

各種イオンを含む溶液中でのAuのマイグレーション

岩 田 誠 一*

Au Migration in Solutions Containing Various Ions

Seiichi Iwata*

半導体素子の低価格化のために樹脂封止されたものが増え、ますます広く使われるようになってきている。一般に、樹脂封止された半導体素子では、気密封止されたものに比し信頼性(特に耐湿性)が低い、最近では従来より高い耐湿性が要求されるようになってきている。半導体素子の配線材料としては、通常、蒸着したAlが用いられるが、樹脂封止する場合には、外部から侵入する水や有害イオン(樹脂に含まれるものもある)により、配線のAlが腐食で断線して、素子の信頼性を低下させる⁽¹⁾。この対策の一つとして、配線材料にAuを使うことが考えられる。Auそのものの耐食性は、Alのそれに比しはるかによく、断線に対しては非常に強いが、配線あるいは電極間に電圧が印加されていて、それらの間に水とある種のイオンが存在する場合には、正の電圧が印加された配線あるいは電極でAuが溶解して(断線はしないが)、負の電圧が印加された配線あるいは電極の方へ移動して、析出する。この溶解、移動と析出を含めた現象はAuのマイグレーションと呼ばれていて、配線あるいは電極間の短絡の原因となる⁽²⁾。最近では、Auの価格が上昇したためにAuの使用量を減らしたいが、高信頼性が要求される半導体素子では、Auを使わざるを得ない場合もある。

本研究では、どのような溶液中でAuのマイグレーションが起こりやすいかを明らかにするために、各種イオンを含む希薄溶液中で、Auを陽極に、Cuを陰極にして、Auが溶解しCu表面に析出するかどうかを、ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)を用いて調べた。このような手段を用いたのは、実際のマイグレーション現象における有害イオン濃度はかなり低いと考えられること、ESCAでは 10^{-3} ~ 10^{-2} 原子層の検出が可能であること、及び測定が非常に容易であることなどのためである。実験では、 10^{-4} mol/l程度の濃度の各種溶液中でそれぞれ約 1.5 cm^2 (液に浸漬されている部分の面積)のAuとCu板を4mmの間隔に設置して、35V†の電圧を30min間印加し、Cu板を液から取り出した。そのCu板を直ちにESCAに装入して、Au 4f_{7/2}電子とCu 3p電子とのピーク

強度比(ピーク高さの比)を求めた。測定に用いたESCAは日立E-507型で、測定中の真空度は0.1 mPaで、X線

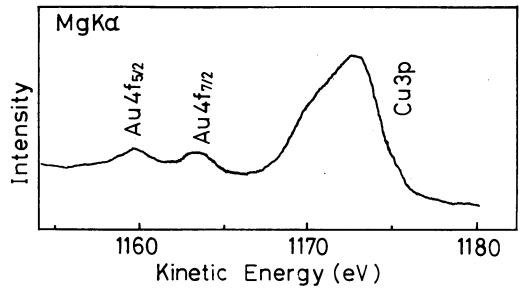


Fig.1 ESCA spectrum of Au precipitated on Cu in 3×10^{-4} mol/l KI solution (after applying 35 V between Au anode and Cu cathode 4 mm apart for 30 min).

Table 1 Au migration in various solutions.

Solute	Concentration (10 ⁻⁴ mol/l)	Amount precipitated on Cu** (Arbitrary unit)
NaCl	3	3
HCl	3	2
RbBr	3	8×10^{-1}
KI	3	2×10^{-1}
NH ₄ F	3	5×10^{-2}
HOSO ₂ NH ₂	3	4×10^{-2}
HNO ₃	3	4×10^{-2}
H ₃ PO ₄	3	4×10^{-2}
H ₂ SO ₄	3	6×10^{-3}
H ₃ BO ₃	3	—
NaOH	3	—
H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O	$3 \sim 3 \times 10^2$	—
Na ₂ SO ₃	$3 \sim 3 \times 10^1$	—
Photo-resist remover	$(8 \times 10^{-2})^*$	4×10^{-1}
C ₂ HCl ₃	$(8 \times 10^{-2})^*$	1×10^{-1}
CH ₃ OH	$(8 \times 10^{-2})^*$	—

* in ml/l

** Ratio of Au 4f_{7/2} peak height to Cu 3p peak height as measured by ESCA after applying 35 V between Au anode and Cu cathode (4 mm apart) for 30 min.

† マイグレーションをできる限り顕著にするために、使用した直流電源でかけられる最大電圧35VをAuとCu電極間に印加した。

* 株式会社日立製作所中央研究所(Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd., Kokubunji)

には MgK α 線を用いた。測定したスペクトルの一例を Fig.1 に示す。これは 3×10^{-4} mol/l の KI の場合であり、Au が明瞭に検出できる。Table 1 にその他の溶液のデータを加えた結果を示す。

Table 1 より、HCl や NaCl のような Cl $^{-}$ イオンを含む溶液中で Au のマイグレーションがもっとも容易で、続いて、Br $^{-}$, I $^{-}$, F $^{-}$ などのハロゲンイオンを含む溶液中で Au のマイグレーションが容易なことが分かる。Cl $^{-}$ イオンの場合には、 10^{-6} mol/l 程度でも Au のマイグレーションが認められた。また、有機物でも、Au のマイグレーションを発生させるものがある。即ち、フォトエッチング(金属膜の配線などを形成するときの)後に使われるフォトレジスト除去剤(テトラクロルエチレン、ジクロルベンゼン、フェノールとドデシルベンゼンスルホン酸の混合物)や半導体製造工程でしばしば用いられるトリクロルエチレンも Au のマイグレーションを容易にする。ただし、有機

Cl が原因なのか、解離生成物が原因なのかは不明である。なお、実際に半導体素子上で Au のマイグレーションが発生した場所で分析すると、Cl や I のような元素が検出されている⁽²⁾。

以上の結果より、Au のマイグレーションを防ぐためにはハロゲンイオンが半導体素子表面に付着しないように気を付ける必要があることが分かる。製造工程中の洗浄を十分行なうだけでなく、使用する各種材料(例えば、封止用樹脂など)に含まれるハロゲン元素の量をできるだけ少なくする必要がある。

文 献

- (1) S.Iwata, A.Ishizaka and H.Yamamoto: J. Electrochem. Soc., **126**(1979), 110.
- (2) F.J.Grunthaner: NBS Special Publication 400-23(1976), 151.

(1980年12月10日受理)