

COPNA 樹脂/E ガラスクロス系積層板の信頼性

Reliability of the Laminate from COPNA Resin/E-Glass Fabrics System

那和一成 / Kazunari Nawa・未来技術研究所 エレクトロニクス基盤研究部 副主任研究員

大北雅一 / Masakazu Ohkita・未来技術研究所 エレクトロニクス基盤研究部 主任研究員

要 約

縮合多環多核芳香族系樹脂(COPNA樹脂, SKレジン®)を一般的なEガラスクロスで補強した銅張積層板は、高いガラス転移点(T_g : 255°C), 低い比誘電率(ϵ : 4.2), そして、極めて小さな線膨張係数(XY方向: 5-7 ppm, Z方向: 29 ppm)を示す。本研究では、まず、COPNA樹脂/Eガラスクロス系積層板の極めて小さな線膨張係数を、複合則を用いて理論的に解明した。次に、この積層板の電氣的信頼性を、高温高湿度定バイアス試験、プレッシャークッカー試験、熱衝撃試験、冷熱サイクル試験およびスルーホール間マイグレーション試験によって評価した。その結果、現在最も信頼性が高い材料であると評価されているシアネート変性マレイミド系積層板と比較して、同等かそれ以上の信頼性を示すことがわかった。

Synopsis

Reliability of the COPNA resin laminate which exhibited a high glass transition temperature of 255 °C, a low dielectric constant of 4.2, and small coefficients of thermal expansion (CTE) of 5-7 ppm (xy-axis) and 29 ppm (z-axis) was evaluated by temperature-humidity-bias test, pressure-cooker test, heat-shock test, heat-cycle test, and conductive-anodic-filament test. The laminate exhibited higher reliability than the bismaleimide-triazine resin laminate which has been considered to exhibit the highest reliability among laminates. In this paper, small CTEs of the COPNA resin laminate are clarified by using a theoretical model for uni-axially reinforced composites.

1. 緒 言

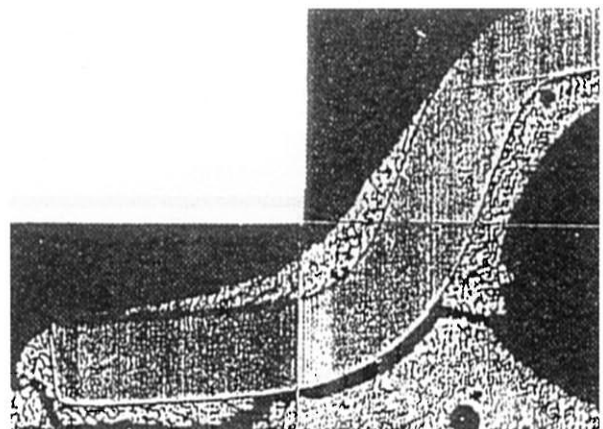
プリント配線板の高密度多層配線技術の急速な進歩にもなって、コア材となる銅張積層板への要求特性が厳しくなった。Guiles は、次世代の銅張積層板に要求される特性を第1表のように予言している¹⁾。熱プレス成形、ドリル加工およびハンダリフローによって大きな熱ストレスが加えられる積層板にとって、ガラス転移点(T_g)と線膨張係数(CTE)は、高い信頼性を示すための鍵となる特性である。最近の実装技術では、LSIをハンダ実装したプリント配線板が熱ストレスを受けると、その接合部分にクラックが発生すること(第1図)²⁾が問題となっているが、この原因は、LSIパッケージのCTE(6 ppm)と、FR-4グレードの積層板のXY方向のCTE(14-16 ppm)とのミスマッチングと

考えられており、積層板のCTEの低減が課題とされている。この問題を解決するために、積層板の特性を第1表に近づける技術動向が生まれ、耐熱性と低CTE性を兼ね備える材料が上市されるようになったが^{2),3)}、これらの材料は、いくつかの欠点を抱えている。まず、補強材にシリカ含有率の高いガラスクロスを用いているため、穴あけ加工が困

第1表 要求される積層板特性

Table 1 Required properties of the laminate

特 性	値	理 由
T_g (°C)	260	寸法安定性
CTE (XY 方向: ppm)	6	CTE の整合性
(Z 方向: ppm)	35	
比誘電率	3.0	伝搬速度向上



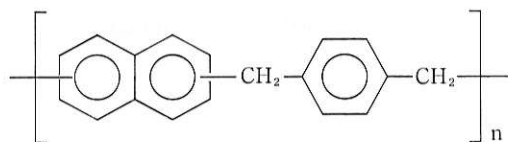
第1図 ハンダ接合部のクラック²⁾

Fig.1 Cracks of a solder joint

難である。また、マトリックスにエポキシ樹脂を使用するため T_g が $160\sim 180^\circ\text{C}$ にとどまる。これらの点から考えても、次世代の材料として満足しうる特性を有する積層板を、我々は未だに持ち得ていない。

縮合多環多核芳香族系樹脂 (COPNA 樹脂, SK レジン[®] : 第2図) を一般的な E ガラスクロスで補強した銅張積層板は、第2表に示すように、高いガラス転移点 (T_g : 255°C)、低い比誘電率 (ϵ : 4.2)、そして、極めて小さな線膨張係数 (XY 方向 : $5\sim 7$ ppm, Z 方向 : 29 ppm) を示すことを我々は最近の研究で見出し⁽⁴⁾⁽⁵⁾、多層プリント配線板材料としての COPNA 樹脂/E ガラスクロス系プリプレグと銅張積層板のサンプルワークを開始した。この積層板は、 T_g と CTE が第1表に示す理想的な積層板特性の値に近い。ため、実使用時での高い信頼性を発揮することが期待される。

本研究では、まず、COPNA 樹脂/E ガラスクロス系積層板の極めて小さな CTE を複合理論を用いて理論的に考察し、次に、この積層板の電気的信頼性を、高温高湿度定バイアス試験、プレッシャークッカー試験、熱衝撃試験、冷熱サイクル試験およびスルーホール間マイグレーション試験によって評価し、従来材料と比較検討を行ったのでこれを報告する。



第2図 COPNA樹脂(SKレジン[®])

Fig.2 Chemical structure of COPNA-resin

第2表 積層板の特性

Table 2 Properties of the laminates

	COPNA 樹脂系	マレイミド樹脂系	エポキシ樹脂系
$T_g(^\circ\text{C})$	255	223	130
比誘電率	4.2	4.4	4.5
CTE : XY (ppm)	5~7	13~16	14~16
Z (ppm)	29	50	60
吸水率 (wt %)	0.15	0.15	0.07

2. 実験

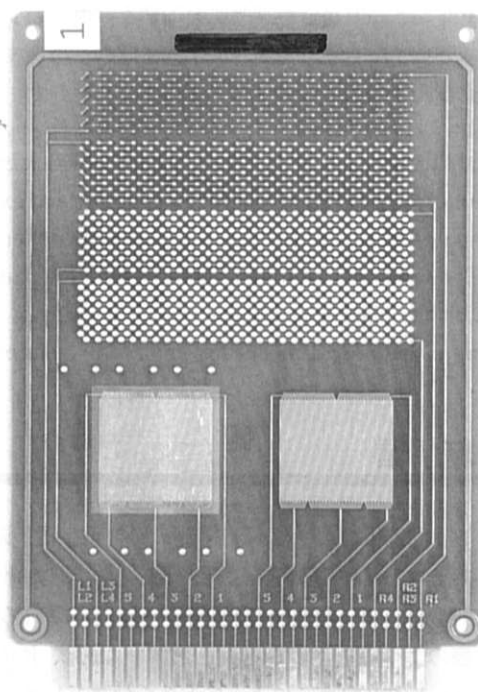
2-1 供試材

E ガラスクロスで補強し、樹脂含有率 42 wt %, 大きさ $340\times 340\times 1.6$ mm からなる COPNA 樹脂両面銅張積層板を使用した。また、比較材として、COPNA 樹脂系と同等グレードの E ガラスクロスを用いて補強したエポキシ材 (FR-4 グレード)⁽⁶⁾ と、シアネート変性マレイミド材⁽⁷⁾ を使用した。シアネート変性マレイミド材は、耐熱性、低比誘電率および高信頼性を兼ね備えた材料で、現時点では、高

密度配線に最も適した材料であるという評価をうけている。実験に使用した積層板の特性は、第2表に示した。

2-2 評価用プリント配線板の作製

評価に使用した楕形電極、連続スルーホール電極および孤立スルーホールは、湿式エッチング法、ドリル加工法、無電解めっき法および電解めっき法を用いて両面銅張積層板上に形成した。配線ルールは以下のように定めた。楕形電極に関しては、配線幅/配線間隔がそれぞれ $100\ \mu\text{m}/100\ \mu\text{m}$, $200\ \mu\text{m}/200\ \mu\text{m}$ からなること、また、連続スルーホール電極に関しては、直径がそれぞれ、0.3, 0.5, 0.7, 0.9 mm の4種類のものをそれぞれ 319 穴連続接続することとした。また、孤立スルーホールは、直径 0.7 mm のものを、壁面間距離が 1 mm になるように形成した。この評価に使用したプリント配線板を第3図に示す。



第3図 信頼性評価用プリント配線板

Fig.3 Printed wiring boards for reliability evaluation

2-3 信頼性の評価方法

両面銅張積層板に関して検討すべき信頼性評価項目は多いが、本研究では実使用時での電気的信頼性に重点を置き、下記の5項目に関して加速試験を行った。楕形電極の絶縁信頼性は、高温高湿度定バイアス試験およびプレッシャークッカー試験による表面抵抗の低下によって評価した。連続スルーホール電極の接続信頼性は、熱衝撃試験および冷熱サイクル試験による連続スルーホールの抵抗増加率によって評価した。また、スルーホールの絶縁信頼性は、CAF (Conductive Anodic Filament) 試験による抵抗の低下に

よって評価した。

(1) 楕形電極の高温高湿度定バイアス試験

高温高湿度定バイアス試験では、温度 85°C、湿度 85 % の条件下で、楕形電極に直流 50 V を印加し、抵抗の低下を測定した。

(2) 楕形電極のプレッシャークッカー試験

プレッシャークッカー試験では、楕形電極を温度 121°C、圧力 2 気圧、相対湿度 100 % の条件下に一定時間保持した後の抵抗の低下を測定した。

(3) 連続スルーホール電極の熱衝撃試験

熱衝撃試験では、1 サイクルを 260°C/5 秒間のシリコンオイル浸せきと 20°C/20 秒間のトリクロロエタン浸せきとし、スルーホール電極の抵抗増加率のサイクル数依存性を測定した。サイクル数は 1000 とした。

(4) 連続スルーホール電極の冷熱サイクル試験

冷熱サイクル試験では、1 サイクルを -65°C/30 分間保持と 125°C/30 分間保持とし、熱衝撃試験と同様に、スルーホール電極の抵抗増加率のサイクル数依存性を測定した。サイクル数は 1000 とした。

(5) スルーホールの CAF 試験

スルーホールの CAF 試験では、温度 85°C、湿度 85 % の条件下で、孤立スルーホール間に直流 300 V を印加し、抵抗の低下を測定した。

3. 結果と考察

3-1 複合則を用いた線膨張係数の理論的考察

COPNA 樹脂/E ガラスクロス系積層板は、XY 方向の CTE が 5-7 ppm、Z 方向の CTE が 29 ppm と従来材と比較してほぼ 1/2 程度の非常に小さな値を示す。一般に、複合材料の線膨張係数に関する優れた理論式は多く、この理論式はマトリックスと補強材の CTE、ヤング率、ポアソン比、体積分率から表されることが多い⁸⁾⁻¹¹⁾。また、補強材の形状は、大きく分けて球状¹¹⁾、短繊維状¹²⁾、そして長繊維状^{11), 13), 14)}からなり、それぞれの補強材を用いた複合材料に関する理論式がいくつか提唱されている。これらの理論的研究に関しては、計算値と実測値との整合性がしばしば論じられ、理論式に修正が加えられることにより、優れた理論式となることが多い。

また、樹脂を長繊維を用いて一方向に補強した、一方向強化材と呼ばれる複合材料は、力学強度や CTE に関して実用上十分な特性を示す材料として工業的に広く用いられており、特に優れた理論式が提唱されている^{13), 14)}。本項では、一方向強化材における代表的な理論式(次式)を用い、COPNA 樹脂/E ガラスクロス系積層板の CTE を計算し、実測値との整合性を論ずることを試みた。

$$\alpha_L = (\alpha_f E_f V_f + \alpha_m E_m V_m) / (E_f V_f + E_m V_m)$$

$$\alpha_T = (1 + \nu_f) \alpha_f V_f + (1 + \nu_m) \alpha_m V_m - \alpha_L \nu_L$$

α_L : 積層板の繊維方向の CTE,

α_f : ガラスファイバーの CTE,

E_f : ガラスファイバーのヤング率,

V_f : ガラスファイバーの体積分率,

ν_f : ガラスファイバーのポアソン比,

ν_L : 積層板の繊維方向のポアソン比

α_T : 積層板の垂直方向の CTE

α_m : マトリックスの CTE

E_m : マトリックスのヤング率

V_m : マトリックスの体積分率

ν_m : マトリックスのポアソン比

($\nu_L = \nu_f V_f + \nu_m V_m$ から計算)

構成材料である COPNA 樹脂と E ガラスの CTE、ヤング率、ポアソン比を第 3 表に示す¹⁵⁾。比較材としての FR-4 グレードのエポキシ樹脂の特性を併記する。これらの値を用いて求めた CTE の計算値と実測値とを第 4 表に示す。COPNA 樹脂/E ガラスクロス系においては、XY 方向と Z 方向の CTE の計算値と実測値とが非常によい一致を示すことがわかった。また、比較材としてのエポキシ樹脂/E ガラスクロス系においても同様に、計算値と実測値とに非常によい一致が見られた。この結果より、COPNA 樹脂/E ガラスクロス系の小さな CTE は、理論的な見地からも支持されることが裏付けられる。

第 3 表 材料の物理定数

Table 3 Physical properties of resins and E-glass

	COPNA 樹脂	エポキシ樹脂	E ガラス
CTE (ppm)	40	75	5.6
ヤング率 (GPa)	2.0	4.0	74
ポアソン比	0.33	0.3	0.22

第 4 表 CTE の計算値と実測値の比較

Table 4 Comparison between calculated CTEs and experimental CTEs

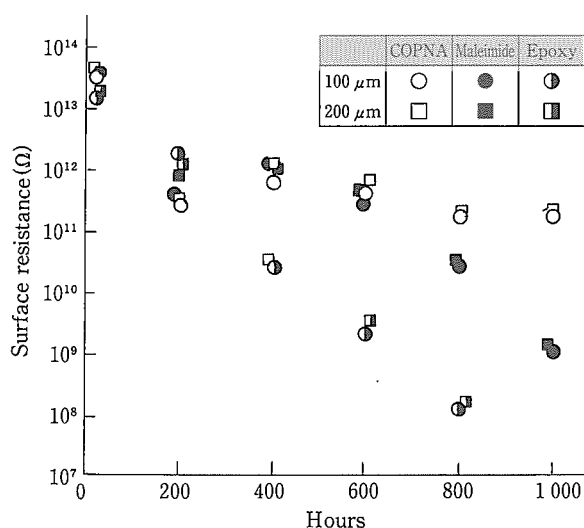
	樹脂分率 (vol %)	CTE			
		XY (ppm)		Z (ppm)	
		計算値	実測値	計算値	実測値
COPNA/E ガラス系	61	7.0	5-7	33	29
エポキシ/E ガラス系	66	12.5	14	63	60

3-2 楕形電極の信頼性

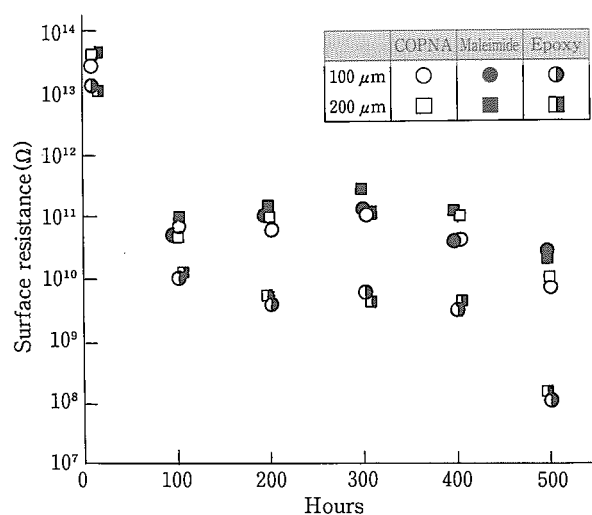
高温高湿度定バイアス試験結果とプレッシャークッカー試験結果を第 4 図に示す。まず、高温高湿度定バイアス試験結果(第 4 図(a))について述べる。試験開始直後は、いずれの材料系の楕形電極も $10^{13} \Omega$ 以上の抵抗値を示したが、時

間が経過するにつれて抵抗値は低下した。エポキシ樹脂系は、抵抗値の低下が大きく、800時間後には、 $10^9\Omega$ 以下になった。マレイミド樹脂系は、エポキシ樹脂系より抵抗の低下速度は遅く、1000時間後に $10^9\Omega$ 以下となった。これに対してCOPNA樹脂系は、1000時間後も $10^{12}\Omega$ 程度の抵抗を維持した。したがって、COPNA樹脂系はマレイミド樹脂系よりも1000時間後の抵抗値が3桁程度高く、絶縁信頼性に優れることが明らかになった。

次に、プレッシャークーラー試験結果(第4図-(b))について述べる。高温高湿定バイアス試験結果と同様に、試験開始直後は、いずれの材料系の楕形電極も $10^{13}\Omega$ 以上の抵抗値を示したが、時間が経過するにつれて抵抗値は低下した。エポキシ樹脂系は、100時間後に $10^{10}\Omega$ まで抵抗値が低下



(a) THB test



(b) PC test

第4図 楕形電極の信頼性

100 μm および 200 μm は、それぞれ、配線幅/配線間隔 = 100 μm/100 μm および 200 μm/200 μm を表す

Fig.4 Reliability of comb-electrodes

し、500時間後には $10^8\Omega$ 以下となった。COPNA樹脂系とマレイミド樹脂系とは類似の抵抗の低下挙動を示し、500時間後には、両系とも $10^{10}\Omega$ 程度の抵抗値を保っていることがわかった。この楕形電極による評価から、COPNA樹脂プリント配線板は、マレイミド系材料と同等かそれ以上の表面抵抗の絶縁信頼性を有すると言える。また、これらの試験では、楕形電極の配線幅の違いによる信頼性の違いはほとんど見られなかった。

3-3 連続スルーホール信頼性

3-3-1 熱衝撃試験

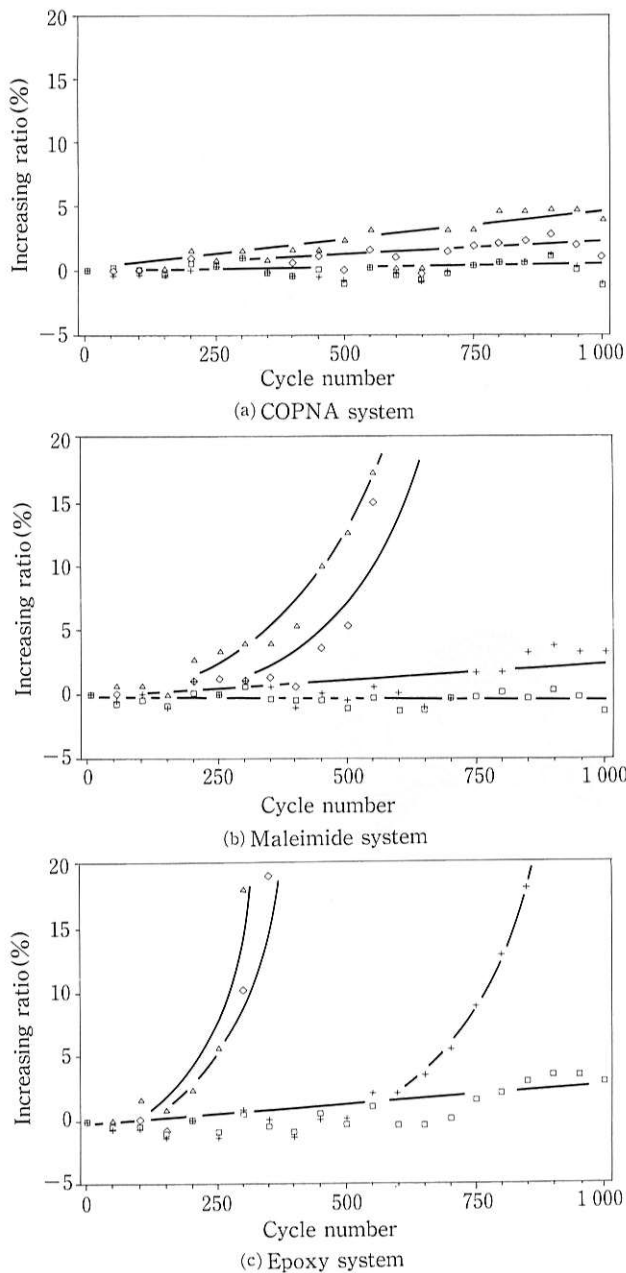
COPNA樹脂系、マレイミド樹脂系およびエポキシ樹脂系におけるスルーホール抵抗増加率のサイクル数依存性を第5図に示す。COPNA樹脂系(第5図-(a))においては、いずれのスルーホール径においても1000サイクル後の抵抗増加率が4%以下で、熱的に安定したスルーホール接続性を示すことがわかった。マレイミド樹脂系(第5図-(b))においては、直径0.7 mmと0.9 mmの系はサイクル数の増加とともに抵抗値が著しく増大し、600サイクル後に断線が発生した。エポキシ樹脂系(第5図-(c))においては、直径0.9 mm、0.7 mm、そして0.5 mmの系において断線が発生した。断線に至ったサイクル数を第5表に示す。この表から、エポキシ樹脂系のスルーホールの接続信頼性の低下が最も大きく、また直径が大きな系ほど断線が発生しやすいことがわかった。

断線発生後の直径0.7 mmのスルーホール断面SEM写真を第6図に示す。エポキシ材とマレイミド材は、スルーホールめっきのコーナー部分に破断が発生していることがわかった(図中丸印)。この破断は、積層板のXY方向およびZ方向の線膨張係数(CTE)の違い(第2表)に起因するものと考えられる。エポキシ材やマレイミド材は、CTEがCOPNA樹脂材の2倍程度であるため、熱衝撃によるスルーホールの膨張収縮量が大きく、スルーホール内壁の銅めっきに加わる熱応力が大きくなる。その結果、サイクル数の増大とともに銅めっき部が疲労破壊し、断線が発生したのと考えられる。これに対して、COPNA樹脂系は、CTEが非常に小さいため、熱衝撃による積層板の膨張収縮量が小さい。したがって、スルーホールに加えられる熱応力が小さくなり、安定した接続信頼性が得られると結論される。

3-3-2 冷熱サイクル試験

スルーホール直径が0.7 mmの場合の各材料系のスルーホール抵抗増加率のサイクル数依存性を第7図に示す。1000サイクル後の抵抗増加率は、エポキシ系が4%と最も大きく、次いでマレイミド系が3.5%、そしてCOPNA樹脂系は2%であった。冷熱サイクル試験の結果からもCOPNA樹脂系のスルーホール抵抗の安定性が示され、熱衝撃試験の結果と同様に、COPNA樹脂系は熱的に非常に安定したスルーホール接続性を示すことが明らかになった。この冷

熱サイクル試験における COPNA 樹脂系の高い接続信頼性も、熱衝撃試験の項で述べたように、COPNA 樹脂系の CTE が小さいことに起因すると考えられる。



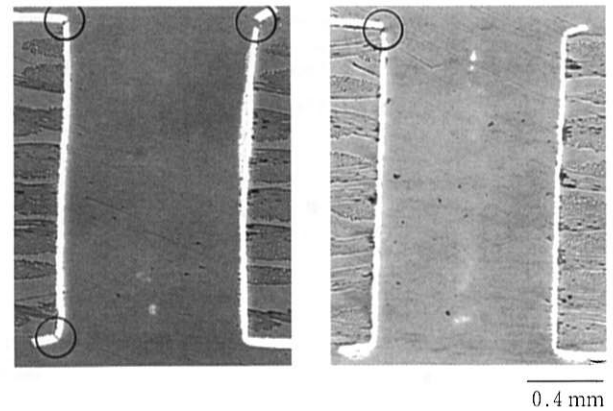
第5図 スルーホール抵抗増加率のサイクル数依存性
スルーホール径：0.9 mm(Δ), 0.7 mm(\diamond),
0.5 mm(+), 0.3 mm(\square)

Fig.5 Increasing ratio of through-hole resistance by heat-stock test

第5表 断線に至るサイクル数

Table 5 Cycle numbers when a break was observed

材料系	直 径 (mm)			
	0.3	0.5	0.7	0.9
COPNA 樹脂系	—	—	—	—
マレイミド樹脂系	—	—	600	600
エポキシ樹脂系	—	900	400	300

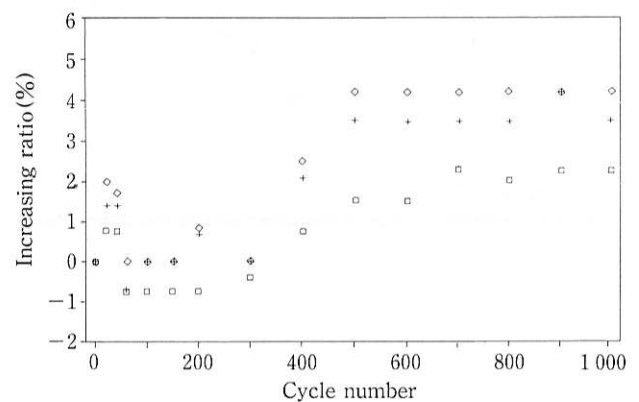


(a) Epoxy system

(b) Maleimide system

第6図 断線発生後のスルーホール断面の SEM 像

Fig.6 Cracks of through-hole copper-plates



第7図 冷熱サイクル試験による抵抗増加率

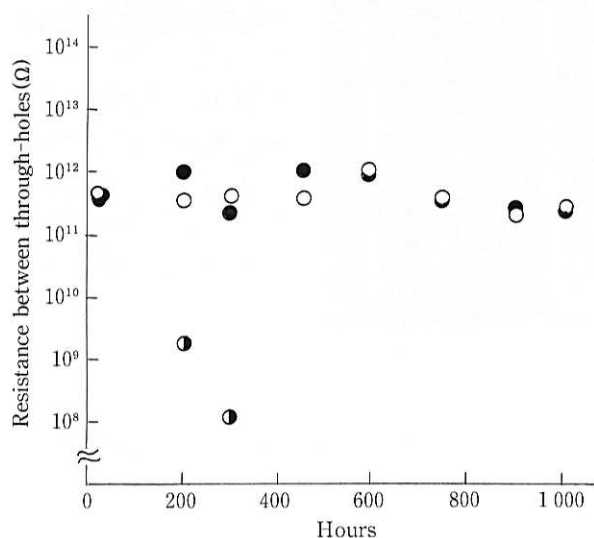
エポキシ系(\diamond), マレイミド系(+), COPNA 系(\square)

Fig.7 Increasing ratio of 0.7mm-diameter system

3-4 CAF 試験による信頼性

積層板におけるイオンマイグレーション現象は、ガラスクロスと樹脂の界面を銅イオンが正極側から負極側へ移動する現象で、イオンマイグレーション性が高いと、移動した銅イオンの影響で、正極側と負極側とが短絡するといった問題が起こる。

温度 85°C、湿度 85% の条件下で、壁面間距離 1 mm の孤立したスルーホールに直流 300 V を印加した際の、スルーホール間抵抗の時間依存性を第8図に示す。エポキシ樹脂系は、300 時間後には抵抗が $10^8 \Omega$ 以下となったが、COPNA 樹脂系とマレイミド樹脂系は、1000 時間経過後も、電圧印加直後の抵抗値 (10^{11} – $10^{12} \Omega$) を維持することがわかった。したがって、COPNA 樹脂系は、マレイミド樹脂系とほぼ同等の優れた耐マイグレーション性を示すことがわかった。



第8図 CAF試験によるスルーホール間抵抗の時間依存性
エポキシ系(●), マレイミド系(●), COPNA系(○)

Fig.8 Decrease of through-hole resistance by CAF test
Epoxy(●), Maleimide(●), COPNA(○)

4. まとめ

COPNA 樹脂/E ガラスクロス系積層板は、第2表に示すように耐熱性に優れ、CTEが極めて小さい材料である。本研究において、COPNA 樹脂/E ガラスクロス系積層板の

低CTE性が複合則に支持されることを証明した。また、信頼性試験を行った結果を一覧として第6表に示す。COPNA 樹脂系材料は、エポキシ系材料と比較すると、実施した全ての試験において優れた信頼性を示すことがわかった。また、マレイミド系材料と比較すると、高温高湿度定バイアス試験、熱衝撃試験そして冷熱サイクル試験では優れた信頼性を示し、プレッシャークック試験とCAF試験では、ほぼ同等の信頼性を示すことがわかった。COPNA 樹脂系積層板の優れた電氣的信頼性は、この積層板の高いガラス転移点と低い線膨張係数によるものと考えられる。

第6表 積層板の信頼性試験結果

Table 6 Evaluation of reliability of the laminates

	COPNA	マレイミド	エポキシ
THB 試験	優	良	標準
熱衝撃試験	優	良	標準
冷熱サイクル試験	優	良	標準
PC 試験	良	良	標準
CAF 試験	良	良	標準



那和一成 / Kazunari Nawa

未来技術研究所 エレクトロニクス基盤研究部
副主任研究員

(問合せ先: 06(489)5730)

参考文献

- 1) C.L.Guiles, Electronic Manufacturing, Oct., 41(1988)
- 2) 山田理子, 坂本裕之, 小野利夫, 木暮直之, 第8回路実装学会予稿集, 83(1994)
- 3) 倉橋堯男, 野田雅之, 電子材料, 10月号, 59(1995)
- 4) K.Nawa and M.Ohkita, IEEE, CPMT, part B, 18, 691(1995)
- 5) K.Nawa and M.Ohkita, Circuit World, 22, 16(1996)
- 6) 住友ベークライト, 技術資料(1994)
- 7) BT レジン, 三菱ガス化学(1996)
- 8) 宮入裕夫, 複合材料の辞典, 朝倉書店, 第4章(1991)
- 9) プラスチック基複合材料を知る辞典, 日本複合材料学会編(1986)
- 10) G.Lubin, Handbook of Composites, Van Nostrand Reinhold Company(1982)
- 11) 小野木重治, 高分子と複合材料の力学的性質, 第7章(1978)
- 12) 小野木重治, 高分子と複合材料の力学的性質, 第8章(1978)
- 13) R.A.Sharpley, J.Composite Mater., 2, 380(1968)
- 14) 中沢興三, 大塚雅彦, 梅川莊吉, 日本金属学会誌, 36, 1168(1972)
- 15) 日東紡織, 技術資料(1990)