

第五章 含矽氧烷與亞醯胺之熱固型環氧樹脂材料

製備驅動IC內部聯通材料研究

5.1 前言

5.1.1 平面顯示器驅動 IC 構裝技術簡介

電子構裝技術是指將電子元件，如主被動元件及電路板之組裝技術。該類產品是過去構裝產業中產值最大的一部分，隨著整體產業發展及變遷，顯示器產業也發展迅速，相對所衍生出之顯示器構裝產業已逐漸發酵，呈現出足以媲美傳統電子構裝產業之重要地位。

液晶顯示器(Liquid Crystal Display (LCD))面板構裝區分為面板組裝及驅動IC構裝，LCD驅動IC的構裝技術是構裝技術中重要的一環，一般而言，驅動IC的產品功能設計隨著不同的LCD應用產品而有所差異^[1]。以應用於中小尺寸的TN-LCD(Twisted Nematic-LCD)、STN-LCD(Supper Twisted Nematic-LCD)產品而言，因為產品本身顯示面積較小且僅要求單色文字型顯示，對於解析度畫面品質及動態影像處理能力的要求較低，因此單一整合型驅動IC為目前產品設計主流。而隨著以TFT-LCD為應用產品所需之液晶面板擴大，單一驅動IC並無法滿足其功能所需，因此設計上便與TN、STN-LCD產品所需之IC大不相同。應用於TFT-LCD的驅動IC一般分別設計成源極IC (Source IC)以及閘極IC (Gate IC)，分別位於面板的橫向(X軸)與縱向(Y軸)，以矩陣驅動的方式進行資料輸入與施予各像素不同電壓值，以完成色階調控，產生彩色顯像功能。因此驅動IC對於工作電壓、輸出精度、速度、電流強度及電磁干擾等，均是驅動IC在設計上所需考量的重點。

在構裝技術上，最早是將驅動IC經由SMT(Surface Mount Technology)技術焊接在印刷電路板上，再以軟性電路板和液晶面板接合。但是IC接腳間距在120 μm 以下時此

技術已是相當困難, 而 LCD 驅動 IC 正是屬於高腳數產品的構裝型式, 以 XGA 產品為例, 單顆閘 IC (gate IC)接腳數為 256 pin, Source IC 接腳數更高達 384 pin, 由於這樣的高腳數就需要與傳統半導體 IC 不同的構裝方式與製程才能達成產品特性的要求。因此新一代的構裝技術應用在 LCD 驅動 IC, 主要是以 TAB、COG 及 COF 技術為主。

TAB (Tape-Automated-Bonding) 製程: 目前 TAB 的使用主要以三層結構為主, 利用 PI 當作基材、使用接著劑將銅箔與 PI 貼合, 在內引腳接合 (Inner Lead Bonding; ILB) 部分是使用共晶接合 (Eutectic Bonding) 技術, 再用有機高分子材料進行封裝保護; 而外引腳接合 (Outer Lead Bonding; OLB) 部分 (Fig. 47), TAB 是透過捲帶 (Tape) 與玻璃面板接合之封裝方式, 目前多應用於大尺寸的面板產品。由於材料間熱膨脹係數差異過大, 使得在高密度微細間距化產品應用上有所限制。近年來, 新一代的封裝技術—COF 也就應運而生了。

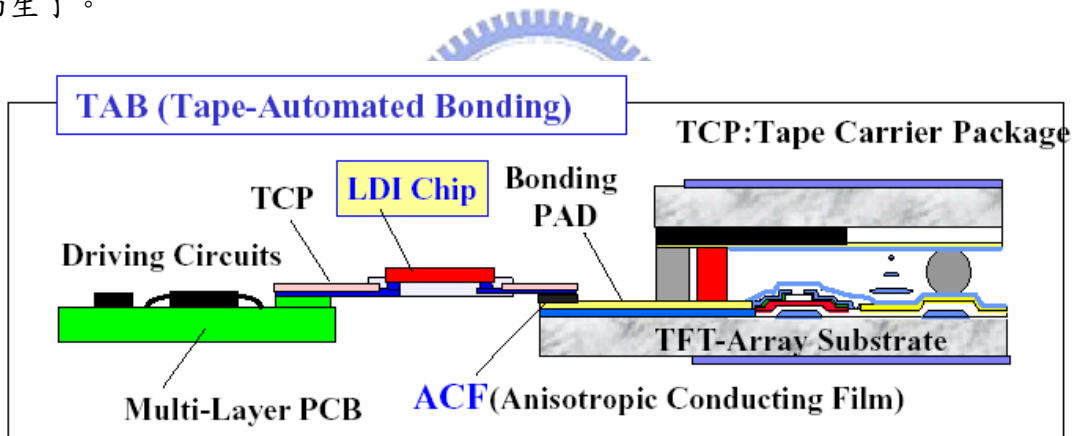


Figure 47 TAB 構裝示意圖 (摘錄自: SID'01 short course (S-2))

COF (Chip-On-Film)製程: COF為一兩層結構的軟板, 少了傳統TAB的中間接著劑層, 因此更為薄且更具較佳的撓曲性, 接合的方式基本上是以覆晶技術, 將一顆或多顆 IC、被動和主動元件等封裝在捲帶上, 以這樣的方式完成的驅動IC, 可成為多功能的整合型晶片組 (Fig. 48), 並可進一步縮小尺寸。COF技術可以視為TAB技術的衍生, 其基板上不需要預留細縫, 因此在電路設計上彈性較佳、產品上無元件孔, 其整體厚度更薄且可撓性更佳。目前COF仍以封裝單顆IC為主, 未來模組化的技術日益成熟後, 將成為可攜式產品最主要的封裝主流^[2]。

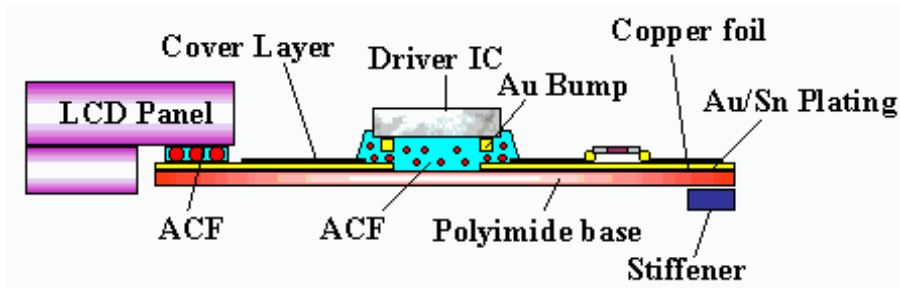


Figure 48 COF 構裝示意圖 (摘錄自: SID'01 short course (S-2))

COG (Chip-On-Glass)製程：相對於 TAB 與 COF 的封裝方式，COG 封裝技術在製程上簡單許多，僅將切割下來的晶粒直接以覆晶方式接合在玻璃面板上(Fig. 49)。相較於 TAB 與 COF 封裝方式，省去了 TCP 及基材的成本；而在大尺寸的節省成本上則因為使用量的關係，使得單一產品成本節省更為可觀，所以各大面板廠莫不將 COG 推往更大尺寸產品的應用發展。COG 技術可對應高畫質、高解析度 TFT-LCD 模組設計並兼具有可微小間距化的技術優勢。目前在大面板驅動 IC 仍是以 TCP 型式為主，比重約為 71%，COG 預估將會成為主流的封裝技術。

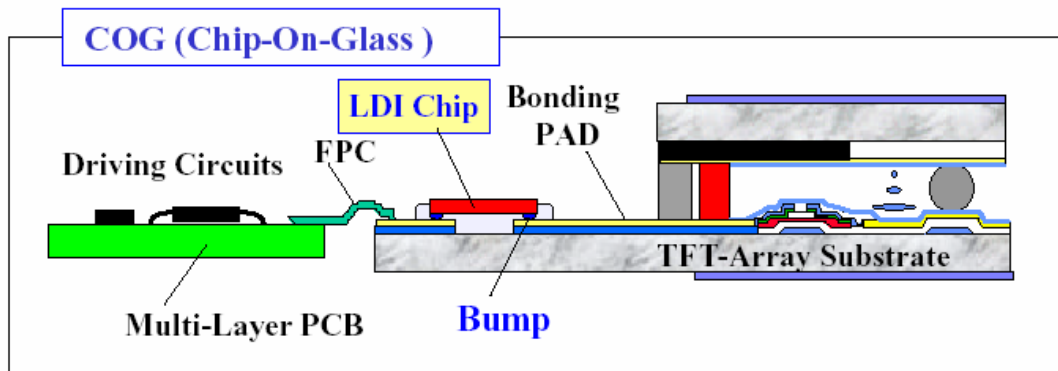


Figure 49 COG 構裝示意圖 (摘錄自: SID'01 short course (S-2))

所以本研究也是著眼於未來 COG 構裝相關的技術課題進行內部聯通材料開發。目前驅動 IC 構裝用內部聯通材料主要仍是以異方性導電膠膜(Anisotropic Conductive Film(ACF))為主，接下來將簡介異方性導電膠膜材料的相關材料組成與基本工作原理。

5.1.2 驅動 IC 構裝用異方性導電膠膜材料簡介

由於顯示器產品所需之全彩化、多功能及可攜帶性，使得其驅動 IC 相較與傳統半導體是屬於高密度構裝結構。也因為如此，其內部聯通方式也不同於一般錫鉛迴錚的設計，而是用機械壓合法將高熔點金凸塊(Bump)與基板的墊片(Pad)接合，這樣的構裝設計就需要一個內部聯通材料來協助並穩定整體 IC 的電性導通及信賴性。

異方性導電膠膜材料即是一種目前被工業界廣泛使用的內部聯通材料^[3-5]。ACF本身是由一定添加量之導電粉體均勻的分佈在已具有一定反應程度的(B-Stage)高分子薄膜材料中(通常是採用環氧樹脂系統)。當將ACF貼合於IC的BUMP與PAD之間後，利用適當的壓力、溫度及時間使得有機材料開始流動而導電粉體則與凸塊及墊片接觸從而達到電性導通的作用，如Fig. 50 所示，在此同時又由於選用適當的導電粉體粒徑及添加量使其在BUMP與BUMP之間彼此無法接觸從而達成異方性導通特性。如前所述，異方性導電膠膜材料主要由兩類物質組成：1.導電粉體；2.已具有一定反應程度的(B-Stage)樹脂材料。一般導電粉體則又分為傳統的金屬微粉體以及經由特殊處理表面塗裝金屬導電層的絕緣塑膠粉體。雖然這兩種導電粉體在異方性導電的機制上有些不同，但基本上在導電粉體的選用上都要注意粉體的粒徑大小以及粒徑分佈的範圍是否適當，尤其是要注意導電粉體的添加量與分散技術是否適當以免因此造成異方性導電轉變成一般的導電膠膜材料。所以通常異方性導電膠膜通常是添加在 10vol.%以下且須經由特殊的分散程序控制方可確保異方導電特性。

異方性導電膠膜的另外一個主成份—B-stage 薄膜樹脂；它的特性適當與否也影響整體表現甚巨，異方性導電膠膜用樹脂材料特性除了要符合快速硬化性、恰當的流變性以及良好的接著強度等諸多的材料設計考量外，為了要提昇材料的成膜柔軟性往往要添加大量的橡膠。

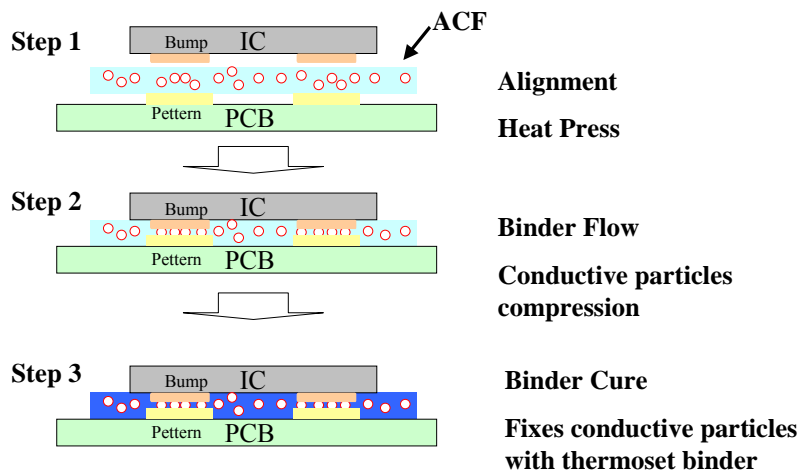


Figure 50 ACF 構裝流程圖

但是隨著電子產品高速化、高效能化、輕薄短小以及價位大眾化的趨勢，驅動 IC 構裝朝更細線化以及高信賴性的方向發展。目前用聚摻混法增韌環氧樹脂製備之 ACF 材料由於在吸濕性、介電特性以及尺寸安定性上已不能符合這樣的高電性需求。

本章節則是在前面的研究成果基礎上，研究用此低介電常數、高玻璃轉移溫度和柔軟佳之矽氧烷亞醯胺改質之環氧樹脂以及具相同主鏈結構之硬化劑不外添加增韌劑 (如：CTBN) 製備驅動 IC 構裝內部聯通材料的可行性。本研究分：薄膜樹脂配方的建立、導電粉體表面處理及分散製程建立、內部聯通薄膜材料精密塗佈製程建立、構裝製程參數建立以及構裝電性導通與信賴性評估等。

5.2 藥品與設備

5.2.1 藥品與材料

1. N,N'-bis(4-hydroxyphenyl)-5,5'- (1, 1, 3, 3-tetramethyl-1, 1, 3, 3-disiloxanedilyl) -bis-norbornane-2, 3-dicarboximide (II) : 自行合成
2. Diglycidyl ether of N,N'-bis-(4-hydroxylphenyl)-5,5'-bis- (1,1,3,3-tetramethyl disiloxane -1,3-diyl)-bis-norborane-2,3-dicarboximide oligomer (III) : 自行合成

3. N,N'-bis(4-aminophenyl)-5,5'-(1,1,3,3-tetramethyl-1,1,3,3-disiloxanedilyl)-bis-norbornane-2,3-dicarboximide (IIb) : 自行合成
4. Propylene Glycol Methyl Ether Acetate (PMA) : TCI Co.
5. Methyl Ethyl Ketone (MEK) : TCI Co.
6. Fluoro-surfactant (FC-430) : 3M Co.
7. 1,8-Diaza-bicyclo(5,4,0)undec-7-ene with Octanoic acid (SA-102) : SAN—
APRO Co.
8. Di-n-Butyltin Dilaurate (T12) : TCI Co.
9. Ethoxysilane terminated prefluoropolyether(GT-S10) : Grand-Tek. Co.
10. Glycidoxypropyltrimethoxy silane (Z-6040) : DOW Corning Co.
11. Methacryloxypropyltrimethoxy silane(Z-6030) : DOW Corning Co.
12. 2,2'-azobisisobutyronitrile(AIBN) : TCI Co.

5.2.2 儀器及測試條件

1. 黏度計 (Viscometer)

型號：Brookfield DV-III

試樣：約 10ml

測試條件：

① Temperature = 25

② Spindle No. : 29

③ 轉速：50rpm

2. 固含量測定 (Solid Content)

將培養皿以鋁箔包覆，秤其重量(W_1)，取約 1.0g 之測試樣品置入培養皿中，再秤其重量(W_2)。將盛有試樣的培養皿置入 160 烘箱中，1 小時後再將培養皿自烘箱中拿出，放進乾燥箱中冷卻至室溫，秤量其重量(W_3)，依下列公式計算塗料的固含量。

$$\text{Solid Content (\%)} = \frac{W_3 - W_1}{W_2 - W_1} \times 100\%$$

3. 熱機械分析儀 (Thermomechanical Analysis, TMA)
型號：DuPont TMA2940
試樣：薄膜型
測試條件：
升溫速率：10 /min.；測試溫度範圍：室溫至 250 ； 測試環境：N₂
4. 熱機械分析儀 (Thermogravimetric Analysis, TGA)
型號：DuPont TGA2950
測試條件：
升溫速率：10 /min.；測試溫度範圍：室溫至 800 ； 測試環境：N₂
5. 熱卡量示差掃描分析儀 (DSC)
型號：Perkin Elmer DSC-7
試樣：薄膜型式
測試條件：
升溫速率：10 /min.；測試溫度範圍：室溫至 250 ； 測試環境：N₂
6. 構裝加工測試
型號：脈衝式熱接合機(Uniflow-plus-heating-240)
載具：ITO 玻璃上壓 Dummy IC (PASSIVATION: PI)
預壓合條件：100 /15s. 及 力量：0.25kgf
本壓合條件：180 /5-10s 及 力量：3kgf.
7. 測試設備與樣品





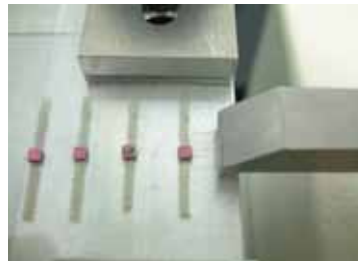
內部聯通薄膜材料



脈衝式熱接合機



精密推(拉)力機



推力測試載具:

8. 電性測試載具



60 μ m pitch COG test vehicle :

- i. bump type : Au bump
- ii. bump pitch : 60 μ m
- iii. bump 數目 : 285
- iv. bump area : 45 μ m \times 100 μ m

5.3. 實驗與測試

5.3.1 導電粉體表面處理實驗^[6]

將 100g 之導電粉體(Ni)、5g Z-6040、5g Z-6030、10g GT-S10 倒入架設分餾冷凝管的 100g 酒精溶液反應器中,再緩慢加入催化劑 1,8-Diaza-bicyclo(5,4,0)- undec-7-ene with

Octanoic acid 和 Di-n-Butyltin Dilaurate 各 1g。待攪拌溶解後在 60 反應兩小時後，加入催化劑 AIBN 0.05g 及 NMP 150g，將溶液緩慢加熱至 100 ，在 100 反應一小時後停止加熱。待溶液冷卻後，將粉體過濾並以乙醇溶劑清洗，去除殘餘之反應物和催化劑。將清洗過濾之粉體置於 120 高溫烘箱烘烤 12 小時。將烘乾冷卻後之粉體以 120/400mesh 篩網過濾得到表面改質的導電粉體並用 TGA 與 SEM 測定粉體表面處理量及表面形態。

5.3.2 內部聯通薄膜材料製備

將 1.0 當量的矽氧烷亞醯胺改質環氧化合物(III)、0.3 當量之矽氧烷亞醯胺改質雙酚化合物(II)、0.7 當量之矽氧烷亞醯胺改質雙胺化合物(IIb)和 0.5wt% Fluoro-surfactant (FC-430, 3M Co.)投入 1L 圓底反應器中，並於 25 溶解於 PMA/MEK=4/1 共同溶劑中。再加入 8vol.%處理後之 Ni 粉，經高速攪拌 1 小時以及三滾筒分散 3 次後即得到內部聯通塗料。用 6 號線棒將塗料塗佈於 50 μ m 的 PET 基材上，然後以 130 /5min. 製備成 B-stage 內部聯通薄膜材料。評估材料成膜乾燥性、成膜平坦性、成膜柔軟性、DSC、gel time。

5.3.3 內部聯通薄膜材料構裝加工性測試

將經精密塗佈製程所製備出之薄膜材料用脈衝式熱接合機(Plus-heating bonder)預壓合在 ITO 基材上，然後用不同的壓合參數將 IC 壓合其上製成可以測試接著強度的測試載具；再利用推力機評估此樣品推力，從而瞭解配方反應性、塗佈參數以及導電粉體種類對 COG 測試載具接著力的影響並找出最適當的構裝參數。

5.3.4 內部聯通薄膜材料電性測試

利用脈衝式熱接合機將 ITO 基板、內部聯通薄膜材料和 IC 壓合製成電子構裝樣品，測試其導通電阻與信賴性。

5.4 結果與討論

5.4.1 導電粉體表面處理特性研究^[7]

本研究所採用的表面改質為一個兩段式步驟在導電粉體表面形成絕緣披覆結構 (core-shell) 的構想，首先利用具有有機官能基團的矽烷化合物進行導電粉體表面化學改質，使得導電粉體表面具有有機官能基之後；再進行反應聚合，包覆在粉體表面，形成上述之有機絕緣薄膜，其中主要是利用 AIBN 催化劑引發雙鍵的自由基聚合反應形成此有機絕緣薄膜。

經表面改質的導電粉體 Ni 粉，首先以 TGA 分析發現，此兩段改質步驟的第一段步驟，約有 6.7wt% 的 silane 鍵結到粉體表面；而第二段聚合反應後則有 11.3wt% 的 silane 包覆在粉體表面形成有機絕緣薄膜，如 Fig. 51 所示。從 SEM (Fig. 52) 則可以清楚地觀察到導電粉體表面有此絕緣薄膜披覆其上。將此表面改質的導電粉體 Ni 粉配製成 ACF 材料，從 Fig. 53 可以看到用處理過之導電粉體製成之膠料在 12 小時靜置沉降實驗中未發生粉體沉降現象，而用未處理之粉體製備之膠料由於 Ni 粉的比重遠大於有機材料所以很快地就產生明顯的沉降現象。這說明使用具低表面能 Ethoxysilane terminated prefluoropolyether 對粉體進行披覆處理是可以有效防止沉沉降問題的發生。

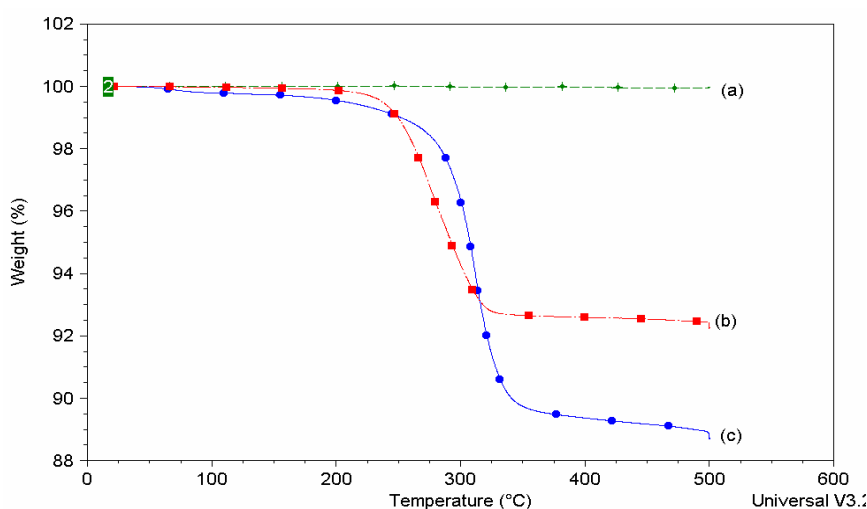
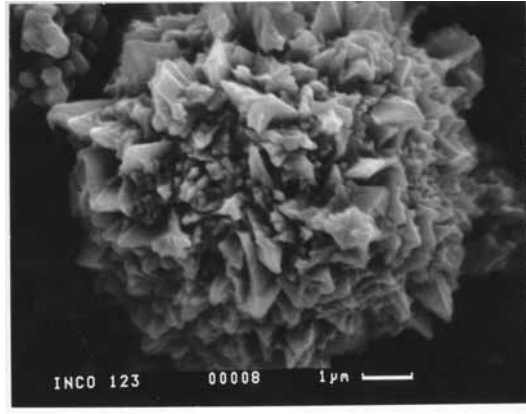
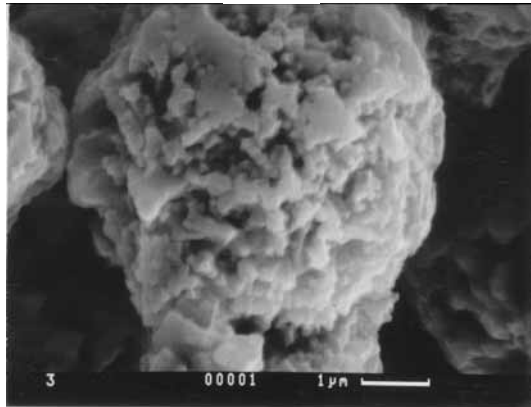


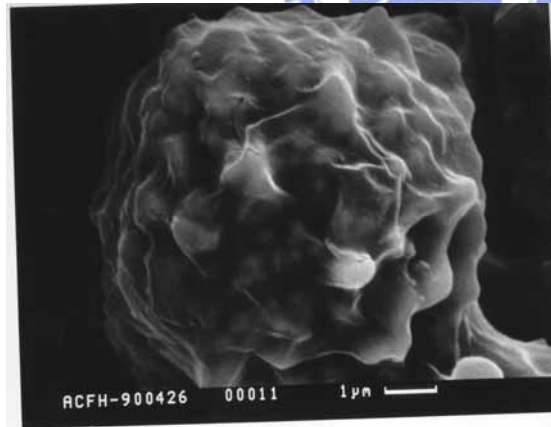
Figure 51 導電粉體表面處理量 TGA 分析：(a) 未處理；(b) 第一階段處理；(c) 第二階段處理



(a)



(b)



(c)

Figure 52 導電粉體表面處理 SEM 分析：(a) 未處理；(b) 第一階段處理；

(c) 第二階段處理



Figure 53 導電粉體抗沈降測試

5.4.2 內部聯通材料塗料製備

從先前的研究基礎下，可以瞭解到本樹脂系統中所含有的亞醯胺基團成份對硬化反應有相當顯著的催化效應，而且雙酚化合物的添加也會有催化反應的機制^[8]，如Fig. 54 薄膜反應性DSC所示，反應的起始溫度為 121.2 °C、最高放熱反應溫度為 151.0 °C 而反應終止溫度為 171.5 °C，這說明III/II/II(b)=1/0.3/0.7 的系統不需要外添加催化劑即可滿足構裝加工製程所需的反應性(如: gel tim=5-10s.@180 -190 °C)^[9]。從B-stage 薄膜成膜性評估結果看出主鏈上柔軟的矽氧烷結構對交聯硬化材料增韌的效應是十分明顯的，完全不需要外混摻柔軟劑就可以達成非常優異的成膜特性(Table 10)。

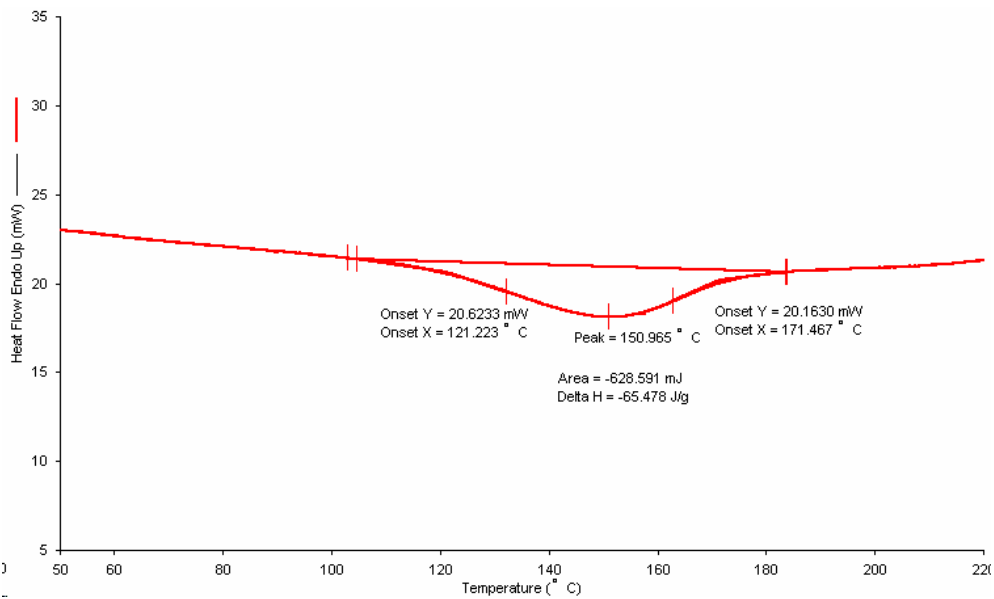


Figure 54 薄膜材料反應性(DSC)分析

Table 10 內部聯通材料塗料特性表

項目	Tonst ()	Tpeak ()	Tend ()	ΔH (KJ/g)	凝膠時間* (秒)@180°C	成卷性
測試結果	121.2	151.0	171.5	65.5	10	佳

* : 180°C 熱盤實驗

5.4.3 內部聯通薄膜材料構裝加工性測試

將相同含量(8vol.%)不同種類導電粉體(如：Ni粉、導電膠塑膠球)製備出之內部聯通薄膜樹脂(代號：Intercon-Ni和Intercon-CP)用脈衝式熱接合機以 100 /15s.及 0.25kgf條件預壓合在ITO基材上，然後用不同的壓合參數將IC壓合其上組成可以測試接著強度的測試載具；再利用推力機評估此樣品推力，同時也用相同步驟測試純樹脂系統的構裝推力結果，從而瞭解矽氧烷亞醯胺環氧樹脂以及導電粉體種類對COG(Chip-On-Glass)試載具接著力的影響並找出最適當的構裝參數^[10-13]。

(1) 純樹脂配方構裝加工性評估

此增韌改質之樹脂薄膜材料可以順利地貼合在 ITO 基材上而且；從 Table 11 實驗數據中可清楚的看出樹脂系統在 180 /10s.或 195 /5s.的構裝加工條件下可達到很高的推力表現。

Table 11 純樹脂配方構裝推力(加工性)評估

編號	時間 (sec)	設定溫度 ()	熱壓頭溫度 ()	STAGE 溫 度()	STAGE 實驗 溫度()	壓力(kg)	推力(g)
1	10	210	160	40	38	14	280.9
2	20	210	160	40	38	14	291.1
3	40	210	160	40	38	14	472.0
4	90	210	160	40	38	14	870.2
5	5	245	160	60	57	14	643.1
6	10	245	180	60	58	14	1030.4
7	15	245	180	60	57	14	1000.8
8	5	265	195	60	57	14	1108.5
9	10	265	195	60	57	14	1093.0
10	20	265	195	60	57	14	1013.4

(2) Intercon-CP 主壓合參數及推力評估:

從下 Table 12 中可清楚的看出添加導電塑膠球之 Intercon-CP 薄膜材料系統也是在 180 /10s.或是 195 /5s.的構裝加工條件下可達到最高的推力表現，且比純樹脂系統之接合推力高 30%。這顯示導電粉體的添加不僅不會降低原有材料的柔軟性，而且由於添加的塑膠球是屬於彈性體對薄膜材料有進一步增韌的效果。

Table 12 Intercon-CP 薄膜系統構裝推力(加工性)評估

編號	時間 (sec)	設定溫度 (°C)	熱壓頭溫度 (°C)	STAGE 溫度 (°C)	STAGE 實驗 溫度(°C)	壓力(kg)	推力(g)
1	5	245	180	60	57	14	843.5
2	10	245	180	60	58	14	1339.8
3	15	245	180	60	57	14	1420.8
4	5	265	195	60	57	14	1399.5
5	10	265	195	60	57	14	1405.7
6	20	265	195	60	57	14	1268.9

(3) Intercon-Ni 主壓合參數及推力評估:

從下 Table 13 中可清楚的看出混添加表面處理之導電 Ni 粉製成之 Intercon-Ni 薄膜系統在 180 /10s.或是 195 /5s.的構裝加工條件下也可達到很高的推力表現且比純樹脂系統之接合推力高 25%。

Table 13 Intercon-Ni 薄膜系統構裝推力(加工性)評估

編號	時間 (sec)	設定溫度 ()	熱壓頭溫度 ()	STAGE 溫度()	STAGE 實 驗溫度()	壓力(kg)	推力(g)
1	5	245	180	60	57	14	810.8
2	10	245	180	60	58	14	1288.3
3	15	245	180	60	57	14	1336.2
4	5	265	195	60	57	14	1399.5
5	10	265	195	60	57	14	1297.4
6	20	265	195	60	57	14	1220.1

5.4.4 內部聯通薄膜材料電性測試^[14-17]

將用 Intercon-Ni 薄膜材料以 180 /10s.製備完成具電性測試功能之 COG 構具 20 個

樣品。先用探針式電錶確認並電性導通後，再放入 85 85%%R.H.耐候測試機中間隔時間取樣測載具之電阻變化值。其測試結果如下 Table 14 所示，用本研究開發之熱固型樹脂系統所製備之內部聯通薄膜材料具有快速反應性可以符合驅動 IC 構裝加工接合的製程要求，也由於此內部聯通材料在主鏈上具有疏水性的矽氧烷結構，所以從推力實驗結果可以看到：在如此高溫高濕環境下此材料接著強度只有輕微的下降，一直到 1000 小時仍然比市售商品的接著強度還要高(Fig. 55)。所以也可以通過相關電性信賴性要求。

Table 14 Intercon-Ni 系統高溫高濕阻值變化

熱循環測試之阻值結果	A 測點平均值	B 測點平均值	C 測點平均值
熱循環測試 cycle 數	(Ω)	(Ω)	(Ω)
0	3.005	1.311	3.346
24	3.017	1.328	3.357
72	3.006	1.325	3.347
240	3.009	1.332	3.347
500	2.993	1.344	3.457
1000	3.106	1.356	3.499

註：A、B 與 C 分別代表測試載具上三個不同的測試接點

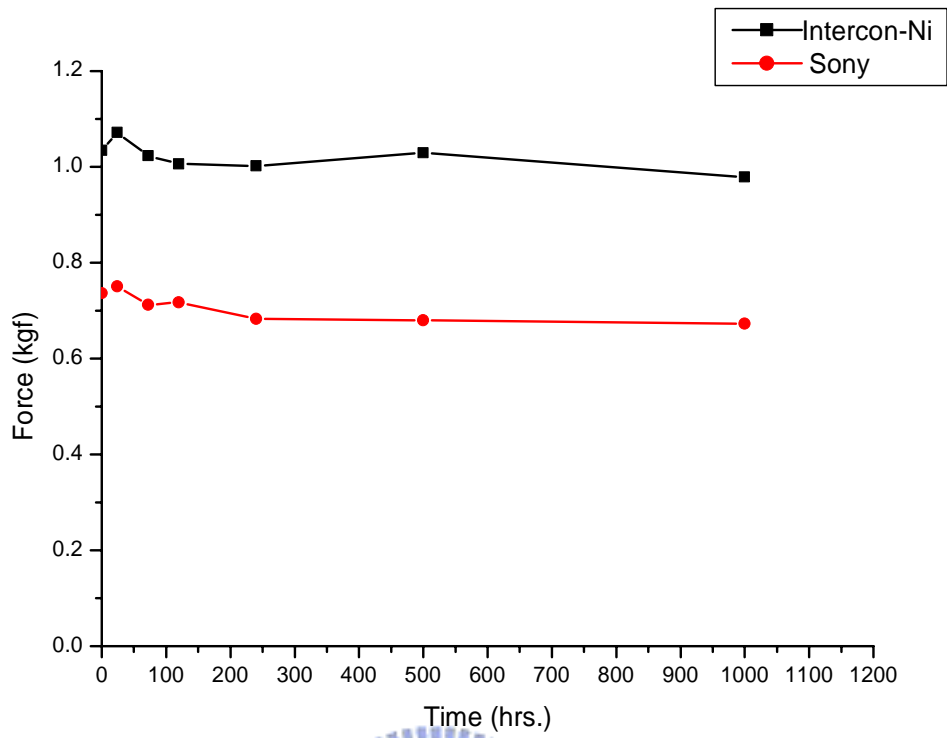


Figure 55 Intercon-Ni 高溫高濕推力實驗



5.5 結論

本研究是利用前章節所成功合成之矽氧烷亞醯胺改質之環氧化合物(III)、雙胺化合物(IIb)以及雙酚化合物(II)製備成不需要聚摻混增韌劑(如:CTBN)之薄膜材料，構裝實驗結果顯示此三種化合物結構中的亞醯胺基團對交聯硬化反應具有催化效果使得系統 180 /10s.就可以有高且穩定的接著強度。也由於柔軟性、低吸濕特性的矽氧烷基團是設計在分子主鏈上，而且在其鄰近就伴隨有硬質基團的亞醯胺基團，所以用此系統製備之內部聯通材料在構裝信賴性測試上顯示電性非常的穩定，完全符合驅動 IC 構裝產品特性需求。



Reference

1. 陸蘇財, 黃元璋, 工業材料, Vol. 8, 147(2004).
2. 林耀生, 黃元璋, 工業材料, Vol. 8, 157(2004).
3. Jin-Yeol Kim, Sijoong Kwon, Dae-Woo Ihm, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 152, 357(2004).
4. Y. C. Chan, M. A. Uddin, M. O. Alam, H. P. Chan, Journal of Electronic Materials, Vol. 32, 131(2003).
5. L. Mercado Lei, Jerry White, Vijay Sarihan, Tien-Yu Tom Lee, IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies, Vol. 26, 509(2003).
6. Li, Hsun-Tien, Huang, Shu-Chen, Chen, Kai-Chi, US Pat. 6841094(2005)
7. Huang Shu-Chen, Hsun-Tien Li, Kai-Chi Chen, Tzong-Ming Lee, Materials Research Society Symposium - Proceedings, Vol. 734, 243(2003).
8. Azar, A. Aref ; Firouzmanesh, M.R. Polymer International, Vol. 52, 932(2003).
9. Itsuo Watanabe, Tohru Fujinawa, Motohiro Arifuku, Masaki Fujii, Yasushi Gotoh, Int'l Symposium on Advanced Packaging Materials, 11(2004).
10. Y. P. Wu, M. O. Alam, Y. C. Chan, B. Y. Wu, Microelectron. Reliab., Vol. 44, 295(2004).
11. Y. C. Chan, C. W. Tan, N. H. Yenug, Microelectron. Reliab., Vol. 43, 481(2003).
12. Y. C. Chan, D. Y. Luk, Microelectron. Reliab., Vol. 42, 1185(2002).
13. Y. C. Chan, D. Y. Luk, Microelectron. Reliab., Vol. 42, 1195(2002).
14. C. M. Lawrence Wu, M. L. Chau, Soldering and Surface Mount Technology, Vol.142, 51(2002).
15. C. W. Tan, Y. C. Chan, N. H. Yeung, Microelectron. Reliab., Vol. 43, 279(2003).
16. Y.C. Chan et al, Microelectron. Reliab., Vol. 43, 1303(2003).
17. O. Andrew, K. Y. Goh, IEEE TRANSACTIONS ON DEVICE AND MATERIALS RELIABILITY, Vol.3, 144(2003).

第六章 含矽氧烷與亞醯胺之環氧化合物製備

印刷電路板增層製程用薄膜型介電絕緣材料研究

6.1 前言

由 60 年代起 IC 技術蓬勃發展開始，電子產品發展的主要趨勢即是朝產品小型化、多功能化。IC 的功能要愈強則積集密度愈高、I/O 數亦愈來愈多。而電子構裝扮演 IC 及終端系統產品間橋樑的關鍵角色。過去卅年間，台灣印刷電路板技術努力不懈地增進製程技術，擴大生產設備、強化品質管理已成功地使台灣印刷電路板總產值及總產量均居世界前茅且對經濟發展有卓越貢獻。

為因應積體電路與電子構裝技術朝向高密度、高功能發展以及電子產品之高速化、多媒體化、系統整合單一面板化的趨勢，高密度印刷電路板製程及其相關材料之開發已倍受各界矚目(Fig. 56)^[1-12]。目前業界廣泛研究製備高密度印刷電路板技術就是一增層 (build-up) 製程與材料技術，其已進展到可使基板厚度減半，導體厚度降至 30 微米，線寬/線距縮為 30/30 微米，且導孔徑可精確達 100 微米^[5] (如 Table 15 所示)。

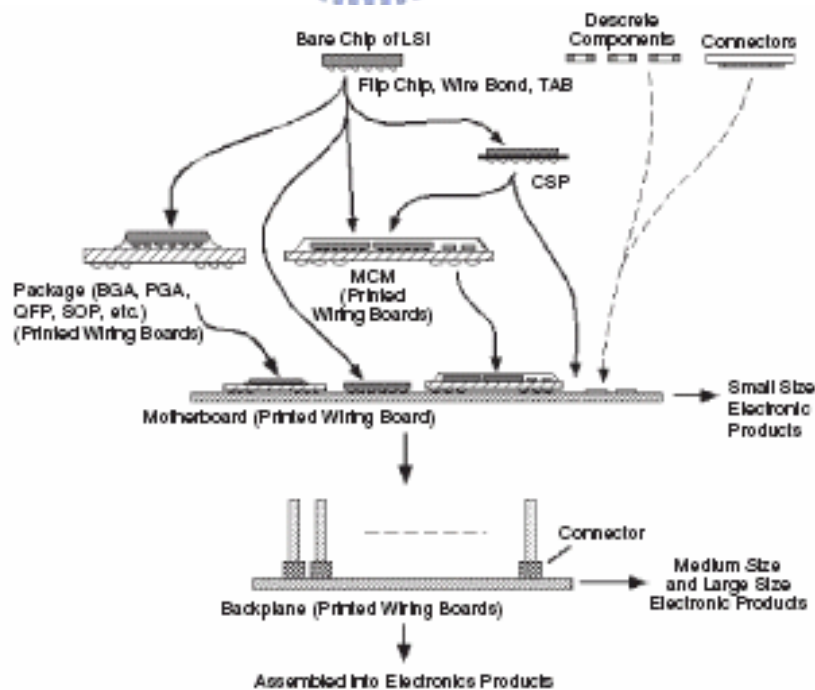


Figure 56 IC 構裝架構圖

Table 15 高密度印刷電路板技術發展表

Level	Year of Production	2001	2002	2003	2004	2005	2007	2010	2016		
	Conductor Width based on MPU 1/2 Pitch	150 nm	130 nm	107 nm	90nm	80 nm	65nm	40nm	30nm		
Chip Level	Performance:On-Chip (MHz)	Cost-performance	1700	2320	3090	3990	5170	6470	12000	29000	
		High-performance	1700	2320	3090	3990	5170	6470	12000	29000	
	Core Voltage (Volts)	Cost-performance	1.8	1.5	1.5	1.2	1.2	0.9	0.6	0.5	
		High-performance	1.1	1.0	1.0	1.0	0.9	0.9	0.6	0.4	
	Chip Size (mm ²)	Cost-performance	170	178	186	196	204	204	268	307	
		High-performance	310	310	310	310	310	310	310	310	
Chip Interconnection Pitch (nm)	TAB	40	40	40	40	30	30	30	30		
	Flip Chip	160	130	120	110	100	80	60	30		
Package Level	Performance:Chip to Board (MHz)	Cost-performance	166/600	200/660	200/726	200/798	300/878	309/1063	300/1415	300/2506	
		High-performance	1700	1870	2057	2262	2488	3012	4009	7100	
	Package Pincount (maximum)	Cost-performance	480-1200	480-1320	500-1452	500-1600	550-1760	600-2140	780-2782	1318-4702	
		High-performance	1700	1870	2057	2263	2489	3012	4009	7100	
	Ball Grid Array Ball	Pitch (mm)	Cost-performance	1.00	1.00	0.80	0.80	0.65	0.65	0.50	0.5
			High-performance	0.80	0.80	0.80	0.80	0.65	0.65	0.50	0.5
		Body Size (mm)	Cost-performance	37.5	38	33	33	29	31	27	35
			High-performance	36	37.5	37.5	40	33	37.5	33	45
	Pitchcount	Cost-performance	1396	1369	1600	1600	1936	2209	2809	4761	
		High-performance	1849	2116	2116	2491	2500	3249	4225	7921	
FBGA/CSP Area Array Pitch (mm)		0.40	0.40	0.40	0.40	0.30	0.30	0.30	0.30		
FBGA/CSP Pincount		320	320	320	320	540	540	540	540		

一般使用於增層基板製程之介電材料包括熱硬化雷射鑽孔型背膠銅箔材料(Resin Coated Copper, RCC)及紫外光微孔成型介電材料兩大類。熱硬化雷射鑽孔型背膠銅箔材料不同與傳統玻纖含浸積層膠片(prepege)是直接將膠材精密塗佈在銅箔上製成具一定轉換率之背膠銅箔介電絕緣材料。在印刷電路板製程中先在 170~180 的溫度以熱壓機或真空熱壓機壓合後再蝕刻出導孔位置以利雷射鑽孔製程之進行，此種製程優點是與傳統膠片使用同種製程，只要選擇適當的蝕刻與對位參數就能以利雷射製程形成導孔，實驗證明目前導孔孔徑已可以達到 100 μ m(如Fig. 57)^[13]。而紫外光微孔成型介電材料則因材料在製程必須具備紫外光與可顯影之特性，因此在導孔成型上無法獲得 125 μ m以下具高良率的導孔，而且因為大部份使用液狀加工易導致厚度控制不易、多層化困難及因感光基使用所導致的耐熱抗焊錫不足等問題。

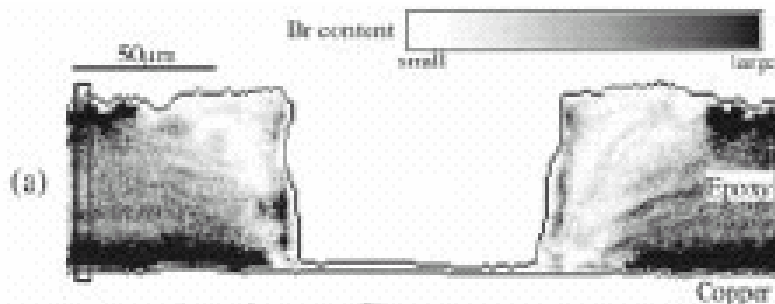


Figure 57 增層製程雷射鑽孔剖面示意圖

由於環氧樹脂具有接著、防蝕及成型易控制等機能，且成型時無小分子副產物、易加工，其固化物具有無毒性、耐化性、尺寸安定性、優異黏著、機械、電絕緣等特性，使環氧樹脂早已是印刷電路板中的核心材料。但隨著電子構裝之高密度化要求，傳統環氧樹脂已無法滿足同時具有高強韌性、低應力、低黏度、低介電及快速硬化之特性要求。

習知改質環氧樹脂的方法係利用多官能基環氧樹脂或是選用較硬質結構之環氧樹脂來提昇反應之交聯密度及玻璃轉移溫度，但這往往會不可避免的同時犧牲掉材料的接著強度及增加吸濕性；另外一種常見的環氧樹脂增韌方法則是添加橡膠(rubber)，但這又會造成材料的機械特性及熱安定性降低。由於聚亞醯胺具有優良的耐熱、機械及電氣性，故也已廣泛應用於電子構裝材料，但聚亞醯胺同時也有反應溫度較高、反應收縮較大及成本較高的缺點。而聚矽氧烷由於具較低的介電常數、低吸濕性、低應力及較佳之韌性，也常用來改質環氧樹脂，但聚矽氧烷卻有與環氧樹脂相容性不佳的問題。

因此，本研究即在針對上述之種種問題，利用新合成之矽氧烷亞醯胺改質之環氧樹脂及其具相同改質結構的硬化劑配製而成一種適用於高密度印刷電路基板之環氧樹脂系材料，以符合高密度電子構裝之材料特性要求^[14]。

6.2. 藥品與材料

1. Diglycidyl ether of N,N'-bis-(4-hydroxyphenyl)-5,5'-bis-(1,1,3,3-tetramethyl disiloxane-1,3-diyl)-bis-norborane-2,3-dicarboximide oligomer (III) : 自行合成
2. N,N'-bis(4-aminophenyl)-5,5'-(1,1,3,3-tetramethyl-1,1,3,3-disiloxanedilyl)-bis-norbornane-2,3-dicarboximide (II b) : 自行合成
3. Propylene Glycol Methyl Ether Acetate (PMA) : TCI
4. Methyl Ethyl Ketone (MEK) : TCI
5. Fluoro-surfactant (FC-430) : 3M Co.

6.3 實驗與測試

6.3.1 薄膜型介電絕緣材料製備

取 1.0 當量之化合物 III 和 1.0 當量之化合物 IIb 投入於 500ml 玻璃反應器中，加入 Propylene Glycol Methyl Ether Acetate (PMA) 溶劑配置成 60wt% 溶液，在室溫下攪拌溶解均勻後靜置脫泡。用 11 號線棒將塗料均勻塗佈在 50 μ m PET 基材上，放入烘箱 150/5min. 後取出回溫。量測薄膜之成膜柔軟、表面乾燥性以及反應性(Dynamic DSC)。

6.3.2 薄膜型介電絕緣材料熱壓製程測試

取一片 FR-4 級銅箔印刷電路內層板經標準除污、脫脂及黑化處理後，放入真空烘箱 100 /1hr. 乾燥。取 10 \times 10cm 之薄膜材料平鋪於此印刷電路內層板上用 120 熱滾筒以 5mm/s. 的速度將材料轉印於基板上，取 1/2OZ 銅箔放置其後，再上下放置鋼板、緩衝墊板及各 7 張牛皮紙後置於真空熱壓合機以 180 /3hrs./450kgf/cm² 的參數製成積層銅箔板。

6.3.3 增層微影和蝕刻製程

首先對熱壓合好之樣品進行增層微影和蝕刻前處理製程：脫脂(5% Galtin 212 ; 1min.) \rightarrow 水洗(2min.) \rightarrow 酸洗(10% H₂SO₄ ; 1min.) \rightarrow 水洗(2min.) \rightarrow 微蝕(5% Na₂S₂O₈+10%H₂SO₄ ; 1min.) \rightarrow 水洗(2min.) \rightarrow 酸洗(10% H₂SO₄ ; 1min.) \rightarrow 水洗(2min.) \rightarrow 烘烤(80 ; 2min.)。再進行壓合乾膜(Morton FL08)、曝光、顯影(1%Na₂CO₃; 30)、蝕刻(PH : 7.8)及剝膜。製備 100 μ m 以及 150 μ m 雷射鑽孔所需之導孔圖案。

6.3.4 雷射鑽孔製程測試

以 Mitsubishi CO₂ Laser machine 進行雷射鑽孔，鑽孔條件用電路板廠之參數：12.5KeV/150Hz 改變脈衝數進行孔徑雷射鑽孔可行性實驗評估^[15]。

6.3.5 微孔化學鍍銅可行性及信賴性測試

針對雷射鑽孔徑為 100 μ m 之導孔化學鍍銅可行性評估，採用國內電路板廠之參數：酸浸 30 秒 \rightarrow 水洗 \rightarrow 將樣品置於陰極掛架上，再將掛架放置於硫酸銅電鍍槽中 \rightarrow 打開擺

動裝置，並適度攪拌→打開電源，調整電流並計算電鍍時間→取出樣品→水洗。除測試通孔之導通電阻外，並進行 121 /100%R.H./2atm/1hr 壓力鍋測試與 288 /30s.過錫爐測試。

6.4 結果與討論

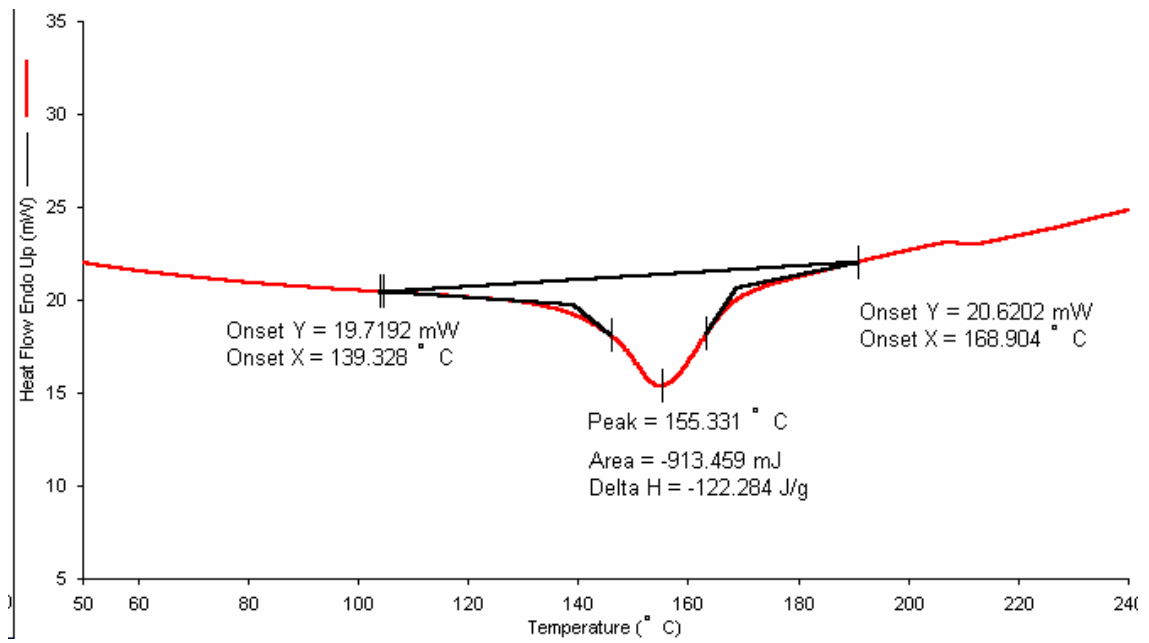
6.4.1 薄膜型介電絕緣材料特性

本研究構想係經由分子結構設計導入矽氧烷(silynorbornane)基團及亞醯胺基團於環氧樹脂單體的主鏈上，使其成為環氧樹脂主要結構組成份；並用相似的方法合成具有矽氧烷基團及亞醯胺基團之雙胺環氧樹脂硬化劑。以便利用此環氧樹脂及硬化劑進行硬化反應來產生適用於高密度印電路基板之高分子熱固型材料。

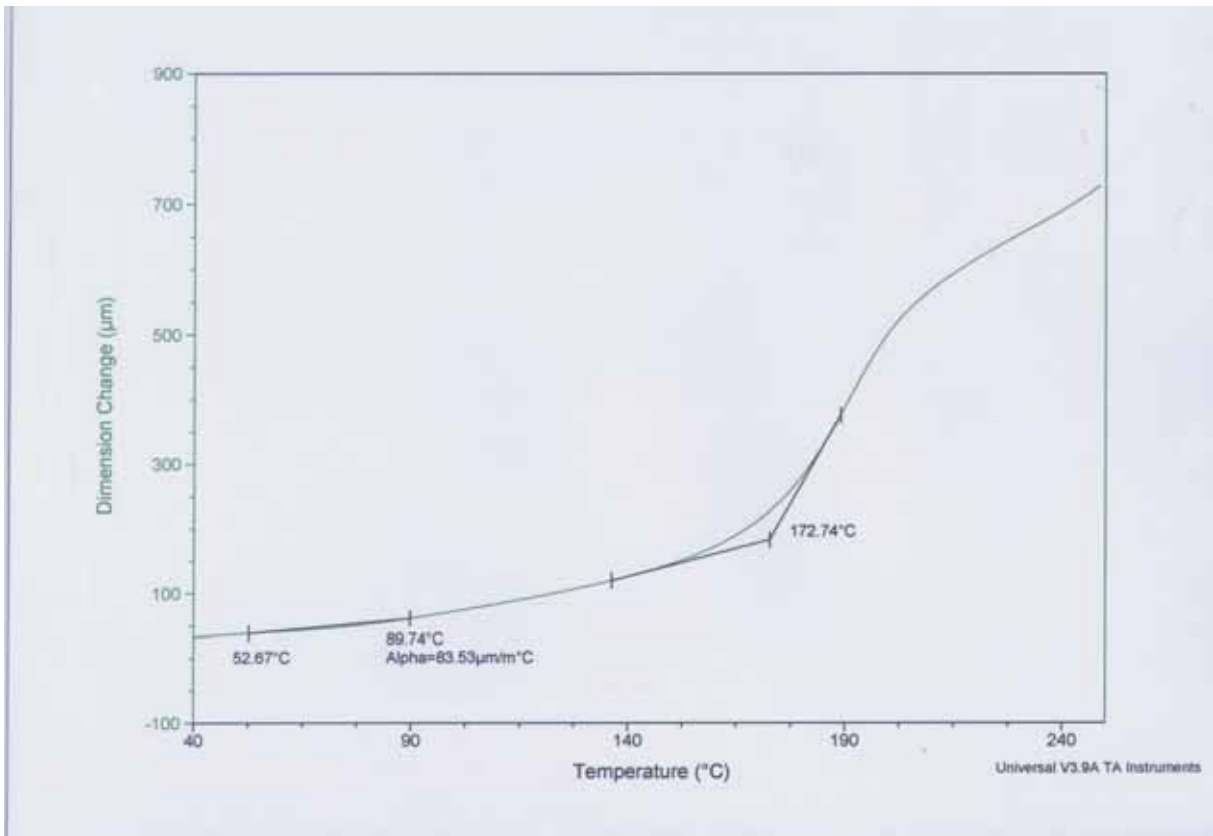
Table 16 為印刷電路板廠所採用之介電絕緣材料標準測試項目，測試結果可以發現改質之薄膜樹脂材料不需要外添加增韌劑就可以達到良好的薄膜柔軟性，而用傳統環氧化合物製備之介電絕緣材料則因為主鏈柔軟性設計不足而無法成膜(Fig. 58)；同時也由於主鏈上有大量的硬質亞醯胺基團使得系統具有快速的反應性並不需要外添加催化劑就可以符合製程需求(Fig. 59 和 Fig. 60)；更因為材料系統同時有低吸濕性、耐熱性佳的矽氧烷與亞醯胺基團，既使經過高溫高濕環測仍可以通過抗焊測試。這樣優異的材料特性強烈顯示此材料技術非常有機會應用於印刷電路板增層製程中。



Figure 58 增層製程用薄膜型介電絕緣材料



(a)



(b)

Figure 59 增層製程用薄膜型介電絕緣材料 (a) DSC 圖； (b) 硬化後 TMA 圖

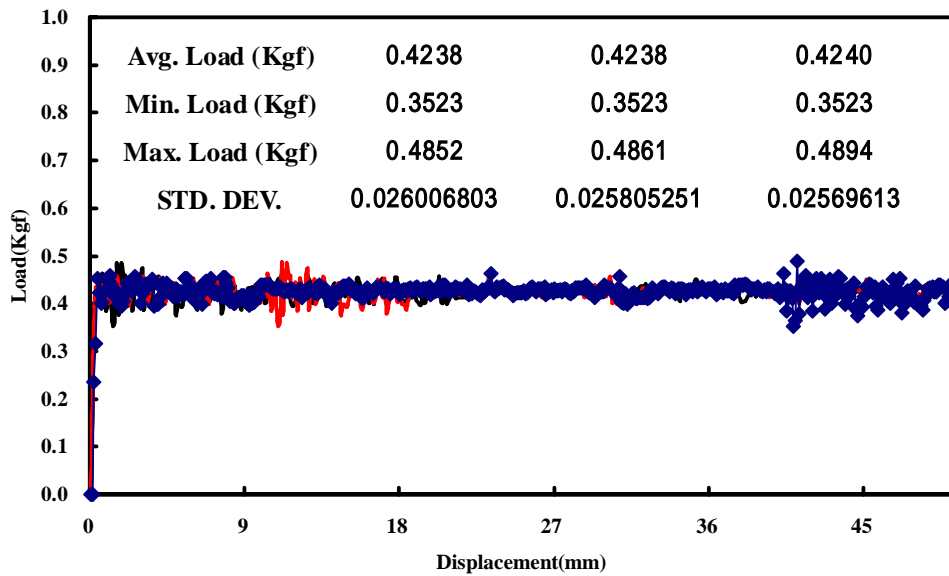


Figure 60 增層製程用薄膜型介電絕緣材料接著強度

Table 16 薄膜介電材料特性

特性	III/II b	830LVP/II b
凝膠時間 ^(a) (sec.)	130	365
Tg ()	172.74	很脆無法測
吸水率 ^(b) (%)	0.9	1.6
剝離強度 (kgf/cm)	1.34	很脆無法測
抗焊性 ^(c)	不爆板	爆板
高溫高濕抗焊性 ^(d)	不爆板	爆板
75μm 厚成捲性	佳	無法成膜

(a) 凝膠時間：目前構裝廠商在進行熱壓合的溫度是在 180°C，所以本研究的凝膠交聯固化時間也是測量在此溫度條件下的凝膠時間。

(b) 吸水率(PCT/1HR)：係利用飽和水蒸汽壓進行材料之強制吸水實驗。

(c) 抗焊性之測試條件為 288 °C 下持溫 30 秒(sec.)。

(d) 高溫高濕抗焊性係將測試材料於吸水(PCT/1HR)後，以 288 °C 下持溫 30 秒測試其抗焊性。

6.4.2 薄膜型介電絕緣材料熱壓製程測試

熱壓合製程是製備印刷電路板關鍵步驟之一，壓合參數是否恰當就決定了介電絕緣材料硬化程度、流膠量、電路板內層空洞、板厚均一性以及接著強度等特性表現。經過一系統實驗發現：用本研究合成之化合物所製備之薄膜介電絕緣材料所製得之熱壓板由於具自催化反應設計，所以即使沒有傳統玻纖輔助也沒有發現流膠量過大的現象發生；切片觀察 (Fig. 61 和 Fig. 62) 顯示樣品交聯硬化後之厚度非常均一在 65±5μm 之間，且沒有發現內部有微空洞現象。

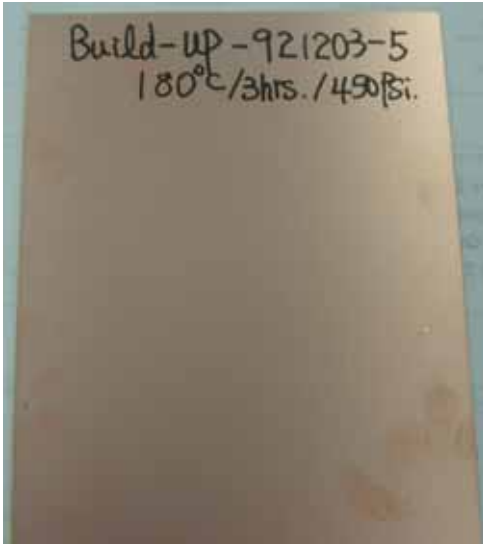


Figure 61 熱壓合樣品圖

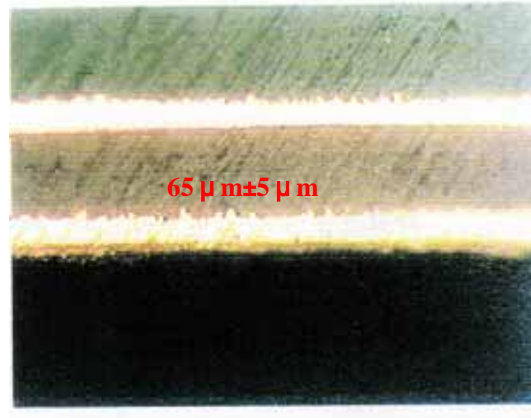


Figure 62 熱壓合樣品剖面圖

6.4.3 雷射鑽孔製程測試^[16-17]

傳統玻纖含浸膠片製成之印刷電路板用機械鑽孔製造通孔，其孔徑限制於 150 μm 。而高密度增層製程印刷電路板通孔通常是 75 μm ~100 μm ，這就需要選用雷射鑽孔製程取代機械鑽孔。由於玻纖含浸膠片中的玻璃纖維會造成雷射鑽孔不易和孔形控制不易的問題，所以開發無玻纖介電絕緣薄膜材料是雷射鑽孔製備高密度印刷電路板關鍵性材料。本研究用CO₂雷射鑽孔機固定 12.5KeV/150Hz改變脈衝數觀察上孔徑、底孔徑以及除膠性，結果如Table 17、Fig. 63 和Fig. 64 所示，無玻纖之介電薄膜材料脈衝數 4 至 7 之間就可以鑽出上孔 100 μm 和下孔 80 μm 之通孔；且鑽孔所殘留之膠渣可以清易去除。

Table 17 雷射鑽孔(D=100 μm)可行性表

脈衝數	1	2	3	4	5	6	7	8
頂部孔徑 (μm)	108.2	107.5	120.6	113.2	108.7	114.1	119.4	121.5
底部孔徑 (μm)	未穿透	未穿透	69.7	80.0	94.7	93.5	97.4	96.1

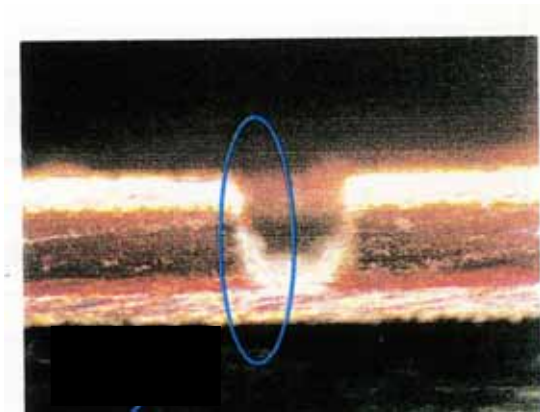


Figure 63 孔徑(75µm)有膠渣殘存

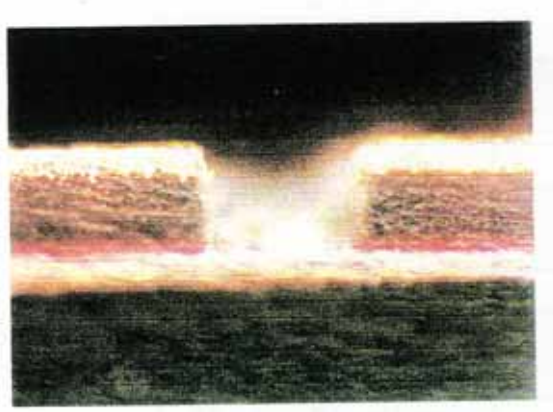


Figure 64 孔徑(100µm)無膠渣

6.4.4 微孔化學鍍銅可行性^[18,19]

用電路板廠商製備多層板化學鍍銅製程及配方進行本研究之微孔化學鍍銅評估，結果顯示電位 2.0V、電流 8 安倍及電鍍 1 小時可以在 100µm 通孔壁順利鍍 6µm 厚的化學鍍銅(如: Fig. 65 和 Fig. 66 所示)，且基板外觀無任何變形與翹曲。

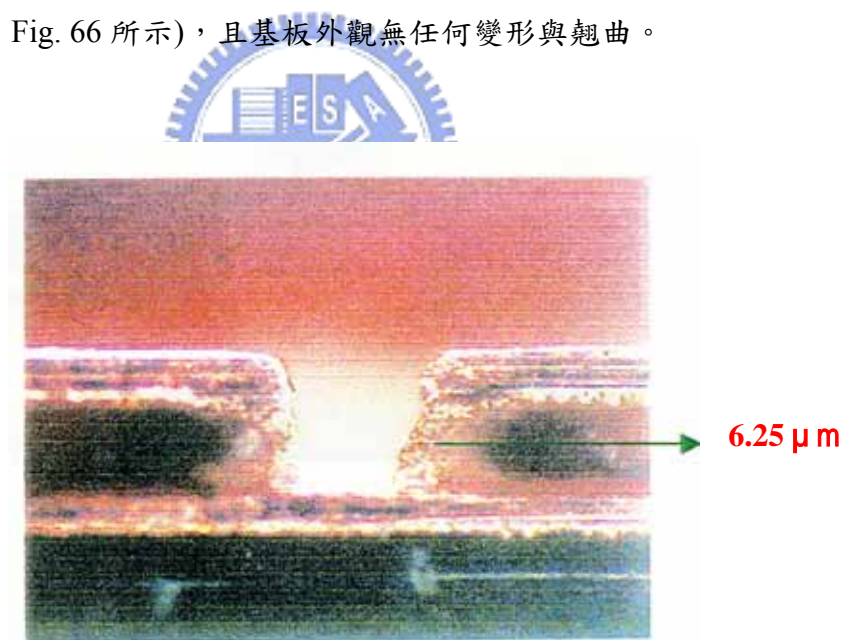


Figure 65 雷射鑽孔化學鍍銅剖面圖

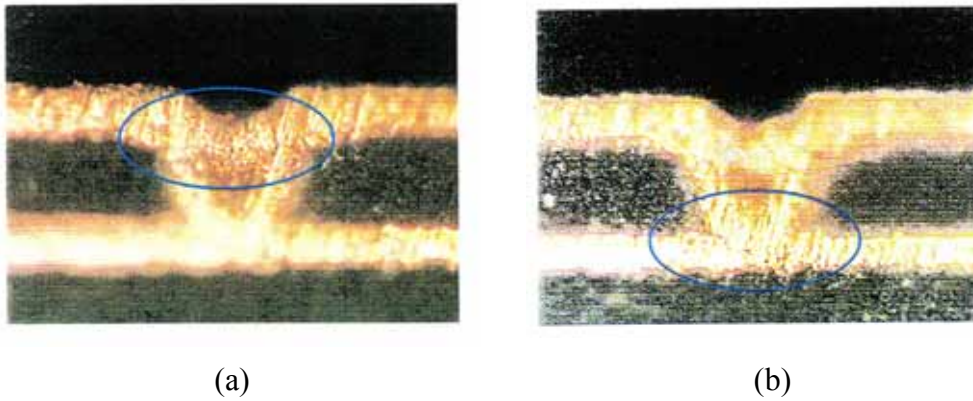


Figure 66 增層製程通孔焊錫測試剖面圖(a) 頂部無脫層 (b)底部無脫層

6.4.5 微孔導通信賴性測試^[20]

本研究主要進行的信賴性測試項目包括過錫爐試驗與壓力鍋試驗兩項。其量測指標是量測測試前後導通電阻值的變化。針對增層製程常用到之 100 μm 和 150 μm 微孔依測試點編號逐次進行導通阻值量測，測試前後微孔導通阻值結果列示於 Table 18。本研究所用兩點探針式電錶其最小電阻值為 0 m Ω ，從量測結果可知，原始 100 μm 和 150 μm 區域的微孔導通電阻值均顯示 0 m Ω ，表示其鍍銅性非常良好。經過壓力鍋與過錫爐測試後，這些測試點的阻值也是 0 m Ω ，比對切片觀察照片也發現微孔區域沒有任何剝離與斷裂現象。

Table 18 100 μm 及 150 μm 雷射微孔導通電阻值單位: $\text{m}\Omega$

測試項目	原始微孔電阻值				壓力鍋後電阻值				過錫爐後電阻值				
測試點編號		I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
100 μm 樣品	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
150 μm 樣品		I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	

6.5 結論

本研究是開發一種適用於高密度印刷電路基板之環氧樹脂材料，其組成物：環氧樹脂、硬化劑，都同時存在有低吸濕性、低介電常數之矽氧烷(silylnorbornane)基團及耐熱性佳、高 Tg 之亞醯胺基團。因此本配方不需要外添加增韌劑(如：CTBN)就可以製成膜厚為 75 μm 之薄膜材料。硬化材料之 Tg 為 172.74 且與印刷電路板接著強度為 1.34kg/cm，這顯示由此新型環氧化合物製成之材料可以同時保有矽氧烷、亞醯胺及環氧樹脂原有的機械特性。經過完整的熱壓合製程、雷射鑽孔、化學鍍銅以及電性信賴性評估，結果顯示此薄膜介電絕緣材料可以滿足高密度印刷電路基板增層製程特性要求，並具有大幅降低材料成本之功效。



Reference

1. Sridhar Canumalla, Hee-Dong Yang, Puligandla Viswanadham, Tommi O.Reinikainen, IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies, Vol. 27, 182(2004).
2. Nitesh Kumbhat et al, Proceedings - Electronic Components and Technology Conference, Vol. 2, 1843(2004).
3. Venky Sundaram et al, IEEE Transactions on Advanced Packaging, Vol. 27, 315(2004).
4. James Shang, Yung-I Liu, Circuit World, Vol. 29, 28(2003).
5. Kiyoshi Takagi, Hideo Honma, Toshiki Sasabe, IEEE Electrical Insulation Magazine, Vol. 19, 27(2003).
6. Eiichi Aoyama et al, Advances in Electronic Packaging, Vol. 1, 317(2003).
7. John H. Lau, IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing, Vol. 25, 42(2002).
8. J. H. Lau, S.-W. Ricky Lee, Proceedings - Electronic Components and Technology Conference, 1207(2001).
9. N. Matsui, Circuit World, Vol. 27, 15(2001).
10. Toshiki Hirogaki et al, Advances in Electronic Packaging, Vol. 1, 587(2001).
11. S. K. Kang et al, IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies, Vol. 24, 431(2001).
12. Atsush Takahashi, Proceedings of the International Symposium and Exhibition on Advanced Packaging Materials Processes, Properties and Interfaces, 216(2000)
13. R. Inaba, Kawamura, T.; H. Akahoshi, K. Arai, IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing, Vol. 24, 39(2001).
14. 林木獅, 李巡天, 莊絢仁, 林志浩, 中華民國專利: 初審核准
15. Toshiki Hirogaki, Heisaburo Nakagawa, Eiichi Aoyama, Tsutao Katayama,; Hisahiro Unoue, JSME International Journal, Series A: Solid Mechanics and Material Engineering, Vol. 45, 282(2002).
16. Toshio Sudo, Proceedings - Electronic Components and Technology Conference,

805(2000).

17. T. Hirogaki et al, Composites - Part A: Vol. 32, 963(2001).

18. T. Kobayashi, J. Kawasaki,; K. Mihara, H. Honma, Electrochimica Acta, Vol. 47,
85(2001).

19. Shuhei Miura, Hideo Honma, Surface and Coatings Technology, Vol. 169-170, 91(2003).

20. Fuhan Liu et al, IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies, Vol. 25,
254(2002).



第七章 結論

本研究以Nadic anhydride與Tetramethyldisiloxane為起始化合物藉由矽氫化反應合成一系列具矽氧烷和亞醯胺基團的環氧化合物以及相同結構的硬化劑，並且用FT-IR、¹H-NMR和¹³C-NMR確認這些化合物的結構準確無誤。

由於環氧樹脂()具有亞醯胺基，其三級胺具有自催化能力，使得其反應活化能較830LVP系列產物的活化能為低。由於硬化交聯產物主鏈上同時具有柔軟的矽氧烷基團和硬質的亞醯胺基團，使得此熱固型材料在增加材料柔軟度的同時仍保有高的玻璃轉移溫度(如 III/I=1/1 之 T_g 為 173.2°C)。也由於矽氧烷與亞醯胺基熱穩定性好，使得此矽氧烷亞醯胺改質之熱固型環氧樹脂材料具有較好的熱安定性質，特別是因在熱裂化過程中會產生片狀的二氧化矽而阻礙了熱裂解反應順利的進行。DMA 顯示配方二酸酐當量比 0.8 時，此系統產物有相較其他產物較低的儲存模數(1122.02MPa)，此時經由矽氧烷增韌效果最大。以動態黏彈分析來看，Tan δ 對溫度函數作圖，三組產物皆呈現單一波峰，故將矽氧烷導入環氧樹脂或硬化劑的結構中，沒有相分離的問題。利用含矽氧烷的硬化劑或環氧樹脂與其他物質進行交聯後，介電常數較 DGEBA 低，證明疏水性基團導入可降低介電常數。交聯產物在耐酸、鹼液與耐溶劑的測試都有優秀的表現。

我們進一步將此新型環氧化合物製備成異方性導電薄膜材料(ACF)，透過一系列的構裝實驗證明本研究的原始構想是可以不需要外添加柔軟劑或是增韌劑就可以符合 IC 構裝的快速加工性(180°C/10s)、穩定的接著強度以及可以通過 85°C 85%R.H.1000 小時。不僅如此。此新型環氧化合物也可以製備成高密度印刷電路板增層製程用薄膜介電材料。由於此材料具有極佳的柔軟性、反應性以及耐酸鹼性，可以通過印刷電路板加工製程的要求；雷射鑽孔實驗以及相關環測證實此材料製成之介電薄膜可以製成 100 μm 的通路且可以順利化學鍍銅。以上高性能電子構裝實驗再次證明此新型矽氧烷與亞醯胺改質之環氧樹脂在構裝材料應用上是極具潛力的。