

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5702866号  
(P5702866)

(45) 発行日 平成27年4月15日 (2015. 4. 15)

(24) 登録日 平成27年2月27日 (2015. 2. 27)

(51) Int. Cl.		F I			
<b>C 2 3 C</b>	<b>22/40</b>	<b>(2006. 01)</b>	C 2 3 C	22/40	
<b>H O 1 L</b>	<b>23/50</b>	<b>(2006. 01)</b>	H O 1 L	23/50	H
			H O 1 L	23/50	U

請求項の数 24 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2013-552520 (P2013-552520)	(73) 特許権者	502304286
(86) (22) 出願日	平成23年12月14日 (2011. 12. 14)		マクダーミッド アキューメン インコー ポレーテッド
(65) 公表番号	特表2014-510835 (P2014-510835A)		アメリカ合衆国コネチカット州 0670 2 ウォーターバリー フライト ストリ ト 245
(43) 公表日	平成26年5月1日 (2014. 5. 1)	(74) 代理人	100107515
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/064839		弁理士 廣田 浩一
(87) 国際公開番号	W02012/106035	(74) 代理人	100107733
(87) 国際公開日	平成24年8月9日 (2012. 8. 9)		弁理士 流 良広
審査請求日	平成25年12月12日 (2013. 12. 12)	(74) 代理人	100115347
(31) 優先権主張番号	13/018, 668		弁理士 松田 奈緒子
(32) 優先日	平成23年2月1日 (2011. 2. 1)	(72) 発明者	ニレシュ・カパディア
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国 06484 コネチカッ ト州 シェルトン コラム ロード 71 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属のリードフレームのための接着促進組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリマー材料を金属表面に接着する前に金属表面を処理するのに有用な接着促進組成物であって、

- a) 酸化剤と、
- b) 無機酸と、
- c) 腐食防止剤と、
- d) 有機ホスホン酸塩と、

f) モリブデン酸塩、タングステン酸塩、タンタル酸塩、ニオブ酸塩、バナジウム酸塩、モリブデンのイソポリ酸又はヘテロポリ酸、タングステンイソポリ酸又はヘテロポリ酸、タンタルイソポリ酸又はヘテロポリ酸、ニオブイソポリ酸又はヘテロポリ酸、バナジウムイソポリ酸又はヘテロポリ酸、及びこれらの任意の組合せからなる群から選択される接着増強種と、

を含む接着促進組成物。

【請求項 2】

酸化剤が、過酸化水素である請求項 1 に記載の接着促進組成物。

【請求項 3】

無機酸が、鉍酸である請求項 1 に記載の接着促進組成物。

【請求項 4】

鉍酸が、硫酸である請求項 3 に記載の接着促進組成物。

## 【請求項 5】

腐食防止剤が、トリアゾール、ベンゾトリアゾール、テトラゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、及びこれらの1以上の組合せからなる群から選択される請求項1に記載の接着促進組成物。

## 【請求項 6】

腐食防止剤が、ベンゾトリアゾールである請求項5に記載の接着促進組成物。

## 【請求項 7】

有機ホスホン酸塩が、1-ヒドロキシ-1,1-エチリデンジホスホン酸塩、アミノトリ(メチレン-ホスホン酸)、アミノトリ(メチレン-ホスホン酸)五ナトリウム塩、1-ヒドロキシエチレン-1,1-ジホスホン酸、1-ヒドロキシエチレン-1,1-ジホスホン酸四ナトリウム塩、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)五ナトリウム塩、ヘキサメチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)カリウム塩、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)三ナトリウム塩、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)五ナトリウム塩、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)五ナトリウム塩、ビス-ヘキサメチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)塩化物塩、2-ホスホノブタン-1,2,4-トリカルボン酸、1-ヒドロキシエチリデン(1,1-ジホスホン酸)の四ナトリウム塩、及びこれらの1以上の組合せからなる群から選択される請求項1に記載の接着促進組成物。

10

## 【請求項 8】

有機ホスホン酸塩が、1-ヒドロキシ-1,1-エチリデンジホスホン酸塩である請求項7に記載の接着促進組成物。

20

## 【請求項 9】

有機ホスホン酸塩が、組成物中に約0.1g/L~120g/Lの濃度で存在する請求項7に記載の接着促進組成物。

## 【請求項 10】

1-ヒドロキシ-1,1-エチリデンジホスホン酸塩が、組成物中に約0.1g/L~120g/Lの濃度で存在する請求項8に記載の接着促進組成物。

## 【請求項 11】

ポリマー材料の金属表面に対する接着性を向上させる方法であって、

30

a) 1) 酸化剤と、2) 無機酸と、3) 腐食防止剤と、4) 有機ホスホン酸塩と、5) モリブデン酸塩、タングステン酸塩、タンタル酸塩、ニオブ酸塩、バナジウム酸塩、モリブデンのイソポリ酸又はヘテロポリ酸、タングステンイソポリ酸又はヘテロポリ酸、タンタルイソポリ酸又はヘテロポリ酸、ニオブイソポリ酸又はヘテロポリ酸、バナジウムイソポリ酸又はヘテロポリ酸、及びこれらの任意の組合せからなる群から選択される接着増強種と、を含む接着促進組成物を金属表面に接触させる工程と、その後、

b) ポリマー材料を前記金属表面に接着させる工程と、を含む方法。

## 【請求項 12】

酸化剤が、過酸化水素である請求項11に記載の方法。

40

## 【請求項 13】

無機酸が、鉍酸である請求項11に記載の方法。

## 【請求項 14】

鉍酸が、硫酸である請求項13に記載の方法。

## 【請求項 15】

腐食防止剤が、トリアゾール、ベンゾトリアゾール、テトラゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、及びこれらの1以上の組合せからなる群から選択される請求項11に記載の方法。

## 【請求項 16】

腐食防止剤が、ベンゾトリアゾールである請求項15に記載の方法。

50

## 【請求項 17】

有機ホスホン酸塩が、1 - ヒドロキシ - 1, 1 - エチリデンジホスホン酸塩、アミノトリ(メチレン - ホスホン酸)、アミノトリ(メチレン - ホスホン酸)五ナトリウム塩、1 - ヒドロキシエチレン - 1, 1 - ジホスホン酸、1 - ヒドロキシエチレン - 1, 1 - ジホスホン酸四ナトリウム塩、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)五ナトリウム塩、ヘキサメチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)カリウム塩、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)三ナトリウム塩、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)五ナトリウム塩、ビス - ヘキサメチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)塩化物塩、2 - ホスホノブタン - 1, 2, 4 - トリカルボン酸、1 - ヒドロキシエチリデン(1, 1 - ジホスホン酸)の四ナトリウム塩、及びこれらの1以上の組合せからなる群から選択される請求項 11に記載の方法。

10

## 【請求項 18】

有機ホスホン酸塩が、1 - ヒドロキシ - 1, 1 - エチリデンジホスホン酸塩である請求項 17に記載の方法。

## 【請求項 19】

有機ホスホン酸塩が、組成物中に約 0.1 g/L ~ 120 g/L の濃度で存在する請求項 17に記載の方法。

## 【請求項 20】

1 - ヒドロキシ - 1, 1 - エチリデンジホスホン酸塩が、組成物中に約 0.1 g/L ~ 120 g/L の濃度で存在する請求項 18に記載の方法。

20

## 【請求項 21】

金属表面が、銅又は銅合金の表面を含む請求項 11に記載の方法。

## 【請求項 22】

金属表面が、銅合金リードフレームであり、ポリマー材料が、ダイ取付け樹脂である請求項 21に記載の方法。

## 【請求項 23】

銅合金が、高鉄含有量を有する請求項 22に記載の方法。

## 【請求項 24】

銅合金リードフレームを含む半導体集積回路であって、前記リードフレームが、請求項 1の組成物を使用して微細粗面化されており、微細粗面化された前記リードフレームが、ダイ取付け樹脂と接着しており、JEDEC MSL - 1試験基準に合格可能な半導体集積回路。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、一般的に銅基板及び銅合金基板等の金属基板のための改良された接着促進組成物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

シリコン半導体集積回路(IC)やハイブリッド超小型電子回路等の超小型電子回路は、回路の封入と外部回路への電氣的相互接続の提供との両方を行うパッケージを必要とする。リードフレームは、電氣的相互接続の1つの一般的な手段である。リードフレームは、複数のリードに形成された導電性金属のストリップから形成されている。リードフレームのインナーリードの端部は、1つ以上の側面から集積回路デバイスに接近しており、薄い接続配線によって前記デバイスに電氣的に相互接続されている。リードフレームのアウトリードの端部は、プリント回路基板等の外部回路に電氣的に相互接続されている。

40

## 【0003】

リードフレームは、個々の部品の大きさやリードフレームの大きさに応じて、複数のユ

50

ニットを含むことができる。リードフレーム・チップ・パッケージを構築する工程は、金属のリードフレームを形成する工程と、ダイ接着剤及び配線接続パッドを選択的に銀めっきする工程と、ダイ(チップ)をリードフレームにエポキシ系接着剤で取り付ける工程と、ダイとリードとの間で導電性(例えば、金)配線を配線接続することによってダイを金属フレームのリードに接続する工程と、前記パッケージをエポキシ成形化合物中に封入する工程と、次いで前記個々のユニットをリードフレームから分離する工程(切離し)とを含む。これらの工程段階全てが、高温及び物理的処理を必要とし、パッケージが組み立てられる上でパッケージの内部応力を作り出す。加えて、パッケージの完全性は、種々の部品の、それらが取り付けられている表面への接着性に依存する。

#### 【0004】

加えて、エレクトロニクス産業は、ICリードフレームをめっきするための無鉛めっき材料の使用へと向かっている。ニッケル-パラジウム-金(NiPdAu)等の組合せが、従来技術の錫-鉛(SnPb)はんだに代わりつつある。これらの新たな無鉛めっき材料の使用により、温度/水分に関連する多くの新たな問題が生じ、それらの殆どは、許容される無鉛はんだ接合部を形成するために必要な高められたリフロー温度と関連している。共晶はんだのリフロー温度は、典型的には200~215の範囲であり、一方で、新たな無鉛はんだは、240~250の範囲のリフロー温度を必要とする。無鉛はんだのリフロー温度におけるこの30~40の増加は、エレクトロニクス製造サプライチェーン全体を通して幅広い影響を有しており、プリント回路基板アSEMBリ(PCBA)を製造するために使用される殆ど全ての材料及び部品に影響を与えている。

#### 【0005】

ICリードフレームのパッケージ中の水分含有量は、かなり長い間欠陥及び信頼性の課題となってきたが、最近では、無鉛はんだのフロー要件に対応するために組立工がリフロー温度を上昇させると、高められたリフロー温度とともにパッケージ内の蒸気圧が指数関数的に増加するため、水分関連欠陥の問題が悪化している。

#### 【0006】

水分や機械的損傷からデバイスを保護するために、インナーリードの端部とデバイスとは封入される。封入は、インナーリードと集積回路デバイスとの両方を取り囲む成形樹脂によるものであってもよい。或いは、個々の基板とカバー部品とで空洞を構成する。基板とカバーとが互いに接着されるときに、インナーリードの端部と集積回路デバイスとがその空洞内に封入される。

#### 【0007】

所定のパッケージ内の水分が水蒸気へと変化する割合によって生じる蒸気圧は、リフロー中に高まり、一旦それがICリードフレームのパッケージを形成するために使用される材料の化学的接着強度及び機械的接着強度の少なくともいずれかを超越する圧力レベルに達すると、最も抵抗が少ない通り道を通して解放する。

#### 【0008】

リードに沿った水の放出を防ぐために、インナーリードの端部の成形樹脂への良好な接着性が必要とされる。水分は、接続配線及び集積回路デバイスを腐食する可能性がある。加えて、水分がパッケージ内に溜まる。加熱すると、水分は水蒸気として膨らみ、膨張し、潜在的にパッケージに亀裂を生じさせる(即ち、「ポップコーン現象」)。個々の基板とカバー部品とが利用される場合には、リードフレームの中間部分は、基板とカバーとの両方に熱硬化性エポキシ樹脂又は低温封止ガラスによって接着される。水分の放出を防ぐために、良好な接着性が必要とされる。

#### 【0009】

しばしば「ポップコーン現象」とも呼ばれるポップコーン亀裂は、部品内の蒸気圧が解放されるときに生じる可聴の弾ける音によって、この興味深い呼称が付けられている。ポップコーン亀裂は、大抵大きく、パッケージ内の重要な内部損傷を引き起こす可能性がある。多くの場合、欠陥は非常に大きいため、電氣的相互接続は壊れ、部品の機能不全を生じさせる。この効果は、良い側面と悪い側面との両方を有する。良い側面は、組み立て後

10

20

30

40

50

に試験する回路内試験（ICT）中に欠陥を恐らく識別することができ、現場へと逃れな  
いということである。負の側面は、典型的なPCBA工程が部品を交換するために高額な  
再加工工程を必要とするということである。

【0010】

揮発性は低いものの同じく関連するICリードフレームの欠陥は、「層間剥離」と呼ば  
れる。この欠陥は、ポップコーン現象と同じ根本的原因、即ち蒸気圧を有するが、より多  
くの潜在的欠陥及び現場故障の可能性を有する。層間剥離が発生すると、蒸気を逃がそう  
として部品材料の界面間の分離を引き起こす。様々な理由のために、界面の機械的分離は  
、解放レベルがより低いので、パッケージ内の電氣的相互接続への物理的な損傷は、最小  
限に抑えられる。そこに問題がある。組立後のICリードフレームのパッケージは適切に  
機能するが、水分がパッケージに浸入することができる経路を含んでおり、これが最終的  
に腐食、金属移動、及び他の電氣的問題をもたらす可能性があり、最後にはデバイスの故  
障となる。温度、湿度、及び大気汚染物質等の環境要因もまた、部品が機能しなくなると  
きを決定するのに役割を果たす。この長期の信頼性の問題は、デバイスが現場で機能しな  
くなくなるときに非常に費用がかかることとなり、PCBAの交換、故障解析、顧客不満足、  
及びその他の負の結果を要する。

10

【0011】

ポップコーン現象と層間剥離とは、共にICリードフレームのパッケージの欠陥である  
が、それぞれのパッケージへの効果は大きく異なる可能性がある。組立技術や材料の選択  
肢が、ポップコーン現象又は層間剥離の深刻度及び頻度の決定において役割を果たす。

20

【0012】

加えて、多くの製造業者が、ICリードフレームの部品がJEDEC MSL-1試験  
基準に合格することを要求している。MSLは、水分感受性レベルの頭字語であり、8つ  
の異なるレベルを有し、MSL-1が、最高の性能レベルであり、水分への曝露にもかか  
わずポップコーン現象に影響を受けないことを意味している。JEDECは、部品産業  
用の試験、測定、及び性能基準の開発及び設定を行う組織であり、部品のMSLを決定す  
るために使用される様々な分類は、最終用途及び顧客の要求と関連する。

【0013】

よって、パッケージ化された集積回路の1つの重要な側面は、それらのMSLであり、  
故障を引き起こす可能性がある水分に誘発される応力に集積回路が抵抗する度合いを反映  
する。パッケージ化された相互接続のMSLは、プラスチックの封入成形化合物と、パッ  
ケージから延びる金属製のリードとの間の界面における密閉の質に部分的に依存する。

30

【0014】

ICリードフレームの製造業者が焦点を当ててきた1つの領域は、リードフレームの金  
属表面とデバイスに使用されるプラスチックの封止成形材料との間の界面接着である。パ  
ッケージ内の水分がリフロー時に過熱されるため、この界面は、組立時の障害の一般的  
な領域である。

【0015】

金属のリードフレームとプラスチックの封止成形材料との間の接着を強化する様々な接  
着促進化合物が開発されてきた。

40

【0016】

しかしながら、これらの接着促進組成物は、高鉄含有量を有するもの等の特定の銅合金  
と共に使用される場合に、運転浴中の鉄含有量が上昇し、次いで浴中に存在する特定の成  
分の分解に著しい増加を引き起こして浴の有用な運転寿命を制限することが見出されてい  
る。よって、これらの問題を回避するために、そのような接着促進組成物の安定性を改善  
することが望ましいであろう。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

本発明の目的は、水分に敏感なデバイスのポップコーン現象及び層間剥離を防止するこ

50

とにある。

【0018】

本発明の別の目的は、無鉛めっき材料を含む水分に敏感なデバイスのポップコーン現象及び層間剥離を防止することにある。

【0019】

本発明の更に別の目的は、銅基板及び銅合金基板用の改良された接着促進組成物を提供することにある。

【0020】

本発明の更に別の目的は、様々な銅合金基板用の安定した接着促進組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0021】

この目的のために、好ましい実施形態において、本発明は、一般的にポリマー材料の、金属表面、特に銅及び銅合金の表面に対する接着性を改善するための工程であって、

【0022】

1) a) 酸化剤と、b) 酸と、c) 腐食防止剤と、d) 有機ホスホン酸塩とを含む接着促進組成物を金属表面に接触させる工程と、

2) その後、ポリマー材料を前記金属表面に接着させる工程と、を含む方法に関する。

【0023】

本発明者は、前述の工程が、特に金属表面が銅又は銅合金を含む場合に、金属表面のポリマー材料への接着性を向上させることを見出した。提案されている工程は、特に、回路の封入と外部回路への電氣的相互接続の提供との両方を行うパッケージを必要とする、シリコン半導体集積回路及び類似の超小型電子回路の製造に適している。

【発明を実施するための形態】

【0024】

本発明は、一般的に、リードフレーム産業において、リードフレームをプラスチックの封入成形材料に接着する前に金属リードフレームを微細粗面化するための使用における改良された接着促進組成物に関する。本願明細書に記載の接着促進組成物は、リードフレーム産業において銅基板及び銅合金基板を粗面化するために使用可能であり、続いて適用されるダイ取付け樹脂又はポリマー材料のリードフレームへの接着を強化する。好適な銅合金の例としては、これらに限定されないが、C194合金(Olin Corporationから入手可能)、及びC7025合金(Fisk Alloy Conductors, Inc. から入手可能)が挙げられる。

【0025】

C194は、自動車用コネクタ及び電気コネクタ、半導体のリードフレーム、ソケット、並びに多数の末端を含む種々の用途に使用される高性能銅合金であり、高強度、良好なはんだ付け性、及びめっき能とともに、良好な電気伝導性及び熱伝導性を兼ね備える。C194は、2.4%の鉄、0.03%のリン、0.1%の亜鉛、及び残りの銅という組成式を有する。

【0026】

合金C7025(Fisk Alloy Conductors, Inc. から入手可能)は、強度、導電性、成形性、及び耐応力緩和性を組み合わせて固有の一連の特性を作り出す高性能合金である。該合金は、熱時効材料(thermally aged material)であり、全てが工場で行われる冷間加工及び熱処理の組合せによって、その特性を実現する。その成形性及び応力緩和性と組み合わせた合金の高強度及び導電率が、C7025を特に高温環境で優れた電子合金にしている。

【0027】

本発明は、一般的に、リードフレームの、続いて適用されるIC製造に使用されるダイ取付け樹脂又は他の樹脂又はポリマー材料への接着を強化するための、化学的な微細粗面

10

20

30

40

50

化工程に関し、それによって、無鉛めっき材料のリードフレームを用いた集積回路のパッケージのMSL性能を向上させる。本願明細書中で提案されている工程は、金属表面とポリマー表面との間の最適な接着性を提供する。

【0028】

工程中に適用される耐熱性コーティングのおかげで、通常は発生して樹脂接着性に悪影響を与える基板酸化が、ダイ取付け樹脂の熱硬化の間に発生することが防止される。

【0029】

性能目標は、上述したように、通常はダイ取付け樹脂と基板との間の水の浸入を許容して障害（即ち、ポップコーン現象又は層間剥離）を引き起こす高湿度環境下であっても、処理された部品が良好な接着性を維持することを本質的に意味する、水分感受性レベル1（MSL-1）である。

10

【0030】

好ましい実施形態では、本発明の接着促進組成物は、C194又は高鉄含有量を有する他の類似の合金を含むリードフレームの微細粗面化に使用可能である。従来技術の接着促進組成物の使用中に、運転浴中の鉄含有量が上昇し、これが次いで浴中に存在する過酸化物及び有機成分の分解に著しい増加を引き起こすこと（フェントン反応による）が見出された。今度はこれが、浴の有用な運転寿命を大幅に制限し、又は良好な保守のために容認できない程高額な加減体制を余儀なくし、或いはその両方を行う。他の問題としては、明らかな応用の問題を起こす有機性汚泥の生成が挙げられる。

【0031】

20

本発明者らは、接着促進組成物への様々な有機ホスホン酸塩の添加が、これらの言及した欠点を克服することを見出した。

【0032】

より具体的には、本発明は、銅基板又は銅合金基板を処理するための接着促進組成物であって、

【0033】

- a) 酸化剤と、
- b) 酸と、
- c) 腐食防止剤と、
- d) 有機ホスホン酸塩と、
- e) 随意的に、ハロゲン化物イオン源と、

30

f) 随意的に、モリブデン酸塩、タングステン酸塩、タンタル酸塩、ニオブ酸塩、バナジウム酸塩、モリブデンのイソポリ酸又はヘテロポリ酸、タングステンイソポリ酸又はヘテロポリ酸、タンタルイソポリ酸又はヘテロポリ酸、ニオブイソポリ酸又はヘテロポリ酸、バナジウムイソポリ酸又はヘテロポリ酸、及びこれらの任意の組合せからなる群から選択される接着増強種と、

- g) 随意的に、水溶性ポリマーと、
- を含む接着促進組成物に関する。

【0034】

本発明者は、金属表面とポリマー材料との間の接着性が、ポリマー材料を金属表面に接着する前に金属表面を接着促進組成物と接触させることによって強化されることを見出した。

40

【0035】

本発明はまた、一般的にポリマー材料の金属表面に対する接着性を改善するための工程であって、

【0036】

1) a) 酸化剤と、 b) 酸と、 c) 腐食防止剤と、 d) 有機ホスホン酸塩と、 e) 随意的に、ハロゲン化物イオン源と、 f) 随意的に、モリブデン酸塩、タングステン酸塩、タンタル酸塩、ニオブ酸塩、バナジウム酸塩、モリブデンのイソポリ酸又はヘテロポリ酸、タングステンのイソポリ酸又はヘテロポリ酸、タンタルのイソポリ酸又はヘテロポリ酸、

50

ニオブのイソポリ酸又はヘテロポリ酸、バナジウムのイソポリ酸又はヘテロポリ酸、及びこれらの任意の組合せからなる群から選択される接着増強種と、を含む接着促進組成物を金属表面に接触させる工程と、

2) その後、ポリマー材料を前記金属表面に接着させる工程と、を含む工程に関する。

【0037】

本発明者は、提案されている接着促進組成物が、金属に改良された微細粗面化成被覆表面を生成することを見出した。生成された表面は、非処理金属表面と比較して顕著に向上した接着強さが達成される点で、特にポリマー材料との接着に適している。加えて、化成被覆（処理された）金属表面は、経時的に増加した接着性を維持し、金属とポリマー材料との間で経時的に生じる任意の望ましくない反応の可能性を減少させる。

10

【0038】

提案されている工程は、特に半導体集積回路の製造に適している。よって、本願では、金属のリードフレーム（通常は、銅又は銅合金）は、汚れ及び油を除去するためにまずはアルカリ洗浄剤で洗浄される。その後、洗浄されたリードフレームは、本願明細書中で提案されている接着促進組成物で処理される。処理後、水洗い及び乾燥が続き、リードフレームが、ダイ取付け樹脂又はICの製造に使用される他のポリマー材料等のポリマー材料と互いに接着される。

【0039】

処理される金属表面は、例えば銅、銅合金、ニッケル及び鉄等の種々の金属を含んでもよい。しかしながら、本発明の工程は、金属表面が銅又は銅合金を含む場合に最良の結果をもたらす。本発明の工程は、特にC194や高鉄含量を有する他の合金等の鉄を含有する銅合金に適している。

20

【0040】

ポリマー材料としては、典型的には、例えばノボラック樹脂、無水物樹脂、ビフェニル樹脂、及び多芳香環樹脂を含む熱硬化性プラスチック化合物である高分子型材料が挙げられるが、これらに限定されない。本願明細書に記載された工程は、これらの成形化合物からなる集積回路のパッケージの水分感受性だけでなくMSLを改善することが見出された。

【0041】

接着促進組成物に使用される酸化剤は、接着促進組成物の母材中に金属表面を酸化することができる任意の酸化剤を含んでもよい。本発明者らは、過酸化水素及び過硫酸塩が本発明の工程において使用するための特に好ましい酸化剤であり、過酸化水素が最も好ましい酸化剤であることを見出した。接着促進組成物中の酸化剤の濃度は、0.5 g/L ~ 120 g/Lの範囲であってもよいが、好ましくは2 g/L ~ 60 g/Lであり、最も好ましくは3 g/L ~ 30 g/Lである。

30

【0042】

接着促進組成物に利用される酸は、母材中で安定な任意の酸であってもよいが、本発明者らは、鉍酸が特に好ましいことを見出した。硫酸が特に好ましい。接着促進組成物中の酸の濃度は、1 g/L ~ 360 g/Lの範囲であってもよいが、好ましくは20 g/L ~ 110 g/Lである。

40

【0043】

接着促進組成物に使用される腐食防止剤は、金属表面と効果的に反応して保護複合層を形成する化合物である。好ましい腐食防止剤は、トリアゾール、ベンゾトリアゾール、テトラゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、及びこれらの混合物からなる群から選択される。ベンゾトリアゾールが特に好ましい。接着促進組成物中の腐食防止剤の濃度は、0.1 g/L ~ 50 g/Lの範囲であってもよいが、好ましくは0.2 g/L ~ 5 g/Lである。

【0044】

前記組成物はまた、有機ホスホン酸塩を含む。本発明者らは、組成物中の有機ホスホン

50



酸塩の使用が、浴中に存在する酸化剤及び有機成分を安定化して成分の分解を防止することを見出した。これが今度は浴の運転寿命を向上させ、有機性汚泥の生成を軽減する。好適な有機ホスホン酸塩としては、DEQUEST 2010 (Thermphos International から入手可能) として市販されている 1-ヒドロキシ-1,1-エチリデンジホスホン酸塩、及び更なる類似のホスホン酸塩化合物が挙げられる。更なる有用な過氧化物安定剤の非限定的な例としては、DEQUEST 2000 及び DEQUEST 2000LC として入手可能なアミノトリ(メチレン-ホスホン酸)、DEQUEST 2006 として入手可能なアミノトリ(メチレン-ホスホン酸)五ナトリウム塩、DEQUEST 2010 として市販されている 1-ヒドロキシエチレン-1,1-ジホスホン酸、DEQUEST 2016 及び DEQUEST 2016D として入手可能な 1-ヒドロキシエチレン-1,1-ジホスホン酸四ナトリウム塩、DEQUEST 2041 として入手可能なエチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、DEQUEST 2046 として入手可能なエチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)五ナトリウム塩、DEQUEST 2054 として入手可能なヘキサメチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)カリウム塩、DEQUEST 2060 S として入手可能なジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)、DEQUEST 2066A として入手可能なジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)三ナトリウム塩、DEQUEST 2066 として入手可能なジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)五ナトリウム塩、DEQUEST 2066C2 として市販されているジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)五ナトリウム塩、DEQUEST 2090A として市販されているビス-ヘキサメチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)塩化物塩、DEQUEST 7000 として市販されている 2-ホスホノブタン-1,2,4-トリカルボン酸、及び DEQUEST SPE 9528 として市販されている 1-ヒドロキシエチリデン(1,1-ジホスホン酸)の四ナトリウム塩に加えて、DEQUEST の商品名で販売されている他の材料、特に DEQUEST 2086、DEQUEST 3000S、及び DEQUEST 6004 (全て Thermphos International から入手可能) が挙げられる。

#### 【0045】

有機ホスホン酸塩は、典型的には約 0.1 g/L ~ 120 g/L の濃度、より好ましくは約 0.1 g/L ~ 50 g/L の濃度で組成物中に存在する。好ましくは、有機ホスホン酸塩は、約 0.1 g/L ~ 120 g/L の濃度、より好ましくは約 3 g/L ~ 30 g/L の濃度で組成物中に存在する 1-ヒドロキシ-1,1-エチリデンジホスホン酸塩である。

#### 【0046】

随意的に、組成物はまた、モリブデン酸塩、タングステン酸塩、タンタル酸塩、ニオブ酸塩、バナジウム酸塩及びこれらの混合物からなる群から選択される種を接着促進組成物へ供給する任意の材料とすることができる接着増強種の供給源を含んでもよい。そのような供給源としては、ナトリウム(又はカリウム)モリブデン酸塩、タングステン酸塩、ニオブ酸塩、又はバナジウム酸塩、及び、モリブデンのヘテロポリ酸又はイソポリ酸、タングステンのヘテロポリ酸又はイソポリ酸、タンタルのヘテロポリ酸又はイソポリ酸、ニオブのヘテロポリ酸又はイソポリ酸、又はバナジウムのヘテロポリ酸又はイソポリ酸等の、モリブデン酸塩、タングステン酸塩、タンタル酸塩、ニオブ酸塩、バナジウム酸塩、及びこれらの混合物のアルカリ金属塩が挙げられる。よって、リン、シリコン、コバルト、マンガン、及びタングステン等のヘテロ原子を含むモリブデン酸塩又はタングステン酸塩が好適である。好ましい供給源としては、モリブデン酸、バナジン酸、及びタングステン酸等の、モリブデン、タングステン、ニオブ、バナジウム及びこれらの混合物のイソポリ酸及びヘテロポリ酸が挙げられる。最も好ましい接着増強種の供給源は、モリブデン酸である。接着促進組成物中の接着増強種の濃度は、1 mg/L ~ 500 mg/L の範囲(接着増強イオンの含有量に基づく)であってもよいが、好ましくは 5 mg/L ~ 200 mg/L である。接着力増強種は、1 位に電子吸引基を有するベンゾトリアゾールの有無に

関わらず利用することができる。

【0047】

随意的に、接着促進組成物は水溶性ポリマーを含んでいてもよい。使用する場合、水溶性ポリマーは、好ましくは湿潤剤又は界面活性剤ではなく、その代わりに、低分子量水溶性モノマーの水溶性ホモポリマー又は共重合体である。最も好ましくは、水溶性ポリマーは、エチレンオキシド、エチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、又はポリビニルアルコールのポリマーである。とりわけ最も好ましいものは、商品名CarbowaxでUnion Carbide Companyにより販売されているエチレンオキシドのポリマー又はポリエチレングリコールのポリマーである。本発明者らは、Carbowax 750及びCarbowax MPEG 2000が特に有用であることを発見した。また、特に有用なものは、Pluronicの商品名でBASF社により販売されているエチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体である。接着促進組成物中の水溶性ポリマーの濃度は、0.2 g/L ~ 15 g/Lの範囲とすることができるが、好ましくは3 g/L ~ 6 g/Lである。

10

【0048】

接着促進組成物はまた、随意的にはあるが、好ましくはハロゲン化物イオンの供給源を含む。ハロゲン化物イオンの供給源は、接着促進組成物の母材中にハロゲン化物イオンを提供する任意の化合物であってもよい。好ましくは、ハロゲン化物イオンの供給源は、塩化ナトリウム又は塩化カリウム等のアルカリ金属塩、塩素酸ナトリウム又は塩素酸カリウム等のオキソハロゲン化物、又は塩酸等のハロゲン化物含有鉱酸である。好ましくは、ハロゲン化物イオンの供給源は、接着促進組成物に塩化物イオンを提供する。接着促進組成物中のハロゲン化物イオンの供給源の濃度は、全てハロゲン化物イオン含有量に基づき、0.5 mg/L ~ 500 mg/Lの範囲であってもよいが、好ましくは1 mg/L ~ 12 mg/Lである。

20

【0049】

金属のリードフレームは、浸漬、スプレー、又はフラッドを含む様々な方法における組成の接着促進組成物で処理することができる。処理中の接着促進組成物の温度は、80 °F ~ 150 °Fの範囲であってもよいが、好ましくは90 °F ~ 120 °Fである。処理時間は、処理の温度及び方法に応じて異なるが、15秒間 ~ 15分間の範囲であってもよく、好ましくは1分間 ~ 2分間である。

30

【0050】

本発明者らは、本願明細書に記載の改良された浴組成物の使用が、銅のリードフレームとダイ取付け樹脂又は他のポリマー材料との間の改良された接着を提供し、少なくとも実質的にICデバイスのポップコーン現象及び層間剥離を排除することを見出した。

---

フロントページの続き

審査官 川村 健一

(56)参考文献 特開2009-019270(JP,A)  
特開平11-021517(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C	22/00	-	22/86
C23F	1/00	-	3/06