

【書類名】 明細書

【発明の名称】

超音波接合用純銅合金ワイヤの断面構造

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体装置に用いられるＩＣチップ電極と外部リード等の基板の接続に好適な超音波接合用純銅合金ワイヤに関し、特に車載用やパワー半導体や高速デバイス用などの高温環境下で使用される直径１００～７００μｍの超音波接続用ボンディングワイヤおよび同断面積である平角状ワイヤ、あるいは、８０μｍ以下の極細線で使用されるフリーエアーボール（ＦＡＢ）・超音波接合用銅ボンディングワイヤに関する。

【背景技術】

【0002】

従来から半導体装置のＩＣチップ電極と外部リードとを接続するボールボンディング用ワイヤとしては、純度９９．９９質量％以上の金（Ａｕ）に他の金属元素を１００質量ｐｐｍ％未満だけ含有させた純金線が接続信頼性に優れていることから多用されている。このような純金線は、その一端は溶融ボールを形成した後超音波併用熱圧着ボンディング法（第一ボンディング）によってＩＣチップ電極上のアルミパッドにボール接続され、他端がプリント基板上の外部リード線等へ超音波法（第二ボンディング）によって超音波接続される。そして、その後モールド樹脂によって接続線は封止され、半導体装置となる。また、このようなワイヤでもボールを作らずに直接太線の第一ボンディングと第二ボンディングを超音波ボンディング法によって行う方法もある。なお、アルミパッドは、純アルミニウム（Ａｌ）やＳｉ、Ｃｕ、Ｎｉなどを０．２～２質量％合金化したＡｌ合金からなり、通常は真空蒸着やマグネトロンスパッタ等の乾式メッキによって形成される。

【0003】

この純金ワイヤの代替品として、チタン（Ｔｉ）やジルコニウム（Ｚｒ）などの卑金属元素を微量添加する純銅合金ワイヤを用いることは古くから考えられてきた。例えば、特開昭６１－９９６４６号公報（後述する「特許文献１」）の特許請求の範囲には、「９９．９９％以上の高純度銅（Ｃｕ）に第５周期元素中より５～５０ｐｐｍのジルコニウム（Ｚｒ）、１０～１００ｐｐｍの銀（Ａｇ）、１０～１００ｐｐｍのスズ（Ｓｎ）などの１種または２種以上を５～１５０ｐｐｍ含有せしめたことを特徴とする半導体素子のボンディング用銅線」が開示され、特開昭６４－３９０３号公報の特許請求の範囲には、「Ｔｉ、Ｚｒ等の何れか１種または２種以上を合計０．０５～１０ｐｐｍと、酸素１～３０ｐｐｍとを含み、残部Ｃｕからなることを特徴とする電子機器用銅細線」が開示され、特開平６－１６８９７４号公報の請求項１には、「ｗｔｐｐｍで、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｔｉ、ＣｒおよびＭｎから選ばれた１種または２種以上の元素を２０～５６０ｐｐｍ……含有し、残部実質

的にCuからなることを特徴とする接統線」が開示され、特開2008-85320号公報(後述する「特許文献2」)の請求項3には、「Pを10～700質量ppm、Tiを6～300質量ppm、酸素を6～30質量ppmの範囲で含有することを特徴とする半導体装置用銅合金接統線」が開示され、特開2012-89685号公報(後述する「特許文献3」)の請求項2には、「2massppm以上12massppm以下の硫黄と、2massppmを超え30massppm以下の酸素と、4massppm以上55massppm以下のチタニウムを含み、残部が不可避免の不純物である銅接統線であって、前記銅接統線は、加工前の結晶組織がその表面から内部に向けて50μmの深さまでの平均結晶粒サイズが20μm以下である表層を有する銅接統線」が開示され、特開2013-26475号公報(後述する「特許文献4」)の請求項2には、「酸素を2massppmを超える量含有し、硫黄を2massppm以上12massppm以下含有しているTi、Zr等からなる群から選択された添加元素とを含み、残部が銅である軟質希薄銅合金材料からなり、結晶組織が少なくともその表面から内部に向けて線径の20%の深さまでの平均結晶粒サイズが20μm以下であることを特徴とする銅接統線」が開示されている。これらの純銅合金ワイヤは純金ワイヤに比べて安価であるため、比較的大径の車載用やパワー半導体や高速デバイス用などの高温環境下で使用される超音波接統用ボシングワイヤにもその使用が検討されていた。

【0004】

これらの銅合金ワイヤは、純銅マトリックス中に含まれる溶存酸素(O)やイオウ(S)などのガス成分がボシング特性を悪くするとの理解から、チタニウム(Ti)等の単金属元素によって溶存酸素(O)やイオウ(S)などのガス成分を固定化しようとするものである。すなわち、「2～12質量ppmの硫黄と、2～30質量ppmの酸素……及びチタニウム(Ti)は、TiO、TiO₂、TiS、若しくはTi-O-S結合を有する化合物又はタングステン(Ti)は、TiO、TiO₂、TiS、若しくはTi-O-S結合を有する化合物の凝集物として銅接統線に含まれ、残部のTi及びSは、固溶体として銅接統線に含まれる(後述する「特許文献3」の0022段落)」とあり、あるいは、「全ての酸素が表面の酸化膜(Cu₂O)である」と仮定して……30質量ppmの酸素は、(線径25μm)では4.8nmとなる。実際は、銅中に固溶される酸素も考慮する必要があり、酸素濃度から試算されるCu酸化膜の実質的厚みはさらに薄くなると推定される(特開2008-85320号公報の0042段落)」と記載されている。

このように、微量な単金属元素の合金化によって軟化温度を純度99.999質量%の純銅合金ワイヤ並に下げながらも、第一ボシング時の溶融ボールが硬くならないようにしてFAB接合時のボシング特性を維持し、かつ、超音波による第二ボシングもすることが可能になった。

ここで、FABとは、ボシングツール先端から延出したワイヤの先端へ窒素等の非酸化性ガス及び/又は還元ガスを吹き付けながらスパーク放電することによりワイヤの先端

に形成される溶融ボールをいう。FABの場合、接続線の溶融ボールが第一ボンドされるまではガス雰囲気が保たれているので、純銅合金ワイヤも酸化することがなく、ワイヤとパッドとの接合界面にも酸化膜が形成されない利点がある。

【0005】

しかしながら、上記の純銅合金接続線は、試作段階ではFAB接合による満足のいくボンディング条件が得られることがあるものの、量産段階では超音波接合による第二ボンドの接合ばらつきが大きく、上記の純銅合金接続線の実用化はこれまで限定的であった。また、比較的大きなエネルギーによる太線の超音波接合の場合でも、ボンディングされる基板を加熱しないため、同様に第二ボンドの接合ばらつきが大きかった。

【0006】

また、微量添加元素がない純度99.9999質量%以上の純銅合金で溶存酸素が数質量ppm以下の純銅接続線であっても、ボンディングワイヤとして試作すると、第一ボンディング時に溶融ボールが硬くなってしまい、アルミスブラッシュを起こしてしまっていた。

【0007】

また、「Au, Al, Cuの何か一つを主要元素として10～50 μ m程度の極細線に伸線加工され、スプールに所定長さを巻き込んだ状態でワイヤボンダに取り付けて使用される（特開平6-151497号公報（後述する「特許文献5」）0002段落）」ボンディングワイヤを、溶解鋳造後にインゴットを酸洗いなどして「表面の総有機炭素量が50～1500 μ g/m²」であることを特徴とする半導体素子のボンディング用ワイヤ（同公報請求項1）」とすることも考えられた。この方法は、「表面の総有機炭素量が50～1500 μ g/m²」であるワイヤを製造する一つの方法は、通常の工程、すなわち溶解、鋳造、伸線、アニール、巻取り工程を経て製造されたワイヤの表面には既に1500 μ g/m²を上回る総有機炭素が認められるので、これを「酸洗浄」等の方法で洗浄して、表面の総有機炭素量を50～1500 μ g/m²の範囲に入るようにする（同公報請求項2）ものである。この方法は通常工程におけるアニール工程の前あるいは後に洗浄工程を設ければ良く、実施が容易である特徴がある。（同公報0010段落）」そして、「潤滑剤成分としては、ポリフィン系炭化水素、ナフテン系炭化水素、芳香族系炭化水素等の鉱油系、ポリオレフィン、アルキルベンゼン、脂肪酸、高級アルコール、脂肪酸セッケン、ポリグリコール、ポリフェニルエーテル、脂肪酸ジエステル、ポリオールエステル、ポリオキシエチンアルキルエーテル、スルホン酸塩、アミン、アミン塩、シリコーン、燐酸エステル、フルオロカーボン、フルオロポリエーテル、フルオログリコール等の合成油系、牛脂、豚脂、パーム油、大豆油、菜種油、ひまし油、松根油等の天然油脂系があげられるが、どれを用いても良い。また、それら数成分の混合系でも良い。（同公報0012段落）」と記載されている。

【0008】

しかしながら、この方法を純銅ワイヤに応用しても、超音波接合による第二ボンディング時にボンディング条件がばらつき、強固な接合ができたり、できなかったりしていた。特に高温下で使用するパワー半導体等の場合、上述したようにボンディングされる基板（被ボンド材）は加熱されないので、ボンディングワイヤの表面状態の影響が強く出て太線であっても、ボンディング条件のばらつきは避けられなかった。このため、第二ボンドの接合強度が弱いと、第二ボンドの接合界面の酸化膜の発達が加速される結果、接合界面の接合強度をさらに弱くするという課題が残った。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開昭61-99646号公報

【特許文献2】特開2008-85320号公報

【特許文献3】特開2012-89685号公報

【特許文献4】特開2013-26475号公報

【特許文献5】特開平6-151497号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、純銅合金接続線であっても大気中の酸素によるワイヤ表面の銅酸化物の発達を一定期間抑え、FABによるボールボンディングを安定させるとともに、FABよりもコントロールが困難な超音波接合する際のプロセスプロセスウィンドウ幅が広い純銅合金接続線を実現するためのワイヤの断面構造を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

純銅合金接続線の場合、純金ワイヤと比較すると、ワイヤ表面が大気中の酸素と反応しやすく、安定した酸化物（ Cu_2O ）の膜を形成しやすいことは知られている。本発明者らはこの酸化物（ Cu_2O ）の形成過程を詳細に解析した。まず、固相・気相反応によって、純銅合金のワイヤ表面が大気中の酸素と結合して不安定な銅酸化物（ Cu_{2-x}O ）をワイヤ断面の最外層に形成する。その後、しばらく室温大気中で放置しておくと、不安定な銅酸化物（ Cu_{2-x}O ）から安定した銅酸化物（ Cu_2O ）へと成長し、やがてワイヤ表面がまだら模様（ワイヤ断面は波目模様）に変質する。このまだら模様の銅酸化物（ Cu_2O ）層が超音波接合する際のボンディング特性を不安定にしていることに本発明者らは気がついた。

【0012】

このワイヤ表面の銅酸化物 (Cu_2O) 層を酸洗浄で除去して伸線加工面の酸化物層を落としてしまうと、銅合金ワイヤ表面に新たな活性面が形成される。純金ワイヤと異なり、銅合金ワイヤの新たな活性面は、反応性に富むので、製造直後のボンディングワイヤは、銅合金の成分組成によるボンディング特性が良好であっても、大気中に放置しておくだけで再びまだら模様の銅酸化物 (Cu_2O) の膜をつくってしまうので、銅合金の成分組成によるボンディング特性が消されてしまう結果、超音波接合のボンディング条件がばらつくこともわかった。このような現象は、純度 99.999 質量%以上の無垢の純銅合金ワイヤであっても、銅 (Cu) 以外の金属成分が 0.02 質量%以下の純銅合金接続線の場合であっても同様である。

【0013】

また、純金ワイヤとの比較では、純銅合金接続線の場合、純銅 (Cu) マトリックスが酸素を透過する性質があるため、純銅合金ワイヤを大気中に放置しておけば、微量の卑金属元素が内部酸化されてしまうという特徴がある。そこで、本発明者らは、純銅合金ワイヤ表面の銅酸化物がまだら模様に変質するのを抑えるため、純銅 (Cu) マトリックス中に酸化しやすい卑金属元素を含有させ、ワイヤ表面の酸素を純銅 (Cu) マトリックス中の卑金属元素と優先的に反応させることにした。すなわち、純銅 (Cu) マトリックス中に酸化しやすい卑金属元素を介在させることにより、大気中の酸素原子がワイヤ表面で不安定な銅酸化物 (Cu_{2-x}O) から安定した銅酸化物 (Cu_2O) 層を形成するよりも、大気中の酸素原子が純銅 (Cu) マトリックス中の卑金属元素を内部酸化するようにした。そして、ワイヤ表面の銅酸化物層の大部分が未飽和の銅酸化物 (Cu_{2-x}O) であるうちに、その酸化物層を還元しない程度の薄さの有機カーボン層を形成することによって銅酸化物層の酸化還元バランスをとり、ワイヤ表面でまだら模様の銅酸化物 (Cu_2O) 層の発達を阻止することにした。その結果、超音波ボンディングする際のプロセスウィンドウの領域の幅が広がり、直径 $15\ \mu\text{m}$ 以下の極細線であっても安定して超音波接合することができるようになり、銅合金の成分組成による良好なボンディング特性が発揮できるようになった。

【0014】

本発明の課題を解決するためのボールボンディング用純銅合金接続線の断面構造は、銅 (Cu) 以外の金属成分が 0.02 質量%以下および残部が銅 (Cu) からなる純銅合金ワイヤの断面構造において、

そのワイヤの成分組成は、チタン (Ti)、ジルコニウム (Zr)、亜鉛 (Zn) およびスズ (Sn) のうちの少なくとも 1 種の卑金属が 40 質量 ppm 以上 100 質量 ppm 未満 (以下、「40～100 質量 ppm」と略記する) および残部が純度 99.990～99.996 質量%の銅 (Cu) からなり、

そのワイヤの断面構造は、そのワイヤ表面がダイヤモンドダイスによって縮径された伸線加工面であり、

そのワイヤ表面の全面に総有機炭素量（TOC値）が（200～2,000または20～200程度） $\mu\text{g}/\text{m}^2$ からなる有機カーボン層が形成され、そのワイヤ断面の最外層に酸素が未飽和の銅酸化物（ Cu_{2-x}O ）からなる2～20ナノm厚の銅酸化物層が形成され、その銅酸化物層の内側に存在する上記卑金属が内部酸化されていない状態であることを特徴とする。

【0015】

本発明の純銅合金接続線の断面構造において、そのワイヤ表面をダイヤモンドダイスにより縮径された伸線加工面とするのは、ダイヤモンドダイスは純銅合金ワイヤに対して滑りがよいので、連続伸線による加工段階でワイヤ表面に新たな活性面を出現させないためである。ダイヤモンドダイスによる通常の縮径は、水中またはシャワーによる湿式の連続伸線で行われるので、この縮径によってワイヤ表面に新たな活性面は出現せず、ワイヤ表面で新たな酸化膜は形成しない。

【0016】

本発明の純銅合金接続線の断面構造において、上記純銅合金ワイヤの成分組成を、残部が純度99.990～99.996質量%の銅（Cu）としたのは、一つは銅（Cu）以外の酸化性金属成分によってワイヤ表面最外層の極薄酸化膜層が発達しないようにするためである。すなわち、純度99.990～99.996質量%の99.99質量%程度の純銅合金の範囲でも、大気中の酸素と反応して優先的に微量添加元素が内部酸化することができるからである。他の一つは、添加する本発明の微量な卑金属成分によって純銅合金接続線に銅合金の成分組成によるボンディング特性も持たせることができるからである。すなわち、この微量添加元素を適宜選択することによって、最外層の極薄酸化膜層が発達する前に純銅合金接続線自体の硬さが柔らかくなる範囲を利用し、超音波接続することができる。また、FAB作製時の溶融ボールが純アルミニウム（Al）パッドやSi、Cu、Niなどを0.2～2質量%合金化したAl合金パッド等と接続する際にアルミスプラッシュが生じないようにすることもできる。

【0017】

ここで、上記純銅合金ワイヤの成分組成を、銅（Cu）以外の酸化性卑金属成分を40～100質量ppmとした。下限を40質量ppmとしたのは、純銅マトリックス中に溶存酸素やイオウが当初から存在していても、これらの卑金属がすべての溶存酸素や溶存イオウを固定化し、さらに、これらの卑金属の一部はワイヤ表面から侵入してきた大気中の酸素原子と純銅マトリックス内で結合し、残りの卑金属は依然として内部酸化できる未酸化の状態にしておくためである。純銅マトリックスをこのような酸素欠乏状態にしておくことにより、ワイヤ表面の未飽和の銅酸化物（ Cu_{2-x}O ）層が飽和した銅酸化物（ Cu_2O ）層に変質するのを遅延させておくことができる。

他方、上限を100質量ppm未満としたのは、100質量ppmを超えると、銀(Ag)およびリン(P)があっても銅(Cu)マトリックスを硬くするからである。また、銀(Ag)およびリン(P)がない場合には、純金合金接続線に合わせ、「フォーナイン銅ワイヤ」という表示を得るためでもある。ボンディングワイヤの用いられる半導体の仕様によってボンディングワイヤの成分組成は、適宜調整される。なお、これらの卑金属が100質量ppm未満であれば、純銅合金接続線の表面層近傍に卑金属添加元素が合金化元素として表面偏析することはない。

【0018】

本発明における純銅合金ワイヤの具体的な成分組成は、公知の純銅合金の組成を適宜組み合わせることで実験した結果、ワイヤ表面のまだら模様の銅酸化物(Cu_2O)層の影響が強く現れる超音波接合試験により選択した。本発明の純銅合金の場合、ワイヤ表面の最外層は、固相・気相反応により発達した数ナノメートル(nm)程度の銅酸化物(Cu_2O)層であるが、その直下の純銅マトリックスには未飽和の銅酸化物(Cu_{2-x}O)層が存在し、銅(Cu)以外の卑金属も存在する。そのため本発明のカーボン層がなければ、ワイヤ表面の最外層は、未飽和の銅酸化物(Cu_{2-x}O)層からまだら模様の銅酸化物(Cu_2O)層が形成されてしまう。その機構は以下のようなものである。

【0019】

純銅マトリックス中の微量な卑金属が銅(Cu)マトリックス中に取り込まれた酸素原子と優先的に結合して表層直下で卑金属酸化物を形成する。この卑金属酸化物が形成されると、卑金属に付加された酸素分だけ銅(Cu)マトリックス中の体積が増える。このため、銅(Cu)マトリックスの格子が体積膨張分だけひずみ、くさびのようになって新たな酸素原子がさらに銅(Cu)マトリックス内部へ奥深く進行しやすくなる。内部に進行した新たな酸素によって新たに卑金属酸化物が形成され、ふたたび酸素が内部に進行していく。このようにして銅(Cu)以外の卑金属は内部酸化される。ところが、この卑金属の内部酸化がある程度進行していくと、大気中の酸素によってワイヤ表面の未飽和の銅酸化物(Cu_{2-x}O)層が飽和した銅酸化物(Cu_2O)層になり、この銅酸化物(Cu_2O)層が銅(Cu)マトリックス内部で成長しやすい方向へ発達してしまう。その結果、ワイヤ表面はまだら模様の飽和した銅酸化物(Cu_2O)層が形成される。

このまだら模様の銅酸化物(Cu_2O)層が超音波接合によるボンディング特性を悪くしていた原因であることに本発明者らは気がついた。

【0020】

本発明において卑金属は、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、亜鉛(Zn)およびスズ(Sn)のうちの少なくとも1種の卑金属である。これらの元素はいずれも酸化しやすい金属なので、これらの元素が存在することにより、ワイヤ表面の未飽和の銅酸化物(Cu_{2-x}O)層が飽和した銅酸化物(Cu_2O)層になりにくいからである。より好ましくはチタン(Ti)またはジルコニウム(Zr)が良い。特にチタン(Ti)が良い。特許文

献3に記載されているように、銅(Cu)マトリックス中で酸素だけでなくイオウ(S)とも安定した化合物を形成するからである。

【0021】

また、本発明における金属成分に1～30質量ppmの銀(Ag)または1～100質量ppmのリン(P)を含めることもできる。銀(Ag)は、銅(Cu)マトリックス中の上記卑金属の凝集を遅らせる働きがある。リン(P)は、FABの窒素雰囲気中で熔融ボールから卑金属酸化物を還元する作用がある。また、銀(Ag)およびリン(P)は、銅(Cu)マトリックス中で上記の卑金属元素と相互作用をしない。よって、銀(Ag)またはリン(P)は、銅(Cu)マトリックスの卑金属に対する作用が異なるので、上記の卑金属元素と共用することが好ましい。より好ましくは、銀(Ag)およびリン(P)の合計含有量がチタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、亜鉛(Zn)およびスズ(Sn)の合計含有量よりも多いことである。特に、銀(Ag)またはリン(P)の合計含有量がチタン(Ti)またはジルコニウム(Zr)の合計含有量よりも多いことが最も好ましい。

【0022】

酸化物層の全面に総有機炭素量(TOC値)を50～3,000 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ としたのは、極薄のカーボン層は直接測定できないためである。カーボン層が存在すると、キャピラリ等のボンディングツールを汚染し、誤動作の原因となることから、カーボン層はできるだけ薄いことが好ましい。そこで、上限を3,000 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ とした。より好ましくは、1,000 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ 未満である。他方、あまりに薄いと、ワイヤ表面の未飽和の銅酸化物(Cu_{2-x}O)層が大気中の酸素と反応してしまうので、下限を50程度0 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ とした。より好ましくは、200 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ 以上である。

【0023】

有機カーボン層は、純銅合金接続線の全面に極薄の有機カーボン層を設けることにした。大気中の酸素がワイヤ表面の未飽和の銅酸化物(Cu_{2-x}O)層とくっつきにくくし、純銅合金接続線の表面に自然形成されたワイヤ表面の未飽和の銅酸化物(Cu_{2-x}O)層の極薄酸化膜層を残したまま発達しないようにするためである。50～3,000 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ の範囲には、純水による湯温湯洗や超音波洗浄、あるいは、有機高分子化合物の超希薄溶液の浸漬によって制御することができるが、好ましくは希薄溶液による浸漬が良い。ボンディングワイヤ表面上で総有機炭素量(TOC値)の変動が少ないからである。

【0024】

有機カーボン層は、特許文献5の0012段の潤滑油成分を用いることができるが、純銅合金に対して還元作用を有する水溶性アルコール由来の有機カーボン層が好ましい。有機カーボン層は、極めて薄いので、界面活性剤由来の有機カーボン層でもよい。水溶性アルコール由来の有機カーボン層としたのは、アルコールが純銅合金に対して緩やかな還元性を有するからである。また、その後の熱処理により完全に分解するからである。よって、純銅合金接続線を極低濃度のアルコール水溶液に浸漬し、ワイヤ表面最外層の未飽和の銅

酸化物(Cu_{2-x}O)を残したままその全面に極薄の有機カーボン層を設けることができる。なお、ワイヤ表面に未飽和の銅酸化物(Cu_{2-x}O)層がないまま有機カーボン層を形成しても、ワイヤ表面が活性化されるため大気中の酸素とワイヤ表面の銅(Cu)とが直接反応し、やがて飽和した銅酸化物(Cu_2O)層を形成してしまうので、好ましくない。

【0025】

水溶性アルコールとしては、エタノール、メタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、エチレングリコール、グリセリンなどがある。より好ましくは、エタノール、メタノールまたはイソプロピルアルコール由来のものである。

【0026】

本発明におけるワイヤ表面の未飽和の銅酸化物(Cu_{2-x}O)層と有機カーボン層はいずれも極めて薄いので、超音波接合時には、純銅合金接続線表面に弱く結合した銅酸化物(Cu_{2-x}O)層と有機カーボン層は超音波エネルギーによって熱分解して消失する。他方、ボールボンディングワイヤとして用いても、第一ボンディングのFAB接合時には、超音波エネルギーよりも強い溶融ボールの熱エネルギーによって溶融ボールの形成段階で蒸発したり、ボール内部へ分散したりして消失する。

【0027】

本発明の伸線加工面の全面に有機カーボン層が形成されていることとしたのは、一部でも形成されていない箇所があると、そこから大気中の酸素(O)が結合し、まだら模様の完全な銅酸化物(Cu_2O)層が形成されてしまうからである。

また、有機カーボン層の厚さは、総有機炭素量(TOC値)を $50 \sim 3,000 \mu\text{g}/\text{m}^2$ としたのは、ボールボンディング用ワイヤの線径が一般的に $15 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、総有機炭素量(TOC値)から容易に有機カーボン層の理論的厚さを計算で求めることができるからである。

【発明の効果】

【0028】

本発明の超音波接合用純銅合金接続線の断面構造によれば、縮径された不活性な伸線加工面に有機カーボン層が形成されているので、ワイヤ表面の未飽和の銅酸化物(Cu_{2-x}O)層が飽和した銅酸化物(Cu_2O)層に変質するのを遅延させておくことができる。また、飽和した銅酸化物(Cu_2O)層からなるまだら模様の完全な酸化膜を形成してしまうことなく、超音波の設定条件(プロセスウィンドウの幅)をひろくとることができる。これにより細線化が可能になる。また、本発明のボールボンディング用純銅合金接続線の酸化性金属成分は、これまで知られているようにボンディング特性も良好である。また、本発明のボールボンディング用純銅合金接続線は、使用開始までの接続線としての製品寿命を保証することができる。また、本発明の純銅合金接続線の断面構造によれば、繰り返しボンディングしてもキャピラリが汚染することはない。

【実施例】

【0029】

表1に示す成分組成を有する純銅合金ワイヤ（銅（Cu）は純度99.9999質量%以上、他の合金化成分はそれぞれ純度99.99質量%以上）を均一に熔融鑄造および連続伸線により、直径2mmの太線を得た。この太線を熱処理することなく、湿式でダイヤモンドダイスにより連続伸線し、直径20 μ mのワイヤを得た。その後、表1に示すそれぞれの濃度の有機化合物溶液に連続浸漬した後、調質熱処理をして本発明のボールボンディング用純銅合金接続線（実施品1～実施品19）を得た。

【0030】

【表1】

純銅合金の組成										アルコール等の種類	
	Cu	Ti	Zr	Sn	Zn	Ag	P	Cr	Mn	TOC値	
実施例	1 残部	50								700	エタノール
	2 残部		70							550	メタノール
	3 残部			90						1500	イソプロピルアルコール
	4 残部				42					310	1-プロパノール
	5 残部	48								460	2-メチル-2-プロパノール
	6 残部		82							970	エチレングリコール
	7 残部			58						220	グリセリン
	8 残部				66					940	カチオン系界面活性剤
	9 残部	18				25				700	非イオン系界面活性剤
	10 残部		46				50			200	非イオン系界面活性剤
	11 残部			32		11				1400	非イオン系界面活性剤
	12 残部				83		35			340	メタノール
	13 残部	26				5	25			520	エタノール
	14 残部		28			26	10			760	メタノール
	15 残部			32		17	45			60	イソプロピルアルコール
	16 残部				54					490	1-プロパノール
	17 残部	20	20	20	10	20				580	2-メチル-2-プロパノール
	18 残部	15	15	15	15		55			1900	エチレングリコール
	19 残部	5	5	5	5	12	40			820	グリセリン
比較例	1 残部	50								不検出	純水
	2 残部		190							521	エタノール
	3 残部			190						3200	非イオン系界面活性剤
	4 残部				90					不検出	超希薄な1-プロパノール
	5 残部	30	30			80	100		60	不検出	超希薄な非イオン系界面活性剤

【0031】

（総有機炭素量（TOC）の測定）

総有機炭素量（TOC）の測定は、次のようにして行った。

総有機炭素量の測定は、それぞれ10,000mの純銅合金接続線を秤量し、0.1N-NaOH水溶液を200g加えてウォーターバスで30分間煮沸して抽出を行い、冷却後8N-HClを2.5ml加えて軽く振盪し、高純度空気で15分間バブリングする。こ

れを島津製作所製TOC-5000型有機炭素測定機に供給して有機炭素濃度を測定し、この値から総有機炭素重量を計算して20 μ m径の純銅合金接続線の表面積で除して表面のアルコールや非イオン性界面活性剤の総有機炭素量とした。

【0032】

次いで、上記本発明のボールボンディング用純銅合金接続線（実施品1～実施品19）を20℃×湿度30%のクリーンルーム内で48時間保管した後、表2に示すようなセカンドウィンドウ試験をしたところ、表3の結果を得た。

【0033】

（セカンドウィンドウ試験）

超音波装置によるセカンドウィンドウ試験は、X軸に超音波電流を10mAから130mAまで10mAごとに13段階設け、Y軸に加圧力を10gfから100gfまで10gfごとに10段階設け、全130の領域中で接合可能な領域の個数を求める試験である。表2に示す例では、実施例1の成分組成を有する製造直後の直径30 μ mのボンディングワイヤについて、ケイ・アンド・エス社製全自動リボンボンダーICONN型超音波装置にて、Agめっきされたリードフレーム（QFP-200）上に120kHzの周波数でセカンドウィンドウ試験を各ウィンドウにつき1,000本行ったものである。表2に示す例の場合の接合可能な領域（白色のボックス）の個数は65個である。不着またはボンダが停止した領域（網目模様のボックス）の個数も65個である。この試験結果から、線径が太く超音波出力が大きなボンディングワイヤの場合には、縮径前の波目模様の溝のピッチや深さ等を適宜変形すれば良いことがわかる。

【0034】

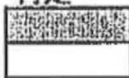
【表 2】

超音波装置によるセカンドウィンドウ試験結果

		超音波電流 (mA)												
		10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130
加圧力 (gf)	10	●	●	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	20	●	●	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	30	●	●	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	40	●	●	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	50	●	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	60	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	70	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	80	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	90	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	100	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

ボンディング数:各ウィンドウ 1000 wire

判定



不著またはボンダ停止
ボンディング可能

【0035】

(実施品のセカンドウィンドウ試験)

本発明のボールボンディング用純銅合金接続線（実施品1～実施品19）についての良否の判定は、全130の領域中で超音波接合可能なプロセスウィンドウ数の領域が20個以上を○印とし、10～20個までを●印とし、5～9個までを△印とし、そして4個以下を×印とした。

なお、超音波装置による出力は、ボンディングワイヤの線径に応じて最適な周波数（40～120kHz程度）と最適な出力（0.1～5W程度）を適宜定めた。

【0036】

【表 3】

超音波装置によるセカンドウィンドウ試験の結果					
製造直後のワイヤ			製造後20℃×湿度30%のクリーンルーム内で48時間保管したもの		
番号	ウィンドウ数	判定	ウィンドウ数	判定	
実施例	1	20	○	20	○
	2	21	○	19	●
	3	19	●	18	●
	4	11	●	10	●
	5	13	●	12	●
	6	14	●	12	●
	7	16	●	13	●
	8	15	●	13	●
	9	21	○	18	●
	10	20	○	20	○
	11	18	●	16	●
	12	18	●	18	●
	13	20	○	20	○
	14	20	○	19	●
	15	18	●	19	●
	16	23	○	20	○
	17	21	○	20	○
	18	14	●	13	●
	19	20	○	16	●
比較例	1	4	×	2	×
	2	5	△	4	×
	3	3	×	3	×
	4	4	×	2	×
	5	4	×	3	×

【比較例】

【0037】

実施例と同様にして直径1mmの太線を得、表1に示すそれぞれの濃度の有機化合物溶液に連続浸漬し（ただし、比較品1は純水を用いた。比較品2は、希硝酸で表面を酸洗いした後、エタノール溶液に連続浸漬した。比較品3は、高濃度の非イオン系界面活性剤を用いた。比較品4および5は、超希薄な1-プロパノールおよび超希薄な非イオン系界面活性剤を用いた。）、比較例のボールボンディング用純銅合金接続線（比較品1～比較品5）を得た。

【0038】

次いで、この純銅合金接続線と20℃×湿度30%のクリーンルーム内で48時間保管した後の純銅合金接続線とについて、表2に示すようなセカンドウィンドウ試験をしたところ、表3の結果を得た。

【0039】

超音波のセカンドウィンドウ試験から明らかなように、ボールボンディング用純銅合金接続線（実施品1～実施品19）は、製造直後のワイヤで接合可能なプロセスウィンドウの領域がすべて11個以上あり、製造後20℃×湿度30%のクリーンルーム内で48時間保管したものであっても接合可能な領域がすべて10個以上あり、多少接合条件が変化しても安定した超音波接合が得られることがわかる。他方、比較例のボールボンディング用純銅合金接続線（比較品1～比較品5）は、製造直後のボンディングワイヤであってもいずれも5個以下しかない。しかも、製造後20℃×湿度30%のクリーンルーム内で48時間保管したものは、すべて3個以下しかなく、わずかに接合条件が変動するだけで接合可能な領域が外れ、良好な接合が得られないことがわかる。

【0040】

なお、本発明のボールボンディング用純銅合金接続線（実施品1～実施品19）は5000mを超えてワイヤボンディングし続けても、FABによる第一ボンドはすべて良好であり、キャピラリの詰まりがなく、ボールボンディングワイヤとしても優れていることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0041】

本発明のボールボンディング用純銅合金接続線は、汎用IC、ディスクリートIC、メモリICの他、高温高湿の用途ながら低コストが要求されるLED用のICパッケージ、自動車半導体用ICパッケージ等の半導体用途がある。

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

銅（Cu）以外の金属成分が 0.02 質量%以下および残部が銅（Cu）からなる純銅合金ワイヤの断面構造において、

そのワイヤの成分組成は、チタン（Ti）、ジルコニウム（Zr）、亜鉛（Zn）およびスズ（Sn）のうちの少なくとも 1 種の卑金属が 40 質量 ppm 以上 100 質量 ppm 未満（以下、「40～100 質量 ppm」と略記する）および残部が純度 99.990～99.996 質量%の銅（Cu）からなり、

そのワイヤの断面構造は、そのワイヤ表面がダイヤモンドダイスによって縮径された伸線加工面であり、そのワイヤ表面の全面に総有機炭素量（TOC 値）が 50～3,000 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ からなる有機カーボン層が形成され、

そのワイヤ断面の最外層に酸素が未飽和の銅酸化物（ Cu_{2-x}O ）からなる 2～20 ナノ m 厚の銅酸化物層が形成され、その銅酸化物層の内側に存在する上記卑金属が内部酸化されていない状態であることを特徴とする純銅合金接続線の断面構造。

【請求項 2】

上記銅（Cu）以外の金属成分が 1～30 質量 ppm の銀（Ag）または 1～100 質量 ppm のリン（P）を含むことを特徴とする請求項 1 に記載のボールボンディング用純銅合金接続線の断面構造。

【請求項 3】

前記金属成分のうち、銀（Ag）およびリン（P）の合計含有量がチタン（Ti）、ジルコニウム（Zr）、亜鉛（Zn）およびスズ（Sn）の合計含有量よりも多いことを特徴とする請求項 1 に記載の超音波接合用純銅合金接続線の断面構造。

【請求項 4】

前記卑金属がチタン（Ti）またはジルコニウム（Zr）であることを特徴とする請求項 1 に記載の超音波接合用純銅合金接続線の断面構造。

【請求項 5】

前記金属成分のうち、銀（Ag）またはリン（P）の合計含有量がチタン（Ti）またはジルコニウム（Zr）の合計含有量よりも多いことを特徴とする請求項 1 に記載の超音波接合用純銅合金接続線の断面構造。

【請求項 6】

前記接続線が超音波接合用接続線であることを特徴とする請求項 1 に記載のボールボンディング用純銅合金接続線の断面構造。

【請求項 7】

前記接続線がフリーエアーボール用ボンディングワイヤであることを特徴とする請求項 1 に記載のボールボンディング用純銅合金接続線の断面構造。