

半導体封止材向け球状SiO<sub>2</sub>フィラーSpherical SiO<sub>2</sub> Filler for Semiconductor Sealing Materials佐藤 裕  
Yutaka SATO矢木 克昌  
Katsumasa YAGI田中 睦人  
Mutsuhito TANAKA阿江 正徳  
Masanori AE徳田 尚三  
Syouzou TOKUDA

## 抄 録

現在、半導体チップの封止材用のフィラーとして、球状シリカ (SiO<sub>2</sub>) 粒子が広く使われている。新日鉄住金マテリアルズ(株)では、溶射法による球状シリカ球状を製造、販売しているが、樹脂に球状シリカを高充填した封止材では、半導体パッケージの小型化、薄型化に伴い、より高い流動性が求められるようになってきている。封止材の流動性には、球状粒子の円形度、粒度分布などが影響するが、流動性への影響因子として、溶射法による球状シリカ粒子に含まれるサブミクロンの超微粒子に着目し、封止材の流動性に及ぼす影響について検討した。その結果、超微粒子は樹脂の粘性を上げるため、流動性を低下させる要因となる一方、適切な量を添加することにより流動性を高める効果もあることが確認された。また、一般に用いられている非晶質の球状シリカ粒子より高い熱膨張係数を有する結晶質シリカである球状クリストバライト粒子の開発に取り組み、非晶質シリカ粒子の結晶化には Al 成分の添加が有効であることが判り、熱処理により球状クリストバライト粒子を得ることができた。

## Abstract

As the filler for the semiconductor sealing material, spherical silica particles are used mainly. Nippon Steel & Sumikin Materials Co. Ltd. sells spherical silica fillers produced by the thermal spraying method. High fluidity is required for the sealants, in which resin filled with spherical silica with high volume fraction, with downsizing and thinning of semiconductor packages. The controlling of roundness and particle size distribution is important for improve the fluidity of silica particles and resin compound. In this report, we focused on the ultrafine submicron particles included in the spherical silica particles by the thermal spraying method and investigated the effects of ultrafine particles on the fluidity of resin compound. As the result, the ultrafine particles raise the viscosity of the resin and reduce the fluidity. However, it is confirmed that the fluidity of compounds rises with appropriate quantity of ultrafine particles. We also report the development of spherical cristobalite particle, which is crystalline silica material, having the higher thermal expansion coefficient comparing with general amorphous spherical silica particles. It was clarified that Al is effective for crystallization of amorphous silica particles and spherical cristobalite particles were obtained successfully.

## 1. 緒 言

シリカ (SiO<sub>2</sub>) の球状粒子は、主に半導体チップの封止材用フィラーに使用されている<sup>1)</sup>。半導体用封止材は、ICチップや配線を熱や水分などから保護するためのもので、樹脂とフィラーを混合した樹脂コンパウンドが用いられている。封止材用のフィラーには、従来、破碎状のシリカが用いられていたが、半導体の小型、高性能化等に伴い、樹

脂と混合したコンパウンドが隙間まで充填されるように封止材の流動性を高めるために、近年では球状のフィラーが用いられている。

現在、封止材に用いられている球状シリカ粒子は、主に溶射法により製造されている。溶射法は、2000℃以上の高温の火炎中に破碎シリカ粉末を供給してシリカを溶融し、表面張力により球状化したシリカ溶融物を急冷することで、球状のシリカ粒子を得る方法である。溶融したシリカは急

冷されるために、得られる球状シリカ粒子は非晶質となり、熱膨張係数が約 0.5ppm/K と非常に小さい。このため、高熱膨張の樹脂に混合することで封止材自体の熱膨張を下げる効果が得られる。これにより封止材の熱膨張率を半導体の Si に近い値とすることができ、半導体チップを封止する際の変形などを抑えることができる。

また、球状シリカ粒子を用いることで樹脂に対するフィラーの充填率を上げることが可能となり、封止材の強度を向上させるなどの効果も得られる。更に、球状のシリカ粒子を用いることで、高流動性の封止材が得られるため、半導体パッケージの微細部分まで隙間なく封止することができる。このような多くの利点をもつため、現在ではほとんどの半導体パッケージで球状シリカ粒子が封止材用のフィラーとして用いられている。

このように球状シリカ粒子は、半導体パッケージの信頼性の向上には不可欠なものであるが、IC チップの小型化、高集積化などの進展に伴い、半導体パッケージング技術でのニーズも多様化している。特に IC チップの小型・薄型化、配線の微細化等に対応するため、封止材用フィラーで高流動化のニーズが高まっている<sup>1,3)</sup>。

封止材には、樹脂に球状シリカ粒子が 85wt% 以上の割合で高充填したのも用いられている。これは、体積率で 75vol% 以上の高充填率であり、単一粒径の球体の最密充填である六方最密充填 (hcp)、立方最密充填 (ccp) の 74% を超える充填率である。このような高充填率で粒子を樹脂と混合した際の流動性を得るためには、粒子の円形度が高いことが必要であるとともに、粒子同士の衝突による流動性低下を少なくするために、粒径の異なる粒子を混合 (粒度配合) して粒子間の距離を確保する必要がある。これは、大径粒子の隙間に小径粒子を配置させることにより充填率を向上させるという考え方によるもので、粒度配合による充填率の向上についてはこれまでに様々な検討がなされている<sup>4,5)</sup>。

このような充填率の考え方を基にした高流動化の検討は、主に数 μm から数十 μm の粒子での粒度配合を中心に検討されている。しかしながら、溶射法による球状シリカ粒子には、溶射時にシリカの一部が揮発して凝固した超微粒子が含まれている。この超微粒子は、一般にフュームと呼ばれ、粒径が 0.1μm 前後と非常に微細な粒子である。このような超微粒子が含まれると樹脂と混ぜた際の流動性に影響すると考えられる。そこで、溶射時に発生する超微粒子の含有量が流動性に及ぼす影響を検討した。

また、半導体チップの小型化に伴い、従来に比べてより粒径の小さいフィラーへのニーズが高まっているが、パッケージの薄型化に伴い半導体チップや基板と封止材の熱膨張差により、パッケージの反りなどの変形が起こる問題も顕在化しつつある。これらの問題を解決するためには、封止材の熱膨張をより精密に制御する必要がある。従来の封

止材では、低熱膨張の非晶質シリカ粒子を樹脂に高充填することで、樹脂の熱膨張を下げるが行われていたが、高充填を保ったまま、熱膨張をより精密に制御するためには、非晶質シリカよりも高い熱膨張係数を有する球状粒子を非晶質シリカと混ぜて添加することが考えられる。このような高熱膨張を有する材料としては、結晶性シリカ、アルミナ等の材料が挙げられるが、封止材用のフィラーとして破碎状粒子での実績がある結晶性シリカが好ましいと考えられる。そこで溶射法で製造した非晶質の球状シリカ粒子の熱処理による球状の結晶性シリカ粒子の開発を試みた。

## 2. 本 論

### 2.1 超微粒子の封止材の流動性への影響

溶射法による球状シリカ粒子には、図 1 のように、0.1μm 程度の非常に微細な超微粒子が含まれている。これらの超微粒子は、高温でシリカを溶射する際に発生するものであり、製造過程で分離することは困難である。このような超微粒子を含む球状シリカ粒子を樹脂と混合した場合、超微粒子が封止材の流動性を低下させる原因となる可能性がある。実際にこのような超微粒子を含む球状シリカ粒子と樹脂を混合して作製した封止材中で、超微粒子は樹脂中に分散した状態で存在している (図 2)。

この超微粒子の封止材の流動性への影響を調べるため

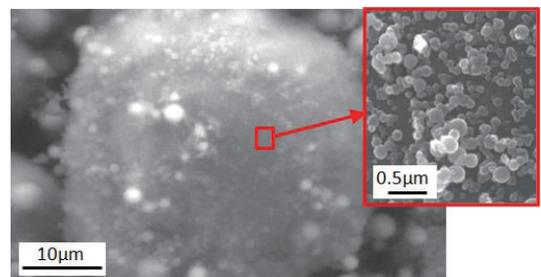


図 1 球状シリカ粒子中の超微粒子の SEM 像  
Scanning electron micrograph of ultrafine particles on spherical SiO<sub>2</sub> particles

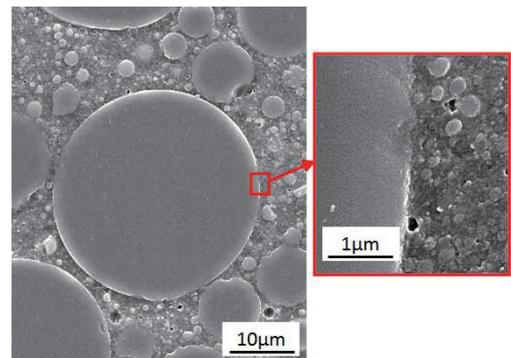


図 2 封止材中の超微粒子の SEM 像  
Scanning electron micrograph of ultrafine particles in semiconductor sealing material

に、超微粒子だけを樹脂と混合し、超微粒子の添加量を変えた場合の粘度変化を評価した。評価方法は、エポキシ樹脂と超微粒子の混合物を 20mm 径の平行板に挟み、120℃ に加熱して樹脂が溶融した状態で、時間による粘度変化をレオメータ（レオロジカ社 DAR-50）で測定する方法を用いた。粘度測定結果は、図 3 に示す通りであり、超微粒子の添加量が 10～30vol% では、超微粒子を添加していない樹脂よりも高い粘度を示すものの比較的粘度が低いのにに対し、超微粒子の添加量が 40vol%、50vol% では添加量の増大とともに粘度が大きく上昇することが判った。これは、30vol% 以下では超微粒子同士の接触が起りにくいのに対して、40～50vol% では接触が頻繁に起りやすくなるため、樹脂混合物の粘度が高くなったと考えられる。

更に封止材と同様のシリカ粒子の配合での影響を検討するために、平均粒径 30 $\mu$ m の球状シリカ粒子と平均粒径 9 $\mu$ m の球状シリカ粒子を 75：25vol% の割合で混合し、超微粒子を含むシリカの充填率が 85wt%（75vol%）になるようにエポキシ樹脂と混合し、超微粒子の流動性への影響を調べた。超微粒子の添加量を変えた場合のスパイラルフローによる流動性を測定した結果を図 4 に示す。その結果、樹脂と超微粒子の混合物の粘度が急激に上昇する 40vol% 以上で流動性が大きく低下することが判った。これらの結

果から、樹脂と粒子を混合した封止材の場合、超微粒子と樹脂で構成される部分の粘性が流動性に影響していると考えられる。

また、図 4 に示した流動性測定の結果では、超微粒子の樹脂中の割合が 20vol% 付近で流動性が高くなる結果が得られた。樹脂とシリカ粒子の混合物の流動性は、粒子同士が接触した場合や粒子間の樹脂の粘性が高くなった場合に低下すると考えられる。本試験は、超微粒子を含むシリカ粒子の添加量を一定として行った。超微粒子の添加量を増やすと、相対的に数 $\mu$ m～数十 $\mu$ m の粒子の割合が少なくなるため、これらの粒径の大きい粒子同士の接触頻度は低下したと考えられる。大径粒子の衝突が減ることで流動性が上がる一方で、超微粒子の量が増える樹脂部分の粘度は上昇する。このように超微粒子を増やしていった場合、樹脂部分の粘度上昇による流動性低下と大径粒子の接触機会の低減による流動性向上が同時に起り、どちらが支配的になるかで全体の流動性が変化する。本試験の場合、超微粒子の割合が 20vol% で両者のバランスから最も流動性が高くなる条件になったと考えられる。

## 2.2 結晶性シリカ球状粒子の開発

球状シリカ粒子の高熱膨張化を目的として、非晶質の球状シリカ粒子の熱処理による結晶化を検討した。シリカの結晶には石英（クォーツ）、トリディマイト、クリストバライトの常圧安定相やコーサイトなどの高压安定相など、多くの結晶構造が存在し<sup>9)</sup>、平衡状態図では、石英が常温常圧で安定相とされている<sup>7,8)</sup>。一方、非晶質シリカの結晶化では、高温での失透現象でクリストバライトが生成することが一般に知られている。また、アルカリ金属を添加した場合に低温の 700℃ から結晶化が始まり、熱処理温度やアルカリ金属の成分および添加量により、石英、トリディマイト、クリストバライトが生成することが報告されている<sup>9)</sup>。しかしながら、アルカリ金属を添加して結晶化した場合、低温でも粒子の焼結や軟化が起り、球状を保ったまま結晶化することは困難である。また、アルカリ金属は、樹脂の硬化阻害や IC 配線の腐食の原因となるため、封止材では忌避される成分である。そこで、アルカリ金属以外の成分添加による非晶質球状シリカ粒子の結晶化を検討した。

図 5 は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 133ppm 含む低 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の球状シリカ粒子と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 4635ppm 含む高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の球状シリカ粒子を 900～1300℃ で 6h 保持して熱処理（HT）した場合の X 線回折パターンである。低 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子は 1300℃ で熱処理しても非晶質のままであったが、高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子では 1200℃ の熱処理で結晶性ピークが顕著に現れ、1300℃ 熱処理で非晶質が消失してクリストバライトの結晶相となっていることが判った。1300℃ で熱処理した場合、低 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子は塊状に固まっており、熱処理前後の形状を SEM（走査型電子顕微鏡）観察した結果、図 6 に示すように粒子同士が結合し

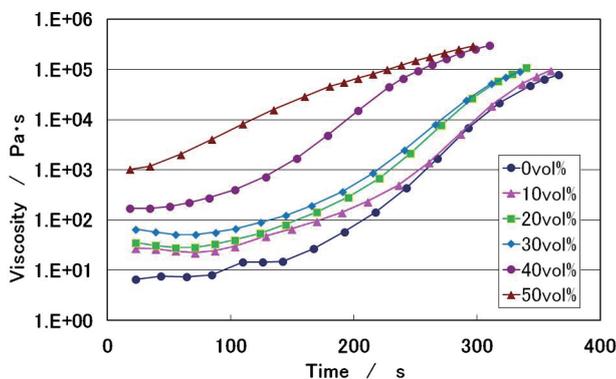


図 3 超微粒子と樹脂の混合物の粘度  
Viscosity of resin compound with ultrafine particles

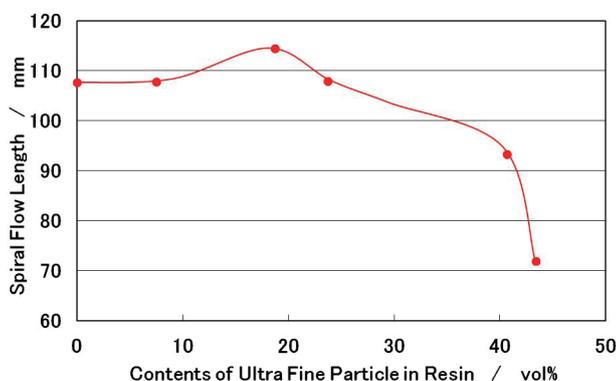
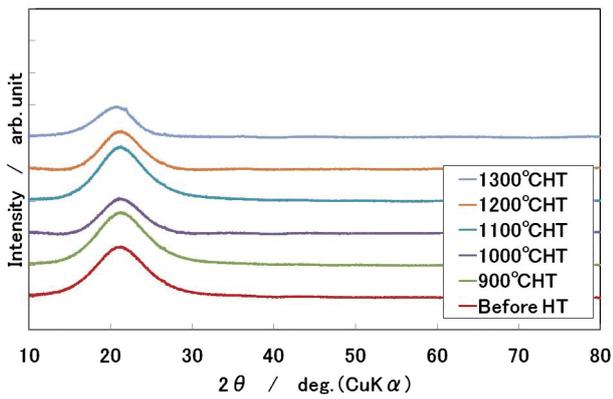
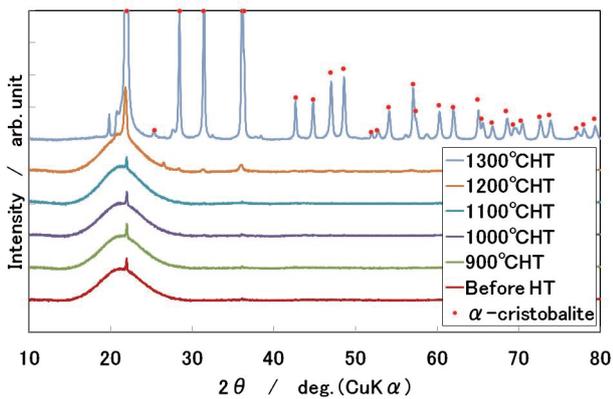


図 4 封止材の流動性に及ぼす超微粒子量の影響  
Effects of amounts of ultrafine particles on fluidity of semiconductor sealing agent

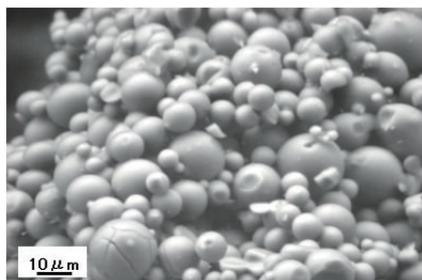


(a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content : 133ppm

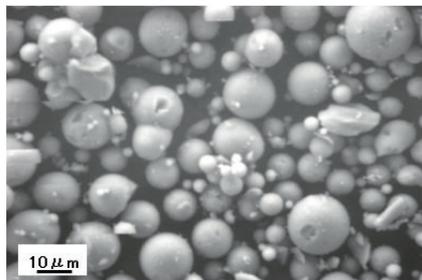


(b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content : 4635ppm

図5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量の異なる球状 SiO<sub>2</sub> 粒子の熱処理前後の X線回折パターン  
X-ray diffraction patterns of spherical SiO<sub>2</sub> particles before and after heat treatment



(a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content : 133ppm



(b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content : 4635ppm

図6 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量の異なる球状 SiO<sub>2</sub> 粒子の熱処理後の SEM 像  
Scanning electron micrograph of spherical SiO<sub>2</sub> particles after heat treatment

表1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量の異なる球状 SiO<sub>2</sub> 粒子の熱処理結果  
Results of heat treatment of sperical SiO<sub>2</sub> particles with different contents of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Sample		A	B	C	D	E	F	G	H
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> contents	ppm	133	148	232	1040	1720	2074	4635	7385
Crystallization to cristbalite		×	×	×	○	○	○	○	○
Specific gravity	Before heat treatment	2.21	2.22	2.22	2.21	2.21	2.22	2.22	2.23
	After heat treatment	2.20	2.21	2.22	2.33	2.29	2.32	2.32	2.33

始めていた。これに対し、高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子は、1300°C 熱処理後も流動性を保った粒子が得られ、SEM 観察でも粒子同士の結合はほとんど見られず、球状を保っていることが確認された。

この結果から、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が非晶質シリカのクリストバライトへの結晶化に影響していると考え、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量の異なる球状シリカ粒子を同様に熱処理した。その結果、表 1 に示すように Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量が 1000 ppm 以上のものでクリストバライトに結晶化した。熱処理後のサンプルの比重は、結晶化しなかったものでは非晶質シリカの比重の 2.21 とほとんど変わらなかった。これに対し、クリストバライトに結晶化したものはいずれもクリストバライトの比重 2.33 g/cm<sup>3</sup> とほぼ同じ値となり、粒子全体が結晶化していると考えられる。

これらの結果から非晶質シリカの結晶化に Al の存在が大きく影響していることが判った。Al の存在により非晶質シリカの結晶化が進んだ理由としては、網目構造を形成する非晶質シリカの Si 位置に Al が置換して起こると考えられる。4 配位の Al のイオン半径は 39 nm であり、4 配位の Si のイオン半径 26 nm に近い値であることから<sup>10)</sup>、非晶質シリカが形成する SiO<sub>4</sub> 四面体構造の Si の位置を Al が置換することが知られている<sup>11,12)</sup>。これは Al による Si の同形置換と呼ばれており、Si<sup>4+</sup> の位置に Al<sup>3+</sup> が入ることで、隣接する Si の結合手が余り、活性化された状態となる。この活性化された置換部分から、熱処理時に SiO<sub>4</sub> 四面体構造の再配列が起こり、クリストバライトへの結晶化が進んだと考えられる。

このようにして得られた球状クリストバライト粒子の高温での挙動を調べるため、1300°C で熱処理した粒子の示差熱分析 (DTA) を行った。その結果、図 7 に示すように 240°C から吸熱のピークが見られた。クリストバライト結晶は、200 ~ 250°C の間で α-クリストバライトから β-クリストバライトに相転移が起こることが知られており、この吸熱ピークはクリストバライトの相転移によるものと考えられる<sup>13-18)</sup>。

また、エポキシ樹脂に熱処理前後の粒子を混合し、200°C で硬化させて得られた成形体の熱膨張を測定した結

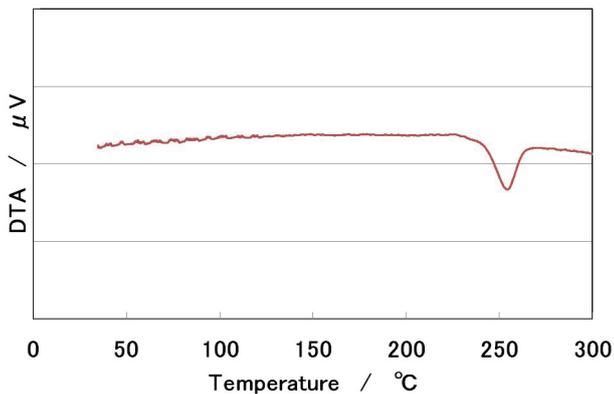


図7 球状クリストバライト粒子の示差熱分析  
Thermal differential analysis of spherical cristobalite particles

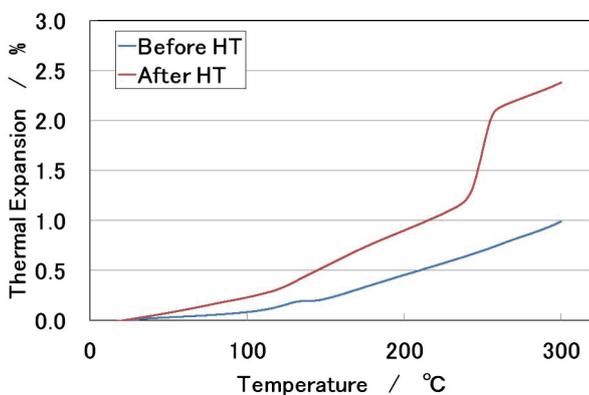


図8 球状クリストバライト粒子を用いた樹脂コンパウンドの熱膨張  
Thermal expansion of resin and spherical cristobalite particles compound

果を図8に示す。熱処理前の非晶質のシリカ粒子を用いた成形体の場合、室温から300°Cの範囲でほぼ直線的に熱膨張しており、全体に熱膨張率が低い。これに対し、熱処理後のクリストバライト粒子を用いた成形体では、非晶質に比べて熱膨張率が大きく、更に240°Cで熱膨張が大きく増大する変化が見られた。この熱膨張の変化は、DTAで見られた吸熱反応の温度と一致しており、クリストバライトの $\alpha$ 相から $\beta$ 相への相転移により、結晶構造の変化に伴う熱膨張が起こったものと考えられる。

以上のようにAlを含有する非晶質シリカを熱処理することで、球状のクリストバライト粒子を得ることができた。また、得られた球状クリストバライト粒子は、非晶質の球状シリカよりも高い熱膨張率を有することを確認することができた。

### 3. 結 言

球状シリカ粒子は、半導体封止材用のフィラーとして、今後も広く使用されると予想されるが、求められる要求が更に多様化していくものと考えられる。半導体チップの高性能・高集積化、半導体パッケージの小型・薄肉化に伴い、フィラーの微細化へのニーズが高まっており、これに対応するためには、数 $\mu\text{m}$ あるいはそれ以下の粒径の粒子で構成されるフィラーで高流動性を実現することが必要となる。検討した超微細粒子の制御は、フィラーの構成粒子が小さくなるほど流動性への影響も、より大きくなると考えられ、今後更に重要な技術となる可能性が高い。

また、結晶性シリカであるクリストバライト粒子は、従来の非晶質シリカの球状粒子よりも高い熱膨張係数を有するため、非晶質シリカと併用することにより、封止材の熱膨張率を制御するために有効なフィラーであると考えられる。また、結晶性であることから従来の非晶質シリカと比べて、高熱伝導であるため半導体チップの放熱効率を高める効果も期待される。クリストバライト球状粒子については、今後も更に樹脂と混合した際の評価を進めるとともに利用技術についても検討をしていく。

#### 参照文献

- 1) 福井太郎：松下電工技報。(Feb), 9 (2004)
- 2) 中村正志：松下電工技報。54 (3), 11 (2006)
- 3) 福井太郎 ほか：日立化成テクニカルレポート。(40), 13 (2003)
- 4) Suzuki, M. et al.: Powder Technology. 118, 53 (2001)
- 5) 鈴木道隆：粉体工学会誌。40 (5), 348 (2003)
- 6) 貫井昭彦：セラミックス。20 (4), 266 (1985)
- 7) 平野真一 ほか：セラミックス。14 (3), 279 (1979)
- 8) 桐山良一：セラミックス。15 (11), 881 (1980)
- 9) 藤野茂：New Glass。20 (1), 19 (2005)
- 10) Shannon, R. D. et al.: Acta Cryst. B25, 925 (1969)
- 11) Furuyama, S. et al.: Bull. Chem. Soc. Jpn. 53 (11), 3039 (1980)
- 12) Greaves, G. N. et al.: J. Non-Cryst. Solid. 192&193, 405 (1995)
- 13) 樋口昌史：日本セラミックス協会学術論文誌。105 (5), 385 (1997)
- 14) Cohen, Lewis H. et al.: J. Am. Ceram. Soc. 58 (5-6), 206 (1975)
- 15) Hofmeister, Anne M. et al.: J. Non-Cryst. Solid. 358, 1072 (2012)
- 16) Majumdar, A. J. et al.: J. Phys. Chem. Solids. 25, 1487 (1964)
- 17) Leadbetter, A. J. et al.: Philosophical Magazine. 33 (1), 105 (1976)
- 18) Hand, R. J. et al.: Thermochimica Acta. 318, 115 (1998)



佐藤 裕 Yutaka SATO  
先端技術研究所 新材料・界面研究部  
主幹研究員  
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511



阿江正徳 Masanori AE  
新日鉄住金マテリアルズ(株)  
マイクロンカンパニー



矢木克昌 Katsumasa YAGI  
新日鉄住金マテリアルズ(株)  
マイクロンカンパニー



徳田尚三 Syouzou TOKUDA  
新日鉄住金マテリアルズ(株)  
マイクロンカンパニー



田中睦人 Mutsuhito TANAKA  
新日鉄住金マテリアルズ(株)  
マイクロンカンパニー