



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119422234 A

(43) 申请公布日 2025.02.11

(21) 申请号 202380049084.5

(22) 申请日 2023.06.21

(30) 优先权数据

2022-101612 2022.06.24 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.12.23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/022861 2023.06.21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/249037 JA 2023.12.28

(71) 申请人 日铁化学材料株式会社

地址 日本东京都

申请人 日铁新材料股份有限公司

(72) 发明人 宇野智裕 小田大造 江藤基稀

(74) 专利代理机构 北京天达共和知识产权代理  
事务所(特殊普通合伙)  
11586

专利代理师 张嵩 薛仑

(51) Int.Cl.

H01L 21/60(2006.01)

权利要求书1页 说明书25页 附图3页

(54) 发明名称

半导体装置用接合线

(57) 摘要

一种带来良好的第二接合部的形状稳定性的新的半导体装置用Cu接合线。该接合线是包括由Cu或Cu合金构成的芯材以及在该芯材的表面形成的含有Cu以外的导电性金属的被覆层的半导体装置用接合线,其特征在于,通过电子背散射衍射(EBSD)法对该线的表面进行分析而得到的晶粒的线圆周方向的平均尺寸为35nm以上140nm以下,在通过俄歇电子能谱法(AES)进行测定而得到的该线的深度方向的浓度分布中,从表面到10nm深度的区域(以下,称为“区域 $d_{0-10}$ ”)含有从由Pd、Pt、Au、Ni、Ag构成的组中选择的三种以上的元素,并满足以下(i)和(ii)的浓度条件:(i)关于区域 $d_{0-10}$ 中含有的所述三种以上的元素中的至少三种元素,该区域 $d_{0-10}$ 中的各元素的平均浓度为5原子%以上,(ii)关于区域 $d_{0-10}$ 中含有的所述三种以上的元素中的全部元素,该区域 $d_{0-10}$ 中的各元素的平均浓度为80原子%以下。

1. 一种半导体装置用接合线,其是包括由Cu或Cu合金构成的芯材以及在该芯材的表面形成的含有Cu以外的导电性金属的被覆层的半导体装置用接合线,

通过电子背散射衍射法对该线的表面进行分析而得到的晶粒的线圆周方向的平均尺寸为35nm以上140nm以下;

在通过俄歇电子能谱法进行测定而得到的该线的深度方向的浓度分布中,从表面到10nm深度的区域即区域 $d_{0-10}$ 含有从由Pd、Pt、Au、Ni、Ag构成的组中选择的三种以上的元素,并满足以下(i)和(ii)的浓度条件:

(i) 关于区域 $d_{0-10}$ 中含有的所述三种以上的元素中的至少三种元素,该区域 $d_{0-10}$ 中的各元素的平均浓度为5原子%以上,

(ii) 关于区域 $d_{0-10}$ 中含有的所述三种以上的元素中的全部元素,该区域 $d_{0-10}$ 中的各元素的平均浓度为80原子%以下。

2. 如权利要求1所述的接合线,

被覆层的厚度为40nm以上200nm以下。

3. 如权利要求1或2所述的接合线,

在通过电子背散射衍射法对线的表面的晶体取向进行测定而得到的结果中,线长度方向的晶体取向中的、相对于线长度方向角度差为15度以下的 $\langle 111 \rangle$ 晶体取向的比例为30%以上95%以下。

4. 如权利要求1至3的任意一项所述的接合线,

线的深度方向的浓度分布是从线的表面通过Ar溅射法沿深度方向向下挖,并在以下条件下通过俄歇电子能谱法进行测定而得到的,

条件:以线的宽度的中心成为测定面的宽度的中心的方式进行定位,并且测定面的宽度为线直径的5%以上15%以下,测定面的长度为测定面的宽度的5倍。

5. 如权利要求1至4的任意一项所述的接合线,

含有从由B、P、In以及Mg构成的组中选择的一种以上的元素即第一添加元素,第一添加元素相对于线整体的总计浓度为1质量ppm以上100质量ppm以下。

6. 如权利要求1至5的任意一项所述的接合线,

含有从由Se、Te、As以及Sb构成的组中选择的一种以上的元素即第二添加元素,第二添加元素相对于线整体的总计浓度为1质量ppm以上100质量ppm以下。

7. 如权利要求1至6的任意一项所述的接合线,

含有从由Ga、Ge以及Ag构成的组中选择的一种以上的元素即第三添加元素,第三添加元素相对于线整体的总计浓度为0.011质量%以上1.5质量%以下。

8. 一种半导体装置,

包括如权利要求1至7的任意一项所述的接合线。

## 半导体装置用接合线

### 技术领域

[0001] 本发明涉及半导体装置用接合线。还涉及包括该接合线的半导体装置。

### 背景技术

[0002] 在半导体装置中,通过接合线将形成于半导体芯片上的电极与引线框或基板上的电极之间进行连接。接合线的连接工艺通过使用将接合线穿过其内部而用于连接的筒状的接合工具(劈刀),与半导体芯片上的电极进行第一次接合,接着在形成线弧后,将线部与引线框或基板上的电极等外部电极进行第二次接合而完成。第一次接合是利用电弧热输入将从劈刀伸出的线部(以下,也称为“尾部”。)的前端加热熔融,通过表面张力形成自由空气焊球(FAB:Free Air Ball;以下,也简称为“球”。)后,将该球部压接接合于半导体芯片上的电极(以下,也称为“球接合”)。另外,第二次接合不形成球,而是通过从劈刀对线部施加超声波、载荷而压接接合于外部电极上(以下,也称为“楔接合”)。然后,在连接工艺之后,利用密封树脂将接合部密封而得到半导体装置。

[0003] 至今为止,接合线的材料以金(Au)为主流,但以LSI用途为中心,向铜(Cu)的替代正在推进(例如,专利文献1~3),另外,以近年来的电动汽车、混合动力汽车的普及为背景而在车载用器件用途中,以及在空调、太阳能发电系统等大功率器件中的功率器件(功率半导体装置)用途中,由于热导率、熔断电流高,因此期待向由高效率且可靠性高的Cu的替代。

[0004] Cu与Au相比具有容易氧化的缺点,作为防止Cu接合线的表面氧化的方法,提出了用Pd等金属被覆Cu芯材的表面的结构(专利文献4)。另外,还提出了用Pd被覆Cu芯材的表面,进一步在Cu芯材中添加Pd、Pt,由此改善第一接合部的接合可靠性的Pd被覆Cu接合线(专利文献5)。

[0005] 在先技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开昭61-48543号公报

[0008] 专利文献2:日本特表2018-503743号公报

[0009] 专利文献3:国际公开第2017/221770号

[0010] 专利文献4:日本特开2005-167020号公报

[0011] 专利文献5:国际公开第2017/013796号

### 发明内容

[0012] 发明要解决的技术问题

[0013] 如上所述,在第二次接合中,通过从劈刀对线部施加超声波、载荷而将线压接接合于外部电极上。更详细而言,第二次接合由利用劈刀前端按压线而与外部电极接合的针脚式接合以及作为形成下一工艺中的FAB的准备而以用于形成尾部的临时接合为目的的尾部接合构成。尾部接合的线临时接合部与劈刀前端的线供给开口缘部对应地形成,在确保一定长度的尾部的时刻,该线临时接合部与尾部一起被剥离。这样,通过从因针脚式接合而变

形的线压接部将尾部接合的线临时接合部剥离,从而在外部电极上形成的第二接合部具有鱼尾形状(鱼的尾鳍形状)(参照图1;第二接合部用附图标记10表示)。关于这一点,外部电极的细间距化随着半导体装置的小型/多引脚化而发展,在以窄间距设置的小面积的外部电极上稳定地进行第二次接合时,并且,以在下一工艺中形成的FAB的尺寸的稳定化为代表、在实现良好的连续接合性时,关于所使用的接合线,要求进一步改善上述鱼尾形状的对称性、尺寸稳定性等第二接合部的形状稳定性。

[0014] 另外,车载用器件或功率器件在工作时与一般的电子设备相比,有暴露于更高温的倾向,关于所使用的接合线,要求在严酷的高温环境下呈现良好的接合可靠性。关于这一点,确认到存在以下情况:在现有的具有Pd被覆层的Cu接合线中,在线的连接工序中Pd被覆层部分地剥离而芯材的Cu露出,被覆Pd部与露出Cu部的接触区域在高温环境下暴露于包含从密封树脂产生的氧或水蒸气、硫化物类排气的环境,从而产生Cu的局部腐蚀、即电化学腐蚀,有时不能充分地得到第二接合部的接合可靠性。

[0015] 第一,本发明提供一种带来良好的第二接合部的形状稳定性的新的Cu接合线。

[0016] 第二,本发明提供一种带来良好的第二接合部的形状稳定性,并且在严酷的高温环境下也带来良好的第二接合部的接合可靠性的新的Cu接合线。

[0017] 用于解决技术问题的技术手段

[0018] 本发明人对上述课题进行深入研究,发现通过具有以下构成能够解决上述课题,完成了本发明。

[0019] 即,本发明包括以下内容。

[0020] [1]一种半导体装置用接合线,其是包括由Cu或Cu合金构成的芯材以及在该芯材的表面形成的含有Cu以外的导电性金属的被覆层的半导体装置用接合线,

[0021] 通过电子背散射衍射(EBSD)法对该线的表面进行分析而得到的晶粒的线圆周方向的平均尺寸为35nm以上140nm以下;

[0022] 在通过俄歇电子能谱法(AES)进行测定而得到的该线的深度方向的浓度分布中,从表面到10nm深度的区域(以下,称为“区域 $d_{0-10}$ ”)含有从由Pd、Pt、Au、Ni、Ag构成的组中选择的三种以上的元素,并满足以下(i)和(ii)的浓度条件:

[0023] (i)关于区域 $d_{0-10}$ 中含有的所述三种以上的元素中的至少三种元素,该区域 $d_{0-10}$ 中的各元素的平均浓度为5原子%以上,

[0024] (ii)关于区域 $d_{0-10}$ 中含有的所述三种以上的元素中的全部元素,该区域 $d_{0-10}$ 中的各元素的平均浓度为80原子%以下。

[0025] [2]如[1]所述的接合线,

[0026] 被覆层的厚度为40nm以上200nm以下。

[0027] [3]如[1]或[2]所述的接合线,

[0028] 在通过EBSD法对线的表面的晶体取向进行测定而得到的结果中,线长度方向的晶体取向中的、相对于线长度方向角度差为15度以下的 $\langle 111 \rangle$ 晶体取向的比例为30%以上95%以下。

[0029] [4]如[1]至[3]的任意一项所述的接合线,

[0030] 线的深度方向的浓度分布是从线的表面通过Ar溅射法沿深度方向向下挖,并在以下条件下通过AES进行测定而得到的:

[0031] <条件>以线的宽度的中心成为测定面的宽度的中心的方式进行定位,并且测定面的宽度为线直径的5%以上15%以下,测定面的长度为测定面的宽度的5倍。

[0032] [5]如[1]至[4]的任意一项所述的接合线,

[0033] 含有从由B、P、In以及Mg构成的组中选择的一种以上的元素(以下,称为“第一添加元素”),第一添加元素相对于线整体的总计浓度为1质量ppm以上100质量ppm以下。

[0034] [6]如[1]至[5]的任意一项所述的接合线,

[0035] 含有从由Se、Te、As以及Sb构成的组中选择的一种以上的元素(以下,称为“第二添加元素”),第二添加元素相对于线整体的总计浓度为1质量ppm以上100质量ppm以下。

[0036] [7]如[1]至[6]的任意一项所述的接合线,

[0037] 含有从由Ga、Ge以及Ag构成的组中选择的一种以上的元素(以下,称为“第三添加元素”),第三添加元素相对于线整体的总计浓度为0.011质量%以上1.5质量%以下。

[0038] [8]一种半导体装置,

[0039] 包括如权利要求[1]至[7]的任意一项所述的接合线。

[0040] 发明效果

[0041] 根据本发明,能够提供一种带来良好的第二接合部的形状稳定性的新的Cu接合线。

[0042] 根据本发明,能够提供一种带来良好的第二接合部的形状稳定性,并且在严酷的高温环境下也带来良好的第二接合部的接合可靠性的新的Cu接合线。

## 附图说明

[0043] 图1是用于说明第二接合部的概略图。

[0044] 图2是用于说明测定利用EBSD法的线的表面中的晶粒的宽度时的、或进行利用AES的组成分析时的测定面的位置及尺寸的概略图。

[0045] 图3是通过AES对本发明的一实施方式的线进行测定而得到的该线的深度方向的浓度分布的示意图。

[0046] 图4是通过AES对本发明的一实施方式的线进行测定而得到的该线的深度方向的浓度分布的示意图。

[0047] 图5是通过AES对本发明的一实施方式的线进行测定而得到的该线的深度方向的浓度分布的示意图。

## 具体实施方式

[0048] 以下,按照优选的实施方式对本发明进行详细说明。在说明中有时参照附图,但附图只是以能够理解发明的程度概略示出构成要素的形状、大小及配置。本发明并不限定于以下实施方式及例示物,在不脱离本发明的保护范围及其等同范围的范围内,可以任意进行变更而实施。

[0049] [半导体装置用接合线]

[0050] 本发明的半导体装置用接合线(以下,也简称为“本发明的线”、“线”。)的特征在于,包括由Cu或Cu合金构成的芯材,以及

[0051] 在该芯材的表面形成的含有Cu以外的导电性金属的被覆层;

[0052] 通过电子背散射衍射 (EBSD) 法对该线的表面进行分析而得到的晶粒的线圆周方向的平均尺寸为35nm以上140nm以下;

[0053] 在通过俄歇电子能谱法 (AES) 进行测定而得到的该线的深度方向的浓度分布中, 从表面到10nm深度的区域 (以下, 称为“区域 $d_{0-10}$ ”) 含有从由Pd、Pt、Au、Ni、Ag构成的组中选择的三种以上的元素, 并满足以下 (i) 和 (ii) 的浓度条件:

[0054] (i) 关于区域 $d_{0-10}$ 中含有的所述三种以上的元素中的至少三种元素, 该区域 $d_{0-10}$ 中的各元素的平均浓度为5原子%以上,

[0055] (ii) 关于区域 $d_{0-10}$ 中含有的所述三种以上的元素中的全部元素, 该区域 $d_{0-10}$ 中的各元素的平均浓度为80原子%以下。

[0056] 如上所述, 在外部电极上形成的第二接合部具有鱼尾形状 (鱼的尾鳍形状)。图1示出在与外部电极的主面垂直的方向上从正上方观察在外部电极上形成的第二接合部的情况的概略图。在图1中, 在线1的右端形成鱼尾形状的第二接合部10。在以窄间距设置的小面积的外部电极上稳定地进行第二次接合时, 并且, 以在下一工艺中形成的FAB的尺寸的稳定化为代表、在实现良好的连续接合性时, 第二接合部的鱼尾形状优选呈良好的对称性。详细而言, 在图1中, 线的轴用在左右方向上延伸的单点划线X表示, 第二接合部的鱼尾形状优选相对于这样的线的轴呈良好的对称性。从与上述同样的观点出发, 第二接合部的鱼尾形状优选呈良好的尺寸稳定性。详细而言, 在连续进行多个第二次接合时, 优选在线的轴向的变形长度 (图1中的第二接合部10的左右方向上的尺寸)、与线的轴垂直的方向上的变形宽度 (图1中的第二接合部10的上下方向上的尺寸10w) 中实现偏差小的鱼尾形状。其中, 在以窄间距设置的小面积的外部电极上稳定地进行第二次接合时, 特别优选在与线的轴垂直的方向上的变形宽度中实现偏差小的鱼尾形状。

[0057] 本发明人对这样的鱼尾形状的对称性、尺寸稳定性等第二接合部的形状稳定性的改善进行深入研究, 结果发现根据以下这样的接合线, 能够带来良好地第二接合部的形状稳定性, 该接合线包括由Cu或Cu合金构成的芯材以及在该芯材的表面形成的含有Cu以外的导电性金属的被覆层, 通过电子背散射衍射 (EBSD) 法对该线的表面进行分析而得到的晶粒的线圆周方向的平均尺寸为35nm以上140nm以下, 在通过AES进行测定而得到的该线的深度方向的浓度分布中, 从表面到10nm深度的区域含有从由Pd、Pt、Au、Ni、Ag构成的组中选择的三种以上的元素, 并满足上述浓度条件 (i) 和 (ii)。进而, 本发明人发现, 具备具有上述特定的构成的被覆层的接合线即使在暴露于超过温度175°C的严酷的高温环境的情况下也带来良好的第二接合部的接合可靠性。像这样, 本发明显著有助于半导体装置的小型/多引脚化, 进而, 也显著有助于车载用器件、功率器件中的Cu接合线的实用化、其促进。

[0058] <由Cu或Cu合金构成的芯材>

[0059] 本发明的线包括由Cu或Cu合金构成的芯材 (以下, 也简称为“Cu芯材”)。

[0060] Cu芯材只要由Cu或Cu合金构成就没有特别限定, 可以使用构成作为半导体装置用接合线已知的现有的Pd被覆Cu线的公知的Cu芯材。

[0061] 在本发明中, Cu芯材中的Cu的浓度, 例如在Cu芯材的中心 (轴心部) 可以为97原子%以上、97.5原子%以上、98原子%以上、98.5原子%以上、99原子%以上、99.5原子%以上、99.8原子%以上、99.9原子%以上或99.99原子%以上等。

[0062] Cu芯材例如可以含有从后述的第一添加元素、第二添加元素、第三添加元素中选

择的一种以上的掺杂剂。这些掺杂剂的优选的含量如后述说明。

[0063] 在优选的一实施方式中,Cu芯材由Cu和不可避免的杂质构成。在另一优选的一实施方式中,Cu芯材由Cu、从后述的第一添加元素、第二添加元素、第三添加元素中选择的一种以上的元素、以及不可避免的杂质构成。此外,关于Cu芯材的用语“不可避免的杂质”也包含构成后述的被覆层的元素。

[0064] <被覆层>

[0065] 本发明的线包括在Cu芯材的表面形成的含有Cu以外的导电性金属的被覆层(以下,也简称为“被覆层”)。

[0066] 从带来良好的第二接合部的形状稳定性的观点出发,进而从在严酷的高温环境下也带来良好的第二接合部的接合可靠性的观点出发,重要的是本发明的线的被覆层满足以下(1)和(2)这两个条件。

[0067] (1)通过EBSD法对该线的表面进行分析而得到的晶粒的线圆周方向的平均尺寸为35nm以上140nm以下。

[0068] (2)在利用AES进行测定而得到的该线的深度方向的浓度分布中,从表面到10nm深度的区域(“区域 $d_{0-10}$ ”)含有从由Pd、Pt、Au、Ni、Ag构成的组中选择的三种以上的元素,并满足以下(i)和(ii)的浓度条件:

[0069] (i)关于区域 $d_{0-10}$ 中含有的所述三种以上的元素中的至少三种元素,该区域 $d_{0-10}$ 中的各元素的平均浓度为5原子%以上,

[0070] (ii)关于区域 $d_{0-10}$ 中含有的所述三种以上的元素中的全部元素,该区域 $d_{0-10}$ 中的各元素的平均浓度为80原子%以下。

[0071] 一条件(1)一

[0072] 条件(1)涉及通过EBSD法对线的表面进行分析而得到的晶粒的线圆周方向的平均尺寸(“晶粒的宽度”)。

[0073] 在与条件(2)的组合中,通过包括满足条件(1)的被覆层,本发明的线能够带来良好的第二接合部的形状稳定性。进而,即使在严酷的高温环境下也能够带来良好的第二接合部的接合可靠性。线表面的晶粒形成在线长度方向上伸长的组织。根据本发明人的研究发现了,将晶粒的线圆周方向的平均尺寸即晶粒的宽度缩小到一定范围,对改善第二接合部的形状稳定性及接合可靠性是有效的。作为比较,确认到通过控制线长度方向的晶粒的平均长度或者控制以当量圆换算的晶粒的平均粒径,难以改善第二接合部的形状稳定性及接合可靠性。

[0074] 关于条件(1),从实现良好的第二接合部的形状稳定性,特别是鱼尾形状的对称性的观点出发,通过EBSD法对本发明的线的表面进行分析而得到的晶粒的宽度为140nm以下、优选为135nm以下、130nm以下或125nm以下、更优选为120nm以下或110nm以下、进一步优选为100nm以下、95nm以下或90nm以下。特别是,若该晶粒的宽度为100nm以下,则容易实现更良好的鱼尾形状的对称性而优选。另外,本发明人确认了,若该晶粒的宽度为上述范围,则即使在严酷的高温环境下也容易实现优异的第二接合部的接合可靠性。

[0075] 从实现良好的第二接合部的形状稳定性,特别是鱼尾形状的对称性的观点出发,该晶粒的宽度的下限为35nm以上、优选为40nm以上、42nm以上或44nm以上、更优选为45nm以上、46nm以上、48nm以上、50nm以上、52nm以上、54nm以上或55nm以上。特别是,若该晶粒的宽

度为45nm以上,则容易实现更良好的鱼尾形状的对称性而优选。另外,本发明人确认了,若该晶粒的宽度为上述范围,则即使在严酷的高温环境下也容易实现优异的第二接合部的接合可靠性。

[0076] 条件(1)中的线表面的晶粒的宽度是通过电子背散射衍射(EBSD:Electron Backscattered Diffraction)法对该线的表面进行分析而得到的。EBSD法中使用的装置由扫描型电子显微镜和其具备的检测器构成。EBSD法是将向试样照射电子束时产生的反射电子的衍射图案投影到检测器上,通过分析其衍射图案来确定各测定点的晶体取向的方法。由EBSD法得到的数据的分析可以使用EBSD测定装置附属的分析软件(株式会社TSL solutions制OIM analysis等)。

[0077] 在通过EBSD法测定线表面的晶粒的宽度时,测定面的位置及尺寸如下确定。此外,以下,所谓测定面的宽度是指与线轴垂直的方向(线的粗细方向、线圆周方向)上的测定面的尺寸,所谓测定面的长度是指线轴的方向(线的长度方向、线长度方向)上的测定面的尺寸。

[0078] 首先,将供于测定的接合线呈直线状固定于试样支架。接着,以与线轴垂直的方向上的线的宽度的中心成为测定面的宽度的中心的方式进行定位,并且以测定面的宽度为线直径的20%以上40%以下的方式决定测定面。测定面的长度设定为成为测定面的宽度的2~5倍即可。通过如上述这样决定测定面的位置及尺寸,能够抑制线表面的曲率的影响,能够高精度地测定、判定适合于实现良好的第二接合部的形状稳定性、接合可靠性的条件(1)是否成立。此外,优选在测定倍率为5千倍至2万倍的范围内、测定点间隔为0.02~0.05 $\mu\text{m}$ 的范围内进行测定。

[0079] 参照图2进一步说明。图2是线1的俯视概略图,以线轴的方向(线的长度方向)和图2的垂直方向(上下方向)对应、且与线轴垂直的方向(线的粗细方向)和图2的水平方向(左右方向)对应的方式表示。在图2中,在与线1的关系中示出测定面2,但测定面2的宽度是与线轴垂直的方向上的测定面的尺寸 $w_a$ ,测定面2的长度是线轴的方向上的测定面的尺寸 $l_a$ 。此外,关于测定面所说的“测定面的宽度”、“测定面的长度”的意义对于后述的条件(2)中的基于AES的分析也是同样的。因此,在进行利用EBSD法的分析时,测定面2以其宽度的中心与作为线的宽度的中心的单点划线X一致的方式进行定位,并且,测定面的宽度 $w_a$ 以成为线直径(与线的宽度W为相同值)的20%以上40%以下、即、0.2W以上0.4W以下的方式进行决定。另外,测定面的长度 $l_a$ 满足 $2w_a \leq l_a \leq 5w_a$ 的关系。

[0080] 在通过EBSD法测定线表面的晶粒的宽度时,为了避免线表面的污垢、附着物、凹凸、伤痕等的影响,优选在测定面内仅采用能够以某可靠度为基准而鉴定的晶体取向,排除不能测定晶体取向的部位、或者即使能够进行测定取向分析的可靠度也较低的部位等来进行计算。例如,在使用TSL solutions公司制OIM analysis作为分析软件的情况下,优选排除CI值(可靠性指数,Confidence Index)小于0.1的测定点来进行分析。此外,在被排除的数据例如超过整体的3成的情况下,由于测定对象存在某种污染的可能性高,因此优选从测定试样的准备起再次实施。此处的所谓“线表面的晶粒”不仅是在线表面露出的晶粒,也是统称在EBSD测定中作为晶粒被识别的晶粒。

[0081] 另外,在通过EBSD法测定线表面的晶粒的宽度时,优选将相邻的测定点间的取向差为5度以上边界视为晶界,求出晶粒的宽度。利用分析软件的线表面的晶粒的宽度的计算

一般通过以下方法进行：(i) 在测定面的宽度方向(线圆周方向)上拉线,根据该线上的晶界的间隔求出各晶粒的线圆周方向的尺寸,(ii) 对各晶粒的线圆周方向的尺寸进行算术平均来计算晶粒的线圆周方向的平均尺寸。对在线长度方向上相互分开的多条线(N数量优选为10以上、更优选为20以上)实施该方法,采用其平均值作为晶粒的宽度。

[0082] 条件(1)中的线表面的晶粒的宽度基于在后述的“利用电子背散射衍射(EBSD)法的线表面的晶体分析”栏所记载的条件下测定出的结果。

[0083] —条件(2)—

[0084] 条件(2)涉及通过AES进行测定而得到的该线的深度方向的浓度分布中的(以下,也简称为“深度方向的浓度分布”)从线的表面到10nm深度的区域的组成。

[0085] 在与条件(1)的组合中,通过包括满足条件(2)的被覆层,本发明的线能够带来良好的第二接合部的形状稳定性。进而,即使在严酷的高温环境下也能够带来良好的第二接合部的接合可靠性。

[0086] 关于起到这样的效果的理由不确定,但认为在具备在从表面到10nm深度的区域以特定的浓度范围含有从由Pd、Pt、Au、Ni、Ag构成的组中选择的三种以上的元素的被覆层的Cu系接合线中,若将线表面的晶粒的宽度降低到一定范围,通过合金组成与表面的细微的晶粒的协同作用,达到改善劈刀与线表面的滑动性、抑制被覆层的破损、均匀的压缩变形等,改善鱼尾形状相对于线的轴的对称性、鱼尾形状的尺寸稳定性。另外,认为通过该作用,被覆层的破损等得到抑制,能够抑制高温环境下的腐蚀的发生,第二接合部的接合可靠性得到改善。关于这一点,确认了以仅含有Pd的被覆层为代表,在从表面到10nm深度的区域含有的元素为两种以下、或即使该区域含有三种以上的元素也不含有从由Pd、Pt、Au、Ni、Ag构成的组中选择的三种以上的元素的情况下,即使将晶粒的宽度降低到一定范围,第二接合部的形状稳定性、接合可靠性(特别是第二接合部的形状稳定性)也不会改善,明确了在将晶粒的宽度降低到一定范围时所起到的上述效果在具备具有特定的表面组成的被覆层的Cu系接合线中特异性地表达。

[0087] 在本发明中,在通过AES取得线的深度方向的浓度分布时,优选以其深度方向的测定点在从线的表面到10nm深度的区域中为10点以上20点以下的方式进行测定。由此,能够高精度地测定、判定适合于实现良好的第二接合部的形状稳定性、接合可靠性的条件(2)是否成立。因此,在优选的一实施方式中,本发明的线的被覆层在通过AES以其深度方向的测定点在从线的表面到10nm深度的区域中为10点以上20点以下的方式进行测定而得到的该线的深度方向的浓度分布中,满足上述(2)的条件。

[0088] 关于条件(2),从实现良好的第二接合部的形状稳定性、特别是在与线的轴垂直的方向上的变形宽度中实现偏差小的鱼尾形状的观点出发,在线的深度方向的浓度分布中的从线的表面到10nm深度的区域(“区域 $d_{0-10}$ ”)含有从由Pd、Pt、Au、Ni、Ag构成的组中选择的三种以上的元素。本发明人确认了,在区域 $d_{0-10}$ 含有的元素为两种以下、或即使区域 $d_{0-10}$ 含有三种以上的元素也不含有从由Pd、Pt、Au、Ni、Ag构成的组中选择的三种以上的元素的情况下,存在第二接合部的形状稳定性劣化的倾向。

[0089] 另外,关于条件(2),从实现良好的第二接合部的形状稳定性、特别是在与线的轴垂直的方向上的变形宽度中实现偏差小的鱼尾形状的观点出发,区域 $d_{0-10}$ 中含有的从由Pd、Pt、Au、Ni、Ag构成的组中选择的三种以上的元素满足以下(i)和(ii)的浓度条件:

[0090] (i) 关于区域 $d_{0-10}$ 中含有的所述三种以上的元素中的至少三种元素,该区域 $d_{0-10}$ 中的各元素的平均浓度为5原子%以上,

[0091] (ii) 关于区域 $d_{0-10}$ 中含有的所述三种以上的元素中的全部元素,该区域 $d_{0-10}$ 中的各元素的平均浓度为80原子%以下。

[0092] 关于浓度条件(i),关于区域 $d_{0-10}$ 中含有的所述三种以上的元素中的至少三种元素,该区域 $d_{0-10}$ 中的各元素的平均浓度为5原子%以上、优选为6原子%以上或8原子%以上、更优选为10原子%以上、12原子%以上、14原子%以上或15原子%以上。特别是,关于区域 $d_{0-10}$ 中含有的所述三种以上的元素中的至少三种元素,若该区域 $d_{0-10}$ 中的各元素的平均浓度为10原子%以上,则在与线的轴垂直的方向上的变形宽度中容易实现偏差更小的鱼尾形状而优选。并且,本发明人确认了,即使在严酷的高温环境下也容易实现优异的第二接合部的接合可靠性。

[0093] 如上所述,关于区域 $d_{0-10}$ 中含有的所述三种以上的元素中的至少三种元素,该区域 $d_{0-10}$ 中的各元素的平均浓度为5原子%以上是重要的。作为满足浓度条件(i)的方式,可举出以下(a)至(c),在任意一个方式中均能够享受本发明的效果。

[0094] (a) 关于区域 $d_{0-10}$ 中含有的所述三种以上的元素中的全部元素,区域 $d_{0-10}$ 中的各元素的平均浓度为5原子%以上(平均浓度的优选范围如上所述),

[0095] (b) 关于区域 $d_{0-10}$ 中含有的所述三种以上的元素中的三种元素,区域 $d_{0-10}$ 中的各元素的平均浓度为5原子%以上(平均浓度的优选范围如上所述),关于其他一种或两种元素,区域 $d_{0-10}$ 中的各元素的平均浓度小于5原子%,

[0096] (c) 关于区域 $d_{0-10}$ 中含有的所述三种以上的元素中的四种元素,区域 $d_{0-10}$ 中的各元素的平均浓度为5原子%以上(平均浓度的优选范围如上所述),关于其他一种元素,区域 $d_{0-10}$ 中的各元素的平均浓度小于5原子%。

[0097] 在此,(a)是在区域 $d_{0-10}$ 含有从由Pd、Pt、Au、Ni、Ag构成的组中选择的三种至五种元素的情况,(b)是含有四种或五种元素的情况,(c)是含有五种元素的情况。

[0098] 关于浓度条件(ii),关于区域 $d_{0-10}$ 中含有的所述三种以上的元素中的全部元素,该区域 $d_{0-10}$ 中的各元素的平均浓度为80原子%以下、优选为75原子%以下、74原子%以下或72原子%以下、更优选为70原子%以下、68原子%以下、66原子%以下或65原子%以下。特别是,若区域 $d_{0-10}$ 中的各元素的平均浓度为70原子%以下,则在与线的轴垂直的方向上的变形宽度中容易实现偏差更小的鱼尾形状而优选。并且,本发明人确认了,即使在严酷的高温环境下也容易实现优异的第二接合部的接合可靠性。

[0099] 条件(2)中的区域 $d_{0-10}$ 的组成可以通过以下方法确认、决定:一边从线的表面通过Ar溅射法沿深度方向(朝向线中心的方向)不断地向下挖,一边通过AES进行组成分析。详细而言,通过在反复进行1)在进行线表面的组成分析后,2)利用Ar的溅射和3)溅射后的表面的组成分析,从而从线的表面起取得深度(中心)方向各元素的浓度变化(所谓深度方向的浓度分布),能够根据该浓度分布进行确认、决定。在本发明中,在取得深度方向的浓度分布时,深度的单位为 $\text{SiO}_2$ 换算。在此,在通过AES进行组成分析时,不考虑碳(C)、硫(S)、氧(O)、氮(N)等气体成分、非金属元素等。

[0100] 在进行1)线表面的组成分析、3)溅射后的表面的组成分析时,测定面的位置及尺寸如下这样决定。

[0101] 首先,将供于测定的接合线呈直线状固定于试样支架。接着,以与线轴垂直的方向上的线的宽度的中心成为测定面的宽度的中心的方式进行定位,并且以测定面的宽度为线直径的5%以上15%以下的方式决定测定面。测定面的长度设定为成为测定面的宽度的5倍。参照图2进一步进行说明。如上所述,在图2中,线的宽度用附图标记W表示,线的宽度的中心用单点划线X表示。因此,测定面2以其宽度的中心与作为线的宽度的中心的单点划线X一致的方式进行定位,并且,以测定面的宽度 $w_a$ 成为线直径(与线的宽度W为相同值)的5%以上15%以下、即、0.05W以上0.15W以下的方式进行决定。另外,测定面的长度 $l_a$ 满足 $l_a = 5w_a$ 的关系。通过如上述这样决定测定面的位置及尺寸,能够高精度地测定适合于实现良好的第二接合部的形状稳定性、接合可靠性的条件(2)是否成立。

[0102] 在本发明中,在通过利用AES的组成分析取得线的深度方向的浓度分布时,为了提高分析的精度,优选将用于检测Pd、Pt、Au、Ni、Ag、Cu的各元素的峰值固定。即,俄歇电子的微分能谱(以下,称为“俄歇电子能谱”)中的各元素的负的峰值(最小值)的能量值优选使用Au(2022eV)、Pd(333eV)、Pt(1969eV)、Ag(359eV)、Ni(849eV)、Cu(922eV)的峰值(能量值的出处:ULVAC-PHI公司制的电子分光能谱分析软件“MultiPak”内置数据)。

[0103] 在俄歇电子能谱的分析时,可以根据需要实施最小二乘法处理(Linear Least Squares:LLS处理)。由此,能够更准确地定量元素浓度。例如,在像Cu和Ni这样能量值彼此接近而峰值重叠的情况下,在进行将重叠的峰值成分分离的处理时优选实施LLS处理。另外,在以低浓度含有Au、Pt的情况下等背景噪声的影响相对较高的情况下,为了降低背景噪声,优选实施LLS处理。俄歇电子能谱的分析例如可以使用安装在ULVAC-PHI公司制的AES装置中的分析软件(MultiPak)来实施。

[0104] 然后,在得到的深度方向的浓度分布中,着眼于Pd的浓度 $C_{Pd}$ (原子%),通过对与从线表面位置到10nm深度位置的区域(即,区域 $d_{0-10}$ )的全部测定点相关的 $C_{Pd}$ 的值进行算数平均,能够求出区域 $d_{0-10}$ 中的Pd的平均浓度。同样地,着眼于Pt的浓度 $C_{Pt}$ (原子%),通过对与区域 $d_{0-10}$ 的全部测定点相关的 $C_{Pt}$ 的值进行算数平均,能够求出区域 $d_{0-10}$ 中的Pt的平均浓度。Au、Ni、Ag的各元素的平均浓度也与上述同样,通过对与区域 $d_{0-10}$ 的全部测定点相关的各元素的浓度值进行算数平均来求出区域 $d_{0-10}$ 中的各元素的平均浓度即可。然后,在区域 $d_{0-10}$ 含有Pd、Pt、Au、Ni、Ag中的三种以上的元素,并满足上述浓度条件(i)和(ii)时,判定为满足条件(2)。另外,优选针对在线轴方向上相互分开1mm以上的多处( $n \geq 3$ )测定面取得浓度分布,采用其算术平均值。

[0105] 条件(2)中的各元素的存在、其平均浓度基于在后述的“利用俄歇电子能谱法(AES)的被覆层的厚度分析”栏所记载的条件下测定出的结果。

[0106] 从能够更享受本发明的效果的观点出发,与区域 $d_{0-10}$ 的测定点相关的、Pd的浓度 $C_{Pd}$ (原子%)、Pt的浓度 $C_{Pt}$ (原子%)、Au的浓度 $C_{Au}$ (原子%)、Ni的浓度 $C_{Ni}$ (原子%)、Ag的浓度 $C_{Ag}$ (原子%)的合计 $C_{Pd} + C_{Pt} + C_{Au} + C_{Ni} + C_{Ag}$ 的平均值,优选为70原子%以上、更优选为80原子%以上、85原子%以上或90原子%以上、进一步优选为92原子%以上、94原子%以上、95原子%以上、96原子%以上、98原子%以上或99原子%以上,其上限可以是100原子%。

[0107] 该合计 $C_{Pd} + C_{Pt} + C_{Au} + C_{Ni} + C_{Ag}$ 的平均值可以通过以下方法求出:在所得到的深度方向的浓度分布中,对与区域 $d_{0-10}$ 的全部测定点相关的合计 $C_{Pd} + C_{Pt} + C_{Au} + C_{Ni} + C_{Ag}$ 的值进行算数平均,或对如上所述地求出的区域 $d_{0-10}$ 中的Pd、Pt、Au、Ni、Ag的各元素的平均浓度的值进行合

计等。

[0108] —被覆层的其他优选的条件—

[0109] 在本发明的线中,被覆层除了满足上述条件(1)和(2)以外,更优选满足以下条件(3)和(4)的一方或双方。

[0110] (3)被覆层的厚度为40nm以上200nm以下,

[0111] (4)在通过EBSD法对线的表面的晶体取向进行测定而得到的结果中,线长度方向的晶体取向中的、相对于线长度方向角度差为15度以下的<111>晶体取向的比例为30%以上95%以下。

[0112] —条件(3)—

[0113] 条件(3)涉及被覆层的厚度。

[0114] 通过包括除了条件(1)和(2)以外还满足条件(3)的被覆层,本发明的线即使在严酷的高温环境下也能够带来更良好的第二接合部的接合可靠性。

[0115] 关于条件(3),从实现高温环境下的良好的第二接合部的接合可靠性的观点出发,被覆层的厚度(基于线的深度方向的浓度分布的计算方法后述说明)优选为40nm以上、更优选为42nm以上、44nm以上、45nm以上、46nm以上或48nm以上、进一步优选为50nm以上、55nm以上、60nm以上、65nm以上或70nm以上。本发明人确认了在条件(1)和(2)的组合中,特别是若被覆层的厚度为50nm以上,则即使在严酷的高温环境下也容易实现更优异的第二接合部的接合可靠性。另外,从实现高温环境下的良好的第二接合部的接合可靠性的观点出发,被覆层的厚度的上限优选为200nm以下、更优选为10nm以下、170nm以下或160nm以下、进一步优选为150nm以下、140nm以下、135nm以下或130nm以下。本发明人确认了在条件(1)和(2)的组合中,特别是若被覆层的厚度为150nm以下,则即使在严酷的高温环境下也容易实现更优异的第二接合部的接合可靠性。

[0116] 被覆层的厚度和与条件(2)相关联地说明的同样,可以通过以下方法确认:一边从线的表面通过Ar溅射法沿深度方向(朝向线中心的方向)不断地向下挖,一边通过AES进行组成分析。详细而言,通过反复进行在进行1)线表面的组成分析后,进而2)利用Ar的溅射和3)溅射后的表面的组成分析,从而取得深度方向的浓度分布,能够根据该浓度分布进行确认。通过AES进行组成分析时的测定面的位置及尺寸也如与条件(2)相关联地说明的相同。通过如上所述地决定测定面的位置及尺寸,能够高精度地测定适合于实现良好的第二接合部的接合可靠性的条件(3)是否成立。

[0117] 被覆层的厚度能够根据得到的深度方向的浓度分布来决定。首先,以Cu的浓度为基准来判定Cu芯材与被覆层的边界。将Cu的浓度为50原子%的位置判定为边界,Cu的浓度为50原子%以上的区域为Cu芯材,小于50原子%的区域为被覆层。在本发明中,Cu芯材与被覆层的边界不一定必须是晶界。然后,从线表面向线中心侧确认浓度分布,能够作为从线表面位置Z0到作为芯材的Cu的浓度初次达到50原子%的深度位置Z1的距离而求出。在本发明中,在根据深度方向的浓度分布决定被覆层的厚度时,深度的单位为SiO<sub>2</sub>换算。另外,优选针对在线轴方向上相互分开1mm以上的多处(n≧3)测定面取得浓度分布,采用其算术平均值。

[0118] 条件(3)中的被覆层的厚度基于在后述的“利用俄歇电子能谱法(AES)的被覆层的厚度分析”栏所记载的条件下测定出的结果。

[0119] —条件(4)—

[0120] 条件(4)涉及在通过EBSD法对线的表面的晶体取向进行测定而得到的结果中,线长度方向的晶体取向中的、相对于线长度方向角度差为15度以下的<111>晶体取向的比例(以下,也简称为“线表面的<111>晶体取向的比例”)。

[0121] 如上所述,利用接合线的连接工艺通过与半导体芯片上的电极进行第一次接合,接着在形成线弧后,将线部与引线框或基板上的电极等外部电极进行第二次接合而完成。通过包括除了条件(1)和(2)以外还满足条件(4)的被覆层,能够实现能够稳定地形成期望的线弧形状的接合线。

[0122] 关于条件(4),从实现呈现良好的线弧形状稳定性的线的观点出发,线表面的<111>晶体取向的比例优选为30%以上、更优选为35%以上、进一步优选为40%以上、45%以上、50%以上、55%以上或60%,其上限优选为95%以下、更优选为90%以下、进一步优选为85%以下、84%以下、82%以下或80%以下。特别是,若线表面的<111>晶体取向的比例在40%以上85%以下的范围内时,能够实现呈现特别良好的线弧形状稳定性的接合线。

[0123] 线表面的<111>晶体取向的比例是通过EBSD法对线的表面的晶体取向进行测定而得到的。EBSD法中使用的装置、分析软件如与上述条件(1)相关联地说明的那样,将线的表面作为测定面、该测定面的位置及尺寸也如上所述。进而,在进行分析时,在测定面内仅采用以某可靠度为基准而鉴定的晶体取向,排除不能测定晶体取向的部位、或者即使能够进行测定取向分析的可靠度也较低的部位等来进行计算的情况,也如与上述条件(1)相关联地说明的那样。在本发明中,线表面的<111>晶体取向的比例优选针对在线长度方向上相互分开1mm以上的多处( $n \geq 3$ )测定面进行测定,采用其算术平均值。

[0124] 通过调整被覆层的组成、拉丝的加工度、加热条件等,线表面的<111>晶体取向的比例存在成为期望的范围的倾向。关于提高线表面的<111>晶体取向的比率的条件,除了调整被覆层的组成以外,在该组成相同的情况下,例如能够通过提高加工率、加热温度的低温化、短时间化等进行调整。

[0125] 条件(4)中的线表面的<111>晶体取向的比例基于在后述的“利用电子背散射衍射(EBSD)法的线表面的晶体分析”栏所记载的条件下测定出的结果。

[0126] 被覆层例如可以含有从后述的第一添加元素、第二添加元素、第三添加元素选择的一种以上的掺杂剂。这些掺杂剂的优选的含量如后述说明。

[0127] 在一实施方式中,被覆层由从由Pd、Pt、Au、Ni、Ag构成的组中选择的三种以上的元素以及不可避免的杂质构成。在另一实施方式中,被覆层由从由Pd、Pt、Au、Ni、Ag构成的组中选择的三种以上的元素、从后述的第一添加元素、第二添加元素、第三添加元素选择的一种以上的元素、以及不可避免的杂质构成。此外,关于被覆层的用语“不可避免的杂质”也包含构成上述Cu芯材的元素。

[0128] 如上所述,包括满足条件(1)和(2)的被覆层的本发明的线能够带来良好的第二接合部的形状稳定性,并且在严酷的高温环境下也能够带来良好的第二接合部的接合可靠性。在包括除了这些条件(1)和(2)以外还满足条件(3)的被覆层的情况下,能够实现即使在严酷的高温环境下也呈现更良好第二接合部的接合可靠性的线。另外,在包括除了这些条件(1)和(2)以外还满足条件(4)的被覆层的情况下,能够实现呈现良好的线弧形状稳定性的线。

[0129] 本发明的线只要满足上述条件(1)和(2),更优选地只要在上述条件(1)和(2)以外还满足上述条件(3)、(4)的一方或双方,则无论从表面起超过10nm的区域中的组成如何,都能够起到期望的效果。其中,从能够更享受本发明的效果的观点出发,在该线的深度方向的浓度分布中,在将被覆层的厚度设为 $dt$  (nm)时,在从线表面起深度 $dt$  (nm)的位置、即被覆层与Cu芯材的边界处,从由Pd、Pt、Au、Ni、Ag构成的组中选择的元素的合计浓度优选为35原子%以上、更优选为40原子%以上、42.5原子%以上或45原子%以上、进一步优选为46原子%以上、47原子%以上、47.5原子%以上、48原子%以上、49原子%以上或49.5原子%以上,其上限可以为50质量%。同样地,从能够更享受本发明的效果的观点出发,在该线的深度方向的浓度分布中,在将被覆层的厚度设为 $dt$  (nm)时,在从线表面起深度 $0.5dt$  (nm)的位置处,从由Pd、Pt、Au、Ni、Ag构成的组中选择的元素的合计浓度优选为70原子%以上、更优选为80原子%以上、85原子%以上或90原子%以上、进一步优选为92原子%以上、94原子%以上、95原子%以上、96原子%以上、98原子%以上或99原子%以上,其上限可以为100质量%。

[0130] 从能够实现良好的第二接合部的形状稳定性的观点出发,进而,从即使在严酷的高温环境下也能够实现良好的第二接合部的接合可靠性的观点出发,将特别优选的实施方式的线的深度方向的浓度分布的示例在以下示出。

[0131] 图3是通过AES对本发明的一实施方式的线进行测定而得到的该线的深度方向的浓度分布的示意图。在图3所示的深度方向的浓度分布中,关于A元素、B元素、C元素以及Cu这四种元素,示意性地表示与溅射深度(nm;横轴)相关的浓度(mol%(原子%);纵轴)的变化。在此,A元素、B元素、C元素分别是从小由Pd、Pt、Au、Ni、Ag构成的组中选择的元素。在图3所示的深度方向的浓度分布中,从线的表面(溅射深度0nm的位置)起到极浅的位置(例如,将被覆层的厚度设为 $dt$ 时,深度为 $0.3dt$ 、 $0.25dt$ 、 $0.2dt$ 或 $0.15dt$ 的位置),A元素的浓度降低并且B元素和C元素的浓度上升。进一步向深度方向前进时,到一定的深度位置(例如,将被覆层的厚度设为 $dt$ 时,深度为 $0.9dt$ 、 $0.8dt$ 、 $0.7dt$ 或 $0.6dt$ 的位置)为止,B元素和C元素以规定的比率共存。进一步向深度方向前进时,B元素和C元素的浓度降低并且Cu的浓度上升。具有该深度方向的浓度分布的线例如可以在Cu芯材上设置以规定比率含有B元素和C元素的合金层,进一步在其上设置A元素的层而形成。

[0132] 图4是通过AES对本发明的一实施方式的线进行测定而得到的该线的深度方向的浓度分布的示意图。与图3同样,在图4所示的深度方向的浓度分布中,关于A元素、B元素、C元素以及Cu这四种元素,也示意性地表示与溅射深度(nm;横轴)相关的浓度(mol%(原子%);纵轴)的变化,在此,A元素、B元素、C元素分别是从小由Pd、Pt、Au、Ni、Ag构成的组中选择的元素。在图4所示的深度方向的浓度分布中,从线的表面(溅射深度0nm的位置)起到极浅的位置(例如,将被覆层的厚度设为 $dt$ 时,深度为 $0.3dt$ 、 $0.25dt$ 、 $0.2dt$ 或 $0.15dt$ 的位置),A元素的浓度降低并且B元素和C元素的浓度上升。进一步向深度方向前进时,B元素和C元素的浓度分别成为最大值,接下来B元素和C元素的浓度降低并且Cu的浓度上升。B元素既可以在某一深度位置( $d1$ )显示最大浓度,也可以在某一深度的范围( $d1 \sim d2$ )内显示最大值。并且,C元素既可以在某一深度位置( $d3$ )显示最大浓度,也可以在某一深度的范围( $d3 \sim d4$ )内显示最大值。在此, $d1$ 、 $d2$ 、 $d3$ 、 $d4$ 满足 $d1 < d3$ 、 $d2 < d4$ 的关系。另外, $d1$ 例如可以满足 $0.05dt < d1 < 0.9dt$ 、 $0.1dt < d1 < 0.8dt$ , $d3$ 例如可以满足 $0.05dt < d3 < 0.9dt$ 、 $0.1dt < d3 < 0.8dt$ 。具有该深度

方向的浓度分布的线例如可以在Cu芯材上设置C元素的层,并在其上设置B元素的层,进一步在其上设置A元素的层而形成。

[0133] 图5是通过AES对本发明的一实施方式的线进行测定而得到的该线的深度方向的浓度分布的示意图。与图3同样,在图5所示的深度方向的浓度分布中,关于A元素、B元素、C元素以及Cu这四种元素,也示意性地表示与溅射深度(nm;横轴)相关的浓度(mol%(原子%);纵轴)的变化,在此,A元素、B元素、C元素分别是分别从由Pd、Pt、Au、Ni、Ag构成的组中选择的元素。在图5所示的深度方向的浓度分布中,从线的表面(溅射深度0nm的位置)起到一定的深度位置(例如,将被覆层的厚度设为dt时,深度为0.9dt、0.8dt、0.7dt或0.6dt的位置),A元素、B元素以及C元素以规定的比率共存。进一步向深度方向前进时,A元素、B元素和C元素的浓度降低并且Cu的浓度上升。具有该深度方向的浓度分布的线例如可以在Cu芯材上设置以规定比率含有A元素、B元素以及C元素的合金层而形成。

[0134] 关于本发明的线应该满足的、区域 $d_{0\sim 10}$ 中的组成,如与条件(2)相关联地说明的那样,但从能够实现良好的第二接合部的形状稳定性的观点出发,进而,从即使在严酷的高温环境下也能够实现良好的第二接合部的接合可靠性的观点出发,上述图3~图5所示的深度方向的浓度分布中的A元素优选从由Au、Pd、Ag构成的组中选择。从相同的观点出发,上述的图3~图5所示的深度方向的浓度分布中的B元素优选从由Pd、Pt、Ni、Ag构成的组中选择,C元素优选从由Pd、Pt、Ni构成的组中选择。因此,在优选的一实施方式中,本发明的线在该线的深度方向的浓度分布中,在从表面到10nm深度的区域含有从Au、Pd、Ag构成的组中选择的A元素,进而至少还含有从由Pd、Pt、Ni、Ag构成的组中选择的B元素以及从由Pd、Pt、Ni构成的组中选择的C元素(在此,A元素、B元素、C元素是相互不同的元素。),这些A元素、B元素、C元素的各元素的平均浓度在5原子%以上80原子%以下的范围内。在此,各元素的平均浓度的下限的优选值如关于上述浓度条件(i)所述的那样,各元素的平均浓度的上限的优选值如关于上述浓度条件(ii)所述的那样。其中,从能够实现更良好的第二接合部的形状稳定性的观点出发,进而,从即使在严酷的高温环境下也能够实现更良好的第二接合部的接合可靠性的观点出发,本发明的线在该线的深度方向的浓度分布中,在从表面到10nm深度的区域,至少含有Au、Pd以及Ni,这些Au、Pd以及Ni各自的平均浓度在5原子%以上80原子%以下的范围内。在该实施方式中,优选作为A元素含有Au,作为B元素含有Pd或Ni,作为C元素含有Ni或Pd。

[0135] 此外,在上述图3~图5所示的深度方向的浓度分布中,关于A元素、B元素、C元素以及Cu这四种元素,示出了与溅射深度相关的浓度的变化,但本发明的线只要满足上述条件(1)和(2),也可以含有其他元素(例如,从由Pd、Pt、Au、Ni、Ag构成的组中选择的A元素至C元素以外的元素、后述的第一添加元素、第二添加元素、第三添加元素等)。在线含有A元素、B元素、C元素以及Cu以外的元素的情况下,也着眼于从由Pd、Pt、Au、Ni、Ag构成的组中选择的元素的浓度,来判定条件(2)是否成立即可。

[0136] 本发明的线也可以还含有从由B、P、In及Mg构成的组中选择的一种以上的元素(“第一添加元素”)。在本发明的线含有第一添加元素的情况下,第一添加元素相对于线整体的总计浓度优选为1质量ppm以上。由此,能够实现带来更良好的第一接合部的压接形状的接合线。第一添加元素相对于线整体的总计浓度更优选为2质量ppm以上、进一步优选为3质量ppm以上、5质量ppm以上、8质量ppm以上、10ppm以上、15ppm以上或20质量ppm以上。从抑

制线的硬质化而降低第一次接合时的芯片损伤的观点出发,第一添加元素的总计浓度优选为100质量ppm以下、更优选为90质量ppm以下、80质量ppm以下、70质量ppm以下、60质量ppm以下或50质量ppm以下。因此,在优选的一实施方式中,本发明的线含有第一添加元素,第一添加元素相对于线整体的总计浓度为1质量ppm以上100质量ppm以下。

[0137] 在本发明的线含有第一添加元素的情况下,可以在Cu芯材和被覆层的任意一方中含有第一添加元素,也可以在这双方中含有第一添加元素。从实现带来更良好的第一接合部的压接形状的接合线的观点出发,优选在Cu芯材中含有第一添加元素。

[0138] 本发明的线也可以还含有从由Se、Te、As及Sb构成的组中选择的一种以上的元素(“第二添加元素”)。在本发明的线含有第二添加元素的情况下,第二添加元素相对于线整体的总计浓度优选为1质量ppm以上。由此,能够改善高温高湿环境下的第一接合部的接合可靠性。第二添加元素相对于线整体的总计浓度更优选为2质量ppm以上、进一步优选为3质量ppm以上、5质量ppm以上、8质量ppm以上、10质量ppm以上、15质量ppm以上或20质量ppm以上。从实现良好的第一接合部的压接形状的观点出发,第二添加元素的总计浓度优选为100质量ppm以下、更优选为90质量ppm以下、80质量ppm以下、70质量ppm以下、60质量ppm以下或50质量ppm以下。因此,在优选的一实施方式中,本发明的线含有第二添加元素,第二添加元素相对于线整体的总计浓度为1质量ppm以上100质量ppm以下。

[0139] 在本发明的线含有第二添加元素的情况下,可以在Cu芯材和被覆层的任意一方中含有第二添加元素,也可以在这双方中含有第二添加元素。从实现带来更良好的高温高湿环境下的第一接合部的接合可靠性的接合线的观点出发,优选在被覆层中含有第二添加元素。

[0140] 本发明的线也可以还含有从由Ga、Ge及Ag构成的组中选择的一种以上的元素(“第三添加元素”)。在本发明的线含有第三添加元素的情况下,第三添加元素相对于线整体的总计浓度优选为0.011质量%以上。由此,能够改善高温环境下的第一接合部的接合可靠性。第三添加元素相对于线整体的总计浓度更优选为0.015质量%以上、进一步优选为0.02质量%以上、0.025质量%以上、0.03质量%以上、0.031质量%以上、0.035质量%以上、0.04质量%以上、0.05质量%以上、0.07质量%以上、0.09质量%以上、0.1质量%以上、0.12质量%以上、0.14质量%以上、0.15质量%以上或0.2质量%以上。从实现良好的第一接合部的压接形状的观点、实现良好的第二接合部的接合性的观点出发,第三添加元素的总计浓度优选为1.5质量%以下、更优选为1.4质量%以下、1.3质量%以下或1.2质量%以下。因此,在优选的一实施方式中,本发明的线含有第三添加元素,第三添加元素相对于线整体的总计浓度为0.011质量%以上1.5质量%以下。

[0141] 在本发明的线含有第三添加元素的情况下,可以在Cu芯材和被覆层的任意一方中含有第三添加元素,也可以在这双方中含有第三添加元素。

[0142] 线中的第一添加元素、第二添加元素、第三添加元素的含量能够通过后述的[元素含量的测定]所记载的方法进行测定。

[0143] 本发明的线的直径没有特别限定,可以根据具体的目的适当决定。该直径的下限例如可以为15 $\mu\text{m}$ 以上、16 $\mu\text{m}$ 以上等,该直径的上限例如可以为80 $\mu\text{m}$ 以下、70 $\mu\text{m}$ 以下或50 $\mu\text{m}$ 以下等。

[0144] <线的制造方法>

[0145] 对本发明的半导体装置用接合线的制造方法的一个示例进行说明。

[0146] 首先,通过连续铸造将高纯度(4N~6N:99.99~99.9999质量%以上)的原料铜加工成大径(直径约3~7mm),得到铸锭。

[0147] 在添加上述的第一添加元素、第二添加元素、第三添加元素等掺杂剂的情况下,作为其添加方法,例如可举出在Cu芯材中含有的方法、在被覆层中含有的方法、被覆于Cu芯材的表面的方法以及被覆于被覆层的表面的方法,也可以对这些方法进行多种组合。无论采用何种添加方法,都能够发挥本发明的效果。在使Cu芯材中含有掺杂剂的方法中,使用含有所需的浓度的掺杂剂的铜合金作为原料制造Cu芯材即可。在向作为原材料的Cu中添加掺杂剂而得到该铜合金的情况下,可以直接向Cu添加高纯度的掺杂剂成分,也可以利用含有1%左右的掺杂剂成分的母合金。在使被覆层中含有掺杂剂的方法中,在形成被覆层时的Pd、Pt、Au、Ni、Ag镀浴(湿式镀覆的情况下)或靶材(干式镀覆的情况下)中含有掺杂剂即可。在被覆于Cu芯材的表面的方法或被覆于被覆层的表面的方法中,将Cu芯材的表面或被覆层的表面作为被覆面,实施从(1)涂布水溶液⇒干燥⇒热处理、(2)镀覆法(湿式)、(3)蒸镀法(干式)中选择的一种以上被覆处理即可。

[0148] 对大径的铸锭进行锻造、轧制、拉丝,制作由直径约0.7~2.0mm的Cu或Cu合金构成的线(以下,也称为“中间线”)。

[0149] 作为在Cu芯材的表面形成被覆层的方法,可以利用电镀、无电镀、蒸镀法等,但工业上优选利用能够稳定地控制膜厚的电镀。例如,可以在大径的铸锭的表面形成被覆层,可以在中间线的表面形成被覆层,或者,可以在将中间线拉丝而进一步细线化后(例如拉丝至最终的Cu芯材的直径后),在该Cu芯材表面形成被覆层。其中,为了容易将上述条件(1)中的线表面的晶粒的宽度调整至期望的范围,被覆层优选在Cu芯材为最终线径的50倍~500倍的大径的阶段形成,优选在大径的铸锭的表面形成被覆层。这是因为,通过在Cu芯材为大径的阶段形成被覆层,在之后的拉丝加工等中能够提高被覆层的加工度,容易在最终线径下使晶粒微细化。

[0150] 如上所述,被覆层例如可以在Cu芯材的表面设置以规定比率含有B元素和C元素的合金层,进一步在其上设置A元素的层而形成(以下,也称为“两阶段被覆”)。另外,被覆层例如可以在Cu芯材的表面设置C元素的层,并在其上设置B元素的层,进一步在其上设置A元素的层而形成(以下,也称为“三阶段被覆”)。进而,被覆层例如可以在Cu芯材的表面设置以规定比率含有A元素、B元素以及C元素的合金层而形成(以下,也称为“一阶段被覆”)。以下,示出使用Au作为A元素、使用Pd和Ni作为B元素和C元素,通过二阶段被覆形成被覆层时的步骤的一个示例。即,被覆层例如可以通过在Cu芯材的表面设置以规定比率含有Pd和Ni的PdNi合金层,在其上设置Au层而形成。在此,从形成与Cu芯材的密合性优异的被覆层的观点出发,可以在Cu芯材的表面实施导电性金属的冲击镀覆后,设置以规定比率含有Pd和Ni的PdNi合金层。另外,被覆的步骤可以适当调整,如在形成以规定比率含有Pd和Ni的PdNi合金层后,进一步设置含有Pd和Ni的一种以上的层(例如,Pd层、Ni层、PdNi合金层),之后在其上设置Au层等。

[0151] 拉丝加工可以使用能够设置多个进行了金刚石涂层的模具的连续拉丝装置来实施。根据需要,也可以在拉丝加工的中途阶段实施热处理。通过热处理使被覆层的各构成元素相互扩散,能够以满足上述条件(2)的方式,在线的表面附近形成以规定浓度含有从由

Pd、Pt、Au、Ni、Ag构成的组中选择的三种以上的元素的区域(例如,含有Au和Pd和Ni的合金区域)。作为其方法,以一定的炉内温度下在电炉中,通过在一定速度下连续地扫掠线而促进合金化的方法能够可靠地控制合金的组成和厚度,因此优选。

[0152] 以下,关于在Cu芯材的表面通过电镀形成被覆层的实施方式,从将上述条件(1)中的线表面的晶粒的宽度调整至期望的范围的观点出发,例示出优选的方式。

[0153] 在该优选的方式中,对电镀、拉丝加工、热处理的各条件进行控制,将线表面的晶粒的宽度调整至期望的范围。

[0154] 首先,在电镀工序中,为了诱发被覆层的构成元素的核生成而抑制晶粒的生长,镀浴的温度优选为60°C以下、更优选为50°C以下的低温。镀浴的温度的下限只要能够顺利地实施电镀则没有特别限定,例如可以设为10°C以上、15°C以上、20°C以上等。在电镀工序中,还为了诱发被覆层的构成元素的核生成而抑制晶粒的生长,优选搅拌镀覆液而在液体流动状态下实施镀覆处理。因此,在优选的一实施方式中,在电镀工序中,利用处于液体流动状态的10~60°C(更优选为10~50°C)的镀浴实施镀覆处理。

[0155] 另外,关于拉丝加工和热处理,优选在线的直径处于最终线径的5~50倍的范围的拉丝加工途中实施中间热处理。这是因为,通过实施适度的中间热处理,容易调整被覆层内部的加工应变,从而调整最终线径下的晶粒的尺寸。另外,这是因为,通过实施适度的中间热处理,从而使被覆层的各构成元素相互扩散并合金化,由此延迟再结晶,容易使晶粒的尺寸微细化。

[0156] 特别是,在优选的一实施方式中,在Cu芯材为最终线径的50倍~500倍的大径的阶段下,利用处于液体流动状态的10~60°C的镀浴实施电镀处理而在该Cu芯材表面形成被覆层。进而,对该线进行拉丝加工,优选在其直径处于最终线径的5~50倍的范围的拉丝加工途中进行中间热处理。

[0157] 本发明的线能够带来良好的第二接合部的形状稳定性。并且,本发明的线即使在严酷的高温环境下也能够带来良好的第二接合部的接合可靠性。因此,以车载用器件或功率器件用的接合线为代表,本发明的接合线适合用作的各种接合线。

[0158] [半导体装置的制造方法]

[0159] 通过使用本发明的半导体装置用接合线将半导体芯片上的电极与引线框或电路基板上的电极等外部电极连接,能够制造半导体装置。

[0160] 在一实施方式中,本发明的半导体装置的特征在于,包括电路基板、半导体芯片、以及用于使电路基板和半导体芯片导通的接合线,该接合线是本发明的线。

[0161] 在本发明的半导体装置中,电路基板和半导体芯片没有特别限定,可以使用能够用于构成半导体装置的公知的电路基板和半导体芯片。或者,也可以使用引线框架来替代电路基板。例如,如日本特开2020-150116号公报中记载的半导体装置那样,也可以为包括引线框和安装于该引线框的半导体芯片的半导体装置的结构。

[0162] 作为半导体装置,可举出供于电气产品(例如,计算机、移动电话、数码照相机、电视、空调、太阳能发电系统等)以及交通工具(例如,摩托车、汽车、电车、船舶及飞机等)等的各种半导体装置。

[0163] [实施例]

[0164] 以下,关于本发明,示出实施例并进行具体说明。但是,本发明并不限定于以下所

示的实施例。

[0165] (样品)

[0166] 首先说明样品的制作方法。作为Cu芯材的原材料的Cu使用纯度为99.99质量%以上(4N)且剩余部分由不可避免的杂质构成的原材料。另外,在添加第一添加元素、第二添加元素、第三添加元素的情况下,这些使用纯度为99质量%以上且剩余部分由不可避免的杂质构成的原材料,或者使用在Cu中以高浓度配合这些添加元素的母合金。

[0167] 芯材的Cu合金首先在石墨坩埚中装填原料,使用高频炉,在N<sub>2</sub>气体、Ar气体等惰性气氛中加热至1090~1500°C而溶解后,通过连续铸造制造直径4~7mm的铸锭。接着,对于得到的铸锭,通过电镀法形成被覆层。关于被覆层的形成,为了除去铸锭表面的氧化膜,进行利用盐酸或硫酸的酸洗处理后,通过两阶段被覆(例如实施例No.1、2、4、5等)、三阶段被覆(例如实施例No.3、6、10等)、一阶段被覆(例如实施例No.7、12、13等)实施。详细而言,在基于两阶段被覆的实施例No.1、2、4、5等中,使用以规定比率含有Pt和Ni的PtNi合金的镀覆液或以规定比率含有Pd和Ni的PdNi合金的镀覆液,以覆盖该铸锭的表面整体的方式形成PtNi合金层或PdNi合金层,进一步在该PtNi合金层或PdNi合金层之上使用Au的镀覆液设置Au层。另外,在基于三阶段被覆的实施例No.3、6、10等中,使用Pd、Pt或Ni的镀覆液,以覆盖该铸锭的表面整体的方式设置Pd层、Pt层或Ni层(第一层),进一步在该第一层之上使用Pd、Pt或Ni的镀覆液设置Pd层、Pt层或Ni层(第二层;与第一层不同),进一步在该第二层之上使用Ag或Au的镀覆液设置Ag层或Au层(第三层)。另外,在基于一阶段被覆的实施例No.7、12、13等中,使用以规定比率含有Pt、Ni、Ag的PtNiAg合金的镀覆液、以规定比率含有Au、Pd、Ni的AuPdNi合金的镀覆液或以规定比率含有Au、Pt、Ni的AuPtNi合金的镀覆液,以覆盖该铸锭的表面整体的方式设置PtNiAg合金层、AuPdNi合金层或AuPtNi合金层。此外,利用电镀法的各层的形成将镀浴温度设为20~40°C,搅拌镀覆液而在液体流动状态下实施。

[0168] 之后,进行拉伸加工、拉丝加工等,加工至最终线径。为了控制线表面附近的晶粒的宽度,根据需要,在加工的途中,进行1~2次中间热处理。中间热处理的条件是在线直径为0.1~0.3mm时将热处理温度设为200~600°C,热处理时间设为1~6秒。另外,在进行中间热处理的情况下,连续地扫掠线,一边使N<sub>2</sub>气体或Ar气体流动一边进行。在加工至最终线径后,连续地扫掠线,一边使N<sub>2</sub>或Ar气体流动一边进行调质热处理。调质热处理的热处理温度设为200~600°C,线的输送速度设为20~200m/分钟,热处理时间设为0.2~0.8秒。在减小晶粒的宽度的情况下降低热处理温度,或者将线的输送速度设定为快,在增大晶粒的宽度的情况下提高热处理温度,或者将线的输送速度设定为慢。

[0169] (试验、评价方法)

[0170] 以下,说明试验、评价方法。

[0171] [利用俄歇电子能谱法(AES)的被覆层的厚度分析]

[0172] 被覆层的厚度分析使用利用AES的深度分析。所谓利用AES的深度分析是通过交替进行组成分析和溅射来分析深度方向的组成的变化,能够从线表面起得到深度(中心)方向的各元素的浓度变化(所谓深度方向的浓度分布)。

[0173] 首先,将供于测定的接合线呈直线状固定于试样支架。然后,通过AES,重复1)进行线表面的组成分析后,通过进一步2)利用Ar的溅射和3)溅射后的表面的组成分析来取得深度方向的浓度分布。2)的溅射在Ar<sup>+</sup>离子、加速电压2kV下进行。另外,在1)、3)的表面的组成

分析中,测定面的尺寸或利用AES的组成分析的条件如下所述。即,以与线轴垂直的方向上的线的宽度的中心成为测定面的宽度的中心的方式进行定位,并且以测定面的宽度为线直径的5%以上15%以下的方式决定测定面。测定面的长度设为测定面的宽度的5倍。然后,使用AES装置(ULVAC-PHI制PHI-700),在加速电压10Kv的条件下进行线表面的组成分析,求出Pd、Pt、Au、Ni、Ag、Cu的各元素的浓度(原子%)。在求出各元素的浓度时,不考虑碳(C)、硫(S)、氧(O)、氮(N)等气体成分、非金属元素等。

[0174] 在通过利用AES的深度分析取得深度方向的浓度分布时,用于检测Pd、Pt、Au、Ni、Ag、Cu的各元素的峰值如下所述。即,着眼于俄歇电子能谱中的各元素的负的峰值(最小值)的能量值,使用Au(2022eV)、Pd(333eV)、Pt(1969eV)、Ag(359eV)、Ni(849eV)、Cu(922eV)的峰值。

[0175] 另外,使用安装在AES装置中的分析软件(PHI MultiPak),进行俄歇电子能谱的分析、浓度的计算。为了提高分析的精度,根据需要实施LLS处理。详细而言,关于具有含有Cu和Ni双方的部位的对象试样(线),在分离Cu和Ni的峰时实施LLS处理。即,在进行对象试样的分析时,使用纯Cu和纯Ni来取得俄歇电子能谱,将该能谱用作元素的基准试样的数据来实施LLS处理。另外,在对象试样中,含有Cu但不含有Ni的部位(含Cu部)与含有Ni但不含有Cu的部位(含Ni部)各自分离地存在的情况下,将该含Cu部、含Ni部的俄歇电子能谱用作元素的基准试样的数据,在Ni元素、Cu元素的浓度分析中实施LLS处理。另外,关于含有Au或Pt的对象试样,为了降低背景噪声而实施LLS处理。此时,以俄歇电子能谱中的、Au或Pt的上述峰值能量值附近的俄歇电子能谱的波形为基准进行LLS处理。

[0176] 此外,针对在线长度方向上相互分开1mm以上的3处测定面实施深度方向的浓度分布的取得。

[0177] —从表面到10nm的深度的区域 $d_{0-10}$ 中的各元素的平均浓度—

[0178] 在通过AES取得深度方向的浓度分布时,以深度方向的测定点在区域 $d_{0-10}$ 中为10点以上20点以下的方式进行测定。此外,通过AES分析测定的深度作为溅射速度与时间之积求出。一般而言,由于溅射速度使用作为标准试样的 $\text{SiO}_2$ 进行测定,因此通过AES分析的深度为 $\text{SiO}_2$ 换算值。即,被覆层的厚度的单位使用 $\text{SiO}_2$ 换算值。设定为以该 $\text{SiO}_2$ 换算值为基准,测定点间隔相等。

[0179] 然后,在所取得的深度方向的浓度分布中,着眼于Pd的浓度 $C_{\text{Pd}}$ (原子%),通过对与从线表面位置到10nm深度位置的区域(即,区域 $d_{0-10}$ )的全部测定点相关的 $C_{\text{Pd}}$ 的值进行算数平均来求出区域 $d_{0-10}$ 中的Pd的平均浓度。Pt、Au、Ni、Ag的各元素的平均浓度也与上述同样,通过对与区域 $d_{0-10}$ 的全部测定点相关的各元素的浓度值进行算数平均来求出。

[0180] 区域 $d_{0-10}$ 中的各元素的平均浓度采用针对3处测定面取得的数值的算术平均值。

[0181] —被覆层的厚度—

[0182] 在所取得的深度方向的浓度分布中,从线表面向线中心侧确认浓度分布,求出从线表面位置Z0到作为芯材的Cu的浓度初次达到50原子%的深度位置的距离Z1作为所测定的被覆层的厚度。被覆层的厚度采用针对3处测定面取得的数值的算数平均值。另外,关于实施例的线,确认了被覆层的测定点的总数为50点~100点。

[0183] 此外,关于实施例的线,确认了在该线的深度方向的浓度分布中,在将被覆层的厚度设为dt时,在从线表面起深度dt的位置、即被覆层与Cu芯材的边界处,从由Pd、Pt、Au、Ni、

Ag构成的组中选择的元素的合计浓度为45原子%以上。另外,关于实施例的线,确认了在该线的深度方向的浓度分布中,在将被覆层的厚度设为 $dt$ 时,在从线表面起深度 $0.5dt$ 的位置,从由Pd、Pt、Au、Ni、Ag构成的组中选择的元素的合计浓度为90原子%以上。

[0184] [利用电子背散射衍射 (EBSD) 法的线表面的晶体分析]

[0185] 线表面的晶体分析将线的表面作为测定面,通过EBSD法进行。

[0186] —线表面的晶粒的宽度—

[0187] 首先,将供于测定的接合线呈直线状固定于试样支架。接着,以与线轴垂直的方向(线圆周方向)上的线的宽度的中心成为测定面的宽度的中心的方式进行定位,并且以测定面的宽度为 $7\mu\text{m}$ 、测定面的长度为 $15\mu\text{m}$ 的方式决定测定面。然后,使用EBSD测定装置(日立High-Technologies公司制SU-70),以测定倍率15,000倍、测定点间隔 $0.03\mu\text{m}$ 进行测定。测定时,加速电压根据试样的表面状态在 $15\sim 30\text{kV}$ 的范围内适当化。接着,使用EBSD测定装置附带的分析软件(TSL Solutions公司制OIM analysis)除去CI值(可靠性指数,Confidence Index)小于0.1的测定点进行分析,将相邻的测定点间的取向差为5度以上的边界视为晶界,将识别为晶粒的下限像素数或像素数(在装置附属软件的设定中,相当于晶粒尺寸的项目的最小尺寸)设定为 $2\sim 5$ 的值,求出晶粒的线圆周方向的平均尺寸、即晶粒的宽度(nm)。在分析时,使用在被覆层中平均浓度最高的元素的晶体数据。

[0188] 此外,利用分析软件的线表面的晶粒的宽度的计算通过以下方法进行:(i)在测定面的宽度方向(线圆周方向)上划线,根据该线上的晶界的间隔求出各晶粒的线圆周方向的尺寸,(ii)对各晶粒的线圆周方向的尺寸进行算术平均来计算晶粒的线圆周方向的平均尺寸。对在线长度方向上相互分开的多条线( $N=20\sim 50$ )实施,采用其平均值。此外,在分析软件中,若设定线的 $N$ 数,则等间隔地自动设定线。

[0189] —线表面的晶体取向—

[0190] 与上述同样,将供于测定的接合线固定于试样支架,在决定测定面的基础上,观察测定面的晶体取向,求出线长度方向的晶体取向中的、相对于线长度方向角度差为15度以下的 $\langle 111 \rangle$ 晶体取向的比例。

[0191] 此外,利用EBSD法的晶体取向的测定针对在线长度方向上相互分开 $1\text{mm}$ 以上的3处测定面实施,采用其平均值。

[0192] [元素含量的测定]

[0193] 线中的第一添加元素、第二添加元素、第三添加元素的含量是使用ICP发光分光分析装置、ICP质量分析装置分析将接合线用强酸溶解后的液体,作为线整体中含有的元素的浓度而检测出的。作为分析装置,使用ICP-OES((股份)日立High-Tech Science制“PS3520UVDDII”)或ICP-MS(Agilent Technologies(股份)制“Agilent 7700x ICP-MS”)。

[0194] [第二接合部的形状稳定性]

[0195] 在引线框架的引脚部分使用市售的引线接合机进行楔接合,制作第二接合部的形状稳定性评价用的样品。引线框使用实施了 $1\sim 3\mu\text{m}$ 的Ag镀覆的Fe-42原子%Ni合金引线框,在工作台温度 $200^\circ\text{C}$ 、 $\text{N}_2+5\%\text{H}_2$ 气体 $0.5\text{L/分钟}$ 流通下进行接合。

[0196] —接合形状(鱼尾形状的对称性)—

[0197] 关于第二接合部的接合形状,对在第二接合部的形状稳定性评价用的样品中随机选择的2000处第二接合部进行观察,评价鱼尾形状的对称性。详细而言,将鱼尾形状相对于

线的轴为非对称或产生卷曲的部位作为不良部位进行计数,按照以下基准进行评价。

[0198] 评价基准:

[0199] ◎◎:不良部位为1个以下

[0200] ◎:不良部位为2个以上4个以下

[0201] ○:不良部位为5个以上9个以下

[0202] ×:不良部位为10个以上

[0203] —接合宽度(鱼尾形状的变形宽度的稳定性)—

[0204] 关于第二接合部的接合宽度,对在第二接合部的形状稳定性评价用的样品中随机选择的2000处第二接合部进行观察,求出与线的轴垂直的方向上的鱼尾形状的变形宽度的标准偏差,按照以下基准进行评价。

[0205] 评价基准:

[0206] ◎:3 $\sigma$ 小于5 $\mu\text{m}$

[0207] ○:3 $\sigma$ 为5 $\mu\text{m}$ 以上且小于15 $\mu\text{m}$

[0208] ×:3 $\sigma$ 为15 $\mu\text{m}$ 以上

[0209] [第二接合部的接合可靠性]

[0210] 第二接合部的接合可靠性通过高温放置试验(HTSL:High Temperature Storage Life Test)进行评价。

[0211] 将在引线框的引脚部分使用市售的引线接合机进行楔接合而成的样品用市售的热固化性环氧树脂进行密封,制作第二接合部的接合可靠性试验用的样品。引线框使用实施了1~3 $\mu\text{m}$ 的Ag镀覆的Fe-42原子%Ni合金引线框,在工作台温度200 $^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{N}_2+5\%\text{H}_2$ 气体0.5L/分钟流通下进行接合。使用高温恒温机将制作的第二接合部的接合可靠性试验用的样品暴露于温度180 $^{\circ}\text{C}$ 的高温环境。第二接合部的接合寿命为每隔500小时实施楔接合部的拉伸试验,拉伸强度的值成为初始得到的拉伸强度的1/2的时间。拉伸强度的值使用随机选择的楔接合部的50处的测定值的算术平均值。高温放置试验后的拉伸试验在通过酸处理除去树脂而使楔接合部露出后进行。然后,按照以下基准进行评价。

[0212] 评价基准:

[0213] ◎◎:接合寿命2000小时以上

[0214] ◎:接合寿命1000小时以上且小于2000小时

[0215] ○:接合寿命500小时以上且小于1000小时

[0216] ×:接合寿命小于500小时

[0217] [第一接合部的接合可靠性]

[0218] 第一接合部的接合可靠性通过高温高湿试验(HAST:Highly Accelerated Temperature and Humidity Stress Test)和高温放置试验(HTSL:High Temperature Storage Life Test)的双方进行评价。

[0219] —HAST—

[0220] 对在一般的金属框架上的硅基板上成膜厚度1.5 $\mu\text{m}$ 的Al-1.0质量%Si-0.5质量%Cu的合金而设置的电极使用市售的引线接合机进行球接合而成的样品,用市售的热固化性环氧树脂进行密封,制作第一接合部的接合可靠性试验用的样品。球是将电流值设定为30~75mA、将EFO的间隙设定为762 $\mu\text{m}$ 、将尾的长度设定为254 $\mu\text{m}$ 、一边以0.4~0.6L/分钟的流

量使 $N_2+5\%H_2$ 气体流动一边形成的,其直径相对于线径设为1.5~1.9倍的范围。使用不饱和和型压力锅试验机将所制作的第一接合部的接合可靠性评价用的样品暴露于温度 $130^{\circ}C$ 、相对湿度85%的高温高湿环境,并施加7V的偏压。第一接合部的接合寿命设为每隔48小时实施球接合部的剪切试验,剪切强度的值成为初始得到的剪切强度的1/2的时间。剪切强度的值使用随机选择的球接合部的50处的测定值的算术平均值。剪切试验在通过酸处理除去树脂而使球接合部露出后进行。然后,按照以下基准进行评价。

[0221] 评价基准:

[0222] ◎:接合寿命384小时以上

[0223] ○:接合寿命240小时以上且小于384小时

[0224] ×:接合寿命小于240小时

[0225] —HTSL—

[0226] 使用高温恒温机将以与上述同样的步骤制作的第一接合部的接合可靠性评价用的样品暴露于温度 $175^{\circ}C$ 的环境。第一接合部的接合寿命设为每隔500小时实施球接合部的剪切试验,剪切强度的值成为初始得到的剪切强度的1/2的时间。剪切强度的值使用随机选择的球接合部的50处的测定值的算术平均值。高温放置试验后的剪切试验在通过酸处理除去树脂而使球接合部露出后进行。然后,按照以下基准进行评价。

[0227] 评价基准:

[0228] ◎:接合寿命2000小时以上

[0229] ○:接合寿命1000小时以上且小于2000小时

[0230] ×:接合寿命小于1000小时

[0231] [线弧形状]

[0232] 线弧形状稳定性(线弧轮廓的再现性)以线弧长度为2mm、接合部的高低差为 $250\mu m$ 、线弧高度为 $200\mu m$ 的方式连接30条梯形线弧,根据最大线弧高度的标准偏差进行评价。高度测定使用光学显微镜,按照以下基准进行评价。

[0233] 评价基准:

[0234] ◎: $3\sigma$ 小于 $20\mu m$

[0235] ○: $3\sigma$ 为 $20\mu m$ 以上且小于 $30\mu m$

[0236] ×: $3\sigma$ 为 $30\mu m$ 以上

[0237] [压接形状]

[0238] 第一接合部的压接形状(球的压扁形状)的评价如下进行:使用市售的引线接合机,在上述[第一接合部的接合可靠性]栏所记载的条件下形成球,将其压接接合于在Si基板上成膜并设置有厚度 $1.5\mu m$ 的Al-1.0质量%Si-0.5质量%Cu的合金的电极,用光学显微镜从正上方进行观察(评价数 $N=100$ )。球的压扁形状的判定中,在压扁形状接近正圆的情况下判定为良好,若为椭圆形或花瓣状的形状则判定为不良。然后,按照以下基准进行评价。

[0239] 评价基准:

[0240] ◎:没有不良

[0241] ○:不良1~3处(实用上没有问题)

[0242] △:不良4~5处(实用上没有问题)

[0243] ×:不良6处以上

[0244] [芯片损伤]

[0245] 芯片损伤的评价如下进行:使用市售的引线接合机,在上述[第一接合部的接合可靠性]栏所记载的条件下形成球,将其压接接合于在Si基板上成膜并设置有厚度1.5 $\mu\text{m}$ 的Al-1.0质量%Si-0.5质量%Cu的合金的电极后,利用药液将线和电极溶解而使Si基板露出,用光学显微镜观察接合部正下方的Si基板(评价数N=50)。然后,按照以下基准进行评价。

[0246] 评价基准:

[0247] ◎:没有裂纹和接合的痕迹

[0248] ○:没有裂纹但存在可确认到接合的痕迹的部位(3处以下)

[0249] ×:上述以外

[0250] 将实施例和比较例的评价结果示于表1、2。

[0251] [表1]

[0252]

(表1)

No.	线径		线表面的宽度 <sup>*1</sup>		区域d <sub>0-10</sub> 中的平均浓度 <sup>*2</sup>						线表面的厚度	线表面的<111>晶体取向	第一添加元素 (D, P, In, Mg)	第二添加元素 (Se, Te, As, Sb)	第三添加元素 (Ga, Ge, Ag)	第二接合部的 形状稳定性		第二接合部的 接合可靠性		第一接合部的 接合可靠性		线弧 形状	压接 形状	芯片 损伤
	μm	nm	Au	Pd	Pt	Ni	Ag	原子%	原子%	原子%						原子%	原子%	原子%	质量ppm	质量ppm	质量%			
1	20	82	19	63	18						123	90				⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙			
2	20	67	27	40	33						89	75				⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙			
3	18	52	41	46	13						48	65		Ag 0.01		⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙			
4	18	35	25	35	40						64	96				⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙			
5	18	45	18	50	32						88	82				⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙			
6	18	52	16	76	8						92	81				⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙			
7	18	63	77	20	56	24	8				68	76		Ag 0.01		⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙			
8	18	77	20	56	24						74	70				⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙			
9	18	100	15	61	24						108	40				⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙			
10	18	120	14	60	26						142	45				⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙			
11	18	140	13	72	15						163	30		Ag 0.02		⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙			
12	18	84	8	32	60						94	68				⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙			
13	18	62	6	23	71						63	95				⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙			
14	18	41	23	52	25						38	88				⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙			
15	18	44	15	63	22						48	90	In 100			⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙			
16	18	73	34	56	10						80	82	P 60			⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙			
17	18	115	73	7	20						120	45	Mg 10			⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙			
18	18	45	20	30	50						87	83	In 60, P 20			⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙			
19	18	59	18	60	22						98	80	B 3			⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙			
20	18	65	25	55	20						75	76	Se 45			⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙			
21	18	70	14	58	28						77	72	Te 8			⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙			
22	18	45	33	59	8						50	86	Sb 80			⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙			
23	18	63	69	9	22						83	71	As 12			⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙			
24	18	82	25	45	30						112	79	Te 50, Sb 35			⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙			
25	18	78	25	55	20						93	73	Se 24			⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙			
26	18	65	14	58	28						162	70	B 2, P 50			⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙			

实施例

\*1 通过EBSD法对线表面进行分析而得到的晶粒的线弧周方向的平均尺寸

\*2 与从线表面到10nm深度的测定点相关的各元素的浓度的平均值

[0253]

[表2]

[0254]

(表2)

No.	线径		线表面的 晶粒的宽度*1		区域d <sub>0-10</sub> 中的平均浓度*2				被覆层的厚度 nm	线表面的 <111>晶体取向 %	第一添加元素 (B, P, In, Mg) 质量ppm	第二添加元素 (Se, Te, As, Sb) 质量ppm	第三添加元素 (Ga, Ge, Ag) 质量%	第二接合部的 形状稳定性		第二接合部 的 接合可靠性 (HTSL)		第一接合部的 接合可靠性		残弧 形状	压接 形状	芯片 损伤
	μm	nm	Au 原子%	Pd 原子%	Pt 原子%	Ni 原子%	Ag 原子%	对称性						变形宽度	HAST	HTSL	对	错	对			
27	18	70	25	55				20	80	75			Ge 0.02	对	对	对	对	对	对	对	对	
28	18	125	32	37	13	18		150	150	28			Ge 0.2	对	对	对	对	对	对	对	对	
29	18	45	14	58		28		62	62	89			Ge 0.3	对	对	对	对	对	对	对	对	
30	18	70	17	56		16	11	105	105	73			Ag 0.3	对	对	对	对	对	对	对	对	
31	18	53	23	43		34		93	93	76			Ge 0.2, Ag 0.2	对	对	对	对	对	对	对	对	
32	18	70		60		27	13	67	67	71	P 40		Ag 1.5	对	对	对	对	对	对	对	对	
33	18	50	27	50	23			70	70	77	B 10		Ge 0.5	对	对	对	对	对	对	对	对	
34	18	42	19	47		24	10	88	88	91		Se 18	Ge 0.3, Ag 0.2	对	对	对	对	对	对	对	对	
35	18	64	22	58		20		118	118	87	In 80		Te 7	对	对	对	对	对	对	对	对	
36	18	47	13	52	8	22	5	73	73	67	B 5, P 45 Sb 45, Te 48 Ge 0.4, Ag 0.01			对	对	对	对	对	对	对	对	
1	18	33	34	56				10	66	18				对	对	对	对	对	对	对	对	
2	18	160	75	75		25		83	83	53				对	对	对	对	对	对	对	对	
3	18	72	32	68		68		38	38	73				对	对	对	对	对	对	对	对	
4	18	64	25	75		53		47	183	25				对	对	对	对	对	对	对	对	
5	18	83		68		4		68	115	45				对	对	对	对	对	对	对	对	
6	18	72	28	68		4		53	68	73				对	对	对	对	对	对	对	对	
7	18	61	43	4		8		58	115	28				对	对	对	对	对	对	对	对	
8	18	65	82	10		6		105	58	57				对	对	对	对	对	对	对	对	
9	18	75	82	6		12		83	105	65				对	对	对	对	对	对	对	对	
10	18	75	10	83		7		93	105	83				对	对	对	对	对	对	对	对	
11	18	55	19	19		81		85	85	74				对	对	对	对	对	对	对	对	
12	19	123	7	7		8	85	125	125	26				对	对	对	对	对	对	对	对	

\*1 通过EBSD法对线表面进行分析而得到的晶粒的线圆周方向的平均尺寸  
\*2 与从线表面到10nm深度的测定点相关的各元素的浓度的平均值

[0255] 确认了实施例No.1 ~ 36的线均具备满足本发明特定的条件(1)和(2)的被覆层,鱼尾形状的对称性良好并且在与线的轴垂直的方向上的变形宽度中能够实现偏差小的鱼尾

形状,并带来良好的第二接合部的形状稳定性。还确认了即使在温度180°C的严酷的高温环境下也带来良好的第二接合部的接合可靠性。

[0256] 并且,被覆层的厚度为40nm以上200nm以下的实施例No.1~13、15~36的线,其中,该厚度在50nm以上150nm以下的优选范围的线,在严酷的高温环境下容易呈现特别良好的第二接合部的接合可靠性。

[0257] 进而,在通过EBSD法对线的表面的晶体取向进行测定的结果中,确认了线长度方向的晶体取向中的、相对于线长度方向角度差为15度以下的<111>晶体取向的比例为30%以上95%以下的实施例No.1~3、5~27、29~36的线均带来良好的线弧形状。其中,确认了该<111>晶体取向的比例在40%以上85%以下的优选范围内的实施例No.2、3、5~10、12、16~21、23~27、30~33、36的线容易实现更良好的线弧形状。

[0258] 除此以外,确认了总计含有1质量ppm以上的第一添加元素的实施例No.15~19、25、26、32、33、35、36的线带来更良好的第一接合部的压接形状。确认了总计含有1质量ppm以上的第二添加元素的实施例No.20~26、34~36的线带来更良好的高温高湿环境下的第一接合部的接合可靠性。确认了总计含有0.011质量%以上的第三添加元素的实施例No.3、7、11、27~36的线带来更良好的高温环境下的第一接合部的接合可靠性。

[0259] 另一方面,确认了比较例No.1~12的线具备不满足本发明特定的条件(1)和(2)的至少一个的被覆层,第二接合部的形状稳定性不良。

[0260] 工业可利用性

[0261] 1接合线(线)

[0262] 2 测定面

[0263] 10 第二接合部

[0264] 10w第二接合部的变形宽度(与线的轴垂直的方向上的变形宽度)

[0265] X线的轴(线的宽度的中心)

[0266] W线的宽度(线直径)

[0267]  $w_a$  测定面的宽度

[0268]  $l_a$  测定面的长度

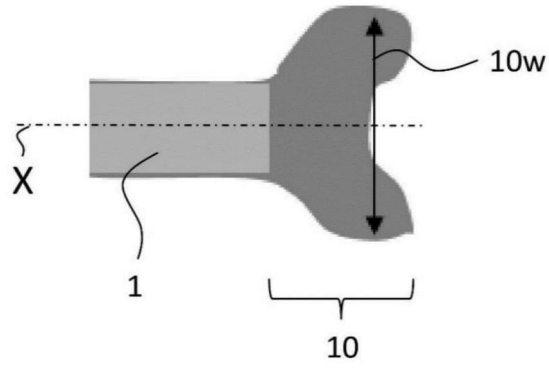


图1

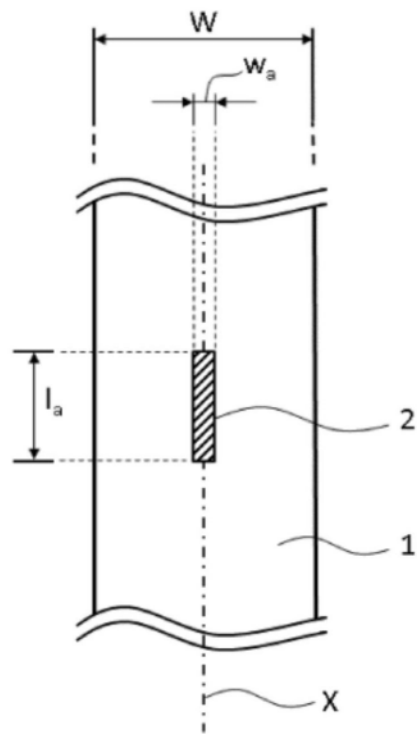


图2

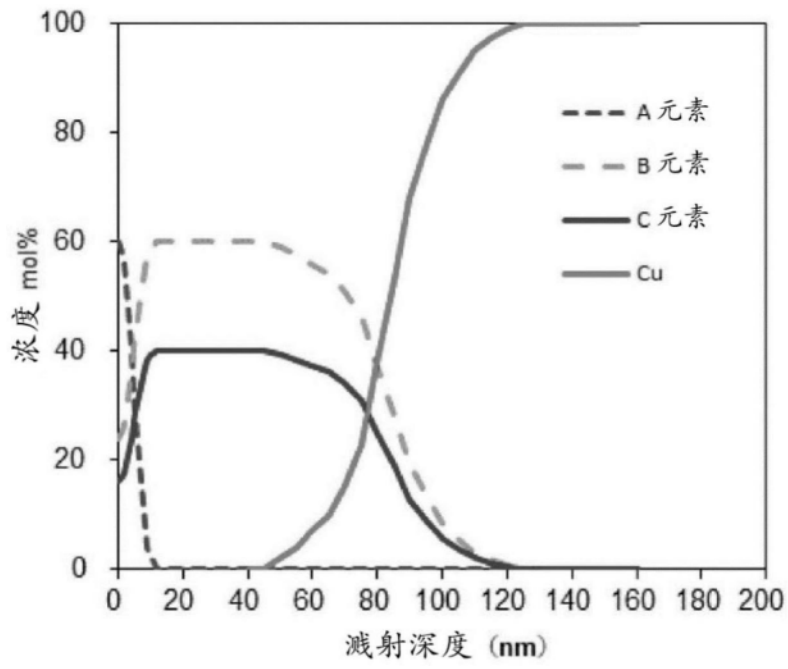


图3

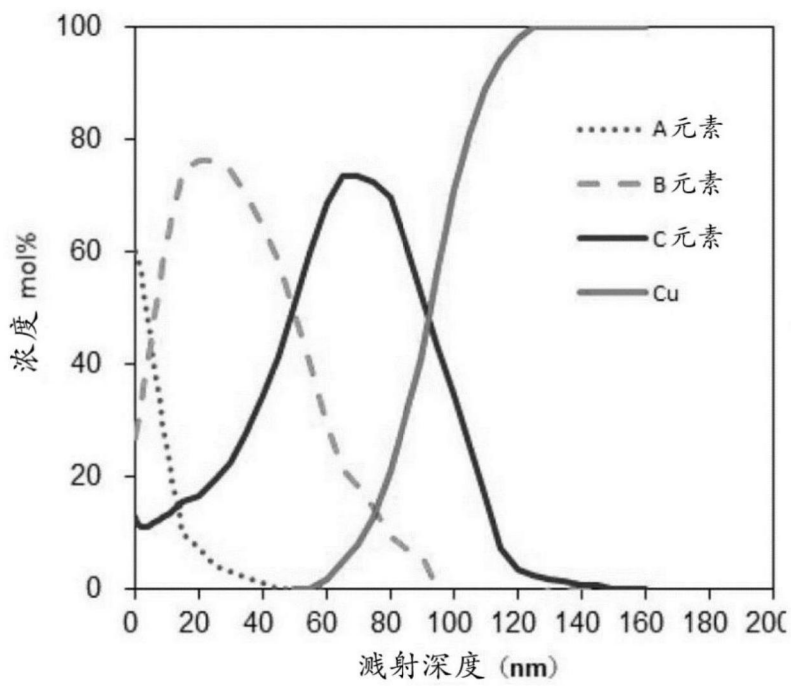


图4

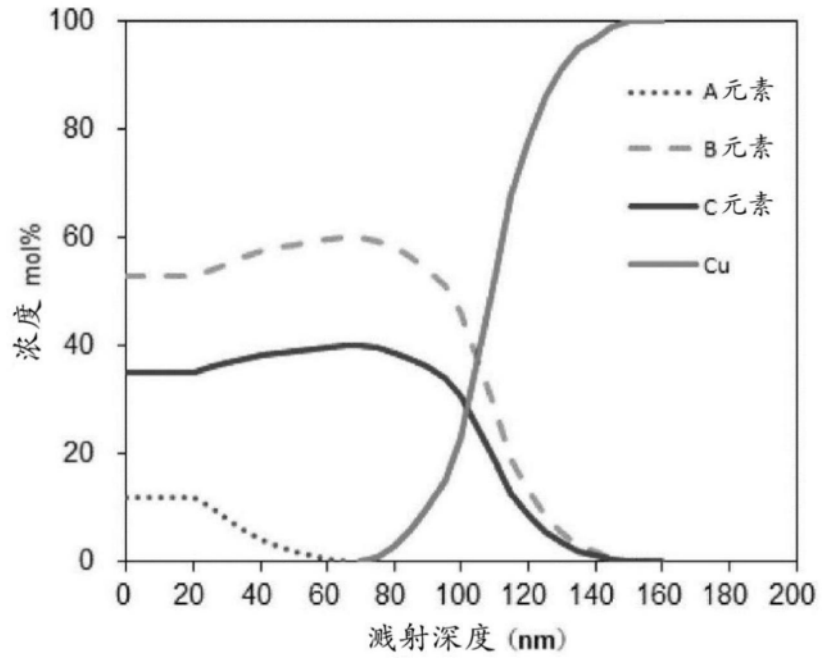


图5