

	くす はら あき のぶ
氏 名	楠 原 明 信
授 与 学 位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成11年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 機械知能工学専攻
学位論文題目	半導体封止用エポキシ成形材料の密着性に関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 坂 真澄
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 坂 真澄      東北大学教授 小柳 光正 東北大学教授 井上 克己      東北大学教授 庄子 哲雄

## 論 文 内 容 要 旨

### 第1章 序論

一般に使用されている半導体は、シリコンから作られたICチップをリードフレームとともに保護材により封止され、プリント回路基板に搭載される。ここで保護材としては、量産性および経済性から大部分の半導体に低圧トランスファー用エポキシ樹脂成形材料が用いられている。半導体の耐久性を保証するため加速試験により、信頼性が試験される際、保護材である低圧トランスファー用エポキシ樹脂成形材料が重要な役割を果たす。特に低圧トランスファー用エポキシ樹脂成形材料の密着性は半導体パッケージの特性に大きく影響を及ぼす重要な特性の一つである。本研究は、カップリング剤の種類とリードフレームの材質、特に接着強度向上が求められている銀メッキとの関係で低圧トランスファー用エポキシ樹脂成形材料の密着性のメカニズムを解明し、さらには密着性向上の方法を見出し、半導体パッケージの信頼性を向上させようとするものである。

### 第2章 エポキシ樹脂成形材料中のカップリング剤の種類と接着強度

本章ではエポキシ樹脂成形材料に配合されるカップリング剤の種類とエポキシ樹脂成形材料のリードフレームに対する接着強度との関係について調べた。

エポキシ樹脂成形材料の銀メッキ銅リードフレームとの接着強度は、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランまたは2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランに3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを併用して配合すると向上し、カップリング剤の構造の組み合わせによりエポキシ樹脂成形材料の接着強度を向上させることができる可能性があることを見出した。

### 第3章 カップリング剤と銀メッキ銅リードフレームとの反応性

本章では3種類のカップリング剤を用い、カップリング剤の種類および配合量と銀メッキ銅リード

フレームとの接着強度の関係を調べた。また3種類のカップリング剤そのものの銀との反応性について調べた。接着強度測定用試験片としては図2-2に示した形状のものを低圧トランスファー成形機

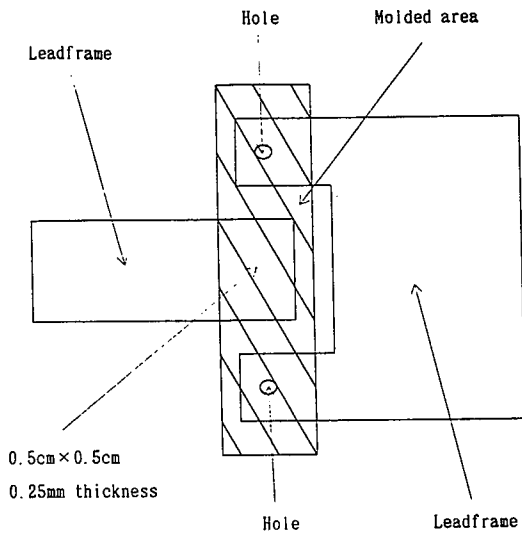


図2-2 接着強度測定用試験片の形状

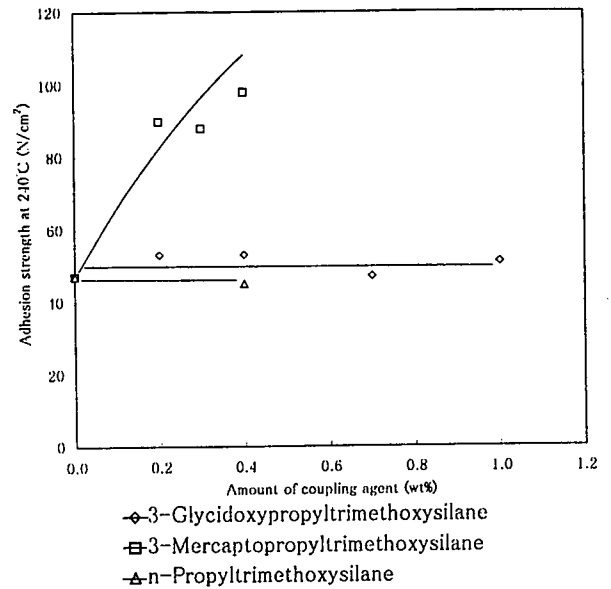


図3-4 接着強度の測定結果

を用いて作製した。240°Cの空気雰囲気中に

においてせん断強度を測定した結果を図3-4に示した。カップリング剤を配合していないものと比較して、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを配合したものでは、接着強度が大きくなっている。

またカップリング剤と銀との反応性を調べるためX線光電子分光法により、試料の結合エネルギーを測定した。表3-2に示したAg3d5スペクトルにおいて、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランの175°Cで8時間の処理をした試料では、カップリング剤で処理をしていない銀箔と比べ結合エネルギー値および半値幅とも大きくなっており、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランと銀とは175°Cで8時間の処理により反応していると考えられる。

表3-2 各カップリング剤処理銀箔のAg3d5結合エネルギー値および半値幅

Coupling agent	Treatment condition	Binding energy peak value (eV)	Half value width (eV)
3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane	24°C/36hours	368.2	0.68
3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane	175°C/ 8hours	368.2	0.67
3-Mercaptopropyltrimethoxysilane	24°C/36hours	368.2	0.65
3-Mercaptopropyltrimethoxysilane	175°C/ 8hours	368.4	1.15
n-Propyltrimethoxysilane	24°C/36hours	368.2	0.66
n-Propyltrimethoxysilane	175°C/ 8hours	368.2	0.66
Ag foil	Etching	368.2	0.68
Ag foil	Etching + 175°C/ 8hours	368.2	0.68

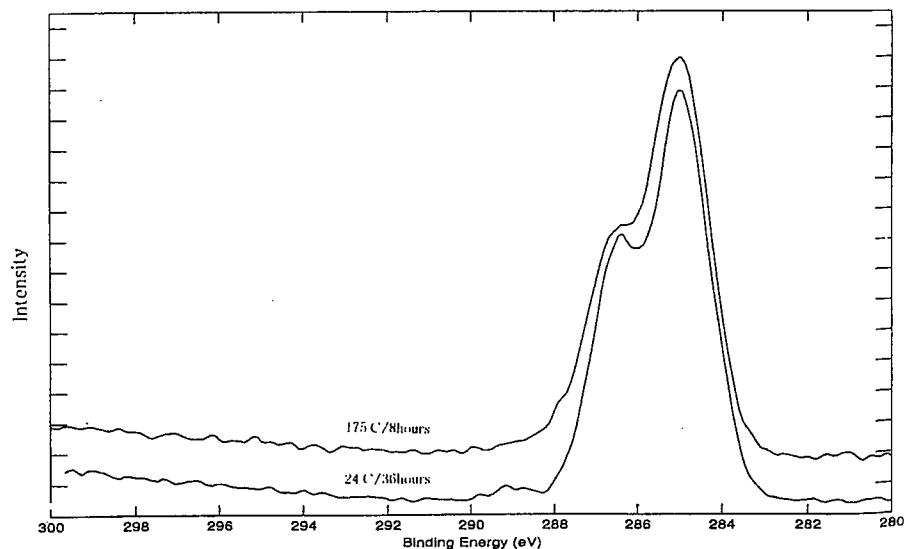


図3-6 3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン処理銀箔のC1sスペクトル

また図3-6に示した175°Cで8時間の処理をした試料と24°Cで36時間の処理をした試料とのC1sスペクトルにおけるC-C結合ピークとO-C結合ピークとの相対比の差をみると、175°Cで8時間の処理をした試料のO-C結合ピークが24°Cで36

時間の処理をした試料に比べ低くなっており、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランと銀との反応において、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランの構造中の-Si-O-C-部分の酸素原子が関与していると考えられる。

#### 第4章 カップリング剤と銅リードフレーム、鉄・ニッケルリードフレームとの反応性

本章では半導体パッケージに用いられている銅リードフレーム、鉄・ニッケルリードフレームについて前述の3種類のカップリング剤を配合したエポキシ樹脂成形材料の接着強度が変化するかどうかにについて調べた。

カップリング剤を配合したエポキシ樹脂成形材料の銅リードフレームおよび鉄・ニッケルリードフレームとの接着強度は、カップリング剤を配合していないエポキシ樹脂成形材料と比較して大きく変わらなかった。一方、カップリング剤と銅または鉄・ニッケル合金との反応性を調べ、Cu 2p 3スペクトルおよびFe 2pスペクトルより、銅または鉄・ニッケル合金と反応している可能性を有するカップリング剤を見出した。しかし銅または鉄・ニッケル合金との反応性を有するカップリング剤をエポキシ樹脂成形材料に配合しても接着強度の向上はわずかであった。カップリング剤を配合しないエポキシ樹脂成形材料の銀メッキ銅リードフレーム、銅リードフレームおよび鉄・ニッケルリードフレームとの接着強度を比較すると、銀メッキ銅リードフレームとの接着強度は銅リードフレームおよび鉄・ニッケルリードフレームに比べ小さい。カップリング剤を配合していないエポキシ樹脂成形材料の接着強度が小さい銀メッキ銅リードフレームにおいては、銀との反応性を有するカップリング剤を配合することが接着強度向上へ大きく寄与するが、カップリング剤を配合しないエポキシ樹脂成形材料の接着強度が大きい銅リードフレームおよび鉄・ニッケルリードフレームにおいては、銅または鉄・ニッケル合金と反応性を有するカップリング剤を配合しても銅リードフレームおよび鉄・ニッケルリードフレームとの接着強度の向上がみられず、カップリング剤の寄与はほとんどないと考えられる。

#### 第5章 エポキシ樹脂成形材料中のカップリング剤とリードフレームとの反応性

第3章において3-メルカプトプロピルトリメトキシシランが銀との反応性を有することを述べた。本章ではこの反応性が3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを配合したエポキシ樹脂成形材料でも存在するかについて調べた。エポキシ樹脂成形材料中の反応成分であるエポキシ樹脂、硬化剤および硬化促進剤に配合したものをモデル材として反応性を測定した。

3-メルカプトプロピルトリメトキシシランが配合されていないモデル材アセトン溶液においてエッチング後の銀箔と比べ結合エネルギー値および半値幅に差はなかった。これに対しモデル材に3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを配合したアセトン溶液においては半値幅が大きくなっている。

銀メッキ銅リードフレームに対して接着強度の向上に効果があった3-メルカプトプロピルトリメトキシシランは、単体で銀との反応性を有していることがわかっており、エポキシ樹脂成形材料中の反応成分であるエポキシ樹脂、硬化剤および硬化促進剤に配合した場合においても、銀との反応性があることを確認した。

このことより3-メルカプトプロピルトリメトキシシランはエポキシ樹脂成形材料に配合された状

態においても銀との反応性を有するものと考えられる。

## 第6章 カップリング剤の種類と銀メッキ銅リードフレームとの反応性

第3章ではエポキシ樹脂成形材料に、銀との反応性を有するカップリング剤を配合することにより、銀メッキ銅リードフレームとの接着強度を向上させることができることを示した。本章では、カップリング剤の他の種類についてさらに調べ、銀との反応性があるカップリング剤を見出すことにより従来から求められているエポキシ樹脂成形材料の銀メッキ銅リードフレームとの接着強度を向上させることができないかどうかを調べた。

カップリング剤として、3-アミノプロピルトリエトキシシランを配合したエポキシ樹脂成形材料において、カップリング剤を配合していないエポキシ樹脂成形材料に比べ接着強度が向上することを見出した。また3-アミノプロピルトリエトキシシランで処理した銀箔において、Ag3d5スペクトルの半値幅が銀箔のエッチングを行ったものの半値幅より大きくなっており、銀との反応性を有することを見出した。3-アミノプロピルトリエトキシシランを配合したエポキシ樹脂成形材料の銀メッキ銅リードフレームとの接着強度は、カップリング剤を配合していないエポキシ樹脂成形材料および銀との反応性がないカップリング剤を配合したエポキシ樹脂成形材料と比べ向上することを見出した。銀との反応性を有するカップリング剤は、メルカプト基やアミノ基のような極性基を構造中に有するものと推察できる。

## 第7章 結論

銀メッキ銅リードフレームに対して、エポキシ樹脂成形材料に3-メルカプトプロピルトリエトキシシランまたは3-アミノプロピルトリエトキシシランを配合することにより接着強度が向上することを見出した。一方、3-メルカプトプロピルトリエトキシシランおよび3-アミノプロピルトリエトキシシランは、エポキシ樹脂成形材料が通常加熱成形される175℃において、銀と反応することを見出した。

また銀と反応するのは、構造中の-Si-O-C-の酸素原子の存在によることを見出した。

銀と反応性を有するカップリング剤をエポキシ樹脂成形材料に配合することにより、銀メッキ銅リードフレームとの接着強度を向上することができた。銀との反応性を有するカップリング剤は、メルカプト基やアミノ基のような極性基を構造中に有するものと考えられる。極性基によりカップリング剤の構造中に存在する-Si-O-C-の酸素の活性が高められ、銀との反応性が高くなると推察できる。

## 審査結果の要旨

電子パッケージ用エポキシ樹脂成形材料には、近年益々過酷な使用環境、保証試験に耐え得る封止材としての特性が要求されるに至っている。従来、同エポキシ樹脂と成形材料中のシリカの密着性については研究が多くなされているが、界面はく離が問題となるエポキシ樹脂とリードフレームの密着性については問題の複雑さに起因して取り組みが遅れていた。

著者は、リードフレームとの密着性を取り扱い、エポキシ樹脂成形材料中にカップリング剤を配合することを始めて考案し、これを踏まえて密着性を向上させるカップリング剤を見い出すことに成功した。本論文は同考案と検証についてまとめたもので、全編7章よりなる。

第1章は序論である。

第2章では、エポキシ樹脂成形材料にカップリング剤を配合することを考案し、銀メッキ銅リードフレームを対象として、配合するカップリング剤の種類により成形材料のリードフレームに対する密着性が向上することを見い出している。これは基礎となる重要な知見の修得である。

第3章では、銀メッキ銅リードフレームを対象とし、エポキシ樹脂成形材料に3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(3-MPS)をカップリング剤として配合することにより密着性が向上することを見出した。さらに同カップリング剤単体を取り上げ、エポキシ樹脂成形材料が通常加熱成形される温度において、構造中の酸素原子の存在によりこれが銀と反応することを明らかにした。これらは有益な成果である。

第4章では、銅リードフレームおよび鉄・ニッケルリードフレームを対象とし、これらにおいては第3章で解明した銀の場合とは異なり、カップリング剤を配合しない成形材料を用いても密着性が強く、カップリング剤の密着性への寄与は小さいことを明らかにしている。

第5章では、第3章の成果を発展させ、銀メッキ銅リードフレームに対して密着性の向上に効果のあった3-MPSは、エポキシ樹脂成形材料中の反応成分であるエポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤に配合した場合においても、銀との反応性を有することを確認している。これは有用な知見である。

第6章では、第3章で明らかにした3-MPS以外にも銀との反応性を有するカップリング剤が存在することを見出し、銀との反応性を有するカップリング剤をエポキシ樹脂成形材料に配合することにより密着性を向上させ得ることを明らかにした。これは有用な成果である。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は、電子パッケージ用エポキシ樹脂成形材料のリードフレームへの密着性向上を目的として、成形材料にカップリング剤を配合することを提案し、その効果が銀メッキ銅リードフレームにおいて顕著であることを明らかにしたもので、機械知能工学の発展に寄与するところが少ない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。