



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I517271 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 01 月 11 日

(21)申請案號：100104074

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 02 月 08 日

(51)Int. Cl. : **H01L21/60 (2006.01)**

(30)優先權：2010/02/03 日本

2010-021971

(71)申請人：新日鐵住金高新材料股份有限公司(日本)NIPPON STEEL & SUMIKIN MATERIALS CO., LTD. (JP)

日本

日鐵住金高新材料股份有限公司(日本)NIPPON MICROMETAL CORPORATION

(JP)

日本

(72)發明人：宇野智裕 UNO, TOMOHIRO (JP)；山田隆 YAMADA, TAKASHI (JP)；池田敦夫 IKEDA, ATSUO (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

JP 02-187042A

JP 08-078459A

JP 2009-177104A

US 2003/0211660A1

US 2005/0079347A1

審查人員：王榮華

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 50 頁

(54)名稱

半導體用銅接合線及其接合構造

(57)摘要

本發明的目的係提供材料費廉價，與 Al(鋁)電極間的接合部有優異的長期可靠性，也可適用於車載用 LSI(大型積體電路)用途的接合構造，或是半導體用銅接合線。

在銅接合線的頂端形成球部，接合至鋁電極，形成球形接合部，在銅接合線頂端形成的球部接合至鋁電極，上述球形接合部在 130 ~ 200°C 間的任一溫度中加熱後，相對於上述球形接合部的剖面中具有 Cu 及 Al 所構成的金屬間化合物的厚度，特徵在於 CuAl 相的金屬間化合物厚度比例的相對化合物比率 R1 在 40% 以上 100% 以下。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100104074

※申請日：100.2.8

※IPC 分類：

H01L 21/60 2006.01

一、發明名稱：(中文/英文)

半導體用銅接合線及其接合構造

二、中文發明摘要：

本發明的目的係提供材料費廉價，與 Al(鋁)電極間的接合部有優異的長期可靠性，也可適用於車載用 LSI(大型積體電路)用途的接合構造，或是半導體用銅接合線。

在銅接合線的頂端形成球部，接合至鋁電極，形成球形接合部，在銅接合線頂端形成的球部接合至鋁電極，上述球形接合部在 130~200°C 間的任一溫度中加熱後，相對於上述球形接合部的剖面中具有 Cu 及 Al 所構成的金屬間化合物的厚度，特徵在於 CuAl 相的金屬間化合物厚度比例的相對化合物比率 R1 在 40% 以上 100% 以下。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於半導體用銅接合線及其接合構造。

【先前技術】

現在，主要使用線徑 $13 \sim 50 \mu\text{m}$ (微米) 的細線 (接合線)，作為接合半導體元件上的電極與外部端子之間的接合線 (以引線接合法連接的金屬線)。接合線的接合中超音波併用熱壓著方式係一般的，泛用使用接合裝置、接合線通過其內部用於連接的毛細管治具等。金屬線頂端以弧光入熱加熱熔融，以表面張力形成球形後，在 $150 \sim 300^\circ\text{C}$ 的範圍內加熱的半導體元件的電極上，壓著接合此球部。之後，直接以超音波壓著接合接合線至外部引線側。

近年來，半導體的實裝構造、材料、連接技術等急速地多樣化，例如，實裝構造中，使用現行的引線框的 QFP (四方扁平封裝)，再加上使用基板、聚醯亞胺膠帶等的 BGA (球閘陣列封裝)、CSP (晶片級封裝) 等的新形態實用化，要求

迴路性、接合性、量產使用性等更提高的接合線。

接合線的材料，目前為止主要使用高純度 4N 系(純度 $>99.99\text{mass}(\text{質量})\%$)的金。不過，由於金係昂貴的，期望材料費廉價的其他金屬的接合線。

為了材料費廉價，電氣傳導性優異，也提高球形接合、楔形接合等，開發以銅為材料的接合線(以下稱作銅接合線)，揭露於專利文件 1 等。不過，銅接合線中，金屬線表面氧化更降低接合強度、樹脂封止時容易產生金屬線表面的腐蝕等，成為問題。成為銅接合線的實用化在 LSI(大型積體電路)用途中沒有進展的原因。

有關作為接合線的接合對象的材質，矽基板上的配線、電極材料中，純 Al(鋁)或 Al 合金等為主流。Al 合金中，多數使用 Al-1%Si(矽)、Al-0.5%Cu、Al-1%Si-0.5%Cu 等。細微配線用的 Cu 配線中，表面上也常使用 Al 合金等。又，引線框上，施加鍍銀(Ag)、鍍鈀(Pd)等，還有，樹脂基板、膠帶等的上方，施加 Cu(銅)配線，其上施加金等貴金屬元素及其合金的膜。依照如此種種的接合對象，尋求提高接合線的接合性、接合可靠性。

銅接合線中，熔融金屬線頂端形成球部之際，為了抑制氧化，一邊在金屬線頂端噴上氮氣或含有氫 5%左右的氮氣，一邊進行引線接合。

銅接合線也必須滿足與習知的金接合線相同的半導體可靠性測試。樹脂封止引線接合的半導體後，進行加速評價實使用的可靠性測試。代表性地，實施在高溫下加熱的

HTS(高溫儲存)測試、高溫高溼環境下加熱測試 PCT 測試(壓力鍋測試)及 HAST 測試(高加速溫度和溼度應力測試)等。PCT 測試也稱作飽和型加壓水蒸氣測試，其一般的條件係在 121°C 下相對溼度(RH)為 100%的加熱，不附加電氣偏壓等。另一方面，HAST 測試也稱作不飽和型水蒸氣測試，其一般的條件係一邊負載電氣的偏壓，一邊以 130°C 的 85% RH 加熱。

有關銅(Cu)接合線與鋁(Al)電極或導線電極間的接合部的可靠性，即使與現行的金接合線相較，也很少報告例。有關 Cu/Al 接合部的可靠性，在專利文件 3 及非專利文件 1 等有報告。Cu/Al 接合部的金屬間化合物成長速度，已知比 Au/Al 接合部的情況還大幅遲緩。根據如此的遲緩的金屬間化合物成長速度等的理由，認為銅接合線的高溫加熱下的接合可靠性比金接合線良好。由於沒有銅接合線使用於 LSI 用途的實績，沒有充分調查銅接合線實際使用時的可靠性等，可靠性評估的基準、壽命等也不明確。

[先前技術文件]

[專利文件]

[專利文件 1]特開昭 61-251062 號公報

[專利文件 2]特開昭 61-20693 號公報

[專利文件 3]國際公開第 WO 2008-87922 號

[非專利文件]

[非專利文件 1]Effects of Cu-Al intermetallic compound (IMC) on copper wire and aluminum pad bondability :

H. Kim, J. Lee, K Parik, K Koh, J. Won, IEEE Transactions on Advanced Packaging, 29(2003), pp. 367-374. (銅-鋁金屬間複合物對銅線和鋁錒墊接合可能性的影響：H. Kim, J. Lee, K Parik, K Koh, J. Won, 電機電子工程師學會在先進包裝的處理，29(2003)，第 367-374 頁)

[非專利文件 2] M. Drozdov, G. Gur, Z. Atzmon, W. Kaplan, "Detailed investigation of ultrasonic Al-Cu wire-bond : Microstructural evolution during annealing", J Materail Science, 43(2008), pp. 6038-6048. (M. Drozdov, G. Gur, Z. Atzmon, W. Kaplan, "超音波鋁-銅引線接合詳細調查：回火期間的細微構造發展，J 材料科學，43(2008)，第 6038-6048 頁)

【發明內容】

[發明欲解決的課題]

目前為止，銅接合線的用途限定於電晶體等的個別半導體(離散 IC)，無實用化於 LSI 用途，沒有充分調查實際使用時的可靠性等。今後，由於以 LSI 用途的嚴格可靠性基準調查，擔憂 Cu/Al 接合部的長期可靠性的問題。

用於自動車用途的車載用 LSI 中，要求更嚴格的高溫使用環境下的可靠性。一般用途 LSI 的可靠性測試中，一般係 125°C 加熱，但車載用 LSI 中，要求 150~175°C 更高溫下的可靠性。還有，將來的要求，也期待 180~250°C 高溫下的可靠性。

銅接合線的 HTS 測試下的接合部可靠性中，銅接合線與鋁電極間的接合部中強度下降等成為問題。125°C 左右的低溫中沒有問題，但 150~175°C 的溫度範圍內長期間加熱時，上述的 Cu/Al 接合部中的強度下降，電氣電阻增加等的不良成為問題。如果提高銅接合線在 150~175°C 的溫度範圍內的接合可靠性，在車載用 LSI 中可以實用化。

又，車載用 LSI 之類使用於引擎周邊等嚴苛環境下時，根據高溫與高溼組合，要求嚴格的可靠性。使用銅接合線的接合部，進行 PCT 測試、HAST 測試時，Cu/Al 接合部中的強度下降等比 Au 接合線在更短時間內發生，是最近的擔憂。

本發明的目的在於解決如上述的接合可靠性問題，提高高溫環境或高溫高溼環境下接合線的接合可靠性，以比金接合線廉價的銅作為主體，提供也可以適用於車載用 LSI 的半導體用銅接合線及其接合構造。

[用於解決課題的手段]

根據本發明申請專利範圍第 1 項的發明，係銅接合線的接合構造，在銅接合線的頂端形成的球部，經由接合至鋁電極的球形接合部，連接至半導體元件的電極，其特徵在於：上述球形接合部在 130~200°C 中的任一溫度內加熱後，上述球形接合部的剖面中，相對於 Cu 與 Al 所構成的金屬間化合物的厚度，CuAl 相的金屬間化合物厚度比例的相對化合物比率 R1 在 50% 以上 100% 以下。

根據本發明申請專利範圍第 2 項的發明，其特徵在

於：上述球形接合部在上述溫度範圍內，而且在 85~100% 中的任一相對溼度下加熱後，上述球形接合部的剖面中，相對於 Cu 與 Al 所構成的金屬間化合物的厚度，CuAl 相的金屬間化合物厚度比例的相對化合物比率 R2 在 50% 以上 100% 以下。

根據本發明申請專利範圍第 3 項的發明，其特徵在於：上述球形接合部中，相對於 Cu 與 Al 所構成的金屬間化合物的厚度，具有 Cu₉Al₄ 相與 CuAl₂ 相的金屬間化合物厚度總計比例在 0% 以上未滿 40%。

根據本發明申請專利範圍第 4 項的發明，其特徵在於：上述球形接合部中，具有 Pd(鈦)、Au(金)、Ag(銀)的導電性金屬中的任一種以上的濃化層。

根據本發明申請專利範圍第 5 項的發明，其特徵在於：上述球形接合部中，具有 Pd(鈦)、Au(金)、Ag(銀)的導電性金屬中的任一種以上，以及 Cu 及 Al 所構成的金屬間化合物。

根據本發明申請專利範圍第 6 項的發明，其特徵在於：上述球形接合部中，具有 Cu 合金層，含有 Pd(鈦)、Au(金)、Ag(銀)的導電性金屬中的任一種以上，總計濃度最高在 0.5~30mol(摩爾)% 範圍。

根據本發明申請專利範圍第 7 項的發明，係半導體用銅接合線，頂端形成的球部，經由接合至鋁電極的球形接合部，連接至半導體元件的電極，其特徵在於：上述球形接合部的剖面中，相對於 Cu 與 Al 所構成的金屬間化合物

的厚度，CuAl 相的金屬間化合物厚度比例的相對化合物比率 R1 在 50% 以上 100% 以下。

根據本發明申請專利範圍第 8 項的發明，其特徵在於：具有以銅為主成分的芯材，以及上述芯材上以 Pd(鈀)、Au(金)、Ag(銀)的導電性金屬中的任一種以上為主成分的外層。

根據本發明申請專利範圍第 9 項的發明，其特徵在於：上述外層具有以 Pd、Au、Ag 的導電性金屬中的任一種所構成的單一外層，以及以 Pd、Au、Ag 的金屬中的任 2 種為主成分的合金外層。

根據本發明申請專利範圍第 10 項的發明，其特徵在於：上述外層的厚度在 $0.01 \sim 0.4 \mu\text{m}$ 的範圍內。

根據本發明申請專利範圍第 11 項的發明，其特徵在於：在 $0.1 \sim 3\text{mol}(\text{摩爾})\%$ 範圍內含有 Pd、Au、Ag 的導電性金屬中的任一種以上。

根據本發明申請專利範圍第 12 項的發明，其特徵在於：在 $0.0001 \sim 0.03\text{mol}(\text{摩爾})\%$ 範圍內含有 P(磷)、Si(矽)、B(硼)、Ge(鍺)中的任一種以上。

[發明效果]

根據本發明的半導體用銅接合線與接合構造，材料費廉價，與 Al 電極間的接合部有優異的長期可靠性，也可適用於車載用 LSI 用途。

【實施方式】

有關高溫環境或高溫高溼環境下接合線的接合可靠性優異的銅接合線，專心調查的結果，在銅接合線的頂端形成的球部接合至鋁電極，形成球形接合部，上述球形接合部在特定的溫度下加熱後，上述球形接合部的剖面中，發現 CuAl 相的金屬間化合物以特定厚度形成所得到的銅接合線有優異的上述可靠性。

在銅接合線的頂端形成球部，接合至鋁電極，形成球形接合部，上述球形接合部以 130~200°C 中任一溫度加熱後，相對於上述接合部的剖面中具有 Cu 與 Al 所構成的金屬間化合物的厚度，CuAl 相的金屬間化合物厚度比例為相對化合物比率 R1 時，R1 最好是 50% 以上 100% 以下的接合構造。具有上述接合構造的銅接合線的話，可以提高在高溫環境或高溫高溼環境下的接合可靠性。在此的金屬間化合物，係 2 種以上的元素以一定的組成混合的中間相，結晶構造、格子常數等，各元素不同。加熱的球形接合部中，經由評估 CuAl 相的相對化合物比率 R1，以半導體實際使用及可靠性測試等，可以更正確反映金屬間化合物成長狀態下的接合可靠性。

連接銅接合線的半導體的可靠性測試中，不良形態係銅接合線與鋁電極之間的球形接合部（以下，也稱作「Cu/Al 接合部」）中強度下降、電氣電阻增加。此 Cu/Al 接合界面（銅接合線與鋁電極之間的接合界面）中的不良原因，本發明者明確可以分成空隙（void）產生與腐蝕反應 2 種類。

Void 係微小的空隙，多數產生於球部與 Cu 及 Al 所構

成的金屬間化合物之間的邊界近旁。由於空隙(void)產生，接合強度顯著下降，明顯時甚至到剝離。有關空隙(void)產生的結構，雖然不能充分查明，但認為有助於原子擴散的原子空孔(Vacancy)集合，密切參與金屬間化合物的成長。

金屬間化合物的成長與空隙的產生，成長之間關係的調查結果，由狀態圖得知 Cu 及 Al 所構成的金屬間化合物的 5 種類的相不會全部誘發空隙產生，發現特定的金屬間化合物的 CuAl 相(組成比為 Cu:Al=1:1)的成長促進對於空隙產生的抑制有效。由於 CuAl 相係成長速度緩慢的金屬間化合物，在通常的銅接合線的接合面中很少優先成長。由於上述的 CuAl 相而有效得到作用的銅接合線，以上述的條件處理金屬線，CuAl 相的相對化合物比率 R1 在 50% 以上。

在銅接合線與鋁電極之間的球形接合部中成長，已知 Cu 及 Al 所構成的金屬間化合物的主要的相為 Cu_9Al_4 相及 CuAl_2 相。非專利文件 2 中，使用最新的 TEM 解析技術的觀察中，報告同樣的金屬間化合物成長。這些 Cu_9Al_4 相及 CuAl_2 相與可靠性之間的因果關係至今不明。本發明者細查此因果關係的結果，確認是上述 2 種金屬間化合物產生空隙，特別是誘發空隙的粗大化。雖然其詳細結構還不明，但認為由於這些金屬間化合物的成長，因化學量論性上的差距發生高濃度的原子空孔，隨著 Cu 與 Al 的相互擴散速度差距，因為柯肯達爾(Kirkendall)效應大，原子空孔集合而空隙粗大化等有關。

CuAl 相藉由控制上述的原子空孔發生、柯肯達爾 (Kirkendall) 效應等，認為可以抑制空隙產生。CuAl 相係成長速度遲緩的金屬間化合物相。習知的銅接合線的接合界面中優先成長 CuAl 相係困難的，藉由高溫加熱下 Cu 與 Al 所構成的金屬間化合物的其他相成長，產生空隙。經由促進 CuAl 相的成長，可以提高高溫加熱時的接合可靠性。即，在銅接合線的頂端形成球部，接合至鋁電極，形成球形接合部，上述球形接合部在 130~200°C 間的任一溫度中加熱後，如上述，CuAl 相的相對化合物比率 R1 在 50% 以上的球形接合部的話，可以提高高溫加熱時的接合可靠性。

要提高接合可靠性，CuAl 相的成長比例很重要，上述球形接合部的剖面中 CuAl 相的厚度比例的相對化合物比率 R1 在 50% 以上的話，由於抑制空隙產生，得到良好的接合可靠性。即，此銅接合線係比通常的評估更嚴的針對車載用 LSI 的 HTS 測試基準，150°C 下 3000 小時的加速測試中，抑制接合剖面中的空隙產生，可以滿足接合強度良好的接合可靠性。又，上述比率 R1 在 70% 以上的話，可以滿足更嚴的針對車載用 LSI 的基準，係 150°C 下 4000 小時的接合可靠性。

對半導體施行熱處理之後，進行球形接合部的金屬間化合物的解析是有效率的。銅接合線與鋁電極間的球形接合部中，由於金屬化合物的成長速度遲緩，通常的半導體的話金屬間化合物相的解析是困難的。作為施行加熱處理的優點，舉例有藉由促進金屬間化合物的成長，提高金屬

間化合物相的解析精度，可以更正確地把握半導體的實際使用及可靠性測試要求的接合可靠性等。

根據本發明在 $130\sim 200^{\circ}\text{C}$ 下任一溫度加熱的話，比較容易促進金屬間化合物的成長。這是因為， $130\sim 200^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍的話，可以助長接合界面中的 Cu 及 Al 原子的相互擴散速度。適當的溫度及時間可以依據半導體構造、可靠性的要求基準等而選定。加熱環境最好是大氣或 N_2 (氮)、Ar(氬)等非活性氣體，而溼度係飽和水蒸氣壓以下的乾燥空氣。

最好無樹脂封止的加熱為 $130\sim 200^{\circ}\text{C}$ 的任一溫度，而樹脂封止的加熱為 $130\sim 185^{\circ}\text{C}$ 的任一溫度，加熱時間為 $50\sim 2000$ 小時的範圍是有效的(以下，稱作 HTS 評估條件)。在此溫度範圍的話，由於溫度愈上升金屬間化合物的成長速度愈快，短時間內可以作相的解析，評估的效率提高。樹脂封止的試料中的上限溫度為 185°C 的理由，係超過 185°C 的高溫下加熱評估的話，封止樹脂的變質加速進行，受到相異於半導體要求的本來可靠性評估的不良結構影響。以下說明的 Cu/Al 接合部中成長的金屬間化合物、濃化層、Cu 合金層等，作為評估條件，即使未特別說明，也是利用此 HTS 評估條件。作為更佳的 HTS 評估條件，最好未樹脂封止的試料以 $150\sim 200^{\circ}\text{C}$ ， $100\sim 700$ 小時，而樹脂封止的試料以 $150\sim 175^{\circ}\text{C}$ ， $200\sim 1000$ 小時加熱。此加熱條件下，經由更短時間的加熱，由於在解析中可以確保充分的金屬間化合物厚度，可以有效率地評估。有關根據本發

明的球形接合部的加熱，球形接合部在樹脂封止的狀態下加熱，或是未樹脂封止的狀態下加熱，兩者都可以利用。

有關進行上述加熱的球形接合部中的金屬間化合物分析的半導體，如果是引線接合的狀態的話，可以使用實裝步驟中的半導體中間製品，出貨的半導體最終品，或電子機器內配備實際使用的半導體，還有不在此限的。上述所謂中間製品，係引線接合步驟後的半導體，例如未樹脂封止的試料，樹脂封止而未進行可靠信測試的試料，已實行可靠性測試的試料等。即，在接合界面形成的金屬間化合物的濃度或厚度，係利用上述任一半導體，即使以 $130\sim 200^{\circ}\text{C}$ 中的任一溫度加熱後，進行球形接合部的觀察，在本發明的範圍內的話，也達到其作用效果。

在銅接合線頂端形成的球部，接合至鋁電極，形成球形接合部，上述球形接合部以 $130\sim 200^{\circ}\text{C}$ 中的任一溫度，且 $85\sim 100\%$ 中的任一相對溼度 (RH) 下加熱後，相對於上述球形接合部的剖面中具有 Cu 及 Al 所構成的金屬間化合物的厚度，最好是 CuAl 相的金屬間化合物厚度比例的相對化合物比率 R2 在 50% 以上 100% 以下的接合構造。具有上述接合構造的銅接合線的話，更可以促進 CuAl 相的成長，高溫高溼嚴格的使用環境下抑制 Cu/Al 接合部腐蝕，可以更提高可靠信。作為球形接合部的金屬間化合物成長評估的加熱條件，設定 $130\sim 200^{\circ}\text{C}$ 且 $85\sim 100\%$ RH 的理由係期望作為用以滿足嚴格的高溫高溼環境下可靠性要求的加速評估。高溫高溼加熱的話，由於吸溼的水分助長封止樹脂中

的鹽素移動，加速腐蝕反應，根據不同於上述乾燥環下高溫加熱的不良結構，可以進行嚴格的可靠性評估。

使用銅接合線的半導體的 PCT 或 HAST 等的高溫高溼測試中，在球形接合部中接合強度下降或電氣電阻增加等，最近視為問題。這是因為金接合線的接合部中未產生不良，銅接合線中特有的課題。本發明者詳細檢討不良結構後，找出腐蝕反應為原因，封止樹脂中含有的鹽素或鈉等，與接合界面中成長的 Cu-Al 系的金屬間化合物產生化學反應。此腐蝕不良係化學反應所影響，上述空隙粗大化係結構不同的新的不良現象。

高溫高溼中成長的 CuAl 相的成長促進，係找出有效抑制球形接合部的腐蝕反應。因為考慮到對於高溫高溼加熱下誘發腐蝕不良的鹽素或鈉等，CuAl 相係難以腐蝕相。這是著眼於上述 CuAl 相的金屬間化合物厚度比例的相對化合物比率 R2 的理由。藉由高溫高溼中優先成長 CuAl 相，可以更提高實際使用及可靠性測試中的接合可靠性。

作為球形接合部的金屬間化合物成長評估的加熱條件，設定 130~200°C 且 85~100% RH 的理由係期望作為用以滿足嚴格的高溫高溼環境下可靠性要求的加速評估。

上述球形接合部在 130°C 的溫度且 85% 的相對溼度下加熱後，相對於上述球形接合部的剖面中 Cu 及 Al 所構成的金屬間化合物厚度，CuAl 相的金屬間化合物厚度比例的相對化合物比率 R2 最好在 60% 以上 100% 以下。溫度 130°C 係用於與通常的封止樹脂玻璃轉移溫度同程度的實際環境

下不良假定評估中適當的溫度條件。溼度 85%RH 係樹脂內部的吸水性提高及平衡樹脂表面過剩的結霧抑制，制止腐蝕不良的程度在半導體內部不均的適當溼度條件。因此，由於 130°C -85%RH 的加熱條件(以下稱作 UHAST 評估條件)，為了同時進行金屬間化合物的成長與腐蝕反應，係適於重現實際使用或可靠性測試的加熱條件。即，評估上述 R2 的高溫高熱加熱條件最好是溫度 130°C、溼度 85%RH。

用以評估上述 R2 的加熱時間在 150~1000 小時的話，為了接合可靠性的判斷，成長了充分厚度的金屬間化合物。最好是 200~600 小時加熱，這樣對於相的分類等解析，可以確保充分的金屬間化合物厚度，腐蝕反應產生物等的產生很少，可以有效地評估。

在此，130°C -85%RH 的加熱條件，相當於無偏壓的 HAST 測試，為最近注目的 UHAST 評估(Un-biased HAST(無偏壓 HAST))。作為習知的金接合線中利用的高溫高溼測試，PCT 測試(121°C -100%RH，無偏壓)、HAST 測試(130°C -85%RH，偏壓負載)等係一般的。PCT 測試條件的話，可靠性資料的偏離大，壽命評估的重現性差是問題，HAST 評估的話，由於偏壓負載加速係數高，擔憂不重現實際使用的不良結構。本發明者，作為適於銅接合線可靠性的評估條件，確認壽命偏離小，可以適當評估可靠性的 HAST 評估條件為有效的。高溫高溼加熱評估的話，為了重現評估腐蝕不良，也最好使用樹脂封止的球形接合部。

由於上述相對化合物比率 R2 在 50%以上，得到抑制球

形接合部的腐蝕進行的高效果，即使可靠性要求較高的半導體中成為可靠性要求目標的 HAST 測試(130°C -85%RH, 偏壓負載)的 192 小時(8 日)加熱，也確認抑制接合面中的腐蝕，接合強度良好。相當於 UHAST 測試(130°C -85%RH, 無偏壓)下 300 小時的加熱。又，R2 在 70%以上的話，即使更嚴格基準的 336 小時(14 日)的 HAST 測試，也可以滿足良好接合可靠性。這相當於 UHAST 測試下 500 小時的加熱。

以上述條件加熱後，上述球形接合部中，相對於 Cu 與 Al 構成的金屬間化合物的厚度，期望接合構造的特徵為具有 Cu_9Al_4 相與 CuAl_2 相的金屬間化合物厚度總計比例在 0% 以上未滿 40%。在此所謂的加熱，係上述條件的 130~200°C 中任一溫度下的加熱，或是 130~200°C 中任一溫度下，且 85~100%的任一相對溼度下的加熱。有關具有 Cu_9Al_4 相與 CuAl_2 相的金屬間化合物厚度總計比例(R3、R4)，前者的加熱條件下的上述比例為 R3，後者的加熱條件下的上述比例為 R4，以便於區別。

專心調查 Cu/Al 接合部中的不良結構的結果，參與空隙產生、腐蝕反應者即使在 Cu 與 Al 所構成的金屬間化合物之中也是特定的相，尤其找出 Cu_9Al_4 相與 CuAl_2 相產生空隙，容易腐蝕為原因。即， Cu_9Al_4 相與 CuAl_2 相係參與空隙、腐蝕的主要的相，藉由抑制這些相成長，改善球形接合部的可靠性的效果提高。藉由上述的 CuAl 相的成長促進，還有上述條件下加熱時的 Cu_9Al_4 相與 CuAl_2 相的成長抑制組合，特別得到抑制空隙、腐蝕的更高相乘效果。

上述球形接合部以 $130\sim 200^{\circ}\text{C}$ 中任一溫度加熱時，相對於上述球形接合部的剖面中 Cu 及 Al 所構成的金屬間化合物的厚度，具有 Cu_9Al_4 相與 CuAl_2 相的金屬間化合物厚度總計的比例 R3，如果是 0% 以上未滿 40% 的接合構造的話，由於得到更抑制空隙產生的優異效果，更提高高溫接合可靠性。認為是因為高溫加熱時的 Cu_9Al_4 相及 CuAl_2 相的成長助長空隙粗大化。藉由上述的 CuAl 相的成長促進，還有在 $130\sim 200^{\circ}\text{C}$ 中任一溫度下加熱時的 Cu_9Al_4 相與 CuAl_2 相的成長抑制組合，得到抑制空隙產生的相乘效果。R3 未滿 40% 的話，嚴格的針對車載用 LSI 的基準，以 150°C 加熱 4000 小時的 HTS 測試下，可以有良好的接合可靠性。最好是未滿 15%，如此一來，更嚴格的針對車載用 LSI 基準，4500 小時的 HTS 測試下，也可以滿足高接合可靠性。

上述球形接合部以 $130\sim 200^{\circ}\text{C}$ 的任一溫度且 85~100% 的任一相對溼度加熱時，相對於上述球形接合部的剖面中 Cu 及 Al 所構成的金屬間化合物的厚度，具有 Cu_9Al_4 相與 CuAl_2 相的金屬間化合物厚度總計的比例 R4，如果是 0% 以上未滿 40% 的銅接合線的話，由於得到更抑制球形接合部腐蝕的優異效果，更提高高溫高溼可靠性。最好上述的加熱條件是 $130^{\circ}\text{C}-85\% \text{RH}$ 的 UHAST 評估條件。此 UHAST 評估條件的話，因為同時重現 Cu_9Al_4 相與 CuAl_2 相的成長與腐蝕，可以更提高 R4 的評估精度、效率。

R4 未滿 40% 的話，針對嚴格車載用 LSI 基準的 288 小時 (12 日) 的 HAST 測試中，也可以滿足良好的接合可靠性。

最好是未滿 15%，如此一來，更嚴格的針對車載用 LSI 基準，408 小時(17 日)的 HAST 測試下，也可以滿足良好的接合可靠性。

上述接合構造中，球形接合部最好是具有 Pd(鈀)、Au(金)、Ag(銀)的導電性金屬中的任一種以上的高濃度濃化層的接合構造。評估在此的濃化層的試料，以 130~200 °C 的任一溫度加熱，或上述溫度中以 85~100%RH 加熱等的任一狀態都可以。如果是上述銅接合線的話，藉由控制球形接合部中 CuAl 相的相對化合物比率，針對今後車載用 LSI 的可靠性基準的 175°C 3000 小時的 HTS 測試中，可以提高接合可靠性。球形接合部中形成的 Pd(鈀)、Au(金)、Ag(銀)的濃化層作用，被認為是調整 Cu 及 Al 的相互擴散速度，促進 CuAl 相的成長，抑制空隙粗大化等。如果是比 Cu 及 Al 貴的金屬 Pd(鈀)、Au(金)、Ag(銀)的濃化層的話，由於很少氧化，還可以期待抑制腐蝕性氣體、離子等在接合界面近旁移動等的保護效果。

上述所謂濃化層，係球形接合部的中心部中相對濃度比導電性金屬濃度高的區域。藉由球形接合部的界面近旁存在濃化層，提高可靠性的作用增加。又，即使稍微離開界面的球形內部中存在濃化層，由於上述導電性金屬從上述濃化層擴散，供給至界面，藉此可以增加可靠性。最好濃化層內含有的導電性金屬，與球形接合部的中心部的濃度相較，在 1.2 倍以上，如此一來，得到高濃化層的效果。更好的是，上述比率在 2 倍以上的話，濃化層的改善效果

可以更增加。球形接合部的界面或表面中的濃化形態常形成層狀，本申請書稱作濃化層。濃化層不必限定於連續的層狀形態，也包含濃化層一部分不連續(斷續的)形成的形態。有關濃化層中導電性金屬的存在狀態，Cu 中上述導電性金屬為固溶狀態，可以是上述導電性金屬 1 種以上與 Cu 及 Au 所構成的任一金屬間化合物。

關於濃化層，最好總計上述導電性金屬的最高濃度為 0.1~30mol%，厚度在 0.1~15 μ m 的範圍。這是因為擔憂最高濃度未滿 0.1mol% 的話，可靠性的改善效果小，超過 30mol% 時，球部硬化損傷晶片。最好是 0.5~12mol%，因為即使 150 $^{\circ}$ C 以下的低溫接合試料也可以增加初期的接合強度，有利於 BGA、CSP 等樹脂基板的連接。濃化層的厚度在 0.1 μ m 以上的話，得到提高上述可靠性的效果，超高 15 μ m 時，擔憂損傷晶片。濃化層的厚度最好在 0.5~10 μ m 的範圍，如此一來，得到高溫加熱下的球形接合部壽命延長的更高效果。

上述接合構造中，加熱評估的球形接合部中，最好具有 Pd(鈦)、Au(金)、Ag(銀)的導電性金屬中的任一種以上，以及 Cu 及 Al 所構成的金屬間化合物(以下稱作「多元素金屬間化合物」)的接合構造。上述多元素金屬間化合物形成的場所最好在球形接合部的界面近旁。作為多元素金屬間化合物的一範例，例如由 Cu-Al-Pd、Cu-Al-Au 等 3 種構成的情況，Cu-Al-Pd-Ag、Cu-Al-Pd-Au 等的 4 種所構成的情況。又，Cu 及 Al 所構成的金屬間化合物固溶上述導電性

金屬的情況也包含在多元素金屬間化合物內。如此的多元金屬間化合物形成於球形接合部內的接合構造的話，藉由增進抑制高溫高溼環境下的 Cu/Al 接合部腐蝕效果，可以更提高 HAST 測試下 480 小時(20 日)的接合可靠性。此基準大略相當於 UHAST 測試的 600 小時(25 日)。上述多元金屬間化合物具有 Cu 及 Al 原子相互擴散的障礙功能，藉此促進 CuAl 相穩定成長，同時抑制腐蝕可能性高的 Cu₉Al₄ 相及 CuAl₂ 相成長的效果高。還有作為多元金屬間化合物的獨自作用，考慮到防止鹽素及鈉等侵入接合界面，這是增進腐蝕抑制效果而作用。

多元金屬間化合物內包含的上述導電性金屬總計最高濃度最好是 0.5~20mol%。在此，因為 0.5mol% 以上的話，得到上述高腐蝕抑制效果，超過 20mol% 時，擔憂損傷上述加熱後鋁電極的下方，多元金屬間化合物的厚度最好在 0.02~3 μm 的範圍內。上述濃度範圍的區域厚度在 0.05 μm 以上的話，得到提高上述可靠性的效果，超過 3 μm 時，擔憂損傷晶片。最好在 0.05~2 μm 的範圍內，如此一來，即使鋁電極的膜厚在 0.7 μm 以下的薄度時也可以提高高溫高溼下的接合可靠性。

上述接合構造中，最好是具有 Cu 合金層的接合構造，含有 Pd(鈦)、Au(金)、Ag(銀)的導電性金屬中的任一種以上，總計濃度最高在 0.5~30mol(摩爾)%範圍內。在此所謂的 Cu 合金，係上述導電性金屬在 Cu 中為固溶狀態，結晶構造維持與 Cu 相同的面心立方構造。即，Cu 合金明顯

不同於上述的金屬間化合物。此接合構造下，封止樹脂的玻璃轉移溫度在超過 200°C 高溫 1000 小時的 HTS 測試中，可以提高接合可靠性。這相當於引擎周邊使用的車載用 LSI 的嚴格可靠性基準。因為考慮到上述 Cu 合金層具有調整 Cu 擴散的功能，藉此增進抑制空隙產生的效果。Cu 合金層形成的場所，雖然在接合部界面近旁的話得到提高可靠性的高效果，但存在於球形接合部的內部也沒關係。

上述 Cu 合金層內包含的上述導電性金屬最好總計最高濃度為 0.5~30mol%。在此，0.5mol% 以上的話，得到上述高空隙抑制效果，超過 30mol% 時，由於與鄰接的金屬間化合物間的熱膨脹差等，擔憂球部外周近旁發生龜裂。最好是 0.5~12mol%，如此一來，低溫下的接合性、小球形接合等也都良好。Cu 合金層的厚度最好是 0.1 μm 以上。在此，0.1 μm 以上的話，得到上述提高可靠性的效果。最好是 1 μm 以上，如此一來，鋁電極的膜厚即使是 1.8 μm 以上厚度的情況下，也可以提高溫下的接合可靠性。Cu 合金層的厚度上限為球形接合部的壓著高度的 60% 以下，還有 Cu 合金層的厚度上限在球形直徑的 40% 以下的話，不會受到接合性等的壞影響，確保良好的接合性。

上述銅接合線的線徑期望在 10~75 μm 的範圍。最好是 10~30 μm 的範圍，如此一來，有效提高高密度實裝的可靠性，而 12~25 μm 的範圍更好，如此一來，窄間距連接及複雜的迴路控制、樹脂封止時的金屬線變形降低等的性能改善及作業性維持可以並存。球形接合部的尺寸中，

球形接合部的直徑平均值為線徑的 1.2~3.5 倍的範圍的話，可以確保良好的接合可靠性。最好是 1.4~3 倍的範圍，如此一來，可以提高連續接合中的量產良率。更佳的是，在 1.5~2.5 倍的範圍的話，在 BGA 基板的低溫接合中，容易提高接合可靠性。

成為接合對象的鋁電極材質，如果是純 Al 或 Al 合金的話，確認可以確保良好的接合可靠性。在此所謂 Al 合金，範例顯示 Al-1%Si(矽)、Al-0.5%Cu、Al-1%Si-0.5%Cu 等，但不限於此。前述鋁電極的厚度以 0.4~4 μm 為佳，最好是 0.5~2 μm 的範圍，如此一來，藉由降低接合部周圍鋁被掃出的不良(飛濺不良)，可以提高接合性及可靠性。又，上述鋁電極的下部構造即使是金屬膜、介電質膜、氧化膜等構成的複層構造，也確認可以確保良好的接合可靠性。

對於接合面中成長的金屬化合物的相分類，TEM(傳輸電子顯微鏡)的電子線回折或濃度解析方法有效。金屬間化合物、濃化層、Cu 合金層等的濃度解析方法中，在接合剖面中使用 EPMA(電子探針微分析儀)、EDX(電子探針微分析儀)、AES(歐傑電子光譜學)等，可以利用點分析或線分析的方法。特別是擴散不夠充分而上述相的厚度薄的情況下，AES 或高分解能 TEM 解析等有效，可以提高微小區域的分析精度。球形接合部的界面分析中，利用 AES、EPMA、EDX、TEM 等的裝置。在濃化的場所不能特定的情況等，接合界面的近旁最好作線分析。濃化層的位置明確的情況

下，點分析係簡便的方法。為了以點分析評估有無濃化，最好在濃化區域、及球形接合部的內部中與接合界面充分分離的區域的至少 2 處作分析。又，界面的產生物厚度的評估主要是可以根據 AES、EPMA、EDX 的線分析的測量，或使用 SEM(掃描電子顯微鏡)、TEM、光學顯微鏡等的攝影照片的測量。

有關調查上述金屬間化合物、濃化層、化合物等的存在、厚度等的接合界面部位，最好是除了球形接合部的剖面兩端近旁以外的中央區域。在此所謂的中央區域係夾住球形接合剖面的中心線 70% 的區域，換言之，相當於除了球形接合剖面分別兩端的各 15% 之外的區域。理由為上述中央區域左右球形接合部的可靠性，在球形接合的兩端部來自接合部外周的鋁電極的 Al 原子擴散影響，金屬間化合物的成長等與上述中央區域不同等。

本發明的半導體用接合線，如上述，在接合至鋁電極的球形接合部的剖面中，CuAl 相的相對化合物比率 R1 在 50% 以上 100 以下即可，以下說明此例。

上述熱處理中，R1 在上述範圍內的銅接合線的 1 範例，係半導體用銅接合線，具有以銅為主成分的芯材、以及上述芯材上具有 Pd(鈦)、Au(金)、Ag(銀)的導電性金屬中的任一種以上為主成分的外層。以下，總稱為具有芯材與外層的銅接合線，作為複層銅接合線。在此，主成分相當於濃度 50mol% 以上的狀態。

上述複層銅接合線中，R1 在上述範圍的複層銅接合

線，容易促進 CuAl 相的成長，得到接合可靠性優異的效果。又，R1 在上述範圍的複層銅接合線，可以抑制 Cu_9Al_4 相與 CuAl_2 相的成長，可以促進上述的導電性金屬的濃化層、上述多元素金屬間化合物、上述 Cu 合金層等的成長，因此可以得到的可靠性優異的更高效果。還有，複層銅接合線的話，抑制金屬線表面的氧化，可以增加製品壽命。又，複層銅接合線的話，外層厚度、組成、構造等適當化，具有可以得到抑制金屬線表面的氧化而增加製品壽命的效果、降低晶片損傷效果等的優點。另一方面，習知的單層構造的銅接合線的話，R1 不是在上述範圍內。習知的單層構造的銅接合線中，如果 R1 要在上述範圍內，即，要促進 CuAl 相等特定的金屬間化合物的成長時，考慮增加金屬線中合金元素的添加濃度的方法，但實際上添加濃度增加時，竟然不能形成球形接合部。這是由於球部硬化接合時，損傷了晶片。

上述外層以 Pd(鈦)、Au(金)、Ag(銀)的導電性金屬中的任一種以上為主成分，藉由 R1 在上述範圍內，促進 CuAl 相的成長，得到提高接合可靠性的顯著效果的同時，藉由球形接合時的變形等方，可以真圓化球形接合形狀。最好外層含有 Pd，可以更提高真圓化球形接合形狀的效果。

整理構成外層的元素數時，上述導電性金屬的 1 種所構成的單一外層的情況，上述導電性金屬中的 2 種以上所構成的合金外層的情況，還有上述單一外層與合金外層所構成的混合型外層的情況中的任一種都是 R1 在上述範圍

內，藉此促進 CuAl 相的成長，可以提高球形接合部的可靠性。作為各個特徵，也確認單一外層的話，促進在接合面的上述濃化層的形成，合金外層的話，傾向促進上述多元金屬間化合物的形成。又，藉由合金外層具有上述導電性金屬中 2 種以上的濃度傾斜，也有利於低溫下的楔形接合強度的增加，高段差連接中的金屬線倒塌產生的傾斜不良降低等。

上述外層的厚度最好在 $0.01 \sim 0.4 \mu\text{m}$ 的範圍內。這是因為得到良好的楔形接合性，也提高球形接合性的改善效果。厚度未滿 $0.01 \mu\text{m}$ 的話，會有銅接合線的表面氧化的抑制不充分，因而沒有得到充分的接合可靠性的情況。另一方面，超過 $0.4 \mu\text{m}$ 的話，擔憂球部硬化損傷晶片。外層的厚度最好在 $0.02 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 的範圍內，如此一來，可以增進低溫接合中的楔形接合強度增加的效果。更佳的是外層厚度在 $0.04 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 的範圍的話，線徑 $18 \mu\text{m}$ 以下的細線表面氧化的抑制與楔形接合性提高並存，藉此有效提高 $45 \mu\text{m}$ 以下窄間距接合的生產性。

芯材與外層之間，最好在線徑方向形成具有濃度傾斜的擴散層。藉由形成擴散層，難以並存的迴路控制性與楔形接合性得到同時提高的效果。所謂擴散層，係經由構成芯材的元件與構成外層的元素兩者往逆方向相互擴散的過程而形成。即，上述擴散層係 Pd(鈀)、Au(金)、Ag(銀)的導電性金屬中的任一種以上的元素與 Cu 所構成。最好擴散層在線徑方向有濃度傾斜，藉此同時提高芯材與外層的密

合性以及接受複雜的塑性變形的迴路時的控制性。本發明中擴散層的定義，係根據密合性、強度、迴路性、接合性等性能，還有生產性等的觀點判斷，上述導電性金屬的檢出濃度為 10~50mol% 的區域，因為此濃度區的擴散層的上述濃度低，達到不同於外層與芯材兩者的作用。又，所謂的外層，相當於上述導電性金屬的檢出濃度 50mol% 以上的高濃度部位。關於在此的外層、擴散層中的濃度，使用構成外層與芯材的金屬元素的總計濃度比率，並使用表面近旁的 C、O、N、H、Cl、S 等氣體成分、非金屬元素等除外計算的濃度值。

擴散層的厚度最好是 $0.02 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 的範圍。因為 $0.002 \mu\text{m}$ 未滿的話，迴路控制穩定化效果小，超過 $0.2 \mu\text{m}$ 時，發生球形接合部的偏芯、異形等，成為問題。最好是 $0.02 \sim 0.08 \mu\text{m}$ 的範圍，得到提高迴路控制性的更高效果。

上述外層最好是具有 Pd(鈀)、Au(金)、Ag(銀)的導電性金屬中的任 1 種構成的單一外層，以及上述導電性金屬中的任 2 種以上為主成分的合金外層的複層銅接合線。這相當於上述的混合型外層。由於是此單一外層與合金外層兩者形成的，可以改善高迴路形成時等不良模式的傾斜性。多接腳中的多段連接(Multi-Tier Bonding)中，迴路高度高的迴路形成時，期待改善頸部近旁金屬線倒塌的傾斜不良。

有關混合型外層的構成，最好是最表面的合金外層覆蓋單一外層的構造。此合金外層/單一外層/芯材的構成，

得到傾斜性提高的高效果。因為考慮到表面的合金外層達到球形溶融熱影響產生的再結晶粒粗大化的抑制功能，內部的單一外層分擔迴路形成時不均一的變形殘留等產生的變形不均一性降低任務。更佳的是，合金外層的內部及合金外層與單一外層的界面中，藉由上述導電性金屬 2 種以上的元素具有濃度傾斜，可以特別提高傾斜的抑制效果。認為由於此濃度傾斜，提高迴路形成時的外力緩和效果，更提高傾斜的抑制效果。元素的組合中，特別是單一外層為 Pd，合金外層為 Pd 與 Au 合金的外殼，或是單一外層為 Pd，合金外層為 Pd 與 Ag 合金的外殼等的話，確認抑制上述傾斜的特別高的效果。合金外層與單一外層的分別厚度未特別限定，但單一外層的厚度為合金外層的厚度 2 倍以上的话，得到穩定的改善效果。

複層銅接合線中，上述熱處理中為了成為 R1 在 50%~100% 的範圍的銅接合線，形成芯材與外層的覆蓋步驟及熱處理步驟等接合線製造條件的合適化是有效的。銅接合線與 Al 電極的接合可靠性為了響應半導體用途的嚴格要求，只有可靠性的平均值提高不夠，用以將加速測試中的不良率降低至 ppm 等級的偏離抑制很重要。大量生產等級中抑制球形接合部的偏離，可以穩定化的銅接合線是必要的。即，上述球形接合部的剖面中，為了抑制關於 CuAl、Cu₉Al₄ 與 CuAl₂ 相的相對化合物比率 R1、R2、R3、R4，球形接合部中的 Cu 及 Al 的擴散在接合界面全體均一產生是重點。換言之，為了儘量管理接合面中的不穩定因子，要

求銅接合線的製造技術。例如，藉由提高外層與芯材的界面均一性、密合性，或是降低外層表面粗度、降低外層內混入的不純物等，R1、R2、R3、R4可以在本發明的範圍內，結果，提高抑制球形接合部擴散的功能，穩定接合可靠性，可以發現改善效果。

關於上述複層銅接合線，影響 R1 的主要金屬線材料因子，有外層厚度及其均一性、不純物成分及濃度、加工變形、表面粗度、外層與芯材間的界面密合性及均一性等的參與。為了增加 R1，例如外層的厚度增大，降低不純物，提高外層與與芯材間的界面密合性及均一性，以及均一形成擴散層等是有效的。藉由適當組合上述材料因子，更容易使 R1 在本發明的範圍即 50%~100%內。最好藉由提高外層與與芯材間的界面密合性及均一性，更容易使 R1 在本發明理想的範圍即 70%~100%內，藉由增加外層的厚度、促進其厚度的均一性，容易使 R2 在本發明的範圍即 50%~100%內。

關於上述複層銅接合線，影響 R3 的金屬線材料因子與 R1 大致相同。尤其，由於抑制不純物成分及其濃度，有增加 R1 的傾向。特別是，不純物中，抑制電鍍液、有機物殘留、氫氣成分等，對於抑制 R3 在本發明的範圍即 0%以上未滿 40%內也有效。最好抑制殘留的有機物，對於控制 R3 在本發明理想的範圍，30%以上未滿 40%內有效，抑制氫氣成分，對於穩定控制 R4 在本發明範圍即 0%以上未滿 40%內有效。

以下，說明 R1 在本發明的內範圍內，還有 R2~R4 也在上述特定的範圍內的複層銅接合線製造過程條件的一範例。具體而言，分為芯材的製作、外層的覆蓋、伸線加工、熱處理等的步驟，後述與製程條件及上述材料因子之間的關係等，但不限於此。又，適當組合下述的製程條件，更提高控制 R1~R4 的效果。

準備 Cu 芯材的步驟中，藉由提高芯材表面的平滑性、或是抑制表面氧化膜，提高芯材與外層間的密合性，可以製造提高接合可靠性的銅接合線。如此製造的銅接合線，構成外層的導電性金屬在球形表面及內部均等分佈，由於球形接合部中的 Cu 及 Al 原子的擴散穩定化，可以製造 R1 在 50%~100% 範圍內的銅接合線。

銅芯材的表面以電鍍法、蒸鍍法等覆蓋外層的步驟中，必須降低混入外層內的不純物。藉由嚴格管理外層內電鍍液、有機物殘留、氫等氣體成分的固溶等，由於電弧放電形成球形時的外層與芯材的熔融、混合穩定化，可以製造提高接合可靠性的銅接合線。如此製造的銅接合線中，構成外層的導電性金屬在球形表面及內部均等分佈，由於球形接合部中的 Cu 及 Al 原子的擴散穩定化，可以製造 R1 在 50%~100% 範圍內的銅接合線。又，降低電鍍液、有機物殘留，會抑制阻礙擴散的要因，因為抑制 Cu_9Al_4 相與 CuAl_2 相的成長，對於使 R3 在本發明的範圍即 0% 以上未滿 40% 內有效。最好是降低殘留外層的可機物，會抑制高溫環境中阻礙擴散的要因，對於使 R3 在理想的範圍即 0%

以上未滿 40%內有效，又，降低氫等氣體成分，會抑制溫度 130°C 且相對溼度 85 等的高溫高溼環境中阻礙擴散的要因，對於使 R4 在 0%以上未滿 40%的範圍內有效。

覆蓋外層於芯材表面上後的伸線加工，以加工速度的穩定控制、伸線，管理導入銅接合線中的加工變形均一化等是有效。因此，經由圓周方向、金屬線長度方向外層厚度均一化，或是外層與芯材間的界面均一化提高，結果，促進球形的真球形、表面平滑性，可以製造接合可靠性提高的銅接合線。如此製造的銅接合線，穩定化球形的真球形、表面平滑性，破壞鋁電極的氧化膜，促進接合界面全體中的金屬接合，可以使擴散均一化，對於使 R1 在 50%~100%範圍內有效。又，外層的厚度均一化，會促進構成外層的導電性金屬在球形內部均等分佈，結果，接合後的溫度 130°C 且相對溼度 85%等的高溫高溼環境中，促進 Cu 與 Al 的擴散，對於使 R2 在 50%~100%範圍內有效。

銅接合線在加工途中或最終線徑等施加的熱處理步驟中，也經由管理加熱空氣、加熱溫度、時間冷卻方法等，可以製造提高接合可靠性的銅接合線。如此製造的銅接合線，藉由控制外層內部含有的濃度、表面粗度、外層與芯材間的界面密合性、擴散層的形成等，控制球形接合部的界面近旁的上述導電性金屬的分佈、擴散等，對於使 R1 在 50%~100%範圍內有效。又高溫高溼環境中容易促進 Cu 及 Al 的擴散，可以使 R2 在 50%~100%範圍內。又，由於抑制阻礙擴散要因的效果也高，可以使 R3 在本發明的範圍即

0%以上 40%未滿之內。

單層構造的銅接合線(以下，稱作「單層銅接合線」)中，也是含有 Pd(鈀)、Au(金)、Ag(銀)的導電性金屬中的任 1 種的銅合金，R1 在 50%~100%範圍內的話，促進 CuAl 相的成長，可以提高接合可靠性。相對於上述的複層銅接合線必須有外層形成等製造成本的增加、品質穩定化的材料開發等，含有上述導電性金屬的單層銅接合線，比較容易製造是優點。

上述銅接合線中也含有上述導電性金屬中的任一種以上在 0.1~3mol%的範圍的銅接合線最理想。此濃度範圍可以提高球形接合部的共用強度。容易受損的電極構造等，即使是限制於重載・超音波等的條件範圍內的情況等，此濃度範圍也可以應付。上述導電性金屬，不論是複層銅接合線或單層銅接合線，都因為熔融金屬線形成的球部內部中導電性金屬固溶，影響共用強度。上述導電性金屬未滿 0.1mol%的話，提高接合可靠性的效果小，超過 3mol%時，有共用強度下降的傾向，抑制此的接合條件範圍變窄，擔憂量產性下降。上述導電性金屬的濃度總計為 0.3~2mol%的話，提高接合可靠性的效果，還有藉由球形接合時的重載・超音波振動等的接合條件適當化，可以抑制金屬剝離不良。最近的 LSI 電極構造中，使用 low-k(低介電常數)膜，接合時產生稱作金屬剝離不良的電極膜剝離，成為問題。此金屬剝離不良比上述的晶片損傷更敏感。因為，未滿 0.3mol%的話，提高接合可靠性的效果小，超過 2mol%

時，擔心發生金屬剝離。

關於上述單層銅接合線，影響 R1 的主要的金屬線材料因子係 Pd(鈀)、Au(金)、Ag(銀)的導電性金屬濃度及其均一性、銅的粒徑分佈、加工變形、表面的銅氧化膜厚度及分佈，銅中氣體成分的微量濃度等的參與。為了增加 R1，例如增加 Pd(鈀)、Au(金)、Ag(銀)的導電性金屬濃度，減少表面的銅氧化膜厚度且均一分佈，在金屬線內部均一化加工變形等是有效的。藉由上述材料因子的適當組合，R1 更容易在本發明的範圍即 50%~100%內。最好是，提高 Pd 的含有濃度，均一分佈，降低表面的銅氧化膜厚度，對於使 R2 在本發明的範圍即 50%~100%內有效。

影響 R3 的金屬線材料因子與 R1 大致相同。最好藉由降低 Cu 中的 S、N、O、H 等的氣體成分，對於使 R3 在本發明的範圍即 0%以上未滿 40%內有效。最好抑制氫氣成分，對於穩定控制 R4 在 0%以上未滿 40%內有效。

上述複層銅接合線或上述單層銅接合線中，最好是在 0.0001~0.03mol%的範圍內含有 P、Si、B、Ge 中任一種以上的銅接合線。藉此，迴路高度可以在 60 μ m 以下的超低迴路化。頸部在球形形成時受到熱影響，再結晶粒成長，低迴路形成時，頸部發生裂傷，成為問題。藉由含有 P、Si、B、Ge 的元素，抑制再結晶粒的成長，得到降低頸部損傷的高效果。在此，因為上述濃度未滿 0.0001mol%的話，改善效果小，超過 0.03mol%時，由於金屬線變硬，迴路高度不穩定，不適用於低迴路化。最好 P、Si、B、Ge 的總計濃

度在 0.0005~0.02mol%的範圍內，提高線徑 18 μm 以下的細線中的低迴路化效果。

以下，說明實施例。

作為銅接合線的原材料，用於芯材的 Cu 純度係使用約 99.999 質量%以上的超高純度材料，用於外層的 Pd(鈀)、Au(金)、Ag(銀)的材料係準備純度 99.95 質量%以上的高純度原料。

單層銅接合線中，添加既定的合金元素再溶解，製作晶錠。溶解溫度為 1100~1300 $^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍，藉由重覆升溫、降溫的速度調整、空氣為真空、非活性氣體置換等，控制 Cu 中的氣體成分濃度、分佈等。

複層銅接合線的製作中，預先準備直徑 50~2000 μm 線徑的銅線作為芯材，為了在此銅線表面覆蓋外層，實行電解電鍍法、無電解電鍍法、蒸鍍法等。管理覆蓋前的芯材表面平滑性、氧化膜等。也嚴格管理電鍍液選定，還有混入電鍍槽內的不純物，電鍍液的攪拌，電鍍中的液濃度、溫度的穩定化等。緊接在電鍍後，施行提高密合性的擴散熱處理。

覆蓋外層後，伸線至最終徑的 17 μm ，最後除去加工變形，施行熱處理，增長值為 5~15%的範圍。根據必要，晶片伸線至線徑 25~200 μm 後，施行中間熱處理，然後再施行伸線加工。伸線用晶片的減面率，準備每個晶片 5~15%的範圍，根據這些晶片的組合，調整金屬線表面的加工變形導入等。伸線速度在 20~500 公尺/分鐘之間適當化。

藉由伸線速度·張力·潤滑性·晶片形狀·中間熱處理的溫度·線徑·氣體環境等適當組合，控制外層的膜厚均一性、外層與芯材的密合性及均一性、氫等氣體成分的濃度及分佈。

本發明例的金屬線熱處理法係一邊連續掃描金屬線，一邊進行加熱。利用局部導入溫度傾斜的方式、以及使爐內溫度變化的方式。也經由管理溫度分佈、加熱時間、金屬線掃描速度·張力等，控制外層與芯材間的擴散層形成、密合性、金屬線表面的氧化膜等。熱處理的空氣，由於抑制氧化的目的，也部分利用 N_2 、Ar 等的非活性氣體，也管理爐內的氧濃度。氣體流量調整在 $0.0002 \sim 0.004 m^3 / min$ (立方公尺/分鐘) 內，也利用爐內的溫度控制。藉由階段溫度調整熱處理爐的出口、噴上冷卻氣體、塗佈冷卻液等，也管理冷卻速度。施行熱處理的時機，係靈活運用對伸線後的金屬線施行熱處理再形成表皮層的情況，以及加工前、加工途中或緊接於形成表皮層後等之中施行一回或 2 回以上熱處理的情況等。

提高本發明接合可靠性的銅接合線的製造中，複合控制上述膜形成條件、加工·熱處理條件等很多的製程因子而製造，結果，控制材質、組成、厚度等的材料因子等是有效的。單層銅接合線也同樣地，管理合金濃度、伸長等是有效的。實施例中，以外層的構造、元素及組成、外層·擴散層的膜厚、芯材的成分、拉伸等為代表作為材料因子，也利用熱處理次數、最終線徑的熱處理溫度、伸線速度等

作為製程條件的一部分。

複層線的表面厚度測量中，根據 AES，實行表面分析、深度分析。金屬線中的導電性金屬濃度根據 ICP(感應耦合電漿)分析等測量。

銅接合線的連接中，使用市售的自動引線接合(ASM 製 Eagle60-AP 型)，進行球形/楔形接合。以電弧放電在引線頂端製作球部，接合球部至矽基板上的電極膜，金屬線另一端在引線端子上楔形接合。為了抑制球形熔融時的氧化，金屬線頂端噴上 $N_2-5\%H_2$ 的混合氣體。初期球形的尺寸以約 $30\mu m$ 的通常尺寸，以及約 $26\mu m$ 的小球分別評估。接合溫度為通常的 $175^\circ C$ ，以及低溫的 $150^\circ C$ 。

小球形

作為接合對象的矽基板上的電極，係使用鋁電極 (Al-1% Si-0.5%Cu 膜、Al-0.5%Cu 膜)，厚度為 0.6 、 1 、 $2\mu m$ 3 種。另一方面，楔形接合的對象係使用引線框上的鍍銀電極。在此，以初期球形的尺寸與鋁電極厚度的組合整理時，準備初期球形為 $30\mu m$ 時鋁電極厚度為 0.6 、 1 、 $2\mu m$ ，而初期球形約 $26\mu m$ 時鋁電極厚度為 $1\mu m$ 的組合接合試料。

銅接合線與鋁電極之間的球形接合部以高溫加熱 (HTS 評估) 或高溫高溼加熱 (UHAST 評估) 之後，進行球形接合部的剖面研磨，調查金屬間化合物、濃化層、Cu 合金層等。

高溫加熱的條件係，使用未樹脂封止的試料時，為 $150\sim 200^\circ C$ 中 $200\sim 700$ 小時，如果是樹脂封止的試料的話，

為 150~175°C 中 200~800 小時。高溫高溼加熱的條件係，以樹脂封止的試料，在 130~170°C，85~100%RH 的條件下，加熱 400 小時。在此，表 1 的高溫高溼加熱條件中，只有實施例 10(150°C-85%RH)、11(170°C-100%RH)、23(170°C-85%RH)使用特殊的加熱條件，除此之外的實施例及比較例為 130°C-85%RH 的 UHAST 評估條件下，顯示加熱結果。

球形接合部的分析，係利用 AES、EPMA、EDX、TEM 等的裝置。對於界面中形成的金屬間化合物等的相分類，主要進行 TEM 的電子線回折、AES 的定量分析等。濃化層、Cu 合金層等的確認，主要進行 AES、EPMA、EDX 的定量分析。又，界面產生厚度的評估，主要利用 AES、EPMA、EDX 的線分析，或是利用 SEM、TEM 光學顯微鏡等攝影的照片作評估。實際的半導體製造、使用等，由於球形接合後有多種步驟、經歷等，以步驟、熱經歷不同的幾份試料實施分析。例如，緊接於球形接合之後，使用樹脂封止及硬化加熱後等的試料。此評估結果以表 1 顯示。又，表 1 中的評估法中，使用高溫加熱後的試料結果表記為「A」，而使用高溫高溼加熱後的試料結果為「B」。

高溫環境的接合可靠性評估中，接合後樹脂封止的試料加熱後，除去樹脂，再評估 20 份球形接合部的共同強度。封止樹脂除去係使用市售的 MOLD OPPNA(鑄模 OPPNA)裝置(NSC 製)。加熱溫度與時間係 150°C 下 1000h(小時)、2000h、3000h、4000h、4500h、或 175°C 下 2000h、或 200°C 下 1000h。150°C、175°C、200°C 的加熱，分別假定為泛

用對 LSI 的評估、車載用 LSI 用途的現行嚴格評估、次世代車載 LSI 用途的更嚴格評估。對於各試料加熱前的平均共同強度，以加熱後的共同強度相對值(共同強度比)判定。共同強度比未滿 20%的球形接合部在 3 份以上時，因為不良，記號為 x，共同強度比全部在 50%以上時，因為比較良好，記號為 ○，共同強度比全部在 80%以上時，因為是非常良好的可靠性，記號為 ⊙，而不適於此 3 種類的判定中之任一項時，由於考慮雖然必須改善但實用上沒問題，則記號為 △，顯示於表 3 中的「高溫可靠性」欄位內。

有關高溫高溼環境的接合可靠性評估，基本上也與上述高溫環境中的接合可靠性評估相同，只有加熱條件不同。接合後，對樹脂封止的試料以 HAST 測試及 UHAST 測試施行加熱處理後，除去樹脂，再評估 20 份的球形接合部的共同強度。加熱條件，在 HAST 測試中為偏壓負載下 130℃、85%RH，在 UHAST 測試中為無偏壓負載下 130℃、85%RH。加熱時間，在 HAST 測試中為 96h(小時)、144h、192h、288h、336h、408h，在 UHAST 測試中為 300h、500h、700h。對於各試料加熱前的平均共同強度，以加熱後的共同強度相對值(共同強度比)判定。共同強度比未滿 20%的球形接合部在 3 份以上時，因為不良，記號為 x，共同強度比全部在 50%以上時，因為比較良好，記號為 ○，共同強度比全部在 80%以上時，因為是非常良好的可靠性，記號為 ⊙，而不適於此 3 種類的判定中之任一項時，由於考慮雖然必須改善但實用上沒問題，則記號為 △，顯示於表 3 中的「高溫高

溼可靠性」欄位內。

球形接合部的形狀評估中，觀察球形接合的 200 份的球部，評估形狀的真圓性、異常變形不良、尺寸精度。偏離真圓的異方性、花瓣狀等不良形狀 6 份以上的話，判定為不良，記號為 x，異方性、花瓣狀等不良球形為 1~5 份時，分成兩類，發生顯著的偏芯等的異常變形 1 份以上的話，最好改善，記號為 Δ ，未發生異常變形的話，由於可以使用，記號為 \bigcirc ，不良球形為 0 的話，因為良好，記號為 \odot ，顯示於表 3 中的「球形接合形狀」欄位內。

共同強度的評估中，實施 30 份的球形接合部的共同測試，測量此共同強度的平均值，使用以球形接合部面積的平均值可以計算的每單位面積的共同強度。每單位面積的共同強度未滿 70MPa(百萬帕)的話，因為接合強度不夠，記號為 x，70 以上未滿 90MPa 的範圍的話，因為可以藉由變更若干的接合條件作改善，記號為 Δ ，90 以上未滿 110MPa 的範圍的話，判斷為實用上沒問題，則記號為 \bigcirc ，110MPa 以上的範圍的話，因為良好，記號為 \odot ，顯示於表 3 中的「共同強度」欄位內。

對晶片損傷的評估中，接合球部至電極膜上後，蝕刻除去電極膜，以 SEM 觀察對絕緣膜或矽晶片的損傷。觀察的電極數 400 處。不認為損傷時，記號為 \odot ， $5\mu\text{m}$ 以下的裂傷 2 個以下時，判斷為沒問題等級，記號為 \bigcirc ， $5\mu\text{m}$ 以下的裂傷 2 個以上且 $10\mu\text{m}$ 以上的裂傷 1 個以下時，判斷為擔憂的準位，記號為 Δ ， $10\mu\text{m}$ 以上的裂傷 2 個以上時，

判斷為擔憂的等級，記號為x，顯示於表 3 中的「晶片損傷」欄位內。

金屬剝離的評估中，接合球部至鋁合金的電極膜上後，進行金屬線的拉力測試，評估從球形接合部的下面的電極膜產生剝離的情況。稍微調高重載、超音波輸出，進行球形接合，作為不良加速測試。拉力測試的安裝位置，離球形接合部的距離在跨度約 1/3 的部位進行。以 100 個球形接合部進行測試，測量金屬剝離的不良數。金屬剝離不良數 7 份以上時，由於產生問題，記號為x，不良數為 3 ~ 6 份時，因為必須改善，記號為△，不良數為 1 份或 2 份時，大致良好，記號為○，不良數為 0 時，判斷為不必擔心金屬剝離，記號為◎，顯示於表 3 中的「金屬剝離」欄位內。

楔形接合的評估中，評估合計 1000 份。作為評估基準，由於楔形接合部中的不良而連續接合動作中斷 2 次以上時，楔形接合性惡劣，記號為x，接合中斷 1 次以下，根據光顯微鏡，剝離等的不良現象在 5 份以上時，因為楔形接合性不夠，記號為△，可以連續接合但接受 1 份剝離時，由於可以變更接合條件來對應，記號為○，不認為連續接合不良時，判斷為楔形接合良好，記號為◎，顯示於表 3 中的「楔形接合」欄位內。

拉力控制的評估，以金屬線長度為 5mm(毫米)的大跨度直線性判斷。50 份的迴路以投影機從上方觀察，對於連結球形側與楔形側之間接合部的直線，測量離銅接合線最

遠的部位差距作為彎曲量。此彎曲量的平均，未滿 1 份線徑的量時，判斷為良好，記號為◎，2 份以上的量時，判斷為不良，記號為△，在中間的話，通常不成問題，記號為○，顯示於表 3 中的「迴路控制」欄位內。

低迴路性的評估中，連接金屬線長度 2mm、迴路高度約 60 μ m 的超低迴路 50 份，以頸部的損傷評估。損傷的等級分類為 3 種，裂傷開口部大的大損傷、頸部的裂傷開口部小的小損傷、以及無損傷。大損傷 2 份以上的話，判斷為不良，記號為x，大損傷 1 份以下、小損傷 5 份以上時，判斷為必須改善迴路條件，記號為△，小損傷未滿 5 份，無大損傷時，判斷為實用上沒問題的等級，記號為△，1 份損傷也沒有時，由於良好，記號為◎，顯示於表 3 中的「低迴路」欄位內。

關於球形接合近旁金屬線直立部倒塌現象的傾斜不良（傾斜性），從晶片水平方向觀察金屬線直立部，以通過球形接合部中心的垂線與金屬線直立部之間の間隔最大時的間隔（傾斜間隔）評估。金屬線長為 3mm，試料數為 50 份。傾斜評估中，係嚴格的高迴路，準備迴路最高高度約 400 μ m 的試料。上述的傾斜間隔比金屬線徑小時，傾斜良好，大時，由於直立部傾斜，判斷為傾斜不良。根據傾斜發生不良頻率分類，不良在 3 份以上時，記號為△，0 份時，記號為◎，在中間的話，記號為○，顯示於表 3 中的「傾斜性」欄位內。

表 1 中，有關申請專利範圍第 1 項的接合構造相當於

實施例 1~28，有關申請專利範圍第 2 項的接合構造為實施例 3~12、14~24、26~28，有關申請專利範圍第 3 項的接合構造為實施例 4~12、14~25、27、28，有關申請專利範圍第 4 項的接合構造為實施例 2~24、26~28，有關申請專利範圍第 5 項的接合構造為實施例 2~12、15~24、27、28，有關申請專利範圍第 6 項的接合構造為實施例 3~11、15~24、26~28，有關申請專利範圍第 7 項的銅接合線為實施例 1~28，有關申請專利範圍第 8 項的銅接合線為實施例 1~24，有關申請專利範圍第 9 項的銅接合線為實施例 6、8、9、12、19、21、22、24，有關申請專利範圍第 10 項的銅接合線為實施例 1~23，有關申請專利範圍第 11 項的銅接合線為實施例 1~10、12~23、26~28，有關申請專利範圍第 12 項的銅接合線為實施例 2~5、8、12、16、17、20、24。

又比較例 1~6 相當於不滿足申請專利範圍第 1 項的銅接合線的情況。

實施例 1~28 的接合構造係關於本發明的申請專利範圍第 1 項，由於以 130~200°C 範圍的溫度加熱後，球形接合部中形成的 CuAl 相的相對化合物比率 R1 在 50% 以上，確認以 150°C 加熱 3000h 時的接合可靠性良好。另一方面，比較例 1~6 中，由於上述比率 R1 未滿 50%，確認 150°C 的高溫加熱下的接合可靠性低。上述 R1 最好超過 70%，在實施例 4~12、14~24、27、28 中，150°C -3500h 的嚴格高溫加熱條件下，接合可靠性提高。

實施例 3~12、14~24、26~28 的接合構造，係關於本發明的申請專利範圍第 2 項，由於以相對溼度 85~100% 加熱後，球形接合部中形成的 CuAl 相的相對化合物比率 R_2 在 50% 以上，確認高溫高溼加熱測試的 HAST 測試 192 小時加熱，或是 UHAST 測試 (130°C -85%RH，無偏壓) 300 小時加熱時的接合可靠性良好。上述 R_2 最好超過 70%，在實施例 5~12、15~24、27、28 中，HAST 測試 336 小時的加熱，或是 UHAST 測試 500 小時加熱的嚴格條件下，接合可靠性提高。

實施例 4~12、14~25、27、28 的接合構造，係關於本發明的申請專利範圍第 3 項，而且由於以 $130\sim 200^\circ\text{C}$ 範圍的溫度加熱後，球形接合部中形成的 Cu_9Al_4 相及 CuAl_2 相的厚度總計比例 R_3 未滿 40%，確認以 150°C 加熱 4000h 時的接合可靠性良好。上述 R_3 最好未滿 15%，在實施例 5~12、15~24、28 中，以 150°C 加熱 4500h 的嚴格條件下，接合可靠性提高。

實施例 4~12、15~24、27、28 的接合構造，係關於本發明的申請專利範圍第 3 項，由於再以相對溼度 85~100% 的高溫高溼下加熱後，球形接合部中形成的 Cu_9Al_4 相及 CuAl_2 相的厚度總計比例 R_4 未滿 40%，確認 HAST 測試下加熱 288h 時的接合可靠性良好。 R_4 最好未滿 15%，在實施例 5~12、17~24、28 中，HAST 測試中加熱 408 小時的嚴格條件下，接合可靠性提高。

實施例 2~24、26~28 的接合構造，係關於本發明的



申請專利範圍第 4 項，由於形成 Pd(鈀)、Au(金)、Ag(銀)的導電性金屬中的任一種以上的高濃度濃化層，確認以 175℃ 加熱 2000h 時的接合可靠性良好。有關濃化層，上述導電性金屬最好總計最高濃度 0.1mol% 以上，厚度在 0.1 μm 以上，在實施例 3~12、15~24、26~28 中，確認以 175℃ 加熱 2000h 的接合可靠性更提高。

實施例 2~12、15~24、27、28 的接合構造，係關於本發明的申請專利範圍第 5 項，由於球形接合部中形成上述導電性金屬中的至少一種以上與 Cu 及 Ag 所構成的金屬間化合物，確認 HAST 測試下加熱 408 小時時的接合可靠性良好。上述導電性金屬最好總計最高濃度 0.5mol% 以上，厚度在 0.02 μm 以上，在實施例 4~12、16~24、28 中，確認上述條件的 HAST 測試的接合可靠性提高。更佳的是，上述金屬間化合物厚度在 0.05~2 μm 的範圍，在實施例 5~9、12、17~22、24、28 中，確認鋁電極的膜厚為 0.6 μm 薄時，球形接合物中的 HAST 測試可靠性高。

實施例 3~11、15~24、26~28 的接合構造，係關於本發明的申請專利範圍第 6 項，由於球形接合部中形成 Cu 合金層，含有上述導電性金屬總計濃度最高在 0.5~30mol% 的範圍，確認以 200℃ 加熱 1000 小時的 HTS 測試下接合可靠性良好。此相當於引擎周邊使用的車載用 LSI 的相當嚴格的可靠性基準。上述 Cu 合金層的厚度最好在 0.1 μm 以上，在實施例 3~11、15~24、26~28 中，確認上述條件的 HTS 測試可靠性提高。更佳的是，上述 Cu 合金層的厚度

在 $1\ \mu\text{m}$ 以上，在實施例 6~11、15~24、28 中，鋁電極的膜厚為 $2\ \mu\text{m}$ 厚時，HTS 測試中接合可靠性高。

實施例 1~24 的銅接合線，係關於本發明的申請專利範圍第 8 項，由於 CuAl 相的厚度比率 R1 在 50% 以上，且複層銅接合線具有以銅為主成分的芯材，以及上述芯材上以 Pd(鈦)、Au(金)、Ag(銀)的導電性金屬中的任一種以上為主成分的外層，抑制球形接合形狀的異形，確認真圓化。最好外層含有 Pd，在實施例 1、2、5~12、14、16~24 中，確認更提高球形接合形狀真圓化的效果。

實施例 6、8、9、12、17、19、21、22、24 的銅接合線，係關於本發明的申請專利範圍第 9 項，由於外層以 Pd(鈦)、Au(金)、Ag(銀)的導電性金屬中的任一種構成的單一外層、以及以上述導電性金屬中的任 2 種以上為主成分的合金外層所形成的複層銅接合線，確認傾斜性提高。最好單一外層為 Pd，合金外層為 Pd 與 Au 的合金或 Pd 與 Ag 的合金，在實施例 6、8、9、12、19、21、24 中，確認更高的抑制傾斜效果。

實施例 1~23 的銅接合線，係關於本發明的申請專利範圍第 10 項，由於外層厚度在 $0.01\sim 0.4\ \mu\text{m}$ 範圍內的複層銅接合線，確認楔形接合性良好。最好在 $0.02\sim 0.3\ \mu\text{m}$ 範圍內，在實施例 2~9、12~23 中，確認更提高楔形接合性。

實施例 1~10、12~23、26~28 的銅接合線，係關於本發明的申請專利範圍第 11 項，由於在 $0.1\sim 3\text{mol}\%$ 範圍

內含有 Pd(鈀)、Au(金)、Ag(銀)的導電性金屬中的任一種以上，確認球形接合部的共同強度提高。其中，實施例 26~28 係單層銅接合線。上述的濃度最好在 0.3~2mol% 範圍內，在實施例 2~9、12~22、26~28 中，確認可以抑制金屬剝落不良。

實施例 2~5、8、12、15~17、20、24 的銅接合線，係關於本發明的申請專利範圍第 12 項，由於在 0.0001~0.03mol% 範圍內含有 P(磷)、Si(矽)、B(硼)、Ge(鍺)中的任一種以上，確認低迴路性良好。上述濃度最好在 0.0005~0.02mol% 範圍內，實施例 3~5、8、12、16、17、20 中，確認更提高楔形接合性。

【表 1】

	金屬間化合物的相對比率				濃化層				3 元系金屬間化合物			Cu 合金層		
	高溫加熱(A)		高溫高溼加熱(B)		主成分	最高濃度 mol%	厚度 μm	評估法	最高濃度 mol%	厚度 μm	評估法	最高濃度 mol%	厚度 μm	評估法
	CuAl R1(%)	Cu9Al14, CuAl12 R3(%)	CuAl R2(%)	Cu9Al14, CuAl12 R4(%)										
1	50	43	45	50	Pd	0	0	A	0	0	A	0	0	A
2	62	47	46	43	Pd	0.08	0.1	A	0.4	0.01	A	0.3	0.03	A
3	56	42	50	41	Au	0.5	0.15	A	0.5	0.01	A	0.5	0.08	A
4	70	28	60	39	Ag	1	0.4	B	1	0.04	B	1	0.3	B
5	80	14	75	14	Pd	3	0.5	B	1.5	0.05	B	3	0.4	B
6	90	10	90	10	Pd, Ag	2	1.2	A	2	0.1	A	1	1	A
7	100	5	100	0	Pd	3	4	A	2.5	0.2	A	2	3	A
8	100	0	100	0	Pd	6	6	A	3	0.6	A	6	5	A
9	100	0	100	0	Pd, Au	8	10	A	2	1.8	A	8	8	A
10	100	0	100	0	Pd	15	12	B	2	2.5	A	15	4	A
11	100	0	100	0	Pd	20	16	B	8	4	A	20	6	A
12	100	0	100	0	Pd, Au	32	6	A	16	1	A	32	3	A
13	55	42	48	46	Au	0.05	0.05	B	0	0	B	0	0	B
14	70	30	55	41	Pd	0.2	0.07	A	0	0	A	0.2	0.1	A
15	90	10	75	25	Ag	0.2	1.1	A	0.2	0.02	A	1	1	A
16	100	5	85	15	Pd	5	2	B	0.5	0.02	B	5	1.5	B
17	90	0	95	5	Pd, Ag	4	6	B	1	0.05	B	4	5	B
18	100	0	100	0	Pd	8	3.5	A	2	0.2	A	8	3	A
19	100	0	100	0	Pd, Au	25	4.5	A	1	0.4	A	25	4	A
20	100	0	100	0	Pd	5	9	A	2.5	1	A	5	8	A
21	100	0	100	0	Pd	18	6	A	3	2	A	18	3	A
22	100	0	100	0	Pd, Ag, Au	5	6	A	5	1.5	A	3	5	A
23	100	0	100	0	Pd	6	15	B	6	2.9	A	5	12	A

	24	100	0	100	0	Pd, Ag	15	5	A	15	0.7	A	7	4	A
	25	60	39	48	45	Pt	0.5	0.5	A	0	0	A	0.4	0.5	A
	26	50	45	50	42	Ag	1	0.6	A	0	0	A	1	0.3	A
	27	70	25	80	15	Pd	2	0.3	B	0.5	0.03	B	1	0.2	B
	28	95	5	90	5	Pd	5	2.7	A	2	0.5	A	5	2	A
比較例	1	0	100	0	100	-	0	0	A	0	0	A	0	0	A
	2	45	55	40	50	Pd, Ag	1	1.5	A	0.7	0.2	A	1	1	A
	3	0	70	0	100	Pd	0	0	B	0	0	B	0	0	B
	4	12	80	20	80	Pd	2	2	A	0	0	A	2	2	A
	5	40	40	55	40	Ag	3	1.2	B	0.5	0.02	B	3	1	B
	6	25	70	10	80	Pd	0	0	A	0.1	0.02	A	0.3	0.03	A

【表 2】

	外層				擴散層的厚度 / μm	芯材		金屬線中的元素濃度 mol%							
	主成分	表面側 (合金外層)	內側 (單一外層)	膜厚 / μm		添加元素	殘	Pd, Ag, Au	P	Si	B	Ge	Cu		
實施例	1	Pd	-	-	0.01	0.0006	-	Cu	0.2						殘
	2	Pd	-	-	0.02	0.002	-	Cu	0.3	0.0001					殘
	3	Au	-	-	0.03	0.005	-	Cu	0.4		0.006				殘
	4	Ag	-	-	0.04	0.012	-	Cu	0.6			0.001			殘
	5	Pd	-	-	0.05	0.007	-	Cu	0.7	0.002					殘
	6	Pd, Ag	PdAg 合金	Pd	0.06	0.003	-	Cu	0.8						殘
	7	Pd	-	-	0.08	0.01	-	Cu	1						殘
	8	Pd, Au	PdAu 合金	Pd	0.12	0.02	-	Cu	1.3			0.005			殘
	9	Pd, Au	PdAu 合金	Pd	0.2	0.04	-	Cu	1.7						殘
	10	Pd	-	-	0.35	0.08	-	Cu	3						殘
	11	Pd	-	-	0.4	0.22	-	Cu	3.1						殘
	12	Pd, Au	PdAu 合金	Pd	0.27	0.15	-	Cu	2	0.003					殘
	13	Au	-	-	0.02	0.001	-	Cu	0.3		0.00007				殘
	14	Pd	-	-	0.04	0.006	-	Cu	0.6						殘
	15	Ag	-	-	0.06	0.008	-	Cu	0.9				0.035		殘
	16	Pd	-	-	0.09	0.016	-	Cu	1.1	0.007					殘
	17	Pd, Ag	Ag	Pd	0.12	0.003	-	Cu	1.3			0.0005			殘
	18	Pd	-	-	0.07	0.009	-	Cu	0.9						殘
	19	Pd, Ag	PdAg 合金	Pd	0.1	0.006	-	Cu	1						殘
	20	Pd	-	-	0.18	0.03	-	Cu	1.5			0.002			殘
	21	Pd, Ag	PdAg 合金	Pd	0.14	0.01	-	Cu	1.3						殘
	22	Pd, Au, Ag	AuAg 合金	Pd	0.2	0.06	-	Cu	1.9						殘
	23	Pd	-	-	0.3	0.16	-	Cu	2.2						殘
	24	Pd, Ag	PdAg 合金	Pd	0.43	0.22	-	Cu	3.2		0.025				殘
	25	Pt	-	-	0.12	0.08	-	Cu	1.1						殘
	26	單層銅金屬線(+Ag 添加)					Ag	Cu	0.5				0.02		殘
	27	單層銅金屬線(+Pd 添加)					Pd	Cu	0.2	0.01					殘
	28	單層銅金屬線(+Pd 添加)					Pd	Cu	1.3			0.004			殘
比較例	1	單層銅金屬線(高純度 Cu)						Cu	0						殘
	2	Pd, Ag	PdAg 合金	Pd	0.03	0.001	-	Cu	0.3						殘
	3	Pd	-	-	0.008	0.008	-	Cu	0.1				0.012		殘
	4	Pd	-	-	0.02	0.002	-	Cu	0.2						殘
	5	Ag	-	-	0.06	0.005	-	Cu	0.4						殘
	6	單層銅金屬線(+Pd 添加)					Pd	Cu	0.1						殘



【表 3】

	高溫可靠性								高溫高溼可靠性							球形 接合 形	共同 強度	晶片 損傷	金屬 剝落	迴路 控制	低 迴路	傾 斜	楔 形 接 合			
	150°C				175°C	200°C		HAST 測試			UHAST 測試															
	3000 h	3500 h	4000 h	4500 h	2000h	1000h		192 h	288 h	336 h	408h	300 h	500 h	700 h												
	Al: 1 μm 厚		2 μm 厚	Al 膜: 1 μm 厚		0.6 μm 厚																				
實 施 例	1	◎	○	○	△	△	△	△	○	○	△	△	△	○	○	△	◎	◎	◎	◎	△	△	△	○	1	
	2	◎	○	○	△	○	△	△	○	○	△	△	△	○	○	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	2	
	3	◎	○	○	○	◎	○	○	◎	○	○	○	△	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	3	
	4	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	4	
	5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	5	
	6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	6	
	7	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	7	
	8	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	8	
	9	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	9	
	10	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	10	
	11	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	11	
	12	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	12	
	13	◎	○	○	○	○	△	△	○	○	△	△	△	○	○	△	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	◎	13	
	14	◎	◎	◎	○	○	○	○	◎	○	○	○	△	◎	○	△	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	◎	14	
	15	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	◎	15	
	16	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	16	
	17	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	17	
	18	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	◎	18
	19	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎	19
	20	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎	20
	21	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎	21
	22	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	○	◎	22
	23	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	◎	23
	24	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	○	○	△	○	◎	△	24	
	25	◎	○	○	○	△	△	△	○	○	△	△	△	○	○	△	△	◎	◎	◎	◎	△	△	△	25	
	26	◎	○	△	△	◎	◎	○	◎	○	△	△	△	◎	○	△	△	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	26	
	27	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	○	△	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	27	
	28	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	28	
比 較 例	1	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	△	◎	◎	◎	◎	x	x	x	1	
	2	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	2	
	3	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	3	
	4	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	4	
	5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	5	
	6	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	6	

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

七、申請專利範圍：

1. 一種銅接合線的接合構造，在銅接合線的頂端形成的球部，經由接合至鋁電極的球形接合部，連接至半導體元件的電極，

其特徵在於：

上述球形接合部在 $130\sim 200^{\circ}\text{C}$ 中的任一溫度內加熱後，上述球形接合部的剖面中，相對於 Cu 與 Al 所構成的金屬間化合物的厚度，CuAl 相的金屬間化合物厚度比例為相對化合物比率 R1 時，R1 在 50% 以上 100% 以下。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述的接合構造，其中上述球形接合部在上述溫度範圍內，而且在 85~100% 中的任一相對溼度下加熱後，上述球形接合部的剖面中，相對於 Cu 與 Al 所構成的金屬間化合物的厚度，CuAl 相的金屬間化合物厚度比例為相對化合物比率 R2 時，R2 在 50% 以上 100% 以下。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所述的接合構造，其中上述球形接合部中，相對於 Cu 與 Al 所構成的金屬間化合物的厚度，具有 Cu_9Al_4 相與 CuAl_2 相的金屬間化合物厚度總計比例在 0% 以上未滿 40%。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述的接合構造，其中上述球形接合部中，具有 Pd(鈦)、Au(金)、Ag(銀)的導電性金屬中的任一種以上的濃化層。

5. 如申請專利範圍第 4 項所述的接合構造，其中上述

球形接合部中，具有 Pd(鈦)、Au(金)、Ag(銀)的導電性金屬中的任一種以上，以及 Cu 及 Al 所構成的金屬間化合物。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述的接合構造，其中上述球形接合部中，具有 Cu 合金層，含有 Pd(鈦)、Au(金)、Ag(銀)的導電性金屬中的任一種以上，總計濃度最高在 0.5 ~ 30mol(摩爾)%範圍內。

7. 一種用於連接至半導體元件的電極之銅接合線，在頂端形成的球部，經由接合至鋁電極的球形接合部，連接至半導體元件的電極，

其特徵在於：

上述球形接合部在 130 ~ 200°C 中的任一溫度內加熱後，上述球形接合部的剖面中，相對於 Cu 與 Al 所構成的金屬間化合物的厚度，CuAl 相的金屬間化合物厚度比例為相對化合物比率 R1 時，R1 在 50%以上 100%以下。

8. 如申請專利範圍第 7 項所述的銅接合線，其中具有以銅為主成分的芯材，以及上述芯材上以 Pd(鈦)、Au(金)、Ag(銀)的導電性金屬中的任一種以上為主成分的外層。

9. 如申請專利範圍第 8 項所述的銅接合線，其中上述外層具有以 Pd、Au、Ag 的導電性金屬中的任一種所構成的單一外層，以及以 Pd、Au、Ag 的金屬中的任 2 種以上為主成分的合金外層。

10. 如申請專利範圍第 9 項所述的銅接合線，其中上述外層的厚度在 0.01 ~ 0.4 μ m 的範圍內。

11. 如申請專利範圍第 7 或 8 項所述的銅接合線，其中

在 0.1~3mol(摩爾)%範圍內含有 Pd、Au、Ag 的導電性金屬中的任一種以上。

12. 如申請專利範圍第 8 項所述的銅接合線，其中在 0.0001~0.03mol(摩爾)%範圍內含有 P(磷)、Si(矽)、B(硼)、Ge(鍺)中的任一種以上。