

論文 蒸発型はんだ接合材料を用いたフリップチップ実装技術*

Flip Chip Bonding Technology Using Evaporating Type Flux

棚橋 昭

Akira TANAHASHI

吉野 睦

Mutsumi YOSHINO

今泉典久

Norihisa IMAIZUMI

大谷祐司

Yuji OTANI

長坂 崇

Takashi NAGASAKA

Recently, electronic and IC products apply CSP(Chip Size Package) and FC(Flip Chip) to realize a miniature, light weight and high function. These parts make various problems (e.g. insulation decline, corrosion, un-hardening) occur by flux-residue at mounting process. So, we researched new material which evaporated or dissolved during reflow soldering without rosin, organic acid, amine and halogen. The concept is a material structure which satisfies the following points: Flux is liquid until solder begins to melt and reduces metal-oxide, and evaporates/dissolves the excess flux from reflow peak till reflow completion. We found that the concept was satisfied if a hydroxyl system compound had the characteristics shown in the following. Firstly, it has two and more hydroxyl groups in the molecule. Secondary, it evaporates/dissolves in 240 from 180 (=liquid temperature of solder) by TG (Thermal Gravimetry). The soldering flux of the present invention gives good wettability in a non-reductive atmosphere without leaving any residue.

Key words : Flux, No-residuary flux, Hydroxyl group, FC, CSP, BGA, Hybrid IC.

1. 緒言

近年、電子・IC製品は、小型軽量化・高機能化を実現するために実装部品の小型化・多ピン化が進んでいる。QFP(Quad Flatpack Package)に代表される周辺端子型パッケージは、BGA(Ball Grid Array)・CSP(Chip Size Package)・FC(Flip Chip)等のエリアアレイ型パッケージに移行しつつある。これらのパッケージにおいて、はんだ付実装時に発生するフラックス残渣は、信頼性上様々な問題(アンダーフィル材の硬化阻害、絶縁低下、FCの配線腐食など)を発生させる。今後微細化が進んだ場合、更に問題が顕著になると予想されるため、残渣影響が発生しない材料開発が望まれている。

一般に、はんだ付用フラックスの役割は、次の三つが上げられる¹⁾。

酸化膜の除去作用 = 還元作用

はんだの界面張力低下 = 液・液界面形成

再酸化防止 = 酸素遮断

この作用を発現させるために、従来フラックスは Table 1 に示す構成になっている。構成材料の中でフラックス残渣となる成分は、固形分中の樹脂成分(樹脂など)及び活性剤成分である。無残渣で実装できる手法が開発できれば、前述した問題が解決できる。そこで、フラックスの役割を十分果たしかつ実装工程終了後フラックスが残留しない材料(還元力のある材

社)溶接学会の了解を得てシンポジウム Mate2001 発表 No.26 より一部加筆して転載

料、界面張力を低下させかつ再酸化を防止する材料、分解・蒸発する材料)について研究開発及び製品試作を実施した。

本研究では、従来フラックスの主成分であるロジンからヒドロキシル基を主成分とする材料に変更することで、ほとんど残渣を残さず、かつ良好なFC実装が非還元雰囲気(不活性雰囲気又はAir 雰囲気)で可能であることが明らかになったので、この手法について報告する。

Table 1 Composition materials of general flux.

Flux Components	Materials
Resin elements	<ul style="list-style-type: none"> ・Rosin ・Acrylic resin ・Synthetic resin
Activator	<ul style="list-style-type: none"> ・Organic amine hydrohalide ・Organic acid ・Amine
Solvent	<ul style="list-style-type: none"> ・Alcohol ・Ether

2. 実験及び解析手法

2.1 還元力のある材料調査

調査は、数多く存在する有機材料系の中から、官能

基ごとに抽出した代表材料について実施した。還元能力を定量的に測定する手法は、Fig. 1に示す。評価用配線基板は、150 で1h. Air 雰囲気中で強制酸化させたものを供した。この基板に調査材料を塗布し一般的なリフロー（ピーク温度；Cuコート品：235 ，Snコート品：225 ）をN₂ 雰囲気（O₂ 濃度=100ppm以下）で行い、塗布した部位について金属酸化膜厚を調査した。酸化膜厚は、XPS（X-ray Photoelectron Spectrometry）とAr⁺スパッタを併用し比較する方法で行った。

酸化された金属元素ピーク（ケミカルシフトしたピーク）を深さ方向に測定することで、リフロー前後での酸化膜を除去できる能力の測定が可能である。具体的な調査材料は、還元能力がある程度予想される材料（アミン、有機酸、ハロゲンを除いた不対電子対を有する材料やH⁺を放出可能な材料）を中心に11官能基・数百種類の材料から抽出し評価を行った²⁾³⁾。

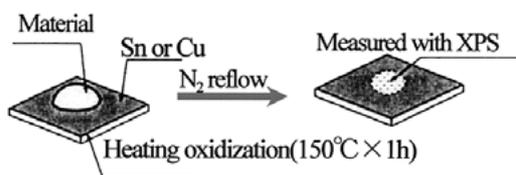


Fig.1 Schematic illustration of the technique that an oxide film thickness is measured.

2.2 界面張力を低下させる材料調査

良好なはんだ付を行うには、酸化膜の除去に加えて、はんだの界面張力を低下させなければ濡れ状態にならない。Fig. 2に示すように、はんだの界面張力は、はんだが液体状態であるとき、濡れ界面が気体であるか液体であるかによって大きく異なる。液・液界面を形成した場合の方が、はんだの界面張力は小さくなり、濡れ状態が達成できる³⁾。

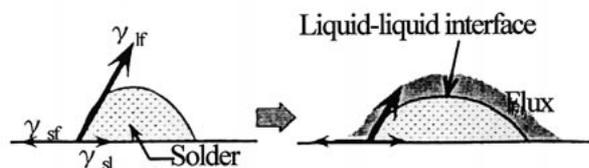


Fig.2 Schematic diagram of solder-substrate-flux interactions affecting wettability.

はんだが広がろうとする段階（溶融時）において、材料が、液・液界面を満たすか否かの尺度として、材料の物性値により判断できると考えた。物性値は、蒸

気圧や沸点等が考えられるが、物質の沸点は、飽和蒸気とその液相とが平衡に共存し得る温度であって、必ずしも液体として存在することを意味しない。特に液体量が少ない場合（フラックスはこれに当てはまる）は、ほとんどの場合沸点に達する以前に蒸発揮散してしまうため、沸点では判断がつかない。そこで、熱分析手法の一つであるTG（Thermal Gravimetry）法を用いて、はんだ付リフロー条件に近い環境で調査材料のTG%（熱重量変化率）測定を行った。測定条件は、10 /minの昇温速度、200mL/minのAir流量及び8~10mgのサンプル重量である。

2.3 分解・蒸発する材料調査

無残渣を達成するための指標である「リフロー後において材料が分解・蒸発しているか否か」については、2.2項で示したTG特性によりある程度推測できる。実機条件下で残留するか否かは、リフロー後におけるはんだ付部周辺のFT-IR（Fourier Transform Infrared）分析及びSEM（Scanning Electron Microscope）観察で調査した。

2.4 はんだ付性確認

実際にはんだ付が可能か否かについては、Fig. 3のはんだボール濡れ広がり状態について、高温顕微鏡でその場観察を行い、同時に広がり率の算出を行った。評価配線基板は、アルミナセラミック基板上にCu厚膜導体を焼成したものを試験基板として供した。測定は、N₂及びAir中で、150 で30秒保持した後、約90 /minの昇温速度で約235 まで上昇させるリフロー工程で行った。

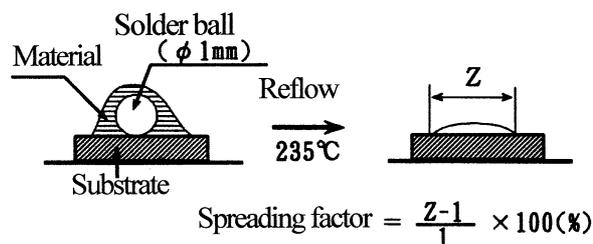


Fig.3 Schematic illustration of spreading test, and definition of spreading factor.

3. 実験結果と考察

3.1 酸化金属を還元する材料

評価材料は、ハロゲン塩・アミン類・有機酸類（含むロジン）を除いた11官能基・数百種類のうち代表材料について実施した。

評価結果の代表例として、ヒドロキシル基を3個有

する多価アルコールの1,1,1-Tris (hydroxymethyl) propane (トリメチロールプロパン = Trimethylolpropane) と芳香族エステルである Ethyl Cinnamate (けい皮酸エチル) の調査結果について示した。強制酸化させたCu板をFig. 1に示した方法で酸化膜除去能力を調査し、その結果についてFig. 4に示す。

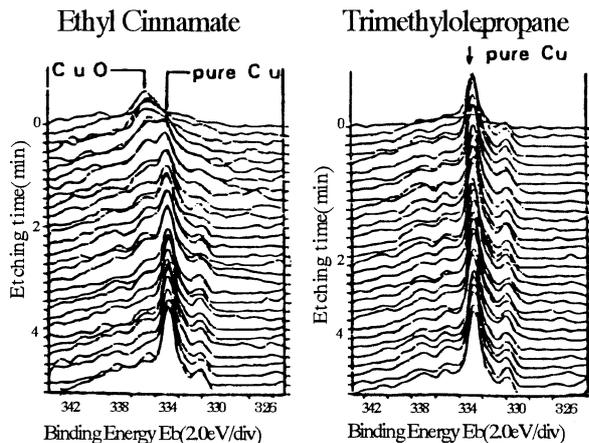


Fig.4 XPS depth-profile of substrate face with Ar⁺ etching.

酸化CuのピークをCuのLMMオージェ電子についてAr⁺スパッタを行いながら深さ方向に測定した。トリメチロールプロパンを塗布したCu板では酸化膜がすべて除去されたのに対して、けい皮酸エチルでは全く除去されていないことが判明した。同様に選定した材料の調査を行ったところ、11官能機のうち、ヒドロキシル基(OH基)を含有する一部の材料について、通常リフロー条件でトリメチロールプロパン同様の除去効果があることが判明した。また、酸化Snに対しても同様な検討を行い、ヒドロキシル基を有する材料で還元性があることが判明した。

Fig. 5は、150 °C・1hで表面を強制酸化させた基板(Cu:約20nm, Sn:約6nmの金属酸化膜厚; SiO₂換算)から除去できた膜厚についてOH基含有数について整理した結果である。

自然酸化による酸化膜厚は、Cuで2~3nm, Snで1.5~2nm程度¹⁾である。このことを考慮すると、はんだの酸化膜を除去可能な材料は、分子内にOH基の数が2個以上有する材料である。また酸化Cuの場合は、OH基3個以上で十分な除去能力があることが判明した。

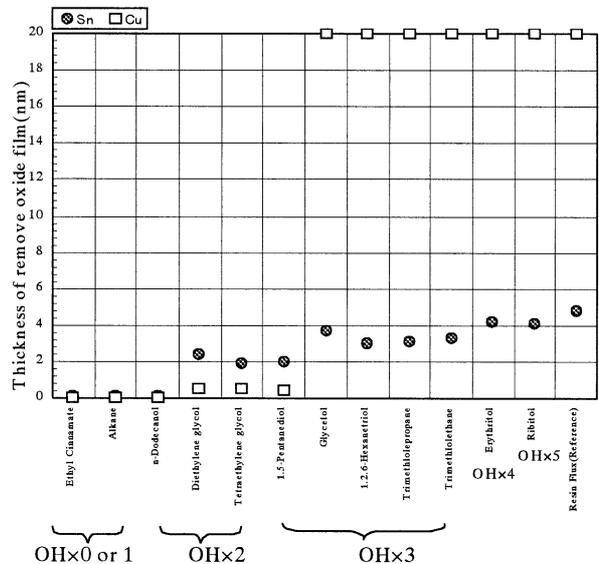


Fig.5 Measurement result of oxide film removal ability

3.2 はんだ表面張力を低下させる材料

TG法を用いた検討結果の例をFig. 6に示す。ほぼ同一沸点(244 °C)を有するオクチレングリコールとトリエチレングリコールのTGデータを比べてみると、前者は、はんだの融点である183 °C以下で蒸発・揮散してしまうのに対して、後者の材料であれば、十分に液体として存在し得ることがわかる。このように、一般的な物性値では把握できない蒸発する温度を正確に把握することが可能である。

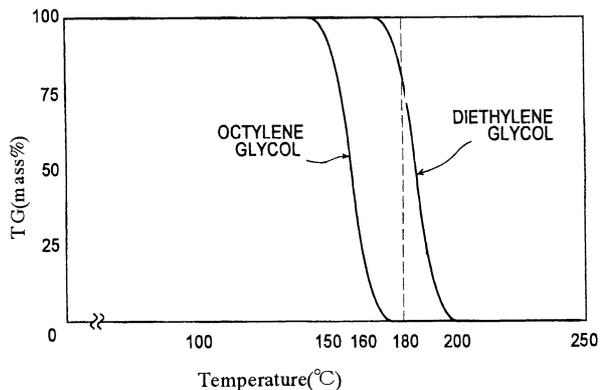


Fig. 6 TG of the hydroxyl materials that has the same boiling point.

これらのデータを実際のはんだ付工程に適用する場合、はんだ付環境はTG測定環境と正確には異なる。そこで、一般的なリフロー条件における高温顕微鏡を使ったその場観察結果と今回測定した条件でのTGデータが、ほぼ一致していることを確認している。TG測定した材料の内、主な材料39種類の材料について、

180 (共晶はんだの融点)のTG%及びTG%=0%となる温度(蒸発温度)のデータをTable 2に示した。また、Fig. 3で示した方法で測定したはんだ濡れ広がり(N₂雰囲気)のデータも併せて掲載した。

Fig. 7は、今回調査した主な材料(Table 2)について、TG%=0%となる温度を横軸にとり、濡れ広がり率を縦軸に整理したものである。共晶はんだの融点(183)を境にして、濡れ広がる材料と濡れ広がらない材料に2分されることがわかる。また、OH基の数が2個以上(Fig. 5で還元性を示した材料)分子内に存在する材料系のみで濡れ広がり、その他の材料(アルカン、OH基1個含有アルコール、エステル、芳香族、アミド、ケトン、アセタールなど)は、全く濡れ広がりを示さないことが判明した。濡れ広がりを示した材料においては、分子内に占めるOH基の割合が大きい材料ほど高い濡れ広がり性を示すことが判明した。

Table 2 Materials submitted for the examination, and TG result and spreading factor

No.	Materials	Solder Spreadability (%)	TG% at 180°C	Temperature with TG%=0
1	n-hexadecane	0.0	56.1	203.5
2	n-pentadecane	0.0	24.5	189.4
3	glycerin triacetate	0.0	28.0	192.4
4	ethyl cinnamate	0.0	28.7	191.0
5	n-dodecanol	0.0	30.9	190.0
6	1,3-dioxane-5,5-dimethanol	87.4	90.2	240.0
7	1,5-pentanediol	65.6	29.7	190.8
8	2,5-furandimethanol	90.4	81.0	240.0
9	n-butyl diethanolamine	53.3	39.7	193.8
10	α -terpineol	0.0	1.0	155.0
11	ethyl diethanolamine	60.1	18.5	187.0
12	ethylene glycol	0.0	0.0	156.6
13	octylene glycol	0.0	3.5	180.0
14	diethanolamine	76.6	62.3	206.6
15	diethylene glycol	54.9	28.0	192.4
16	diethylene glycol monobutyl ether	0.0	0.1	163.4
17	dipropylene glycol	0.0	0.2	172.3
18	tetraethylene glycol	68.4	89.5	240.1
19	triethylene glycol	65.5	71.7	216.5
20	trimethylene glycol	0.0	0.0	172.8
21	propylene glycol	0.0	0.0	146.8
22	hexaethylene glycol	69.4	96.0	263.2
23	pentaethylene glycol	67.5	95.0	260.0
24	1,2,3-hexanetriol	74.2	73.8	209.4
25	1,2,4-butanetriol	120.1	89.0	242.0
26	1,2,6-hexanetriol	81.5	94.7	251.8
27	2,3,4-trihydroxybenzophenone	87.9	93.0	274.2
28	2',3',4'-trihydroxyacetophenone	83.6	82.6	221.2
29	3-methylpentane-1,3,5-triol	73.4	87.5	235.0
30	glycerin	88.8	82.4	232.3
31	triethanolamine	101.6	95.0	262.8
32	trimethylolethane	93.6	86.1	228.9
33	trimethylolpropane	96.3	88.4	229.0
34	pyrogallol	104.3	83.6	222.5
35	erythritol	127.6	99.8	282.4
36	N,N-bis(2-hydroxyethyl)isopropanolamine	82.8	92.6	243.6
37	pentaerythritol	96.4	99.6	341.9
38	bis(2-hydroxymethyl)iminotris-(hydroxymethyl)methane	135.9	93.3	400 or more
39	ribitol	144.3	100.0	343.0

※at N₂

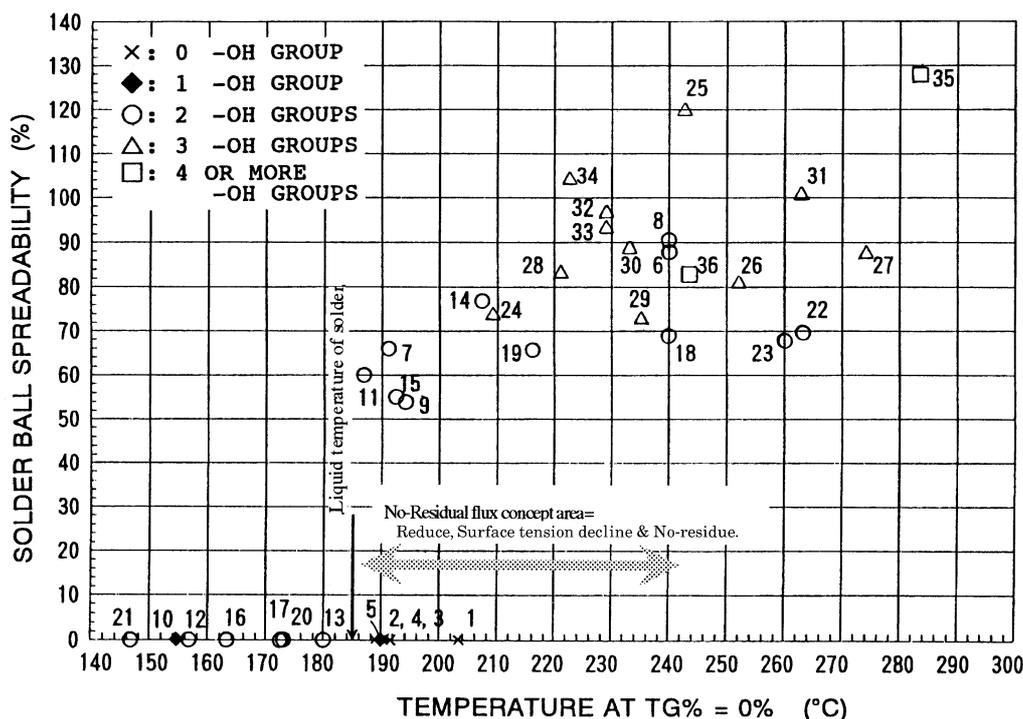


Fig.7 Relationship between spreadability and evaporating (TG%=0%) temperature.

3.3 無残渣接合材料の具備すべき特性

還元性を有するだけでは濡れ広がらないことが前項からわかった。Fig. 8は、同じ還元能力を持ったOH基2個を有する材料（オクチレングリコールとテトラエチレングリコール）で濡れ性をその場観察したものである。この結果から、還元能力だけでなく、はんだ溶融時に液体であることが重要な要因であることがわかる。

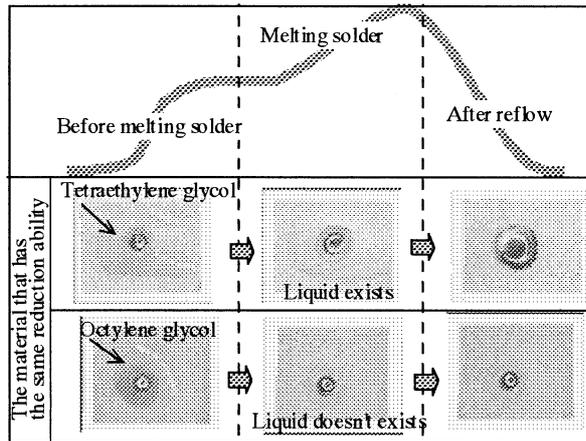


Fig. 8 Photographs of the spreading test.

無残渣ではんだ付を行いたい場合は、還元能力、液体・液体界面の形成、蒸発・揮散を材料特性から判断すればよい。つまり、はんだの融点において液体状態で存在し、かつリフローピーク温度（約235℃）で蒸発・揮散する材料を用いればよい。この条件を具備する材料は、Fig. 7の横軸の示す値が、おおよそ180～240の間にくる材料を含んで構成すれば達成できる。すなわち、TG%=0%となる温度が、180以上、かつ240以下であるような材料ですべて構成し、その中にOH基を2個又は3個を持つ材料を一つ以上含有させれば、良好なはんだ付が可能であると考えた。

3.4 実機評価結果

評価に用いた材料は、Fig. 7で示した材料の中で、TG%=0%の温度が180～240になる、トリメチロールプロパン（分子内にOH基3個を有する固体）とテトラエチレングリコール（分子内にOH基2個を有する液体）をおおよそmass%で1:1の割合で混合させた材料を評価用Fluxとして用いてFC、CSP、BGA実装試験を行った。

Fig. 9は、HIC（Hybrid IC）製品基板にフリップチップICの実装する要領を示したものである。アルミ

ナセラミック上に配線として焼成されたCu厚膜導体上に、FC側に評価用材料を転写塗布したものを実装する。その後、リフローピーク温度が235℃の通常条件でN₂リフローを行った。Airリフロー炉でも十分濡れ広がることを確認しており、特にはんだプリコートを施してある配線に対しては、N₂リフローである必要が全くないことを確認した。

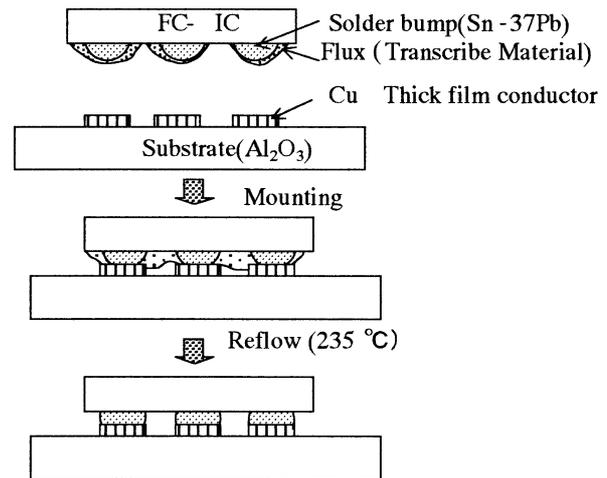


Fig. 9 Scheme of mounting FC-IC.

このようにして作製した製品について、断面観察を行った（Fig. 10（a）、（b））。断面形状は、従来フラックス品と同等形状（フィレット形成が良好になされている）であり、接合強度においても、Fig. 11に示すように、従来フラックス（Resin Flux）と同程度であることがわかった。残渣については、金属顕微鏡観察、SEM及びFT-IR等で残留する有機成分がないことを確認した。

CSPやBGAなどの同様な構造を有するエリアレイ型のチップに対しては、同様な方法でNi/Auめっき基板に対して実装可能であることを確認した。また、上記ヒドロキシル系フラックス以外に、グリセロール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,6-ヘキサントリオールなどの単独材料でも実装可能であることを確認した。

更に、チップコンデンサのような部品の場合であっても、基板側にはんだプリコート（はんだディップ）した基板を用いれば、Fig. 9に示した方法と同様な方法（フラックス塗布のみ配線基板側の実施）により実装可能であることを確認した。Fig. 12は、前述と同じ材料（トリメチロールプロパン+テトラエチレングリコール）をフラックスとして使用して実装した例で

ある。従来フラックス並の良好なはんだ付が可能であることがわかった。

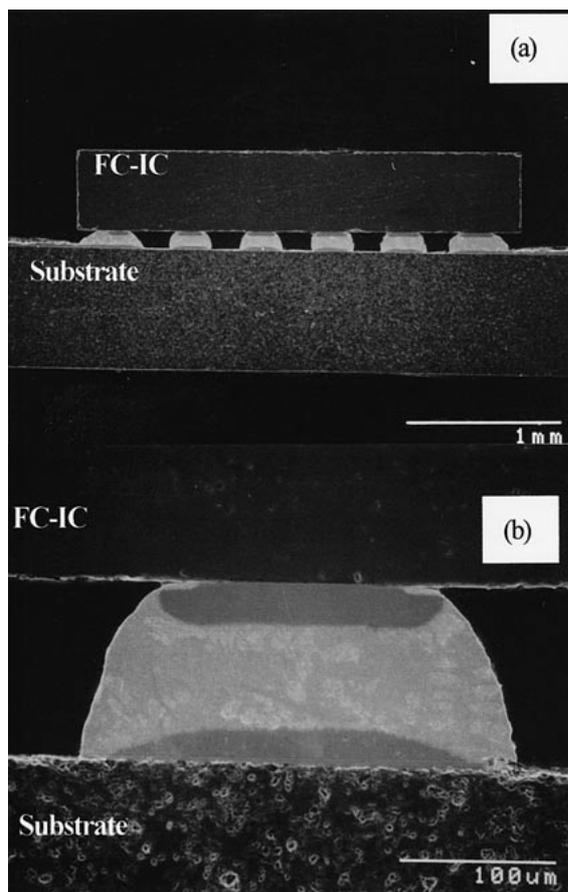


Fig. 10 Cross-sectional SE image of FC-IC.

- (a) Whole figure of FC-IC,
- (b) Expansion figure of bump.

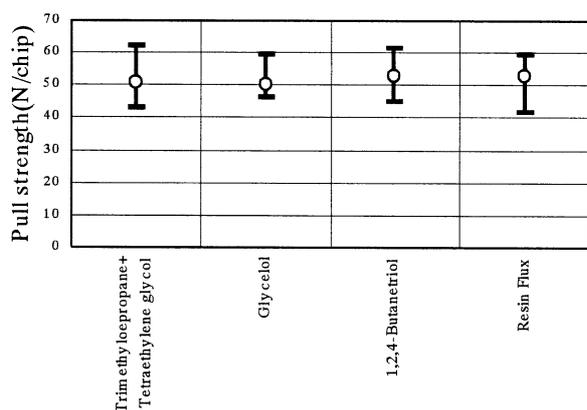


Fig. 11 Pull strength of FC-IC.

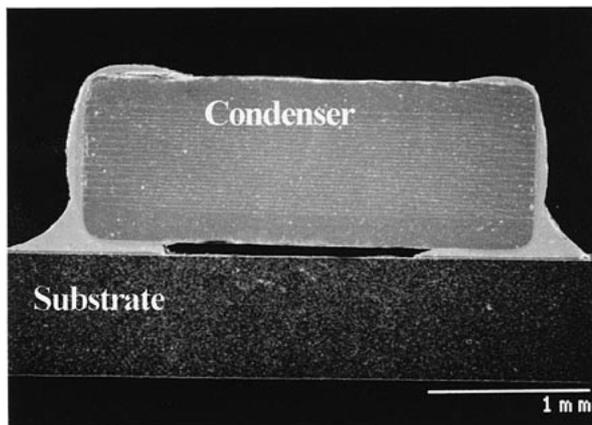


Fig. 12 Cross-sectional SE image of the condenser.

4. 結言

フリップチップ、CSP等のエリアレイ型パッケージ実装において、今後、更に微細化が進んだ場合に懸念されるアンダーフィル材とのマッチング（注入性、硬化性や絶縁信頼性）及びリペア方法の問題に対して、材料物性の観点から考察した。今回得られた結果を以下に示す。

- (1)プリコート（Au、Snなど）基板に実装する場合は、次の条件を満足する材料をフラックスとして用いることで、非還元雰囲気ではんだ付実装が可能であることが判明した。

- ・分子内にヒドロキシル基（OH基）を2個以上含有する材料を1種類以上含む。
- ・上記フラックス材料のTG%=0%の温度が、180～240 である。

- (2)厚膜導体又はめっき基板に実装する場合は、次の条件を満足する材料をフラックスとして用いることで、非還元雰囲気ではんだ付実装が可能であることが判明した。

- ・分子内にヒドロキシル基（OH基）を3個以上含有する材料を1種類以上含む。
- ・上記フラックス材料のTG%=0%の温度が、180～240 である。

上記材料を実装工程で用いることで、フラックス残渣をほとんど残さずに実装可能であり、諸問題の解決並びに無洗浄化につながる技術であると考えられる。

<参考文献>

- 1) 竹本 正，藤内伸一監訳（R.J.Klein Wassink 著）；ソルダリング・イン・エレクトロニクス，日刊工業
- 2) 有機合成化学協会編；溶剤ポケットブック，オーム社

- 3) 竹本 正, 佐藤了平; 高信頼性マイクロソルダリング技術, 工業調査会
- 4) 中西香爾, 黒野昌庸, 中平康弘訳 (R.T.Morrison・R.N.BOYD 著); モリソンポイド有機化学, 東京化学同人

- 5) 右田俊彦訳 (Kenneth Corow, R.N.McDonald 著); 有機化学概説, 東京化学同人



< 著 者 >



榎橋 昭
(たなはし あきら)

生産技術開発部 第3生技開発室
HIC・携帯電話関係のはんだ付研究
開発に従事.



大谷 祐司
(おおたに ゆうじ)

電子機器開発部 第1開発室
HIC関係の要素技術開発に従事.



吉野 睦
(よしの むつみ)

生産技術開発部 第3生技開発室
接合関係全般の要素技術研究開発
に従事.



長坂 崇
(ながさか たかし)

電子機器開発部 第1開発室
HIC関係の要素技術開発に従事.



今泉 典久
(いまいずみ のりひさ)

電子機器開発部 第2開発室
電子機器関係の要素技術開発に従
事.