



Title	高温高湿環境における銅ボンディングワイヤの接合信頼性に関する材料学的研究
Author(s)	江藤, 基稀
Citation	大阪大学, 2021, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/85290
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

博士学位論文

高温高湿環境における銅ボンディングワイヤの
接合信頼性に関する材料学的研究

江 藤 基 稀

2021 年 1 月

大阪大学大学院工学研究科

目次

第 1 章 序論

1.1 本研究の背景	1
1.1.1 半導体パッケージにおけるワイヤボンディング技術	1
1.1.2 ボンディングワイヤの材質とその変遷	4
1.1.3 銅ボンディングワイヤの特徴	9
1.1.4 車載半導体パッケージへの銅ボンディングワイヤの適用	17
1.2 本研究の目的	22
1.3 本研究の構成	23
第 1 章の参考文献	25

第 2 章 ワイヤボンディング後の熱処理がその後の接合信頼性に与える影響

2.1 緒言	29
2.2 実験方法	30
2.3 実験結果	34
2.3.1 bHAST 試験前の接合部微細組織解析	34
2.3.2 bHAST 試験後の接合強度変化	37
2.3.3 bHAST 試験後の接合部微細組織解析	38
2.4 考察	43
2.5 まとめ	48
第 2 章の参考文献	50

第 3 章 高温高湿環境における Pd 被覆 Cu ワイヤの特性

3.1 緒言	51
3.2 実験方法	52

3.2.1	bHAST	52
3.2.2	bHAST 後の不良判定	54
3.2.3	HAST 環境を模擬した電気化学測定条件	55
3.3	実験結果	56
3.3.1	FAB 及びボールボンディング後の Pd 分布形態	56
3.3.2	bHAST 試験後の電気抵抗値及び接合強度の変化	57
3.3.3	bHAST 試験後の Cu/Al 接合部組織解析	59
3.3.4	HAST 環境を模擬した CuAl 及び CuAlPd 合金の電気化学測定結果	62
3.4	考察	65
3.4.1	ベア Cu 及び PCC ワイヤの接合信頼性と評価判定手法による影響	65
3.4.2	電気化学測定結果に基づく IMC への Pd 添加による腐食抑制メカニズム	68
3.5	まとめ	70
	第 3 章の参考文献	71

第 4 章 車載半導体デバイス用途における Cu ワイヤの接合信頼性

4.1	緒言	73
4.2	実験方法	74
4.2.1	パッケージ作製及び HTSL 試験	74
4.2.2	HTSL 試験後の組織解析	75
4.2.3	封止樹脂の分析	75
4.3	実験結果	76
4.3.1	樹脂封止有り HTSL 試験前後での接合強度及び組織変化	76
4.3.2	樹脂封止無し HTSL 試験後組織	79
4.3.3	封止樹脂の分析結果	81
4.4	考察	82
4.5	まとめ	86
	第 4 章の参考文献	88

第5章 パラジウム被覆銅ワイヤへの元素添加が高温環境下での接合信頼性に与える影響

5.1 緒言	89
5.2 実験方法	90
5.3 実験結果	91
5.3.1 HTSL 試験前後での接合強度及び組織変化	91
5.3.2 HTSL 試験雰囲気組織変化に与える影響	99
5.4 考察	100
5.5 まとめ	104
第5章の参考文献	105
第6章 統括	107
本研究に関する研究発表	111
謝辞	113

第 1 章 序論

1.1 本研究の背景

1.1.1 半導体パッケージにおけるワイヤボンディング技術

1950 年代に最初のトランジスタが発明されてから 70 年以上が経過している。それ以来、パソコン、液晶テレビ、スマートフォンに代表されるように、電子機器は小型化、薄型化、高機能化、多機能化の一途をたどっている。これに伴い、電子機器の発展に必要不可欠である LSI (Large Scale Integrated Circuit) などの半導体チップの高密度実装化、微細配線化、さらにその半導体を組み込んだ電子部品 (パッケージ) の小型化、薄型化が要求されている[1,2]。Figure 1.1 に LSI 半導体パッケージ内部構成の概略図を示す。この LSI 半導体を構成する部材を材料の視点からみると、大きく分けて金属 (ボンディングワイヤ、電極)、樹脂 (基板、封止樹脂材)、セラミックス (封止樹脂中に含まれるフィラー) というように、多岐にわたる材料から成り立っていることが判る。この中で、ボンディングワイヤは半導体の機能を外部に伝達する材料として使われ、その配線手法としてワイヤボンディング技術が広く適用されている。本研究分野は、このワイヤボンディング技術に属し、以下、その技術の概要を説明する。

ワイヤボンディング技術は LSI などの半導体チップ上電極と外部端子との間を、直径数 10 μm の金属細線を用いて接続する方法である。その他に、1 チップの接続を同時に行うことのできるフリップチップボンディング、TAB (Tape Automated Bonding) など[3]のワイヤレスボンディングも存在するが、配線の自由度やコストの点でワイヤボンディングに優れている点が多く、依然として実装技術の主流を占めている。なおワイヤボンディング技術には、熱と荷重を加えて接合する熱圧着接合、熱と荷重に超音波振動を加えて接合する超音波併用熱圧着接合、荷重と超音波振動を加えるだけで常温接合する超音波(室温)接合の 3 つの方式が含まれる。さらに、その接合形態からワイヤの先端にボールを形成して接合するボールボンディング方式と、ワイヤのまま接合するウェッジ (スティッチ) ボンディング方式に分類される。一般的な LSI パッケージでは超音波併用熱圧着接合方式によるボール-ウェッジ接合が主流である。同方式は、熱圧着接合よりも低温、低荷重、短時間で接合できる利点がある。その実装プロセスを Fig. 1.2 に示すとともに、具体的なプロセス手順を図の番号に沿って以下説明する。

(a) ボール形成

ボンディングワイヤの先端をアーク放電によって溶融し、表面張力の作用により球状化したボールを作製する。

(b) ボール接合

作製したボールをキャピラリと呼ばれる筒状のボンディングツールを用いて、チップ上のアルミ (Al)電極に対し、超音波及び荷重を印加して熱圧着(ボール接合)する。この時、Al 電極は下部の加熱ステージにより 150~250 °C程度に昇温されている。この過程でボールと Al 電極は固相接合され、接合界面にはボール材質と Al 電極との金属間化合物が形成される。

(c) ループ形成

キャピラリがループの高さまで上昇し、外部端子側に移動する。この時のキャピラリの移動により、ボンディングワイヤ自身は湾曲し、図に示すようなループが形成される。

(d) ウェッジ接合

キャピラリがボンディングワイヤを図のように外部端子に押し付け、さらに超音波及び荷重を印加して、その部分を熱圧着 (ウェッジ接合)する。

(e) ワイヤ切断

ワイヤクランプを閉じてキャピラリが上昇することによりボンディングワイヤを切断する。その後、アーク放電により切断されたボンディングワイヤの新生端には新たなボールが形成され、次の接合工程へと移る。

この一連のプロセスを、ワイヤ 1 本当たり 0.1 秒以下の高速で繰り返しているのが現状技術であり、非常に高度で精密性の要求される技術領域となっている。このような複雑なプロセスに耐え得るだけのボンディングワイヤの量産技術を考えた場合、主なものだけでも以下のような項目に対して数 ppm オーダーの不良発生率に抑えるだけの特性制御技術が求められる。

- ①ボールの真球性及び対称性を確保するためのアーク放電時のボンディングワイヤ先端部の溶融・凝固現象の安定的な制御
- ②ミリ秒単位の短時間でアルミ電極や外部端子と十分な接合強度に到達させるための接合界面における相互の構成材料の拡散・金属接合条件の制御
- ③高速のループ形成で安定した曲げ変形と直進性の両立、さらに高温・高湿環境で

の長期接合信頼性

これらの中でも長期接合信頼性は、今後の高密度実装技術のさらなる進展による接合面積の減少化、また車載搭載環境などに代表される半導体チップの使用環境の高温高湿化に伴う接合部における耐腐食性の向上等が、最も重要な技術課題である。そしてその顕在化してくる技術課題を克服するためには、ボンディングワイヤ技術に求められる様々な工程での信頼性を材料学的に基礎的に解明していくことが期待されている。

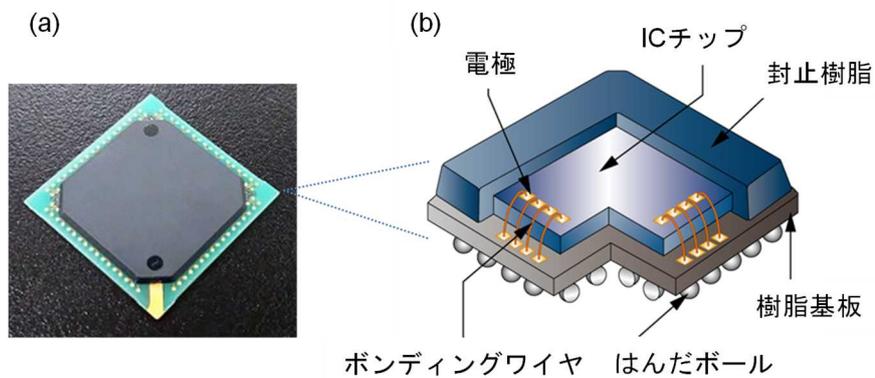


Fig. 1.1 (a) LSI 半導体、(b) LSI 半導体内部構造

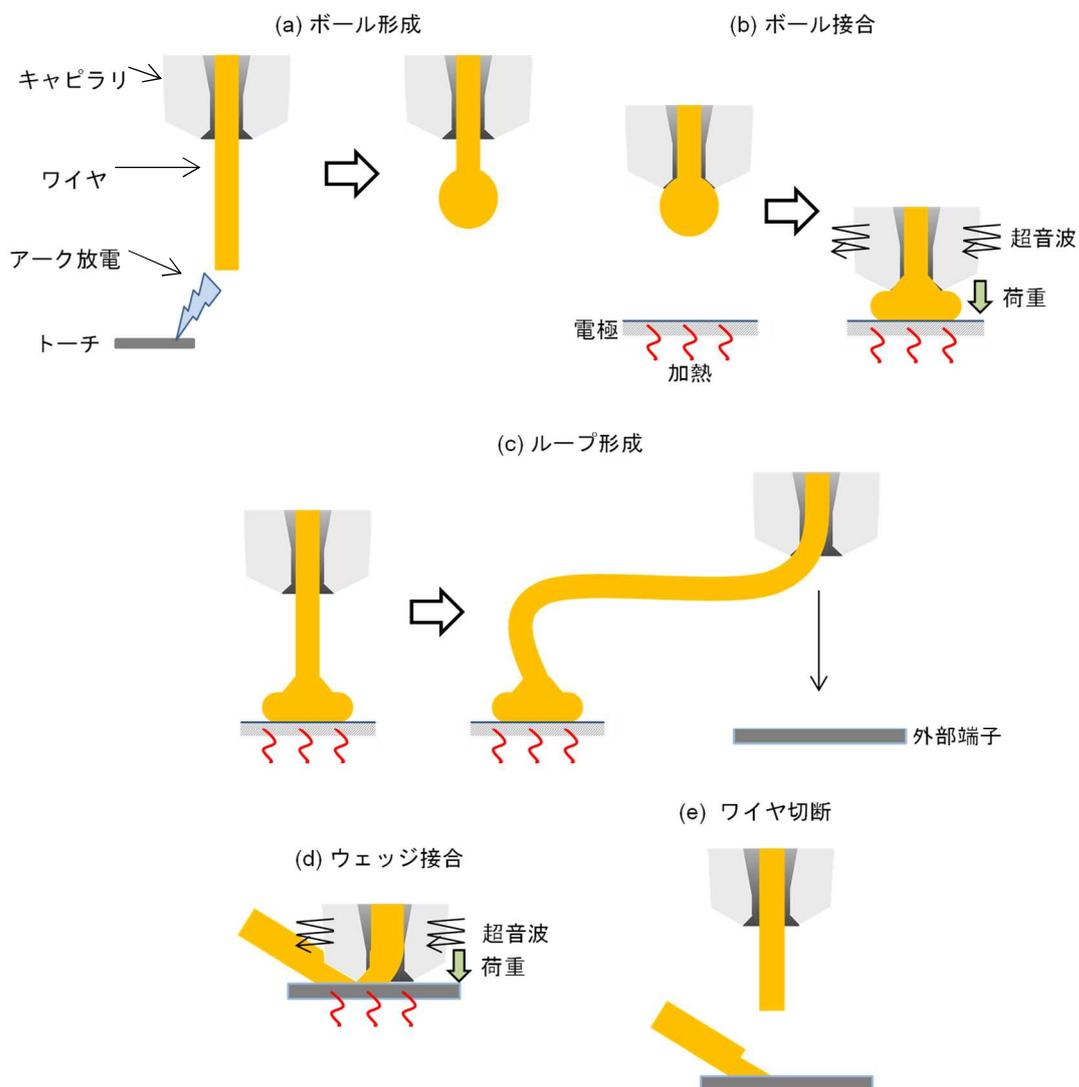


Fig. 1.2 ボール-ウェッジ接合プロセス

1.1.2 ボンディングワイヤの材質とその変遷

半導体実装の基幹部材であるボンディングワイヤにはこれまで金 (Au)が広く使われてきた。Au は金属中で最も化学的に安定なので、大気中で酸化しないこと、ボール形成時に安定した真球を作製することができること、また展延性に優れることから数 10 μm の極細線に加工しやすいこと、銀 (Ag)、銅 (Cu)に次ぐ高い電気伝導性など、他の金属にない優れた化学的・物理的・機械的性質を有することからボンディングワイヤの材料として広く用いられてきた。しかし、金ワイヤを用いたとしてもボンディ

ングワイヤ技術の要求特性の一つである接合信頼性に関して懸念がまったくなかったわけではない。以下、Au ワイヤでこれまで議論されてきた主要な不良モードについて述べる。

Au ワイヤを用いたボールボンディングでは Al 電極との接合界面に金属間化合物が形成される。Figure 1.3 に Au-Al 系の平衡状態図を示す[4]。状態図より 800°C 以下で Au と Al の 2 種類の金属から 5 種類の金属間化合物 $AuAl_2$ 、 $AuAl$ 、 Au_2Al 、 Au_5Al_2 、 Au_4Al が形成されることが示唆される。Phiofsky[5]は Au 及び Al に対してバルク材料を用いてその溶接部に生じる、400 °C における各金属間化合物の形成速度を評価している。その結果、 Au_5Al_2 の形成速度が最も早く、次いで Au_2Al が形成され、その他の金属間化合物の形成速度はかなり小さいことが報告されている。一方、実用材料系の Au ボール/Al 電極の組み合わせにおいて、400 °C で 24 h 加熱後に形成される金属間化合物相を調べた報告では、 Au_4Al が支配的であるとされている[6]。これは Phiofsky らの結果と異なっているが、この現象のように成長速度の遅い Au_4Al が成長するのは、高温環境下での化合物の成長過程において Au は Au ボール側から半無限に供給されるが、Al は 1 μm 程度の有限の厚みを持つ Al 電極からしか供給されないことに起因している。つまり拡散が進行すると Au ボール/Al 電極接合部直下の Al 層が消失することにより Al の供給は途絶えるが、Au の供給は Au ボール側から継続され続けるため、 Au_5Al_2 はもともと Au リッチな Au_4Al への相変態するためと考えられている。さらにこのような実用材料系における平衡状態図とは異なる金属間化合物の形成過程において、接合部周囲でのボイド生成による不良が報告されている[6, 7]。ここで形成されるボイドはカーケンダルボイドと呼ばれ、Al 原子の Au 中への拡散よりも Au 原子の Al 中への拡散が大きく、Au 原子中の過剰な原子空孔の集積に伴いボイドが生成すると考察されている[7]。一方、Uno[8]らはボイド生成が上述のような相互拡散速度の違いのみに支配されるのではなく、 Au_5Al_2 から Au_4Al へ相変態する際に導入された過剰な原子空孔が、拡散方向が不均一な時に限り Au_4Al の界面近傍に凝集することによりボイドが成長したと考えている。これらのボイドが成長、凝集した場合、接合強度の低下及び電氣的な接合が損なわれることにつながるため、実用上の課題としては重要である。

その他の不良モードとして Au ボール/Al 電極に生成する金属間化合物の腐食現象に起因する不良がある。一般的に半導体は外部環境からの保護を目的として、エポキシ

樹脂を主成分にシリカ充填剤等を加えた熱硬化性樹脂で封止されている。この封止樹脂には臭素 (Br)化合物が難燃剤として含まれている場合がある。高温高湿環境下において Br 化合物から Br がアウトガスとして樹脂から放出され、水(水膜)に溶解して臭化物イオン (Br⁻)が形成される。この Br⁻により Au₄Al が選択的に腐食され、式(1.1)に示すように中間体として AlBr₃が生成される。さらに AlBr₃は周囲に存在する酸素と反応して Al 酸化物(Al₂O₃)が形成され、式(1.2)に示すように Brが再放出される。これらの反応は自己触媒的に進行すると考えられている[9]。



このような腐食領域では微小な Au 粒子と層状の Al 酸化物が析出するとともに空隙が形成されるため、接合強度が低下することが報告されている[10]。これまで Au ボンディングワイヤでは上記のような不良が主として議論されてきたが、現在では Br フリーの封止樹脂の開発、及び不良を誘発するデバイスの製造工程における熱履歴に注意することで、Au ボンディングワイヤの LSI 半導体チップへの適用に対しては、実用上、問題のないレベルでの接合信頼性が得られている。

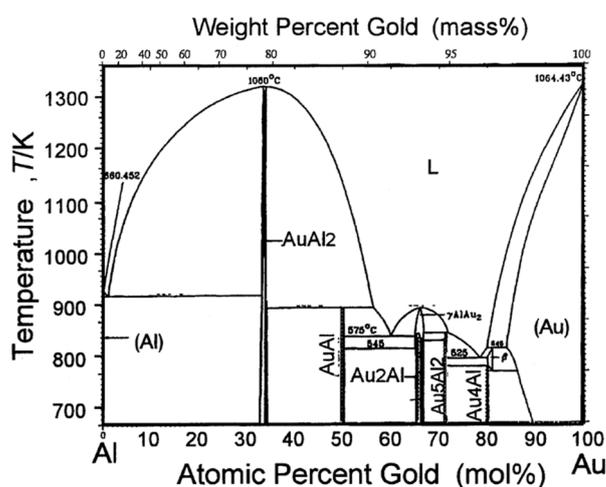


Fig. 1.3 Au-Al 系の平衡状態図[4]

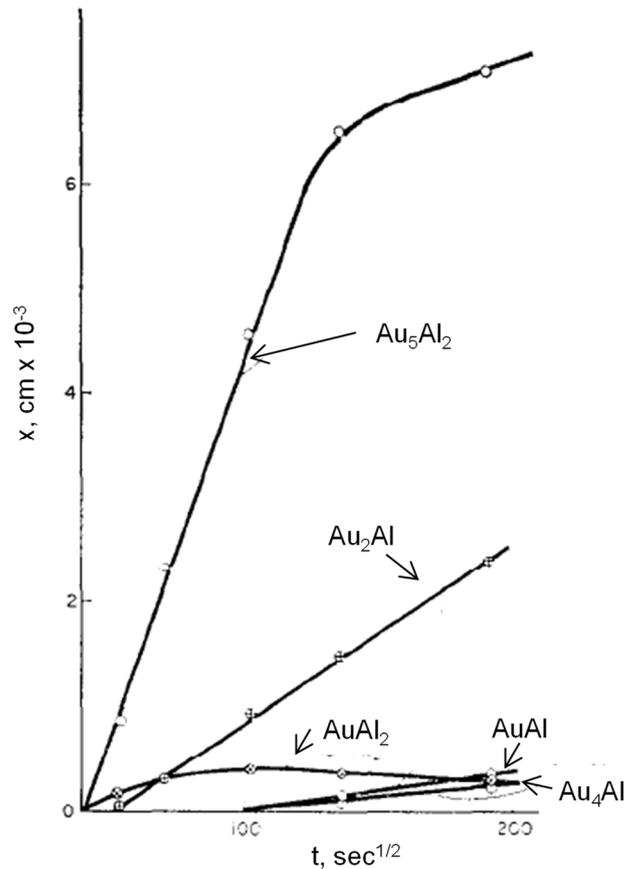


Fig. 1.4 400°Cにおける Au-Al 金属間化合物相の成長速度[5]

近年は、Au 地金価格の高騰に伴い、ボンディングワイヤの材質においても脱 Au 化の動きが加速している。Figure 1.5 に各年度における各ワイヤ材質の出荷量シェア推移を示す[11]。2006 年におけるシェアは Au ワイヤがほぼ 100%を占めていたが、その翌年から Cu ワイヤ、2011 年から Ag ワイヤのシェアが徐々に増加してきている。最近の 2019 年における Cu ワイヤ及び Ag ワイヤのシェアはそれぞれ約 55%及び約 14%となっており、Au ワイヤのシェアは約 32%にまで低下している。Cu ワイヤは単層のベア Cu ワイヤ、Pd 被覆 Cu (PCC, Pd Coated Cu)ワイヤの大きく 2 種類に分類される。PCC ワイヤは直径数 10 μm の Cu ワイヤ上に数 10 nm の厚みを持った Pd を被覆したワイヤである。貴金属である Pd が被覆されている主たる目的は芯材 Cu の酸化を防止するためである。初期の Cu ワイヤへの移行期はパワーディスクリートや小信号用のディスクリートの中で用いられる比較的太い線径 ($> \phi 38 \mu\text{m}$)の Au ワイヤからベア Cu

ワイヤへの置き換えが主体であったが、近年は LSI 用途での細い線径 ($< \phi 25 \mu\text{m}$) における Au ワイヤから PCC ワイヤへの転換が急速に進んでいる。 $< \phi 25 \mu\text{m}$ の線径で適用されている Cu ワイヤのシェアは PCC ワイヤが大部分を占めており、ベア Cu の適用はほぼない[11]。その他 Cu ワイヤの詳細については次の 1.1.3 項にて説明する。

ところで、Ag ワイヤは Cu ワイヤと比較して低ヤング率、低硬度、高反射率という特性を活かし、メモリーデバイスや LED 用途における Au ワイヤからの置き換えが進みつつある[11-15]。メモリーデバイスでは記憶容量拡大を目的とし、一つのパッケージに複数のシリコンダイが積層された構造をとっている場合がある。その積層構造ではシリコンダイが部分的にオーバーハングしている箇所があり、そのような不安定な箇所に連続でワイヤボンディングをする必要がある (Fig. 1.6 [17])。Ag ワイヤは Cu ワイヤに比べ軟質であり、Au ワイヤに近い荷重及び超音波により接合が可能であるため、ワイヤボンディングに際しチップや電極の構造に制限が少なく、不安定な箇所へのワイヤボンディングにおいても回路へのダメージの影響を最小限にすることができるとされている。しかしながら一般的に、ボンディングワイヤとして用いられる Ag ワイヤは高温高湿環境下でのイオンマイグレーションの抑制、及び接合信頼性改善のため Au や Pd のような貴金属が 1~10wt% 程度添加されているので、高濃度に貴金属が添加された場合は、Cu ワイヤに対し、コスト的なメリットはやや少ない[18, 19]。さらに Ag ワイヤの合金化は電気抵抗及び硬度の上昇をもたらす弱点となるが、合金化したとしても Au 同等の硬度を維持しているため、ボールボンディングにおけるプロセス工程における制御幅は Cu ワイヤに比べて広い。このような技術的背景に基づき、Ag ワイヤは高速通信を必要とするメモリーへの適用が期待されていることもあり、今後の技術トレンドとして低抵抗と接合信頼性維持の両者を満足するものとして、Au ワイヤにさらに置き換わることが期待されている。現在の技術課題としては、Ag ワイヤへの元素添加に関し、接合信頼性の改善と電気抵抗の上昇がトレードオフの関係にあるため、従来 Au 及び Pd に変わり、電気抵抗の上昇を最小限に抑えつつ、接合信頼性を向上させることのできる新たな元素種の添加も提案されている[15,20]。

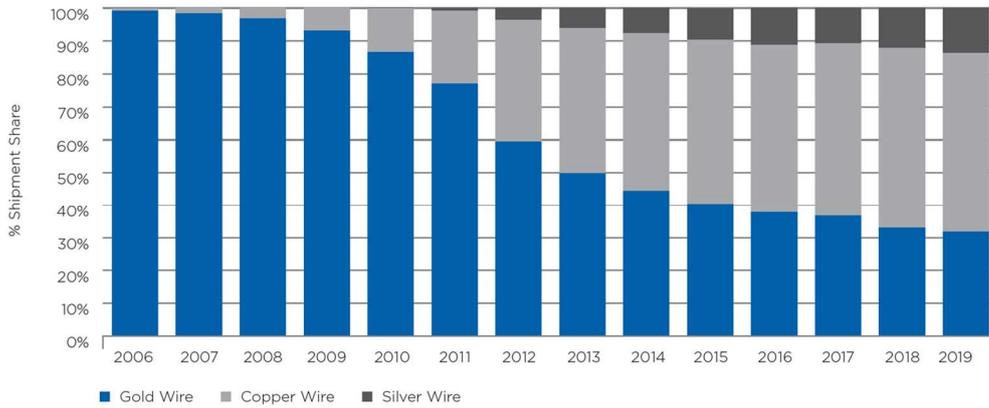


Fig. 1.5 各年度におけるワイヤ材質毎の出荷量シェア[11]

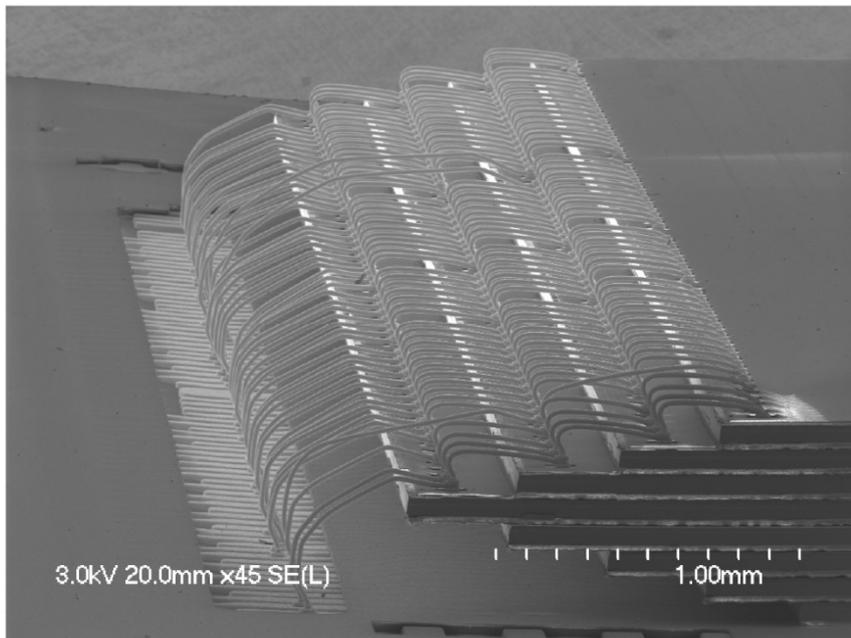


Fig. 1.6 積層シリコンダイへのワイヤボンディング外観図[17]

1.1.3 銅ボンディングワイヤの特徴

金ワイヤの価格が高く、その価格自体も変動しやすいことに併せ、LSI半導体の高性能、高密度化及び低コスト化への要求が高まる中、Auよりも低価格で電気伝導性及び熱伝導性に優れたCuワイヤが注目され、産業応用ではCuボンディングワイヤの開

発が精力的に進められた。しかし安定した化学的、物理的及び機械的性質を持つ Au と異なり、Cu のボンディングワイヤへの適用に対して大きく以下 4 つの課題があった。

- ① 大気中でのボール形成時、ボール表面が酸化するため真球が得られず、Al 電極とのボール接合性が低下する。
- ② 大気保管時の酸化に伴うウェッジ接合性の低下。
- ③ Cu ボールは Au ボールよりも硬いため、Al 電極との接合時、Al スプラッシュの発生による隣接電極とのショート及び Al 電極下のシリコンチップにクラックを発生させやすい。
- ④ 高温高湿環境下での長期信頼性の確保。

以下、上記の 4 つの課題に対してその改善対策、ベア Cu ワイヤ、及び PCC ワイヤ適用の視点からこれまでの研究に関して概説する。

① ボール形成時の表面酸化

Figure 1. 2(a)で示したように、ワイヤボンディングプロセスにおいて Au ワイヤは大気中でボールが形成されるが、同一のプロセスを Cu ワイヤに適用した場合、Cu の表面酸化の影響により真球性の高いボールを得ることができない[21]。この問題を解決するため、ベア Cu ワイヤではアーク放電時によるワイヤ溶融、ボール形成時にフォーミングガス (95 %N₂ + 5 %H₂)を吹き付けた環境でボールを形成する技術が開発され、現在では真球性の高い安定したボール形状が得られることが報告されている。Figure 1.7 に大気中及びフォーミングガス中で形成したボールの走査型電子顕微鏡 (SEM)を用いて取得した写真を示す[21]。フォーミングガスの使用により真球性の高いボールが得られている。さらに、PCC ワイヤではより安価で安全管理の問題少ない 100 %N₂ ガスでも良好なボール形状が得られると報告されている[22-24]。またベア Cu ワイヤと異なり、PCC ワイヤはボール形成時の酸化が抑制されているため、Al 電極との安定したボール接合強度が得られるとしている。

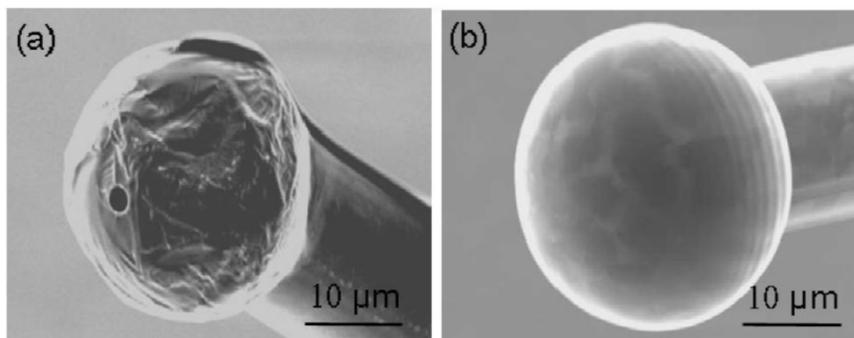


Fig. 1. 7 (a) 大気中及び(b) フォーミングガス中で作製したボールの SEM 写真[21]

② ワイヤ表面酸化によるウェッジ接合性の低下

Cu ボンディングワイヤはスプールに巻き取られ、巻装体とされた後、酸素や水分等を遮断するバリア袋により密封して出荷される。そして、半導体の組み立て工程においてそのバリア袋が開封され、ワイヤボンディング装置に供される。この時、一般的にボンディングワイヤはバリア袋開封後の使用期限が定められている。バリア袋開封後一定の使用期限内に使いきれない場合は廃棄される。それほど、大気環境での保持を嫌う製品である。このような事象を防ぐために巻装体の巻き長さを短くすることもできるが、それでは製造工程側において都度ラインを停止する必要があるなど、生産性の低下を避けることができない。したがって、大気中での保管寿命を向上させることは非常に重要である。ベア Cu ワイヤでは大気保管 7 日程度で表面酸化が進み、ウェッジ接合性が悪化すると報告されている[24]。一方、PCC ワイヤでは、初期の接合強度がベア Cu ワイヤよりも著しく高く、60 日以上大気保管したとしても、ウェッジ接合性が悪化せず良好な接合性が確保できるとしている (Fig. 1. 7)。このように実際の産業応用上では、ベア Cu ワイヤよりも PCC ワイヤの方が市場シェアを増大しつつある。

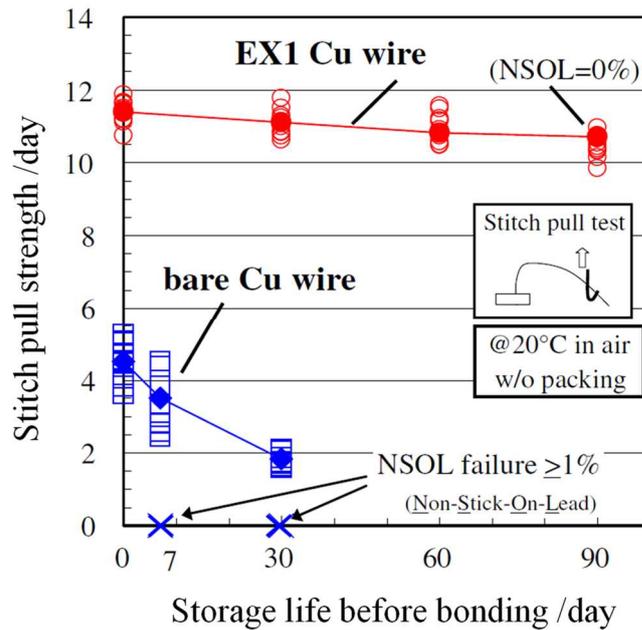


Fig. 1.7 大気保管後の接合強度変化 赤: PCC ワイヤ、青 : ペア Cu ワイヤ[24]

③ Cu の高硬度に伴うボール接合への影響

金属としての Cu は Au よりも硬質であり変形性能が劣るため、Fig. 1. 2(b)に示したボールボンディング時の Al 電極との接合や外部端子とのウェッジ接合時に高荷重高超音波の印加を必要とする[25]。このため電極下の回路へのチップダメージ、及び過剰の Al スプラッシュを引き起こす可能性がある。Al スプラッシュとは球状のボールを Al 電極に接合する際に、接合の周辺部において Al が周囲に押し出される現象であり、過剰にアルミスプラッシュが発生すると、隣接するアルミ電極との間でショートが発生し高密度実装の妨げになる。ボールボンディングでは超音波と荷重、及び熱により Al 電極と固相接合されているが、その超音波と荷重の印加のタイミングを調整することにより、上記問題の解決を図っている。Au ワイヤでは、通常 Fig. 1. 9(a)で示す”ultrasound enhanced deformation process”が使われている[26]。荷重と超音波をほぼ同時に印加することにより、ボールの変形と Al 電極との接合を同時に行うことで良好な接合状態が得られている。一方、Cu ワイヤでは Fig. 1. 9(b)に示す”impact deformation process”[27]が主として用いられている。まず高荷重を印加することによりボールを変形させる。その変形の際、超音波は印加されておらず、変形がほぼ完了したところで

はじめて超音波を印加する。超音波はボールの変形には使われず、AI 電極との接合に寄与している。この”impact deformation process”の適用により接合に使う超音波出力を下げても、十分な接合を得ることができるため、チップダメージ、及び AI スプラッシュのリスクを低減できるとしている。

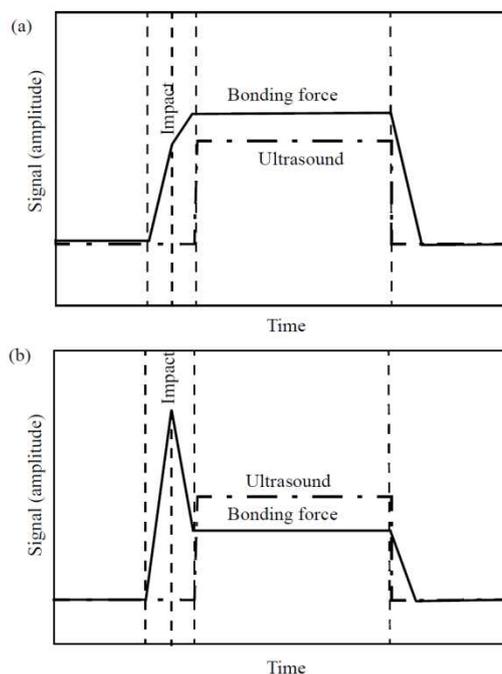


Fig. 1.9 ボール接合時の荷重及び超音波の変化 (a) ultrasound enhanced deformation process, (b) impact deformation process

④ 高温高湿環境下における Cu ワイヤの接合信頼性

半導体製品の信頼性を高めるためには外部ストレスに対する製品の耐性を向上させてその許容度を増大させるとともに、不良に至る要因を解明し対策を行う必要がある。しかしながら、大半の半導体製品の寿命は、通常使用条件下では長期間にわたるため、寿命及びその故障原因の確認には年単位の時間を要することになる。そのため、上記ストレスを増大させることによって、潜在的な故障発生を加速させ、故障発生の原因を識別しやすくすることにより、故障モードを防止するための対策を講じている。半

導体パッケージで最も一般的な加速要因は、温度、湿度であり、実験室での信頼性試験はそれらの条件が加速された条件下で行われる[25]。湿度が与える影響を評価する加速試験として Highly Accelerated temperature and humidity Stress Test (HAST)及び Pressure Cooker Test (PCT)が用いられている。一方、高温環境が与える影響を評価するものとしては High Temperature Storage Life (HTSL)試験が用いられている。HAST, PCT 及び HTSL 試験の標準的な条件を Table 1. 1 に示す。

Table 1. 1. 高温高湿及び高温加速試験の一般的な条件

Test	Conditions
PCT	121 °C, 100 % relative humidity (RH)
HAST	130 °C, 85 %RH with or without bias
HTSL	125 - 250 °C

近年、PCT は、100 %RH という環境により、試験中に半導体パッケージ上に結露が発生しやすく、そのため評価結果にばらつきが生じやすいという問題があり、HAST が広く一般的に使われ始めている。HAST は 100 °C 以上の環境で水分が共存できるようにするため、テストチャンバー内が約 2 atm に加圧されている。この環境下では水蒸気圧の増加に伴い、水分が半導体パッケージ内部に侵入しやすくなっている。また、HAST には電圧を印加する biased HAST (bHAST) と unbiased HAST (uHAST) の 2 種類があり、電圧を印加する bHAST の方がより厳しい測定環境である。

次に Cu ワイヤにおける信頼性試験、及びこれまで提案されているその不良メカニズムに関する研究例を以下に示す。

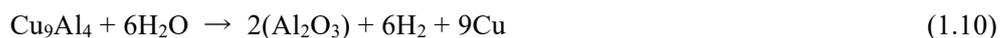
Al 電極への Cu ボールボンディングにおいてその接合界面には IMC (Intermetallic Compound) が生成され、それに続く高温環境下にてその IMC が成長する。Cu-Al 状態図[28]から 350 °C では Cu_2Al , CuAl , Cu_4Al_3 , Cu_3Al_2 及び Cu_9Al_4 の形成が示唆される。Cu ボール/Al 電極の接合ではボールボンディング後の初期は CuAl_2 が生成し、その後

の 300 °C 以下の高温環境下で Cu_9Al_4 が生成すると多数の研究で報告されている [29-37]。Griffin ら [38] は、ベア Cu ワイヤにおける bHAST 試験後の断面組織解析により、Cu/Al 接合部に生成する Cu_9Al_4 が優先的に腐食することを見出している。また、腐食は正バイアスが印加された接合部のみで発生し、負バイアスの接合部では良好な接合を維持していたとしている。

Su [39,40] は封止樹脂に含まれる塩化物イオン (Cl^-) と pH 値が bHAST 環境下における Cu/Al 接合部の信頼性に影響を与えると指摘している。彼らは Cl^- が 100 ppm と高濃度に含まれた樹脂で特性評価を実施しており、正バイアスが印加された接合部周辺では Cl^- が Cu/Al 接合部にて腐食反応を加速し、さらに低 pH 条件では IMC の腐食が加速される酸性環境を作ると報告している。Gan ら [41-43] は Cu_9Al_4 と CuAl_2 が Cu ボール/Al 電極において初期に形成される IMC であり、封止樹脂中に含まれる Cl^- が主要因となって、これらの IMC の腐食に関与すると仮定し、以下の反応式を提案している。

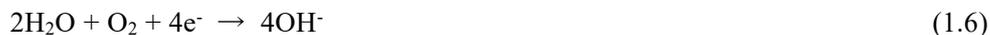


その後、高湿環境下における IMC と AlCl_3 の加水分解により腐食された接合部において以下の反応式により Al_2O_3 が生成する。



また IMC の酸化反応において発生する水素ガスは Cu ボールと Al 電極の界面にクラックを発生させる原因となり、そのクラックが Cu ボールと Al 電極接合の外周部から中央部へ進展することにより、最終的に接触不良に至るとしている。Uno ら [44] は PCT 試験 (121 °C, 100 %RH) においてベア Cu ワイヤと PCC ワイヤの評価を行っている。ベア Cu ワイヤでは Cu ボール/Al 電極接合の接合強度が 250 h 後に低下したのに対し、PCC ワイヤでは 800 h までその接合強度を維持していたとしている。PCT 試験後の接合部の断面組織解析により、ベア Cu ワイヤの Cu/Al 接合界面には連続したクラック

が観察されるが、PCC ワイヤは良好な接合を維持していることを明らかにしている。また、透過型電子顕微鏡 (TEM)を用いたエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS)及び電子回折図形の解析により、ベア Cu ワイヤのボール接合で発生しているクラック周辺部には Al 酸化物、Cl 及び金属 Cu が生成していたことを明らかにしている。腐食する前に形成していた IMC は Cu_9Al_4 が主体であったと仮定し、以下の反応式を提案している。なお反応の過程で生成する AlCl_3 は不安定であるため、瞬時に分解すると考察している。



一方、良好な接合を維持していた PCC ワイヤでは Cu ボールと IMC との間に Pd 濃化層が形成していることをオージェ電子分光法 (AES)及び TEM による解析で明らかにしている。この Pd 濃化層は Cu-Al-Pd 化合物及び Cu-Pd 固溶体からなり、高温環境下における Cu と Al の相互拡散抑制及び耐腐食性のある IMC 形成により接合信頼性を向上させているとしている。Abe ら[45]は bHAST (130 °C, 85 %RH, 3V)環境におけるベア Cu と PCC ワイヤの接合信頼性を検討している。bHAST 試験後、Cu/Al 接合部に高抵抗を有する Al 酸化物及びクラックの発生に起因する電氣的オープンの発生が、ベア Cu ワイヤに対し PCC ワイヤの方が遅かったと報告している。さらに彼らは独自の化学モデルを用いて IMC 生成の予測と Cl⁻と IMC の反応をシミュレーションしている。ベア Cu では Cu_3Al_2 が Cl⁻によって腐食が促進され、PCC ワイヤでは Cu_3Al_2 の生成が抑えられていると報告している。さらに、Pd 被覆層は Cl⁻の侵入を抑制するバリア層としての役割も果たしていると考察している。

ここまで Au ワイヤから Cu ワイヤへの置き換えに際しての課題及びその対策に関する研究について述べた。ボール形成時における酸化防止のためのシールドガスの導入、ボール接合条件の細分化等プロセス側からの研究が進んでおり、現在は Cu ワイヤへの転換がさらに加速している。さらに、これまでベア Cu ワイヤに対する PCC ワイヤの持つ耐酸化性及び接合信頼性優位が多数報告されているが、Cu ワイヤでは高温高湿

環境下における Al 電極との接合部における接合信頼性が多く議論されている。1.1.4 項で後述するが、より高い長期接合信頼性が求められる車載半導体パッケージへの Cu ワイヤの適用が検討されており、今後、車載半導体パッケージに適した環境下での接合信頼性に関する不良メカニズムの解明がますます重要視されると推定される。過去の高温高湿環境下における Cu ボール/Al 電極接合部における不良メカニズムに関する研究は、加速試験後の SEM 及び TEM を用いた組織解析に基づき、Cu/Al IMC と封止樹脂中に含まれる不純物元素との化学反応に基づくモデルが大半を占めている。他方、Cu ワイヤへの Pd 被覆による改善メカニズムに関してはまだ不明な点が多い。従って、Cu-Al IMC 中に存在する Pd の基礎的な役割に関する知見を得るうえで、他の評価方法も活かしたアプローチが必要とされる。

1.1.4 車載半導体パッケージへの銅ボンディングワイヤの適用

近年、ハイブリッド式電気自動車 (HEV)、電気自動車 (EV) 及び自動運転等の新規技術が急速に進化しており、今後もより一層電子部品への需要と信頼性の高度化への要求が増加すると予想される。このことは自動車製造コストに占める電子部品の割合が増加することを意味し、車載半導体の低コスト化が求められることになる。1.1.3 項でも述べたとおり、民生用電子・情報機器 LSI 半導体パッケージでは Au ワイヤ代替として、Cu ワイヤ、特に Pd 被覆 Cu (PCC) ワイヤの適用が急速に進んでいる。しかしながら、車載半導体パッケージでは、未だ Au ワイヤを用いている製品が多い。自動車用半導体パッケージではパソコンやスマートフォンといった民生用電子・情報機器パッケージと比較し、酷暑、極寒、振動の中で人命を預かる重要な役割を担うため、民生用電子・情報機器パッケージと比較して高品質規格の製品が求められる。このため、長期信頼性維持の観点から安定した特性を持つ Au から他の材質への代替がなかなか進まない事情がある。今後も、十分な車内空間の拡大やエンジンルームの縮小化等により車体内熱源近傍に半導体パッケージが配置され、その信頼性に対する要求特性はますます厳しくなるものと予想される。本項では車載用電子部品の環境ストレス試験について概説し、近年報告されている車載用半導体パッケージ適用を目的としたベア Cu ワイヤ及び PCC ワイヤの高温環境下における接合信頼性の研究に関して述べる。

車載用途の半導体パッケージは主として AEC (Automotive Electronics Council、車載電子部品評議会)が定める AEC-Q100 規格の要求に従い、動作保証温度がグレード 0～グレード 3 で区分されている[46]。半導体パッケージにおける環境ストレス試験はこのグレードにあわせた評価条件及び評価判定時間が設定されている。Table 1.2 にグレードごとの動作保証温度及び環境ストレス試験の条件を示す。この規格を満たすことで AEC の規格に適合しているとされるが、その後は各自動車メーカーにおいて実デバイスの動作環境に基づき、それに合わせた環境ストレステストが実施されることもあり、その条件 (温度、評価判定時間等)はさらに厳しくなる場合もある。

Table 1.2. 車載用半導体のグレードごと動作保証温度

Grade	0	1	2	3
保証温度	-40 °C ~ +150 °C	-40 °C ~ +125 °C	-40 °C ~ +105 °C	-40 °C ~ +85 °C
THB	85 °C, 85 %RH, 1000 h			
HAST	130 °C, 85 %RH, 96 h			
	110 °C, 85 %RH, 264 h			
TC	-65°C~175°C 500 cycle	-65°C~150°C 500 cycle	-50°C~150°C 500 cycle	50°C~125°C 500 cycle
	-50°C~175°C 1000 cycle			
	-50°C~150°C 2000 cycle			
PTC	-40~150 °C 1000 cycle	-40~125 °C 1000 cycle	-40~105 °C 1000 cycle	
HTSL	175 °C, 1000 h	150 °C, 1000 h	125 °C, 1000 h	
	150 °C, 2000 h	175 °C, 500 h	150 °C, 500 h	

従来、Cu ボンディングワイヤの車載半導体パッケージへの適用初期、その動作保証温度を満足とする判定基準は Au ボンディングワイヤを基準として設定された AEC-Q100 環境ストレステストに基づいていた。しかしながら車載メーカーから Cu ボンディングワイヤを使用したパッケージにおいてフィールド試験における故障が報告されたこと、及び Au ワイヤと Cu ワイヤの特性が大きく異なることが再認識され、AEC は 2016 年に Cu ボンディングワイヤに特化した要求規格である AEC-Q006 を発行している[47]。AEC-Q006 では大きく二つの変更点がある。一つ目は、ストレス試験の条件がより長期化され、Table 1.2 での試験条件に対し 2 倍に設定されたことである。例として、Cu ボンディングワイヤでの研究例が多数ある HAST の条件では、130 °C、85 %RH の環境において 192 h が設定され、HTSL 試験では 175 °C、2000 h と高温長期の接合信頼性が求められる。このような条件下では、これまでの LSI 半導体用途として議論されてきた高温高湿環境下におけるストレス試験では顕在化してこなかった Cu ワイヤの不良が近年報告されている。二つ目は環境ストレステスト後の評価に接合強度測定項目が追加されたことである。従来は試験前後での電氣的な動作確認のみであったが、例えば、試験前後でのボール-ウェッジ接合部の接合強度変化を確認する項目も追加されている。従って、両者の評価方法の相関に関しても今後の研究で明らかにしておく必要がある。

高温環境における Cu ワイヤの初期の研究として Krinke ら[48]の報告がある。彼らはベア Cu ワイヤと PCC ワイヤを用いた HTSL 試験により、PCC ワイヤのみ 175 °C で 2200 h 以上の熱処理時間でウェッジ接合部の接合強度が低下することを見出している。さらに、Fig. 1. 10 に示すように、PCC ワイヤ試験後のウェッジ接合部の断面 SEM 観察によりワイヤ表面近傍に hillock が形成していること及びその直下でウェッジ接合強度低下をもたらすボイド発生が発生していることを確認している(白矢印部)。この hillock の形成とボイド発生のメカニズム解明のために、樹脂封止なしでの HTSL 試験、その後の表面及び断面組織の解析を実施している。樹脂封止なしで試験を行うことにより、封止樹脂の影響をなくす、つまり外部雰囲気影響との区別ができるとしている。Figure 1. 11 に HTSL 試験後の表面 SEM 観察結果を示す。hillock は試験温度が高く、時間が長いほど粗大に成長していることが示されている。また、集束イオンビーム(以下、FIB (Focused Ion beam)と称す)加工法による hillock 部の断面加工及び SEM-EDS による断面解析により、hillock は Cu と O で構成され、さらに hillock が形成している

直下では Pd 被覆層にクラックが生じているとしている。これらの結果に基づき、HTSL 試験後に生成する Cu ボイド発生メカニズムについて以下のように推定している。① ウェッジボンディングプロセスにおいて Cu ワイヤ上に被覆された Pd 層に部分的なクラックが生じる。②高温環境下においてそのクラック部から芯材 Cu が表面に拡散し、酸化物となって hillock を形成。③Cu の表面拡散に伴い、Cu 芯材にボイドが生成。この不良における駆動力は熱のみで、封止樹脂等の外部要因はないと結論している。また、Lee ら[49]は 175°Cにおける HTSL 試験後、PCC ワイヤのボール接合部において Al 電極との接合部から離れた領域において Cu のボイドが発生するという事を報告している。その断面 SEM 写真を Fig. 1.12 に示す。SEM-EDS 解析によりこのボイド領域から硫黄 (S)が検出されたとしており、高温環境下で封止樹脂から発生する H₂S、SO₂ 及び SO₃ のようなアウトガスが部分的に Pd 被覆から露出した Cu と腐食反応を起こすことによりボイドを形成すると考察している。Lee らは以下のような反応式を提案している。

Cu は H₂S と高温環境下で反応し CuS を形成。



CuS は不安定であり、酸性環境で容易に分解。



CuS は HCl と反応し H₂S が生成され、一連の反応が継続。



Lee らは Cu ボイド発生が封止樹脂中に存在する S アウトガスが影響していると結論しているものの、腐食反応の進行に必要な高温環境下における水分の存在等の議論はない。

近年報告されている高温環境下における Cu ワイヤの不良を 2 件報告したが、この不良メカニズムに関する統一的な結論は得られていない。従って、Cu ワイヤの車載半導体パッケージへの適用に際し、上記のような高温環境下での不良メカニズムに関する知見を得ることは、今後の材料設計を行う上で、非常に重要である。

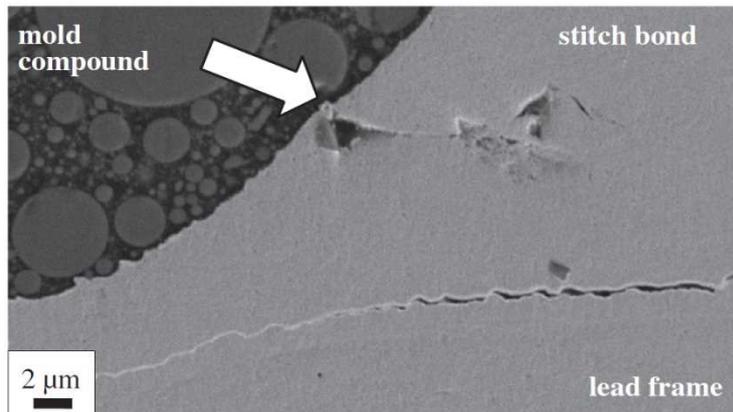


Fig. 1. 10 175 °C × 2200 h 後の PCC ワイヤにおけるウェッジ接合部の断面 SEM 像(白矢印は hillock に覆われた Cu ボイドを示す)[48]

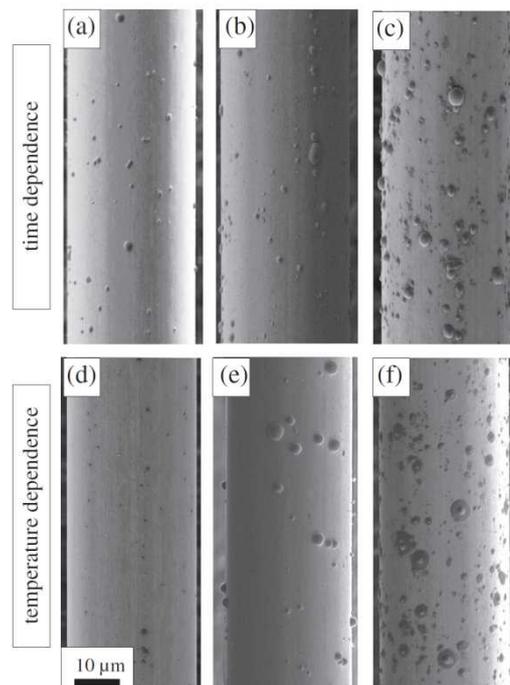


Fig. 1. 11 異なる HTSL 試験条件下における PCC ワイヤの表面 SEM 像[48]

上段 : 時間依存 175 °C for (a) 500 h、(b) 1500 h、(c) 3000 h

下段 : 温度依存 1000 h at (a) 150 °C、(b) 175 °C、(c) 200 °C

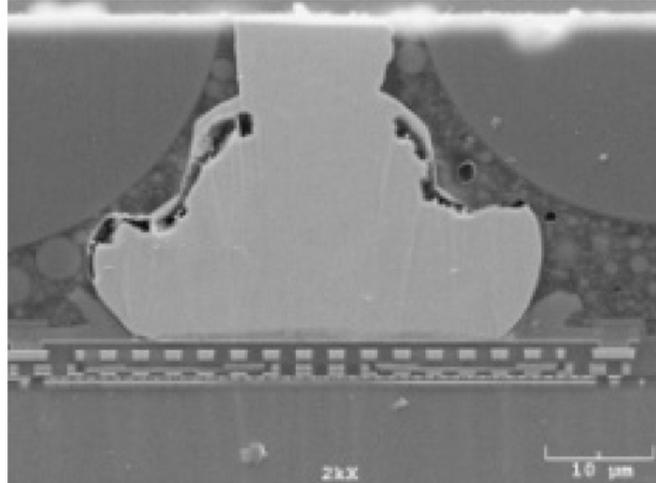


Fig. 1. 12 HTSL 試験 (175 °C)後の PCC ワイヤボール接合部断面 SEM 像[49]

1.2 本研究の目的

本序論では半導体パッケージの内部配線に用いられるワイヤボンディング技術、ワイヤ材質の変遷及びその技術課題について述べた。ワイヤボンディング技術の発明とともに 50 年以上の長期に渡り使用されてきた Au ボンディングワイヤの価格高騰に伴い、市場では脱 Au 化の動きが加速している。LSI 半導体用途では高機能と低コスト化を両立する Cu ボンディングワイヤ、特に Pd 被覆 Cu ボンディングワイヤへの代替えが急速に進んでいる。LSI 半導体用途では今後も高密度実装が進展すると予測される。ボンディングワイヤはそれらの要求に対応するため、細線化、Al 電極との接合面積の低下が避けられず、これまで以上に接合信頼性に関する要求が高まると考えられる。また、車載用半導体用途における Cu ボンディングワイヤの適用は未だ進んでおらず、主として Au ボンディングワイヤが使用されている。これは民生用である LSI 半導体に比べ、車載用半導体がより高温高湿環境下での長期信頼性を求められるためである。その長期信頼性を保証するために実験室系で実施されている環境ストレステストにおいても試験環境がより高温長期化しており、これまで LSI 半導体用途では確認されていない不良モードも報告されている。今後もボンディングワイヤの脱 Au 化を進めるためには、高温高湿環境下で発生する Cu ワイヤの不良メカニズムに関する知見をより一層深め、今後の材料設計及び接合技術の開発を行うことが重要である。ボンディングワイヤの接合信頼性は、環境、異種金属接合、金属間化合物の成長、封止樹脂中

に含まれる不純物元素との化学反応など多くの現象に支配されており、個別の影響について評価する必要がある。これらの背景に基づき、本論文では Cu ボンディングワイヤにおいて、接合部の微細組織解析、化合物相解析、さらにバルク試料を用いたモデル実験に基づき、高温高湿環境下における不良メカニズムを明らかにすることを目的とした。また、高温環境下における PCC ワイヤの信頼性向上のために提案されている Cu への合金化元素添加の接合信頼性への影響についても研究の対象とした。

1.3 本論文の構成

本論文は次に示す 6 つの章から構成される。

第 1 章では、半導体パッケージの内部配線に用いられるワイヤボンディング技術、ワイヤ材質の変遷、及びその技術課題について述べた。Au ボンディングワイヤから Cu ボンディングワイヤへの代替に際し、高温高湿環境下における接合信頼性に関する新たな課題が発現してきていて、そのメカニズムを解明し、その知見を深めることの重要性を示した。

第 2 章では、Cu ボール/Al 電極接合部の高温高湿環境下における接合信頼性に関して、本研究ではワイヤボンディング後に熱処理を実施し、それに続く高温高湿試験後の接合強度の変化、及び微細組織解析により、新たな熱処理が接合信頼性に与える影響を実験的に解析し、接合部に発生する不良メカニズムの考察を行う。ボールボンディングでは、Cu ボール/Al 電極の接合の際に荷重及び超音波が印加され、Cu ボールの大きな塑性変形が起きる。このため接合部近傍には多くの残留歪みが残存していると推定される。ワイヤボンディング後の熱処理によりこの残留歪みの回復を試み、Cu-Al IMC の腐食進展への影響について議論する。

第 3 章では、ベア Cu ワイヤと Pd 被覆 Cu ワイヤにおいて、高温高湿試験後、ワイヤボンディング回路における電気抵抗及び接合強度を測定し、両者の測定手法の相関に関して考察する。さらに Cu-Al IMC バルク試料を用いた電気化学測定により、Pd 被覆ワイヤの接合信頼性向上メカニズムを明らかにする。

第 4 章では、高温環境下で報告されている Pd 被覆 Cu ワイヤの Cu ボイド発生に関して、試験雰囲気の変更、並びに封止樹脂有無の条件で試験を行い、その後の微細組織解析によりボイド発生に影響を与えている要因を特定するとともに、そのメカニズ

ムについて考察する。

第5章では、第4章で議論したCuボイド抑制を目的とし、AuワイヤやAgワイヤにおいて信頼性向上のために添加されている貴金属元素に着目し、これらをPd被覆Cuワイヤへ添加した時の結果と、その有効性を明らかにする。

第6章では、以上の研究の結果に基づいて、Cuボンディングワイヤの接合信頼性に関して、各章で明らかになった実験結果とそれに基づく信頼性劣化モデルについて統括する。

【第 1 章の参考文献】

- [1] 中村吉宏, 加藤木茂樹: 半導体実装基板材料の歩みと今後の技術動向, 日立化成テクニカルレポート, **55** (2013)
- [2] 千田大丞, 八甫谷明彦: 東芝の半導体パッケージ開発の歩みと今後の取り組み, 東芝レビュー, **71** (2016)
- [3] 片桐光昭: 電子情報通信学会「知識ベース」, 9 群 9 編 1 章 (2011) 1-8
- [4] M. Hansen: Constitution of Binary Alloys. 2nd Edition, McGraw-Hill, (1958)
- [5] E. Philofsky: Intermetallic formation in gold-aluminum systems, Solid-State. Electron. **13** (1970) 1391-1399
- [6] R. Klengel, J. Schischka, L. Berthold and S. Klengel: Comparative reliability study of Au wire bond contacts on Al metallization vs, over pad metallization, Proc. 2016 IEEE 66th Electronic Components and Technology Conf., 2016
- [7] 大西正巳, 福本弘一: 蒸着 Al 層を利用した Au-Al 拡散対における金属間化合物の形成について, 日本金属学会誌, **38** (1974), 148
- [8] 宇野智裕, 巽宏平: Au/Al 接合における金属間化合物成長とボイド生成, 日本金属学会誌, **63** (1999), 828
- [9] K. N. Ritz, W. T. Stacey, and R. K. Broadbent: The microstructure of ball bond corrosion failure, Proc. 1987 IEEE Reliability Physics Symposium (1987) 28
- [10] 宇野智裕, 巽宏平: Au/Al 接合部における接合信頼性と支配要因, 溶接学会論文集, **19** (2001) 156-166.
- [11] Global Semiconductor Packaging Materials Outlook, SEMI, 2020
- [12] M. Schneider-Ramelow and C. Ehrhardt: The reliability of wire bonding using Ag and Al, Microelectron. Reliab. **63** (2016) 336-341
- [13] L. J. Kai, L. Y. Hung, L. W. Wu, M. Y. Chiang, D. S. Jiang, C. M. Huang and Y. P. Wang: Silver alloy wire bonding, Proc. 2012 IEEE 62nd Electronic Components and Technology Conf., 2012
- [14] S. W. Fu and C. C. Lee: A corrosion study of Ag-Al intermetallic compounds in chlorine-containing epoxy molding compounds, J. Mater. Sci.: Mater. Electron. **28** (2017) 15739-15740
- [15] T. Oyamada, T. Uno, T. Yamada and D. Oda: High-performance silver alloy bonding wire

- for memory devices, Proc. 2017 IEEE 67th Electronic Components and Technology Conf., 2017
- [16] J. S. Cho, K. A. Yoo, J. T. Moon, S. B. Son, S. H. Lee, K. H. Oh: Pd effect on reliability of Ag bonding wires in microelectronic devices in high-humidity environments, *Met. Mater. Int.* **18** (2012) 881-885
- [17] I. Qin, O. Yauw, G. Schulze, A. Shah, B. Chylak and N. Wong: Advances in wire bonding technology for 3D die stacking and fan out wafer level package, Proc. 2017 IEEE 67th Electronic Components and Technology Conf., 2017
- [18] A. Mizushima, S. Sato, H. Abe, N. Sadoyori and Y. Endo: Ag wire and Ag alloy wire reliability and molding compound, Proc. 2013 International Microelectronics Assembly and Packaging Society, 2013
- [19] C. H. Cheng, H. L. Hsiao, S. I. Chu, Y. Y. Shieh, C. Y. Sun and C. Peng: Low cost silver alloy wire bonding with excellent reliability performance, Proc. 2013 IEEE 63rd Electronic Components and Technology Conf., 2013
- [20] N. Araki, M. Eto, T. Ohkabe, T. Haibara, T. Yamada, T. Oyamada and T. Uno: Proc. 2019 International Microelectronics Assembly and Packaging Society, 2019
- [21] H. Xu: Themosonic ball bonding: a study of bonding mechanism and interfacial evolution, PhD thesis, Loughbowough University, 2010
- [22] C. Hang, C. Wang, M. Shi, X. Wu and H. Wang: Study of copper free air ball in thermosonic copper ball bonding, Proc. 2015 IEEE 6th Electronic Packaging Technology Conf., 2005
- [23] P. Liu, L. Tong, J. Wang, L. Shi and H. Tang: Challenges and developments of copper wire bonding technology, *Microelectron. Reliab.* **52** (2012) 1092-1098
- [24] T. Uno: Enhancing bondability with coated copper bonding wire, *Microelectron. Reliab.* **51** (2011) 88-96
- [25] P. S. Chauhan, A. Choubey and Z. W. Zhong: Copper wire bonding, Springer New York, (2014) 112
- [26] H. Gaul, M. Schneider-Ramelow, K. Lang and H. Reichl: Predicting the shear strength of a wire bond using laser vibration measurements, Proc. 2006 IEEE 1st Electronic Systemintegration Technology Conf., 2006

- [27] K. Toyozawa, K. Fujita, S. Minamide and T. Maeda: Development of copper wire bonding application technology, *IEEE Trans. Compon., Hybrids, Manuf. Technol.* **13** (1990) 667-672
- [28] J. L. Murray: The aluminum-copper system, *Int. Met. Rev.* **30** (1985) 211
- [29] J. H. Li, L. G. Liu, L. H. Deng, B. K. Ma, F. L. Wang and L. Han: Interfacial microstructures and thermodynamics of thermosonic Cu-wire bonding, *IEEE Electron. Device Lett.* **32** (2011) 1433-1435
- [30] M. Drozdov, G. Gur, Z. Atzmon and W. D. Kaplan: Detailed investigation of ultrasonic Al-Cu wire-bonds: I. Intermetallic formation in the asbonded state, *J. Mater. Sci.* **34** (2008) 6029-6037
- [31] H. Xu, C. Liu, V. V. Silberschmidt, S. S. Pramana, T. J. White and Z. Chen: A re-examination of the mechanism of thermosonic copper ball bonding on aluminum metallization pads, *Scripta. Mater.* **61** (2009) 165-168
- [32] H. Xu, C. Liu, V. V. Silberschmidt, S. S. Pramana, T. J. White, Z. Chen and V. L. Acoff: Behavior of aluminum oxide, intermetallics and voids in Cu-Al wire bonds, *Acta. Mater.* **59** (2011) 5661-5673
- [33] C. J. Hang, C. Q. Wang, M. Mayer, Y. H. Tian, Y. Zhou and H. H. Wang: Growth behavior of Cu/Al intermetallic compounds and cracks in copper ball bonds during isothermal aging, *Microelectron. Reliab.* **48** (2008) 416-424
- [34] M. Drozdov, G. Gur, Z. Atzmon and W. D. Kaplan: Detailed investigation of ultrasonic Al-Cu wire-bonds: II. Microstructural evolution during annealing, *J. Mater. Sci.* **43** (2008) 6038-6048
- [35] H. Xu, C. Liu, V. V. Silberschmidt and Z. Chen: Growth of intermetallic compounds in thermosonic copper wire bonding on aluminum metallization, *J. Electron. Mater.* **39** (2010) 124-131
- [36] Y. H. Lu, Y. W. Wang, B. K. Appelt, Y. S. Lai, C. R. Kao: Growth of CuAl intermetallic compounds in Cu and Cu (Pd) wire bonding, *Proc. 2011 IEEE 61st Electronic Components and Technology Conf.*, 2011
- [37] H. J. Kim, J. Y. Lee, K. W. Paik, K. W. Koh, J. H. Won, S. Y. Choe, J. Lee, J. T. Moon and Y. J. Park: Effect of Cu/Al intermetallic compound (IMC) on copper wire and aluminum

- pad bondability, IEEE Trans. Comput. Pack. Technol. **26** (2003) 367-374
- [38] J. Griffin, Proc. 2012 AEC reliability workshop, 2012
- [39] P. Su: An evaluation of effects of molding compound properties on reliability of Cu wire components, Proc. 2011 IEEE 61st Electronic Components and Technology Conf., 2011
- [40] P. Su: An evaluation of effects of molding compound and substrate material properties on reliability of Cu wire BGA components, Proc. 2012 IEEE 62nd Electronic Components and Technology Conf., 2012
- [41] C. L. Gan, E. K. Ng, B. L. Chan, U. Hashim and F. C. Classe: Technical barriers and development of Cu wirebonding in nanoelectronics device packaging, J. Nanomater. **2012** (2012) 7
- [42] C. L. Gan, E. K. Ng, B. L. Chan, F. C. Classe, T. Kwuanjai and U. Hashim: Wearout reliability and intermetallic compound diffusion kinetics of Au and PdCu wires used in nanoscale device packaging, J. Nanomater. **2013** (2013) 9
- [43] C. L. Gan, C. Francis, B. L. Chan and U. Hashim: Evolution and investigation of copper and gold ball bonds in extended reliability stressing, Gold Bull. **47** (2014) 141
- [44] T. Uno: Bond reliability under humid environment for coated copper wire and bare copper wire, Microelectron. Reliab. **51** (2011) 148-156
- [45] H. Abe, D. C. Kang, T. Yamamoto, T. Yagihashi, Y. Endo and H. Saito: Cu wire and Pd-Cu wire package reliability and molding compounds, Proc. 2012 IEEE 62nd Electronic Components and Technology Conf., 2012
- [46] Automotive Electronics Council (AEC): AEC-Q100
- [47] Automotive Electronics Council (AEC): AEC-Q006
- [48] J. C. Krinke, D. Dragicevic, S. Leinert, E. Friess and J. Glueck: High temperature degradation of palladium coated copper bond wires, Reliab. **54** (2014) 1995
- [49] C. C. Lee, T. A. Tran, V. Mathew, R. Ibrahim and P. Eu: Copper ball voids for Pd-Cu wires: Affecting factors and methods of controlling, Proc. 2016 IEEE 66th Electronic Components and Technology Conf., 2016

第 2 章 ワイヤボンディング後の熱処理がその後の接合信頼性に与える影響

2.1 緒言

ワイヤボンディングは半導体チップと外部端子を電氣的に接続する技術である。ワイヤボンディングには直径数 10 μm の金属細線が使われているが、過去 10 年間に、従来から用いられてきた Au ワイヤから Cu ワイヤへの代替が急速に進んでいる。ボンディングワイヤへの要求特性の中の一つに、長期信頼性がある。実使用環境では半導体製品の寿命は長期間にわたるため、実験室での信頼性試験では温度、湿度を加速させた条件で不良を加速させ、不良に至る要因を解明し対策を行っている。加速試験の一つとして、Highly Accelerated temperature and humidity Stress Test (HAST)がある。温度及び湿度条件は 130 $^{\circ}\text{C}$ /85 %RH (relative humidity)に設定され、電圧を印加する biased HAST (bHAST)と電圧を印加しない unbiased HAST (uHAST)の種類があり、プラスにチャージされた接合部ではより腐食反応が加速されるため、電圧を印加する bHAST の方がより厳しい環境である。HAST の試験槽は約 2 atm に加圧されており、パッケージ内部に水分が侵入しやすい環境となっている。歴史的な経緯は、第 1 章に記載した通りである。

Cu ボール/Al 電極接合において、その接合界面には Cu-Al 金属間化合物 (IMC)が形成される。HAST 後、Cu ボール/Al 電極接合部における IMC の腐食が多くの文献で報告され、そのメカニズムについて議論がなされてきた。第 1 章の繰り返しとなるが、Boettcher ら[1]は HAST 後の Cu/Al 接合部での走査型電子顕微鏡 (SEM)及び透過型電子顕微鏡 (TEM)解析により、接合部に生成する IMC の中で CuAl と Cu_9Al_4 において優先的に腐食が発生し、CuAl₂ が最も安定な相であるということを指摘している。一方、Uno[2]は腐食が発生する前の IMC は Cu_9Al_4 であったことを TEM 解析により同定し、高温高湿環境下において Cu_9Al_4 が優先的に腐食されやすいと報告している。さらに Abe[3]らは化学シミュレーションにより、接合部に生成する IMC 相の種類、及び各 IMC 相と封止樹脂中に含まれる塩化物イオンとの間での反応性について評価している。その中で、高温高湿環境下では Cu リッチな IMC ほど塩化物イオンとの反応性が高く、腐食されやすいと考察している。3 件の先行研究 [1-3]に代表される Cu リッチ

な Cu_9Al_4 が腐食されやすいとする報告が大半を占めており、腐食に伴い接合強度の低下や電気抵抗の上昇が確認されるとしている。

これまでの研究例は高温高湿環境下で生成する IMC 相の同定と腐食相の構成同定に関する微細組織解析が大半を占めている。一方、接合部での腐食進展過程に関して議論している先行例は少ない。また、ボールボンディングプロセスにおいて Cu ボール、特にその周辺部は Al 電極との接合時に、大きな塑性変形が加わるため、接合の端部では引っ張り応力が作用し、接合界面では残留応力が残存するとの報告がなされている[4,5]。また、Chen ら[6]は finite element method (FEM)解析により残留応力勾配が最大となるのは Cu/Al 接合の外周部であるとしている。この残留応力が高温高湿環境下における Cu/Al 接合部に形成した IMC での腐食進展に与える影響についての研究例はこれまでない。

本章では Cu ワイヤ/Al 接合部の信頼性に関して、ワイヤボンディング後に熱処理を実施してから行った高温高湿試験後の微細組織解析により、熱処理の効果及び接合部での不良発生メカニズムの考察を行った。また熱処理による残留歪みの回復を試み、Cu-Al 系 IMC の腐食進展への影響について考察した。

2.2 実験方法

本研究では $\phi 20 \mu\text{m}$ のベア Cu ワイヤ (純度 4 N)を用いた。テストチップには TEG (Test Element Group)を使用し、パッケージタイプは 144 pin QFP (Quad Flat Package)とした。通常、完成したパッケージは一つの電子回路になっているが、TEG は一つのチップ上に複数の回路を有することを特徴とし、不良箇所の特定や特性評価がしやすいように作られたダミーチップである。リードフレームの表面には安定した信頼性を確保することのできる Ni/Pd/Au めっき処理品を選択した。TEG 上の Al 電極の組成は Al-1 wt%Si-0.5 wt%Cu、厚みは $1.5 \mu\text{m}$ である。ワイヤボンディング装置は ProCu (Kulicke & Soffa 製)の一般的な全自動ワイヤボンダ装置を用いた。ボールボンディングにおいて形成されるボールは FAB (Free Air Ball)と呼ばれ、EFO (Electronic Flame-Off)トーチからワイヤ先端へのアーク放電によりワイヤ先端が熔融、凝固することで形成される。この FAB の形状及びサイズは電流、時間、シールドガス種及びシールドガス流量等の EFO 条件に強く影響を受ける。本評価において FAB サイズは線径の 1.7 倍である $36 \mu\text{m}$

を目標値とし、安定した FAB 形状及び Al 電極との良好接合を得ることのできた条件でボール接合を実施した。その条件を Table 2.1 に示す。本研究ではワイヤボンディング、及び一部のサンプルにおいて熱処理を実施している。ワイヤボンディングプロセス以降、信頼性試験前までのサンプル作製フローを Fig. 2.1 に示す。LSI 半導体パッケージングで行われる通常の組立てプロセスは Fig. 2. 1(a)で示され、ワイヤボンディング後、樹脂封止、樹脂の硬化のためポストキュアと呼ばれる熱処理工程を経てサンプルを作製した。Figure 2. 2(b)はワイヤボンディング後に熱処理工程を追加した場合のプロセスフローである。熱処理は酸素や水蒸気などの外部雰囲気の影響を最小限にするため真空中(< 1Pa)で実施した。それ以外の工程は通常の組み立てプロセスと同様の条件である。Table 2.2 に各サンプルでのワイヤボンディング後の熱処理条件、及びポストキュア条件を示す。サンプル A のみ通常の組立てプロセスを用いたサンプルであり、主要な熱履歴はポストキュア時の 180 °C×4 h である。サンプル B、C 及び D はワイヤボンディング後に熱処理を追加してサンプルで、それぞれ熱処理条件が異なっている。封止樹脂は汎用品 (Cl⁻ = 21 ppm)を使用した。封止樹脂中に含まれる Cl⁻濃度は以下の手法で測定した。封止樹脂を凍結粉砕した後に、粉砕した樹脂をガラス容器に約 1 g 採取し、純水 10 mL 注入し密閉した後に 125 °C×20 h の条件で加圧抽出を行った。放冷後、回収した抽出液の上澄み液中に含まれる Cl⁻濃度をイオンクロマトグラフを用いて測定した。この抽出手法は高温高湿環境下での信頼性試験を模擬したもので、樹脂メーカーでも同等の手法を用いて封止樹脂中の不純物量の測定を実施し、品質保証に用いている。信頼性試験は bHAST: 130 °C、85 %RH、4 V bias で行った。

Table 2. 1. ワイヤボンディング条件

Item	Conditions
EFO電流	30 mA
シールドガス	N ₂ +5%H ₂ (forming gas)
ガス流量	0.5 L/min
ボンディング温度	175 °C

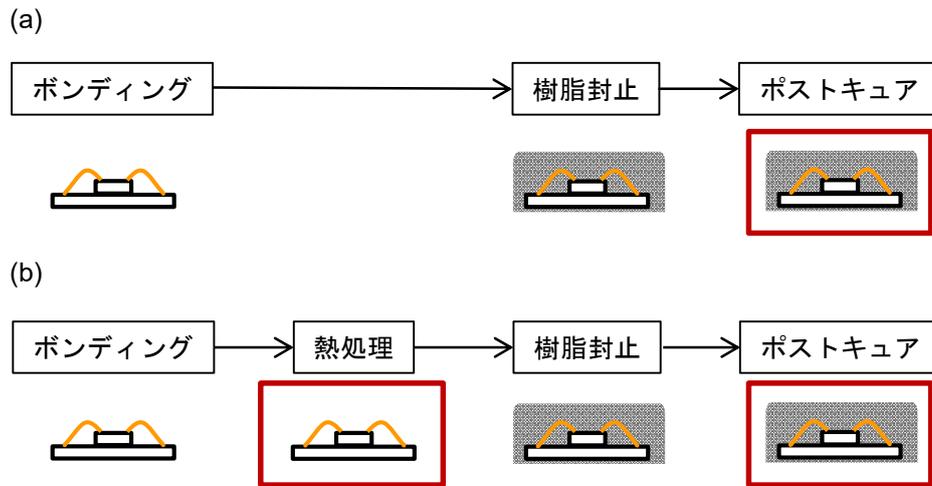


Fig. 2.1 サンプル作製フロー (a) 通常の組立てプロセス、(b) 熱処理工程追加プロセス

Table 2.2. 試験サンプル詳細

サンプル	ワイヤボンディング後 熱処理	ポストキュア
A	-	180 °C、4 h
B	180 °C、48 h	
C	200 °C、24 h	
D	200 °C、48 h	

bHAST 48 h 経過毎に一部のサンプルを抜き取り、Cu ボール/Al 電極接合部の接合強度を評価した。接合強度の測定にはボールシェアテスター (Dage 4000plus Nordson 製) を用いた。試験後のワイヤは樹脂で封止されているため、接合強度の測定をするためには接合状態はそのままに、封止樹脂のみを除去する必要がある。封止樹脂除去は二つの工程を組み合わせて実施した。Figure 2.2 に各工程後の光学顕微鏡写真、及び断面の模式図を示す。

(a) レーザーIC オープナー (PL101、Nippon Scientific 製)を用いてボール、及びウェッジ接合直上までを露出させた。封止樹脂は SiO₂ フィラー(充填剤)とエポキシ樹脂の混合物であり、前者が体積比率で 80~90 %を占めている。レーザーパルス

が樹脂に高エネルギーを与えると樹脂は気化し、その時の急激な体積膨張で周辺に圧力が生じ周辺のフィラーも合わせて排除され、封止樹脂が除去されていく。しかしながら、レーザーは直進性を持つため、ボンディングワイヤの直下は封止樹脂の残りが生じる。

(b) 次工程で酸処理(発煙硝酸と濃硫酸の混酸)により接合部まで完全に露出させた。酸処理後、アセトン及び純水により洗浄した。なお、酸処理のみでの樹脂除去では長時間の処理が必要になるとともに、Cu ワイヤへのダメージが顕著になる。

本研究ではワイヤボンディング後、ならびにワイヤボンディング、樹脂封止、樹脂除去後の Cu ボール/Al 電極接合強度に変化がない樹脂除去条件を確立した上で、試験を実施した。bHAST 試験後、微細組織解析のための断面サンプルは研磨時のダメージを最小限にするために、クロスセクションポリッシャ IB-19150CP (日本電子製)を用いた Ar イオンスパッタリングにより作製した。組織解析には EDS 検出器 X-Max^N (Oxford instruments 製)を装備した FE-SEM JSM-7800F (日本電子製)を用いた。一部のサンプルは FE-TEM JEM-2100F (日本電子製)により詳細観察を行った。

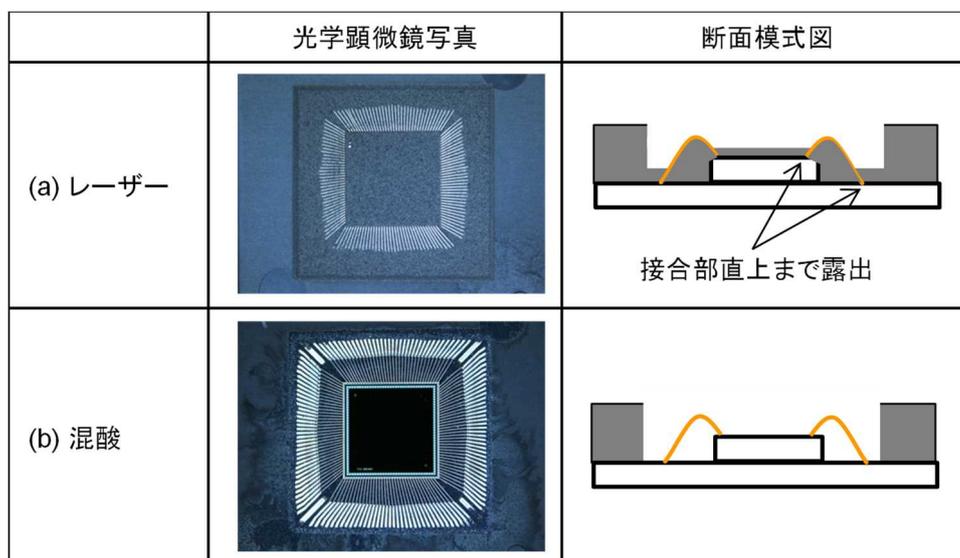


Fig. 2.2 各樹脂除去工程後の光学顕微鏡写真及び断面模式図

(a) レーザー処理後、(b) 混酸処理後

2.3 実験結果

2.3.1 bHAST 試験前の接合部微細組織解析

Figure 2.3 に各サンプルの信頼性試験前での Cu ボール/Al 電極接合部断面 SEM 像を示す。各図(a)-(d)は Table 2.2 に示すサンプル A-D に対応している。通常の組立てプロセスであるサンプル A と異なり、ワイヤボンディング後に熱処理を実施したサンプル B、C 及び D では Cu-Al IMC の明らかな成長が確認された。また、サンプル B、C 及び D では接合の外周部(白丸領域)においてワイヤボンディング後は Al 電極であった領域が Cu-Al 系 IMC の成長に伴い消失していた。すべてのサンプルにおいて顕著なポイドや腐食層の生成は確認されなかった。Figure 2.4 にサンプル B-D の接合中央部における TEM 明視野像を示す。TEM サンプルは SEM 解析で使ったサンプルから FIB によるマイクロサンプリング法を用いて取得した。Table 2.3 に Cu/Al 接合部に形成している IMC の厚み、及び組成を示す。IMC 組成は、電子回折図形の取得・解析及び EDS 法による定量分析により同定した。通常の組立てプロセスであるサンプル A では二種類の IMC (金属間化合物)が存在していた。Cu ボール側は Cu_9Al_4 、Al 電極側では CuAl_2 の生成が確認された。ワイヤボンディング後に熱処理を実施したサンプル B-D では CuAl_2 と Cu_9Al_4 に加え異なる Cu-Al IMC 相が生成していた。しかしながらこの相から得られる電子回折図形は複数のパターンが重複していたため、一つの結晶相として同定することができなかった。そのため、Fig. 2.4 及び Table 2.3 には Cu-Al 相として表記している。可能性のある相は CuAl もしくは Cu_3Al_2 であった。

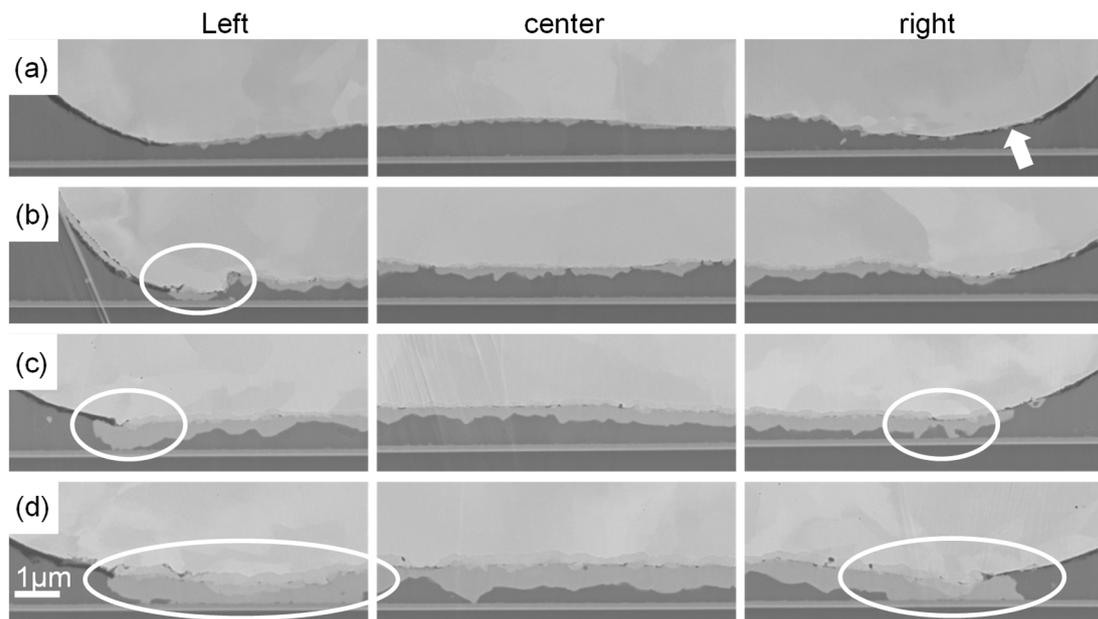


Fig. 2.3 信頼性試験前の Cu/Al 接合部断面 SEM 像

(a)-(d)は Table 2.2 のサンプル A-D に対応

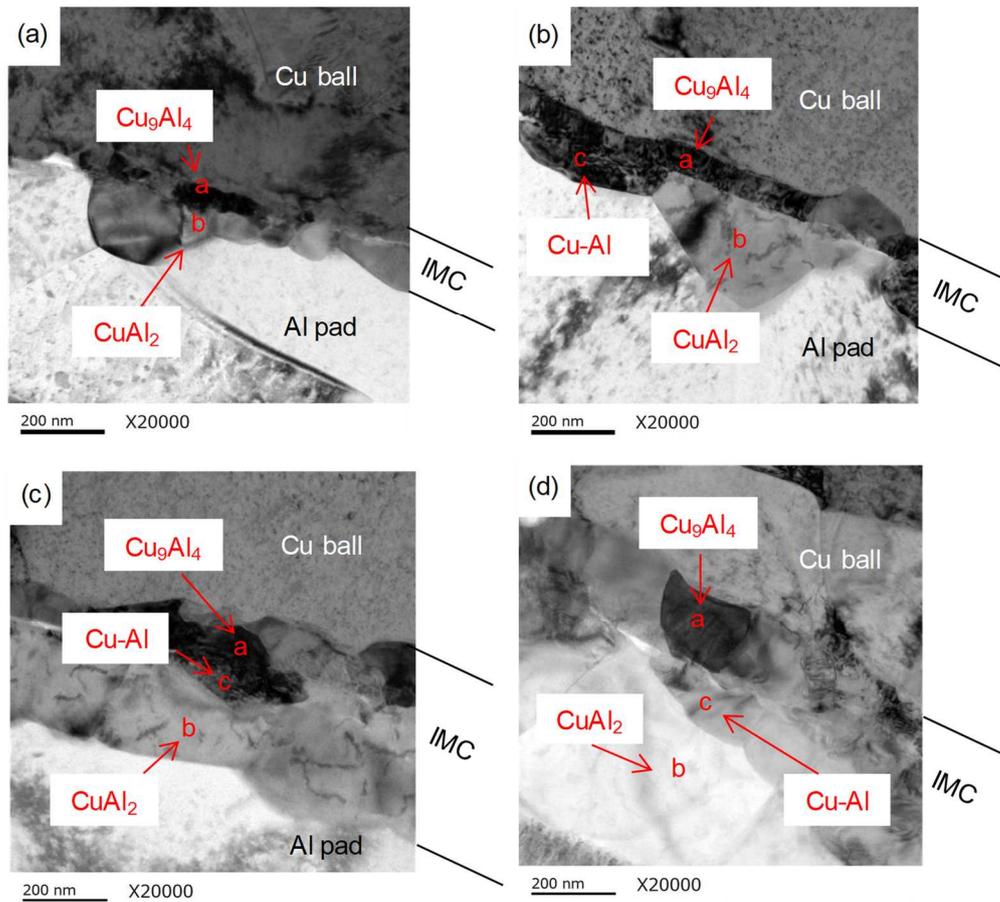


Fig. 2. 4 信頼性試験前の Cu/Al 接合部断面 TEM 像、Fig. (a)-(d)は Table 2.2 のサンプル A-D に対応、point a : Cu ボール側の IMC 層、point b : Al 電極側の IMC 層、point c : 熱処理により新たに形成した IMC 層

Table 2. 3. 信頼性試験前における各サンプルの Cu-Al IMC 組成及び厚み

Sample		A	B	C	D
ボンディング後熱処理		-	180 °C、48 h	200 °C、24 h	200 °C、48 h
ポストキュア		180°C、4h			
IMC at Cu side	Thickness (nm)	10 - 30	60 - 100	70 - 130	100 - 150
	Phase	Cu ₉ Al ₄			
IMC at Al side	Thickness (nm)	50 - 150	130 - 300	200 - 300	200 - 400
	Phase	CuAl ₂	Cu-Al, CuAl ₂		

2. 3. 2 bHAST 試験後の接合強度変化

Table 2.4 に bHAST 後、48 h 毎の各サンプルにおける接合強度の平均値を示す。すべてのサンプルで徐々に接合強度が低下していた。しかしながら、その強度低下率はワイヤボンディング後の熱処理有無、さらにその熱処理条件によって異なっていた。特徴として、熱処理が高温長時間化するにつれて、接合強度の低下が緩やかになっていた。通常の組立てプロセスであるサンプル A が最も接合強度の低下が早く、48 h 経過後に約 38 %強度が低下していた。96 h 後、サンプル A 及び B (180 °C、48 h) では接合強度が数 gf まで低下し、144 h 後は樹脂を除去した時点で Cu ボール/Al 電極接合部に剥離が確認された。一方、サンプル C (200 °C、24 h) 及びサンプル D (200 °C、24 h) では接合強度の低下が著しく抑制されていた。両者の接合強度は 240 h 経過後も初期の強度の 1/2 以上を維持していた。

Table 2. 4. bHAST 48 h 毎の各サンプルにおける接合強度変化

Sample	熱処理	(gf)						
		0 h	48 h	96 h	144 h	192 h	240 h	288 h
A	-	23.5	14.3	1.8	0.0	0.0	0.0	0.0
B	180 °C 48 h	23.3	18.1	2.7	0.0	0.0	0.0	0.0
C	200 °C 24 h	25.7	21.4	20.3	19.9	19.3	15.4	4.0
D	200 °C 48 h	27.4	23.0	22.3	21.6	20.3	20.1	12.5

2. 3. 3 bHAST 試験後の接合部微細組織解析

Figure 2. 5に各サンプルにおけるbHAST 96 h後のCu ボール/Al 電極接合部断面SEM像を示す。各図(a)-(d)は Table 2. 2 に示すサンプル A-D に対応している。通常の組立てプロセスであるサンプル A、及びワイヤボンディング後に熱処理を追加した B (180 °C、48 h)では Cu/Al 接合部全体にわたって黒色のコントラストで示される腐食層が生成していた。ただし、腐食の進展度合いには相違があり、腐食層の厚みはサンプル A の方がサンプル B よりも大きかった。腐食相の直下には部分的に Cu-Al 系 IMC が残存していた。一方、サンプル C (200 °C、24 h)、及びサンプル D (200 °C、48 h)では、Cu/Al 接合の外周部のみ(図中白矢印)で腐食層が生成しており、大部分の接合は良好であった。Figure 2. 6 に Fig. 2. 5 に示した腐食層部分を拡大した SEM 像を示す。サンプル A、及び B では接合部の中央と外周部に、サンプル C、及び D では良好部と腐食部の界面が含まれた箇所に着目する。通常の組立てプロセスサンプル A は Cu ボールと腐食層の界面に明らかなクラックの進展が確認された。サンプル B (180 °C、48 h)では腐食層が生成しているものの、クラックの進展は確認されなかった。一方、サンプル C (200 °C、24 h)、及びサンプル D (200 °C、48 h)において、黒色のコントラストで示される腐食は Cu ボールと IMC の界面に沿って進行しており、それより下部領域の IMC は良好な組織を維持していた(図中黒矢印部)。一方、腐食の先端部から接合の外周部にいくにつれて、その腐食層は Cu ボール/IMC 界面から Al 電極側の下部方向へ進展していた(図中白矢印部)。接合外周部における腐食層は黒色のコントラスト相と島状

の白いコントラスト相で構成されていた。Figure 2. 7にサンプル A の接合中央部における bHAST 96 h 後の Cu ボール/Al 電極接合部断面の TEM 明視野像を示す。TEM サンプルは SEM 解析で使ったサンプルから FIB 加工によるマイクロサンプリング法を用いて取得した。右図は左図を部分的に拡大した写真である。Cu/Al 接合部に生成した腐食層は約 200 nm の厚みを持っていた。Figure 2. 8に Fig. 2. 7 中の数字で示す箇所において取得した電子回折図形、そこから同定した結晶相及び EDS 点分析の結果を示す。これらの結果に基づくと、bHAST 後サンプル A の Cu/Al 接合部は 4 つの領域から構成されていた。

- 1) Cu ボール及び腐食層界面でのクラック
- 2) O、Al、Cl、及び Cu を含む腐食層
- 3) 5~40 nm サイズの Cu 粒子
- 4) CuAl_2 金属間化合物相

また Cu 粒子は腐食層領域のクラックに近い上部ではほぼ存在していないが、腐食層下部ではまばらに存在していた。Figure 2. 9にサンプル C における bHAST 96 h 後の Cu ボール/Al 電極接合部断面 TEM 明視野像を示す。TEM サンプルは良好部と腐食部の界面が含まれるようにサンプリングした。Figure 2. 10に Fig. 2. 9 中の数字で示す箇所において取得した電子線回折図形、そこから同定した結晶相及び EDS 点分析の結果を示す。Cu-Al 系 IMC 部分には Cu_9Al_4 と CuAl_2 が存在していた。腐食層の EDS 分析からは Al、O 及び Cl が検出された。また Fig. 2. 7に示したようにサンプル A の腐食層中に確認された Cu 粒子は生成していなかった。これらの腐食は楔型に進展しており、腐食の先端部は Cu ボールと Cu_9Al_4 との界面に位置し、大部分の Cu_9Al_4 相は良好な組織を保っていた。

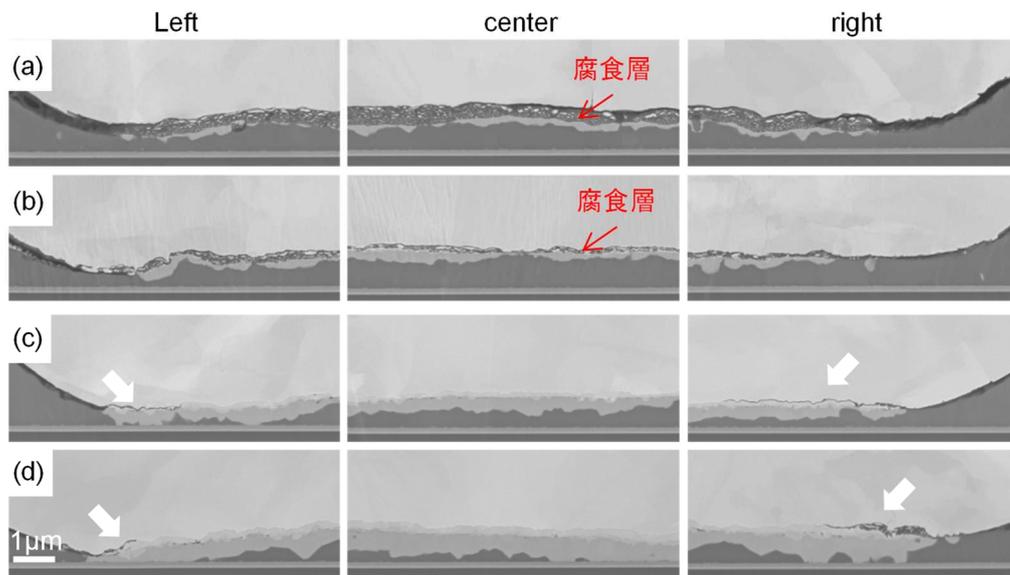


Fig. 2. 5 bHAST 96 h 後の Cu ボール/Al 電極接合部断面 SEM 像

Fig. (a)-(d)は Table 2.2 のサンプル A-D に対応

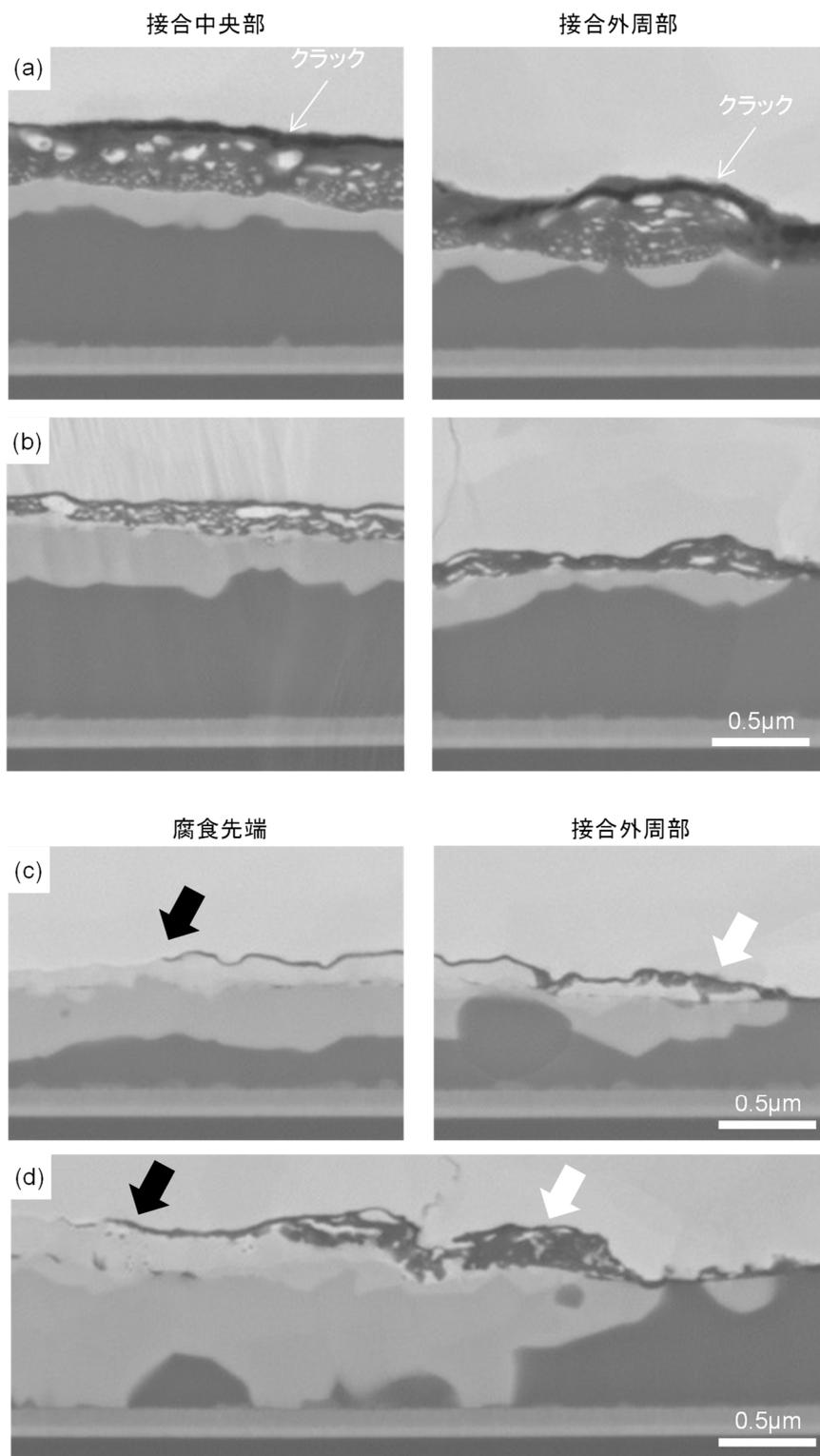


Fig. 2. 6 Fig. 2. 5 中腐食層領域の拡大図 (a)及び(b):接合中央部と外周部
(c)及び(d):腐食先端と接合外周部

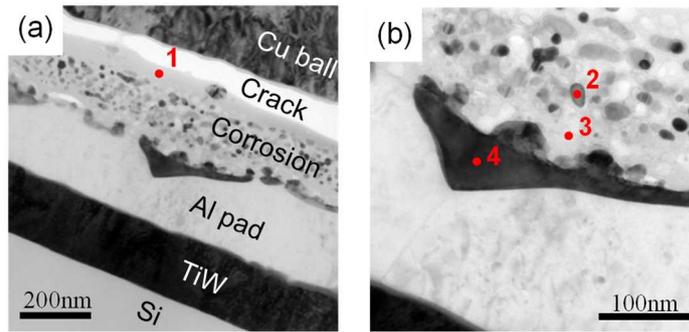


Fig. 2. 7 bHAST 96 h 後、サンプル A の Cu ボール/Al 電極接合部断面 TEM 像、
Fig. (b)は(a)の中央部拡大図

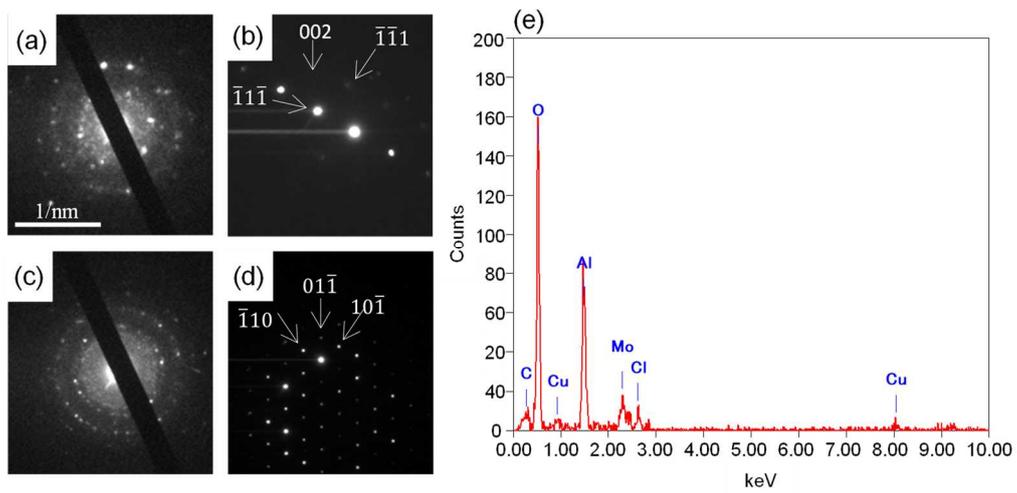


Fig. 2. 8 電子回折図形(a)-(d)はそれぞれ Fig. 2. 7 中の point 1-4 から取得、(a) Al 酸化物、
(b) 電子ビーム// $\langle 110 \rangle$ Cu、(c) Al 酸化物、(d) 電子ビーム// $\langle 111 \rangle$ CuAl₂、(e) Fig. 2.
7 中 point 3 の領域から取得した EDS スペクトル

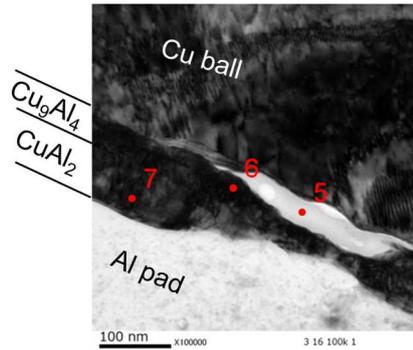


Fig. 2. 9 bHAST 96 h 後、サンプル C の Cu ボール/Al 電極接合部断面 TEM 像

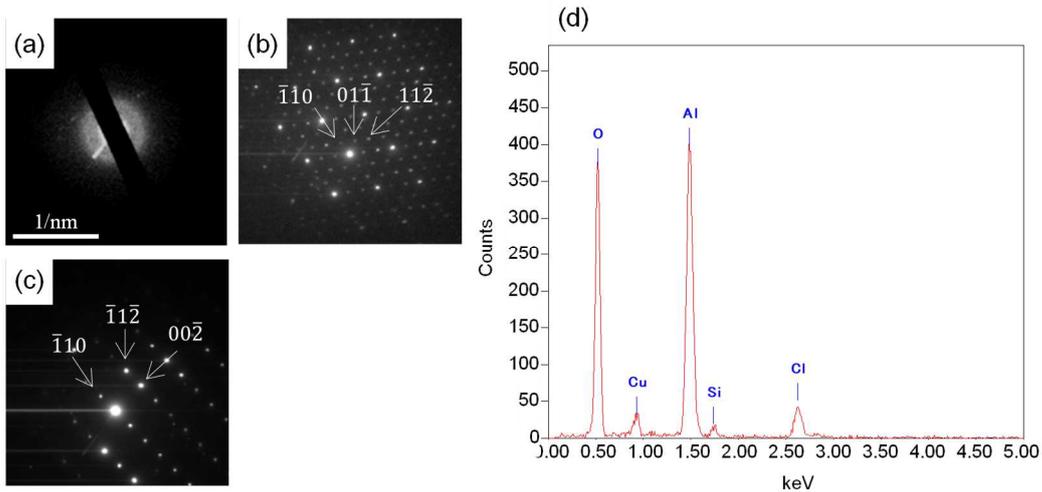


Fig. 2. 10 電子回折図形(a)-(c)は Fig. 2. 9 中の point 5-7 から取得、(a) Al 酸化物、(b) 電子ビーム//<111>Cu₉Al₄、(c) CuAl₂、(e) Fig. 2. 9 中 point 5 の領域から取得した EDS スペクトル

2. 4 考察

Cu ボール/Al 電極接合部の高温高湿環境における接合信頼性に関して、ワイヤボンディング後に熱処理を実施、それに続く高温高湿試験後の接合強度変化を調べ、SEM 及び TEM 観察による微細組織解析により熱処理の効果を評価した。ワイヤボンディング後、真空中で 200 °C、24 h または 200 °C、48 h の熱処理工程を追加することに

より、bHAST 試験中での Cu-Al 系 IMC の腐食進展、及び接合強度の低下が抑制されることを示した。また、熱処理工程を追加したことで、Cu-Al 系 IMC の成長が進み、高温高湿環境下における Cu/Al 接合部の腐食進展過程を明瞭に観察することができた。まず初めに熱処理後の微細組織について考察する。Figure 2.3 に示すようにワイヤボンディング後、真空中で熱処理を実施したサンプル B、C 及び D の断面組織解析において、Cu/Al 接合部には腐食やポイド等の不良は確認されなかった。腐食については、真空中での熱処理を行ったことにより、腐食反応の進行に必要な酸素、水分、及びハロゲン化物等が除去されているため、腐食反応が起こらなくなったためである。ポイドに関しては、熱処理による Cu と Al の相互拡散挙動の差に伴うカーケンダルポイドの形成が懸念されるが、同ポイドの形成が多数報告されている Au-Al 系の拡散係数に対して、Cu-Al 系のそれは著しく小さいため、カーケンダル効果を起因とするポイドは発生しなかったと考えている。Kim ら[7]は Cu ボール/Al 電極及び Au ボール/Al 電極接合部の 280°C における IMC 厚の時間変化を断面組織解析により測定している。この厚みの変化が放物線則に従うとし、Cu-Al と Au-Al の相互拡散係数をそれぞれ $2.6 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、及び $2.4 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ と推定している。これに基づくと、Cu-Al の拡散係数は Au-Al のおよそ 1/100 であり、IMC の成長が著しく遅いということが理解できる。

次に生成した Cu-Al IMC 相に着目する。Figure 2.3 及び Table 2.3 に示すように、通常の組立てプロセスであるサンプル A では厚み 10-30 nm の Cu_9Al_4 と厚み 50-150 nm の CuAl_2 が形成している。 Cu_9Al_4 は Cu ボールと接して層状に成長している。 CuAl_2 は Al 電極と接し半球状に成長していることがわかる。この結果は 180 °C、4 h のポストキュア後に異なる二つの Cu-Al 系 IMC (Cu_9Al_4 、 CuAl_2) が形成するという過去の研究と一致している[8,9]。一方、ワイヤボンディング後に熱処理を実施したサンプル B、C 及び D では上記二つの IMC とは異なる相が生成していた。その IMC は Cu_9Al_4 と CuAl_2 に挟まれた領域で生成しており、場所によっては生成していない箇所もある。この挟まれた領域に現れた IMC での電子回折図形には複数の結晶相に由来するパターンが現れ、一つの結晶相として同定することはできなかった。また、生成している粒子のサイズが小さいことから、EDS 分析では隣接する結晶粒からの強度と重畳し、正確な同定が難しかった。最先端の電子顕微鏡技術を用いることにより、正確な同定をできる可能性があるが、本本研究での腐食機構の解明にはそこまで求められないため、詳細解析は見送っている。これまでの研究例を参照すると、150~350 °C、2000 h

の高温長時間の熱処理で、Cu-Al の IMC を著しく成長させることによる CuAl と Cu_3Al_2 の生成が報告されている[10、11]。本研究での熱処理後に形成している IMC 相はこれら 2 種類の混相である可能性が高い。

次に、bHAST 後の断面微細組織解析により明らかとなった Cu/Al 接合部での腐食の進展過程に基づき、Cu/Al 接合部の不良メカニズムについて考察する。ワイヤボンディング後、熱処理を実施したサンプル C (200 °C、24 h)、及びサンプル D (200 °C、48 h)では、腐食の進展に大きな特徴がある。Figure 2. 6(c)、(d)、及び Fig. 2. 9 に示すように腐食は外部雰囲気と接している Cu/Al 接合の外周部から進展しているが、その腐食が進展している先端は Cu ボールと Cu_9Al_4 の界面に位置している。さらにその部位より下部の Cu_9Al_4 層の大半は良好な組織を維持している。一方、腐食の先端部から接合の外周部に向かって、腐食層は Cu ボール/IMC 界面から Al 電極側方向へ進展している(図中白矢印部)。通常の組立てプロセスであるサンプル A、及び熱処理温度がサンプル C と D と比較して低いサンプル B (180 °C、48 h)では、Cu/Al 接合部全体で腐食が進展しているため、その進展過程を議論することはできない。しかしながら、接合外周部における腐食層のコントラストはすべてのサンプルで一致しており、さらに腐食は Cu/Al 接合の外周部から進展することも踏まえると、これらの腐食過程は同一であると推定することができる。これらの結果に基づき腐食の進展過程について、以下、順に説明するとともにその模式図を Fig. 2. 11 に示す。

- (a)Cu ボールボンディング時、Al 電極との接合外周部では、一定量の Al スプラッシュが発生する。Al スプラッシュとは球状のボールを Al 電極に接合する際に、接合の周辺部において Al が周囲に押し出される現象である。そのような領域では Cu ボールと Al スプラッシュとの間に微小な空隙が形成される。本研究でも Fig. 2. 3(a)中の白矢印で示す箇所に線状の黒いコントラストでその空隙が確認される。
- (b)このような空隙では封止樹脂が流れ込むことが困難であり、高温高湿環境で水分や封止樹脂中の不純物が容易に侵入し得る部位となっている。従って、Cu/Al 接合部に形成している Cu-Al IMC が腐食環境におかれることを意味している。
- (c)次のステップでは多数の報告がなされている通り[1-3]、Cu-Al IMC 種の中で最も Cu リッチである Cu_9Al_4 が塩化物イオンの存在下で優先的に腐食するが、その形態は腐食発生の初期と後期で異なると考えている。Uno[2]によって提案されている反応式を以下に示す。腐食は高湿環境によって形成される塩化物イオンを含んだ電解質水

溶液中で進行している。また、Uno らは、bHAST 後の腐食生成物はアモルファス Al 酸化物の中に粒子状の Cu が分散している構成であると報告している。



(d)しかしながら本研究では Fig. 2. 9 に示すように腐食が進行している先端にて腐食生成物としてアモルファス Al 酸化物のみが確認され、Cu 粒子は確認されなかった。同一の電気化学ポテンシャルでは Cu よりも卑な金属である Al が優先的に腐食される。従って、本研究では腐食が進行している先端で、Al のみが選択溶解し、腐食生成物として Al 酸化物を形成していると推定される。この段階では Al の選択溶解量は限られることにより、Cu が粒子として確認されるまでには至っていないと考えられる。さらに接合部における腐食進展に、腐食先端における Al 酸化物の形態が大きく影響していると考えられる。腐食生成物としての Al 酸化物は Cu ボールと Cu_9Al_4 の界面を起点として楔形状に生成していた(Fig. 2. 9)。これは Al が Al 酸化物になることによる体積膨張に起因している。観察された Al 酸化物はアモルファスであったが、Al が Al_2O_3 になったとすると、約 28 %の体積膨張が起こる。従って、腐食が進行している先端部では、まず電気化学的作用によって Al の溶解という局部腐食が起こり、さらに腐食生成物形成による体積膨張によって応力集中を生じ、ある長さの割れを生じ、この過程を繰り返して割れ状損傷が進展した不良に至っていると推定される。

(e)同一サンプルの外周部では電気化学的作用により Cu_9Al_4 の腐食反応である Al の選択溶解が進行し、Al 酸化物中に Cu 粒子が生成したと考えられる。

これまで高温高湿試験後、Cu ボール/Al 電極接合部に生成する腐食生成物に関する研究では、腐食反応が進行した上記(e)の状態を観察していたと推定される。

次にワイヤボンディング後の熱処理工程の追加により高温高湿環境における腐食の進展が抑制された理由について考察する。熱処理工程を追加したサンプル B、C 及び D では熱処理を実施していないサンプル A よりも bHAST 後の接合強度の低下が抑制

されていた。特に 200 °C で実施したサンプル C 及び D でその効果が顕著に確認された。ボールボンディングプロセスでは Cu ボール、特にその周辺部には Al 電極との接合時に大きな塑性変形が加わるため、接合の端部では引っ張り応力が作用し、接合界面には残留応力が生じると報告されている[4,5]。また、Cu-Al IMC の腐食の進展に関し、残留歪みの度合いによりその進展スピードが変化することが想定される。サンプル B、C 及び D では熱処理により IMC が成長することで残留歪みが緩和されることにより、腐食の進展が抑えられたと考えられる。今後、この残留歪みの程度に関する定量化、さらに腐食進展との関連性に関しての研究が期待される。

これまで Au ワイヤから Cu ワイヤへの代替に関して高温高湿環境下でのベア Cu ワイヤにおける不良が議論されてきたが、熱処理工程を追加することにより不良リスクを低減することができることが明らかとなった。しかしながら、十分な効果を得るためには 200 °C × 24 h の高温長時間の処理を必要とするため、周辺部材への影響及び生産性も考慮する必要がある。

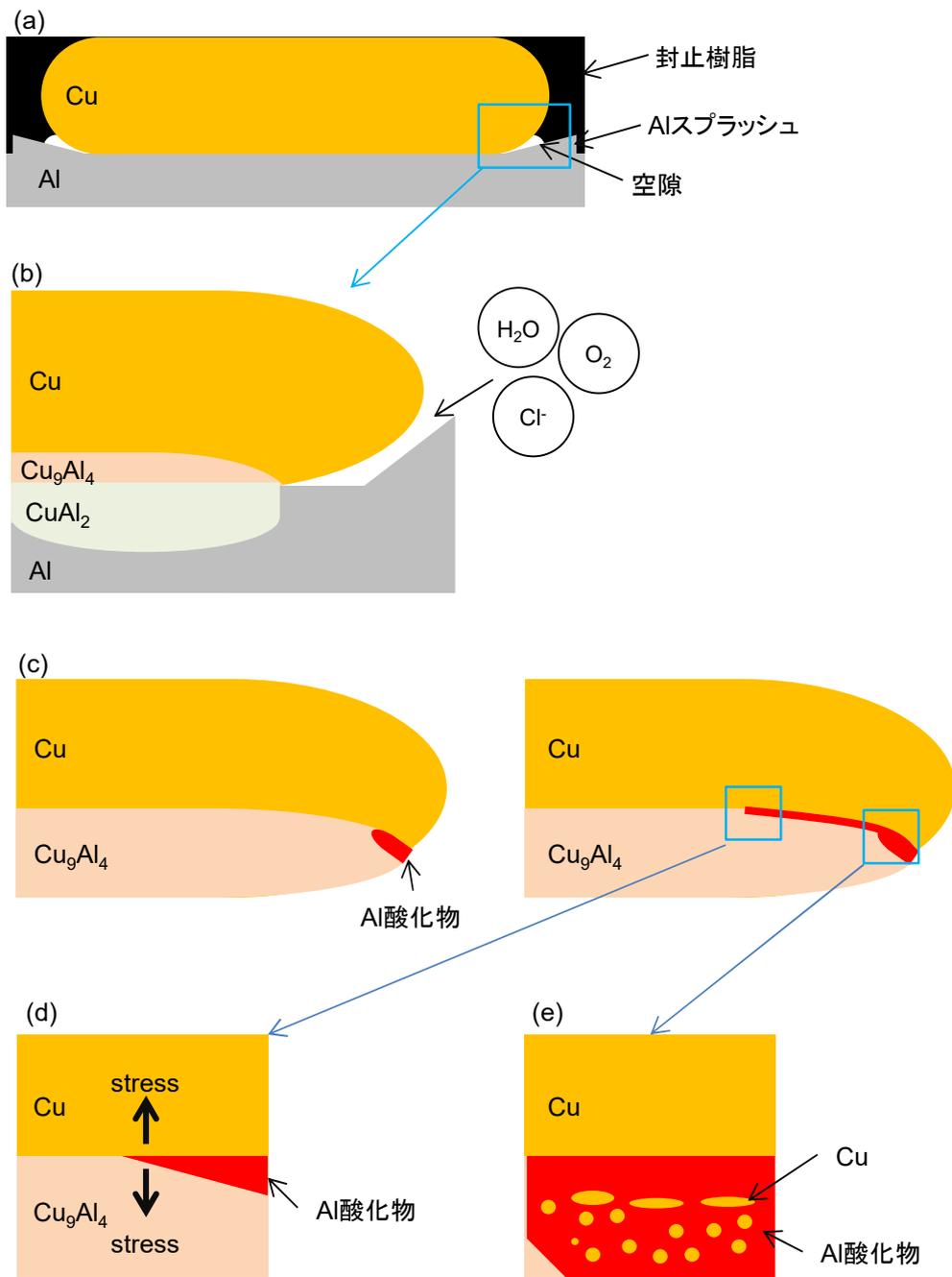


Fig. 2. 11 高温高湿環境における Cu ボール/Al 電極部腐食過程を示す模式図

2.5 まとめ

Cu ワイヤ/Al 接合部の信頼性に関して、ワイヤボンディング後に熱処理を実施し、それに続く高温高湿試験後の微細組織解析により、熱処理の効果及び接合部に発生す

る不良メカニズムに関する考察を行った。得られた結果を以下にまとめる。

- (1) ワイヤボンディング後、熱処理工程を追加することにより、130 °C、85 %RH 高温高湿環境 (bHAST)での Cu-Al IMC の腐食進展が抑制され、接合強度の低下が遅延化されることがわかった。特に 200 °C×24 h 以上の熱処理を事前に与えることで、腐食抑制効果が顕著に現れることを見出した。
- (2) 高温高湿環境において Cu/Al 接合部にて進行する腐食の先端部は Cu ボール/Cu₉Al₄ 界面に位置しており、それよりも Al 電極側の Cu₉Al₄ 層の大部分は良好な組織を維持していた。一方、腐食の先端部よりも腐食反応が進行していると推定される接合の外周部に向かって、腐食層は Cu ボール/IMC 界面から Al 電極側の Cu₉Al₄ 層内へ進展していた。
- (3) 熱処理工程は、ボールボンディング時に Cu ボール/Al 電極接合部に形成する金属間化合物 (IMC)中に導入される内部歪みを緩和することで、電気化学的作用に基づく腐食反応を抑制したと推定される。

[第2章の参考文献]

- [1] T. Boettcher, M. Rother, S. Liedtke, M. Ullrich, M. Bollmann, A. Pinkerne, D. Gruber, H. Funke, M. Kaiser, K. Lee, M. Li, K. Leung, T. Li and M. L. Farrugia: On the intermetallic corrosion of Cu-Al wire bonds, Proc. 2011 IEEE 62nd Electronic Components and Technology Conf., 2012
- [2] T. Uno: Bond reliability under humid environment for coated copper wire and bare copper wire, Microelectron. Reliab. **51** (2011) 148-156
- [3] H. Abe, D. C. Kang, T. Yamamoto, T. Yagihashi, Y. Endo and H. Saito: Cu wire and Pd-Cu wire package reliability and molding compounds, Proc. 2012 IEEE 62nd Electronic Components and Technology Conf., 2012
- [4] I. Lum, J. P. Jung and Y. Zhou: Bonding mechanism in ultrasonic gold ball bonds on copper substrate, Metall. Mater. Trans. A. **36** (2005) 1286
- [5] Y. Takahashi and S. Matsusaka: Adhesional bonding of fine gold wires to metal substrates, J. Adhes. Sci. Technol. **17** (2003) 435-451
- [6] J. Chen, D. Degryse, P. Ratchev and I. Wolf: Mechanical issues of Cu-to-Cu wire bonding, IEEE Trans. Compon. Pack. Technol. **27** (2004) 539-545
- [7] H. J. Kim, J. Y. Lee, K. W. Paik, K. W. Koh, J. H. Won, S. Y. Choe, J. Lee, J. T. Moon and Y. J. Park: Effect of Cu/Al intermetallic compound (IMC) on copper wire and aluminum pad bondability, IEEE Trans. Compon. Pack. Technol. **26** (2003) 367-374
- [8] I. Qin, H. Xu, C. Huynh and B. Chylak: Fine pitch Cu wire bonding capability - process optimization and reliability study, Proc. 2014 International Microelectronics Assembly and Packaging Society, 2014
- [9] M. Drozdov, G. Gur, Z. Atzmon and W. D. Kaplan: Detailed investigation of ultrasonic Al-Cu wire-bonds: I. Intermetallic formation in the as-bonded state, J. Mater. Sci. **43** (2008) 6029-6037
- [10] H. Xu, I. Qin, H. Clauberg, B. Chylak, V. Acoff: New observation of nanoscale interfacial evolution in micro Cu-Al wire bond by in-situ high resolution TEM study, Scripta Materialia. **115** (2016) 1-5
- [11] C. Liu, S. Chang, Y. Liu and W. Chen: Cu-Al interfacial formation and kinetic growth behavior during HTS reliability test, J. Mat. Proc. Technol. **264** (2019) 90-102

第3章 高温高湿環境におけるPd被覆Cuワイヤの特性

3.1 緒言

2009年以降の金(Au)地金価格の高騰を背景とし、半導体の内部配線材料として用いられているAuボンディングワイヤも他の材質への代替が検討されてきた。その第一候補として、低コスト、高電気伝導性及び高热伝導性を有するCuが選定されたが、Auワイヤに比べて、ベアCuワイヤは大気保管時及びボール-ウェッジ接合プロセスにおいて酸化の影響を受けやすいという弱点を有する[1]。表面上に形成したCu酸化膜はアーク放電によるワイヤ溶解時、真球性の損なわれたFAB (Free Air Ball)を形成しやすく、Al電極とボールの接合性を損なう[2]。さらに、短期間の大気保管で、ウェッジ接合性の低下を起こすため、半導体製造ラインにおける生産性は乏しい[3]。また、第2章で述べたとおり、ベアCuワイヤではCuボール/Al電極接合部に形成している金属間化合物(IMC)が高温高湿環境下で封止樹脂起因の不純物(ハロゲン化物)の影響を受けやすく、長期信頼性に懸念がある。Cuワイヤ表面への耐酸化性を有する金属の被覆(Au、Ag、Pd及びNi)は初期から検討されてきたが[4]、Cuと同じ面心立方構造を持ち、格子定数も0.389nm(Pd)、0.361nm(Cu)と近い値[5]を持つPdが最終的に採用され、近年ではLSI半導体用途においてPd被覆Cu(PCC)ワイヤがAu代替として広く普及している。

PCCワイヤは高温高湿環境下にてベアCuワイヤよりも良好な接合信頼性を有することが報告されている。Uno[6]はPCT (Pressure Cooker Test: 121 °C、100 %RH)を用いた高温高湿耐性評価加速試験にて、ベアCuワイヤとPCCワイヤの接合信頼性を比較している。PCT後のCuボール/Al電極の接合部強度を測定することにより、PCCワイヤの寿命が800h以上であったのに対し、ベアCuワイヤの寿命は250h未満と報告している。さらに、uHAST (unbiased Highly Accelerated temperature and humidity Stress Test: 130 °C、85 %RH)でも両者のワイヤを評価しており、PCC及びベアCuワイヤの寿命はそれぞれ1300h以上及び100h未満で、PCCワイヤはベアCuワイヤに対して10倍以上の接合寿命を持つとしている。その改善メカニズムとしてCuボール/Al電極接合部に生成するIMC中にPdが濃化し、そのPd濃化層がCuとAlの相互拡散を抑制することで易腐食性のCu₉Al₄の形成を抑制し、さらに腐食耐性のあるCu-Al-Pd化合物

及び Cu-Pd 固溶体を形成することで接合信頼性を向上させているとしている。また、Abe[7]らは biased HAST (130 °C, 85 %RH, 3 V)後に、電氣的なオープン/ショート測定を実施し、Cu/Al 接合部において生成する高抵抗の腐食相及びクラックに起因する電氣的オープンの発生が、ベア Cu ワイヤに対し PCC ワイヤの方が遅かったと報告している。また独自の化学モデルシミュレーションにより、ベア Cu では Cu_3Al_2 が優先的に腐食され、さらにその腐食反応が Cl⁻によって加速されること、PCC ワイヤでは Cu_3Al_2 の生成が抑えられること報告している。さらに、Pd 被覆層は Cl⁻の侵入を抑制するバリア層としての役割も果たしていると考えられている。一部の研究例では上記のようなシミュレーションによるアプローチも存在するが、大半は加速試験後、SEM や TEM を用いた微細組織解析に基づくものであり、Cu ワイヤへの Pd 被覆による改善メカニズムに関してはまだ不明な点が多い。また、Cu ワイヤの車載半導体への適用を目的として作成された要求規格 AEC-Q006[8]では、信頼性試験後の電氣的なオープン/ショート確認に加え、試験前後での Cu ボール/Al 電極接合部の接合強度変化評価も判定方法として追加している。従って、両者の手法に基づいた評価結果の相関を理解する必要がある。

本章ではベア Cu ワイヤと製造条件の異なる 2 種類の PCC ワイヤを用いて、bHAST 後の接合信頼性を評価した。評価・判定には電気抵抗及び接合強度の変化を用い、さらに両者の相関について考察した。また、Cu-Al IMC 中に存在する Pd の高温高湿環境における基礎的な役割に関する知見を得るうえで、電気化学的特性評価は有効である。Cu/Al 接合部に生成する IMC は数 10～数 100 nm と非常に薄いため、その領域での電気化学的特性を得ることは困難である。そこで、本研究では HAST を模擬した環境でバルクサンプルを用いた電気化学測定を実施し、Cu-Al IMC 中に存在する Pd の接合信頼性改善メカニズムについて考察した。

3.2 実験方法

3.2.1 bHAST

本研究ではφ20 μm のベア Cu ワイヤ及び製造条件が異なる 2 種類の PCC ワイヤを用いた。以下、PCC ワイヤを PCC-1 及び PCC-2 とする。ベア Cu ワイヤの純度は 4 N であり、表面に被覆層は有していない。一方、PCC ワイヤは Cu を芯材とし、表面に厚

さ数 10 nm の Pd 被覆層を有する。芯材 Cu の純度は PCC-1 及び PCC-2 とともにベア Cu ワイヤと同一の 4N である。ワイヤボンディングは全自動のワイヤボンダ ProCu (Kulicke & Soffa 製)を用いて実施した。ボールボンディングにおいて形成されるボールは Free Air Ball (FAB)と呼ばれ、Electronic Flame-Off (EFO)トーチからワイヤ先端へのアーク放電によりワイヤ先端が熔融、凝固することで形成される。FAB には Al 電極との安定した接合が求められるため、真球となる最適な作製条件が必要である。Table 3.1 に本研究で用いた FAB 形成条件を示す。FAB の目標サイズは線径の 1.7 倍である 36 μm とした。PCC-1 及び PCC-2 はで EFO 電流値 30 mA、及び 60 mA で真球が得られたが、ベア Cu ワイヤは 60 mA で安定した真球が得られなかったため、より低電流である 30 mA で FAB を形成した。目標 FAB サイズは電流印加時間を調整することにより得た。シールドガスには $\text{N}_2+5\%\text{H}_2$ (フォーミングガス)を用い、ガス流量は 0.5 L/min とした。ワイヤボンディング時のステージ温度は 175 $^\circ\text{C}$ とした。テストチップとして TEG (Test Element Group)を使用し、パッケージタイプには 144pin QFP (Quad Flat Package)を用いた。通常、完成したパッケージは一つの電子回路になっているが、TEG は一つのチップ上に複数の回路を有することを特徴とし、不良箇所の特定や特性評価がしやすいように作られたダミーチップである。リードフレーム表面には安定した信頼性を確保できる Ni/Pd/Au めっき処理品を選択した。TEG 上の Al 電極の組成は Al-1 wt%Si-0.5 wt%Cu、厚みは 1.5 μm である。ワイヤボンディング後のサンプルは封止樹脂により封止した。封止樹脂は汎用品の中でも比較的高い濃度の塩素が含まれているタイプ ($\text{Cl}^- = 21 \text{ ppm}$)を使用した。高温高湿環境による劣化を評価するために、加速試験として bHAST: 130 $^\circ\text{C}$ 、85 %RH、4 V bias を行った。

Table 2. 1 FAB 形成条件

Item	Conditions	
	ベアCuワイヤ	PCCワイヤ
FAB size狙い	36 μm	
EFO電流	30mA	60mA
シールドガス	$\text{N}_2+5\%\text{H}_2$ (forming gas)	
ガス流量	0.5L/min	

3. 2. 2 bHAST 後の不良判定

本研究では bHAST 48 h 毎にサンプルを抜き取り、電気抵抗測定、接合強度測定、さらに二種類の不良判定手法を用いて評価した。

①電気抵抗測定

Figure 3. 1 に電気抵抗測定に用いた測定回路を示す。2 本のワイヤ及び Cu ボール/Al 電極が含まれ、外部端子に通電した時の電気抵抗を 4 端子法により測定した。一つの QFP パッケージには抵抗測定回路が 36 か所あり、3 つの QFP PKG を測定し、トータル $n = 108$ の抵抗値を 48 h 毎に得た。この評価方法は非破壊であること、評価 n 数が比較的多いことにメリットがある。

②接合強度測定

接合強度は樹脂を除去した後にボールシェアテストを用いて取得した。初めにレーザー IC オープナー (PL101、Nippon Scientific 製)を用いてボール及びウェッジ接合直上までを露出し、その後、室温で混酸により樹脂を溶解した。接合強度の測定にはボールシェアテスター (Dage 4000plus、Nordson 製)を用いた。

微細組織解析のための断面サンプルは、研磨時のダメージを最小限にするために Ar イオンスパッタを用いるクロスセクションポリッシャ (IB-19150CP、日本電子製)により作製した。組織解析は EDS 検出器 X-Max^N (Oxford instruments 製)を備えた FE-SEM (JSM-7800F、日本電子製)を用いて実施した。

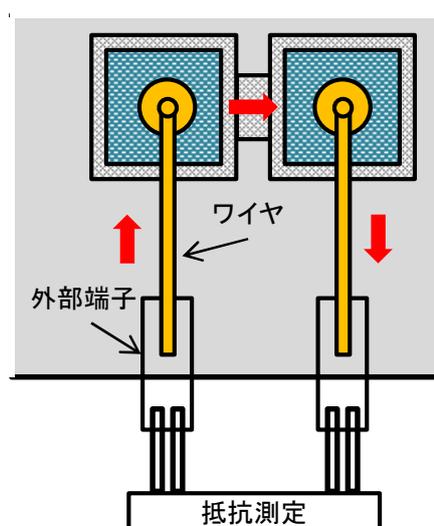


Fig. 3. 1 抵抗測定回路の模式図

3. 2. 3 HAST 環境を模擬した電気化学測定条件

①バルクサンプル作製

電気化学測定のためのバルクサンプルとして、市販の純度 4N Cu、Al 及び Pd 地金を出発原料とし目標合金組成は Cu_9Al_4 及び $(\text{Cu-5wt\%Pd})_9\text{Al}_4$ とした CuAl 合金を Ar ガス雰囲気でのボタンアーク溶解 (NRF-361-101、日本特殊機械製)により作製した。均一な組成を得るため、3 回 (表 → 裏 → 表)溶解を実施した。サンプルサイズは $\phi 45 \times \phi 35 \times h 15 \text{ mm}$ とし、これより XRD (X-ray diffraction)解析用試験片として $10 \times 10 \times 3 \text{ mm}^3$ 、電気化学測定用として $10 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$ サイズのサンプルをワイヤーカットにより切り出した。

②XRD 測定

XRD 測定は X 線源 Co-K α (波長 1.79Å)を備えた X 線回折装置(SmartLab リガク製)を用いた。

③電気化学測定

ワイヤーカットにより立方体に切り出した Cu_9Al_4 、 $(\text{Cu-5wt\%Pd})_9\text{Al}_4$ 及びリファレンスとして使用した 4NCu、4NAl サンプルのそれぞれについて一つの面に、銅線をはんだ付けしてから、被測定面のみを露出させてエポキシ樹脂に埋封した。次に、測定面を、#800 番のサンドペーパーで機械研磨した。露出部面積は 100 mm^2 とした。作製したサンプルの写真を Fig. 3. 2 に示す。電解液は 0.1 mol%NaCl とした。電気化学測定は三電極法により実施し、白金箔を対極、Ag/AgCl 電極を参照極とした。電気化学測定の前に N_2 バブリングを 30 min 実施した後、測定に供し、測定中も N_2 バブリングを継続した。測定は室温で実施し、各サンプルの自然電位を 40 min 間測定し、次に各サンプルの自然電位よりも -0.25 V 低い電位から +0.25 V まで掃引速度 20 mV/min にて分極曲線を取得した。さらに、各サンプルの自然電位から -0.1 もしくは -0.05 V (vs. Ag/AgCl) まで 1.5 mV/s の掃引速度で動電位分極し、さらにそれらの電位で約 50 min 間保持し、その間の電流変化をモニターした。

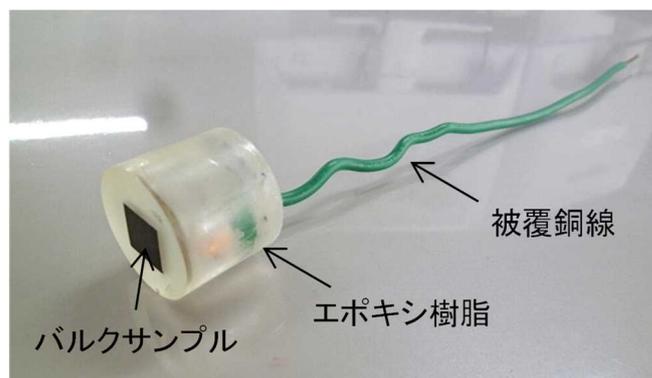


Fig. 3. 2 電気化学測定用サンプルの外観写真

3. 3 実験結果

3. 3. 1 FAB 及びボールボンディング後の Pd 分布形態

PCC-1 及び PCC-2 において同一条件下で作製した FAB の断面光学顕微鏡写真を Fig. 3. 3 に示す。FAB の表面近傍で薄青色を呈す領域には Pd が存在している。PCC-1 の FAB 表面近傍では Pd の分布は均一でなく、FAB の先端では Pd が分布していなかった。一方、PCC-2 は FAB 表面近傍において Pd が均一に分布し、FAB の先端でも Pd が分布していた。Figure 3. 4 に PCC-1 及び PCC-2 の圧着ボール断面 SEM 像及び Pd 元素マッピング像を示す。Al 電極との接合部に着目すると、PCC-1 では白矢印で示す接合外周部の一部のみで Pd が検出された。PCC-2 では Al 電極との接合部全体にわたって Pd が分布していた。

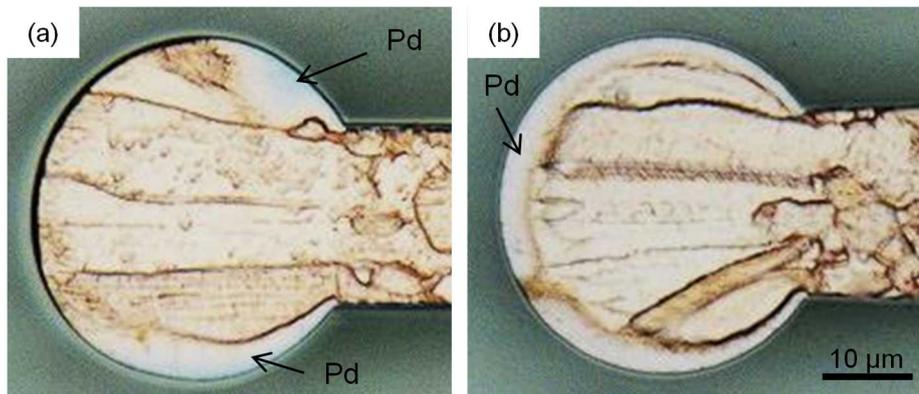


Fig. 3.3 PCC-1 及び PCC-2 における FAB の断面光顕写真(a) PCC-1、(b) PCC-2

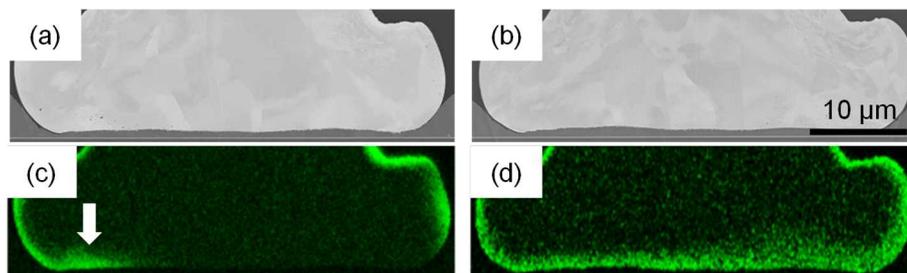


Fig. 3.4 PCC-1 及び PCC-2 の圧着ボール断面の SEM 像及び Pd 元素マッピング像、(a) PCC-1、(b) PCC-2、(c) PCC-1 断面組織の Pd 元素マップ、(d) PCC-2 断面組織の Pd 元素マップ

3.3.2 bHAST 試験後の電気抵抗値及び接合強度の変化

Figure 3.4 に PCC-1、PCC-2 及びベア Cu ワイヤの bHAST 48 h 毎の電気抵抗値変化を示す。PCC-1 と PCC-2 の電気抵抗は本研究の最大試験時間 384 h まで変化せず、初期の抵抗値を維持していた。一方、ベア Cu ワイヤでは 144 h 後に電気抵抗は上昇し始め、初期抵抗値は 0.3Ω であったが、288 h 後には全測定点で 1.0Ω 以上、384 h 後には 10.0Ω 以上となった。Figure 3.5 に PCC-1、PCC-2 及びベア Cu ワイヤの bHAST 48 h 毎の接合強度変化を示す。ベア Cu ワイヤの接合強度は bHAST 開始直後から 96 h 経過まで急速に低下した。PCC-1 の接合強度は 48 h から 144 h 経過後まで徐々に低下し、その後は 384 h 後まで 5~10 gf の一定の値を保っていた。PCC-2 は 3 つのワイヤの中

で接合強度の低下が最も遅く、384 h 後においても初期接合強度の 1/2 以上を保っていた。

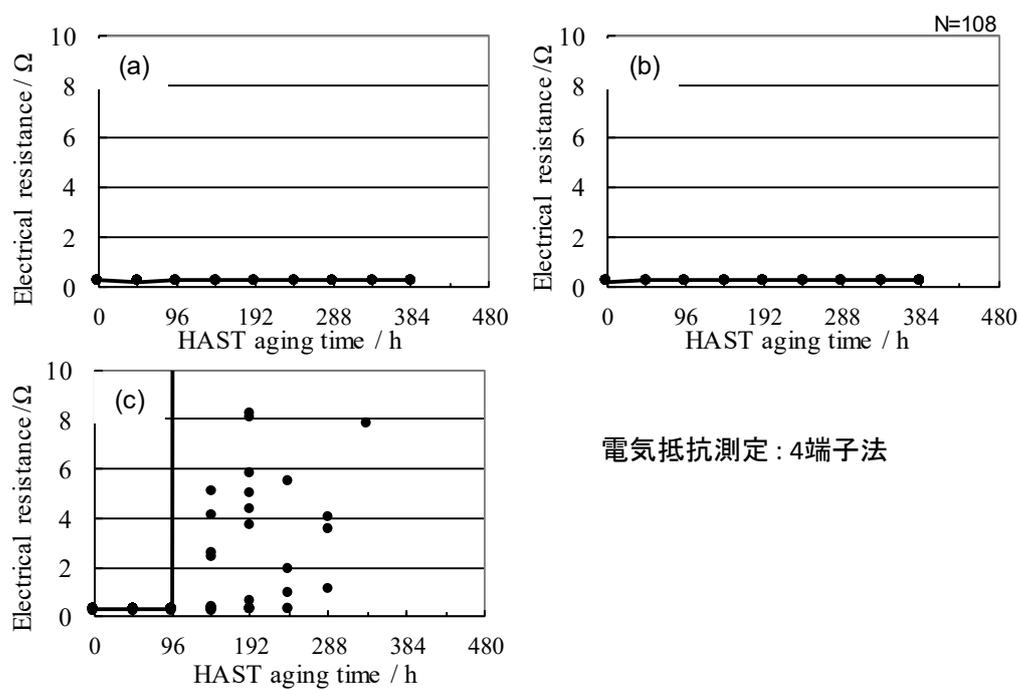


Fig. 3.4 PCC-1、PCC-2 及びベア Cu ワイヤにおける bHAST 48 h 毎の電気抵抗値変化。
(a) PCC-1、(b) PCC-2 及び(c) ベア Cu ワイヤ

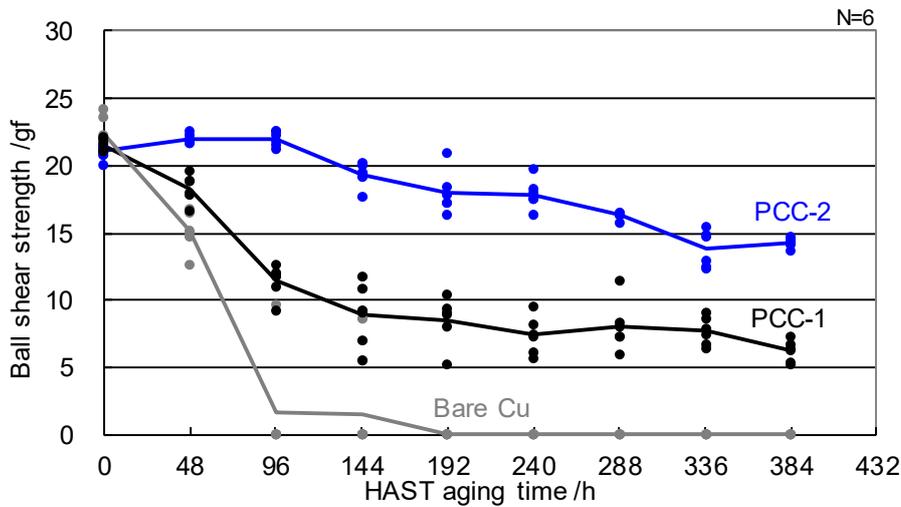


Fig. 3.5 PCC-1、PCC-2 及びベア Cu ワイヤにおける bHAST 48 h 毎の接合強度変化。(a) PCC-1、(b) PCC-2 及び(c) ベア Cu ワイヤ

3.3.3 bHAST 試験後の Cu / Al 接合部組織解析

Figure 3.6 に、ベア Cu、PCC-1 及び PCC-2 ワイヤの bHAST 96 h 後の Cu/Al 接合部断面 SEM 像及び Pd 元素マッピング像を示す。また、Table 3.1 に Fig. 3.6 中の赤字で示した領域における EDS 点分析の結果を示す。Figure 3.6(a)はベア Cu ワイヤの接合部全体、(b)は(a)中の四角で囲まれた領域の拡大図である。Cu ボールと Al 電極との界面に黒矢印で示す腐食層と推定される領域が接合部全体にわたって形成していた。腐食層領域 point 2 及び 3 では Cu と Al に加え、O と Cl が検出された。Figure 3.6(c)、(d)及び(e)はそれぞれ PCC-1 の Cu/Al 接合部全体、対応する Pd 元素分布及び(c)中に四角で囲まれた領域の拡大図である。(c)中の青矢印は接合部において腐食が発生していた幅を示しているが、腐食は Pd が濃化していない領域で顕著に進展し、Pd が濃化している領域では腐食の進展は確認されなかった。Pd 濃化部 point 4 における Pd 濃度は約 18.3 at%で、point 5 では Pd は検出されなかった。一方、Fig. 3.6(f)、(g)、(h)はそれぞれ PCC-2 の Cu/Al 接合部全体、対応する Pd 元素分布及び(c)中に四角で囲まれた領域の拡大図を示している。Cu/Al 接合部全体で腐食の進展は確認されなかった。また、PCC-1 と異なり PCC-2 では Cu/Al 接合部における Pd 濃度分布はほぼ均一で、5 at%前後であった (point 6 及び 7)。Figure 3.7 に PCC-1 及び PCC-2 ワイヤの bHAST 240 h 後

の Cu/Al 接合部断面 SEM 像及び Pd 元素マッピング像を示す。Figure 3. 7 (a)及び(e)中に示す青矢印は接合部において腐食が発生していた幅を示している。PCC-1 は Pd が濃化している Fig. 3. 7(c)領域でのみ Al 電極との接合が保たれていた。その他の領域は Fig. 3. 7(d)領域中に黒矢印で示すような腐食層が進展していた。PCC-2 は Cu/Al 接合の外周部のみで腐食の進展が観察されたが、接合の中央部は良好な接合を維持していた。

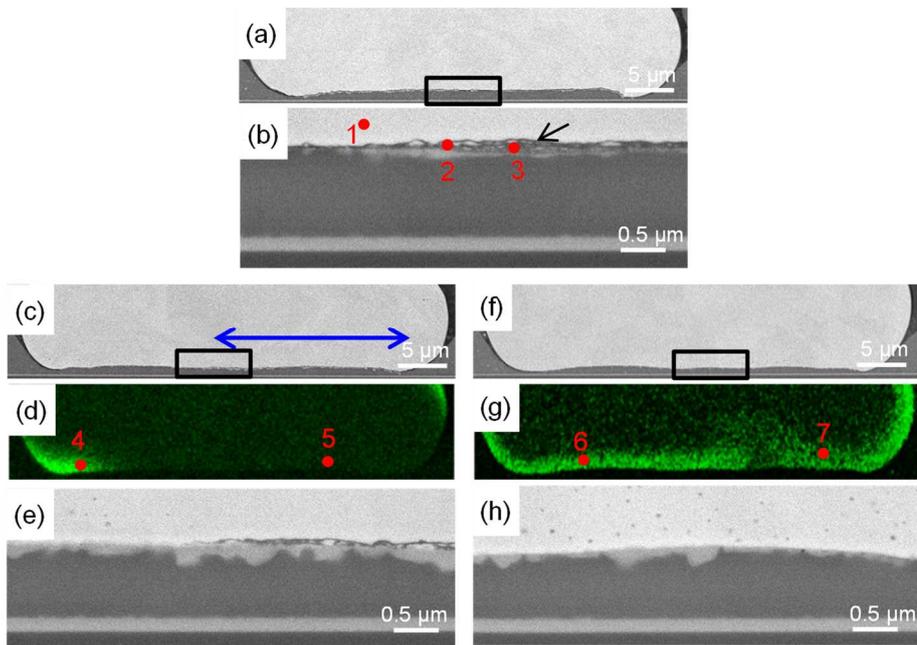


Fig. 3. 6 ペア Cu ワイヤ、PCC-1 及び PCC-2 における bHAST 96 h 後の圧着ボール断面 SEM 像及び Pd 元素マッピング像。(a) PCC-1 接合部全体図、(b) (a)中四角領域拡大図、(c) PCC-2 接合部全体図、(d) (c)に対応する Pd 元素分布、(e) (c)中四角領域拡大図、(f) PCC-2 接合部全体図、(g) (f)に対応する Pd 元素分布、(h) (f)中四角領域拡大図

Table 2. 2 EDS 点分析による定量分析。各分析 point は Fig. 3. 5 中に対応

Point	(at%)				
	O	Al	Cl	Cu	Pd
1	-	-	-	100.0	-
2	22.6	58.1	0.9	18.4	-
3	22.7	46.7	0.8	29.8	-
4	-	-	-	81.7	18.3
5	19.8	44.7	0.7	34.8	-
6	-	-	-	95.4	4.6
7	-	-	-	94.2	5.8

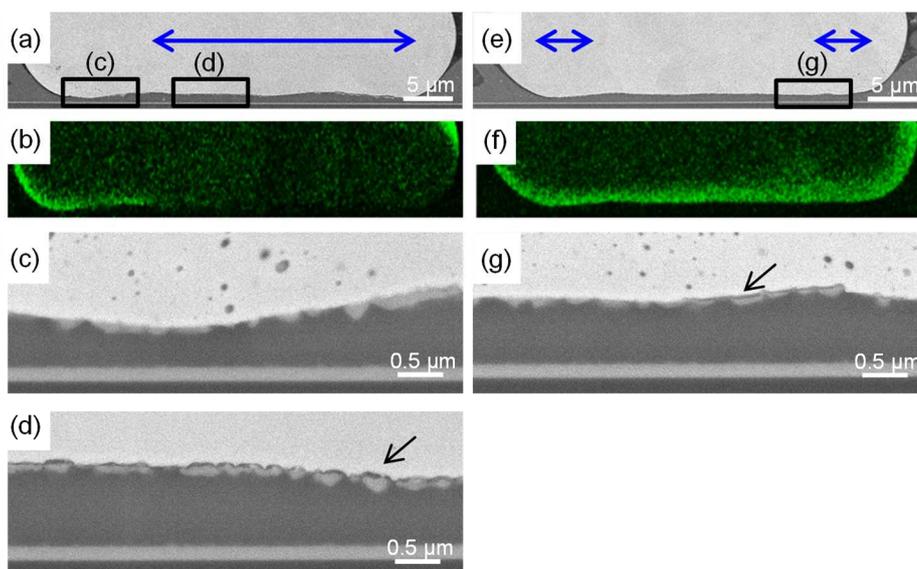


Fig. 3. 7 PCC-1 及び PCC-2 における bHAST 240 h 後の圧着ボール断面 SEM 像及び Pd 元素マッピング像。(a) PCC-1 接合部全体図、(b) (a)に対応する Pd 元素分布、(c) (a)中四角領域(c)拡大図、(d) (a)中四角領域(d)拡大図、(e) PCC-2 接合部全体図、(f) (e)に対応する Pd 元素分布、(g) (e)中四角領域(g)拡大図

3.3.4 HAST 環境を模擬した CuAl 及び CuAlPd 合金の電気化学測定結果

① XRD 法による結晶相の同定

Figure 3.8 にアーク溶解にて作製した目標組成 Cu_9Al_4 及び $(\text{Cu-5wt\%Pd})_9\text{Al}_4$ において検出された回折 X 線強度を示す。作製した二つのサンプルから得られた回折ピークは XRD データベース (PDF ; Powder Diffraction File) のピークリストと比較することにより両サンプルとも Cu_9Al_4 と同定された。Table 2.3 に同定に用いた結晶相のデータベース値を示す。

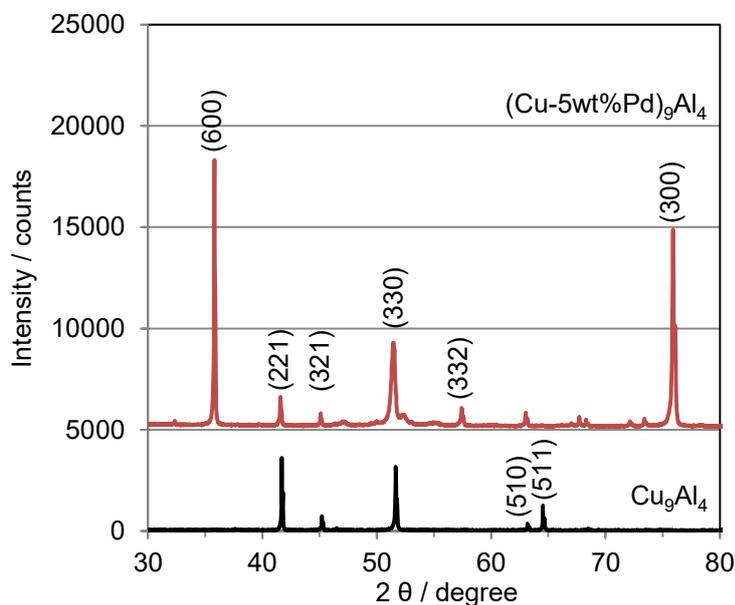


Fig. 3.8 Cu_9Al_4 及び $(\text{Cu-5wt\%Pd})_9\text{Al}_4$ の X 線回折スペクトル

Table 2.3 結晶相同定に用いたデータベース値

PDFカードNo.	化学式	結晶系	空間群	格子定数(Å)
03-065-3347	Cu_9Al_4	立方晶	P-43m	$a = 8.70930$

② 自然電位、分極曲線及び定電位における電流変化の時間依存

Figure 3.9 に Cu_9Al_4 、 $(\text{Cu-5wt\%Pd})_9\text{Al}_4$ 、Cu 及び Al の脱気 0.1 mol/l NaCl 中での自然

電位測定結果を示す。Al が最も低い電位を示し、Cu が最も高い電位を示した。
 (Cu-5wt%Pd)₉Al₄ は Cu₉Al₄ と比べて、約 0.1 V 高い電位を示した。Figure 3. 10 に各サンプルの同じ溶液中での分極曲線を示す。Al を除いた他のサンプルではアノード反応領域で分極曲線の急峻な立ち上がりが確認された。Cu₉Al₄ 及び(Cu-5wt%Pd)₉Al₄ サンプルを、自然電位で 30 min 保持後、-0.1 V に定電位分極した後の電流密度の変化を Fig. 3. 11 に示す。Cu₉Al₄ の電流密度は時間の経過とともに急峻に増加した。一方、(Cu-5wt%Pd)₉Al₄ では時間経過後も電流密度の変化が確認されなかった。Figure 3. 12 に、-0.05 V に定電位分極した場合の電流密度変化の挙動を示す。(Cu-5wt%Pd)₉Al₄ においても時間とともに電流密度の増加が確認されたが、Cu₉Al₄ と比較するとその増加は抑えられていた。

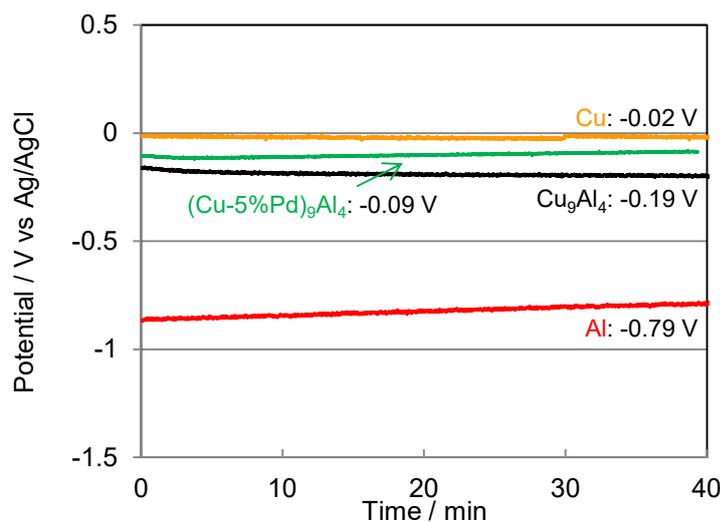


Fig. 3. 9 Cu₉Al₄、(Cu-5wt%Pd)₉Al₄、Cu 及び Al の自然電位の時間変化

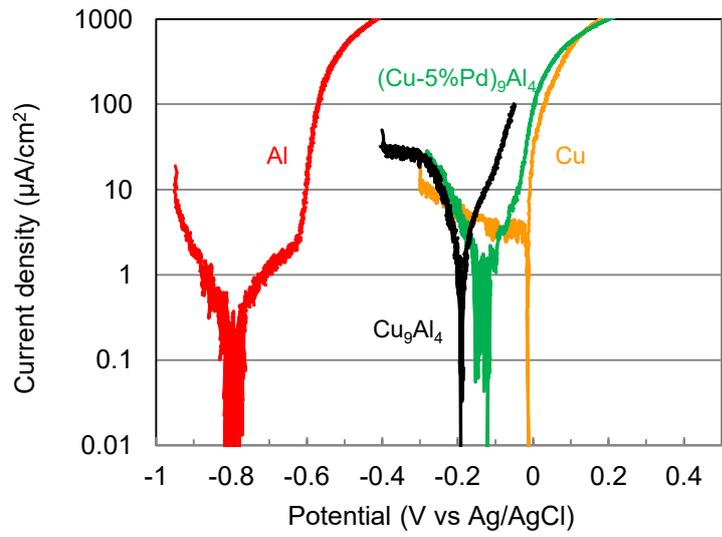


Fig. 3. 10 Cu_9Al_4 、 $(\text{Cu-5wt\%Pd})_9\text{Al}_4$ 、Cu 及び Al の分極曲線

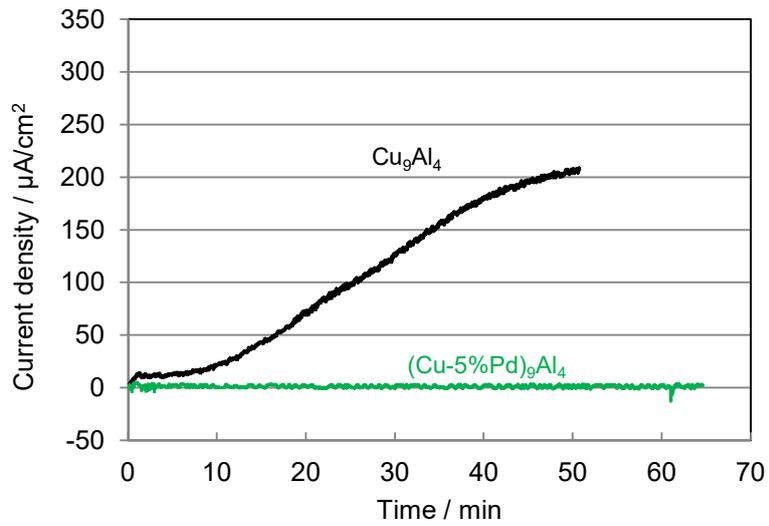


Fig. 3. 11 Cu_9Al_4 、 $(\text{Cu-5wt\%Pd})_9\text{Al}_4$ における電位-0.1 V でのアノード電流密度変化

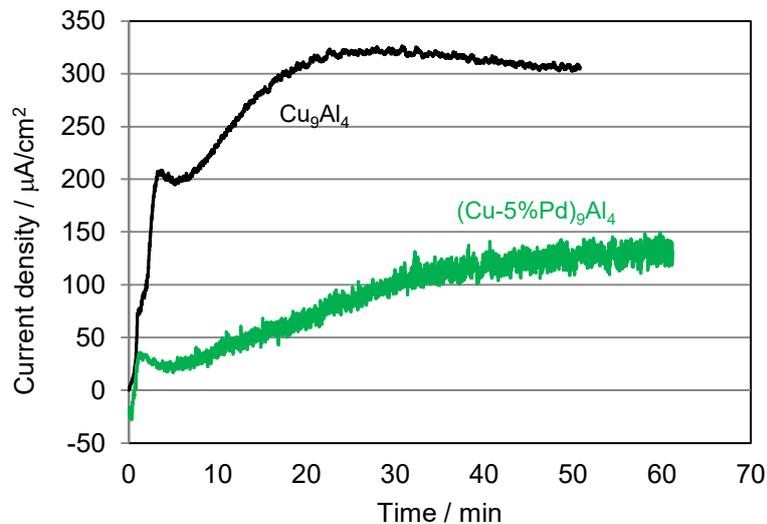


Fig. 3. 12 Cu_9Al_4 、 $(\text{Cu-5wt\%Pd})_9\text{Al}_4$ における電位-0.05 Vでのアノード電流密度変化

3.4 考察

本章の前半部ではベア Cu 及び PCC (Pd 被覆 Cu) ワイヤの高温高湿環境における Cu ボール / Al 電極接合部での接合信頼性を、電気抵抗増加及び接合強度変化の二つの指標を用いて評価した結果を述べた。Cu ワイヤの車載用半導体への適用を目的として作成された要求規格 AEC-Q006[8]では、信頼性試験後のオープン/ショートもしくは回路における抵抗の増加による電氣的な評価だけではなく、試験前後での Cu ボール / Al 電極接合部の接合強度変化等、破壊試験による評価も必要とされている。従って、両者の手法に基づいた評価結果の相関を検討する必要がある。本考察ではまず初めにベア Cu と PCC ワイヤでの評価結果に関し、上記二種類の評価方法がその接合信頼性の優劣判断に与える影響について議論する。さらに、高温高湿環境でのベア Cu ワイヤに対する PCC ワイヤの腐食耐性向上メカニズムについて、加速試験を模擬した電気化学測定結果に基づき考察する。

3.4.1 ベア Cu 及び PCC ワイヤの接合信頼性と評価判定手法による影響

本研究では2種類の PCC ワイヤに対して同一の条件下で、FAB を形成している。しかしながら、Fig. 3. 2.に示すように、2種類の PCC ワイヤにおける FAB 表面近傍の Pd

分布は大きく異なっている。これまで FAB 中の Pd 分布は、FAB 形成の条件に依存すると報告されている。Xu ら[9]は線径 $\phi 18 \mu\text{m}$ の PCC ワイヤに EFO 電流値 60 mA で FAB を形成したところ、Pd はワイヤ側に近い FAB のネックに濃化し、FAB の先端には存在しなかったと報告している。また、Tang ら[5]は線径 $\phi 20 \mu\text{m}$ の PCC ワイヤを EFO 電流値 90 mA で熔融して FAB を形成した場合、FAB 表面全体を Pd が被覆していたとしている。しかしながら、Clauberg ら[10]は EFO 電流値が高いほど FAB 表面の Pd 分布は不均一になるとしている。これは高電流ほど FAB 形成時の温度が高いため、Cu の対流が低電流の際と比べて大きくなり、Pd が FAB 内部へ巻き込まれやすくなるためであると考察している。また、Ching ら[11]は EFO 電流だけでなく、FAB 形成時のシールドガス種も Pd 分布に影響を与え、 N_2 よりもフォーミングガス($\text{N}_2+5\%\text{H}_2$)の方がばらつきが少なく安定していると報告している。この安定性は水素を含有することでアーク放電により生じたプラズマが細く絞られる、いわゆるサーマルピンチ効果のため、温度分布のばらつきが少なくなることで得られると考察している。本研究で設定した EFO 電流 60 mA は、これまでの研究例の中ではおよそ中央値である。本研究では PCC-1 と比べて、PCC-2 の方が FAB の先端まで Pd が存在していることは明らかである。これは FAB の形成条件だけでなく、PCC ワイヤの製造工程、例えば被膜形成方法、伸線及び熱処理工程が FAB 中の Pd 分布に大きな影響を与えているからと推測される。PCC ワイヤの製造工程は各ワイヤサプライヤで大きく異なり、ノウハウとなっているため詳細な議論はできないが、FAB 形成条件だけでなく PCC ワイヤの種類によっても FAB 表面での Pd 分布が大きく異なる可能性があることを理解しておく必要がある。一方、ボールボンディング後の Cu ボール/Al 電極界面における Pd の分布は FAB 表面での Pd 分布に依存することは明らかである。Figure 3. 4 に示すように PCC-1 では Cu/Al 接合外周部の一部分のみで Pd の濃化が確認され、PCC-2 では Cu/Al 接合のほぼ全領域にわたって Pd が濃化していることがわかる。

本研究では、上記 2 種類の Pd 分布をもつ PCC ワイヤとベア Cu ワイヤについて bHAST 後の接合部劣化に対して、電気抵抗上昇及び接合強度測定という二つの手法を用いて評価した。ベア Cu ワイヤは PCC-1 と PCC-2 の Cu/Al 接合部 Pd 濃化分布及び評価方法に関わらず、接合部劣化が顕著であることが Fig. 3. 4 及び Fig. 3. 5 に示した結果により明らかである。一方、Fig. 3. 4 に示したように PCC-1 と PCC-2 は最終的な試験時間 384 h 後も電気抵抗値の上昇は確認されなかったが、接合強度での評価では

PCC-1 と PCC-2 で明確な違いが表れている。Figure 3. 5 に示すように、PCC-1 は 48 h 毎に接合強度は約 4 gf 程度ずつ低下し、144 h 後には 5~10 gf まで低下している。しかしながら、それ以降は 5~10 gf 程度の強度を 384 h まで維持している。この挙動は bHAST 試験後の Cu/Al 接合部の断面組織観察に基づき考察できる。Figure 3. 6(c)-(e) に示すように PCC-1 の bHAST 96 h 後の Cu/Al 接合部では、Pd が濃化していない領域にて、Cu-Al IMC の腐食が確認されている。ここで、腐食と言及しているが、第 2 章では、ベア Cu ワイヤの Cu/Al 接合部に形成した IMC の高温高湿環境下での腐食組織に関して議論し、その腐食組織は Cl 及び O を含み、さらに黒色層中に島状の白色コントラストを有することを述べた。Figure 3.6(e)に示す Cu ボールと IMC の界面に高温高湿環境での暴露後に新たに生成した組織も同様のコントラストを呈し、さらに Cl 及び O が検出されていること(Table 2.2, point 5)から、これも腐食層としてみなすことができる。PCC-1 における 144 h までの接合強度の低下は、Pd が濃化していない Cu/Al 接合の外周部から徐々に Cu-Al IMC の腐食が進展していることに対応している。さらに試験時間が長期化すると、腐食の進展は Pd 濃化部に到達するが、ここでは 20 at% 弱程度にまで Pd が濃化しており、腐食の進展が劇的に抑えられていることが Fig. 3. 7(c)により示されている。それによって、接合部全体で剥離することはない、144 h 以降も接合強度が一定以上維持されていると考えられる。IMC 中への Pd 濃化に伴う腐食抑制に関しては、Cu-Al IMC 腐食耐性の向上[6]、Cu 及び Al の相互拡散の抑制[7]と断面組織解析及び化学モデルシュミレーションに基づく考察があるが、本研究でも電気化学測定に基づき考察する。また、PCC-1 では試験時間が長期化したとしても部分的な接合が維持されていることから、導通が保たれて、電気抵抗の上昇が確認されなかったと推定される。一方、Fig. 3. 6(g)及び Table 2.2 point 6 及び 7 に示すように、PCC-2 は PCC-1 と比較して、接合部の Pd 分布だけでなくその存在量も 5 at%前後と均一である。そのため、Fig. 3. 7(e)及び(b)に示すように、腐食の進展は緩やかではあるが、接合の外周部から徐々に進展し、それに伴い接合強度も低下している。

ベア Cu 及び Pd が FAB 表面上で均一に分布することができる PCC ワイヤ(本研究での PCC-2 に対応)の高温高湿環境での接合信頼性を評価する場合、電気抵抗の増加及び接合強度の変化のいずれの手法によっても優劣を正しく判断することができる。しかしながら、FAB 中の Pd が FAB 先端まで到達せず、さらに Cu/Al 接合部に Pd が高濃度に局在化する PCC ワイヤ(本研究での PCC-1 に対応)では、Cu/Al 接合部の IMC の

大部分で腐食が進行し、接合強度が初期の半分以下に低下しても、電気抵抗の変化がみられないことが明らかとなった。これは部分的に Pd が高濃度に分布していることで、その領域の腐食進展が劇的に抑えられ、導通は保たれたからである。Cu ワイヤの車載用半導体適用を目的として作成された要求規格 AEC-Q006[8]では、信頼性試験後の電氣的なオープン/ショート/電気抵抗の増加による判定に加え、試験前後での Cu ボール/Al 電極接合部の接合強度変化を評価方法として追加している。本研究結果に基づくと、接合強度測定は Cu/Al 接合部 IMC の腐食進展に大きな影響を与える IMC 中での Pd 分布及び濃化量が異なる PCC ワイヤを評価したとしても、早期に Cu/Al 接合部の不良を検知し、さらに接合部に発生している腐食の進展と接合強度低下との相関を確認することができるため、有効な測定手法が追加されたといえる。

3.4.2 電気化学測定結果に基づく IMC への Pd 添加による腐食抑制メカニズム

高温高湿環境下における Cu-Al IMC 中に存在する Pd の基礎的な役割に関する知見を得るために、Cu-Al IMC を模擬したバルクサンプルの電気化学的特性評価を実施した。高温高湿環境下における Cu ワイヤ/Al 電極接合の不良過程は、これまで報告された研究によって反応式に多少の違いがみられるものの、Cu リッチな Cu_9Al_4 が封止樹脂中に含まれる塩化物イオンとの反応を伴う腐食を生じ、腐食生成物として Al 酸化物が生成するとの報告が多数ある[6, 12-15]。また、本研究第 2 章で述べたが、ベア Cu ワイヤ/Al 電極接合部でも高温高湿環境下で Cu_9Al_4 の腐食が確認されている。そこで電気化学測定用のバルクサンプルは Cu_9Al_4 及び $(\text{Cu}+5\text{wt}\%\text{Pd})_9\text{Al}_4$ を目標組成として作製した。Figure 3.8 に示すように、XRD では両サンプルとも Cu_9Al_4 に一致する回折ピークを示したが、その回折強度はサンプル間で異なっている。この理由として、バルクサンプルをアーク溶解後、徐冷により凝固させて作製し、バルクの状態で XRD を実施したため、測定領域における結晶粒数が少なく、それによって回折強度に偏りが生じたためであると考えられる。 Cu_9Al_4 及び $(\text{Cu}+5\text{wt}\%\text{Pd})_9\text{Al}_4$ の自然電位及び分極特性は、Pd 添加により自然電位がわずかに高電位側にシフトしたが、両者に大きな違いがあるとは言えない。しかしながら、定電位分極における電流密度の時間変化は両者で明らかな違いが観察されている。Cu の分極曲線より、Cu アノード約溶解は 0 V (vs.

Ag/AgCl)以上で発生するため、本測定を実施した-0.1 V 及び-0.05 V における電流密度の増加は Al の溶解: $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$ に伴うものである。Figure 3. 12(a)及び(b)に Cu_9Al_4 及び $(\text{Cu}+5\text{wt}\%\text{Pd})_9\text{Al}_4$ の測定時のサンプル表面の模式図をそれぞれ示す。Pd を含まない Cu_9Al_4 では母材からの Al の溶解に伴い電流密度が上昇するが、Pd を含む $(\text{Cu}+5\text{wt}\%\text{Pd})_9\text{Al}_4$ では Al が優先的に溶解することに伴い、Pd が母材表面に残され、徐々に Pd 濃化層を形成することによって、その後の Al の溶解を防止していると考えられる。本研究第 2 章 4 節では高温高湿試験後、Cu/Al 接合部の断面微細組織解析に基づき、接合部での IMC 腐食の進展過程を考察した。要約すると以下の通りである。Cu/Al 接合の最外周部では Al スプラッシュの発生に伴い、封止樹脂が十分に流れ込まず、微小な空隙が形成され、水分や不純物が侵入しやすい腐食環境が作られる。それに伴い、接合部に生成している Cu_9Al_4 からは Cu よりも卑な Al が優先的に溶解する。電気化学測定結果から得られた結果及び考察に基づくと、PCC ワイヤでは Cu_9Al_4 中に Pd 含まれているため、初期は Al が選択溶解するものの、その表面では徐々に Pd 濃化層が形成され、Al の溶解が抑えられると推定される。

本研究では高温高湿環境を模擬したバルクサンプルでの電気化学測定により、Cu ワイヤへの Pd 被覆による改善メカニズムに関して、腐食進展過程での Pd 濃化層の形成、腐食進展の遅延という新たな知見を得ることができた。今後、電気化学測定後のバルクサンプルの表面での Pd の存在状態を AES (Auger Electron Spectroscopy) 等で詳細解析する必要があると考える。

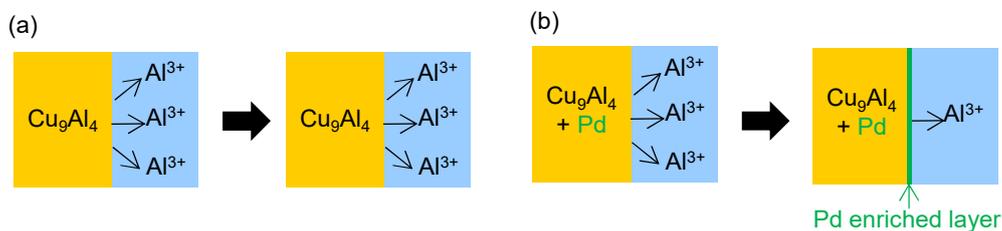


Fig. 3. 12 定電位分極電流測定時のサンプル表面を示す模式図。(a) Cu_9Al_4 、(b) $(\text{Cu}+5\text{wt}\%\text{Pd})_9\text{Al}_4$

3.5 まとめ

本章ではベア Cu ワイヤと異なる製造条件で作製された 2 種類の PCC ワイヤを用いて、bHAST 後の接合信頼性を評価した。評価・判定には電氣的な抵抗値の変化及び接合強度変化を用い、両者の結果の相関について考察した。また、高温高湿環境での Cu-Al IMC 中に存在する Pd の基礎的な役割に関する知見を得るため、HAST を模擬した環境でバルクサンプルによる電気化学測定を実施し、Cu-Al IMC への Pd 添加による接合信頼性改善メカニズムについて考察した。それによって以下の結果が得られた。

- (1) Pd 被覆 Cu ワイヤの信頼性評価において、アーク放電により形成された FAB 中の Pd がその表面で不均一に分布にしていた場合、高温高湿試験後に電気抵抗上昇のみで優劣を評価しようとする、正しい判定ができないことがわかった。これは、Cu/Al 接合部において局所的に Pd 高濃度濃化部が形成されるため、その領域では腐食の進展が著しく抑えられ、結果として電氣的には部分的な導通が保たれるためである。
- (2) Cu ボール/Al 電極接合部信頼性の接合強度を用いた評価結果と、Cu/Al 接合部に発生している IMC 腐食の進展状況とに良い相関が確認された。接合強度評価は破壊試験であり、封止樹脂除去の工程が必要であるが、初期の不良を判定するうえで、必須な評価方法であることが明らかとなった。
- (3) 高温高湿環境を模擬した電気化学測定結果を解析したところ、Cu₉Al₄中に Pd が含まれている場合、腐食過程で表面に Pd 濃化層が徐々に形成され、腐食の進展が抑制されることが明らかとなった。実際の PCC ワイヤボンディング接合部においても同様の過程で腐食の進展が抑制されるとし、PCC ワイヤのベア Cu ワイヤに対する技術的優位性を示すことができた。

[第3章の参考文献]

- [1] H. Xu, C. Liu, V. V. Silberschmidt, S. S. Pramana, T. J. White and Z. Chen: A re-examination of the mechanism of thermosonic copper ball bonding on aluminum metallization pads, *Scripta. Mater.* **61** (2009) 165-168
- [2] S. Murali, N. Srikanth: An analysis of intermetallics formation of gold and copper ball bonding on thermal aging, *Mat. Res. Bull.* **38** (2003) 637-646
- [3] T. Uno: Enhancing bondability with coated copper bonding wire, *Microelectron. Reliab.* **51** (2011) 88-96
- [4] P. Liu, L. Tong, J. Wang, L. Shi and H. Tang: Challenges and developments of copper wire bonding technology, *Microelectron. Reliab.* **52** (2012) 1092-1098
- [5] H. Xu, I. Qin, H. Clauberg, B. Chylak and V. L. Acoff: Behavior of palladium and its impact on intermetallic growth in palladium-coated Cu wire bonding, *Acta. Materialia.* **61** (2013) 79-88
- [6] T. Uno: Bond reliability under humid environment for coated copper wire and bare copper wire, *Microelectron. Reliab.* **51** (2011) 148-156
- [7] H. Abe, D. C. Kang, T. Yamamoto, T. Yagihashi, Y. Endo and H. Saito: Cu wire and Pd-Cu wire package reliability and molding compounds, *Proc. 2012 IEEE 62nd Electronic Components and Technology Conf.*, 2012
- [8] Automotive Electronics Council (AEC): AEC-Q006
- [9] L. J. Tang, H. M. Ho, W. Koh, Y. J. Zhang, K. S. Goh, C. S. Huang and Y. T. Yu: Pitfalls and solutions of replacing gold wire with palladium coated copper wire in IC wire bonding, *Proc. 2011 IEEE 61st Electronic Components and Technology Conf.*, 2011
- [10] H. Crauberg, B. Chylak, N. Wong, J. Yeung and E. Mike: wire bonding with Pd-coated copper wire, *Proc. 2010 IEEE Components, Packaging and manufacturing Technology Conf.*, 2010
- [11] M. Ching and K. Lee: Influence of nitrogen and forming gas towards palladium coated copper wire, *Proc. 2011 IEEE 13th Electronics Packaging Technology Conf.*, 2011
- [12] P. Su: An evaluation of effects of molding compound properties on reliability of Cu wire components, *Proc. 2011 IEEE 61st Electronic Components and Technology Conf.*, 2011
- [13] P. Su: An evaluation of effects of molding compound and substrate material properties on

reliability of Cu wire BGA components, Proc. 2012 IEEE 62nd Electronic Components and Technology Conf., 2012

[14] C. L. Gan, E. K. Ng, B. L. Chan, U. Hashim and F. C. Classe: Technical barriers and development of Cu wirebonding in nanoelectronics device packaging, J. Nanomater. **2012** (2012) 7

[15] C. L. Gan, E. K. Ng, B. L. Chan, F. C. Classe, T. Kwuanjai and U. Hashim: Wearout reliability and intermetallic compound diffusion kinetics of Au and PdCu wires used in nanoscale device packaging, J. Nanomater. **2013** (2013) 9

第4章 車載半導体デバイス用途におけるCuワイヤの接合信頼性

4.1 緒言

近年、自動車の電子化への流れに伴い、自動車1台当たりの半導体搭載数は増加傾向にある。当然のことながら、個々の半導体はたとえ半導体搭載数が増加したとしても、高温、高湿、振動などをともなう厳しい使用環境においても人命を預かる必要があるため、半導体の故障率は限りなくゼロに抑えなければならない。従って、車載用電子部品にはスマホやテレビといった情報・通信機器用途の半導体と比較して高い品質及び信頼性が求められることは明らかであろう。車載用電子部品の環境ストレス試験(AEC-Q100、AEC-Q006)では、グレードにより保証温度が区分され、各グレードにあわせた環境ストレス試験の条件、評価判定時間が設定されている[1、2]。半導体動作時の保証温度が最も高いグレード 0 (-40℃～150℃)では、高温条件における長期的な信頼性を判断する HTSL (High Temperature Storage Life)試験にて、175℃の熱処理条件において1000 hの高温・長期間の条件が設定されている。

これまで、車載用半導体のパッケージング技術では高い化学的安定性を持つ金(Au)ワイヤが使われてきたが、自動車1台あたりの半導体搭載数の増加に伴い、民生用情報・通信機器半導体で広く普及しているPd被覆Cu (PCC)ワイヤへの代替が期待されている。しかしながら、上記言及した通り、環境ストレス試験の高温長期化に伴い、これまで民生用半導体用途での環境ストレス試験では発現しなかったPCCワイヤ特有の不良が報告されてきている[3、4]。Krinkeら[3]はHTSL試験175℃×2200 h後PCCワイヤにおけるウェッジ接合部の接合強度低下を報告している。ウェッジ接合部のSEM断面解析より、Pd被覆層が部分的に欠落した直下のCu芯材中にボイドが発生していることを確認している。さらに、Krinkeらは樹脂封止をせずにHTSL試験を実施した場合でも、同様のボイドが発生するとし、このボイドは熱のみをドライビングフォースとし、芯材CuがPd被覆層表面に拡散した結果、ボイドが生成するとのメカニズムを提案している。一方、Leeら[4]はウェッジボンディング工程でPd被覆層が部分的に剥がれ、Cuが周辺雰囲気露出することで、Pd/Cuのガルバニ電池が形成、Cuの優先的な腐食が起こると報告している。またLeeらはこの反応はドライな環境でも

進行し得ると述べている。さらに両研究ともに、ベア Cu では同様の不良は発生しないことを報告している。

以上近年報告されている高温環境下における PCC ワイヤの不良を 2 件紹介した。しかしながらこれらの不良メカニズムに関する統一的な見解は得られていない。PCC ワイヤの車載半導体パッケージへの適用に際し、不良メカニズムに関する知見を得ることは、今後の材料設計を行う上で、非常に重要である。また、半導体素子、ボンディングワイヤは通常樹脂で封止されている。この封止樹脂はエポキシ樹脂を主成分に、シリカやアルミナ等の充填剤を加えた熱硬化性成形材料で、主に半導体を光、熱及び湿度等の外部環境から保護する目的として使用されている。さらに封止樹脂には、硬化促進剤、離型剤、難燃剤等の添加物が多数種配合されている。175 °C 以上の環境ストレス試験では樹脂のガラス転移温度にも近づくため、これら添加物がボンディングワイヤに与える影響も考慮する必要がある。本章では HTSL 試験条件の変更、並びに封止樹脂有無により試験を行い、PCC ワイヤにおいて高温環境で発生する Cu ボイド発生に影響を与えている要因を特定するとともに、その不良メカニズムを明らかにすることを目的とした。

4.2 実験方法

4.2.1 パッケージ作製及び HTSL 試験

本研究では直径 $\phi 18 \mu\text{m}$ のベア Cu ワイヤと PCC ワイヤを用いた。テストチップは TEG (Test Element Group) を使用し、パッケージタイプは 144pin QFP (Quad Flat Package) とした。通常、完成したパッケージは一つの電子回路になっているが、TEG は一つのチップ上に複数の回路を有することを特徴とし、不良箇所の特定や特性評価がしやすいように作られたダミーチップである。リードフレームの表面には安定した信頼性を確保することのできる Ni/Pd/Au めっき処理品を選択した。TEG 上 Al 電極の組成は Al-1 wt%Si-0.5 wt%Cu、厚みは $1.5 \mu\text{m}$ とした。ワイヤボンディングには一般的な全自動ワイヤボンダ装置 (ProCu、Kulicke & Soffa 製) を用いた。ワイヤボンディングされたサンプルは汎用の樹脂を用いて封止した。その後、樹脂を完全に硬化させるため 180 °C で 4 h の熱処理を実施した。その後、温度は 150 °C、175 °C または 200 °C の HTSL 試験に供した。試験時間は 1000 h を上限とした。また、ワイヤボンディング

したサンプルの一部は、樹脂封止をせずに、大気及び真空中にて 200 °C×100 h の HTSL 試験を実施した。試験後のウェッジ接合部の強度をプル試験 (Dage4000plus、Nordson 製)により測定した。プルテストは専用の鉤状フックをウェッジ接合部近傍のワイヤ直下に配置し、上側に引っ張り上げることでその接合強度を測定する手法である。樹脂封止したサンプルではプル試験のために、樹脂を除去する必要がある。まず、レーザーIC オープナー (PL101、Nippon Scientific 製)を用いてボール及びウェッジ接合直上までを露出し、その後、室温で混酸により樹脂を溶解し、接合部まで含めワイヤを完全に露出した。

4. 2. 2 HTSL 試験後の組織解析

HTSL 試験後、微細組織解析のための断面サンプルは研磨時のダメージを最小限にするため、クロスセクションポリッシャ (IB-19150CP、日本電子製)を用いた Ar イオンスパッタリングにより作製した。組織解析は EDS 検出器 X-Max^N (Oxford instruments 製)を装備した FE-SEM JSM-7800F (日本電子製)を用いた。

4. 2. 3 封止樹脂の分析

加圧抽出により封止樹脂から放出される Cl⁻及び SO₄²⁻を定量分析した。また、高温環境で樹脂から発生するアウトガスを、二つの手法を用いて分析した。以下にそれらの手法を示す。

① 加圧抽出分析

凍結粉砕した封止樹脂をガラス容器に約 1 g 採取し、さらに純水 10 mL 注入して密閉した後に 125°C×20 h の条件で加圧抽出を行った。放冷後、回収した抽出液の上澄み液中に含まれる Cl⁻及び SO₄²⁻濃度をイオンクロマトグラフを用いて測定した。

② アウトガス分析-1

凍結粉砕した封止樹脂 1 g をガラスチャンバーに入れ、加熱オーブン内でガスを通気しながら室温から 250 °Cまで昇温後、計 10 h 等温保持した。樹脂から発生したガスを吸収液 (過酸化水素水)を充填したインピンジャーに捕集した。Figure 4. 1 にこのガス捕集プロセス概略図を示す。サンプリング後の吸収液をイオンクロマトグラフで

測定し、Cl⁻及び SO₄²⁻濃度を算出した。分析値は封止樹脂単位質量あたりの発生量(μg/g = wtppm)として算出した。まず、目的成分濃度 (μg/mL)に吸収液量 (mL)を乗じ、吸収液に捕集された目的成分質量 (μg)を求め、サンプル量 (g)で除することで計算した。

③ アウトガス分析-2 (昇温脱離ガス分析法)

昇温時、封止樹脂からの水蒸気及び酸素の放出を質量分析法により測定した。粉碎した樹脂約 2 g を石英ボードに載せて装置内に装入し、2 h 排気を行った後に、測定に供した。測定温度範囲は室温～200℃とし、昇温速度は 100 °C/h (1.66 °C/min)とした。測定開始時の初期圧力は約 4×10⁻⁶ Pa であった。ガス質量分析には四重極質量分析計 (M201QA-TDM、アネルバ社製)を用いて行った。

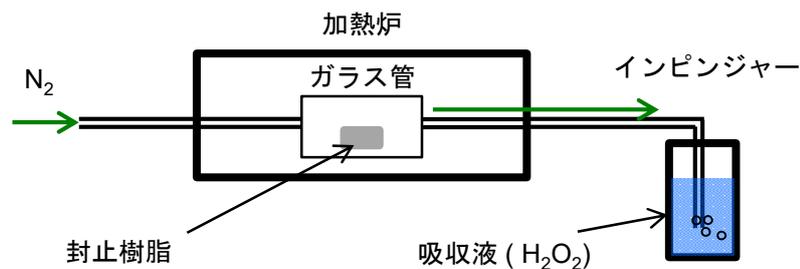


Fig. 4. 1 封止樹脂からのガス捕集プロセス概略図

4. 3 実験結果

4. 3. 1 樹脂封止有り HTSL 試験前後での接合強度及び組織変化

Figure 4. 2 に 150 °C、175 °C 及び 200 °C HTSL 試験後の、ベア Cu 及び PCC ワイヤ ウェッジ接合部の接合強度変化を示す。150 °C、1000 h 経過後ではいずれのワイヤにも接合強度の低下は確認されなかった。しかしながら、175 °C 及び 200 °C、1000 h 経過後では、PCC ワイヤのウェッジ接合強度のみが低下したが、ベア Cu の接合強度は顕著な低下が確認されなかった。また、PCC ワイヤにおける接合強度低下は 175 °C よりも 200 °C の熱処理条件の方が顕著であった。Figure 4. 3 に 150 °C 及び 200 °C HTSL 試験後の、ベア Cu 及び PCC ワイヤ ウェッジ接合部の表面 SEM 像を示す。両ワイヤとも 150 °C、1000 h 経過後では平滑な表面を維持していたが、Fig 4. 3(d)中の白矢印

で示すように、200 °C、1000 h 経過後の PCC ワイヤウェッジ接合部では、ワイヤ中に空隙が生じていた。Figure 4. 4 に 200 °C、1000 h 経過後 HTSL 試験後の PCC ワイヤウェッジ接合部断面 SEM 像及び EDS 法により取得した元素マッピング像を示す。Figure 4. 4(d)中の白矢印で示す領域では Pd が不均一に分布していた。Pd が不均一に分布している領域直下では fig. 4. 4(a)に示すように Cu 芯材に粗大なボイドが観察された。また、ボイドが発生している箇所に対応して S が検出された (Fig. 4. 4(c))。

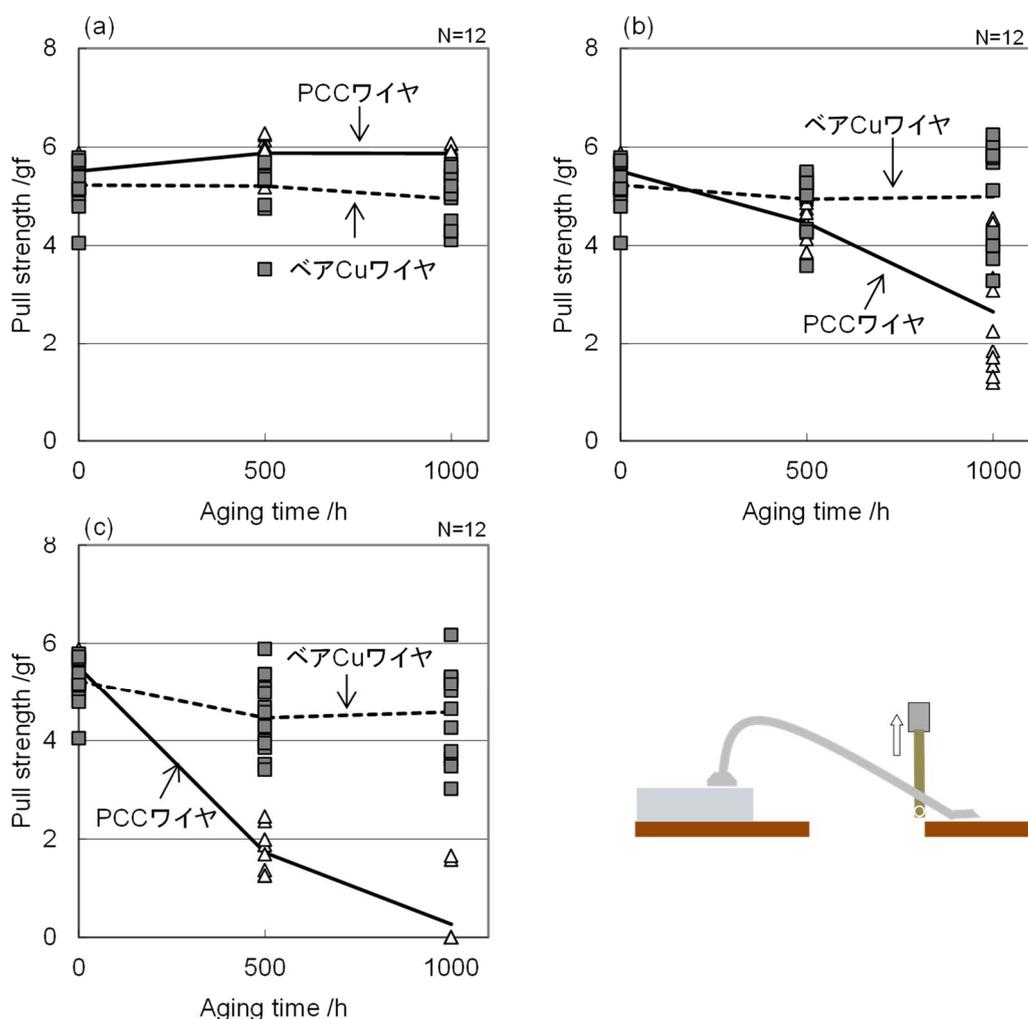


Fig. 4. 2 ベア Cu ワイヤ及び PCC ワイヤにおける HTSL 試験後の接合強度変化

(a) 150 °C、(b) 175 °C、(c) 200 °C

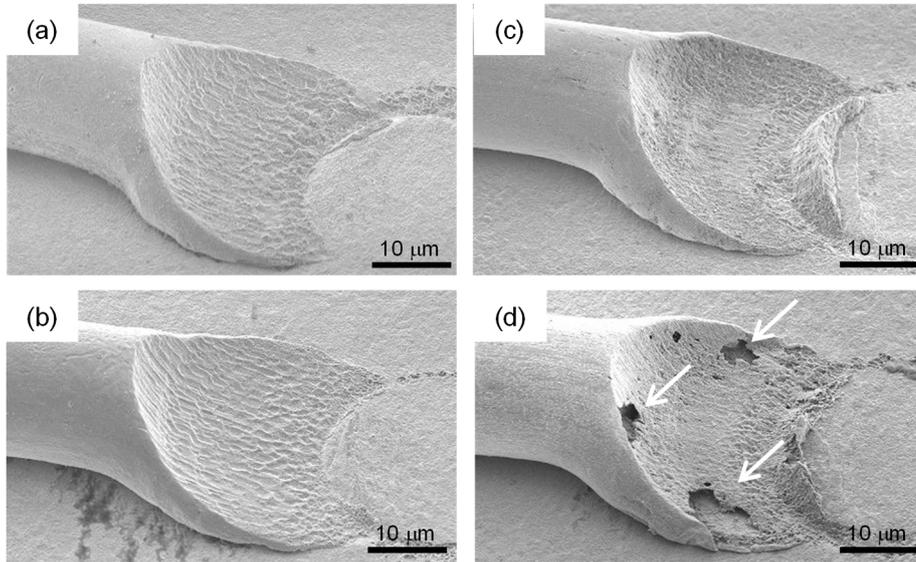


Fig. 4. 3 ベア Cu ワイヤ及び PCC ワイヤにおける HTSL 試験後のウェッジ接合部表面 SEM 像、(a) ベア Cu ワイヤ: 150 °C × 1000 h、(b) ベア Cu ワイヤ: 200 °C × 1000 h、(c) PCC ワイヤ: 150 °C × 1000 h、(d) PCC ワイヤ: 200 °C × 1000 h

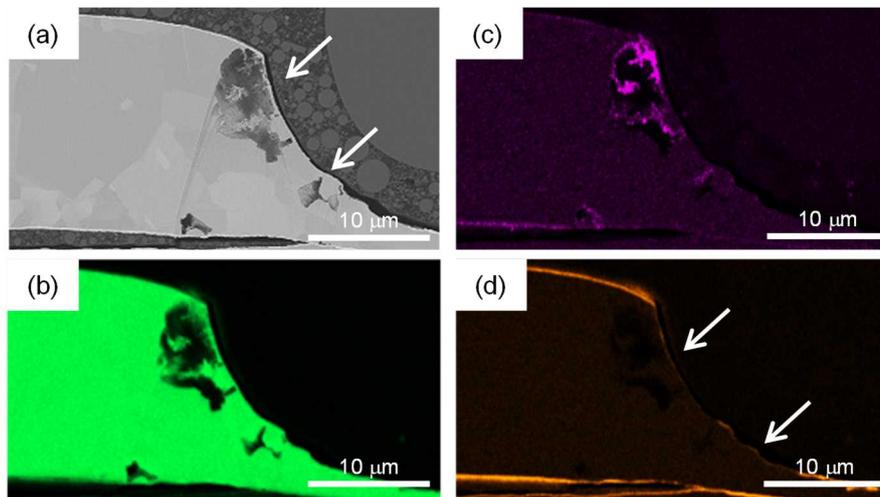


Fig. 4. 4 PCC ワイヤにおける 200°C × 1000 h HTSL 試験後のウェッジ接合部断面 SEM 像及び EDS 法による元素マッピング像、(a) SEM 像、(b) Cu の元素分布、(c) S の元素分布、(d) Pd の元素分布

4.3.2 樹脂封止無し HTSL 試験後組織

Figure 4.5 に HTSL 試験前後のワイヤ表面反射電子 SEM 像を示す。HTSL 試験はワイヤボンディング後、樹脂で封止することなく、大気及び真空 (<1Pa) で実施した。表面観察は Krinke ら[3]の研究との比較のため、ウェッジ接合部から離れた領域におけるワイヤ表面で実施した。Figure 4.5(b)に示すように、大気中 HTSL 試験後の表面性状はベア Cu ワイヤでは試験前と比べて凹凸が激しくなっていた。一方、Fig. 4.5 (e)に示すように同様の条件下において PCC ワイヤでは部分的に丸い黒色のコントラスト領域がワイヤ長手方向につらなって確認された。黒色コントラスト以外の領域は、試験前の表面組織を維持していた。Figure 4.5 (c)及び(f)に示すように、HTSL 試験を真空中で実施した後の両者のワイヤ表面は試験前と変わらない組織を有していた。Figure 4.6 に大気中 200 °C で 100 h HTSL 試験後のベア Cu ワイヤ及び PCC ワイヤ表面近傍断面 SEM 写真及び EDS マッピングを示す。なお、PCC ワイヤは Fig. 4.5(e)で観察された黒色コントラスト部を狙い断面加工した。Figure 4.6(a)に示すように、ベア Cu ワイヤでは空隙を挟んだ二層構造となっており、ワイヤ表面側に対応する空隙の上側の層では O がほぼ全領域で検出された (Fig. 4.6(b))。Cu 芯材側に対応する空隙の下側の層では表面から 100 nm 程度の深さで O が検出され、それ以降の深さでは O は検出されなかった。一方、PCC ワイヤでは Fig. 4.6(d)に示すように半球状の生成物が形成し、その直下では黒矢印及び Fig. 4.6(g)で示される Pd 層の部分的な欠落が確認された。さらにその Pd 層の欠落部直下では粗大なボイドが生成していた。半球状の生成物は Cu 及び O で構成されており、半球の外側ほど Cu に対する O の強度が高かった。

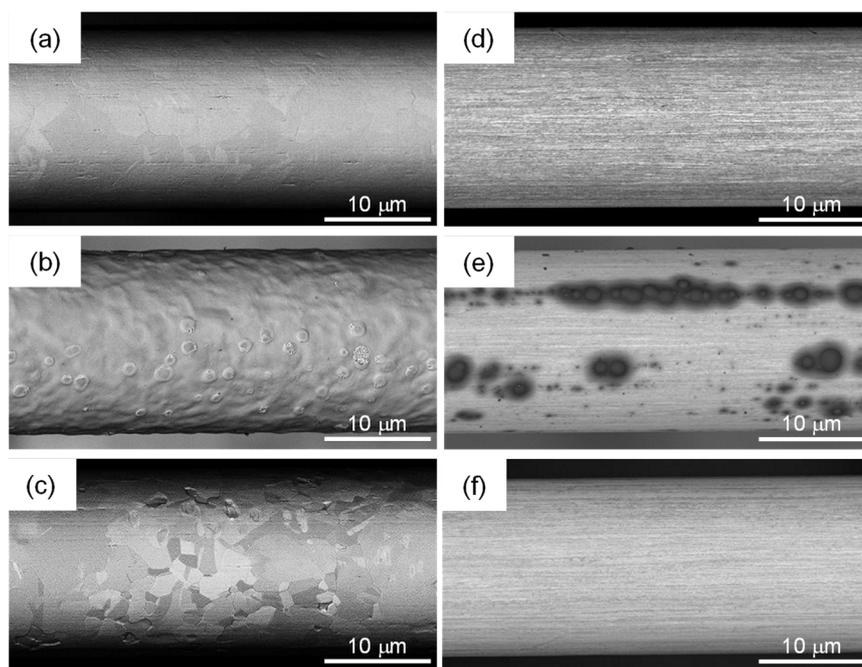


Fig. 4.5 ベア Cu ワイヤ及び PCC ワイヤにおける HTSL 試験前後のワイヤ表面 SEM 像、
 (a) ベア Cu ワイヤ: 初期、(b) ベア Cu ワイヤ: 大気中 200 °C × 100 h、(c) ベア
 ワイヤ: 真空中 200 °C × 100 h、(d) PCC ワイヤ: 初期、(e) PCC ワイヤ: 大気中
 200 °C × 100 h、(f) PCC ワイヤ: 真空中 200 °C × 100 h

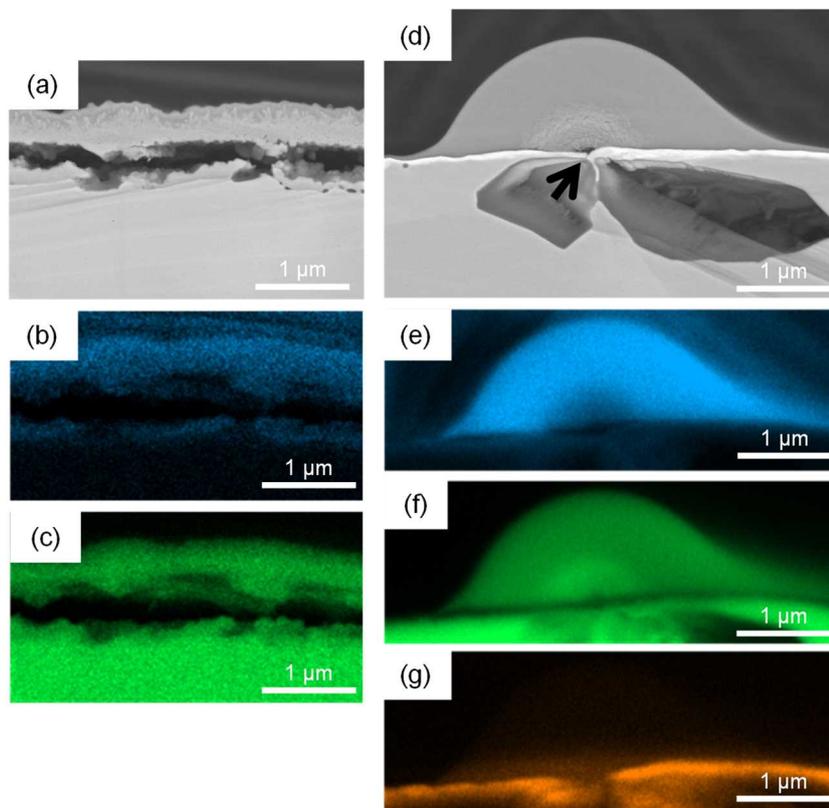


Fig. 4. 6 ペア Cu ワイヤ及び PCC ワイヤにおける 200 °C × 100 h HTSL 試験後のワイヤ断面 SEM 像及び EDS 法により取得した元素分布、(a) ペア Cu ワイヤ: SEM 像、(b) ペア Cu ワイヤ: O 分布、(c) ペアワイヤ: Cu 分布、(d) PCC ワイヤ: SEM 像、(e) PCC ワイヤ: O 分布、(f) PCC ワイヤ: Cu 分布、(g) PCC ワイヤ: Pd 分布

4. 3. 3 封止樹脂の分析結果

Table 4. 1 に加圧抽出法及びアウトガス捕集イオンクロマト分析により定量した Cl⁻及び SO₄²⁻濃度を示す。加圧抽出分析 (121 °C × 20 h)法において、SO₄²⁻は検出下限以下、Cl⁻は 3 wtppm と定量された。一方、アウトガス捕集イオンクロマト分析により定量された SO₄²⁻濃度は温度の上昇とともに増加した。175°C及び 200°Cにおける SO₄²⁻濃度は、150°Cでの濃度のそれぞれ約 10 倍、24 倍であった。一方、Cl⁻濃度については 200 °Cまで検出限界以下 (<1 wtppm)であり、250 °Cでのみ検出された。Figure 4. 7 に室温～200 °Cまでの昇温過程で封止樹脂から放出された H₂O (m/z = 18 及び O₂ (m/z = 32)の単位質量当たりの質量スペクトル強度を示す。H₂O の強度は 40 °C付近から上昇

し始め、120 °C及び170 °C付近にわずかなショルダーを形成しながら、200 °Cにかけてさらに上昇していた。O₂の強度は150 °C付近から上昇し始め、200 °Cまで上昇し続けた。

Table 4. 1 加圧抽出法及びアウトガス捕集イオンクロマト分析結果

	加圧抽出 (wtppm)	アウトガス分析 (wtppm)			
		150 °C	175 °C	200 °C	250 °C
SO ₄ ²⁻	<1	0.5	4.7	12.0	180.0
Cl ⁻	3	<1	<1	<1	12.0

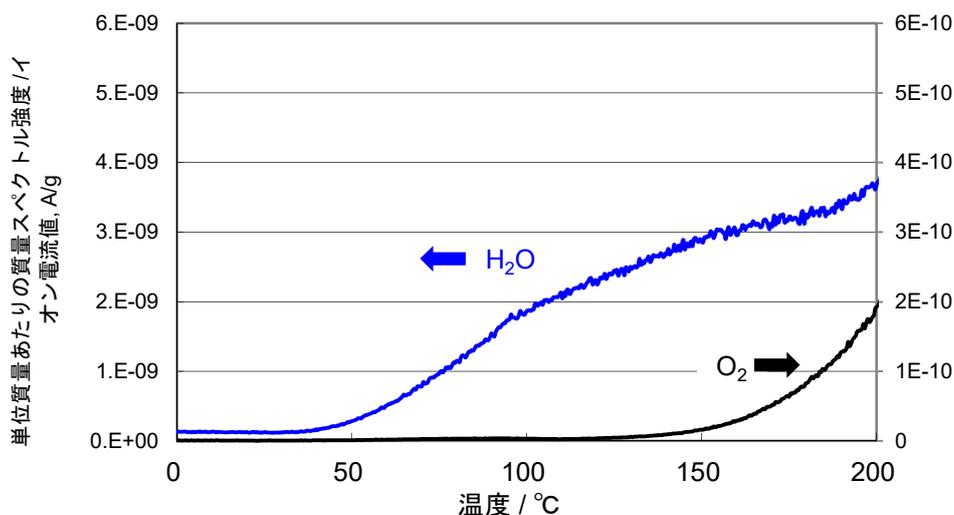


Fig. 4. 7 室温～200 °Cまでの昇温過程で封止樹脂から放出された H₂O (m/z = 18)及び、O₂ (m/z = 32)の単位質量あたりの質量スペクトル強度

4. 4 考察

近年報告されている高温環境下での PCC ワイヤウェッジ接合部における不良に関して、そのメカニズムを明らかにするため、HTSL 試験での試験温度変更および樹脂

封止有無、さらに高温環境で封止樹脂から放出される元素について解析した。Figure 4. 2(a)に示したように樹脂封止有の場合、150 °C×1000 hでの HTSL 試験後、PCC ワイヤでウェッジ接合部の強度低下は確認されない。一方、Fig. 4. 2(b)及び(c)に示したように試験温度が 175 °C、200 °Cと高くなるにつれ、PCC ワイヤのウェッジ接合部強度が顕著に低下している。この強度低下は Fig. 4. 3(d)及び Fig. 4. 4(a)に示したように HTSL 試験中に形成された Cu 芯材中のボイド生成に起因したと推定される。ボイドが外部雰囲気の影響を受けて形成されたかどうかを検討するために、ワイヤボンディング後、樹脂封止なしで大気中及び真空中にて HTSL 試験を実施した。PCC ワイヤでは大気中 200 °C×100 h の HTSL 試験後のワイヤ表面に半球状の生成物が確認され、その直下では Pd 層の欠落、さらに Cu ボイドの形成が確認された (Fig. 4. 5(e)及び Fig. 4. 6(d))。この結果は Krinke ら[3]が報告した hillock の形成及びその直下での Cu ボイド形成と一致している。しかしながら、Fig. 5. (f)に示すように同一条件下となる 200 °C×100 h の HTSL 試験を真空中で実施すると、PCC ワイヤ表面には半球状生成物の形成は観察されず、試験前と同等の表面性状を有していた。Krinke らは Cu ボイド形成のメカニズムとして、高温環境下で芯材 Cu が Pd 層欠落部を通して Pd 層表面に拡散することで Cu 芯材にボイドが形成すると提案している。さらに、拡散した Cu は半球状の Cu 酸化物 (hillock)を形成し、そのドライビングフォースは熱のみであるとしている。この過程で Cu ボイドが形成するならば、本研究で実施した真空中での HTSL 試験後でも PCC ワイヤ表面に同様の半球状生成物が生成するはずである。また、ベア Cu ワイヤでは Fig. 4. 5(b)に示したように大気中での HTSL 試験後のワイヤ表面性状は凹凸が増加したのみであったが、Fig. 4. 6(a)-(c)に示したように断面解析によりワイヤ全体の最表面近傍で Cu 酸化物が形成し、さらに酸化物層内で割れが発生していることが明らかになった。一方、PCC ワイヤでの Cu 酸化物(hillock)形成は Pd の欠落が発生している領域のみに限られている。

次に、樹脂封止されたワイヤ部及びウェッジ接合部の高温環境における状況について考察する。一般的に PCC ワイヤは最終製品の線径よりも太い線径において Pd 被覆層が成膜され、その後ダイスを用いて伸線加工される。最終線径での Pd 被覆層は数 10 nm と薄いため、伸線加工における Pd 被覆層への微小なダメージ、ピンホールの発生は避けることができない。また、ウェッジ接合ではセラミックス製のキャピラリと呼ばれる専用のツールを用いて、ボンディングワイヤに超音波と荷重を印加して外部

端子に圧接する。従って、接合過程で PCC ワイヤの Pd 被覆層が部分的に剥離する。その領域は Fig. 4. 4(a)及び(c)中に示した白矢印部に対応する。ところで、Fig. 4. 7 に示したように高温環境にて封止樹脂からのアウトガス、すなわち水蒸気及び酸素の放出が昇温脱離ガス分析で確認された。特に、本研究での HTSL 試験温度である 150 °C 以上でこれらの放出が顕著になっている。また、Table 4. 1 に示したように高温環境下では従来技術である加圧抽出法では検出されなかった SO_4^{2-} が、本研究にて新たに実施したアウトガス捕集およびイオンクロマト分析により、封止樹脂から放出されることが明らかとなった。封止樹脂中の S 化合物は、半導体パッケージを構成するリードフレーム等の金属と、封止樹脂との密着性を向上する目的で添加される場合がある[5]。以上の実験結果に基づくと、高温環境下における PCC ワイヤでの Cu ボイド発生は以下のメカニズムに基づくと推定される。また、その模式図を Fig. 4. 8 に示す。

- (a) PCC ワイヤにおいて伸線加工及びウェッジ接合工程において Pd 層が一部欠落し、下地の Cu が露出。
- (b) 高温環境下において封止樹脂から H_2O と O_2 及び S 化合物が放出され、結露して水膜が生じ、Cu 露出部と Pd 層とを電気化学的に接続する。
- (c) 酸素還元によるカソード反応は Cu 及び Pd 両者の表面で起こるが、Cu の方が Pd よりも卑であるため、アノード反応により下地 Cu が選択的に溶解する。
- (d) Cu ボイドが深くなるにともない、最深部では Cu^{2+} が濃化して加水分解により pH が低下する。さらに、アウトガスとして樹脂から放出された S 系ガスが水膜に溶解して SO_4^{2-} を生じる。さらに SO_4^{2-} が Cu ボイド内で濃化して硫酸を生成し、酸化膜の生成を妨げることにより Cu の溶解を加速させ、Cu ボイドが粗大化する。

Nakamura ら[6]は SO_4^{2-} を 100、500、1000 及び 10000 ppm 含む水溶液中での Cu の分極曲線を測定している。いずれの濃度においてもアノード域において電流密度が一定な不働態域はなく、電極電位の上昇とともにアノード電流密度が連続的に増加する傾向を示し、 SO_4^{2-} の濃度の上昇とともに Cu のアノード溶解が加速すると報告している。

ところで、粗大なボイドが発生しているにも関わらず、それに見合う体積をもつ腐食生成物がボイド周辺に確認されない。一方、Figure 4. 6(d)に示すように、樹脂封止なしで HTSL 試験を実施した場合には、半球状の Cu 酸化物からなる腐食生成物が確認された。ウェッジ接合部近傍の樹脂中に Cu 酸化物が析出した領域は確認されな

ったが、アノード溶解した Cu^{2+} は封止樹脂中に拡散し、微細に分散して析出していると推測している。

一方、ベア Cu ワイヤの表面には銅の酸化膜が存在しており、全体的に表面での酸化還元反応が進行し難い。たとえ、ウェッジ接合によりワイヤ表面が損傷したとしても、銅の酸化物がすみやかに生成し、高温環境においても内部への局部腐食進展は起こり難いと考えられる。

Cu 局部腐食の大きな要因である PCC ワイヤ表面での Pd 層欠落はプロセス起因であり対策が難しい。他の要因である封止樹脂中の S 化合物を減らすことにより腐食反応の抑制が期待されるが、反面、リードフレーム等他の部材との密着性が低下してしまう。腐食性低減と密着性向上はトレードオフの関係にあるため、封止樹脂中の適切な S 化合物量の調整が必要である。次章では Cu 局部腐食抑制の PCC ワイヤ側からのアプローチとして、Cu 芯材への元素添加を実施し、その効果を評価する。

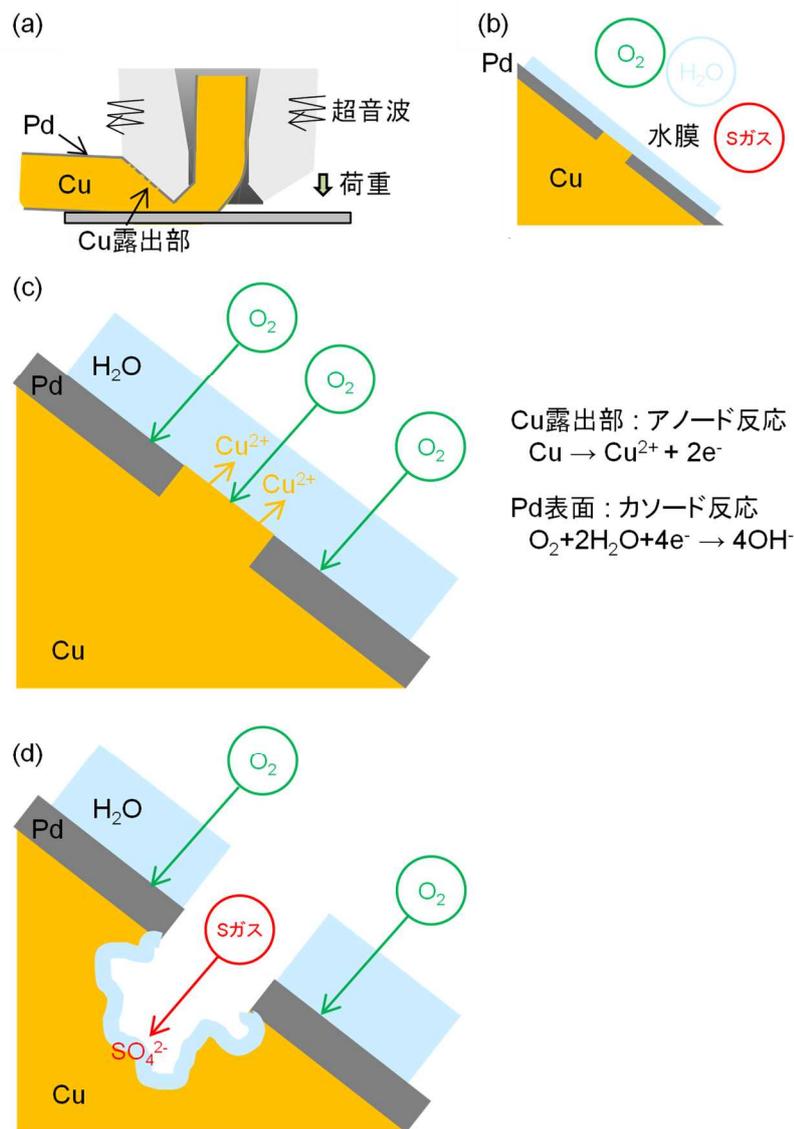


Fig. 4. 8 高温環境下における PCC ワイヤの Cu 局部腐食過程を示す模式図

4. 5 まとめ

本章では高温環境でこれまで報告されている PCC ワイヤの Cu ボイド発生に関して、HTSL 試験条件の変更、並びに封止樹脂がある場合と無い場合で試験を行い、その後の微細組織解析によりボイド発生に影響を与えている要因を特定するとともに、その不良発生メカニズムについて考察した。得られた結果を以下にまとめる。

- (1) 175 °C × 1000 h 及び 200 °C × 2000 h の HTSL 試験後の、PCC ワイヤではウェッジ接合強度の低下及び Cu 芯材中のボイド形成が確認された。一方、ベア Cu ワ

イヤでは接合強度の低下は確認されなかった。

- (2) ワイヤボンディング後に樹脂で封止した場合と、封止しない場合で HTSL 試験を実施し、その後の組織解析により、PCC ワイヤに観察される Cu ボイドは大気中でのみ発生し、真空中では発生しないことが明らかになった。高温環境における PCC ワイヤの Cu ボイドは O、水蒸気等の外部雰囲気の影響の影響によって生成することが分かった。
- (3) 150 °C以上の高温環境では封止樹脂中から O、水蒸気及び S 系化合物アウトガスの放出が顕著になることが明らかになった。
- (4) PCC ワイヤで発生する Cu ボイドは、ワイヤボンディング工程で発生する PCC ワイヤ中の Pd 層欠落部が、高温で発生する上記のアウトガスを含む腐食環境におかれ、Cu の局部腐食が発生した結果形成したと考えられる。

[第 4 章の参考文献]

- [1] Automotive Electronics Council (AEC): AEC-Q100
- [2] Automotive Electronics Council (AEC): AEC-Q006
- [3] J. C. Krinke, D. Dragicevic, S. Leinert, E. Friess and J. Glueck: High temperature degradation of palladium coated copper bond wires, *Reliab.* **54** (2014) 1995
- [4] C. C. Lee, T. A. Tran, V. Mathew, R. Ibrahim and P. Eu: Copper ball voids for Pd-Cu wires: Affecting factors and methods of controlling, *Proc. 2016 IEEE 66th Electronic Components and Technology Conf.*, 2016
- [5] 藤井磨永、宮脇正太郎、國枝大佳、松尾誠: EV・HEV 向け電子部品、電装品開発とその最新事例, 技術情報協会 (2018)
- [6] 中村法弘、今井八郎、福田敬則、明石正恒: 銅の模擬水溶液中での分極挙動に及ぼすアニオンの影響, *Materials Life* **9** (1997) 8-88

第 5 章 パラジウム被覆銅ワイヤへの元素添加が高温環境下での接合信頼性に与える影響

5.1 緒言

半導体パッケージ内のチップ上の電極と外部端子との間を接続する配線材料として数 10 μm の線径を有するボンディングワイヤが使用されている現状を、第 1 章で述べた。ここでは本章の議論で必要となる基本的な事項について、簡単にもう一度記載する。

ワイヤボンディング技術開発以降、ワイヤ材質として化学的に安定な金 (Au) が用いられてきたが、近年の Au 価格高騰を背景として、ボンディングワイヤの材質が Au ワイヤからパラジウム被覆銅 (PCC) ワイヤへ急速に置き換わっている産業界事情がある。PCC ワイヤはベア Cu ワイヤの課題とされる易酸化性、またアルミ (Al) 電極との接合部において生成する Cu-Al 金属間化合物 (IMC) の高温高湿環境における腐食等を解決できる長所を多数持つ。これらの特性について、前章までにその幾つかを記載してきた。現在では、PCC は、Au 代替として実用上問題ないとして産業界でも広く認知されている。

現状の PCC ワイヤはスマホやパソコンといった情報・通信機器 LSI 半導体用途が大半を占めており、今後は車載用半導体用途への展開が期待されている。車載用半導体は情報・通信機器 LSI 半導体と比較して高い動作保証温度が要求されるため、実験室での環境ストレス試験も高温長時間化されている [1, 2]。最近そのような環境下における PCC ワイヤ特有の不良が報告されており [3, 4]、本論文第 4 章でもその不良に影響を与える要因及びメカニズムについて言及した。その推定メカニズムを要約すると、ワイヤボンディング過程で PCC ワイヤ表面の厚さ数 10 nm の Pd 被覆層が欠落し、Cu 露出部が部分的に形成される。その後、高温環境において封止樹脂中から発生するアウトガスにより Cu 露出部周辺で腐食環境が形成され、Cu の局部腐食が進行するプロセスである。なお第一の要因であるワイヤボンディング時の Pd 被覆層の欠落、それに伴う Cu の部分露出は現状の工程では避けることが難しく、ボイド形成による接合強度低下のリスクから PCC ワイヤの 175 $^{\circ}\text{C}$ 以上における高温用途での使用には制限がある。

高温環境下における PCC ワイヤの腐食を抑制する一つの対策として、Cu 芯材への元素添加が挙げられる。Au ワイヤ及びメモリ用途で Au 代替が期待されている Ag ワイヤでは元素添加は一般的な材料設計として使われている。Au ボンディングワイヤは通常純度 4N で使用されるが、高温車載用途として用いる場合、Au-1 at%Pd の組成が使われている[5]。高温耐性を評価する HTSL (High Temperature Storage)試験において、添加した Pd は Au/Al 接合部に生成する IMC の耐食性を向上させるとしている。Ag ワイヤでは純度 4N で用いられることはなく、高温高湿環境下での Ag/Al 接合部 IMC の耐食性を向上させるために Pd や Au が 2~12 wt%程度添加されている[6-8]。一方、PCC ワイヤへの元素添加が高温環境での接合信頼性に与える影響を評価した研究はこれまでには例がない。PCC ワイヤでは高温高湿環境での接合信頼性向上に対し被覆 Pd がその役割を担っているためである。ボンディングワイヤは半導体チップの電気信号を外部に伝える配線材料の役割を果たすが、過剰の元素添加により電気抵抗が増加し、信号伝達速度の低下をもたらす。そのため、適切な濃度範囲での元素添加が必要となる。本章では Au ワイヤ及び Ag ワイヤで実績のある添加元素 Pd と同様の白金族元素である白金 (Pt)を PCC ワイヤの Cu 芯材に添加し、合金化した Pd もしくは Pt が高温環境における PCC ワイヤの不良に対して与える影響を評価した。

5.2 実験方法

本研究では三種類の PCC ワイヤを用いた。① 汎用の Pd 被覆 Cu ワイヤ (芯材 Cu 純度 4N)、② Pd 被覆 Cu-0.27 at%Pt 及び③ Pd 被覆 Cu-0.45 at%Pd ワイヤ。以降、特に注記しない限り①、②及び③をそれぞれ PCC、PCC-PT 及び PCC-PD ワイヤと表記する。PCC ワイヤの比抵抗はいずれも $1.9 \mu\Omega\text{cm}$ で、PCC-PT 及び PCC-PD ワイヤは比抵抗が $2.3 \mu\Omega\text{cm}$ になるように Pt 及び Pd の添加量を調整した。LSI 半導体用途として用いられる 4N Au 及び車載用途で用いられる 2N Au ワイヤの比抵抗はそれぞれ 2.4 及び $3.0 \mu\Omega\text{cm}$ であり、PCC-PT 及び PCC-PD ワイヤは Au ワイヤ代替に対して問題ない比抵抗値を有する。また、比較のため Pd 被覆層をもたないベア Cu-0.45 at%Pd ワイヤ (Bare-CuPD)も一部の試験で用いた。ワイヤの線径はいずれも $\phi 20 \mu\text{m}$ である。テストチップは TEG (Test Element Group)を使用し、パッケージタイプは 144pin QFP (Quad Flat Package)とした。通常、完成したパッケージは一つの電子回路になっているが、

TEG は一つのチップ上に複数の回路を有することを特徴とし、不良箇所の特定や特性評価がしやすいように作られたダミーチップである。リードフレームの表面には安定した信頼性を確保することのできる Ni/Pd/Au めっき処理を選択した。TEG 上の Al 電極の組成は Al-1%Si-0.5%Cu、厚みは 1.5 μm である。ワイヤボンディング装置には一般的な全自動ワイヤボンダ装置 (ProCu Kulicke & Soffa 製)を用いた。ワイヤボンディングされたサンプルは第 4 章での評価と同じ品種の汎用封止樹脂を用いて封止した後、樹脂の完全硬化のため 180 $^{\circ}\text{C}$ で 4 h の熱処理を実施した。高温環境下における試験として HTSL 試験を実施した。試験温度は 175 $^{\circ}\text{C}$ 及び 250 $^{\circ}\text{C}$ とした。またこれらの試験とは別に、封止樹脂なし、真空中で HTSL 試験を一部のサンプルで実施した。HTSL 試験後、組織変化との関連性を評価するためにプル試験によりウェッジ接合部の強度を測定した。プル試験は専用の鉤状フックをウェッジ接合部近傍のワイヤ直下に配置し、上側に引っ張り上げることでその接合強度を測定する手法である。樹脂封止したサンプルではプル試験のために、樹脂を除去する必要がある。まず、レーザー IC オープナー (PL101、Nippon Scientific 製)を用いてボール及びウェッジ接合直上までを露出し、その後、室温で混酸により樹脂を溶解し、接合部を含めワイヤを完全に露出した。HTSL 試験後、微細組織解析のための断面サンプルは研磨時のダメージを最小限にするために、クロスセクションポリッシャ (IB-19150CP、日本電子製)を用いた Ar イオンスパッタリングにより作製した。組織解析は EDS 検出器 X-Max^N (Oxford instruments 製)を装備した FE-SEM JSM-7800F (日本電子製)を用いた。一部のサンプルは FE-TEM JEM-2100F (日本電子製)により詳細観察を行った。

5.3 実験結果

5.3.1 HTSL 試験前後での接合強度及び組織変化

Figure 5.1 に PCC、PCC-PT 及び PCC-PD ワイヤにおける HTSL 試験 175 $^{\circ}\text{C}$ 、1000 h 毎のプル試験を用いて測定したウェッジ接合部の接合強度変化を示す。いずれのワイヤも 2000 h 経過後に接合強度が減少し始めた。PCC、PCC-PT 及び PCC-PD ワイヤの 3000 h 経過後の接合強度平均値はそれぞれ 3.0 gf、2.1 gf 及び 1.5 gf であり、PCC ワイヤに Pt 及び Pd を添加したワイヤの方が接合強度低下が顕著だった。Figure 5.2 にワイヤボンディング後のウェッジ接合部及びプル試験後の SEM 写真を示す。Figure 5.

2(d)-(i)に示すように、プル試験後、いずれのワイヤも断面の収縮の程度が大きい破面が観察された。Figure 5. 3 に HTSL 試験 175 °C で 3000 h 経過後のウェッジ接合部及びプル試験後の SEM 写真を示す。PCC ワイヤでは Fig. 5. 3(a)中の黒い矢印で示す箇所に黒いドット上のコントラストが観察された。一方、PCC-PT 及び PCC-PD ワイヤでは試験前と変わらない組織を有していた (Fig. 5. 3(b)及び(c))。Figure 5. 3(g)に示すように、PCC ワイヤではプル試験後、ワイヤボンディング後のプル試験時同様断面の収縮が大きい破面が確認され、Fig. 5. 3(d)中黒矢印で示す箇所にポイドと推定される組織が確認された。一方、Fig. 5. 3(h)に示すように PCC-PT ワイヤでは粗大な凹凸の激しい岩山が並んだような破面が観察され、Fig. 5. 3(i)に示すように PCC-PD ワイヤでは PCC-PT ワイヤと比較して凹凸は小さいものの、明らかに PCC ワイヤとは異なる破面が観察された。

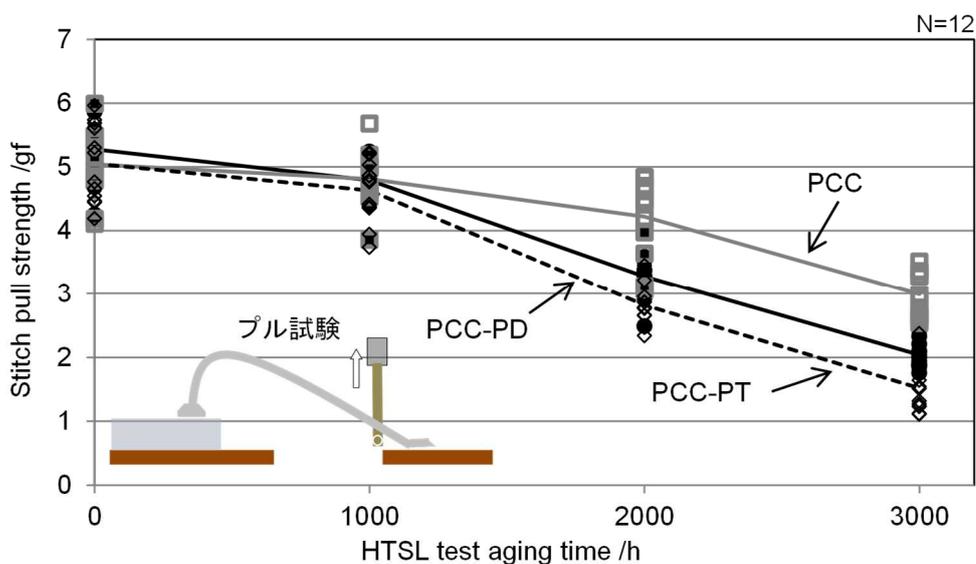


Fig. 5. 1 PCC、PCC-PT 及び PCC-PD ワイヤの HTSL 試験 1000 h 毎の接合強度変化

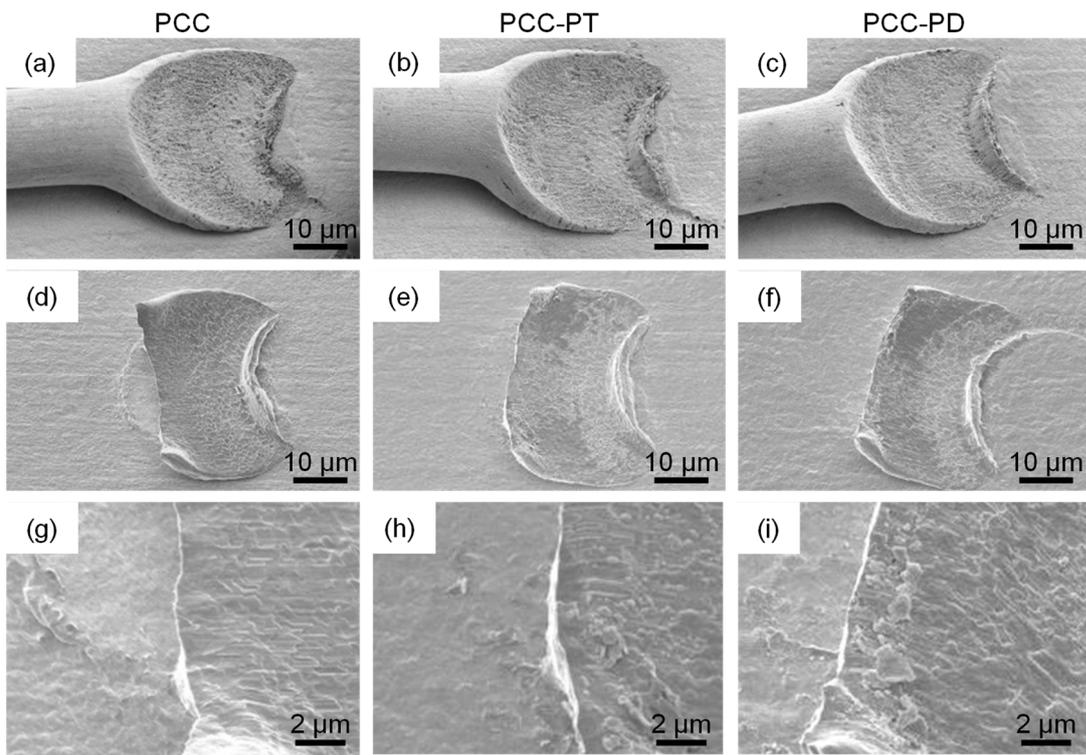


Fig. 5. 2 (a)-(c): ワイヤボンディング後のウェッジ接合部 SEM 像、(d)-(f): プル試験後の SEM 像、(g)-(i): (d)-(f)破面の拡大 SEM 像

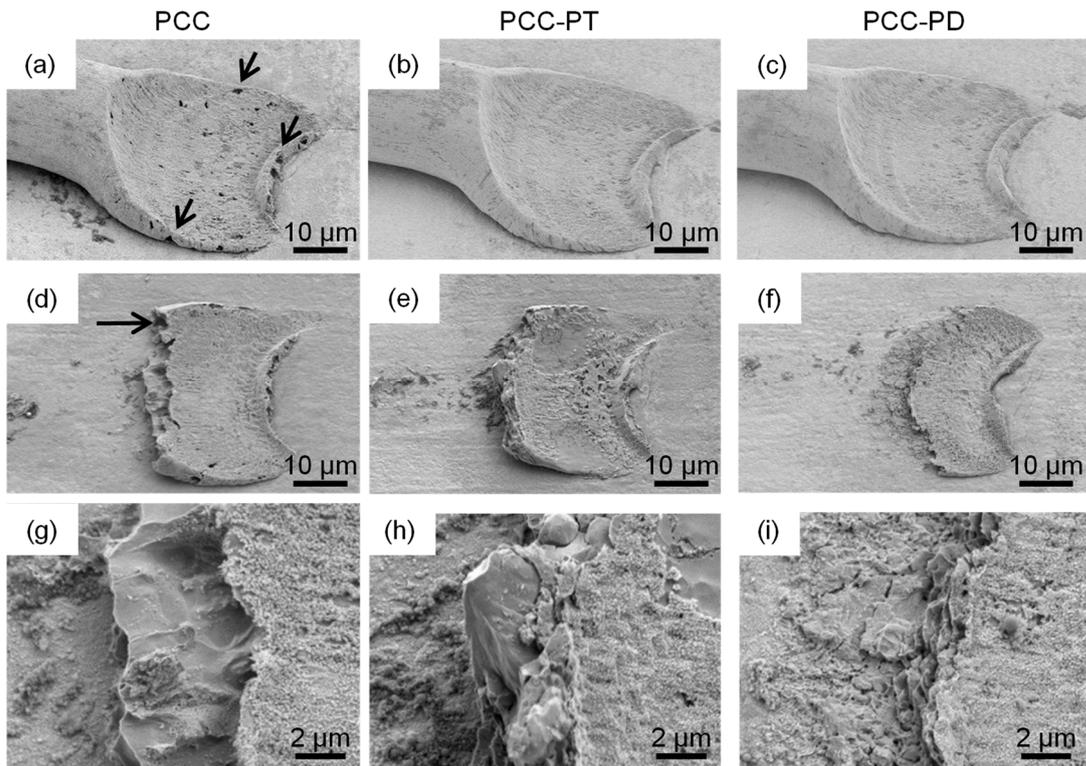


Fig. 5. 3 HTSL 試験 175 °C、3000 h 経過後、(a)-(c): ウェッジ接合部 SEM 像、(d)-(f): プル試験後の SEM 像、(g)-(i): (d)-(f)破面の拡大 SEM 像

Figure 5. 4(a)-(c)に HTSL 試験 175 °C、3000 h 経過後のウェッジ接合部断面 SEM 像、これらに対応する Pd 元素マッピング像を Fig. 5. 4(d)-(f)に示す。Figure 5. 4(g)-(i)は不良の発生が確認された領域の拡大図である。Figure 5. 4(g)に示すように PCC ワイヤでは数 μm サイズの粗大なボイドの生成が確認された。一方、PCC-PT 及び PCC-PD ワイヤにおける不良組織は Fig. 5. 4(h)及び(i)に示すように PCC ワイヤの不良組織と大きく異なっていた。それらの不良形態はクラックが表面から Cu 芯材へとネットワーク状に進展する態様であった。PCC ワイヤ及び PCC-PT と PCC-PD ワイヤで不良形態は異なるものの、顕著な不良が発生した位置はほぼ同様で、Fig. 5. 4 (d)-(f)中白矢印で示す Pd 被覆層が部分的に薄くなり、Cu が露出している領域であった。Figure 5. 5 に HTSL 試験 175 °C、3000 h 経過後の、ウェッジ接合部断面 TEM 像を示す ((a)PCC-PT、(b)PCC-PD)。TEM サンプルは上記断面 SEM 解析で使したサンプルから FIB マイクロサンプリング法を用いて取得した。両者のワイヤともウェッジ接合時にキャピラリ

と接するワイヤ表面近傍において多数のクラックが結晶粒界に沿って形成していた。クラックの幅と長さは Fig. 5. 5(b)PCC-PD ワイヤの方が Fig. 5. 5(a)PCC-PT ワイヤより大きく、表面からより深くまで進展していた。Figure 5. 6 に PCC-PD ワイヤにおいて表面近傍に発生しているクラック領域の TEM 像及び対応する領域を EDS 法で測定した元素マッピング像を示す。この解析箇所は Fig. 5. 5(b)中に長方形で示した領域に対応する。S は Fig. 5. 6(d)に示すようにクラック周辺部において部分的に濃化して検出されたが、Pd は Fig. 5. 6(c)に示すように、結晶粒界に濃化している傾向が認められる。一方、Cu 及び O は観察領域で均一に分布していた。Figure 5. 7 に PCC-PD ワイヤのウェッジ接合時にキャピラリと接するワイヤ表面から離れ、クラックの進展がみられない領域における TEM 像及び対応する領域の元素マッピング像を示す。解析箇所は Fig. 5. 5(b)中に長方形で示した領域に対応する。解析領域にて O、S、Cu 及び Pd は粒界及び粒内に関わらず均一に分布している。Figure 5. 8 に PCC-PD ワイヤでのクラック近傍の(a):TEM 像、(c):結晶粒界から取得した電子回折図形、(b)及び(d):隣接する結晶粒内から取得した電子回折図形、(e):結晶粒界及び隣接する結晶粒内から EDS 点分析により取得した Pd 及び Cu の元素濃度を示す。結晶粒界 (point b)における Pd 濃度は結晶粒内 (point a 及び c)における濃度の 10 倍以上となった。また、結晶粒内 point a 及び c から得られた電子回折図形は電子線の入射方向がそれぞれ<001>及び<110>方向であることを示し、結晶粒界 point b からはそれらが重ねあわされた電子回折図形が得られた。Figure 5. 9 に PCC-PT ワイヤの表面近傍に発生しているクラック領域の TEM 像及び対応する領域の元素マッピング像を示す。解析箇所は Fig. 5. 5(b)中に長方形で示した領域に対応する。結晶粒界にて Pd の濃化が確認された PCC-PD ワイヤとは異なり、Pt は結晶粒界粒内にかかわらず均一に分布していた。一方、クラック周辺部には O 及び S の微量な濃化が確認された。

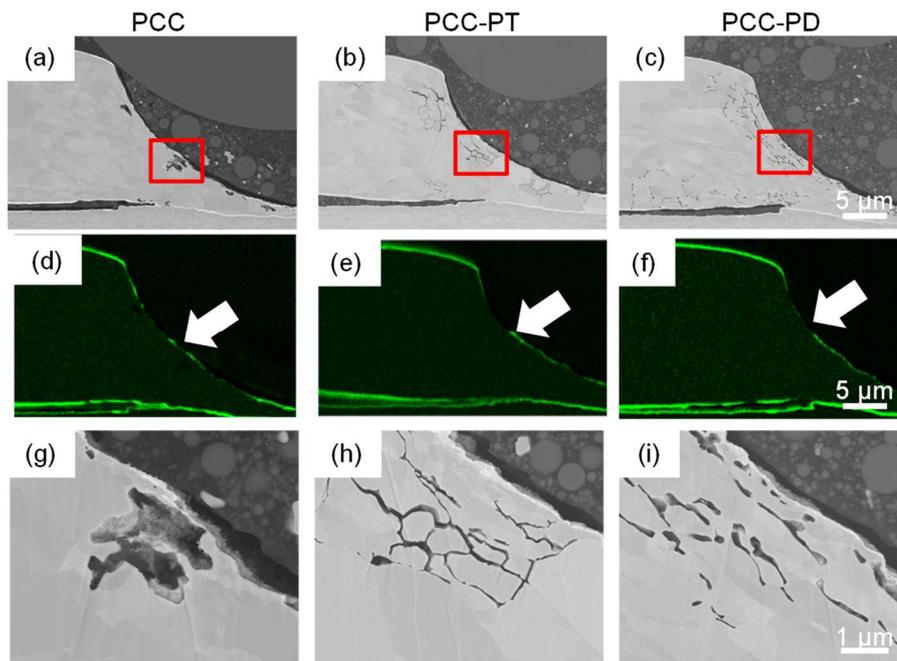


Fig. 5. 4 HTSL 試験 175 °C、3000 h 経過後、(a)-(c): ウェッジ接合部の断面 SEM 像、(d)-(f): (a)-(c)に対応する Pd 元素分布、(g)-(i): (a)-(c)中に示した赤四角枠内の拡大 SEM 像

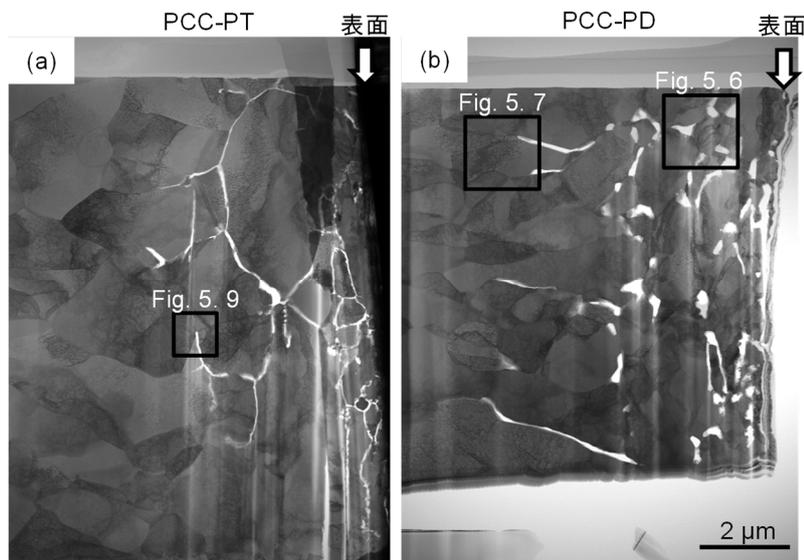


Fig. 5. 5 HTSL 試験 175 °C、3000 h 経過後、表面近傍において発生している不良領域の断面 TEM 像、(a) PCC-PT、(b) PCC-PD

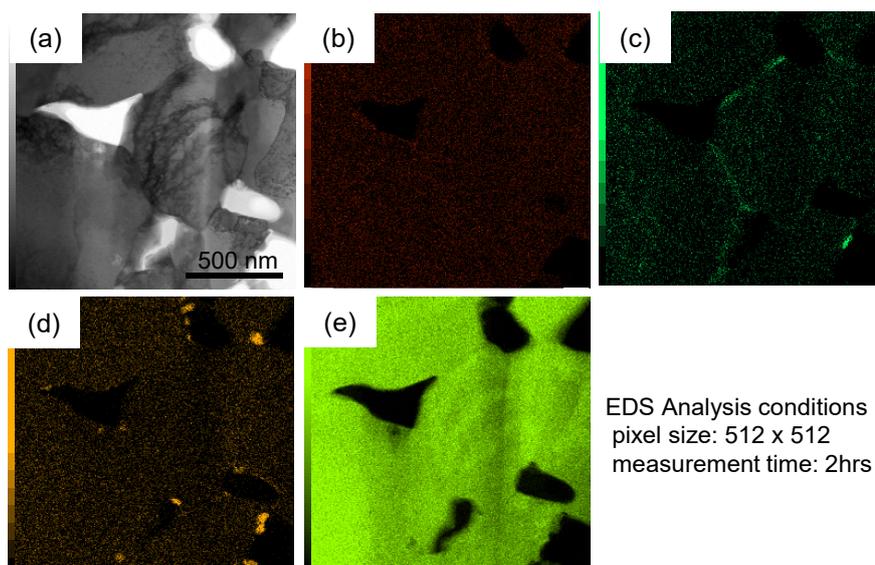


Fig. 5. 6 PCC-PD ワイヤ不良領域における TEM 像及び対応する領域の元素マッピング像、解析領域は Fig. 5. 5(b)中に記載、(a) image、(b) O、(c) Pd、(d) S、(e) Cu

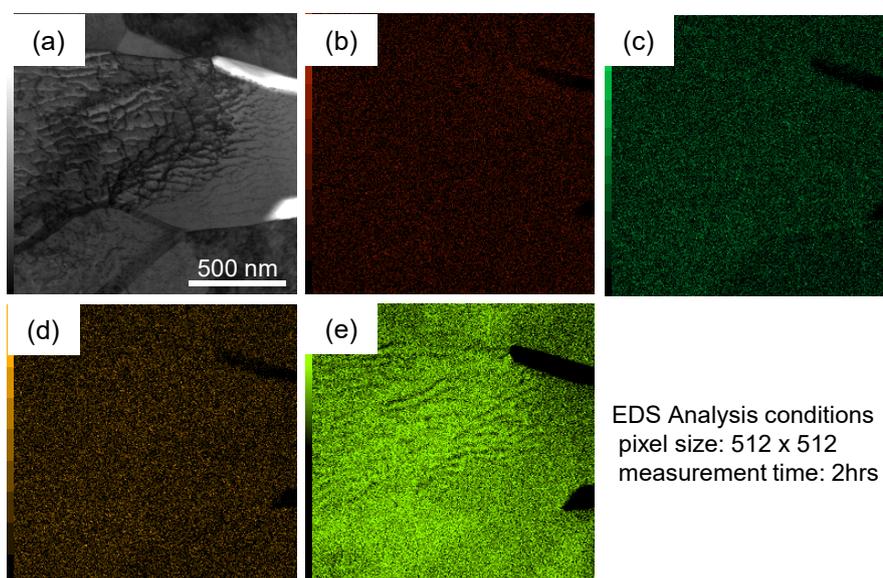


Fig. 5. 7 PCC-PD ワイヤにおいてウェッジ接合部表面から離れた領域における TEM 像及び対応する領域の元素マッピング像、解析領域は Fig. 5. 5(b)中に記載、(a) image、(b) O、(c) Pd、(d) S、(e) Cu

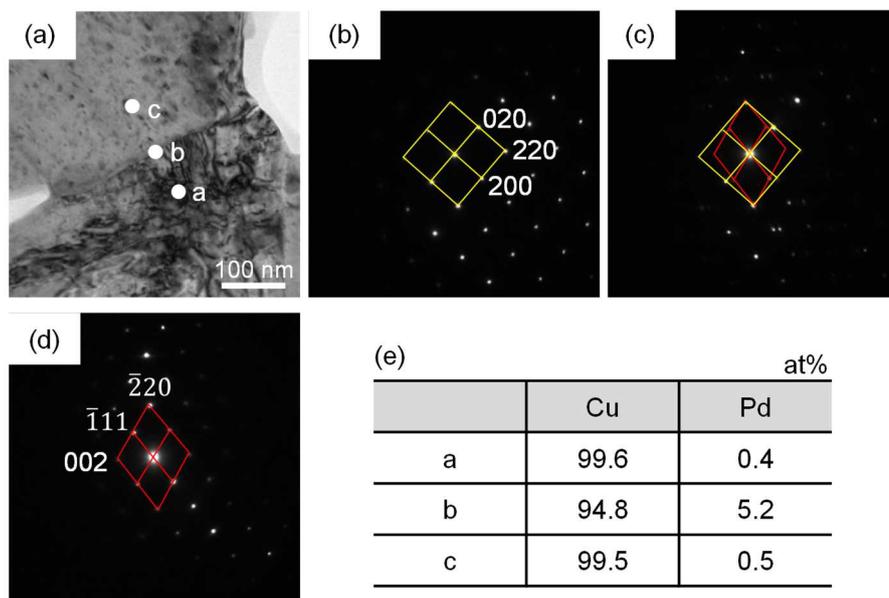


Fig. 5. 8 PCC-PD ワイヤにおけるクラック近傍の TEM 像、さらに粒界及び隣接する粒内から取得した電子回折図形及び EDS 点分析、(a) TEM 像、(b) point a : [001]Cu、(c) point b : 結晶粒界での電子回折図形、(d) point c : [110]Cu、(e) point a-c における Cu 及び Pd の濃度

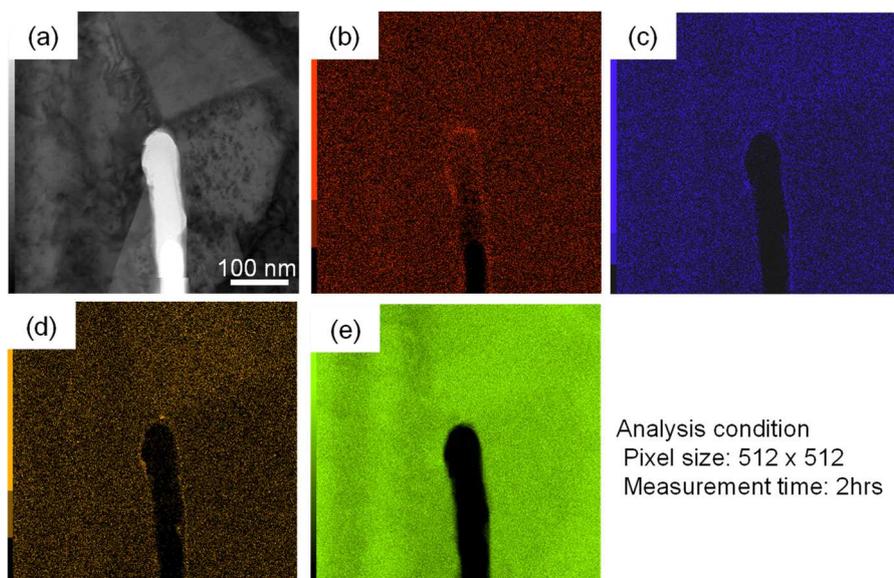


Fig. 5. 9 PCC-PT ワイヤ不良領域における TEM 像及び対応する領域の元素マッピング像、解析領域は Fig. 5. 5(a)中に記載、(a) image、(b) O、(c) Pt、(d) S、(e) Cu

5.3.2 HTSL 試験雰囲気組織変化に与える影響

5.3.1項は、HTSL 試験後に粗大な Cu ボイドが発生し、PCC-PT 及び PCC-PD ワイヤでは結晶粒界に沿ったクラックが発生したことを示した。PCC ワイヤへの Pt 及び Pd 添加によりこの不良形態が変化した要因を明らかにするため、3 種類のワイヤを、4 種類の雰囲気において HTSL 試験を実施し、それらの組織解析を実施した。検討した試料と環境とを Table 5.1 に示す。HTSL 試験後のクラックは PCC-PD の方が PCC-PT よりも顕著に発生したので、本雰囲気変更試験では Pd 添加試料を用いた。サンプル A は 5.3.1 項と同一でベースとなる環境である。サンプル B は樹脂封止無、真空中で HTSL 試験を実施した。この目的は封止樹脂からの不純物、酸素及び水蒸気の影響を除外するためである。サンプル C は Cu 芯材に Pd 添加していない一般的な PCC ワイヤであり、試験環境はサンプル B と同一である。サンプル D は Cu 芯材に Pd が添加されているものの、Pd 被覆がない Bare-CuPD ワイヤである。サンプル A、B 及び D において Pd 添加量は同一である。Figure 5.10(a)-(c)に HTSL 試験 250 °C、28 h 経過後のウェッジ接合部断面 SEM 像を示す。サンプル A のみ線状の黒色コントラストで示されるクラックが生成していた。この形態は Fig. 5.5(b)で観察された粒界に沿って発生したクラックと同様であった。一方、サンプル B、C 及び D ではクラックの発生はなく、良好な組織を維持していた。

Table 5.1 HTSL 試験に供したワイヤ水準及び雰囲気

Sample	Wire	樹脂封止	HTSL test 雰囲気
A	PCC-PD	有	大気
B	PCC-PD	無	真空
C	PCC	無	真空
D	Bare-CuPD	有	大気

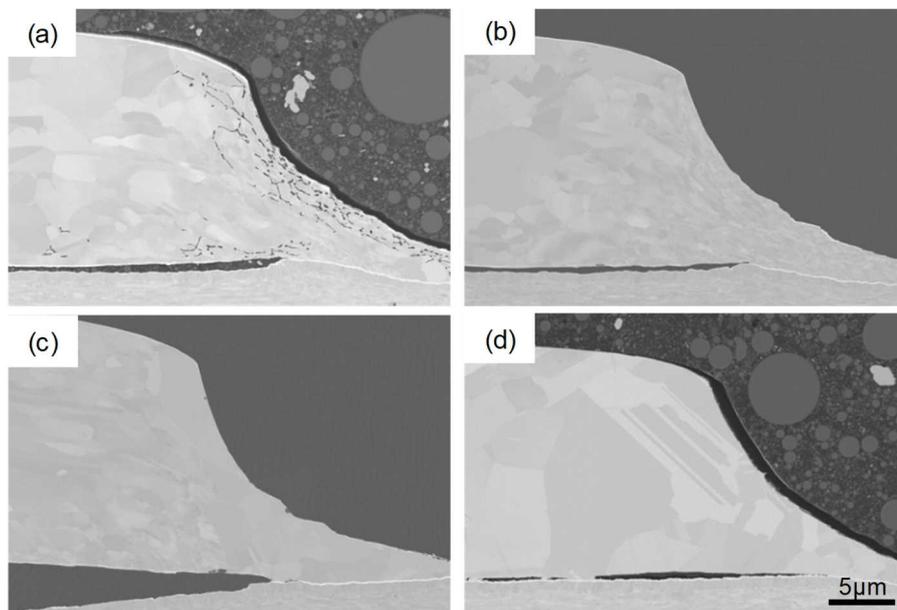


Fig. 5. 10 HTSL 試験 250 °C、28 h 経過後のウェッジ接合部断面 SEM 像、(a)-(b)は Table 5. 1 のサンプル A-D にそれぞれ対応

5. 4 考察

4 章では高温環境下において PCC ワイヤウェッジ接合部に発生する Cu ボイドに関してその要因、メカニズムについて報告したが、本章では PCC ワイヤ Cu 芯材への Pd または Pt の添加が、高温環境における PCC ワイヤの不良に対して与える影響を評価した。Figure 5. 1 に示すように HTSL 試験後のウェッジ接合強度は芯材 Cu への Pd もしくは Pt 添加により劣化が加速しており、その有効性を見出すことができなかった。実験結果から、劣化加速は不良形態が変化したことに起因していると考えられる。以下その不良形態の変化の要因及びそのメカニズムについて考察する。

Figure 5. 2 に示すように PCC、Pt を PCC ワイヤに添加した PCC-PT ワイヤ及び Pd を PCC ワイヤに添加した PCC-PD ワイヤのいずれもワイヤボンディング、プル試験後の破面は同様の形態を呈し、全領域にわたって延性破壊を起こしていると推定される。一方、Figure. 5. 3 に示すように HTSL 試験 175 °C で 3000 h 実施した後、プル試験は 3 種類のワイヤで異なる破面を呈していた。PCC ワイヤでは部分的に延性破壊が確認されたが、PCC-PT ワイヤでは粗粒粒界割れが主体で延性破壊領域は少なく、PCC-PD ワイヤでは細粒粒界割れと延性破壊の両方が確認された。また、Fig. 5. 3(a)-(b)に示すプ

ル試験前の表面状態では、(a)PCC ワイヤのみ、試験前には確認されなかった黒いドット状コントラストのボイドが生成している。一方、ウェッジ接合強度の低下が顕著であった(b)PCC-PT 及び(c)PCC-PD ワイヤは試験前と変わらない良好な組織を維持していた。このことは、HTSL 試験後に樹脂を除去して現れたウェッジ接合部表面からの組織解析だけでは接合部の劣化を区別することができないということを意味している。一方、Fig. 5. 4 に示すようにウェッジ接合部の断面組織解析は各ワイヤにおけるプル試験の強度低下との関連を有意に示している。PCC ワイヤではウェッジ接合時にキャピラリと接して、Pd 層が部分的に欠落している領域直下で Cu ボイドが生成していた。一方、PCC-PT 及び PCC-PD ワイヤでは線状のクラックが PCC ワイヤと同様の領域から Cu 芯材内部までネットワーク状に広がっていた。このクラックの進展が要因となり、PCC-PT 及び PCC-PD ワイヤでは PCC ワイヤよりも顕著にウェッジ接合強度が低下したと考えられる。PCC ワイヤへ Pd もしくは Pt を添加したことにより高温環境下における不良形態が Cu ボイドからクラックへ大きく変化したことは着目すべき点である。PCC ワイヤのボイド生成メカニズムは、ワイヤボンディング過程で PCC ワイヤ中の数 10 nm の Pd 被覆層が欠落し、Cu 露出部が形成され、その後、高温環境において封止樹脂中から発生するアウトガスにより Cu 露出部周辺で腐食環境が形成、Cu の局部腐食が進行するというプロセスであるであることを第 4 章で報告した。PCC-PT 及び PCC-PD ワイヤのボイド生成メカニズムも同様に考察するが、本研究ではよりクラックの進展が顕著であった PCC-PD に着目し、HTS 試験条件の変更、その組織解析に基づく評価を実施した。Figure 5. 6(c)及び Fig. 5. 8 に示すように、HTS 試験後クラックが発生した周辺の結晶粒界において Pd の濃化が確認され、Pd は他の元素と化合物を形成することなく存在していた。しかしながら、Fig. 5. 7 に示すようにウェッジ接合部から離れ、クラックが発生していない領域では Pd の顕著な濃化はみられず、粒内粒界関わらず均一に分布していた。この結果は 175°C、3000 h の熱処理のみでは Pd が粒界に濃化せず、クラックが発生した結果として Pd が粒界に濃化したように観察されたと言することができる。また、このクラックは Fig. 5. 10(b)に示すように、樹脂封止なしで真空という電気化学反応が起こりえない環境では発生していない。従って、このクラックは不良形態こそ PCC ワイヤとは違うものの、PCC ワイヤ同様腐食反応により形成されたことは明らかである。さらに、Fig. 5. 10(d)に示すように、Pd 被覆層を持たず、Cu 芯材に Pd 添加したワイヤ Bare-PD ワイヤではクラックの発生がなかつ

たことから、Pd 被覆層もこのクラック発生の要因の一つと言える。高温環境下における PCC-PD ワイヤでの不良は以下のメカニズムに基づくと推定した。また、その模式図を Fig. 5. 11 に示す。

- (a) PCC-PD ワイヤにおいて伸線加工及びウェッジ接合工程において Pd 層が一部欠落し、下地の Cu-Pd が露出。
- (b) 高温環境下において封止樹脂から水蒸気と酸素及び S 成分が放出され、Cu-Pd 露出部と Pd 層が酸性環境において電気化学的に接続される。
- (c) 酸素還元によるカソード反応が Pd 層表面で起こり、下地 Cu-Pd 露出部では Pd よりも卑な Cu が優先的にアノード溶解する。
- (d) Cu の優先的なアノード溶解の結果として、表面では Pd が徐々に濃化する。その結果 Cu のアノード溶解が阻害され、腐食の進行が抑制される。
- (e) しかしながら、Cu-Pd 露出部に結晶粒界がある場合、結晶粒内よりも不安定な結晶粒界から Cu が優先的にアノード溶解し、その結果上記(e)同様、粒界に沿って Cu が溶解し、結果として周辺に Pd が濃化する。これによって腐食が発生していない粒界前方のみへ腐食が優先的に進行することになり、粒界腐食が腐食損傷の主体となったと推定される。

一方、Fig. 5. 6(c)に示すように粒界腐食が発生している周辺の良好な結晶粒界においても Pd の濃化が確認されている。これは腐食部において Cu が溶解したことを駆動力とし、その近傍の Cu 原子が腐食表面に粒界を通して拡散したことで、拡散が起きた粒界周辺では相対的に Cu 濃度が周囲の粒内よりも減少し、Pd 濃度が高く検出されたためであると考えられる。

HTSL 試験後、PCC ワイヤに Pt を添加した PCC-PT ワイヤでも PCC-PD ワイヤと同様の粒界腐食組織が確認されている。Figure 5. 9 に示すように HTSL 試験後腐食周辺に顕著な Pt 濃化は確認されなかったが、これらの腐食プロセスは同一であると考えられる。本考察に基づき PCC ワイヤへの合金添加を考えた場合、高温環境下において Cu 合金からの Cu の選択溶解が発生するとすれば、Cu よりも貴である他の貴金属添加も同様の粒界腐食を示す可能性が高い。その場合、腐食進展の程度にもよるが通常の PCC ワイヤよりも、接合信頼性が低下すると推定される。一方、著者らの研究グループでは、高温環境下にて PCC ワイヤ特有の局部腐食を抑制できる添加元素を見出している[9-12]。この元素は Cu の局部腐食が進行する過程で、腐食耐性のある薄い酸化物

被膜を形成していることが TEM 解析により明らかになっている。今後、このような添加元素を有効に使いながら、PCC ワイヤの車載半導体用途への展開が期待される。

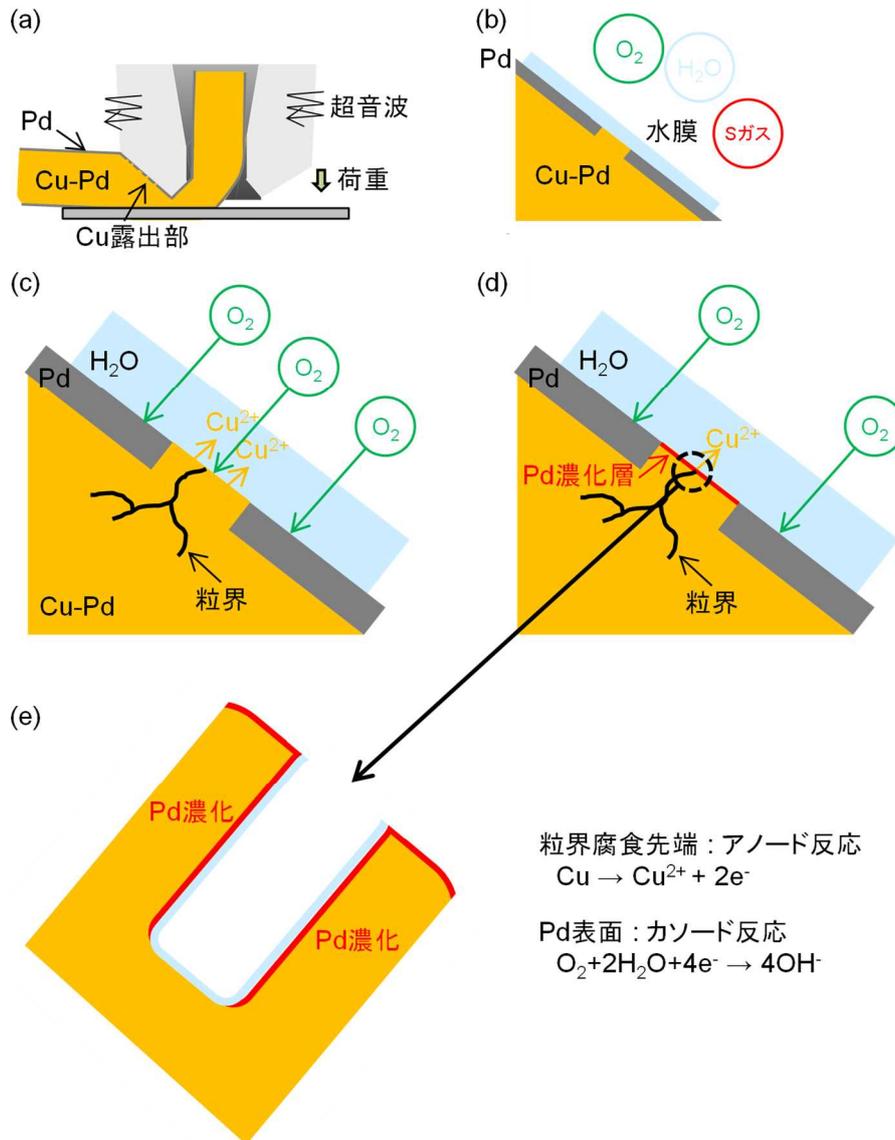


Fig. 5.11 高温環境下における PCC-Pd ワイヤの Cu 局部腐食過程を示す模式図

5.5 まとめ

本章では高温環境でこれまで報告されている PCC ワイヤの Cu ボイド発生に関して、Au ワイヤ及び Ag ワイヤでも実績のある添加元素 Pd と同様の白金族元素である白金 (Pt) を PCC ワイヤの Cu 芯材に添加し、高温環境における PCC ワイヤの Cu ボイド発生に対して与える影響をプル試験及び微細組織解析に基づき評価した。Pd 被覆ワイヤにおいて芯材 Cu に対する Pt 及び Pd の添加量はそれぞれ Cu-0.27 at%Pt 及び Cu-0.45 at%Pd とした。この各元素の添加量は比抵抗が $2.3 \mu\Omega\text{cm}$ になるように調整した。得られた結果を以下にまとめる。

- (1) HTSL 試験 $175 \text{ }^\circ\text{C} \times 3000 \text{ h}$ 後、ウェッジ接合部における接合強度は、一般的な Pd 被覆 Cu ワイヤに対して Pd もしくは Pt を添加した場合の方が 20~30 %程度劣化が顕著であった。
- (2) HTSL 試験後、ウェッジ接合部における不良組織は Pd 被覆 Cu ワイヤへの Pd もしくは Pt の添加により Cu の粒界腐食により進行することが TEM 観察により明らかとなった。
- (3) この粒界腐食は、Cu 芯材中に同添加量の Pd を含んだ場合であっても、Pd 被覆層がない場合は発生しなかった。
- (4) ウェッジ接合部で生成する Pd 被覆層欠落部において Pd 被覆層と Cu-Pd 合金露出部が電気化学的に接続されることで、酸素還元によるカソード反応が Pd 被覆層表面で起こり、下地 Cu-Pd 合金芯材からの Cu 選択アノード溶解に伴い、Pd 濃化層が形成し、結晶粒内への腐食の進行は抑制されることが考えられる。しかし、Cu-Pd 合金露出部に結晶粒界が含まれていた場合、Cu アノード選択溶解が粒界で優先的に発生したため、粒界腐食が腐食損傷の主体となったと推定される。

[第 5 章の参考文献]

- [1] Automotive Electronics Council (AEC): AEC-Q100
- [2] Automotive Electronics Council (AEC): AEC-Q006
- [3] J. C. Krinke, D. Dragicevic, S. Leinert, E. Friess and J. Glueck: High temperature degradation of palladium coated copper bond wires, *Reliab.* **54** (2014) 1995
- [4] C. C. Lee, T. A. Tran, V. Mathew, R. Ibrahim and P. Eu: Copper ball voids for Pd-Cu wires: Affecting factors and methods of controlling, *Proc. 2016 IEEE 66th Electronic Components and Technology Conf.*, 2016
- [5] T. Uno: Thermal bond reliability of high reliability gold alloy wires for automotive IC's, *Proc. 2005 IEEE 38th International Symposium on Microelectronics Conf.*, 2005
- [6] T. Oyamada, T. Uno, T. Yamada, D. Oda: High performance silver alloy bonding wire for memory devices, *Proc. 2017 IEEE 67th Electronic Components and Technology Conf.*, 2017
- [7] J. Cho, K. Yoo, J. Moon, S. Son, Se. Lee and K. Oh: Pd effect on reliability of Ag bonding wires in microelectronic devices in high-humidity environments, *Met. Mater. Int.* **18** (2012) 881
- [8] C. Heng, H. Hsiao, S. Chu, Y. Shieh, C. Sun and C. Peng: Low cost silver alloy wire bonding with excellent reliability performance, *Proc. 2013 IEEE 63rd Electronic Components and Technology Conf.*, 2013
- [9] M. Eto, T. Haibara, R. Oishi, T. Yamada, T. Uno, T. Oyamada, Thermal bond reliability of high reliability new palladium-coated copper wire, *Proc. 2017 IEEE 67th Electronic Components and Technology Conf.*, 2017
- [10] M. Eto, T. Haibara, R. Oishi, T. Yamada, T. Uno, T. Oyamada, Newly developed high reliability palladium coated Cu wire for automotive application, *Proc. 2017 IEEE 21st European Microelectronics and Packaging Conf.*, 2017
- [11] S. Klengel, R. Klengel, J. Schischka, T. Stephan, M. Petzold, M. Eto, N. Araki and T. Yamada, Influence of copper wire material to corrosion resistant packages and systems for high temperature applications, *Proc. 2019 IEEE 23rd European Microelectronics and Packaging Conf.*, 2019
- [12] R. Klengel, R. Klengel, J. Schischka, T. Stephan, M. Petzold, M. Eto, N. Araki and T.

Yamada, Influence of copper wire material additive elements to the reliability of wire bonded contacts, Proc. 2020 IEEE 70th Electronic Components and Technology Conf., 2020

第6章 統括

本研究では、近年、半導体パッケージのコストダウンへの要望が急速に高まり、高コストの要因である金 (Au)ボンディングワイヤからの代替が求められる中で、市場シェアを拡大し続けている銅 (Cu)ボンディングワイヤ及びパラジウム被覆銅 (PCC、Pd coated Cu)ワイヤに着目して、高温高湿環境におけるワイヤ及び Cu ボール/アルミ (Al)電極接合部で発生する不良に関して、その要因を材料学的観点から解明し、さらに微視的に起きている現象モデルを提示した。今後のパッケージング技術は高密度実装化がさらに進展すると予測されるので、配線材料として使われているボンディングワイヤ技術に対しても、細線化、Al 電極との接合面積の低下が避けられず、これまで以上に接合信頼性に関する要求が高まるのは間違いない。今後もボンディングワイヤ材質の脱 Au 化を進めるためには、Au ボンディングワイヤからの代替が進んでいない車載搭載用などでさらに過酷な環境となる高温高湿環境下で発生する不良メカニズムに関する知見をより一層深め、今後の材料設計及び接合技術の開発を行うことが重要である。ボンディングワイヤの接合信頼性は、環境、異種金属接合、金属間化合物 (IMC) の成長、封止樹脂中に含まれる不純物元素との化学反応など多くの現象に支配されており、個別の影響について評価する必要がある。それらの機構を明確にするため、本研究では、Cu/Al 接合部の微細組織解析、化合物相解析、さらにバルク試料を用いたモデル実験結果に基づき、不良メカニズムについて解明した。また、研究中に明らかになってきた高温環境下における PCC ワイヤ特有の不良を抑制する一つの対策として、PCC ワイヤの芯材部分となる Cu 線への Pd や Pt などの元素添加効果を研究した。以下、これらの研究成果をまとめ、本論文を統括する。

第1章では、半導体パッケージの内部配線に用いられるワイヤボンディング技術、ワイヤ材質の変遷、及びその技術課題について述べた。Au ボンディングワイヤから Cu ボンディングワイヤへの代替に際し、ベア Cu ワイヤだけでなく Pd で Cu 芯材を被覆した PCC ワイヤの特性についても概説した。さらにワイヤボンディングの接合信頼性を評価するための様々な実験手法やこれまでの技術的検討結果もまとめた。その上で、近年、高温高湿環境における接合信頼性に関する新たな課題が発現してきたため、その劣化機構のメカニズムを解明し、Au ボンディングワイヤから Cu ボンディングワ

イヤ及び、Pd 被覆ほか新たなボンディングワイヤへの変化に対する研究開発の重要性を示した。

第2章では、Cu ボール/Al 電極接合部の高温高湿環境における接合信頼性に関して、ワイヤボンディング後に真空中で種々の温度で熱処理を行い、それに続く高温高湿試験後 (130 °C、85 %RH、4 V)の接合強度変化を調べ、SEM 及び TEM 観察による微細組織解析により熱処理の効果を評価した。その結果、ワイヤボンディング後に真空中で 200 °C、24 h または 200 °C、48 h の熱処理工程を追加することにより、高温高湿試験中での Cu-Al 系 IMC の腐食進展、及び接合強度の低下が著しく抑制されることを見出した。熱処理工程は、ボールボンディング時に Cu ボール/Al 電極接合部に形成する金属間化合物 (IMC)中に導入される内部歪みを緩和することで、電気化学的作用に基づく腐食反応を抑制したと推定される。なお腐食反応に関するメカニズムとして、腐食が進行している先端部でまず電気化学的作用によって Cu_9Al_4 から Al の溶解という局部腐食が起こり、さらに腐食生成物形成による体積膨張によって応力集中が生じた結果ある長さの局部割れを生じ、このような局部割れ発生過程を繰り返して、最終的な Cu ボール/Al 電極接合部での割れ状損傷が進展したモデルを提示した。

第3章では、製造条件の異なる2種類のPCCワイヤを用いて、高温高湿試験後の接合信頼性を評価した。評価・判定には電気的な抵抗値の変化及び接合強度変化を用い、両者の結果の相関について考察した。PCCワイヤをアーク放電することで形成されたFree Air Ball (FAB)中のPdがその表面で不均一に分布にしていた場合、高温高湿試験後に電気抵抗上昇のみで優劣を評価しようとする、正しい判定ができないことがわかった。これは、Cu/Al接合部において局所的にPd高濃度濃化部が形成されるため、その領域では腐食の進展が著しく抑えられ、結果として電気的には部分的な導通が保たれるためであると推定した。一方、Cu ボール/Al 電極接合部信頼性の接合強度を用いた評価結果と、Cu/Al接合部に発生しているIMC腐食の進展状況とに良い相関が確認された。また、高温高湿環境でのCu-Al IMC中に存在するPdの基礎的な役割に関する知見を得るため、高温高湿環境を模擬した環境でバルクサンプルによる電気化学測定を実施し、Cu-Al IMC へのPd添加による接合信頼性改善メカニズムについてのモデルを提示した。さらに Cu_9Al_4 中にPdが含まれている場合、腐食過程で表面にPd濃化層が徐々に形成され、腐食の進展が抑制されることが明らかとなった。ボールボンディング後、Cu-Al IMC 中にPdが濃化するPCCワイヤボンディング接合部におい

でも同様の過程で腐食の進展が抑制されると考えることができ、PCC ワイヤがベア Cu ワイヤに対して腐食進展抑制という技術的優位性を有することを示すことができた。

第4章では、近年、報告されている高温環境下での PCC ワイヤウェッジ接合部における不良の実態とそのメカニズムを解明するため、HTSL (High temperature storage life) 試験の試験温度変更、樹脂封止有無での HTSL 試験、高温環境下で封止樹脂から放出される元素についての解析を実施した。

その結果、封止樹脂無による HTSL 試験後の組織解析により、PCC ワイヤで発生する Cu ボイドは真空中では発生せず、酸素や水蒸気等外部雰囲気の影響を受けた結果として生成することが分かった。また 150 °C 以上の高温環境下では封止樹脂中から酸素、水蒸気及び硫黄化合物系アウトガスの放出が顕著になることが明らかになった。PCC ワイヤで発生する Cu ボイドは、ワイヤボンディング工程で発生する PCC ワイヤ中の Pd 層欠落部が、高温で発生する上記のようなアウトガスを含む腐食環境におかれ、Cu の局部腐食が発生した結果として形成したと考えるモデルを提示した。

第5章では、Pd 被覆 Cu (PCC) ワイヤの芯材となる Cu へのパラジウム (Pd) または白金 (Pt) の添加が、高温環境における PCC ワイヤの不良に対して与える影響について評価した。HTSL 試験 (175 °C、3000 h) 後のウェッジ接合強度は芯材 Cu への Pd もしくは Pt 添加により劣化が加速しており、それら元素の有効性を見出すことができなかつた。SEM や TEM を用いた微細組織解析から、この劣化加速の要因は、PCC ワイヤ Cu 芯材への Pd または Pt の添加により粒界腐食が腐食損傷の主体となっているように観察できた。そこで粒界腐食は Pd 層欠落部において Cu-Pd 合金芯材からの Cu 選択溶解に伴い Pd 濃化層が形成し、さらにその Cu 選択溶解が粒界で優先的に発生したため、粒界腐食が腐食損傷の主体となると考えるモデルを提唱した。

本研究に関する研究発表

投稿論文

- (1) Motoki Eto, Noritoshi Araki, Takashi Yamada, Robert Klengel, Sandy Klengel, Matthias Petzold, Masaaki Sugiyama, Shinji Fujimoto
“Effects of alloying elements in high reliability copper wire bond material for high temperature applications”
Microelectronics Reliability, **114** (2020) 113819
- (2) Motoki Eto, Noritoshi Araki, Takashi Yamada, Masaaki Sugiyama, Shinji Fujimoto
“Influence of post-bonding heating process on the long-term reliability of Cu/Al bond contact”
Microelectronics Reliability, **118** (2021) 114058
- (3) Motoki Eto, Noritoshi Araki, Takashi Yamada, Masaaki Sugiyama, Shinji Fujimoto
“Microstructural characterization of alloyed palladium coated copper wire under high temperature”
Microelectronics Reliability, **120** (2021) 114125

国際学会発表

- (1) Motoki Eto, Tomohiro Uno, Teruo Haibara, Ryo Oishi, Takashi Yamada, Tetsuya Oyamada
“Thermal bond reliability of high reliability new palladium-coated copper wire”
Proceedings - IEEE 67th Electronic Components and Technology Conference
Orlando, FL, USA, May 2017
- (2) Motoki Eto, Teruo Haibara, Ryo Oishi, Takashi Yamada, Tomohiro Uno, Tetsuya Oyamada

“Newly developed high reliability palladium coated Cu wire for automotive application”

Proceedings - IEEE 21st European Microelectronics and Packaging Conference

Warsaw, Poland, September 2017

謝辞

本研究の遂行と、本博士学位論文の作成にあたり、適切な御指導を賜りました大阪大学工学研究科マテリアル生産科学専攻教授 藤本慎司先生に、心より御礼を申し上げます。

また、本論文の作成にあたり、御多忙中にもかかわらず御校閲を賜りました大阪大学工学研究科マテリアル生産科学専攻教授 山下弘巳先生、同教授 中谷亮一先生、同教授 保田英洋先生、同准教授 佐藤和則先生に、厚く御礼申し上げます。

本研究の論文化、および本博士学位論文の執筆にあたり、終始懇切な御指導と、様々な視点から御教示を賜りました大阪大学大学院工学研究科、日本製鉄材料基礎協働研究所特任教授 杉山昌章先生に、心より感謝の意を表します。

本研究の機会を与えてくださり、研究開発の御指導、御助言を賜りました日鉄マイクロメタル株式会社社長 山田隆氏に深く感謝致します。論文執筆にあたり有益な御助言を賜りました日鉄マイクロメタル株式会社 荒木典俊氏に心から感謝致します。さらに、研究生活と企業での業務を並行して推進させるにあたり、学業にも専念できるように時間を配慮頂いた日鉄マイクロメタル株式会社の上司と、多大な御協力を頂いた同僚の皆様に深く感謝致します。