



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2022-0143664  
(43) 공개일자 2022년10월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01L 23/00 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
H01L 24/45 (2013.01)  
H01L 2224/45147 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2022-7028062  
(22) 출원일자(국제) 2021년02월19일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2022년08월12일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/006431  
(87) 국제공개번호 WO 2021/167083  
국제공개일자 2021년08월26일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2020-028560 2020년02월21일 일본(JP)

(71) 출원인  
닛테쓰마이크로메탈가부시키키가이샤  
일본 사이타마켄 이루마시 오아자 사야마가하라  
158 반치 1  
닛테츠 케미컬 앤드 머티리얼 가부시키키가이샤  
일본 도쿄도 주오쿠 니혼마시 1쵸메 13방 1고  
(72) 발명자  
우노 도모히로  
일본 1008071 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 2쵸메  
6방 1고 닛폰세이테츠 가부시키키가이샤 내  
오야마다 데츠야  
일본 1008071 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 2쵸메  
6방 1고 닛폰세이테츠 가부시키키가이샤 내  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
장수길, 성재동

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **구리 본딩 와이어**

**(57) 요약**

접합 시의 스크립을 경감해도 양호한 접합성을 나타내는 구리 본딩 와이어를 제공한다. 해당 구리 본딩 와이어는, 와이어 표면에 있어서의 X선 광전자 분광 분석(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)으로 측정되는 Cu, Cu<sub>2</sub>O, CuO, Cu(OH)<sub>2</sub>의 비율의 합계를 100%로 하여, Cu 1가에 상당하는 Cu<sub>2</sub>O의 비율(Cu[I])에 대한, Cu 2가에 상당하는 CuO, Cu(OH)<sub>2</sub>를 총계한 비율(Cu[II])의 비율인 Cu[II]/Cu[I]가 0.8 내지 12의 범위인 것을 특징으로 한다.

(72) 발명자

**오다 다이조**

일본 3580032 사이타마켄 이루마시 오아자 사야마  
가하라 158-1 닛테쓰마이크로메탈가부시키키가이샤  
내

**시모무라 고타**

일본 3580032 사이타마켄 이루마시 오아자 사야마  
가하라 158-1 닛테쓰마이크로메탈가부시키키가이샤  
내

**야마구치 다다시**

일본 3580032 사이타마켄 이루마시 오아자 사야마  
가하라 158-1 닛테쓰마이크로메탈가부시키키가이샤  
내

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

와이어 표면에 있어서의 X선 광전자 분광 분석(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)으로 측정되는 Cu, Cu<sub>2</sub>O, CuO, Cu(OH)<sub>2</sub>의 비율의 합계를 100%로 하여, Cu 1가에 해당하는 Cu<sub>2</sub>O의 비율(Cu[I])에 대한, Cu 2가에 해당하는 CuO, Cu(OH)<sub>2</sub>를 총계한 비율(Cu[II])의 비율인 Cu[II]/Cu[I]가 0.8 내지 12의 범위인 것을 특징으로 하는 구리 본딩 와이어.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 X선 광전자 분광 분석(XPS)으로 측정되는, CuO의 비율[CuO]에 대한, Cu(OH)<sub>2</sub>의 비율 [Cu(OH)<sub>2</sub>]의 비율인 [Cu(OH)<sub>2</sub>]/[CuO]가 1 내지 5.5의 범위인 것을 특징으로 하는, 구리 본딩 와이어.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 X선 광전자 분광 분석(XPS)으로 측정되는, Cu<sub>2</sub>O의 비율[Cu<sub>2</sub>O]에 대한, CuO의 비율[CuO]의 비율인 [CuO]/[Cu<sub>2</sub>O]가 0.3 내지 6의 범위인 것을 특징으로 하는, 구리 본딩 와이어.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 Cu[I]와 상기 Cu[II]의 합계가, 50% 이상인, 구리 본딩 와이어.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, Pd, Pt, Ag 및 Rh로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 함유하고, 그것들의 농도의 총계가 100 내지 6000질량ppm의 범위인 것을 특징으로 하는, 구리 본딩 와이어.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 직경이 15 $\mu$ m 이상 100 $\mu$ m 이하인, 구리 본딩 와이어.

#### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 반도체 장치용인, 구리 본딩 와이어.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은, 구리 본딩 와이어에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 반도체 장치에서는, 반도체칩 상에 형성된 전극과, 리드 프레임이나 기판 상의 전극 사이를 본딩 와이어에 의해 접속하고 있다. 지금까지 본딩 와이어의 재료는 금(Au)이 주류였지만, LSI 용도를 중심으로 구리(Cu)에 대한 대체에 관한 연구 개발이 진행되고 있고(예를 들어, 특허문헌 1 내지 3), 또한, 파워 반도체 용도에 있어서도, 열전도율이나 용단 전류의 높이로부터, 고효율이며 신뢰성도 높은 Cu로의 대체가 기대되고 있다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 소61-48543호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공표 제2018-503743호 공보

(특허문헌 0003) 국제 공개 제2017/221770호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0004] 구리 본딩 와이어(이하, 단순히 「구리 와이어」라고도 함)를 사용한 실장 공정의 양산 시의 문제로서, 접합성이 낮기 때문에 특수한 접합 조건이 필요한 것을 들 수 있고, 실용 확대를 늦추는 원인이 되고 있다.
- [0005] 구리 와이어를 기관 상의 전극에 접합하는 웨지 접합에서는, 낮은 접합 강도에 귀착하는 경향이 있다. 그래서 구리 와이어의 접합성을 높이는 방법으로서, 접합 시에 캐피터리나 시료 스테이지를 저주파로 수회 수평 이동시키는 스크립 기능이 많이 사용된다. 일반적인 본딩 와이어의 접합에서는, 초음파 진동(60 내지 120kHz)이 사용되고 있지만, 종래의 구리 와이어에서는 초음파 진동만으로는 접합이 불충분하기 때문에, 초음파 진동에 추가하여, 스크립 기능이 사용되고 있다. 스크립의 이동 방향에 관해서는, 와이어 방향에 평행이 일반적이지만, 와이어 방향에 원호상(평행 방향과 해당 평행 방향으로 수직인 방향의 복합)이 사용되는 경우도 있다.
- [0006] 이 스크립 기능에 의해, 접합 시간이 길어져서 생산성이 저하되거나, 루프 형상의 혼란을 유발하거나 하는 등의 문제가 발생한다. 스크립은 종래의 금 와이어에서는 사용되지 않는 특수한 접합 조건이고, 구리 와이어에서도 스크립의 횡수를 저감시키거나, 스크립 이동량을 저감하거나 할 수 있으면, 생산성의 향상을 도모하는 것이 가능하고, 구리 와이어의 실용 확대에 공헌한다.
- [0007] 본 발명은, 접합 시의 스크립을 경감해도 양호한 접합성을 나타내는 구리 본딩 와이어를 제공하는 것을 과제로 한다.

### 과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명자들은, 상기 과제에 대해서 예의 검토한 결과, 하기 구성을 갖는 구리 본딩 와이어에 의해 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하였다.
- [0009] 즉, 본 발명은 이하의 내용을 포함한다.
- [0010] [1] 와이어 표면에 있어서의 X선 광전자 분광 분석(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)으로 측정되는 Cu, Cu<sub>2</sub>O, CuO, Cu(OH)<sub>2</sub>의 비율의 합계를 100%로 하여, Cu 1가에 상당하는 Cu<sub>2</sub>O의 비율(Cu[I])에 대한, Cu 2가에 상당하는 CuO, Cu(OH)<sub>2</sub>를 총계한 비율(Cu[II])의 비율인 Cu[II]/Cu[I]가 0.8 내지 12의 범위인 것을 특징으로 하는 구리 본딩 와이어.
- [0011] [2] 상기 X선 광전자 분광 분석(XPS)으로 측정되는, CuO의 비율[CuO]에 대한, Cu(OH)<sub>2</sub>의 비율 [Cu(OH)<sub>2</sub>]의 비율인 [Cu(OH)<sub>2</sub>]/[CuO]가 1 내지 5.5의 범위인 것을 특징으로 하는, [1]에 기재된 구리 본딩 와이어.
- [0012] [3] 상기 X선 광전자 분광 분석(XPS)으로 측정되는, Cu<sub>2</sub>O의 비율[Cu<sub>2</sub>O]에 대한, CuO의 비율[CuO]의 비율인 [CuO]/[Cu<sub>2</sub>O]가 0.3 내지 6의 범위인 것을 특징으로 하는, [1] 또는 [2]에 기재된 구리 본딩 와이어.
- [0013] [4] 상기 Cu[I]와 상기 Cu[II]의 합계가, 50% 이상인, [1] 내지 [3]의 어느 것에 기재된 구리 본딩 와이어.
- [0014] [5] Pd, Pt, Ag 및 Rh로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 함유하고, 그것들의 농도의 총계가 100 내지 6000질량ppm의 범위인 것을 특징으로 하는, [1] 내지 [4]의 어느 것에 기재된 구리 본딩 와이어.
- [0015] [6] 직경이 15 $\mu$ m 이상 100 $\mu$ m 이하인, [1] 내지 [5]의 어느 것에 기재된 구리 본딩 와이어.
- [0016] [7] 반도체 장치용인, [1] 내지 [6]의 어느 것에 기재된 구리 본딩 와이어.

### 발명의 효과

- [0017] 본 발명에 따르면, 접합 시의 스크립을 경감해도 양호한 접합성을 나타내는 구리 본딩 와이어를 제공할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0018] 이하, 본 발명을 그 적합한 실시 형태에 근거하여 상세하게 설명한다.
- [0019] [구리 분당 와이어]
- [0020] 본 발명의 구리 분당 와이어는, 와이어 표면에 있어서의 X선 광전자 분광 분석(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)으로 측정되는 Cu, Cu<sub>2</sub>O, CuO, Cu(OH)<sub>2</sub>의 비율의 합계를 100%로 하여, Cu 1가에 상당하는 Cu<sub>2</sub>O의 비율(Cu[I])에 대한, Cu 2가에 상당하는 CuO, Cu(OH)<sub>2</sub>를 총계한 비율(Cu[II])의 비율인 Cu[II]/Cu[I]가 0.8 내지 12의 범위인 것을 특징으로 한다.
- [0021] X선 광전자 분광 분석(XPS)에 의해 구리 와이어의 표면을 측정함으로써, 구리 와이어의 표면 근방(통상, 분석 깊이는 수nm 정도)에 존재하는 구리(Cu) 원소의 화학 결합 상태를 분석할 수 있다. 그리고 본 발명자들은, 구리 와이어 표면의 Cu 원소의 화학 결합 상태(하전 상태)가 구리 와이어의 특성과 상관하는 것을 발견하고, 이러한 Cu 원소의 화학 결합 상태를 제어함으로써 소기의 특성을 나타내는 구리 와이어를 실현하는 데 이른 것이다.
- [0022] 저스크립 시의 접합성을 비롯한 구리 와이어의 특성과의 관련에 있어서, X선 광전자 분광 분석(XPS)으로 측정되는 Cu, Cu<sub>2</sub>O, CuO, Cu(OH)<sub>2</sub>의 화학 결합 상태에 있는 Cu 물질의 비율이 중요한 것을 본 발명자들은 발견하였다. 또한, Cu의 화학 결합 상태에 있는 Cu 물질이란, 금속 상태(Cu0가)에 있는 Cu 원소에 상당한다.
- [0023] 본 발명에 있어서는, X선 광전자 분광 분석(XPS)으로 측정되는 Cu, Cu<sub>2</sub>O, CuO, Cu(OH)<sub>2</sub>의 화학 결합 상태에 있는 Cu 물질의 비율을 가리키고, 단순히 「X선 광전자 분광 분석(XPS)으로 측정되는 Cu, Cu<sub>2</sub>O, CuO, Cu(OH)<sub>2</sub>의 비율」이라고 한다.
- [0024] X선 광전자 분광 분석(XPS)으로 측정되는 Cu, Cu<sub>2</sub>O, CuO, Cu(OH)<sub>2</sub>의 비율의 합계를 100%로 한 때, Cu 1가에 상당하는 Cu<sub>2</sub>O의 비율(Cu[I])에 대한, Cu 2가에 상당하는 CuO, Cu(OH)<sub>2</sub>를 총계한 비율(Cu[II])의 비율인 Cu[II]/Cu[I]는 0.8 내지 12의 범위이다. 이에 의해, 접합 시의 스크립을 경감해도 양호한 접합성을 나타내는 구리 와이어를 실현할 수 있다.
- [0025] 여기서, Cu 1가에 상당하는 Cu<sub>2</sub>O의 비율(Cu[I])은, 상술대로, X선 광전자 분광 분석(XPS)으로 측정되는 Cu, Cu<sub>2</sub>O, CuO, Cu(OH)<sub>2</sub>의 화학 결합 상태에 있는 Cu 물질의 합계를 100%로 한 때의, Cu<sub>2</sub>O의 화학 결합 상태에 있는 Cu 물질의 비율을 가리킨다.
- [0026] 마찬가지로, Cu 2가에 상당하는 CuO, Cu(OH)<sub>2</sub>을 총계한 비율(Cu[II])이란, 상술대로, X선 광전자 분광 분석(XPS)으로 측정되는 Cu, Cu<sub>2</sub>O, CuO, Cu(OH)<sub>2</sub>의 화학 결합 상태에 있는 Cu 물질의 합계를 100%로 한 때의, CuO, Cu(OH)<sub>2</sub>의 화학 결합 상태에 있는 Cu 물질의 비율의 합계를 가리킨다.
- [0027] 구리 분당 와이어의 표면을 XPS에서 측정함으로써, 해당 구리 와이어의 표면에 존재하는 Cu 1가, Cu 2가를 고정 밀도로 식별해서 농도를 산출할 수 있다. 그 XPS 측정에서 구한 Cu 1가, Cu 2가의 비율을 제어함으로써, 접합 시의 스크립을 경감해도 양호한 접합성을 나타내는 구리 와이어를 실현할 수 있다. 또한, 직경이 10 내지 100 μm 정도인 세선의 구리 와이어의 표면을 해석하는 종래 분석 방법으로는 AES(오제 분광 분석), SEM(2차 전자 현미경), TEM(투과 전자 현미경) 등이 종래부터 사용되고 있었다. 그러나, 이들 방법에서는, 구리 와이어 표면의 Cu 원소의 화학 결합 상태를 측정하여 특정한 화학 결합 상태에 있는 Cu 물질을 정확하게 해석하는 것은 곤란하였다. 본 발명자들은, 몇 가지의 구리 와이어의 표면에 있어서의 AES, TEM의 해석을 실시했지만, 이들의 방법에 의해 특정되는 구리 와이어 표면의 특성과, 구리 와이어의 접합 특성, 특히 본 발명의 과제인 저스크립 시의 접합성은 반드시 상관하는 것이 아닌 것을 확인하였다. 한편, XPS 측정에서 구해지는 Cu 1가, Cu 2가의 비율을 제어한 구리 와이어에 의하면, 접합 시의 스크립을 저감해도 양호한 접합성을 안정되게 달성할 수 있고, 안정된 양산성을 실현할 수 있는 것을 발견한 것이다.
- [0028] 이하, 이러한 비율 Cu[II]/Cu[I]에 관한 조건을 「조건 1」이라고도 한다.
- [0029] 저스크립 시의 접합성이 보다 한층 우수한 구리 와이어를 실현하는 관점에서, 구리 와이어의 표면 근방에 존재하는 Cu 2가의 비율을 Cu 1가의 비율에 대하여 증가시키는 것이 적합하고, 비율 Cu[II]/Cu[I]의 하한은, 바람직하게는 0.9 이상, 보다 바람직하게는 1 이상, 더욱 바람직하게는 1.2 이상, 1.4 이상, 1.5 이상, 1.6 이상, 1.8

이상, 2 이상, 2.2 이상, 2.4 이상, 2.5 이상, 2.6 이상, 2.8 이상 또는 3 이상이다. 이러한 효과에 대해서, Cu 2가(에 상당하는 Cu 물질)에 의해 구리 와이어 표면의 보호 기능이 높아지는 것, Cu 1가의 제어에 의해 산화의 진행을 억제할 수 있는 것이 영향을 미치고 있다고 추정된다.

- [0030] 저스크립 시의 접합성이 보다 한층 우수한 구리 와이어를 실현하는 관점에서, 비율 Cu[II]/Cu[I]의 상한은, 바람직하게는 11.5 이하, 보다 바람직하게는 10 이하, 더욱 바람직하게는 9.5 이하, 9 이하, 8.5 이하, 8 이하, 7.5 이하 또는 7 이하이다.
- [0031] X선 광전자 분광 분석(XPS)으로 측정되는 비율 Cu[II]/Cu[I]가 상기 범위에 있는 표면을 갖는 구리 와이어에서는, 통상의 초음파 진동에 의해 접합 계면의 간극, 요철을 저감시켜서 밀착성을 높일 수 있고, 해당 접합 계면을 통한 접합 상태에 대한 Cu의 확산이 보다 촉진되는 점에서, 스크립의 횡수나 이동량 등을 저감해도 양호한 접합성을 실현할 수 있는 것으로 생각된다. 이 점, 본 발명자들은, 구리 와이어의 표면 근방에 있어서의 Cu[I], Cu[II]의 비율을 분리해서 개별로 조정하는 것만으로는, 접합성에 변동이 발생하여 소기의 특성을 실현하기 어렵고, 비율 Cu[II]/Cu[I]를 제어하는 것이 중요한 것을 확인하고 있다.
- [0032] 비율 Cu[II]/Cu[I]를 제어하는 것에 의한 효과를 보다 향상할 수 있는 관점에서, Cu[I]와 Cu[II]의 합계의 하한은, 바람직하게는 50% 이상, 보다 바람직하게는 60% 이상이다. 이 비율의 상한은, 와이어의 제조 용이성의 관점에서, 바람직하게는 95% 이하 또는 90% 이하이다.
- [0033] 구리 와이어의 접합성에 관해서는, 구리 와이어의 표면에 있어서의 Cu[I], Cu[II]의 면 내 분포나, Cu[I], Cu[II]의 각 상태에 있는 Cu 물질의 분포 형태(입상 분포, 선상 분포, 면상 분포 등) 그리고 구리 와이어의 표면 형태의 영향은 적고, 비율 Cu[II]/Cu[I]가 크게 영향을 미친다. 이 점, XPS 분석의 분석 깊이는 수nm 정도 이고, 그 분석 깊이에 있어서의 Cu[I], Cu[II]의 분포와 접합성 사이에 상관은 확인되지 않았다.
- [0034] 본 발명자들은 또한, 구리 와이어의 표면 근방에 존재하는 Cu 물질의 화학 결합 상태를 제어함으로써, 접합 시의 스크립을 경감해도 양호한 접합성을 나타냄과 함께, 루프 형상 안정성에도 우수한 구리 와이어를 실현할 수 있는 것을 발견하였다.
- [0035] 구리 와이어를 변형시켜서 루프를 형성할 때, 와이어의 구부러짐이나 굴곡 등이 발생하여, 인접하는 와이어의 접촉 등의 불량 원인이 된다. 예를 들어, 금 와이어에서는 변형(성질)이 용이하기 때문에, 와이어 길이가 긴(긴 스파의) 루프의 형성 시에 사다리꼴이나 M자 형상 등의 루프 형상이 사용되고 있었으나, 구리 와이어에서는 사다리꼴이나 M자 형상의 루프를 형성하면, 와이어의 구부러짐, 꺾임 등이 발생하는 경우가 있다. 또한, 와이어 길이가 짧은(짧은 스파의) 루프의 형성 시에, 반도체 소자와 기판의 높이가 고단차인 경우, 구리 와이어에서는 루프의 무너짐, 접합 불량 등이 발생하는 빈도가 높은 경향이 있다. 이와 같이, 구리 와이어에서는 루프 형상이 불안정함으로써, 실장 시의 제조 관리가 곤란한 것, 수율의 저하 등이 염려되고 있었다.
- [0036] 이에 비해, 본 발명의 적합한 일 실시 형태에서는, X선 광전자 분광 분석(XPS)으로 측정되는, CuO의 비율[CuO]에 대한, Cu(OH)<sub>2</sub>의 비율[Cu(OH)<sub>2</sub>]의 비율인 [Cu(OH)<sub>2</sub>]/[CuO]가 1 내지 5.5의 범위인 것을 특징으로 한다.
- [0037] 여기서, X선 광전자 분광 분석(XPS)으로 측정되는 CuO의 비율[CuO]이란, 상술대로, X선 광전자 분광 분석(XPS)으로 측정되는 Cu, Cu<sub>2</sub>O, CuO, Cu(OH)<sub>2</sub>의 화학 결합 상태에 있는 Cu 물질의 합계를 100%로 한 때의, CuO의 화학 결합 상태에 있는 Cu 물질의 비율을 가리킨다.
- [0038] 마찬가지로, X선 광전자 분광 분석(XPS)으로 측정되는 Cu(OH)<sub>2</sub>의 비율[Cu(OH)<sub>2</sub>]이란, X선 광전자 분광 분석(XPS)으로 측정되는 Cu, Cu<sub>2</sub>O, CuO, Cu(OH)<sub>2</sub>의 화학 결합 상태에 있는 Cu 물질의 합계를 100%로 한 때의, Cu(OH)<sub>2</sub>의 화학 결합 상태에 있는 Cu 물질의 비율을 가리킨다.
- [0039] 이하, 이러한 비율[Cu(OH)<sub>2</sub>]/[CuO]에 관한 조건을 「조건 2」라고도 한다.
- [0040] 비율[Cu(OH)<sub>2</sub>]/[CuO]이 1 내지 5.5의 범위에 있음으로써, 루프 형성 시의 무너짐, 구부러짐, 늘어짐 등의 불량을 억제하는 것이 가능하고, 긴 스파의 루프를 형성하는 경우나 짧은 스파의 고단차 루프를 형성하는 경우라도 루프 형상 안정성이 우수한 구리 와이어를 실현할 수 있다.
- [0041] 루프 형상 안정성이 보다 한층 우수한 구리 와이어를 실현하는 관점에서, 비율[Cu(OH)<sub>2</sub>]/[CuO]의 하한은, 보다 바람직하게는 1.1 이상, 더욱 바람직하게는 1.2 이상, 1.3 이상, 1.4 이상, 1.5 이상 또는 1.5 초과이다.

- [0042] 구리 와이어에서는, 와이어 표면과 캐피러리 사이의 미끄럼 이동성이, 루프 형상의 안정성에 영향을 주는 것을 확인하였다. 루프 형성 시에 와이어에 텐션, 변형이 가해짐으로써, 캐피러리의 내벽이나 선단부 등에서 와이어가 마찰된다. 캐피러리의 재질로서는, 일반적으로 알루미늄(Al)계 산화물이 사용되고 있고, 통상의 알루미늄( $Al_2O_3$ )나 지르코늄(Zr)을 함유하는 알루미늄 등이 많이 사용된다. 이 Al계 산화물과의 미끄럼 이동성에, 구리 와이어의 표면 근방에 존재하는 Cu 2가에 상당하는 화학 결합 상태에 있는 Cu 물질이 영향을 미치고, 그 중에서도,  $Cu(OH)_2$ 와 CuO의 비율이 크게 영향을 미치고 있는 것을 본 발명자들은 발견하였다.  $Cu(OH)_2$ 의 비율이 증가하면, Al계 산화물과의 마찰이 낮게 억제되고, CuO의 비율을 저감함으로써, 낀임, 걸림을 저감할 수 있는 것으로 생각된다.
- [0043] 루프 형상 안정성이 보다 한층 우수한 구리 와이어를 실현하는 관점에서, 비율 $[Cu(OH)_2]/[CuO]$ 의 상한은, 보다 바람직하게는 5.4 이하, 더욱 바람직하게는 5.3 이하, 5.2 이하, 5.1 이하 또는 5이하이다.
- [0044] 비율 $[Cu(OH)_2]/[CuO]$ 이 상기의 적합 범위에 있는 표면을 형성함으로써, 긴 스파의 루프 형성 시나, 짧은 스파의 고단차 루프 형성 시라도 루프 형상 안정성이 우수한 구리 와이어를 실현할 수 있다. 예를 들어, 대표 스파의 사다리꼴 루프를 형성하는 경우에 있어서는, 와이어 길이가 4mm 이상이어도, 와이어의 수평부와 경사부로 구성되는 루프 형상을 안정화할 수 있다. 또한, 예를 들어 짧은 스파의 고단차 루프를 형성하는 경우에 있어서는, 와이어 길이가 0.5mm 이하이고, 2군데의 접합부(즉, 반도체칩 상의 전극과의 제1 접합부와, 리드 프레임이나 회로 기판 상의 전극과의 제2 접합부)의 높이의 차가 0.1mm 이상인 경우에도, 무너짐, 늘어짐을 억제하여 루프 형상을 안정화할 수 있다.
- [0045] 본 발명자들은 또한, 구리 와이어의 표면 근방에 존재하는 Cu 물질의 화학 결합 상태를 제어함으로써, 접합 시의 스크립을 경감해도 양호한 접합성을 나타냄과 함께, 양호한 캐피러리 수명을 초래하는 구리 와이어를 실현할 수 있는 것을 발견하였다.
- [0046] 구리 와이어에서는 캐피러리의 막힘, 부착물의 발생 등 손상이 일찍부터 일어나기 쉬운 것이 염려되고 있다. 본딩 공정에서 다수의 와이어를 접속하면, 캐피러리의 구멍의 막힘, 내벽 및 선단부의 오염 등이 발생함으로써, 접합 불량 발생하거나, 또한 그 불량을 회피하기 위해서, 캐피러리를 교환하는 빈도가 증가하거나 한다. 캐피러리의 교환에 관해서는, 장치의 정지에 의해 생산이 중단되는 것, 작업자를 증가시키는 등의 대응이 필요한 것이 문제가 된다. 또한 금후는, 고밀도 실장의 요구에 대응하여, 구리 와이어의 세경화가 요구되고 있지만, 미세한 구리 와이어의 사용 시에는, 캐피러리와 와이어의 간극이 적어지기(와이어 통과 구멍이 좁아지기) 때문에, 캐피러리의 사용 수명이 짧아지는 것이 염려된다.
- [0047] 이에 비해, 본 발명의 적합한 일 실시 형태에서는, X선 광전자 분광 분석(XPS)으로 측정되는,  $Cu_2O$ 의 비율 $[Cu_2O]$ 에 대한, CuO의 비율 $[CuO]$ 의 비율인  $[CuO]/[Cu_2O]$ 가 0.3 내지 6의 범위인 것을 특징으로 한다.
- [0048] 여기서, X선 광전자 분광 분석(XPS)으로 측정되는  $Cu_2O$ 의 비율 $[Cu_2O]$ 이란, 상술대로, X선 광전자 분광 분석(XPS)으로 측정되는 Cu,  $Cu_2O$ , CuO,  $Cu(OH)_2$ 의 화학 결합 상태에 있는 Cu 물질의 합계를 100%로 한 때의,  $Cu_2O$ 의 화학 결합 상태에 있는 Cu 물질의 비율을 가리킨다.
- [0049] X선 광전자 분광 분석(XPS)으로 측정되는 CuO의 비율 $[CuO]$ 은, 조건 2에 관해서 먼저 설명한 대로이다.
- [0050] 이하, 이러한 비율 $[CuO]/[Cu_2O]$ 에 관한 조건을 「조건 3」이라고도 한다.
- [0051] 비율 $[CuO]/[Cu_2O]$ 이 0.3 내지 6의 범위에 있음으로써, 본딩의 양산 공정에 있어서 캐피러리를 교환할 때까지의 사용 수명(단순히 「캐피러리 수명」이라고도 함)을 향상시킬 수 있다.
- [0052] 캐피러리 수명을 보다 한층 향상시킬 수 있는 관점에서, 비율 $[CuO]/[Cu_2O]$ 의 하한은, 보다 바람직하게는 0.4 이상, 더욱 바람직하게는 0.5 이상, 0.6 이상, 0.7 이상, 0.8 이상, 0.9 이상 또는 1 이상이다.
- [0053] CuO 및  $Cu_2O$ 의 2종의 산화물이 서로, 캐피러리와 와이어 표면의 낀임·흡집의 발생, 캐피러리의 와이어 통과 구멍의 막힘 등에 관계함으로써, 캐피러리 수명에 영향을 미치는 것으로 생각된다. CuO는 치밀한 막을 형성하여, 캐피러리의 재질인 Al계 산화물과의 마찰에 의한 마모를 저감하는 것에 기여하고, 한편  $Cu_2O$ 는 형성 속도가 비교적 빠르고, 격자 결함, 공극 등도 포함함으로써 낀임 등을 발생시키기 쉬운 것으로 생각된다.

- [0054] 이 점, 본 발명자들은, 구리 와이어의 표면 근방에 있어서의  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ 의 비율을 분리해서 개별로 조정하는 것만으로는, 와이어 통과 구멍의 막힘, 낀임 등을 개선하는 것은 어렵고, 양자를 모두 제어해서 비율 $[\text{CuO}]/[\text{Cu}_2\text{O}]$ 을 제어함으로써, 캐피러리 수명을 대폭으로 개선할 수 있는 것을 발견한 것이다.
- [0055] 비율 $[\text{CuO}]/[\text{Cu}_2\text{O}]$ 의 상한은, 우수한 캐피러리 수명을 실현하면서 양호한 저온 접합성을 실현하는 관점에서, 보다 바람직하게는 5.5 이하, 더욱 바람직하게는 5 이하, 4.5 이하, 4 이하, 3.8 이하, 3.6 이하, 3.5 이하, 3.4 이하, 3.2 이하, 3 이하 또는 2.8 이하이다.
- [0056] 본 발명의 구리 와이어에 있어서, 와이어 표면에 있어서의 X선 광전자 분광 분석(XPS)으로 측정되는  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 의 화학 결합 상태에 있는  $\text{Cu}$  물질의 합계를 100%로 한 때,  $\text{Cu}$ 의 화학 결합 상태에 있는  $\text{Cu}$  물질의 비율은, 바람직하게는 5% 이상, 보다 바람직하게는 10% 이상이다. 해당 비율의 상한은, 바람직하게는 50% 이하, 보다 바람직하게는 40% 이하이다.
- [0057] 본 발명의 구리 와이어는, 구리 또는 구리 합금으로 이루어진다. 와이어 중의 구리의 함유량은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 한에 있어서 특별히 제한되지는 않는다. 예를 들어, 와이어 중의 구리의 함유량은, 95질량% 이상이어도 되고, 바람직하게는 96질량% 이상, 97질량% 이상, 98질량% 이상, 99질량% 이상, 99.2질량% 이상, 99.4질량% 이상 또는 99.5질량% 이상이다.
- [0058] 본 발명의 구리 와이어는, 도펀트를 더 함유하고 있어도 된다. 구리 와이어의 특성을 향상시킬 수 있는 임의의 도펀트를 함유해도 되지만, 그 중에서도,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Ag}$  및  $\text{Rh}$ 로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 함유하는 것이 적합하다. 이러한 특정한 도펀트를 함유하면서, 상술의 조건 1을 충족시킴으로써, 대기 중에서의 보관 수명을 향상시킬 수 있다.
- [0059] 본 발명의 구리 와이어는, 와이어 전체를 100질량%로 한 때,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Ag}$  및  $\text{Rh}$ 로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을, 총계로 100 내지 6000질량ppm의 범위에서 함유하는 것이 바람직하다. 따라서 적합한 일 실시 형태에 있어서, 본 발명의 구리 본딩 와이어는,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Ag}$  및  $\text{Rh}$ 로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 함유하고, 이들 농도의 총계가 100 내지 6000질량ppm의 범위인 것을 특징으로 한다.
- [0060] 구리 와이어 중의 상기 도펀트의 총계 함유량의 하한은, 보다 바람직하게는 150질량ppm 이상, 더욱 바람직하게는 200질량ppm 이상, 250질량ppm 이상 또는 300질량ppm 이상이다. 또한, 해당 총계 함유량의 상한은, 와이어 경도의 증대를 억제하면서 대기 중에서의 보관 수명을 향상시키는 관점에서, 보다 바람직하게는 5500질량ppm 이하, 더욱 바람직하게는 5000질량ppm 이하, 4500질량ppm 이하, 4000질량ppm 이하, 3500질량ppm 이하 또는 3000질량ppm 이하이다.
- [0061] 구리 와이어는, 스폴에 권취되어 권장체로 된 후, 해당 권장체를, 산소나 수분 등을 차단하는 배리어 주머니에 의해 밀봉해서 출하된다. 그리고, 반도체 장치의 제조에 있어서 전극 간의 접촉에 제공되기 전에 배리어 주머니가 개봉된다. 개봉 후의 와이어의 사용 기한은 통상적으로는 2 내지 6일 정도로 되어 있다. 조건 1을 충족하면서,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Ag}$  및  $\text{Rh}$ 로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 상기의 적합 함유량으로 함유함으로써, 배리어 주머니 개봉 후의 대기 중에서의 보관 수명을 향상시킬 수 있다. 예를 들어, 배리어 주머니의 개봉 후, 대기 중에서 7일간 보관한 경우라도, 저스크립 조건 하에서의 접합성이 양호하고, 루프 형상 안정성도 양호한 구리 와이어를 가져올 수 있다. 이러한 효과에 대해서, 이것은, 조건 1의 비율  $\text{Cu}[\text{II}]/\text{Cu}[\text{I}]$ 를 충족하면서,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Ag}$  및  $\text{Rh}$ 로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 상기의 적합 함유량으로 함유함으로써,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Ag}$  및  $\text{Rh}$ 의 귀금속 원소가, 와이어가 대기 보관되고 있는 동안에도, 1가의  $\text{Cu}$ 인  $\text{Cu}_2\text{O}$ 의 성장을 억제하여, 2가의  $\text{Cu}$ 의 형성을 촉진하는 효과를 장기 지속시킴으로써, 비율  $\text{Cu}[\text{II}]/\text{Cu}[\text{I}]$ 를 본 발명의 적정 범위로 유지하는 효과를 높이기 위해서라고 생각된다.
- [0062] 본 발명의 구리 본딩 와이어에 있어서, 도펀트 이외의 잔부는, 구리와 불가피 불순물로 이루어져도 된다.
- [0063] 본 발명의 구리 본딩 와이어의 직경은, 특별히 한정되지는 않고 구체적인 목적에 따라서 적절히 결정해도 되지만, 바람직하게는  $15\mu\text{m}$  이상,  $18\mu\text{m}$  이상 또는  $20\mu\text{m}$  이상 등으로 할 수 있다. 해당 직경의 상한은, 특별히 한정되지는 않고, 예를 들어  $200\mu\text{m}$  이하,  $150\mu\text{m}$  이하 또는  $100\mu\text{m}$  이하 등으로 할 수 있다. 일 실시 형태에 있어서, 본 발명의 구리 본딩 와이어의 직경은  $15\mu\text{m}$  이상  $100\mu\text{m}$  이하이다.
- [0064] 본 발명의 구리 본딩 와이어는, 반도체 장치의 제조에 있어서, 반도체칩 상의 전극과, 리드 프레임이나 회로 기판 상의 전극을 접속하기 위해서 사용할 수 있다. 반도체칩 상의 전극과의 제1 접속(1st 접합)은, 볼 접합이어



도 웨지 접합이어도 된다. 볼 접합에서는, 와이어 선단을 아크 입열로 가열 용융하고, 표면 장력에 의해 볼 (FAB: Free Air Ball)을 형성한 후에, 가열한 반도체 소자의 전극 상에 이 볼부를 압착 접합한다. 웨지 접합에서는, 볼을 형성하지 않고, 와이어부를 열, 초음파, 압력을 가함으로써 전극 상에 압착 접합한다. 리드 프레임이나 회로 기판 상의 전극과의 제2 접속(2nd 접합)은, 웨지 접합으로 할 수 있다. 상술의 조건 1을 충족시키는 본 발명의 구리 본딩 와이어에 의하면, 접합 시의 스크립을 경감해도 양호한 접합성을 나타낼 수 있다. 또한 상술의 조건 2를 충족시킴으로써, 긴 스펀의 루프를 형성하는 경우나 짧은 스펀의 고단차 루프를 형성하는 경우라도 우수한 루프 형상 안정성을 실현할 수 있다. 상술의 조건 3을 충족시킴으로써, 캐피러리 수명을 개선할 수 있다. 이렇게 본 발명은, 구리 와이어의 실용 확대에 현저하게 기여하는 것이다.

[0065]

<XPS에 의한 구리 본딩 와이어의 측정·평가 방법>

[0066]

이하, X선 광전자 분광 분석(XPS)에 의한 구리 본딩 와이어의 측정·평가 방법에 대해서 설명한다.

[0067]

-측정 시료의 조제-

[0068]

측정 시료는, 구리 와이어를 시료대에 감음으로써 조제할 수 있다. 상세하게는, 시료대로서 유리판을 준비하고, 해당 유리판에 구리 와이어를 몇 겹이고 감아서 측정 시료를 조제한다. 이때, (i) 구리 와이어가 몇 겹이고 밀집해서 시료대인 유리판이 보이지 않도록, 또한, (ii) 얻어지는 측정 시료의 표면이 편평해지도록, 유리판에 구리 와이어를 감는다. 여기서, 측정 시료의 표면에 대해서 말하는 「플랫」이란, 시료대에 구리 와이어를 몇 겹이고 감아서 얻어지는 측정 시료의 표면이, 극단적인 요철을 갖고 있지 않고, 시료대의 주면과 대략 평행한 면이 되는 정도로 평탄한 것을 의미한다.

[0069]

여기서, 구리 와이어를 측정에 제공할 때에, 특별한 전처리는 필요 없고, 반도체 장치의 제조에 있어서 전극 간의 접속에 제공할 때와 마찬가지로 상태의 구리 와이어에 대해서 측정하면 된다. 상술대로, 구리 와이어는, 그 제조 후, 산소나 수분 등을 차단하는 배리어 주머니에 의해 밀봉해서 출하된다. 그리고, 반도체 장치의 제조에 있어서 전극 간의 접속에 제공되기 전에 배리어 주머니가 개봉된다. 배리어 주머니의 개봉은, 반도체 장치의 제조가 행하여지는 클린 룸 내에서 행하여지고, 개봉 후의 보관 기한은 통상적으로는 2 내지 6일 정도로 되어 있는 점에서, 배리어 주머니의 개봉 후, 클린 룸 내 혹은 이것에 준하는 환경에서 3일간 경과하기 전에 측정에 제공하면 된다. 바람직하게는, 배리어 주머니를 개봉해서 바로(예를 들어 3시간 이내, 2시간 이내, 1시간 이내, 30분간 이내) 측정 시료를 조제하고, XPS 측정 장치의 진공 분위기에 설치하여, 빠르게 XPS 측정을 행한다.

[0070]

-XPS에 의한 측정·평가-

[0071]

얻어진 측정 시료에 대해서, XPS에 의한 측정을 행하고, Cu<sub>2p3/2</sub>, CuLMM, O1s의 스펙트럼을 얻는다. 여기서, Cu<sub>2p3/2</sub>는, Cu의 2p<sub>3/2</sub> 궤도의 전자(광전자)에서 유래하는 스펙트럼이고, CuLMM은, Cu의 LMM 천이에 관한 오제 전자에서 유래하는 스펙트럼이다. 또한, O1s는, 산소(O)의 1s 궤도의 전자에서 유래하는 스펙트럼이다.

[0072]

XPS의 측정은, 후술하는 [XPS에 의한 구리 본딩 와이어의 측정·평가]란에 기재된 조건에서 실시할 수 있다. 또한, XPS의 측정 영역(검출 대상 영역)은, 적어도 직경 100 $\mu$ m의 영역으로 하는 것, 측정 수는 2군데 이상인 것이 적합하다. 상기의 조건 1 내지 3을 비롯하여, 상술한 각 화학 결합 상태에 있는 Cu 물질의 비율은, 이러한 값 이상의 측정 면적에 대해서 측정한 결과에 기초하는 것이다.

[0073]

이어서, 검출한 스펙트럼의 해석을 행한다. 스펙트럼의 해석은, XPS 장치에 부속된 해석 소프트웨어를 사용하여 파형 해석을 행하고, Cu의 화학 결합 상태별로 분리한다. Cu의 화학 결합 상태별의 비율은, 이하의 수순 (1) 내지 (3)을 따라서 산출할 수 있다.

[0074]

(1) Cu<sub>2p3/2</sub> 스펙트럼을 사용하여, Cu[0]+Cu[I]의 합계의 파형과, Cu[II]의 파형을 분리하고, 각각 비율을 구한다.

[0075]

(2) CuLMM 스펙트럼을 사용하여, Cu[0]의 파형과, Cu[I]의 파형을 분리하고, 각각 비율을 구한다.

[0076]

(3) O1s 스펙트럼을 사용하여, CuO의 파형과, Cu(OH)<sub>2</sub>의 파형을 분리하고, 각각 비율을 구한다. O1s 스펙트럼의 O2 성분(Cu<sub>2</sub>O 유래)의 비율이, Cu[I]의 비율의 1/2이 되도록 조정한다.

[0077]

<구리 본딩 와이어의 제조 방법>

[0078]

본 발명의 구리 본딩 와이어의 제조 방법의 일례에 대해서 설명한다.

- [0079] 순도가 3N 내지 6N(99.9 내지99.9999질량%)인 원료 구리를 연속 주조에 의해 큰 직경으로 가공하고, 이어서 신선 가공에 의해 최종 선 직경까지 세선화한다.
- [0080] 또한, 도펀트를 첨가하는 경우, 도펀트를 필요한 농도 함유한 구리 합금을 원료로서 사용하면 된다. 도펀트를 첨가하는 경우, 고순도의 도펀트 성분을 직접 첨가해도 되고, 도펀트 성분을 1% 정도 함유하는 모합금을 이용해도 된다. 혹은 또한, 와이어 제조 공정의 도중에, 와이어 표면에 도펀트 성분을 피착시킴으로써 함유시켜도 된다. 이 경우, 와이어 제조 공정의 어느 곳에 조성해 넣어도 되고, 복수의 공정에 조성해 넣어도 된다. 피착 방법으로서, (1) 수용액의 도포⇒건조⇒열처리, (2) 도금법(습식), (3) 증착법(건식)에서 선택할 수 있다.
- [0081] 신선 가공은, 다이아몬드 코팅된 디스크를 복수개 세트할 수 있는 연속 신선 장치를 사용해서 실시할 수 있다. 필요에 따라, 신선 가공의 도중 단계에서 열처리를 실시해도 된다. 그리고, 신선 가공의 후, 열처리를 행한다.
- [0082] -비율  $Cu[II]/Cu[I]$ 의 제어-
- [0083] 이하, X선 광전자 분광 분석(XPS)으로 측정되는 비율  $Cu[II]/Cu[I]$ 가 소정의 범위에 있는 구리 본딩 와이어를 실현하는 관점에서, 적합한 열처리 조건, 열처리 전의 표면 성장에 대해서 설명한다.
- [0084] 구리 와이어의 열처리 공정에서는, 구리 와이어를 가열로 내에 소인하면서 연속적으로 가열하는 방법을 사용하여, 와이어의 가열 속도 및 냉각 속도를 동시에 높이는 것이 바람직하다. 즉, 구리 와이어 표면의 Cu의 가수의 비율  $Cu[II]/Cu[I]$ 를 소정 범위로 제어하는 관점에서, 열처리 공정에 있어서 구리 와이어를 급가열·급랭하는 것이 바람직하다.
- [0085] 상세하게는, 가열로 내의 최고 온도를  $T(^{\circ}C)$ , 가열로 입구로부터 노 내 최고 온도 영역까지의 이동 시간을  $H(\text{초})$ 로 한 때, 임시의(겉보기의) 승온 속도는  $T/H(^{\circ}C/\text{초})$ 로 표시된다. 냉각 속도에 대해서도, 노 내 최고 온도 영역으로부터 가열로 출구까지의 이동 시간을  $C(\text{초})$ 로 한 때, 임시의(겉보기의) 냉각 속도는  $T/C(^{\circ}C/\text{초})$ 로 표시된다. 임시의 승온 속도  $T/H$ 는, 바람직하게는  $400^{\circ}C/\text{초}$  이상, 보다 바람직하게는  $500^{\circ}C/\text{초}$  이상 또는  $600^{\circ}C/\text{초}$  이상이다. 해당  $T/H$ 의 상한은 특별히 한정되지는 않고, 예를 들어  $2000^{\circ}C/\text{초}$  이하 또는  $1500^{\circ}C/\text{초}$  이하 등으로 할 수 있다. 임시의 냉각 속도  $T/C$ 는, 바람직하게는  $500^{\circ}C/\text{초}$  이상, 보다 바람직하게는  $600^{\circ}C/\text{초}$  이상 또는  $700^{\circ}C/\text{초}$  이상이다. 해당  $T/C$ 의 상한은 특별히 한정되지는 않고, 예를 들어  $3000^{\circ}C/\text{초}$  이하,  $2500^{\circ}C/\text{초}$  이하 또는  $2000^{\circ}C/\text{초}$  이하 등으로 할 수 있다. 이러한 임시의 승온 속도, 임시의 냉각 속도를 실현하는 방법으로서, 예를 들어 분위기 가스의 유속, 분위기 가스의 삽입구의 위치, 혹은 노 내의 분위기 가스 유통관의 길이, 직경, 형상의 적정화, 히터부의 형상, 길이, 위치, 설정 온도 등을 적성화하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 임시의 승온 속도를 높게 하기 위해서는, 가열로 입구 가까이에 히터부를 설치하여 그 설정 온도를 높게 하는 것, 또한 임시의 냉각 속도를 높이기 위해서는, 냉각측의 분위기 가스의 유속을 높이는 것 등의 방법을 채용할 수 있다. 열처리 공정에서의 승온 속도, 냉각 속도를 상기 적합 범위로 하는 것 외에, 가열로 내의 최고 온도  $T$ 를 400 내지  $900^{\circ}C$ 의 범위로 제어함으로써, 구리 와이어 표면에 있어서의 산화물, 수산화물 등의 안정성을 변화시킴으로써, 비율  $Cu[II]/Cu[I]$ 를 0.8 내지 12의 범위로 유리하게 조정할 수 있다. 바람직하게는, 임시의 승온 속도  $T/H$ 를  $600^{\circ}C/\text{초}$  이상, 임시의 냉각 속도  $T/C$ 를  $700^{\circ}C/\text{초}$  이상으로 함으로써, 비율  $Cu[II]/Cu[I]$ 를 적합 범위인 2 내지 10의 범위로 조정하는 것에 기여한다.
- [0086] 또한, 비율  $Cu[II]/Cu[I]$ 를 소정 범위로 제어하는 관점에서, 신선 공정에 있어서 구리 와이어의 표면에 부착되어 잔류하는 유기물을 감소시키는 것도 바람직하다. 구리 와이어의 신선 공정에 있어서는, 구리 와이어와 디스크 표면의 마찰을 저감하기 때문에, 통상, 물과 기름을 베이스로 하는 윤활제가 사용된다. 사용하는 유성 윤활제를 저분자계, 저융점의 것 등, 열처리 시에 휘발하기 쉬운 것을 이용함으로써, Cu 2가의 발생을 촉진하여, Cu 1가의 비율을 조정하는 것도 가능하다. Cu 2가(에 상당하는 Cu 물질)에 의해 구리 와이어 표면의 보호 기능이 높아지는 것, Cu 1가의 제어에 의해 산화의 진행을 억제할 수 있는 것이 영향을 미치고 있다고 추정된다.
- [0087] -비율  $[Cu(OH)_2]/[CuO]$ 의 제어-
- [0088] 비율  $[Cu(OH)_2]/[CuO]$ 을 제어함에 있어서, 전술한 급가열·급랭의 열처리 조건에 추가하여, 가열로 출구의 근방에서, 와이어를 수행하는 것이 바람직하다.
- [0089] 수행에 의해, 냉각 속도를 대기 냉각에 비해 빠르게 함으로써,  $CuO$ 의 형성을 억제할 수 있고, 또한, 고온에서 구리 와이어를 수중에 통과함으로써,  $Cu(OH)_2$ 의 형성을 촉진함으로써, 비율  $[Cu(OH)_2]/[CuO]$ 을 소정의 범위로 유리하게 조정할 수 있는 것이라고 생각한다. 수행 시의, 냉각 시간, 수온, 가열로 출구로부터 냉각수까지의 거

리 등을 적정화함으로써, 비율[Cu(OH)<sub>2</sub>]/[CuO]을 상기의 적합 범위 내에서 조정할 수 있다. 수행에 사용하는 물은, 계면 활성제를 소량 함유해도 된다. 계면 활성제에 의해 구리 와이어를 사용할 때의 풀립성 개선할 수 있다.

- [0090] -비율[CuO]/[Cu<sub>2</sub>O]의 제어-
- [0091] 비율[CuO]/[Cu<sub>2</sub>O]을 제어함에 있어서, 전술한 급가열·급랭의 열처리 조건에 추가하여, 열처리 공정에 사용하는 가스 분위기 중의 산소 분압, 수증기량을 적정화하는 것이 바람직하다.
- [0092] 산소 분압, 수증기량이 높을수록 CuO의 형성이 촉진되어, 비율[CuO]/[Cu<sub>2</sub>O]은 높아지는 경향이 있다.
- [0093] [반도체 장치]
- [0094] 본 발명의 반도체 장치용 구리 본딩 와이어를 사용하여, 반도체칩 상의 전극과, 리드 프레임이나 회로 기판 상의 전극을 접속함으로써, 반도체 장치를 제조할 수 있다.
- [0095] 일 실시 형태에 있어서, 본 발명의 반도체 장치는, 회로 기판, 반도체칩 및 회로 기판과 반도체칩을 도통시키기 위한 구리 본딩 와이어를 포함하고, 해당 구리 본딩 와이어가 본 발명의 구리 본딩 와이어인 것을 특징으로 한다.
- [0096] 본 발명의 반도체 장치에 있어서, 회로 기판 및 반도체칩은 특별히 한정되지는 않고, 반도체 장치를 구성하기 위해서 사용할 수 있는 공지의 회로 기판 및 반도체칩을 사용해도 된다. 혹은 또한, 회로 기판 대신에 리드 프레임을 사용해도 된다. 예를 들어, 일본 특허 공개 제2002-246542호 공보에 기재되는 반도체 장치와 같이, 리드 프레임과, 해당 리드 프레임에 실장된 반도체칩을 포함하는 반도체 장치의 구성으로 해도 된다.
- [0097] 반도체 장치로서는, 전기 제품(예를 들어, 컴퓨터, 휴대 전화, 디지털 카메라, 텔레비전, 에어컨, 태양광 발전 시스템 등) 및 탈것(예를 들어, 자동 이륜차, 자동차, 전철, 선박 및 항공기 등) 등에 제공되는 각종 반도체 장치를 들 수 있다.
- [0098] **실시예**
- [0099] 이하, 본 발명에 대해서, 실시예를 나타내서 구체적으로 설명한다. 단, 본 발명은, 이하에 나타내는 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0100] (샘플)
- [0101] 먼저 샘플의 제작 방법에 대해서 설명한다. 와이어의 원재료가 되는 Cu는, 순도가 99.9질량% 이상(3N) 내지 99.999질량% 이상(5N)에서 잔부가 불가피 불순물로 구성되는 것을 사용하였다. 이러한 소정 순도의 구리는, 연속 주조에 의해 수mm의 선 직경이 결정되도록 제조하였다. 또한, 도펀트 Pd, Pt, Ag를 첨가하는 경우, Pd, Pt, Ag는 순도가 99질량% 이상으로 잔부가 불가피 불순물로 구성되는 것, 혹은 Cu에 도펀트가 고농도로 배합된 모합금을 사용하였다. 그리고, 도펀트 함유량이 목적의 값이 되도록, 상기 소정 순도의 구리에 첨가하고, 연속 주조에 의해 수mm의 선 직경이 되도록 제조하였다. 얻어진 선재에 대하여, 인발 가공을 행하여 선 직경 0.3 내지 1.4mm의 와이어를 제작하였다. 신선에는 시판하고 있는 윤활액을 사용하고, 신선 속도는 30 내지 200m/분으로 하였다. 또한 신선은, 감면율이 10 내지 26%의 범위에 있는 복수의 다이스(그 중 절반 이상의 다이스의 감면율은 10 내지 21%)를 사용해서 신선 가공을 행하고, 최종 선 직경까지 가공하였다. 필요에 따라, 신선 가공의 도중에 있어서, 200 내지 600℃, 5 내지 15초간의 열처리를 0 내지 2회 행하였다. 여기서, 최종 선 직경은 직경 20 $\mu$ m로 하였다.
- [0102] 가공 후, 열처리 로에 와이어를 소인하면서 연속 가열을 행하였다. 노 내의 최고 온도는 400 내지 850℃에서, 노 내에 5vol% H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 가스를 흐르게 하면서 열처리를 행하였다. 노 내의 최고 온도를 T(℃), 로 입구로부터 노 내 최고 온도 영역까지의 이동 시간을 H(초), 노 내 최고 온도 영역으로부터 로 출구까지의 이동 시간을 C(초)로 한 때, 임시의(겉보기의) 승온 속도는 T/H(℃/초), 임시의 냉각 속도는 T/C(℃/초)로 표시된다. 실시예에서는, 임시의 승온 속도 T/H를 400 내지 1500℃/초의 범위, 임시의 냉각 속도 T/C를 500 내지 2000℃/초의 범위로 하였다. 비교예에서는, T/H를 400℃/초 미만, T/C를 500℃/초 미만으로 하고 있고, 이것은 구리 본딩 와이어의 통상 제조 조건의 일례이다.
- [0103] (시험·평가 방법)

- [0104] 이하, 시험·평가 방법에 대해서 설명한다.
- [0105] [XPS에 의한 구리 본딩 와이어의 측정·평가]
- [0106] 1. 측정 시료의 조제
- [0107] 실시예 및 비교예에서 제조한 구리 본딩 와이어를, 시판하고 있는 배리어 주머니를 사용해서 질소 분위기에서 주머니에 밀봉하고, 그 후 1주일 이내에 개봉하였다. 개봉 후에 2일 이내에 하기의 측정 시료를 제작하여, XPS 장치의 진공 방에 넣었다. 10mm 폭의 유리판에 감아서 측정 시료를 조제하였다. 측정 시료의 제조 시에는, (i) 와이어가 몇 겹이고 밀집해서 유리가 보이지 않도록, 또한, (ii) 얻어지는 측정 시료의 표면이 편평해지도록, 유리판에 구리 본딩 와이어를 감았다.
- [0108] 2. XPS에 의한 측정·평가
- [0109] 상기 1.에서 얻은 측정 시료에 대해서, 이하의 조건에서 XPS 측정을 행하고, Cu<sub>2p3/2</sub>, CuLMM, O1s의 스펙트럼을 검출하였다.
- [0110] · 측정 장치: PHI사제 QuanteraII
- [0111] · 도달 진공도: 약  $1 \times 10^{-8}$  Torr
- [0112] · X선원: 단색화 Al(1486.6eV)
- [0113] · X선 빔 직경: 100 $\mu$ m $\Phi$ (25W, 15kV)
- [0114] · 검출 영역:  $\geq 10000\mu\text{m}^2$
- [0115] · 광전자 추출각: 45도
- [0116] 검출한 스펙트럼의 해석은, XPS 장치에 부속의 해석 소프트웨어를 사용하여 파형 해석을 행하고, Cu의 화학 결합 상태별로 분리하였다. Cu의 화학 결합 상태별의 비율은, 이하의 수순 (1) 내지 (3)을 따라서 산출하였다.
- [0117] (1) Cu<sub>2p3/2</sub> 스펙트럼을 사용하여, Cu[0]+Cu[I]의 합계의 파형과, Cu[II]의 파형을 분리하고, 각각 비율을 구한다.
- [0118] (2) CuLMM 스펙트럼을 사용하여, Cu[0]의 파형과, Cu[I]의 파형을 분리하고, 각각 비율을 구한다.
- [0119] (3) O1s 스펙트럼을 사용하여, CuO의 파형과, Cu(OH)<sub>2</sub>의 파형을 분리하고, 각각 비율을 구한다. O1s 스펙트럼의 O2 성분(Cu<sub>2</sub>O 유래)의 비율이, Cu[I]의 비율의 1/2이 되도록 조정한다.
- [0120] [구리 본딩 와이어의 성능 시험·평가]
- [0121] 실시예 및 비교예의 각 와이어에 대해서, 시판하고 있는 와이어 본더(K&S사제 IConn)를 사용하여, 본딩을 행하였다. 리드 프레임에는, Ag 도금을 실시한 Cu 합금 리드 프레임을 사용하고, 반도체 소자에는 Si를 사용한 칩을 사용하였다. 전극에는 상기 리드 프레임에 Ag를 도금한 것을 사용하였다. 그리고, 반도체 소자에 대하여는 불 접합, 리드 프레임에 대하여는 웨지 접합을 행하였다. 또한, 불 형성은, N<sub>2</sub>+5%H<sub>2</sub> 가스를 0.4L/min 이상 0.6L/min 미만의 유통 하에, 실시하였다.
- [0122] <스크립 평가>
- [0123] 스크립 평가에 있어서는, 웨지 접합 시의 스크립 횟수를, 통상 2회 이상 필요한 곳을 1회 또는 0(제로)회(스크립 없음)으로 저감시켜서 와이어를 접합하였다. 접합 온도는 150℃의 저온으로 하고, 접합 시의 하중의 조건은, 각각 50 내지 80gf, 초음파 진동의 조건에서는 USG Current의 설정값을 15 내지 40의 범위에서 조정하였다. 스크립 조건에 대해서, 스크립 진폭(Scrub Amplitude)은 2.5 내지 3.5 $\mu$ m의 범위로 하여, 스크립 주파수(Scrub Frequency)로 170 내지 250kHz의 범위에서 조정하였다. Scrub mode는 in-line를 선정하고 있고, 스크립 이동 방향은 와이어 방향에 평행하였다. 와이어를 200개 접속하여, 접합 시에 박리가 발생하는 불착 또는 와이어 본더의 정지 등의 접속 불량에 일어난 개수를 셸다. 각 와이어에 대해서, 이것을 2회 실시하여 접속 불량률의 개수의 평균값을 구하고, 이하의 기준에 따라, 평가하였다. 평가 결과는, 표 1의 「접합성」의 난에 나타내었다.

- [0124] 평가 기준:
- [0125] ◎: 0
- [0126] ○: 1 내지 3
- [0127] △: 4 내지 6
- [0128] ×: 7 이상
- [0129] <루프 형상 안정성>
- [0130] 루프 형상 안정성(루프 프로파일의 재현성)은, 긴 스펀의 사다리꼴 루프 형성 시와, 짧은 스펀의 고단차 루프 형성 시에 관한 것으로, 이하와 같이 시험·평가하였다.
- [0131] (1) 긴 스펀의 사다리꼴 루프 형성 시의 루프 형상 안정성
- [0132] 통상의 루프 형성 조건보다 엄격한 조건인, 와이어 길이 5mm, 루프 높이 0.4mm로 되도록 사다리꼴 루프를 144개 접속하였다. 루프 부분을 광학 현미경으로 관찰하고, 구부러짐양이 0.2mm 이상이면 불량으로 판정하고, 이하의 기준에 따라, 평가하였다. 구부러짐양은, 2군데의 접합부를 직선으로 연결하고, 최대 구부러짐부의 해당 직선으로부터의 거리로 구하였다. 평가 결과는, 표 1의 「루프 형상 안정성」의 난 중, 「긴 사다리꼴」의 난에 나타내었다.
- [0133] 평가 기준:
- [0134] ◎: 불량 개소 없음
- [0135] ○: 불량 개소가 1 내지 3
- [0136] △: 불량 개소가 4 내지 7
- [0137] ×: 불량 개소가 8 이상
- [0138] (2) 짧은 스펀의 고단차 루프 형성 시의 루프 형상 안정성
- [0139] 와이어 길이 0.6mm, 웨지 접합부로부터 볼 접합부까지의 고저차 0.5mm가 되도록 고단차 루프를 200개 접속하였다. 루프부를 광학 현미경으로 관찰하고, 구부러짐양이 0.05mm 이상이면 불량으로 판정하고, 이하의 기준에 따라, 평가하였다. 평가 결과는, 표 1의 「루프 형상 안정성」의 난 중, 「짧은 고단차」의 난에 나타내었다.
- [0140] 평가 기준:
- [0141] ◎: 불량 개소 없음
- [0142] ○: 불량 개소가 1 내지 3
- [0143] △: 불량 개소가 4 내지 7
- [0144] ×: 불량 개소가 8 이상
- [0145] [캐피러리 수명]
- [0146] 캐피러리의 오염, 막힘을 가속하는 본딩 시험을 행하기 위해서, 구멍 직경이 25 $\mu$ m와 작은 캐피러리를 사용하여, 접합 온도 150℃, 스크립 2회의 조건에서, 와이어 길이 1.5mm의 사다리꼴 루프를 5만개 접속하였다. 이어서, 와이어 본더로부터 캐피러리를 분리하고, 광학 현미경으로 모세관을 관찰하였다. 캐피러리의 선단부 및 내부에 오염, 부착물, 낱임 부스러기 등에서 3 $\mu$ m 이상의 치수의 것을 카운트하여 불량수로 하고, 이하의 기준에 따라, 평가하였다. 평가 결과는, 표 1의 「캐피러리 수명」의 난 중, 「5만 본드」의 난에 나타내었다.
- [0147] 평가 기준:
- [0148] ◎: 불량수 0
- [0149] ○: 불량수 1
- [0150] △: 불량수 2
- [0151] ×: 불량수 3 이상

[0152] 상기와 동일 조건에서 사다리꼴 루프를 20만개 접속한 경우에 대해서도 평가하고, 이하의 기준에 따라, 평가하였다. 평가 결과는, 표 1의 「캐피러리 수명」의 난 중, 「20만 본드」의 난에 나타내었다.

[0153] 평가 기준:

[0154] ◎: 불량수 0

[0155] ○: 불량수 1 내지 2

[0156] △: 불량수 3 내지 4

[0157] ×: 불량수 5 이상

[0158] 실시예 및 비교예의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

No.	Cu 순도		XPS				접합성		부품 형상 안정성		캐피러리의 수명	
	질량%	도펀트	Cu[II]/Cu[I]*1	[Cu(OH) <sub>2</sub> ]/[CuO]*2	[CuO]/[Cu <sub>2</sub> O]*3	스크립 1회	스크립 0회(응용)	긴 사다리꼴 안정성	좁은 고단자	5만 본드	20만 본드	
1	99.99	-	2.05	2.59	0.57	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
2	99.99	-	8.71	3.16	2.10	◎	◎	◎	◎	◎	○	
3	99.99	-	1.31	4.86	0.22	◎	◎	◎	◎	○	△	
4	99.99	-	4.47	2.94	1.13	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
5	99.99	-	0.93	2.00	0.31	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
6	99.99	-	11.72	0.96	5.98	◎	◎	○	△	◎	◎	
7	99.99	-	7.00	1.52	2.78	◎	◎	○	○	◎	◎	
8	99.99	-	9.69	1.03	4.77	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
9	99.999	-	2.19	5.13	0.36	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
10	99.99	-	8.76	1.80	3.13	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
11	99.99	-	3.94	2.55	1.11	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
12	99.99	-	5.75	0.97	2.92	◎	○	○	△	◎	◎	
13	99.999	Ag 300	4.47	2.94	1.13	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
14	99.99	Ag 800	2.19	5.76	0.32	◎	◎	◎	△	◎	◎	
15	99.99	Pd 1000	2.58	3.08	0.83	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
16	99.99	Pt 6000	6.20	1.58	2.40	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
1	99.99	-	0.67	1.29	0.29	×	×	×	×	△	×	
2	99.99	-	0.44	1.20	0.20	×	×	×	×	△	×	
3	99.99	-	0.56	2.41	0.16	×	×	×	×	△	×	
4	99.99	-	0.56	0.71	0.33	×	×	×	×	×	×	

\*1 XPS에서 측정되는, Cu, Cu<sub>2</sub>O, CuO, Cu(OH)<sub>2</sub>의 화학 결합 상태에 있는 Cu 물질의 합계를 100%로 하여, Cu<sub>2</sub>O의 화학 결합 상태에 있는 Cu 물질의 비율[Cu(II)]/Cu(I)의 화학 결합 상태에 있는 Cu 물질의 총계(Cu(II)의 비율:Cu(II)/Cu(I))의 비율:Cu(II)/Cu(I)

\*2 XPS에서 측정되는, Cu, Cu<sub>2</sub>O, CuO, Cu(OH)<sub>2</sub>의 화학 결합 상태에 있는 Cu 물질의 합계를 100%로 하여, CuO의 화학 결합 상태에 있는 Cu 물질의 비율[CuO]/[Cu<sub>2</sub>O]에 대한, Cu(OH)<sub>2</sub>의 화학 결합 상태에 있는 Cu 물질의 비율[Cu(OH)<sub>2</sub>]/[CuO]

\*3 XPS에서 측정되는, Cu, Cu<sub>2</sub>O, CuO, Cu(OH)<sub>2</sub>의 화학 결합 상태에 있는 Cu 물질의 합계를 100%로 하여, Cu<sub>2</sub>O의 화학 결합 상태에 있는 Cu 물질의 비율[Cu<sub>2</sub>O]에 대한, CuO의 화학 결합 상태에 있는 Cu 물질의 비율[CuO]/[Cu<sub>2</sub>O]

[0159]

[0160] 실시예 No.1 내지 16은 모두, XPS에서 측정되는 비율 Cu[II]/Cu[I]가 본 발명 범위 내에 있고, 접합 시의 스크립 횟수가 1회 또는 0회로 스크립을 경감해도 양호한 접합성을 나타내는 것을 확인하였다. 또한, XPS에서 측정

되는 Cu[I]와 Cu[II]의 합계는, 어느 실시예도 50% 이상이었다.

- [0161] 게다가, 실시예 No.1 내지 5, 7 내지 11, 13, 15 및 16은, XPS에서 측정되는 비율[Cu(OH)<sub>2</sub>]/[CuO]이 적합 범위에 있고, 긴 스팩의 루프 형성 시나, 짧은 스팩의 고단차 루프 형성 시라도 루프 형상 안정성이 우수한 것을 확인하였다.
- [0162] 실시예 No.1, 2, 4 내지 16은, XPS에서 측정되는 비율[CuO]/[Cu<sub>2</sub>O]이 적합 범위에 있고, 우수한 캐피러리 수명을 가져오는 것을 확인하였다.
- [0163] 한편, 비교예 No.1 내지 4는, XPS에서 측정되는 비율 Cu[II]/Cu[I]가 본 발명 범위 외이고, 접합 시의 스크립 횟수가 1회 또는 0회로 스크립을 경감하면 접속 불량 발생하고, 또한, 루프 형상 안정성이나 캐피러리 수명도 불량하였다.