窒素中での銀／ニッケルめっき間の 銅ストライクめっきの熱拡散挙動

珍 田 聡*, 吉 岡 修*

Thermal Diffusion Behavior of Copper Strike Plating between Silver and Nickel Plating in Nitrogen

Akira CHINDA* and Osamu YOSHIOKA*

Copper substrate with a double-layer silver/nickel film having copper strike plating between the layers was analyzed by Auger electron spectroscopy after thermal treatment in a nitrogen atmosphere, and the thermal diffusion behavior of several elements, including oxygen, was measured. These profiles were compared with those obtained after thermal treatment in air.

The results can be summarized as follows:

- (1) The thermal diffusion of the copper in the copper strike plating was considerably influenced by the oxygen concentration during thermal treatment.
- (2) Some of the copper of the intermediate layer diffused onto the silver surface after thermal treatment in nitrogen. Diffused copper formed an oxide film with a slight amount of oxygen, and the surface discolored.
- (3) Since inner oxidation of the plating layers did not occur with thermal treatment in nitrogen, the adhesion of the plating was good.

Key Words: Copper Strike Plating, Diffusion, Thermal Treatment, Silver-Nickel Plating, Auger Electron Spectroscopy (AES)

1. 緒 言

パワートランジスタ用リードフレームの一部には、銅合金材にニッケル層を設け、その上に銀をめっきした2層めっきフレームが適用されている。リードフレームは組立の際に、チップ接合、ワイヤボンディング、レジン封止などの工程において、数100℃の熱処理を受けるため、各めっき膜は高温処理後も素材および下地めっき膜との密着性に優れることが要求される^{1), 2)}。そこで大気中での加熱後も銀めっき膜の密着性が低下しないように、ニッケルめっきと銀めっきの間には、通常、銅ストライクめっきが設けられている。前報³⁾では、中間に銅ストライクめっき膜を施した銀めっき材を、大気中で加熱した後に、銀めっき膜の密着性が維持できるメカニズムについて、オージェ分析 (AES) から検討した。

ところで、トランジスタのチップ接合にはんだを用いる場合は、はんだの酸化を防止するために、窒素などの不活性ガスまたは窒素と水素を混合させた還元性ガス雰囲気中でリードフレームとチップの加熱接合が行われる。若林ら^{4), 5)}は、銀めっき膜の下地の銅の熱拡散挙動は、加熱雰囲気の酸素濃度の影響を受けることを報告した。

したがってチップ接合時の加熱雰囲気中の酸素濃度によって、銅ストライクめっき層の銅の挙動も変化することが考えられる。

そこで本報では、中間に銅ストライクめっき膜を設けた銀／ニッケル2層めっきの銅材を窒素ガス雰囲気中で加熱した後に、オージェ分析法を用いて、酸素を含む各元素の深さ方向の熱拡散挙動を測定し、大気中加熱時の挙動と比較検討した。

2. 実験方法

めっきサンプルの準備、各めっき液組成、めっき条件および分析手順は、前報³⁾とほぼ同様である。OFC (無酸素銅) 板 (30×70×0.25mm) を脱脂および酸洗により清浄化した後、光沢ニッケルめっき (3μm)、銅ストライクめっき、銀ストライクめっきおよびシアン浴による無光沢銀めっき (1μm) の順で表面処理を行った。めっきの終了したサンプルを、温度を350～500℃の範囲で昇温させた窒素雰囲気炉 (自家製) に入れ、3min加熱した後、炉に併設する窒素雰囲気の冷却室内に放置し、室温まで自然冷却してから取り出した。用いた窒素雰囲気炉の構造の概要を図1に示す。

次にこれらのサンプルを、アルゴンでスパッタリングしながらAES分析し、深さ方向の元素デプスプロファイルを測定した。使用した分析装置は、日本電子(株) JAMP-7100E、測定元素は銀、銅、ニッケルおよび酸

* 日立電線(株) システムマテリアル研究所 (〒317 茨城県日立市助川町3-1-1)
Systems Material Lab., Hitachi Cable Ltd. (1-1, Sukegawa-cho 3-chome, Hitachi-shi, Ibaraki 317)

素の4種類である。測定の際、アルゴンのビームエネルギーは3 keV, 電子銃のプロープ電圧は10kVとした。

3. 実験結果

窒素雰囲気炉で加熱を行っためっき材をオージェ分析し、得られた元素デプスプロファイルを図2(a)~(e)に示す。同図(a)は加熱を行わないサンプルの結果であり、(b)~(e)は窒素雰囲気炉の温度を、350~500℃の範囲で変化させた場合の分析結果である。いずれの図においても、酸素の検出強度を他の元素の3倍に拡大して示している。

めっき材を加熱しない場合は(図2(a)), めっき膜表面および膜中に酸素はほとんど認められない。一方、同図(b)~(e)より、窒素雰囲気中での加熱で顕著な挙動を示した元素は銅と酸素であった。特に中間層の銅の一部

が銀めっき最表面に拡散移動することが確かめられた。そこで図2(b)~(e)の銅と酸素のプロファイルのみを抜粋し、同じ図上に重ね合わせ、加熱温度と熱拡散挙動の比較を行った。銅の場合を図3(a)に、酸素の場合を図(b)に示す。

図3(a)の銅のデプスプロファイルから、酸素のほとんど存在しない環境下では、350℃, 3minの加熱で、銅ストライクめっき層の銅の一部が、銀めっき層を通し

Fig. 1 Schematic diagram of nitrogen atmosphere furnace.

Fig. 2 Relation between heating temperature in nitrogen and AES depth profiles of various elements for plated films.

(The intensity of oxygen is scaled up 3 times.)

Fig. 3 Relation between heating temperature in nitrogen and diffusion behavior of copper and oxygen. (The temperature was changed from 350 to 500℃ while time was kept at 3min.)

て拡散し、さらにめっき最表面に蓄積する現象が観察された。この時、めっき材表面はわずかに赤変した。400℃以上で加熱すると、銅拡散量の急激な増加が見られた。これに伴い、銀めっき表面の赤色も濃くなった。

図3(b)の酸素のデプスプロファイルの比較から、窒素雰囲気中では、500℃で加熱しても、めっき膜内部で検出される酸素量はごくわずかである。酸素はめっき膜最表面に多く認められた。窒素雰囲気炉に導入した高純度窒素ガス中の酸素濃度は5ppm以下であったが、ここで用いた炉は、構造上、試料挿入時に試料室の扉を開ける必要があり、完全な不活性雰囲気での処理が難しい。したがってめっき最表面に検出される酸素は、炉中に微量に存在する酸素が、窒素炉加熱中および冷却時に、表面に拡散した銅と結合したものと考えられる。

大気中での加熱後の銀めっき膜の密着不良は、銀めっき膜を透過する酸素による銀／ニッケル界面の内部酸化が一因であることを前報³⁾で報告した。一方、不活性または還元性ガス雰囲気中で銀／ニッケル2層めっき材を加熱した場合は、めっき膜の密着性不良現象はほとんど発生しない。すなわち酸素のほとんど存在しない環境下では、加熱してもめっき材の内部酸化、特に素材とめっき膜の界面あるいは下地めっき膜と上層のめっき膜の界面での酸化が起きにくく、めっき膜の密着性が維持できる。

4. 考 察

4.1 加熱雰囲気との相違と元素拡散状態

銅ストライクめっき層を中間に施した銀／ニッケル2層めっき材を、大気中で加熱した場合の銅と酸素のデプスプロファイルは前報³⁾で示した。大気中で加熱した場合は、加熱温度が高くなるにしたがい、銀とニッケルの界面に存在する銅のピークがなだらかになり、銅が銀およびニッケルめっき膜中に徐々に拡散した。そして内部から表面方向に拡散した銅の濃度上昇部の前線と、表面から透過して蓄積した酸素のピーク位置が重なる現象を見出した。

この結果と図3(a), (b)を比較すると、銅ストライクめっき層の銅の拡散挙動は、酸素濃度の影響を大きく受け、拡散距離や拡散量などが変化することが、オージェ分析による深さ方向の情報から明らかになった。

これらの結果を基に、加熱時の酸素の有無と元素拡散状態の概念図を図4に示した。大気中での加熱時、すなわち酸素濃度が高い場合は(同図(a))、酸素は銀めっき層を容易に透過するため^{4), 6), 7)}、めっき層内部に酸素が侵入し、層内で酸化反応が起きるものと考えられる。これに対して、酸素のほとんど存在しない窒素雰囲気中で加熱した場合は(同図(b))、銅は銀めっき粒界を拡散し、銀めっき表面へ移動して微量に存在する酸素と反応

Fig. 4 Schematic illustrations for relation between heating atmosphere and diffusion behavior of interface.

し、酸化物として蓄積する。

多くの研究者が、同様のケースについて研究している。Schoenら⁸⁾は、真空中で加熱した場合の銅中の銀の拡散現象について検討した。それによれば、銀は銅中を粒界拡散するが、粒界での固溶限界が小さいため、粒界が飽和すると銅表面に移動し、そこで単原子層を形成する。そして銅表面が銀で覆われた時点で、拡散は止まると説明した。Wakabayashiら⁹⁾は、これと逆の系、すなわち銀めっき層中の銅の拡散についても、前述の考えが当てはまると報告している。ただし銅は銀と異なり、微量の酸素が存在する雰囲気下では、最表面で酸化膜が形成されるため、めっき膜内部から表面への銅の拡散移動が継続され、結果的に最表面に銅酸化物の蓄積が起きると考えている。銅基材に金めっきしたサンプルを用いた時の、金中の銅の拡散においても、銅の表面蓄積が報告されている⁹⁾。そして金中を粒界拡散した銅が最表面で反応に利用されると、粒界中の量と比較し、表面蓄積量がより多くなることが確かめられた。

4.2 めっき膜の密着性試験時の環境

電子部品用めっき皮膜に、加熱処理後も良好な密着性が要求される理由については、緒言で述べた。したがってユーザは、めっき材のほとんどに加熱処理後のめっき膜の密着性試験を課す。その場合、加熱処理は簡便性を考慮し、大気中で行われることが多い。ところで実際のトランジスタ組立工程においては、コストなどの点から、大気中400℃以上の加熱を行う金－シリコン共晶接合の割合が減少しており、主流は不活性ガスまたは還元性ガス雰囲気中で300℃以下の加熱のはんだ接合に移行している。酸素の存在しない環境下では、めっき層の内部酸化は起きないため、めっき膜の密着不良も極めて発生しにくい。ところが密着性試験の多くは、接合工程の雰

雰囲気はほとんど考慮されず、大気中での加熱後に行われる。しかも加熱条件は、組立温度の低温化にもかかわらず、依然、温度350~500℃、時間2~10minであるため、実際の製品では、大気中で加熱した後にめっき膜の密着性試験を行っても、良好な密着性が維持できるように、(1)外層めっき厚さの増加、(2)ストライクめっき処理の追加、(3)下地材や下地めっき層表面の活性化処理の追加、などの措置が講じられる。

前報および本報から、特に下地に銅層が存在する銀めっき膜では、加熱時の酸素濃度によって、銅および酸素の拡散状態が大きく変化することを明らかにした。そして加熱処理後のめっき膜の密着性は、加熱温度や時間以外に、雰囲気中の酸素濃度の影響を大きく受けることがわかった。したがってめっき膜の密着性試験時の雰囲気は、組立工程に類似の条件を選定することが望ましいと考える。これにより、大気中での加熱後のめっき膜の密着性を維持させるための、過度のめっき仕様を削減できる可能性がある。

4. 3 組立時の環境

下地に銅ストライクめっきを施した銀めっき材を、酸素濃度の低い環境下で加熱すると、銅が粒界拡散して銀めっき表面に移動し、微量に存在する酸素によって酸化膜を形成し、めっき面が赤変した。このような状態の銀めっき膜は、はんだ付け性およびワイヤボンディング性に劣ることが確認された。

ところで鉛含有率の高い高融点はんだをシリコンチップの接合に用いる場合、リードフレームは還元性雰囲気中で360℃程度に熱せられる。そしてごくまれにはあるが、接合工程を経ることによって銀めっき面が赤変する現象が経験されている。還元性雰囲気ははんだの酸化防止のためには必要不可欠であるため、酸素濃度の低い条件下で350℃以上の温度で加熱を行う場合は、下地の銅ストライクめっき層の銅の、銀めっき表面への拡散を防止するために、加熱時間の短縮、はんだ組成の変更に よる加熱温度の低温化などの配慮が必要である。

5. 結 論

- (1) 銀／ニッケル2層めっき間に設けた銅ストライクめっき層の銅の熱拡散挙動は、加熱雰囲気中の酸素濃度の影響を大きく受け、窒素中で加熱した場合は、中間層の銅の一部が銀めっき表面に拡散し、微量に存在する酸素と反応して、酸化膜を形成することが、オージェ分析によるデプスプロファイルの測定から明らかとなった。
- (2) 大気中と窒素中ではめっき金属の熱拡散挙動が異なり、めっき膜の密着性も変化することがわかった。したがって適切な密着性評価を得るためには、試験時の加熱雰囲気は、組立工程に類似の条件を選定することが望ましい。
- (3) 酸素濃度の低い環境下では、350℃、3 minの加熱で、銅ストライクめっき層の銅が、銀めっき表面に拡散し、酸化して赤変し、はんだ付け性やワイヤボンディング性が低下することが認められた。このような組立環境下では、加熱温度の低温化、加熱時間の短縮化などの配慮が必要である。

(1993年10月、表面技術協会第88回講演大会にて発表)

(Received May 18, 1994; Accepted August 18, 1994)

文 献

- 1) 芹田一夫編；めっき実務，27，4 (1978)
- 2) 芹田一夫編；めっき実務，28，4 (1978)
- 3) 珍田 聡，吉岡 修；表面技術，45，78 (1994)
- 4) トリケップス出版部編；LSI 周辺金属材料・技術，p.177 (トリケップス，1990)
- 5) S. Wakabayashi, T. Iijima, M. Nakazawa, N. Kaneko and H. Nezu; *Plat. Surf. Fin.*, **80**, (11), 63 (1993)
- 6) 村田明彦，若林信一，前原 隆，小泉祥治；電子材料，11，96 (1980)
- 7) 荒木田泰弘，深町一彦，中島慎浩，小倉次夫；金属表面技術，38，50 (1987)
- 8) J. M. Schoen, J. M. Poate, C. J. Doherty and C. M. Melliar-Smith; *J. Appl. Phys.*, **50**, (11), 6910 (1979)
- 9) H. G. Tompkins and M. R. Pinnel; *J. Appl. Phys.*, **47**, (9), 3804 (1976)