

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630158

研究課題名(和文) 金属フィラー含有ハイブリッド樹脂シートによる電子デバイス実装プロセスの開発

研究課題名(英文) Development of novel electronic device packaging using hybrid resin sheet containing solder particles

研究代表者

藤本 公三 (FUJIMOTO, Kozo)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70135664

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：電子デバイスの端子はますます狭ピッチ化が進み、小さくなったはんだ接合部の電氣的、強度的信頼性の確保のためには樹脂封止が必要不可欠となっている。一般に樹脂封止は毛管現象を利用した樹脂の注入およびそれにつづく硬化過程が必要で、プロセス数の多さが一つの課題でもある。これに対して、著者らはソルダフィラーを含有した熱硬化性樹脂を熱可塑性樹脂で被覆するハイブリッド樹脂を開発した。

溶融したソルダフィラーが熱可塑性樹脂層を通過して銅電極にぬれる現象を明らかにした。また熱硬化性樹脂から発生するガスが樹脂硬化部に残留するボイドの原因であることを明らかにし、ボイド低減方法を提案した。

研究成果の概要(英文)：In this research, a novel chip surface mounting process using thermoset/thermoplastic hybrid resin sheet has been developed to overcome downsizing and to shorten the underfill application process. Hybrid resin sheet have a layered structure that thermoplastic resin films sandwich a thermoset epoxy resin containing self-organizable solder particles. The molten solder particles coalesce spontaneously in the highly fluid thermoset resin at elevated temperature, and at the same time, they get wet to Cu on the substrate through the thermoplastic resin film to form conductive path.

In this work, wetting phenomenon of solder particles in thermoset resin onto Cu through the thermoplastic resin has been clarified. Moreover, mechanism of voids formation in cured resin was investigated. The voids was formed due to gas evolution from thermoset resin. It is necessary to keep the viscosity of thermoset resin lower than the critical value at the melting point of solder to reduce residual voids.

研究分野：電子システムインテグレーション

キーワード：電子デバイス実装 熱硬化性樹脂 熱可塑性樹脂 樹脂硬化 粘度 ぬれ 気泡 ボイド

1. 研究開始当初の背景

半導体集積回路の高集積化にともない外部端子数が増大し、プリント配線基板への接続に要するソルダボール径は数 10 μm のサイズまで小さくなっている。接続部サイズの微細化に対応するため、申請者らは数 μm サイズの微小金属フィラーを含有した熱硬化性樹脂を開発し、溶融フィラーのセルフ凝集・濡れを利用した自己組織化実装法を提案した (Fig. 1)¹⁾。ソルダリングと樹脂封止を一括で行うだけのプロセスは国外でも研究例はあるが、樹脂の開発研究にとどまっておらず接続部ピッチの微細化には対応できていない。これまでに開発した熱硬化性樹脂は高い流動性が必要なため、基板上に印刷した際の形状維持、汚れ付着といった保存安定性、また金属フィラーの均一分散供給が課題として残った。自己組織化実装用の樹脂をシート状に加工できれば、上記課題を克服でき、実用化に大きく近づくと考えられる。

エレクトロニクス産業における技術推移のスピードは極めて速く、新規技術はすぐに陳腐化し、価格競争に飲み込まれる。しかし、本研究は複数の有機材料と無機材料を複合化し、系全体の自由エネルギー変化を駆動力に接合するための「材料開発」である。このような材料学的基盤技術は模倣が難しいため、大いに意義のある研究である。

参考文献

1) 大田皓之, 藤本公三ら, 電子情報通信学会和文論文誌 C, Vol.J92-C, No.12, 2009.

2. 研究の目的

本研究の最終的な目的は、外部端子接続用の低融点金属フィラーを含有した熱可塑性/熱硬化性ハイブリッド樹脂シートの開発である (Fig. 2)。実装時の加熱によって樹脂は流動性を発揮し、外部端子の接続を自己組織化的に達成する。その後、樹脂硬化によって、実装部は保護される。複数の樹脂および金属フィラーを複合化することで長期保管、取り扱いが容易な実装材料となる。このような樹脂の開発のために熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、ソルダーフィラーの 3 相の相互作用の基礎的研究、また接合部に生じるポイド形成機構について基礎的研究を行った。



Fig. 1 フィラー含有樹脂を用いた自己組織化電子デバイス実装法

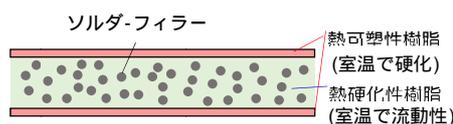


Fig. 2 フィラー含有熱可塑/熱硬化性ハイブリッド樹脂の構造

3. 研究の方法

(1) 供試材料

熱硬化性樹脂にはエポキシ樹脂 XB1014 (藤倉化成(株)製)を用いた。XB1014 エポキシ樹脂は、室温で低い粘性を示し、加熱時にさらに 85 mPa・s まで粘性が低下する。その後、473K 前後で急速に硬化が始まる。XB1014 の主成分樹脂 (P) は (エポキシおよびオキセタン) 樹脂であり、ソルダフィラーの酸化膜を還元する活性剤 (Q) としてカルボン酸を、また硬化剤 (R) としてスルホニウム塩をそれぞれ少量含有する。エポキシ樹脂に Sn-3.0Ag-0.5Cu ソルダフィラー (粒径 φ20 μm) を体積含有率 20-50% となるように混合し、フィラー含有エポキシ樹脂を作製した。

熱可塑性樹脂としては、ガラス転移点、分子量および軟化温度の異なる 4 種類の過飽和共重合ポリエステル樹脂を用いた。Table 1 にそれぞれのポリエステル樹脂の特性を示す。溶剤で希釈したポリエステル樹脂をアプリケーションによってガラス板状に薄く均一塗布し、373 K/1800 s 保持することにより溶剤を揮発させ、フィルム状に加工した。

基板材料には 169 個 (縦 13×横 13) の銅電極を持つ基板を用いた。電極サイズおよび電極間隔はどちらも 400 μm である。

Table 1 熱可塑性ポリエステル樹脂の特性

Thermoplastic Resin	Glassy-transition temperature (K)	Molecular mass	Softening temperature (K)
A	318	8000	353
B	318	20000	353
C	343	16000	395
D	358	13000	395

4. 研究成果

(1) 熱可塑性樹脂を介してのソルダのぬれ性

熱硬化性樹脂中のフィラー粒子は、基板上の電極にぬれ広がるためには熱可塑性樹脂中を通って行く必要がある。この貫通現象について、熱可塑性樹脂の粘性およびフィラーの自重、そして樹脂同士の相溶性の観点から調べた。

熱可塑性樹脂の粘性

Fig. 3 は A~D の熱可塑性樹脂の粘性測定結果を示したものである。すべての熱可塑性樹脂は温度が上昇するにつれて粘性が単調に減少した。ガラス転移温度が等しい熱可塑性樹脂 A と B では、ガラス転移温度が比較的高い C と D に比べて粘性低下が低温で開始していた。また 443 K 以上の高温域になると分子量の大きい B はほかの熱可塑性樹脂よりも粘性は高くなり、分子量の小さい A はほかの熱可塑性樹脂よりも粘性は低くなった。一概にガラス転移温度や分子量の大きさで高温での粘性と関係しているとは言えず、室温での粘性の大小関係が高温では維持されない

ことが分かった。
電極ぬれ性評価

Fig. 4 に厚さを 30 μm の粘性の異なる熱可塑性樹脂 A~D を用いてハイブリッド樹脂を 503 K まで昇温した後の写真を示す。括弧内の数字は 473 K における熱可塑性樹脂の粘性を示している。樹脂 A は 169 個全ての電極にフィラーがぬれていた(写真は全電極の一部を示している)。一方、B および D では合フィラーは電極にぬれておらず、基板の電極がみえている。Fig. 3 に示したようにフィラーの融点に近い 473 K 以上の熱可塑性樹脂の粘性は B, D, C, A の順に小さくなっており、ぬれ性の良さは高温での粘性が小さい方がよい傾向を示した。Fig. 5 は 473 K における粘性と熱可塑性樹脂厚さに対するぬれ性評価試験の結果をまとめたものである。ぬれ性は式(2)で示す全電極数 (N : 169 個) に対するぬれた電極の数 (N_w) の占める割合(ぬれ率: W) によって評価した。Fig. 5 中の矢印 A~D は用いた熱可塑性樹脂の種類を表し、横軸の粘性はそれぞれの熱可塑性樹脂の 473 K 時の粘性を示している。同じ粘性の樹脂でも熱可塑性樹脂の厚さが薄くなるほど電極ぬれ性は向上し、同じポリエステル厚さでも粘性が低くなるほど電極ぬれ性が向上することが分かった。

熱可塑性樹脂を介したフィラー粒子のぬれ現象

溶融ソルダーが Cu 電極にぬれるためには、熱可塑性樹脂を通過する必要がある。その駆動力の 1 つはフィラー粒子の自重であるが、自重だけでは 30 μm 厚さの熱可塑性ポリエステル樹脂を通過することが不可能であることが分かった。

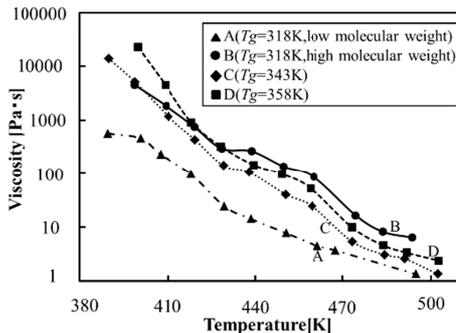
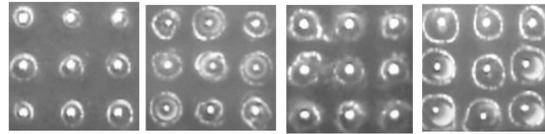


Fig. 3 各温度における熱可塑性ポリエステル樹脂の粘度



(a) Resin A (b) Resin B (c) Resin C (d) Resin D
(V_a : 3.7 Pa·s) (V_a : 16.4 Pa·s) (V_a : 5.3 Pa·s) (V_a : 9.9 Pa·s)

Fig. 4 各種ポリエステル樹脂を介した電極上へのぬれ(ポリエステルフィルム厚: 30 μm , V_a : 473K における粘度)

そこで熱硬化性エポキシ樹脂の作用に着目した。熱硬化性樹脂による影響を分かりやすくするために実際に使用しているフィラー($\phi 20 \mu\text{m}$)よりもサイズの大きい直径 150 μm の Ni 球を用いて沈降を観察した。Fig. 6 (a) に熱可塑性樹脂の上に Ni 球をのせて加熱したサンプルの表面、また Fig. 6(b) に熱可塑性樹脂の上に厚さ 10 μm 程度の熱硬化性樹脂を塗布したサンプルの表面の加熱中の変化をそれぞれ示す。熱可塑性樹脂のみの場合では球全体が樹脂中に沈降することはなかったが、熱硬化性樹脂を塗布することで Ni 球は樹脂内に埋没した。Ni 球の熱可塑性樹脂への沈降は熱硬化性樹脂を塗布することで促進されることが分かる。これは一般にエポキシ樹脂は 1 分子中に 2 つのエポキシ基が存在し、またその分子量は熱可塑性樹脂として用いた共重合ポリエステル樹脂に比べると 1/10 程度である。分子量の小さなエポキシ樹脂が可塑剤として作用し、ポリエステル樹脂中に相溶することで、ポリエステル樹脂が軟化する。軟化したポリエステル樹脂中を溶融ソルダーが通過することで電極にぬれたと考えられる。

(2) 接合部に残留するボイド形成要因

ハイブリッド樹脂を用いてリフローを行うと硬化樹脂部にボイドが残留し、導通路形成を阻害する可能性がある。そこでここではボイドの原因となり得る気泡の発生について樹脂の構成成分について調べた。

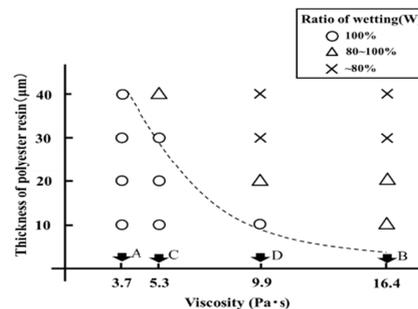
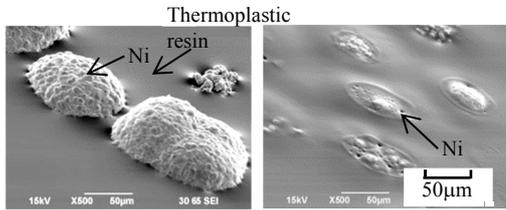


Fig. 5 ポリエステル樹脂の 473K における粘度とフィルム膜厚に対するぬれ性マップ



(a) エポキシ樹脂なし (b) エポキシ樹脂塗布

Fig. 6 ポリエステル樹脂上に置いたNi粒子の沈降挙動

樹脂成分に起因する気泡

溶剤含有樹脂内部から発生する気体の発生サイトとしては、樹脂自体および樹脂/溶剤界面が考えられる。ここでは、まず気体発生の要因となる樹脂成分について調べた。

XB1014 樹脂をシリコンオイルバス中で加熱すると 473K 以上で気泡の発生が認められた。Fig.7 は樹脂の構成成分である P (エポキシ樹脂 + オキサラン樹脂), Q (活性剤) および R (硬化剤), それぞれの TG 測定結果を示したものである。423K 付近から全ての材料で重量減少が見られ、熱分解、揮発等が生じていると考えられる。中でも活性剤 (カルボン酸) の重量減少率が最も大きかった。次に主成分樹脂 (P) とそれに活性剤 (Q) および硬化剤 (R) をそれぞれ加えた (P+Q) 樹脂および (P+R) 樹脂について 503K のオイルバス中での気泡発生の様子を観察した結果を Fig. 8 に示す。主成分樹脂 (P) およびそれに活性剤を加えた (P+Q) では気泡は観察されなかった。これに対し、硬化剤の添加された (P+R) 樹脂からは気泡が観察された。TG 測定の結果からは、全ての構成材料から気体が発生すると思われるが、気泡として観察されたのは硬化剤添加の (P+R) 樹脂であった。これには樹脂の硬化挙動が大きく影響しているためと考えられる。Fig. 9 は主成分樹脂 (A) に添加する硬化剤 (Q) の量を変化させた場合の樹脂の粘性挙動を測定した結果を示したものである。硬化剤量は 1~8mass% まで変化させた。硬化剤の量が増えるに従って、樹脂の硬化が低温で開始した。硬化開始が早いと、熱分解あるいは気化した XB1014 樹脂の構成成分が気泡として残留しやすくなることが考えられる。

溶剤含有樹脂と樹脂の界面反応

実装で使用される溶剤含有 XB1014 樹脂においては、溶剤/樹脂界面で生じる還元反応を考慮する必要がある。XB1014 樹脂および溶剤含有 XB1014 樹脂を高温保持した場合の観察結果を Fig.10 に示す。保持温度は XB1014 樹脂の硬化が緩やかな 423K とした XB1014 樹脂のみの場合、気泡は観察されないのに対し、それに溶剤含有樹脂を添加することで気泡

が観察された。また熱分析の結果、溶剤含有 XB1014 は XB1014 単体よりも硬化反応が低温で開始することが確認された。Sn を含有したエポキシ樹脂の硬化反応にカルボン酸-金属塩が影響することも報告されており、溶剤添加による粘性挙動の変化が気泡残留に関係していると考えられる。

研究期間において、溶剤含有熱硬化性樹脂を熱可塑性樹脂フィルムでハイブリッド化することに成功した。また熱可塑性樹脂を介するぬれ現象、および気泡発生に対する構成成分の影響を明らかにし、ハイブリッド樹脂の今後の実用化に向けての指針を得た。

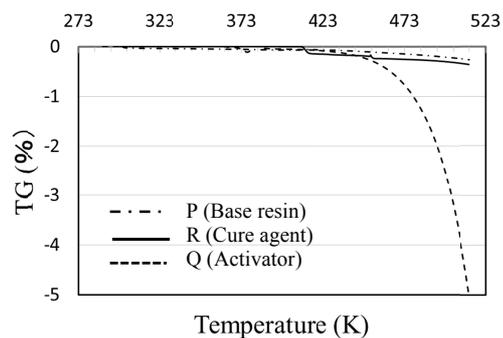


Fig. 7 XB1014 の構成成分の熱重量 (TG) 測定

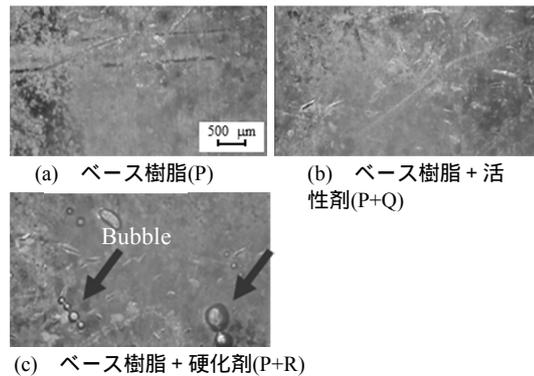


Fig. 8 昇温過程における樹脂から発生する気泡の観察 (503K)

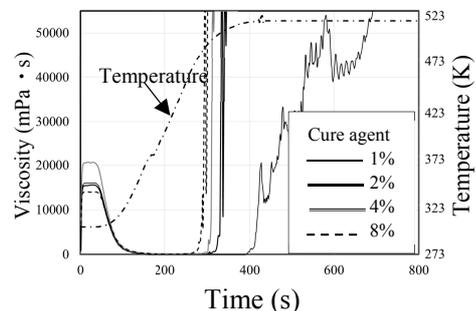
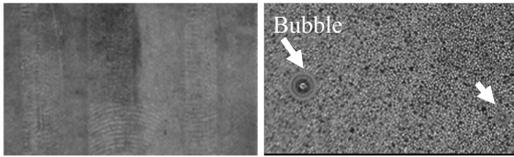


Fig. 9 硬化剤量に対するベース樹脂の粘度変化 (硬化剤量 1 ~ 8mass%)



(a) XB1014 樹脂 (b) フィラー含有 XB1014 樹脂

Fig. 10 昇温過程における XB1014 樹脂からの気泡発生の観察

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2 件)

- (1) 山内浩平, 福本信次, 松嶋道也, 藤本公三, "フィラー含有ハイブリッド樹脂実装における実装性評価", 第 21 回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム(mate2015), 横浜, 2月3日~4日, 2015.
- (2) 藪田康平, 福本信次, 松嶋道也, 藤本公三, "ハイブリッド樹脂実装における気泡発生要因の解明", 第 22 回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム(mate2016), 横浜, 2月2日~3日, 2016.

〔学会発表〕(計 4 件)

- (1) 福本信次, 山内浩平, 松嶋道也, 藤本公三, "フィラー含有ハイブリッド樹脂実装における樹脂粘性とぬれ現象"第 29 回エレクトロニクス実装学会春期講演大会, 東京, 3月16日~18日, 2015.
- (2) 藪田康平, 山内浩平, 福本信次, 松嶋道也, 藤本公三, "フィラー含有ハイブリッド樹脂実装における実装性と樹脂特性の評価", MES2015 (第 25 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム), 大阪, 9月3日~4日, 2015.
- (3) S. Fukumoto, K. Yamauchi, K. Yabuta, M. Matsushima and K. Fujimoto, "Wetting behavior of Sn-3.0Ag-0.5Cu solder particles on copper through thermoset/thermoplastic hybrid resin sheet", The 14th International Symposium on Microelectronics and Packaging (ISMP2015), (invited), Seoul, Oct. 13-15, 2015.
- (4) 福本信次, 藪田康平, 松嶋道也, 藤本公三, "ハイブリッド樹脂実装における気泡発生サイトと発生機構", 第 30 回エレクトロニクス実装学会春期講演大会, 東京, 3月22日~24日, 2016.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤本公三 (FUJIMOTO KOZO)
大阪大学大学院工学研究科・教授
研究者番号：70135664

(2) 研究分担者

福本信次 (FUKUMOTO SHINJI)
大阪大学大学院工学研究科・准教授
研究者番号：60275310

松嶋道也 (MATSUSHIMA MICHIIYA)
大阪大学大学院工学研究科・助教
研究者番号：90403154

(3) 連携研究者

()

研究者番号：