

●次世代無機イオン捕捉剤「IXEPLAS® (イグゼプラス)」

東亜合成株式会社 新材料研究所 宮村 健太郎

1 はじめに

無機イオン捕捉剤「IXE® (イグゼ)」は、優れたイオン交換特性と耐熱性を兼ね備えた材料である。表1にIXEの代表的なグレードの物性を示す。

表1. IXEの物性

項目	IXE-100	IXEP-550	IXE-600
外観	白色粉末	黄色粉末	白色粉末
主成分	Zr系	Bi系	Bi, Sb系
平均粒径 (μm)	1.0	1.5	1.0
水分量 (wt%)	3.0 以下	3.0 以下	2.0 以下

○水分量: 150°Cで2hr保持後の重量変化より算出

IXEの基本性能は系中に存在するイオン性不純物を捕捉不活性化し、イオンが原因で発生する様々な不具合を抑制することである。現在IXEは主に封止樹脂などに練り込まれて使用され、半導体素子の信頼性向上に応用されている。

しかし、近年RoHS指令や電子材料業界の自主規制により、一部の重金属の使用が制限され、IXEのグレードでも重金属を含むものは避けられつつある。さらに半導体素子の微細化による狭ピッチ配線への適応¹⁾、従来のAl配線やAuワイヤにCuを用いることで発生するマイグレーションの抑制²⁾など、既存のIXEでは対応の困難な課題が顕在化している。

そこで、これらの課題に対応可能な次世代無機イオン捕捉剤「IXEPLAS® (イグゼプラス)」を開発したので紹介する。

2 IXEPLASの特長

IXEPLASは以下の3つの特長を併せ持つイオン捕捉剤である。

- 微粒子：1次粒子がサブミクロンの微粒子。
- 環境対応：RoHS規制物質を含有していない。
- 高性能：既存のIXEよりも少量の添加で高い効果を発揮する。また、銅や銀イオンの捕捉効果があり、銅ボンディングワイヤ、銀配線の封止などにも適している。

2.1 IXEPLASの物性

IXEPLAS各グレードの物性を表2に、IXEPLAS-A2の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を図1に示す。IXEPLASの粒径はいずれも0.2~0.5 μmである。既存のIXEの平均的な粒径が数

μmであるので、同一重量あたりのIXEPLASの比表面積が数10倍大きくなる。そのため、より効率的にイオンを捕捉不活性化することが期待できる。また、半導体素子の信頼性に大きく影響する水分量は既存のIXEと同等のレベルに抑えられている。

表2. IXEPLASの物性

項目	IXEPLAS-A1	IXEPLAS-A2	IXEPLAS-B1
外観	白色粉末	白色粉末	淡黄色粉末
主成分	Mg, Al, Zr系	Mg, Al, Zr系	Bi, Zr系
平均粒径 (μm)	0.5	0.2	0.4
水分量 (wt%)	2.0 以下	2.0 以下	1.0 以下

○水分量: 150°Cで2hr保持後の重量変化より算出

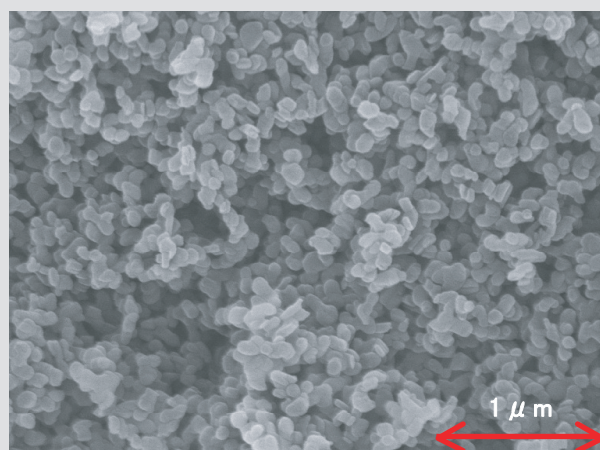


図1. IXEPLAS-A2のSEM写真

2.2 IXEPLASのイオン捕捉能

IXEPLASの全グレードは両イオン捕捉剤であり、そのうちIXEPLAS-A1及びIXEPLAS-A2は特に陽イオン捕捉能に優れ、IXEPLAS-B1は陰イオン捕捉能に優れている。また、IXEPLASの全グレードはIXEに比べイオン捕捉時の対イオン放出量が少ないという特長も有している。詳細を以下にて説明する。

2.2.1 陽イオン捕捉能

IXEPLASの各種陽イオンに対する分配係数 (K_D) を表3に示した。分配係数とは、IXEに捕捉された目的イオン量を溶

液中の目的イオン濃度で割った値³⁾であり、数値が大きいほどそのイオンに対する捕捉能力が高いことを意味する。

陽イオン捕捉剤の代表グレードであるIXE-100と比較して、IXEPLAS-A1、IXEPLAS-A2はアルカリ金属イオン、遷移金属イオン、アンモニウムイオンとほぼ全ての陽イオンについてイオン捕捉能が高い。

表 3. IXE、IXEPLASの陽イオン捕捉能

グレード	分配係数 K_d (mL/g)			
	Na ⁺	K ⁺	Cu ²⁺	NH ₄ ⁺
IXE-100	24	6.9	32	0.7
IXEPLAS-A1	>10 ⁴	>10 ⁴	>10 ⁴	3.9 × 10 ²
IXEPLAS-A2	>10 ⁴	>10 ⁴	>10 ⁴	3.4 × 10 ³

○IXE 0.3gに0.01Nの各塩化物溶液 30mLを加え 室温で20hr振とう
 ○分配係数: $(C_0 - C) \times V / (C \times m)$
 (C₀:原液濃度、C:試験液濃度、V:試験液容量、m:IXE重量)

2.2.2 陰イオン捕捉能

IXEPLAS-B1の陰イオンに対する分配係数を求めた結果を表4に示す。IXEPLAS-B1の陰イオン捕捉能は、代表的な陰イオン捕捉グレードであるIXE-550、IXE-600と同等のレベルである。

表 4. IXE、IXEPLASの陰イオン捕捉能

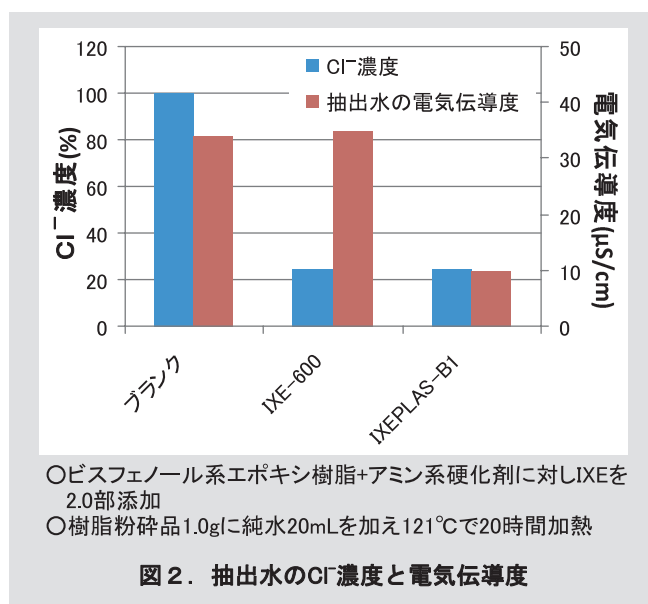
グレード	分配係数 K_d (mL/g)			
	Cl ⁻	Br ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
IXE-550	2.9 × 10 ³	8.0 × 10 ³	5.0 × 10 ³	>10 ⁴
IXE-600	>10 ⁴	>10 ⁴	>10 ⁴	>10 ⁴
IXEPLAS-B1	4.7 × 10 ³	>10 ⁴	>10 ⁴	>10 ⁴

○IXE 0.3gに0.01Nの各酸溶液 30mLを加え 室温で20hr振とう
 ○分配係数: $(C_0 - C) \times V / (C \times m)$
 (C₀:原液濃度、C:試験液濃度、V:試験液容量、m:IXE重量)

2.2.3 樹脂中の遊離Cl⁻イオンの捕捉

IXEおよびIXEPLASをそれぞれ樹脂に練り込み、抽出試験を行った際の液中のCl⁻溶出量と電気伝導度の値を図2に示す。

Cl⁻溶出量を見るとIXEPLAS-B1とIXE-600はほぼ同じ値であり、いずれもCl⁻イオンを捕捉していた。一方、電気伝導度ではIXE-600はブランクとほぼ同じ値を示し、IXEPLAS-B1はそれよりも低い値であった。これは、IXEPLAS-B1はイオン捕捉時の対イオンの放出が少ないということを示している。電子材料の信頼性向上にはイオン性不純物の低減が必要であるため、IXEPLAS-B1の方が、より信頼性向上効果が期待できる。



○ビスフェノール系エポキシ樹脂+アミン系硬化剤に対しIXEを2.0部添加
 ○樹脂粉砕品1.0gに純水20mLを加え121°Cで20時間加熱

図 2. 抽出水のCl⁻濃度と電気伝導度

3 IXEPLASの実用効果

IXEPLASの実用効果を見るため、高度加速寿命試験 (HAST) 装置を用いた加速劣化試験を実施した。

3.1 Al配線の腐食防止効果

3.1.1 実験および評価

エポキシ樹脂組成物に対しイオン捕捉剤を0.2部、1.0部それぞれ添加し、ガラス基板に形成されたAl配線 (配線幅/配線間隔 = 20 μm/20 μm) 上に1 mmの厚みで塗布した。これを110°Cで3時間加熱し硬化させて作製した模擬チップに対し、温度 (130°C)、湿度 (85%RH)、電圧 (20 V) の条件下で、20時間試験を行った。

試験前後のサンプルに対し、光学顕微鏡を用いた配線の外観観察および電気抵抗値の測定を行った。腐食が発生すると、配線が細くなる様子が観察されると共に、配線の電気抵抗値が試験前と比較して増加する。

3.1.2 結果

試験後の光学顕微鏡写真を図3に、初期に対する配線の電気抵抗値の増加率を図4に示す。

配線の光学顕微鏡写真を見るとブランクでは腐食が生じ、配線が細くなっている箇所が多く見られた。一方、IXEPLASやIXE-600を練り込んだサンプルでは腐食の発生が抑えられていた。

また、初期に対する電気抵抗値の増加率を見ると、腐食箇所が多く観察されたブランクでは6%程度増加していた。IXE-600を練り込んだサンプルでは3~4%の増加にとどまり、IXEPLASを練り込んだサンプルはさらに低く、全てのグレードで3%以下であった。

この結果より、Al配線腐食防止効果においてIXEPLASが既存のIXEよりも高い性能を有することが確認された。

用いた半導体素子の信頼性向上に効果があることが確認できた。

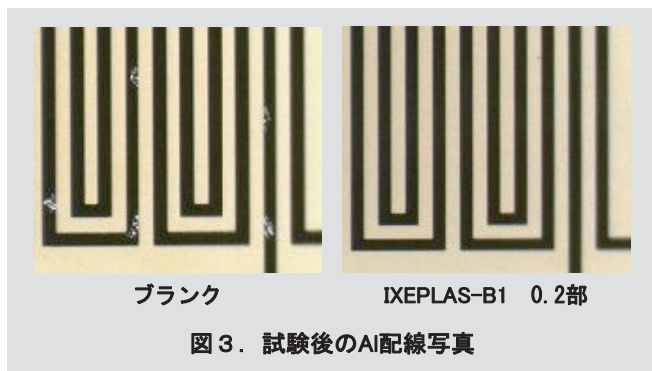


図3. 試験後のAl配線写真

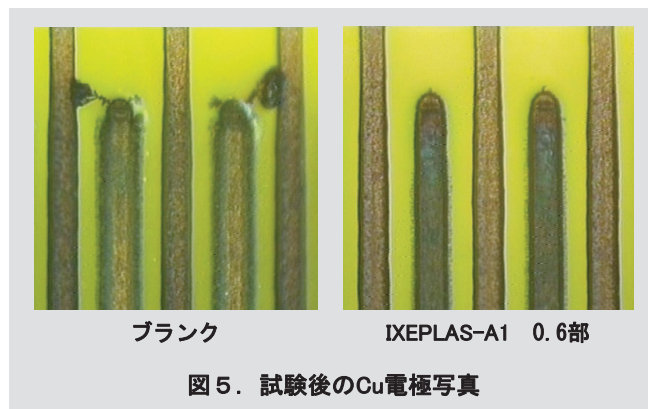


図5. 試験後のCu電極写真

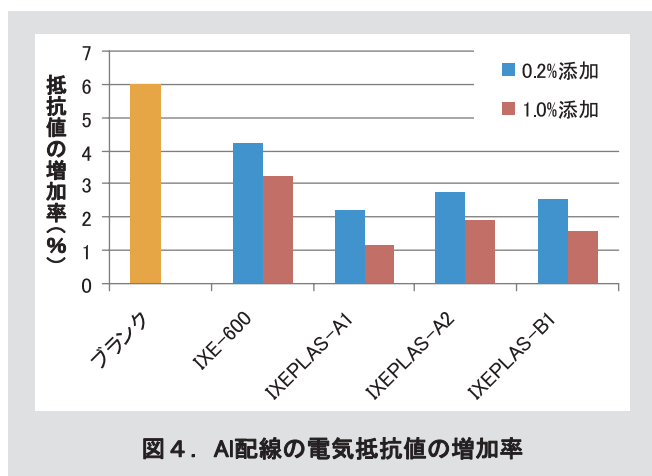


図4. Al配線の電気抵抗値の増加率

4 おわりに

電子機器の高機能化に伴い、半導体素子の高機能化、多機能化、小型化がますます加速している。そのため、封止樹脂をはじめとした周辺材料にも従来にない特性や高信頼性が求められている。その中でも今回、環境対応化やマイグレーション抑制効果などを実現した次世代無機イオン捕捉剤「IXEPLAS」を開発した。

さらに、透明性などの特長も加えることができれば、太陽電池用の封止樹脂や接着剤、LED封止材や有機EL用封止材などにもIXEの活躍が期待できる。そのため、今後も現状に満足せずにさらにより良い製品を目指し開発を続けていきたい。

引用文献

- 1) 中村正志, パナソニック電工技報, **59**, 10 (2011).
- 2) 大鳥利行, 回路実装学会誌, **10**, 80 (1995).
- 3) 深沢力, 分析化学, **22**, 465 (1973).

3.2 Cu配線のマイグレーション防止効果

3.2.1 実験および評価

エポキシアクリレートとウレタンアクリレートの樹脂組成物に対し、IXEPLASを0.6部添加し練り込み、銅の楕形電極（電極/電極間隔=50 μm/50 μm）上に35 μmの膜厚で塗工した。これに2000 mJの条件での紫外線硬化及び160℃で1時間の熱硬化を行い、模擬フィルム基板を作製した。作製したフィルムに対し温度（85℃）、湿度（85%RH）、電圧（50 V）の条件下で、300時間試験を行った。

マイグレーションとは、電界や機械的応力などにより、金属の溶解と析出が繰り返して発生し、最終的には短絡を引き起こす現象である。マイグレーションが発生すると電極間に銅の析出物が見られるため、試験前後で電極の様子を光学顕微鏡で観察することで評価を行った。

3.2.2 結果

試験後の配線の光学顕微鏡写真を図5に示す。ブランクではマイグレーションが生じ、陽極と陰極が銅の析出物により短絡しているのが確認された。一方IXEPLAS-A1を添加したサンプルでは、ほとんどマイグレーションは発生せず、短絡も生じなかった。この結果より、IXEPLASが金属部にCuを