

### 第三章、文獻回顧

#### 3.1 薄膜試片測試相關文獻相關文獻：

2002年王閔生[1]學長發現，polyimide材料在不同應變率下拉伸時，拉伸速率越快，材料的剛性也越強，破壞強度越高。且polyimide材料延展性相當好，所以當拉伸速率越慢時，越容易發生頸縮（necking）的現象，並且同時造成破壞拉伸應變越大。由polyimide在不同的溫度下拉伸也發現，當溫度不斷的升高，由於polyimide材料延展性很好，破壞拉伸應變也會比常溫高出很多，而破壞應力會明顯的下降。在潛變的測試方面，可以發現到溫度越高以及應力等級不斷的升高的時候，polyimide材料的潛變應變會不斷的增加，時間和應變率的曲線也會隨著越來越陡峭。

2003年陳冠中[2]學長發現，底填膠在拉伸速率越快的情況下，破壞應力較高。相對的，拉伸速率越慢，試片承受軸向拉伸的時間越久，破壞應變也較長。底填膠材料的破壞面隨破壞的溫度而有不同的變化，玻璃轉換溫度是其中的分界點，在這個溫度上下破裂面明顯的不同，換句話說，破壞機制也不同。在高等級的溫溼度環境下，溼度在底填膠材料內的擴散可以發現，假設擴散係數為常數下實驗，僅有極短的時間底填膠的吸濕行為是遵守費氏吸濕曲線。顯示在整個吸濕的過程中，擴散係數是和濃度相關而非是一個固定的常數。

2001年簡嘉南[3]學長發現，BT材料在應變率越快的情況下，剛性越強，並且BT材料在應變率變快後有脆性的轉移，破壞強度也越高，破壞拉伸應變也越大。破壞拉伸應變變大的原因是BT材料發生脫層破壞，造成試片層間的分離撕裂，由於脫層延伸，因此在拉伸速率越快的情況下，材料破壞拉伸應變越大。

2001年許永昱[4]學長發現，FR4基板在同樣的環境條件下，較慢知夾

頭速率可以得到較高之最大負載與最大位移。在溫度較高的乾燥環境下，會使FR4基板的最大負載降低。因為在乾燥的環境下，會使FR4基板發生硬化與脆化，而在高溫下，更容易使材料發生熱老化、物理膨脹及介面分子結構變化，導致介面黏著強度喪失，使破壞更容易發生。在高溫的環境下，溼度的影響對底膠填充材料與FR4面黏著之介面影響有限，但對防焊漆與FR4基板間介面強度，有較顯著的影響，因為水氣比較容易由防焊漆和FR4基板之間滲入。

### 3.2異向性導電膠膜製程及使用特性相關文獻：

Kazuyuki等[5]學者提到，異向性導電材料主要可以分為兩大類，分別是異向性導電膠膜以及異向性導電膏（anisotropic conductive paste, ACP）。異向性導電膠膜一般形狀是由兩層結構組成，和雙面膠帶的結構很相似，膠膜外另外多加一層可以保護膠材，並可以使膠材在纏繞的時候不會互相黏結在一起；異向性導電膏是呈現液體狀，使用時要將它塗佈於表面並在高溫下進行固化。兩種異向性導電材料各有它的優缺點，表(3.1)是兩種異向性導電膠材料各方面的比較。從比較中我們可以瞭解到，異向性導電膠膜的售價比異向性導電膏高出許多，且異向性導電膠膜在開封後必須在三天內立刻使用完畢，並且還比較薄，容易脆裂。但卻可以廣泛的用於細間距的封裝上面，且玻璃轉換溫度比較高，可以忍受比較高溫的環境。

1998年Kristiansen及Liu[6]兩學者發現，異向性導電膠用於晶片-玻璃接合技術時，熱固性比熱塑性的接著劑具有較好的穩定性以及可靠度。並且也提到當異向性導電膠膜運用在晶片-玻璃接合技術的時候，業界非常喜歡使用紫外光（UV）來固化膠材，因為紫外光具有高能量並且可以穿過透明玻璃，因此在室溫的環境下即可快速固化膠

材。

1993年Mckenna及Moore[7]學者研究發現黏著力的強度與膠材本身的機械性質、固化的程度、黏著面產生的氣泡數量以及黏著表面的狀況有很大的相關；1999年Watanabe[8]學者發現異向性導電膠膜的材料性質對構裝產品可靠度的影響很大，尤其是跟黏著強度相關的材料性質。1999年Liu[9]學者發現在黏著時所產生的氣泡會對黏著力的強度產生不良的影響，並降低整個構裝產品的信賴性。

1998年Chuks等[10]學者發現，異向性導電膠膜的導電電阻和金屬墊片之間的導電粉體數量多寡、是否成功的移去導電粉體上下接觸面的保護膜、以及導電粉體受到接合壓力後變形的情況有很大的相關性。

2002年Chang等[11]學者發現，異向性導電膠膜的導電能力與固化時間、固化溫度以及固化時間有相關。從玻璃轉換溫度的變化可以發現，固化溫度到達一定溫度之後，再提高溫度便對玻璃轉換溫度的影響不大，表示膠材已經完全的固化完成，因此，不會再受到固化溫度而影響導電的行為。在固化時間方面，隨著固化時間的增加，膠材可以更充分的得到固化，材料性質也比較穩定，因此導電效果更好。

2002年Chan等[12]學者發現，異向性導電膠在接合（boning）的過程中，導電粉體在尚未完全固化（curing）前可以在基材內（matrix）自由的遊動。在游動的過程中，因為金屬墊片（pad）表面和導電粉體間發生摩擦，所以很容易造成導電粉體失去導電的效能，如果可以在導電粉體表面再加上第三層的保護層，則可以大大的減少這個情況的發生，並可以更完全的減少左右兩側粒子間互相導電的情形。因此，含有第三層保護層的導電粉體不僅可以提高導電能力，降低電阻，並且電阻的穩定度也比沒有第三層保護層的導電粉體高很多；除

此之外，也可以發現有第三層保護膜的導電粉體較軟，可以幫助導電粉體抵抗過大的接合力量（bonding force），因此電阻值不因接合力量而有很大的變化。

Chan等[12]學者也發現，在固化時所施予的壓力會對異方性導電膠的導電能力造成很大的影響。接合力量太小的時候，導電粉體和墊片之間的接觸面積不大，因此導電能力不佳，電阻值很大。隨接合力量逐漸上升，導電粉體與墊片的接觸面積也逐漸加大，導電情況越來越良好，電阻也降低下來。但接合力量到達一個定值後，電阻值又再度的上升，表示導電能力又開始減退。其中的原因是接合力量過大，使得導電粉體受到過度的擠壓，表面金屬層發生裂痕，而降低了導電的能力。

1999年Gupta等[13]學者發現，金屬表面會因為有機污染或是溼度侵入而降低表面自由能（surface energy）。2001年Liong及Wong[14]學者發現，膠膜的黏著能力好壞會對電信的穩定性及導電性產生很大的影響。

### 3.3異向性導電膠各種機械性質測試文獻：

#### 3.3-1疲勞測試：

2001年Gomatam等[15]學者發現，在對膠材進行疲勞測試的時候，破壞週次和施加的力量呈現函數上的相關性。2003年Tan等[16]學者由疲勞測試發現，在應力比（endurance limit）低於某一程度，疲勞損害便不會發生；由應力與周次圖（S-N curve）中可以發現，隨疲勞週次的增加，異向性導電膠膜的電阻值穩定的上升，表示導電能力隨週次增加而下降；剪力強度隨週次增加而不規則的下降。疲勞測試在黏著面造成微小的裂痕（micro cracks），裂縫不規律的伸長以及

結合，最終造成黏著面的破壞。

### 3.3-2 剪力測試：

Tan等[16]學者在靜態測試中剪力與位移圖發現，在彈性區域內，異向性導電膠膜電阻幾乎維持定值，不受到剪力以及位移上升而影響；在進入塑性區之後，膠材迅速的發生破壞，電阻值在這個區域也隨之迅速的上升。

### 3.3-3 撥離強度 ( peel strength ) 測試：

1998年Wu等[17]學者發現，異向性導電膠在較高的固化溫度下固化可以提高撥離強度，因為膠材本身屬於熱固性 ( thermalsetting ) 的塑性材料，溫度越高會使材料硬化。相反的，固化壓力越高，卻會造成撥離強度的減弱。這是因為固化的力量太高會造成膠材被擠壓到接著面以外的部分，導致空氣的進入而在接著面間發生氣泡。而在固化時間部分，實驗則顯示與撥離的強度並沒有直接的相關性。

2000年Murray等[18]學者經由測試發現，撥離強度與撥離位移的關係圖，在起初撥離異向性導電膠膜之時，會有一個小小的高峰值發生，這個小小的高峰值可以定義為此膠材的撥離強度。

## 3.4 異向性導電膠膜可靠度相關文獻：

### 3.4-1 高溫老化：

1995年Goosey[19]發現某些高分子材料在高溫老化的環境下會發生毀壞以及劣化的情形，並且不同的老化溫度會對高分子材料的劣化速度有不同的影響。

2002年Wu及Chau[20]學者發現，異向性導電膠膜在老化溫度超過材料本身的玻璃轉換溫度 (  $T_g$  ) 的環境下剪力強度的下降程度比老



化溫度低於玻璃轉換溫度的環境高出很多，且發現隨溫度老化時間的增長，剪力破壞的機制從膠膜內部的破壞（cohesive failure）轉換到膠膜與接著面之間的破壞（adhesive failure）。並透過掃描式電子顯微鏡（scanning electron microscope, SEM）發現在經過長時間的溼度老化後，接著面會有水低的滲入，使剪力強度因此降低；並觀察到接著面有氣泡產生，導致在高溫老化的環境下，材料間熱膨脹係數差異造成熱應力集中情況更明顯，而使膠膜發生劣化。

2003年Tan等[16]學者發現，膠材在經過高溫老化的環境後，從破裂面的和應力-應變曲線圖中顯示，材料性質會隨老化時間的增長而越來越傾向脆性，塑性的行為也會越來越少。

2002年Chang等[11]學者也在環境溫度對膠材導電能力的影響方面的研究上發現，由於導電粉體與金屬墊片之間熱膨脹係數的差異，因此，在環境溫度上升的時候，導電粉體與金屬墊片的接觸面積便開始減少，於是電阻值便逐漸的上升。當溫度上升值超過膠材的玻璃轉換溫度的時候，電阻的上升更加快速。因為膠材已經開始變軟，彈性係數也開始下降，於是黏著力已經不夠抓住導電粉體與金屬墊片的連接，加上此時膠材的熱膨脹係數在溫度超過玻璃轉換溫度後產生變化，熱膨脹係數變的比溫度在玻璃轉換溫度以下時高出很多，因此產生更多了熱膨脹不均勻（thermal mismatch）。在黏著力下降以及熱膨脹差異加大的雙重影響下，導電能力在環境溫度超過玻璃轉換溫度後便開始劇烈的下降。

1998年Wu等[17]學者也在高溫老化的實驗中發現，撥離強度會隨著高溫老化的時間增長而顯著的下降。這是由於膠材在經過高溫老化後有轉變成脆性以及高溫氧化的現象，再加上因為膠材本身與接觸的金屬墊片間熱膨脹係數的不同，以及在接合過程中所產生的氣泡，於

是隨著時間的增加，接著能力便有不斷退化的現象。

### 3.4-2 高溫高濕老化：

2003年Tan等[16]學者在高溫高濕老化測試後發現，剪力強度隨老化時間而有下降的趨勢，但沒有明顯穩定下降的情形；也由於膠材屬於黏彈性材料，所以膠材隨老化時間增加，發生剪力破壞的區域逐漸由塑性區域轉變到彈性區域，彈性區域內的曲線也因為黏彈材料的關係，所以沒有呈現很明顯的線性行為。但由應力應變曲線起始的位置逼近出來的剪力模數可以發現，剪力模數有隨老化時間增長而下降趨勢。

1996年Liu[21]學者發現，異向性導電膠膜在經過高溫高濕的環境後，銅墊片的金屬表面因溼度而造成的氧化反應會降低膠膜的導電能力，並提高電阻，但不會對膠膜的黏著能力造成很激烈的損害；剪力破壞強度的下降主要來自膠膜受到溼度的侵入，而轉變成塑性材料，並且膠材因為吸濕而膨脹，於是便在黏著面的切線方向產生裂痕，導致抵抗剪力的能力下降。

2003年Zhang等[22]學者發現，發現將異向性導電膠黏著在不同厚度的鋁墊片（Al pads）上時，隨著高溫高濕老化的時間增長，越薄的鋁墊片電性的損害程度越低，電阻上升的情況也越不明顯，並且電阻上升的情況在前一百小時最顯著，之後電阻隨老化時間增長的變化便不在那麼明顯。

Zhang等[22]學者也發現到，異向性導電膠黏著在鋁基板（Al substrate）時，剪力強度隨高溫高濕老化時間的增長而增強，和一般實驗研究發現的情況完全相反。其中的原因是鋁基板在受到溼度侵入後產生氧化鋁或氫氧化鋁，並使環氧樹脂（epoxy）和鋁之間發生化

學反應，增強了黏著的接合能力，並且防止水氣再度入侵接著面。因此，便減少了接著面氣泡以及裂縫的發生，也提高了剪力破壞強度。因此，較薄的鋁墊片可以降低高溫高濕環境下對異向性導電膠膜所造成電信方面的影響。

2002年Chan等[12]學者在高溫高濕的環境下進行實驗後發現，晶片上以鎳作為墊片的電阻上升量比鋁薄片製成的墊片低，其中的原因是因為溼度對鋁墊片影響大，造成氧化鋁的產生，使得電阻值增高。而鎳墊片表面鍍有金，因此濕氣不易侵入，電阻的上升量便比鋁薄墊片低。但由於氧化鋁層對導電粉體而言是一個比較軟的材質，因此可以緩衝導電粉體所受到了力量。於是當接合力量過大的時候，鋁金屬薄墊片的導電能力仍然很好，電阻值升高的情況不大。相反的，鎳墊片的電阻值則有較大的波動，因為缺乏了這一層的緩衝層。

2002年Chang等[11]學者發現，高溫高濕老化的環境比熱循環的環境對異向性導電膠膜的導電能力影響大。尤其是對固化程度比較低的異向性導電膠，老化的影響最為顯著。因為濕氣的進入，會造成導電粉體的氧化，因此導電能力下降。

2003年Tan等[23]學者也在剪力強度與老化的實驗中發現，異向性導電膠的剪力破壞強度隨高溫高濕老化時間的增加而下降。剪力破壞應變隨老化時間增加而越來越小，而剪力模數隨老化時間增加，一開始先下降，之後持平了一段時間後便劇烈的下降。導致剪力破壞強度、破壞應變以及剪力模數都隨老化時間而下降的原因主要便是來自膠材因吸濕所發生的膨脹，金屬墊片和膠材本體開始發生裂縫，並造成膠材與墊片的接觸面積減少，應力集中於裂縫邊緣，於是產生剪力破壞強度的下降。

Tan等[23]學者發現，異向性導電膠膜在高溫高濕老化的環下，



導電能力隨時間的增長而減退，電阻值逐漸的上升，並且隨老化時間的增長，發生斷路（open circuit）的試片也有增多的趨勢。主要的原因來自膠材本身開始脫離（debonding）造成導電粉體和金屬墊片之間的接觸面積下降，以及鋁墊片因溼度的侵入發生腐蝕，產生鋁的氧化物，影響到電子上下間的傳導。基於以上兩個因素，使得異向性導電膜電性傳導能力的衰弱。然而，由於鋁墊片外層因氧化作用所產生的氧化鋁可以保護內部的鋁不在受到水氣的侵蝕，因此，發生斷路的試片在高溫高濕老化經過一段時間之後，便呈現穩定的現象，不再增多。

#### 3.4-3熱循環測試：

2003年Zhang等[22]學者發現，在熱循環的環境下，厚度越厚的鋁墊片電阻上升的情況最大。在較厚的鋁墊片方面，電阻的上升和熱循環的周次之間有正比的關係；但在薄墊片方面，電阻在熱循環週次經過一百五十次之後便呈現穩定的情形。因此，較薄的鋁墊片可以降低熱循環環境下對異向性導電膠膜所造成電信方面的影響。

#### 3.4-4熱衝擊（thermal shock）測試：

1998年Wu等[17]學者在熱衝擊的實驗中發現，撥離強度隨著熱衝擊週次數的增加，早期變化不大，等到週次到達一個定值後，撥離強度便劇烈的下降。這是因為週次少的時候，僅在接著面內部造成微小的裂縫（micro-crack），等到週次增高的時候，裂縫開始成長，於是整個接著面的損害加大，撥離強度迅速的降低。