

●新規無機系陰イオンキャッチャー「IXE®-700H」 Novel inorganic ion catcher “IXE®-700H”

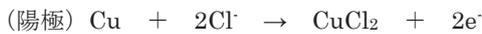
有馬 弘、山田 喜直
Hiro Arima, Yoshinao Yamada

Keywords : Anion adsorbent, Chloride ion, Semiconductor, Cu-wire package, Electrochemical migration

1 はじめに

近年、半導体パッケージでは、配線材料として一般的に銅ワイヤーが使用されており、導電性が高く、熱伝導性に優れる等の優れた点が多い。一方で、従来使用されていた金と比較すると酸化されやすく、封止材と組み合わせた際に、銅マイグレーションを引き起こしやすいことが知られている。銅マイグレーションとは、電気的または化学的要因により銅イオン (Cu²⁺) が溶出し、そのイオンが電極間や配線間を移動して、他方の電極や配線上に金属銅として析出する現象のことである。この現象により、電気的な短絡 (ショート) や回路の故障が発生し、半導体の信頼性や寿命に悪影響を及ぼすため、対策が必要とされている。

銅マイグレーションを引き起こす原因には様々なものがあるが、封止材中に含まれるイオン性不純物、特に塩化物イオン (Cl⁻) の存在が大きな原因として挙げられる。Cl⁻ は次に示すような酸化還元を繰り返す一連の化学反応に関わっており、銅マイグレーションを誘発する因子となっている^{1,2)}。



銅マイグレーションの抑制の方法としては、主に二通りのアプローチがある。1つ目は、封止材に含まれる Cl⁻量を低減することである。封止材で使用されるエポキシ樹脂は、その製造工程で原料に由来する塩素原子を有している。そのため、加水分解によって Cl⁻が放出されることが知られており、ハロゲンフリーな合成技術や高効率な製造技術の研究が進められている。しかし、封止材はエポキシ化合物だけでなく、硬化剤、フィラー、各種添加剤の複数の原料から構成されているため、イオン性不純物が混入しやすく、完全な対策が難しいとされている。

2つ目は、無機系イオン捕捉剤を添加することである。封止材中に混入しているイオン性不純物を捕捉することで、イオンが原因で発生する銅マイグレーションを抑制することができる。

2 無機系陰イオン捕捉剤

当社無機系陰イオン捕捉剤の代表的なグレードの捕捉性能を表1に示す。

表1 無機系陰イオン捕捉剤の性能

	無機系陰イオン捕捉剤	主成分	総イオン捕捉容量 (meq/g)	中性域イオン捕捉容量 (meq/g)
東 亞 品	IXE-550	Bi系	3.7	1.8
	IXE-700F	Mg, Al系	4.5	1.4
比 較 例	活性アルミナ	Al	0.6	<0.1
	含水酸化チタン	Ti	0.5	<0.1
	水酸化セリウム	Ce	0.6	<0.1

総イオン捕捉容量：0.1N-HClにおけるCl⁻イオン捕捉量
中性域イオン捕捉容量：0.1N-NaClにおけるCl⁻イオン捕捉量

当社の無機系イオン捕捉剤「IXE® (イグゼ)」は高いイオン捕捉性能に加え、0.2 μm～数 μm 程度の微粒子であり、半導体パッケージ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³⁾。

一般的なイオン交換樹脂のイオン交換容量は 1meq/g 程度であり、無機系陰イオン捕捉剤においても、1meq/g がイオン捕捉剤としての実用的な性能の目安となる。表1に示すように、当社の無機系陰イオン捕捉剤は高い総イオン捕捉容量を示す。また、中性域においても、一般的な無機系陰イオン捕捉剤である活性アルミナや含水酸化チタンなどと比較して高いイオン捕捉性能を示す。

pH は半導体パッケージの信頼性維持に重要な因子であることから⁴⁾、一般的には封止材樹脂 (正確には樹脂抽出液) は中性域であることが望ましい。そのため、総イオン捕捉容量だけでなく、中性域でのイオン捕捉容量についても議論する必要がある。

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.

3 新規無機系陰イオン捕捉剤「IXE-700H」

近年の電子材料分野では、半導体素子の微細化による配線の狭ピッチ化や、パワー半導体用途として高耐久な材料開発が進められており、イオン捕捉剤への要求も年々厳しくなっている。そこで、次世代のニーズに応えるべく、より高性能なイオン捕捉剤である新規無機系陰イオン捕捉剤「IXE-700H」を開発したので紹介する。

IXE-700H は RoHS 規制物質に指定されていない無機成分から成り、耐熱性が高く、従来の IXE の中で最も中性域での陰イオン吸着性能が高いグレードである。

3.1 物性値

IXE-700H の代表的な物性値を表 2 に記載する。

表 2 「IXE-700H」の物性値

項目	物性
外観	白色粉末
主成分	Mg, Al系
メジアン径	~1.0 μm
耐熱温度	~600 °C
緩めかさ比重	約0.26 g/ml

3.2 水中でのイオン捕捉性能試験

イオン捕捉性能を簡易的、かつ素早く評価するため、水中でのイオン捕捉試験を実施した。以下に具体的な試験方法を記述する。pH 1, 3, 5, 8 に調整した Cl⁻濃度が 0.1 M の塩化物水溶液を各 50 mL 準備し、そこへ IXE を 1 g 添加して 20 h 振とう攪拌し、水溶液中のイオンと IXE を接触させる。その後、メンブレンフィルターで IXE をろ過除去し、ろ液を 1000 倍希釈して、イオンクロマトグラフィーにより Cl⁻濃度を測定した。

試験前後の Cl⁻濃度の変化量から式 1 によりイオン捕捉容量 (meq/g) を算出した。イオン捕捉容量とは、試料の単位重量あたりのイオン捕捉量を表し、通常試料 1 g 当たりのミリ当量 (meq/g) で表す。

(式 1)

$$\text{イオン捕捉容量 (meq/g)} = \frac{(A-B) \times E \times C}{D \times 1000 \times S} \times F$$

A: イオン捕捉性能試験前の Cl⁻濃度(μg/ml)

B: イオン捕捉性能試験後の Cl⁻濃度(μg/ml)

C: 試験液総容量 (ml)

D: 測定イオン種の原子量

E: 試験液の希釈倍率

F: 測定イオン種の価数

S: 試薬量 (g)

当社陰イオン捕捉剤の IXE-700F と IXE-700H の試験結果を図 1 に示す。IXE-700H は pH 3~8 の広い範囲でもイオン捕捉容量が 3 meq/g に近い値を示し幅広い pH 範囲で、IXE-700F の約 2 倍の高いイオン捕捉性能を示した。

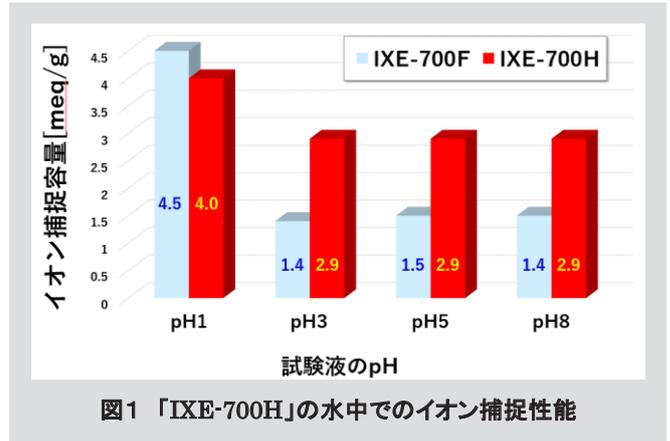


図 1 「IXE-700H」の水中でのイオン捕捉性能

3.3 封止材樹脂を用いたイオン捕捉性能試験

半導体の封止材に用いられているエポキシ系材料は一般的に弱酸性から中性を示すため、中性に近い領域で効率的に不純物イオンを捕捉する必要がある。IXE-700H が封止樹脂系でもイオン捕捉性能を示すかを評価するため、「封止樹脂からの抽出液を用いたイオン捕捉性能試験」と「IXE を封止樹脂に練り込んだ熱水抽出試験」の 2 通りの実験を実施した。

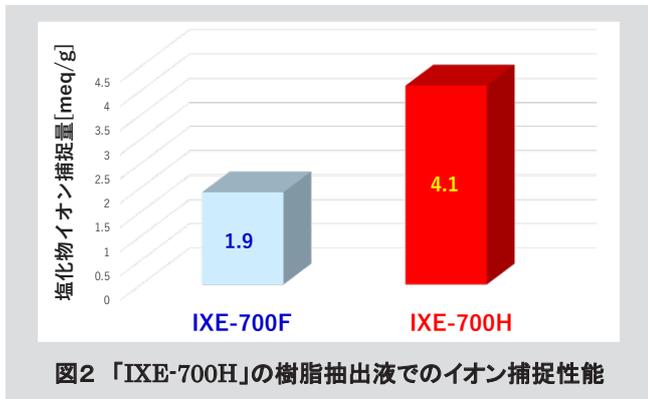
3.3.1 エポキシ硬化樹脂の作製

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (13 部)、ノボラック型フェノール樹脂 (16 部)、熔融シリカ (70.9 部)、及びリン系硬化促進剤 (0.1 部) を混合し、ラボプラストミルで混練した。熱水抽出試験においては、さらにイオン捕捉剤 IXE (0.5 部) を上述の混合物に添加して混練した。次に、混練物を 150 °C で 2 h 及び、180 °C で 6 h 加熱して熱硬化させた。得られた硬化物を粉砕し、目開き 150 μm の篩で篩分してテストピースを作製した。また、引張試験の結果、本エポキシ硬化樹脂のガラス転移温度 (Tg) が 160 °C 以上であることを確認し、熱水抽出試験の温度条件を 125 °C に設定した。

3.3.2 樹脂抽出液を用いたイオン捕捉性能試験

IXE を含まない篩分後のエポキシ硬化樹脂の粉砕物 1 g と超純水 30 mL をテフロン容器に入れて密栓し、125 °C、24 h 加熱してエポキシ硬化樹脂抽出液を 30 mL 作製した。抽出液の pH は 6.8 で、Cl⁻濃度は 78 ppm であった。そこへ、IXE-700F 及び IXE-700H をそれぞれ 5 mg 添加し、20 h 振

とう攪拌した後、IXE をろ過除去し、ろ液の Cl⁻濃度を測定した。式 1 によりイオン捕捉量を求めた結果、pH = 6.8 の中性域の試験液に対しても、IXE-700H は高いイオン捕捉性能を示した (図 2)。



3. 3. 3 熱水抽出試験

次に、IXE を 0.5 wt%練り込んだエポキシ硬化樹脂の粉砕物 1 g と超純水 30 mL をテフロン容器に入れて密栓し、125 °C、24 h の条件で熱水抽出処理を行った。未添加硬化樹脂の熱水抽出液の Cl⁻濃度と IXE 添加硬化樹脂の熱水抽出液の Cl⁻濃度を測定し、IXE 添加による Cl⁻濃度の低減率を求めた。IXE-700H は樹脂に練り込んで高い Cl⁻捕捉性能を示した (表 3)。

表3 熱水抽出液の Cl⁻濃度

サンプル名	Cl ⁻ 濃度の低減率
IXE-700F練りこみ硬化樹脂の抽出液	86%
IXE-700H練りこみ硬化樹脂の抽出液	94%

3. 4 高温高湿環境下での信頼性試験(HAST 試験)

L / S = 50 μm / 50 μm の FPC 用楕形銅配線上に、IXE-700H を 1 wt%練り込んだエポキシ硬化物を厚さ約 300 μm で塗工した。塗工した銅配線を用いて 130 °C、85 %RH、45 V、500 h の条件で HAST (High Accelerated Stress Test) 試験を実施し、抵抗値の推移を観察した。銅配線の短絡 (ショート) が起こると抵抗値が大きく低下する。この抵抗値が低下した状態を不良とし、エポキシ硬化物への IXE 添加の有無で不良発生までの時間を比較して銅配線の耐湿信頼性を評価した。

銅配線の抵抗値及び電圧の推移を図 3 に示す。また、40 時間後の銅配線の写真を図 4 に示す。IXE-700H を 0.5 wt%添加することで、銅配線の初回不良発生までの時間が、IXE 無添加の 34 h から 194 h と大幅に延長し、銅配線の短絡を抑制することができた。これは、IXE-700H の添加により、銅

配線の耐湿信頼性を大きく向上させたと言える。

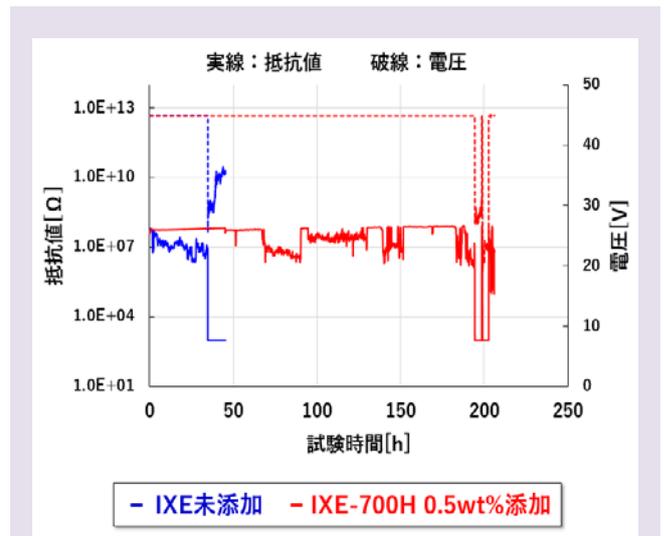


図4 40 時間後の銅配線の写真

4 おわりに

半導体分野の技術は著しい発展を遂げており、技術革新が急速に進んでいる。これに伴い、5G や電気自動車などの次世代半導体に用いられる材料開発が積極的に行われている。当社でも新たなニーズに対応すべく研究開発に注力し、今後も様々な需要に対応できるイオン捕捉剤の開発に取り組んでいく。

引用文献

- 1) 田中慎太郎, 浜野瑞樹, 鷲谷吉則, 自動車技術会論文集, “プリント基板のイオンマイグレーション解析”, vol.48, No.5 (2017) pp.1097~1100.
- 2) 阿部秀則, 日立化成テクニカルレポート, “銅ワイヤパッケージの信頼性と封止材”, vol.54 (2011) pp.32~33.
- 3) 大野康晴, 東亜合成研究年報, **19** (2016).
- 4) 大島利行, 回路実装学会誌, “プリント回路板の絶縁劣化要因としてのイオンマイグレーション”, vol.10, No.2 (1995) pp.80~86.