

日立电子行业综合解决方案

2021/10

日立高新技术科学

主讲人：应用工程师 孙恺颖

Mail: kaiying.sun.zd@hitachi-hightech.com



热分析方法可以有效地评价各种材料的热学性能，如了解材料的基本物理性能，考察制造过程中的加热和冷却处理条件，研究储存过程中环境的影响等，在研究开发、生产技术、质量控制等各个领域都有应用。

掌握基本物理特性

选择和开发与目的相符的材料

→ 熔融温度、玻璃化温度、软化温度、弹性率、等

评估附加机能

选定材料、添加剂和成分的有效性

→ 结晶性、耐热性、放热性・隔热性、膨胀・收缩量（率）

制造・生产技术

适合成型的温度条件，生产高效化

→ 熔融温度、玻璃化温度、耐热温度、软化温度、等

品质管理・品质保证

产品质检、适合存储的温度条件、经时变化

→ 玻璃化温度、结晶性、软化温度、吸脱附量、等

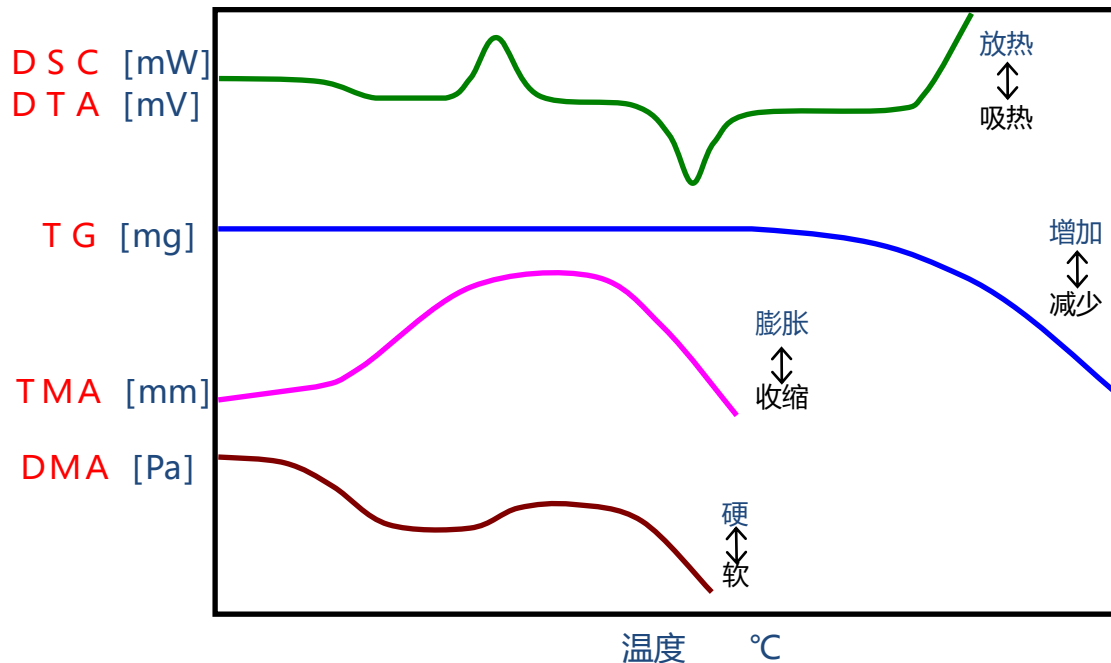
使用时、工作时

性能降低、发生故障、使用期限

→ 玻璃化温度、结晶性、耐热性、软化温度、等

名称		对象物理量	获得信息
D T A	差示热分析 differential thermal analysis	温度差 [°C]	转变温度、反应温度等
D S C	差示扫描量热分析 differential scanning calorimetry	热流 [mW]	转变温度、转变热、反应温度、反应热、比热容等
T G	热重量分析 thermogravimetry	质量 [mg]	蒸发、气化、分解、氧化等
T M A	热机械分析 thermomechanical analysis	尺寸 [m]	膨胀系数、转变温度等
D M A	动态热机械分析 (动态粘弹性测量) dynamic mechanical analysis	弹性模量 [Pa]	硬度、转变温度等

各个方法下所得的热分析曲线



印刷电路板（PCB）中经常会出现**分层、板弯、板翘**等问题的出现。板子这些缺陷会导致元器件无法准确插装到板子的孔上，甚至可能损坏自动插装机。为了管控PCB板的质量，**IPC TM-650**法规里面，明确规定了一系列检测PCB板质量的方法。



国际电子工业联接协会
(Institute for Printed Circuits)

国际电子工业联接协会（Institute for Printed Circuits，简称IPC）由300多家电子设备与印刷电路制造商，以及原材料与生产设备供应商等组成，下设若干技术委员会。IPC主要制定与发展规格、标准，它还积极参加IEC的电子元件标准的制定。IPC的一些标准已为美国国家标准所采用。

Contents

- DSC在电子行业的解决方案
- TMA在电子行业的解决方案
- DMA在电子行业的解决方案
- STA在电子行业的解决方案
- 日立热分析的价值

测量目的:

DSC计算玻璃化温度 (T_g) 或固化因子 (ΔT_g)

参考方法:

IPC TM-650 Test Methods Manual 2.4.25D

Glass Transition Temperature and Cure Factor by DSC 11/17

Determination of T_g The midpoint temperature T_m (°C) as described in Figure 1 reported as the T_g . T_g is the point on the thermal curve corresponding to 1/2 the heat flow difference between the extrapolated onset and extrapolated end. If suitable computer software is available, the automatic calculation of the glass transition temperature is allowable provided the value calculation is either the midpoint or the steepest deflection and not the onset temperature. See Figure 1.

Cure Factor (ΔT_g) = $T_{g2} - T_{g1}$

T_{g1} = T_g of first scan

T_{g2} = T_g of second scan

*以上摘自IPC-TM650-2.4.25D

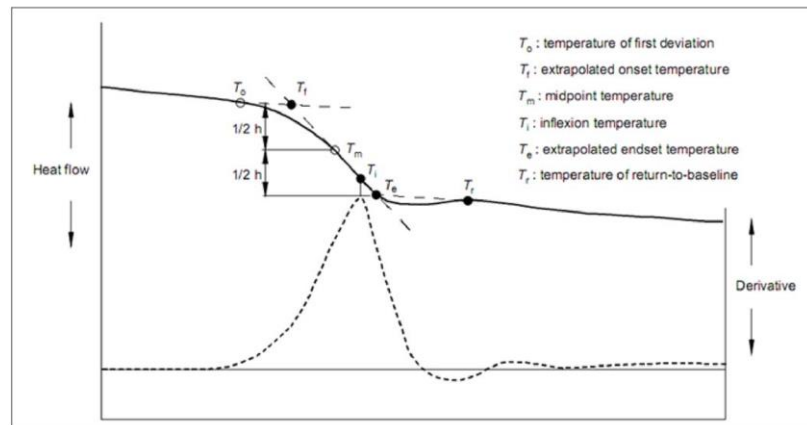
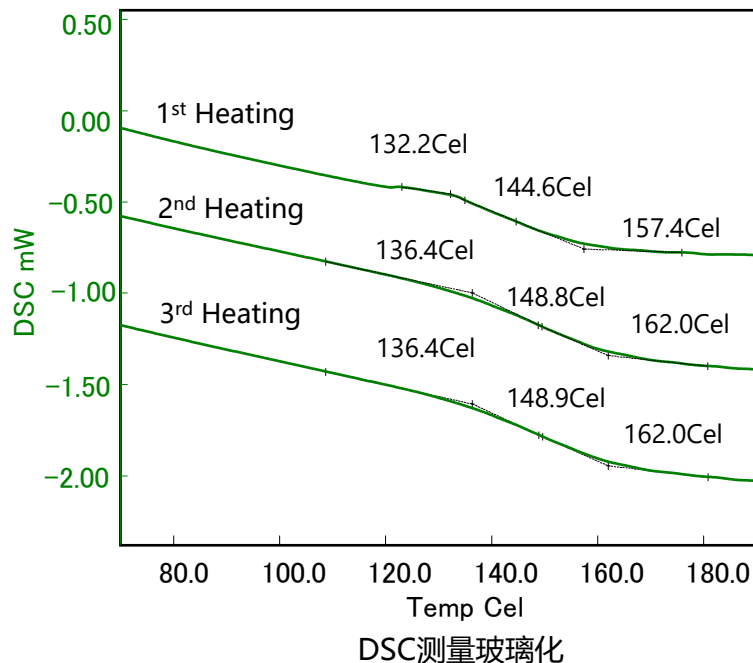


Figure 1 Typical DSC Plot

典型DSC制图

DSC计算玻璃化温度 (T_g) 或固化因子 (ΔT_g)

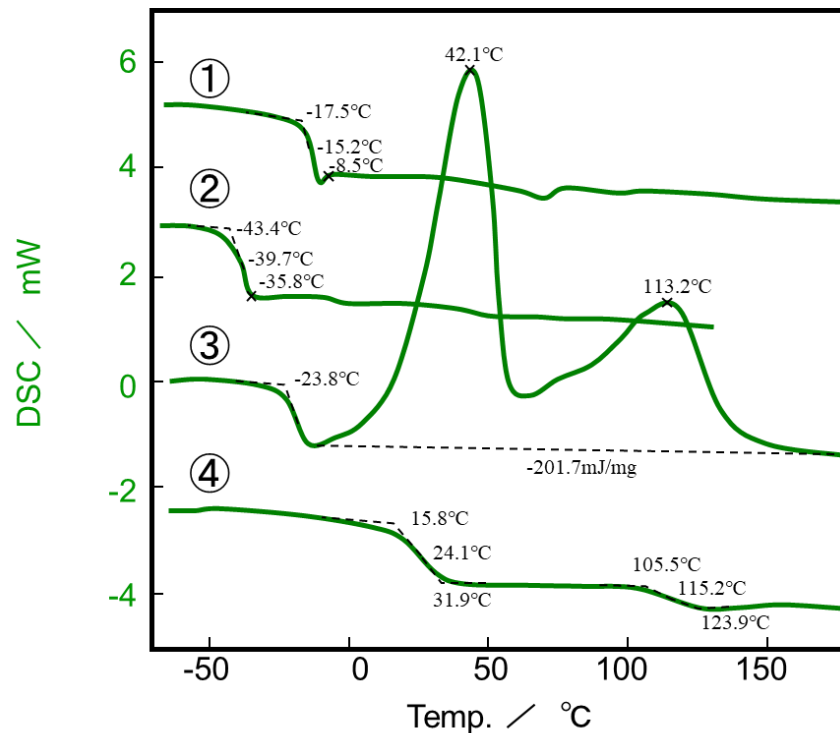


仪器: DSC7020差示扫描量热仪
试样: 环氧类PCB板
试样量: 10 mg
升温速率: 20°C/min

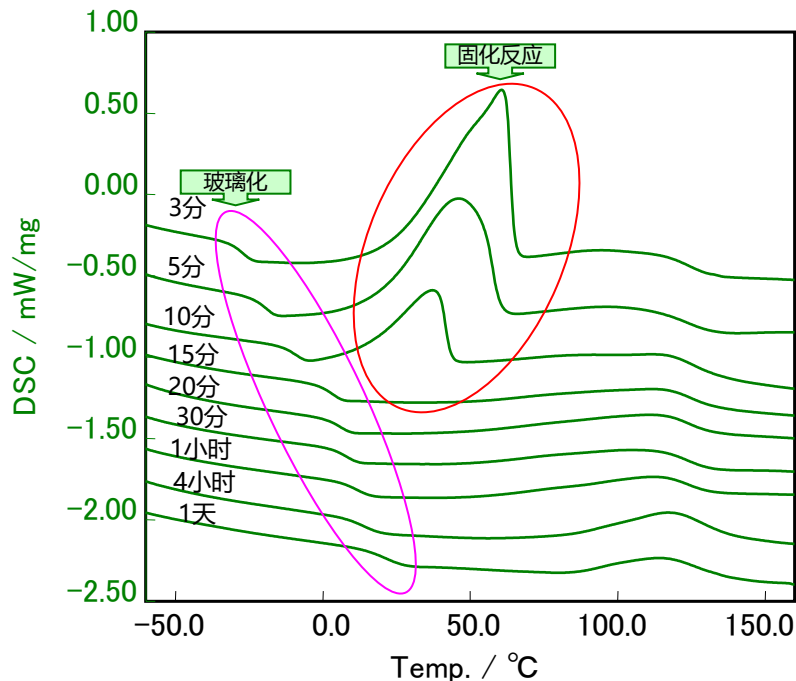
玻璃化温度 (T_{g1}) = 144.6°C
玻璃化温度 (T_{g2}) = 148.8°C
固化因子 (ΔT_g) = $T_{g2} - T_{g1} = 4.2^\circ\text{C}$

1st Run中可看出玻璃化转变受到的热历史影响
2nd Run以及3rd Run中消除了热历史影响, 玻璃化具有再现性

- ①: 仅主胶
- ②: 仅硬化胶
- ③: 2种液体混合后、室温条件下保持5分钟
- ④: ③测量后再测量 (2nd Run)

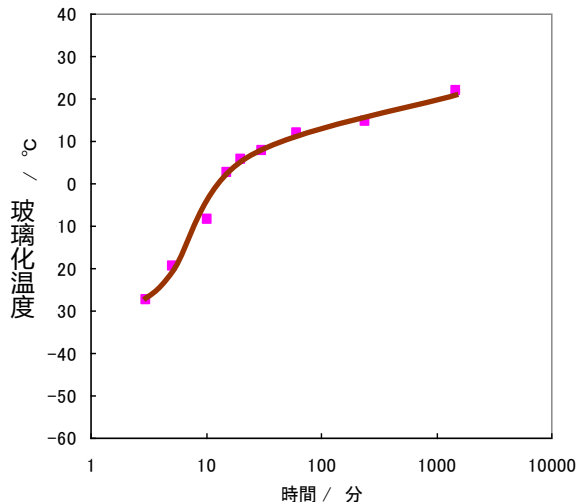


5分固化型粘结剂的DSC测量结果



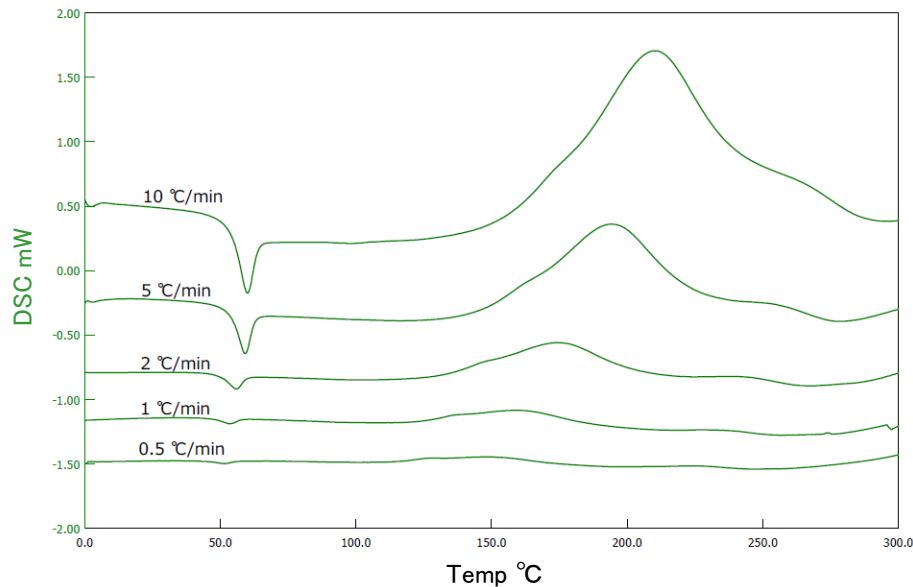
不同混合时间下的DSC曲线变化

仪器: DSC7000X高灵敏度差示扫描量热仪
试样: 2液混合型粘结剂
试样量: 1 mg
升温速率: 10°C/min



反应时间和玻璃化的关系

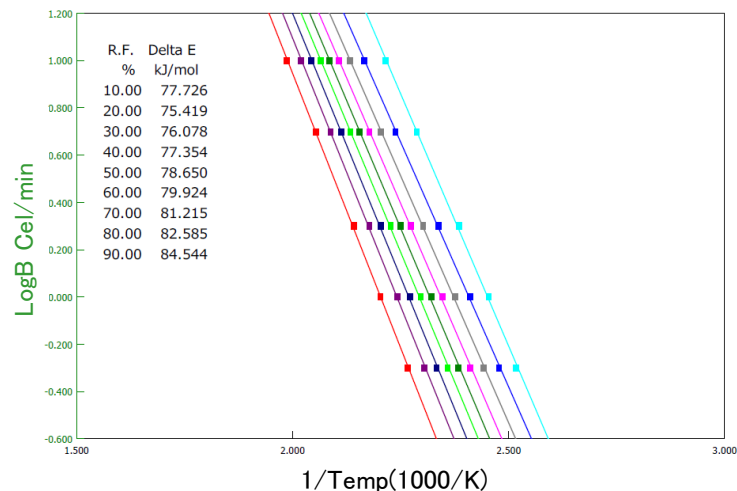
由测得的固化反应的放热峰, 可推测反应的最适温度条件
可调查玻璃化温度和反应时间的关系, 从而检讨反应时间的有效性



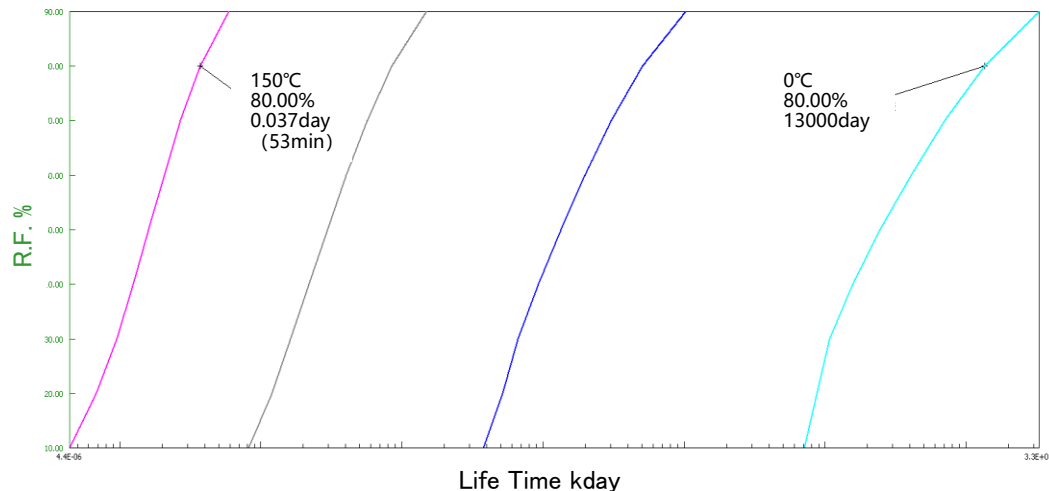
同种胶不同升温速率下DSC曲线

仪器: DSC7000X高灵敏度差示扫描量热仪
试样: 某固化材料
试样量: 10 mg
升温速率: 0.5, 1, 2, 5, 10 °C/min

环氧树脂等热固化树脂的固化反应中的恒温反应时间的推测
(即预测在某恒定温度下, 反应到达某个反应率时所需要的时间)
通常我们使用**化学反应动力学解析**方法对其进行求解 (即预测)
化学反应动力学解析中包含有多种方法
在这其中, **小泽法 (Ozawa法)** 是W/W最常用的方法



利用小泽法计算反应活化能



利用活化能计算各种情况下固化所需时间

试样在5个不同加热速率下得到的测量结果，并以此创建的阿伦尼乌斯（Arrhenius）图直线的斜率对应的是活化能 ΔE (J/mol)，从图可看出这些直线是平行的
右图所示的是以求得的活化能为基础，在80%的反应率上比较Life Time与温度之间的关系
从该结果可以预测当该材料在150°C下热处理（固化）53min时，反应率将达到80%

测量需求的特点:

低温需求较少 (通常转变温度在100-300°C之间)

24小时生产企业可能需要自动进样器

软件操作性要求高

大部分测量相对简单

测量的难度体现在: **树脂的含量、树脂类型**

PCB中含有玻璃纤维、多层铜箔等材料, 树脂含量少

因此对仪器检测性能要求较高

高灵敏度和低噪音
卓越的基线重复性和稳定性
高分辨率
优秀的温度控制性能
提高可扩展性和可操作性



新系列NEW DSC



自动进样器 (带安全外罩)

	DSC600	DSC200
热流计算方式	热通量型	
温度范围	-150°C ~ 725°C	
测量范围	±100mW	±200mW
RMS噪音 / 灵敏度	0.05μW / 0.1μW	0.1μW / 0.2μW
热量值精确度	±0.05% ※连续测试10次In后以标准偏差 (1σ) / 平均值算出	
基线重复性	±5μW ※电子冷却式样: -50°C ~ 300°C, 10°C/min	
程序速率	0.01 ~ 100°C/min	
气氛	大气、惰性气体	
气体控制	质量流量控制器双路搭载 (标准)	
自动进样器※	最多50个	
电子冷却系统※	-80°C ~ 500°C	
全自动气体冷却系统※	-150°C ~ 725°C	
自动空冷系统※	室温 ~ 725°C	

Contents

- DSC在电子行业的解决方案
- TMA在电子行业的解决方案
- DMA在电子行业的解决方案
- STA在电子行业的解决方案
- 日立热分析的价值

测量目的:

热分层时间（爆板）、玻璃化温度（ T_g ）、线膨胀系数（CTE）

参考方法:

2.4.24.1 Time to Delamination (TMA Method)

2.4.24.3 Glass Transition Temperature of Organic Films

2.4.24.5 Glass Transition Temperature and Thermal Expansion of Materials Used In High Density Interconnection (HDI) and Microvias

2.4.24C Glass Transition Temperature and Z-Axis Thermal Expansion

Glass Transition Temperature – T_g Construct a tangent line to the curve above and below the transition in the curve. The temperature where these tangents intersect is the TMA determined T_g for the material. (中略) For consistency, it is recommended that the TMA computer analysis software be used for this calculation (see Figure 2).

a. CTE below glass transition:

$$\alpha_{(B-A)} = \frac{(L_B - L_A)10^6}{L_o(T_B - T_A)}$$

b. CTE above glass transition:

$$\alpha_{(D-C)} = \frac{(L_D - L_C)10^6}{L_o(T_D - T_C)}$$

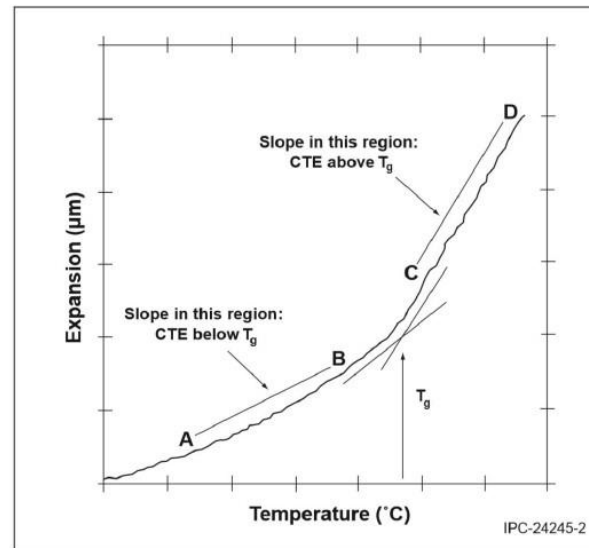
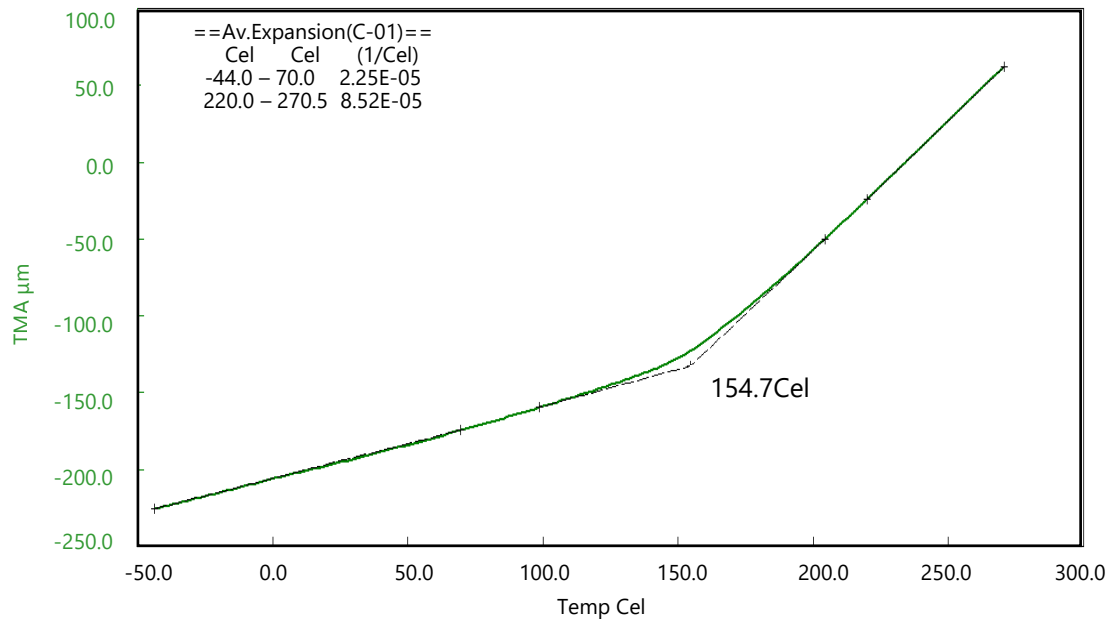


Figure 2 TMA Expansion Curve

*图片和以上描述摘自IPC-TM650-2.4.24.5

运用TMA测量PCB线膨胀系数 (CTE)



仪器: TMA7100
试样: PCB板
升温速率: 5°C/min

TMA测量结果

Depending on sample preparation, two heating cycles may be required to obtain accurate T_g and CTE above T_g . If the sample shows unexpected shrinkage above T_g (see Figure 1), the two heat test method is required. If the sample does not show anomalous behavior, only one heat cycle (the second heat cycle at 5°C/min) is required.

- First heat: The first heat cycle of the specimen shall be run at 10°C/min.
- Second heat (reportable data heat cycle): The second heat cycle of the specimen shall be run at 5°C/min.

*图片和以上描述摘自IPC-TM650-2.4.24.5

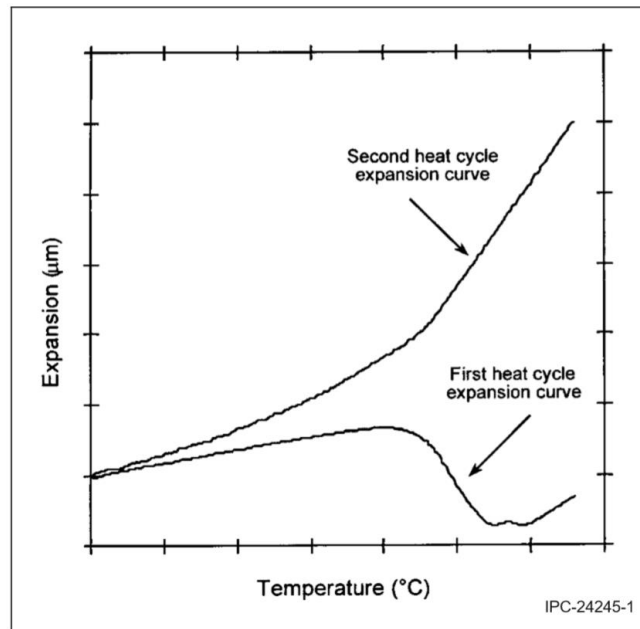


Figure 1 TMA Expansion Curves: First Heat Cycle and Second Heat Cycle

The time to delamination is determined as the **time from the onset of the isotherm to failure**. Failure is any event or deviation of the data plot **where the thickness is shown to have irreversibly changed**. The scan in Figure 1 is typical of an epoxy material at 260°C [500°F] isothermal temperature. On occasion, some materials will delaminate before the isotherm is reached. In this case, the temperature at the time of failure shall be recorded.

*图片和以上描述摘自IPC-TM650-2.4.24.1

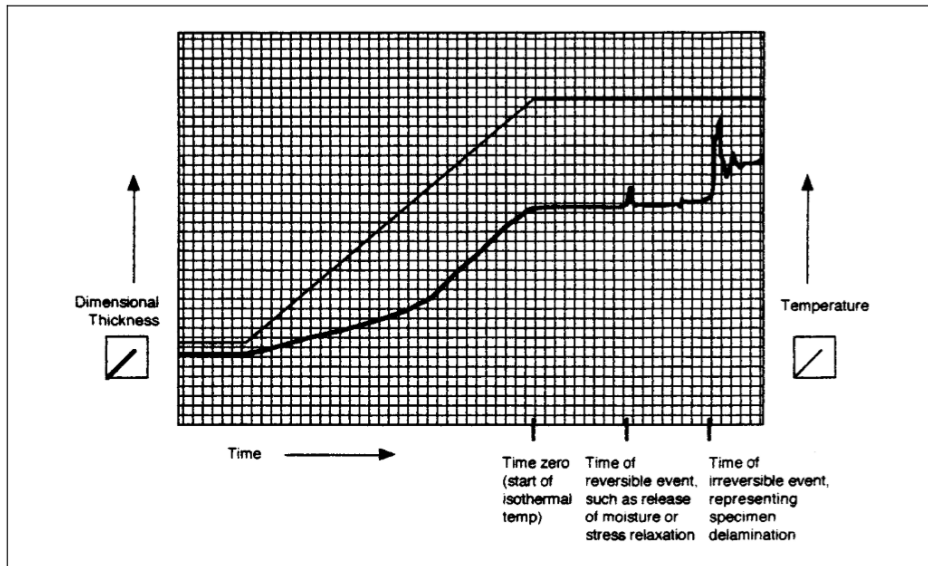
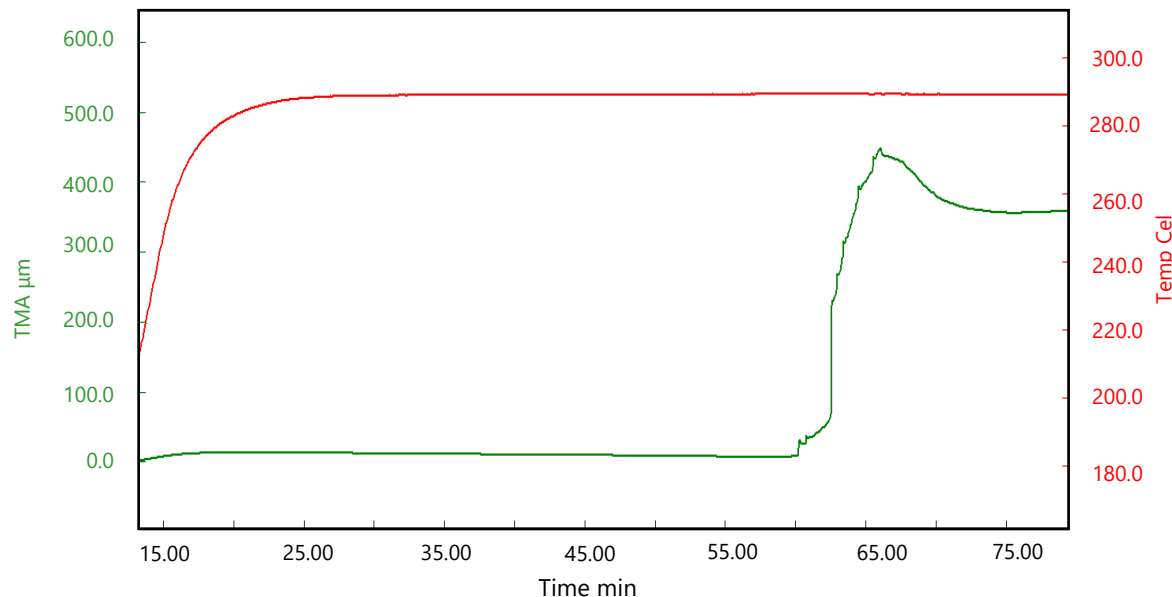
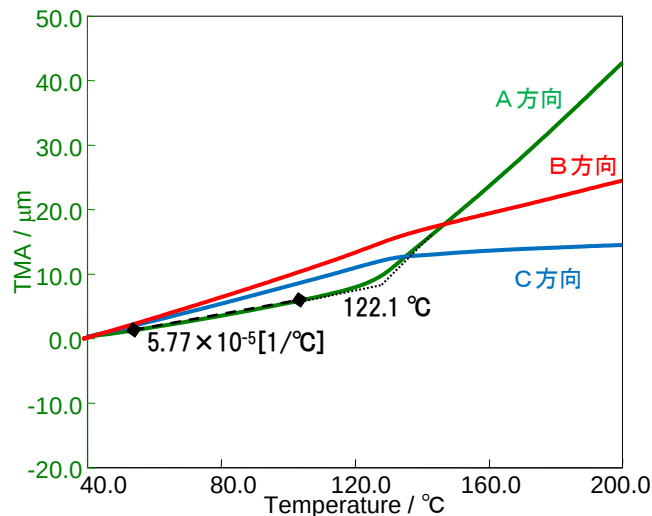


Figure 1



仪器: TMA7100
试样: PCB板
测量条件: 升温至290°C后等温保持

TMA爆板时间测量结果

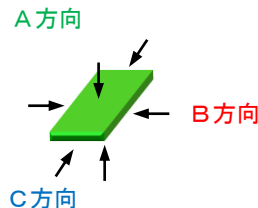


仪器 : TMA7100

载荷 : 98mN

升温速率: 5°C/min

测量模式: 膨胀·压缩



PCB板除了本身材料性质有所差异外，PCB板自身随着测试方向的改变，也会有不同的结果

图为同一块PCB板的三个方向的TMA测量结果。A、B、C方向由于玻璃纤维的强化作用不同，导致测量结果也不一样

为了保护电子电路，需要对平面方向上超过玻璃化转变温时膨胀系数增大伴随发生的膨胀进行抑制

通过TMA的测量，可以评估印刷电路板的膨胀系数和各向异性

测量需求的特点：

低温需求较少（通常转变温度在100-300°C之间）

软件操作性要求高

大部分测量制样略有难度，对仪器性能有一定要求

测量的难度体现在：

热历史，通常需要2次升温

材料本身的方向性

材料的厚度过薄

树脂含量的高低（玻璃纤维的含量等）



测量范围广

可测量的位移最大为 $\pm 5\text{mm}$ 。

在样品长度为10毫米的情况下

可以测量到高达50%的变化

负载控制可以达到 $\pm 5.8\text{N}$ ($\pm 600\text{g}$)

高灵敏度的TMA灵敏度为 $0.01\mu\text{m}$

即使是很小的位移也能被检测到

样品尺寸：最大长度为25毫米

直径为10毫米

可以在完全相同的环境下

测量最大尺寸的薄膜

(仅更换探针)

冷却机：可根据用途选择液氮、电子冷却
和强制空气冷却

Contents

- DSC在电子行业的解决方案
- TMA在电子行业的解决方案
- DMA在电子行业的解决方案
- STA在电子行业的解决方案
- 日立热分析的价值

测量目的:

玻璃化温度 (T_g) 和材料模量

参考方法:

2.4.24.2 Glass Transition Temperature of Organic Films

2.4.24.4 Glass Transition Temperature and Thermal Expansion of Materials Used In High Density Interconnection (HDI) and Microvias

Glass Transition Temperature (T_g) Construct a tangent line to the curve below the transition temperature in the modulus curve. Construct a tangent to the storage modulus curve at or near the inflection point approximately midway through the step change in the transition. The temperature where these tangents intersect is the reported T_g for the material. For consistency it is recommended that the DMA computer analysis software be used for this calculation. See Figure 1 for an example of this tangent intersection method.

Storage Modulus (E') The sample storage modulus (E') shall be calculated at room temperature (22°C) and reported in units of Pa (N/m²). For consistency it is recommended that the DMA computer analysis software be used for this geometry specific calculation.

Alternative thermal transitions may be reported as the transition peak temperature in the sample loss modulus (T_i) or tan δ plots (T_i) (see Figure 2 and Figure 3).

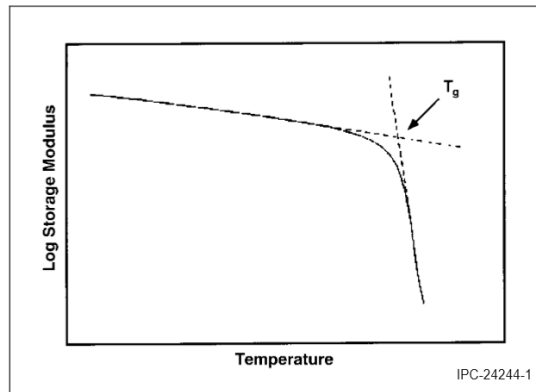


Figure 1 DMA Modulus Plot

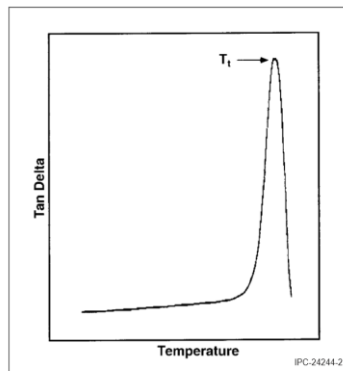


Figure 2 DMA Tan Delta Plot

Note: T_i is the transition peak temperature.

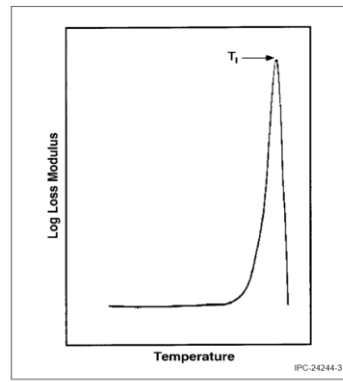
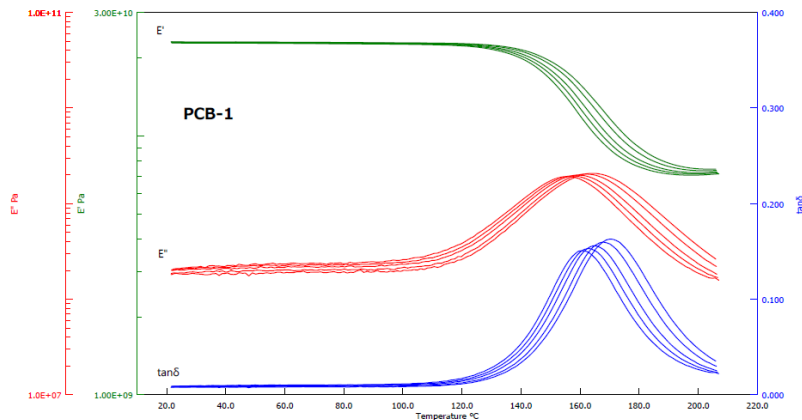


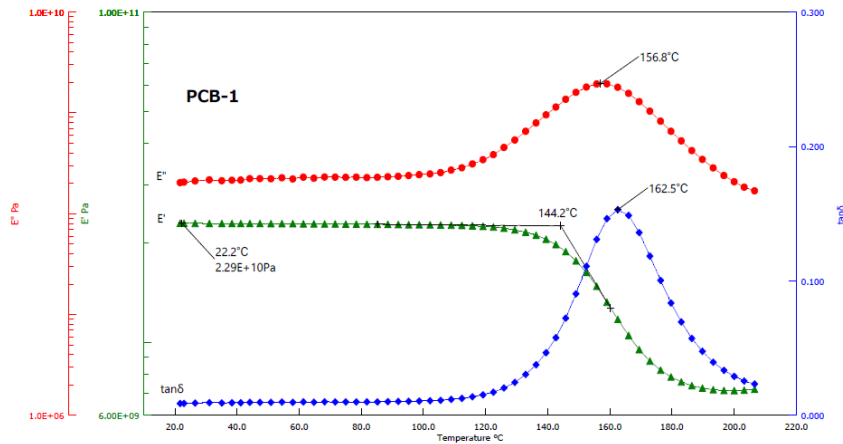
Figure 3 DMA Loss Modulus Plot

Note: T_i is the transition peak temperature.

*图片和以上描述摘自IPC-TM650-2.4.24.4

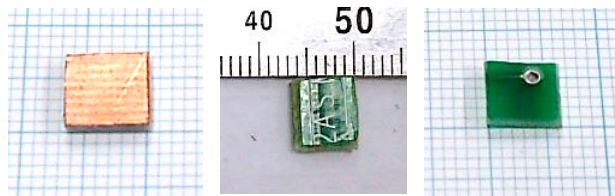


五种频率下DMA的一次性测量结果
(频率: 0.5,1,2,5,10Hz 升温速率: 2°C/min)



PCB的DMA测量结果
(频率: 1Hz 升温速率: 2°C/min)

通过试样观察DMA评估PCB的剥离行为



试样：3种类的PCB板

约 6.4mm × 6.4mm, 面积, 1.6mm 厚

温度范围：室温 ~ 260 °C (等温保持)

升温速率：10 °C/min

载荷：约50mN

气氛：Air 200 mL/min

Reference

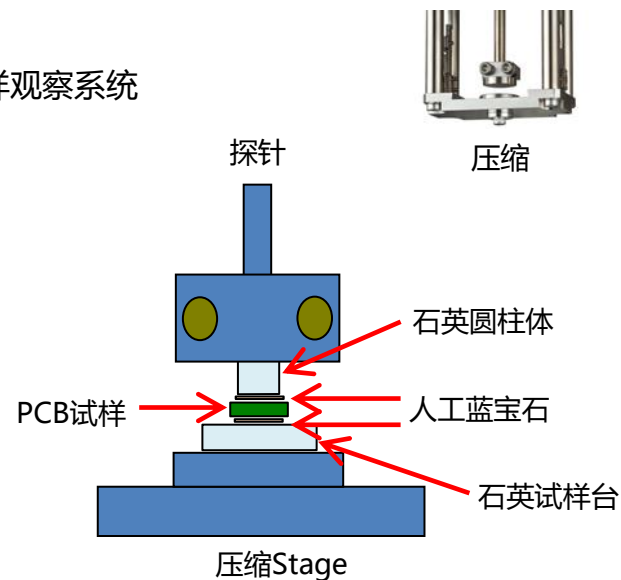
1. IPC-TM-650 TEST METHODS MANUAL 2.4.24.1,

2. The Institute for Interconnecting and Packaging Electronic Circuits, (1994)



动态热机械分析仪DMA7100,
试样观察系统 RV-1DMA

试样观察系统



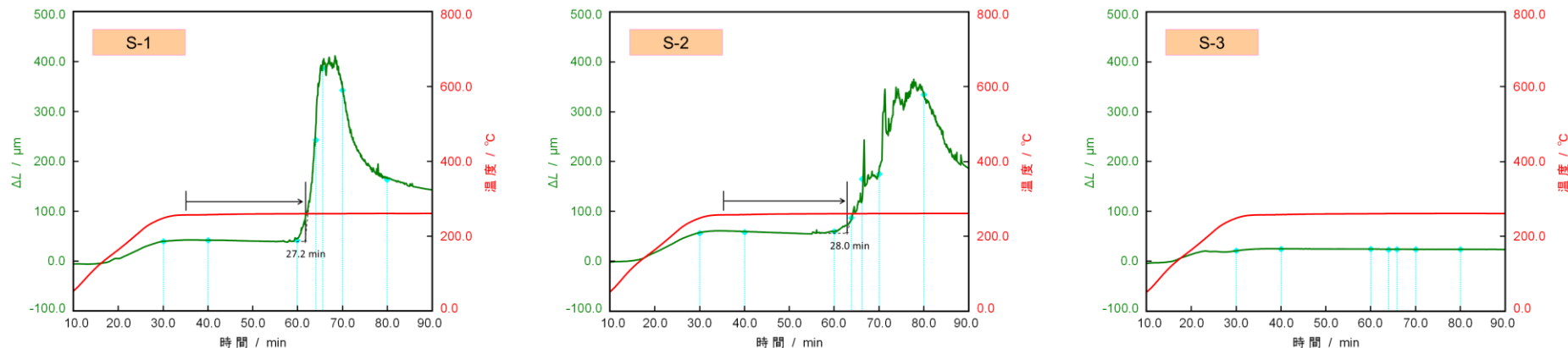
使用静态模式DMA
通过试样观察测量PCB的剥离情况

本研究发表于

The 8th International and the 10th Japan-China Joint Symposium on Calorimetry and Thermal Analysis (CATS-2017), November 24, 2017, Fukuoka University



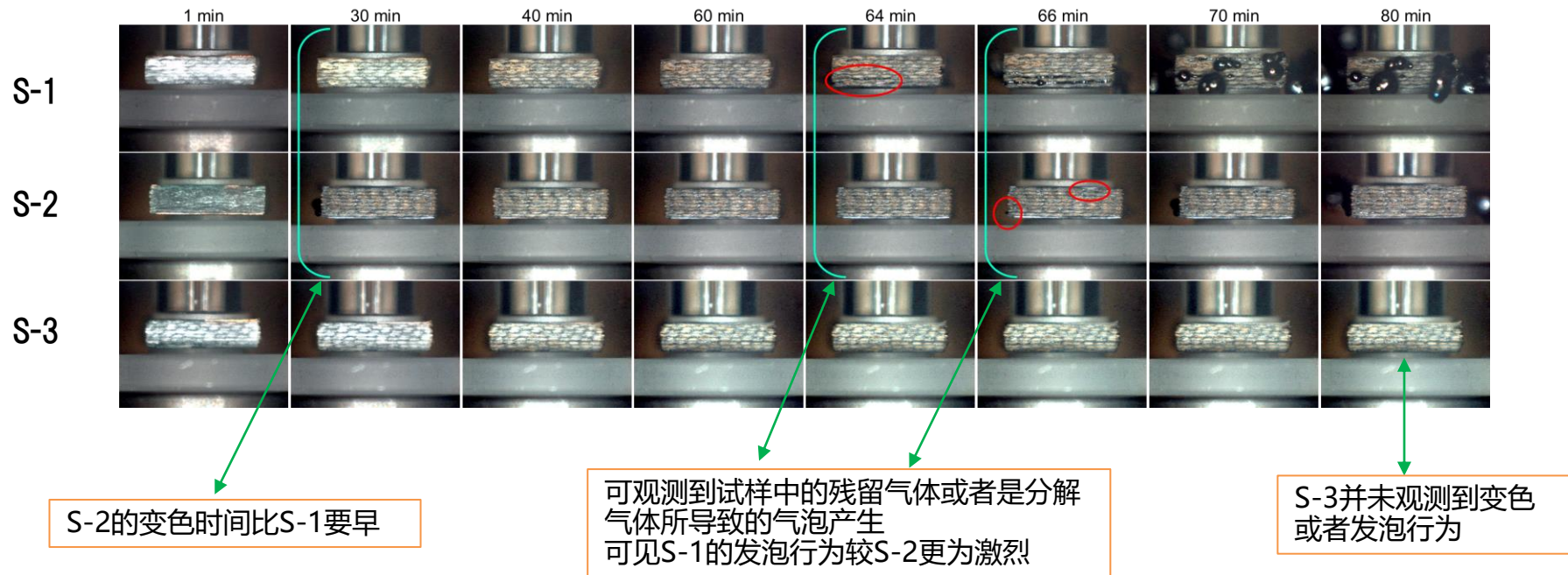
通过试样观察DMA评估PCB的剥离行为



DMA (静态压缩模式) 的测量结果

S-1和S-2的剥离行为发生时间几乎相同，在剥离过程中，可见S-2的数据噪声较多
S-3在升温过程中，发生的膨胀最小，且在260 $^{\circ}\text{C}$ 等温条件下也未观测到剥离行为

通过试样观察DMA评估PCB的剥离行为



通过静态压缩模式的DMA可观测PCB板的剥离时间并比较
从图像上来看，可推测曲线中的噪声是由试样发泡等行为所导致
通过试样观察和记录测量过程中试样的状况，观察到由于分解导致的颜色变化因试样的不同而不同
可知**试样观察DMA系统**对于更详细研究试样在加热中发生的各种变化是有效的

测量需求的特点:

测量需求单一, 但制样比较复杂, 对仪器的配件多样性要求较高

DMA本身测量和解析较复杂, 对操作性要求较高

通常使用弯曲和拉伸来进行测试

测量的难度体现在:

试样的制备以及固定会对结果有很大影响



拉伸



双悬臂梁弯曲



3点弯曲

关于制样:

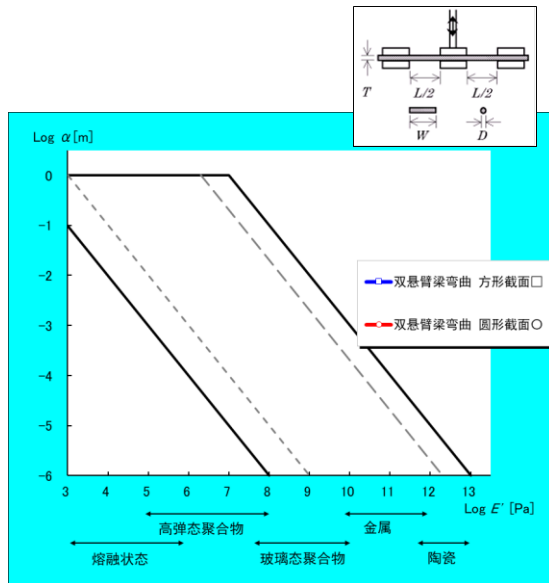
Method A Flexural bending geometry – thick specimens (>0.5 mm): Specimens shall be approximately 8 mm to 12 mm wide, 20 mm to 40 mm long, and 1 mm to 2 mm thick. The thickness shall be a minimum of 0.5 mm; for thicknesses <0.50 mm, use Method B. An aspect ratio of length/thickness = 10/1 or greater should be maintained. Exact specimen dimensions should be determined by the apparatus used.

Method B Thin film tension geometry – thin specimens (<0.50 mm): Specimens shall be approximately 15 mm to 20 mm long and 2 mm wide. The minimum thickness is determined by the strength of the material; it should not break during testing. Exact specimen dimensions may be determined by the apparatus used.

*以上描述摘自IPC-TM650-2.4.24.4

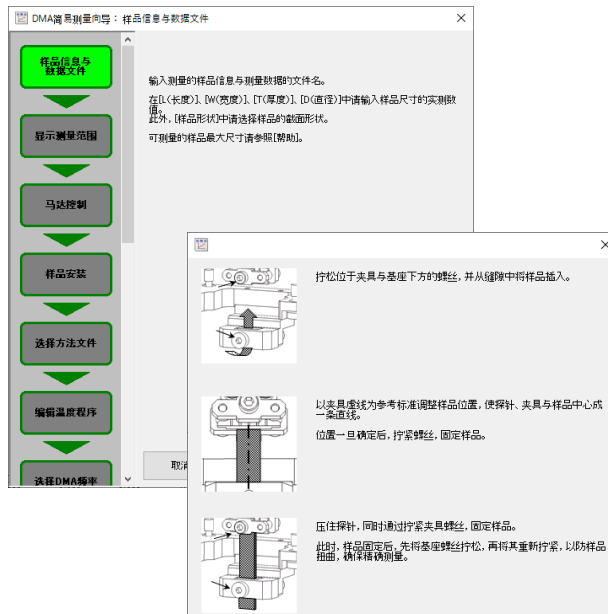
Hitachi High-Tech Science Corp. (前身SII NanoTechnology Inc.) 是IPC-TM650-2.4.24.4
明确标注能够满足该标准使用的设备厂商 (详见相关该标准6.7 Instrument Suppliers)

新手问题1：如何决定试样尺寸？



DMA7100中的几何因子功能
(使用双悬臂梁弯曲时对PMMA
测试时样品尺寸如何选择)

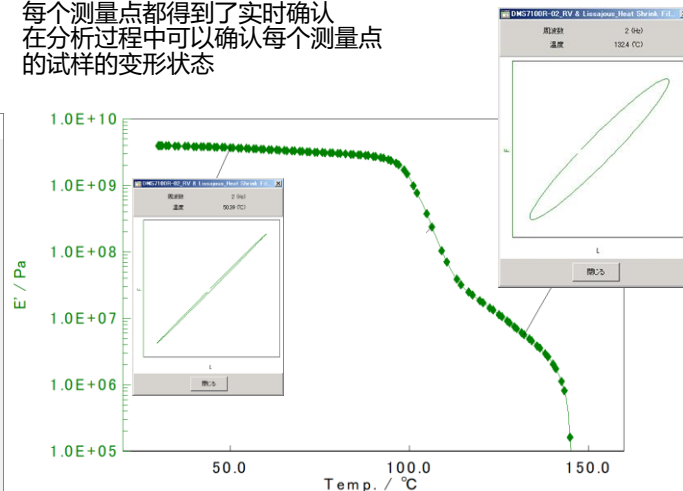
新手问题2：如何开始测量？



DMA7100软件中简单模式下的引导功能

新手问题3：什么是好的数据？

Lissajous监控：在测量过程中观察试样的应力和应变之间的关系。在测量过程中，试样的变形状态在每个测量点都得到了实时确认。在分析过程中可以确认每个测量点的试样的变形状态。



Lissajous监控示意图

Contents

- DSC在电子行业的解决方案
- TMA在电子行业的解决方案
- DMA在电子行业的解决方案
- STA在电子行业的解决方案
- 日立热分析的价值

测量目的:

热分解温度 T_d (2%) 和 (5%)

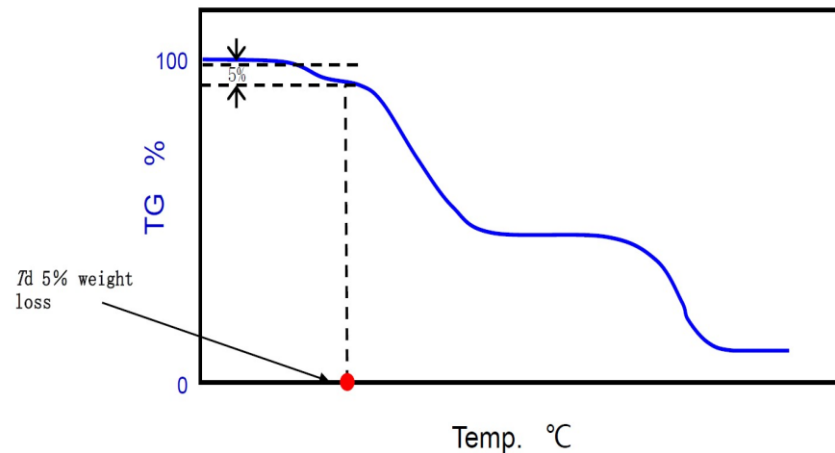
参考方法

2.4.24.6 Decomposition Temperature (T_d) of Laminate Material Using TGA

Record the temperature, T_d (2%) , at which the mass of the sample is 2.0% less than its mass measured at 50°C.

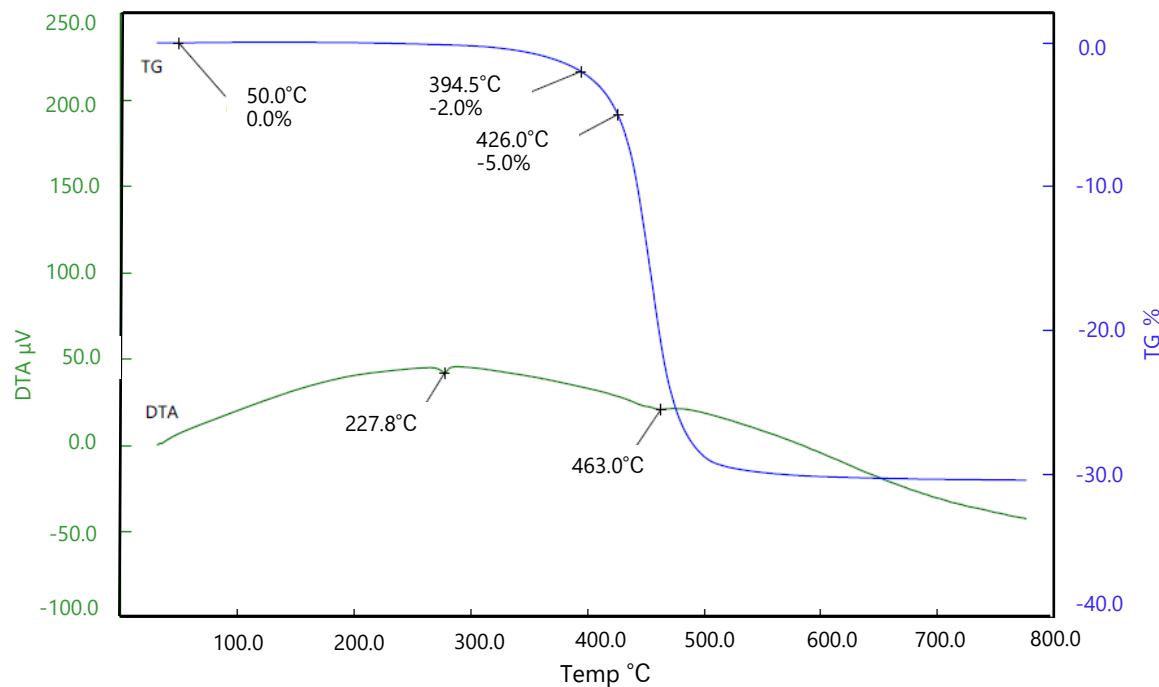
Record the temperature, T_d (5%) , at which the mass of the sample is 5.0% less than its mass measured at 50°C.

*以上摘自IPC-TM650- 2.4.24.6



TGA测量 T_d 示意图

STA (TGA) 测量 T_d (2%) 和 T_d (5%) 的温度



STA (TGA) 测量 T_d (2%) 和 T_d (5%) 的温度

测量需求的特点：

测量要求单一，相对简单

测量温度通常到800°C，需要考虑降温时间

对氮气环境有一定要求

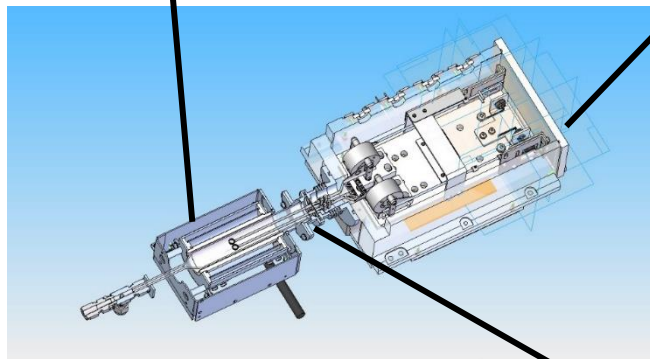
测量的难度体现在：**对天平性能和控温有一定要求**



新系列NEW STA

先进的加热控制技术
可用于各种各样的测量应用

世界顶尖水平的基线安定性



通过重新设计的气体流路
气体的置换性能更加向上

Contents

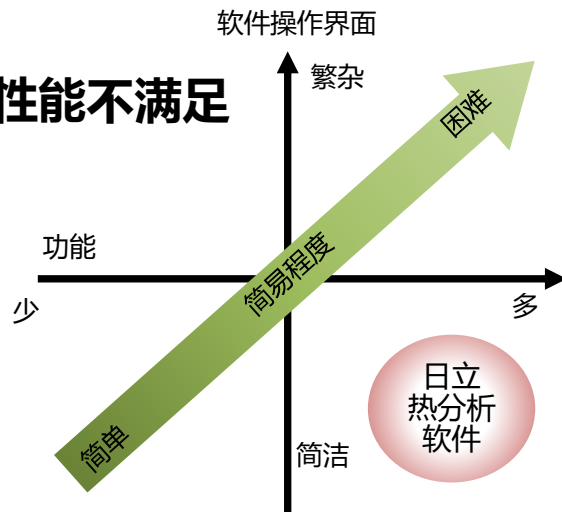
- DSC在电子行业的解决方案
- TMA在电子行业的解决方案
- DMA在电子行业的解决方案
- STA在电子行业的解决方案
- 日立热分析的价值

日立自1974年生产第一台热分析开始，40多年来始终致力于给客户创造更多的价值，日立生产了世界上第一台电脑控制用热分析，也生产了世界上第一台试样观察热分析设备。

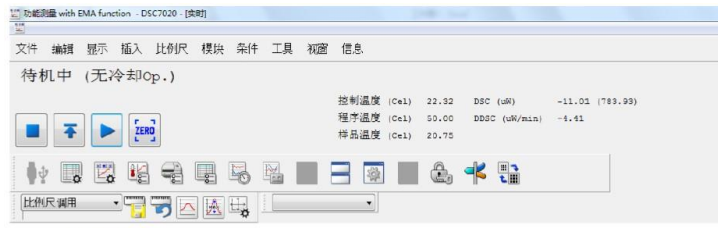
日立的热分析产品不仅能全面满足IPC-TM650规定的各种测量方法，在能够满足基础测量需求外，更能帮助客户解决各种实际问题，创造更多价值。

**热分析导入的面临的课题，通常不是热分析仪器的性能不满足
而是——操作人员无法正确使用**

- 对软件使用和相关法规不熟悉
- 不同热分析校正复杂
- 人员差异造成解析结果差别大



- 操作界面语言：可自由切换英文，中文，日文
对操作人员的要求降低

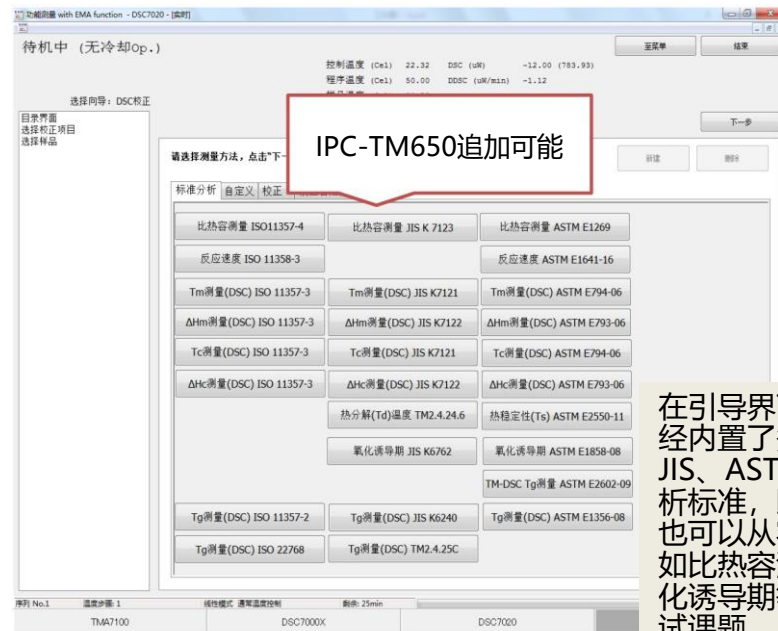


- 防止修改测量条件时可选择的工厂测量简单模式



- ①输入相关信息
- ②选择测试条件
- ③点击开始

- 测量引导功能：从仪器校准到各种标准测量



在引导界面下，已经内置了多种ISO、JIS、ASTM等热分析标准，即使新手，也可以从容应对诸如比热容测试、氧化诱导期等复杂测试课题
同时，软件内置了校准的引导，即使操作人员不熟悉，也能顺利完成软件校准

☞ 基于自动分析而设定的各种分析功能以及一键导出Word Excel®功能



我们的软件具有基础分析和高级分析等强大分析功能，同时为了减少人员选值引起分析结果差异，配备了数字选点分析和自动分析功能（高级功能）

* Word是Microsoft Corporation在美国和日本的商标
Excel是Microsoft Corporation在美国和其他国家的注册商标或商标



微信公众号

更多热分析资讯欢迎浏览相关网站
后续若有需求可联系客服人员

我们将竭诚为您服务!



HITACHI Inspire the Next		搜索	China
日立高新技术在中国			
产品活动信息 关于我们 支持信息			
半导体制造仪器 科学·医用系统 产业·I T 系统 先端产业部件			
首页 > 产品活动信息 > 科学仪器·医用系统 > 分析仪器			
分析仪器			
热分析仪 · 粘弹性测定仪器 >  为您介绍热分析仪 · 粘弹性测定仪 TA7000系列的产品信息、相关的应用报告、最新技术及研讨会内容。		高效液相色谱仪 · 氨基酸分析仪 (HPLC/AAA) >  包括：高效液相色谱仪、超高效液相色谱仪、液相专用分析系统和氨基酸分析仪以及分析软件、色谱柱等。	
分光分析仪器(UV-Vis/NIR, FL) >  包括：紫外-可见-近红外分光光度计、紫外分光光度计、荧光分光光度计以及分析软件、测定附件等。 分光光度计 (UV-Vis/NIR) > 荧光分光光度计 (FL) >		原子吸收分光光度计 (AAS) >  包括：偏振塞曼原子吸收分光光度计 ZA3000系列（火焰和石墨炉）。	
X射线荧光分析仪 (XRF) >		镀层厚度测量仪 >	

HITACHI

Inspire the Next



Science for a better tomorrow