

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2020年8月13日(13.08.2020)



(10) 国際公開番号

**WO 2020/162526 A1**

- (51) 国際特許分類:  
C22C 9/00 (2006.01) C22C 21/12 (2006.01)  
C22C 21/00 (2006.01) H01L 21/60 (2006.01)  
C22C 21/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/004483
- (22) 国際出願日: 2020年2月6日(06.02.2020)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2019-021837 2019年2月8日(08.02.2019) JP
- (71) 出願人: 田中電子工業株式会社 (TANAKA DENSHI KOGYO K.K.) [JP/JP]; 〒8420031 佐賀県神埼郡吉野ヶ里町吉田 2 3 0 3 - 1 5 Saga (JP).
- (72) 発明者: 天野 裕之 (AMANO Hiroyuki); 〒8420031 佐賀県神埼郡吉野ヶ里町吉田 2 3 0 3 - 1 5 田中電子工業株式会社内 Saga (JP). 安徳 優希(ANTOKU Yuki); 〒8420031 佐賀県神埼郡吉野ヶ里町吉田 2 3 0 3 - 1 5 田中電子工業株式会社内 Saga (JP). 桑原 岳(KUWAHARA Takeshi); 〒8420031 佐賀県神埼郡吉野ヶ里町吉田 2 3 0 3 - 1 5 田中電子工業株式会社内 Saga (JP). 市川 司(ICHIKAWA Tsukasa); 〒8420031 佐賀県神埼郡吉野ヶ里町吉田 2 3 0 3 - 1 5 田中電子工業株式会社内 Saga (JP).

(54) Title: PALLADIUM-COATED COPPER BONDING WIRE, WIRE-BONDED STRUCTURE, SEMICONDUCTOR DEVICE, AND METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: パラジウム被覆銅ボンディングワイヤ、ワイヤ接合構造、半導体装置及び半導体装置の製造方法

(57) Abstract: Provided are: a palladium-coated copper bonding wire which does not undergo the formation of shrinkage cavities during a first bonding procedure, has high bonding reliability, and can keep excellent bonding reliability steadily for a long period even under a high-temperature high-humidity environment; a bonded structure of the palladium-coated



**WO 2020/162526 A1**

(74) 代理人: 特許業務法人サクラ国際特許事務所  
(SAKURA PATENT OFFICE, P.C.); 〒1010064  
東京都千代田区神田猿樂町一丁目五番一号  
豊島屋本店ビル3階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

copper bonding wire; a semiconductor device; and a method for manufacturing a semiconductor device. A bonding wire which is a Pd-coated copper bonding wire comprising a copper core material and a Pd layer and containing a sulfur-group element, wherein the concentration of Pd is 1.0 to 4.0% by mass, the total concentration of the sulfur-group element is 50 ppm by mass or less, and the concentration of S is 5 to 2 ppm by mass or the concentration of Se is 5 to 20 ppm by mass or the concentration of Te is 15 to 50 ppm by mass inclusive all relative to the total amount of copper, Pd and the sulfur-group element; and a wire-bonded structure having a Pd-rich bonding region which is located in the vicinity of a bonding face between an Al-containing electrode and a ball bonding part in an semiconductor chip and in which the Pd concentration is 2.0% by mass or more relative to the total concentration of Al, copper and Pd.

(57) 要約: 第一接合時に引け巣が生じず、接合信頼性が高く、高温、高湿の環境においても長期間優れた接合信頼性を安定的に維持することのできるパラジウム被覆銅ボンディングワイヤ、その接合構造、半導体装置及び半導体装置の製造方法を提供する。ボンディングワイヤは、銅芯材と、Pd層とを有し、硫黄族元素を含有するPd被覆銅ボンディングワイヤであって、銅とPdと硫黄族元素の合計に対して、Pdの濃度が1.0質量%~4.0質量%、硫黄族元素濃度が合計で50質量ppm以下、S濃度が5質量ppm~2質量ppmであるか、Se濃度が5質量ppm~20質量ppm又はTe濃度が15質量ppm~50質量ppm以下であり、半導体チップのAlを含む電極とボール接合部との接合面近傍に、Pd濃度が、Alと銅とPdの合計に対して2.0質量%以上となるPd濃化接合領域を有するワイヤ接合構造。

## 明 細 書

発明の名称：

パラジウム被覆銅ボンディングワイヤ、ワイヤ接合構造、半導体装置及び半導体装置の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、半導体素子の電極と外部電極のボールボンディングに好適なパラジウム被覆銅ボンディングワイヤ、これを用いたワイヤ接合構造並びにこのワイヤ接合構造を有する半導体装置、及び半導体装置の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 一般に、半導体素子の電極と半導体用回路配線基板上の外部電極は、ワイヤボンディングにより接続される。このワイヤボンディングでは、ボール接合と呼ばれる方式によって半導体素子の電極とボンディングワイヤの一端が接合され（第一接合）、ウェッジ接合と呼ばれる方式によって、ボンディングワイヤの他端と外部電極とが接合される（第二接合）。ボール接合では、ボンディングワイヤの先端に溶融ボールを形成し、この溶融ボールを介してボンディングワイヤを、例えば、半導体素子上のアルミニウム電極表面に接続する。

[0003] 溶融ボールの形成では、まず、ボンディングワイヤの先端を鉛直方向にして、エレクトロン・フレーム・オフ（EFO）方式により放電トーチとの間でアーク放電を形成し、その放電電流によりワイヤ先端に入熱を与える。この入熱によりボンディングワイヤの先端が加熱されて溶融する。溶融金属は、その表面張力によってワイヤを伝って上昇し、真球状の溶融ボールがワイヤ先端に形成され、凝固することでフリーエアーボール（FAB）が形成される。そして、半導体素子の電極を140～300℃程度に加熱しながら超音波を印加した状態で、電極上にフリーエアーボールを圧着することでボンディングワイヤの一端がアルミニウム電極上に接合される。

[0004] ワイヤボンディングには、線径が10～30 $\mu$ m程度の金線が用いられていたが、金は非常に高価なため、一部代替可能なところでは銅線が用いられてきた。しかし、銅線は、酸化しやすいという問題があるため、酸化の問題を解消するために、表面にパラジウムを被覆したパラジウム被覆銅ワイヤが用いられるようになってきた。

[0005] しかしながら、パラジウム被覆銅ワイヤでは、例えばボール表面の酸化によるアルミニウム電極への接合安定性とループ安定性の両立の課題がある。これに対して、例えば銅の芯材に硫黄を含有させたパラジウム被覆銅ワイヤが提案されている（例えば、特許文献1参照。）。

[0006] パラジウム被覆銅ワイヤは、銅そのものが有するワイヤやフリーエアーボールの酸化の問題や、被覆によって損なわれがちな特性改良の問題を抱えているものの、金より安価であるため、パーソナルコンピューターやその周辺機器、通信用機器等の民生機器等の比較的緩やかな条件下での使用において急速に普及してきた。さらに、近年では、パラジウム被覆銅ワイヤの改良が進められており、車載用デバイスなど、過酷な条件下で使用されるボンディングワイヤについても、パラジウム被覆銅ワイヤへの移行が進んでいる。そのため、パラジウム被覆銅ワイヤに対しては、車載用デバイスに適するように、極めて過酷でかつ変化の激しい条件に耐え得ることが求められるようになってきた。具体的には、熱帯地方や砂漠などの高温、高湿の地域から寒冷地まで、また、山岳地域から臨海地域までに至る幅広い自然環境やその変化に耐え、さらには、道路事情や交通事情によって生じる衝撃や振動に耐え得ることが要求される。さらに近年では、自動車のエンジンルーム内のみならず航空機に搭載される半導体製品への適用も検討されるようになってきた。そのため、接合信頼性において、民生用途の比較的緩やかな条件から、過酷な条件下の使用まで耐え得る、従来よりも高いレベルの信頼性の要求を満たすパラジウム被覆銅ボンディングワイヤが求められるに至ったのである。

[0007] このような高信頼性の要求を満たすパラジウム被覆銅ワイヤの開発の過程

において、フリーエアボール表面にパラジウム濃度が高い合金層や濃化層を形成することで接合寿命を向上させる試みがなされている（例えば、特許文献2、3参照。）。

[0008] また、ボール部の形成性や接合性を高めるなどの目的で、ボール接合部近傍における組成を調節することも行われている（例えば、特許文献4参照。）。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0009] 特許文献1：特開2012-156307号公報  
特許文献2：国際公開2016/189758号  
特許文献3：特開2017-92078号公報  
特許文献4：特開2011-146754号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、フリーエアボール表面のパラジウム濃度を高くすることで、比較的緩やかな条件の用途に用いられる従来のワイヤ（フリーエアボール表面のパラジウム濃度を高くしないワイヤ）よりも接合寿命は向上したものの、過酷な条件での使用を目指すにあたっては、それほど接合寿命が伸びない場合がしばしばあることがわかってきた。

[0011] 本発明者等は、このような接合寿命の伸びなくなったパラジウム被覆銅ワイヤでは、フリーエアボールの表面に大きな引け巣が生じていることを観察したため、これが、接合寿命の延長を阻害する要因となっていると推定した。つまり、フリーエアボールに引け巣を有する状態でアルミニウム電極上に接合されると、接合界面に隙間が生じ、この隙間が起点となり腐食が進行することで結果として接合寿命を低下させると考えた。

[0012] その原因について、発明者らが鋭意検討した結果、第二接合後に引きちぎったワイヤの端部に、外部電極表面にめっきされた金や銀の一部が付着し、

この金や銀が起点となってフリーエアーボールに引け巣を生じていると結論付けた。

[0013] また、パラジウム被覆銅ワイヤを電極上に接合した際のボール接合部の組成を制御しようとしても、組成の安定的な制御が極めて困難であるという問題があった。

[0014] 本発明は、上記した課題を解決するためになされたものであって、ボール形成時のボール表面に問題となる大きな引け巣を生じず、高温、高湿の環境においてもボールボンディングの接合信頼性を安定的に維持することのできるパラジウム被覆銅ボンディングワイヤ、及びこれを用いたワイヤ接合構造を提供することを目的とする。

また、本発明は、高温、高湿の環境においても接合信頼性を安定的に維持することのできる半導体装置、特に、QFP(Quad Flat Packaging)、BGA(Ball Grid Array)、QFN(Quad For Non-Lead Packaging)のパッケージに好適で、車載用途に使用できる半導体装置及びその製造方法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

[0015] 本発明のワイヤ接合構造は、半導体チップのアルミニウムを含む電極と、ボンディングワイヤと、前記電極及び前記ボンディングワイヤの間のボール接合部とを有するワイヤ接合構造であって、前記ボンディングワイヤは、銅を主成分とする芯材と、前記芯材上のパラジウム層とを有し、硫黄族元素を含有するパラジウム被覆銅ボンディングワイヤであって、銅とパラジウムと硫黄族元素の合計に対して、パラジウムの濃度が1.0質量%以上4.0質量%以下であり、硫黄族元素濃度が合計で50質量ppm以下であり、硫黄濃度が5質量ppm以上12質量ppm以下であるか、セレン濃度が5質量ppm以上20質量ppm以下であるか又はテルル濃度が15質量ppm以上50質量ppm以下であり、前記電極と前記ボール接合部との接合面近傍に、パラジウム濃度が、アルミニウムと銅とパラジウムの合計に対して2.0質量%以上となるパラジウム濃化接合領域を有することを特徴とする。

- [0016] 本発明の接合構造において、前記パラジウム濃化接合領域を、少なくとも、前記ボール接合の最大幅の、両端から8分の1の距離の位置を通る、ワイヤ長手方向に平行方向のライン上に有することが好ましい。
- [0017] 本発明のワイヤ接合構造において、前記接合面近傍の前記パラジウム濃化接合領域の占有率が25%以上であることが好ましい。
- [0018] 本発明のパラジウム被覆銅ボンディングワイヤは、銅を主成分とする芯材と、前記芯材上のパラジウム層とを有し、硫黄族元素を含有するパラジウム被覆銅ボンディングワイヤであって、前記パラジウム被覆銅ボンディングワイヤの銅とパラジウムと硫黄族元素の合計に対してパラジウムの濃度が1.0質量%以上4.0質量%以下であり、硫黄族元素濃度が合計で50質量ppm以下であり、硫黄(S)濃度が5質量ppm以上12質量ppm以下であるか、セレン(Se)濃度が5質量ppm以上20質量ppm以下であるか又はテルル(Te)濃度が15質量ppm以上50質量ppm以下であって、前記パラジウム被覆銅ボンディングワイヤをアルミニウム電極上にボール接合したワイヤ接合構造を作製すると、前記アルミニウム電極上の前記ボール接合の接合面近傍に、パラジウム濃度が、アルミニウムとパラジウムと銅の合計に対して2質量%以上となるパラジウム濃化接合領域が形成されることを特徴とする。
- [0019] 本発明のパラジウム被覆銅ボンディングワイヤにおいて、前記接合面近傍の前記パラジウム濃化接合領域の占有率が25%以上であることが好ましい。
- [0020] 上記の構成のパラジウム被覆銅ボンディングワイヤを用い、フリーエアボールを形成して半導体チップのアルミニウムを含む電極上にボール接合することで形成される本発明のワイヤ接合構造においては、ボール接合の接合面近傍に、上記特定の組成のパラジウム濃化接合領域が形成されるため、第一接合(ボール接合)の接合信頼性を著しく向上させることができる。言い換えると、上記の構成のパラジウム被覆銅ワイヤは、上記ボール接合によってワイヤ接合構造を作製する接合試験を行った場合に、ボール接合の接合面

近傍に、上記の特定の組成のパラジウム濃化接合領域が形成されるというものであり、第一接合（ボール接合）の接合信頼性を著しく向上させることができる。

[0021] 本発明の半導体装置は、半導体チップと、半導体チップ上に設けられた、アルミニウムを含有するアルミニウム電極と、半導体チップの外部に設けられ、金被覆又は銀被覆を有する外部電極と、前記アルミニウム電極と前記外部電極表面を接続するボンディングワイヤとを有する半導体装置であって、前記ボンディングワイヤがパラジウム被覆銅線からなり、前記アルミニウム電極と前記ボンディングワイヤの接合面近傍に、本発明のワイヤ接合構造を有することを特徴とする。

[0022] 本発明の半導体装置は、半導体チップと、半導体チップ上に設けられた、アルミニウムを含有するアルミニウム電極と、半導体チップの外部に設けられ、金被覆又は銀被覆を有する外部電極と、前記アルミニウム電極と前記外部電極表面を接続するボンディングワイヤとを有する半導体装置であって、前記ボンディングワイヤが、上記本発明のパラジウム被覆銅ボンディングワイヤからなることを特徴とする。

[0023] 本発明の半導体装置は、Q F P (Quad Flat Packaging)、B G A (Ball Grid Array) 又は Q F N (Quad For Non-Lead Packaging) であることが好ましい。また、本発明の半導体装置は、車載用途であることが好ましい。

[0024] 本発明の半導体装置の製造方法は、半導体チップと、半導体チップ上に設けられた、アルミニウムを含有するアルミニウム電極と、半導体チップの外部に設けられ、金被覆又は銀被覆を有する外部電極と、前記アルミニウム電極と前記外部電極表面を接続するボンディングワイヤとを有する半導体装置の製造方法であって、前記ボンディングワイヤは、銅を主成分とする芯材と、前記芯材上のパラジウム層とを有し、硫黄族元素を含有するパラジウム被覆銅ボンディングワイヤであって、前記パラジウム被覆銅ボンディングワイヤの銅とパラジウムと硫黄族元素の合計に対してパラジウムの濃度が1.0質量%以上4.0質量%以下であり、硫黄族元素濃度が合計で5質量ppm



以上50質量ppm以下であるパラジウム被覆銅ボンディングワイヤからなり、前記パラジウム被覆銅ボンディングワイヤ先端に、フリーエアボールを形成し、前記フリーエアボールを介して前記パラジウム被覆銅ボンディングワイヤを前記アルミニウム電極にボール接合することで、前記電極上の前記ボール接合の接合面近傍に、パラジウム濃度が、アルミニウムと銅とパラジウムの合計に対して2質量%以上となるパラジウム濃化接合領域を有するワイヤ接合構造を形成し、その後、前記パラジウム被覆銅ボンディングワイヤの前記フリーエアボールから前記ボンディングワイヤの長さ分離間した箇所を前記外部電極表面に第二接合することを特徴とする。

[0025] 本発明の半導体装置の製造方法は、前記接合面近傍の前記パラジウム濃化接合領域の占有率が25%以上であることが好ましい。

[0026] 本明細書において「～」の符号はその左右の数値を含む数値範囲を表す。硫黄族元素は硫黄（S）、セレン（Se）及びテルル（Te）のうち少なくとも1種以上である。

### 発明の効果

[0027] 本発明のパラジウム被覆銅ボンディングワイヤ及びワイヤ接合構造によれば、ボール形成時のボール表面に問題となる大きな引け巣を生じず、ボールボンディングに使用した場合に、高温、高湿の環境においても長期間優れた接合信頼性を安定的に維持することができる。

また、本発明の半導体装置及びその製造方法によれば、高温、高湿の環境においても長期間優れた接合信頼性を安定的に維持することができる。

### 図面の簡単な説明

[0028] [図1]パラジウム濃化接合領域の形成箇所を説明するための図である。

[図2]実施例で観察される問題とならない小さな引け巣を有するフリーエアボールの写真である

[図3]比較例で観察される大きな引け巣を有するフリーエアボールの写真である。

[図4]実施例の、フリーエアボール先端部表面のオージェ（FE-AES）

分析プロフィールである。

[図5]実施例の接合構造の、電解放出形走査型電子顕微鏡／エネルギー分散型X線分光分析（FE-SEM/EDX）プロフィールである。

[図6]実施例の接合構造の他の箇所のFE-SEM/EDXプロフィールである。

[図7]実施形態の半導体装置を示す模式図である。

[図8]実施例の接合構造の電子線マイクロアナライザ（EPMA）画像である。

[図9]接合面近傍にパラジウムが存在しない接合構造のEPMA画像である。

### 発明を実施するための形態

[0029] 以下、本発明の実施形態を詳細に説明する。

図1は、本実施形態のワイヤ接合構造10の一例を示す断面模式図である。図1に示すワイヤ接合構造10は、パラジウム被覆銅ボンディングワイヤをシリコン（Si）基板51上のアルミニウムを含む電極52表面にボール接合して形成される。図1はこのワイヤ接合構造10を、パラジウム被覆銅ボンディングワイヤのワイヤ長手方向の中心線Lを通り中心線Lに平行な面で切断した断面を表している。ワイヤ接合構造10は、ボール接合部20と、接合面21と、上記パラジウム被覆銅ボンディングワイヤからなるワイヤ部22とを有している。ワイヤ部22の線径φはパラジウム被覆銅ボンディングワイヤの線径と等しい。

[0030] ボール接合部20はその上側の第1ボール圧縮部20aと、その下側の第2ボール圧縮部20bから構成される。ボール接合に際しては、パラジウム被覆銅ボンディングワイヤ先端に形成されたフリーエアボールが電極52上に圧接されるところ、第1ボール圧縮部20aは、ボール接合前のフリーエアボールの形状を比較的維持した部位であり、第2ボール圧縮部20bは、フリーエアボールが潰され、変形して形成された部位である。また、表面23は第2ボール圧縮部20bの表面である。図中のX<sub>0</sub>は、第2ボール圧縮部20bの接合面21に平行方向（ワイヤ中心線Lに垂直方向）の最大

幅であり、 $Y$ は第2ボール圧縮部20bの、接合面21に対する最大高さである。 $P_1$ 、 $P_2$ はライン分析部であり、第2ボール圧縮部20bの、接合面21に平行方向の最大幅 $X_0$ を8等分した点のうち、外側の点（各々の端に近い点）を通る、接合面21に垂直な方向（ワイヤ中心線Lに平行方向）である。なお、接合面21を特定し難い場合、 $X_0$ は、第2ボール圧縮部20bの、ワイヤ中心線Lに垂直方向の最大幅で測定しても、同等の値となるため、構わない。 $Y$ はフリーエアボールと電極52の接触点を基準とした最大高さで算出してもよい。なお、ボール接合部20における各部分の大きさや方向などは、測定などの誤差の範囲は当然に許容される。

[0031] 本実施形態のワイヤ接合構造10は、電極52上の接合面21近傍に、パラジウム濃度が、アルミニウムと銅とパラジウムの合計に対して2質量%以上、好ましくは5質量%となるパラジウム濃化接合領域を有する。

[0032] 本実施形態のワイヤ接合構造10において、ワイヤ部22を構成するパラジウム（Pd）被覆銅ボンディングワイヤは、銅を主成分とする芯材と、前記芯材上のパラジウム層とを有する。そして、パラジウム被覆銅ボンディングワイヤは、硫黄族元素を含み、銅とパラジウムと硫黄族元素の合計に対する、パラジウムの濃度が1.0~4.0質量%であり、硫黄族元素を2種以上含む場合に、その濃度が合計で50質量ppm以下である。本発明者等は、ワイヤに含有されるパラジウム濃度を上記濃度に調整した上で、パラジウム被覆銅ボンディングワイヤに所定濃度で硫黄族元素を含有させることで、上記組成のパラジウム濃化接合領域が安定的に形成され、このパラジウム濃化接合領域を有することで、ボール接合の接合信頼性を長期間維持できることを知見して本発明を完成した。

[0033] 本実施形態のワイヤ接合構造10において、ワイヤ部22を構成するパラジウム被覆銅ボンディングワイヤにおいては、ワイヤ全体の銅とパラジウムと硫黄族元素の合計に対して、銅の芯材由来のパラジウム濃度は、1.5質量%以下が好ましい。銅の芯材由来のパラジウムが1.5質量%以下で含有されると、抵抗値を上昇させることなく、第一接合の高信頼性がより得易く

なる。パラジウム被覆銅ボンディングワイヤが、パラジウム層上にその他の層を有しない場合であって、銅の芯材がパラジウムを含む場合、ワイヤ全体としてのパラジウムの濃度は、パラジウム層由来のパラジウム濃度と、銅の芯材由来のパラジウム濃度の合計である。パラジウム層上にその他の層を有しない場合、ワイヤ全体の銅とパラジウムと硫黄族元素の合計に対する、パラジウム層由来のパラジウムの濃度は、1.0～2.5質量%であることが好ましい。本実施形態のパラジウム被覆銅ボンディングワイヤが、パラジウム層上にその他の層を有する場合、パラジウム層から拡散等によってその他の層内に染み出したパラジウムも、パラジウム層由来のパラジウムとしてパラジウム濃度を求めることができる。

[0034] 本実施形態のワイヤ接合構造10においては、ワイヤ部22を構成するパラジウム(Pd)被覆銅ボンディングワイヤが、パラジウムの濃度が1.0質量%以上であり、硫黄族元素を各元素につき所定量含むことで、ボール接合の信頼性を高めることができるので、高温、高湿下においても長期間優れたボール接合性が維持される。パラジウムの濃度が4.0質量%以下、特に、パラジウム層由来のパラジウム濃度が2.5質量%以下であることで、フリーエアーボール(FAB)の引け巣の発生を抑制することができる。このように、パラジウムの濃度が1.0～4.0質量%で、かつ硫黄族元素を各元素につき所定量含むことで、ボール接合の高信頼性と、フリーエアーボール形成時の引け巣発生の抑制とを両立することができる。

[0035] ボール接合の高信頼性を得る観点から、パラジウム層由来のパラジウムの濃度は、1.3質量%以上であることが好ましい。引け巣発生の抑制の点では、パラジウム層由来のパラジウムの濃度は、2.3質量%以下であることが好ましい。

[0036] パラジウム層由来のパラジウム濃度は、ワイヤ全体のパラジウム濃度と銅の芯材中のパラジウム濃度をそれぞれ測定し、これらを用いて算出することができる。具体的には、二次イオン質量分析(SIMS)分析によって次のように分析することができる。まず、測定対象のワイヤをプレスして平坦化

させる。これをSIMS分析装置（例えば、CAMECA製IMS-7f二次イオン質量分析装置）を使用し、銅（Cu）芯材中のパラジウムの濃度測定を行う。上記平坦化させたワイヤの表面のパラジウム層を上記分析装置内でスパッタリングにより除去し、銅を露出させる。銅（Cu）を露出させるために、例えば線径が $10\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ のワイヤでは、パラジウム（Pd）換算で表面から少なくとも $0.5\mu\text{m}$ 以上スパッタリングし、パラジウム層を除去した後、SIMS分析を開始し、深さ方向に $2.0\mu\text{m}$ まで分析する。分析開始点から分析終了点（深さ $2.0\mu\text{m}$ ）までは、例えば100点以上測定を行い、この100点の平均濃度を算出する。分析条件は、例えば、SIMS装置の設定条件として、一次イオン種 $\text{Cs}^+$ 、一次イオン加速電圧 $15.0\text{keV}$ 、一次イオン照射領域約 $30\mu\text{m}\times 30\mu\text{m}$ 、分析領域約 $12\mu\text{m}\times 12\mu\text{m}$ である。SIMS分析は、 $\text{Cs}^+$ 等の一次イオンを用いてスパッタリングにより放出された二次イオンを質量分析計により検出し、元素分析を行うものであるが、パラジウム濃度は、測定したパラジウム（Pd）の二次イオン強度を用いて、パラジウム（Pd）濃度既知の銅（Cu）ワイヤを標準試料として、濃度換算して求めることができる。

[0037] 硫黄族元素は、主にパラジウム層内に含有される。しかしながら、硫黄族元素が極微量であるため、特にパラジウム層が非常に薄い構成では、現状では、各種分析手法により、硫黄族元素の存在箇所とその濃度を正確に測定できないことがあり得る。そのため、硫黄族元素の量は、パラジウム被覆銅ボンディングワイヤ全体に対する量として上記範囲としている。

[0038] パラジウム濃化接合領域は、フリーエアボールと電極とが接触して接合された接合面近傍、すなわち、アルミニウムとパラジウムが共存する領域において、パラジウム、銅及びアルミニウムの合計に対するパラジウムの質量割合が $2.0$ 質量%以上、好ましくは $5.0$ 質量%以上となる所定の範囲として評価することができる。具体的には、上記ボール接合部20の断面の所定の箇所を、ボール接合部20側から接合面21に向けてワイヤ中心線に平行方向に電界放出形走査型電子顕微鏡／エネルギー分散型X線分光分析（F

FE-SEM/EDX)によってライン分析したときに、アルミニウムが0.5質量%を超え95.0質量%以下の範囲内の各測定点で、パラジウム、銅及びアルミニウムの合計に対するパラジウムの質量割合が2.0質量%以上、好ましくは5.0質量%以上となる所定の範囲をパラジウム濃化接合領域として評価することができる。ここで、アルミニウム濃度が0.5質量%を超え95.0質量%以下の範囲で測定する理由は、分析におけるノイズ等の影響でアルミニウムが存在しない箇所の分析値が0質量%にならないことや、アルミニウムのみ箇所の分析値が100質量%にならないことがあるからである。

[0039] このような組成のパラジウム濃化接合領域を有することで、ボール接合部の腐食を抑制することができ、破断や剥離を防止し、接合信頼性を向上させることができる。電極は、例えば、シリコン(Si)母材表面にAl、AlSiCu(例えば、Al-Cu(0.2~0.9質量%) - Si(0.5~1.5質量%))、AlCu(例えば、Al-Cu(0.2~0.9質量%))などの電極材料を被覆して形成される。また、ボール接合時の電極の温度は例えば140~200℃である。

[0040] パラジウム濃化接合領域におけるパラジウム濃度は高い方がよく、例えばFE-SEM/EDXのライン分析の各測定点において、50.0質量%以下、通常30.0質量%以下、あるいは20質量%以下である。

[0041] ここで、例えば、上述のライン分析において、線径が10~30μmのワイヤでは、例えば、FE-SEM/EDX分析の濃度プロファイルにおける、アルミニウム、パラジウム及び銅の合計を100質量%とした場合に、パラジウム濃度が2.0質量%以上の範囲が50nm以上あればパラジウム濃化接合領域が存在すると評価できる。

[0042] 接合面21内におけるパラジウム濃化接合領域の占有率は、切断面におけるパラジウム濃化接合領域の接合面21方向の幅の、ボール接合部の最大幅(図1で示すX<sub>0</sub>)に対する割合として次のように算出することができる。上記と同様の方法で、図1に示すような切断面を形成した後、この切断面を電

子線マイクロアナライザ（EPMA）の面分析（例えば、加速電圧15kV、照射電流290nA）によって観察する。この観察画像内で、パラジウム（Pd）の強度として、パラジウム濃度がアルミニウムと銅とパラジウムの合計に対して2.0質量%以上の箇所よりも高く検出される部分を、パラジウム濃化接合領域を反映しているとみなして、その強度が強くなっている部分の幅の合計 $X_1$ を測定する。この幅 $X_1$ はワイヤ中心線Lに垂直方向の幅として測定する。切断面における第2ボール圧縮部20bの最大幅 $X_0$ と、パラジウム濃化接合領域が検出された範囲の幅の合計（合計幅 $X_1$ ）とを測定し、占有率を $(X_1/X_0) \times 100$ （%）として算出する。なお、第2ボール圧縮部20bの電極側（図1の下側）で直接電極に接合していない曲線部は、曲線部を最大幅 $X_0$ に投影させた幅を測定することでパラジウム濃化接合領域の占有率を算出することができる。

[0043] 実施形態のパラジウム濃化接合領域を形成することで、ボール接合部の腐食を抑制し、また、長期使用によるボール接合部の破断や剥離を防止し、接合信頼性を向上させることができる。さらに、パラジウム被覆銅ボンディングワイヤが上記の所定の濃度で各硫黄族元素を含有することで、後述するようなボール接合条件の範囲内でどのような条件を採った場合も、安定的にパラジウム濃化接合領域を形成することができる。そのため、例えば、ボール形成条件を操作すれば、ボール接合部に上記のようなパラジウム濃度を実現できるという従来のものに比べて接合信頼性向上効果が著しい。

[0044] また、ワイヤ接合構造における電極とフリーエアボールとの接合面21近傍における、上記組成のパラジウム濃化接合領域の占有率が25%以上であることが好ましい。これにより、優れた高信頼性を維持できる。パラジウム濃化接合領域の接合面内の占有率は、50%以上がより好ましく、75%以上がさらに好ましい。

[0045] パラジウム濃化接合領域の分析方法を、接合対象として純アルミニウム電極を採用した場合を例に、詳細に説明する。アルミニウムとアルミニウム以外の元素を含む電極を用いる場合も同様である。パラジウム被覆銅ボンディ

ングワイヤを用いてフリーエアボールを形成し、アルミニウム電極上にボールボンディングする。ボール接合部をワイヤ長手方向の中心線Lに平行な面が露出するように切断する。これにより、図1に示すような切断面が得られる。この切断面を、ワイヤ側の所定箇所から接合面21に略垂直方向（深さ方向）にライン分析する。ライン分析としては、上記したFE-SEM/EDXが好適である。なお、当該分析に係る切断面は、図1に示すように、ワイヤ長手方向の中心線Lを含むか、中心線Lにできるだけ近づけるように形成することが好ましい。

[0046] ボール接合部の切断面は次のように作成することができる。リードフレームとして、例えばPBGA32PINフレームを用い、このフレーム中央部に略正方形の半導体チップを接合する。半導体チップ上のアルミニウム電極とフレーム上の外部電極を、パラジウム被覆銅ボンディングワイヤによってワイボンディングして測定サンプルを作成する。この、半導体チップ上にあるアルミニウム電極にパラジウム被覆銅ボンディングワイヤワイヤをボール接合（第一接合）し、リードフレームにウェッジ接合（第二接合）する。通常チップには、多くの電極が複数列に列設されているので、例えばそのうちの1列（8個）の電極にボンディングワイヤを等間隔で接合し、他の3列（3辺）も同様に接合する。合計で32個のアルミニウム電極にボール接合する。リードフレームへのウェッジ接合を含めると合計で32組のワイヤボンディングとなる。

[0047] フリーエアボールの形成条件は、例えば、パラジウム被覆銅ボンディングワイヤの線径が10~30 $\mu$ mである場合に、放電電流値が30~90mA、フリーエアボール径がワイヤ線径の1.5~2.3倍となるようにアーク放電条件を設定する。ボンダー装置は、例えば、ケー・アンド・エス社製のボンダー装置（全自動Cu線ボンダー；IConnProCuPLUS）などの市販品を使用することができる。当該ボンダー装置を使用する場合、装置の設定として放電時間が50~1000 $\mu$ s、EFO-Gapが25~45mil（約635~1143 $\mu$ m）、テール長さが6~12mi



1 (約152~305  $\mu\text{m}$ )であることが好ましい。当該ボンダー装置以外のその他のボンダー装置を用いる場合、上記と同等の条件、例えばフリーエアボール径が上記と同等の大きさになる条件であればよい。また、ワイヤ先端部を窒素と水素の混合ガス雰囲気又は窒素ガス雰囲気にするために、上記のガスをガス流量が0.2~0.8 L/分、好ましくは0.3~0.6 L/分で吹き付ける。フリーエアボール形成時のガスは、窒素95.0体積%と水素5.0体積%の混合ガスであることが好ましく、フリーエアボール径は狙い値として上記の範囲であればよい。

[0048] また、ボール接合条件（第一接合の条件）は、例えばワイヤ線径 $\phi$ が18  $\mu\text{m}$ でボール径が33  $\mu\text{m}$ のフリーエアボールを形成したものについては、第2ボール圧縮部20bの高さYが略10  $\mu\text{m}$ 、第2ボール圧縮部20bの接合面21に略平行方向の最大幅 $X_0$ が略40  $\mu\text{m}$ となるように、ボンダー装置にて調節することができる。具体的には、ボンダー装置の設定として、ボール圧着力7.5 gf、超音波印加出力70 mA、ボール圧着時間15 ms、圧着温度150°Cなどである。また、第二接合の条件は、例えば、スクラブモードで、圧着力70 gf、圧着時間20 ms、圧着温度150°C、周波数200 kHz、振幅3.0  $\mu\text{m}$ 、サイクル2回である。なお、第一接合部から第二接合部までのループ長さは2.0 mmにてボンディングすることができる。

[0049] 次に、上記で形成された合計32組の接合部を含む半導体チップを封止樹脂によってモールド機でモールドする。モールドが固まったらモールドした部分をフレームからカットし、さらに、モールド部分の中にあるボール接合部の一列（一辺）の近傍を切断する。切断したモールドは円筒状の型（かた）にボール接合部の断面（図1に示すような断面。）が研磨できる方向に置き、埋め込み樹脂を流し込み硬化剤を添加して硬化させる。そのあと、この半導体チップ入の硬化させた円筒状の樹脂をなるべくボール接合部の中心付近が露出するように研磨器にて粗研磨する。おおよそボール接合部の中心断面近くまで研磨したら、最終研磨仕上げおよびボール中心部を含む面（ワイ

ヤ部の中心線Lを通り、中心線Lに平行な面)がちょうど露出して分析面の位置になるようにイオンミリング装置にて微調整する。ワイヤ部断面のワイヤ幅がワイヤ直径の長さになれば切断面がボール中心部を含む面になっている目安となる。切断面を分析する面として、その所望の箇所を、電解放出形走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型X線分光分析(FE-SEM/EDX)によって、ボール側から電極側に向けてライン分析する。ライン分析条件は、例えば、加速電圧6 keV、測定領域 $\phi 0.18 \mu\text{m}$ 、測定間隔 $0.02 \mu\text{m}$ である。

[0050] 例えば、EPMA測定(面分析)では、通常、測定対象の元素の存在率を、測定対象に電子線を照射したときに当該元素から発せられるX線強度として測定し、その強度をEPMA画像上で色彩に反映させたカラーマッピングで表示するのが一般的である。つまり、測定対象の元素が存在しない点は真っ黒に表示され、元素の存在確率が高い順に一例として「白、赤、黄、緑、青、黒」などのグラデーションで表示される。このようなEPMA画像の接合面21近傍において、最もパラジウム強度が小さい点、すなわち、EPMA画像上に真っ黒ではないがパラジウムによる強度が観測される箇所のなかで一番暗い箇所(黒に近い青色の箇所)において、パラジウム濃度が2.0質量%以上あれば、それ以外に表示される上記の箇所よりも強度の強い色彩で表示される領域をパラジウム濃化接合領域として特定することができる。また、ライン分析とEPMA画像(面分析)の結果を重ね合わせて、ライン分析でパラジウム濃度が2.0質量%あるいはこれ以上に観測された、EPMA上の測定点と強度が同等かそれ以上の箇所を、強度差(画像上での色彩)として識別できる設定にするか、目視で判定する。これにより、パラジウム濃化接合領域の有無および占有率が算出できる。なお、パラジウム濃化接合領域の占有率を算出する場合において、EPMAのカラーマッピング画像を用いるが、画像を拡大すればするほどパラジウム濃化接合領域が「疎」な状態に見えてしまうことがあるので、少なくともボールの第2ボール圧縮部が1枚の画像に収まる程度の倍率で占有率を算出するのが好ましい。

[0051] また、接合面 21 内にパラジウム濃化接合領域を有することの効果は、上述のライン分析部 ( $P_1$ 、 $P_2$ ) における濃度分析によって評価できる。つまり、上述したように、図 1 において、第 2 ボール圧縮部 20b の接合面に略平行方向の最大幅  $X_0$  を 8 等分した点のうち外側の点 (端に近い各々の点) を通り、接合面 21 に垂直方向の直線を 2箇所 のライン分析部  $P_1$ 、 $P_2$  として、それぞれ上記同様に FE-SEM/EDX によって、ボール側から電極側に向けライン分析する。このとき各々のライン分析部  $P_1$ 、 $P_2$  において、パラジウム濃度が、アルミニウムと銅とパラジウムの合計に対して 2 質量%以上となるパラジウム濃化接合領域が検出されれば、接合面 21 近傍にパラジウム濃化接合領域が存在するとみなすことができ、これによって、接合信頼性を長期にわたって維持すると評価できる。封止樹脂等からのハロゲン元素や水分は、ボール接合面近傍の両端、すなわち、ボールと電極の接合部の際付近のわずかな隙間等から浸入してくる可能性が高いため、両端付近に耐腐食性の高いパラジウム濃化接合領域があることがハロゲン等の浸入を阻止するという意味で非常に重要な役割を果たすからである。

[0052] パラジウム被覆銅ボンディングワイヤは、これを用いて形成したフリーエアボールの先端部分 (ワイヤネック部と反対側のフリーエアボールのおおよそ先端部分) の表面から 5.0nm 以上 100.0nm 以下の深さ方向の範囲で、銅とパラジウムの合計に対して、パラジウムを平均で 6.5~30.0 原子%含むパラジウム濃化領域が観測されることが好ましい。

[0053] このようなパラジウム濃化領域を有していれば、ボール表面近傍全体又は先端部分を含む部分的範囲にパラジウムリッチな状態となったパラジウム濃化領域が層状に形成されていると推定できる。パラジウム濃化領域に含有されるパラジウムは、芯材由来であっても、パラジウム層由来であっても、両者であってもよい。このようなパラジウム濃化領域が形成されると、ボール接合の接合信頼性を向上させるとともに、フリーエアボールの引け巣の発生を抑制できるという優れた効果が得られる。具体的には、本実施形態のパラジウム被覆銅ボンディングワイヤによれば、高温、高湿の環境においても

長期間優れた接合信頼性を維持することができる。パラジウム濃化領域のパラジウム濃度は7.0~25.0原子%であることが好ましく、この範囲であると、さらに、チップダメージを抑制して、半導体装置の歩留まりを向上させることができる。パラジウム濃化領域は、後述するように、オージェ（FE-AES）分析によって観測することができる。

[0054] 本実施形態のパラジウム被覆銅ボンディングワイヤは、典型的には、パラジウム層中に上記特定の量で硫黄族元素を含有することで、パラジウム濃化領域を形成することができる。

[0055] 本実施形態のパラジウム被覆銅ボンディングワイヤを用いてフリーエアボールを形成すると、ボール溶融時に、パラジウムの大部分がボール内部に拡散吸収されずに表面近傍に残る。この表面近傍に残ったパラジウムが、凝固後のボール表面にパラジウム濃化領域を形成する。そのため、パラジウム濃化領域は、凝固前のフリーエアボール表面近傍に残ったパラジウムの痕跡として上記組成を有する。アルミニウム電極との接合に際して、フリーエアボールの、電極との接合箇所にパラジウム濃化領域があることで、ボール接合（第一接合）の接合信頼性を高めることができる。

[0056] 上記のような、フリーエアボール表面に残ったパラジウムの痕跡として、実施形態における所定の組成のパラジウム濃化領域を形成する構成のパラジウム被覆銅ボンディングワイヤによれば、フリーエアボール形成時における引け巣を防止することができる。また、上記のようなパラジウム濃化領域を有するフリーエアボールを介してアルミニウム等の電極にボール接合されることで、ボール接合の信頼性を極めて高めることができる。

[0057] フリーエアボールは、上述のとおり、例えば次の条件で形成される。パラジウム被覆ボンディングワイヤの線径が10~30 $\mu\text{m}$ 、好ましくは15~25 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは18~20 $\mu\text{m}$ である場合に、放電電流値が30~90mA、フリーエアボール径がワイヤ線径の1.5~2.3倍となるようにアーク放電条件を設定する。ボンダー装置は、例えば、ケー・アンド・エス社製のボンダー装置（IConn ProCu PLUS）などの

市販品を使用することができる。当該ボンダー装置を使用する場合、装置の設定として放電時間が50～1000 $\mu$ s、EFO-Gapが25～45mil（約635～1143 $\mu$ m）、テール長さが6～12mil（約152～305 $\mu$ m）であることが好ましい。当該ボンダー装置以外のその他のボンダー装置を用いる場合、狙いのボール径に応じて装置の設定条件を調整し、上記同様のボール径を得ればよい。また、ワイヤ先端部を窒素と水素の混合ガス雰囲気又は窒素ガス雰囲気にするために、上記のガスをガス流量が例えば0.2～0.8L/分、好ましくは、0.3～0.6L/分、より好ましくは0.5L/分で吹き付ける。フリーエアボール形成時のガスは、窒素95.0体積%と水素5.0体積%の混合ガスであることが好ましく、フリーエアボール径は狙い値として上記の範囲とするのがよい。

[0058] そのため、所定のワイヤについて、パラジウム濃化領域を形成するか否かを観測する際には、上記範囲のうち代表して、放電電流値が65mA、ボール径がワイヤ線径の1.8 $\pm$ 0.3倍で、窒素と水素の混合ガスの存在下で形成したフリーエアボールによって上記濃化領域を測定してもよい。ボール径は狙い値又は実測値であるが実測値であることが好ましい。

[0059] パラジウム濃化領域をFE-AES分析によって測定する場合の測定条件は代表的には、線径が10～30 $\mu$ m、好ましくは15～25 $\mu$ m、より好ましくは18～20 $\mu$ mのワイヤでは、FE-AES電子分光装置によってフリーエアボールの先端部を表面から深さ方向に100.0nmまで分析する。この時の測定条件は、例えば、FE-AES電子分光装置の設定として、一次電子線の加速電圧10kV、電流50nA以下（好ましくは50nA）、アルゴンイオンスパッタの加速電圧1kV、スパッタ速度2.5nm/分（SiO<sub>2</sub>換算）である。設定値から算出される測定領域の面積は15 $\mu$ m<sup>2</sup>以上20 $\mu$ m<sup>2</sup>以下であり、例えば、略円形又は略正方形とする。具体的には、測定領域は直径5 $\mu$ mの略円形、あるいは4 $\mu$ m $\times$ 4 $\mu$ mの略正方形を用いることができる。なお、設定値である分析領域は、上記の面積で外周長さがより小さくなる領域、例えば正方形あるいは円形が好ましい。より具

体的には、少なくとも分析領域の外周線により形成される平面図形の重心から、外周線までの最大距離が $3\mu\text{m}$ 以下になるように調整するほうが、より適正な分析が可能となる。分析精度を上げるために、オージェ分析は深さ方向に均等な間隔の9点以上で行い、その平均値として算出する。また、測定領域は、試料の傾きを考慮せず、ビームが所定の平面に垂直に照射されたと仮定した領域として評価することができる。

[0060] パラジウム濃化領域は、この表面から $5.0\sim 100.0\text{nm}$ の深さのFE-AESプロファイルにおいて、銅とパラジウムの合計に対して、パラジウムが平均で $6.5\sim 30.0$ 原子%となる領域として測定することができる。このとき、測定箇所によっては、パラジウムが $6.5\sim 30.0$ 原子%となる領域が連続しないこともありうるが、このような場合には、パラジウムが $6.5\sim 30.0$ 原子%となる領域を全て含む範囲をパラジウム濃化領域として特定することができる。なお、FE-AESプロファイルには、付着物などによるノイズが含まれ得るため、表面からの深さが $5.0\text{nm}$ の箇所から中心に向けて測定するものとしている。

[0061] 上記実施形態のパラジウム被覆銅ボンディングワイヤを用いると、フリーエアボールのパラジウム濃化領域のパラジウム濃度は、表面から深さ方向に略一定であるか、パラジウム濃度が漸減する態様で形成されるのが通常である。そのため、パラジウム濃化領域は、 $5\text{nm}$ 以上 $300\text{nm}$ 以下の範囲が好ましく、 $400\text{nm}$ 以下の範囲がより好ましい。つまり、表面から該好ましい厚さの範囲内の、パラジウムの平均濃度が上記特定の濃度であるパラジウム濃化領域が観測されることが好ましい。パラジウム濃化領域が厚い方が、接合信頼性向上効果が得易くなるためである。一方、パラジウム濃化領域の厚さは、ワイヤ全体に対するパラジウム濃度が上記特定の濃度であるため、ワイヤ径が $10\sim 30\mu\text{m}$ であるときに、概ね $1.5\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1.0\mu\text{m}$ 以下に抑えられると考えられる。パラジウム濃化領域が上記の厚さに抑えられるので、半導体チップにダメージを与えにくくなる。

[0062] 次に、本実施形態のパラジウム被覆銅ボンディングワイヤの構成について

説明する。

本実施形態のパラジウム被覆銅ボンディングワイヤにおける芯材は、銅を主成分として構成される銅又は銅合金である。ここでの主成分は、量又は特性において中心的であることを意味し、含有量であれば少なくとも50.0質量%である。主成分としての特性は、その構成に求められる特性であり、例えば、銅の芯材ではワイヤの破断力や伸び率等の機械的性質である。主成分は、例えば、このような特性に中心的に影響を与える成分といえることができる。

[0063] 銅の芯材は、銅(Cu)以外にも、不可避不純物や添加元素などの微量元素を含んでいてもよい。添加元素は、一般的にパラジウム被覆銅ボンディングワイヤの、耐酸化性、強靱性などの特性向上等を目的として微量に添加される元素である。このような微量元素は、例えば、P、Au、Pd、Pt、Ni、Ag、Rh、In、Ga、Fe等である。銅の芯材中の微量元素の割合は3.0質量%以下であることが好ましく、1.5質量%以下であることがより好ましい。銅の芯材中の微量元素濃度は、3.0質量%を超えるとワイヤの伸線加工性が悪化したり、比抵抗が上昇する、またはボール接合時にチップダメージを生じるなどのおそれがある。

[0064] 銅中の微量元素やワイヤに含有される元素の含有割合は、誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析等の化学分析で測定されるのが一般的であるが、これに限定されない。例えば銅の芯材中に被覆層と同種の金属元素が含有される場合、当該金属元素の含有割合は、上記銅芯材中のパラジウムと同様にSIMS分析によって測定することができる。

[0065] パラジウム層は、ワイヤの表面から深さ方向のオージェ(FE-AES)分析プロファイルにおいて、銅とパラジウムとの合計に対してパラジウムの割合が50.0原子%となる箇所からパラジウム層表面までの領域として分析することができる。パラジウムの割合が50.0原子%となる箇所が銅の芯材とパラジウム層との境界である。パラジウム層が薄いことで、FE-AES分析によってもパラジウム層の厚さや特定の箇所のパラジウムの存在割

合を明確に測定することが困難な場合には、FE-AES分析にさらに、透過型電子顕微鏡／エネルギー分散型X線分光分析（TEM／EDX）による分析や、球面収差補正透過型電子顕微鏡／エネルギー分散型X線分光分析（STEM／EDX）による分析、原子番号コントラスト像（HAADF像）などを適宜併用してもよい。

[0066] パラジウム層の厚さは、パラジウム被覆銅ボンディングワイヤの線径にもよるが、線径が10 $\mu$ m～30 $\mu$ mでは、0.020 $\mu$ m以上0.150 $\mu$ m以下であることが好ましく、0.030 $\mu$ m以上0.130 $\mu$ m以下であることがより好ましい。パラジウム層の厚さは上記範囲内で均一であるほうがボンディングワイヤを接合したときの耐リーニング性やループ高さの安定性などループ特性の品質が向上するためである。パラジウム層の厚さの測定手法としては上述したFE-AES分析を用いることができ、上述と同様に、測定精度を上げるために、TEM／EDXによる分析、STEM／EDXによる分析、HAADF像などを適宜併用してもよい。

[0067] 本実施形態のパラジウム被覆銅ボンディングワイヤは、硫黄族元素（硫黄、セレン及びテルルの1種以上）を含み、硫黄族元素を2種以上含む場合、ワイヤ全体に占める硫黄族元素濃度が合計で50質量ppm以下である。ワイヤ全体に占める硫黄族元素濃度が合計で5質量ppm以上であることが好ましく、これによりボール接合の信頼性が得易い。ボール接合の信頼性の観点から、ワイヤ全体に占める硫黄族元素濃度の濃度は、合計で6質量ppm以上が好ましい。また、硫黄族元素濃度が50質量ppmを超えると、パラジウム層が脆くなり、伸線加工中のパラジウム層に割れが生じたり、その割れが起点となってワイヤが断線したりして伸線加工性が悪くなる。伸線加工性を向上させるために、硫黄族元素濃度は、45質量ppm以下が好ましく、41質量ppm以下がより好ましい。

[0068] 本実施形態のパラジウム被覆銅ボンディングワイヤは、上記硫黄族元素の中でも、硫黄（S）濃度がワイヤ全体の5質量ppm以上であり、6質量ppm以上であることが好ましい。硫黄（S）濃度が5質量ppm以上である



ことで、ボール接合の信頼性を高めることができる。一方、硫黄（S）濃度はワイヤ全体の12質量ppm以下であり、これを超えるとパラジウム層が脆くなり、パラジウム層に割れが生じたり、その割れが起点となってワイヤが断線したりして伸線加工性が悪化する。硫黄（S）濃度はワイヤ全体の10質量ppm以下であることが好ましい。

[0069] また、セレン（Se）濃度がワイヤ全体の5質量ppm以上であり、6質量ppm以上であることが好ましく、8質量ppm以上であることがより好ましい。セレン（Se）濃度が5質量ppm以上であることで、ボール接合の信頼性を高めることができる。一方、セレン（Se）濃度はワイヤ全体の20質量ppm以下であり、これを超えるとパラジウム層が脆くなり、パラジウム層に割れが生じたり、その割れが起点となってワイヤが断線したりして伸線加工性が悪化する。セレン（Se）濃度はワイヤ全体の15質量ppm以下であることが好ましい。

[0070] また、テルル（Te）濃度がワイヤ全体の15質量ppm以上であり、16質量ppm以上であることがより好ましい。テルル（Te）濃度が15質量ppm以上であることで、ボール接合の信頼性を高めることができる。一方、テルル（Te）濃度はワイヤ全体の50質量ppm以下であることが好ましく、これを超えるとパラジウム層が脆くなり、パラジウム層に割れが生じたり、その割れが起点となってワイヤが断線したりして伸線加工性が悪化する。テルル（Te）濃度はワイヤ全体の45質量ppm以下であることが好ましく、41質量ppm以下であることがより好ましい。

[0071] 本実施形態で使用するパラジウム被覆銅ボンディングワイヤは硫黄族元素濃度が合計で50質量ppm以下の範囲で、硫黄、セレン、テルルのいずれかが上記濃度範囲を満たしていれば、硫黄族元素を1種のみ含んでも、2種以上含んでもよい。このように、パラジウム被覆銅ボンディングワイヤが、上記の濃度で各硫黄族元素を含有することで、ボール接合部に上記のパラジウム濃化接合領域をボール形成条件によらずに安定的に形成しやすく、接合信頼性が著しく向上され得る。

[0072] 本実施形態のパラジウム被覆銅ボンディングワイヤは、パラジウム層上にパラジウム以外の金属からなる第二層を有していてもよい。第二層の金属は純金属であっても、2種以上の金属が混ざり合った合金であってもよい。パラジウム被覆銅ボンディングワイヤがパラジウム層上に第二層を有する場合、パラジウム層と第二層の境界は、第二層の主成分金属濃度が最大濃度に対して50.0%となる部分として測定することができる。第二層表面上に第三層、第四層を有する場合にも上記に準じて分析することができる。

[0073] 本実施形態のパラジウム被覆銅ボンディングワイヤはパラジウム層以外の層として、最外層に金の層を有することが好ましい。本実施形態のパラジウム被覆銅ワイヤは、金の層を有することで、第二接合の接合性を向上させるとともに、伸線加工時のダイス摩耗を低減することができる。金の層は、金を主成分として形成される層である。金の層はパラジウム層表面にわたって形成されていれば、その一部が途切れていてもよく、金の層中にパラジウムが含有されていても構わない。金の層中にパラジウムが含有される場合、パラジウム濃度は厚さ方向に均一であっても表面に向かって減衰する濃度勾配を有していてもよい。また、金の層が2種以上の金属が混ざり合った合金で構成される場合、金の層は本発明の効果を損なわない限り、パラジウムと金以外にも銀、銅などを含んでいてもよい。この場合の金の層中のパラジウム以外の金属元素の量は、例えば、50.0質量%未満である。

[0074] 本実施形態のパラジウム被覆銅ボンディングワイヤは金の層を有する場合、ワイヤ全体に占める当該金の層由来の金の濃度が0.01質量%以上であることが好ましく、0.05質量%以上であることがより好ましい。金の層由来の金の濃度が0.01質量%以上であると、第二接合性が良好となりやすく、伸線加工時のダイス摩耗を低減しやすい。ワイヤ全体に占める金の層由来の金の濃度は0.20質量%以下であることが好ましく、0.15質量%以下であることがより好ましい。金の層由来の金の濃度が0.20質量%以下であればワイヤ性能に悪影響を及ぼしにくく、また、フリーエアボールの真球性を損ないにくい。なお、銅の芯材に金を含む場合にはワイヤ全体

としての金の濃度は、上記金の層由来の金の濃度と銅の芯材中の金の濃度の合計である。そのため、金の層由来の金の濃度を測定する場合には、ワイヤ全体の金の濃度と銅の芯材中の金の濃度をそれぞれ測定し、これらを用いて金の層由来の金の濃度を算出することができる。金の層由来の金の濃度は具体的には上記パラジウム層由来のパラジウム濃度と同様にSIMS分析によって測定することができる。

[0075] 金の層の厚さは、パラジウム被覆銅ボンディングワイヤの線径にもよるが、8 nm以下であることが好ましく、5 nm以下であることがより好ましい。金の層の厚さが8 nm以下であると、金の層を有する場合にも、フリーエアボールの真球性を損なうことなく、ボール接合の高信頼性を維持し易い。金の層の厚さの下限は特に限定されないが、後述する濃度換算の平均膜厚で、1 nm以上であれば十分である。金の層の厚さの測定手法としては、パラジウム層と同様に、FE-AES分析を用いることができる。

[0076] なお、金の層の厚さは、ワイヤ全体に占める金の濃度が上記した好ましい範囲であると、著しく薄くなる。このように金の層の厚さが著しく薄くなる場合には、現状では、金の層の厚さを一般的な測定手法で正確に測定することが困難である。そのため、金の層の厚さが著しく薄くなる場合には、金の層の厚さを、ワイヤ全体に占める金の濃度をとワイヤ線径を用いて算出される濃度換算平均膜厚で評価することができる。この濃度換算平均膜厚は、金の濃度と金の比重から単位長さ当たりの金の質量を算出し、ワイヤ断面が真円であり、金が最表面に均一に存在すると仮定してその膜厚を求める方法や、めっき線径での金被覆の厚さ（設計値でよい。）と最終線径を用いて比例計算する方法がある。

[0077] ここで、上記実施形態の構成によりボール接合の信頼性と引け巣発生の抑制とを両立することができる理由は、一例として次のように推測される。ボール接合においては、放電トーチからワイヤ先端にアーク放電を形成し、アーク電流の熱によりボール先端が溶融し、フリーエアボールが形成される。このとき、これまでの、ボール接合部のパラジウム濃度が高くないパ

ラジウム被覆銅ワイヤでは、アーク入熱により溶融したワイヤの金属及び添加元素がフリーエアボールを形成する過程で、ワイヤの外側のパラジウムが溶融ボール内部に拡散吸収される。このような従来のワイヤがアルミニウムを含む電極上にボール接合されると、接合面近傍がパラジウムリッチにならないため、アルミニウムを含む電極とボール接合部との接合界面に銅とアルミニウムの金属間化合物、例えばCu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>などが腐食されやすくなる。

[0078] 半導体製品では、ワイヤボンディングの全体が樹脂などにより封止されるのが通常である。この封止樹脂由来の塩素、臭素等のハロゲン元素や、雰囲気中からの水分や硫黄等がボール接合界面に侵入し、ボール接合界面の銅とアルミニウムの金属間化合物を腐食することが問題となっている。そして、半導体素子の雰囲気が高温高湿になるほど腐食が拡大される傾向である。ボール接合界面の腐食が進むとボール接合界面が剥離や破断を起こし、電気抵抗の上昇を招き、通電不良が生じることが問題となる。

[0079] これに対し、本実施形態の、特定の組成及び構成のワイヤでは、フリーエアボールの形成過程で溶融ボール内へのパラジウムの拡散吸収が抑制され、吸収されないパラジウムがボール表面近傍に濃縮分布してボール表面を覆うと考えられる。この吸収されないパラジウムがフリーエアボールの表面を覆った状態で、アルミニウムを含む電極上にボール接合されると、接合界面において耐腐食性の強いパラジウムがリッチな状態となる。そのため、銅とアルミニウムの金属間化合物の形成が抑制され、また、外部から侵入するハロゲン（特に塩素）、硫黄、水などによる腐食が抑えられると推測される。その結果、ボール接合の信頼性が向上し、特に高温高湿の条件における信頼性を著しく向上させることができる。このような観点から、ボール接合の信頼性を向上させる範囲としてワイヤ中のパラジウム濃度の下限を決定した。

[0080] 特に、パラジウム被覆銅ボンディングワイヤのパラジウム層を形成する際に、パラジウム被覆材料に、所定濃度となるような硫黄族元素を含有させると、フリーエアボール表面のパラジウム濃化領域が極めて安定的に形成さ

れる。また、硫黄族元素の所定量の存在により、パラジウム濃化領域が、アルミニウム電極との接合時に至るまで、フリーエアボール表面に安定的に維持され、実施形態のパラジウム濃化接合領域を形成しやすいと考えられる。そのため、ワイヤ部に上記のとおり硫黄族元素を含有するパラジウム被覆銅ボンディングワイヤを用いたワイヤ接合構造によれば、高温高湿下での接合信頼性を著しく向上させることができる。

[0081] 一方で、上述したように、フリーエアボール表面をパラジウムリッチにした構成であっても、過酷な条件下での使用を目指す場合、しばしば接合信頼性の向上が得られないことがあった。その理由は、ワイヤボンディングの第二接合対象物は表面に金めっきや銀めっき等が施されている場合が多いところ、このめっき由来の金や銀が、ワイヤボンディングの第二接合後にワイヤを切断した際に、ワイヤのテール部（引きちぎったワイヤの端部）に付着し、引け巣の原因になると考えられる。

[0082] 「引け巣」は、凝固後のフリーエアボール表面に観察されるしわ状の溝である。凝固後のフリーエアボール表面に引け巣がある場合、半導体チップ上の電極におけるボール接合の接合面の、上記溝に対応する箇所に空隙が生じる。そのため、空隙の大きさによっては、この空隙を起点として経時的に接合面の接合強度が弱くなったり、腐食が生じやすくなり、接合信頼性を低下させると考えられる。

[0083] ここで、発明者らは鋭意研究した結果、上記の引け巣の中にも、問題になる大きな引け巣と問題にならない小さな引け巣があることが分かった。つまり、凝固後のフリーエアボールの表面に、所定の大きさ以上の引け巣がある場合、電極とボール接合部との界面の空隙が大きくなりやすく、これに起因する接合信頼性の低下が著しい。これに対し、上記大きさよりも小さい引け巣であれば、空隙が小さいため接合信頼性への影響は問題とならない。このような問題とならない引け巣の大きさとしては、引け巣のSEM観察写真において、引け巣の最大長がワイヤの直径の3分の2以下の長さであればよい。例えばワイヤの直径が $18\mu\text{m}$ の場合、引け巣の最大長が $12\mu\text{m}$ を超

える長さの引け巣を、問題となる大きな引け巣として十分に判別することができる。この大きさ以下の引け巣では、接合信頼性への影響はほとんどないと推定される。

[0084] そして、問題となる大きな引け巣が生じる原因は、フリーエアボールの表面を覆うパラジウム濃化領域（実際にはパラジウムと銅の混合された領域）のパラジウム濃度に依存することを見出した。すなわち、フリーエアボール表面のパラジウム濃化領域のパラジウム濃度がある一定の濃度を超えると、パラジウム濃化領域が凝固するときは、まだボール内部が軟化状態であるため、フリーエアボール表面付近の金の付着した箇所と、金の付着のない領域との組成の差などの要因により、凝固速度の差が広がって、金の付着部が最終凝固部分となる。そして溶融ボールが固体になるとき、収縮が集中する金の付着部分がボール内側まで収縮し、問題となる大きな引け巣になると推定した。これは、テール部に銀が付着する場合も同様である。

[0085] 反対に、パラジウム濃化領域のパラジウム濃度が十分に低いと、パラジウム濃化領域とボール内部の銅の凝固との時間差が小さくなると考えられる。その結果、金が付着していたとしても、ボール内側まで収縮しないので、問題となるような大きな引け巣は生じない。このような観点でフリーエアボールの表面のパラジウム濃度の上限を決定した。フリーエアボールに大きな引け巣が生じた状態で、アルミニウムを含む電極上にボール接合されると、電極とボール接合部との界面に空隙が生じる。その結果、ボール接合界面の接合強度が弱くなったり、腐食が生じやすくなることが問題である。

[0086] パラジウム被覆銅ボンディングワイヤ中の硫黄族元素は、上述したフリーエアボール表面近傍のパラジウム分布領域の形成に寄与する。硫黄族元素は銅との反応性が高いため、主としてワイヤの金属が溶融する初期の段階で、銅とパラジウムの接触する領域に集中すると考えられる。この銅とパラジウムの接触領域に集中した硫黄族元素と銅との反応生成物が、パラジウムの溶融銅中への溶け込みを遮蔽すると考えられる。このような観点で硫黄族元素量が決定されている。

[0087] 上記の効果を得るために、パラジウム被覆銅ボンディングワイヤ全体に含有される硫黄族元素の50.0%以上は、パラジウム被覆銅ボンディングワイヤの表面から、パラジウムと銅の合計に対してパラジウムが50.0原子%となる部位との間に含有されることが好ましい。これにより、フリーエアーボール表面近傍のパラジウム分布領域が形成しやすくなると考えられ、ボール接合の接合信頼性をさらに向上させることができる。

[0088] 次に本実施形態のパラジウム被覆銅ボンディングワイヤの製造方法について説明する。

本実施形態のパラジウム被覆銅ボンディングワイヤは、芯材となる銅を主成分とする銅線材表面にパラジウムが被覆され、伸線加工及び、必要に応じて熱処理されることで得られる。パラジウム被覆後に金が被覆されてもよく、また、パラジウム又は金が被覆された後に、段階的に伸線や、熱処理が施されてもよい。

[0089] 芯材として銅を用いる場合、所定の純度の銅を溶解させ、また、銅合金を用いる場合、所定の純度の銅を添加元素とともに溶解させることで、銅芯材材料又は銅合金芯材材料が得られる。溶解には、アーク加熱炉、高周波加熱炉、抵抗加熱炉、連続鑄造炉等の加熱炉が用いられる。大気中からの酸素や水素の混入を防止する目的で、加熱炉において、銅溶解時の雰囲気は、真空あるいはアルゴン、窒素などの不活性ガス雰囲気に保持することが好ましい。溶解させた芯材材料は、加熱炉から所定の線径となるように鑄造凝固させるか、溶融した芯材材料を鑄型に鑄造してインゴットを作り、そのインゴットを繰返しロール圧延したあと、所定の線径まで伸線して銅線材が得られる。

[0090] 銅線材の表面にパラジウム又は金を被覆する方法としては、めっき法（湿式法）と蒸着法（乾式法）がある。めっき法は電解めっき法と無電解めっき法のいずれの方法であってもよい。ストライクめっきやフラッシュめっきなどの電解めっきでは、めっき速度が速く、パラジウムめっきに使用すると、パラジウム層の芯材への密着性が良好であるため好ましい。めっき法によつ

てパラジウム層内に硫黄族元素を含有させる手法としては、上記電解めっきにおいて、パラジウムめっき液に、硫黄、セレン又はテルルを含むめっき添加剤を含有させためっき液を用い、めっき添加剤の種類や量を調整する手法がある。これにより、ワイヤ中の硫黄族元素の濃度を調整することもできる。

[0091] 蒸着法としては、スパッタ法、イオンプレーティング法、真空蒸着等の物理吸着と、プラズマCVD等の化学吸着を利用することができる。これらの方法によれば、形成後のパラジウム被覆や金被覆の洗浄が不要であり、洗浄時の表面汚染等の懸念がない。蒸着法によってパラジウム層内に硫黄族元素を含有させる手法としては、硫黄族元素を含有させたパラジウムターゲットを用い、マグネトロンスパッタリングなどによってパラジウム層を形成する手法がある。

[0092] このようにして、パラジウム被覆と金被覆を施した銅線材が、最終線径まで伸線され、熱処理される。この伸線加工と熱処理は、段階的に行われてもよい。また上記では、パラジウム被覆と金被覆を施した銅線材を最終線径に伸線する方法について説明したが、パラジウム被覆した銅線材を所定の線径に伸線した後に金被覆を施して、その後、最終線径まで伸線してもよい。

[0093] 伸線加工の加工率は、製造されるパラジウム被覆銅ボンディングワイヤに求められる破断力や伸び率等の機械的特性に応じて決定することができる。加工率は、一般的には、パラジウム被覆と、必要に応じて金被覆を施した銅線材を最終線径に加工する際の加工率（最終めっき後の線径から最終線径にする際の加工率）として90.0%以上であることが好ましい。この加工率は、ワイヤ断面積の減少率として算出することができる。伸線加工は、複数のダイヤモンドダイスを用いて、段階的に行われることが好ましい。この場合、ダイヤモンドダイス1つあたりの減面率（加工率）は5.0~15.0%が好ましい。

[0094] 最終熱処理は、最終線径において、ワイヤ内部に残留する金属組織の歪みを除去する歪み取り熱処理が実行される。歪み取り熱処理条件は、必要とさ



れるワイヤ特性を考慮して、温度及び時間が決定される。

[0095] その他、ワイヤ製造の任意の段階で、目的に応じた熱処理が施されてもよい。このような熱処理としては、パラジウム被覆又は金被覆後に、隣り合う金属同士を拡散させて接合強度を上げる拡散熱処理がある。拡散熱処理を行うことで、異種金属間の接合強度を向上させることができる。拡散熱処理条件についても、必要とされるワイヤ特性を考慮して、温度及び時間が決定される。

[0096] 熱処理の方法は、所定の温度に加熱された加熱用容器雰囲気の中にワイヤを通過させ熱処理を行う走間熱処理が、熱処理条件を調節しやすいため好ましい。走間熱処理の場合、熱処理時間は、ワイヤの通過速度と加熱用容器内のワイヤの通過距離によって算出することができる。加熱用容器としては管状電気炉などが使用される。

[0097] 以上説明した本実施形態のパラジウム被覆銅ボンディングワイヤによれば、ボール形成時の引け巣が抑制されるとともに、高温高湿下においてもボール接合信頼性に優れる。そのため、長期信頼性の高いワイヤ接合構造を形成できるので、QFP(Quad Flat Packaging)、BGA(Ball Grid Array)、QFN(Quad For Non-Lead Packaging)に好適である。また、信頼性の高いワイヤ接合構造を形成できるので車載用デバイスなどの、高温、高湿の環境での使用に適している。

[0098] (半導体装置及びその製造方法)

次に、上記実施形態のパラジウム被覆銅ボンディングワイヤを用いた半導体装置について説明する。図7に示すように、本実施形態の半導体装置1は、半導体チップ2と、半導体チップ2上に設けられた、アルミニウムを含有するアルミニウム電極3と、半導体チップ2の外部に設けられた、金被覆を有する外部電極4と、アルミニウム電極3と外部電極4表面を接続するボンディングワイヤ5を有する。なお、図7では外部電極上に金被覆を有する場合を例に説明するが、金被覆に代えて、又は金被覆とともに銀被覆を有していても同様である。

- [0099] 半導体装置1において、ボンディングワイヤ5は、上記実施形態のパラジウム被覆銅ボンディングワイヤからなる。また、アルミニウム電極3とボンディングワイヤ5の接合面に、パラジウム濃度が、アルミニウム電極3の表面の構成元素と、銅とパラジウムの合計に対して2.0質量%以上となるパラジウム濃化接合領域を有する。
- [0100] 半導体チップ2は、シリコン(Si)半導体或いは化合物半導体等からなる集積回路(IC)を備えてなる。アルミニウム電極は、例えば、シリコン(Si)母材の表面にAl、AlSiCu、AlCuなどの電極材料を被覆して形成される。外部電極4は、半導体チップ2に外部から電力を供給するための電極である。外部電極4からの電力は、ボンディングワイヤ5を介して半導体チップ2に供給される。
- [0101] 本実施形態の半導体装置1の製造において、ボンディングワイヤ5によるアルミニウム電極3と外部電極4の接続は、例えば、次のように行われる。ボンディング装置や、ボンディングワイヤをその内部に通して接続に用いるキャピラリ治具等を用い、例えばキャピラリで把持したワイヤ先端にアーク放電によって入熱し、ワイヤ先端を加熱溶融させる。これにより、ワイヤ先端にフリーエアボールが形成される。その後、例えば、半導体チップ2を140~200℃の範囲内で加熱した状態で、アルミニウム電極3上に、このフリーエアボールを圧着接合させてボール接合(第一接合)が形成される。その後で、ボンディングワイヤ5の第一接合と所定の間隔で離間した反対側の端を直接、外部電極4に超音波圧着によりウェッジ接合(第二接合)させる。
- [0102] 本実施形態の半導体装置の製造方法においては、フリーエアボールの形成条件は、上述したのと同様の条件である。具体的に例えば、ボンダー装置を用いて、ボンディングワイヤ5の線径が10~30 $\mu\text{m}$ 、好ましくは15~25 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは18~20 $\mu\text{m}$ である場合に、放電電流値が30~90mA、フリーエアボール径がワイヤ線径の1.5~2.3倍となるようにアーク放電条件を設定する。ボンダー装置は、例えば、ケー・アン

ド・エス社製のボンダー装置（全自動Cu線ボンダー；I Conn Pro Cu PLUS）などの市販品を使用することができる。当該ボンダー装置を使用する場合、装置の設定として放電時間が50～1000 $\mu$ s、EFO-Gapが25～45mil（約635～1143 $\mu$ m）、テール長さが6～12mil（約152～305 $\mu$ m）であることが好ましい。当該ボンダー装置以外のその他のボンダー装置を用いる場合、上記と同等の条件、例えばフリーエアボール径が上記と同等の大きさになる条件であればよい。また、ワイヤ先端部を窒素と水素の混合ガス雰囲気又は窒素ガス雰囲気にするために、上記のガスをガス流量が0.2～0.8L/分、好ましくは0.3～0.6L/分で吹き付ける。フリーエアボール形成時のガスは、窒素95.0体積%と水素5.0体積%の混合ガスであることが好ましく、フリーエアボール径は狙い値として上記の範囲であればよい。

[0103] また、ボール接合及びウェッジ接合の条件は、半導体装置の構造や用途によって適宜調節でき、例えば、ワイヤ線径 $\phi$ が18 $\mu$ mでボール径が33 $\mu$ mのフリーエアボールを形成したものについては、ボンダー装置の設定として、ボール圧着力7.5gf、超音波印加出力70mA、ボール圧着時間15ms、圧着温度150 $^{\circ}$ Cであり、これにより、第2ボール圧縮部20bの高さYが略10 $\mu$ m、第2ボール圧縮部20bの接合面21に略平行方向の最大幅X<sub>0</sub>が略40 $\mu$ mでボール接合を形成することができる。ウェッジ接合は、スクラブモードにて圧着力70gf、圧着時間20ms、圧着温度150 $^{\circ}$ C、周波数200kHz、振幅3.0 $\mu$ m、サイクル2回の条件にてループ長さ2mmとしてウェッジ接合することができる。

[0104] 実施形態の半導体装置の製造方法は、半導体チップと、半導体チップ上に設けられた、アルミニウムを含有するアルミニウム電極と、半導体チップの外部に設けられ、金被覆又は銀被覆を有する外部電極と、前記アルミニウム電極と前記外部電極表面を接続するボンディングワイヤとを有する半導体装置の製造方法であって、前記ボンディングワイヤは、銅を主成分とする芯材と、前記芯材上のパラジウム層とを有し、硫黄族元素を含有するパラジウム

被覆銅ボンディングワイヤであって、前記パラジウム被覆銅ボンディングワイヤの銅とパラジウムと硫黄族元素の合計に対してパラジウムの濃度が1.0質量%以上4.0質量%以下であり、硫黄族元素濃度が合計で5.0質量%以上50質量ppm以下であるパラジウム被覆銅ボンディングワイヤからなる。そして、前記パラジウム被覆銅ボンディングワイヤ先端に、ボール先端部表面から5.0nm以上100.0nm以下の範囲内で、銅とパラジウムの合計に対して、パラジウムの濃度が平均6.5原子%以上30.0原子%以下となるパラジウム濃化領域を有するフリーエアーボールを形成し、前記フリーエアーボールを介して前記パラジウム被覆銅ボンディングワイヤを前記アルミニウム電極に接合し、前記パラジウム被覆銅ボンディングワイヤの前記フリーエアーボールから略前記ボンディングワイヤの長さ分離間した箇所を前記外部電極表面に第二接合する。

[0105] 実施形態の半導体装置は、例えば、プリント配線板等に用いられるQFP(Quad Flat Packaging)、BGA(Ball Grid Array)、QFN(Quad For Non-Lead Packaging)に好適である。

[0106] 以上説明した本実施形態の半導体装置によれば、ワイヤボンディングにおいて、ボール接合時のボールの引け巣が抑制され、高温高湿下においてもボール接合信頼性に優れる。そのため、長期信頼性の高い接合構造を形成できるので、車載用デバイスなどの、高温、高湿の環境での使用に適している。また、本実施形態の半導体装置の製造方法によれば、長期信頼性の高い接合構造が形成されるので、車載用デバイスなどの、高温、高湿の環境での使用に適した半導体装置を得ることができる。

## 実施例

[0107] 次に、実施例について説明する。本発明は以下の実施例に限定されない。例1～19及び例33～35は実施例であり、例20～32は比較例である。

[0108] (例1～18)

芯材は純度99.99質量%以上の銅(Cu)を用い、これを連続鋳造し

、前熱処理をしながら圧延し、その後一次伸線して銅線材（直径0.5 mm）を得た。

[0109] パラジウム被覆層は次のようにして形成した。市販のパラジウム電気めっき浴に硫黄、セレン、テルルを含む添加剤を添加して、ワイヤ全体（銅、パラジウム及び硫黄族元素の合計）に対する濃度が下記表に記載された濃度となるように、めっき浴中の硫黄、セレン、テルルの濃度を制御し、めっき浴をそれぞれ作製した。このめっき浴中に銅線材を浸漬した状態で、銅線材に電流密度 $0.75 \text{ A/dm}^2$ で電流を流し、硫黄、セレン又はテルルを含むパラジウム被覆を形成した。硫黄、セレン及びテルルのうち2種以上を含むパラジウム被覆を形成する場合には、上記添加剤の2種以上を添加しためっき浴を用いた。

[0110] その後、ベーキング処理をせずに湿式でダイヤモンドダイスにより連続二次伸線し、 $480^\circ\text{C} \times 1$ 秒の調質熱処理を行って最終線径が $18 \mu\text{m}$ 又は $25 \mu\text{m}$ のパラジウム被覆銅ボンディングワイヤを得た。

[0111] なお、被覆後のワイヤから最終線径までの伸線前後のワイヤ断面積で算出される各例の平均の加工率は最終線径が $18 \mu\text{m}$ と $25 \mu\text{m}$ のいずれも99.0%以上、伸線加工における線速は $100 \sim 1000 \text{ m/分}$ である。

[0112] パラジウム被覆銅ボンディングワイヤ中のパラジウム濃度は次のように測定した。製造したワイヤを $1000 \text{ m}$ ほど王水で溶解し、その溶液中のパラジウム（Pd）の濃度を高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法（株式会社島津製作所のICPS-8100）により求めた。

[0113] パラジウム被覆銅ボンディングワイヤ中の硫黄族元素の濃度は次のように測定した。製造したワイヤを $100 \text{ m}$ ほど王水で溶解し、その溶液中の硫黄（S）、セレン（Se）、又はテルル（Te）濃度を誘導結合プラズマ質量分析計（アジレント・テクノロジー株式会社製Agilent 8800）で求めた。得られたパラジウム被覆銅ボンディングワイヤの組成を表1、2に示す。

[0114] （ワイヤ表面割れの観察）

パラジウムめっき後の銅線材について捻回試験を行い、捻回試験後の線材表面の外観を光学実体顕微鏡（オリンパス社製、製品名：SZX16）で観察し、パラジウムの亀裂が芯材の銅まで達しているかどうかで評価した。亀裂が銅まで達していないものをワイヤ表面割れ無し（○）、亀裂が銅まで達しているものをワイヤ表面割れ有（×）と評価した。捻回試験は、前川試験機製作所製の装置（装置名：TO-202）を用いて、約20cmサンプリングしたワイヤの両端を固定して、時計回りに180度、反時計回りに180度回転させ、それを7セット行ったあと、外観を観察した。結果を表1、2に示す。なお、亀裂が銅まで達していたワイヤについては、これ以降の引け巣やHAST評価等を実施しなかったため表中には未実施（－）と示した。

[0115]（フリーエアボールの分析）

例1で得られた線径18 $\mu$ mのパラジウム被覆銅ボンディングワイヤをケイ・アンド・エス社製の装置（全自動Cu線ボンダー；Iconn Pro Cu PLUS）型超音波装置にてアーク放電電流値（エレクトロン・フレーム・オフ（EFO）電流値）を65mAにして、放電時間を50～1000 $\mu$ sの範囲で調節し、ボール径約33 $\mu$ m（ワイヤ線径の約1.8倍）のフリーエアボールを形成した。フリーエアボール形成雰囲気は、窒素ガス95.0体積%と水素ガス5.0体積%の混合ガスで、ガス流量5.0L/分でワイヤ先端にガスを吹き付けた。形成したフリーエアボールの先端側（ワイヤネック部と反対側）の略中心を走査型オージェ電子分光分析装置（日本電子社製のJAMP-9500F（装置名））によって深さ方向分析した。オージェ電子分光分析装置の設定条件は、一次電子線の加速電圧10kV、電流50nA、ビーム径5 $\mu$ m、アルゴンイオンスパッタの加速電圧1kV、スパッタ速度2.5nm/分（SiO<sub>2</sub>換算）である。フリーエアボールの先端部表面から深さ方向に5.0～100.0nmまでに等間隔で9点以上分析したときの銅とパラジウムの合計に対する、パラジウムの平均濃度を求めた。分析箇所は具体的には、表面から略0～30.0nmまでは

、1.0 nmごとに31箇所、31.0~60.0 nmまでは6 nmごとに5箇所、61.0~480.0 nmまでは12.0 nmごとに35箇所である。

[0116] 例2~32では、上記で得られたパラジウム被覆銅ボンディングワイヤを、上記同様の全自動Cu線ボンダーを用いて、表に記載したように、ボール径が線径の1.5~2.3倍の範囲の所定の大きさになるように、エレクトロン・フレーム・オフ（EFO）電流を30~90 mAの範囲、放電時間を50~1000  $\mu$ sの範囲でそれぞれ所定の値に調節して、その他は例1と同様の条件でフリーエアボールを形成した。例10及び例31については、芯材の全体に対してパラジウムを1.3質量ppm含む銅の芯材を用いた。得られた各例のフリーエアボールについて、例1と同様にボール先端部表面から深さ方向に5.0~100.0 nmまでのパラジウムの平均濃度を求めた。結果を、ワイヤの組成、フリーエアボール形成条件と併せて表1、2に示す。また、図4に、例14のフリーエアボールの、先端部から深さ方向のオージェ分析プロファイルを示す。なお、例2~31においては、ボール先端部表面から深さ方向に5.0~100.0 nmまでのパラジウムの平均濃度を求めたが、パラジウムの平均濃度は、5.0~400.0 nmの範囲であっても、下記表の値と同等程度の濃度である。例20~23は芯線過程でワイヤ表面割れが生じたのでそれ以降の評価は行わなかった。

[0117] （引け巣評価）

また、上記と同じ条件で作成した30個のフリーエアボールについてボール表面の、大きな引け巣の有無をSEMによって観察した。SEM観察写真において、引け巣の最大長が、12  $\mu$ mを超えるものを問題となる引け巣、12  $\mu$ m以下のものを問題とならない引け巣として評価した。なお、図2に問題とならない小さな引け巣のあるフリーエアボール、図3に問題となる大きな引け巣のあるフリーエアボールを表し、引け巣を写真中に破線で囲って示した。問題となる大きな引け巣は、図3に示されるように、フリーエアボール表面に形成される大きなしわのような溝である。引け巣のない

もの及び問題とならない程度の小さな引け巣を生じたものを引け巣無し（○）、問題となる引け巣が1個でもあったものを引け巣有り（×）と評価した。

[0118]（HAST及びHTS用の試験片作製）

各例で得られたパラジウム被覆銅ボンディングワイヤについて、上記同様の全自動Cu線ボンダー装置にて、BGA（ball grid array）基板上の厚さ400 $\mu$ mのSiチップ上の厚さ2 $\mu$ mのAl-1.0質量%Si-0.5質量%Cu合金電極上に、それぞれ上記フリーエアボール、ボール接合及び第二接合と同様の条件でワイヤボンディングを行なった。つまり、フリーエアボールの形成は、上記同様の全自動Cu線ボンダーを用いて、ボール径が線径の1.5～2.3倍の範囲の所定の大きさになるように、エレクトロン・フレーム・オフ（EFO）電流を30～90mAの範囲、放電時間を50～1000 $\mu$ sの範囲でそれぞれ所定の値に調節し、EFO-Gapが25～45mil（約635～1143 $\mu$ m）、テール長さが6～12mil（約152～305 $\mu$ m）で行なった。また、ワイヤ先端部に窒素95.0体積%と水素5.0体積%の混合ガスをガス流量が0.3～0.6L/分で吹き付けた。第一接合の条件は、例えば、ワイヤ線径 $\phi$ が18 $\mu$ mの実施例1については、ボール径が33 $\mu$ mのフリーエアボールを形成し、第2ボール圧縮部20bの高さYが10 $\mu$ m、第2ボール圧縮部20bの接合面21に平行方向の最大幅X<sub>0</sub>が40 $\mu$ mとなるように、上記全自動Cu線ボンダー装置にて、ボール圧着力7.5gf、超音波印加出力70mA、ボール圧着時間15ms、圧着温度150℃に調節して、電極にボール接合した。また、第二接合は、スクラブモードにて圧着力70gf、圧着時間20ms、圧着温度150℃、周波数200kHz、振幅3.0 $\mu$ m、サイクル2回の条件にてウェッジボンディングし、ループ長さ2mmで1,000本のワイヤボンディングを行った。この際、チップ上のAl-1.0質量%Si-0.5質量%Cu合金電極は隣り合うボンド部のみが電氣的に接続されて、隣り合う2本のワイヤ同士で電氣的に1つの回路を形成しており、計500回路



が形成される。その後、このBGA基板上のSiチップを市販のトランスフォーマーモールド機（第一精工製株式会社、GPGP-PRO-LAB80）を使って樹脂封止して試験片を得た。なお、封止した樹脂は市販されているハロゲンフリーではない樹脂を使用した。また、実施例1以外の試験片については第2ボール圧縮部20bの高さYが7~13 $\mu$ m、第2ボール圧縮部20bの接合面21に平行方向の最大幅X<sub>0</sub>は形成されたフリーエアボールの1.2倍となるようにボール接合した。

[0119] <HAST (Highly Accelerated Temperature and Humidity Stress Test) (高温高湿環境暴露試験)>

この試験片についてHAST装置（株式会社平山製作所、PCR8D）を用いて、130℃×85.0%RH（相対湿度）で400時間及び600時間保持した。各々の時間において保持前後に上記500回路の電気抵抗値を測定し、保持後の電気抵抗値が保持前の電気抵抗値の1.1倍を超えた回路が一つでもあると不良（×）、500回路全てにおいて抵抗値が1.1倍未満であった場合は優良（◎）と評価した。400時間保持後では、すべてのサンプルで電気抵抗は1.1倍未満であった。

[0120] <HTS (High Temperature Storage Test) (高温放置試験)>

また、試験片についてHTS装置（アドバンテック社製、DRS420DA）を用いて、220℃で2000時間保持した。保持前後に上記同様に500回路の電気抵抗値を測定し、保持後の電気抵抗値が保持前の電気抵抗値の1.1倍を超えた回路が一つでもあると不良（×）、500回路全てにおいて抵抗値が1.1倍未満であった場合は優良（◎）と評価した。HAST試験及びHTS試験の評価結果を表1、2に示す。表2中の「不良数」は、保持後の電気抵抗値が保持前の電気抵抗値の1.1倍を超えた回路の数である。

[0121]

[表1]

例	Pd被覆銅ボンディングワイヤ										評価			
	ワイヤ線径 ( $\mu\text{m}$ )	ワイヤ全体のPd濃度(Pd層由来) (質量%)	ワイヤ全体の硫黄族元素濃度 (質量ppm)			フリーエアボール			ワイヤ表面割れ	引け巣 評価	HAST		HTS	
			S	Se	Te	アーク放電電流値 (mA)	ボール径 ( $\mu\text{m}$ )	表面Pd濃度 (原子%)			400hrs	600hrs		
実施例	1	18	1.2	7	—	—	65	33	6.7	○	○	◎	◎	◎
	2	18	1.2	7	—	—	30	30	6.8	○	○	◎	◎	◎
	3	18	1.2	7	—	—	90	36	6.6	○	○	◎	◎	◎
	4	18	1.5	—	8	—	65	27	7.2	○	○	◎	◎	◎
	5	25	1.5	—	8	—	90	40	6.8	○	○	◎	◎	◎
	6	25	1.5	—	8	—	65	45	7.0	○	○	◎	◎	◎
	7	18	2.0	—	—	18	65	38	12.0	○	○	◎	◎	◎
	8	25	2.0	—	—	19	30	50	9.7	○	○	◎	◎	◎
	9	18	2.3	11	—	—	65	34	20.0	○	○	◎	◎	◎
	10	25	(※) 3.6 (2.3)	11	—	—	30	45	15.3	○	○	◎	◎	◎
	11	18	1.3	—	18	—	65	37	11.0	○	○	◎	◎	◎
	12	18	1.3	—	18	—	30	30	13.4	○	○	◎	◎	◎
	13	18	1.6	—	—	48	65	28	13.0	○	○	◎	◎	◎
	14	18	1.6	—	—	48	90	35	14.0	○	○	◎	◎	◎
	15	18	2.1	7	6	—	65	32	16.0	○	○	◎	◎	◎
	16	18	2.1	7	6	—	90	34	16.5	○	○	◎	◎	◎
	17	18	2.2	—	13	24	65	36	23.0	○	○	◎	◎	◎
	18	25	2.2	—	13	24	30	42	26.5	○	○	◎	◎	◎
	19	18	2.4	6	7	15	65	29	26.0	○	○	◎	◎	◎

※銅芯材に1.3質量%のPdを含む銅線材を用いた。

[0122] [表2]

例	Pd被覆銅ボンディングワイヤ										評価				
	ワイヤ線径 ( $\mu\text{m}$ )	ワイヤ全体のPd濃度(Pd層由来) (質量%)	ワイヤ全体の硫黄族元素濃度			フリーエアボール			ワイヤ表面割れ	引け巣 評価	HAST		HTS (不良数)	総合評価	
			S	Se	Te	アーク放電電流値 (mA)	ボール径 ( $\mu\text{m}$ )	表面Pd濃度 (原子%)			400hrs	600hrs			
比較例	20	—	1.9	—	—	55	—	—	×	—	—	—	—	×	
	21	—	2.2	—	28	—	—	—	×	—	—	—	—	×	
	22	—	2.2	—	28	—	—	—	×	—	—	—	—	×	
	23	—	2.0	15	—	—	—	—	×	—	—	—	—	×	
	24	18	1.3	—	—	12	65	28	5.5	○	○	◎	×(4)	×(6)	×
	25	18	1.3	—	—	12	90	34	5.3	○	○	◎	×(6)	×(6)	×
	26	18	1.6	—	—	19	65	37	5.2	○	○	◎	×(3)	×(5)	×
	27	25	1.6	—	—	19	65	47	5.0	○	○	◎	×(5)	×(8)	×
	28	18	1.6	2	3	3	65	29	4.5	○	○	◎	×(8)	×(10)	×
	29	18	0.8	6	18	—	65	35	3.0	○	○	◎	×(7)	×(12)	×
	30	18	2.8	—	10	26	65	39	32.0	○	×	◎	×(18)	×(22)	×
	31	18	(※) 4.1 (2.8)	—	10	26	65	32	38.6	○	×	◎	×(16)	×(21)	×
	32	18	3.5	10	—	—	65	33	36.0	○	×	◎	×(24)	×(30)	×

※銅芯材に1.3質量%のPdを含む銅線材を用いた。

[0123] 表1、2より、ワイヤ全体に占めるパラジウムの濃度が1.0~4.0質量%で、硫黄、セレン、テルルをそれぞれ所定の範囲の濃度で含み、凝固後のフリーエアボール表面にパラジウムを平均で6.5~30.0原子%含むパラジウム濃化領域を有するパラジウム被覆銅ボンディングワイヤによれば、パラジウム濃化領域を有しない比較例のパラジウム被覆銅ボンディングワイヤに比べて、引け巣の発生を抑制しながら、HAST及びHTSによる信頼性が向上されたことがわかる。

[0124] 例えば、上述した車載用デバイスでは、特にフリーエアボールと電極を接合したボール接合部（第一接合）の接合寿命が最大の問題となる。車載用デバイスではアルミ電極とボール接合し、樹脂封止した半導体装置をHAST

Tにて長時間暴露した後の抵抗値が、暴露する前の1.1倍以下の上昇までに抑えなければならないという条件に適合することが求められている。接合寿命すなわち抵抗値の上昇に悪影響を及ぼすのは、ボール接合後に実施される封止樹脂に含有している塩素などのハロゲン元素や水分である。これらの塩素や水分がボール接合部に生じた金属間化合物を腐食することで、接合部の抵抗値を上昇させる。抵抗値の上昇は通電不良や電気信号の伝達を阻害し、車載用ともなると自動車事故にもつながるおそれがあり大変な問題となる。上記した実施例のパラジウム被覆銅ボンディングワイヤでは、HAST試験の結果が600時間暴露した後もすべて良好であるため、接合信頼性が高く、車載用デバイスに使用した場合も上記のような深刻な問題を生じないことが分かる。

[0125] 比較例の試験片においてもフリーエアーボール表面およびボール接合面近傍に、実施例よりは低濃度ではあるものの、パラジウム濃度が濃い領域があったと考えられ、このため、HAST試験において400時間までは電気抵抗値の上昇を抑えられたと考えられる。

[0126] (例33~35)

次に、パラジウム層上に金層を有するパラジウム被覆銅ボンディングワイヤの特性を確認した。例1、4、7のパラジウム被覆銅ボンディングワイヤの製造過程で、パラジウムを被覆した後、さらに、市販の金めっき浴を用いて金めっきを施した他は例1、4、7と同様にして金の層を有するパラジウム被覆銅ボンディングワイヤを作製した(例33~35)。なお、表3の各元素の濃度については、金層の金濃度をワイヤ全体に含めずに算出した。

[0127] これら金の層を有するパラジウム被覆銅ボンディングワイヤと、金の層を有しない例1、4、7のパラジウム被覆銅ボンディングワイヤについて、ダイス摩耗試験を行い、結果を表3の「ダイス摩耗」の欄に示した。ダイス摩耗試験は、各サンプルのワイヤを金めっき上がりの線径から、複数のダイスを通過させる連続伸線を行い、最終線径の18 $\mu$ mで50,000mとなるまで伸線した。伸線前後におけるダイスの摩耗については、最終過程の18

$\mu\text{m}$ のダイスの内径が加工前よりも $0.1\mu\text{m}$ 未満のサイズアップでおさまったものを非常に良好(◎)、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $0.2\mu\text{m}$ 未満でサイズアップしたものを良好(○)として評価した。

[0128] また、金の層を有するパラジウム被覆銅ボンディングワイヤと金の層を有しないパラジウム被覆銅ワイヤで、第二接合の接合強度を比較するために、プル強度を測定した。第二接合のプル強度接合性試験は、上記同様のケイ・アンド・エス社製のボンダー装置を使用し、ループ長さを $2\text{mm}$ 、ループ高さを $200\mu\text{m}$ としてワイヤボンディングし、第二接合点よりワイヤボンディング長さの $20.0\%$ の第一接合側位置を、所定のプルフックで引張試験をおこなった時の破断強度で評価した。結果を表3の「 $2\text{nd}$ プル強度」の欄に、破断強度が $4.0\text{gf}$ 以上を優良(◎)、 $3.5\text{gf}$ 以上 $4.0\text{gf}$ 未満を良(○)と評価した。また、表3における金の層の厚さは、金の濃度と金の比重から単位長さ当たりの金の質量を算出し、単位長さのワイヤについて、ワイヤ断面が真円であり、金が最表面に均一に存在すると仮定して求めた値である。

[0129] また、各例について例1と同様に引け巣、HAST、HTSの評価を行った。表3に示されるように、金の層を有するパラジウム被覆銅ボンディングワイヤにおいて、引け巣、HAST、HTSの評価は、金の層を有しないパラジウム被覆銅ボンディングワイヤと同様に良好であった。これは、金の層由来の金の量は、第二接合時に付着する金に比べて非常に微量であることと、金がワイヤ全体を覆っており、局所的に凝集することがないので、引け巣が起きなかったと考えられる。

[0130]

[表3]

例	金の層 (厚さ)	CuとPdと硫黄族元素の合計に対する濃度				FAB表面 Pd濃度 (原子%)	評価					
		Pd(質量%)	S(質量ppm)	Se(質量ppm)	Te(質量ppm)		ダイス摩耗	2ndプル強度	引け巣	HAST	HTS	
実施例	33	2nm	1.2	7	—	—	6.7	◎	◎	○	◎	◎
	34	4nm	1.5	—	8	—	7.2	◎	◎	○	◎	◎
	35	6nm	2.0	—	—	18	12.0	◎	◎	○	◎	◎
	1	無し	1.2	7	—	—	6.7	○	○	○	◎	◎
	4	無し	1.5	—	8	—	7.2	○	○	○	◎	◎
	7	無し	2.0	—	—	18	12.0	○	○	○	◎	◎

[0131] (ワイヤ接合構造の分析)

例1において、上記HAST及びHTS用の試験片作製の条件と同様にフリーエアボールを形成し、第2ボール圧縮部20bの高さYが10μm、第2ボール圧縮部20bの接合面21に平行方向の最大幅X<sub>0</sub>が40μmとなるように、ボールボンディングの条件(ボール圧着力7.5gf、超音波印加出力70mA、ボール圧着時間15ms、圧着温度150℃)をボンダー装置にて調節し、チップのアルミニウム電極上にボールボンディングを形成した。得られたボール接合部を、上述の方法でモールドし、ワイヤ長手方向の中心線に平行な面が露出するようにイオンミリング装置(日立ハイテクノロジーズ社製IM4000)を用いて切断した。切断面を、ワイヤ側の所定箇所から接合面に垂直方向に電解放出形走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型X線分光分析(FE-SEM/EDX)によってライン分析した。分析条件は、FE-SEM/EDXの設定として、加速電圧6keV、測定領域φ0.18μm、測定間隔0.02μmである。このライン分析箇所は図1に示すP<sub>1</sub>、P<sub>2</sub>と同様である。すなわち、第2ボール圧縮部の、接合面に平行方向の最大幅に対して、両端から8分の1の距離に位置する点を通るようにライン分析を行った。得られたFE-SEM/EDXプロファイルを図5及び図6に示す。図5、6より、アルミニウムが0.5質量%を超え95.0質量%以下の接合面近傍において、アルミニウム、銅及びパラジウムの合計に対して、パラジウムの割合2.0質量%以上のパラジウム濃化接合領域が存在することが分かる。また、パラジウム濃化接合領域の幅(深さ)は2点

の平均で約220nmであった。

[0132] 上記と同様に例2~19、例33~35について上記同様の2か所のライン分析部をライン分析した。パラジウム濃度が、アルミニウムと銅とパラジウムの合計に対して2.0質量%以上となるパラジウム濃化接合領域が2箇所両方で観測された場合は「○」、2箇所両方で観測されない場合は「×」とした。なお、一方のみで観測された例はなかった。それらの結果を表4に示す。封止樹脂等からのハロゲン元素や水分は、ボール接合面近傍の両端のわずかな隙間等から浸入してくる可能性が高いため、分析した箇所の両端付近に耐腐食性の高いパラジウム濃化接合領域が存在することがハロゲン等の浸入を阻止するという意味で非常に重要な役割をはたすことができる。なお、表4に示すパラジウム濃化接合領域が観測されたライン分析部の深さ（深さ方向の幅）はいずれも、50nm以上であった。

[0133] また、パラジウム濃化接合領域の占有率は上述の方法で求めた。すなわち、切断面を電子線マイクロアナライザ（EPMA）の面分析（加速電圧15kV、電流値290nA）によって観察し、パラジウム元素の強度差にてパラジウム濃化接合領域を特定し、それが検出された範囲の合計幅 $X_1$ とした。接合面における第2ボール圧縮部20bの最大幅 $X_0$ と、上記合計幅 $X_1$ を用いて、占有率（ $(X_1/X_0) \times 100$ （%））を算出した。また、EPMAの面分析において接合面21近傍のパラジウム強度が一番低い点（画像上一番薄い色の部分）をFE-SEM/EDXにてライン分析を行ったところパラジウム濃度がアルミニウム、銅及びパラジウムの合計に対して、2.0質量%以上あることを確認した。すなわち、占有率として算出した箇所はすべてパラジウム濃化接合領域であることが分かる。

[0134] 同様にして例24~29の比較例の組成のパラジウム被覆銅ワイヤについても、上記同様に接合構造を評価した。結果を表5に示す。なお、例30、31、32はフリーエアーボールの引け巣評価で大きな引け巣が観察されたため不適合品とし、それ以上の評価はしていない。例24~29では、ライン分析部における、アルミニウムと銅とパラジウムの合計に対するパラジウ

ム濃度はいずれも2.0質量%未満であった。また、表4、5には、表1、2に示した各例のフリーエアボールの形成条件と、HAST及びHTS信頼性評価の結果をあわせて示した。図8に例19の接合構造のEPMA画像を、図9に、接合面近傍にパラジウムが存在しない接合構造のEPMA画像を示す。なお、EPMA画像は実際にはカラー写真として取得することができる。

[0135] [表4]

例	Pd被覆Cu合金ワイヤ				評価										総合評価
	ワイヤ線径 (μm)	金の層厚 (μm)	ワイヤ全体のPd濃度 (Pd層由来) (質量%)	ワイヤ全体の硫黄族元素濃度 (質量ppm)			フリーエアボール		Pd濃化接合領域		HAST		HTS		
				S	Se	Te	7-μ放電電流値 (mA)	ボール径 (μm)	有○ 無×	占有率 (%)	400hrs	600hrs			
実施例	1	18	—	1.2	7	—	—	65	33	○	30	◎	◎	◎	◎
	2	18	—	1.2	7	—	—	30	30	○	40	◎	◎	◎	◎
	3	18	—	1.2	7	—	—	90	36	○	35	◎	◎	◎	◎
	4	18	—	1.5	—	8	—	65	27	○	40	◎	◎	◎	◎
	5	25	—	1.5	—	8	—	90	40	○	35	◎	◎	◎	◎
	6	25	—	1.5	—	8	—	65	45	○	65	◎	◎	◎	◎
	7	18	—	2.0	—	—	18	65	38	○	70	◎	◎	◎	◎
	8	25	—	2.0	—	—	19	30	50	○	75	◎	◎	◎	◎
	9	18	—	2.3	11	—	—	65	34	○	80	◎	◎	◎	◎
	10	25	—	(※) 3.6 (2.3)	11	—	—	30	45	○	55	◎	◎	◎	◎
	11	18	—	1.3	—	18	—	65	37	○	50	◎	◎	◎	◎
	12	18	—	1.3	—	18	—	30	30	○	70	◎	◎	◎	◎
	13	18	—	1.6	—	—	48	65	28	○	70	◎	◎	◎	◎
	14	18	—	1.6	—	—	48	90	35	○	75	◎	◎	◎	◎
	15	18	—	2.1	7	6	—	65	32	○	80	◎	◎	◎	◎
	16	18	—	2.1	7	6	—	90	34	○	85	◎	◎	◎	◎
	17	18	—	2.2	—	13	24	65	36	○	85	◎	◎	◎	◎
	18	25	—	2.2	—	13	24	30	42	○	100	◎	◎	◎	◎
	19	18	—	2.4	6	7	15	65	29	○	95	◎	◎	◎	◎
33	18	2	1.2	7	—	—	90	35	○	30	◎	◎	◎	◎	
34	18	4	1.5	—	8	—	65	40	○	35	◎	◎	◎	◎	
35	18	6	2.0	—	—	18	30	42	○	50	◎	◎	◎	◎	

[0136] [表5]

例	Pd被覆Cu合金ワイヤ				評価										総合評価
	ワイヤ線径 (μm)	金の層厚 (μm)	ワイヤ全体のPd濃度 (Pd層由来) (質量%)	ワイヤ全体の硫黄族元素濃度 (質量ppm)			フリーエアボール		Pd濃化接合領域		HAST		HTS		
				S	Se	Te	7-μ放電電流値 (mA)	ボール径 (μm)	有○ 無×	占有率 (%)	400hrs	600hrs			
比較例	24	18	—	1.3	—	—	12	65	28	×	0	◎	× (4)	× (6)	×
	25	18	—	1.3	—	—	12	90	34	×	0	◎	× (6)	× (6)	×
	26	18	—	1.6	—	—	10	65	37	×	0	◎	× (3)	× (5)	×
	27	25	—	1.6	—	—	10	65	47	×	0	◎	× (5)	× (8)	×
	28	18	—	1.6	2	3	3	65	29	×	0	◎	× (8)	× (10)	×
	29	18	—	0.8	6	18	—	65	35	×	0	◎	× (7)	× (12)	×

[0137] 次に、所定の実施例のパラジウム被覆銅ボンディングワイヤについて、チップダメージの評価、及び、設定温度を5℃上昇させ、135℃で600時間の過酷仕様にしたHAST試験評価を行った。チップダメージ性能評価は、各例で得られたパラジウム被覆銅ボンディングワイヤによって上記と同様の条件でボール接合を行い、ボール接合部直下の基板を光学顕微鏡で観察することによって行った。ボール接合部を100箇所観察した。例19は、特に使用上問題とならない小さな亀裂が1箇所あったため良(○)と表記した。その他の例は、亀裂が全く発生しなかったので優良(◎)と表記した。過酷仕様のHAST試験では、通常のHAST試験と同様に、試験後の電気抵抗の値が、試験前の1.1倍未満の例を◎、1.1倍以上1.2倍以下のものがあった例を○として評価した。なお、例1では、500回路中5回路で試験後の電気抵抗の値が、試験前の1.1倍以上1.2倍以下となったが、その他は全て1.1倍未満であった。また、総合評価としてチップダメージの評価と過酷仕様のHAST試験の結果がいずれも◎の例を◎、いずれか一方が○で他方が◎の例を○と評価した。結果を表6に示す。

[0138] [表6]

例	Pd被覆Cuボンディングワイヤ					評価			
	ワイヤ全体のPd濃度(質量%)	ワイヤ全体の硫黄族元素濃度(質量ppm)			FAB表面Pd濃度(原子%)	チップダメージ	HAST(過酷仕様)	総合評価	
		S	Se	Te					
実施例	1	1.2	7	—	—	6.7	◎	○	○
	4	1.5	—	8	—	7.2	◎	◎	◎
	7	2.0	—	—	18	12.0	◎	◎	◎
	9	2.3	11	—	—	20.0	◎	◎	◎
	11	1.3	—	18	—	11.0	◎	◎	◎
	13	1.6	—	—	48	13.0	◎	◎	◎
	15	2.1	7	6	—	16.0	◎	◎	◎
	17	2.2	—	13	24	23.0	◎	◎	◎
	19	2.4	6	7	15	28.0	○	◎	○

[0139] 表6より、フリーエアボールの先端部表面(パラジウム濃化領域)のパラジウム濃度が、7.0原子%以上の例1、4、7、9では、HAST試験の温度を135℃と、通常より過酷な条件にした試験にも耐えることができ



たことがわかる。フリーエアボールの先端部表面のパラジウム濃度が6.7原子%の例1は抵抗値が試験後1.1倍以上1.2倍以下になったものがあり、パラジウム濃化領域のパラジウム濃度が7.2原子%以上の例に比べてやや劣ることが分かる。また、フリーエアボールの先端部表面のパラジウム濃度が23.0原子%以下の例はチップダメージも生じておらず、これを超えた例19では問題とならないがチップダメージが微量に発生した。これらのことから、フリーエアボールの表面パラジウム濃度は、7.0原子%以上25.0原子%以下が好ましいことが分かる。フリーエアボールの表面パラジウム濃度が、7.0原子%以上25.0原子%以下のパラジウム被覆銅ボンディングワイヤでは、車載用デバイスに適しているとともに、歩留まりも向上させることができる。

## 請求の範囲

- [請求項1] 半導体チップのアルミニウムを含む電極と、ボンディングワイヤと、前記電極及び前記ボンディングワイヤの間のボール接合部とを有するワイヤ接合構造であって、
- 前記ボンディングワイヤは、銅を主成分とする芯材と、前記芯材上のパラジウム層とを有し、硫黄族元素を含有するパラジウム被覆銅ボンディングワイヤであって、銅とパラジウムと硫黄族元素の合計に対して、パラジウムの濃度が1.0質量%以上4.0質量%以下であり、硫黄族元素濃度が合計で50質量ppm以下であり、硫黄濃度が5質量ppm以上12質量ppm以下であるか、セレン濃度が5質量ppm以上20質量ppm以下であるか又はテルル濃度が15質量ppm以上50質量ppm以下であり、
- 前記電極と前記ボール接合部との接合面近傍に、パラジウム濃度が、アルミニウムと銅とパラジウムの合計に対して2.0質量%以上となるパラジウム濃化接合領域を有することを特徴とするワイヤ接合構造。
- [請求項2] 前記パラジウム濃化接合領域が、少なくとも、ボール接合のワイヤ長手方向に垂直方向の最大幅の両端から8分の1の距離の位置を通る、ワイヤ長手方向に平行方向のライン上に有する、請求項1に記載のワイヤ接合構造。
- [請求項3] 前記接合面近傍の前記パラジウム濃化接合領域の占有率が25%以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載のワイヤ接合構造。
- [請求項4] 銅を主成分とする芯材と、
- 前記芯材上のパラジウム層とを有し、硫黄族元素を含有するパラジウム被覆銅ボンディングワイヤであって、
- 前記パラジウム被覆銅ボンディングワイヤの銅とパラジウムと硫黄族元素の合計に対してパラジウムの濃度が1.0質量%以上4.0質量%以下であり、硫黄族元素濃度が合計で50質量ppm以下であり

、硫黄濃度が5質量ppm以上12質量ppm以下であるか、セレン濃度が5質量ppm以上20質量ppm以下であるか又はテルル濃度が15質量ppm以上50質量ppm以下であって、

前記パラジウム被覆銅ボンディングワイヤをアルミニウム電極上にボール接合してワイヤ接合構造を作製すると、

前記アルミニウム電極上の前記ボール接合の接合面近傍に、パラジウム濃度が、アルミニウムとパラジウムと銅の合計に対して2.0質量%以上となるパラジウム濃化接合領域が形成されることを特徴とするパラジウム被覆銅ボンディングワイヤ。

[請求項5] 前記接合面近傍の前記パラジウム濃化接合領域の占有率が25%以上であることを特徴とする請求項4に記載のパラジウム被覆銅ボンディングワイヤ。

[請求項6] 半導体チップと、

半導体チップ上に設けられた、アルミニウムを含有するアルミニウム電極と、

半導体チップの外部に設けられ、金被覆又は銀被覆を有する外部電極と、

前記アルミニウム電極と前記外部電極表面を接続するボンディングワイヤとを有する半導体装置であって、

前記ボンディングワイヤがパラジウム被覆銅線からなり、

前記アルミニウム電極と前記ボンディングワイヤの接合面近傍に、請求項1乃至5のいずれか1項に記載のワイヤ接合構造を有することを特徴とする半導体装置。

[請求項7] 半導体チップと、

半導体チップ上に設けられた、アルミニウムを含有するアルミニウム電極と、

半導体チップの外部に設けられ、金被覆又は銀被覆を有する外部電極と、

前記アルミニウム電極と前記外部電極表面を接続するボンディングワイヤとを有する半導体装置であって、

前記ボンディングワイヤが、請求項4又は5に記載のパラジウム被覆銅ボンディングワイヤからなることを特徴とする半導体装置。

[請求項8] Q F P (Quad Flat Packaging)である請求項6又は7に記載の半導体装置。

[請求項9] B G A (Ball Grid Array)である請求項6又は7に記載の半導体装置。

[請求項10] Q F N (Quad For Non-Lead Packaging)である請求項6又は7に記載の半導体装置。

[請求項11] 車載用途である請求項6乃至10のいずれか1項に記載の半導体装置。

[請求項12] 半導体チップと、

半導体チップ上に設けられた、アルミニウムを含有するアルミニウム電極と、

半導体チップの外部に設けられ、金被覆又は銀被覆を有する外部電極と、

前記アルミニウム電極と前記外部電極面を接続するボンディングワイヤとを有する半導体装置の製造方法であって、

前記ボンディングワイヤは、銅を主成分とする芯材と、

前記芯材上のパラジウム層とを有し、硫黄族元素を含有するパラジウム被覆銅ボンディングワイヤであって、

前記パラジウム被覆銅ボンディングワイヤの銅とパラジウムと硫黄族元素の合計に対してパラジウムの濃度が1.0質量%以上4.0質量%以下であり、硫黄族元素濃度が合計で5質量%ppm以上50質量ppm以下であるパラジウム被覆銅ボンディングワイヤからなり、

前記パラジウム被覆銅ボンディングワイヤ先端に、フリーエアーボールを形成し、前記フリーエアーボールを介して前記パラジウム被覆

銅ボンディングワイヤを前記アルミニウム電極にボール接合することで、

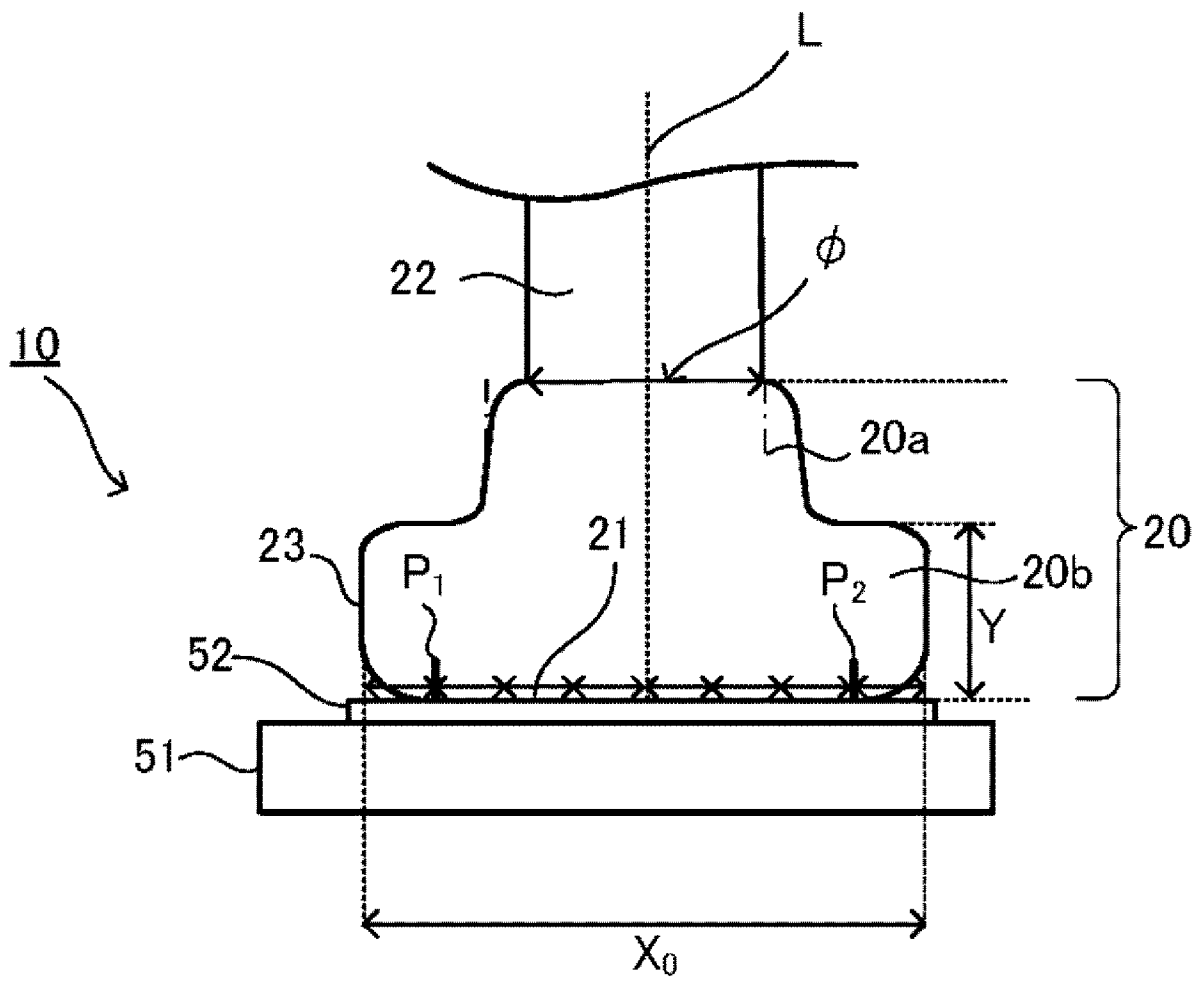
前記電極上の前記ボール接合の接合面近傍に、パラジウム濃度が、アルミニウムと銅とパラジウムの合計に対して2.0質量%以上となるパラジウム濃化接合領域を有するワイヤ接合構造を形成し、その後、

前記パラジウム被覆銅ボンディングワイヤの前記フリーエアーボールから前記ボンディングワイヤの長さ分離間した箇所を前記外部電極表面に第二接合することを特徴とする半導体装置の製造方法。

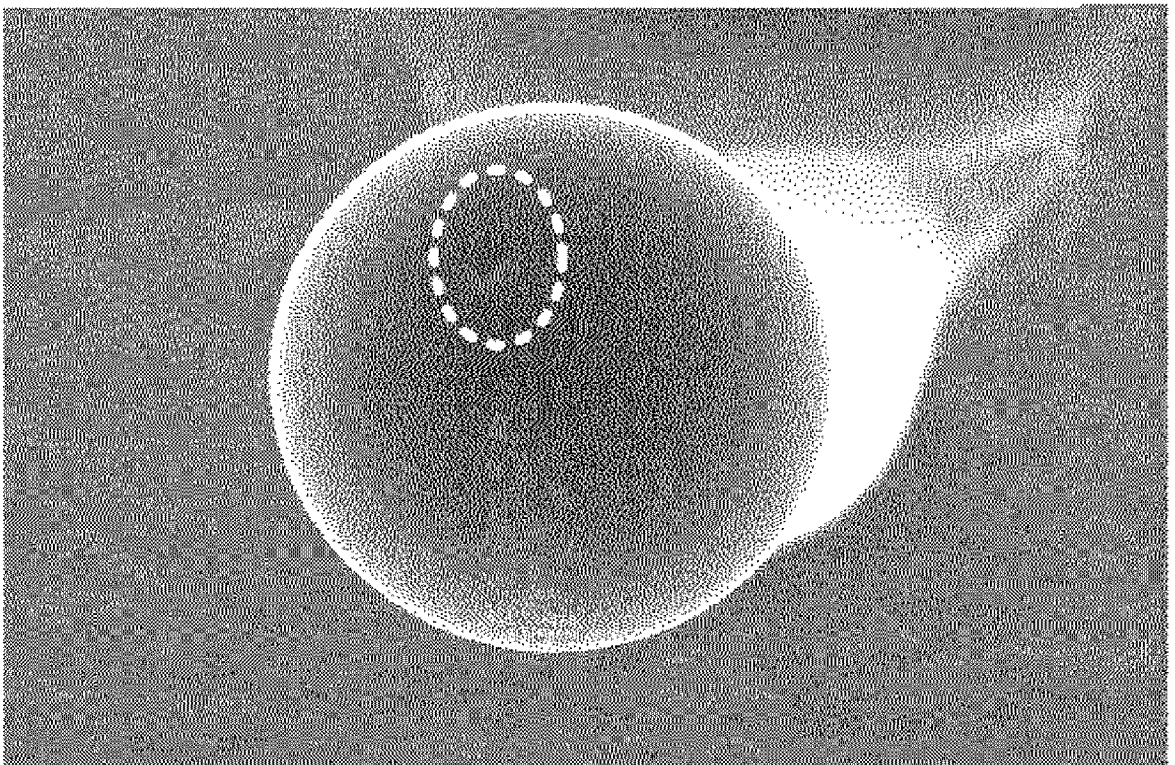
[請求項13]

前記接合面近傍の前記パラジウム濃化接合領域が、前記ボール接合部の平行方向の最大幅に対して、占有率が25%以上であることを特徴とする請求項12に記載の半導体装置の製造方法。

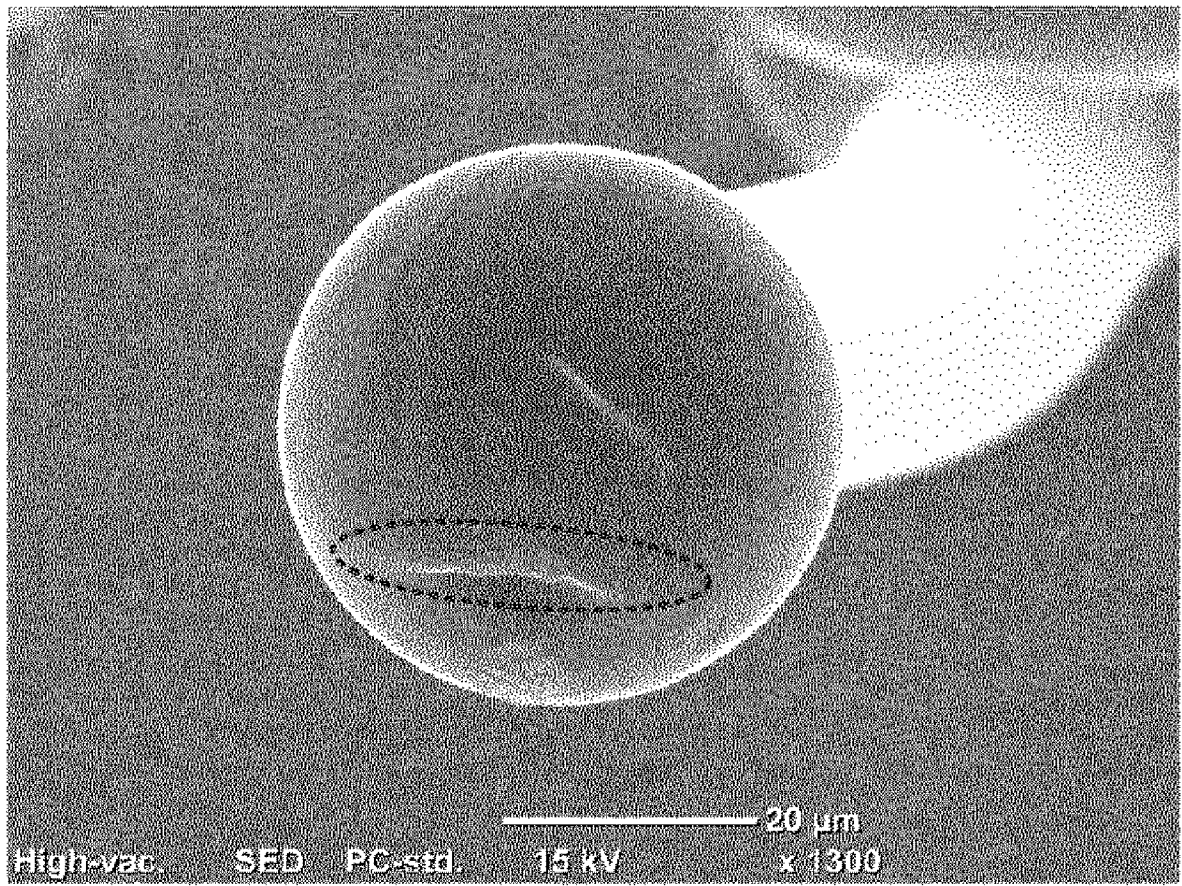
[図1]



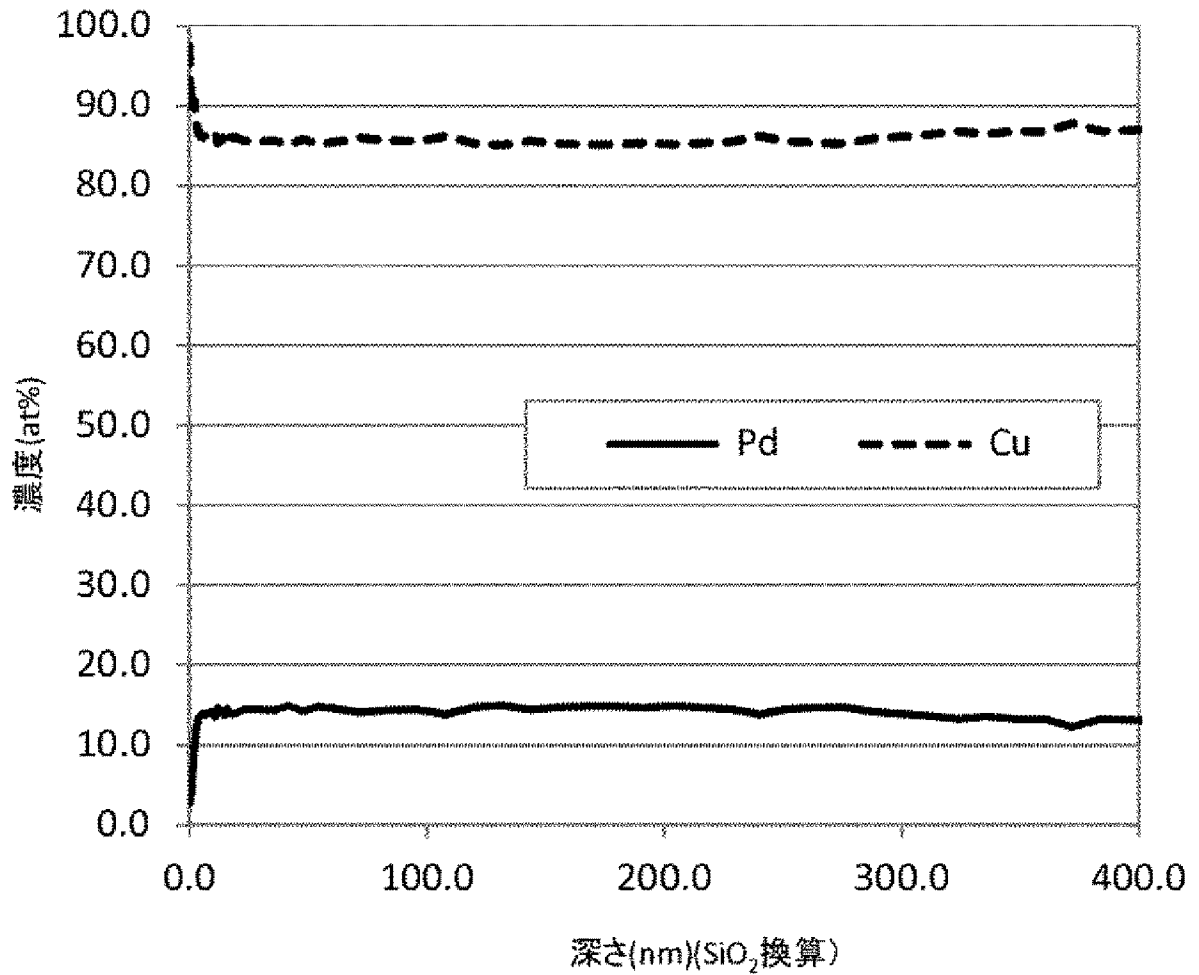
[図2]



[図3]

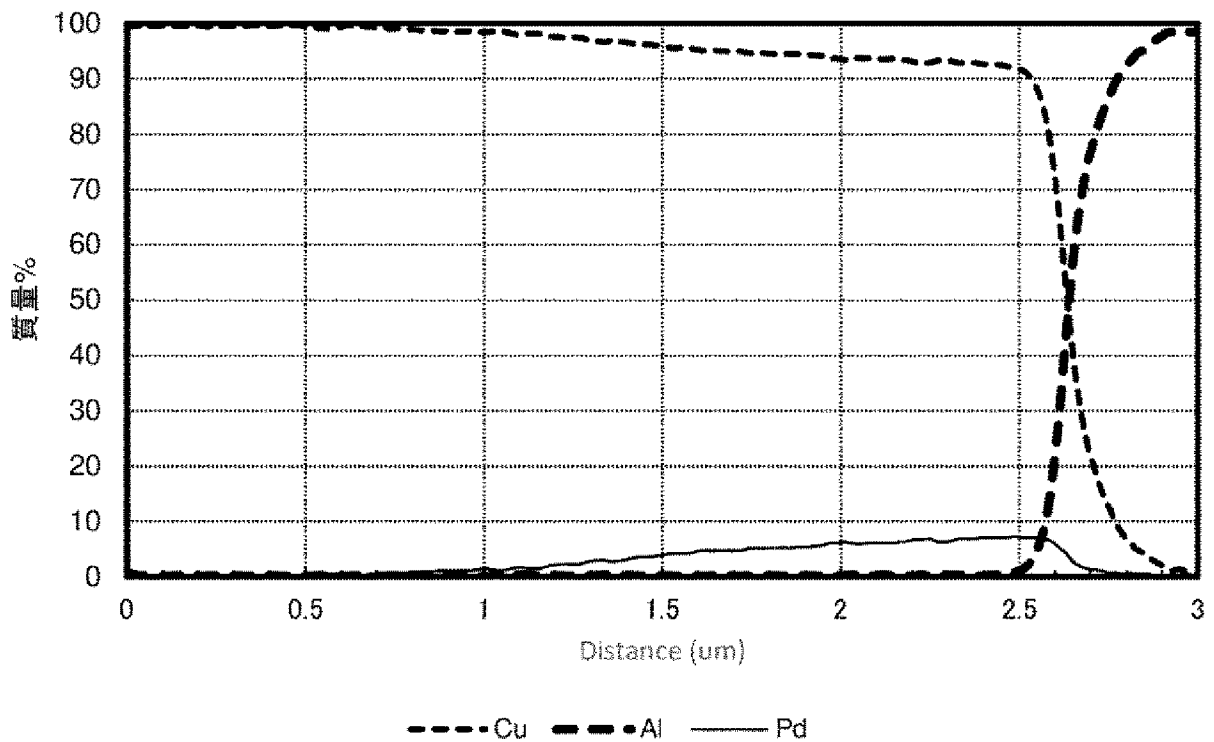


[図4]



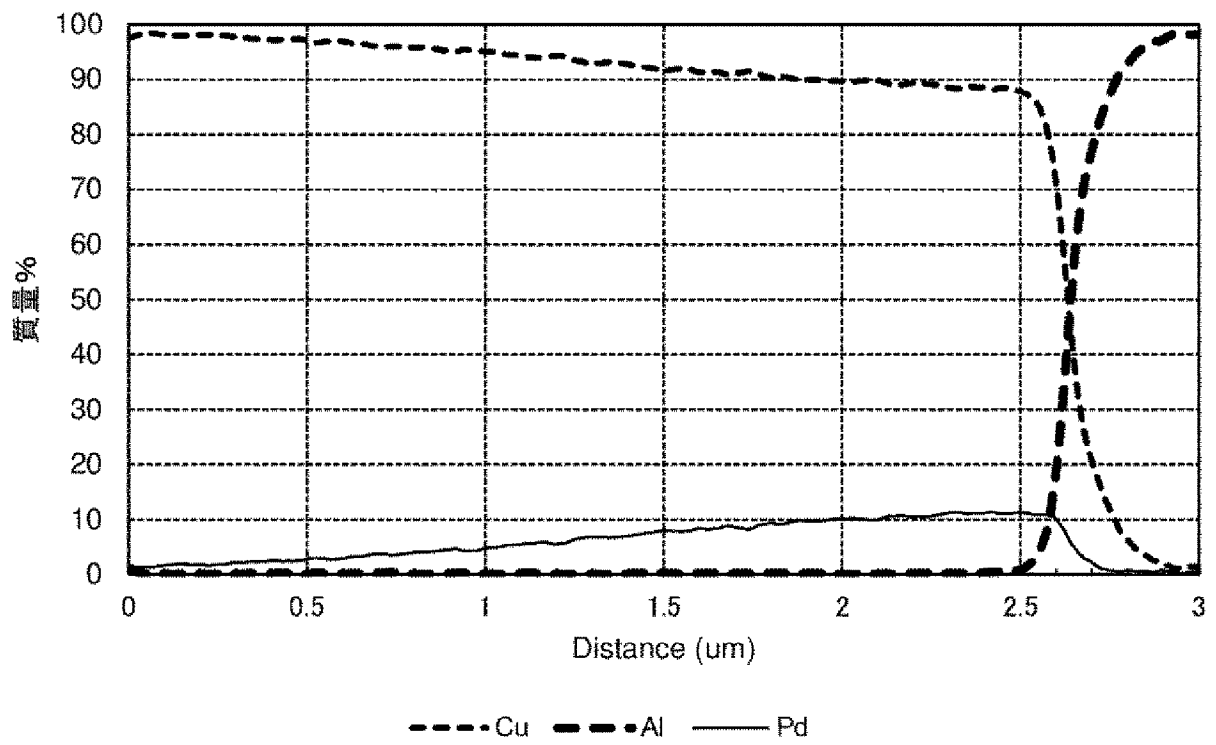
深さ方向分析結果(例14)

[図5]

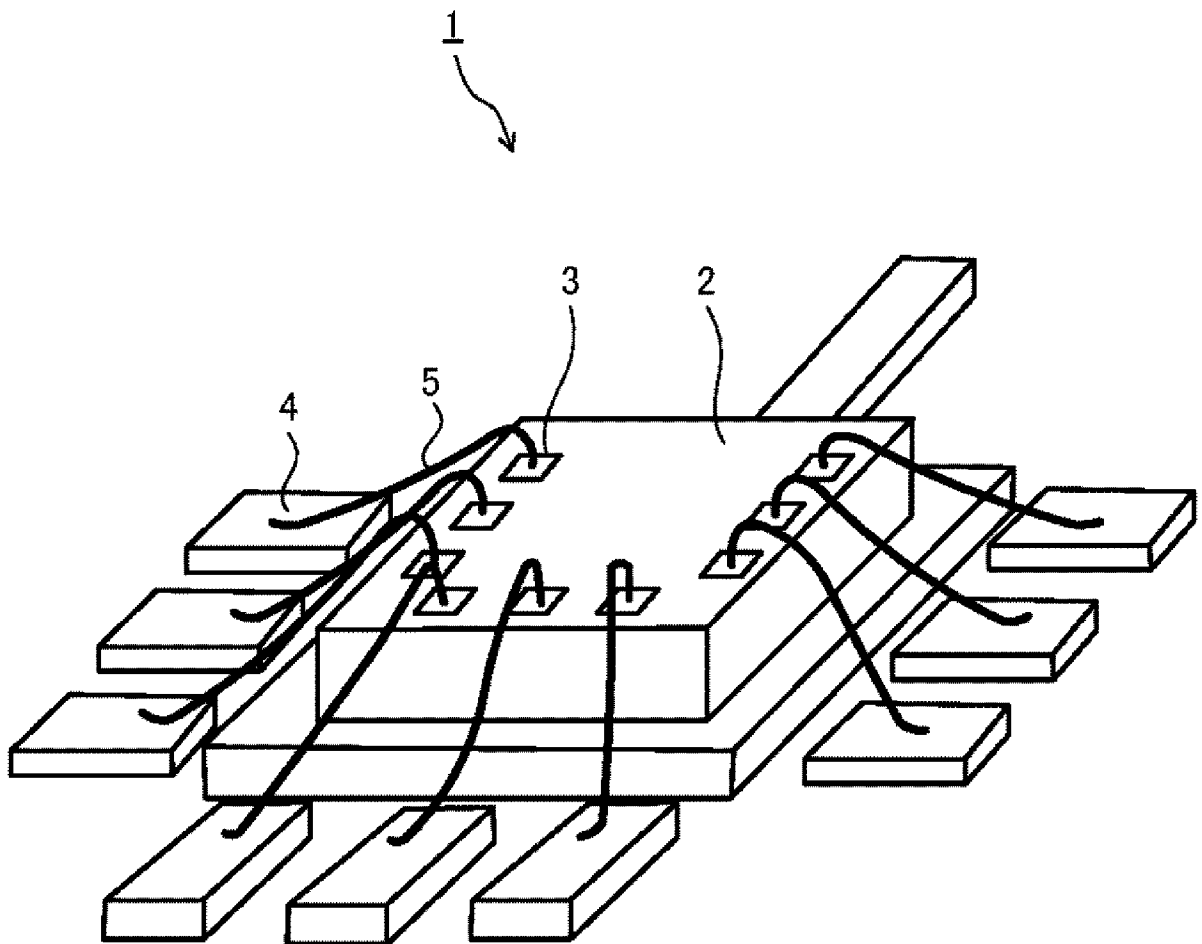




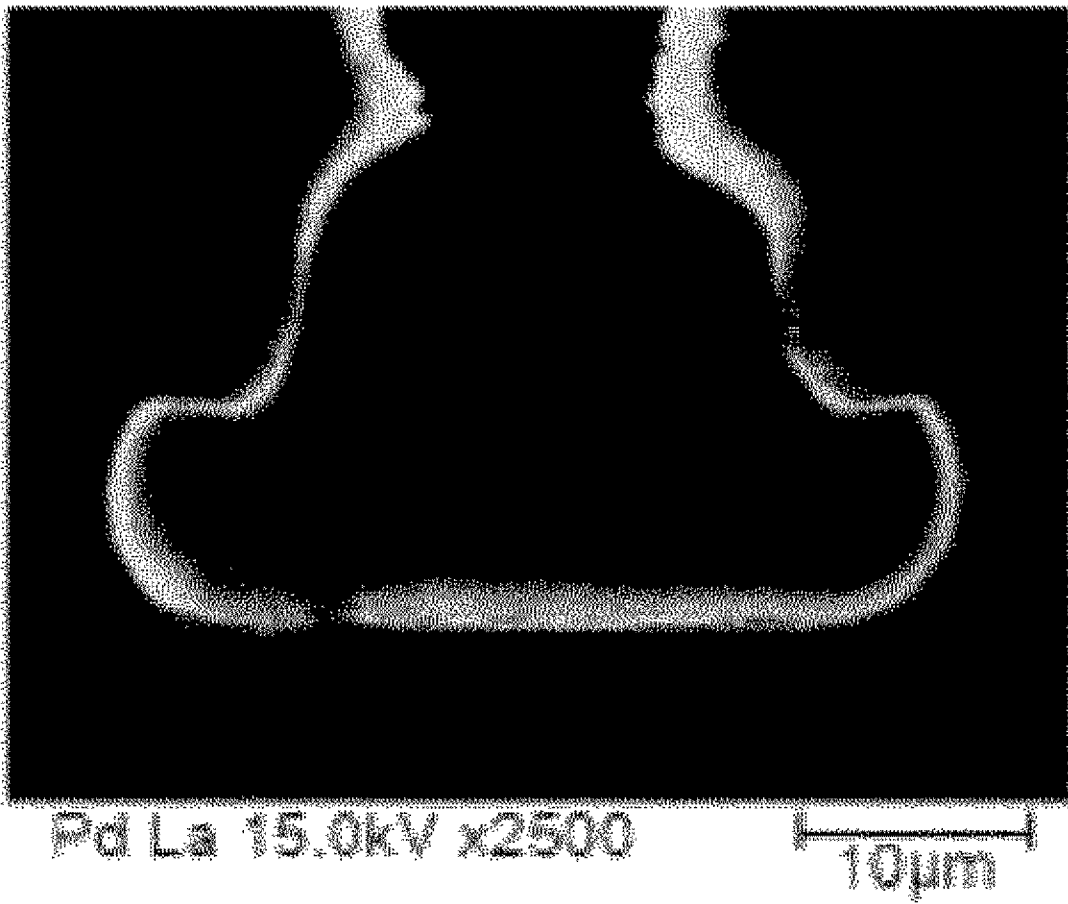
[図6]



[図7]



[図8]



[図9]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2020/004483

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int. Cl. C22C9/00 (2006.01) i, C22C21/00 (2006.01) i, C22C21/02 (2006.01) i,  
C22C21/12 (2006.01) i, H01L21/60 (2006.01) i  
FI: H01L21/60 301F, H01L21/60 301A, C22C9/00, C22C21/12, C22C21/02, C22C21/00 A

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. C22C9/00, C22C21/00, C22C21/02, C22C21/12, H01L21/60

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996  
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020  
Registered utility model specifications of Japan 1996-2020  
Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2018-137487 A (NIPPON MICROMETAL CORP.) 30 August 2018, paragraphs [0012], [0014]-[0016], [0026], [0034]	1-13
A	JP 2018-78229 A (NIPPON MICROMETAL CORP.) 17 May 2018, paragraphs [0016], [0019]-[0021], [0023], [0031]-[0033]	1-13
A	JP 2017-92078 A (TANAKA ELECTRONICS IND CO., LTD.) 25 May 2017, paragraphs [0020], [0026]-[0029], [0037]-[0039], [0052], [0122], [0128]	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
- “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
21.02.2020

Date of mailing of the international search report  
03.03.2020

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer  
  
Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/JP2020/004483

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2018-137487 A	30.08.2018	US 2017/0117244 A1 paragraphs [0024], [0026]-[0028], [0038], [0046] EP 3121841 A1 KR 10-2016-0150634 A CN 106415830 A	
JP 2018-78229 A	17.05.2018	(Family: none)	
JP 2017-92078 A	25.05.2017	US 2017/0125135 A1 paragraphs [0026]- [0029], [0055]-[0060], [0075], [0145], [0151] CN 107039295 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C22C 9/00(2006.01)i; C22C 21/00(2006.01)i; C22C 21/02(2006.01)i; C22C 21/12(2006.01)i; H01L 21/60(2006.01)i FI: H01L21/60 301F; H01L21/60 301A; C22C9/00; C22C21/12; C22C21/02; C22C21/00 A		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C22C9/00; C22C21/00; C22C21/02; C22C21/12; H01L21/60 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2020年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2020年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2020年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2018-137487 A（日鉄住金マイクロメタル株式会社）30.08.2018（2018-08-30） 段落[0012], [0014]-[0016], [0026], [0034]	1-13
A	JP 2018-78229 A（日鉄住金マイクロメタル株式会社）17.05.2018（2018-05-17） 段落[0016], [0019]-[0021], [0023], [0031]-[0033]	1-13
A	JP 2017-92078 A（田中電子工業株式会社）25.05.2017（2017-05-25） 段落[0020], [0026]-[0029], [0037]-[0039], [0052], [0122], [0128]	1-13
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 21.02.2020	国際調査報告の発送日 03.03.2020	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 加藤 芳健 5F 6312 電話番号 03-3581-1101 内線 3516	

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号  
 PCT/JP2020/004483

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2018-137487	A	30.08.2018	US 2017/0117244 A1 段落[0024],[0026]-[0028], [0038],[0046] EP 3121841 A1 KR 10-2016-0150634 A CN 106415830 A	
JP	2018-78229	A	17.05.2018	(ファミリーなし)	
JP	2017-92078	A	25.05.2017	US 2017/0125135 A1 段落[0026]-[0029],[0055]- [0060],[0075],[0145], [0151] CN 107039295 A	