

FC-BGA 基板用低熱膨張基材に関する研究

中村 吉宏^{*,**}, 池葉 香澄^{*}, 竹越 正明^{*}, 土川 信次^{*}, 尾崎 純一^{**}

Study on Low CTE Materials for FC-BGA Substrate

Yoshihiro NAKAMURA^{*,**}, Kasumi IKEBA^{*}, Masaaki TAKEKOSHI^{*}, Shinji TSUCHIKAWA^{*}, and Jun-ichi OZAKI^{**}

* 日立化成工業株式会社 (〒308-8521 茨城県筑西市小川1500)

** 群馬大学大学院工学研究科環境プロセス工学専攻 (〒376-8515 群馬県桐生市天神町1-5-1)

*Hitachi Chemical Co., Ltd. (1500 Ogawa, Chikusei-shi, Ibaraki 308-8521)

**Department of Chemical and Environmental Engineering, Graduate School of Engineering, Gunma University (1-5-1 Tenjin-cho, Kiryu-shi, Gunma 376-8515)

概要 FC-PKG技術の実用化において、PKG基板とシリコンチップの熱膨張係数(CTE)の差異による反りが問題となっており、PKG基板の低CTE化が望まれている。本研究では、ナノシリカの高密度充填によりPKG基板を構成する銅張積層板の低CTE化の実現を目的とし、シミュレーションと実験の両面より検討を行った。有限要素シミュレーションより、FC-PKG基板のCTEが重要であることが示された。粒子径25nmのナノシリカの導入は、樹脂基板のガラス転移温度(T_g)の低下とCTEの増加をもたらした。熱分析より架橋反応が不十分であることが示された。これはシランカップリング剤と反応していないナノシリカ表面のシラノール基の酸性によりもたらされるものと推測した。高温、長時間の硬化処理は、 T_g の上昇および T_g 以上のCTE(α_2)の減少をもたらした。低CTEをもつ新規ポリアイミド系樹脂をマトリックスとして用い、かつシリカ充填量を45 vol%まで上昇させることにより、従来材より5 ppm/Kも低いCTEを有するPKG基板を作製することが可能になった。

Abstract

The development of PKG-substrates with lower coefficients of thermal expansion (CTE) is desired, since the warpage introduced by the difference between the coefficients of the substrates and that of the silicon chips is a serious obstacle in the practical application of FC-PKG technology. Simulation and experimental studies were conducted in the present study in order to reduce the CTE-values of the PKG-substrates by using nanosilica particles. The FEM simulation revealed that the reduction of the CTE of the substrates was important to suppress the warpage. 25-nm-diameter nanosilica induced deteriorations in the properties of the substrates; *i.e.*, a reduction in T_g and an increase in CTE. A thermo-gravimetric study showed incomplete cross-linking due to inhibition by the acidic protons from the unreacted free silanol groups on the nanosilica surface. Curing at higher temperatures and for longer duration led to an increase in T_g and a reduction of α_2 . Finally, by employing a newly developed polyimide with lower CTE and higher silica content of 45 vol%, we succeeded in preparing a PKG-substrate with a 5 ppm/K lower CTE compared to the conventional one.

Key Words: Coefficient of Thermal Expansion (CTE), Warpage, FC-BGA, Nanosilica, Copper Clad Laminate

もので、チップとの一次接続およびPKG基板-プリント配線板との二次接続（リフロー処理）において、シリコンチップとPKG基板の熱膨張係数(coefficient of thermal expansion; CTE)が異なることに起因するものである（シリコンのCTE：3~5 ppm/K, 有機PKG基板のCTE：16~19 ppm/K）。さらに近年、急速に進んでいるチップの大型化やRoHS規制(EU)対応鉛フリーはんだを用いた高温リフロー処理の普及が、このCTEの差に基づく反りを大きくしており、FC-PKG技術の信頼性を低減させる深刻な問題になっている。さらに、鉛フリーはんだとしてSn-Ag-Cuなどの高融点はんだの使用が一般的になり、従来に比べて20~30°Cほど高くなったリフロー炉の雰囲気温度(240°C)が、有機PKG基板を構成する樹脂を熱分解し基板の層間はくり(デラミネーション)を発生させる、という耐熱性の問題を引き起こしている。

FC-PKG基板の反り低減は、銅張積層板のCTEをシリコンのそれに近づけること、つまり銅張積層板の低CTE化によりもたらされると考えられている。シリカ粒子を樹脂中に高密度で充填することは、樹脂基板の低CTE化を実現するための方策として検討されている。従来、シリカ粒子の高密度充填化を図るために、シリカ粒子の高分散化が取り上げられ、シランカップリング剤によるシリカ表面処理が行われてきた。これにより30~40 vol%の充填率が実現されてきた。ナノシリカ粒子を用いることでその充填量をさらに増加させることが期待され、関連技術の開発が重要課題として認識されている。

ナノシリカ粒子を樹脂に充填させることにより、その樹脂材料の耐摩耗性、耐久性および機械強度などの特性向上を図る研究がなされている^{4)~17)}。これらの研究では、ナノシリカと樹脂の混合は無溶媒で行われている。一方、銅張積層板を製造に際しては、ガラスクロスにエポキシ樹脂を塗付する工程で、樹脂を有機溶媒に溶解したワニスを用いられており、ナノシリカがこの有機溶媒中に分散させることが重要であり、上に引用した樹脂-ナノシリカ系材料の作製での研究事例と異なる工程がとられている。われわれ

は、ナノシリカをPKG基板用樹脂の充填剤として用いるための基礎研究として、シリカ分散スラリーおよびワニス中のナノシリカの分散性に及ぼすシランカップリング剤と溶媒の影響を検討した。その結果、ナノシリカの高度分散のためには、シランカップリング剤の種類と、それを分散させるための溶媒の選択が重要なポイントであった^{18),19)}。

本研究では、高分散状態のワニスをもたらすシランカップリング剤と溶剤を用いてナノシリカ充填エポキシ樹脂硬化物を調製し、得られた材料の T_g 、CTEおよび耐熱性に及ぼすナノシリカ充填の影響を検討した。

2. 実験

2.1 反りシミュレーション

FC-PKGに用いる銅張積層板のCTEとPKG反り量の関係を求めるため、有限要素法を用いてシミュレーションを行った。非線形構造計算プログラムMARC(MSC Software製)を用いた。計算にはFig. 2に示したモデル構造を用いた。以下に計算設定条件を示す。ビルドアップ基板のサイズは35 mm×35 mm×0.7 mm(または0.4 mm)、チップサイズは20 mm×20 mm×0.735 mmである。ビルドアップ基板は、銅張積層板(銅箔厚さ0.035 mm)の両面に0.06 mm厚のビルドアップ層と0.02 mm厚のソルダレジスト層を有する構造とした。また、応力緩和を担うアンダーフィル材は、その厚さを0.60 mmとした。また、構造部材をすべて弾性体として扱った。ここで、アンダーフィル材の硬化温度(165°C)において、材料中の応力が解放されているものとし、室温(25°C)におけるPKG反りをシミュレーションにより求めた。

2.2 試料

シリカ試料として、公称径25 nm(NSi25)ナノシリカおよび公称径250 nm(NSi250)を用いた。これらの透過型電子顕微鏡像をFig. 3に示す。また、比較として、実用に供されている公称径500 nm(NSi500)のサブミクロンシリカを用いた。シリカ表面処理には、Fig. 4に示す4種のシランカップリング剤を用いた。なお、これらの処理シリカはすべてア

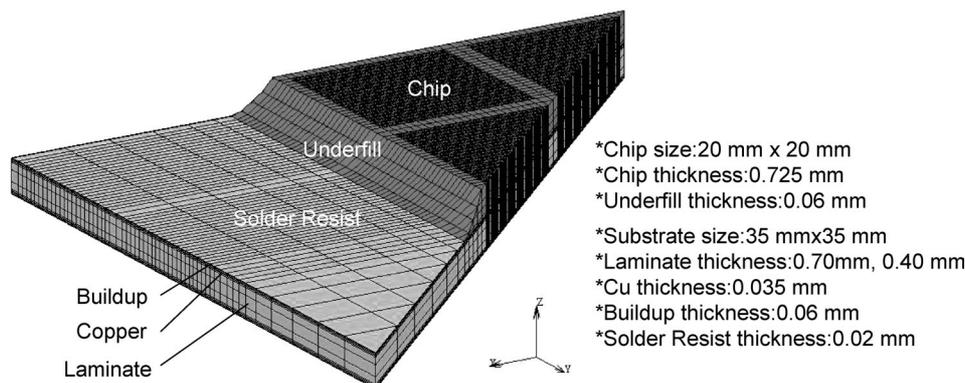


Fig. 2 Model structure used for the simulation (1/8 cut model)

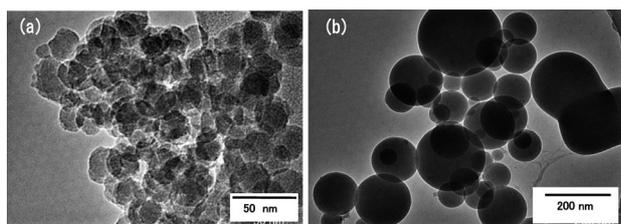


Fig. 3 TEM images of the silica particles
(a) NSi25 (d_{90} 24.1 nm), (b) NSi250 (d_{90} 251 nm)

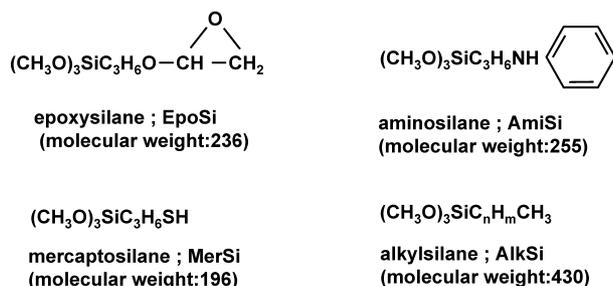


Fig. 4 Silane coupling agents

ドマテックスより供給されたものである。用いたシランカップリング剤は、3-グリシジルプロピルトリメトキシシラン (Mw 236, エポキシシラン; EpoSi, 信越化学工業), N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン (Mw 255, アミノシラン; AmiSi, 信越化学工業), アルキルトリメトキシシラン (Mw 430, アルキルシラン; AlkSi, アドマテックス) および高分子量のアルキルトリメトキシシラン (Mw 約2000; AlkSi-B, 日立化成工業) である。NSi25には AmiSi, EpoSi および AlkSi の3種類の処理剤を, NSi250に対しては, AmiSi, EpoSi および MerSi の3種類の処理剤を用いた。これらは, 以前のわれわれの研究によって最良の分散性を与える組み合わせとしたものである^{18),19)}。また, NSi500に対しては, AlkSi-Bを用いた。

シリカ表面に導入されたシランカップリング剤の量を燃焼法により求めた。測定は一定量のシリカを空气中800°Cで加熱して有機成分を燃焼し, 発生するCO₂量を定量することにより行った。ワニス用溶媒としては, スラリー, ワニスいずれの系においても良好な分散状態を与えるシクロヘキサンノン (CXN; 比誘電率 18.3 (20°C)) を用いた。

マトリックスを形成する樹脂 (マトリックス樹脂) としてはエポキシ樹脂を用いた。このエポキシ樹脂は, フェノールノボラックエポキシ化合物 (エポキシ当量189) および硬化剤としてのクレゾールノボラック樹脂 (OH当量119) で構成した。この樹脂に, 体積比率で40 vol%のシラン処理シリカと反応促進剤としてのイミダゾール0.11重量部 (樹脂固形部100に対して) を加えてワニスを調整した。

エポキシ樹脂板の製造は, 上述のシリカ分散ワニスを160°Cで溶剤を除去して得た樹脂粉末をステンレス板上

下からはさみ, 蒸気プレス装置により, 圧力15 MPa, 加熱温度185°Cで90 min熱処理することにより行った。得られた厚さは約1 mmの樹脂板を以下の測定に供した。

2.3 熱機械特性測定

2.2節で得たシリカ充填エポキシ樹脂板を5 mm角に切り出し, 熱機械分析装置 (TA インストルメンツ製 TMA Q400) を用いてCTEおよびガラス転移温度(T_g)を測定した。 T_g 以下のCTEを α_1 , T_g 以上の T_g を α_2 とした。測定は, JIS規格 (JIS C 6481 5.17) に従い行った。はじめに, 大気下, 室温から, 昇温10°C/minにて, 200°Cまで加熱し, 引きつづいて冷却を行うことで樹脂板の成型ひずみを取り除いた。その後, 再度, 同じ昇温パターンで加熱を行い, CTEおよび T_g を測定した。なお, 測定モードは圧縮法であり, 試料にかけた荷重は0.05 Nとした。

2.4 動的粘弾性特性測定

シリカ充填エポキシ樹脂板の弾性率, T_g および $\tan \delta_{\max}$ (3.3節で説明) を動的粘弾性 (DMA) 分析により求めた。この測定には, 30 mm (長さ) × 5 mm (幅) × 1 mm (厚さ) に切り出した試料を大気雰囲気下, 室温から260°Cまで昇温速度5°C/min加振周波数10 Hzの条件で加熱し, 力学特性を曲げモードで測定した。用いた装置は動的粘弾性測定装置 (Rheogel-E4000, UBM社製) である。

2.5 熱分解特性測定

シリカ充填エポキシ樹脂板の熱分解特性を, 熱重量分析装置 (TGA) により評価した。熱分解開始温度, 熱重量減少 (1% および 5%) および熱分解温度 (主分解温度) を評価指標として取り上げた。また, 288°Cに保持したときの分解開始時間を求め, T-288耐熱性とした。T-288耐熱性は基板材料の耐熱性を評価する実用的な指標である。熱分解温度は, 熱分解曲線のベースラインと最初に大きく熱分解する曲線に接線を引き, これらの交点から求めた。試料を5 mm角に切断し, 大気下, 昇温速度10°C/minの条件下で, 熱分解性測定装置 (TA インストルメンツ製 TGA Q500) を用いて測定した。

2.6 水素イオン指数測定

シランカップリング処理を行っていないシリカ粒子上に存在するシラノール基のプロトン放出能力を, シリカ粒子を水中に分散させた水溶液のpHにより評価した。未処理シリカ粒子を3 gを20 gの精製水に加えて80°Cで2 h攪拌し, シリカ分散水溶液を得た。室温まで冷却した分散液の水素イオン指数 (pH) を, pHメータ (TOA Electronics製) を用いて測定した。

2.7 PKG反り量測定

Fig. 2に示したシミュレーションモデルと同等の構造を有するTEG (Test Element-Group)-PKG (Fig. 5)を作製し, シャドウモアレ (AKROMETRIX社製) 装置を用いて, 室温 (25°C) でのPKG反り量を計測した。なお, コア材には厚さ0.70 mmの銅張積層板を用いた。

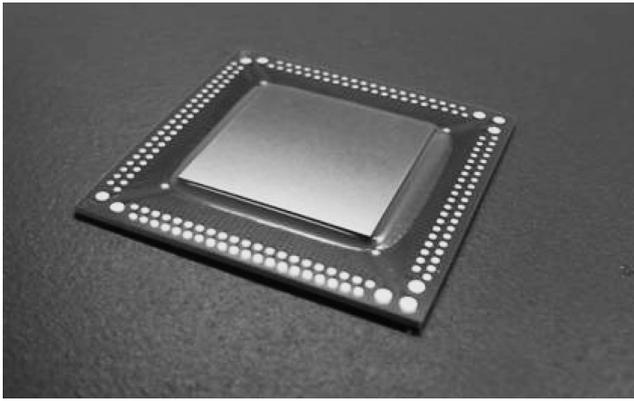


Fig. 5 Appearance of the TEG-PKG

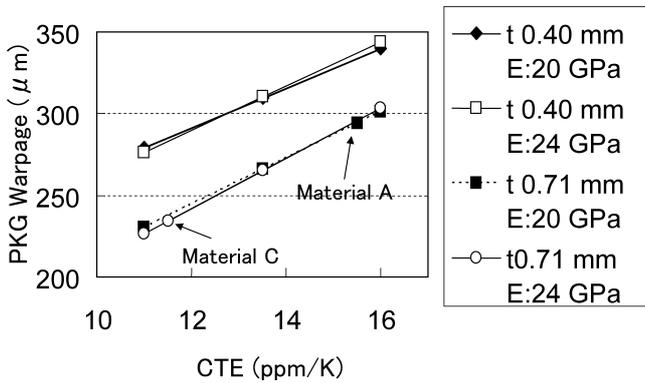


Fig. 6 Results of warpage simulation of PKG

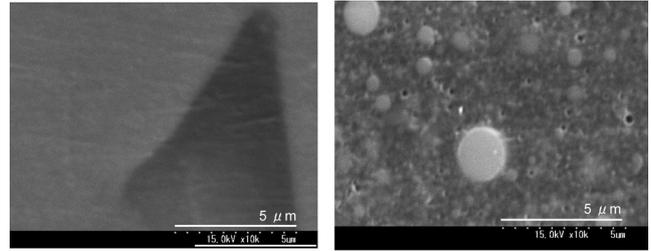
3. 結果と考察

3.1 シミュレーションによるCTEと反りの関係

Fig. 6は、銅張積層板の厚さ(t)と基板の弾性率(E)の異なる材料に対し、その T_g 以下のCTE(α_1)を用いて、反り量を計算した結果である。反り量は α_1 の増加とともに大きくなる事がわかる。また、反り量に対する板厚の影響は著しく、銅張積層板の板厚が0.70 mmから0.40 mmに薄くなるとPKG反り量が約50 μm 増加する。これらに比べて、このシミュレーションの範囲では、材料の弾性率は反り量にほとんど影響しないことがわかった。図中のMaterial AおよびCと表現した点は、Table 6に示した物性の材料をコア基材としたときの計算値である。CTE値が15.7 ppm/KであるMaterial AのPKG反り量は294 μm である。これに対し、11.9 ppm/KのCTEを有するMaterial Cの反り量は234 μm と計算され、CTEを4 ppm/K低減させればPKG反り量を20%低減できることがわかった。

3.2 熱機械特性

各種物性測定に先立ち、シリカ含有樹脂板中の亀裂およびボイドの有無を走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した。(a) NSi25, (b) NSi250シリカをそれぞれ充填した樹脂板の結果をFig. 7に示す。(b)に示したNSi250の場合、樹脂に埋め込まれたシリカ粒子が観察できる。観察されたさまざまな粒子径は、粒子径分布(40 nmから400 nm)を反映し



(a) NSi25-EpoSi (b) NSi25-EpoSi

Fig. 7 Cross sections of the silica dispersed epoxy resin boards

Table 1. Thermo-mechanical properties of the silica dispersed epoxy resin boards (TMA)

Silica	Coupling agent	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	CTE (ppm/K)	
			α_1 (below T_g)	α_2 (above T_g)
NSi25	EpoSi	73	36.4	81.9
	AmiSi	62	36.8	64.3
	AlkSi	99	35.8	107.8
NSi250	EpoSi	175	32.1	104.6
	AmiSi	158	32.3	89.2
	MerSi	163	35.6	91.1
NSi500	AlkSi-B	184	29.8	97.0

ている。(a)に示したNSi25を用いた場合、この倍率ではシリカ粒子は観察されず、亀裂およびボイドも認められない。このように、本研究で用いた樹脂板は、基本的には亀裂やボイドをもたず、得られた熱機械的特性は、すべて樹脂マトリックス、シリカ粒子そしてそれらの界面の特性に帰着するといえる。

Table 1に、熱機械特性分析(TMA)より求めたシリカ含有硬化樹脂板のガラス転移温度(T_g)および熱膨張係数(CTE)を示す。

ガラス転移点(T_g)はエポキシ樹脂の硬化の程度を表す指標であり、その前後では、熱膨張係数 α_1 と α_2 の値が大きく変化することが知られている。3.1節に述べたように、 T_g 以下のCTEが銅張積層板の反りを支配する。したがって、高い T_g と全温度範囲で小さなCTEをもつ材料が望ましい。このため、基板材料であるエポキシ樹脂を十分に硬化させることが重要である。

現行のシリカ(NSi500)を用い調製した樹脂板は、 T_g が184 $^{\circ}\text{C}$ 、 α_1 が29.8 ppm/K、 α_2 が97.0 ppm/Kである(Table 1)。NSi250を用いた樹脂板の T_g は、NSi500を用いた系に比べ、10~30 $^{\circ}\text{C}$ 低下しており、同時に T_g 以下の温度での α_1 は2~6 ppm/K増加した。しかしながら、 T_g 以上の α_2 は、AmiSi処理およびMerSi処理により減少していることがわかった。NSi25を用いた系の場合、現行材料に比べ、 T_g 値

の低下は80~120°Cとさらに大きく、 α_1 は現行材料に比べて5~6 ppm/K増加している。一方、 α_2 はシランカップリング剤の種類に大きく依存しており、AlkSi処理は10 ppm/Kの増加をもたらすのに対し、AmiSi処理およびEpoSi処理では、現行材料に比べて減少しており、特に、AmiSiを用いた系では、そのCTEは33 ppm/Kもの大幅な改善が見られる。

以上の T_g およびCTEに及ぼすシリカ粒子径の影響を検討した結果より、シリカ粒子は、粒径が小さくなるに従い、エポキシ樹脂の架橋を強く妨げる作用を有するものと考えられる。 α_1 の増加は、多分にこの架橋形成の抑制効果により、高分子セグメント運動が起こりやすくなったためと理解できる。一方、 α_2 の減少については、何らかの力学的な拘束力の効果が粒子径の小さなシリカで働くようになったと考えるべきである。EpoSiとAmiSi処理剤で処理したNSi25の場合の α_2 が小さいのは、このシランカップリング剤の官能基とエポキシ樹脂の反応により、樹脂に対するシリカの力学的な拘束が増加した可能性を示唆している。

3.3 動的粘弾性特性

カップリング処理したNSi25、250および500シリカ充填した樹脂板の動的粘弾性結果として、 T_g 、 $\tan \delta_{\max}$ および弾性率を評価し、その結果をTable 2に示す。

3.3.1 ガラス転移温度(T_g)

動的粘弾性測定において、ガラス転移温度(T_g)は複素弾性率の正接($\tan \delta$)、すなわち、粘性挙動(損失弾性率)と弾性挙動(貯蔵弾性率)の比の極大値を与える温度である。このように求めた T_g は、いずれの系においても、TMAから求めた T_g (Table 1)よりも高くなる傾向を示すが、試料間の相対的な大小関係は両測定でほぼ一致している。つまり、ここでも、シリカ粒子径の低下に伴う T_g の低下傾向が見られている。

3.3.2 複素弾性率の粘性項と弾性項の比の最大値($\tan \delta_{\max}$)

同じ組成系のエポキシ樹脂を比較した場合、 $\tan \delta$ はその架橋程度を示す指標として解釈されている。すなわち、こ

の数値が小さいほど粘性項(分子)に対する弾性項(分母)が大きく、架橋が進んでいることを示す。Table 2に示すように、NSi250の $\tan \delta$ は用いたシランカップリング剤の種類によらず、NSi500よりも小さな値を示しているのに対し、NSi25の $\tan \delta$ はシランカップリング剤の種類に依存する傾向を示した。つまり、EpoSiとAmiSi処理剤として用いた系の $\tan \delta_{\max}$ が、それぞれ0.312と0.367とほぼNSi500の場合と等しい値を示すのに対し、AlkSi処理剤として用いた系の $\tan \delta_{\max}$ は0.233と小さく、この処理剤を用いたときのみ、エポキシ樹脂の架橋密度が高くなることを示している。シランカップリング剤の分子構造に基づいてその運動性を考えると、AlkSi処理剤は長鎖アルキル基をもつために $\tan \delta$ は増加するものと予想される。しかし、実際には、上述のように、AlkSi処理品の $\tan \delta_{\max}$ はEpoSiやAmiSiの処理剤の $\tan \delta_{\max}$ より小さい。したがって、NSi25において処理剤を変えたときに見られる $\tan \delta_{\max}$ の変化は、処理剤自身の化学構造に基づく寄与よりも、エポキシ樹脂の主骨格の架橋形成を抑制する効果として現れるものと考えた。

3.3.3 弾性率

Table 2に弾性率の温度依存性を示す。NSi500を用いた場合、弾性率は、150°C以上で低下し、200°Cで急激な低下を示している。同様の傾向はNSi250を用いた場合にも見られる。これらに対し、NSi25を用いた系では、100°Cにおいて、すでに急激な低下が見られており、その傾向はEpoSiおよびAmiSi処理剤を用いたときに顕著に現れている。以上の弾性率の低下は、材料の力学的挙動が粘性挙動に支配されていることを示しており、上述の(1)項に延べた T_g の変化とよい対応関係を示している。

3.4 耐熱性

熱重量分析(TGA)を用いて、樹脂板を大気中で加熱したときの熱分解開始温度、1%および5%重量減少温度、主分解温度である熱分解温度および288°Cにおけるデラミネーション発生までの時間(T-288耐熱性)を測定した。結果をTable 3に示す。

Table 2. Visco-elastic properties of the silica dispersed epoxy resin boards (DMA)

Silica	Coupling agent	T_g (°C)	$\tan \delta_{\max}$	Elastic modulus (GPa)				
				25°C	100°C	150°C	200°C	250°C
NSi25	EpoSi	113	0.312	5.9	1.8	0.3	0.2	0.2
	AmiSi	105	0.367	6.0	1.0	0.2	0.2	0.1
	AlkSi	149	0.233	4.8	2.5	0.6	0.2	0.2
NSi250	EpoSi	229	0.272	5.2	4.1	3.3	1.5	0.3
	AmiSi	220	0.276	5.7	4.6	3.4	1.1	0.2
	MerSi	218	0.291	5.6	5.4	4.0	1.4	0.3
NSi500	AlkSi-B	229	0.316	6.0	5.6	3.9	2.3	0.3

Table 3. Thermal decomposition properties of the silica dispersed epoxy resin boards (TGA)

Silica	Coupling agent	Thermal degradation beginning temperature (°C)	1% decreasing temperature (°C)	5% decreasing temperature (°C)	Thermal degradation temperature (°C)	T 288 thermal resistance (min)
NSi25	EpoSi	135	221	380	394	12.6
	AmiSi	126	205	367	393	13.9
	AlkSi	140	240	379	392	15.6
NSi250	EpoSi	224	357	398	385	13.9
	AmiSi	218	356	399	385	13.1
	MerSi	204	356	397	383	13.7
NSi500	AlkSi-B	275	368	400	386	13.1

現行品であるNSi500をフィラーとする樹脂板の場合、熱分解開始温度は275°Cであり、1%および5%の重量減少率を与える温度は、それぞれ368°Cおよび400°Cである。また、この試料のT-288耐熱性は13.1 minである。NSi250をフィラーとする樹脂板では、NSi500を用いた系に比べて熱分解開始温度が50°Cから60°C低く、1%および5%の重量減少温度および熱分解温度はほぼ変わらなかった。NSi25をフィラーとして用いた場合、分解開始温度は135~150°C、1%重量減少温度は120~160°Cと大幅に減少している。また、5%重量減少温度も、上述の樹脂に比べておおよそ20~30°C低下している。しかしながら、熱分解温度およびT-288耐熱性はNSi500およびNSi250ともに同等であった。

シリカを添加しないエポキシ樹脂の熱分解は、約400°Cで起こりエポキシ樹脂の主骨格の分解反応であると考えられる。この温度よりも低い温度における熱分解は、不完全な架橋構造を形成している分子セグメントの脱離によるものと考えられる。

このことを考慮すると、NSi25を用いた系が示す120°Cから140°Cで始まる重量減少は未反応化合物の脱離に対応しており、390°C付近での大きな重量減少は熱分解に対応しているものと解釈できる。さらに、NSi25を用いた系の主骨格の分解温度は、NSi500やNSi250を用いた系とほとんど変わらず、主鎖の化学構造には大きな差異はないことを示唆している。しかしながら、前節で示したように、TMAやDMAで求めたNSi25を用いた系の T_g は大きく低下しており、熱分解に対する安定性と硬化の程度を表す指標 T_g との関係に整合性がないかのように見える。しかしながら、 T_g が架橋構造の平均的な値ではなく、最も低い架橋の構造を反映していると解釈すれば、この不整合は理解することができる。同様な傾向は、NSi250を用いた系においても観測されており、NSi500を用いた系と比較して、 T_g は10~30°C低下しているが熱分解温度の低下はほとんどない。

3.5 シリカ粒子添加による T_g 低下の原因について

各シリカ粒子を純水に分散させ分散溶液の水素イオン濃

Table 4. pH values of the supernatant solution of the untreated silica particles

Silica	Untreated NSi25	Untreated NSi250	Untreated NSi500
pH	5.05	5.46	6.45

度指数(pH)をTable 4に示す。現行のシリカ粒子であるNSi500分散溶液のpHは6.45である。NSi250分散液のpHは5.46まで低下し、さらにナノシリカであるNSi25では5.05まで低下している。著者らは、今回用いたシランカップリング剤処理したナノシリカには、反応に与らなかったフリーなシラノール基が残存することを報告している¹⁸⁾。このような残存シラノール基は、ブレンステッド酸としてプロトンを放出して硬化促進剤であるイミダゾールと反応し溶液の塩基性を低下させる。その結果、架橋反応が阻害され T_g が低下した、と考えられる。

3.6 加熱処理した樹脂板の熱機械特性

以上、ナノシリカ添加系に見られた T_g の低下は、エポキシ樹脂の架橋反応が不十分さに基づくことを示した。そこで、エポキシ樹脂の架橋を完全にするために、NSi25シリカについて、250°C 8 hの熱処理を行った樹脂をフルキュア樹脂と呼ぶ。このフルキュア樹脂を成型した樹脂板の熱機械特性を検討した(Table 5)。フルキュア処理を行ったNSi25系シリカの T_g は142~158°Cまで上昇し、NSi500の T_g との差は30~40°Cに縮小した。フルキュア処理を実施しても、NSi25系シリカの T_g はNSi500シリカに比べて低いことから、NSi25の硬化反応阻害効果は大きい。さらなる硬化促進のためには、ナノシリカの残留シラノール基のキャッピングなどの方法を講じる必要があるといえる。

ナノシリカNSi25の添加効果は T_g 以上の α_2 に現われている。すなわち、NSi25を用いた系の α_1 はNSi500の α_1 と比べ大きく、NSi250の α_1 と同程度である。これに対し、NSi25の α_2 は、NSi500の α_2 と比べ小さい。このような α_2 の低下は以下に述べるように力学的拘束力の存在を考慮す

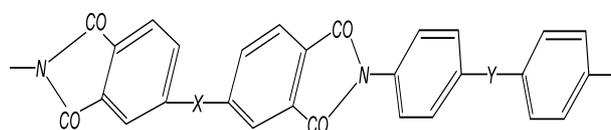
Table 5. Thermo-mechanical properties of the fully cured resin with silica particles (TMA)

Silica	Coupling agent	Quantity of Coupling agent (vol%)	T_g (°C)	CTE (ppm/K)		Total expansion 25°C~260°C (%)
				α_1	α_2	
Calculated value	—	—	160	48.2	102.2	1.67
NSi25	EpoSi	5.8	151	36.7	92.6	1.42
	AmiSi	7.1	142	37.3	88.9	1.39
	AlkSi	8.8	158	50.8	97.0	1.66
NSi25	EpoSi	1.4	175	32.1	104.6	1.37
	AmiSi	1.5	158	32.3	89.2	1.34
	MerSi	2.1	163	35.6	91.1	1.36
NSi500	AlkSi-B	0.8	184	29.8	97.0	1.34

ることにより理解できる。球形粒子を含む樹脂複合体の熱膨張係数はKernerの式により計算できる²⁰⁾。Nielsenによれば、複合材料における繊維状補強材は力学的拘束し、樹脂マトリックスの熱膨張収縮を抑制する。この拘束力の大きさはShaperyの式で与えられる²¹⁾。球形粒子の場合にも、マトリックス樹脂に対する力学的拘束力は小さいながらも存在しているとの仮定がなされている²²⁾。力学的拘束力が存在しないと仮定したときの複合材料のCTE値は、構成する各材料のCTEとその体積分率を用いた複合則で計算することができる。この計算結果を基準値(Calculated value)としてTable 5に示した。ここでエポキシ樹脂の α_1 および α_2 をそれぞれの実測値の80 ppm/Kおよび170 ppm/Kとし、また、シリカのCTEを0.5 ppm/Kとした。また、仮想的複合材の T_g を160°Cとした。以上の条件下、全膨張量の計算値も求めた(Table 5)。これにより、力学的拘束力が存在しない場合のエポキシ樹脂の α_1 および α_2 はそれぞれ、48.2 ppm/Kと102.2 ppm/Kと求められ、NSi500やNSi250、NSi25を用いた系のCTEと全熱膨張量は、いずれもこの計算値よりも小さい。計算値と実測値との差は、マトリックス樹脂に対する球形粒子の力学的拘束力の寄与に帰着させることができる。

ナノ粒子の場合、樹脂との界面の表面積が極めて大きいため、粒子と樹脂の間に何らかの力学的拘束力を導入できれば、低いCTEをもつシリカ材料を得ることができる。このような拘束力を導入する手法として、シリカ粒子表面の処理剤と樹脂との架橋結合の形成が考えられる。

NSi25系およびNSi250系のいずれの α_1 がNSi500より大きな値を示すのは、表面積の大きな粒子径シリカにおいて、Table 5に示すように、燃焼法により求めたカップリング剤の導入量が多くなるためと考えた(Table 5)。シランカップリング剤で処理されたフィラー自体のCTEを測定した例は見当たらないが、処理剤が有機物であるために、反応したシリカ粒子と処理剤の界面領域のCTEはナノシリカよりも

**Fig. 8** Structure of low CTE polyimide resin

大きいと考えられる。比表面積の大きなナノシリカでは、カップリング剤導入量が大きくなるため、そのCTE値が増加したものと考えられる。

上述の挙動の推測は、 α_2 に対しては適用できない。今回用いた樹脂単独の α_2 は実測値170 ppm/Kであり、シリカ粒子と比較してかなり大きい。一方、シランカップリング剤は T_g をもたず、今回の測定温度範囲では同じ値をもつと考えられる。したがって、樹脂の T_g 以上の温度域では、シランカップリング剤よりも樹脂自体のCTE値が増加するために、 α_2 には、シランカップリング剤の導入量の影響がほとんど現われずエポキシ樹脂のCTE値が支配的である、と考える。

4. 銅張積層板への応用

以上、有機PKG基板の反り量を小さくするためには、樹脂板のCTEを小さくすることが重要であり、シリカ充填量を増やすことが重要であることを示した。そこで、実材料に近い系を用い、シリカ充填量と樹脂のCTEが銅張積層板の反りに及ぼす影響を確認した。ここでは、量産規模で入手可能なシリカ粒子として、粒径が100 nmから1500 nmサイズの間分布した平均粒子径($d_{50}=566$)のシリカ粒子を用いた。樹脂には、前章で検討したフェノール硬化エポキシ樹脂に加え、低CTEを有するポリイミド系樹脂(Fig. 8)を用いた。この低CTE樹脂は分子鎖の剛直な構造により低CTE特性を発現することが確認されている¹⁹⁾。低CTE樹脂を用いたワニス中のシリカ粒子の分散性は、多官能エポキシ樹脂の場合に比べて劣っていた。そこで、これまでの知見を

Table 6. CTEs of the copper clad laminates

Material		A	B	C	
Resin		Epoxy resin	Low CTE resin		
Filler content (vol%)		40	40	45	
T _g (TMA) (°C)		175	250	250	
CTE (ppm/K)	X	α_1	15.7	11.9	11.0
		α_2	11.0	5.5	4.4
	Y	α_1	15.5	12.4	11.4
		α_2	11.0	6	4.6
	Z	α_1	33	21	19
		α_2	162	96	90
Elastic modulus (DMA), (GPa)		25°C	20.0	22.5	23.7
		275°C	2.0	13.1	15.6
PKG warpage (μm)			250	—	210

もとに、カップリング剤として AmiSi を用い、さらに溶媒も低CTE樹脂の溶解性を考慮し、高極性溶媒のジメチルアセトアミド (DMAC; 比誘電率 37.78 (25°C)) を用いた。シリカ粒子の充填量はエポキシ樹脂に対しては 40 vol% (Material A)、低CTE樹脂に対しては 40 vol% (Material B) と 45 vol% (Material C) とした。なお、基板の難燃性を付与するために、難燃剤として、水酸化アルミニウム (d_{50} 2.7 μm) をシリカ粒子と同様に所定量添加し、90分間加熱・加圧 (積層ピーク温度 170~190°C, 加圧 (15~30 MPa) して、銅張積層板を作製した。TMA で求めた T_g および CTE と DMA で求めた弾性率 (貯蔵弾性率) を Table 6 に示す。同表では、ガラスクロス製造時の流れ方向を X、その 90 度直角方向を Y、基材の厚さ方向を Z とした。

Table 1 と Table 5 からわかるように、シリカ粒子を添加した樹脂板では、 α_2 は α_1 より大きい。これに対して、Table 6 に示したように、銅張積層板の X と Y 方向の α_2 は α_1 より小さい。これは、銅張積層板に加えられた高弾性率のガラスクロスが、T_g 以上で低弾性率状態になったマトリックス樹脂との間に存在する拘束力により、樹脂の膨張を抑制するためと考えられる。

Table 6 に示した Material B と C は低CTE樹脂のシリカ量をそれぞれ 40 vol% と 45 vol% とし、作製した材料である。これらを比較すると、シリカ添加量が 5 vol% の増加することにより、X と Y 両方向の α_1 および α_2 は約 1 ppm/K 小さくなることがわかった。また、Material C の X 方向の α_1 は 11 ppm/K と、Material A に比べて、5 ppm/K も減少しており、低CTEの効果が顕著である。また、Material B および C の弾性率は、Material A のそれと比較して、25°C では 10% 以上高く、T_g 以上の温度、275°C においても 10 GPa 以上の高い弾性率を保つことがわかった。これらの結果は、ポリイミド系の樹脂構造に基づくものといえる。さらに、PKG 反

り量を測定した結果、試料 A と比較して、試料 C の PKG 反り量は約 16% (250 μm → 210 μm) 低減されることがわかった。これは、シミュレーション結果 (約 20%) に近い値であり、低CTE化がPKG反り量低減に効果があることを確認できた。

5. 結論

本研究では、有機PKG基板の反り量を低減させるために必要な樹脂基板の低CTE化をナノシリカの高密度充填で実現するため、その妥当性をシミュレーションで検討した。

有限要素シミュレーションより、基板の反りは主に基板のCTEにより支配されることを明らかにし、樹脂基板の低CTE化が反り量を低下させるための解決策であることを確認した。

公称粒子径 25 nm のナノシリカ粒子を用いた場合、TMA および粘弾性測定より求めた T_g は低下すること、それに伴いCTEも増加することを明らかにした。熱分析より、ナノシリカがマトリックス樹脂の架橋を妨げることを見だし、ナノシリカ表面に存在する未反応シラノール基がもたらす酸性によると推測した。

上記ナノシリカ分散樹脂の硬化を進めると T_g が上昇し、上述の推測が正しいことを示した。このようにして得られたフルキュア樹脂の α_2 はサブミクロンシリカ粒子を用いて調製したものに比べ小さな値となっており、ナノシリカ粒子とマトリックス樹脂との間に Nielsen の説くところの拘束力が導入された、と考えた。

最後に、粒子径が 100~1500 nm に分布するシリカを用い、その充填量およびマトリックス樹脂のCTEがシリカー樹脂複合体の熱機械的物性に与える影響を検討した。その結果、シリカ含有量を 45% まで上昇させ、さらに低いCTEを有する樹脂を用いることで、11 ppm/K と非常に低いCTEをもつ複合体を得た。このことは、シリカ充填量と同時に樹脂のCTEも重要な因子であることを示している。今後、ナノシリカ粒子の利用技術と同時に、マトリックス樹脂のCTEの低減も進めていく必要があることを示した。

(2010.5.24-受理)

文 献

- 1) S. C. Johnson: "Flip-Chip Packaging Becomes Competitive," *Semicond. Int.*, pp. 10-13, 2009
- 2) 正岡和隆, 中村吉宏, 池田謙一, 入野哲郎: "次世代半導体パッケージ用材料," *電子材料*, Vol. 1, pp. 70-76, 2008
- 3) 高根沢 伸, 土川信次, 森田高示, 竹越正明, 入野哲郎: "次世代低熱膨張率・高弾性率基材," 23回エレクトロニクス実装学会 論文集, pp. 327-328, 2009
- 4) G. Zhang, A. K. Schlarb, S. Tria, and O. Elkedim: "Tensile and Tribological Behaviors of PEEK/Nano-SiO₂ Composites Compounded Using a Ball Milling Technique," *Composites Science*

- and Technology, 2008
- 5) J. Hu, J. Ma, and W. Deng: "Properties of Acrylic Resin/Nano-SiO₂ Leather Finishing Agent Prepared via Emulsifier-Free Emulsion Polymerization," *Materials Letters*, Vol. **62**, pp. 2931–2934, 2008
 - 6) X.-X. Liu, Y.-Q. Dou, J. Wu, and X.-Y. Peng: "Chemical Anchoring of Silica Nanoparticles onto Polyaniline Chains via Electroco-Polymerization of Aniline and N-Substituted Aniline Grafted on Surfaces of SiO₂," *Electrochimica Acta*, Vol. **53**, pp. 4693–4698, 2008
 - 7) H.-J. Song, Z.-Z. Zhang, and X.-H. Men: "The Tribological Behaviors of the Polyurethane Coating Filled with Nano-SiO₂ under Different Lubrication Conditions," *Composites: Part A*, Vol. **39**, pp. 188–194, 2008
 - 8) F.-A. Zhang and C.-L. Yu: "Acrylic Emulsifier-Free Emulsion Polymerization Containing Hydrophilic Hydroxyl Monomer in the Presence or Absence of Nano-SiO₂," *European Polymer Journal*, Vol. **43**, pp. 1105–1111, 2007
 - 9) R. Zhao and W. Luo: "Fracture Surface Analysis on Nano-SiO₂/Epoxy Composite," *Materials Science and Engineering A*, Vol. **483–484**, pp. 313–315, 2008
 - 10) H. Shi, F. Liu, L. Yang and E. Han: "Characterization of Protective Performance of Epoxy Reinforced with Nanometer-Sized TiO₂ and SiO₂," *Progress in Organic Coatings*, Vol. **62**, pp. 359–368, 2008
 - 11) Y. Sun, Z. Zhang, and C. P. Wong: "Study and Characterization on the Nanocomposite Underfill for Flip Chip Applications," *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, Vol. **29**, No. 1, pp. 190–197, 2006
 - 12) T. Imai, F. Sawa, T. Ozaki, T. Shimizu S. Kuge, M. Kozako, and T. Tanaka: "Effects of Epoxy/Filler Interface on Properties of Nano- or Micro-composites," *電学論 A*, Vol. **126**, No. 2, pp. 84–91, 2006
 - 13) C. Qi, H. Gao, G. Yan, W. Liu, G. Bao, X. Sun, J. Chen, and X. Zheng: "Study on Preparation and Tribological Properties of Epoxy Resin/SiO₂ Hybrid Thin Film," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. **97**, pp. 38–43, 2005
 - 14) D. P. Anderson and T. Benson Tolle: "Composite Property Enhancement with Nanoscale Inorganic Fillers," *Poly Mater Sci Eng.*, Vol. **82**, pp. 220–221, 2000
 - 15) R. M. Winter and J. E. Houston: "Interphase Mechanical Properties in Epoxy-Glass Fiber Composites as Measured by Interfacial Force Microscopy," *US DOE Rep*, 1998
 - 16) 伊藤直樹, 余田浩好: "エポキシ系ナノコンポジット材料の熱的特性に及ぼすSiO₂ナノ粒子の影響," *ネットワークポリマー*, Vol. **25**, No. 1, pp. 28–33, 2004
 - 17) M. Okazaki, M. Murota, Y. Kawaguchi and N. Tsubokawa: "Curing of Epoxy Resin by Ultrafine Silica Modified by Grafting of Hyperbranched Polyamidoamine Using Dendrimer Synthesis Methodology," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. **80**, pp. 573–579, 2001
 - 18) Y. Nakamura, R. Kobayashi, M. Matsui and J. Ozaki: "Dispersibility in Organic Solvents of Nanosized Silica Particles used in Semiconductor Package Substrates," *Chemical Engineering Journal*, No. 155, pp. 493–498, 2009
 - 19) 中村吉宏, 菅野朋美, 竹越正明, 高根沢 伸, 尾崎純一: "PoPの実装信頼性を高める低熱膨張基材の検討," *第16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論文集(Mate 2010)*, Vol. **16**, pp. 359–364, 2010
 - 20) E. H. Kerner: "The Elastic and Thermo-Elastic Properties of Composite Media," No. 50, *Proc. Phys. Soc.*, Vol. **B69**, pp. 808–813, 1956
 - 21) R. A. Shapery: "Thermal Expansion Coefficients of Composite of Composite Materials Based on Energy Principles," *J. Composite Mater.*, Vol. **2**, pp. 380–404, 1968
 - 22) L. E. Nielsen and S. Okonogi (編集): "高分子と複合材料の力学的性質, 7章 その他の力学的性質 7.8.4 熱膨張率," 13 ed., *化学同人*, p. 267, 1994