

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
INSTITUTO DE INGENIERÍA

MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA



"DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DEL PLÁSTICO ENCAPSULANTE GRANULAR PARA MEJORA DEL LLENADO DE ESPACIOS REDUCIDOS Y SU CALIFICACIÓN EN EL PAQUETE MULTI CHIP MODULE"

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:

HELIODORO OSUNA ARAUJO

DIRECTOR:

DR. MARIO ALBERTO CURIEL ALVAREZ

CO-DIRECTOR:

DR. ROGELIO ARTURO ABRAHAM JOSÉ MARÍA RAMOS IRIGOYEN

Agradecimientos

A mi familia, en particular mi esposa Olivia, a mis hijos Eddue y Jonathan, porque sin su ayuda y apoyo moral a veces inadvertido otras consciente no hubiera tenido la energía y motivación suficiente para completar esta aventura.

A la compañía Skyworks Solutions de México SA de CV y al Instituto de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Baja California, Campus Mexicali, por la oportunidad que me brindaron al permitirme combinar mis funciones y responsabilidades en la industria con los conceptos y metodologías propias de la academia para llevar a cabo esta investigación.

A todos mis compañeros de trabajo que me han guiado y continúan haciéndolo, en el mundo fascinante de los plásticos encapsulantes y el proceso de Moldeo.

A todos ustedes, Muchas Gracias!

Heliodoro Osuna Araujo

Contenido

Agradecimientos	2
Capítulo 1: Introducción	5
1.1 Planteamiento del Problema	5
1.2 Justificación	6
1.3 Objetivos	8
Capítulo 2: Marco Teórico	9
2.1 Fundamentos de los Materiales	9
2.2 Compuestos derivados del Carbono	15
2.3 Materiales Polímeros	27
2.4 Materiales Termoestables (<i>Thermoset</i>)	37
2.5 Plásticos Encapsulantes (<i>Molding Compound</i>)	45
2.6 Requerimientos de empaquetado (<i>Packaging</i>)	52
2.7 Estructura y características de un dispositivo electrónico tipo MCM	56
Capítulo 3: Caracterización y condiciones de diseño	61
3.1 Secciones transversales del VP SKT357	62
3.2 Condiciones de diseño del Molde y el Gate del Substrato	64
Capítulo 4: Evaluación de confiabilidad y resultados	65
4.1 Pruebas de Confiabilidad para un paquete MCM	65
4.2 Listado general de pruebas de confiabilidad y su función típica	65
4.3 Reporte de calificación QPR-0000379	66

Capítulo 5: Actividades experimentales y resultados	71
5.1 DOE #1 – Diseño de experimentos #1	71
5.2 DOE #2 – Diseño de experimentos #2	76
5.3 DOE #3 – Diseño de experimentos #3	80
5.4 DOE #3 – Diseño de experimentos #3	80
Capítulo 6: Conclusiones y Recomendaciones	83
6.1 Conclusiones	83
6.2 Recomendaciones	84
Referencias Bibliográficas	85
ANEXOS	87

Capítulo 1: Introducción

1.1 Planteamiento del Problema

Este proyecto tiene la intención de alcanzar el entendimiento a primer nivel, de un material crucial en la fabricación de dispositivos semiconductores como los plásticos no herméticos. El plástico encapsulante o *molding compound*, sin lugar a dudas, el día de hoy existen innumerables aplicaciones en relación a plásticos en general y en lo específico, pero son pocas las oportunidades que tenemos de realizar investigaciones sobre un material compuesto como el plástico encapsulante para paquetes semiconductores, sus aplicaciones se han venido incrementando en los últimos años y se espera que este tipo de material sea utilizado en alrededor de 286.4K millones de dispositivos para el año 2016, según estimaciones de *Prismark Partners LLC* en todo el mundo.

Existen pocas empresas para la manufactura de semiconductores en el continente Americano, la mayor parte residen en el continente Asiático y la mayor parte de recursos de la industria se concentran en esa latitud, poder realizar este estudio en conjunto con *Skyworks Solutions* de México, permite a la Universidad Autónoma de Baja California – UABC, establecer un punto de referencia en investigación de esta industria, en específico en el país y a la vez estrechar y robustecer el vínculo con esta empresa, para la obtención de beneficios múltiples como: actividad de investigación específica, posibilidad de validación experimental y desarrollo de capital humano para el logro de habilidades altamente competitivas.

El presente trabajo está enfocado sobre el estudio, caracterización y calificación de un plástico encapsulante que debe cumplir con requerimientos de bajo impacto ambiental alineados con las iniciativas internacionales *Lead Free*, requerimientos de nivel de sensibilidad para paquetes de plástico no herméticos MSL3 y/o mejor según el estándar IPC/JEDEC J-STD-020D.1, el aseguramiento del adecuado llenado y la protección de los componentes pasivos y/o activos integrados en el paquete MCM - Multi Chip Module, así como el aseguramiento de la vida útil de operación de largo plazo garantizada por los estándares de calidad y confiabilidad típicos de fabricantes de MCM como *Skyworks Solutions* de México.

1.2 Justificación

La industria de fabricación de dispositivos semiconductores es una de las industrias más dinámicas desde sus inicios y hasta nuestra época se mantiene la producción de dispositivos para diversas aplicaciones que el día de hoy no pudiéramos concebir sin la existencia de los componentes electrónicos o *chips* como son: enviar un mensaje de texto, recibir una canción en tu dispositivo reproductor, llenar una forma de aplicación, realizar una transferencia bancaria o el pago de servicios desde tu celular, solo por citar algunos ejemplos.

Los componentes electrónicos se utilizan en una gran variedad de aplicaciones incluyendo las áreas de computación, comunicaciones, biomédica, automotriz, militar y aeroespacial por mencionar las más comunes. Estos deben de operar en condiciones ambientales variantes de humedad y temperatura que van desde ambientes controlados al interior hasta ambientes expuestos al exterior con condiciones menos controladas en términos de estas variables.

El encapsulado de los componentes electrónicos puede realizarse por lo general, a través de un encapsulado hermético a base de cerámica o metal o bien uno no-hermético a base de un material plástico. A partir de 1994, la confiabilidad de los componentes electrónicos encapsulados con plástico dejó de considerarse como una limitante real para su aplicación en volumen cuando el gobierno de los Estados Unidos de América (USA) publicara de manera oficial a través de un comunicado del Secretario de Defensa William Perry, que procederían con la utilización de componentes electrónicos con empaques no-herméticos para aplicaciones militares. La fuerza motriz de esta decisión fue sin lugar a dudas el costo de la aplicación. Un componente hermético tiene un costo 10 veces más alto comparado con el alternativo no-hermético, además de la disponibilidad de fabricación en la industria de manufactura [referencia: X1, X2]. En la actualidad se estima que más del 99% de los componentes micro-electrónicos utilizan materiales plásticos para su encapsulamiento.

Según reportes de grupos como *Prismark Partners LLC*, en el año 2010 se estipula que se ensamblaron alrededor de 185.1K millones de circuitos integrados en el mundo, desde los hoy históricos paquetes o dispositivos DIP, SOT, TSOP hasta los todavía típicos QFP, QFN, BGA, FBGA o COB, BOC, WLCSP y FCBGA entre otros (Véase anexo A: tabla de abreviaturas), de ellos 161.7K millones utilizan el método de interconexión de primer nivel tipo *Wire Bond* o alambrado con hilo y el balance 23.4K millones utilizando el método de interconexión *Flip Chip* o montado y soldado de las esferas de soldadura o *bumps* sobre los substratos de los paquetes, el punto a notar aquí es que la mayoría, sino todos los 185.1K millones de dispositivos, se ensamblaron utilizando algún tipo de plástico encapsulante para darle la estructura mecánica de soporte y manejo, así como la protección necesaria para aislar los elementos activos del circuito del medio ambiente donde va a operar durante su vida útil.

Exposición directa a la humedad, contaminaciones iónicas, calor, radiación y estreses mecánicos pueden resultar en un detrimento significativo de los componentes electrónicos que pueden incluso originar fallas funcionales del mismo. Es por ello, de vital importancia para los componentes electrónicos que sean encapsulados para protegerlos de las condiciones ambientales en que van a operar, así como

proveer de un método robusto para su manejo durante el montaje y satisfacer las consideraciones eléctricas y térmicas de la aplicación para la que fueron diseñados

Los proveedores de materiales plásticos para el encapsulado de componentes electrónicos como *Sumitomo, Hitachi, Kyocera, Shin-Etsu, Henkel* y otros han dirigido sus esfuerzos de investigación y desarrollo para obtener nuevos y mejorados materiales que mantengan sus aplicabilidad con las tendencias recientes de sustentabilidad ambiental para conseguir plásticos que cumplan con los lineamientos de materiales mayormente compatibles con el medio ambiente al prohibir sustancias como “aditivos a base de Bromo” entre otros de los requerimientos. De la misma manera, nuevos tipos de empaquetado de componentes electrónicos impulsan a los proveedores de plásticos a desarrollar nuevos materiales que se adapten a los desafíos de tendencias de empaquetado contemporáneas para *Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*, aplicaciones Biológico-electrónicas y Nano- electrónicas por mencionar algunas de las áreas en que se están trabajando y desarrollando los plásticos para el encapsulado.

La constante es el cambio y dependiendo del tipo de paquete y requerimientos de operación mecánicos, térmicos, eléctricos y de hermeticidad, se utilizan diferentes grados o variantes de plásticos encapsulantes o *molding compounds* que puedan satisfacer esos requerimientos en términos funcionales, de costo y manufacturabilidad.

1.3 Objetivos

El Objetivo General de este trabajo es el estudio y caracterización del plástico encapsulante o *molding compound* tipo granular y su interacción con el resto de los materiales utilizados en el empaquetamiento de dispositivos semiconductores de plástico MCM - Multi Chip Module durante la operación de moldeo por compresión.

- En lo particular, revisaremos la composición química del material plástico encapsulante de manera genérica, debido a la secrecía en relación a las formulas específicas utilizadas por el fabricante para mantener el secreto industrial, pero estableceremos la identificación de sus principales componentes.
- También estudiaremos las propiedades que definen al plástico encapsulante tales como propiedades químicas, físicas, mecánicas y dimensionales específicas del material e intentaremos establecer sus relaciones o efectos observados durante el proceso de manufactura de dispositivos semiconductores a base de tableros laminados o de alta interconectividad utilizados en dispositivos semiconductores de plástico tipo MCM.
- En función de este conocimiento, se establecen las opciones o posibilidades que podemos trabajar con el fabricante para adecuar y optimizar para beneficio de la aplicación en particular y procederemos con la evaluación de la resistencia del empaquetado a condiciones de ruptura o fallas ocasionadas por la exposición a las condiciones de estrés definidos por los estándares de calidad de fabricantes de MCM como *Skyworks Solutions* de México.

Capítulo 2: Marco Teórico

2.1 Fundamentos de los Materiales¹

Una manera de identificar los materiales, sería el establecer el origen de todos los mismos como parte de la materia existente en este mundo, pasando de ahí a todos los elementos unitarios conocidos por el hombre a través del desarrollo de la ciencia y la tecnología durante los últimos ~3000-5000 años.

TABLA PERIÓDICA DE LOS ELEMENTOS
http://www.periodni.com/es/

GRUPO	TABLA PERIÓDICA DE LOS ELEMENTOS																18				
PERIODO	1	2		3-10										11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 1.0079 H HIDRÓGENO															13 10.811 B BORO	14 12.011 C CARBONO	15 14.007 N NITRÓGENO	16 15.999 O OXÍGENO	17 18.998 F FLÚOR	18 20.180 Ne NEÓN
2	3 6.941 Li LITIO	4 9.0122 Be BERILIO														13 26.982 Al ALUMINIO	14 28.086 Si SILICIO	15 30.974 P FÓSFORO	16 32.065 S AZUFRE	17 35.453 Cl CLORO	18 39.948 Ar ARGÓN
3	11 22.990 Na SODIO	12 24.305 Mg MAGNESIO														13 69.723 Al ALUMINIO	14 72.64 Si SILICIO	15 74.922 P FÓSFORO	16 78.96 S AZUFRE	17 79.904 Cl CLORO	18 83.798 Ar ARGÓN
4	19 39.098 K POTASIO	20 40.078 Ca CALCIO	21 44.956 Sc ESCANADIO		22 47.867 Ti TITANIO	23 50.942 V VANADIO	24 51.996 Cr CROMO	25 54.938 Mn MANGANÉS	26 55.845 Fe HIERRO	27 58.933 Co COBALTO	28 58.693 Ni NIOBELIO	29 63.546 Cu COBRE	30 65.38 Zn ZINC	31 69.723 Ga GALIO	32 72.64 Ge GERMANIO	33 74.922 As ARSENICO	34 78.96 Se SELENIO	35 79.904 Br BROMO	36 83.798 Kr KRIPTÓN		
5	37 85.468 Rb RUBIDIO	38 87.62 Sr ESTRONCIO	39 88.906 Y ITRIO		40 91.224 Zr ZIRCONIO	41 92.906 Nb NIOBIO	42 95.96 Mo MOLIBDENO	43 (98) Tc TECNICIO	44 101.07 Ru RUTENIO	45 102.91 Rh RODIO	46 106.42 Pd PALADIO	47 107.87 Ag PLATA	48 112.41 Cd CADMIO	49 114.82 In INDIO	50 118.71 Sn ESTAÑO	51 121.76 Sb ANTIMONIO	52 127.60 Te TELURO	53 126.90 I YODO	54 131.29 Xe XENÓN		
6	55 132.91 Cs CESIO	56 137.33 Ba BARIO	57-71 La-Lu Lantánidos		72 178.49 Hf HAFNIO	73 180.95 Ta TANTALO	74 183.84 W WOLFRAMIO	75 186.21 Re RENIO	76 190.23 Os OSMIO	77 192.22 Ir IRIDIO	78 195.08 Pt PLATINO	79 196.97 Au ORO	80 200.59 Hg MERCURIO	81 204.38 Tl TALIO	82 207.2 Pb PLOMO	83 208.98 Bi BISMUTO	84 (209) Po POLONIO	85 (210) At ASTATO	86 (222) Rn RADÓN		
7	87 (223) Fr FRANCIO	88 (226) Ra RADIO	89-103 Ac-Lr Actínidos		104 (267) Rf RUTENIO	105 (268) Db DUBNIO	106 (271) Sg SEABORGIO	107 (272) Bh BOHRIO	108 (277) Hs HASSIO	109 (276) Mt MEITNERIO	110 (281) Ds DARMSTADTIO	111 (283) Rg ROENTGENIO	112 (285) Cn COPENICIO	113 (...) Uut UNUNTRIO	114 (287) Fl FLEROVIO	115 (...) Uup UNUNPENTIO	116 (289) Lv LIVERMORIO	117 (...) Uus UNUNSEPTIO	118 (...) Uuo UNUNOCTIO		

Copyright © 2012 Eri General

(1) Pure Appl. Chem., 81, No. 1, 2131-2156 (2009)
Las masas atómicas relativas se expresan con cinco cifras significativas. El elemento no tiene núcleos estables. El valor encerrado en paréntesis, por ejemplo [209], indica el número de masa de más larga vida del elemento. Sin embargo tres de tales elementos (Th, Pa y U) tienen un composición isotópica terrestre característica, y para estos es utilizado un peso atómico.

LANTÁNIDOS														
57 138.91 La LANTANO	58 140.12 Ce CERIO	59 140.91 Pr PRASEODIMIO	60 144.24 Nd NEODIMIO	61 (145) Pm PROMETIO	62 150.36 Sm SAMARIO	63 151.96 Eu EUROPIO	64 157.25 Gd GADOLINIO	65 158.93 Tb TERBIO	66 162.50 Dy DIBRODIO	67 164.93 Ho HOLMIO	68 167.26 Er ERBIO	69 168.93 Tm TULIO	70 173.05 Yb YTERBIO	71 174.97 Lu LUTECIO

ACTÍNIDOS														
89 (227) Ac ACTINIO	90 232.04 Th TORIO	91 231.04 Pa PROACTINIO	92 238.03 U URANIO	93 (237) Np NEPTUNIO	94 (244) Pu PLUTONIO	95 (243) Am AMERICIO	96 (247) Cm CURCIO	97 (247) Bk BERKELIO	98 (251) Cf CALIFORNIO	99 (252) Es EINSTEINIO	100 (257) Fm FERMIO	101 (268) Md MENDELEVIO	102 (269) No NOBELIO	103 (262) Lr LAWRENCIO

La tabla periódica de los elementos enlista todos los materiales unitarios que podríamos utilizar para formar materiales o sustancias, el conocimiento de las estructuras y propiedades de cada uno de estos elementos unitarios son de vital importancia para el entendimiento del comportamiento que observamos o podríamos esperar en los materiales compuestos a partir de ellos.

Los fundamentos de la química orgánica datan de mediados de 1700, cuando evolucionó del arte de la alquimia hasta convertirse en una ciencia moderna. En aquella época se notaban diferencias inexplicables entre las sustancias obtenidas de fuentes vivas y las obtenidas a partir de minerales. Con frecuencia los compuestos provenientes de plantas y animales eran difíciles de aislar y purificar, y aunque estuvieran puros, a menudo era difícil trabajar con ellos y tendían a descomponerse con más facilidad que los compuestos de origen mineral. En 1770, el químico sueco Torbern Bergman fue el

primero en señalar la diferencia entre las sustancias “orgánicas” e “inorgánicas”, y pronto el término química orgánica se refirió a la química de los compuestos que se encuentran en los organismos vivos, hoy en día sabemos que en realidad la única característica distinguible de las sustancias químicas orgánicas es que todas contienen el elemento carbono.[zz1]

Como podemos observar en la tabla periódica, el carbono es un elemento del grupo 4A, el carbono puede compartir cuatro electrones de valencia y formar cuatro enlaces covalentes fuertes; además, los átomos de carbono pueden unirse entre ellos y formar cadenas largas y anillos. El carbono, a diferencia de todos los demás elementos, puede originar una inmensa diversidad de compuestos, desde los simples hasta los asombrosamente complejos, desde el metano, con un átomo de carbono, hasta el ADN, que contiene más de 100 centenas de millones de carbonos. Por supuesto que no todos los compuestos del carbono se derivan de los organismos vivos, y los químicos a lo largo de los años han desarrollado habilidades realmente complicadas para diseñar y sintetizar nuevos compuestos orgánicos. Medicamentos, tintes, polímeros, aditivos alimenticios y pesticidas por mencionar algunas de las sustancias que se encuentra en la vida de todos.

2.1.1 Estructura atómica: el núcleo

Como es probablemente conocido, un átomo está constituido por un núcleo denso con carga positiva que se encuentra rodeado por electrones con carga negativa relativamente lejanos (figura F002). El núcleo está constituido por partículas subatómicas llamadas neutrones, las cuales son eléctricamente neutras, y por protones, que tienen carga positiva. Debido a que un átomo es completamente neutro, el número de protones positivos en el núcleo y el número de electrones negativos que rodean el núcleo es el mismo.

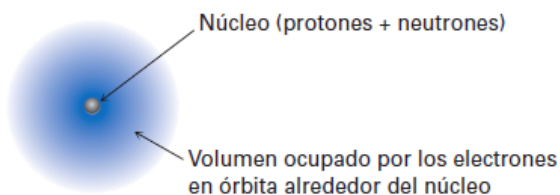


Figura 2: Estructura del Átomo

2.1.2 Estructura atómica: configuraciones electrónicas

De acuerdo con el modelo mecánico cuántico, el comportamiento de un electrón específico en un átomo puede describirse por una expresión matemática llamada ecuación de onda, el mismo tipo de expresión utilizado para describir el movimiento de las ondas en un fluido. La resolución de la ecuación de onda se llama función de onda, u orbital, y se representa con la letra griega psi, Ψ .

Al graficar el cuadrado de la función de onda, Ψ^2 , en el espacio tridimensional, el orbital describe el volumen del espacio alrededor del núcleo donde es más probable encontrar el electrón. Piense en el orbital como una fotografía del átomo tomada con baja velocidad de obturador: el orbital debería aparecer como una nube borrosa indicando la región del espacio alrededor del núcleo donde ha estado el electrón; esta nube del electrón no tiene una frontera definida, pero para fines prácticos podemos establecer los límites diciendo que un orbital representa el espacio en que está un electrón la mayor parte (90 a 95 por ciento), de su tiempo.

Regla 1: Los orbitales de energía más baja se llenan primero de acuerdo al orden $1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d$; expresión conocida como el principio de aufbau. Nótese que el orbital 4s se encuentra entre los orbitales 3p y 3d en cuanto a la energía.

Regla 2: Los electrones se comportan como si giraran en torno a un eje, casi de la misma forma en que gira la Tierra. Este giro (espín) puede tener dos orientaciones, indicados como arriba \uparrow y abajo \downarrow ; sólo dos electrones pueden ocupar un orbital y deben tener un espín opuesto. A esta afirmación se le llama principio de exclusión de Pauli.

Regla 3: Si están disponibles dos o más orbitales de igual energía, un electrón ocupa cada uno con espines paralelos hasta que todos los orbitales estén medio llenos; y sólo entonces un segundo electrón con espín opuesto puede ocupar cualquiera de los orbitales. A esta expresión se le conoce como regla de Hund.

La tabla A-1 muestra algunos ejemplos de la forma en que se aplican estas reglas; por ejemplo, el hidrógeno tiene sólo un electrón, que debe ocupar el orbital con el nivel de energía más bajo, por tanto, la configuración de estado fundamental del hidrógeno es $1s$. El carbono posee seis electrones y la configuración de su estado fundamental es $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$, y así sucesivamente. Observe que se usa un superíndice para representar el número de electrones en un orbital determinado.

Configuraciones electrónicas de estado fundamental de algunos elementos

Elemento	Número atómico	Configuración	Elemento	Número atómico	Configuración
Hidrógeno	1	1s ↑	Fósforo	15	3p ↑ ↑ ↑
Carbono	6	2p ↑ ↑ —			3s ↑↓
		2s ↑↓			2p ↑↓ ↑↓ ↑↓
		1s ↑↓			2s ↑↓
					1s ↑↓

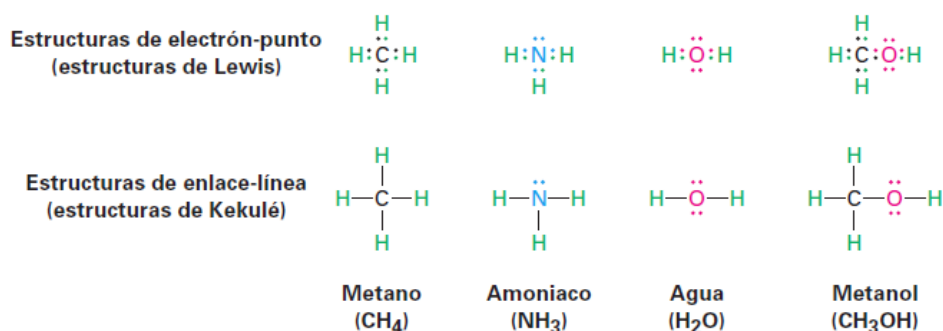
2.1.3 Desarrollo de la teoría del enlace químico

A mediados de 1800, la nueva ciencia química se desarrolló rápidamente y los químicos comenzaron a probar las fuerzas que mantienen juntos a los compuestos. En 1858, August Kekulé y Archibald Couper propusieron en forma independiente que, en todos estos compuestos, el carbono es tetravalente, es decir, siempre tiene cuatro enlaces cuando se une a otros elementos para formar compuestos estables; además, Kekulé dijo que los átomos de carbono pueden unirse entre sí para formar cadenas largas de átomos unidos. Poco después de la propuesta de la naturaleza tetravalente del carbono, se amplió la teoría de Kekulé-Couper cuando se sugirió la posibilidad de la unión múltiple entre los átomos. Emil Erlenmeyer propuso un enlace triple carbono-carbono para el acetileno, y Alexander Crum Brown propuso un enlace doble carbono-carbono para el etileno. En 1865, Kekulé impulsó otro gran avance cuando sugirió que las cadenas de carbono se pueden doblar a sí mismas para formar anillos de átomos. Aunque Kekulé y Couper estaban en lo cierto al describir la naturaleza tetravalente del carbono, la química se seguía viendo de una manera bidimensional hasta 1874. En este año, Jacobus Van't Hoff y Joseph Le Bel añadieron una tercera dimensión a nuestras ideas acerca de los compuestos orgánicos cuando propusieron que los cuatro enlaces del carbono no están orientados al azar, sino que tienen direcciones espaciales específicas. Van't Hoff fue aún más lejos y sugirió que los cuatro átomos a los que está unido el carbono se sitúan en los vértices de un tetraedro regular, con el carbono en el centro.

¿Por qué se unen los átomos, y cómo se pueden describir los enlaces electrónicamente? La pregunta de por qué es relativamente sencilla de responder; los átomos se unen porque los compuestos resultantes tienen menos energía y, por tanto, son más estables que los átomos separados. La energía (por lo general en forma de calor), siempre fluye fuera del sistema químico cuando se forma un enlace químico y por el contrario, debe agregarse energía al sistema para romper un enlace químico. La generación de enlaces siempre libera energía y el rompimiento de enlaces siempre absorbe energía. La pregunta de cómo es más difícil de responder, y para contestarla necesitamos conocer más acerca de las propiedades electrónicas de los átomos. Sabemos por medio de la observación que ocho electrones (un octeto de electrones), en la capa más externa de un átomo, o capa de valencia, imparte una estabilidad especial a los elementos de los gases nobles en el grupo 8A de la tabla periódica: Ne (2 + 8); Ar (2 + 8 + 8); Kr (2 + 8 + 18 + 8). También sabemos que la química de los elementos de los grupos principales está

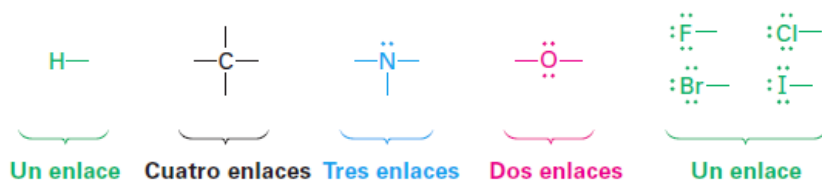
regida por su tendencia a adquirir la configuración electrónica del gas noble más cercano; por ejemplo, los metales alcalinos en el grupo 1A, adquieren una configuración de gas noble perdiendo el electrón único *s* de su capa de valencia para formar un catión, mientras que los halógenos en el grupo 7A adoptan una configuración de gas noble ganando un electrón *p* para llenar su capa de valencia, formando así un anión, por lo que los iones resultantes se mantienen unidos en compuestos como Na⁺ Cl⁻ por una atracción electrostática llamada enlace iónico. ¿Pero cómo forman enlaces los elementos más cercanos a la parte media de la tabla periódica? Veamos como ejemplo al metano, CH₄, el principal compuesto del gas natural. El enlace en el metano no es iónico, porque el carbono ($1s^2 2s^2 2p^2$) requeriría de mucha energía para ganar o perder cuatro electrones y adquirir una configuración de gas noble; de esta manera, el carbono se une con otros átomos, no ganando o perdiendo electrones, sino compartiéndolos. A tal unión con electrones compartidos se le llama enlace covalente, propuesto por primera vez por G. N. Lewis en 1916. El conjunto neutro de átomos unidos por enlaces covalentes se denomina molécula.

Una manera sencilla de indicar los enlaces covalentes en moléculas es utilizando lo que se conoce como estructuras de *Lewis*, o estructuras de electrón-punto (un punto representa un electrón), en las cuales los electrones de valencia de un átomo están representados con puntos. Por tanto, el hidrógeno tiene un punto que representa su electrón *1s*, el carbono tiene cuatro puntos ($2s^2 2p^2$), el oxígeno tiene seis puntos ($2s^2 2p^4$), y así sucesivamente. Una molécula estable resulta cuando se adquiere una configuración de gas noble para todos los átomos, ocho puntos (un octeto), para los átomos de los grupos principales o dos puntos para el hidrógeno. Aún resulta más sencillo el uso de estructuras de Kekulé, o estructuras de enlace-línea (una línea representa un enlace), en las cuales un enlace covalente de dos electrones se representa con una línea trazada entre los átomos.

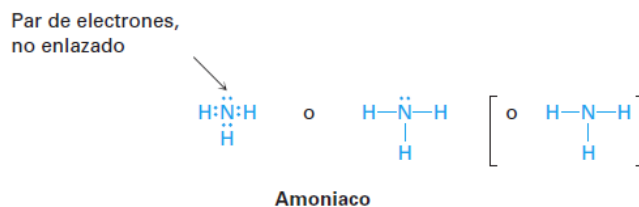


El número de enlaces covalentes que forma un átomo depende de cuántos electrones de valencia adicionales necesita para alcanzar una configuración de gas noble. El hidrógeno tiene un electrón de valencia (*1s*), y necesita uno más para alcanzar la configuración del helio ($1s^2$), así que forma un enlace. El carbono tiene cuatro electrones de valencia ($2s^2 2p^2$) y necesita cuatro más para alcanzar la configuración del neón ($2s^2 2p^6$), por lo que forma cuatro enlaces. El nitrógeno tiene cinco electrones de valencia ($2s^2 2p^3$), necesita tres más y forma tres enlaces; el oxígeno tiene seis electrones de valencia

($2s^2 2p^4$), necesita dos más y forma dos enlaces; y los halógenos tienen siete electrones de valencia, necesitan uno más y forman un enlace.



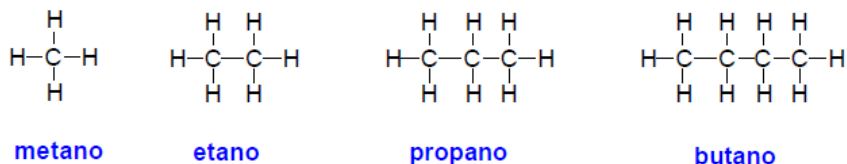
Los electrones de valencia que no se utilizan para formar el enlace se conocen como par de electrones no enlazado, o *electrones de no enlace*; por ejemplo, el átomo de nitrógeno del amoníaco comparte seis electrones de valencia en tres enlaces covalentes y le restan dos electrones de valencia en un par de electrones no enlazado. Para ahorrar tiempo, los electrones de no enlace con frecuencia se omiten cuando se representan las estructuras de enlace-línea, pero deben tenerse en cuenta, dado que con frecuencia son cruciales en las reacciones químicas.



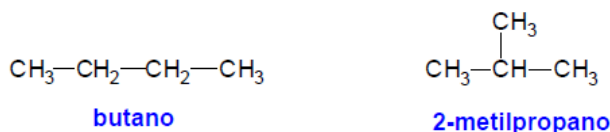
2.2 Compuestos derivados del carbono^{II}

2.2.1 Los Alcanos.

Los alcanos son compuestos con fórmula molecular C_nH_{2n+2} . El hidrocarburo más simple es el metano CH_4 ($n=1$). Los hidrocarburos de cadena lineal se denominan hidrocarburos normales. Los cuatro primeros miembros de la familia de hidrocarburos lineales son los siguientes:



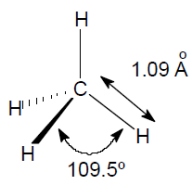
Existe un único hidrocarburo con la fórmula molecular CH_4 , uno sólo con la fórmula molecular C_2H_6 (el etano), uno sólo con la fórmula molecular C_3H_8 (el propano), pero sin embargo existen dos alcanos con la fórmula molecular C_4H_{10} : el butano y el 2-metilpropano:



Dos compuestos químicos diferentes con la misma fórmula molecular se denominan isómeros. El número de alcanos **isoméricos** aumenta al aumentar número de átomos de carbono. En la tabla se indican los puntos de fusión y de ebullición, así como el número de isómeros de algunos alcanos de cadena lineal.

La estructura de los alcanos.

El alcano más simple es el metano CH_4 . La molécula del metano es un tetraedro perfecto con ángulos de enlace de 109.5° . La distancia de enlace C-H es de 1.09 \AA . Cada enlace C-H se forma por solapamiento de un orbital sp^3 del carbono con un orbital $1s$ del hidrógeno. La hibridación sp^3 en el átomo de carbono explica la estructura del metano.



El etano CH_3-CH_3 está compuesto por dos grupos metilo. Cada átomo de carbono presenta una hibridación sp^3 y se une a los átomos de hidrógeno mediante un enlace σ formado por solapamiento del orbital $1s$ del hidrógeno con un orbital sp^3 del carbono. Además, existe un enlace σ C-C formado por el solapamiento de un orbital sp^3 de un carbono con el otro orbital sp^3 del otro átomo de carbono. Los dos grupos metilo no están fijos en una posición determinada, sino que pueden girar con relativa libertad alrededor del enlace sigma que mantiene unidos a los dos átomos de carbono. El enlace σ mantiene el solapamiento lineal cuando giran los átomos de carbono.

2.2.2 Haluros de Alquilo.

La Estructura.

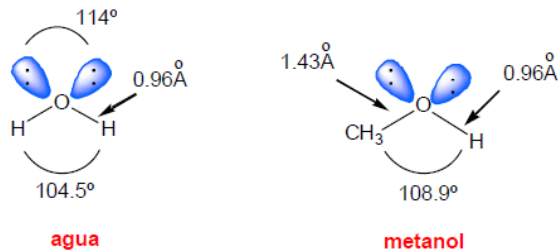
Los haluros de alquilo son derivados hidrocarbonados en los que uno, o más, enlaces C-H han sido sustituidos por enlaces C-X (X= F, Cl, Br, I). El enlace C-halógeno es el resultado del solapamiento de un orbital sp^3 del carbono con un orbital híbrido del halógeno. Los estudios basados en la teoría de orbitales moleculares sugieren que el híbrido correspondiente al orbital del halógeno tiene principalmente carácter p y una pequeña proporción de carácter s . En el fluoruro de metilo el orbital del flúor del enlace C-F se calcula que tiene, aproximadamente, un 15% de carácter s y un 85% de carácter p .



2.2.3 Alcoholes

La Estructura.

La estructura de un alcohol se asemeja a la del agua puesto que un alcohol procede de la sustitución formal de uno de los hidrógenos del agua por un grupo alquilo.

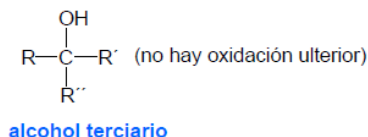
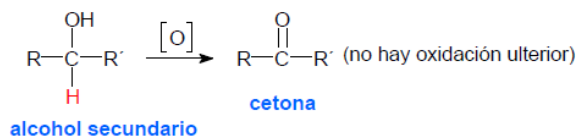
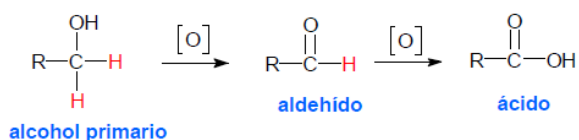


En el agua el ángulo del enlace H-O-H es de 104.5° y el ángulo que forman los dos pares de electrones no compartidos es de 114° . Estos ángulos de enlace se pueden explicar admitiendo una hibridación sp^3 en el átomo de oxígeno. Ahora bien, no hay ninguna razón para que un átomo (oxígeno, nitrógeno, carbono, etc) forme un conjunto de orbitales híbridos equivalentes cuando no todos los orbitales se van a utilizar del mismo modo. En el agua los orbitales híbridos sp^3 que se van a emplear en los enlaces con los átomos de hidrógeno tienen un menor carácter s , lo que explica la disminución del ángulo de enlace tetraédrico desde 109.5° a 104.5° . Por otra parte, los dos orbitales híbridos sp^3 , que contienen a los dos pares de electrones no enlazantes, tienen un mayor carácter s , lo que explica el aumento del ángulo de enlace desde 109.5° a 114° . El aumento del ángulo de enlace entre los pares de electrones no compartidos tiene un efecto estabilizante al disminuir la repulsión electrónica entre los mismos.

En el metanol el ángulo del enlace C-O-H es de 108.9°. Este ángulo es mayor que en el agua debido a la presencia del grupo metilo, mucho más voluminoso que el átomo de hidrógeno, que contrarresta el efecto de compresión del ángulo de enlace que provocan los dos pares de electrones no enlazantes. Las longitudes de enlace O-H son aproximadamente las mismas en el agua que en los alcoholes, pero la distancia de enlace C-O es bastante mayor (1.4 Å) debido al mayor radio covalente del carbono en comparación con el del hidrógeno.

Oxidación de alcoholes.

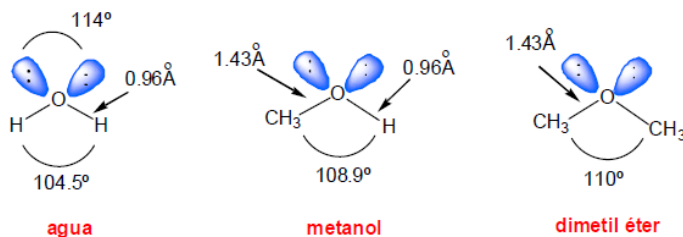
La oxidación de los alcoholes es una reacción orgánica muy común porque, según el tipo de alcohol y el oxidante empleado, los alcoholes se pueden convertir en aldehídos, en cetonas o en ácidos carboxílicos. La oxidación de un alcohol se consigue cuando el número de enlaces C-O aumenta en el átomo de carbono del carbinol (C-OH). A continuación, se comparan los distintos estados de oxidación que pueden adquirir los alcoholes primarios, secundarios y terciarios.



2.2.4 Éteres y Epóxidos

La Estructura.

Los éteres son compuestos de fórmula R-O-R' en la que R y R' pueden ser grupos alquilo o arilo (fenilo). Los éteres podrían considerarse derivados del agua, por simple sustitución de los átomos de hidrógeno por grupos alquilo. En la siguiente figura se indican, a modo de comparación, las estructuras del agua, el metanol y el dimetil éter.

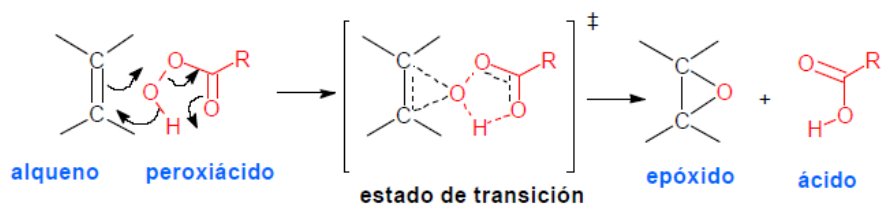


Los éteres se caracterizan por su falta de reactividad química lo que les hace ser muy empleados como disolventes en un gran número de reacciones orgánicas. El éter de mayor importancia comercial es el dietil éter, llamado también éter etílico o simplemente éter.

Los éteres carecen del grupo hidroxilo polar de los alcoholes pero siguen siendo compuestos polares. El momento dipolar de un éter es la suma de cuatro momentos dipolares individuales. Cada uno de los enlaces C-O está polarizado y los átomos de carbono llevan una carga positiva parcial. Además, los dos pares de electrones no compartidos contribuyen al momento bipolar general.

La Estructura de los Epóxidos.

Los epóxidos, éteres cíclicos de tres eslabones, se pueden obtener por reacción de alquenos con peroxiácidos (RCO_3H). El peroxiácido reacciona con el alqueno mediante una reacción electrofílica concertada en la que los enlaces se forman y se rompen al mismo tiempo. La reacción entre la olefina y el peroxiácido tiene lugar mediante un único paso mecanístico y los productos del proceso son el epóxido y el ácido carboxílico.

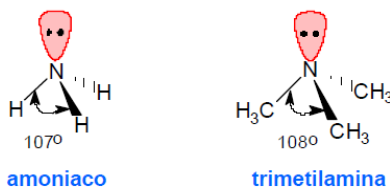


Como la reacción de epoxidación tiene lugar en un solo paso la estereoquímica presente en el alqueno se retiene en el epóxido. El ácido peroxibenzoico (PhCO_3H) y el ácido m-cloroperoxibenzoico ($\text{m-ClC}_6\text{H}_4\text{CO}_3\text{H}$, MCPBA) son dos de los reactivos de más empleados en reacciones de epoxidación.

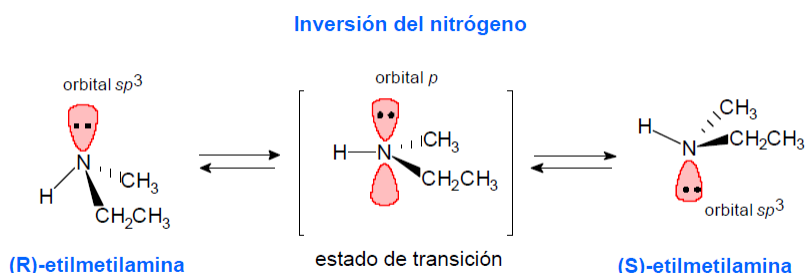
2.2.5 Aminas

La Estructura.

Se pueden considerar a las aminas como compuestos nitrogenados derivados del amoniaco ($:\text{NH}_3$) en el que uno o más grupos alquilo o arilo están unidos al nitrógeno. El átomo de nitrógeno de la molécula de amoniaco contiene un par electrónico libre, de manera que la forma de esta molécula, considerando en ella al par de electrones no enlazantes, es tetraédrica ligeramente distorsionada. El par aislado de electrones no enlazantes ocupa una de las posiciones tetraédricas. El ángulo del enlace H-N-H del amoniaco es de 107° , y tanto la forma de la molécula como el valor anterior se pueden explicar admitiendo una hibridación sp^3 en el átomo de nitrógeno. El par electrónico libre provoca una compresión del ángulo que forman entre sí los orbitales híbridos sp^3 , reduciéndolo de 109° a 107° grados. En las aminas, como la trimetilamina ($(\text{CH}_3)_3\text{N}:$), el ángulo del enlace C-N-C no está tan comprimido como en el amoniaco porque los grupos alquilo, más voluminosos que los átomos de hidrógeno, abren ligeramente el ángulo, como se muestra a continuación.



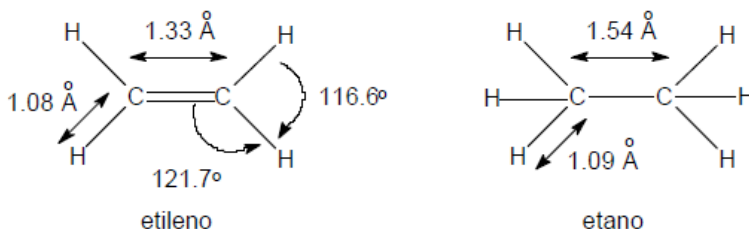
La consecuencia más importante que cabría extraer de la hibridación sp^3 del átomo de nitrógeno de las aminas es que una amina, formada por tres sustituyentes distintos enlazados al átomo de nitrógeno, contendría un centro estereogénico y, en consecuencia, no se podría superponer con su imagen especular, y por tanto debería ser ópticamente activa. Sin embargo, una amina con tres sustituyentes diferentes no presenta actividad óptica debido a la interconversión de enantiómeros. Este fenómeno se conoce como inversión del nitrógeno, y se produce a través de un estado de transición en el que el átomo de nitrógeno presenta hibridación sp^2 y el par de electrones no enlazantes ocupa el orbital p .



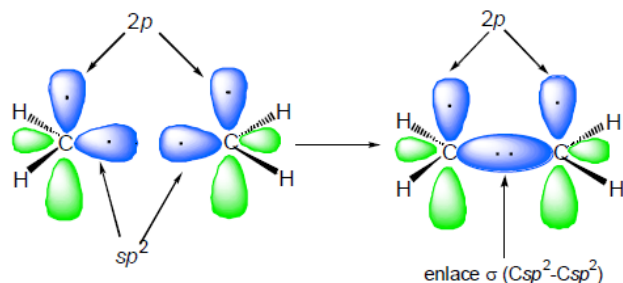
2.2.6 Alquenos

La Estructura.

Los alquenos son hidrocarburos con enlaces dobles carbono-carbono. Se les denomina también olefinas. El alqueno más simple es el etileno cuya fórmula molecular es C_2H_4 . El doble enlace se representa, en una estructura de Lewis, mediante dos pares de electrones entre los átomos de carbono. La longitud del enlace $C=C$ en el etileno es de 1.33 \AA , mucho más corto que el enlace simple $C-C$ del etano que es de 1.54 \AA . La longitud del enlace $C-H$ en el etileno es de 1.08 \AA , ligeramente menor que el enlace $C-H$ en el etano que es de 1.09 \AA . Los ángulos de enlace de $C-CH$ y $H-C-H$ son de 121.7° y 116.6° respectivamente.



Estas distancias y ángulos de enlace se pueden explicar admitiendo que los dos átomos de carbono que forman el doble enlace presentan una hibridación sp^2 y que el doble enlace está constituido por un enlace σ y un enlace π . El enlace σ se forma por solapamiento de los orbitales sp^2 de cada átomo de carbono. Cada uno de los enlaces $C-H$ se forma por solapamiento de un orbital híbrido sp^2 del carbono con el orbital $1s$ del hidrógeno.



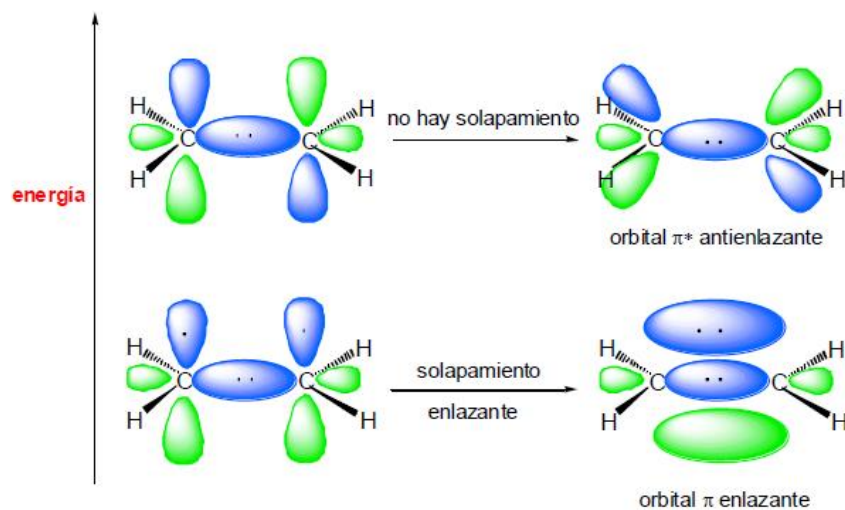
El enlace π

En la región de enlace carbono-carbono deben entrar dos electrones más. Cada átomo de carbono contiene todavía un orbital 2p no hibridado. El orbital 2p consta de dos lóbulos y a cada uno se le da un signo que representa el signo algebraico de la función de onda en las diferentes regiones. Los signos de la función de onda no representan cargas. Indican que la función de onda de un orbital 2p tiene valor cero en el átomo de carbono. A esto se le denomina un nodo. Los nodos son puntos que marcan un cambio de signo de la función de onda.

Para que los dos orbitales p se recubran eficazmente, deben estar orientados paralelamente entre sí y perpendicularmente a la estructura del enlace σ , y además el signo de la función de onda tiene que coincidir. Para que esto ocurra, la estructura de los enlaces σ tiene que ser coplanar y los seis núcleos atómicos implicados en el doble enlace tienen que estar en el mismo plano. Si esto ocurre, los dos orbitales paralelos p están lo suficientemente cerca para solaparse en posición lateral y se pueden combinar de dos maneras:

- Quando se recubren los lóbulos del mismo signo se forma un orbital molecular enlazante π .
- Si los signos de la función de onda no coinciden se genera un orbital molecular antienlazante π^* .

En el estado fundamental de un alqueno, los dos electrones que forman el enlace p entre los átomos de carbono están en el orbital molecular enlazante π .



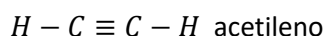
El solapamiento de los orbitales p es menos eficaz que el solapamiento frontal por el que se forman los orbitales σ . Por consiguiente un enlace π es más débil que un enlace σ .

La longitud del enlace C-H es menor en el etileno que en el etano por dos razones: Primera, el enlace σ del etileno está formado por el solapamiento de dos orbitales sp^2 del carbono (33.3% de carácter s), mientras que el enlace σ en el etano está formado por el solapamiento de dos orbitales sp^3 (25% de carácter s). Segunda, el solapamiento de los orbitales p que forman el enlace π aproxima a los dos átomos de carbono.

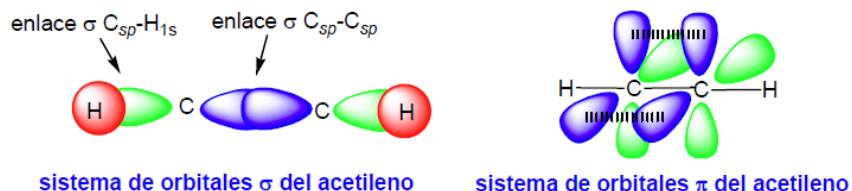
2.2.7 Alquinos

La Estructura.

Los alquinos son hidrocarburos que contienen un triple enlace C-C. Se les denomina también hidrocarburos acetilénicos porque derivan del alquino más simple que se llama acetileno. La estructura de Lewis del acetileno muestra tres pares de electrones en la región entre los núcleos de carbono.



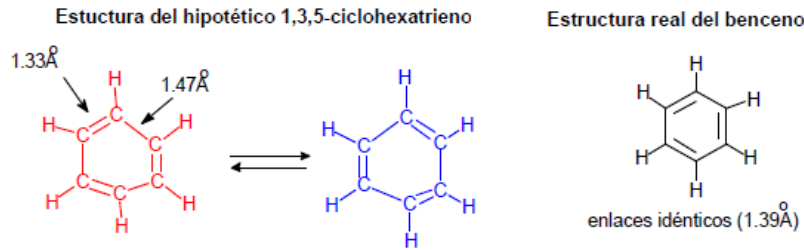
El acetileno tiene una estructura lineal que se explica admitiendo una hidridación sp en cada uno de los átomos de carbono. El solapamiento de dos orbitales sp entre sí genera el enlace σ C-C. Por otra parte, el solapamiento del orbital sp con el orbital $1s$ del hidrógeno forma el enlace σ C-H. Los dos enlaces π se originan por solapamiento de los dos orbitales p que quedan en cada uno de los dos átomos de carbono. El solapamiento de estos orbitales forma un cilindro de densidad electrónica que circunda al enlace σ C-C.



2.2.8 Benceno

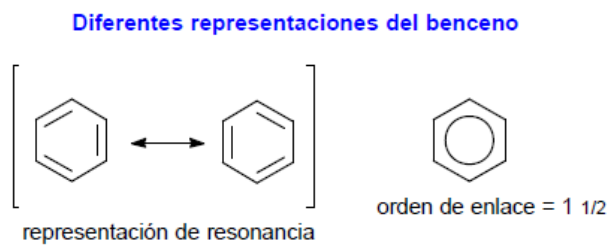
La Estructura.

La primera estructura para el benceno fue propuesta por el químico alemán Friedrich August Kekulé von Stradonitz (1829-1896) en 1865 y consistía en una mezcla en equilibrio de dos ciclohexatrienos, formados con enlaces sencillos y dobles alternados. En la estructura de Kekulé los enlaces sencillos serían más largos (1.47 Å) que los enlaces dobles (1.33 Å). Cuando se desarrollaron los métodos físicos de determinación estructural y se pudo medir la distancia de enlace C-C del benceno se encontró que todas las distancias eran iguales y median 1.39 Å, que es un promedio entre la distancia de un enlace doble (1.33 Å) y un enlace simple (1.47 Å).



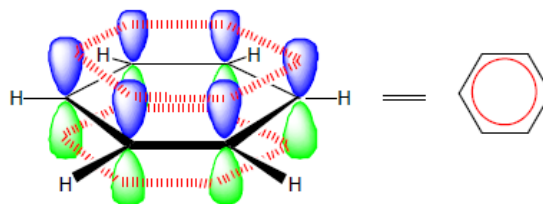
Aparte de las características físicas del benceno, que no resultan explicadas por las estructuras de 1,3,5-ciclohexatrieno, existen una serie de propiedades químicas del benceno que tampoco resultan explicadas por las estructuras de enlaces dobles alternados que propuso Kekulé. Por ejemplo, el benceno no reacciona con halógenos (X_2 , $X=Cl, Br, I$) o con haluros de hidrógeno (HX , $X=Cl, Br, I$) como lo haría un compuesto poliéxico. Además, la hidrogenación del benceno es mucho más lenta que la de los alquenos y requiere condiciones muy drásticas: alta presión de hidrógeno y empleo de catalizadores muy activos. El benceno es, en comparación con los alquenos y los polienos, un compuesto más estable y la estructura del 1,3,5-ciclohexatrieno no puede explicar esta estabilidad adicional.

La remarcable estabilidad del benceno se puede explicar si se admite la deslocalización de la densidad electrónica asociada a los orbitales p . Las estructuras resonantes se diferencian en la distribución de la densidad electrónica pero no en la posición relativa de los átomos que las integran. En realidad el benceno es un híbrido de resonancia cuyos enlaces π están deslocalizados, con un orden de enlace de aproximadamente $1 \frac{1}{2}$ entre los átomos de carbono adyacentes. Esto explica que las longitudes de enlace C-C en el benceno sean más cortas que las de los enlaces simples, pero más largas que las de los dobles enlaces. Como los enlaces π están deslocalizados en el anillo a menudo se inscribe un círculo en el hexágono, en lugar de trazar los enlaces dobles localizados.



Por tanto, el benceno consiste en un anillo formado por seis átomos de carbono con hibridación sp^2 , enlazados entre sí mediante enlaces σCsp^2-Csp^2 . Cada uno de los átomos de carbono se enlaza además a un átomo de hidrógeno mediante un enlace σCsp^2-H1s . Todos los enlaces C-C tienen la misma longitud y todos los ángulos de enlace son de 120° . Como los átomos de carbono presentan hibridación sp^2 , cada átomo de carbono tiene un orbital π perpendicular al plano del anillo que se solapa con los orbitales p de los carbonos contiguos para formar un círculo de densidad electrónica π por encima y por debajo del plano molecular. La representación del benceno como un hexágono regular con un círculo en el centro evoca el solapamiento cíclico de los seis orbitales $2p$.

Representación de la densidad electrónica π del benceno



Generalización de la aromaticidad o Regla de Hückel

Condiciones para la aromaticidad

Para que un compuesto sea aromático, y por tanto posea una elevada estabilidad termodinámica y una reactividad química diferente de la de los alquenos y polienos conjugados, debe cumplir las siguientes condiciones:

- 1) Su estructura debe ser cíclica y debe contener enlaces dobles conjugados.
- 2) Cada átomo de carbono del anillo debe presentar hibridación sp_2 , u ocasionalmente s_p , con al menos un orbital p no hibridado.
- 3) Los orbitales p deben solaparse para formar un anillo continuo de orbitales paralelos. La estructura debe ser plana o casi plana para que el solapamiento de los orbitales p sea efectivo.
- 4) Además debe cumplir la regla de Hückel cuyo enunciado es el siguiente:
 - *Para que un compuesto sea aromático el número de electrones p en el sistema cíclico tiene que ser $4n+2$, siendo n un número entero.*
 - *Si el número de electrones p en el sistema cíclico es $4n$, siendo n un número entero, el compuesto es antiaromático.*

Al emplear la regla de Hückel se debe estar seguro que el compuesto bajo consideración cumple con los criterios de un sistema aromático o antiaromático, es decir debe tener un anillo continuo de orbitales p que se solapan en una conformación plana.

El benceno es un [6]anuleno con un anillo continuo de orbitales p que se solapan. En el benceno hay seis electrones π de modo que es un sistema $4n+2$, con $n=1$. La regla de Hückel predice que el benceno será aromático.

El ciclobutadieno es un [4]anuleno con un anillo continuo de orbitales p que se solapan pero tiene cuatro electrones π . Como es un sistema $4n$, con $n=1$, la regla de Hückel predice que el ciclobutadieno será antiaromático.

2.2.9 Aldehídos y Cetonas

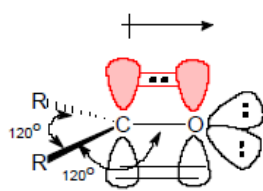
La Estructura.

Los aldehídos y cetonas, junto con los ácidos carboxílicos, los ésteres, las amidas y los cloruros de ácido, se caracterizan por contener en su estructura el grupo funcional carbonilo (C=O).

Clase	Fórmula general
aldehído	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$
cetona	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$
ácido carboxílico	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$
éster	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}'$
amida	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NHR}'$
anhidrido de ácido	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$
cloruro de ácido	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$

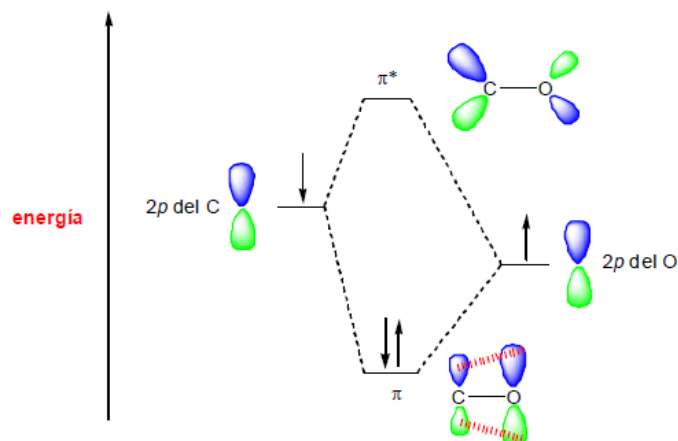
El átomo de carbono y el átomo de oxígeno que forman el grupo carbonilo se encuentran unidos mediante dos enlaces: uno σ y otro π . El átomo de carbono del grupo carbonilo presenta hibridación sp^2 y está enlazado al átomo de oxígeno y a otros dos átomos mediante tres enlaces σ coplanares, separados entre sí 120° . El segundo enlace entre el carbono y el oxígeno, el enlace π , se forma por solapamiento del orbital p no hibridado del carbono con un orbital p del átomo de oxígeno. El doble enlace entre el carbono y el oxígeno es semejante en su estructura orbitalica al doble enlace de los alquenos, aunque el doble enlace del grupo carbonilo es un poco más corto y fuerte.

	longitud	energía
enlace C=O de cetona	1.23 Å	178 Kcal/mol
enlace C=C de alqueno	1.34 Å	146 Kcal/mol



Como se acaba de explicar, el enlace p del grupo carbonilo se forma por combinación de un orbital $2p$ del carbono con un orbital $2p$ del oxígeno. Si los orbitales interaccionan de forma constructiva se forma un orbital molecular π enlazante y si la interacción es destructiva se forma un orbital molecular π^* antienlazante.

Orbitales moleculares π y π^* del grupo carbonilo



Los orbitales π y π^* del grupo carbonilo C=O se parecen a los orbitales π y π^* del doble enlace C=C, con la diferencia de que son menos simétricos. Los dos electrones del enlace π ocupan el orbital molecular π enlazante y debido a la forma de este orbital existe más probabilidad de encontrar un electrón en la proximidad del átomo de oxígeno electronegativo que en la proximidad del átomo de carbono más electropositivo.

Las cetonas y los aldehídos no pueden formar puentes de hidrógeno entre sí pero la presencia de dos pares de electrones no compartidos sobre el átomo de oxígeno permite la formación de puentes de hidrógeno con otros compuestos que tengan enlaces O-H o N-H. Por ejemplo, los aldehídos y las cetonas pueden formar enlaces por puentes de hidrógeno con las moléculas del agua o las de los alcoholes. Debido a estos puentes de hidrógeno, los aldehídos y las cetonas son buenos disolventes de sustancias polares, como los alcoholes.

2.2.10 Ácidos carboxílicos y derivados.

La Estructura.

A los compuestos que contienen el grupo carboxilo (abreviado -COOH o CO₂H) se les denomina ácidos carboxílicos. El grupo carboxilo es el origen de una serie de compuestos orgánicos entre los que se encuentran los haluros de ácido (RCOCl), los anhídridos de ácido (RCOOCOR), los ésteres (RCOOR'), y las amidas (RCONH₂).

Clase	Fórmula general
ácido carboxílico	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$
cloruro de ácido	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{Cl} \end{array}$
anhidrido de ácido	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{R} \end{array}$
éster	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OR}' \end{array}$
amida	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$
amida N-sustituida	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{NHR}' \end{array}$
amida N,N-disustituida	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{NR}'\text{R}'' \end{array}$

El grupo carboxilo, -COOH, es formalmente una combinación de un grupo carbonilo y de un hidroxilo. Algunos ácidos alifáticos se conocen desde hace cientos de años y sus nombres comunes reflejan sus orígenes históricos. El ácido carboxílico más simple, el ácido fórmico, es el causante de la irritación causada por la picadura de las hormigas (*del latín formica, hormiga*).

La nomenclatura IUPAC para los ácidos carboxílicos emplea el nombre del alcano que corresponde a la cadena más larga de átomos de carbono, que incluye al ácido carboxílico. La o final de alcanos se sustituye por el sufijo -oico, y se antepone la palabra ácido.

2.3 Materiales Polímeros^{III}

Definición

El conjunto de materiales conocido como plásticos posee unas características estructurales comunes que le confieren propiedades definidas, y que ha originado la denominación genérica anterior.

La característica común a todos ellos es que poseen naturaleza de polímero. Un polímero, como indica su denominación, es una sustancia formada por muchas (del griego poli) unidades iguales (del griego meros). Así, esencialmente, un polímero está formado por la unión repetitiva, mediante enlaces covalente, de unidades pequeñas de agrupaciones atómicas denominadas unidades monoméricas o unidades de monómero, formando largas y flexibles cadenas cuyo esqueleto es una hilera de átomos de C, por lo común de varios millares de átomos de longitud.

La transformación monómero/polímero se lleva a cabo mediante las reacciones de POLIMERIZACIÓN. Esas moléculas de gran tamaño se denominan macromoléculas.

El término "unidad monomérica" se refiere a la unidad que se repite en una cadena de un polímero, mientras que "monómero" se usa en el contexto de una molécula que consiste en una sola unidad monomérica. Dentro de cada molécula, los átomos están unidos mediante fuertes enlaces interatómicos covalentes.

MONOMERO ⇒ MONOMERO-MONOMERO-MONOMERO-MONOMERO (POLIMERO)

La característica necesaria para que un monómero polimerice es que exista en el monómero un doble enlace, generalmente un enlace doble C = C (Monómeros vinílicos, representados de forma general como CH₂ = CHX, donde X representa a un sustituyente) o que el monómero sea multifuncional en el que existan al menos dos grupos funcionales (bifuncional) distintos capaces de reaccionar entre sí mediante clásicas reacciones de condensación como las que se dan entre grupos ácido y alcohol o grupos ácido y amina.. Esto significa que la molécula que constituye el monómero debe contener dos o más grupos reactivos que le permitan realizar la unión y formar la macromolécula.

Los polímeros tienen ciertas características y difieren unos de otros, según sea la naturaleza química y física de sus unidades repetitivas en las cadenas.

Cuando a un material polímero se le incorporan ciertas sustancias —denominadas aditivos— para modificar sus propiedades, facilitar su transformación y mejorar su resistencia, el producto obtenido se denomina plástico. Por tanto podemos decir que un plástico es un polímero aditivado.

POLIMERO + ADITIVO = PLASTICO

El tamaño y la forma de los monómeros y el modo en que se empaquetan y se disponen en el material sólido final determinan, de forma significativa, las propiedades mecánicas y las características del procesado de los plásticos.

Conviene aclarar que no todas las moléculas grandes, de alto peso molecular se consideran macromoléculas. Por ejemplo, las moléculas de clorofila y de hemoglobina tienen un peso molecular elevado y no son macromoléculas, ya que su estructura no está formada por unidades más pequeñas repetidas un gran número de veces.

Para que una molécula de gran tamaño sea considerada polímero o macromolécula, además de cumplir la condición de estar formada por una serie de unidades pequeñas unidas secuencialmente, debe tener un peso molecular por encima de 10,000. Las moléculas formadas por la unión de monómeros pero que no alcanzan pesos moleculares elevados, es decir son de pequeño tamaño, se denominan oligómeros.

Estructura Química

La mayoría de los polímeros son compuestos orgánicos macromoleculares, es decir están formados por largas cadenas lineales, que consisten en una cadena principal o “esqueleto” a la cual se unen grupos laterales. La cadena principal suele estar compuesta por átomos de carbono unidos entre sí un gran número de veces. Forman largas cadenas, como consecuencia de la capacidad que tiene el átomo de carbono para enlazarse consigo mismo y con otros elementos (Macromoléculas formadas por secuencias de átomos de carbono y otros elementos).

También se encuentran presentes o se pueden intercalar, entre otros, los siguientes elementos:

- Valencia 1: H, F, Cl, Br, I
- Valencia 2: O, S
- Valencia 3: N
- Valencia 4: Si
- Valencia 5: P

, unidos por enlaces interatómicos covalentes, constituyendo lo que se denomina una cadena molecular.

La existencia de tantos compuestos orgánicos de diferentes tamaños se debe principalmente a:

- 1.- La capacidad del átomo de carbono para formar enlaces con otros átomos de carbono.
- 2.- La facilidad con que el átomo de carbono puede formar cadenas lineales, ramificadas, cíclicas, con enlaces sencillos, dobles o triples.
- 3.- El átomo de carbono, puede formar enlaces en las tres dimensiones del espacio.

En la Tabla A2 se da una clasificación simple de los distintos tipos de cadenas principales que pueden presentarse y en la Tabla A3 los grupos laterales más frecuentes.


CADENA PRINCIPAL		EJEMPLOS
Solamente átomos de carbono	Saturada $—C—C—C—C—C—$	POLIETILENO $—\left[\begin{array}{c} H \ H \\ -C-C- \\ H \ H \end{array} \right]_n—$ PP, PS, PVC, PB, PMMA, PTFE, etc
	No saturada $—C—C=C—C—C=C—C—$	POLIBUTADIENO $—\left[\begin{array}{c} H \ H \ H \ H \\ -C-C=C-C- \\ H \ H \ H \ H \end{array} \right]_n—$ IR, CR, etc.
	Más insaturada $—C=C—C=C—C=C—$	POLIACETILENO $—\left[\begin{array}{c} -C=C- \\ H \ H \end{array} \right]_n—$
Átomos de carbono y de oxígeno	$—C—O—C—O—C—O—C—O—$	POLIOXIMETILENO (POM) $—\left[\begin{array}{c} H \\ -C-O- \\ H \end{array} \right]_n—$
	$—C—C—O—C—C—O—C—C—O—$	POLIETILENOXIDO (PEO) $—\left[\begin{array}{c} H \ H \\ -C-C-O- \\ H \ H \end{array} \right]_n—$
Átomos de carbono y de nitrógeno	$—C—C—C—N—C—C—$	VARIOS TIPOS DE PA (Nylon) $—\left[\begin{array}{c} O \ H \ H \ H \\ -C-(CH_2)_p-C-N-(CH_2)_q-N- \\ \ \ \ \\ O \ H \ H \ H \end{array} \right]_n—$
Átomos de Carbono, oxígeno y nitrógeno	$—C—C—N—C—O—C—C—$	VARIOS TIPOS DE POLIURETANOS $—\left[\begin{array}{c} O \ H \ H \ O \\ -C-N-(CH_2)_q-N-C-O- \\ \ \ \ \\ O \ H \ H \ O \end{array} \right]_n—$
Anillos de carbono		POLICARBONATO (PC) $—\left[\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -O-C_6H_4-C-C_6H_4-O-C(=O)- \\ \\ CH_3 \end{array} \right]_n—$
		POLIETILENO TEREFTALATO (PETP) $—\left[\begin{array}{c} O \ O \\ -C-C_6H_4-C-O-CH_2-CH_2-O- \\ \ \end{array} \right]_n—$
		POLIBUTILENO TEREFTALATO (PBTP) $—\left[\begin{array}{c} O \ O \\ -C-C_6H_4-C-O-(CH_2)_4-O- \\ \ \end{array} \right]_n—$
		(PEEK) $—\left[\begin{array}{c} -O-C_6H_4-O-C_6H_4-C(=O)-C_6H_4- \\ \end{array} \right]_n—$
		POLIFENILENO ETÉR (PPE) $—\left[\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -C_6H_3-O- \\ \\ CH_3 \end{array} \right]_n—$

Tabla A2 – Tipos de cadenas poliméricas y casos de ejemplo

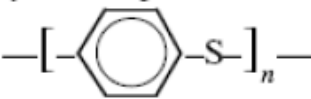
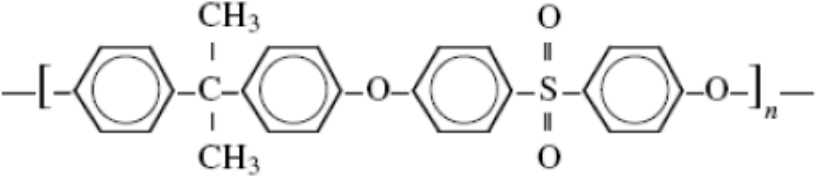
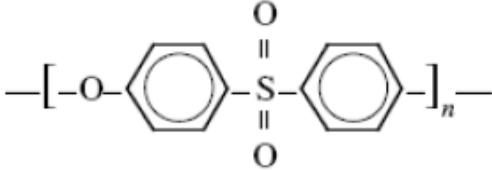
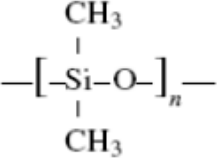
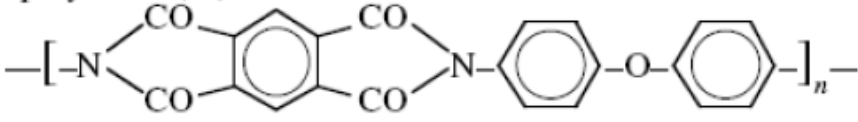
CADENA PRINCIPAL	EJEMPLOS
Combinación con átomos se azufre	POLIFENILENO SULFURO (PPS) 
	POLISULFONA (PSU) 
	POLIETER SULFONA (PES) 
Átomos de silicio y de oxígeno solamente	POLIDIMETILSILOXANO (GOMA DE SILICONA) 
Anillos múltiples	POLIIMIDA (PI) 

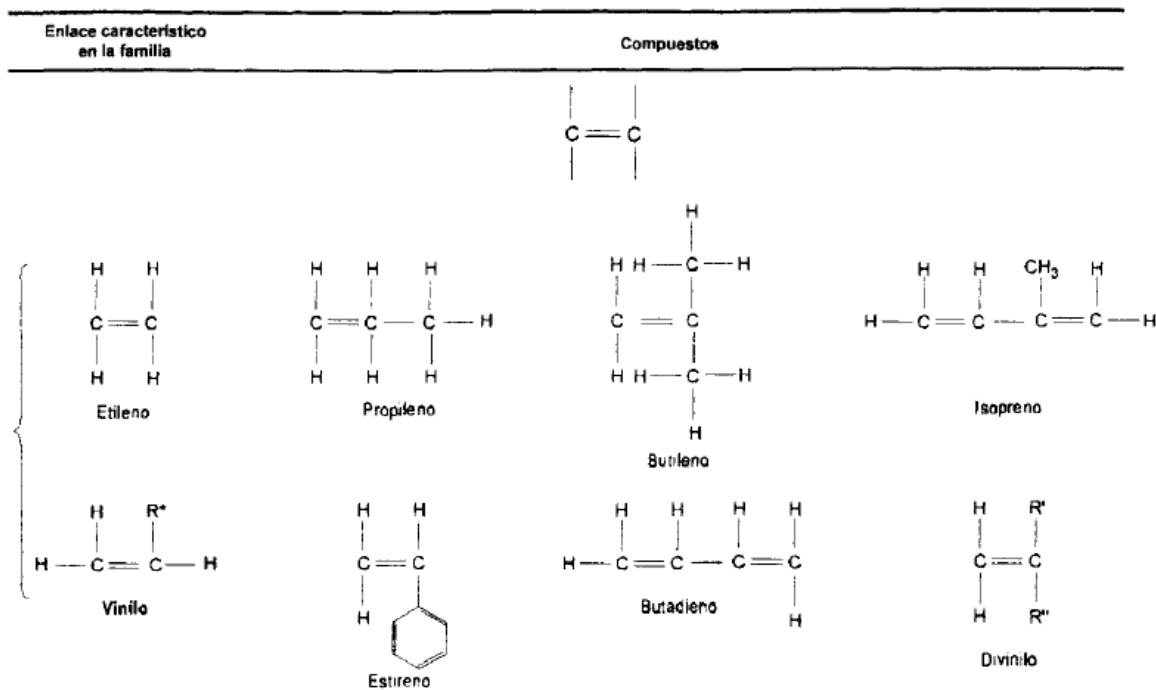
Tabla A2 – Tipos de cadenas poliméricas y casos de ejemplo...CONTINUACION

Tipos de unidades monoméricas

Hay dos tipos:

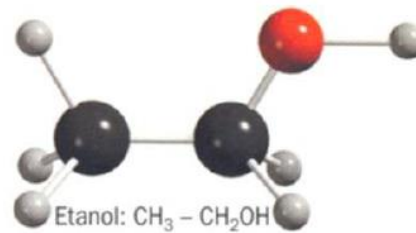
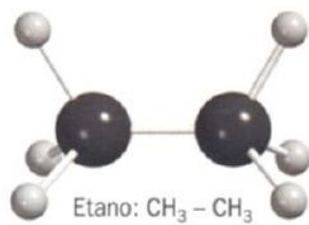
1.- Las olefinas o alquenos que poseen un solo grupo reactivo con dos enlaces activos que les permiten unirse covalentemente a otras unidades monoméricas. Estas se denominan bifuncionales y pueden enlazarse con otras dos unidades para formar estructuras moleculares bidimensionales en forma de cadenas.

A continuación se dan algunos de los monómeros más comunes, pertenecientes a este tipo, utilizados en la fabricación de productos plásticos.



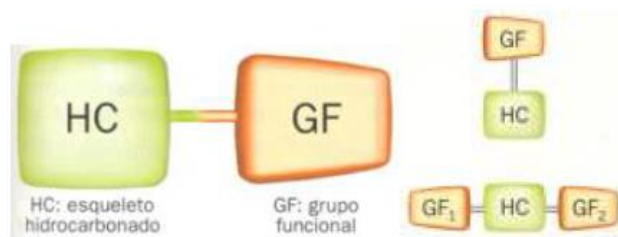
2.- Los compuestos funcionalizados que son sustancias orgánicas que tienen en la molécula —en la parte que interviene en la formación de la macromolécula— elementos como oxígeno, nitrógeno, cloro, azufre, etc. formando determinadas funciones orgánicas reactivas. Poseen al menos dos grupos reactivos en la molécula, siendo capaces, por tanto, de formar estructuras moleculares tridimensionales.

Si en la molécula de etano se reemplaza un átomo de hidrógeno por el grupo OH, llamado hidroxilo, se obtiene un nuevo compuesto: el etanol. Este compuesto, debido a la presencia del grupo OH, es mucho más reactivo que el etano y que los demás alcanos.

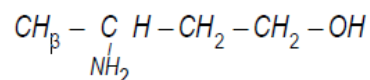


Igual que el etanol, muchas moléculas orgánicas constan de una parte poco reactiva, formada por átomos de carbono e hidrógeno, unida a un átomo o grupo de átomos, que se denomina grupo funcional, cuya reactividad es mucho mayor.

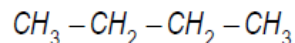
Un grupo funcional es un átomo o grupo de átomos presente en una molécula orgánica, que determina las propiedades químicas de dicha molécula. Una molécula puede tener un grupo funcional repetido varias veces, o incluso tener más de un grupo funcional.



Al identificar los grupos funcionales presentes en la molécula siguiente:



se puede observar que posee el grupo funcional $-\text{NH}_2$ (Amina) y el $-\text{OH}$ (Hidroxilo). La molécula dada puede considerarse un derivado del butano:



en el que se ha sustituido un átomo de hidrógeno del carbono 1 por un grupo OH, y otro átomo de H del carbono 3 por el grupo NH_2 .

2.3.1 Los Plásticos, su clasificación y principales tipos

Los plásticos se pueden agrupar o clasificar de maneras diferentes, resultando en algún momento ambiguas de tal forma que un plástico puede estar en grupos diferentes. La clasificación siguiente está basada en la propuesta hecha por Crawford (*Plastics Engineering, 3rd ed. R. J. Crawford, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1999*) que se basa en las propiedades más destacadas desde el punto de vista de

diseño de piezas y de la selección del material para una aplicación determinada. De acuerdo con esta clasificación a continuación se describen brevemente los principales tipos de plásticos, sus propiedades y ejemplos de plásticos pertenecientes a cada tipo.

2.3.1.1 Termoplásticos

Los termoplásticos son polímeros lineales, que pueden estar ramificados o no. Puesto que no se encuentran entrecruzados (*crosslinking*), son polímeros solubles en algunos disolventes orgánicos, capaces de fundir y son, por tanto, reciclables. Si los comparamos con los demás tipos de plásticos, los termoplásticos se fabrican y emplean en cantidades muy grandes y entre ellos los más frecuentes son los termoplásticos de uso general: Polietileno (PE), Polipropileno (PP), Poliestireno (PS) y Cloruro de Polivinilo (PVC).

Para que un polímero tenga aplicación como termoplástico debe de tener una temperatura de transición vítrea T_g (si se trata de un material amorfo), o una temperatura de fusión T_m (si se trata de un material cristalino), superior a la temperatura ambiente. Por lo general, los materiales termoplásticos presentan un buen conjunto de propiedades mecánicas, son fáciles de procesar y bastante económicos. La principal desventaja deriva del hecho de que son materiales que funden, de modo que no tienen aplicaciones a elevadas temperaturas puesto que por encima de la T_g comienza a reblandecer, con la consiguiente pérdida de propiedades mecánicas.

Existen otros termoplásticos de altas prestaciones, que reciben su nombre debido a la característica de poder reemplazar a algunos materiales metales como el aluminio debido a que poseen propiedades mecánicas excepcionalmente buenas. Sin embargo, como ya lo comentamos las propiedades de los plásticos a diferencia de los metales, se ven muy afectadas por la temperatura de trabajo y dado su marcado comportamiento visco elástico, sus propiedades mecánicas son fuertemente dependientes del tiempo de aplicación del esfuerzo. En este sentido, todos los plásticos de altas prestaciones están en desventaja comparados con los metales, sin embargo también presentan grandes ventajas sobre estos, como baja densidad, resistencia a muchos líquidos que corroen a los metales y se procesan más fácilmente y se pueden producir piezas con diseños más complicados que los metales.

Los plásticos de altas prestaciones se obtienen por polimerización de monómeros que incorporan anillos de benceno en la cadena del polímero. Estos anillos aromáticos dan rigidez a la cadena y confieren temperaturas de fusión elevadas, de modo que el plástico podrá exponerse a temperaturas superiores a los 200 C (y en ocasiones superiores a los 300 C) durante periodos prolongados de tiempo manteniendo sus propiedades mecánicas.

Ejemplos de estos materiales son los plásticos de la familia de las poliimidias (PI), poliariletercetonas (PAEK) poliésteres aromáticos (APE), polisulfonas (PSU) entre otros. Por lo general estos materiales resultan ser más caros y más difíciles de procesar que los termoplásticos de uso general.

2.3.1.2 Termoestables

Los plásticos termoestables, son materiales que adquieren un estado final reticulado o entrecruzado molecular (crosslinking), que los hace insolubles e incapaces de fundir. A estos materiales se llega partiendo de materias primas de bajo peso molecular de las que se obtiene, en una primera fase, un producto intermedio (pre-polímero), muy poco o nada reticulado, todavía capaz de fundir y fluir, y por tanto de rellenar un molde. La reticulación espacial que da lugar a la formación de la macromolécula termoestable tiene lugar por reacción química (curado) durante el moldeo de la pieza. Puesto que no funden y no reblandecen son materiales muy buenas propiedades a elevadas temperaturas. Junto con su alta resistencia térmica presentan alta resistencia química, rigidez, dureza superficial, buena estabilidad dimensional, entre otras ventajas sobre otros materiales.

Algunos ejemplos de este tipo de materiales son los poliuretanos reticulados (PUR), las resinas de fenol-formaldehído (fenoplastos) y las resinas amina-formaldehído (aminoplastos).

2.3.1.3 Elastómeros

Los plásticos elastómeros o cauchos son generalmente poli-butadienos o compuestos que contienen dobles enlaces en la cadena principal, de modo que las cadenas del polímero se encuentran enrolladas sobre sí mismas, lo que les confiere una gran flexibilidad. Estos materiales son capaces de soportar deformaciones muy grandes recuperando su forma inicial una vez que se elimina el esfuerzo. En los elastómeros suele producirse un entrecruzamiento parcial de las cadenas para evitar que cada vez que estos materiales se ven sometidos a un esfuerzo las moléculas se deslicen unas sobre otras, lo que provocaría deformaciones irreversibles. El entrecruzamiento o curado a que se somete a estos materiales es similar al de los termoestables, pero en este caso el grado de entrecruzamiento es mucho más bajo, puesto que debe ser suficientemente espaciado, de modo que no impida el des-enrollamiento de las cadenas, que es en definitiva lo que confiere al material la capacidad de recuperar su forma inicial cuando cesa el esfuerzo al que es sometido.

Los elastómeros son materiales muy tenaces, resistentes a aceites y grasas y al ozono, y presenta buena flexibilidad a bajas temperaturas. De hecho todos los elastómeros tienen temperaturas de transición vítrea inferiores a la temperatura ambiente. Presentan sin embargo algunas de las desventajas de los termoestables: requieren un procesado lento, lo que consume grandes cantidades de tiempo y energía, y en un principio no son reciclables.

2.3.1.4 Compuestos

Los compuestos son materiales con muy buenas propiedades mecánicas; elevada dureza y resistencia a la tracción. Están formados por dos componentes inmiscibles que forman dos fases separadas, lo que les confiere propiedades muy interesantes. Constan de una matriz, que se trata generalmente de un polímero termoplástico, aunque ocasionalmente puede ser termoestable, y de una carga, que suele

tratar de una fibra con muy buena resistencia a la tracción, por lo general fibra de vidrio o de carbón. Las propiedades de los materiales compuestos no solo dependerán de las características de cada componente, sino también de la naturaleza de la interface. En estos materiales la carga o refuerzo mejora las propiedades de la matriz polimérica, de modo que combinan las ventajas de los termoplásticos o termoestables, según se trate, con las del refuerzo. En contraposición estos materiales resultan caros y su procesado es más complejo que el de otros materiales.

2.3.1.5 Plásticos Espumados

Son por lo general termoplásticos con una estructura celular, que contienen grandes proporciones de celdillas finas llenas de gas. Estas celdillas pueden ser cerradas o abiertas. Las propiedades físicas de los materiales resultantes serán intermedias entre las del sólido y las del gas. En los plásticos espumados se consiguen importantes reducciones de la densidad, conductividad térmica, propiedades dieléctricas y disipación de energía acústica y mecánica.

En la mayoría de las propiedades de los plásticos espumados se cumple la ley de mezclas. La *densidad* del material celular disminuye proporcionalmente a la fracción volumétrica de la fase gaseosa. La *conductividad térmica* de los gases es muy inferior a la de los sólidos, de modo que la transferencia de calor por conducción disminuye linealmente al disminuir la densidad de espuma. Igualmente la *conductividad eléctrica*, la constante dieléctrica y las pérdidas dieléctricas disminuirán proporcionalmente a la disminución de la densidad. En cuanto a las *propiedades mecánicas* el efecto de los agentes espumantes se pone claramente de manifiesto en la rigidez y absorción de impactos de las piezas. La rigidez de un producto celular es relativamente alta si se utiliza como base el peso de muestra (en lugar del espesor o la sección del material) y lo mismo ocurre con la energía de impacto. Por otra parte los materiales celulares pueden usarse tanto como *aislantes del sonido* generado directamente en el aire como del sonido resultante de vibraciones resonantes de las estructuras.

2.3.1.6 Cristales Líquidos (LCP)

Los cristales líquidos son termoplásticos basados en poliésteres aromáticos que presentan estructuras altamente ordenadas al menos en una dirección espacial, incluso en estado líquido o fundido. Cuando estos materiales son sometidos a un esfuerzo las moléculas pueden deslizarse unas sobre otras, pero sin llegar a perder nunca la estructura ordenada. Esta estructura tan especial les confiere propiedades térmicas, mecánicas y ópticas excepcionales. Estos plásticos han despertado gran interés debido a que presentan amplias aplicaciones tecnológicas, especialmente en los dispositivos de visualización gráfica.

2.4 Polímeros Termoestables^{IV}

La naturaleza nos ha demostrado la tendencia que tiene para producir polímeros, como se puede observar por la existencia de las macromoléculas naturales tales como las proteínas, los carbohidratos y el hule natural. El primer polímero sintético (la resina fenol-formaldehído) fue desarrollada por *Baekeland* en 1909 [1]. Modificaciones de polímeros naturales utilizando azufre (la vulcanización del hule natural) fue descubierto mucho antes de que *Goodyear* fuera capaz de producirlo en 1839 [2]. Todas estas actividades fueron realizadas sin entender el concepto de macromolecular. La hipótesis macromolecular fue propuesta en 1920 por *Staudinger*. Con el desarrollo de la ciencia y tecnología de los polímeros, estos se han estado utilizando en aplicaciones si otros materiales no podían utilizarse o como remplazos de los materiales convencionales. En base a lo anterior podemos establecer que los polímeros son materiales relativamente nuevos y han probado ser muy buenas alternativas a los materiales originales en una variedad de aplicaciones. La utilización de polímeros como remplazo de materiales convencionales se debe a sus beneficios tales como: bajo peso, costos viables, facilidad para su procesamiento y la alta disponibilidad y rango de modificaciones potenciales para adquirir las propiedades específicas requeridas por alguna aplicación.

Los polímeros sintéticos pueden también ser clasificados de manera general como polímeros termoplásticos y polímeros termoestables. Los primeros tienden a reblandecerse bajo la acción del calor y endurecen si son enfriados y esto puede suceder de manera repetida. En el caso de los polímeros termoestables al estar bajo la acción del calor reaccionan de manera química (curado) y se transforman en un material que ya no reblandece ni puede disolverse en algún solvente. Este comportamiento de no reblandecer y/o no ser soluble del polímero curado se debe a la formación de una estructura de red tridimensional. Los polímeros termoestables pueden a su vez clasificarse en resinas termoestables con bajo peso molecular y hules o elastómeros con alto peso molecular como características.

Concepto de estructura de red tridimensional

El término “estructura de red” es ampliamente utilizado para describir la estructura de materiales sólidos. Una estructura de red atómica o molecular es el fundamento de la coherencia mecánica de dichos materiales. Un enrejado de un material sólido donde los iones y cationes se mantienen unidos debido a las fuerzas de atracción iónicas es un ejemplo de una estructura de red. Cuando este material sólido es fundido o disuelto en algún solvente, la red se rompe y se pierde la integridad estructural. El diamante es un ejemplo clásico de una estructura de red covalente, en donde cada átomo de carbono está unida por enlace covalente a sus vecinos formando una estructura tetraédrica. La estructura es básicamente una estructura tridimensional macromolecular responsable de la remarcable dureza en contraste con la versión alotrópica, el grafito.

mediante el uso de FTIR (*Fourier Transform Infrared*) o NMR (*Nuclear Magnetic Resonance*) espectroscopia o por la reacción de calor utilizando DSC (*Differential Scanning Calorimetry*).

El grado de curado puede ser expresado en términos de las reacciones de calor de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{H_0} \frac{dH}{dt}$$

Donde H_0 es el calor total liberado al completarse el curado y H es el calor liberado a partir del inicio de la polimerización y hasta el tiempo t . Si la reacción de curado envuelve solo una reacción química entonces la reacción de entrecruzado será determinada por una sola reacción de calor y el grado de curado será igual al número de grupos que reaccionaron de acuerdo al análisis de espectroscopia realizado. Por otro lado si el curado es determinado por varias reacciones químicas entonces la reacción de calor obtenida por el análisis de espectroscopia (DSC) representará el valor promedio de curado.

Varios modelos han sido propuestos para describir el curado de polímeros termoestables [11-13]. El modelo fenomenológico desarrollado por *Kamal* [14] es el mayormente utilizado para los análisis cinéticos isotérmicos. La ecuación general para el n^{mo} orden de reacción puede ser expresada de la siguiente manera:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_1(1 - \alpha)^n$$

donde K_1 es la constante de reacción y n es el orden de la reacción. En muchas reacciones, los nuevos grupos (producidos como resultado del curado) catalizan la reacción de curado. Por ejemplo, el grupo hidroxil formado durante el curado de una resina epoxídica cataliza la reacción epoxy-amina. La ecuación para una reacción de autocatalización de curado puede ser expresada de la siguiente manera:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (K_1 + K_2\alpha^m)(1 - \alpha)^n$$

Donde K_2 representa la constante de reacción para un curado auto catalítico, m y n son los exponentes cinéticos y $(m + n)$ indican el orden general de la reacción de curado. Nótese que cuando $K_2=0$, la ecuación se reduce al modelo no catalítico.

Cuando se utilizan datos experimentales de DSC, la extensión de los datos de reacción y velocidad de reacción deben ser obtenidos y ajustados a partir de las ecuaciones cinéticas. La velocidad inicial de reacción en $\alpha=0$, es usada para definir K_1 .

Las constantes cinéticas K_1 y K_2 pueden ser correlacionadas con la temperatura según la ecuación de Arrhenius mostrada a continuación:

$$K_i = A \exp \left[\frac{E_i}{RT} \right]$$

K_i and E_i son las constantes de velocidad y energías de activación, respectivamente. A es una constante, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta. Por ello, el modelo cinético descrito anteriormente permite el cálculo de la energía de activación (E), utilizando la regresión lineal de los datos a diferentes temperaturas. Una gráfica típica mostrando el efecto de la temperatura en la velocidad de reacción y la conversión de los radicales libres polimerizados de un material no saturado poliéster se muestran enseguida.

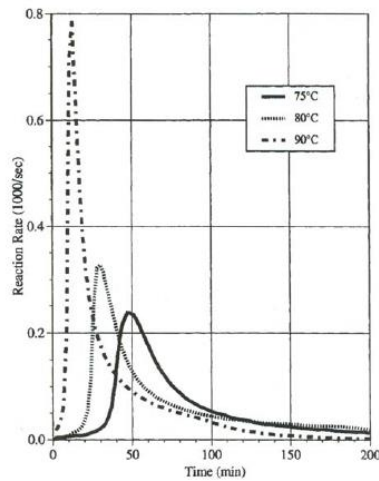


Figura 9- Velocidad de reacción isotérmica contra el tiempo de los radicales libres de una resina poliéster no saturado

Fuente: Polymer Engineering and Science, Muzumdar and Lee, 1996, 36, 943 © 1996, John Wiley and Sons Publishers

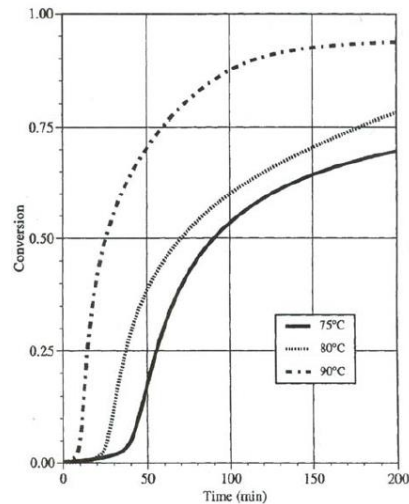


Figura 10- Perfil de conversión contra el tiempo de los radicales libres de una resina poliéster no saturado

Fuente: Polymer Engineering and Science, Muzumdar and Lee, 1996, 36, 943 © 1996, John Wiley and Sons Publishers

Interpretación molecular del curado.

Los polímeros termoestables presentan la reacción química del curado. Como se puede observar en la figura ZZ-1, el curado inicia por el crecimiento y formación de ramificaciones. Conforme avanza la reacción, el incremento en el peso molecular se acelera causando un incremento en la viscosidad, ejemplificado en la figura ZZ-2, y una disminución en el número total de moléculas. Eventualmente varias cadenas se unen entre sí en una estructura de red con peso molecular infinito. La transformación abrupta e irreversible de un estado líquido a uno elástico es llamado “punto gel” (gel point). El “punto gel” de una estructura de red entrecruzada puede ser definido como el instante en que el peso promedio del peso molecular tiende a infinito.

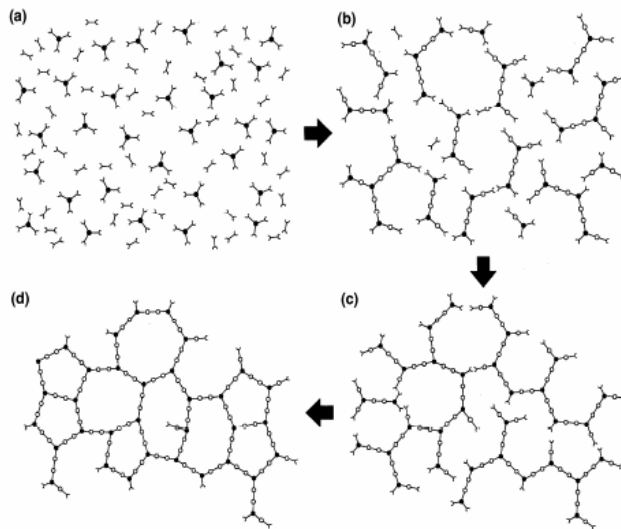


Figura 11- Representación esquemática en dos dimensiones del curado de un polímero termoestable. Para simplicidad se consideraron reactivos di-funcionales y tri-funcionales. El curado se inicia con el paso-A, solo hay monómeros y oligómeros no curados (a); el proceso continúa a través del crecimiento lineal y la formación de ramificaciones simultáneas hacia un paso-B con mayor viscosidad antes del punto gel (b); continúa con la formación de un material transformado a gel pero sin formación entrecruzada (c); y termina con un material completamente curado en el paso-C alcanzando la estructura de red entrecruzada.

Fuente: Prime, Chapter 6 “Thermosets” in Thermal Characterization of Polymeric Materials (E. A. Turi, ed.) Academic Press, San Diego (1997).

El progreso macroscópico del curado es ilustrado en la siguiente figura. En las etapas iniciales del curado, el termoestable puede ser caracterizado por el incremento en su viscosidad η . El punto de gel coincide con la aparición inicial de un valor no dependiente del tiempo del módulo de equilibrio estructural G_e . La reacción continúa más allá del punto de gel para conseguir la modificación del módulo estructural característico de un sistema completamente curado.

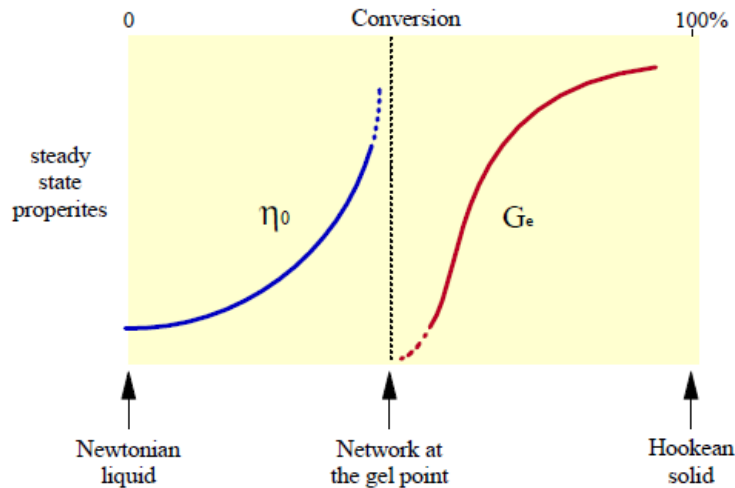


Figura 12- Desarrollo macroscópico de las propiedades mecánicas y reológicas durante la formación del sistema de entrecruzado, ilustrando el incremento en la viscosidad η_0 , la cual tiende a infinito en el punto de gel; la aparición del primer valor del módulo de equilibrio estructural G_e en el punto de gel y el incremento del módulo estructural con el término de la formación del sistema molecular entrecruzado.

Fuente: Prime, Chapter 6 "Thermosets" in Thermal Characterization of Polymeric Materials (E. A. Turi, ed.) Academic Press, San Diego (1997).

Gelatinización (*gelation*) es la formación incipiente de la estructura de red de un sistema entrecruzado y es la característica principal de un polímero termoestable. Un termoestable pierde su habilidad para fluir y ya no es posible procesarlo arriba del punto de gel, es por ello que la gelatinización (*gelation*) define el límite superior de la vida de trabajo del mismo.

En este punto hay que hacer una distinción entre el fenómeno de gelatinización molecular y su consecuencia, la gelatinización macromolecular. La gelatinización molecular sucede en un momento muy bien definido durante la reacción química, asumiendo que el mecanismo de reacción es independiente de la temperatura y libre de cualquier interacción no relacionada con el entrecruzado [7-9]. Es dependiente de la funcionalidad, reactividad y estequiometría de los reactivos. Consecuencias macroscópicas de la gelatinización incluyen un rápido acercamiento a viscosidades infinitas y el desarrollo de propiedades elásticas no presentes en la resina antes del punto de gel.

Gelatinización en sistemas poliméricos condensados ocurre típicamente entre el 50 y 80% de conversión (extensión de curado $\alpha = 0.5-0.8$). Para sistemas con reactivos altamente funcionales y con muchos radicales libres, la gelatinización puede ocurrir a grados de conversión mucho más bajos. El grado de conversión en el punto de gel es constante para un determinado termoestable, independiente de la temperatura de curado (es decir, la gelatinización es iso-conversional). Por esta razón el tiempo par punto de gel contra la temperatura puede usarse para medir la energía de activación del curado. La gelatinización usualmente no inhibe el curado (es decir, la velocidad de reacción permanece sin cambio), y no puede ser detectada por técnicas sensitivas solamente a las reacciones químicas tales como el DSC.

Después del punto de gel, la reacción continua hasta lograr la formación de una red infinita con incrementos sustanciales de densidad de entrecruzado, temperatura de transición al vidrio (T_g) y las propiedades físicas finales del sistema.

La vitrificación, es un fenómeno completamente distinto al de la gelatinización, puede o no ocurrir durante el proceso de curado dependiendo de la temperatura de curado utilizada con respecto a la temperatura $T_{g\infty}$ para un curado completo. La vitrificación es la formación vítrea del material debido a que la temperatura de transición T_g incrementa desde debajo de la temperatura de curado hasta arriba de la temperatura de curado como resultado del proceso mismo, y se define como el punto donde $T_g = T_{\text{curado}}$ [11]. La vitrificación puede suceder en cualquier etapa durante la reacción para formar un material vítreo sin gelatinización o uno con gelatinización. Esto puede evitarse curando a/o arriba de la temperatura de curado completo $T_{g\infty}$, que es la temperatura de transición vítrea para el sistema completamente curado. En el estado vítreo, la velocidad de reacción típicamente será reducida significativamente y será menor que la reacción química debido a que esta será controlada por la difusión de los reactivos. Es común que durante la vitrificación la velocidad de reacción se reduzca por 2 o 3 órdenes de magnitud. A diferencia que la gelatinización, la vitrificación es reversible por medio de calor, y el control químico del curado puede ser reestablecido aplicando calor suficiente para devitrificar el polímero termoestable parcialmente curado.

α	conversión química (de grupos epóxidos), extensión de curado
α_{gel}	conversión en el punto de gel
t_{gel}	tiempo para la gelatinización, <i>gel time</i>
t_{vit}	tiempo para la vitrificación
T_{cure}	temperatura de curado, un parámetro de proceso
T_g	temperatura de transición vítrea, una propiedad del material
T_{g0}	T_g para un termoestable sin curar con extensión de curado $\alpha = 0$
$_{\text{gel}}T_g$	T_g para un termoestable con extensión de curado α_{gel}
$T_{g\infty}$	T_g para un termoestable completamente curado con extensión de curado $\alpha = 1$

Tabla A4- Glosario de características de la reacción de curado.

Fuente: Prime, Chapter 6 "Thermosets" in Thermal Characterization of Polymeric Materials (E. A. Turi, ed.) Academic Press, San Diego (1997).

Un diagrama de curado isotérmico de tiempo, temperatura y transformación (TTT) se ilustra en la figura 13, es una herramienta muy útil para ejemplificar los cambios fenomenológicos que tienen lugar durante el proceso de curado como son gelatinización, vitrificación, curado completo y degradación [11,12]. Tres temperaturas críticas están definidas en el eje de temperatura del diagrama de curado TTT: T_{g0} , la temperatura de transición vítrea de un termoestable antes de ninguna reacción, $_{\text{gel}}T_g$, la temperatura en que coinciden la gelatinización y vitrificación, y $T_{g\infty}$, la temperatura de transición vítrea de un termoestable completamente curado. En este diagrama generalizado, los tiempos para gelatinización y para vitrificación son graficados en función de la temperatura de curado. A temperaturas por debajo de T_{g0} , la reacción tiene lugar en el estado vítreo y es por ello que ocurre lentamente. T_{g0} nos ayuda a definir las temperaturas de almacenamiento para los sistemas sin

reaccionar, por ejemplo para pre-mezclas de adhesivos congelados, 30-50C debajo de T_{g0} (dentro de la zona vítrea, es recomendado para contener efectivamente la reacción). Entre T_{g0} y $_{gel}T_g$, la resina líquida va a reaccionar sin gelatinización hasta que la temperatura de transición vítrea T_g coincida con la temperatura de curado, momento en que empezaría la vitrificación y la reacción cambiara a control por difusión. Nótese que la $_{gel}T_g$ es la temperatura en que suceden tanto la gelatinización y la vitrificación.

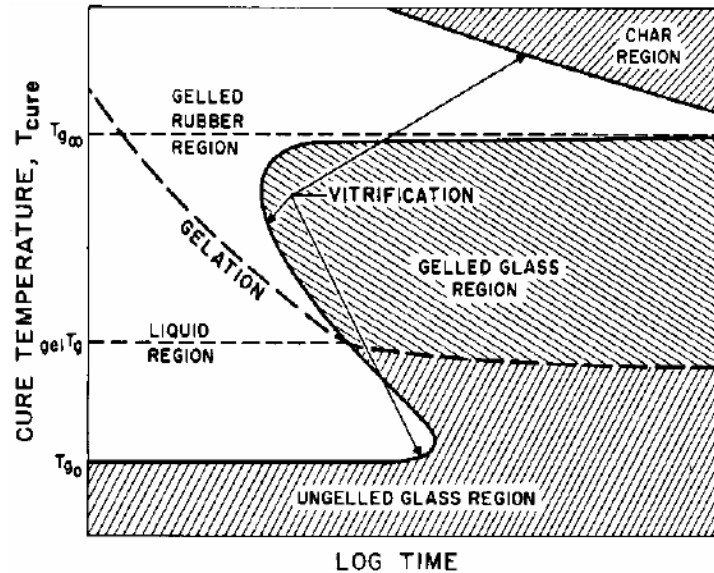


Figura 13- Diagrama generalizado de curado tipo tiempo-temperatura-transformación. Una gráfica de los tiempos a gelatinización y vitrificación durante un proceso de curado isotérmico contra la temperatura nos ayuda a delimitar las regiones de los 4 distintos estados de la materia: líquido, hule gelatinizado, vidrio gelatinizado y vidrio sin gelatinizar.

Fuente: J. B. Enns and J. K. Gillham, J. Appl. Polym. Sci. 28, 2567 (1983).

A temperaturas entre $_{gel}T_g$ y $T_{g∞}$, el líquido viscoso cambia a un fluido visco elástico, luego a un hule y finalmente a un estado vítreo. La gelatinización precede a la vitrificación, y una estructura de red elástica se forma y continúa desarrollándose hasta que la temperatura coincide con la temperatura de curado, donde la reacción puede cambiar a control por difusión. A temperaturas superiores a $T_{g∞}$, la estructura de red permanece en su estado tipo hule después de la gelatinización a menos que otra reacción ocurra como una degradación térmica o de oxidación del entrecruzado. Nótese que en la manufactura de compuestos a base de carbono, la degradación de la estructura de red es parte del proceso.

Nota IV: Toda esta sección 2.4 está basada en la referencias bibliográficas #24 y #26, citadas al final de esta publicación.

2.5 Plásticos Encapsulantes^V

Como ya planteamos anteriormente, el *Molding Compound* es un plástico encapsulante que debe tener adecuadas fuerza mecánica y adherencia a los componentes del empaquetado, así como una resistencia de interacción química con el ambiente y durante su utilización, resistencia eléctrica, baja expansión térmica, pero alta estabilidad térmica y resistencia a la humedad mientras está en funcionamiento dentro del rango de temperatura de operación al que fue diseñado. Es decir, debe de cumplir con los requerimientos del tipo de empaquetado y funcionalidad del componente electrónico.

Los materiales encapsulantes pueden clasificarse en función de la tecnología de encapsulado en los siguientes grupos: *molding compound*, *glob-top*, *potting*, *underfill* and *printing encapsulation*. Las resinas epóxicas son los materiales por excelencia en los *molding compounds*, siliconas, poliuretanos también son utilizados como materiales encapsulantes primarios o resinas. Otros materiales pueden ser agregados a los encapsulantes, denominados “aditivos”, para conseguir cambios funcionales y en las propiedades. La selección de estos “aditivos” es determinada por los requerimientos generales del material encapsulante, las condiciones y método de procesamiento, el costo y la disponibilidad. Un *molding compound* puede contener más de diez tipos de “aditivos” tales como: *fillers*, aceleradores, retardantes y agentes de curado. Cada uno de estos elementos tiene una función específica que contribuye con el proceso de encapsulado, su desempeño y la confiabilidad del método de empaquetado. Por ejemplo, los *fillers* de Silicio fundido utilizado en los *molding compound* reduce el coeficiente de expansión térmica (CTE) y aumenta la conductividad térmica del *molding compound*. Esto debe manifestarse en un mejor balance del estrés térmico entre el *molding compound* y los materiales adyacentes en las interfaces del paquete y por tanto mejorar la confiabilidad del componente electrónico. La química del material encapsulante afecta directamente sus propiedades, características de procesamiento y desempeño. Resinas epóxicas, siliconas, poliuretanos y fenoles son materiales polímeros comúnmente utilizados en encapsulantes para componentes electrónicos.

Resinas Epóxicas

Los polímeros son macromoléculas compuestas de cadenas largas de moléculas más pequeñas o monómeros. Los polímeros pueden ser lineales, ramificados o entrecruzados. Los polímeros termoestables como las resinas epóxicas son materiales polímeros líquidos con ramificaciones que desarrollan una estructura de red entrecruzada a través de una reacción química. El proceso de formación de estructura de red entrecruzada se conoce como el curado o endurecimiento del material porque pasa de un estado líquido a uno solidificado.

La forma más simple pero también más comúnmente utilizada de una resina epoxida se obtiene mediante la reacción de bisfenol A (BPA) y *epiclorohidrin* que resulta en (2,2-bis [4-(2'3' epoxi propoxi) fenil] propano) también conocido como diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA). La figura ZZ-4 muestra la notación química del monómero DGEBA y el polímero de peso molecular mayor.

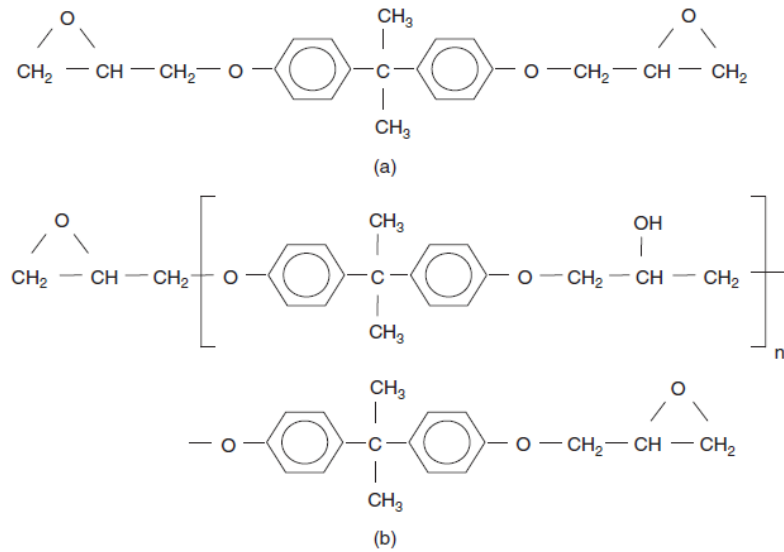


Figura 14 - Diglicidil Éter de Bisfenol A (DGBA) como: a) monómero; b) polímero de peso molecular alto

Fuente: Ardebili & Pecth, Encapsulation Technologies for Electronic Devices, 50 (James J. Licari - AvanTeco) Copyright © 2009 Elsevier Inc.

Las resinas Novolac se producen al reaccionar primeramente el fenol con un formaldehído y posteriormente el producto resultante reacciona con el epíclorohidrin para formar la resina como se muestra en la figura 15. Las resinas epóxidas Novolac curadas usando agentes de curado a base de aminas o anhídridos típicamente presentan muy buenas propiedades de alta temperatura y de resistencia química principalmente por su alta densidad de entrecruzado molecular y naturaleza de red a base de materiales aromáticos.

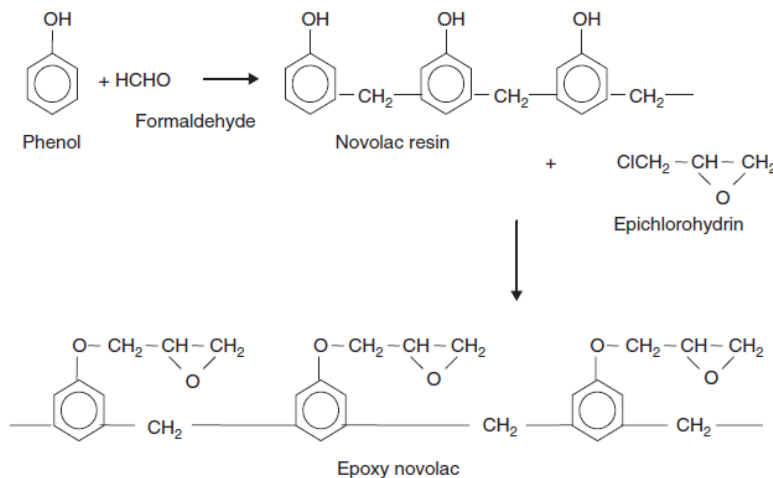


Figura 15 - Formación del Epoxi Novolac

Fuente: Ardebili & Pecth, Encapsulation Technologies for Electronic Devices, 51 (James J. Licari - AvanTeco) Copyright © 2009 Elsevier Inc.

El Molding Compound

El molding compound es una mezcla propietaria de varios materiales de una resina encapsulante con varios aditivos. Los principales constituyentes de un molding compound son las resinas, los agentes de curado (*hardeners*) y aceleradores o catalizadores. Los otros aditivos a la mezcla incluyen silicio fundido, agentes para unión (*coupling*), retardadores de flama, aditivos para disminuir estrés mecánico, promotores de adherencia, agentes colorantes y agentes para trampas iónicas.

La composición típica de un molding compound se muestra a continuación:

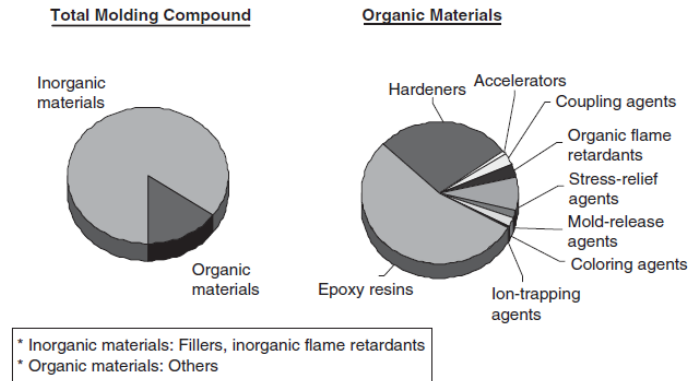


Figura 16 - Composición típica de un molding compound

Fuente: Ardebili & Pecth, Encapsulation Technologies for Electronic Devices, 57 (James J. Licari - AvanTeco) Copyright © 2009 Elsevier Inc.

Un resumen de los constituyentes genéricos del molding compound, sus funciones principales, concentraciones típicas y agentes típicos se presenta en la siguiente tabla:

Compuesto	Concentración (phr)	Función Principal	Agentes típicos
Resinas Epoxidas	La Matriz	La matriz para el molding compound	Epoxi Cresol Novolac, Bifenil, Diciclopentadieno, multiaromaticos.
Agentes de curado (hardeners)	Hasta 70	Polimerización lineal o estructurada	Polifenols, Amidas y Ácidos Anhídridos
Aceleradores	Muy bajo <3	Mejorar la velocidad de polimerización , reducir el tiempo de ciclo y o tiempo de curado	Aminas, imidazoles, organofosfinas, urea, ácidos de Lewis y sus sales
Rellenos Inertes	Entre 550-1200	Reducir costo, incrementar CTE, reducir absorción de humedad y escurrimiento de resinas	Silicio fundido (ampliamente utilizado), Alúmina y nitrato de Aluminio
Agentes de unión (couplers)	Muy bajo <5	Mejora la adherencia entre materiales orgánicos y no orgánicos.	Epoxi Silanos, Amino Silanos, Otros
Retardadores de flama	10	Retarda la flamabilidad	Epoxi brominado, oxido d antimonio, fosfato de ester, fosfato sólido,
Agentes reductores de estrés mecánico	Hasta 25	Reduce el estrés en el paquete, mejora la dureza, proporciona mayor resistencia al	Silicona, hule butílico, epoxi alifático, poli butil, otros

		impacto y choques térmicos	
Agentes para liberación de los moldes	Muy bajo <3	Ayuda a separar el plástico del molde durante la aplicación	Acido esteárico, cera natural, cera sintética,
Agentes colorantes	5	Reduce la actividad fotonica y reduce la visibilidad del componente	Carbono Negro

Tabla A5 - Composición, funciones y agentes típicos de un molding compound

Fuente: Ardebili & Pecth, Encapsulation Technologies for Electronic Devices, 57 (James J. Licari - AvanTeco) Copyright © 2009 Elsevier Inc.

Por otro lado, el fabricante Sumitomo Bakelite Co LTD establece las proporciones de un molding compound a partir de su % en peso se ilustra en la siguiente figura 17.

◆ Composition

<i>Raw Material</i>	<i>Example</i>	<i>Weight%</i>
<i>Filler</i>	<i>Silica (SiO₂)</i>	<i>60 - 90</i>
<i>Resin</i>	<i>OCN, Biphenyl, DCPD, MAR</i>	<i>5 - 10</i>
<i>Hardener</i>	<i>Phenol Novolac, Flexible Phenol</i>	<i>5 - 10</i>
<i>Flame Retardant</i>	<i>Metal Hydroxide, Brominated Epoxy, Sb₂O₃</i>	<i>< 10</i>
<i>Catalyst</i>	<i>N Compound, P Compound</i>	<i>< 1</i>
<i>Coupling Agent</i>	<i>Silane Compound</i>	<i>< 1</i>
<i>Releasing Agent</i>	<i>Natural Wax, Synthetic Wax</i>	<i>< 1</i>
<i>Others</i>	<i>Colorant, Low-Stress Additive</i>	<i>< 1</i>

Figura 17 - Composición típica de un molding compounds de Sumitomo

Fuente: Reporte Técnico No: 133414, Sumitomo Baekelite Co LTD

Hay un variado y nutrido número de plásticos utilizados para el empaquetamiento de circuitos integrados, sin embargo, desde el punto de vista de su uso o aplicación (procesamiento por moldeo), se pudieran clasificar de la siguiente manera:

- a. El plástico estándar. Está hecho a base de una resina ECN (*Epoxy Cresol Novolac*) y relleno de cuarzo (SiO₂), sin mayores modificaciones para la reducción de estrés y/o resistencia a la absorción de humedad. Estos plásticos son utilizados en paquetes que contienen circuitos integrados muy pequeños en paquetes tipo PDIP y SO utilizados por muchos años en la industria.
- b. El plástico bajo en estrés. Está hecho a base de una resina tipo *Epoxy Biphenyl* y el contenido de relleno de cuarzo es mantenido por encima del 80%, además de utilizar geometrías esféricas o redondas en el relleno de Silica. Estos plásticos tienen niveles de viscosidad bajos que ayudan a controlar el barrido de los alambres durante moldeo y absorben menor cantidad de humedad que las resinas estándar. Son utilizados en materiales fabricados para ensamblar paquetes avanzados y delgados donde la sensibilidad a la absorción de humedad es crítica.
- c. El plástico multi-funcional. Está hecho a base de una combinación de resinas: *Epoxy Biphenyl* y resinas multi-funcionales típicamente con altas temperaturas de transición *Tg* y densidades altas de entrelazamiento molecular (*cross-linking*). Estos plásticos han sido formulados para aplicaciones sensibles al *warpage* como son los PBGA y otros paquetes ultra-delgados

Según la experiencia y estudios realizados por *Sumitomo Bakelite Co LTD*, una de las mejores matrices para la formulación de molding compounds a la fecha es la resina Multiaromática. La figura 18 muestra la comparación entre las resinas utilizadas por este proveedor y los resultados en función de las propiedades analizadas confirman este enunciado.

◆ *Composition / Resin system comparison*

<i>Epoxy Hardener</i>	<i>OCN PN</i>	<i>DCPD PN</i>	<i>Biphenyl Tough</i>	<i>New M.A.R. New M.A.R.</i>
<i>Water Absorption</i>	1.15	0.95	1.00	0.85
<i>Dimensional Change</i>	0.80	1.00	1.00	1.00
<i>Modulus</i>	1.85	1.30	1.00	0.85
<i>Adhesion</i>	0.80	1.10	1.00	1.20
<i>Strength</i>	1.40	1.05	1.00	0.95
<i>Coefficient of Resistance Ability / Stress*</i>	0.66	0.94	1.00	1.56

Each Value is Relative Value as Biphenyl System = 1.00

$$\text{Coefficient of Resistance Ability / Stress} = \frac{\text{Adhesion} \times \text{Strength}}{\text{Water Absorption} \times \text{Dimensional Change} \times \text{Modulus}}$$

New M.A.R. system is the best of current Resin Systems.
(M.A.R. : Multi Aromatic Resin)

Figura 18 - Comparación entre resinas utilizadas en molding compounds de Sumitomo
Fuente: Reporte Técnico No: 133414, Sumitomo Baekelite Co LTD

A continuación se muestra el flujo del proceso de la manufactura del molding compound manufacturado por Sumitomo Bakelite Co LTD. El flujo básicamente consta de 4 secciones principales: 1) La colección y el suministro de todos y cada uno de los constituyentes necesarios de acuerdo a la fórmula; 2) La mezcla de los constituyentes en 2 fases de mezclado, primero la mezcla en 2 bloques separados SF & TI para luego proceder a la homogenización de la mezcla con un tercer paso de mezclado a alta velocidad; 3) El proceso de reacción de la mezcla a través del proceso de *Kneading* con temperatura donde los constituyentes empiezan la formación de estructura de red la reacción química de los reactivos y se consigue la granularización del molding compound; 4) Finalmente el producto se empaqueta e identifica para ser enviado a los clientes para su utilización.

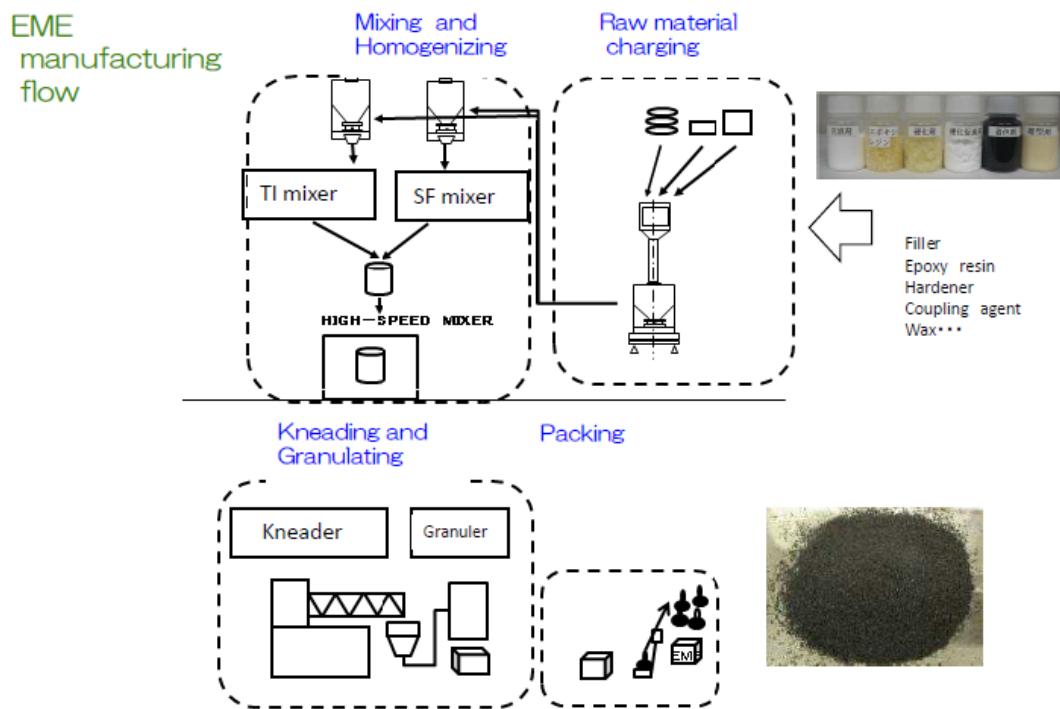


Figura 19 - Proceso de manufactura del EME Sumitomo Molding Compound
Fuente: Reporte 131115, Visita a las instalaciones de Sumitomo Bakelite Co LTD en Kyushu, Japón

Principales propiedades de los molding compounds

Estos materiales se caracterizan por un grupo de propiedades que determinan su viabilidad para un proceso o aplicación en particular. Desde el punto de vista de la manufacturabilidad, la viscosidad y el flujo así como la temperatura y el tiempo de curado son características claves que nos ayudan a seleccionar el plástico idóneo que debe ser utilizado. Desde el punto de vista de desempeño, las características claves van desde eléctricas, mecánicas, térmicas, químicas, de resistencia a la humedad,

la solubilidad de potenciales contaminantes y la adherencia al circuito integrado y/o a las superficies de los componentes.

Algunas de estas propiedades claves se enlistan a continuación:

- Característica de llenado, de escurrimiento, dureza en caliente y manchas del plástico
- Longitud del *spiral flow*
- Viscosidad a baja velocidad de corte
- Tiempo de curado
- Resistencia al flujo
- Temperatura de transición vítrea, T_g
- Características termo-mecánicas
- Constante dieléctrica
- Estabilidad térmica
- *CTE*, Coeficiente de Expansión Térmica
- Resistividad eléctrica
- Fuerza y Modulo estructural, *Flexural Strength and Modulus*
- Pureza iónica hidrolizable
- Velocidad de reacción y solubilidad a la humedad
- Fuerza de adherencia a sustratos de metal, *leadframes*
- Resistencia a la deformación por humedad (*popcorn*) durante SMT

Información técnica específica a las propiedades mencionadas arriba, al igual que recomendaciones para una mejor aplicación de estos materiales es provista por los fabricantes de molding compound.

Grade Type Ver	G700LA M GR	G631H R GR	G771 G GR	G771J A GR	G770H F GR	XA8071	G770H FE GR	G730 GR
PKG	QFN	QFN	BGA	BGA	BGA	BGA	BGA Module	WLP
FC [wt%]	88	88	86	84	90	90	88	90
Filler sieving size [um]	75	75	55	55	55	24	32	55
Epoxy	MAR	MAR3 + BP	MAR +LV	MAR +LV	MAR +LV	MAR +LV	MAR +LV	MF
Hardener	MAR	MAR	MAR+ Tough	MAR+ Tough	MAR+ MAR2	MAR +MAR2	MAR+ MAR2	MF
SF [cm]	115	125	200	>240	130	120	90	85
GT [sec]	85	55	40	65	70	70	45	35
CTE1 [e-5/degC]	0.8	0.9	1.1	1.3	0.8	0.8	0.8	0.7
CTE2 [e-5/degC]	3.3	3.4	4.6	5.5	3.0	3.0	3.5	3.2
Tg [degC]	130	130	140	140	135	135	140	175

Note: The notation is only valid for this table. The value listed in this table is just typical, not for specification purpose.

✓ Wide range of EME is ready to support your products.



Figura 20 - Comparación de principales propiedades entre molding compounds de Sumitomo

Fuente: Reporte Técnico No: 133413, Sumitomo Baekelite Co LTD

Nota V: Toda esta sección 2.5 está basada en la referencias bibliográficas #23, #1 y #4, citadas al final de esta publicación.

2.6 Requerimientos de empaquetado o *Packaging* de los circuitos integrados

La historia de la creación, desarrollo y aplicación de la fabricación de los circuitos integrados es sin duda uno de los capítulos de tecnología más fascinantes de la época moderna. Es claro el impacto tecnológico, social y comercial derivado de esta área del conocimiento originado en la región de California- USA, específicamente denominada como el *Silicon Valley*; región ampliamente conocida por el gran número de empresas dedicadas a la manufactura de componentes electrónicos.

Personajes icónicos fundadores de empresas como Bell laboratorios, Hewlett-Packard, Intel, Fairchild y Texas Instruments, entre otros, fueron surgiendo y dándose a conocer en esta región a través del reporte de sus logros tecnológicos a partir de la fabricación del primer transistor, la calculadora de bolsillo y/o el primer microprocesador comercial en el periodo de 1947 a 1971 [ref.]. Si bien la mayor parte de esto es historia conocida de la industria de fabricación de circuitos integrados, la evolución paralela de la industria de ensamble y empaquetamiento de los mismos dispositivos electrónicos ha sido un poco menos reportada pero no por ello menos importante para mantener la evolución y mejoramiento de las condiciones ideales para la fabricación de dispositivos electrónicos, su comercialización y disponibilidad real para su utilización en un sin número de aplicaciones o derivaciones que seguimos utilizando hasta nuestros días de manera común e inadvertida.

Como ejemplo, podemos mencionar el lanzamiento comercial de los primeros circuitos integrados o *solid circuits* así nombrados por Texas Instruments, una serie de componentes lógicos que se comercializaron en 1961 montados en un *Flatpack*: empaquetamiento rectangular de metal y con terminales al mismo nivel en dos lados opuestos de la periferia del mismo paquete. Los requerimientos del empaquetado para este tipo de dispositivos son descritos en la hoja técnica NASA TN D-1758 de la Administración Aeronáutica Espacial Nacional de USA, NASA por sus siglas en ingles reportada por Edgar G. Busch en Julio de 1964 bajo el título: *The use of solid circuits in satellite instrumentation* y son: dispositivos compactos y confiables, al menos en comparación con los dispositivos disponibles antes de la aparición de este tipo de dispositivos, citando textualmente a Mr. Bush, “Varias mejoras son ofrecidas por este tipo de circuitos como son un menor tamaño y peso además de un número menor de conexiones externas requeridas para ensamblarlos y/o soldarlos en un tablero de aplicación en comparación con un circuito de transistores similar” . En la sección de conclusiones reafirma: “En base a la información obtenida al utilizar estos dispositivos y derivado de los resultados de las pruebas de calidad se establece que los *solid circuits* cumplen con los requerimientos eléctricos y mecánicos para ser utilizados como componentes de aplicaciones de vuelo. El menor tamaño y peso de la red de estos circuitos lógicos hará posible cálculos computacionales en vuelo que no podrían lograrse de manera práctica utilizando otro tipo de componentes disponibles a la fecha”.

El requerimiento básico del empaquetamiento o *Packaging* de los circuitos integrados para la fabricación y comercialización de componentes electrónicos ha sido desde el inicio: El proveer un camino para interconectar al circuito integrado con el mundo exterior y protegerlo de ser dañado durante su utilización en la aplicación correspondiente. El circuito o circuitos integrados son montados en un *leadframe* o *printed circuit board* y encapsulados dentro de un paquete compatible con la función del componente. El paquete es un confinamiento hecho a la medida normalmente a base de plástico o

cerámica para proveer en primera instancia protección mecánica y contra el medio ambiente para el circuito integrado. Las condiciones del medio ambiente son humedad, corrosión, temperatura, vibración, etc. El paquete además incluye terminales o puntos de contacto para la interacción del mismo con circuitos externos. Otras características del diseño del paquete deben considerar la transferencia de calor del circuito en operación, el adecuado funcionamiento y la confiabilidad del mismo durante toda su vida útil, además de ser la mejor opción de costo para la aplicación.

A continuación se presenta una manera de clasificar a los componentes electrónicos según el método de empaquetamiento.

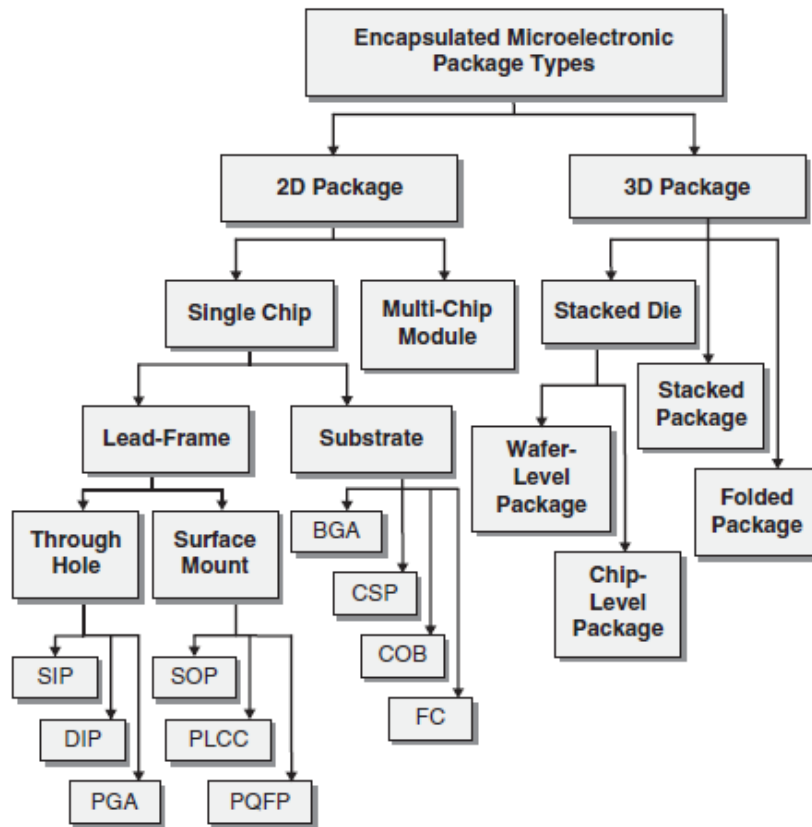


Figura 21 - Tipos de empaquetamiento de componentes electrónicos

Fuente: Ardebili & Pecth, Encapsulation Technologies for Electronic Devices, 13 (James J. Licari - AvanTeco) Copyright © 2009 Elsevier Inc.

Los materiales que se usan comúnmente en el empaquetamiento o *Packaging* de circuitos integrados son vertientes de dos clasificaciones: a) Materiales Cerámicos (Al_2O_3): Es posible crear paquetes herméticos e híbridos de alta complejidad pero típicamente la repetitividad dimensional es un reto, debido al proceso mismo de fabricación, en los últimos años fabricantes como *Murata* han publicado mejoras en los procesos capaces de minimizar este problema. b) Materiales Plásticos (Resinas Epoxi, Poliamidas y Silicones): La principal desventaja es la no hermeticidad, sin embargo el costo de aplicación

es atractivo y se usan comúnmente en aplicaciones genéricas de producción en masa de circuitos integrados donde no se requieren condiciones muy altas de confiabilidad de los mismos.

Una lista de requerimientos a cumplir en específico para materiales de empaquetamiento plásticos se menciona por [Malcom L. White] en su reporte *Encapsulation of Integrated Circuits* y son: 1) Eliminación de trayectorias de acceso a la humedad, 2) Estabilidad térmica, 3) Estabilidad a la humedad, 4) Propiedades eléctricas y mecánicas, 5) Efecto en los parámetros del dispositivo, 6) Resistencia a los procesos de lavado y 7) Facilidad de aplicación. En su estudio todos estos parámetros fueron validados y se comprobó que algunas de las resinas evaluadas cumplieron estos requerimientos y protegieron al circuito de las condiciones de humedad y envejecimiento prematuro utilizando temperaturas de hasta 350 C y vapores de presión de 55 psi en relación al mantenimiento del funcionamiento básico del circuito evaluado y las corrientes de fuga específicamente monitoreadas para este propósito.

Aunque el desarrollo de la industria de manufactura de componentes electrónicos ha evolucionado y nuevos y diferentes tipos de empaquetamiento son utilizados en la actualidad, las demandas o requerimientos o principales objetivos del empaquetamiento de componentes electrónicos se pueden establecer de manera general como:

- a) La protección del circuito integrado (IC) y
- b) La interconexión del circuito integrado a otros componentes electrónicos (otros circuitos integrados, tableros impresos para interconexión, componentes pasivos o conectores, etc.), que formen parte del empaquetado para transferir señales eléctricas dentro y fuera del componente electrónico.

Si observamos el enunciado anterior y lo comparamos con las conclusiones del trabajo experimental de Malcolm L. White en 1969, en realidad en esencia son muy parecidos....lo que hace que sean diferentes en lo particular son las condiciones específicas de la aplicación en sí.

Este requerimiento, se puede transportar al plástico para el encapsulado usando la siguiente analogía.

Un componente electrónico puede ser diseñado para:

- Reducir o remover calor que es generado internamente o durante la operación del mismo o debido a su interacción con el medio ambiente en que opera
- Proveer resistencia a la humedad
- Proveer resistencia a contaminantes iónicos
- Protección contra la radiación
- Reducción de estrés termo-mecánicos
- Proveer soporte mecánico-estructural

Un plástico utilizado en un paquete no-hermético para encapsular un componente electrónico puede ser diseñado para:

- Reducir o remover calor que es generado internamente o durante la operación del mismo o debido a su interacción con el medio ambiente en que opera [no significativo]
- Proveer resistencia a la humedad [significativo]
- Proveer resistencia a contaminantes iónicos [significativo]
- Protección contra la radiación [significativo]
- Reducción de estrés termo-mecánicos [significativo]
- Proveer soporte mecánico-estructural [significativo]

Como se puede observar, la naturaleza del plástico aporta condiciones estructurales y de protección para la humedad y/o potenciales contaminantes iónicos de manera significativa al componente electrónico en general, nótese que no es el único contribuidor pero en los aspectos resaltados puede ser significativo y deben de considerarse estos aspectos y adecuarse a las necesidades específicas del empaquetado y de la funcionalidad del componente electrónico. En otras palabras, el plástico debe de ser el adecuado para la aplicación en particular que queremos satisfacer. [Sumitomo Report: 133414]

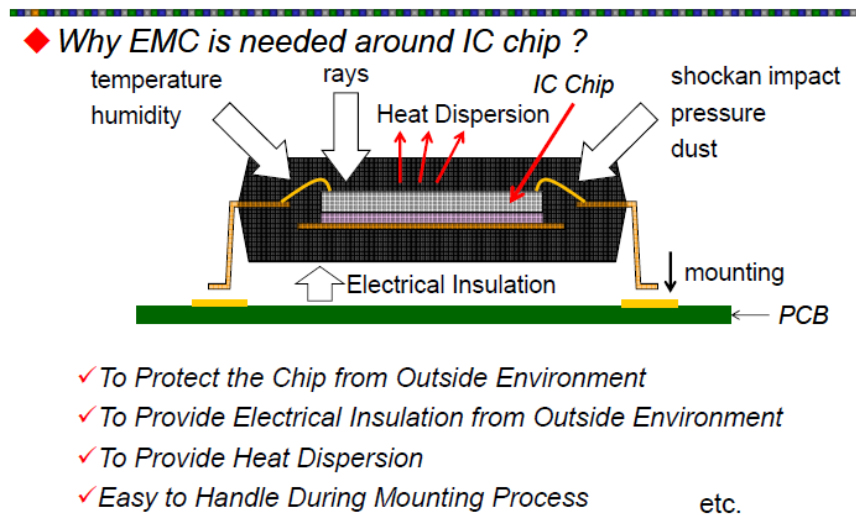


Figura 22 - Requerimientos de empaquetado para el molding compound, según Sumitomo
Fuente: Reporte Técnico No: 133414, Sumitomo Baekelite Co LTD

2.7 Estructura y características de un dispositivo electrónico tipo MCM

El tipo de paquete seleccionado para esta investigación fue el MCM-L o Multi Chip Module a base de un substrato o *printed circuit board* del tipo laminado.

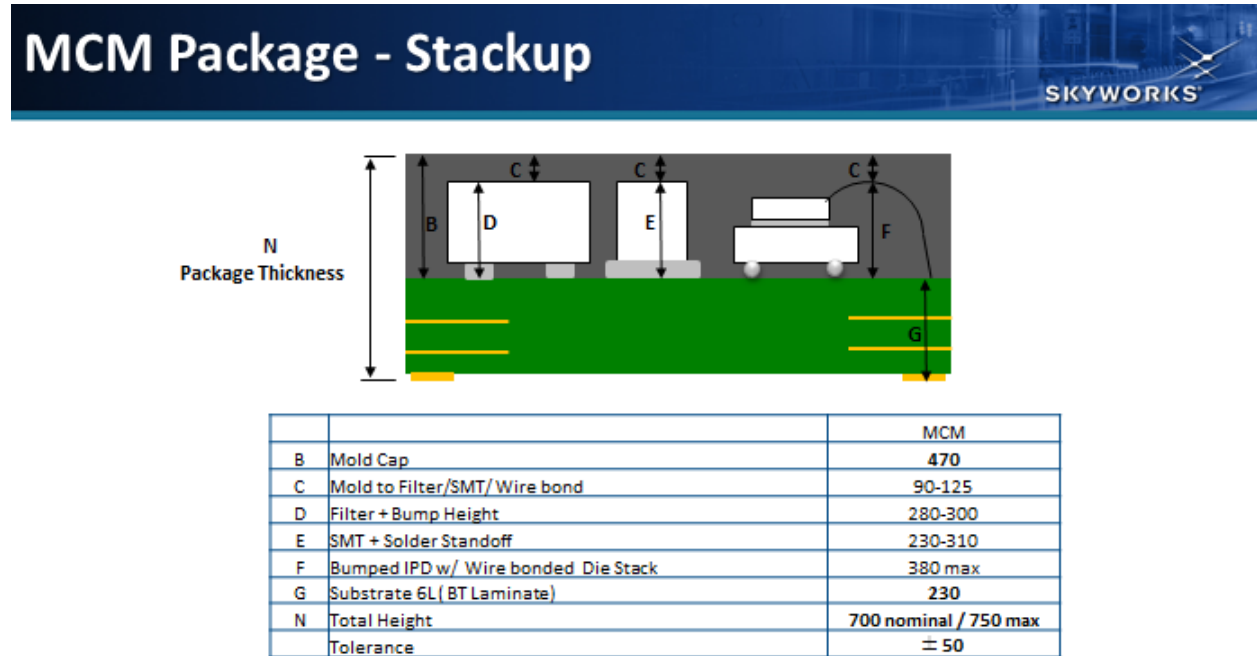


Figura 23 - Vista transversal y principales componentes de un paquete MCM

Fuente: Cortesía de Skyworks Solutions de México, SA. De CV

Un paquete MCM-L consta de una base de material orgánico (*BT resin*) o tablero impreso de 2, 4 o 6 niveles de interconexión, en la figura YY-5 se ilustra el caso de uno de 2 niveles. Podemos observar los componentes que se colocan durante el proceso de SMT, pasivos y filtros y están unidos al substrato. De la misma forma se observan los circuitos integrados colocados en el sustrato y/o arriba de otro circuito como en este caso durante el proceso de *Die Attach*. A esto le sigue la interconexión de los circuitos integrados a las terminales del substrato y/o a otro circuito según la aplicación.

Nótese en este punto que todos los componentes colocados en el substrato hasta después de Wire Bond, van a ser encapsulados durante la operación de moldeo con el plástico o molding compound y esto va a convertir la parte posterior del substrato como el medio de interconexión del paquete con el mundo exterior.

Flujo de manufactura de un paquete MCM

La estructura de los paquetes MCM típicamente utiliza componentes pasivos SMD y componentes de RF como filtros pasa baja o pasa banda que son montados en la operación de SMT – *Surface Mount Technology* utilizando soldadura para lograr las uniones con el sustrato después del reflujo.

Una vez completado se procede a utilizar los circuitos integrados previamente singulados para montarlos sobre el área del sustrato que corresponden, estos se adhieren utilizando una resina epoxida conductiva o no-conductiva según sea el requerimiento de la aplicación. El siguiente paso es la interconexión del circuito integrado con las terminales del sustrato como medio interino para lograr la conexión con las terminales exteriores del paquete. Esto se realiza utilizando hilo de Oro o de Cobre según sea la naturaleza de la aplicación.

Luego se procede a la operación de Moldeo, donde todo el trabajo anterior desde SMT hasta Wire Bond se encapsula utilizando el molding compound y se procede a completar la extensión de curado realizando el curado post-moldeo. Una vez realizado, se procede a agregar la información comercial del paquete como numero de parte, lote de fabricación, país de origen, logo comercial, etc. utilizando un marcado laser.

Para completar el proceso de ensamble, se procede a cortar cada uno de los paquetes contenidos en el arreglo matricial del sustrato y se colocan en los contenedores especiales para componentes electrónicos, luego se procede a la inspección visual y se pasa al área de prueba eléctrica para asegurar el funcionamiento con respecto de las especificaciones eléctricas del componente, se remueve la humedad de los paquetes y se envían al cliente.

MCM Assembly Process Flow

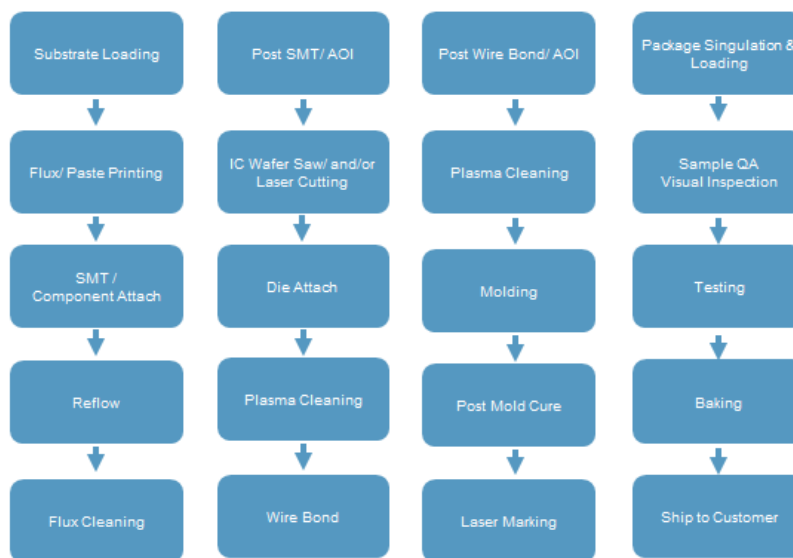


Figura 24 - Flujo de manufactura: ensamble y prueba eléctrica en un paquete MCM

Fuente: Cortesía de Skyworks Solutions de México, SA. De CV

Proceso de Encapsulado de MCM por Compresión o *Compression Molding*

En la planta de manufactura de componentes electrónicos de Skyworks Solutions de México SA de CV se utilizan 2 métodos para la operación de Moldeo. El moldeo por transferencia de plástico a través de los moldes y cavidades de un molde para cada tipo de paquete y el moldeo por compresión de plástico que también utiliza un molde per puede adaptarse para su uso en varios tipos de paquete, particularmente en lo que se refiere a la altura del plástico a partir de la superficie del substrato o *pcb*.

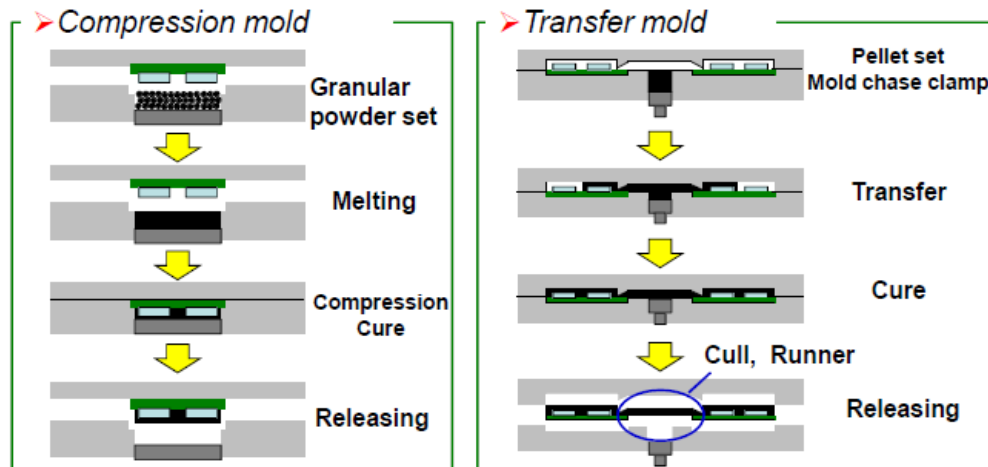


Figura 25 - Comparación de moldeo por transfer y por compresión

Fuente: Reporte Técnico No: 133413, Sumitomo Baekelite Co LTD

La figura 25 muestra los pasos fundamentales de los dos métodos de moldeo, compresión y transfer.

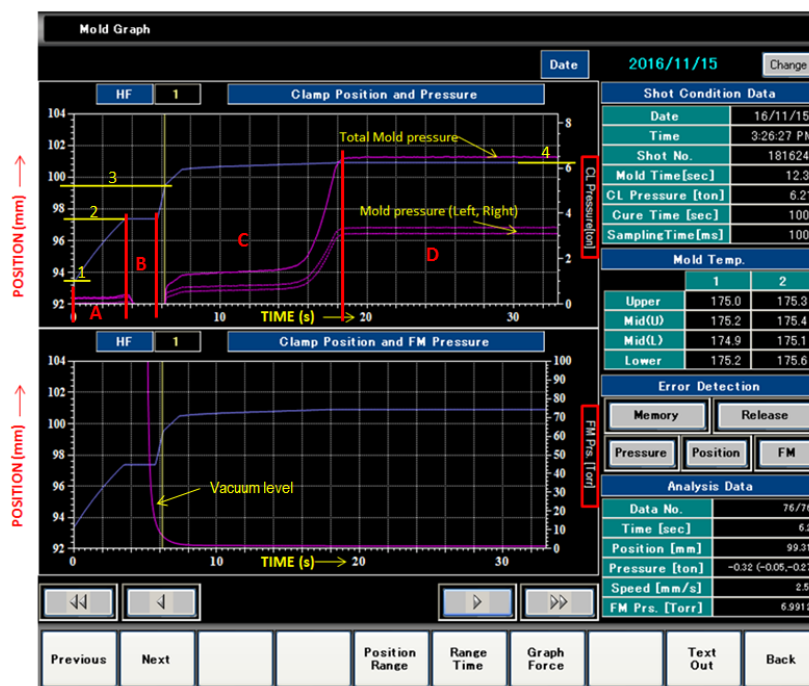
Moldeo por Transfer

- Una vez colocado el material sobre los moldes, estos se cierran y quedan en espera de que llegue el plástico.
- Se deposita el molding compound en las cavidades del molde y se colocan en posición para utilizarse, nótese que el plástico está en una área central sirviendo a dos moldeas de manera simultánea. El material se funde y es transferido (se genera un flujo de material viscoso) desde el área central por medio de un movimiento de pistón hidráulico hacia las cavidades donde está el material que va a ser encapsulado
- Se procede a un curado en línea que permite la formación de la estructura de red del plástico.
- Se abre el molde y se procede a romper la formación de plástico formada al centro de los moldes durante el flujo hacia las cavidades denominado *cull-runner*, esta porción se desperdicia con este método.

Moldeo por Compresión

- Se deposita el molding compound en la cavidad y se aproxima el material a moldear con los componentes en posición “cara abajo”.
- Una vez depositado el molding compound se funde debido a la temperatura de proceso y se coloca el material en ese material líquido fundido y se procede con una fuerza de compresión para ayudar a la formación del material.
- Se procede a un curado en línea que permite la formación de la estructura de red del plástico.
- Se abre el molde y se libera la pieza recién moldeada y pre-curada para continuar con el proceso de manufactura.

Las siguientes figuras 26 y 27 proveen más de detalles de las condiciones de proceso que se utilizan para conseguir el moldeo de paquetes tipo MCM usando el método de compress molding.



Positions

1. Preheat position
2. FM Vacuum wait position
3. Clamp Position (contact with PCB)
4. Final position (pressure reaches final pressure)

Time range

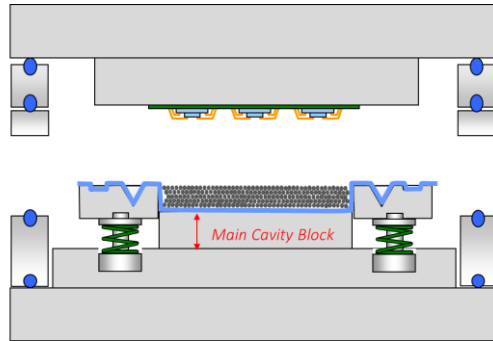
- A. **Pre-heat → FM start (sec):** used as preheat time for the resin
- B. **FM pos. Wait time (sec):** Time that the press will remain in FM position after start FM vacuum.
- C. **Compression time (sec):** Result of mold profile, meaning positions and speeds after FM wait time is completed.
- D. **Mold Cure time (sec):** Once maximum pressure is reached, the press will remain in same position until cure time is reached.

1. Blue line represents clamp position in both graphs
2. Pink line represents pressure (Clamp pressure in top graph, and vacuum pressure in bottom graph)

Figura 26 - Grafica de vacío para el método de compress molding para un MCM

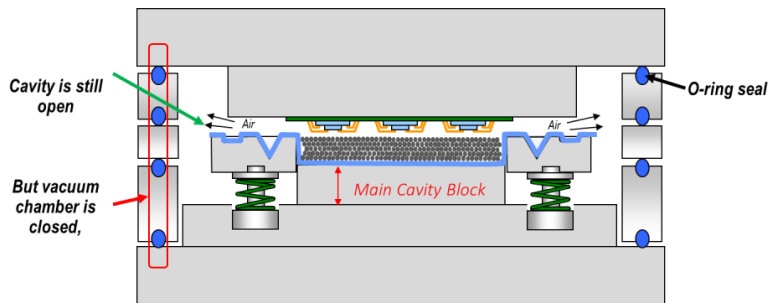
Fuente: Cortesía de Skyworks Solutions de México, SA. De CV

PRE-HEAT POSITION



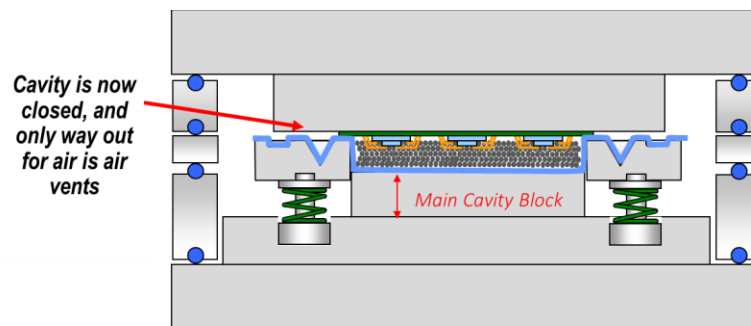
After Film is placed on cavity with Mold compound granules, there is a pre-heat time (2.5 secs) , where resin starts to melt

FM VACUUM WAIT POSITION



After pre-heat time is completed, the mold chamber closes and starts Vacuum time, with a clamp distance of 2mm from PCB. During this vacuum time (7 secs), most of the air in the cavity is pulled out

CLAMP POSITION



Once the set Vacuum time is completed, the bottom cavity clamps with PCB, and compression profile starts, springs get compressed and main cavity block compress resin on PCB during 8.5 secs @ 9.5 Tons; Some of the remaining air will be pulled out trough the air vents, some very small voids will be compressed and reduced to insignificant size.

Figura 27 - Pasos fundamentales y momentos claves durante el ciclo de *compress molding* para un MCM

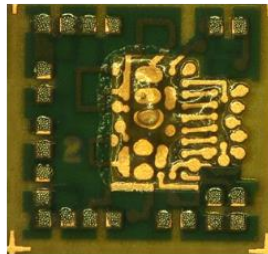
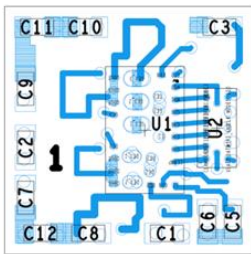
Fuente: Cortesía de Skyworks Solutions de México, SA. De CV

Capítulo 3: Caracterización y condiciones de diseño

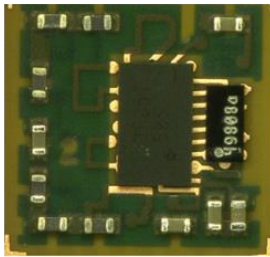
Caracterización #1 - Verificación de espacio entre substrato y componentes (stand off) & verificación de vacíos bajo los componentes > VP4 SKY357



VP4 SKY357
Vista transversal



VP4 SKY357
Vistas Aereas
a) Pasta & Flux
b) After reflow

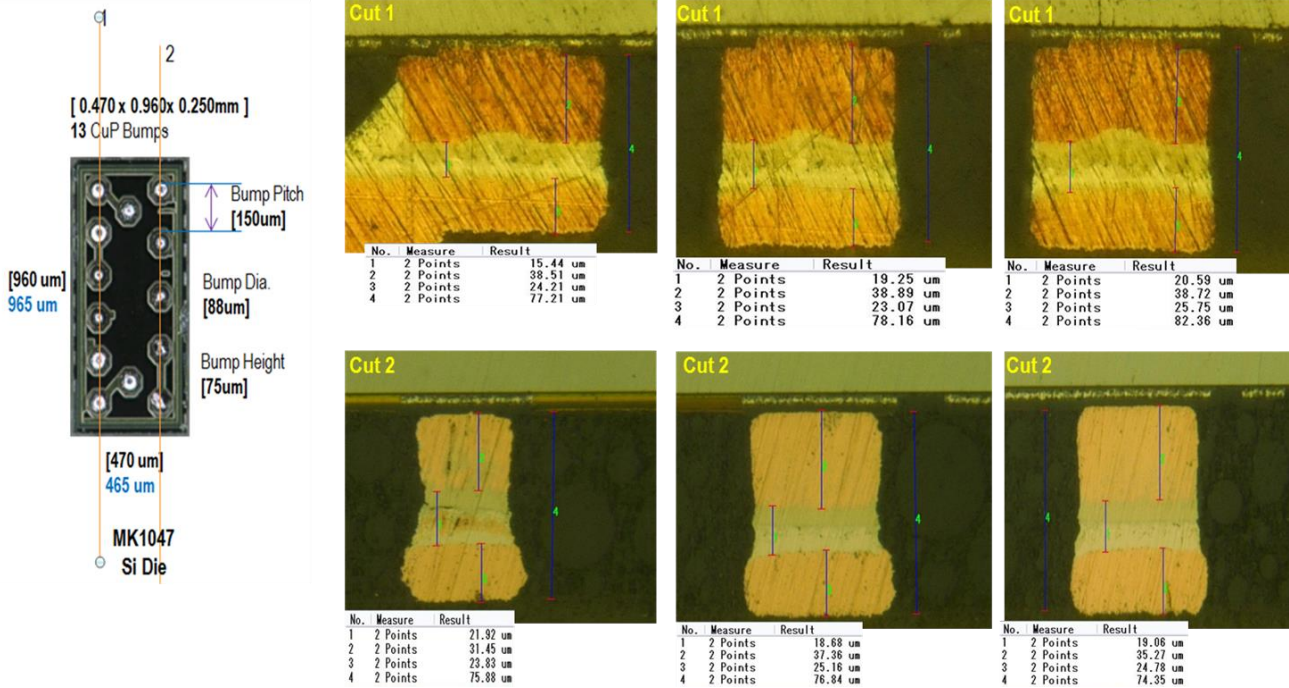


VP4 SKY357
Vistas Laterales CuP
c) GaAs Die
d) Si Die

3.1 SECCIONES TRANSVERSALES DEL VP4 – SKY357

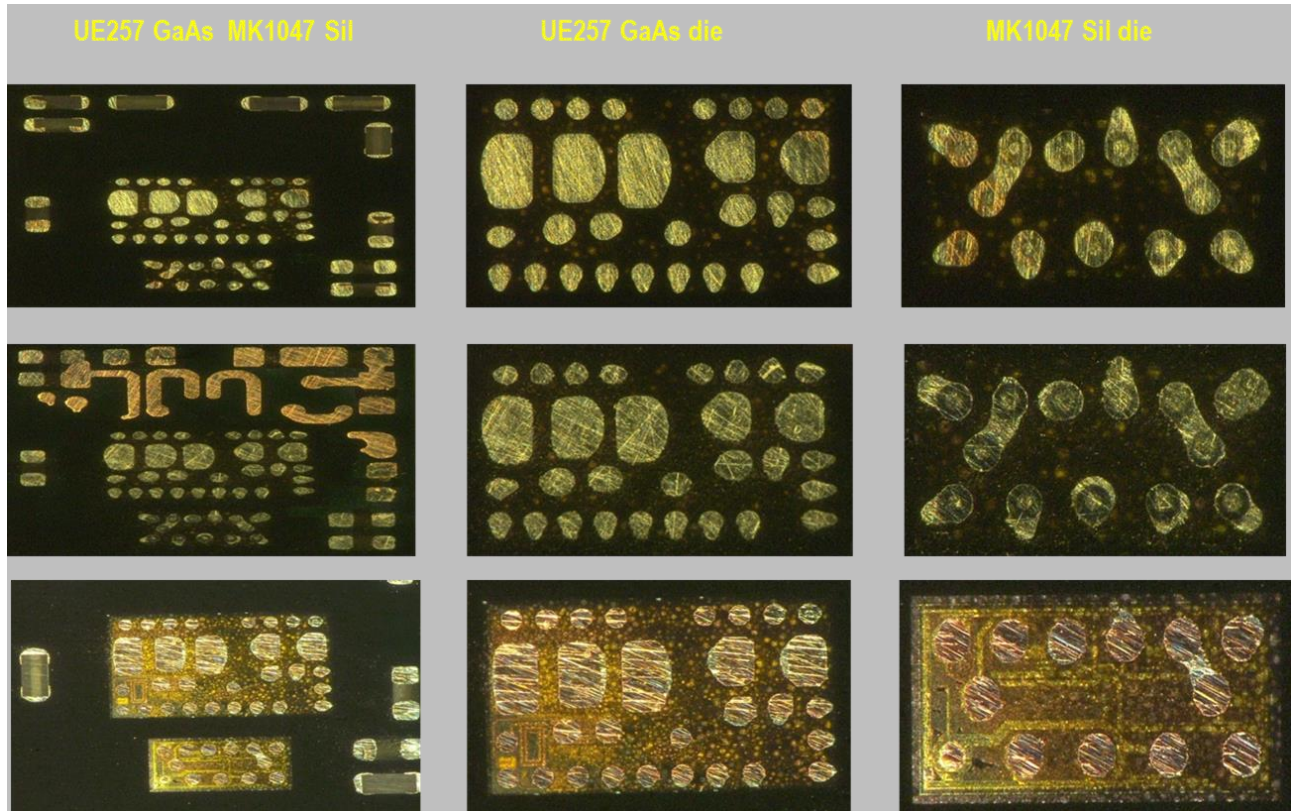
Caracterización de espacio entre componente y sustrato, área para el llenado del plástico por moldeo o MUF (*Mold Under Fill*)

X-SECTIONS



Véase como los espacios medidos están en el rango de 75-85um de altura, lo cual es suficiente para llenar con *molding compound* con una distribución de tamaño de *fillers* máximo de 55um. Nótese como se define algunos de estos *fillers* de cuarzo (Silicio fundido) en las imágenes de las secciones transversales.

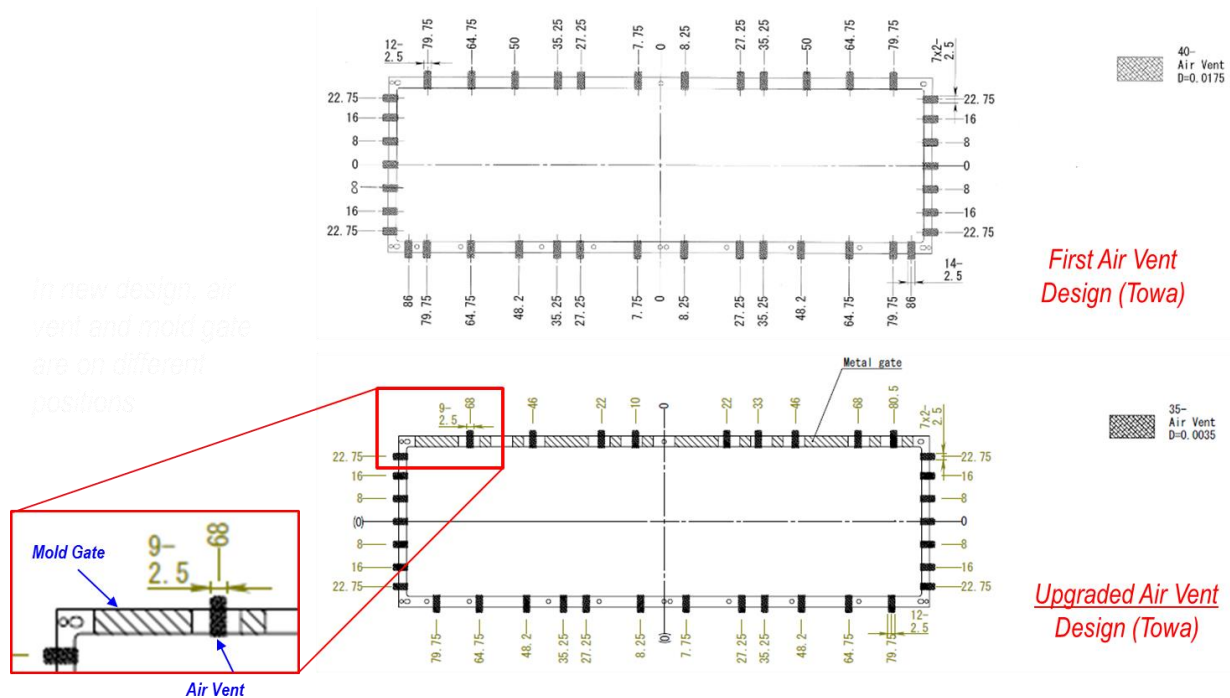
Verificación de vacíos cerca de las uniones entre los *bumps* del componente y el sustrato utilizando la técnica de “*Back Lapping*” o desbaste mecánico direccional del sustrato hacia el plástico.



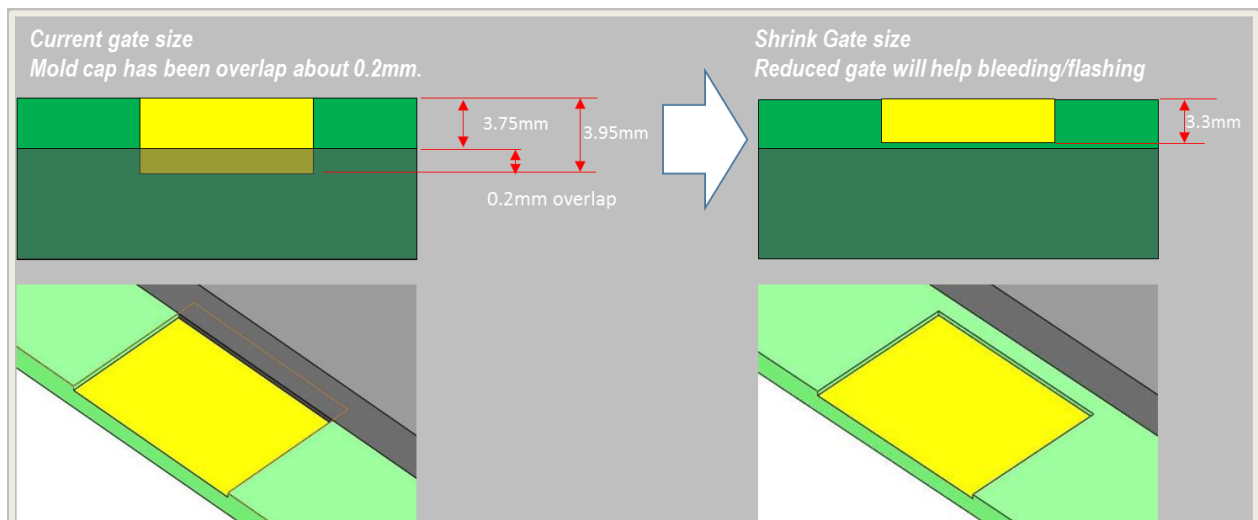
En ninguno de los casos, se identificó la presencia de vacíos en la interface de interés entre el plástico y el sustrato, con referencia a la posición de los bumps de los circuitos dados de GaAs o de Si que están presentes en el VPSKY357.

3.2 Condiciones de diseño del Molde y el Gate del Substrato

Para minimizar el escurrimiento de plástico en el área del *mold gate* del substrato, se propuso cambiar la posición de los *air vents* en relación a las secciones del mold gate. En el diseño modificado, los *air vents* y las secciones del *mold gate* están en posiciones diferentes.



Además, se observó que había una oportunidad de diseño con el tamaño del mold gate y la posición relativa a la orilla del área de moldeo definida por el molde, también se corrigió esta condición de diseño en el substrato.



Capítulo 4: Pruebas de Confiabilidad y reporte de calificación

4.1 Pruebas de Confiabilidad para un paquete MCM

Pruebas de estrés a las que se someten los paquetes tipo SMD como los MCM para acelerar la aparición de las fallas en el empaquetado simulando el envejecimiento del componente más rápido que como sucedería bajo condiciones normales de uso

Modos de falla comunes son: fractura de paquete (*popcorn crack*), corrosión en pad (*bond pad corrosion*), delaminación (*delamination*), crecimiento de intermetálicos (*intermetallic growth*), ruptura del alambre (2nd bond break), fuga de corriente (*leakage current*), etc.

4.2 Listado general de pruebas de confiabilidad y su función típica:

Moisture Sensitivity Level (MSL) , board mount, popcorn crack

Highly Accelerated Temperature & Humidity Stress Test (HAST), corrosion

Pressure Cooker Test (PCT), corrosion

Temperature Cycling (TC), die cracks, package cracking, wire breaks/lifts

Thermal Shocks, die cracks, package cracking, wire breaks/lifts

High Temperature Storage (HTS), oxidation leads, intermetallic growth

High Temperature Operation Life (HTOL), Dielectric Breakdowns, Electro-migration, Mobile Ionic Contamination

En el caso de la empresa Skyworks Solutions de México SA de CV, las pruebas de confiabilidad recomendadas para nuevas formulaciones de molding compound por el equipo de confiabilidad de *Skyworks Solutions Inc*, definidas en el documento SQ02-0013 “*Qualification Standard*” son:

Moisture Sensitivity Level (MSL) , JEDEC Level 3, 30° C / 60%RH/ 192 hours @ RT 260°C

HTOL: *High Temperature Operating Life*

THB/HAST: *Temperature-Humidity-Bias/Highly Accelerated Stress Test*

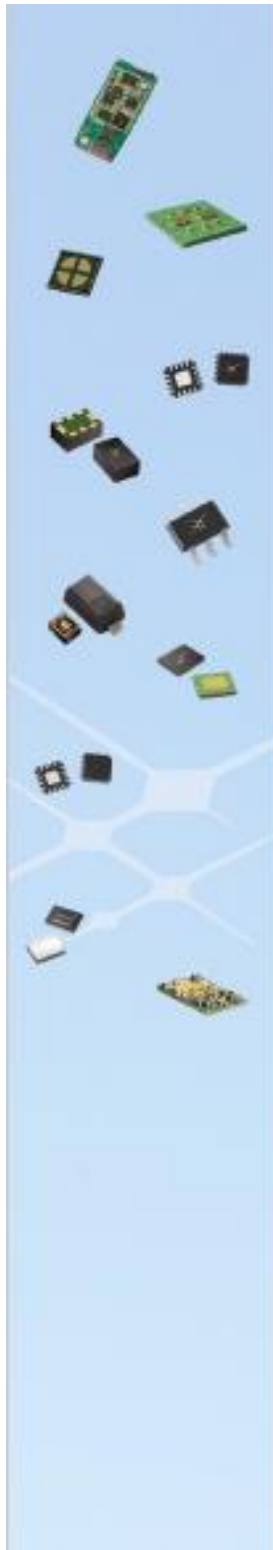
AC: *Autoclave*

TC: *Temperature Cycling*

EV: *External Visual*

PD: *Physical Dimensions*

4.3 Reporte de calificación QPR-0000379



SKYWORKS™

Assembly Qualification Report

Technology: Fine filler Kyocera KE-G1250AH-M20
mold compound qualification for
compression mold

Test Vehicles: SKY78100-20, SKY13702-20,
SKY13703-21E

Package Type: 5.5x8.2mm, 5.0x3.0mm, 5.0x4.0mm
MCM

Report No: QPR-0000379

Qualification Team

Requestor: Rommel Efren Quintero

Package Engineer: Tony LoBianco

Product/Package Reliability: Mahesh Patkar

Prepared by: Edward Yoon

Skyworks Solutions, Inc.
Product & Package Reliability
20 Sylvan Rd. Woburn, MA 01801

1 Summary

This document defines the package qualification results for fine filler, Kyocera KE- G1250AH-M20 for compression mold system. KE-G1250AH-M has been qualified for compression mold and transfer mold process. Maximum filler size is 20um and two different version of KE-G1250AH-M20 are used for qualification, and Type L was down-selected as final BOM set.

Data Sheet of KYOCERA Chemical EMC for BGA package

Component	Unit	KE-G1250AH-M20-L	KE-G1250AH-M20-L-1	KE-G1250AH-M
Label / Paste		Paste	Paste	Paste
		For compression molding Before LASER marking capability ①Passing of filter	Large mold shrinkage type	Large mold shrinkage type
Paste				
Filler Content	wt%	87	81	
Filler Shape (Spherical / Crust)	-	Spherical	Spherical	Sand
Filler Size (Avg. / Sorting)	um	8/20	8/20	11/30
Properties				
Spindle Flow (180rpm)	cm	130	128	120
Set Time	s	87	87	80
Flow Viscosity	Po s	87	7.0	38
CTE -x1	E-5 / degC	3.0	3.3	0.9
-x2	E-5 / degC	3.5	4.6	3.5
Tg	degC	150	141	153
Tensile Strength 25degC	MPa	180	139	180
Tensile Modulus 25degC	GPa	22	18	22
Flex Strength (Barrel)	-	84	84	84
Specific Gravity	-	1.86	1.92	1.99
Water Absorption (PCT)	%	0.38	0.38	0.36
Flammability (UL-94)	-	V-0	V-0	V-0
Volume Resistivity @150degC	Ohm cm	5E+12	2E+12	8E+12
Thermal Conductivity	W/mK	0.9	0.8	0.9
Mold Shrinkage	%	0.14	0.25	0.14
Acid Impurity CF	ppm	10.4	15	17
Acid Impurity Na+	ppm	1.8	2.0	2.8
pH	-	6.0	6.0	5.5
Ca	wt%	3.5	3.5	4.8

All reliability have been completed and passed. MCM packages using fine filler Kyocera KE-G1250AH-M20 (Type L) molding compound for compression mold meet Skyworks' reliability requirements for production and will be rated at JEDEC MSL3 – 260C for moisture sensitivity.

2 Reference Documents

2.1 Skyworks Documents

- SQ02-0013 Qualification Standard
- SQ03-0023 Wafer Process Qualification Requirements
- SQ03-0024 Package and Assembly Qualification Requirements

4 Product Description and Information

4.1 Reliability File Number: 330382

4.2 Product Information

Test Vehicle: SKY13702-20
 Product Function/Frequency: Low Band Diversity Receive LNA Module

4.3 Die Information

Die	Mask Info		Wafer Fabrication Information			Die Attach
	Qty	Mask	Company	Location	Process	Material
U1	1	PK5204	IBM	Alta/France	7RF SOI	Flip Chip
U2	1	PK3031	TowerJazz	Newport Beach	SBC18M3	DAF

4.4 Assembly and Package Information

Package Supplier: Skyworks, Mexicali
 Package Family & Name: 5x3mm MCM, 22 Terminals
 Package Body Dimensions : .0 x 3.0 x 0.8 mm
 Substrate Technology: TW73-D997-001K

4.5 Material Information and Selected Dimensions

PCB or Lead Plating Material: ENEPIG
 Bond Wire Size & Material: 20um Au
 Mold Compound: Kyocera KE-G1250AH-M20
 Branding method: Laser

6 Package/Assembly Reliability Testing Requirements

General Information

Total sample requirements (#parts x # lots):	400 x 6 lots
Part Number:	QL1: SKY78100-20(Type L) QL2: SKY13702-20(Type L) QL3: SKY13703-21E(Type L)
Package:	5.5x8.2mm, 5x3mm, 5x4mm MCM

6.1 Manufacturability Requirements for Qualification

Test ¹	Qty	Accept Criteria ²	Result
Wire Sweep Wire Crush	All strips	<5% sweep, 1 wire diameter spacing; Maintain wire spacing	Pass
Voids, Underfill	20 units x 3 lots 5 units x 3 lots for x-section	a. Surface, External: <100 um b. Internal: <100 um c. Under 01005: none allowed d. Over/Under NSC: none allowed e. Stacked Die: none allowed	Pass
Strip Warpage	All strips	±100 mils	Pass
Scratch test	10 units x 1lot QL1 only (SKY77357)	Visual inspection 0 fail	Pass

¹ Electrical reject devices may be used for manufacturability testing when no electrical endpoint measurements are required. All stress tests are performed by the procedures referenced in SQ03-0024.

² In the event of sample failure, the cause of failure will be investigated.

6.2 Package/Assembly Reliability Requirements for Qualification

Test ¹	Qty	Endpoints (ATE)	Accept Criteria	Result
HTOL Tc = 125 +/- 5 °C, Tj ≥ 125 °C Dynamic stimulus and/or max operating DC bias (JESD02-A108)	77 x 1 lot (90 for LTM build) QL1	ATE electrical test 168 Hours 500 Hours 1000 Hours	0 Fail / 77	QL1: Pass
Acoustic Imaging (J-STD-035)	25 x 3 lots (from preconditioning)	Pre- and Post-preconditioning	0 Fail / 25 (criteria per 9Q03-0024)	QL1: Pass ³ QL2: Pass QL3: Pass
Preconditioning² MSL3A-260°C (JESD02-A113)	345 x 3 lots	Bake 125C 24 Hours Moisture Soak 3x Reflow ATE electrical test	0 Fail / 345	QL1: Pass QL2: Pass QL3: Pass
Preconditioning MSL3-260°C (JESD02-A113)	80 x 3 lots	Bake 125C 24 Hours Moisture Soak 3x Reflow ATE electrical test	0 Fail / 80	QL1: Pass QL2: Pass QL3: Pass
Temperature Cycling -85 °C to +150 °C (JESD02-A104)	77 x 3 lots (from preconditioning)	250/500 cycles (condition C) ATE electrical test	0 Fail / 77	QL1: Pass QL2: Pass QL3: Pass
Unbiased HAST 130 °C, 85 %RH, 33 PSIA (JESD02-A118)	77 x 3 lots (from preconditioning)	96 hours ATE electrical test	0 Fail / 77	QL1: Pass QL2: Pass QL3: Pass
HAST 130 °C, 85 %RH, 33 PSIA, max operating DC bias (JESD02-A110)	77 x 3 lots (from preconditioning)	96 hours ATE electrical test	0 Fail / 77	QL1: Pass QL2: Pass ⁴ QL3: Pass
High Temp Storage 150 °C (JESD02-A103)	77 x 3 lots	1000 hours ATE electrical test	0 Fail / 77	QL1: Pass QL2: Pass QL3: Pass

¹ All stress tests are performed by the procedures referenced in 9Q03-0025.

² Preconditioning is required before TC, HAST, and HTS stresses.

³ 1 out of 25 units showed die attach delamination from TSCAN. Planarized bottom side PCB will be used to improve delamination. Degree of delamination is same as Sumitomo molding compound.

⁴ 5 units failed due to Read_Test, Temp_S_Pass. FA indicated corroded/dirty external pins. Discount for package qualification.

Capítulo 5: Actividades Experimentales y Resultados

5.1 DOE #1 – Diseño de experimentos #1: Evaluación de 2 proveedores de *molding compound* granular utilizando el método de moldeo por compresión (*Compression Molding*)

5.1.1 Vehículo de Prueba: VP1 – SKY496

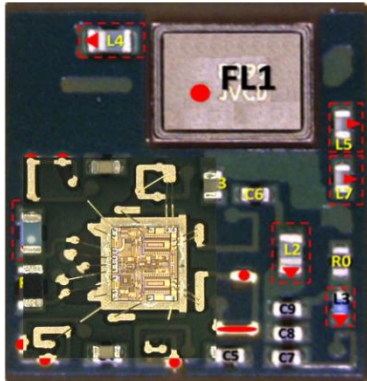
Corrida de control: Usando moldeo por transfer, 0.55mm MC y plástico Nitto SK (Hitachi)

Corrida experimental 1: Usando moldeo por compresión, 0.55mm MC y plástico HF GR55 (Sumitomo)

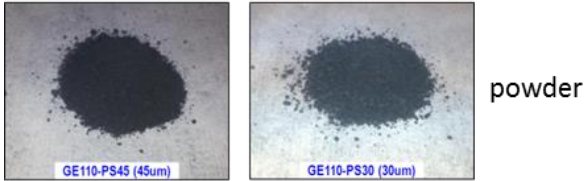
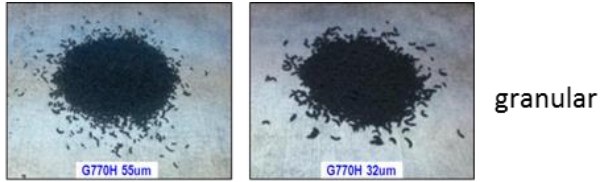
Corrida experimental 2: Usando moldeo por compresión, 0.55mm MC y plástico HF GR32 (Sumitomo)

Corrida experimental 3: Usando moldeo por compresión, 0.55mm MC y plástico GE110PS45 (Hitachi)

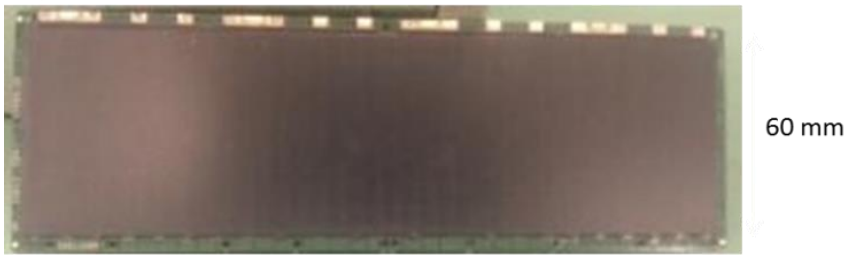
Corrida experimental 4: Usando moldeo por compresión, 0.55mm MC y plástico GE110PS30 (Hitachi)



VP1 4.5x5mm (324 pcs/panel)

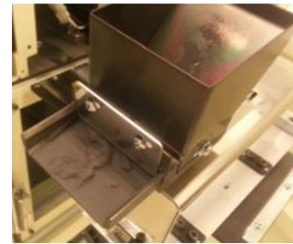
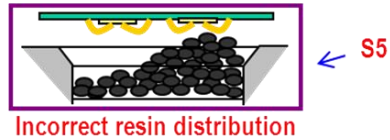
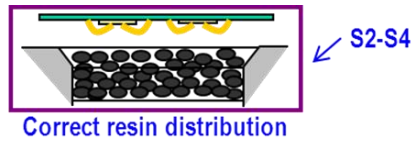


186 mm



Resultados obtenidos

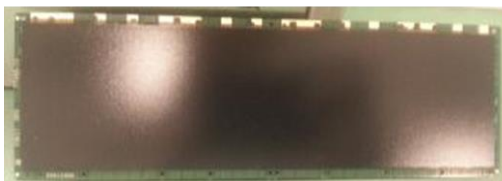
Verificaciones de la báscula/dispensador de plástico:



Bloqueo de los orificios de distribución del compound se observaron al utilizar las muestras PS30, rastros de aglomeramiento de material visibles en la balanza en S4 y S5

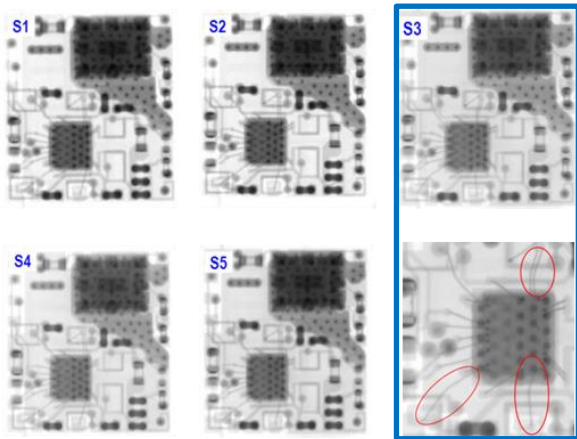
El uso de compound en presentación *powder* tiende a presentar problemas de aglomeramiento en la balanza y potencialmente producir vacíos

Verificaciones visuales: desempeño posterior al moldeo

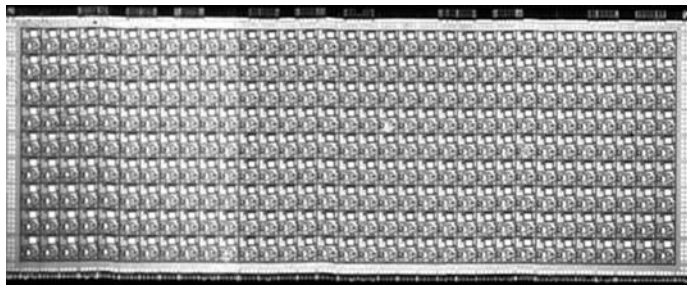


Mold Flashing – Escurrimiento de compound por los orificios de ventilación, no diseñados para *fillers* <55um ; solo ocurrieron en los *splits* 3, 4 & 5

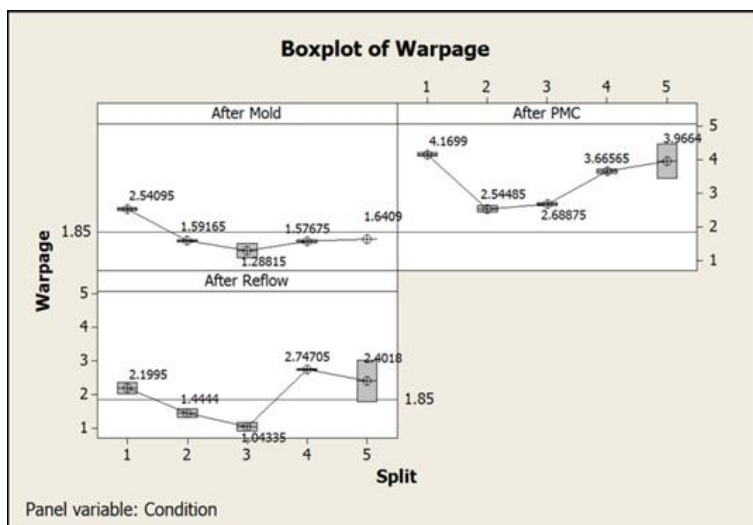




Inspección de *wire sweep*: cierto nivel de barrido de alambres se observó solo en el grupo 3, no se utilizaron parámetros de moldeo optimizados, pudiera mejorarse por ajuste de proceso y/o modificación de la característica de *Meltability* o *Gel Time* del compound¹.



Inspección de burbujas internas (*Voids*) – Se inspeccionaron cada una de los paneles ensamblados por microscopia acústica (C-SAM) y no se encontraron rastros de burbujas internas en ninguno de los grupos experimentales



Crying WARPAGE

Inspección de *warpage*: en general todos los grupos presentaron, el menor nivel se obtuvo en los grupos 2 y 3, para compensarlo se puede recurrir a la modificación de la fórmula del compound, específicamente: mayor CTE, menor Tg y mayor compound shrinkage^{2,3}

5.1.2 Vehículo de Prueba: VP2 – SKY355

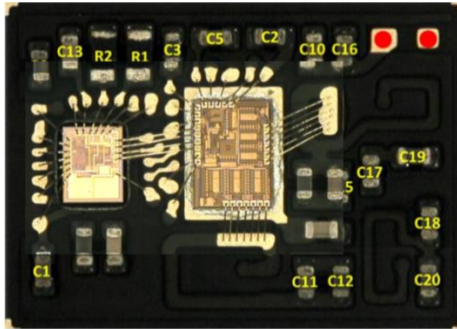
Corrida de control: Usando moldeo por transfer, 0.55mm MC y plástico Nitto SK (Hitachi)

Corrida experimental 1: Usando moldeo por compresión, 0.55mm MC y plástico HF GR55 (Sumitomo)

Corrida experimental 2: Usando moldeo por compresión, 0.55mm MC y plástico HF GR32 (Sumitomo)

Corrida experimental 3: Usando moldeo por compresión, 0.55mm MC y plástico GE110PS45 (Hitachi)

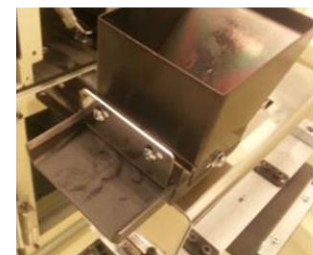
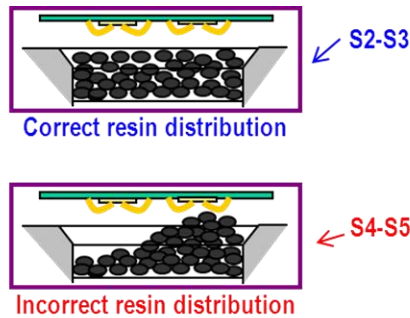
Corrida experimental 4: Usando moldeo por compresión, 0.55mm MC y plástico GE110PS30 (Hitachi)



VP2 5x3.5mm (416 pcs/panel)

Resultados obtenidos

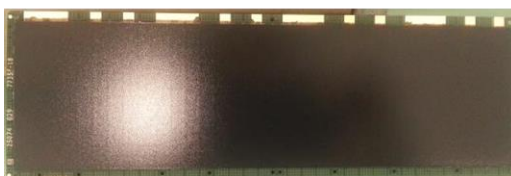
Verificaciones de la báscula/dispensador de plástico:



No se presentó bloqueo de los orificios de distribución del compound pero se repitió el aglomeramiento de material visibles en la balanza en S4 y S5

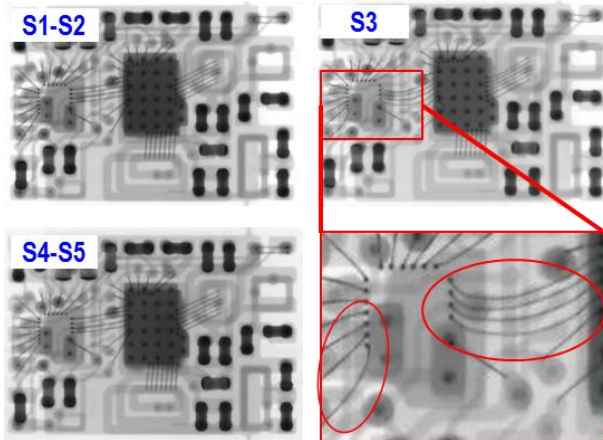
El uso de compound en presentación *powder* tiende a presentar problemas de aglomeramiento en la balanza y potencialmente producir vacíos

Verificaciones visuales: desempeño posterior al moldeo

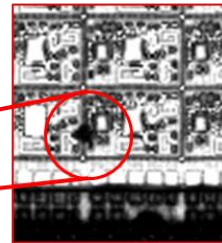
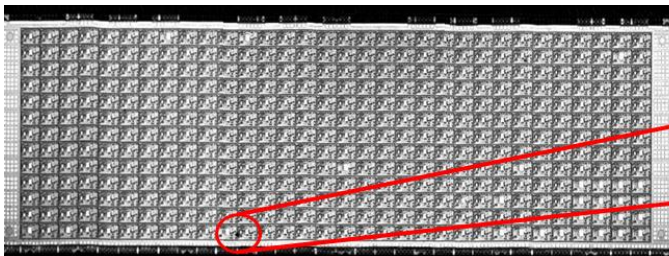


Mold Flashing – Escurrimiento de compound por los orificios de ventilación, no diseñados para *fillers* <55um; solo ocurrieron en los *splits* 4 & 5

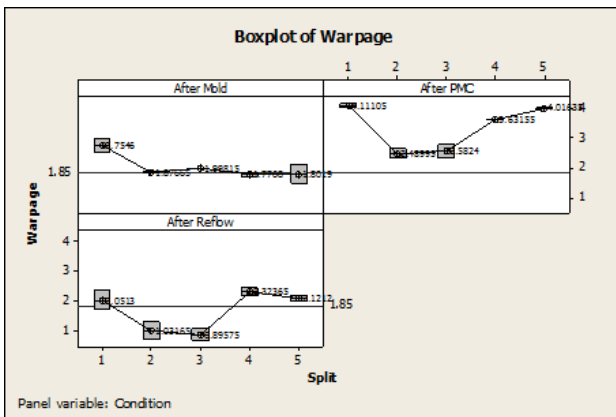




Inspección de *wire sweep*: cierto nivel de barrido de alambres se observó de nueva cuenta solo en el grupo 3, no se utilizaron parámetros de moldeo optimizados, pudiera mejorarse por ajuste de proceso y/o modificación de la característica de *Meltability* o *Gel Time* del compound ¹.



Inspección de burbujas internas (*Voids*) – Se presentó en 1 paquete del grupo 5



Inspección de *warpage*: en general todos los grupos presentaron, el menor nivel se obtuvo en los grupos 2 y 3, para compensarlo se puede recurrir a la modificación de la formula del compound, específicamente: mayor CTE, menor Tg y mayor compound shrinkage^{2,3}

5.1.3 Observaciones y conclusiones:

- 1- La presentación física del molding compound influye en los resultados de proceso, la versión granular, con menor cantidad de residuos se comporta mejor durante el pesaje, distribución y operación de moldeo que la versión de hojuelas.
- 2- El resultado del barrido de alambres (*wire sweep*) en ambos vehículos de prueba en el grupo experimental #3, sugiere que aun y cuando los parámetros de proceso no fueron optimizados, esta formulación parece estar “fuera de la ventana de operación natural” del proceso utilizado

y/o la reducción en el gel time fue excesiva, [45 segundos, la menor de las 4 formulaciones evaluadas]

- 3- La presencia de una burbuja interna en el VP2, sugiere una potencial interacción entre la no-uniformidad de llenado de la cavidad producto del aglomeramiento del plástico y la densidad del vehículo utilizado que tiene ~28% más de unidades por sustrato.

5.1.4 Formulación de la resina para evaluación de espacios reducidos

Se trabajó con el proveedor *Kyocera Chemical Corporation- Japan*, para preparar varias formulaciones químicas y seleccionar la que más se adecuara a los productos actuales de Skyworks Solutions, para eso se seleccionaron varios vehículos de prueba y se corrieron las verificaciones de manufacturabilidad y evaluaciones de confiabilidad requeridas para la calificación de un nuevo molding compound

La siguiente tabla lista las 4 versiones que se prepararon para la evaluación y selección final.

To: Skyworks Solutions, Inc.

Data Sheet of KYOCERA Chemical EMC for BGA package

Compound	Unit	KE-G1250AH-M20-L	KE-G1250AH-M20-L-1	KE-G1250AH-M20-L-2	KE-G1250AH-M20-L-3
Tablet / Powder		Powder	Powder	Powder	Powder
Feature		For compression molding Better LASER marking legibility 20um top cut filler	Larger mold shrinkage type	Larger mold shrinkage type	Larger mold shrinkage type
Formulation					
Resin molecular weight	-	Large	Small	Large	Small
Fine filler	wt%	A	-	-	-
Filler Content	wt%	87	85	83	83
Filler Shape (Spherical / Crush)	-	Spherical	Spherical	Spherical	Spherical
Filler Size (Avg. / Sieving)	um	8/20	8/20	8/20	8/20
Additive for legibility	-	Yes	Yes	Yes	Yes
Properties					
Spiral Flow (70kgf/cm ²)	cm	130	110	128	140
Gel Time	s	65	68	65	75
Flow Viscosity	Pa s	15	6.6	7.0	4.2
CTE - a1	E-5 / degC	1.0	1.1	1.3	1.2
- a2	E-5 / degC	3.5	4.0	4.6	4.8
Tg	degC	150	134	141	130
Flexural Strength 25degC	MPa	180	150	150	185
Flexural Modulus 25degC	GPa	22	20	18	18
Hot Hardness (Barcol)	-	84	84	84	84
Specific Gravity	-	1.99	1.97	1.92	1.92
Water Absorption (PCT)	%	0.36	0.37	0.38	0.38
Flammability UL-94	-	V-0	V-0	V-0	V-0
Volume Resistivity @150degC	Ohm cm	5E+12	5E+12	5E+12	5E+12
Thermal Conductivity	W/m K	0.9	0.9	0.8	0.8
Mold Shrinkage	%	0.14	0.19	0.23	0.31
Ionic impurity Cl ⁻	ppm	10.6	13	15	15
Ionic impurity Na ⁺	ppm	1.8	2.0	2.0	2.0
pH	-	6.0	6.0	6.0	6.0
Ec	mS/m	2.5	2.5	2.5	2.5

KYOCERA Chemical Corporation
Molding Compound Technical Dept.

5.2 DOE #2 – Diseño de experimentos #2: Experimento para validar desempeño de la resina con 20um de tamaño de *filler* junto con los moldes re-diseñados para trabajar este tipo de molding compound.

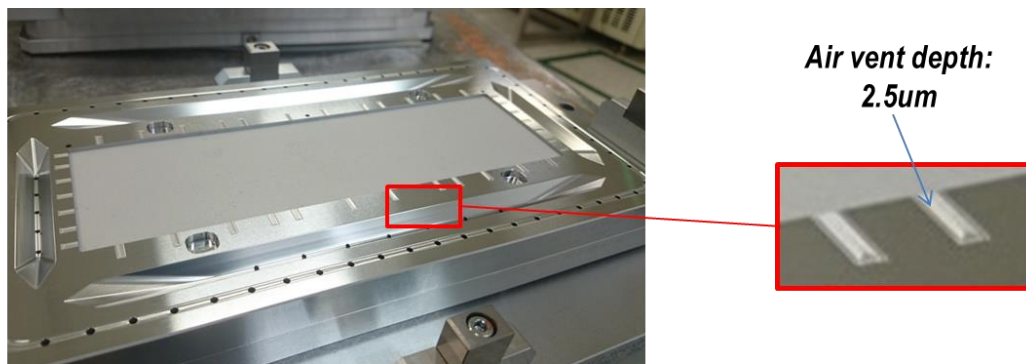
5.2.1 Vehículo de Prueba: VP5 – SKY760

Corrida 1: Usando moldeo por compresión, 0.38mm MC y plástico KE-G1250AH-M20-L (Kyocera)

Corrida 2: Usando moldeo por compresión, 0.38mm MC y plástico KE-G1250AH-M20-L2 (Kyocera)

La dimensión de los “*air vents*” en los moldes estándar (55um filler) anda en el rango de los 18-20um y no es adecuado para trabajar con la nueva resina (20um filler), de así hacerlo incurriríamos en un excesivo escurrimiento de plástico o “*mold flashing*” debido al escape de resina por estos “*air vents*”.

Para evitar esta condición, se fabricaron moldes con “*air vents*” en el rango de los 2.5-5um.



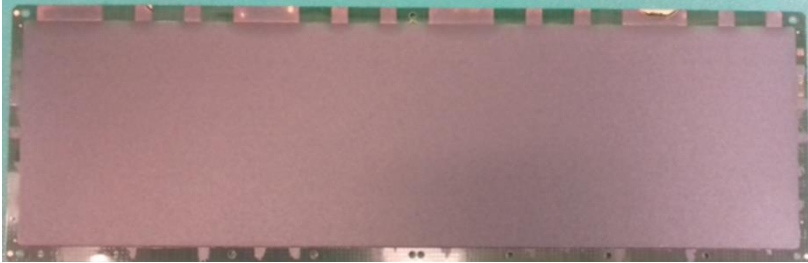
Mold Settings

Mold Parameter	Resin	M20-L	M20-L2
	Pre-heat time	0 sec	5 sec
	Vacuum Level	8.5sec	8.5sec
	Packing Pressure (Generally)	6.5ton 55kg/cm	6.5ton 55kg/cm
	Compression time	8.5 sec	8.5 sec
Preprocessing / Treatment	Plasma Cleaning	Yes Live unit	Yes Live unit

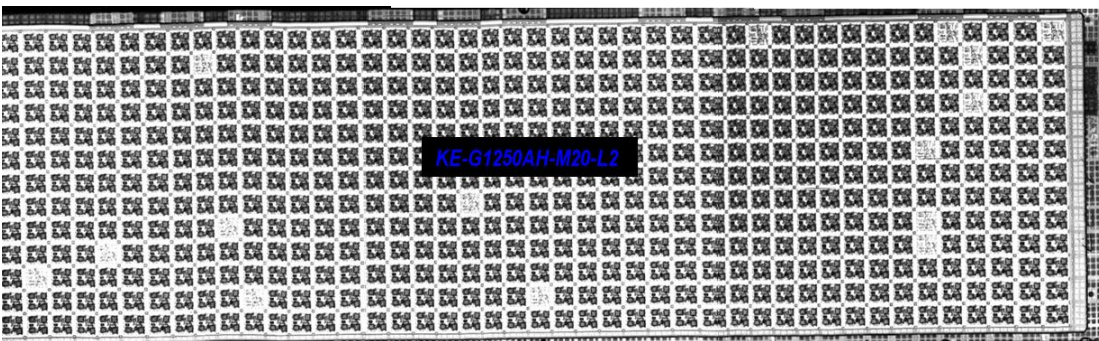
Debido a la baja viscosidad de la resina con formula M20-L2, se tuvieron que hacer cambios a los parámetros de proceso para minimizar el escurrimiento de resina y se optó por utilizar un *pre-heat time* de 5 segundos para intentar conseguir un cambio en la viscosidad de la resina M20-L2.

5.2.1.1 Resultados obtenidos

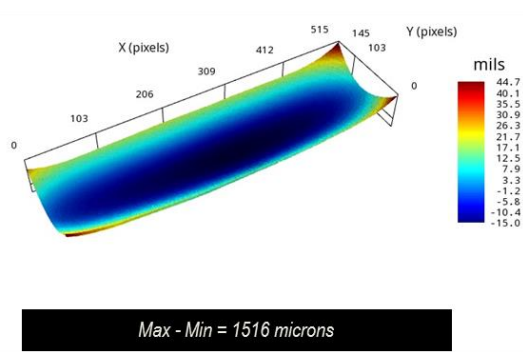
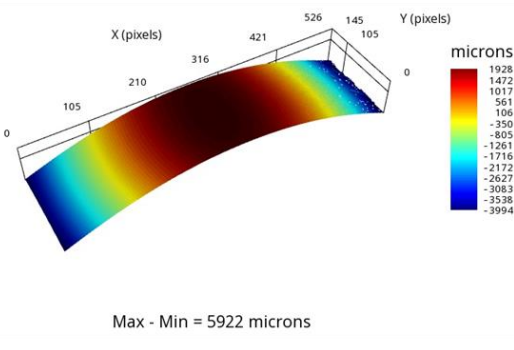
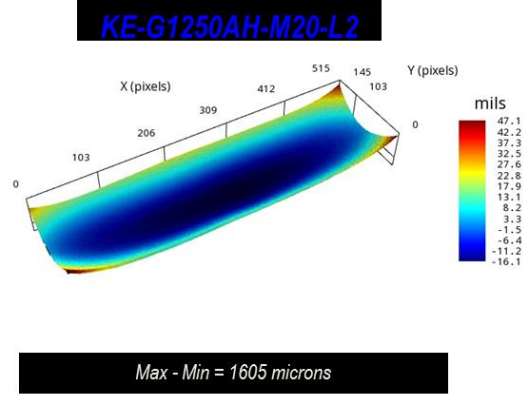
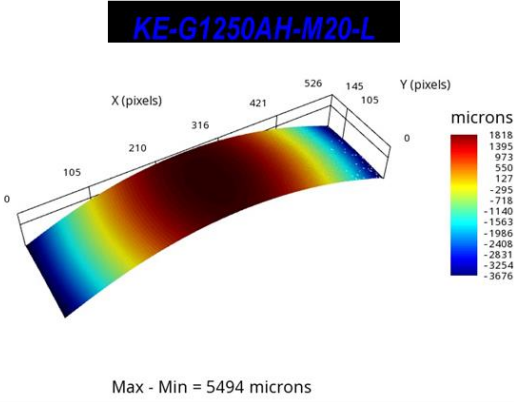
Escurrecimiento de plástico o *mold flashing* se presentó especialmente en las áreas del *mold gate*, donde se encuentran las posiciones de los *air vents* del molde.



Inspección visual utilizando C-SAM se realizó a las muestras procesadas y los resultados fueron similares para ambas fórmulas. No se encontraron evidencias de formación interna de burbujas o vacíos.



Se realizaron mediciones de deformación superficial o *warpage* con muestras de cada uno de las condiciones experimentales y se observaron valores menores de *warpage* en a resina M20-L2 para el caso del VPSKY760, sin embargo por la forma de la deformación el equipo decidió proseguir con la variante M20-L ya que la capacidad de proceso para la operación de Singulado de paquetes es menos vulnerable a la deformación superficial tipo cóncava sencilla a lo largo del sustrato, no así para la deformación superficial convexa combinada a lo largo y ancho del sustrato al mismo tiempo.



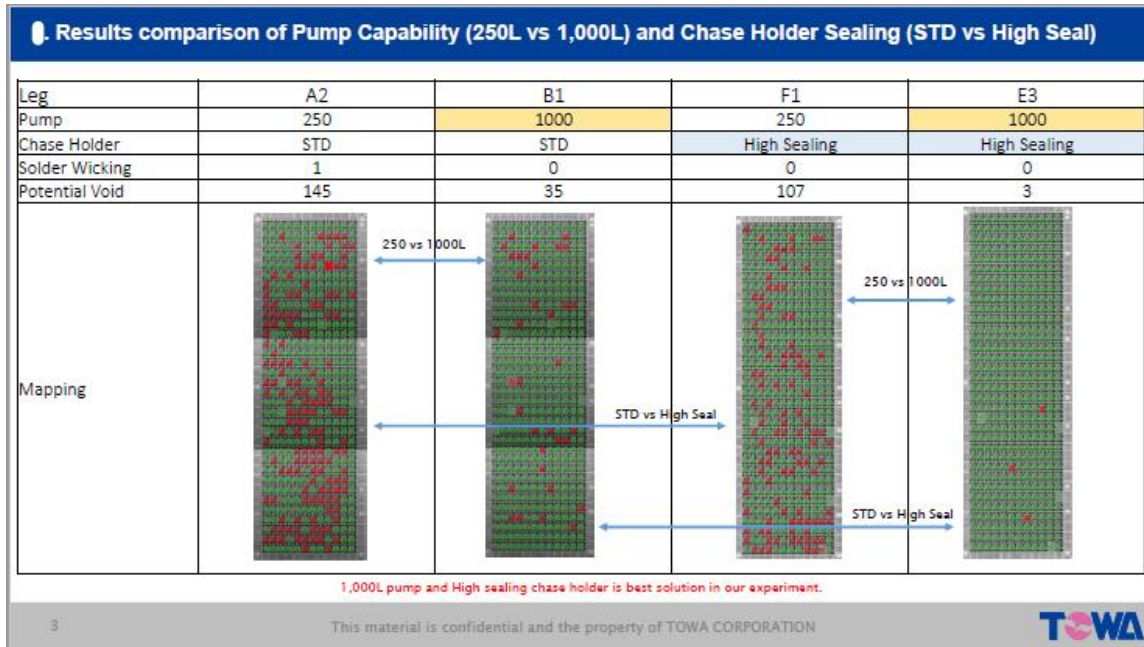
5.2.1.2 Observaciones y conclusiones:

- 1- La fórmula KE-G1250-M20-L con mayor contenido de fillers en % de peso y mayor viscosidad presento una menor cantidad de escurrimiento de plástico o “mold flashing”. El nivel de deformación superficial o warpage fue alto ~5mm máximo, pero del tipo convexo sencillo a lo largo del substrato.
- 2- La fórmula KE-G1250-M20-L2 con meno contenido de fillers en % de peso y menor viscosidad presento una mayor cantidad de escurrimiento de plástico o “mold flashing”. El nivel de deformación superficial o warpage fue alto ~5mm máximo, pero del tipo cóncavo combinado a lo largo y ancho del substrato.

5.3 DOE #3 – Diseño de experimentos #3: Experimento para minimizar deformaciones de *solder bumps* en dados WLCSP llenados con la resina con 20um de tamaño de *filler* durante moldeo por compresión (*compression molding*).

5.3.1 Vehículo de Prueba: VP6 – SKY703

5.3.1.1 Corrida 1: Evaluación de bomba de vacío (250L vs. 1000L) & tipo de base de molde (STD vs High Seal) usando moldeo por compresión, 0.47mm MC y plástico EME-G770HF-GR (Sumitomo)



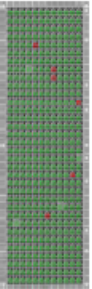
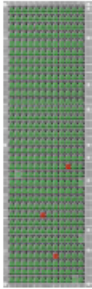
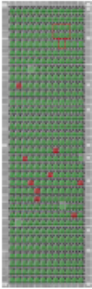
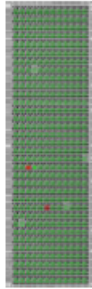

Vacios cerca de los bumps, generando potenciales deformaciones

Resultados parciales obtenidos

Se observó una mejora en relación a la cantidad de paquetes con oportunidades para vacíos o deformación de bumps al pasar de la bomba de 250L a la de 1000L. Se contabilizo una mejora del ~75% de reducción de vacíos potenciales al pasar de 145 a solo 35 cuando usamos la bomba de 1000L.

De manera similar, observó una mejora en relación a la cantidad de paquetes con oportunidades para vacíos o deformación de bumps al pasar de la bomba de 250L a la de 1000L. Se contabilizo una mejora del ~97% de reducción de vacíos potenciales al pasar de 107 a solo 3 cuando usamos la bomba de 1000L en conjunto con la base de molde con un alto nivel de sellado o High Seal.

5.3.1.2 Corrida 2: Bomba de vacío permanece constante = 1000L/min; Tipo de base de molde permanece constante = High Seal; Evaluación de presión de compactación (5 vs. 8.5 Ton) & tiempo FM para vacío (7 vs 10.5 seg) usando moldeo por compresión, 0.47mm MC y plástico EME-G770HF-GR (Sumitomo)

Results of comparison with Packing Pressure 2 (High sealing Chase Holder / 1000L Pump)					
	G3	E3		G2	G1
FM time (VAC)	7	7		10.5	10.5
Clamp Force	5 (481psi)	8.5 (1008psi)		5 (481psi)	8.5 (1008psi)
Compression Time	8.5	8.5		8.5	8.5
Temp	175	175		175	175
Pump	1000	1000		1000	1000
Chase Holder	High Sealing	High Sealing		High Sealing	High Sealing
Solder Wicking	0	0		0	0
Potential Void	6	3		9	2
Mapping			Mapping		
Increasing pressure help to aliminate the number of potential void, and the high sealing chase holder achieved good result without solder deformation (less than 9tonf)					
5 This material is confidential and the property of TOWA CORPORATION 					

Resultados parciales obtenidos

Se observó una mejora en relación a la cantidad de paquetes con oportunidades para vacíos o deformación de bumps al pasar de un compactación de 5 a 8.5 Ton. Se contabilizo una mejora del ~50% de reducción de vacíos potenciales al pasar de 6 a 3 cuando usamos el valor de 8.5 Ton.

De manera similar, se observó una mejora en relación a la cantidad de paquetes con oportunidades para vacíos o deformación de bumps al pasar de pasar de una compactación de 5 a 8.5 Ton, utilizando un valor mayor de FM time de 10.5 seg. Se contabilizo una mejora del ~77% de reducción de vacíos potenciales al pasar de 9 a 2 cuando usamos la bomba de 1000L en conjunto con la base de molde con un alto nivel de sellado o High Seal.

5.3.2 Observaciones y conclusiones:

- 1- El uso de la bomba de mayor capacidad (100L/min) para generar vacío en el molde en un menor tiempo representa una mejora para la compactación y drenado del molde dentro del periodo en que el material es todavía un fluido líquido a viscoso y podemos minimizar la formación de deformación de bumps (generación de vacíos internos) cerca de los bumps de circuitos WLCSP con llenado de plástico durante moldeo.

Capítulo 6: Conclusiones y Recomendaciones

6.1 Conclusiones

Durante el desarrollo de esta actividad de investigación tuvimos la oportunidad de conocer un poco sobre el fascinante mundo de los materiales poliméricos, ser testigo de la relativa novedad de estos materiales y como a través de los últimos ~60 años el tema de los polímeros se ha convertido en una ciencia para el mejor entendimiento y aprovechamiento de los mismos en aplicaciones tan diversas y a la vez comunes que podemos palpar en nuestro día a día.

Además, utilizando la información de las hojas técnicas de *molding compounds* de los proveedores *Sumitomo Bakelite LTD*, *Hitachi Chemical LTD* y *Kyocera Chemical LTD*, de la revisión de sus reportes técnicos y la interacción con su personal hemos conocido hasta el punto posible, debido a la secrecía en la formulación exacta, la composición y el tipo de constituyentes que ofrecen en su línea de productos. También, hemos recibido sus recomendaciones y sugerencias para adecuar la fórmula del plástico encapsulante granular motivo de la presente investigación y realizado los experimentos y validaciones necesarias para validar que las características de proceso y desempeño del mismo son adecuadas para el uso en el paquete MCM de la compañía *Skyworks Solutions de México SA de CV*.

En lo específico, el plástico KE-G1250AH-M20-L (*Kyocera*) demostró tener las propiedades de proceso tales como presentación en forma granular, condición de fundición adecuada, temperatura de curado y tiempo de gelatinización o gel time compatible con el proceso de moldeo por compresión utilizado para la manufactura del paquete MCM evaluado en esta investigación. En un momento de la evaluación, se analizó el comportamiento del plástico a la deformación superficial (*warpage*) y se seleccionó la fórmula que podía ser procesada por el proceso posterior a moldeo, el corte final de los paquetes.

Desde luego, se presentaron retos y oportunidades en el transcurso de la investigación como la necesidad de probar y optimizar las condiciones una de las condiciones mecánicas del molde como son las cavidades para la purga de aire (*air vents*) del molde utilizado en el equipo, hubo de optimizar la posición y el tamaño de los mismos hasta conseguir la minimización del escurrimiento de plástico (*mold flashing*). De hecho, posterior a esta adecuación se identificó que el diseño del *mold gate* del substrato utilizado requería también una modificación para obtener el resultado óptimo.

Finalmente, se sometió al plástico KE-G1250AH-M20-L (*Kyocera*) al plan de calificación definido por los lineamientos de confiabilidad de *Skyworks Solutions*, utilizando 3 vehículos de prueba diferente, todos ellos utilizando el paquete tipo MCM bajo el plan de evaluación y los resultados se publican en el reporte de calificación QPR-0000379 donde se establece que el plástico KE-G1250AH-M20-L (*Kyocera*) cumple satisfactoriamente con los requerimientos de calidad y confiabilidad para su utilización en productos tipo MCM manufacturados en la compañía *Skyworks Solutions de México SA de CV*.

6.2 Recomendaciones

1. Durante esta investigación se realizaron trabajos en conjunto con el proveedor de la materia prima, el plástico granular y el proveedor del equipo de procesamiento, la máquina de moldeo por compresión. En función de los resultados obtenidos se recomienda continuar con esta triple interacción entre material-equipos-aplicación para aumentar las posibilidades de solución a problemas y asegurar la inclusión en la base de conocimiento para futuros retos.
2. Una oportunidad futura de trabajo podría ser la caracterización del nuevo molde con alto nivel de sellado (*high seal*) propuesta por el proveedor del equipo de moldeo, para aumentar la capacidad del proceso de moldeo por compresión para el llenado de espacios reducidos bajo componentes WLCSP con el plástico para paquetes MCM en un futuro cercano.

Referencia Bibliográfica

1. - Sumitomo Bakelite Co LTD, "Design of Meltability", Report #133413 pages 15-17
2. - Fenny Liu, C. T Yao, Don Son Jiang, Yu Po Wang and C.S. Hsiao, "Halogen-Free Mold Compound Development for Ultra-Thin Packages", 1055 2007 Electronic Components and Technology Conference
3. - D.G. Yang, K.M.B. Jansen et All, "Numerical modeling of warpage induced in QFN array molding process", Microelectronics Reliability 47 (2007) pages 310–318
4. - Sumitomo Bakelite Co LTD, "Technical Roadmap", Report #141951 pages 22-25
5. - Kyocera Chemical Corporation, "EMC Presentation", December 2014, pages 19-33
6. - Philip Procter, Solid State Technology, "Molding Compound",
<http://electroi.com/blog/2003/10/mold-compound/>
7. - "A study on plastic encapsulation of semiconductor chips", THESIS for PhD, Cornell University, ©1994 Sejin Han
8. - "A Finite element simulation of the injection molding filling process", HIEBER & SHEN, Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics 7 (1980) 1-32 ©Elsevier Scientific Publishing Company – Amsterdam, Netherlands
9. - Computational Fluid Dynamics, An Introduction, "Chapter 2: Governing equations of fluid dynamics"; JD Anderson Jr, eBook ISBN978-3-540-85056-4, John Wendt Editors, © 2009 Springer-Verlag Berlin Heidelberg
10. - "Molded Underfill Development for FlipStack CSP", JoonYeob Lee, KwangSeok Oh, ChanHa Hwang, ChoonHeung Lee, Amkor Technology Korea, Inc. R&D Center, © 2009 Electronic Components and Technology Conference (ECTC Proceedings) 59th
11. - "Molding Flow Modeling and Experimental Study on Void Control for Flip Chip Package Panel Molding with Molded Underfill Technology"; Jonathan Tamil, Siew Hoon Ore, Kian Yeow Gan, Yang Yong Bo, Geraldine Ng, Park Teck Wah, Dr Nathapong Suthiwongsunthorn, Dr Surasit Chungpaiboonpatana, United Test and Assembly Center (UTAC), Journal of Microelectronics and Electronic Packaging: January 2012, Vol. 9, No. 1, pp. 19-30,
© International Microelectronics and Packaging Society
12. - "Modelling and analysis of the effect of stacking chips with TSVs in 3D IC package encapsulation process", Chu Yee Khor* and Mohd Zulkifly Abdullah, School of Mechanical Engineering, Universiti Sains Malaysia, Maejo International Journal of Science and Technology
ISSN 1905-7873, © 2012 by Maejo University, San Sai, Chiang Mai, 50290 Thailand.
13. - "Molded Underfill (MUF) Technology for Flip Chip Packages in mobile Applications", Pendse, Pandey, Yoon, Kim, Lee, STATS ChipPAC Inc., © 2010 Electronic Components and Technology Conference (ECTC Proceedings)
14. - "Transfer Molding Encapsulation of Flip Chip Array Packages", Louis P. Rector, Shaoqin Gong, and Tara R. Miles, DEXTER Corporation & Kevin Gaffney, AMKOR Technology,
Intl. Journal of Microcircuits and Electronic Packaging, © International Microelectronics and Packaging Society
15. - "THERMAL RHEOLOGICAL ANALYSIS OF CURE PROCESS OF EPOXY PREPREG" The Department of Chemical Engineering from the University of Louisiana May of 2002
THESIS for PhD, © Liangfeng Sun

16. - "AN INTRODUCTION TO THERMOSETS", R. Bruce Prime; Online at <http://www.primethermosets.com>
- 17.- "Thermosets" in Thermal Characterization of Polymeric Materials, (E. A. Turi, ed.) Academic Press, San Diego (1997), R. Bruce Prime
- 18.- "Thermosetting Polymers", Jean-Pierre Pascault, Henry Sautereau, Jacques Verdu, Roberto J. J. Williams, ISBN:0-8247-0670-6, © 2002 Marcel Dekker Inc.
19. - "Thermosets" in Encyclopedia of Polymer Science & Technology, 3rd edn. (J. Kroschwitz, ed.), John Wiley & Sons, 2004, J. Gotro and R. B. Prime
20. - "Thermal Fatigue-Resistant EMCs (Epoxy Molding Compounds) for Microelectronic Encapsulation", Jong-Woo Bae et All, Dept. of Chem. Eng., Pusan National Univ., Korea, 27 November of 1999
21. - Química orgánica, 7a. edición, McMurry, John, ISBN-13: 978-607-481-349-4, ISBN-10: 607-481-349-3, D.R. 2008 por Cengage Learning Editores, S.A. de C.V., una Compañía de Cengage Learning, Inc.
22. - "Apuntes de Química Orgánica, Temas del 1 al 11" © 2011 Grupo de Síntesis Orgánica. Universidad Jaume I, <http://www.sinorg.uji.es/apuntes.htm>
23. - Encapsulation Technologies for Electronic Applications—9780815515760—By Haleh Ardebili and Michael Pecht, Copyright © 2009 Elsevier Inc. All rights reserved.
24. - Handbook of Thermoset Resins, Debdatta Ratna, ISBN: 978-1-84735-410-5 (hardback) 978-1-84735-411-2 (softback), ©2009, iSmithers Rapra – A Smithers Group Company.
25. - Tecnología de polímeros. Procesado y propiedades, "Capítulo 2: Tipos de Plásticos, Aditivación y Mezclados", Maribel Beltrán Rico, Antonio Marcilla Gomis, ISBN 8497172329, 9788497172325, © 2012 Universidad de Alicante, España.

ANEXO 1 - Propiedades de los molding compounds del DOE #1

		HF55	HF32
Grade		G770H Type F Ver.GR	G770H Type FE Ver.GR
FC	%	90	88
Filler sieving size	Um	55	32
Epoxy		MAR+LV	MAR+LV
Hardener		MAR+MAR2	MAR+MAR2
SF	cm	130	100
GT	sec	70	45
Specific gravity	-	2.03	2.01
CTE1	e-5/degC	0.8	0.9
CTE2	e-5/degC	3.0	3.5
Tg	degC	135	135
F. Strength (25degC)	N/mm ²	200	180
F. Strength (260degC)	N/mm ²	33	20
F. Modulus (25degC)	N/mm ²	26000	25000
F. Modulus (260degC)	N/mm ²	1300	700
Shrinkage	%	0.12	0.13

1. TDS		PS45	PS30
		GE-110-PS45	GE-110-PS30
Epoxy	-	Biphenyl	Biphenyl
Hardener	-	Specific B	Specific B
Catalyst	-	Type A	Type A
Filler size (ave/cut point)	um	12 / 45	8 / 30
Filler content	wt%	87.0	87.0
Ion Catcher	-	Type B	Type B
Gel Time (175°C)	sec	57	49
Meltability	level	4	4
Tg	°C	154	155
CTE 1 / CTE 2	ppm/°C	10 / 38	11 / 38
Mold Shrinkage (175°C)	%	0.25	0.25
Flexural Strength (RT / 260°C)	Mpa	122	123
Flexural Modulus (RT / 260°C)	GPa	21	22
EC	uS/cm	79	79
pH	-	5.7	5.8
Cl- / Na+	ppm	10 / 2	10 / 2
Dk / Df (1GHz)	- / %	3.94 / 0.6	3.95 / 0.6
Dk / Df (5GHz)	- / %	3.91 / 0.7	3.90 / 0.7
Dk / Df (10GHz)	- / %	3.85 / 0.7	3.83 / 0.7

Condition :
a) Molding condition : 175C x 120sec
b) PMC condition : 175C x 5hrs
c) Ionic Impurities : 160C x 20hrs extraction

Value listed are not guarantee value and should not be use for any specification purpose

© Hitachi Chemical (Selangor) Sdn. Bhd. 2013. All rights reserved. 2