リードフレーム用銅合金におけるマイグレーション性の評価

両角 宏喜*, 加藤 凡典**, 上田 重朋***

Evaluation of Copper Migration on Taped Lead Frames

Hiroki MOROZUMI*, Kazunori KATO** and Shigetomo UEDA***

The dendritic migration of copper on taped lead frames is reproduced experimentally by dipping paired lead samples in pure water ($0.8\text{M}\Omega$, $20\pm 3^\circ\text{C}$) and subjecting them to a DC current of about $100\ \mu\text{A}$.

We found several effects of alloying elements and heat treatments for samples on migration. This migration model mechanism was suggested by investigating the microscopic structure of migration dendrites and analysing other supposable factors.

Key Words: Migration, Copper, Lead Frame, Dendritic Growth

1. 緒 言

電子機器の小型化・高性能化に伴い、使用される部品の高密度化（実装密度の増大）も進展している。

これは、主要部品であるIC、LSIなどの半導体にも同様の傾向をもたらし、高集積度は年々増加の傾向をたどってその構成部品であるリードフレームにも種々の変化を与えている。また、機器の高い特性を維持するうえで信頼性は重要な問題であるが、それを取り巻く環境も変化してきており、益々複雑多岐にわたっている。

現在、半導体の信頼性試験として、熱的環境、機械的環境及び実装環境より各試験法が規定されている。とくに、半導体パッケージの8割以上を占めている樹脂封止を施される製品に対しては、樹脂特有の吸湿性などから耐湿性試験が行われている。近年、銅系リードフレームを用いたプラスチックパッケージの半導体に対してバイアス印加でのPCT(Pressure Cooker Test)による高温高湿度信頼性試験中に、そのリード間にマイグレーションによりデンドライトが生成し短絡に至るケースが報告されている(図1)。これは、リードフレームにテーピング^{*)}を行って樹脂封止した場合に起こりやすい現象であり、テープ上に吸湿水分が溜まりリードが水中に浸せきされたような状態になるためだと考えられている。従来、電子部品用金属材料のマイグレーションに関して

Fig. 1 Secondary electron image of dendritic growth in migration.

はAgによるものが知られていたが^{1)~3)}、近年、実用環境とともに発生個所も変化してきており、銅系リードフレームにおけるマイグレーションによる信頼性障害はその機器の信頼性をも損なってしまう重要な問題である。

そこで本研究では、各種リードフレーム用銅合金を用いて定電流法によりマイグレーション性を評価し、マイグレーションによる成長物、及びその発生因子、モデル機構を各種分析装置を用いて考察した。

2. 方 法

供試材として各種リードフレーム用銅合金より選択した10試料を表1に示す。各供試材を安定な実験試料とするために前処理を施した。前処理法としては、アセトンによる超音波脱脂したのち陰極法により電解脱脂、そして塩酸(10wt%)での酸洗を行った。また、この際試料表面にポリイミドフィルムによりマスキングを施し、 $\phi 15\text{mm}$ の均一な実験試料面を作製した。図2に実験装

*1 100pinを越える多ピンリードフレームや銅材ベースのリードフレームにおいては、アセンブリ工程中での変形防止を目的とし、 $50\ \mu\text{m}$ のポリイミドフィルムに接着剤を塗布したテープを幅 $1.5\sim 2.0\text{mm}$ に切断したものでリードを固定する方法が1984年頃から行われるようになっていく。

* 早稲田大学大学院 (〒169 東京都新宿区大久保 3-4-1)
[現: 東燃 備]

Graduate School, Waseda Univ. (4-1, Ookubo 3-chome, Shinjuku-ku, Tokyo 169) [Present: TONEN Co.]

** 大日本印刷(株) (〒356 埼玉県上福岡市福岡 2-2-1)

Dai Nippon Printing Co. (2-1, Fukuoka 2-chome, Kamifukuoka-shi, Saitama 356)

*** 早稲田大学理工学部 (〒169 東京都新宿区西早稲田 2-8-26)
[各務記念材料技術研究所]

School Sci. & Eng., Waseda Univ. (8-26, Nishiwaseda 2-chome, Shinjuku-ku, Tokyo 169)

[Kagami Memorial Inst. for Materials Sci. & Tech.]

Table 1 Sample condition.

alloy code	name	chemical composition, %	%IACS
A	OFHC	> 99.96 Cu	> 96
B	EFTEC 3	Cu-0.15 Sn-P	90
C	EFTEC 64T	Cu-0.3Cr-0.25Sn-0.2Zn	75
D	CDA 19400	Cu-2.16Fe-0.13Zn-P	65
E	CDA 70250	Cu-2.53Ni-0.41Si-0.1Mg	40
F	C 2600	Cu-30Zn	25
G	EFTEC 75X	Cu- 3 Sn- 3 Ni-0.65Si-0.5Zn	25
H	CDA 51100	Cu- 4 Sn-P	20
I	CDA 72400	Cu-11.8Ni-1.97Al-0.31Mn-0.2Mg	15
J	CDA 52100	Cu- 8 Sn-P	12

Fig. 2 Experimental apparatus.

置の概略図とマスキング後の試料を示す。

マイグレーション性の評価にあたり、実験装置として定電流法を用いた。これは、前処理を行った一對の同一合金の試料をマイグレーション現象の加速度的条件として、治具を使って面一面の状態で固定したうえで純水中に浸せし、直流定電流法によって試料間の電圧の経時変化を、回路間の電圧の経時変化として記録計に測定するものである。そしてこの時、一定以上の電圧降下があったものを短絡としてマイグレーション性の指標とした。

なお、実験条件としては試料面間距離は0.5mm、定電流値は100μAとした。そして、使用する純水に関しては純水抵抗値が測定直前で0.8~0.9MΩ（20±3℃）のものを用意した。

2. 1 銅のマイグレーション性の確認

本実験に入る前に、この実験条件下での電子部品用金属材料のマイグレーション性を、実験試料と同一形状の42合金上に以下のめっき皮膜（5μm）を作製させることにより確認した。

めっき皮膜としては、金、銀、銅、パラジウム、ニッケル、はんだの計6種を用いた。

2. 2 熱処理によるマイグレーション性への影響

リードフレームが半導体の構成部品として実装される工程では、様々な形で熱が加えられている。そこで、予想される加熱過程を熱処理によって再現し、その試料を

用いてマイグレーション性の評価を行った。

熱処理条件としては、

1) 150℃×5 min, 2) 200℃×5 min,

3) 150℃×2 h, 4) 150℃×2 h+200℃×5 min

の4段階で行った。

なお、その処理面の表面分析及び深さ方向分析をAESを用いて行った。

2. 3 成長物の観察、分析

ポリイミドフィルム上に作製した成長物を、SEM及びTEMを用いて観察、分析した。

2. 4 成長物の発生因子、発生機構の考察

各試料におけるマイグレーション性の差異との関連付けを、X線回折による試料表面の配向指数の算出及び純水に対する自然電極電位の測定により試みた。また、銅におけるマイグレーションのモデル機構を、解明されている銀によるものと比較検討しながら本実験の結果とともに考察した。

3. 結果および考察

3. 1 銅のマイグレーション性の確認

図3に銅のマイグレーション性を示す。

グラフ化に際しては、銅の短絡時間を基本値にして各金属皮膜の短絡時間に対する銅の短絡時間の相対度数を算出するという方法で行った。

結果より、本実験条件における電子部品用金属材料ではCu>Sn-Pb>Ag>Ni, Au, Pdなる順位のマイグレーション性が確認された。

表2には、各皮膜の測定時における平均電極間電圧を示す。

定性的ではあるが、マイグレーション過程を想定した本条件において銅のマイグレーション性がかなり高いことが確認された。

従来より銀および他の電子部品用金属材料について、マイグレーションに関する研究が行われてきているが、実用環境の変化に伴いマイグレーションが発生する環境因子も変化してきており、リードフレームにおける特殊

Fig. 3 Migration sensitivity in plating samples.

Table 2 Average potential difference.

	Cu	Sn-Pb	Ag	Ni	Au	Pd
electric potential, V	1.647	4.0±2	1.743	2.500	2.500	1.547

Fig. 4 Migration sensitivity in samples of different alloying element.

な状況下ではあるが、銅の問題点が明らかになった。

3. 2 供試材の組成とマイグレーション性の関係

10試料の各供試材の短絡時間を図4に示す。同時に、合金系をグラフパターンにより区分けしてみた。

まず無酸素銅 (alloy A) が最も高いマイグレーション性を示し、以下何らかの強化元素を含有している他の合金は、少なからず無酸素銅より短絡時間を要しており、マイグレーション性が低くなっていることが分かった。

そしてグラフパターンからCu-Sn系とCu-Ni系に大きなマイグレーション性の差異が確認され、

純銅系> Cu-Sn > (Cu-Fe) > Cu-Ni

なる合金系の順位が得られた。

各合金系においても、添加元素の組成量が増加すると短絡時間は長くなる傾向にある。

また、SnとNiについては全般的な傾向は得ることができたが、組成比はかなり複雑に変化しており詳細にわたって述べることは難しい。

3. 3 熱処理によるマイグレーション性への影響

無酸素銅 (alloy A) に対して4段階の熱処理を施した結果を図5 (a)に示す。

熱処理条件が厳しくなるにつれて短絡時間がのびており、マイグレーション性の低下については、熱処理による酸化膜が影響を及ぼしていたことが推測される。

また同様の熱処理を alloy A, C, D, E, Gの計5試料に対して200℃×5minのみを行い、熱処理前の短絡時間と比較した結果を図5 (b)に示す。いずれの試料も図5 (a)の結果と同様に、酸化膜の影響により短絡時間がのびていることが分かるが、その熱処理前後の比較から大きく分けて2つの傾向が得られた。それは、alloy A, G, Cの処理後の短絡時間が処理前の2倍強を示したものと、alloy D, Eのそれほどの変化を示さなかったものである。

各試料とも化学組成が異なっており、この結果から論述することは難しく、分析手段としてAESによる表面及び深さ方向分析を行った。図6には、深さ方向分析の結果として、O-KLL/Cu-LMMオーグジュピーク強度比の推移を示す。

Fig. 5 Effect of heat treatments for migration sensitivity. (a) Effect of heat treatments in alloy A. (b) Effect of heat treatments in five samples of different alloying element.

Fig. 6 Change of ratio of O-KLL to Cu-LMM in auger peak to peak height value from annealed samples at 200℃ for 5min.

傾向として、熱処理前後の短絡時間の差が大きい試料は強度比の変化勾配が他と比較して緩やかであり、差の少ない試料との軌跡がはっきり異なっていることが、特に150秒付近で確認できる。

このような傾向の差が得られた原因として考えられる1つのケースを、alloy Eとalloy Gの比較で述べる。

組成的には両者ともNi添加による強化合金であるが、更にalloy GにはNiと同量wt%のSnが添加されておりやや異なった組織を有していたものと思われる。

図7及び図8に、熱処理を施した各試料のスパッタリング前後のオーグジュスペクトルを示す。NiのピークはCuのピークと重なってしまうためにはっきりと同定できないが、alloy Gのスパッタリング後のスペクトル中にSnのピークを確認することができる。また、図9に

示した深さ方向プロファイル中にも, alloy Gの試料には, Snの挙動が確認されておりSn₂O₃が生成されていたことも考えられる。従って, 両者の熱処理による酸化膜の構造が異なっていたことが考察でき, 短絡時間に違った傾向をもたらしたものと考えられる。

そして, 図6における勾配の違いは, この点が影響を及ぼしていたと思われる。

Fig. 7 Change of auger spectrum from alloy E annealed at 200°C for 5 min with sputtering time.

(a) Before sputtering. (b) Sputtering time=220s.

Fig. 8 Change of auger spectrum from alloy G annealed at 200°C for 5 min with sputtering time.

(a) Before sputtering. (b) Sputtering time=220s.

3. 4 成長物の観察, 分析

本実験で再現したポリイミドフィルム上の成長物の二次電子像を図1に示す。

全体として樹枝状を呈しており, さらに微視的な観察をTEMにより行った結果を図10と図11に示す。

図10および図11は, とともに alloy Gからの成長物の明視野像と制限視野電子回折像である。

このように, 同じ成長物内にかなりデンドリックな部分と, そうでない微結晶の集合体のような部分があることが他の試料の成長物からも確認されている。

また図11の回折像のリングから解析した結果, CuとCu₂Oが同定された。このほか無酸素銅からの成長物を含めた一連の観察・分析により, 素材成分としてNiやSnなどの添加元素が存在しているにも関わらず, 成長物の主構成元素はCuであることが推察される。

図10の電子回折像の指数付けの結果, このデンドライトの幹の成長方向が〈111〉であることが分かる。

これは, 面心立方構造 (fcc) をとるCuの最密面の方向であり理論的にも成立する。

また, このときの晶帯軸は〈11 $\bar{2}$ 〉である。

この成長物の形態形成に関して, Znの電析過程において大変興味深い研究が報告されている^{4), 5)}。

樹枝状の成長形態は, そのイオンの濃度と印加電圧の

Fig. 9 AES depth profile from annealed samples at 200°C for 5 min.

(a) Alloy E. (b) Alloy G.

Fig. 10 Transmission electron micrograph of dendritic growth (dendritic part) from alloy G and electron diffraction pattern.

Fig. 11 Transmission electron micrograph of dendritic growth (no dendritic part) from alloy G and electron diffraction pattern.

大きさによって異なった外形を呈するというものであり、本結果で得られた形態の解析に重要な示唆を与えてくれている。

つまり、巨視的には樹枝状を呈しているマイグレーションによる成長物も、局所的な雰囲気での成長を経て全体が形成されているということである。

3. 5 成長物の発生因子、発生機構の考察

マイグレーションがいわゆる電解現象であるということから、簡易法としてX線回折によりwillsonなどの式を用いて配向指数を算出し、試料となる各供試材表面の配向性をとらえ、それがマイグレーション過程における溶解速度の変化と成長物の初期成長に際し、各供試材の短絡時間に影響を及ぼしているか否か関連付けを試みた。

しかしながら、大部分の試料が圧延によると思われる加工集合組織として $\langle 220 \rangle$ 方向に配向していることが確認されただけで、マイグレーション性との関係は認められなかった。

そのため、傾向として試料表面の微細な構造的因子はマイグレーション性に直接は影響を及ぼしておらず、そ

れよりも電解現象そのものが大きく作用していることが考えられる。

そこでさらに、試料の純水に対する自然電極電位の測定も試みてみたが、全体的に数十mV程度のばらつきを示したのみにとどまり、マイグレーション性との明らかな関係は得ることはできなかった。

マイグレーション過程が、その電極の溶解による電析であることから、このような電気化学的な考察は重要である。しかしながら、条件が特殊であるために分析が難しく、今回とは異なった角度からのアプローチが必要であると思われる。

以上、これまでの各結果とともに、既に解明されている銀のマイグレーションにおけるモデル機構より、銅のマイグレーション現象のモデル機構を考察する。

まず重要なことは、この現象が水分を媒体とした電解現象であり、カソードとなる電極上に電析した後アノードに向かって成長し短絡に至っていることである。

銀のマイグレーション機構より、 OH^- イオンの挙動が重要であることが分かっている。これにより、中間生

成物として不安定な水酸化物コロイドができ移行現象に関与していると思われる。

予想される銅のマイグレーション機構としては、以下のように考えられる。まず電流（電圧）印加直後からカソードとアノードの両極で以下の反応が生じる。

（カソード）

（アノード）

そして、カソードに向かう Cu^{2+} イオンとアノードに移動する OH^- イオンが結合して、不安定な水酸化物コロイドを生成する。

さらに、カソード上では

なる反応を生じて全体的には

の過程を繰り返してカソード上で放電しCuに還元され、アノードに向かって成長すると推測される。

また、一旦成長の核ができると、電場の集中により加速度的に成長し短絡に至っており、図12には純水中におけるモデル実験での模様を示す。

そして、以上の推察よりこの過程の律速段階として考えられるのが、中間生成物の安定性である。これが不溶性であったり上式の反応が起こり難かったりすると、その部分が律速となっていると考えられる。

従って、銅合金中の添加元素によるマイグレーション性への影響としては、電解現象に際しての添加元素の優先溶解、添加元素による酸化膜挙動の変化、そしてモデル機構における中間生成物の安定性などが考えられる。

4. 結 言

定電流法によりマイグレーション性を評価し、マイグレーションによる成長物を観察・分析し、その発生因子およびモデル機構を各種分析装置により考察した結果、まず本実験条件下での銅のマイグレーション性が、電子部品用金属材料において極めて高いことが確認された。

そして、化学組成の異なる各種リードフレーム用銅合金では、合金系によりそのマイグレーション性が異なっていることが確認され、さらに熱処理によって生成される試料表面の酸化膜の挙動によって、マイグレーション性が低下することも分かった。

また、水分を媒体とするこのマイグレーションによる成長物の発生過程が、電場をドライビングフォースとしており、一旦成長が始まると加速度的に成長し短絡に至

Fig. 12 Continuous photograph of dendritic growth in migration model. ((a)~(c) gradual, (c)~(d) rapid)

ることが確認された。この樹枝状を呈する全体像の形態形成に関しては、その成長物の主構成元素がCuであり、局所的な雰囲気での成長の繰り返しによる集合体であるものと考えられる。

銅におけるマイグレーションのモデル機構としては、銀と同様に水酸化物コロイドの役割が重要であると思われる、以下の全体反応によりカソード付近で放電し銅に還元されていると考えられる。

半導体の高集積化に伴い、実環境での信頼性障害は複雑多岐にわたりその原因究明も困難になっている。一面だけからでなく多方面からの視点による総合的な考察が益々必要となってくるであろう。

本研究がその1つとなれば幸いである。

(1991-5-7 受理)

文 献

- 1) G. T. Kohman, H. W. Hermance and G. H. Downs ; *The Bell System Tech. J.*, 34 (6), 1115 (1955)
- 2) 志賀章二, 柴田直行, 谷川 徹 ; 古河電工時報, 75, 37 (1985)
- 3) 村田安裕, 岩田洋子, 沼倉 弘, 長谷川知治 ; 電子通信学会技術研究報告, R-85-18, 31 (1985)
- 4) Y. Sawada, A. Dougherty, J. P. Gollub ; *Physical Review Letters*, 56, 1260 (1986)
- 5) D. Grier, E. Ben-Jacob, Roy Clarke, L. M. Sander ; *Physical Review Letters*, 56, 1264 (1986)