電子デバイス用に使われる成形材料の開発動向

滋野数也*

1. はじめに

電子デバイス用の成形材料（以下半導体用成形材料と記す）は半導体素子を衝撃や圧力などの機械的力、湿度、熱、紫外線など外部環境から保護し、電気絶縁性を保持するとともに、基板への実装を容易にするパッケージの形態を付与する目的で使用されており、一般にエポキシ樹脂を主剤とした成形材料が使われている。

近年、「ユビキタス時代」の到来にあたり、必要とされる情報端末機器は小型軽量化、高機能化、低コスト化が進み、高密度実装技術、システム実装技術の進化が年々進んでいる。

このような環境下で、半導体パッケージは薄型化、小型化、高密度化が進み、QFP (QUAD FLAT L-LEADED PACKAGE), SOP (SMALL OUTLINE L-LEADED PACKAGE) 等からより薄い TQFP (THIN QUAD FLAT PACKAGE), TSOP (THIN SMALL OUTLINE PACKAGE) へ、さらにこれらリードフレームパッケージより実装面積を小さくし、高速化にも対応したバンプ接続の

PBGA (PLASTIC BALL GRID ALLAY) や CSP (CHIP SCALE PACKAGE) などのエリア実装パッケージが開発されてきた。最近のパッケージ技術動向を図1に示す。

一方、環境保護の観点から、環境に負荷を与える有害物質の排除が進みつつあり、特に EU (欧州連合) における電気電子機器廃棄物指令 (WEEE), 特定物質使用制限指令 (RoHS) の制定により、各半導体メーカーはその対応の歩みを急速に速めている。ここでは、環境対応および高密度実装対応を中心に最近の半導体用成形材料の開発動向について述べる。

2. 半導体用成形材料の概要

半導体用成形材料は良好な信頼性・硬化物特性・成形性を満足させるべく、様々な原料を配合している。エポキシ樹脂、フェノール樹脂硬化剤、フィラーである溶融シリカなどが代表的である。他にカップリング剤や硬化促進剤、離型剤などが添加されており、これらは微量ではあるが、接着性・成形性に大きく影響する重要な原料である。半導体用成形材料に使用される代表的なエポキシ樹脂とフェ

図1 パッケージ技術動向

* Shigeno, Kazuya
住友ベークライト(株) 電子デバイス材料第一研究所
宇都宮市清原工業団地 20-7 (〒321-3231)
2004.2.4 受理

エポキシ樹脂の代表構造

フェノール樹脂硬化剤の代表構造

図2 エポキシレジン & フェノール樹脂硬化剤の構造

フェノール樹脂硬化剤の構造を図2に示す。

一方、半導体用成形材料に起因する不純物や物理的応力が素子にダメージを与えることもあり、半導体用成形材料は、使用される環境、半導体パッケージに必要とされる信頼性、生産性のレベルに合わせて、選択・適合されなければならない。

3. 半導体用成形材料の開発課題

多様なパッケージに対応するためそれぞれの樹脂開発が必要であるが、信頼性、成形性にかかわる部分の要素技術の開発、また、パッケージ構成部材と半導体用成形材料の組み合わせを考慮した開発が重要である。

環境対応、高密度実装対応のための半導体用成形材料の開発課題を次に示す。

- (1) 環境対応成形材料
 - ・鉛フリー半田対応成形材料
 - ・ブロム (Br) ・アンチモン (Sb) フリー成形材料
 - (2) 高密度実装対応成形材料
 - ・狭路充填性対応成形材料
 - (3) Low-k Die 対応成形材料
- 以下順に説明する。

4. 環境対応成形材料

4.1 鉛フリー半田対応成形材料

表面実装用封止成形材料に求められる課題は、半田実装時のパッケージクラックの防止や封止材料/基材各界面の剥離の防止である。

半田リフロー時の不良は、パッケージ内部に吸湿された水分がリフロー温度で急激に蒸気化し応力が増大することで起きる。一方温度上昇は各部材を膨張させ、各界面の熱膨張率の違いにより大きな応力を発生させる。この発生応力を緩和もしくは抑える事が出来なければ、各界面で剥離したり、樹脂にクラックを発生させたりすることになる。

この耐半田リフロー性向上のために、エポキシ樹脂、フェノール樹脂硬化剤の構造は重要で、発生応力を下げるために、低吸水性、低線膨張率、低応力化が求められる。また、発生応力に対する抗力として、高接着力、高強度が求められる。エポキシ樹脂の主鎖構造（芳香族環数や環状脂肪族構造）、エポキシ基濃度（エポキシ当量）や、エポキシ樹脂の分子量（粘度）、フェノール樹脂硬化剤の構造、更には微量の不純物等についても検討されて、耐半田リフロー特性を満たす材料が開発されている。

各種鉛フリー半田は、現行の鉛半田より一般に融点が高く、半田リフロー実装時のパッケージ表面温度は 260℃ に

表1 半田温度 20℃ アップの影響度

	リフロー温度	単位	240 degC	260 degC	影響
応力増大	飽和蒸気圧	kg/cm ² (相対)	100	139	－
	寸法変化	相対値	100	137	－
抗力変化	接着強度	相対値	100	90	－
	曲げ弾性率	相対値	100	90	+
	曲げ強度	相対値	100	90	－

240℃ から 260℃ へリフローが変化するときの影響度

= 応力増大/抗力変化

= $\frac{\text{蒸気圧} \times \text{寸法変化} \times \text{曲げ弾性率}}{\text{接着強度} \times \text{曲げ強度}}$

= $1.39 \times 1.37 \times 0.9 / (0.9 \times 0.9) = 2.12$

260℃ リフローの影響度は 240℃ リフローのおおよそ 2 倍である。

表2 レジンシステムの比較 応力/抗力

エポキシ	汎用系	ジシクロペンタ ジエン変性系	ビフェニル 系	多芳香族環 系
硬化剤	汎用系	汎用系	可撓性系	多芳香族環 系
吸水率	1.15	0.95	1.00	0.85
寸法変化	0.80	1.00	1.00	1.00
弾性率	1.85	1.30	1.00	0.85
接着	0.80	1.10	1.00	1.20
強度	1.40	1.05	1.00	0.95
抗力/応力係数*	0.66	0.94	1.00	1.56

抗力/応力係数

フィラー量 86%

= 接着 × 強度 / (吸水率 × 寸法変化 × 弾性率)

(ビフェニルシステム = 1.00 としたときの相対値)

達する。従来の半田と比較すると約 20℃ 高くなることから耐半田クラック性への影響は大きい。従来の実装温度である 240℃ と鉛フリー半田の実装温度である 260℃ での半導体用成形材料特性の変動を相対比較すると、この差による影響は約 2 倍に達する (表 1)。

接着性の向上、低吸水性、低熱膨張、熱時低弾性率化などをいっそうレベルアップする必要がある。レジンシステムの変更、高流動フィラーシステム、各種添加剤の最適化などにより耐半田リフロー性向上検討がなされている。なかでも、エポキシ樹脂としては新規な多芳香族環樹脂 (Multi Aromatic Resin) が有望である。この新規エポキシ樹脂を適用すると、これまでにない低吸水性で低弾性な革新的半導体用成形材料が得られ、鉛フリー半田実装時の 260℃ リフローにも対応できることから、大きな期待が寄せられている (表 2)。

4.2 ブロム・アンチモンフリー対応成形材料

これまでは難燃剤としてブロム (Br) 並びに酸化アンチモンを併用した半導体用成形材料が主流であった。しかし近年環境負荷物質の削減という意味において、鉛フリー化とともにブロム (Br) ・アンチモン (Sb) フリー化が半導体用成形材料の大きな流れになってきている。ブロム、アンチモンに変わる難燃化手法としては以下の 3 つに大別される。

①代替難燃剤の添加

数多くの難燃剤があるが、半導体用成形材料に適用でき

図3 多芳香族環系樹脂の構造

図4 多芳香族環系樹脂の耐燃性

る難燃剤はリン系化合物、水和金属および酸化金属、シリコン系化合物等が挙げられ、各社で検討されている。

しかし、成形性、耐湿信賴性、密着性など、従来の材料に比較して同等以上の特性を与える代替難燃剤は現状殆ど見出されておらず、更なる難燃剤の開発が待たれている。

②フィラー高充填による難燃化

既存の樹脂系において難燃剤を配合せずに、シリカフィラーの充填量を高くすることで可燃成分を低減し、難燃を付与する手法である。このためには低粘度エポキシ樹脂が必要で、ビフェニルエポキシ樹脂では、フィラーを 92 wt % 程度充填すると難燃規格 UL 94 V-0 に達するが、成形性低下等のデメリットがある。このため流動性の確保と基板や Cu リードフレームとの熱膨張係数との乖離による信賴性 (温度サイクル性) 低下に対する工夫が必須であるが、あまり実用化されていない。

③自己消火性を有するエポキシ樹脂の適用

特殊な構造を有する樹脂を適用することでフィラーの充填量を高くしなくても難燃性を得ることができる^{1)~3)}。

耐半田リフロー性に効果の有った多芳香族環系樹脂は、芳香環を多く分子内に含むため炭化しやすく、かつ架橋点間距離が長いこと高温で柔軟になる。このため、燃焼時に分解した揮発成分で容易に発泡し、酸素と熱を遮断する表面保護膜を形成する。このような難燃性発現機能を有することからフィラー充填量の制約もなく、ブロム (Br) 系化合物、アンチモン (Sb) 系化合物をはじめ代替難燃剤をも含まない設計が可能となり、環境対応に好ましいブロム (Br) ・アンチモン (Sb) フリー材料が得られている (図 3, 4)。

4.3 リードフレームパッケージ用成形材料

多芳香族環系樹脂を適用した半導体用成形材料が開発さ

れており、この材料は、吸水率の低さと熱時低弾性率特性を併せ持ち 260℃ 耐半田リフロー性が向上している。樹脂の自己消火特性からブロム (Br)・アンチモン (Sb) を含まないため、ユーザーからの評価も高く、採用が進んでいる (表 3)。

4.4 BGA・CSP 用成形材料

BGA は、片面封止であるためにパッケージの反りが発生しやすいという問題がある。最近では、配線基板上に搭載された複数のチップを一括封止、切断して個片化する MAP (Mold Array Package) 成形方法が普及しており、成形品の寸法が数 cm～十数 cm と大きいために、パッケージの反りへの要求がさらに厳しくなっている。

パッケージの反りは、半導体用成形材料とチップや基板との熱収縮の不整合、あるいは半導体用封止材料の成形硬化時の硬化収縮による影響が主原因である。パッケージの反りを改善するには、封止樹脂の収縮 (硬化収縮+熱収縮) を基板やチップに近づけ発生応力を押さえる方法と、半導体用成形材料の弾性率を低減させ発生応力を緩和する手法が有効である (図 5, 6)。

熱収縮を小さくするためにガラス転移温度を高くすることにより、線膨張係数 $\alpha 1$ 領域を増やす手法が用いられてきた。しかし、高ガラス転移温度が得られるエポキシ樹脂は吸湿量が多い。また高粘度のためフィラー量を高充填に

できないという制約があり、耐リフロー性に限界があるのが現状である。

一方、フィラー充填量を多くすることも効果的ではあるが、流動性の観点からガラス転移温度の低い低粘度エポキシ樹脂を用いると寸法変化が大きくなり、反り低減の効果は相殺される場合もある。

そこで多芳香族環樹脂を使用し、低弾性化とフィラー高充填化を図ることで、反りと耐リフロー性の両立化が可能となった (表 4)。

5. 高密度実装対応成形材料

5.1 狭路充填性対応成形材料

狭路充填が必要なパッケージとして、まずボンディングパッドピッチ間が狭い BGA がある。狭パッドピッチチップの金線の間隔は従来の 100 μm 以上に比べ、最も狭いもので 20～40 μm のパッケージが出現しており、従来の樹脂では、成形中にフィラーが金線間に挟まるため金線変形等が問題となる (図 7, 図 8)。

次にスタック CSP (Stacked Chip Size Package) を成形する場合が挙げられる (図 9)⁴⁾。

スタック CSP を成形する時はチップ上の樹脂厚が 100～300 μm と薄いために未充填が発生しやすくなっている。

高ガラス転移温度（多官能系）
低熱膨張（フィラー高充填） } が反り低減に効果的

図 6 成形収縮の機構

図 5 反りと成形収縮の関係

表4 BGA, CSP 用成形材料の特性

項目	単位	G760L	G770
スパイラルフロー	cm	210	100
ゲルタイム	s	45	35
熱膨張係数 $\alpha 1$	$10^{-5}/^{\circ}\text{C}$	0.9	0.9
熱膨張係数 $\alpha 2$	$10^{-5}/^{\circ}\text{C}$	4.9	4.3
ガラス転移温度	$^{\circ}\text{C}$	150	145
吸水率	%	0.17	0.15
曲げ強度	常温	N/mm ²	170
	260 $^{\circ}\text{C}$	N/mm ²	21
曲げ弾性率	常温	$10^2 \times \text{N/mm}^2$	260
	260 $^{\circ}\text{C}$	$10^2 \times \text{N/mm}^2$	8

(提供 K & S Industries.より)

- ・ワイヤー径: $15\mu\text{m}$
- ・ワイヤーピッチ: $35\mu\text{m}$

図7 狭ピッチワイヤーボンドパッケージ例

MAPBGA/ワイヤー径: $23\mu\text{m}$
ワイヤーピッチ: $50\mu\text{m}$

流動方向

フィラーがワイヤー間で堰きとめられている

図8 フィラーの堰きとめ現象

大粒径サイズをカットしたフィラーを使用することで狭路充填性対応をとり、金線間のフィラー堰きとめ現象もなく、スタック CSP, MAP 成形が容易な成形材料が開発されている (表4)。

第3にフリップチップ構造のパッケージが挙げられる (図10)。チップと基板間が $100\mu\text{m}$ 以下と狭い部分を、従来は液状樹脂で封止していたが、信頼性向上、成形サイクル向上のため、半導体用成形材料でトランスファーモールドする技術が注目を集めている。このためには半導体用成形材料に充填性、低反り設計が要求される。充填する間隙に合わせたフィラー設計とレジン設計を行い、狭路充填性と低反り特性を満たした材料を設計することとなる。

多数個のパッケージを一括成形 → 個片に切断

図9 MAP 成形 (Mold Alloy Packaging)

図10 フリップチップ構造のパッケージ例

図11 Low-k チップの不良モード

5.2 Low-k Die 対応材料

0.13 ミクロン以下の配線デザインルールの高密度チップでは層間絶縁膜に低誘電 (Low-k) の材料が使用される場合があり、様々な応力によってこの層間絶縁膜層にクラックが入りやすいという課題がある (図11)⁵⁾。パッケージは数種の線膨張係数の異なる物質で構成されているため、その差が応力の原因となっている。応力を小さくする目的で封止材の弾性率を下げるためには低応力レジンが効果的である。多芳香族環樹脂はビフェニル樹脂と比べ弾性率が低い特徴がある (図12)。

今後の課題

近年のパッケージ変革は目覚しく、半導体用成形材料に対しても次々と新たな性能が求められるようになってきている。エポキシ樹脂は、接着性、電気特性、耐熱性の点で現時点もっとも半導体封止用に適しており、新たな機能発現に果たす役割は大きい。

今後、先端パッケージについては、新たなレジンシステム

図 12 フィラー量と曲げ弾性率の関係

の開発に加え、パッケージの各種構造部材の相互最適化を、シミュレーション技術を活用しながら、スピーディに行う

ことが重要になると思われる。

参 考 文 献

- 1) Iji, M. and Kiuchi, Y.: *Polym. Adv. Technol.*, **12**, 393 (2001)
- 2) 位地正年, 木内幸浩, 片山 功, 宇野隆行: 電子材料, 2000 年 4 月, 86 (2000)
- 3) 坂本有史, 大須賀浩規: エレクトロニクス実装技術, **18**, 44 (2002)
- 4) 宇野 正, 小野寺浩, 宮田浩司, 高島 晃: 第 12 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集, エレクトロニクス実装学会, 59 (2002)
- 5) Rasco, M., Mosig, K., Ling, J., Elenius, P. and Augur, R.: *IITC*, 295 (2001)

■ 文 献 抄 録 ①

International Polymer Processing

・ Vol.18(2003), No.1

Zheng, X., Zhang, B., Zhang, J., Xue, Y. and He, J.: Flow Properties and Morphology of PC/LCO Blends Affected by Addition of Glass Fiber and Resulted Mutual Influences (p.3)

Lozano, T., Lafleur, P. G., Grmela, M. and Vergnes, B.: Modeling Filler Dispersion along a Twin-Screws Extruder (p.12)

Gleissle, W. and Curry, J.: Characterisation of Finite Length Composites (p.20)

Torres, F. G., Ochoa, B. and Machicao, E.: Single Screw Extrusion of Natural Fibre Reinforced Thermoplastics (NFRTP) (p.33)

Brünig, H. and Tändler, B.: A New Method to Determine the Filament Force Tension within the Fibre Formation Zone (p.41)

Okumura, W., Kanegae, T., Ohkoshi, Y., Gotoh, Y. and Nagura, M.: Diameter Profile Measurements for CO₂ Laser Heated Drawing Process of PET Fiber (p.46)

Swartjes, F. H. M., Peters, G. W. M., Rastogi, S. and Meijer, H. E. H.: Stress Induced Crystallization in Elongational Flow (p.53)

Vogel, R., Hatzikiriakos, S. G., Brünig, H., Tändler, B. and Golzar, M.: Improved Spinnability of Metallocene Polyethylenes by Using Process Aids (p.67)

Beyreuther, R., Tändler, B., Vogel, R. and Hoffmann, M.: Melt Spinning of Reactive Extruded and/or Blended Polymer Fibers by Means of an Online Coupled Twin Screw Extruder (p.74)

Sollogoub, C., Demay, Y. and Agassant, J. F.: Cast Film Problem: A Non Isothermal Investigation (p.80)

Guillén-Castellanos, S. A., Lin, W., Bellehumeur, C. T. and Weber, M.: Effect of Processing History on the Sintering of Ethylene Copolymers (p.87)

Aronsson, G.: Five Geometric Principles for Injection Molding (p.91)

Lundström, T. S. and Toll, S.: Modelling of Residual Stresses and Warpage in Sandwich Injection Moulding (p.95)