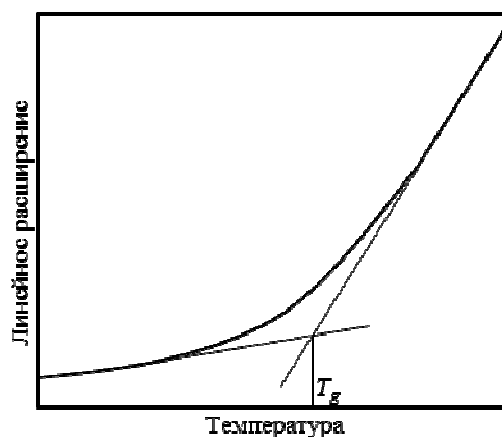


Рис. 6. Определение температуры стеклования T_g методом термомеханического анализа

является неверным, потому что физические свойства материалов могут начать меняться уже по мере приближения к температуре T_g . По мере роста температуры все больше связей оказываются ослабленными, пока все они не окажутся таковыми. Это объясняет плавный, а не резкий переход из одного состояния в другое. Понятие температуры стеклования полимерной системы имеет несколько значений, включающих в себя:

- температурное линейное расширение и его изменение при переходе через температуру T_g ;
- степень твердости полимерной системы до и после температуры T_g .

Температурное линейное расширение

Все материалы меняют свои физические размеры с изменением температуры. Температурные коэффициенты линейного расширения (ТКЛР) материала, армированного стекловолокном, отличаются по соответствующим осям из-за направленности армирования: в плоскости X – Y материал армирован, тогда как по оси Z , перпендикулярной этой плоскости, армирующие волокна работают только как наполнитель.

Скорость, с которой материал расширяется, значительно меньше при температурах ниже T_g , чем при температурах, превышающих это значение. С помощью термомеханического анализа (ТМА) можно измерить изменение размеров в зависимости от температуры. Экстраполяция линейных участков кривой по направлению к точке, при которой они пересекаются, дает оценку величины температуры T_g (рис. 6). Наклоны линейных участков этой кривой выше и ниже температуры T_g представляют относительные скорости теплового расширения или, как их обычно называют, температурные коэффициенты линейного расширения (ТКЛР). Значения ТКЛР очень важны, поскольку они оказывают влияние на надежность платы. Это расширение гораздо больше в трансверсальном направлении. В направлении армирования оно сдерживается стеклянной тканью, име-

Таблица 1

Температуры стеклования и деструкции, а также значения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) для некоторых часто используемых базовых материалов при 40%-ном содержании в них смолы

Материал	Температура, °С		Величина линейного расширения по оси Z, % (в интервале температур от 50 до 260°С)	ТКЛР: $\alpha \cdot 10^6$, К ⁻¹ (в интервале температур от -40 до +125°С)
	стеклования T_g	деструкции T_f (при 5%-ной потере массы)		
Огнестойкая стеклоэпоксидная композиция:				
– стандартная	140	315	4,5	13–16
– улучшенная	140	345	4,4	13–16
– с высоким значением температуры стеклования T_g :				
– стандартная	175	305	3,5	13–16
– улучшенная	175	345	3,4	13–16
– армированная:				
– стандартная с высоким значением T_g , со связующим, не содержащим галогены	175	380	2,8	13–16
– улучшенная	150	345	3,4	13–16
– улучшенная с высоким значением T_g	175	345	2,8	12–15
Смесь бисмалеинида с триазином и эпоксидной смолой	190	320	3,3	14–16
Полифениленоксид с эпоксидной смолой	175	345	3,8	15–16
Смесь эпоксидных смол с низким значением диэлектрических потерь:				
– А-модификация	200	350	2,8	11–15
– В-модификация	180	380	3,5	13–15
– современная смесь	215	363	2,8	13–14
Цианатный полиэфир	245	375	2,5	11–13
Полиимид	260	415	1,75	12–16

ющей относительно малый ТКЛР. Поэтому меньшее температурное расширение по оси Z будет означать большую степень надежности и меньшие напряжения, оказываемые этим расширением на металлизированные отверстия.

Обращает на себя внимание общее изменение значений ТКЛР по мере роста температуры T_g . При более высоком значении температуры T_g быстрое расширение по оси Z наступает позже. Также заслуживает внимания тот факт, что материалы с наполнителями демонстрируют меньшие уровни расширения по оси Z по сравнению с аналогичными материалами без наполнителей (табл. 1).

Степень отверждения

Используемые в композиционных материалах полимерные системы изначально имеют компоненты, содержащие активные группы в своих молекулярных структурах. Приложенное к ним тепло и наличие катализаторов отверждения вынуждают активные группы устанавливать между полимерными молекулами связи в виде мостиков, т. е. соединяться вместе. Этот процесс отверждения полимерной системы вызывает физические изме-

нения в материалах пропорционально степени возникновения связей в виде мостиков, включая рост величины температуры стеклования T_g . Когда большинство активных групп оказываются связанными между собой, говорят, что произошло полное отверждение материала и установились его основные физические свойства. Этот процесс экспоненциальный во времени, поэтому полное отверждение происходит за время, неприемлемое для массового производства материалов печатных плат. За 1,5–2 ч пребывания материала в горячем прессе степень его полимеризации едва может достигнуть 96%. В дальнейшем процесс полимеризации идет во время складирования и транспортировки материала, однако очень медленно. Это вынуждает производителей плат проводить так называемую термостабилизацию, чтобы хоть в какой-то мере довести процесс почти до полной полимеризации.

Показанная на рис. 6 термомеханическая кривая получена с использованием приборов термомеханического анализа (ТМА), фиксирующих линейные температурные расширения, что для данной задачи особенно важно. Но нужно иметь в

виду, что помимо ТМА также широко используются другие методики теплового анализа для измерения температуры стеклования и степени отверждения: дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC), динамомеханический анализ (DMA) и метод экстракции недополимеризованной фракции связующего с помощью аппарата Сокслета. Показания, полученные этими методами, несколько отличаются от показаний ТМА и не могут быть приняты в расчет для определения термомеханических напряжений.

Материалы, в которых отверждение произошло не до конца, могут вызвать проблемы в процессе изготовления плат и в обеспечении надежности готовых печатных узлов. Например, при не до конца заполимеризованном основании печатных плат из композита, в процессе сверления отверстий может возникнуть избыточное нанесение смолы на торцы внутренних слоев в образованном отверстии. Это происходит из-за того, что полимерная система затвердела не полностью, и получившаяся в результате более низкая, чем та, которая должна быть, температура стеклования становится причиной избыточного размягчения полимера при воздействии на него тепла, создаваемого при сверлении отверстий. Если избыточно нанесенный полимер полностью не удалить, то он станет причиной потери электрического соединения металлизированных отверстий с торцами контактных площадок внутренних слоев. Кроме того, готовые печатные платы, в которых полимерная система заполимеризовалась не до конца, могут давать большее температурное линейное расширение по оси Z. Это неблагоприятно влияет на надежность платы из-за увеличения нагрузки на металлизированные сквозные отверстия при расширении платы.

Поскольку усиленные связи в виде мостиков потребуют больше энергии (тепла) для их ослабления в структуре полимерной системы, то измерение температуры стеклования можно использовать для определения степени отверждения полимерной системы. Например, степень отверждения может быть установлена с помощью двух тепловых анализов одного и того же образца. После первого анализа образец подвергается воздействию нагрева, предназначенного для дополимеризации, после чего выполняется второй термический анализ. Степень отверждения устанавливается путем сравнения разницы измеренной величины T_g после выполнения двух анализов (рис. 7). Если отверждение материала произошло полностью, то разность между T_{g_2} и T_{g_1} будет очень маленькой, обычно в пределах нескольких градусов по шкале Цельсия. Отрицательные разности измерений этих величин или отрицательные ΔT_g , когда $T_{g_1} > T_{g_2}$, также указывают на полное отверждение.

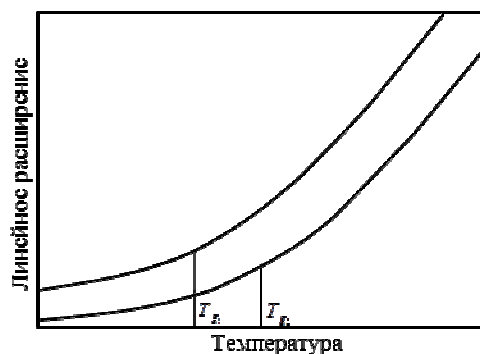


Рис. 7. Оценка степени отверждения с помощью измерений разницы в значениях температуры стеклования до T_{g_1} и после T_{g_2} термостабилизации

Температура деструкции

По мере нагревания материала до более высоких температур достигается точка, начиная с которой происходит разложение полимера. Химические связи внутри полимерной системы постепенно разрушаются, и начинают выделяться летучие компоненты (низкомолекулярные фракции), что приводит к уменьшению массы образца. Температура деструкции (разложения) T_f соответствует точке, в которой начинается процесс разложения. Традиционно температура T_f определяется как точка, в которой из-за разложения теряется 5% первоначальной массы. Однако значение 5% является слишком большой величиной, если рассматривать надежность многослойной печатной платы, а температуры, при которых наблюдается нижний порог деструкции, очень важны для понимания происходящих процессов, особенно в случае бессвинцовой пайки (рис. 8). Видно, что у традиционной огнестойкой стеклоэпоксидной композиции температуры стеклования и деструкции составляют 140 и 320°C соответственно, при использовании определения 5%-ного уровня потери массы. Усовершенствованная огнестойкая стеклоэпоксидная композиция имеет температуру деструкции 350°C при использовании 5%-ного уровня потери массы. Многие стандартные огнестойкие стеклоэпоксидные композиции с высоким значением температуры стеклования фактически имеют температуры деструкции (разложения) в диапазоне 290–310°C, тогда как у традиционных огнестойких стеклоэпоксидных композиций с температурой стеклования 140°C обычно значения температуры деструкции – более высокие.

Заштрихованные области указывают диапазоны пиковых температур для стандартной пайки припоем из свинца и олова, а также для бессвинцовой пайки. Очень часто задается вопрос: если печатная плата паяется при 260°C, а материал имеет температуру разложения в диапазоне 310–320°C, то почему тогда он может быть несовместим с бессвинцовой пайкой?

Ответ кроется в уровне деструкции для тех температурных диапазонов, при которых будет

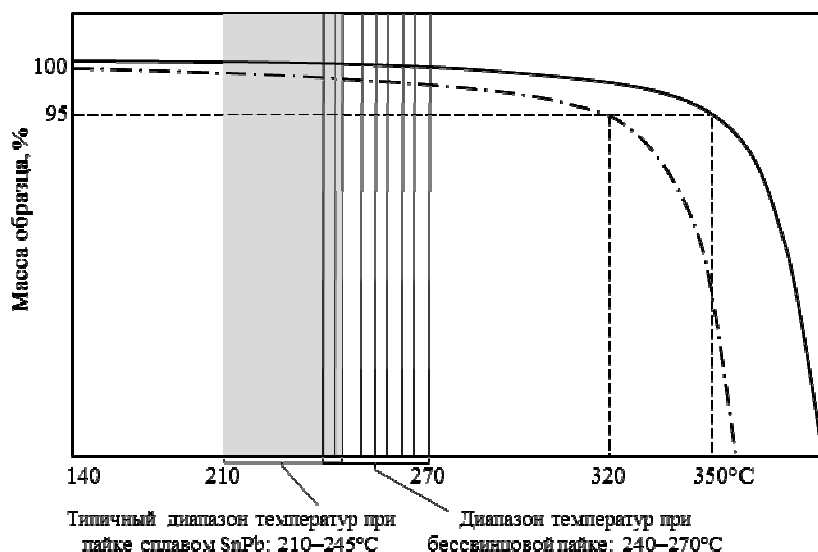


Рис. 8. Кривые разложения (деструкции) традиционной (---) и улучшенной (—) огнестойких стеклоэпоксидных композиций

Таблица 2

Время до начала деструкции (расслоения) и данные по дугостойкости для широко применяемых материалов

Материал	Температура стеклования, °C	Время до расслоения, с, композиционных оснований печатных плат по тестам		Дугостойкость, с
		T260	T288	
Огнестойкая стеклоэпоксидная композиция:				
– стандартная	140	8–18	–	65–120
– улучшенная	140	20–30	5–10	75–120
– с высоким значением температуры стеклования T_g :				
– стандартная	175	4–10	–	70–120
– улучшенная	175	≥30	7–15	70–120
– армированная:				
– стандартная с высоким значением T_g , со связующим, не содержащим галогены	175	20–30	8–12	120–130
– улучшенная	150	25–45	6–12	80–120
– улучшенная с высоким значением T_g	175	≥30	8–16	80–120
Смесь бисмалеинида с триазином и эпоксидной смолой	190	≥30	2–8	100–120
Полифениленоксид с эпоксидной смолой	175	≥30	8–20	110–120
Смесь эпоксидных смол с низким значением диэлектрических потерь:				
– А-модификация	200	≥30	6–12	110–125
– В-модификация	180	≥30	10–20	110–120
– современная смесь	220	≥30	15–35	110
Полиимид	260	≥30	≥30	120–130

выполняться пайка. В диапазоне температур, соответствующем использованию сплава олова и свинца, ни один из материалов не демонстрирует заметного уровня разложения. Однако в температурном диапазоне бессвинцовой пайки традиционный материал марки FR-4 начинает терять 1,5–3% своей массы. Этот уровень разложения может неблагоприятно сказаться на долгосрочной надежности или привести к появлению дефектов,

таких как расслоения, особенно в случае нескольких выполняемых одновременно циклов пайки или нескольких циклов переделки.

Время до начала расслоения

Определение времени до начала расслоения композиционных оснований печатных плат авионики относится к процедуре тестирования, используемой для выяснения того, как долго мате-

риал будет сопротивляться образованию вздутий или расслоению при заданной температуре [3]. Для этого применяется термомеханический анализатор (ТМА), в котором образец нагревается до заданной температуры. Наиболее широко используемой температурой является 260°C. Этот тест чаще всего так и называют – тест T260. Также используются и другие температуры, такие как 288 или 300°C. В табл. 2 сравниваются характеристики различных типов материалов. Следует отметить, что между аналогичными материалами разных производителей могут быть большие различия в свойствах. На значения теста T260 могут влиять конкретные смолы и катализаторы отверждения, используемые для данного материала, а также различия в значениях ТКЛР у компонентов образца.

Управление температурным линейным расширением

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) зависит от состава компонентов композиционного материала и их относительных концентраций. Полимерная система имеет более высокий ТКЛР по сравнению с материалом стекловолокна или других неорганических материалов, применяемых для армирования.

При регулировании линейного расширения по оси Z ключевыми факторами, которые необходимо учитывать, являются тип полимерной системы, ее температура стеклования, а также доля полимера в базовом материале. Для понижения значений ТКЛР материала можно использовать дополнительно к стеклянной ткани другие наполнители. В табл. 1 сравниваются температурные коэффициенты линейного расширения нескольких серийно выпускаемых базовых материалов. Приведенные значения могут существенным образом изменяться в зависимости от содержания смолы в материале или в тестируемой печатной плате. В многослойных печатных платах содержание меди в образце также будет оказывать заметное влияние, поскольку линейное расширение меди по оси Z очень низкое по сравнению с аналогичной характеристикой полимерной системы.

Хотя тестам по определению времени до начала расслоения и было уделено достаточно большое внимание по мере того, как бессвинцовые технологии стали приобретать широкое распро-

странение, очень важно не ограничиваться исключительно одним свойством или типом измерения при определении материала для технологии бессвинцовой пайки, так как корреляция между временем до начала расслоения и пригодностью того или иного материала для сборки без применения свинца не всегда очевидна. Большая длительность временных промежутков по тестам T260 или T288 сама по себе не гарантирует высокой степени надежности конструкции в случае бессвинцовой пайки. И наоборот, некоторые материалы – с достаточными, но не обязательно большими временными интервалами по тестам T260 или T288 – демонстрируют достаточно хорошие характеристики для того, чтобы применять их в бессвинцовых технологиях пайки. И хотя важно учитывать такую характеристику, как время до начала расслоения, при определении подходящих для бессвинцовой пайки материалов ее не следует считать единственной. Для успешного применения в бессвинцовой технологии необходим баланс нескольких свойств материала [4].

Таким образом, необходимо продолжить поиск для улучшения качественных характеристик композиционных материалов для печатных плат авионики в сторону увеличения температуры стеклования, что обусловлено не только распространением бессвинцовых технологий пайки изделий авионики, но и тем, что уплотнение межсоединений за счет уменьшения диаметров отверстий приводит к большим нагрузкам на металлизацию из-за интенсивного линейного расширения композиционных диэлектрических оснований.

Для уменьшения значений ТКЛР композиционных оснований печатных плат в трансверсальном направлении проводится интенсивная разработка и организация производства полимерных систем с высокими значениями температуры стеклования, чтобы сдвинуть значения ТКЛР в область более высоких температур.

Необходимость использования технологии бессвинцовой пайки, связанной с более высокими температурами, сделала значимой характеристикой устойчивости материалов к термодеструкции. Стали предъявляться более существенные требования к полноте полимеризации связующего, к тестированию и приемам дополимеризации материала путем использования операции термостабилизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Международная электротехническая комиссия (МЭК): Стандарт МЭК 61249-2 «Материалы для печатных плат и других монтажных структур». Ч. 2: Композиционные материалы оснований, фольгированные и нефольгированные. 2010.
2. Спецификация базовых материалов для жестких и многослойных печатных плат: Стандарт IPC-1401. 2006.
3. Печатные платы: Справочник. В 2-х кн. /Под ред. К.Ф. Кумбза. Кн. 1. М.: Техносфера. 2011. 1016 с.
4. Медведев А.М. Печатные платы. Конструкции и материалы. М.: Техносфера. 2005. 304 с.