

(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
2012年9月13日(13.09.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/120982 A1

- (51) 国際特許分類:
C22B 15/14 (2006.01) C25C 1/12 (2006.01)
C22C 9/00 (2006.01) C25C 7/04 (2006.01)
C22C 9/08 (2006.01) H01L 21/60 (2006.01)
C25C 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/053524
- (22) 国際出願日: 2012年2月15日(15.02.2012)
- (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 2011-049645 2011年3月7日(07.03.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): J X
日鉱日石金属株式会社(JX Nippon Mining & Metals
Corporation) [JP/JP]; 〒1008164 東京都千代田区大
手町二丁目6番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 加納 学
(KANOU Gaku) [JP/JP]; 〒3191535 茨城県北茨城市
華川町日場187番地4 J X日鉱日石金属株
式会社 磯原工場内 Ibaraki (JP).

- (74) 代理人: 小越 勇(OGOSHI Isamu); 〒1050001 東京
都港区虎ノ門3丁目1番10号 第2虎ノ門電
気ビル5階 小越国際特許事務所 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,
SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: COPPER OR COPPER ALLOY REDUCED IN α -RAY EMISSION, AND BONDING WIRE OBTAINED FROM COPPER OR COPPER ALLOY AS RAW MATERIAL

(54) 発明の名称: α 線量が少ない銅又は銅合金及び銅又は銅合金を原料とするボンディングワイヤ

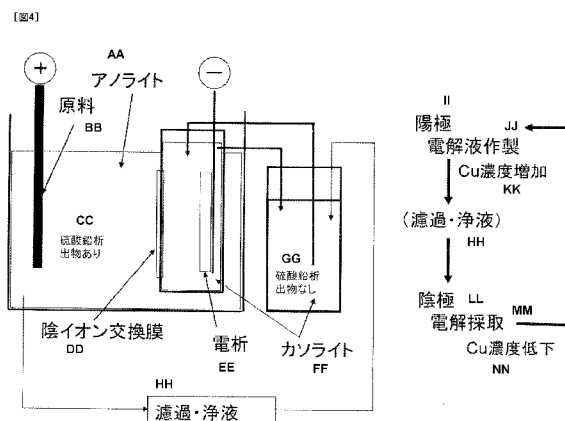


FIG. 4:
AA Anolyte
BB Raw material
CC Containing lead sulfate precipitate
DD Anion-exchange membrane
EE Electrodeposition
FF Catholyte
GG Containing no lead sulfate precipitate
HH Filtration/purification
II Anode
JJ Production of electrolytic solution
KK Increase in Cu concentration
LL Cathode
MM Electrolysis/recovery
NN Decrease in Cu concentration

(57) Abstract: Copper or a copper alloy each characterized by having an α -ray emission of 0.001 cph/cm² or less. As recent semiconductor devices have been made to have a higher density and a higher capacity, soft errors are more apt to occur therein because of the influence of α rays emitted from materials present in the vicinity of the semiconductor chips. In particular, the copper or copper alloys which are to be used in the vicinity of semiconductor devices, such as copper or copper-alloy wire leads, copper or copper-alloy bonding wires, and soldering materials, are strongly required to have a higher purity. There is also a need for a material reduced in α -ray emission. The present invention hence addresses the problems of elucidating the phenomenon in which copper or copper alloys emit α rays and of obtaining both copper or a copper alloy and a bonding wire formed from the copper or copper alloy as a raw material, the copper or copper alloy having been reduced in α -ray emission and being applicable to the desired material.

(57) 要約:

[続葉有]



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

α 線量が 0.001 cph/cm^2 以下であることを特徴とする銅又は銅合金。最近の半導体装置は、高密度化及び高容量化されているので、半導体チップ近傍の材料からの α 線の影響により、ソフトウェアが発生する危険が多くなっている。特に、半導体装置に近接して使用される、銅又は銅合金配線、銅又は銅合金ボンディングワイヤ、はんだ材料などの銅又は銅合金に対する高純度化の要求が強く、また α 線の少ない材料が求められているので、本発明は、銅又は銅合金の α 線発生現象を解明すると共に、要求される材料に適応できる α 線量を低減させた銅又は銅合金、及び銅又は銅合金を原料とするボンディングワイヤを得ることを課題とする。

明 細 書

発明の名称：

α 線量が少ない銅又は銅合金及び銅又は銅合金を原料とするボンディングワイヤ

技術分野

[0001] この発明は、半導体の製造等に使用する、 α 線量を低減させた銅又は銅合金及び銅又は銅合金を原料とするボンディングワイヤに関する。

背景技術

[0002] 一般に、銅は、半導体の製造に使用される材料で、特に銅又は銅合金配線、銅又は銅合金ボンディングワイヤ、はんだ材料の主たる原料である。半導体装置を製造する際に、銅又は銅合金配線、銅又は銅合金ボンディングワイヤ、はんだ（Cu-Ag-Sn）は、ICやLSI等のSiチップをリードフレームやセラミックスパッケージにボンディングし又は封止する時、TAB（テープ・オートメテッド・ボンディング）やフリップチップ製造時のバンプ形成、半導体用配線材等に使用されている。

最近の半導体装置は、高密度化及び動作電圧やセルの容量が低下しているので、半導体チップ近傍の材料からの α 線の影響により、ソフトエラーが発生する危険が多くなってきた。このようなことから、銅又は銅合金の高純度化の要求があり、また α 線の少ない材料が求められている。

[0003] 本願発明とは異なる材料であるが、 α 線を減少させるという開示、すなわち錫から α 線を減少させるという目的の技術に関するいくつかの開示がある。それを以下に紹介する。

下記特許文献1には、錫と α 線量が10cpm/cm²以下の鉛を合金化した後、錫に含まれる鉛を除去する精錬を行う低 α 線錫の製造方法が記載されている。この技術の目的は高純度Pbの添加により錫中の²¹⁰Pbを希釈して α 線量を低減しようとするものである。

しかし、この場合、錫に添加した後で、Pbをさらに除去しなければなら

ないという煩雑な工程が必要であり、また錫を精錬した3年後には α 線量が大きく低下した数値を示しているが、3年を経ないとこの α 線量が低下した錫を使用できないというようにも理解されるので、産業的には効率が良い方法とは言えない。

[0004] 下記特許文献2には、Sn-Pb合金はんだに、Na、Sr、K、Cr、Nb、Mn、V、Ta、Si、Zr、Baから選んだ材料を10~5000 ppm添加すると、放射線 α 粒子のカウント数が0.5 cph/cm²以下に低下するという記載がある。

しかし、このような材料の添加によっても放射線 α 粒子のカウント数を減少できたのは0.015 cph/cm²レベルであり、今日の半導体装置用材料としては期待できるレベルには達していない。

さらに問題となるのは、添加する材料としてアルカリ金属元素、遷移金属元素、重金属元素など、半導体に混入しては好ましくない元素が用いられていることである。したがって、半導体装置組立て用材料としてはレベルが低い材料と言わざるを得ない。

[0005] 下記特許文献3には、はんだ極細線から放出される放射線 α 粒子のカウント数を0.5 cph/cm²以下にして、半導体装置等の接続配線用として使用することが記載されている。しかし、この程度の放射線 α 粒子のカウント数レベルでは、今日の半導体装置用材料としては期待できるレベルには達していない。

[0006] 下記特許文献4には、特級硫酸、特級塩酸などの精製度の高い硫酸と塩酸を使用して電解液とし、かつ高純度の錫を陽極に用いて電解することにより鉛濃度が低く、鉛の α 線カウント数が0.005 cph/cm²以下の高純度錫を得ることが記載されている。コストを度外視して、高純度の原材料（試薬）を使用すれば、高純度の材料が得られることは当然ではあるが、それでも特許文献4の実施例に示されている析出錫の最も低い α 線カウント数が0.002 cph/cm²であり、コスト高の割には、期待できるレベルには達していない。

- [0007] 下記特許文献5には、粗金属錫を加えた加熱水溶液に硝酸を添加してメタ錫酸を沈降させ、ろ過し、これを洗浄し、洗浄後のメタ錫酸を塩酸又は弗酸で溶解し、この溶解液を電解液として電解採取により5 N以上の金属錫を得る方法が記載されている。この技術には漠然とした半導体装置用としての適用ができると述べているが、放射性元素及び放射線 α 粒子のカウント数の制限については、特に言及されておらず、これらについては関心が低いレベルのものと言える。
- [0008] 下記特許文献6には、はんだ合金を構成するSn中に含まれるPbの量を減少させ、合金材としてBi又はSb、Ag、Znを用いるとする技術が示されている。しかし、この場合たとえPbをできるだけ低減したとしても、必然的に混入してくるPbに起因する放射線 α 粒子のカウント数の問題を根本的に解決する手段は、特に示されていない。
- [0009] 下記特許文献7には、特級硫酸試薬を用いて電解して製造した、品位が99.99%以上であり、放射線 α 粒子のカウント数が 0.03 cph/cm^2 以下である錫が開示されている。この場合も、コストを度外視して、高純度の原材料（試薬）を使用すれば、高純度の材料が得られることは当然ではあるが、それでも特許文献7の実施例に示されている析出錫の最も低い α 線カウント数が 0.003 cph/cm^2 であり、コスト高の割には、期待できるレベルには達していない。
- [0010] 下記特許文献8には、4ナイン以上の品位を有し、放射性同位元素が50 ppm未満、放射線 α 粒子のカウント数が 0.5 cph/cm^2 以下である、半導体装置用ろう材用鉛が記載されている。また、下記特許文献9には、99.95%以上の品位で、放射性同位元素が30 ppm未満、放射線 α 粒子のカウント数が 0.2 cph/cm^2 以下である、半導体装置用ろう材用錫が記載されている。

これらはいずれも、放射線 α 粒子のカウント数の許容量が緩やかで、今日の半導体装置用材料としては期待できるレベルには達していない問題がある。

[0011] このようなことから、本出願人は下記特許文献10に示すように、高純度錫、すなわち純度が5N以上（但し、O、C、N、H、S、Pのガス成分を除く）であり、その中でも放射性元素であるU、Thのそれぞれの含有量が5ppb以下、放射線 α 粒子を放出するPb、Biのそれぞれの含有量が1ppm以下とし、半導体チップへの α 線の影響を極力排除する提案を行った。この場合、高純度錫は最終的には、溶解・鑄造及び、必要により圧延・切断して製造されるもので、その高純度錫の α 線カウント数が0.001cp/h/cm²以下であることを実現する技術に関するものである。

[0012] Snの精製の際に、Poは非常に昇華性が高く、製造工程、例えば溶解・鑄造工程で加熱されるとPoが昇華する。製造の初期の段階でポロニウムの同位体²¹⁰Poが除去されていれば、当然ながらポロニウムの同位体²¹⁰Poから鉛の同位体²⁰⁶Pbへの壊変も起こらず、 α 線も発生しないと考えられる。

製造工程での α 線の発生は、この²¹⁰Poから鉛の同位体²⁰⁶Pbへの壊変時と考えられたからである。しかし、実際には、製造時にPoが殆ど消失したと考えられていたのに、引き続き α 線の発生が見られた。したがって、単に製造初期の段階で、高純度錫の α 線カウント数を低減させるだけでは、根本的な問題の解決とは言えなかった。

[0013] 上記は専ら、錫に関する α 線に関するものであるが、銅又は銅合金は半導体用としてLSIの配線材料やチップとリードフレームを接続するボンディングワイヤに使われているのであるが、ボンディングワイヤはソフトエラーを起こすメモリー部分と距離が離れているためにワイヤから発生する α 線量はあまり考慮されず、0.5cp/h・cm²以下程度で充分と考えられていた（下記特許文献11の段落0004参照）。

この他、銅又は銅合金ボンディングワイヤに関する特許文献があるが、 α 線量に関する開示は見当たらない。以下に、銅又は銅合金ボンディングワイヤに関する特許文献を列挙し、簡単に説明する。

[0014] 特許文献12には、半導体装置のボンディングワイヤ用高純度銅の製造方

法の記載があり、不可避不純物の全含有量を 5 p p m 以下、不可避不純物中の S、S e、及び T e 成分の含有量を、それぞれ S : 0. 5 p p m 以下、S e : 0. 2 p p m 以下、T e : 0. 2 p p m 以下、ビッカース硬さ、伸び、破断強度を向上させることが記載されている。

特許文献 1 3 には、ボンディングワイヤ用銅素材の製造方法として、電解精錬→真空溶解→帯域融解法により精製することが記載されている。

特許文献 1 4 には、F e、P、I n を含有し、S n、P b、S b のうち少なくとも 1 種以上のボンディングワイヤが記載されている。

[0015] 特許文献 1 5 には、半導体素子用ボンディング線素材の製造方法として、凝固速度を調整したボンディング線素材の製造方法が記載されている。

特許文献 1 6 には、導線用またはケーブル用体屈曲高力高導電性銅合金が記載され、F e、P を含有し、I n、S n、P b、S b から選択される 2 種と Z r を含有することが記載されている。

特許文献 1 7 には、耐熱高力高導電性銅合金が記載され、F e、P 含有、I n、S n、P b、S b から選択される 2 種と Z r を含有することが記載されている。

[0016] この他、銅の精製方法として、特許文献 1 8 に、アノードとカソードとを隔膜で分離させ、アノードから溶出した C u イオン含有電解液を抜き出し、カソードボックスに入れる直前に 0. 1 μ m 程度の目開きの活性炭フィルターを通す技術、特許文献 1 9 に、電解採取又は電解精製により高純度化することを前提とし、銅含有溶液のアノライトから酸と活性炭処理により不純物を除去し、除去した高純度銅液をカソライトとして使用する技術、特許文献 2 0 に、陽極（アノード）室および陰極（カソード）室を隔膜で分離した隔膜電解槽を使用し、電解液として塩素浴での黄銅鉍浸出液を用いてカソード室に給液して、カソード表面で電解還元により電気銅を採取する技術が記載されている。

しかし、これらの銅の精製方法において α 線を減少させるという技術開示はない。

先行技術文献

特許文献

- [0017] 特許文献1：特許第3 5 2 8 5 3 2号公報
特許文献2：特許第3 2 2 7 8 5 1号公報
特許文献3：特許第2 9 1 3 9 0 8号公報
特許文献4：特許第2 7 5 4 0 3 0号公報
特許文献5：特開平1 1－3 4 3 5 9 0号公報
特許文献6：特開平9－2 6 0 4 2 7号公報
特許文献7：特開平1－2 8 3 3 9 8号公報
特許文献8：特公昭6 2－4 7 9 5 5号公報
特許文献9：特公昭6 2－1 4 7 8号公報
特許文献10：WO 2 0 0 7－0 0 4 3 9 4号公報
特許文献11：特開2 0 0 5－1 7 5 0 8 9号公報
特許文献12：特公平7－3 6 4 3 1号公報
特許文献13：特公平8－2 3 0 5 0号公報
特許文献14：特公昭6 2－5 6 2 1 8号公報
特許文献15：特開昭6 3－3 4 9 3 4号公報
特許文献16：特開昭6 2－2 1 4 1 4 5号公報
特許文献17：特開6 1－7 6 6 3 6号公報
特許文献18：特許4 6 2 0 1 8 5号公報
特許文献19：特許4 5 1 9 7 7 5号公報
特許文献20：特開2 0 0 5－1 0 5 3 5 1号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0018] 最近の半導体装置は、高密度化及び動作電圧やセルの容量が低下している
ので、半導体チップ近傍の材料からの α 線の影響により、ソフトエラーが発生
する危険が多くなってきている。特に、半導体装置に近接して使用される

、銅又は銅合金配線、銅又は銅合金ボンディングワイヤ、はんだ材料などの銅又は銅合金に対する高純度化の要求が強く、また α 線の少ない材料が求められているので、本発明は、銅又は銅合金の α 線発生現象を解明すると共に、要求される材料に適応できる α 線量を低減させた銅又は銅合金、及び銅又は銅合金を原料とするボンディングワイヤを得ることを課題とする。

課題を解決するための手段

[0019] 上記の課題を解決するために、以下の発明を提供するものである。

1) 溶解・鋳造した後の試料の α 線量が 0.001 cph/cm^2 以下であることを特徴とする銅又は銅合金。

2) 溶解・鋳造から1週間後、3週間後、1ヵ月後、2ヵ月後、6ヵ月後及び30ヵ月後の、それぞれの α 線量が 0.001 cph/cm^2 以下であることを特徴とする銅又は銅合金。

3) 純度が4N(99.99%)以上であることを特徴とする上記1)又は2)記載の銅又は銅合金。

この銅合金の場合、ベース(基)となるCuと添加元素を含めた純度である。

4) Pb含有量が 0.1 ppm 以下であることを特徴とする上記1)～3)のいずれか一項に記載の銅又は銅合金。

5) 上記1～4のいずれか一項に記載の銅又は銅合金を原料とするボンディングワイヤ。

発明の効果

[0020] 本発明は、最近の半導体装置は、高密度化及び動作電圧やセルの容量が低下しており、半導体チップ近傍の材料からの α 線の影響により、ソフトエラーが発生する危険が多くなってきているが、 α 線の少ない材料に適応できる銅又は銅合金及び銅又は銅合金を原料とするボンディングワイヤを提供できるという優れた効果を有する。これにより、半導体装置の α 線の影響によるソフトエラーの発生を著しく減少できる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]ウラン（U）が崩壊し、 ^{206}Pb に至るまでの崩壊チェーン（ウラン・ラジウム崩壊系列）を示す図である。

[図2]ポロニウムの同位体 ^{210}Po が殆どない状態から、 $^{210}\text{Pb} \rightarrow ^{210}\text{Bi} \rightarrow ^{210}\text{Po} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$ の崩壊チェーンが再構築されて放射される α 線量を示す図である。

[図3]Cu中のPb含有量と α 線量との関係を示す図である。

[図4]隔膜電解法による鉛除去工程の概略を示す図である

発明を実施するための形態

[0022] α 線を発生する放射性元素は数多く存在するが、多くは半減期が非常に長いか非常に短いために実際には問題にならず、問題になるのはU崩壊チェーン（図1参照）における、ポロニウムの同位体 ^{210}Po から鉛の同位体 ^{206}Pb に壊変する時に発生する α 線である。

半導体装置に近接して使用される、銅又は銅合金配線、銅又は銅合金ボンディングワイヤ、はんだ材料には、銅又は銅合金を原料とする材料が開発されており、低 α 線の銅又は銅合金材料が求められている。

[0023] 例えば、銅又は銅合金ボンディングワイヤの原料としては、通常4 N～5 Nの無酸素銅が使用されており、鉛が0.1 wt ppm以上含有されており、 α 線の発生量も0.001 cph/cm²を超えている。また、従来は、低 α 線の必要もないと考えられていたために、低減する動機もなかったと言える。

[0024] 前述の通り、Poは非常に昇華性が高く、製造工程、例えば溶解・ casting工程で加熱されるとPoが昇華する。製造工程でポロニウムの同位体 ^{210}Po が除去されていれば、ポロニウムの同位体 ^{210}Po から鉛の同位体 ^{206}Pb への壊変も起こらず、 α 線も発生しないと考えられる（図1の「U崩壊チェーン」参照）。

しかし、ポロニウムの同位体 ^{210}Po が殆どない状態において、 $^{210}\text{Pb} \rightarrow ^{210}\text{Bi} \rightarrow ^{210}\text{Po} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$ の崩壊が起こる。そして、この崩壊チェーンが平衡状態になるには約27ヶ月（2年強）を要することが分かった（図2参

照)。

[0025] すなわち、銅材料中に鉛の同位体 ^{210}Pb (半減期22年) が含有されていると、時間の経過とともに $^{210}\text{Pb} \rightarrow ^{210}\text{Bi}$ (半減期5日) $\rightarrow ^{210}\text{Po}$ (半減期138日) の壊変 (図1) が進み、崩壊チェーンが再構築されて ^{210}Po が生じるために、ポロニウムの同位体 ^{210}Po から鉛の同位体 ^{206}Pb への壊変による α 線が発生するのである。

従って、製品製造直後は α 線量が低くても問題は解決せず、時間の経過とともに徐々に α 線量が高くなり、ソフトウェアが起こる危険性が高まるという問題が生ずるのである。前記約27ヶ月 (2年強) は、決して短い期間ではない。

[0026] 製品製造直後は、 α 線量が低くても時間の経過とともに徐々に α 線量が高くなるという問題は、材料中に図1に示すU崩壊チェーンの鉛の同位体 ^{210}Pb が含有されているからであり、鉛の同位体 ^{210}Pb の含有量を極力少なくしなければ、上記の問題を解決することはできないと言える。

図3にCu中のPb含有量と α 線量との関係を示す。この図3に示す直線は、鉛の同位体 ^{214}Pb 、 ^{210}Pb 、 ^{209}Pb 、 ^{208}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{206}Pb 、 ^{204}Pb の割合によって上下にシフトし、鉛の同位体 ^{210}Pb の割合が大きいほど上にシフトすることが分かった。

[0027] 以上から、この銅中の鉛の同位体 ^{210}Pb の割合を低減することが重要であり、またPbを0.1ppm以下にまで低減することにより、結果として、鉛の同位体 ^{210}Pb も低減できるため、時間の経過とともに α 線量が高くない。

また、鉛の同位体 ^{206}Pb の存在比が少ないということは、図1に示すU崩壊チェーンの比率が相対的に小さいということであり、この系列に属する鉛の同位体 ^{210}Pb も少なくなると考えられる。

[0028] これにより、溶解・鋳造した銅の α 線量が0.001cpm/cm²以下を達成することが可能となる。このレベルの α 線量にすることが、本願発明の基本であり、従来技術においては、このような認識を持って、上記を達成す

ることを開示又は示唆する記載はなかったと言える。

具体的には、溶解・鋳造から1週間後、3週間後、1ヵ月後、2ヵ月後、6ヵ月後及び鉛の同位体 ^{206}Pb への壊変による α 線を発生させるポロニウム同位体 ^{210}Po がない状態において、 $^{210}\text{Pb} \rightarrow ^{210}\text{Bi} \rightarrow ^{210}\text{Po} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$ の崩壊チェーンが平衡状態になる27ヶ月を過ぎた30ヵ月後の、それぞれの α 線量が 0.001 cph/cm^2 以下である銅又は銅合金を提供する。

[0029] なお、錫などの低 α 化（ α 線量の低減化）の電解精製で用いられる塩酸浴では、 Pb が析出しないため、本件の隔膜電解法によっては Pb を除去できない。又、 Cu の電解精製では、硝酸浴も使用されるが、この場合 Pb が析出しないため、本件の隔膜電解法によっては Pb を除去できない。本件では、 Pb を析出させることで、隔膜電解法によって Pb を除去し、低 α 化（ α 線量の低減化）を図るものである。

[0030] さらに、 α 線量を測定する場合に注意を要することがある。それは α 線測定装置（機器）から α 線（以下、必要に応じて「バックグラウンド（BG） α 線」という用語を使用する。）が出ることである。本願発明で上記の α 線量は、 α 線測定装置から出る α 線を除去した実質の α 線量である。本願明細書で記載する「 α 線量」は、この意味で使用する。

[0031] 以上については、銅又は銅合金から発生する α 線量について述べたが、銅又は銅合金を含有する合金においても、同様に α 線量の影響を強く受ける。 α 線量が少ないか又は殆ど発生しない銅以外の成分により α 線量の影響が緩和されることもあるが、少なくとも合金成分中に、銅が40%以上含有する銅合金の場合については、 α 線量が少ない本発明の銅を用いることが望ましいと言える。

[0032] 銅の精製は、以下に示す隔膜電解法により行う。

電解液は硫酸銅溶液とし、陽極と陰極の間に隔膜を設け、陽極側から抜き出した電解液中の析出物、特に硫酸鉛を除去した後に陰極側に電解液を供給する。

本発明の隔膜電解法は、硫酸銅溶液（例えば Cu 濃度 $30 \sim 200\text{ g/L}$

）を用いること、隔膜は Pb^{2+} イオンが通過しないように陰イオン交換膜を用いることに特徴がある。隔膜電解を行っても、陽イオン交換膜を用いた場合には、 Pb^{2+} イオンが通過してしまい、カソード側の電析銅に鉛が混入してしまうので、上記の通り、陰イオン交換膜を用いる必要がある。また、電解液中から析出物の硫酸鉛の除去は、フィルターを用いた濾過により行う。

[0033] 上記の通り、本願発明は、硫酸銅溶液を電解液として用い、陰イオン交換膜を用いた隔膜電解法により、鉛を 0.1 ppm レベルまで除去することが可能となった。このようにして得た本願発明の銅又は銅合金は、半導体装置の α 線の影響によるソフトエラーの発生を著しく減少できるという優れた効果を有する。

なお、上記の通り、硫酸銅溶液を電解液として用い、陰イオン交換膜を用いた隔膜電解法は有効な方法であるが、 α 線量を 0.001 cph/cm^2 以下とすることができる製法であれば、この方法に限定されないことは容易に理解できるであろう。

実施例

[0034] 次に、本発明の実施例について説明する。なお、本実施例はあくまで一例であり、この例に制限されるものではない。すなわち、本発明の技術思想の範囲内で、実施例以外の態様あるいは変形を全て包含するものである。

[0035] (実施例1)

銅精錬工程における転炉で精製された後の粗銅（純度約99%）を原料アノードとし、硫酸銅溶液で電解精製を行った。粗銅中に含有されている鉛は硫酸鉛として析出するので、析出物が電析に巻き込まれるのを防止するために陰イオン交換膜を用いた隔膜電解とした。

陽極で粗銅を電気溶解し、所定の銅濃度になった液をポンプで抜き取り、ろ過後、析出物のない液を陰極に送り、電析を得た。これにより、鉛濃度の低い純度4Nの銅電析物を得た。 Pb 、 U 、 Th の含有量はそれぞれ $<0.01 \text{ wt ppm}$ 、 $<5 \text{ wt ppb}$ 、 $<5 \text{ wt ppb}$ だった。

[0036] 回収した電析銅を洗浄・乾燥し、 1200°C の温度で溶解・鑄造し、溶

解・鋳造直後から α 線量の経時変化を調べた。 α 線測定用試料は溶解・鋳造した板を圧延して約1.5 mmの厚さにし、310 mm×310 mmのプレートに切り出した。この表面積は961 cm²である。これを α 線測定試料とした。

[0037] α 線測定装置はOrdel社製のGas Flow Proportional Counterモデル8600A-LBを用いた。使用ガスは90%アルゴン-10%メタン、測定時間はバックグラウンド及び試料とも104時間で、最初の4時間は測定室パージに必要な時間として5時間後から104時間後までである。つまり、 α 線量算出に用いたのは、溶解・鋳造から1週間後、3週間後、1ヵ月後、2ヵ月後、6ヵ月後の、それぞれにおける5時間後から104時間後までのデータである。

[0038] 上記試料について、溶解・鋳造から1週間後、3週間後、1ヵ月後、2ヵ月後、6ヵ月後及び鉛の同位体²⁰⁶Pbへの壊変による α 線を発生させるポロニウムの同位体²¹⁰Poがない状態において、 $^{210}\text{Pb} \rightarrow ^{210}\text{Bi} \rightarrow ^{210}\text{Po} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$ の崩壊チェーンが平衡状態になる27ヶ月を過ぎた30ヵ月後に α 線量を測定した結果、 α 線量は最大でも0.001 cph/cm²であり、本願発明の条件を満たしていた。

[0039] また、銅合金インゴットとする場合において、添加する合金元素として、通常Al, Ag, B, Ba, Be, Bi, Ca, Ce, Co, Cr, Dy, Eu, Gd, Ge, In, Ir, La, Mg, Mo, Nd, Ni, P, Pd, Pt, Rh, Ru, Sb, Si, Sn, Sr, Y, Ti, Yb, Zn, Zrから選択される1種以上を数10～数100 wt ppm添加することが行われる。

この銅合金の製造の場合において、溶解・鋳造の際に、ベース（基）となるCuを含め、銅合金に含まれるPb, U, Thの含有量を、それぞれ<0.01 wt ppm, <5 wt ppb, <5 wt ppbとすることが重要であり、本実施例では、これらの銅合金の製造においても、同様に、 α 線量を測定した結果、 α 線量を最大でも0.001 cph/cm²を達成することがで

きた。

[0040] (比較例 1)

市販無酸素銅を溶解鑄造し、実施例 1 と同様の方法で α 線試料を作製した。Pb, U, Th 含有量はそれぞれ 1 wt ppm, <5 wt ppb, <5 wt ppb であった。

溶解鑄造直後から α 線量の経時変化を調べた結果、 α 線量は、溶解鑄造直後は 0.001 cph/cm² 以下であったが徐々に増加した。これは溶解・鑄造工程で Po が蒸発したために一時的に α 線量が低くなったが、Pb が 1 wt ppm 含有されているために、再び崩壊チェーンが構築されて α 線量が増加したと考えられる。この結果、本願発明の目的を達成することはできなかった。

[0041] (比較例 2)

銅精錬工程における転炉で精製された後の粗銅（純度約 99%）を原料アンードとし、硫酸銅溶液で隔膜を用いずに電解精製を行った。その結果 Pb, U, Th の含有量がそれぞれ 0.2 wt ppm, <5 wt ppb, <wt 5 ppb であった。

溶解鑄造直後から α 線量の経時変化を調べた結果、 α 線量は、溶解鑄造直後は 0.001 cph/cm² 以下であったが徐々に増加した。これは溶解・鑄造工程で Po が蒸発したために一時的に α 線量が低くなったが、Pb が 0.2 wt ppm 含有されているために再び崩壊チェーンが構築されて α 線量が増加したと考えられる。この結果、本願発明の目的を達成することはできなかった。

[0042] (実施例 2)

実施例 1 の方法で作製した銅インゴットを、線引き加工により直径 25 μ m のワイヤとした。 α 線測定装置の試料トレイに敷き詰め、実施例 1 と同様の方法で α 線を測定した結果、 α 線量は増加せず、安定して 0.001 cph/cm² 以下であった。以上から、この加工した銅ワイヤは、銅ボンディングワイヤとして、有効に利用できる。

[0043] また、前記実施例1において製造したAl, Ag, B, Ba, Be, Bi, Ca, Ce, Co, Cr, Dy, Eu, Gd, Ge, In, Ir, La, Mg, Mo, Nd, Ni, P, Pd, Pt, Rh, Ru, Sb, Si, Sn, Sr, Y, Ti, Yb, Zn, Zrから選択される1種以上を数10～数100wtppm添加した銅合金インゴットを用いて、線引き加工を行い、 α 線を測定した結果、 α 線量は増加せず、安定して0.001cph/cm²が得られた。これは、銅合金の製造段階における慎重な成分調整が重要であり、ベース（基）となるCuを含め、銅合金に含まれるPb, U, Thの含有量を、それぞれ<0.01wtppm, <5wtppb, <5wtppbとすることにより達成できたものである。

[0044] （比較例3）

比較例1及び比較例2の方法で作製した銅インゴットを線引き加工により直径25 μ mのワイヤとした。 α 線測定装置の試料トレイに敷き詰め測定した結果、 α 線量は、線引き加工直後は0.001cph/cm²程度であったが、これが徐々に増加した。以上から、この加工した銅ワイヤは、銅ボンディングワイヤとして、有効な材料とは言えない。

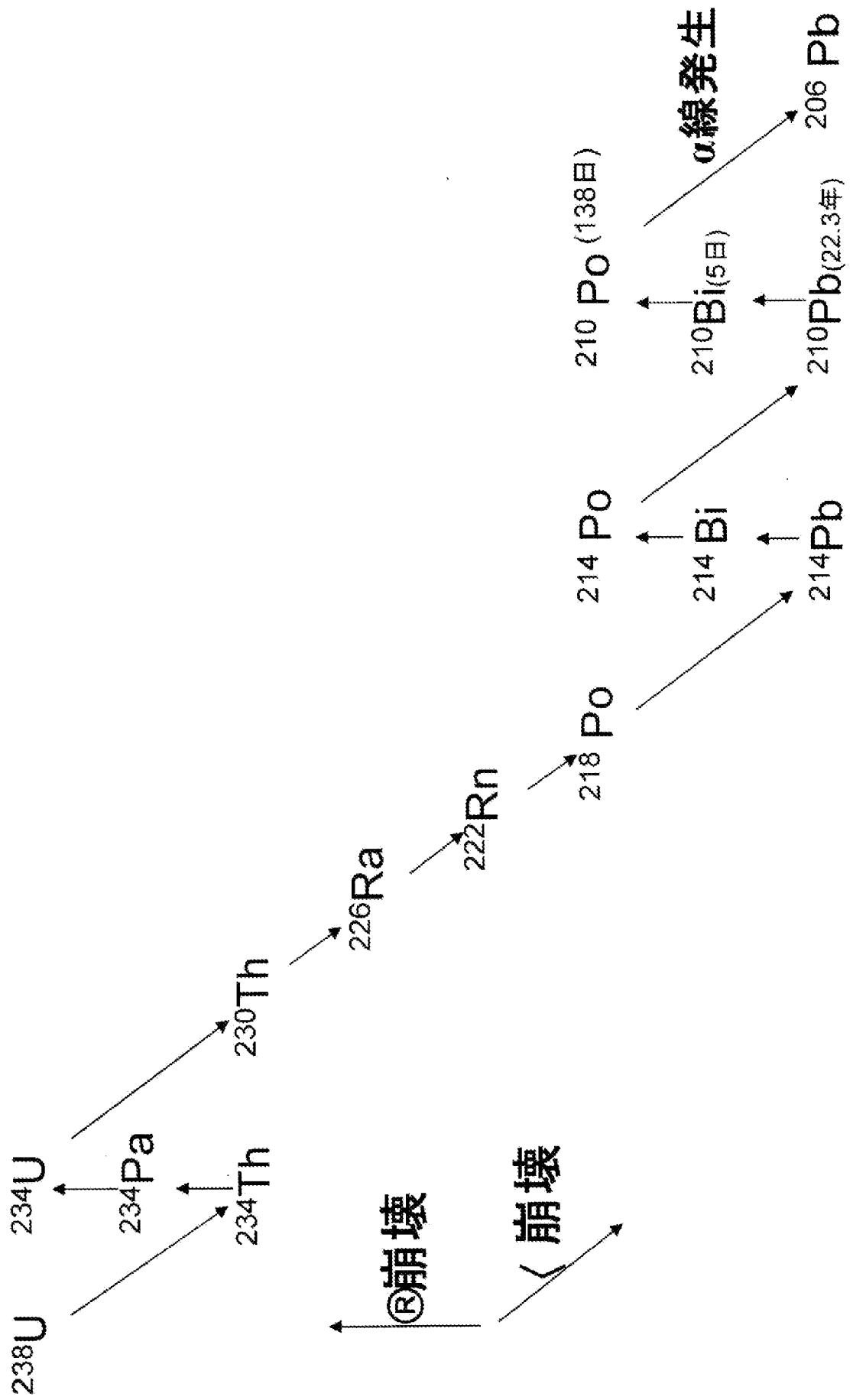
産業上の利用可能性

[0045] 上記の通り、本発明は α 線の少ない材料に適応できる銅又は銅合金及び銅又は銅合金を原料とするボンディングワイヤを提供できるという優れた効果を有するので、半導体チップへの α 線の影響を極力排除することができる。したがって、半導体装置の α 線の影響によるソフトエラーの発生を著しく減少でき、銅又は銅合金配線、銅又は銅合金ボンディングワイヤ、はんだ材料などの銅又は銅合金を使用する箇所の材料として有用である。

請求の範囲

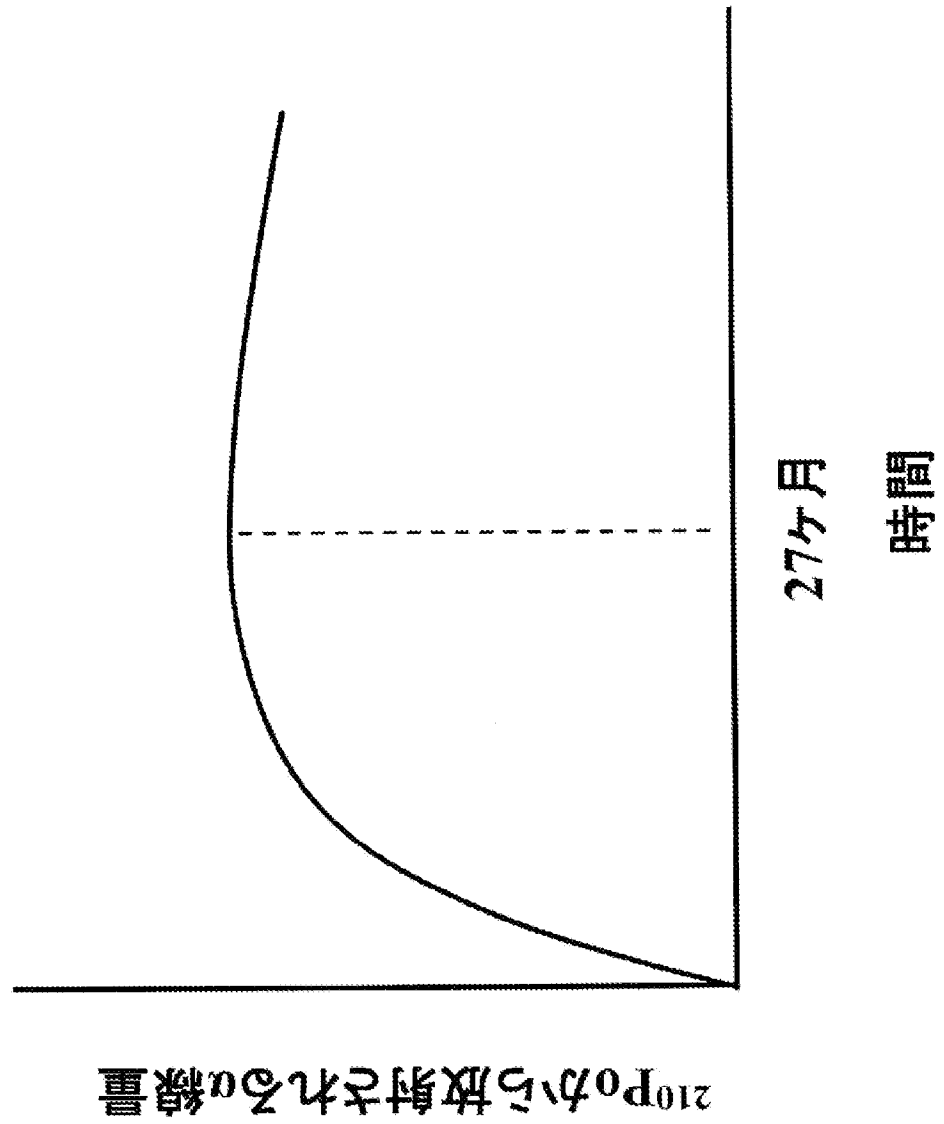
- [請求項1] 溶解・鋳造した後の試料の α 線量が 0.001 cph/cm^2 以下であることを特徴とする銅又は銅合金。
- [請求項2] 溶解・鋳造から1週間後、3週間後、1ヵ月後、2ヵ月後、6ヵ月後及び30ヵ月後の試料の、それぞれの α 線量が 0.001 cph/cm^2 以下であることを特徴とする銅又は銅合金。
- [請求項3] 純度が4N（99.99%）以上であることを特徴とする請求項1又は2記載の銅又は銅合金。
- [請求項4] Pb含有量が 0.1 ppm 以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の銅又は銅合金。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか一項に記載の銅又は銅合金を原料とするボンディングワイヤ。

[図1]

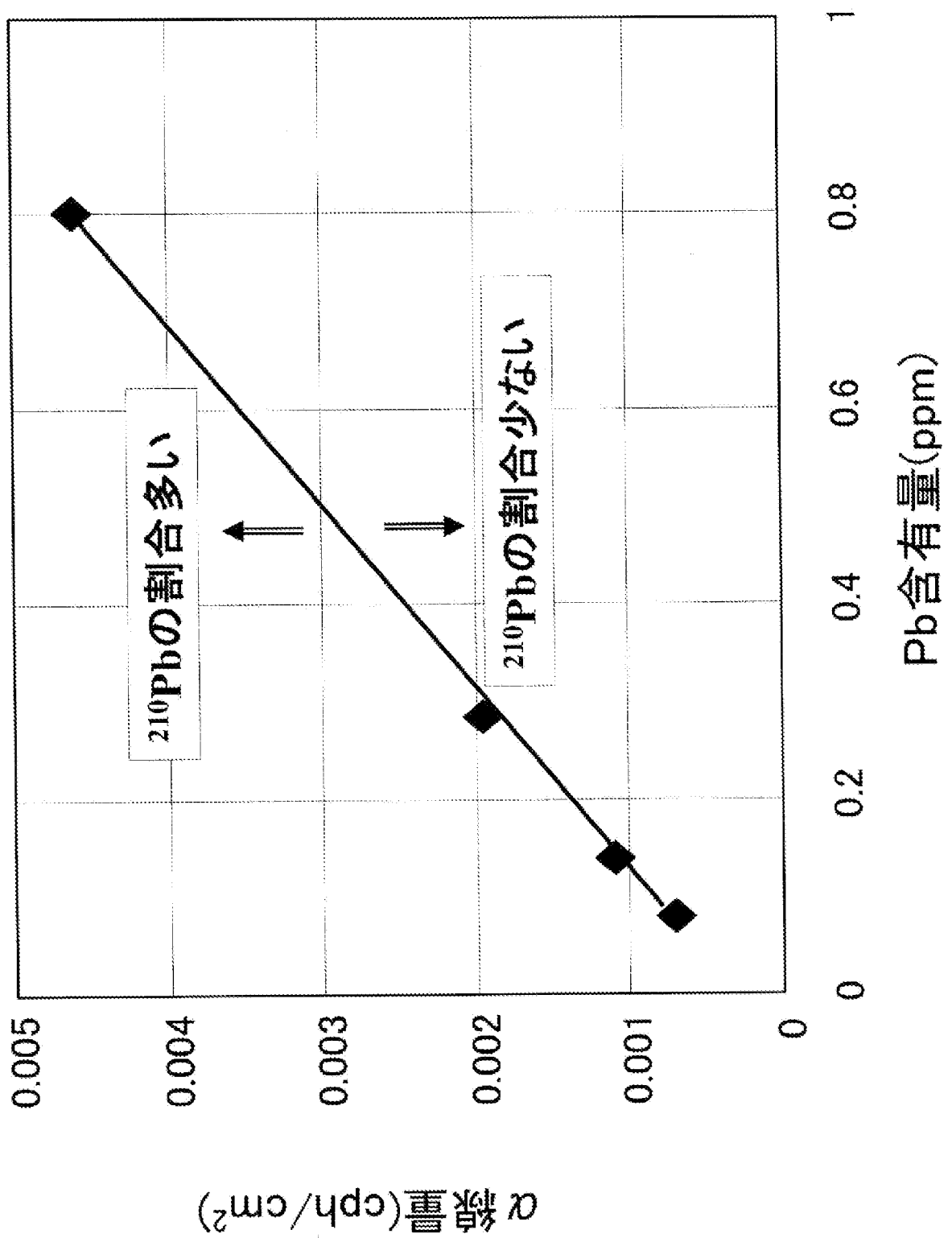


[図2]

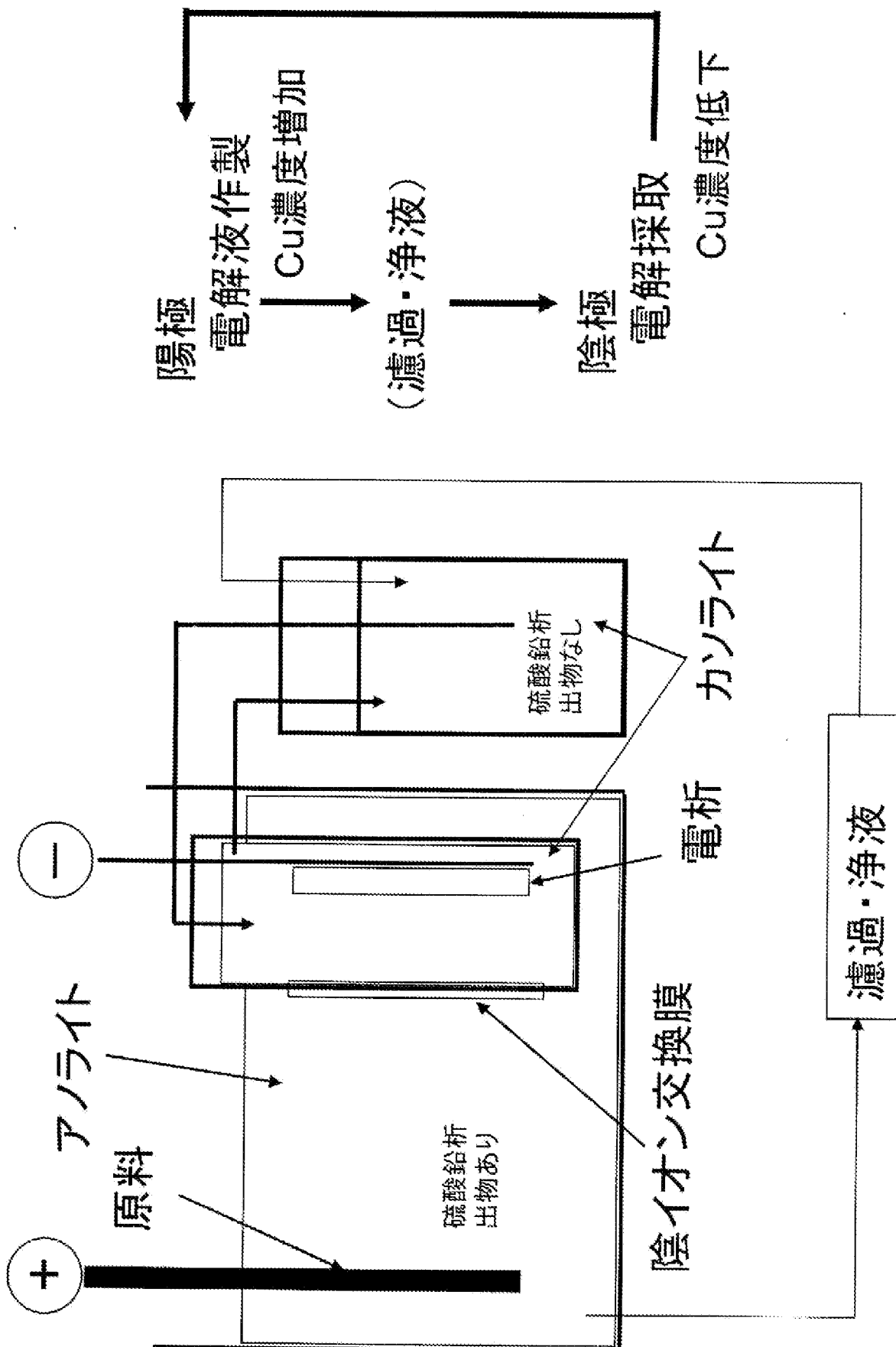
^{210}Po がない状態から
 $^{210}\text{Pb} \rightarrow ^{210}\text{Bi} \rightarrow ^{210}\text{Po} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$ の崩壊チェーンが
再構築されて放射される α 線量



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/053524

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22B15/14(2006.01)i, C22C9/00(2006.01)i, C22C9/08(2006.01)i, C25C1/00(2006.01)i, C25C1/12(2006.01)i, C25C7/04(2006.01)i, H01L21/60(2006.01)i

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)

C22B15/14, C22C9/00, C22C9/08, C25C1/00, C25C1/12, C25C7/04, H01L21/60

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
X	published by Kentaro SHIMA, Ko Jundo Kinzoku no Seizo to Oyo (trade edition 1st print), Kabushiki Kaisha CMC, 08 December 2000 (08.12.2000), page 36	1-4
X	JP 63-73588 A (Nippon Mining Co., Ltd.), 04 April 1988 (04.04.1988), claims; page 2, upper left column, line 11 to upper right column, line 18 (Family: none)	1-4

☒ 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
10 May, 2012 (10.05.12)

Date of mailing of the international search report
22 May, 2012 (22.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/053524

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-212660 A (Nippon Mining & Metals Co., Ltd.), 02 August 2000 (02.08.2000), claims; table 1 & US 6197433 B1 & DE 10001137 A & DE 10001137 A1 & TW 487738 B & KR 10-2000-0052542 A & CN 1262335 A	1-4
X	JP 4482605 B1 (Tanaka Denshi Kogyo Kabushiki Kaisha), 16 June 2010 (16.06.2010), claims 1, 2; paragraph [0019]; table 1 & JP 2010-171235 A	1-5
X	JP 2008-202104 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 04 September 2008 (04.09.2008), tables 2, 3 (Family: none)	1-4
Y	WO 2010/038641 A1 (Nippon Mining & Metals Co., Ltd.), 08 April 2010 (08.04.2010), paragraphs [0003], [0004], [0031] & US 2011/0123389 A1 & EP 2330224 A1 & CN 102016088 A & KR 10-2010-0108457 A & TW 201026863 A & JP 4620185 B	1-5
Y	WO 2007/004394 A1 (Nippon Mining & Metals Co., Ltd.), 11 January 2007 (11.01.2007), paragraph [0011] & US 2009/0098012 A1 & US 2009/0098012 A1 & CN 101213326 A & KR 10-2008-0015942 A & CN 101880893 A & KR 10-0958652 B & JP 2010-156052 A & JP 4472752 B	1-5
Y	JP 63-211731 A (Tatsuta Electric Wire & Cable Co., Ltd.), 02 September 1988 (02.09.1988), claims; page 2, upper left column, line 12 to lower left column, line 14 & EP 283587 A1 & DE 3782162 A & DE 3782162 T & KR 10-1995-0010860 B	5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C22B15/14(2006.01)i, C22C9/00(2006.01)i, C22C9/08(2006.01)i, C25C1/00(2006.01)i, C25C1/12(2006.01)i, C25C7/04(2006.01)i, H01L21/60(2006.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. C22B15/14, C22C9/00, C22C9/08, C25C1/00, C25C1/12, C25C7/04, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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
X	島健太郎発行, 高純度金属の製造と応用(普及版第1刷), 株式会社シーエムシー, 2000.12.08, p.36	1-4
X	JP 63-73588 A (日本鉱業株式会社) 1988.04.04, 特許請求の範囲, 第2ページ左上欄第11行-右上欄第18行 (ファミリーなし)	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ 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矛盾するものではなく、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

1 0 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

河口 展明

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5

4 K

3 7 7 0

C (続き) . 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
X	JP 2000-212660 A (日鉱金属株式会社) 2000.08.02, 特許請求の範囲, 表 1 & US 6197433 B1 & DE 10001137 A & DE 10001137 A1 & TW 487738 B & KR 10-2000-0052542 A & CN 1262335 A	1-4
X	JP 4482605 B1 (田中電子工業株式会社) 2010.06.16, 請求項 1, 2, 【0019】, 表 1 & JP 2010-171235 A	1-5
X	JP 2008-202104 A (住友電気工業株式会社) 2008.09.04, 表 2, 3 (ファミリーなし)	1-4
Y	WO 2010/038641 A1 (日鉱金属株式会社) 2010.04.08, [0003], [0004], [0031] & US 2011/0123389 A1 & EP 2330224 A1 & CN 102016088 A & KR 10-2010-0108457 A & TW 201026863 A & JP 4620185 B	1-5
Y	WO 2007/004394 A1 (日鉱金属株式会社) 2007.01.11, [0011] & US 2009/0098012 A1 & US 2009/0098012 A1 & CN 101213326 A & KR 10-2008-0015942 A & CN 101880893 A & KR 10-0958652 B & JP 2010-156052 A & JP 4472752 B	1-5
Y	JP 63-211731 A (タツタ電線株式会社) 1988.09.02, 特許請求の範囲, 第 2 ページ左上欄第 12 行-左下欄第 14 行 & EP 283587 A1 & DE 3782162 A & DE 3782162 T & KR 10-1995-0010860 B	5