

●銅配線パッケージの信頼性に対するイオン捕捉剤 “IXE®”, “IXEPLAS®” の効果

Effect of the ion exchanger "IXE®", "IXEPLAS®" for the reliability of the copper wiring package

大野 康晴
Yasuharu Oono

Key Word : Inorganic ion exchanger, IXE®, IXEPLAS®, Electrochemical migration, Cu wire package

1 はじめに

弊社イオン捕捉剤「IXE® (イグゼ)」, 「IXEPLAS® (イグゼプラス)」は耐熱性と捕捉イオン選択性に優れ、半導体パッケージの封止材をはじめとする電子材料の信頼性向上に使用されている¹⁾。

近年、半導体パッケージ内に用いられる配線の金ワイヤから銅ワイヤへの切り替えが加速されている。銅ワイヤは金ワイヤに比べてコストが安く、導電性が高い、熱伝導性に優れるなどの優位な点が多い。一方では銅ワイヤは金ワイヤに比べて酸化しやすく、パッケージの信頼性が劣ると言われている。最近では、銅ワイヤパッケージの信頼性低下のメカニズムや、その対策についての研究が行われており、封止樹脂中の遊離Cl⁻イオンや、pHが影響するとの報告もある^{2,3)}。

そこで、我々は銅ワイヤの代わりに銅配線のテストピースを用いて、Cl⁻イオンとpHの信頼性に対する影響について検証し、IXE, 微粒子のIXEPLASの効果について確認した。

また、粒径による捕捉性能差を見るために、銅配線であるフレキシブルプリント基板 (FPC) の接着剤層にIXE, IXEPLASを添加し、マイグレーション試験を併せて行った。

2 実験

2.1 実験に使用したイオン捕捉剤

実験に使用したイオン捕捉剤を表1に示す。IXE, IXEPLASは電子材料に含まれる微量の不純物イオンを捕捉する添加剤であり、特定の無機イオン交換体からなる。

一般に無機イオン交換体は、接触する環境中のイオンとイオン交換体自身に含まれるイオンを可逆的に交換するが、IXE, IXEPLASは、以下のような特徴を有しており、これらを実験に使用した。

- I. 不純物が少なく、RoHS規制物質を含有していない
- II. 一旦捕捉したイオンを離し難い
- III. 電子材料の不良原因となるCl⁻やNa⁺などの不純物イオンを選択的に捕捉し、交換して放出するイオンは無害な成分であるか、放出しない

IXE, XEPLASは、これらの必要特性を兼ね備えることで、各種封止材の信頼性を向上させることができる。

表1 使用したイオン捕捉剤

	イオン捕捉剤	成分	平均粒子径
A	IXEPLAS-A1	ジルコニウム・マグネシウム系	0.5 μm
B	IXEPLAS-A2	ジルコニウム・マグネシウム系	0.2 μm
C	IXEPLAS-B1	ジルコニウム・ビスマス系	0.4 μm
D	IXE-600	アンチモン・ビスマス系	1.0 μm
E	IXE-100	ジルコニウム系	1.0 μm
F	IXE-100F (開発品)	ジルコニウム系	0.2 μm
G	他社イオン捕捉剤	マグネシウム系	0.5 μm

2.2 評価サンプルの作製方法

2.2.1 テストピース、硬化体の作製

Cl⁻イオン濃度やpHの影響を見るために、表2に示したビスフェノールA型液状エポキシ樹脂 (72部) を用いた。さらに、アミン系硬化剤 (28部)、溶融シリカ (100部)、エポキシ系カップリング剤 (1部)、および表1のイオン捕捉剤 (0.5部) を配合し、これを3本ロールで混合した (表3)。

表2 信頼性評価試験に用いたエポキシ樹脂

	加水分解性塩素	抽出水pH	備考
①	500ppm	4.7	ビスフェノールA
②	300ppm	4.7	↑
③	50ppm	4.8	↑
④	300ppm	5.9	↑
⑤	300ppm	6.9	↑

東亜合成株式会社 R & D総合センター 製品研究所

New Products Research Laboratory, General Center of R&D, Toagosei Co., Ltd.

混合した樹脂を、ガラス板に印刷された2本の銅配線（線幅 20 μm、膜厚 0.15 μm、長さ 1000 mm、線間隔 20 μm、抵抗値≒ 7 kΩ）上に厚さ 1 mm で塗布し、130℃で硬化させた（以下テストピースと表記）。また、混合した樹脂を縦 1 cm×横 3 cm×厚さ 1 mm の大きさに硬化させ、抽出試験に用いた（以下硬化体と表記）。

表3 テストピース、硬化体用樹脂配合物の組成

エポキシ樹脂	硬化剤	溶融シリカ	カップリング剤	イオン捕捉剤
①/72部	28部	100部	1部	なし
②/72部	↑	↑	↑	なし
③/72部	↑	↑	↑	なし
④/72部	28部	100部	1部	なし
⑤/72部	↑	↑	↑	なし
①/72部	28部	100部	1部	A/0.5部
↑	↑	↑	↑	A/1.0部
↑	↑	↑	↑	B/0.5部
↑	↑	↑	↑	B/1.0部
↑	↑	↑	↑	C/0.5部
↑	↑	↑	↑	C/1.0部
↑	↑	↑	↑	D/0.5部
↑	↑	↑	↑	D/1.0部
↑	↑	↑	↑	G/0.5部
↑	↑	↑	↑	G/1.0部

2.2.2 マイグレーション評価サンプルの作製

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、イオン捕捉剤を表4に従って配合し、銅の楡形電極（電極/電極間隔=50 μm / 50 μm）上に35 μmの膜厚で塗工した。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、評価に用いた。

表4 試験に用いたイオン捕捉剤の種類、添加量

イオン捕捉剤	平均粒子径	添加量
なし	—	—
A (IXEPLAS-A1)	0.5 μm	0.5部
B (IXEPLAS-A2)	0.2 μm	0.5部
E (IXE-100)	1.0 μm	0.7部
F (IXE-100F)	0.2 μm	0.7部
G (他社イオン捕捉剤)	0.5 μm	0.7部

2.3 テストピース、硬化体の評価方法

2.3.1 抽出試験（Cl⁻濃度、pHの評価）

硬化体をテフロン容器に10個入れ、その5倍の重量の純水を添加した。密栓して130℃、100時間抽出処理を行った。

抽出水中のCl⁻イオン濃度をイオンクロマトグラフで測定した。また、pHも併せて測定した。

2.3.2 信頼性（不良率）の評価

テストピースを130℃、85%RH、印加電圧40V、100時間の条件でHAST試験を行った。断線あるいは短絡が起こっているものを不良とし、10サンプルでの不良率を求めた。

2.3.3 マイグレーションの評価

模擬フィルム基板を85℃、85%RH、印加電圧50V、500時間の条件でマイグレーション試験を行った。

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発生し、最終的には短絡を引き起こす現象である⁴⁾。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、試験後の電極の様子を顕微鏡で観察することで評価を行った。

3 結果と考察

3.1 信頼性に及ぼす影響

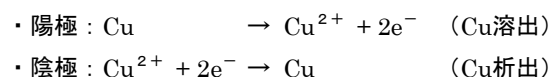
3.1.1 遊離Cl⁻イオンの影響

表5にエポキシ樹脂の加水分解塩素含有量と抽出試験の結果、および信頼性（不良率）の評価結果を示す。抽出水のpHがほぼ同等のエポキシ樹脂では、加水分解性塩素が多いほどCl⁻イオン濃度も高くなっている。

表5 抽出試験および信頼性試験結果

エポキシ樹脂No. /加水分解性塩素	Cl ⁻ 抽出濃度 (ppm)		不良率 (%)
	測定値	平均	
①500ppm	5.1	5.2	100
	5.3		
②300ppm	2.9	3	80
	3		
③50ppm	0.9	1	30
	1.1		

図1にエポキシ樹脂の抽出水のCl⁻イオン濃度と、不良率との関係を示す。抽出水のCl⁻イオン濃度が高いほど不良率は高かった。Cl⁻イオンが銅配線を溶解する原因となり、下式の腐食やマイグレーション現象を助長しているためと考えられる^{4,5)}。



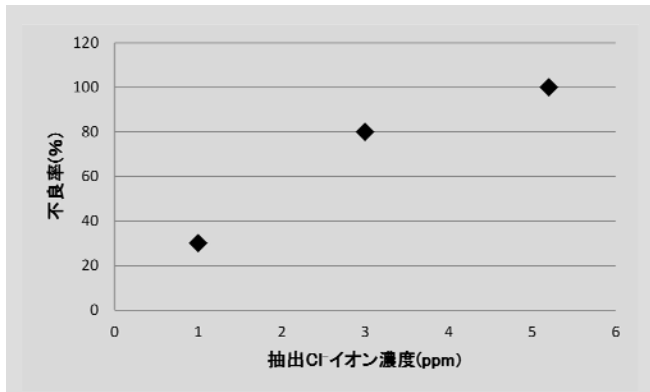


図1 抽出水のCl⁻イオン濃度と不良率の関係

3.1.2 封止樹脂のpHの影響

表6に加水分解性塩素がほぼ同量でpHの異なるエポキシ樹脂組成物の抽出試験結果および信頼性（不良率）評価結果を示す。

表6 抽出試験および信頼性試験結果

エポキシ樹脂No. ／加水分解性塩素	抽出試験結果		不良率 (%)
	Cl ⁻ 濃度	pH	
②／300ppm	3	4.7	80
④／300ppm	3.1	5.9	70
⑤／300ppm	3.2	6.9	50

抽出水のpHが異なる樹脂でもCl⁻イオン濃度はほぼ同じであった。図2に抽出水のpHと不良率の関係を示した。pHが低いほど不良率は高い傾向にあった。

銅はpHが低いほど溶解度が高いため、腐食やマイグレーションが進行しやすいものと考えられる。

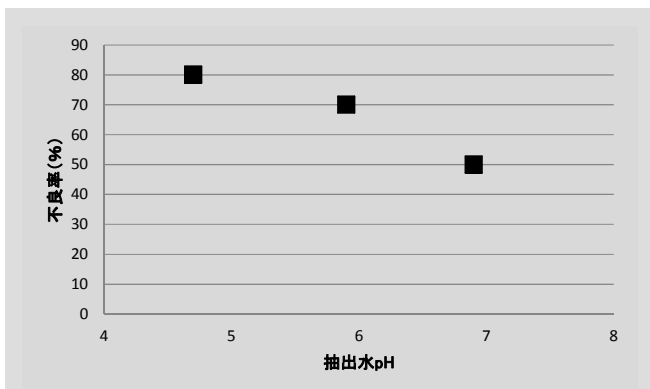


図2 抽出水のpHと不良率の関係

3.2 イオン捕捉剤の添加による効果確認

表7にイオン捕捉剤を添加した場合のエポキシ樹脂の抽出水のCl⁻イオン濃度、pH、電導度（EC）、および信頼性試験結果を示す。なお、ベースのエポキシ樹脂は表2の①加水分解性塩素500ppmのものを使用し、イオン捕捉剤はA～D、G（他社イオン捕捉剤）を使用した。

表7 抽出試験および信頼性評価結果

イオン捕捉剤 ／添加量	抽出水 pH	抽出水Cl ⁻ 濃度 (ppm)	抽出水EC (μS/cm)	不良率 (%)
なし	4.7	5.2	30	100
A／0.5部	5.5	5.1	26	50
A／1.0部	6.1	4.5	20	30
B／0.5部	5.4	4.5	25	20
B／1.0部	6.1	3.7	19	0
C／0.5部	4.8	3.2	22	20
C／1.0部	5	2.6	15	10
D／0.5部	4.5	2.6	30	40
D／1.0部	4.1	1.9	31	30
G／0.5部	5.8	5.2	29	70
G／1.0部	6.7	5	29	50

図3に抽出水のCl⁻イオン濃度と不良率の関係を示す。イオン捕捉剤を添加することにより抽出水のCl⁻イオン濃度が下がり、それに伴って概ね不良率も低下している。その中ではイオン捕捉剤Bが最も効果が高かった。イオン捕捉剤AとBは同成分であるが粒径が異なり、Bの方が小さい。粒径が小さくなることで比表面積が増加しCl⁻イオンの捕捉能力が向上していると考えられる。

一方、他社イオン捕捉剤Gを添加したものは、Cl⁻イオン濃度はほとんど下がらず、不良率も高かった。

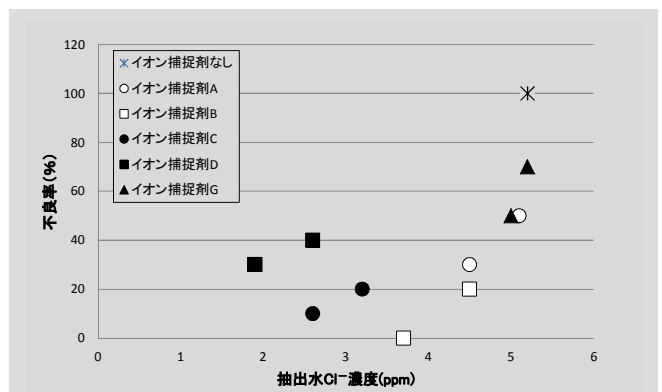


図3 イオン捕捉剤を添加した場合の抽出水のCl⁻イオン濃度と不良率の関係

図4に抽出水のpHと不良率の関係を示す。イオン捕捉剤D以外では、pHが高くなるほど不良率が下がる傾向が確認された。

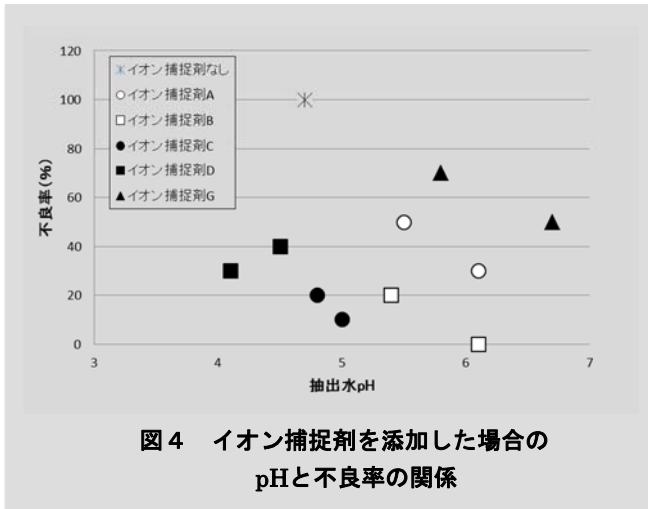


図4 イオン捕捉剤を添加した場合のpHと不良率の関係

図5に抽出水の電導度（EC）と不良率の関係を示す。イオン捕捉剤D以外は、電導度が低いほど不良率が下がる傾向が確認された。イオン捕捉剤が樹脂中のCl⁻イオンをキャッチし、電導度が低下したものと考えられる。イオン捕捉剤Dでは、Cl⁻イオンを捕捉する代わりに、腐食に影響のないイオンと交換しているため、電導度、pHが下がることを確認している。

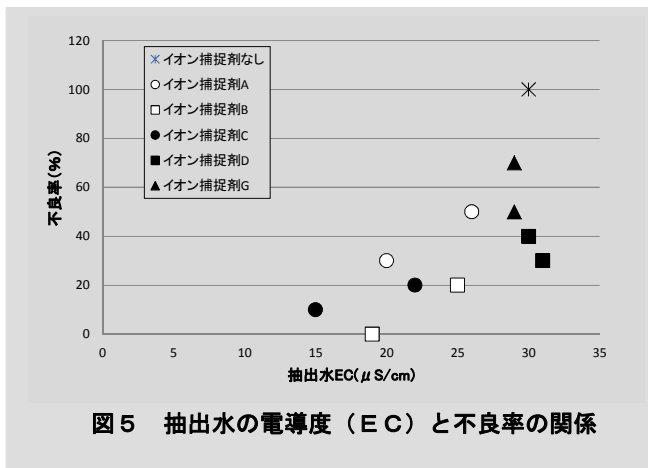


図5 抽出水の電導度（EC）と不良率の関係

3.3 マイグレーション評価結果

図6にマイグレーション試験の結果を示す。いずれもイオン捕捉剤を添加することで、マイグレーションを抑制できている。

イオン捕捉剤AとBは同成分であるが、Bの方が粒径が小さい。すなわち微粒子の方がマイグレーション抑制効果が高い結果となっている。テストピースの結果と同様、微粒子の方が比表面積が大きく、同添加量でもCl⁻などの不純物イオ

ンとの接触機会が増え、捕捉し易くなるためであると考えている。

また、ジルコニウム系イオン捕捉剤EとFにおいても同様に、微粒子のマイグレーション抑制効果が高かった。E、Fは陽イオン捕捉剤であるが、溶出したCuを捕捉することでマイグレーション防止効果を発現しているものと考えている。

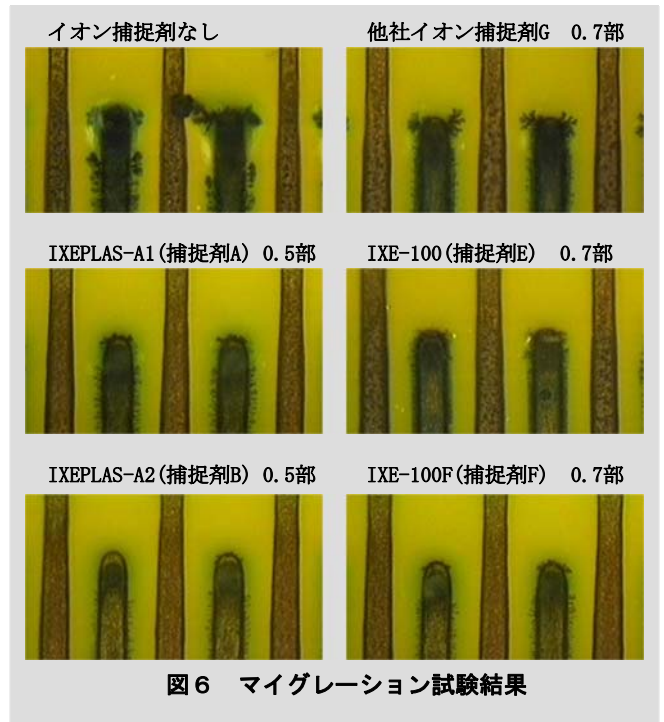


図6 マイグレーション試験結果

4 まとめ

銅配線パッケージの信頼性低下要因を確認するため、封止材テストピースを作製し、抽出試験および信頼性評価を実施した。また、イオン捕捉剤添加による信頼性向上効果を調べた。さらにイオン捕捉剤によるFPCの銅配線マイグレーション防止効果についても調べた。それにより、次の結果を得た。

- 抽出水のCl⁻イオン濃度が低いほど、またpHが高いほど不良率を低下させ、信頼性が高くなることが判った。また、エポキシ樹脂中の加水分解性塩素の含有量が少ないほど不良率が低く、信頼性が高い。これらのことから、加水分解性塩素がイオン化し、銅配線を腐食していることが推察された。
- IXE, IXEPLASを添加することにより、抽出水中のCl⁻イオン濃度が抑えられ、不良率が低下し、信頼性が向上した。IXE, IXEPLASがCl⁻イオンを捕捉することにより、封止材中のCl⁻イオン濃度を低下させたためと推定される。

・ IXE, IXEPLASを添加することにより、銅配線のマイグレーションが抑制されることが確認された。また、同組成であれば、粒径が小さいほど効果が高いことが判った。微粒子になるほど有効比表面積が増加するためと推察される。

以上のことから、銅配線パッケージには、Cl⁻イオン捕捉能力が高く、pHを上昇させる効果があり、微粒子であるイオン捕捉剤 “IXEPLAS-A2” が推奨される。

これからも電子材料の信頼性向上に役立つよう、更に高性能なイオン捕捉剤の開発を行って行く。

引用文献

- 1) 宮村健太郎, 東亜合成グループ研究年報TREND, **16**, 56 (2013).
- 2) 阿部秀則, 日立化成テクニカルレポート, **54**, 32 (2011).
- 3) 中村正志, パナソニック電工技報, **59**(1), 10 (2011).
- 4) ルネサス エレクトロニクス株式会社, "半導体デバイスの故障メカニズム", (2006).
http://japan.renesas.com/media/products/common_info/reliability/reliability_handbook/pdf/rjj2710001_04.pdf
- 5) 岡本健次, 前田賢彦, 他, 回路実装学会誌, **10**(2), 108 (1995).