

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：93110107

※ 申請日期：93.4.12

※IPC 分類：H01L 23/00 (2006.01)  
H01L 23/28 (2006.01)

壹、發明名稱：(中文/英文)

導體基材、半導體裝置及其等之製造方法

CONDUCTOR SUBSTRATE, SEMICONDUCTOR DEVICE AND PRODUCTION METHOD THEREOF

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

新光電氣工業股份有限公司

SHINKO ELECTRIC INDUSTRIES CO., LTD.

代表人：(中文/英文)

茂木淳一 / MOGI, JUNICHI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國長野縣長野市小島田町 80 番地

80, OSHIMADA-MACHI, NAGANO-SHI, NAGANO 381-2287, JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 / JAPAN

參、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 關和光 / SEKI, KAZUMITSU

2. 宮原義仁 / MIYAHARA, YOSHIHITO

3. 吳宗昭 / KURE, MUNEAKI

住居所地址：(中文/英文)

日本國長野縣長野市小島田町 80 番地

80, OSHIMADA-MACHI, NAGANO-SHI, NAGANO 381-2287, JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 / JAPAN

#### 肆、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

日本；2003, 04, 16；特願 2003-112050

日本；2004, 02, 20；特願 2004-044896

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 玖、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

#### 發明領域

- 本發明是關於一導體基材和其製造方法。更明確地，
- 5 本發明是關於一對於樹脂密封半導體裝置是有用的導體基材，其中在半導體元件被固定之後，部分固定的元件被一絕緣樹脂密封或覆蓋，以及其製造方法。另外本發明是關於一配置該上述半導體基材的半導體裝置及其製造方法。

### 【先前技術】

#### 10 發明背景

- 如眾所周知的，包含諸如固定在一基材上的或IC晶片大型積體電路晶片的半導體元件，之各種不同的半導體裝置已經被提出來，而且他們其中之一是樹脂密封的半導體裝置，其中半導體元件被固定，且部分固定的半導體元件
- 15 是利用絕緣樹脂密封。除了必須的電氣連接之外，這些樹脂密封的半導體裝置具有一被固定在諸如導線架的導體基材上之半導體元件，而且時常被稱為“半導體封裝”。這些半導體封裝在其被製造之後，通常被製造者儲存，並且根據他們的需求而被提供給終端使用者。然後，終端使用者
- 20 藉由，舉例來說，再流動一焊料，將該些半導體封裝固定在配線板上，而完成最終的電子設備。

在先前製造電子設備的程序中，有一些問題已經被發現。問題之一是在該半導體裝置儲存期間所造成的。這是因為，密封半導體裝置的樹脂容易吸收空氣中的溼氣，同

時該半導體裝置在其被固定在基材上之前是一直被儲存的。在封裝該半導體裝置時，由於在焊料再流動步驟中的熱量，被該密封樹脂吸收的溼氣被迅速地蒸發與膨脹(因為在進行這一步驟時，溫度會高到大約180到200°C)，而在該密封樹脂本身產生一個大的應力。結果，在該導體基材或半導體元件和密封樹脂之間的界面發生裂痕，或密封樹脂由該導體基材剝離。該些缺陷使半導體裝置的可靠度變差。因此，它需要提供一個能夠充分抵擋由於緊密地附著在該密封樹脂之溼氣的蒸發與膨脹而產生的應力的導體基材，換言之是提供一可以穩定地儲存一段持久的時間，而保持優異的黏著性。

另外，近幾年來，從保護全球的環境的觀點而言，在焊料在該基材上封裝該半導體裝置中之再流動的步驟，已經有使無鉛焊料代替傳統的含鉛焊料。不過，該無鉛焊料有高於傳統焊料的熔點(傳統焊料有大約200°C的熔點，同時該無鉛焊料有大約240至260°C的熔點)。因此，不可避免的該焊料再流動步驟必須在高溫進行。不過，當該封裝溫度增加時，會有一較大的應力作用在該半導體裝置上，而發展出增加量的缺陷，諸如裂縫。

為了解決該些上述的問題，已進行另一個研究。舉例來說，一種在導線架上形成一黑色氧化物層的方法已經被提出，如第1圖中說明的，藉由錨定效應(anchoring effect)改善該密封樹脂對該導線架的黏著(參見，日本未審查專利公報(Kokai)第9-148509號)。圖式說明的導線架101是銅或

銅合金壓模製的物件，並且包含一固定晶片的部分102、內部的導線部分103、外部的導線部分104和一線接合部分105。銀層102a和105a被電鍍在該固定晶片的部分102和線接合部分105的上表面。再者，電路晶片106被固定在該固定晶片的部分102。該電路晶片106和該線接合部分105透過一線107連接在一起。另外，該導線架101整個被密封樹脂108密封。

為了改善該導線架101和密封樹脂108之間依靠錨定效應的黏著性，黑色氧化物層(氧化銅CuO層)109被形成在沒有電鍍該些銀層102a和105a之限定的部分。該黑色氧化物層109是在一有機的鹼溶液中形成在一陽極化的導線架上。

另外，關於第2圖，一在導體基材和該變黑層，也就是黑色氧化物(氧化銅層)之間插入氧化亞銅( $\text{Cu}_2\text{O}$ )，使得該導體30基材和密封樹脂之間的黏著性即使在施加高溫也不會降低的方法已經被提出(參見，日本未審查專利公報(Kokai)第2001-210776號)。那就是，該圖式說明的導線架113是銅或銅合金做成，而且有一氧化亞銅( $\text{Cu}_2\text{O}$ )層114、氧化銅(CuO)層112和一依此順序形成其上的模鑄樹脂層115。該氧化亞銅層114可以藉由將該導線架113浸泡在一鹼浴中以其變黑形成氧化銅層112，然後在一氧化的氣氛中在高溫下加熱該導線架113而形成。

不過，依據這些先前技藝的方法，其仍有改善的空間。舉例來說，利用陽極化在該導體基材的表面上形成一黑色氧化物層的方法，該所得的黑色氧化物層變的太厚，此外，

需要一段長時期的時間形成該層。利用在該導體基材和氧化銅層之間插入一氧化亞銅層，以處理使用無鉛焊料的該再流動的步驟，另一方面，該製造步驟變複雜且該生產完成需要一非常長的一段時間。

## 5 【發明內容】

### 發明概要

因此，本發明的目的是提供一種能夠充分抵擋由於緊密地附著在該密封樹脂之溼氣的蒸發與膨脹而產生的應力的導體基材，換言之是提供一對於可以穩定地儲存一段持久的時間，而保持優異的黏著性的半導體裝置的製造是有用的導體基材。

本發明的另一目的是提供一允許焊料再流動的步驟工作中，將半導體裝置封裝在一配線板上時使用無鉛焊料。

本發明的再一個目的是提供一種不需要持續一長段時間的高溫或處理步驟，而製造一導體基材的方法，也就是，一種製造對於半導體裝置的製造特別有用的半導體基材的方法。

另外，本發明的再另一個目的是提供一種裝配該上述的導體基材的半導體裝置，及其製造的方法。

本發明之上面與其它的目的可由下列詳細的說明而容易被瞭解。

在其一個觀點中，本發明是關於固定一半導體元件的導體基材，至少其部分固定該被絕緣樹脂密封的半導體元件，其中該導體基材的最上表面層包含銅或其合金，而且

該導體基材是被一含有在該導體基材表面處理而形成其上的氮氧化物之銅氧化物部分或完全覆蓋。

在其另一個觀點中，本發明是關於一種製造用於固定一半導體元件、接著以絕緣樹脂至少密封固定該半導體元件之該導體基材的部分的導體基材的方法，包含處理該導體基材的表面、由銅或其合金形成最上表面層，以利用含有氮氧化物之銅氧化物層部分或完全覆蓋該導體基材的表面的步驟。

在其再另一個觀點中，本發明是關於一是關於一種半導體裝置，其中至少一半導體元件被固定在本發明之導體基材的預定位置上，同時被一絕緣樹脂密封，以及一種製造半導體裝置的方法，包含藉由本發明的方法在導體基材上形成一含有氮氧化物之銅氧化物層、接著在該導體基材的預定位置上固定一半導體元件、電氣連接半導體元件和導體基材，以及利用絕緣樹脂至少密封固定該半導體元件的部分的步驟。

除此之外，在其另一個觀點中，本發明是關於一包含被固定在固定基材上之本發明的半導體裝置的電子設備與其製造方法。

當將從下列詳細的說明瞭解，依據本發明，它成為可能獲得能夠充分地抵擋由於緊密地附著在該密封樹脂之溼氣的蒸發與膨脹而產生的應力，且呈現特別優異的黏著性質的導體基材，因而提供一可以穩定地儲存一段持久的時間，同時保持優異的黏著性的半導體基材。

另外，依據本發明，即使在封裝配線板上的半導體裝置時使用高溫時，也不會出現不便，這使其可能在操作焊料再流動步驟時使用一無鉛焊料，由此可提供一個也是對生態環境無害的半導體裝置。

- 5       此外，依照本發明，它可能製造一不需要高溫也不需要維持一段長時期的時間之處理步驟的導體基材和半導體設備。不需要使用必須耐高溫的處理設備在改善生產線以及降低生產成本，進而克服牽涉高溫處理的問題，諸如由於所使用溶液之自我分解或蒸發而造成成分改變、控制所
- 10   使用的溶液之溫度的困難與牽涉穩定處理的問題是有效的。考量溶液的成份與溫度，依據本發明的處理步驟能藉由使用需要輕易維護的現存設備，而在大約50至80°C溫度下進行，這使其可能改善導體基材和半導體裝置的品質，並且穩定地進行該處理。

15   圖式簡單說明

第1圖是說明先前技藝之樹脂密封的半導體裝置的截面圖式；

第2圖是說明另一先前技藝之樹脂密封的半導體裝置的部分之截面圖式；

- 20       第3圖是說明依據本發明之樹脂密封的半導體裝置的較佳實施例；

第4圖是說明當藉由包含本發明的方法在內的不同方法形成銅氧化物層時，在該層構造變化的圖式；

第5A至5C圖是依序說明用於形成依據本發明的方法



的含氮氧化物之銅氧化物層的步驟；

第6圖是示意說明將在本發明的半導體裝置中該含氮氧化物之銅氧化物層和環氧樹脂接合在一起的機制的截面圖；

5 第7圖是示意說明將在傳統半導體裝置中該含氮氧化物之銅氧化物層和環氧樹脂接合在一起的機制的截面圖；

第8圖是當藉由包含本發明的方法在內的不同方法形成銅氧化物層時，該密封樹脂的黏著強度的變化圖示；

第9圖是說明未處理的銅合金關於使用掃描電子顯微  
10 鏡(SEM，10,000倍)照相的照片之表面狀態的圖示以及使用  
原子力顯微鏡(AFM，10,000倍)獲得的表面分析；

第10圖是說明在黑色氧化物處理10秒鐘之後的銅合金  
關於使用掃描電子顯微鏡(SEM，10,000倍)照相的照片之表  
面狀態的圖示以及使用原子力顯微鏡(AFM，10,000倍)獲得  
15 的表面分析；

第11圖是說明在依據本發明之氧化強化劑存在下黑色  
處理之後，該銅合金關於使用掃描電子顯微鏡(SEM，10,000  
倍)照相的照片之表面狀態的圖示以及使用原子力顯微鏡  
(AFM，10,000倍)獲得的表面分析；

20 第12圖是說明在依據本發明之陽極化處理之後，該銅  
合金關於使用掃描電子顯微鏡(SEM，10,000倍)照相的照片  
之表面狀態的圖示以及使用原子力顯微鏡(AFM，10,000倍)  
獲得的表面分析；

第13圖是說明在黑色氧化物處理240秒鐘之後的銅合

金關於使用掃描電子顯微鏡(SEM, 10,000倍)照相的照片之表面狀態的圖示以及使用原子力顯微鏡(AFM, 10,000倍)獲得的表面分析；

第14圖是依序說明由於當該未處理的銅合金被熱處理之後，由於該些添加的元素而形成的偏析層的機制之截面圖；

第15圖是依序說明當該銅合金依照本發明的方法使用熱處理氧化，沒有由於該些添加的元素而形成偏析層的機制之截面圖；

第16圖是說明當該未處理的銅合金以電子光譜分析儀在深度方向分析之結果的圖示；

第17圖是說明當以依據本發明之陽極化處理10秒之後而獲得的該銅合金，以電子光譜分析儀在深度方向分析之結果的圖示；

第18圖是說明在依據本發明之氧化強化劑存在下黑色處理10秒之後而獲得的該銅合金，以電子光譜分析儀在深度方向分析之結果的圖示；

第19圖是說明在黑色氧化物處理10秒鐘之後而獲得的銅合金，以電子光譜分析儀在深度方向分析之結果的圖示；

第20圖是以銀電鍍之後而獲得的未處理之銅合金以電子光譜分析儀在它的鍍銀表面定性分析之結果的圖示；

第21圖是以銀電鍍之後，接著依據本發明陽極化10秒鐘而獲得的未處理之銅合金以電子光譜分析儀在它的鍍銀表面定性分析之結果的圖示；

第22圖是以銀電鍍之後，接著依據本發明在依據本發明之氧化強化劑存在下黑色處理10秒之後而獲得的未處理之銅合金以電子光譜分析儀在它的鍍銀表面定性分析之結果的圖示；

- 5        第23圖是以銀電鍍之後，接著依據本發明在依據本發明之氧化強化劑存在下黑色處理240秒之後而獲得的未處理之銅合金以電子光譜分析儀在它的鍍銀表面定性分析之結果的圖示；

- 第24圖是示意說明一種在依據本發明之氧化強化劑存在下黑色氧化物處理的方法的透視圖；
- 10

第25圖是示意說明一種在依據本發明之黑色氧化物處理溶液中陽極化的方法的透視圖；

第26圖是概述不同的銅氧化物層的傅立葉轉換紅外線光譜(FTIR)的結果的圖表。

## 15        **【實施方式】**

較佳實施例之詳細說明

- 本發明是關於一導體基材、一樹脂密封的半導體裝置和他們的生產方法，以及一包含在其中封裝之本發明的半導體裝置的電子設備與其製造方法。現在將參考伴隨的圖示來說明本發明。不過，要注意的是本發明不僅限在下列的實施例。
- 20

本發明是關於包含固定其上之半導體元件的導體基材，至少其固定該半導體元件的部分是利用絕緣樹脂密封。本發明之導體基材可以在本發明之範圍中的各種不同

實施例來實施。現在將參考圖式說明使用本發明之該導體  
基材的半導體裝置的第3圖來說明本發明。

半導體裝置10具有一個在本發明被稱為“導體基材”的  
導線架1。雖然沒有被圖式說明，如果具有熱消散薄板之該  
5 半導體裝置有銅或其合金形成之最外層，然後，該熱消散  
薄板可被視為是本發明的導體基材。特別是在下列說明  
中，該導體基材是參考該導線架來做說明。不過，任一種  
其它的組件可以被視為是導體基材。

該導體基材是由有一銅或其合金為了熱消散性質考量  
10 而形成的最外層之金屬組件所組成。那就是，該導體基材  
實質上可以由銅或其合金製成，或者實質上可以由非銅金  
屬做成，但是至少最外層是由銅或其合金形成。在後者情  
況中，非銅金屬舉例來說可能是鐵鎳合金。另外，在此情  
況中，銅或其合金可以藉由電鍍或其他任一種薄膜形成方  
15 法而塗佈形成該最外層。

該導體基材通常是以薄板型式被提供，而且是藉由沖  
壓、蝕刻等成為導線架或任一種形狀。

在本發明的導體基材中，基本上至少部分的導體基材  
被一層包含氫氧化物之銅氧化物層覆蓋。在該圖式說明的  
20 半導體裝置10中，該導體基材(導線架)1是被包含氫氧化物  
之銅氧化物層覆蓋在其絕大部分上，也就是除了用於和外  
部元件連接的鍍銀層外的部分。

因此，利用該包含氫氧化物之銅氧化物層至少覆蓋該  
IC晶片固定部分的背面，或者較好是其整個表面，該密封

樹脂與導線架的黏著性會被改善。該包含氫氧化物之銅氧化物層2可以透過該導體基材的表面處理，使用簡單的方法在低溫下一段短的時間中形成，其至少最外層部分是由銅或其合金製成。

- 5            在本發明中，用於形成該包含氫氧化物之銅氧化物層的表面處理是以該導體基材的特殊或強制氧化為基礎，而且較好是藉由下列兩個方法中之一完成，如果需要可以由該二方法的組合完成。

- (1)具有添加其中的氧化強化劑之黑化處理溶液的使用  
10            該表面處理通常只有使用該黑化處理溶液，其在此處特別稱為“黑色氧化物處理溶液”。不過，在本發明中，一氧化劑(在本發明中特別稱為“氧化強化劑”)具有優異的自我還原力(self-reducing force)被施加至該黑色氧化物處理溶液，然後導體基材被浸泡在包含氧化劑的黑色氧化物處  
15            理溶液中。要注意的是，如果在此處被使用，該詞“黑化”或“黑色氧化物處理”意思是在銅或其合金的表面上以化學的方式形成一氧化物層的轉化處理。

(2)黑化處理溶液(黑色的氧化物處理溶液)和陽極化結合的使用

- 20            該導體基材被浸泡在黑色的氧化物處理溶液中並且在該溶液中陽極化。

令人驚訝地，要注意的是這些表面處理方法之一可以在低於傳統的黑化方法(浸漬方法)的溫度下進行，並且在一段縮短的時間內完成。實際上，該表面處理步驟通常能在

相當低的溫度，諸如50至80°C下進行，並且在大約1至20秒之縮短的時間內完成。這是因為，依據本發明人的發現，在本發明的情況中，該包含氫氧化物的銅氧化物是足以獲得一大黏著強度的程度，而且該氧化反應也進行的相當快。

5       再者，因為該表面處理是在上述縮短的時間段中完成，該氧化處理是在該銀層被電鍍在該導體基材上之後進行，例如用於線接合而沒有污染該鍍銀層。因此，該導體基材與利用銀電鍍的導體基材可以藉由一直列式的處理，而以箍狀物或薄片材型式進行氧化處理，與以浸泡為代表的傳統黑化方法之氧化處理相比，可以降低成本，還可以  
10       大幅改善產率。該用於線接合的電鍍層不僅限於鍍銀層，舉例來說，還可能是鍍鈮層或任何的電鍍層。

      半導體元件5是被固定在該導線架1上預定位置。雖然沒有圖式說明，任一種接合介質，諸如黏著劑薄片、晶片  
15       接合材料等通常被用於將該導線架1和半導體元5接合在一起。舉例來說，該半導體元5是積體電路晶片或大型積體電鍍晶片。在該圖式說明的實施例中，一半導體元件5被固定，不過如果需要，兩個或更多個半導體晶片可以被固定。除了該半導體元件或與該半導體元件的結合，其可能固定  
20       任一主動元件或被動元件。意即，在本發明的實施中，沒有特別限制在該種被固定的半導體元件。

      該半導體元件5具有外部連接端子(未顯示)經由接合線8而連接至該導線架1的鍍銀層3。

      該接合線8是由，舉例來說，金(Au)或鋁(Al)組成的細

線。重要的是當利用傳統的黑化方法形成該銅氧化物層時，該鍍銀層3也被氧化，而使其難於接合，舉例來說，金線8與該鍍銀層3的接合。

與此相反的，依據本發明，該銅氧化物層在表面處理時很快地被形成。因此，該鍍銀層3不希望被氧化，所以，該線接合方法是使用銀線來進行而不會有任何問題。再者，如果需要，覆晶(FC)方法可被使用代替該圖式說明的線接合方法。

在該圖式說明的半導體裝置10，實質上包含一個固定半導體元件3的該整個部分(該半導體裝置的功能部分)是被一絕緣樹脂9充填或密封，而且只有該導線架1的兩端或該外部引線部分被暴露。該密封樹脂9功用是保護該半導體裝置10免於外面的溼氣或震動，而且包含任一種樹脂絕緣，只要他對於本發明的效果沒有不良的影響。在本發明的實施中，在分子中包含氫氧基的樹脂被使用作為一絕緣樹脂，以在該含氫氧化物之銅氧化物層(下層)和該樹脂之間有效地產生氫鍵力量。合適的密封樹脂的實例是，雖然不是限制，包括環氧樹脂聚醯亞胺樹脂、酚樹脂和氯乙烯樹脂。

特別地，環氧樹脂對本發明的實施是有用的，因為它在環氧樹脂和形成在該導體基材的表面上的該含氫氧化銅層之間產生強氫鍵力量，這會避免諸如裂縫與樹脂剝離等缺陷的發生。

依據本發明之包含氫氧化物之銅氧化物層的形成將更詳細的說明於下。

依據本發明，如上面說明的，該薄的銅氧化物層可以藉由使用黑色氧化物處理溶液，氧化強化劑被添加至其中，或者藉由使用該黑色氧化物處理溶液與陽極化之組合，而在一段短的時間內被形成。第4圖式附帶說明這些層形成的方法，同時顯示畫出銅氧化物層的厚度的圖示，也就是依據不同的方法使用未處理的銅合金而形成的氧化亞銅( $\text{Cu}_2\text{O}$ )層和氧化銅( $\text{CuO}$ )層：

1)傳統的黑化方法10秒；

2)本發明的方法(使用包含添加氧化強化劑之該黑色氧化物處理溶液，處理5秒鐘)；

3)本發明的方法(使用包含添加氧化強化劑之該黑色氧化物處理溶液，處理10秒鐘)；

4)本發明的方法(使用該黑色氧化物處理溶液和陽極化之組合，處理2秒鐘)；

5)本發明的方法(使用該黑色氧化物處理溶液和陽極化之組合，處理10秒鐘)；和

6)傳統的黑化方法240秒。

該層厚度是依據陰極還原方法測量。

由第4圖可以瞭解，藉由直到此時廣泛地已經被採用的傳統的黑化方法，該處理必須進行大約4分鐘以獲得大約0.6微米之層厚度，其是改善黏著性所必須，此外，大約100°C的處理溫度是必須的。另一方面，利用本發明的方法，令人滿意的層厚度是在大約0.1至0.15微米的範圍，而且在大約70°C之低溫區域中處理時間是大約10秒鐘。再者，藉



由本發明的方法，即使當處理時間被縮短時，該黏著性被改善且可以獲得該氧化物層( $\text{Cu}_2\text{O}$ )。

該獲得的氧化物層有大約0.02至0.05微米，且呈現出稍後參考第8圖說明之改善的樹脂黏著性，雖然該厚度小於由傳統黑化方法處理10秒鐘而獲得之0.05微米厚度的氧化亞銅層。

依據本發明，含氫氧化物之銅氧化物層可以在短時間內被形成在該層的最上面部分。這個機制可以由第5A至5C圖輕易地瞭解，其依序圖示說明依據本發明的方法形成含氫氧化物之銅氧化物層的該些步驟。首先，參考第5A圖，銅(或其合金)的導體基材1被製備，然後進行氧化處理。不過，要注意的是在通常被使用作為用於傳統黑化溶液的鹼之單一鹼浴中，那是因為銅可以 $\text{CuO}_2^{2-}$ 的形式被溶解，不可能達成該氧化處理。在傳統黑化溶液中，銅能被氧化劑的氧化力氧化，如果此試劑被添加。不過，為獲得足夠高的氧化速率，它必須在高溫進行該處理，因為當該處理是在低溫下進行時，由於該氧化劑而使得溶解速率會超過氧化速率，因而不能形成一有利的氧化物層。

和這相反的是，依據本發明，具有優異的自我還原力的氧化強化劑諸如過錳酸鈉被添加至該黑色氧化物處理溶液(鹼浴，特別是包含強鹼性化合物和一氧化劑作為主要成分的鹼浴)，或者該黑色氧化物處理溶液(鹼浴)與該陽極化合併使用，以在低溫進行該氧化處理溶液。再者，因為在低溫進行該處理，根據溶解產生的 $\text{CuO}_2^{2-}$ 能夠沈澱成為氫

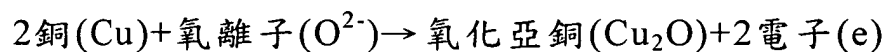
氧化銅 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 。

(1)有一氧化強化劑添加其中的黑色氧化物處理溶液的使用

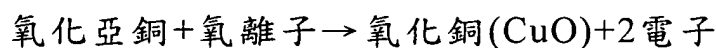
在反應的初始階段，在該導體基材1的上表面上有一氧化亞銅 $\text{Cu}_2\text{O}$ 層21和一氫氧化銅 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 層23形成，如第5B

5 圖圖示說明的。在這裡下列二個反應會發生。

反應(1)：

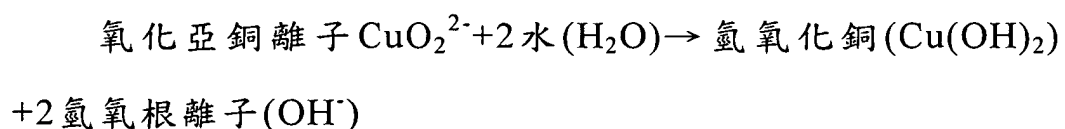


反應(2)：



10 在這裡，反應(1)的反應率比反應(2)更快。因此，如第5C圖所示，本發明的目標層之一複合氧化物層20被形成，也就是，包含氧化亞銅 $\text{Cu}_2\text{O}$ 層21、氧化銅 $\text{CuO}$ 層22和氫氧化銅 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 層23的三層結構被形成。意即，同時利用氧化亞銅 $\text{Cu}_2\text{O}$ 層、氧化銅 $\text{CuO}$ 層，藉由溶解的銅而形成的 $\text{CuO}_2^{2-}$

15 與水分子進行反應：



會生成氫氧化銅。再者，該所得之氫氧化銅會沈澱在所示的該下層的氧化銅層22上。

20 (2)黑色氧化物處理溶液和陽極化合併使用

在反應的初始階段，在該導體基材1的上表面上有一氧化亞銅 $\text{Cu}_2\text{O}$ 層21和一氫氧化銅 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 層23形成，如第5B圖圖示說明的。在這裡下列二個反應會發生。

反應(1)：

2銅(Cu)+水(H<sub>2</sub>O)→氧化亞銅(Cu<sub>2</sub>O)+2氫離子(H<sup>+</sup>)+2電子(e)

反應(2)：

氧化亞銅+水→2氧化銅+2氫離子+2電子

5 在這裡，反應(1)的反應速率比反應(2)的反應速率更快。因此，如第5C圖所示，本發明的目標層之一複合氧化物層被形成，也就是，包含氧化亞銅Cu<sub>2</sub>O層21、氧化銅CuO層22和氫氧化銅Cu(OH)<sub>2</sub>層23的三層結構被形成。意即，同時利用氧化亞銅Cu<sub>2</sub>O層、氧化銅CuO層，藉由溶解的銅而

10 形成的CuO<sub>2</sub><sup>2-</sup>與陽極化產生的氫離子進行反應：

氧化亞銅離子+氫離子→氫氧化銅

而形成氫氧化銅。另外，該所得之氫氧化銅會沈澱在所示的該下層的氧化銅層22上。

在本發明的實施中，該含氫氧化物之銅氧化物層是藉由使用，舉例來說，在第24和25圖中圖示說明的處理設備而形成的。第24圖說明一種用於在依據本發明的氧化強化劑存在下進行該黑色氧化物處理的處理設備，而且第25圖說明一種用於在依據本發明的黑色氧化物處理溶液中進行陽極化的處理設備。

20 首先，談到第24圖，一處理設備50包含處理容器51和處理溶液52。被浸入處理容器51中的箍狀物或薄片狀的導體基材1是藉由附屬的導桿53以箭頭的方向輸送。該處理溶液被維持在，舉例來說，大約70℃的浴槽溫度，而且導體基材1的滯留時間是大約5到20秒。那是，處理導體基材1的

時間可以藉由調整該導桿53的旋轉速度而設定在大約5到20秒。

如先前說明的，該處理溶液是藉由添加一具有優異的自我還原力之氧化強化劑至一黑色的氧化物處理溶液製備，而且是強鹼化合物、氧化劑和氧化強化劑的混合物。此處使用之該強鹼化合物沒有限制特定的化合物，但較好是氫氧化鈉或氫氧化鉀。該強鹼化合物可單獨使用或以兩種或更多種的化合物的混合物使用。合併使用之該強化劑可能是通常被使用於該黑色氧化物處理溶液的製備者，而且沒有限制是任一種特定的化合物，但是較好是，舉例來說，次氯酸鈉。只要它有優異的自我還原力，在添加至依據本發明之該黑色氧化物處理溶液的該氧化強化劑上沒有特別的限制。不過，該氧化強化劑較好是過錳酸鈉、重鉻酸鈉或過氧化二硫酸鈉(sodium peroxodisulfate)。該氧化強化劑可單獨使用或以兩種或更多種的化合物的混合物使用。另外，除了該強鹼化合物、氧化劑和氧化強化劑的混合物之外，任一種添加劑可以被添加至該處理溶液。

舉例來說該處理溶液可以使用下列成分與下列處理條件。

|    |                                  |          |
|----|----------------------------------|----------|
| 20 | 次氯酸鈉( $\text{NaClO}_2$ )         | 5至100克/升 |
|    | 氫氧化鈉( $\text{NaOH}$ )            | 5至60克/升  |
|    | 磷酸三鈉( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) | 0至200克/升 |
|    | 過錳酸鈉( $\text{NaMnO}_4$ )         | 5至100克/升 |

處理條件：

浴溫度 大約50到80℃

處理時間 大約5到20秒

現在，談到第25圖，用於陽極化的處理設備50包含處理容器51和處理溶液52。被浸入處理容器51中的箍狀物或薄片狀的導體基材1是藉由附屬的導桿53以箭頭的方向輸送。該處理容器51另外具有兩個連接至一用於陽極化之整流器56的鉑電極板(-)54和55。該導桿53也被連接至該整流器56以提供饋料器軋輥(+)。該處理溶液被維持在，舉例來說，大約70℃的浴槽溫度，而且導體基材1的滯留時間是大約1到20秒。那是，處理導體基材1的時間可以藉由調整該導桿53的旋轉速度而設定在大約5到20秒。用於陽極化所施加的電流可以是脈衝電流或直流電流，而且電流密度是大約0.2至10安培/dm<sup>2</sup>。

如上面說明的，該用於陽極化的處理溶液本身可以有與傳統黑化溶液之成分相同的成分，因此包含強鹼化合物和氧化劑作為主要成分。此處使用之該強鹼化合物和氧化劑是如上面說明的。

另外，除了該強鹼化合物和氧化劑之外，任一種添加劑可以被添加至該處理溶液。

舉例來說下列成分與下列處理條件可以被使用於陽極化的處理溶液。

次氯酸鈉(NaClO<sub>2</sub>) 0至100克/升

氫氧化鈉(NaOH) 5至60克/升

磷酸三鈉(Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) 0至200克/升

處理條件：

浴溫度 大約50到80°C

處理時間 大約5到20秒

電流密度 大約0.2至10安培/dm<sup>2</sup>

5 在本發明之該半導體裝置中，如上面說明的，該導體  
基材之該含氫氧化物之銅氧化物層，其最外的表面是由同  
或其合金形成，透過氫鍵被接合至覆蓋該銅氧化物層的表  
面之密封樹脂，以獲得使該所得的半導體裝置帶有非常優  
異的可靠度之強黏著強度。本發明之氫鍵的產生由第6圖可  
10 以輕易的瞭解，它是示意說明在本發明之該半導體裝置  
中，該含氫氧化物之銅氧化物層1和該環氧樹脂9之間的鍵  
結機制的截面圖。在該含氫氧化物之銅氧化物層1中之該氫  
氧化物被氫鍵接合至該環氧樹脂固化形成的羥基(-OH)  
上。如此正如本發明人所知，在先前技藝中沒有提出在銅  
15 氧化物中由於併入氫氧化物產生強化的黏著力量。

和這相反的，在傳統半導體裝置的情況中，如第7圖中  
示意說明的，在該導體基材(銅或銅合金)的表面上的銅氧化  
物層1和環氧樹脂9只有微弱地被接合在一起，只產生弱的  
黏著力，不能排除諸如該鑄模樹脂有裂縫或剝離的發生。

20 而且，由化學結構的觀點而言，為了要確定氫鍵力量  
的產生，根據氫氧化物，本發明人已經使用傅立葉轉換紅  
外線光譜儀(FT-IR)觀察到有氫氧基(-OH)存在之不同的銅  
氧化物層。

該氫氧基(-OH)存在的確認證實該氫鍵力量的產生。下

列四種銅氧化物層樣品被製備以用於分析。

樣品I：

傳統的黑化方法10秒鐘

樣品II：

- 5       本發明的方法(使用添加含氧化強化劑的黑色氧化物處理溶液，處理10秒鐘)

樣品III：

本發明的方法(合併使用黑色氧化物處理溶液和陽極化，處理10秒鐘)

- 10   樣品IV：

本發明的方法(合併使用黑色氧化物處理溶液和陽極化，處理120秒鐘)

- 談到第26圖的分析結果，以氫氧化物為基礎，區域C代表一個由於氫氧基的峰值(波長：大約 $3400\text{公分}^{-1}$ )。在第
- 15   26圖中，該些樣品有非常薄的銅氧化物層且由於羥基而呈現出相當小的吸收峰。不過，該氫氧化物的出現可以由層厚度的增加來確認(樣品IV是一放大的實施例)。

- 在樣品I的情況中(先前技藝)，在銅氧化物層中不含有氫氧化物，同時不能辨識由於氫氧基的吸收峰。另一方面，
- 20   在本發明的樣品II的情況中，可以辨識出氫氧基的峰，雖然它不顯著。在本發明的樣品III的情況中，也可以辨識出氫氧基的峰，雖然它像樣品II的情況一樣不顯著。為了要確定在發明的樣品中之氫氧基的峰可被確實地辨識，本發明人已經延長陽極化時間到120秒，如樣品IV所代表的，可清楚

地確認該氫氧基的吸收峰的存在。由上面該些分析結果，很明顯的藉由本發明形成的該銅氧化物層在該銅氧化物層和該環氧樹脂之間會由於其中所含的氫氧化物而產生氫鍵。

5           第8圖是處理由於該氫鍵力量而產生一強黏著力量之密封樹脂的黏著性的試驗結果的圖示。下列七種導體基材被製備做為樣品。

1)未經處理的銅合金；

2)由傳統黑化方法處理10秒的銅合金；

10           3)由本發明的方法使用包含添加氧化強化劑之該黑色氧化物處理溶液處理5秒鐘的銅合金；

4)由本發明的方法(使用包含添加氧化強化劑之該黑色氧化物處理溶液處理10秒鐘)處理的銅合金；

15           5)由本發明的方法(使用該黑色氧化物處理溶液和陽極化之組合處理2秒鐘)處理的銅合金；

6)由本發明的方法(使用該黑色氧化物處理溶液和陽極化之組合處理10秒鐘)處理的銅合金；和

7)由傳統的黑化方法240秒的銅合金。

20           該銅氧化物層的厚度已經參考第4圖做說明。該些個別  
的樣品被該樹脂(環氧樹脂)密封的面積超過10.2平方公釐。該些處理是在密封前進行，並且在密封後，於下列試驗條件A和B下，測試該密封樹脂的黏著強度(KgF)。注意的是此處在密封前面與後面進行的處理是在考量該半導體裝置的實際生產下進行；也就是進行預處理以在固定晶片



極限接合的時候模擬該固化步驟，並且進行該後處理模擬該焊料再流動步驟。

試驗A：

該環氧樹脂封閉之前沒加熱+封閉之後加熱( $300^{\circ}\text{C} \times 10$   
5 秒)

試驗B：

該環氧樹脂封閉之前加熱+封閉之後加熱( $300^{\circ}\text{C} \times 10$   
秒)

由第8圖的試驗結果將會瞭解，只有當該層厚度增加  
10 時，依據傳統的方法，該封閉樹脂的黏著強度可與本發明  
的方法之該封閉樹脂的黏著強度相比，不過依據本發明的  
方法，即使該層有一小的厚度時，也會獲得一令人滿意之  
大的封閉樹脂黏著強度。

本發明人更進一步藉由使用掃描電子顯微鏡(SEM，  
15 10000倍)和原子的力顯微鏡(AFM，10000倍)觀察該上述五  
個樣品(測量範圍：4平方微米)的表面狀態，以及測定該平  
均表面粗糙度Ra。測量的結果顯示於第9至13圖中。

第9圖-未經處理的銅合金

第10圖-由傳統黑化方法處理10秒的銅合金

20 第11圖-由本發明的方法(使用包含添加氧化強化劑之  
該黑色氧化物處理溶液處理10秒鐘)處理的銅合金

第12圖-由本發明的方法(使用該黑色氧化物處理溶液  
和陽極化之組合處理10秒鐘)處理的銅合金

第13圖-由傳統的黑化方法240秒的銅合金

由這些圖示將會瞭解，依據本發明的方法形成之該含  
氮氧化物之銅氧化物層是由細小的針狀晶體構成。該些針  
狀晶體實際大小不超過0.5微米。

另外，本發明的方法使其可能避免添加至該銅合金之  
5 該些元素由於在製造半導體裝置的步驟和在該焊料再流動  
的步驟中的加熱而被集中，與該密封樹脂由該導體基材剝  
離的現象。這是因為依據傳統的方法形成之該銅氧化物層  
有一偏析層，但是依據本發明的方法形成之該含氮氧化物  
之銅氧化物層沒有此一偏析層。這兩層之間的差異現在將  
10 參考第14和15圖做說明。

當該未處理的銅合金被加熱處理時，如第14圖連續圖  
示說明的，由於該銅合金中包含的元素而形成一偏析層。  
首先，談到第14圖的步驟(A)，製備被使用作為導體基材1  
的銅合金。該銅合金通常包含添加劑如錫和鎳之該些元  
15 素。然後，該導體基材1被加熱的時候，一氧化亞銅( $\text{Cu}_2\text{O}$ )  
層21被形成在該導體基材1的表面部分。此處，在該導體基  
材1中的銅( $\text{Cu}$ )元素如所示均勻地擴散。結果，由該該些添  
加的元素殘留，一偏析層24被形成，如第14圖的步驟(C)所  
示。

20 另外，一氧化銅( $\text{CuO}$ )層22被形成在該氧化亞銅( $\text{Cu}_2\text{O}$ )  
層21上。因此當該銅氧化物薄膜被形成時，一非常脆的偏  
析層24存在該導體基材1上，而導致該密封樹脂剝(剝離該  
偏析層24)之嚴重的問題發生。

另一方面，當未經處理的銅合金依照本發明氧化的時

候，它被准許形成包含氮氧化物之銅氧化物層，但由於加熱而沒有形成該偏析層。意即，當包含作為添加劑之該些元素，如錫和鎳，的銅合金的該導體基材1是藉由使用包含添加氧化強化劑之該黑色氧化物處理溶液或合併使用該黑色氧化物處理溶液和陽極化而被氧化，其形成，如第15圖的步驟(A)圖示說明的，由該導體基材1的一側依序有該氧化亞銅( $\text{Cu}_2\text{O}$ )層21、氧化銅( $\text{CuO}$ )層22和含氮氧化物、有一粗糙表面的氮氧化亞銅23。當在此表面狀態下加熱，在該導體基材1中的銅元素由於該表面度份的粗糙度而不均勻地擴散，如第15圖的步驟(B)圖示說明的。

結果，即使該些添加的元素存留，如第15圖的步驟(C)中圖示說明的，沒有偏析層形成。因此，在藉由本發明的方法形成的該含氮氧化物的銅氧化物層23的情況中，該半導體裝置呈現出一增大的耐熱性，因為該密封層由於該偏析層的存在而剝離可以被避免。

為了要確定由於添加至該銅合金的元素的濃度造成該偏析層的形成，本發明人已經藉由使用歐傑電子光譜分析儀(AES)在深度方向分析該下列四個樣品。此處使用的該些樣品之銅合金是一包含少量錫(Sn)之商品化產品(名稱“MF202”)。該加熱條件是 $300^\circ\text{C} \times 5$ 分鐘，使用氮氣的蝕刻速率是 $26\text{\AA}/\text{分鐘}$ 。

樣品1：

未經處理的銅成合金(MF202)

樣品2：

由本發明的方法處理的銅合金(使用該黑色氧化物處理溶液與陽極化之組合處理10秒鐘)

樣品3：

由本發明的方法處理的銅合金(使用包含添加氧化強化劑之該黑色氧化物處理溶液處理10秒鐘)

樣品4：

由傳統黑化方法處理10秒的銅合金

第16至19圖是樣品1至4的電子光譜分析儀的分析結果圖。由第16圖(樣品1)和第19圖(樣品4)中的錫峰可得知該錫的偏析層已經形成在這些傳統的樣品中。

另一方面，在第17圖(樣品2)和第18圖(樣品3)中，沒有錫峰，由此可得知藉由本發明的方法，沒有錫的偏析層形成。

再者，當該包含氫氧化物之銅氧化物層依據本發明形成時，該鍍銀(Ag)層在形成該銅氧化物層的步驟中沒有被污染，不像依據傳統的方法形成的該銅氧化物層。為了要確定這個效應，本發明人已經在部分鍍上銀層的銅合金上形成一銅氧化物層，而且已經定性分析鄰近該銅氧化物層之鍍銀層以評估污染。該些樣品的銅合金是一種包含少量錫(Sn)之商品化產品(名稱“MF202”)。

樣品1：

未經處理的銅成合金(MF202)

樣品2：

由本發明的方法處理的銅合金(使用該黑色氧化物處

理溶液與陽極化之組合處理10秒鐘)

樣品3：

由本發明的方法處理的銅合金(使用包含添加氧化強化劑之該黑色氧化物處理溶液處理10秒鐘)

5 樣品4：

由傳統黑化方法處理240秒的銅合金

第20至23圖是是樣品1至4的AES的分析結果圖。談到第23圖，在樣品4(先前技藝)的情況中，有一由於對於該銀電鍍有不良影響的氧(O)而清楚存在的峰。另一方面，樣品2和樣品3(本發明)有一與沒有對於該銀電鍍有不良影響的氧(O)之樣品1(未經處理的銅合金)相同的變量曲線。

另外，依據本發明的方法形成之該含氫氧化物之銅氧化物層，與依據傳統的方法形成之該銅氧化物層相比，具有優異的耐熱性，而且有利於黏附在該下層的導體基材。為了要確定這一效應，本發明人已經藉由使用下列五個樣品(每一個樣品有十個)依據下列程序進行膠帶剝離試驗。在此處使用作為該導體基材的銅合金是“CDA194”(鐵：2.35%重量；磷：0.07%重量；鋅：0.12%重量；銅：其餘)，並且有30×10毫米的大小。

20 樣品A：

未經處理的銅成合金(CDA194)

樣品B：

由傳統黑化方法處理10秒的銅合金

樣品C：

由本發明的方法處理的銅合金(使用包含添加氧化強化劑之該黑色氧化物處理溶液處理10秒鐘)；

樣品D：

由本發明的方法處理的銅合金(使用該黑色氧化物處理溶液與陽極化之組合處理10秒鐘)

樣品E：

由傳統黑化方法處理240秒的銅合金

該些個別的樣品被放置在於300°C下熱的加熱板上，並且在大氣下加熱一段不同的時間(10分鐘、15分鐘、20分鐘、25分鐘和30分鐘)。然後，將一膠帶(商品名，“SCOTCH™ #810”，由3M公司製造)貼在該樣品的表面，以根據日本工業規格(JIS)H 8504(電鍍黏著測試方法-膠帶試驗)進行膠帶剝離試驗。該所獲得的結果摘錄於下面表1中。在表1中，○代表銅氧化物層沒有剝落，△代表銅氧化物層部分剝落，而且X代表銅氧化物層完全剝落。

表1

|                    | 300°C×加熱時間<br>(在大氣中於加熱板上加熱) |      |      |      |      |
|--------------------|-----------------------------|------|------|------|------|
|                    | 10分鐘                        | 15分鐘 | 20分鐘 | 25分鐘 | 30分鐘 |
| A. 未經處理的銅成合金       | ○                           | △    | △    | X    | X    |
| B. 黑化10秒           | ○                           | ○    | ○    | △    | X    |
| C. 氧化劑的添加(本發明)；10秒 | ○                           | ○    | ○    | ○    | ○    |
| D. 陽極化(本發明)；10秒    | ○                           | ○    | ○    | ○    | ○    |
| E. 黑化240秒          | ○                           | ○    | ○    | ○    | ○    |

依據本發明，由表1中的測量結果將可瞭解，可以獲得一在高溫下具有優異黏著性之含氫氧化物之銅氧化物層。甚至加熱至高達300℃一段長時間，因此，不像傳統的膜，該層不會剝離。舉例來說，在傳統層狀物的情況中，只有藉由連續進行該黑化方法4分鐘，如代表的樣品E，而形成之厚的層狀物的黏著性可與本發明之層狀物相比。

### 【圖式簡單說明】

第1圖是說明先前技藝之樹脂密封的半導體裝置的截面圖式；

10 第2圖是說明另一先前技藝之樹脂密封的半導體裝置的部分之截面圖式；

第3圖是說明依據本發明之樹脂密封的半導體裝置的較佳實施例；

15 第4圖是說明當藉由包含本發明的方法在內的不同方法形成銅氧化物層時，在該層構造變化的圖式；

第5A至5C圖是依序說明用於形成依據本發明的方法的含氫氧化物之銅氧化物層的步驟；

20 第6圖是示意說明將在本發明的半導體裝置中該含氫氧化物之銅氧化物層和環氧樹脂接合在一起的機制的截面圖；

第7圖是示意說明將在傳統半導體裝置中該含氫氧化物之銅氧化物層和環氧樹脂接合在一起的機制的截面圖；

第8圖是當藉由包含本發明的方法在內的不同方法形成銅氧化物層時，該密封樹脂的黏著強度的變化圖示；

第9圖是說明未處理的銅合金關於使用掃描電子顯微鏡(SEM, 10,000倍)照相的照片之表面狀態的圖示以及使用原子力顯微鏡(AFM, 10,000倍)獲得的表面分析；

第10圖是說明在黑色氧化物處理10秒鐘之後的銅合金關於使用掃描電子顯微鏡(SEM, 10,000倍)照相的照片之表面狀態的圖示以及使用原子力顯微鏡(AFM, 10,000倍)獲得的表面分析；

第11圖是說明在依據本發明之氧化強化劑存在下黑色處理之後,該銅合金關於使用掃描電子顯微鏡(SEM, 10,000倍)照相的照片之表面狀態的圖示以及使用原子力顯微鏡(AFM, 10,000倍)獲得的表面分析；

第12圖是說明在依據本發明之陽極化處理之後,該銅合金關於使用掃描電子顯微鏡(SEM, 10,000倍)照相的照片之表面狀態的圖示以及使用原子力顯微鏡(AFM, 10,000倍)獲得的表面分析；

第13圖是說明在黑色氧化物處理240秒鐘之後的銅合金關於使用掃描電子顯微鏡(SEM, 10,000倍)照相的照片之表面狀態的圖示以及使用原子力顯微鏡(AFM, 10,000倍)獲得的表面分析；

第14圖是依序說明由於當該未處理的銅合金被熱處理之後,由於該些添加的元素而形成的偏析層的機制之截面圖；

第15圖是依序說明當該銅合金依照本發明的方法使用熱處理氧化,沒有由於該些添加的元素而形成偏析層的機



制之截面圖；

第16圖是說明當該未處理的銅合金以電子光譜分析儀在深度方向分析之結果的圖示；

第17圖是說明當以依據本發明之陽極化處理10秒之後而獲得的該銅合金，以電子光譜分析儀在深度方向分析之結果的圖示；

第18圖是說明在依據本發明之氧化強化劑存在下黑色處理10秒之後而獲得的該銅合金，以電子光譜分析儀在深度方向分析之結果的圖示；

第19圖是說明在黑色氧化物處理10秒鐘之後而獲得的銅合金，以電子光譜分析儀在深度方向分析之結果的圖示；

第20圖是以銀電鍍之後而獲得的未處理之銅合金以電子光譜分析儀在它的鍍銀表面定性分析之結果的圖示；

第21圖是以銀電鍍之後，接著依據本發明陽極化10秒鐘而獲得的未處理之銅合金以電子光譜分析儀在它的鍍銀表面定性分析之結果的圖示；

第22圖是以銀電鍍之後，接著依據本發明在依據本發明之氧化強化劑存在下黑色處理10秒之後而獲得的未處理之銅合金以電子光譜分析儀在它的鍍銀表面定性分析之結果的圖示；

第23圖是以銀電鍍之後，接著依據本發明在依據本發明之氧化強化劑存在下黑色處理240秒之後而獲得的未處理之銅合金以電子光譜分析儀在它的鍍銀表面定性分析之結果的圖示；

第24圖是示意說明一種在依據本發明之氧化強化劑存在下黑色氧化物處理的方法的透視圖；

第25圖是示意說明一種在依據本發明之黑色氧化物處理溶液中陽極化的方法的透視圖；

5 第26圖是概述不同的銅氧化物層的傅立葉轉換紅外線光譜(FTIR)的結果的圖表。

### 【圖式之主要元件代表符號表】

|            |                 |
|------------|-----------------|
| 1...導線架    | 54、55...鉑電極板    |
| 2...氧化銅層   | 56...整流器        |
| 3...鍍銀層    | 101...導線架       |
| 5...半導體元件  | 102...固定晶片的部分   |
| 8...接合線    | 103...內部的導線部分   |
| 9...絕緣樹脂   | 104...外部的導線部分   |
| 10...半導體裝置 | 105...線接合部分     |
| 21...氧化亞銅層 | 102a、105a...鍍銀層 |
| 22...氧化銅層  | 106...電路晶片      |
| 23...氫氧化銅  | 107...線         |
| 24...偏析層   | 108...密封樹脂      |
| 50...處理設備  | 112...氧化銅層      |
| 51...處理容器  | 113...導線架       |
| 52...處理溶液  | 114...氧化亞銅層     |
| 53...附屬的導桿 | 115...模鑄樹脂層     |

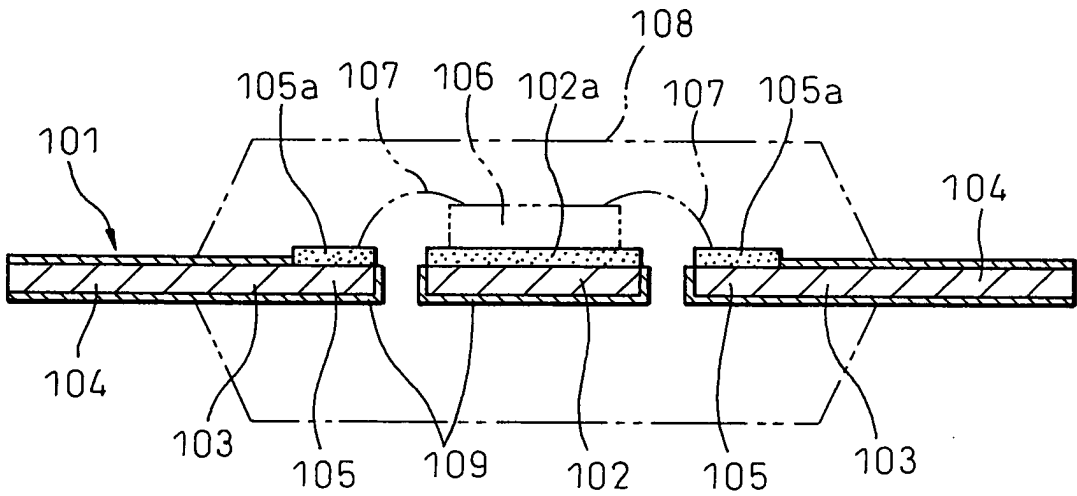
### 伍、中文發明摘要：

一種用於固定半導體元件的導體基材，至少其固定該半導體元件的部分被一絕緣樹脂密封，其中該導體基材的最上表面層包含銅或其合金，而且該導體基材被該導體基材表面處理之後形成的含氫氧化物的銅氧化物層部分或完全覆蓋；和一種製造該導體基材的方法以及一種使用該導體基材製造一半導體裝置的方法。

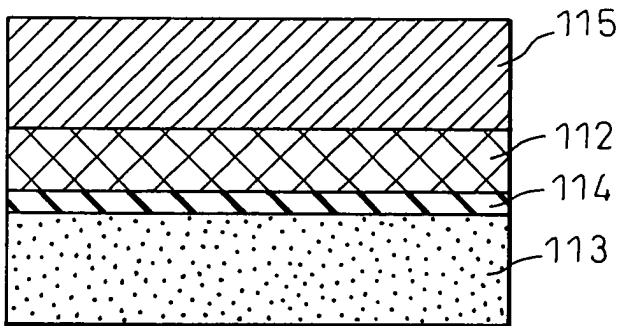
### 陸、英文發明摘要：

A conductor substrate for mounting a semiconductor element, at least a portion thereof mounting the semiconductor element being sealed with an insulating resin, wherein an uppermost surface layer of the conductor substrate comprises copper or an alloy thereof, and the conductor substrate is partly or entirely covered with a layer of copper oxide containing a hydroxide formed upon the surface treatment of the conductor substrate and a process of producing the conductor substrate as well as a process for the production of a semiconductor device using the conductor substrate.

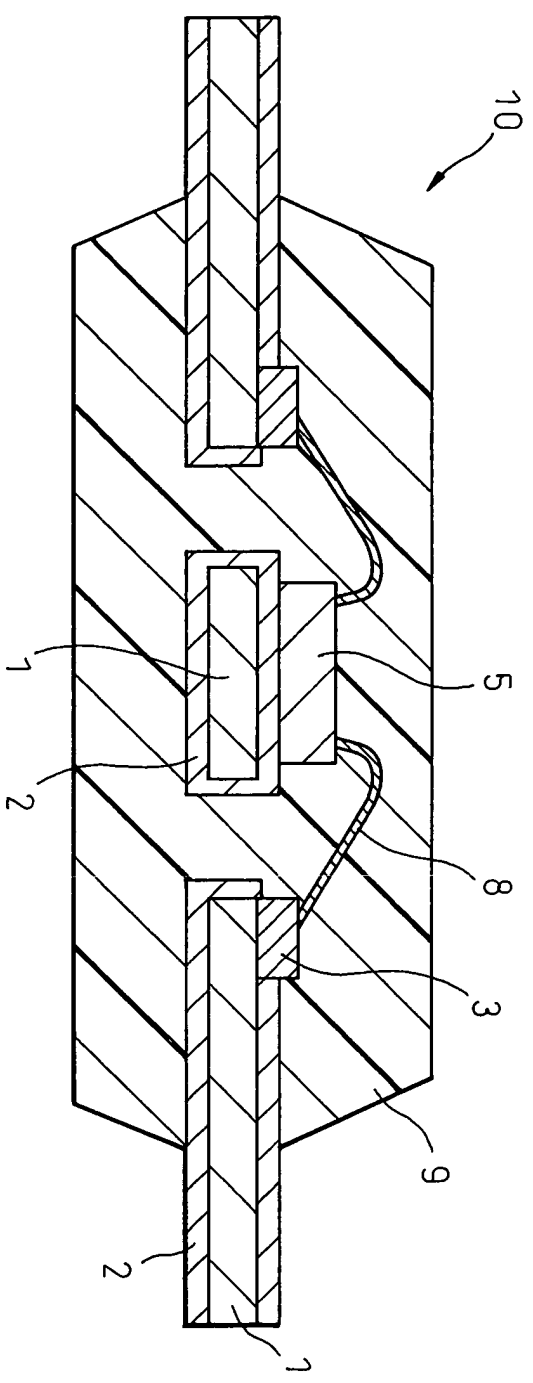
第 1 圖



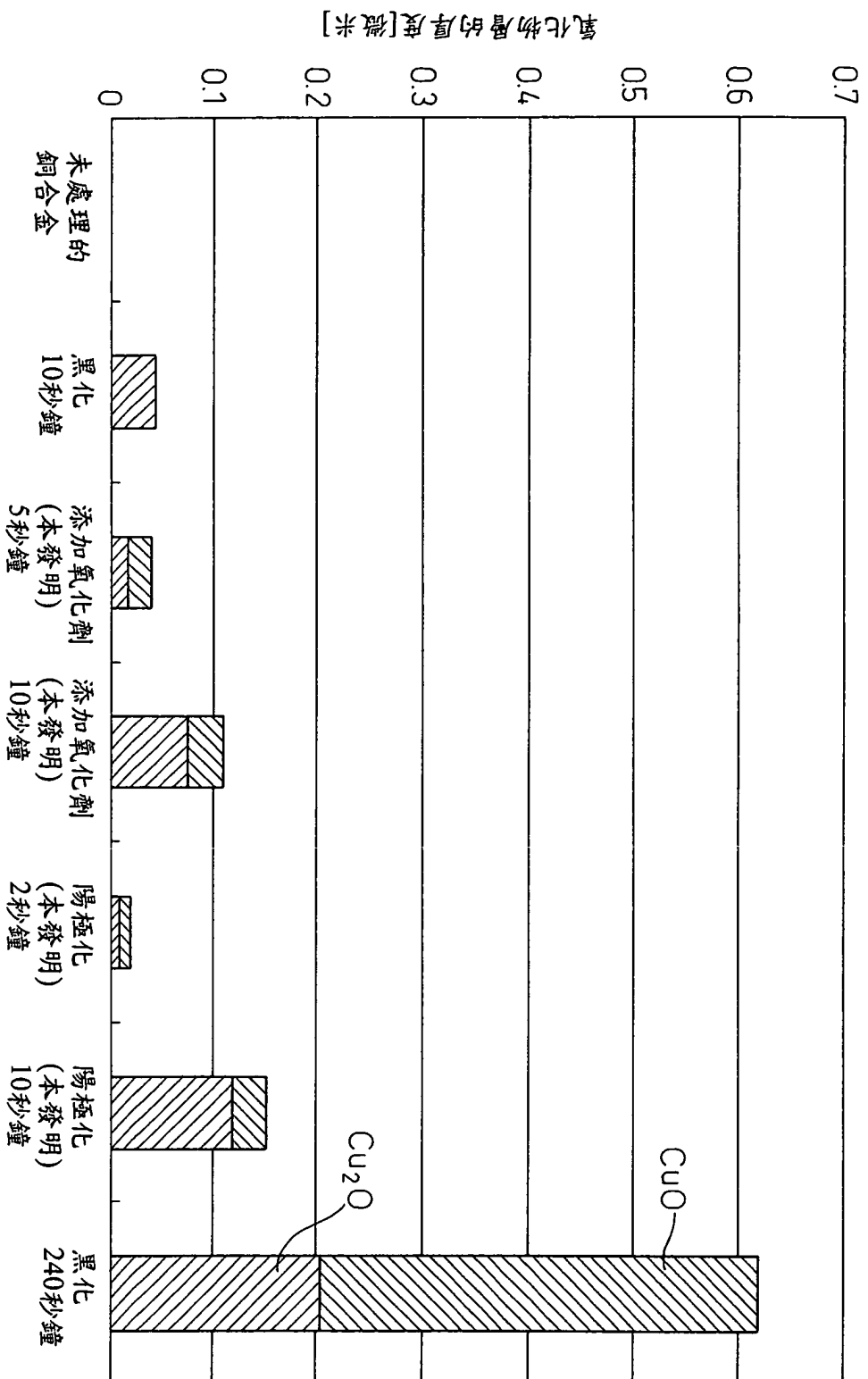
第 2 圖



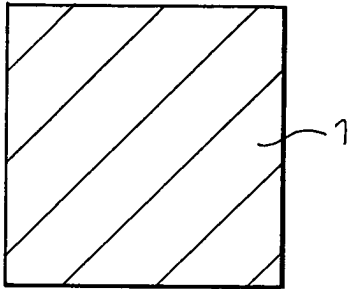
第 3 圖



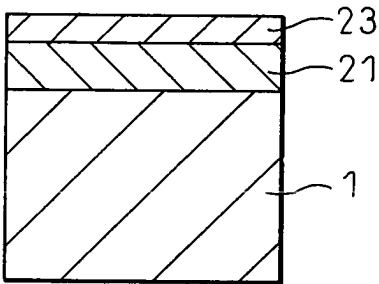
第4圖



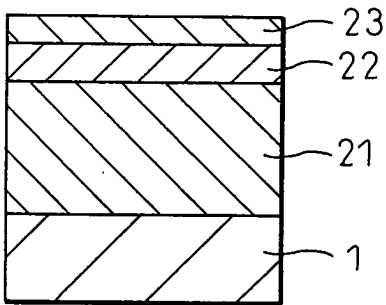
第 5A 圖



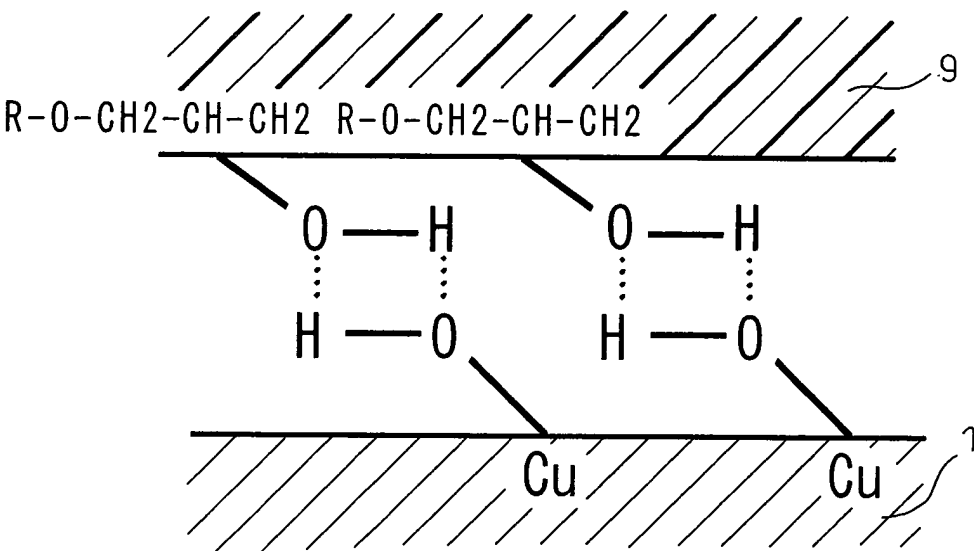
第 5B 圖



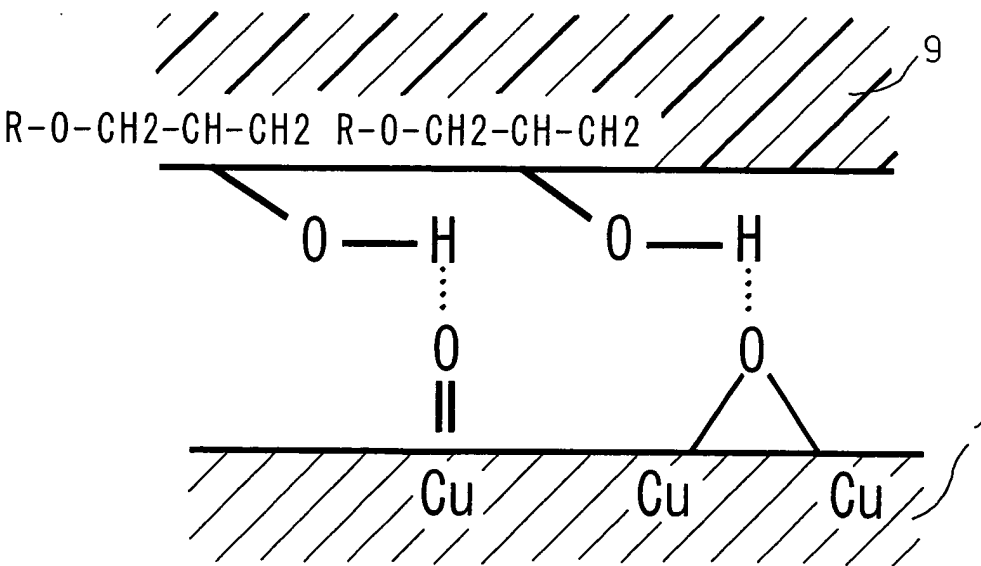
第 5C 圖



第 6 圖

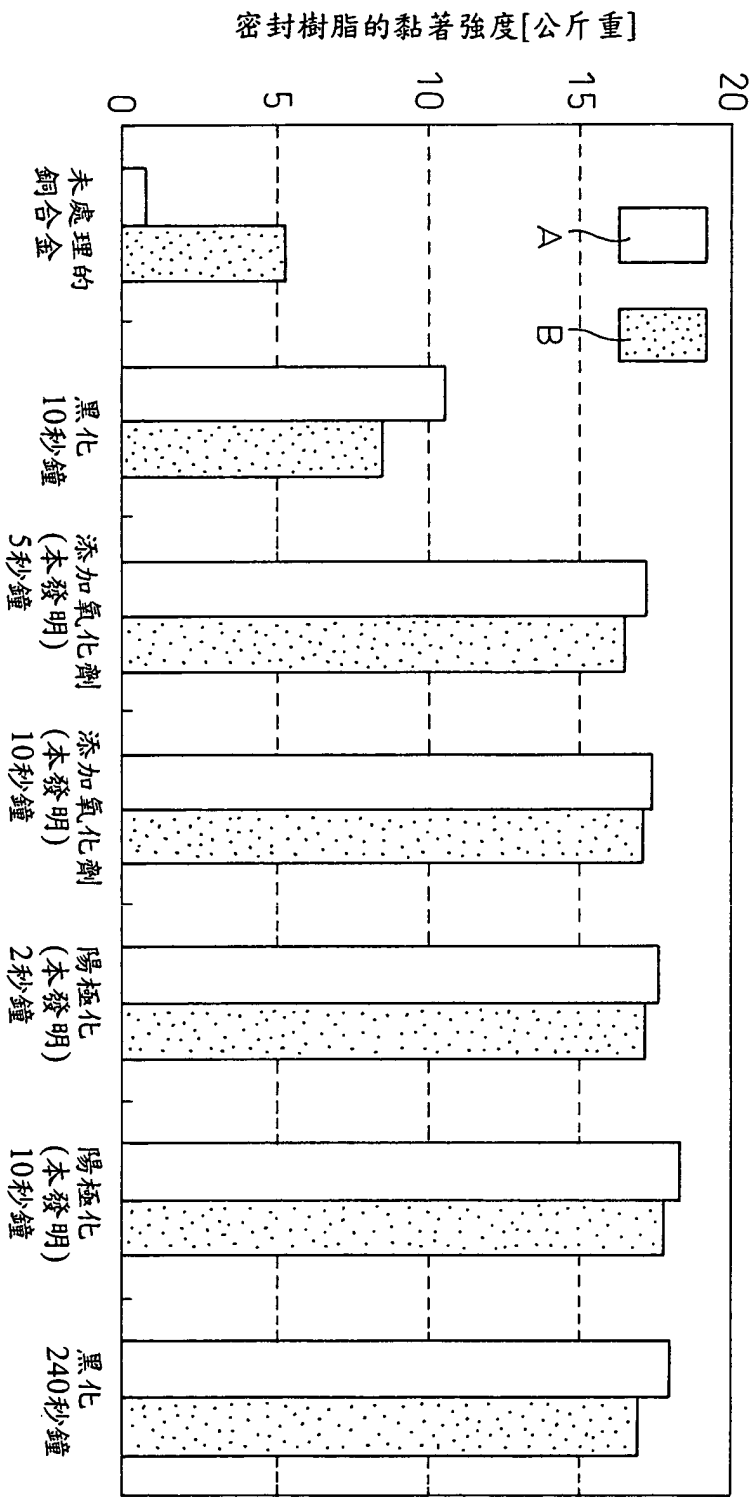


第 7 圖



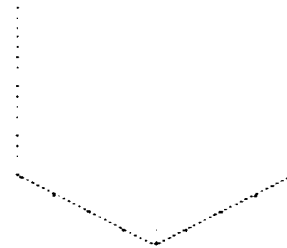
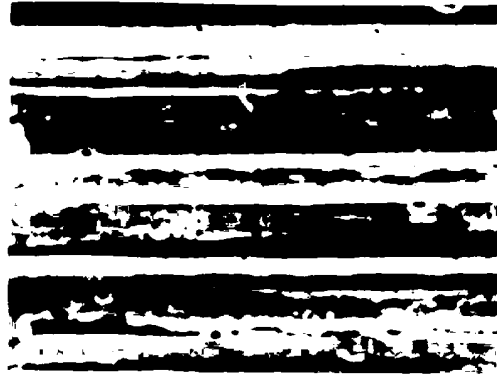


第 8 圖



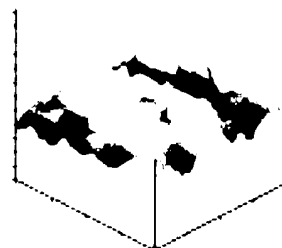
7/17

第 9 圖



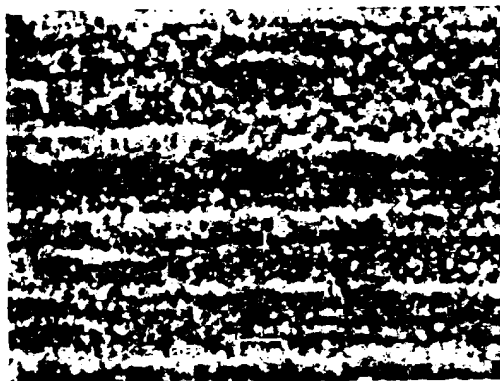
Ra : 6.0nm

第 10 圖

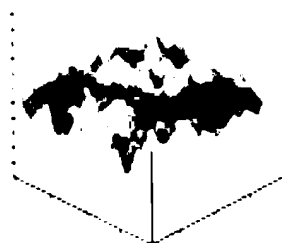


Ra : 18.3nm

8/17



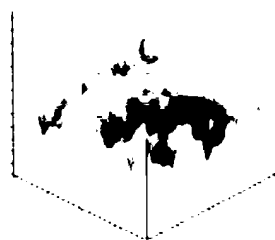
第 11 圖



Ra : 17.0nm



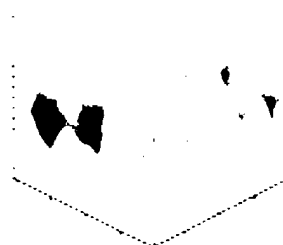
第 12 圖



Ra : 14.9nm

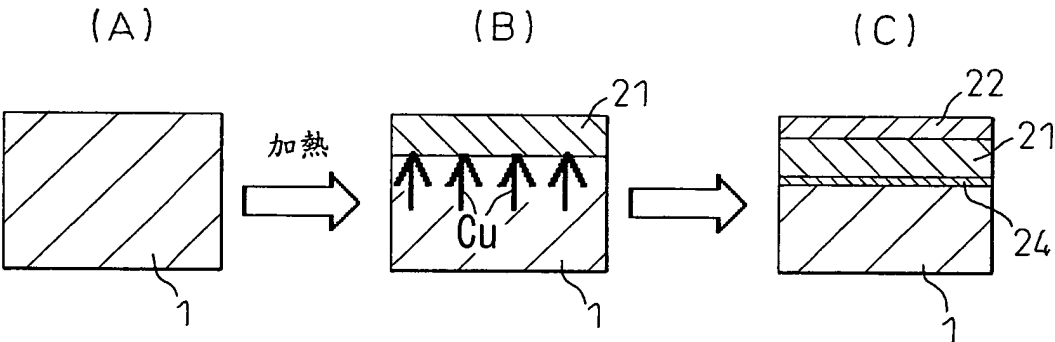
9/17

第 13 圖

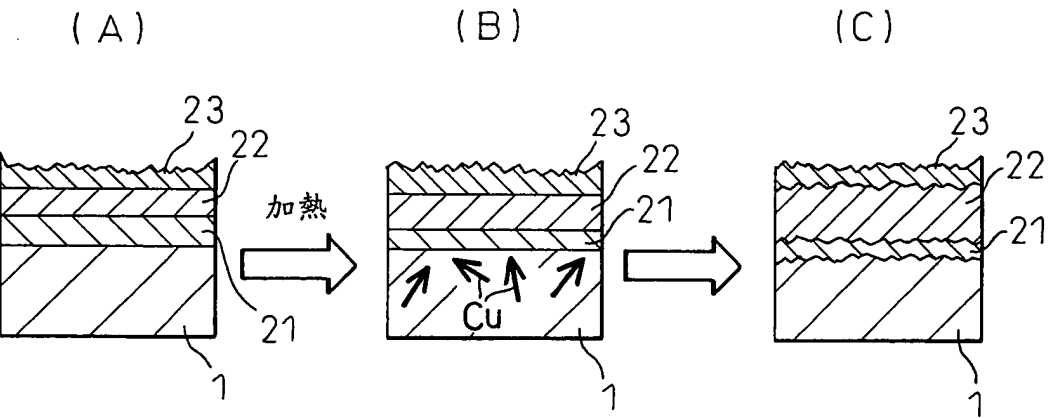


Ra : 36.6nm

第 14 圖

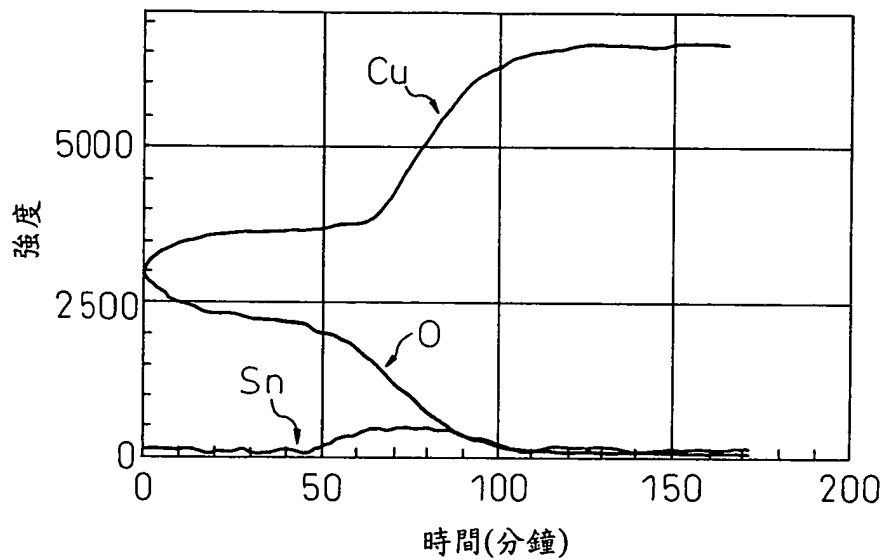


第 15 圖

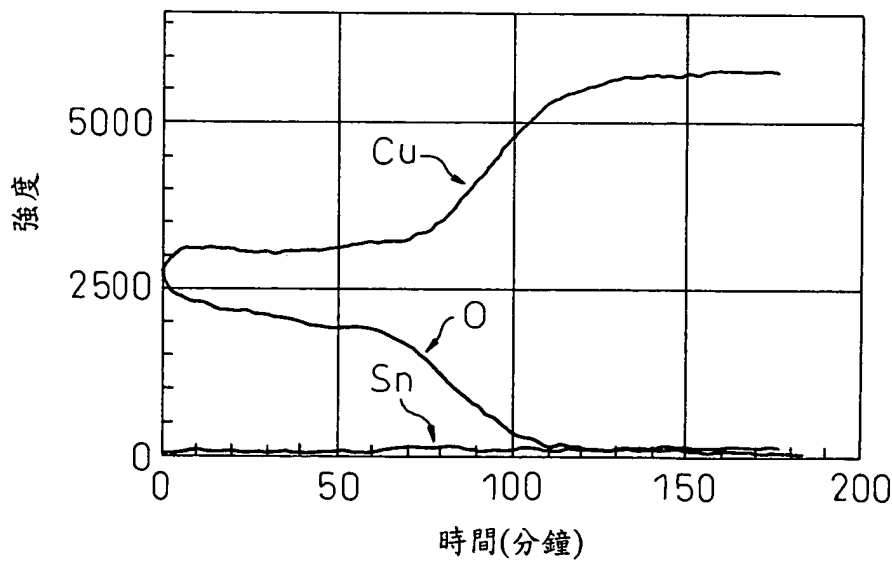


11/17

第 16 圖

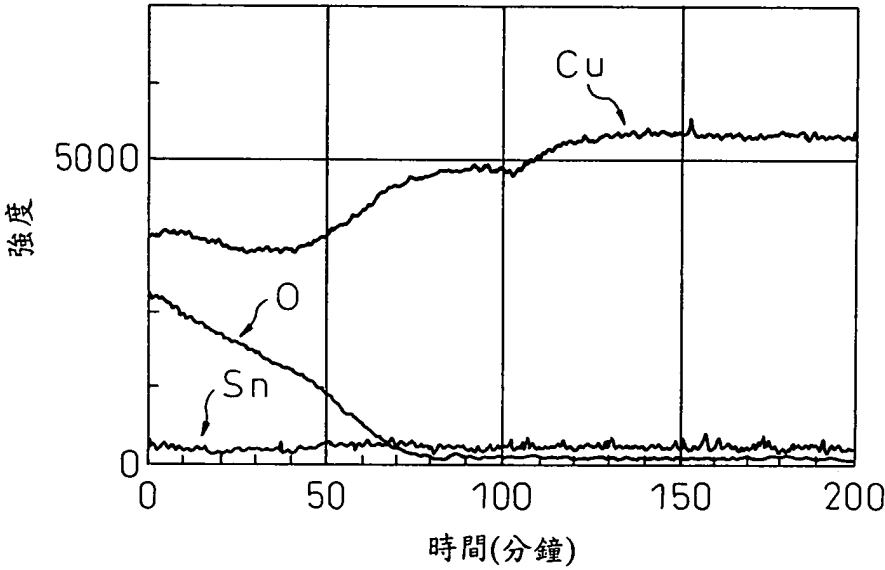


第 17 圖

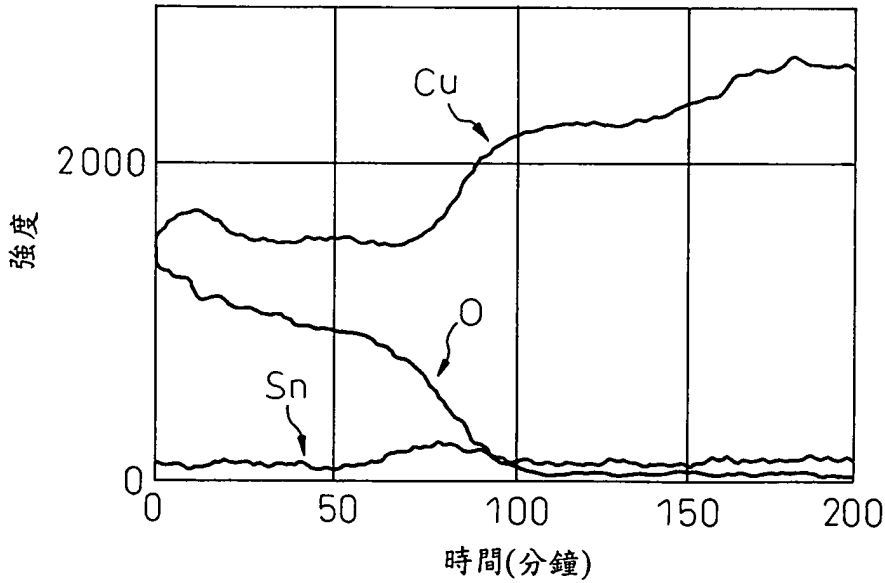


12/17

第 18 圖

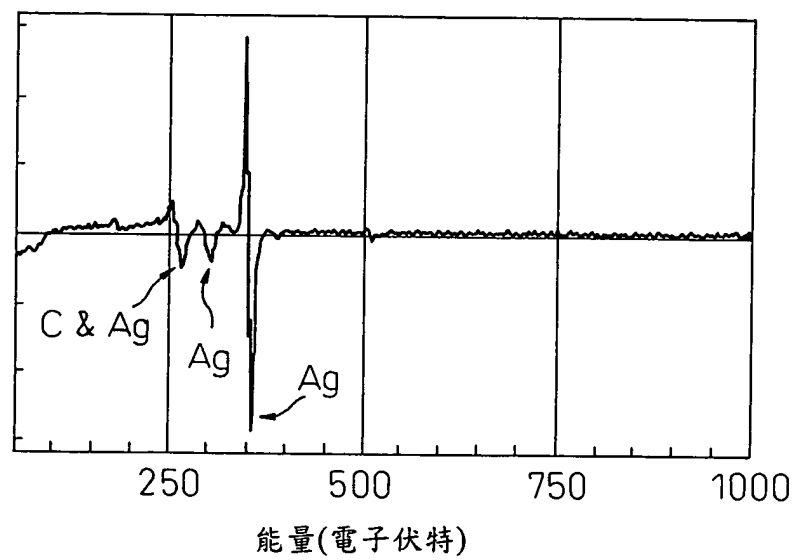


第 19 圖

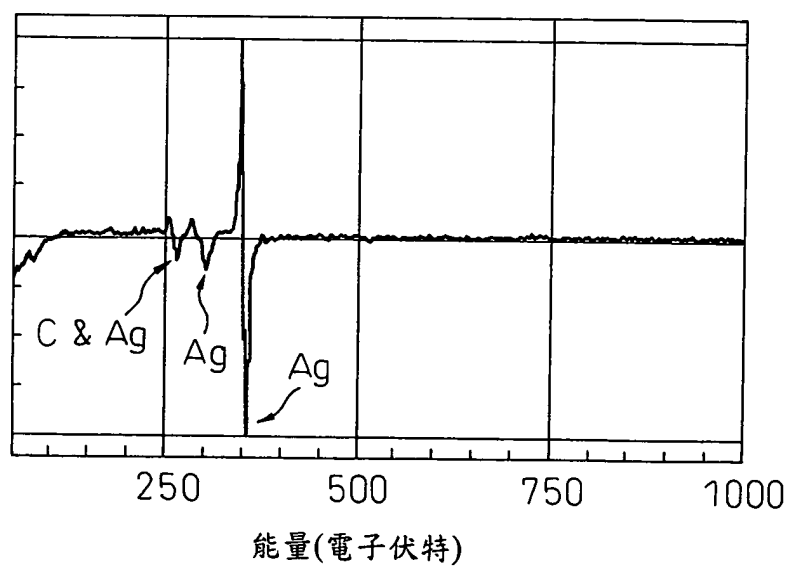


13/17

第 20 圖



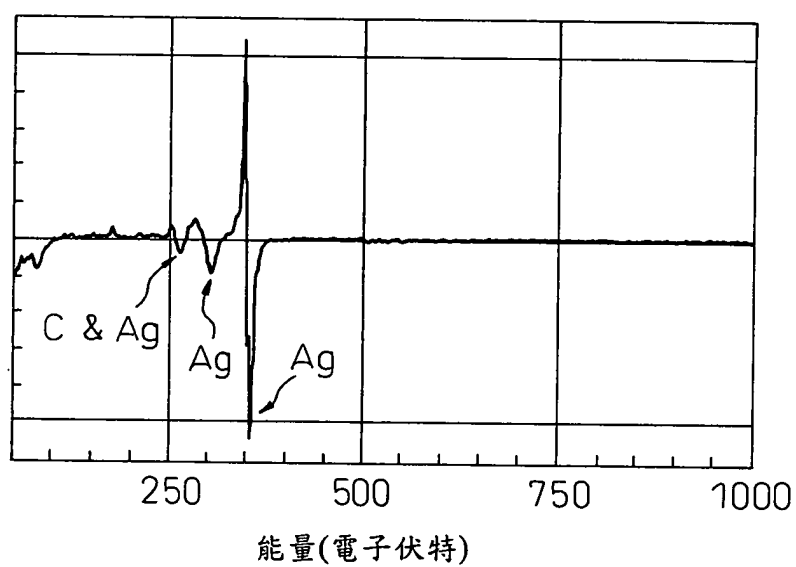
第 21 圖



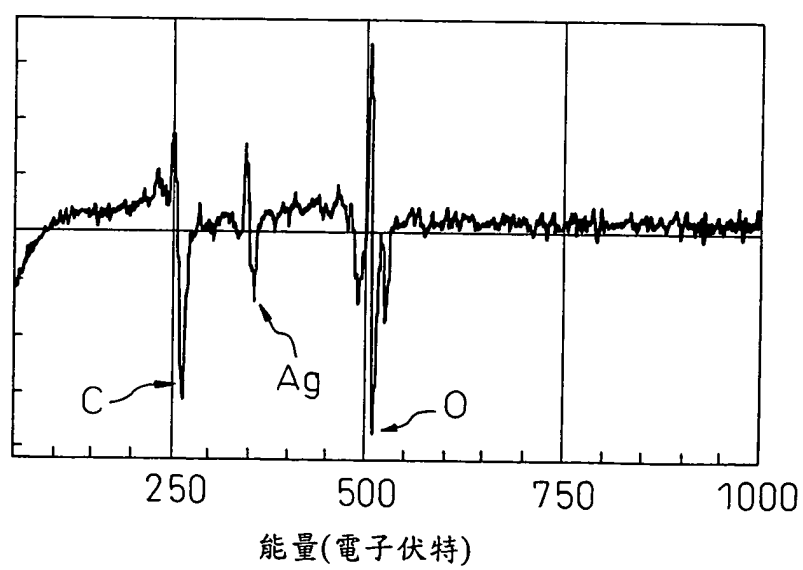


$\frac{14}{17}$

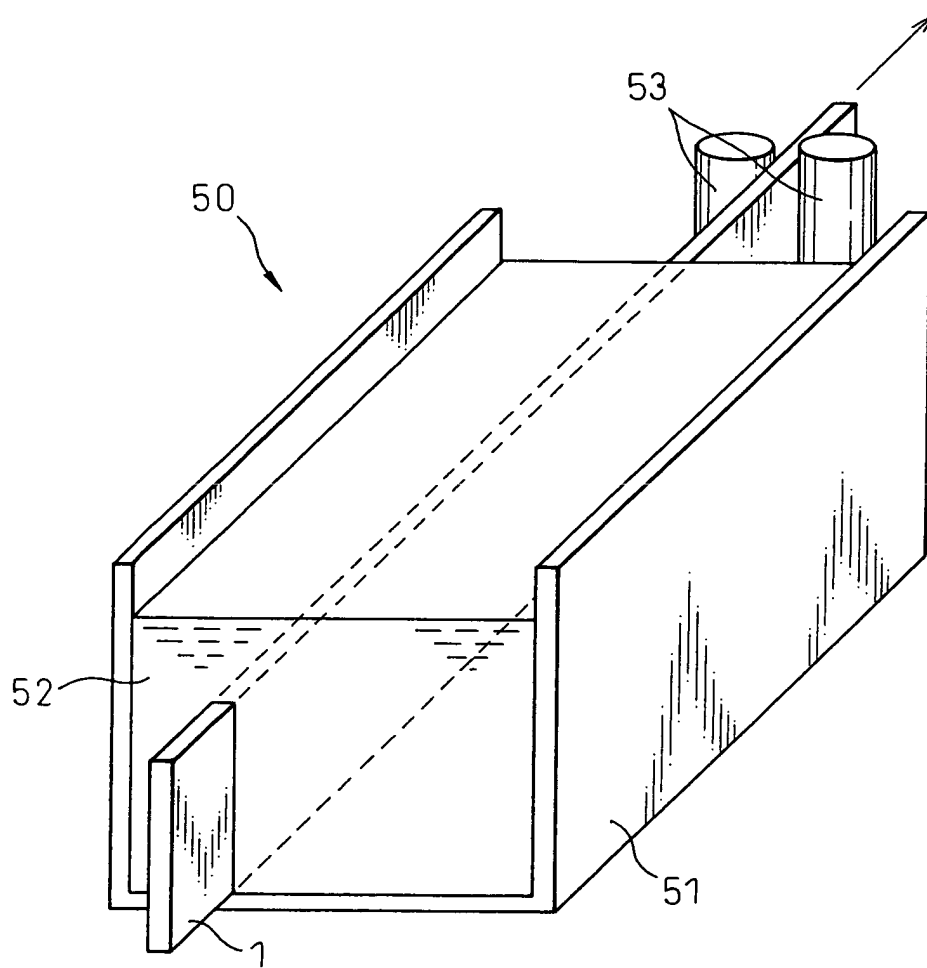
第 22 圖



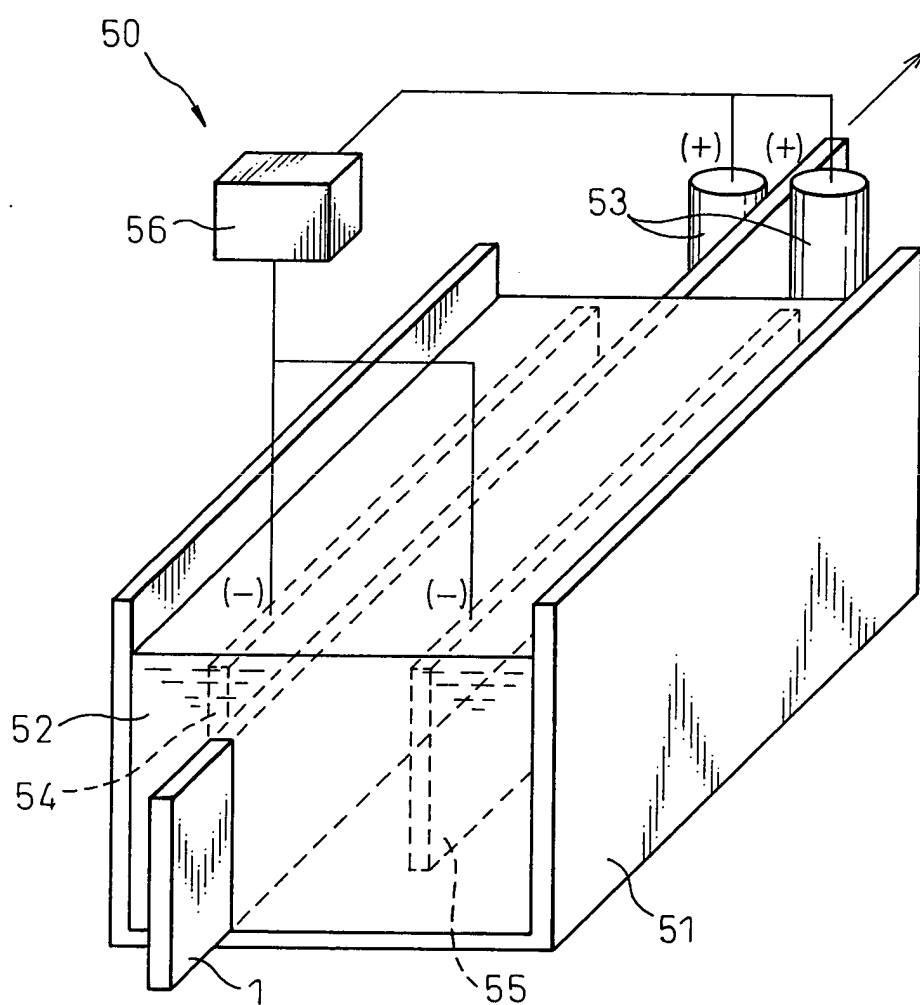
第 23 圖



第 24 圖

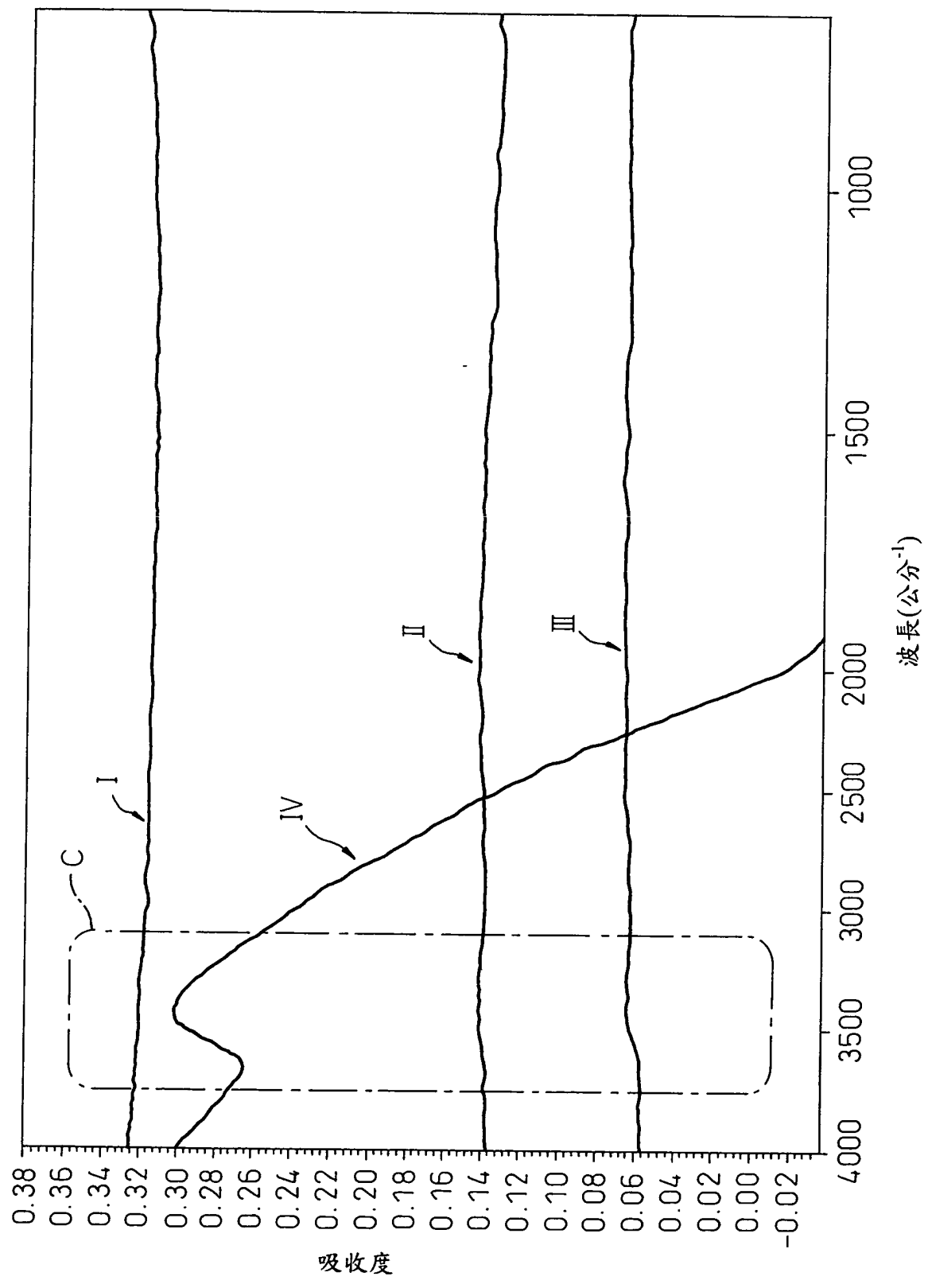


第 25 圖



第26圖

17/17



柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 ( 3 ) 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

- 1...導線架
- 2...氧化銅層
- 3...鍍銀層
- 5...半導體元件
- 8...接合線
- 9...絕緣樹脂
- 10...半導體裝置

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

## 拾、申請專利範圍：

1. 一種用於安裝半導體元件的導體基材，該導體基材之至少一部分，即前述半導體安裝於其上之部分，係以一絕緣樹脂密封，其中該導體基材的最上表面層包含銅或其合金，該導體基材是部分或整個被藉由該導體基材之表面處理所形成之含有氫氧化物的銅氧化物層所覆蓋，且該含有氫氧化物的銅氧化物層具有三層的結構，由該導體基材側起依序包含一氧化亞銅( $\text{Cu}_2\text{O}$ )層、一氧化銅( $\text{CuO}$ )層和一氫氧化銅( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ )層。
2. 如申請專利範圍第1項之導體基材，其中該導體基材實質上包含銅或其合金。
3. 如申請專利範圍第1項之導體基材，其中該導體基材實質上包含一非銅金屬，且該導體基材的最上表面層包含銅或其合金。
4. 如申請專利範圍第1項之導體基材，其中該表面處理是強制氧化處理，其包含將該導體基材浸入一黑色氧化物處理溶液中，該黑色氧化物處理溶液係添加有一具有優異自我還原力之氧化劑者。
5. 如申請專利範圍第1項之導體基材，其中該表面處理是強制氧化處理，其包含在將該導體基材浸入黑色氧化物處理溶液中的同時將該導體基材陽極化。
6. 如申請專利範圍第1項之導體基材，其中該絕緣樹脂是一在其分子中包含羥基的樹脂，而且在該含羥基樹脂與該含氫氧化物的銅氧化物層之間有一氫鍵力產生。

7. 如申請專利範圍第6項之導體基材，其中該含羥基樹脂是一環氧樹脂。
8. 如申請專利範圍第1項之導體基材，其中該導體基材是一導線架。
- 5 9. 如申請專利範圍第1項之導體基材，其中該含氮氧化物的銅氧化物層係覆蓋該導體基材表面之至少一部分，但不包括伸線部分(wire-drawing portions)。
10. 如申請專利範圍第1項之導體基材，其中該含氮氧化物的銅氧化物層覆蓋該導體基材的整個表面。
- 10 11. 如申請專利範圍第1項之導體基材，其中該導體基材是一散熱板(heat-dissipating plate)。
12. 如申請專利範圍第1項之導體基材，其中該含氮氧化物的銅氧化物層有在0.02至0.2微米範圍的厚度。
13. 如申請專利範圍第1項之導體基材，其中在一高溫條件下處理時，在該導體基材與該含氮氧化物的銅氧化物層之間沒有偏析層(segregated layer)被形成。
- 15 14. 如申請專利範圍第1項之導體基材，其中該含氮氧化物的銅氧化物層包含具有粒子尺寸不大於0.5微米之針狀晶體。
- 20 15. 一種半導體裝置，其中至少一半導體元件被安裝在如申請專利範圍第1項所述之導體基材的預定位置上，而且該導體基材被一絕緣樹脂密封。
16. 如申請專利範圍第15項之半導體裝置，其中該半導體裝置實質上整個被該絕緣樹脂密封。

17. 如申請專利範圍第15項之半導體裝置，其中使用一焊料使該半導體裝置被安裝在一安裝基材。

18. 如申請專利範圍第17項之半導體裝置，其中該焊料是一無鉛焊料。

5 19. 一種半導體裝置，包含：

一基材，其具有一包含一安裝部分的表面，以接收及安裝一半導體基材於其上；以及

一含氫氧化物之銅氧化物最外層，其實質上覆蓋該基材表面，其中

10 該銅氧化物最外層具有三層的結構，自該基材側起依序包含：一氧化亞銅( $\text{Cu}_2\text{O}$ )層、一氧化銅( $\text{CuO}$ )層和一氫氧化銅( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ )層。

20. 如申請專利範圍第19項之半導體裝置，進一步包含：

15 一絕緣樹脂，其實質上覆蓋該基材與該半導體元件的全部。

21. 如申請專利範圍第19項之半導體裝置，其中該最外層係藉由該基材表面的表面處理而形成。

22. 一種製造導體基材的方法，該導體基材係用於將半導體元件安裝於其表面部分上者，該方法包含：

20 處理其至少最上表面層是由銅或一銅合金形成之該導體基材的一表面，以至少部分地以一含有氫氧化物的銅氧化物層覆蓋該導體基材之該表面，

其中該含有氫氧化物之銅氧化層具有三層結構，自該導體基材之該表面起依序包含：一氧化亞銅( $\text{Cu}_2\text{O}$ )層、



一氧化銅(CuO)層和一氫氧化銅(Cu(OH)<sub>2</sub>)層。

23. 如申請專利範圍第22項之製造導體基材的方法，其中該導體基材實質上包含銅或其合金。

5 24. 如申請專利範圍第22項之製造導體基材的方法，其中該導體基材實質上包含非銅金屬，而且該導體基材的最上表面層包含銅或其合金。

25. 如申請專利範圍第22項之製造導體基材的方法，其中該表面處理步驟是藉由將該導體基材浸入在其中添加氧化劑的黑色氧化物處理溶液中來進行。

10 26. 如申請專利範圍第25項之製造導體基材的方法，其中該黑色氧化物處理溶液是一強鹼化合物與一氧化劑的混合物。

15 27. 如申請專利範圍第25項之製造導體基材的方法，其中該氧化劑是過錳酸鈉、重鉻酸鈉、過氧化二硫酸鈉或其混合物。

28. 如申請專利範圍第22項之製造導體基材的方法，其中該表面處理步驟是在將該導體基材浸入黑色氧化物處理溶液中的同時藉由陽極化處理所進行。

20 29. 如申請專利範圍第28項之製造導體基材的方法，其中該黑色氧化物處理溶液是一強鹼化合物與一氧化劑的混合物。

30. 如申請專利範圍第22項之製造導體基材的方法，其中該表面處理步驟是在50至80°C溫度進行1至20秒。

31. 如申請專利範圍第22項之製造導體基材的方法，其中一

在其分子中包含羥基的樹脂被使用作為該絕緣樹脂，藉此在該含羥基樹脂與該含氫氧化物的銅氧化物層之間產生一氫鍵力。

5 32. 如申請專利範圍第31項之製造導體基材的方法，其中環氧樹脂被使用作為該含羥基樹脂。

33. 如申請專利範圍第22項之製造導體基材的方法，其中一導線架被使用作為該導體基材。

10 34. 如申請專利範圍第22項之製造導體基材的方法，其中該含氫氧化物的銅氧化物層被塗佈以覆蓋該導體基材表面之至少一部分，但不包括伸線部分(wire-drawing portions)。

35. 如申請專利範圍第22項之製造導體基材的方法，其中該含氫氧化物的銅氧化物層被塗佈以覆蓋該導體基材的全部表面。

15 36. 如申請專利範圍第22項之製造導體基材的方法，其中一散熱板被使用作為該導體基材。

37. 如申請專利範圍第22項之製造導體基材的方法，其中該含氫氧化物的銅氧化物層以一在0.02至0.2微米範圍的厚度被形成。

20 38. 如申請專利範圍第22項之製造導體基材的方法，其中在一高溫條件下處理時，在該導體基材與該含氫氧化物的銅氧化物層之間沒有偏析層被形成。

39. 如申請專利範圍第22項之製造導體基材的方法，其中該含氫氧化物的銅氧化物層是由具有粒子尺寸不大於0.5

微米之針狀晶體所構成。

40. 一種製造半導體裝置的方法，其包含：

藉由如申請專利範圍第22項所述之方法在導體基材上形成一含有氫氧化物之銅氧化物層，其進一步包含：

5 將一半導體元件安裝在該導體基材的一表面部分；

電氣連接該半導體元件和該導體基材；以及

以一絕緣樹脂密封其上安裝有該半導體元件之至少該導體基材的該表面部分以及該半導體元件。

41. 如申請專利範圍第40項之製造半導體裝置的方法，其中

10 該導體基材實質上是以該絕緣樹脂完全密封。

42. 一種製造導體基材的方法，該導體基材係用於安裝一半導體元件於其表面部分上者，包含：

處理其至少最上表面層係由銅或一銅合金所形成之該導體基材的表面該導體基材，以至少部分地將該導體  
15 基材之該表面以一含氫氧化物之銅氧化物層覆蓋，

其中該表面處理步驟係在將該導體基材浸入一黑色氧化處理溶液的同時，藉由陽極化處理來進行。

43. 如申請專利範圍第42項之製造導體基材的方法，其中該導體基材實質上包含銅或其合金。

20 44. 如申請專利範圍第42項之製造導體基材的方法，其中該導體基材實質上包含一非銅金屬，且該導體基材的最上表面層包含銅或其合金。

45. 如申請專利範圍第42項之製造導體基材的方法，其中該表面處理步驟係藉由將該導體基材浸入一黑色氧化物

處理溶液而進行，該黑色氧化物處理溶液係添加有一氧化劑。

46. 如申請專利範圍第45項之製造導體基材的方法，其中該黑色氧化物處理溶液係一強鹼化合物與一氧化劑的混合物。

47. 如申請專利範圍第45項之製造導體基材的方法，其中該氧化劑為過錳酸鈉、重鉻酸鹽、過氧化二硫酸鈉、或其等之混合物。

48. 如申請專利範圍第42項之製造導體基材的方法，其中該黑色氧化物處理溶液為一強鹼化合物及一氧化劑的混合物。

49. 如申請專利範圍第42項之製造導體基材的方法，其中該表面處理步驟係在50至80°C之溫度下進行1至20秒。

50. 如申請專利範圍第42項之製造導體基材的方法，其中使用一於分子中含有羥基的樹脂作為該絕緣樹脂，藉此在該含有羥基之樹脂與該含氫氧化物之銅氧化物層間產生一氫鍵力。

51. 如申請專利範圍第50項之製造導體基材的方法，其中使用一環氧樹脂作為該含羥基樹脂。

52. 如申請專利範圍第42項之製造導體基材的方法，其中使用一導線架做為該導體基材。

53. 如申請專利範圍第42項之製造導體基材的方法，其中該含氫氧化物的銅氧化物層被塗布以覆蓋該導體基材表面的至少一部分，但不包括伸線部份(wiring portions)。

54. 如申請專利範圍第42項之製造導體基材的方法，其中該含氫氧化物的銅氧化物層係被塗布而覆蓋該導體基材的所有表面。
55. 如申請專利範圍第42項之製造導體基材的方法，其中使用一散熱板作為該導體基材。
56. 如申請專利範圍第42項之製造導體基材的方法，其中該含有氫氧化物的銅氧化物層具有三層結構，從該導體基材之該表面起依序包含：一氧化亞銅 $\text{Cu}_2\text{O}$ 層、一氧化銅( $\text{CuO}$ )層和一氫氧化銅( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ )層。
57. 如申請專利範圍第42項之製造導體基材的方法，其中形成有厚度在0.02至0.2微米範圍之該含有氫氧化物的銅氧化物層。
58. 如申請專利範圍第42項之製造導體基材的方法，其中在一高溫條件下處理時，該導體基材與該含氫氧化物的銅氧化物層之間沒有偏析層(segregated layer)被形成。
59. 如申請專利範圍第42項之製造導體基材的方法，其中該含氫氧化物的銅氧化物層係由具有粒子尺寸不大於0.5微米之針狀晶體所構成。
60. 一種製造半導體裝置的方法，包含：  
藉由申請專利範圍第42項所述之方法，在一導體基材上形成一含氫氧化物的銅氧化物層，其進一步包含：  
將一半導體元件安裝在該半導體基材之表面部分上；  
將該半導體元件與該導體基材電氣連接；以及  
以一絕緣樹脂密封其上安裝有該半導體元件之至少

該導體基材的該表面部分及該半導體元件。

61. 如申請專利範圍第60項之製造半導體裝置的方法，其中該導體基材係實質上被該絕緣樹脂完全密封。