ポリイミド／エポキシ樹脂系ダイボンディング フィルムの材料設計

増 子 崇

Material Design of the Die-bonding Film Based on Polyimide/Epoxy Resin

Takashi MASUKO (Telecommunication Materials Development Center, Tsukuba Research Laboratory, Hitachi Chemical Co., Ltd. 48 Wadai, Tsukuba-shi, Ibaraki 300-4247, Japan *t-masuko@hitachi-chem.co.jp)

Die-bonding films have become the key technology to realize excellent reliability, high performance, high speed and high density of the devices, as well as smaller and thinner packages. We developed a novel die-bonding film based on polyimide/epoxy resin, which are useful to the CSPs (Chip Size/Scale Package). The film showed thermoplastic behavior before curing with molten performance at high temperatures above their Tgs, and thermosetting behavior after curing with restricted flow behavior even above their Tgs. The limited flow behavior results from the network structure formation in the film. The adhesion strength of the film when used as an adhesive film between two adherents having different thermal strains was affected by two main factors: the modulus and stress relaxation property of the film. In this review, the relationship between the chemical structure of the polyimides and the various properties of the films is discussed.

Key Words : Die-Bonding Film, Stacked-CSP, Polyimide, Dynamic Mechanical Properties, Stress Relaxation, Adhesion Strength

1. は じ め に

半導体チップと支持基材との接着に使用されるダイボンディングフィルムは、生来の膜厚均一性や作業性を特長として、半導体パッケージ（以下、PKG）の高性能化、及び小型・薄型化を実現するためのキーテクノロジーとなっている。近年では、携帯電話に代表される電子機器の小型化・高機能化に伴い、これらに内蔵されるPKGには、小型化・薄型化に加えて大容量化を可能にするため、Figure 1に示すような複数のチップを三次元方向に積層したスタックドCSP（Chip Size/Scale Package）が普及、拡大しており¹⁾、チップ積層数の増加に伴い、ダイボンディングフィルムの需要も増加している。

スタックドCSPの組立プロセスをFigure 2に示す。まず、ヒートブロック上で回路加工済みシリコンウエハの裏面にダイボンディングフィルムをラミネート（仮貼り）する。次に、ダイシング工程でウエハをチップ状に個片化した後、フィルム付きチップをダイシングテープから剥離する（ピックアップ）。その後、最下段である基板上にフィルム付きチップをダイボンディングによって接着固定した後、ワイヤボンディングによって電氣的に接続する。このチップ上にもう一方のフィルム付きチップが同様のプロセ

スで順次積層された後、トランスファモールドによる樹脂封止によってスタックドCSPが完成する。

このPKGを製造する組立プロセスの中で、チップと基板、あるいはチップ同士を接着固定するダイボンディングフィルムに要求される特性は多岐にわたるが、特に以下の3要素が重要である。

- (1) 高純度であること：純度は、PKGの耐湿試験下での電気特性を左右する重要な項目であり、ダイボンディングフィルムのみならず、PKGを構成する樹脂材料全てに共通する。純度の低い材料を使用すると、水分の存在下で不純物イオンが繰り返し電食反応に関与するため、少量の不純物イオンがチップ上に形成されるアルミニウム配線の腐食を引き起こす。このため、使用するダイボンディングフィルムにも高純度であることが求められる。

増子 崇；日立化成工業(株)筑波総合研究所（〒300-4247つくば市和台48番）主任研究員，工博。平成4年，筑波大学大学院環境科学研究科修士課程修了。同年，日立化成工業(株)入社，現在に至る。専門は，実装材料，耐熱性樹脂。高分子学会，エレクトロニクス実装学会。

Figure 1 Internal structure of Stacked-CSP.

Figure 2 Manufacturing process of stacked-CSP.

(2) 応力緩和特性を有していること：加熱圧着によって、チップを熱膨張係数の異なる実装基板に接着固定する場合に重要となる。このときチップに発生する熱応力は、次式 (1) で示されるように、チップ（シリコンチップ）と基板の熱膨張係数の差、ダイボンディングフィルムのガラス転移温度（ T_g ）及び弾性率、チップの大きさ、及びダイボンディングフィルム層の厚みの関数で説明できる²⁾。

$$\sigma_{\max} = K \cdot \Delta \alpha \cdot \Delta T \cdot (E_a \cdot E_s \cdot L/d)^{1/2} \quad (1)$$

$\sigma_{\max}$ ：最大応力

K ：定数

$\Delta \alpha$ ：シリコンチップと基板の熱膨張係数の差

ΔT ：ダイボンディングフィルムの T_g と室温の差

E_a ：ダイボンディングフィルムの弾性率

E_s ：基板の弾性率

L ：シリコンチップの辺の長さ

d ：ダイボンディングフィルム層の厚み

ダイボンディングフィルムを介して、シリコンチップを熱膨張係数が大きい基板に、熱圧着によって接着

固定したとき、発生する熱応力をダイボンディングフィルム層が吸収（緩和）できなかった場合、チップが凸状に反った状態となり、最悪の場合、チップにクラックが生じる。特に、チップの大型化と薄型化が進むにつれてこの問題は深刻となる。このような熱応力による反りを低減するための対策としては、ダイボンディングフィルムの T_g 及び弾性率を下げるのが有効となる。

(3) 耐はんだリフロー性を有すること：薄型化が進む表面実装型PKGの実装信頼性を向上させるために重要な特性である。環境保全の目的から、従来の鉛（Pb）－錫（Sn）系はんだからPbフリーはんだへの転換が進み、実装温度の高温化（265℃）が進む中で、PKG実装（はんだリフロー）時の高温加熱によって、吸湿水分が急激に気化・膨張を起こし、ダイボンディングフィルム層に応力が集中し、はく離または破壊が起こってPKGクラックに至る現象が指摘されている³⁾。これを回避するためには、ダイボンディングフィルムの吸水率を低減すること、265℃での耐熱性及び265℃加熱時の応力に耐えるだけの接着強度を有していることが重要なポイントになる。

このようなダイボンディングフィルムとして、低弾性アクリルポリマーとエポキシ樹脂からなる反応誘起型相分離材料を用いた材料系が報告されており、硬化前の熱熔融特性と硬化後の熱熔融抑制の挙動を利用して、加熱圧着性と耐はんだリフロー性を両立している⁴⁾。

このような熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂からなる材料系は、性質の異なる素材をアロイ化した設計であるため、単一素材では達成が困難な特性を実現できると共に、それらの組成比によって物性を広範囲に制御できる点で有用である。

一方で、我々は、熱可塑性樹脂として、純度が高く、かつ耐熱性に優れ、PKG用材料として層間絶縁膜、あるいはバッファコート膜などの用途として適用実績のあるポリイミドをベースに、熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂を組合せた材料系で、上記特性を有するダイボンディングフィルムを開発している^{5,6)}。

本稿では、主鎖に柔軟な分子構造を有するポリイミドをベース樹脂に使用したダイボンディングフィルム設計の一例について述べる。

2. 柔軟な分子構造を有するポリイミドの合成

応力緩和特性を付与するためには、上述したように、フィルムの T_g 及び弾性率を下げる必要があると考えられる。

そのためには、ベース樹脂として使用するポリイミドの構造をより柔軟にすることが有効と考えた。この設計は、出発原料である酸二無水物またはジアミンとして、屈曲性に富む分子鎖を有するモノマーを導入することによって達成できる。検討モノマーの構造をFigure 3に、これらのモノマーを用いて合成したポリイミドの組成と特性をTable 1にまとめて示す⁷⁾。

1,10-(デカメチレン)ビス(トリメリテート)二無水物(DBTA)と2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン(BAPP)とから合成したPI-1の示差走査熱量測定(DSC)による T_g は120℃であった。Ultem[®](米国GEプラスチック社の商標)のような従来の芳香族エーテル系ポリイミドの T_g は200℃を超えることから⁸⁾、このポリイミドの低い T_g は、主鎖に柔軟性に富むデカメチレン基を導入したことによる効果と考えられる。さらに、ドデカメチレン基の導入(PI-2)、アルキレンエーテル基の導入(PI-3,4)、またはシロキサン基の導入(PI-5,6)によって、 T_g は120℃よりも低くなることが示されている。特に、ポリシロキサン基を導入したPI-6の T_g は30℃まで低下している。

一方、導入した骨格の種類によって得られるポリイミドの吸水率も変化する。親水性のアルキレンエーテル基を導入したPI-3において最も高い値を示し、疎水性のポリシ

Figure 3 Chemical structures of the monomers.

Table 1 Preparation and characterization of the polyimides.

Polyimide	Monomers/mol %		$T_g/^\circ\text{C}$	Water absorptivity /wt%	SP /(MPa) ^{1/2}
	Dianhydride	Diamine			
PI-1	DBTA (100)	BAPP (100)	120	0.12	10.8
PI-2	DDBTA (100)	BAPP (100)	107	0.10	10.6
PI-3	DBTA (100)	BAPP (50) / TODE (50)	64	0.33	11.3
PI-4	DBTA (100)	BAPP (50) / DODE (50)	57	0.28	11.2
PI-5	DBTA (100)	BAPP (50) / TSX (50)	64	0.10	10.9
PI-6	DBTA (100)	BAPP (50) / PSX (50)	30	0.01	9.9

ロキサン基を有するPI-6において最も低い値を示した。これらの吸水率は、ポリイミドの単位構造から算出される溶解度パラメータ (Solubility Parameter ; SP 値)⁹⁾ と密接な関係にあり、SP 値を下げる骨格を導入することによって、得られるポリイミドの吸水率は低減方向に進むことが分かった。吸水率の低いポリイミドをベース樹脂に適用することによって、PKGの実装信頼性向上に有効となるダイボンディングフィルムの低吸水性化が図れる¹⁰⁾。

3. ポリイミド/エポキシ樹脂系フィルムの粘弾性挙動

PI-1を100質量部として、エポキシ樹脂 (エポキシ化合物、硬化剤、及び硬化促進剤を含む) を10質量部配合した樹脂組成を有するフィルムについて、未硬化時 (硬化前) 及び硬化後の貯蔵弾性率 (E') の温度依存性を Figure 4 にまとめて示す。

未硬化フィルムの E' は、 T_g を超える温度領域において

Figure 4 Effect of curing on the storage modulus of the film using PI-1.

Figure 5 Dependence of the storage modulus of the films on polyimide structure.

Figure 6 Measurement of silicon chip warpage.

大きく低下し、熱可塑型フィルムに典型的な挙動を示しているが、硬化フィルムの E' は、これらの温度領域での E' の低下が抑制されており、熱硬化型フィルムの挙動を示している。この差は、含有するエポキシ樹脂成分の架橋効果によるものであり、この設計によって硬化前には優れた熱圧着流動性を、硬化後には優れた耐熱性を発現させることが可能となる。

次に、PI-2～6をそれぞれベース樹脂に用い、同様のエポキシ樹脂を同様の比率で配合したフィルムを調製し、同様の条件で加熱硬化したときの E' の温度依存性を Figure 5 にまとめて示す。

使用ポリイミドが、PI-1からPI-2～6のいずれかに替わると、 T_g 及び室温付近のフィルムの E' は低くなった。これらの差は、使用ポリイミドの主鎖構造の違いによるものである。特に、PI-6を使用したフィルムにおいて最も低い T_g 及び室温での E' を示しているが、これは室温付近においてゴム状の柔軟なポリシロキサン基を主鎖に有していることによる効果と考えられる。一方、含有するエポキシ樹

Figure 7 Relationship between the storage modulus of the film and the silicon chip warpage. Die attaching temperature: 250 °C.

Figure 8 Relationship between the T_g of the film and the silicon chip warpage. Die attaching temperature: 250 °C.

脂成分の架橋効果により、いずれも T_g を超える温度領域での熱溶解は一様に抑制できることが分かった。

4. 応力緩和特性に及ぼすポリイミド構造の影響

接着フィルムを介して、異なる熱膨張係数 (α) を有する材料同士を、加熱圧着によって接着固定すると、接着フィルム層が両者の熱ひずみの差を拘束する。このときに生じる応力を接着フィルム層が吸収できなかった場合、接着界面に残留応力が生じる。前述のように、残留応力に影響する主な因子は、接着フィルムの T_g 及び弾性率と推測される。

そこで、これらの因子が調製したフィルムの応力緩和特性に及ぼす影響を検討するため、前項のPI-1～6をそれぞれ使用したフィルムを、シリコンチップ (α : 3.5 ppm/°C) と銅基板 (α : 17.0 ppm/°C) の間に挟み、250 °C の熱盤上で圧着固定した試料について、表面粗さ計を使用して凸状に反ったシリコンチップ面を走査 (スキャン) して得られる反り量 (Figure 6, 以下、チップ反り) を比較した。各フィルムの 20 °C における E' 及び T_g とこれらのフィルム用いて得られたチップ反りとの関係をそれぞれ Figure 7, 8に示す。

これらの図から明らかなように、フィルムの E' 及び T_g が低くなるにつれてチップ反りは低減し、応力緩和特性は向上することが確認された。これらの関係図の相関係数を比較すると、 E' よりも T_g の方がチップ反りと直線的な関

係にあることが分かった。これらのフィルムの T_g は、使用ポリイミドの T_g (Table 1) に依存することから、低 T_g ポリイミドの適用によって、応力緩和特性を付与したダイボンディングフィルムの設計が可能と考える。

5. 接着強度に及ぼすポリイミド構造の影響

PI-1～6をそれぞれベース樹脂に使用したフィルムを用い、シリコンチップ同士を接着した試料 (以下、Si/Si 試料)、及びシリコンチップと銅基板を接着した試料 (以下、Si/Cu 試料) を作製し、Figure 9に示す接着力試験機を用いて、250 °C 加熱時の接着強度を比較検討した。また、それらの挙動を考察するため、250 °C での E' 、Si/Si 試料及び Si/Cu 試料の反り (シリコンチップの反り量) も測定した。得られた結果を Table 2にまとめて示す。

Si/Si 試料の接着強度については、使用フィルムの 250 °C における E' が増大するにつれて接着強度は大きくなる傾向を示した。ところが、Si/Cu 試料の接着強度については、 E' との間に明確な関連性は認められず、Si/Si 試料とは異なる挙動を示した。これらの違いは、試料の反りの差によるものと考えられる。すなわち、Si/Si 試料においては、熱応力による反りの影響が小さいため、使用フィルムの E' が接着強度の支配因子となるのに対して、Si/Cu 試料においては、シリコンチップと銅基板の熱ひずみの差による熱応力が発生するため、使用フィルムの応力緩和特性が接着強度に影響すると考えられる。PI-1及びPI-2をそれ

Figure 9 Measurement of adhesion strength.

Table 2 Adhesion properties of the films ^{a)}.

Polyimide used in the film	Adhesion strength at 250 °C /MPa		E' at 250 °C /MPa	Silicon chip warpage/ μ m	
	Si/Si ^{b)}	Si/Cu ^{c)}		Si/Si ^{b)}	Si/Cu ^{c)}
PI-1	0.84	0.53	6.1	1	40
PI-2	0.43	0.26	2.2	1	36
PI-3	0.51	0.47	3.0	0	15
PI-4	0.58	0.51	3.3	0	18
PI-5	0.59	0.46	3.3	0	21
PI-6	0.50	0.49	2.4	0	3

a) Die attaching temperature : 250 °C

b) Between silicon chips

c) Between silicon chip and copper substrate

ぞれ使用したフィルムにおいて、Si/Cu試料の接着強度は、Si/Si試料に比べて明らかに低い値を示した。Si/Cu試料の反りがSi/Si試料よりも大きいことから、先の低い接着強度は、Si/Cu試料において生じる熱応力の影響によるものと解釈できる。一方、PI-6を使用したフィルムにおけるSi/Cu試料の接着強度は、Si/Si試料とほぼ同等の値を示している。両試料の反りが共に小さいことから、このフィルムを使用した試料においては、熱応力の影響が相対的に小さいためであると解釈できる。このように、異なる熱膨張係数を有する材料同士を接着した試料の接着強度を向上させるためには、使用フィルムの弾性率と応力緩和特性のバランス化を図った材料設計が必要と考える。

6. お わ り に

現在の半導体PKGはより複雑な構造になってきていることから、ダイボンディングフィルムに対する要求特性は、今後ますます高度化、多様化すると予想される。具体的には、硬化前の熱流動性、弾性率、タックなどがPKG組立プロセスに適合するように調整されていることが必要である。特に、極薄シリコンウェハを使用した半導体PKGの用途では、硬化前のプロセス適合性と硬化後の信頼性を両立することがますます重要になってくる。

本稿では、ダイボンディングフィルムの基本特性として求められる応力緩和特性と耐熱性を両立するため、主鎖に柔軟な分子構造を有する熱可塑性ポリイミドを設計し、熱硬化性樹脂としてのエポキシ樹脂をアロイ化する手法を導入した組成について、得られる特性に及ぼすポリイミド構造の影響についての一例を述べた。このような組成を有するフィルムは、適用するポリイミドの構造のみならず、配合するエポキシ樹脂の種類、さらにフィラーなどを含むフィルムの組成比によって、物性を広範囲に制御できるため¹¹⁻¹⁴⁾、上述したトレードオフの関係にあるプロセス適合性と耐はんだリフロー性等の耐熱性の両立化を狙った設計として有効な手段になり得ると考える。

References

- 1) Tanaka, T.: *Electronics Jisso Gakkaishi*, **13**, 37 (2010)
- 2) Bolger, J. C.; Morano, S. L.: *Adhesive Age*, June, 17 (1984)
- 3) Ishio, J.; Maruyama, T.; Miyata, K.; Soda, Y.; Namii, A.; Toyozawa, K.: Shingakugihō, *Denshi Joho Tsushin Gakkai Gijutsu Kenkyu Hokoku*, ICD94-155 (11), 65 (1994)
- 4) Inada, T.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **79**, 393 (2006)
- 5) Kato, T.; Suwa, O.; Fjii, S.; Yamazaki, M.; Masuko, T.: *Hitachi Chemical Technical Report*, **43**, 25 (2004)
- 6) Masuko, T.; Takeda, S.; Hasegawa, Y.: *Hitachi Chemical Technical Report*, **45**, 11 (2005)
- 7) Masuko, T.; Takeda, S.; Hasegawa, Y.: *Electronics Jisso Gakkaishi*, **8**, 116 (2005)
- 8) Hsiao, S. H.; Huang, P. C.: *J. Polym. Res.*, **4**, 183 (1997)
- 9) Okitsu, T.: *Setchaku*, **40**, 342 (1996)
- 10) Takeda, S.; Masuko, T.: "Novel Die Attach Films Having High Reliability Performance for Lead-Free Solder and CSP", *Proceedings of 50th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, 1616 (2000)
- 11) Masuko, T.; Takeda, S.: *Network Polymer*, **25**, 181 (2004)
- 12) Masuko, T.; Takeda, S.: *Nippon Setchaku Gakkaishi*, **40**, 136 (2004)
- 13) Masuko, T.: *Kobunshi Ronbunshu*, **61**, 489 (2004)
- 14) Masuko, T.: *Kobunshi Ronbunshu*, **62**, 55 (2005)

日本語表記参考文献

- 1) 田中俊明：エレクトロニクス実装学会誌，**13**，37（2010）
- 3) 石尾俊也，丸山朋代，宮田浩司，曾田義樹，並井厚也，豊沢健司：電子情報通信学会技術研究報告，ICD94-155（11），65（1994）
- 4) 稲田禎一：日本ゴム協会誌，**79**，393（2006）
- 5) 加藤利彦，諏訪修，藤井真二郎，山崎充夫，増子崇：日立化成テクニカルレポート，**43**，25（2004）
- 6) 増子崇，武田信司，長谷川雄二：日立化成テクニカルレポート，**45**，11（2005）
- 7) 増子崇，武田信司，長谷川雄二：エレクトロニクス実装学会誌，**8**，116（2005）
- 9) 沖津俊直：接着，**40**，342（1996）
- 11) 増子崇，武田信司：ネットワークポリマー，**25**，181（2004）
- 12) 増子崇，武田信司：日本接着学会誌，**40**，136（2004）
- 13) 増子崇：高分子論文集，**61**，489（2004）
- 14) 増子崇：高分子論文集，**62**，55（2005）

*

*

*

*

*