

申請日期	87年5月27日
案號	87108252
類別	C250 3/10

524896

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	鍍電鍍液、使用該電鍍液所生成之鍍鈀膜以及具有該鍍鈀膜之半導體裝置用導線框
	英 文	Palladium plating solution, palladium plating film formed using the solution and lead frame for semiconductor apparatuses having the palladium plating film
二、發明 人	姓 名	(1) 田中久裕
	國 籍	(1) 日本 (1) 日本國福岡縣福岡市城南區七隈二-九-五
	住、居所	
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 松下電器產業股份有限公司 松下電器產業株式会社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國大阪府門真市大字門真一〇〇六番地
	代 表 人 姓 名	(1) 森下洋一

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區)	申請專利, 申請日期:	案號:	, <input type="checkbox"/> 有 <input type="checkbox"/> 無主張優先權
日本	1997年5月30日	9-141939	<input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權
日本	1997年11月12日	9-310153	<input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

有關微生物已寄存於：，寄存日期：，寄存號碼：

裝

訂

線

五、發明說明(1)

【發明說明】

發明背景

本發明關一種鍍鈮用之電鍍液，及尤其關於一種當作電氣或電子零件之必須具有焊料可濕性和耐熱性的鍍鈮膜材料，一種用於獲得該膜的鈮電鍍液，及一種具有該電鍍液所生成之鍍鈮膜的半導體裝置用導線框。

已經長時間廣泛研鈮電鍍液，而由其所獲得的鍍膜係具有極佳的抗蝕性、耐候性及電氣性。因此，在關於電氣或電子零件如電接觸、連接器、電路基板之用途上已經採用鍍鈮當作鍍金的替代物，因為此較鍍金便宜。

已經開發出各種鈮電鍍液，例如那些包括氯化鈮及吡啶、硫酸鹽及亞硝酸鹽者。然而，當使用這些鈮電鍍液時，鍍膜的內應力易於增加，而因此難以控制厚度及不能獲得足夠的延性。再者，就實際問題而言，例如熱處理後不足的黏合性及焊料可濕性（當電鍍電子零件時其係重要的），已知的鈮電鍍液係含有硒、鉍、尿素或基於氟的界面活性劑以用於解決內應力的問題及改良光澤度。

再者，已知鍍鈮膜之表面上具有Pd或Pd-Ni合金膜（JP-B-63-49382）、Pd-Bi合金膜（JP-A-4-287089）、Pd-X（X=硼、磷、砷、硒、碲、銻：JP-A-6-6-232311），或具有Au鍍膜在Pd或Pd合金膜上（JP-A-4-115558）。

然而，這些習用技術不足解決實際問題，如焊料可濕

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

換

五、發明說明(2)

性、耐熱性及黏合性。近來，已經更加強各種電子裝置的性能及已經對半導體裝置有更嚴格的要求。因此，它們所用的鈹電鍍材料必須具有較高的性能及穩定性，而因此改善鈹電鍍液的要求變得更強烈。

例如，鈹電鍍液亦用於導線框之領域，該導線框係安裝半導體裝置之晶片用的部件，但是仍有上述欲解決的問題。

圖4係一平面視圖，顯示導線框的一般例子，而圖5係導線框的剖視圖。圖4及圖5中，內導線部2係形成在晶片安裝部1之周圍，而外導線部3係經由繫桿部4所提供。半導體晶片5係安裝在晶片安裝部1之上且藉由黏著劑6固定，再者，半導體晶片5上的電極7係藉金屬線8與內引線部2接合且被密封樹脂9所密封。

在製造所示的導線框時，接連進行以下步驟：鍍鎳基板之全部更經過鈹電鍍；半導體晶片5黏合於晶片安裝部1；半導體晶片5之端子經由金屬線8接合內導線部2；再者，除了外導線3外，導線框之全部係被密封樹脂9所密封。

圖4中所顯示的導線框之平面視圖僅表明在半導體晶片5接合、晶片與內導線線藉金屬線8接合以及密封樹脂9密封之前的導線框，然而實際上，在藉金屬線8接合半導體晶片5及以密封樹脂9密封之後，將導線框裁切以便獲得狀態為對應的內導線部2和外導線部3係電氣相連，且相鄰的內引導線部2及相鄰的外導線部3不會短路。之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

檢

五、發明說明(3)

後，用焊料使外導線部 3 接合其它電子零件，及使用。

鈀係一種貴金屬，其係化學上穩定的材料如同金，而在鍍鈀膜對於半導體晶片 5 的黏合性方面及金屬線接合性方面不會產生特殊的問題。然而，在將半導體晶片 5 黏合於鍍鈀膜之時的高溫加熱會使鍍鈀膜進行氧化反應，導致損害後續步驟中的焊料可濕性。此導致難以焊接外導線部 3，外導線部在經密封樹脂 9 密封後係暴露於外面。即是，潤濕速率降低且變得難以覆蓋所必需的焊料潤濕區域。為此緣故，沈浸於焊槽內的時間將增加而損害操作效率，且在極端的情況中，焊料完全不能施用。特別是，隨著半導體裝置之密度增加，外導線部 3 之間的距離變得更小，而在表面裝配中以乳狀焊料作逆流接合時，乳狀焊料以基板之橫向流動，因為焊料不足的可濕性而在接線之間形成橋導致短路。減少乳狀焊料之塗覆量可將橋的形成減到某些程度，然而因為乳狀焊料之塗覆量減少使得乳狀焊料的塗覆高度降低，在某些接合因為外導線部 3 與基板之間的距離而係不可行的，導致電路的斷開。

本發明解決上述習用技術的問題，且目標在於提供一種獲得具有極佳焊接性能如良好的焊料可濕性及高的焊料潤濕速率的鍍鈀膜之鈀電鍍液，其高溫氣氛不會惡化，而且更提供該鍍膜。

發明概述

爲了問題的解決，本發明之鈀電鍍液含有可溶性鈀鹽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(4)

及四級化合物。再者，吡啶衍生物或其鹽可加到上述鹼性組成物。而且，可添加至少一化合物選自於氯化鉍、磷酸鉍、硝酸鉍、硫酸鉍、溴化鉍及硼酸或可溶性硒鹽。

依照以上架構，茲亦提供一種鍍鉍膜，具有極佳的焊接性能如良好的焊料可濕性及高的焊料潤濕速率，其不會損害高溫氣氛，且茲更提供一種獲得上述鍍膜的鉍電鍍液。

圖式之簡單說明

圖 1 係比較例中在加熱之前及之後的金屬 Pd 和氧化鉍 PdO 之 XPS 光譜。

圖 2 係實例 1 2 中在加熱之前及之後的金屬 Pd 和氧化鉍 PdO 之 XPS 光譜。

圖 3 係實例 1 2 中在加熱之前及之後的磷原子 P 之 XPS 光譜。

圖 4 係導線框的一般例之平面視圖。

圖 5 係圖 4 之導線框的剖視圖。

主要元件對照表

- | | |
|---|-------|
| 1 | 晶片安裝部 |
| 2 | 內導線部 |
| 3 | 外導線部 |
| 4 | 繫桿部 |
| 5 | 半導體晶片 |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(5)

- 6 黏著劑
- 7 電極
- 8 金屬線
- 9 密封樹脂

發明之詳細說明

第一發明係一種鈮電鍍液，特徵為含有可溶性鈮鹽及四級化合物。四級化合物較佳係由式 $(R_4 Z X)$ 所代表（其中 R 係單價有機基，Z 係單價陽離子和週期表族 V 之元素，而 X 係陰離子，較佳為酸之單價陰離子）。使用此電鍍液所生成的鍍鈮膜在表面上係具有對焊料的改良可濕性，因為在高溫氣氛中被氧化的四級化合物會抑制鈮的氧化。

第二發明係第一發明之鈮電鍍液，其中鈮鹽係至少一種選自於鈮之鹵化物、鈮之硫酸鹽、鈮之硝酸鹽、鈮之磷酸鹽、鈮之亞硫酸鹽、鈮之亞硝酸鹽及鈮之伸乙二胺四乙酸鹽。即是，此處指明適合的可溶性鈮鹽。

第三發明係第一發明之鈮電鍍液，其含有可溶性鈮鹽之量就鈮而言為 $0.1 - 50.0$ 克/升。即是，此處指明可溶性鈮鹽之適合量。

第四發明係第一發明之鈮電鍍液，其附加地含有吡啉衍生物或彼之鹽。使用此溶液所生成的鍍鈮膜具有光滑的表面，而因此膜係難以在高溫氣氛中被氧化的，此外並改良表面上對於焊料的可濕性及給予膜具有光澤。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(6)

第五發明係第四發明之鈹電鍍液，其中吡啶衍生物係吡啶磺酸吡啶羧酸。即是，此處指明適合的吡啶衍生物。

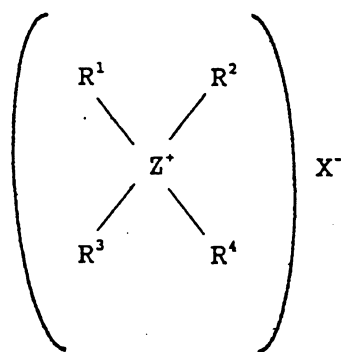
第六發明係第五發明之鈹電鍍液，其中吡啶磺酸係吡啶-3-磺酸。即是，此處指明適合的吡啶磺酸。

第七發明係第五發明之鈹電鍍液，其中吡啶羧酸係至少一種選自於2-吡啶甲酸、菸鹼酸、喹啉酸、吡啶二甲酸及2,6-吡啶二甲酸。即是，此處指明適合的吡啶羧酸。

第八發明係第四發明之鈹電鍍液，其中吡啶衍生物之鹽係至少一種選自於吡啶衍生物之銨鹽、鉀鹽和鈉鹽。即是，此處指明吡啶衍生物之適合鹽。

第九發明係第四發明之鈹電鍍液，其含有吡啶衍生物之或吡啶衍生物之鹽的量係0.1-20.0克/升。即是，此處指明的吡啶衍生物及吡啶衍生物之鹽的適合量。

第十發明係第一至第九發明中任一者之鈹電鍍液，其中四級化合物係一種下式(1)所代表的化合物



(1)

(其中 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各代表一經取代的或未經取代

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(7)

的烷基、一經取代的或未經取代的烯基、一經取代的或未經取代的芳基或一經取代的或未經取代的芳烷基， R^1 與 R^2 ，及 R^3 與 R^4 可互相形成一環，Z代表氮原子、磷原子、砷原子、銻原子，而 X^- 代表陰離子)。

第十一發明係第一發明之鈹電鍍液，其中四級化合物之含量就式(1)中Z的濃度而言係為金屬鈹的10-3000ppm。即是，此處指明四級化合物之適合量。

第十二發明係第一發明之鈹電鍍液，其附加地含有至少一種選自於氯化銨、磷酸氫銨、硝酸銨、硫酸銨、溴化銨及硼酸。上述者的加入會改良電鍍液的緩衝性且形成均勻的鍍膜，且增加導電性。此處的緩衝性之意思為穩定電鍍液的pH。

第十三發明係第一發明之鈹電鍍液，其附加地含有一種可溶性硒鹽。上述者的加入會鬆弛鍍膜的內應力及給予膜具有光澤。可以各單獨地或合併地使用第四發明、第十二發明及第十三發明中所提及的添加劑。

第十四發明係第一發明之鈹電鍍液，其中可溶性硒鹽係至少一種選自於亞硒酸、彼之鹼鹽及彼之氫氰酸錯鹽。即是，此處指明可溶性硒鹽。

第十五發明係第十三發明之鈹電鍍液，其中可溶性硒鹽之含量就硒而言係0.0001-2.0克/升。

第十六發明係一種使用第一發明之鈹電鍍液所生成的鍍鈹膜。鍍鈹膜具有細的晶粒大小及光滑的表面，且可抑制鈹的氧化(因為四級化合物在高溫氣氛中被氧化)，導

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(8)

致改良鍍膜表面上的焊料可濕性。可適當地使用第二發明至第十五發明的鈮電鍍液。

第十七發明係一種使用申請專利範圍第1項之鈮電鍍液所發泡成的鍍鈮膜，其中依照熱處理後膜表面之X射線光電子光譜的光電子密度之 PdO/Pd 值係0.8或較小。依照X射線光電子光譜，鍍膜具有的小的 PdO 值，被鈮之氧化所抑制，及改良膜表面上的焊料可濕性。

第十八發明係一種使用申請專利範圍第1項之鈮電鍍液所發泡成的鍍鈮膜，其中藉X射線光電子光譜由膜之表面上，例如，由表面之500至100Å的範圍，在熱處理後，觀察到1%或較多的四級化合物的陽離子中心元素。因為四級化合物之陽離子中心元素集中存在於表面上可抑制鈮的氧化，所以改良膜表面上的焊料可濕性。

第十九發明係一種使用申請專利範圍第1項之鈮電鍍液所發泡成的鍍鈮膜，其中藉X射線光電子光譜由熱處理後的膜表面觀察到的四級化合物之陽離子中心元素係少於1%，其係經由蝕刻處理（例如，由表面50-100Å的蝕刻處理）後的表面之X射線光電子光譜。

第二十發明係一種使用申請專利範圍第1項之鈮電鍍液所發泡成的鍍鈮膜，其中四級化合物的陽離子成分在依飛行時間型次級離子質譜法的熱處理後被轉化成碳酸鹽。因為存在於表面上的四級化合物係被熱處理所氧化，而可抑制鈮的氧化，改良膜表面上的焊料可濕性。

第二十一發明係一種半導體裝置用的導線框，其中使

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(9)

用第一發明之鈮電鍍液所形成的鍍鈮膜係形成在至少外導線部上。所形成的鍍膜具有極佳的可焊性，及改良內導線和外導線的接合性。可適當地使用第二發明至第十五發明的鈮電鍍液。

第二十二發明係一種半導體裝置用的導線框，其中第十七發明之鍍鈮膜係形成在至少外導線部上。所形成的鍍膜具有極佳的可焊性，及改良內導線和外導線的接合性。

第二十三發明係一種半導體裝置用的導線框，其中第十八發明之鍍鈮膜係形成在至少外導線部上。所形成的鍍膜具有極佳的可焊性，及改良內導線和外導線的接合性。

第二十四發明係一種半導體裝置用的導線框，其中第十九發明之鍍鈮膜係形成在至少外導線部上。所形成的鍍膜具有極佳的可焊性，及改良內導線和外導線的接合性。

第二十五發明係一種半導體裝置用的導線框，其中第二十發明之鍍鈮膜係形成在至少外導線部上。所形成的鍍膜具有極佳的可焊性，及改良內導線和外導線的接合性。

如上述，在本發明中，使用四級化合物連同一種可溶性鈮鹽，其係鍍鈮用的鹼性材料。四級化合物本身在高溫氣氛中被氧化及分解以抑制鈮的氧化，藉以改良鍍膜表面的可濕性。吡啶衍生物及其鹽使晶粒更細及使得鍍膜表面更光滑。氯化銨、磷酸氫銨、硝酸銨、硫酸銨、溴化銨及硼酸用於改良電鍍液的緩衝性，產生均勻的鍍膜及更進一步增加導電性。再者，以可溶性硒鹽鬆弛鍍膜的內應力而可給予膜具有光澤。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

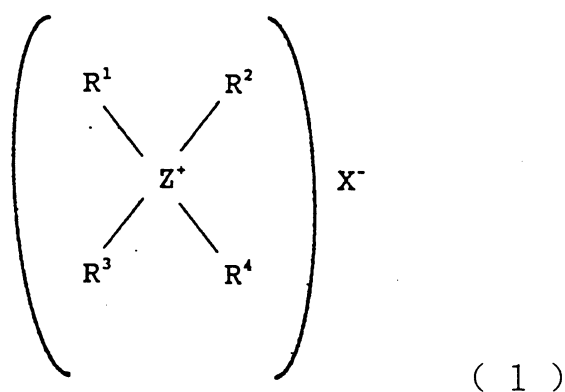
線

五、發明說明(10)

將解釋進行本發明的模式。

本發明中可用的可溶性鈰鹽係未特別限制的，且較佳係至少一種選自於鈰之鹵化物、鈰之硝酸鹽、鈰之磷酸鹽、鈰之亞硫酸鹽、鈰之亞硝酸鹽及鈰之伸乙二胺四乙酸鹽。作為例子，可提及的為二氯胺鈰、二氯四胺鈰、二溴胺鈰、二溴四胺鈰、二硝基二胺鈰、二硝基四胺鈰等。電鍍液含有鈰鹽之濃度就鈰金屬而言通常為0.1 - 50.0克/升，較佳5.0 - 30.0克/升。若濃度太低，則電鍍速率變得太低且係不實際的，而當增加電流密度以增加電鍍速率時，則發生焦化且有時不能獲得正常的膜。若濃度太高，則因為溶液的浸出而消耗大量的鈰金屬，且此係不經濟的。這些鹽可各自單獨使用或合併兩種或多種使用。

四級化合物係那些在高溫處理下比鈰更易於氧化者，且較佳係由下式所代表。



上式中， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各代表烷基（例如，甲基、乙基、丙基、丁基或類似物）、烯基（例如，乙烯基

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 (11)

、丙烯基、烯丙基或類似物)、芳基(例如苯基、萘基或類似物)或芳烷基(例如苄基、苯乙基或類似物)。這些基可經取代。這些取代基係未特別限制的,當作爲該取代基的例子,可提及的爲鹵素原子(例如,氯、溴及類似物)、羥基、烷基(例如,甲基、乙基、丙基、丁基及類似物)、硝基及類似物。 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 的碳原子數目亦沒有限制的,但是較佳爲1-30,更佳1-20。 R^1 與 R^2 ,及 R^3 與 R^4 可分別地互相形成一環,Z係一種陽離子中素元素,代表氮原子、砷原子或銻原子,而 X^- 代表陰離子。 X^- 所代表的陰離子之例子爲氯離子、溴離子、碘離子、亞硝酸根離子、次氯酸根離子、苯磺酸根離子、氫氧根離子及類似物。

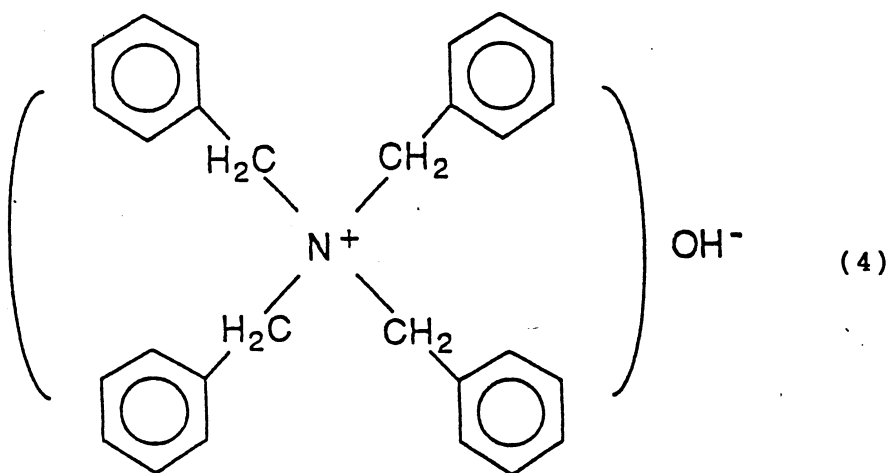
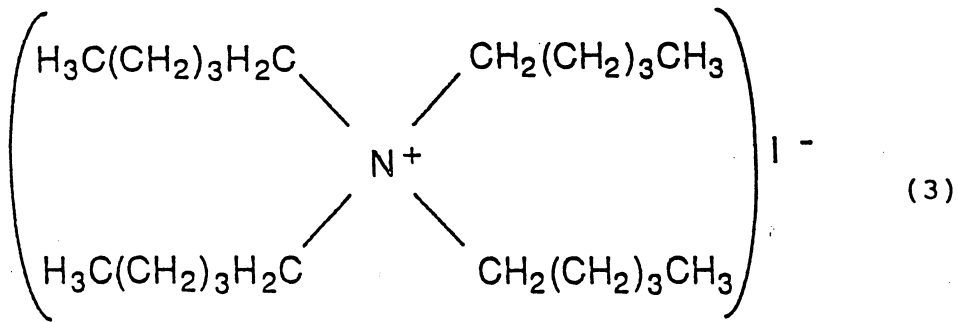
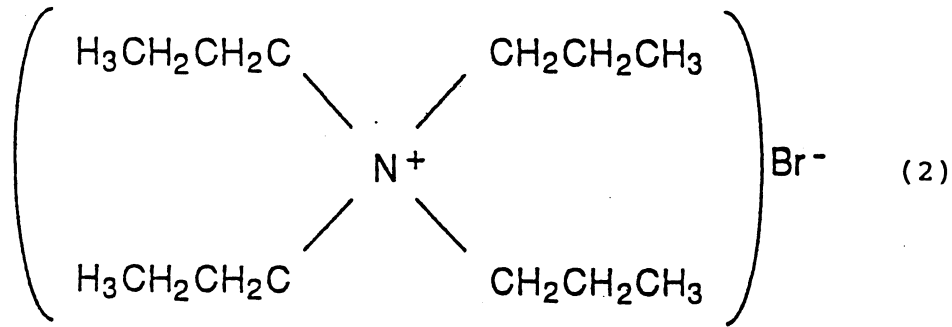
作爲式(1)所代表的化合物之代表性例子,可提及的例子爲以下化合物(2)-(17),但是本發明中所用的化合物不限制於這些例示的化合物內。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

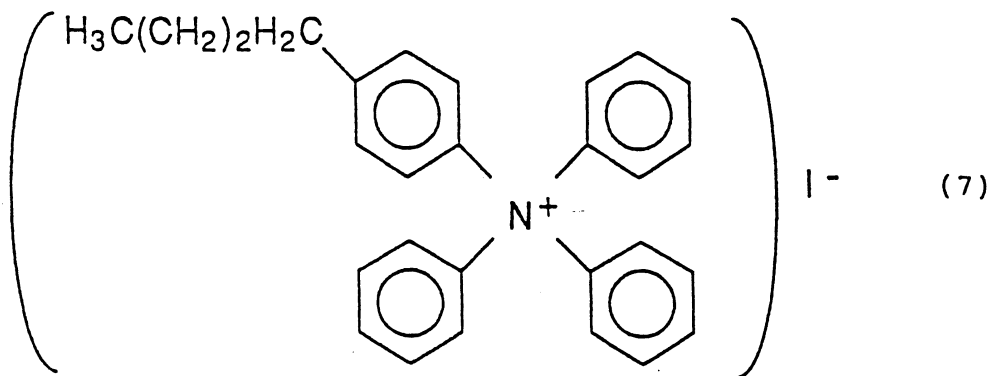
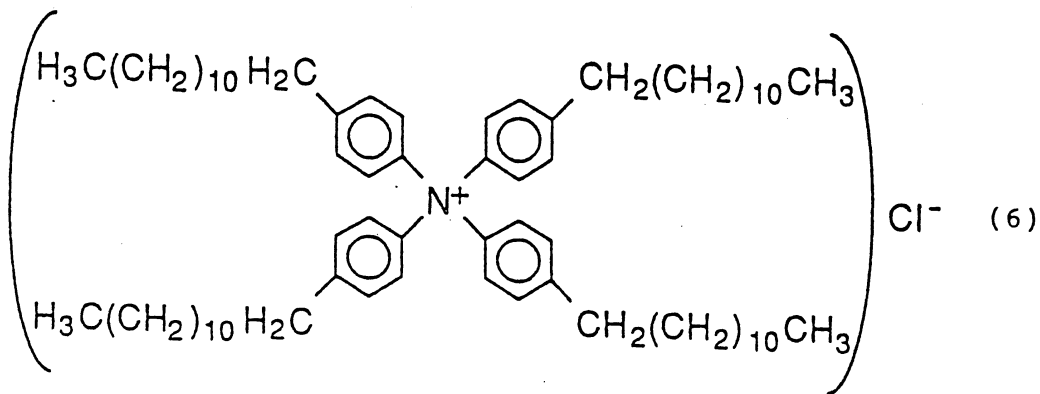
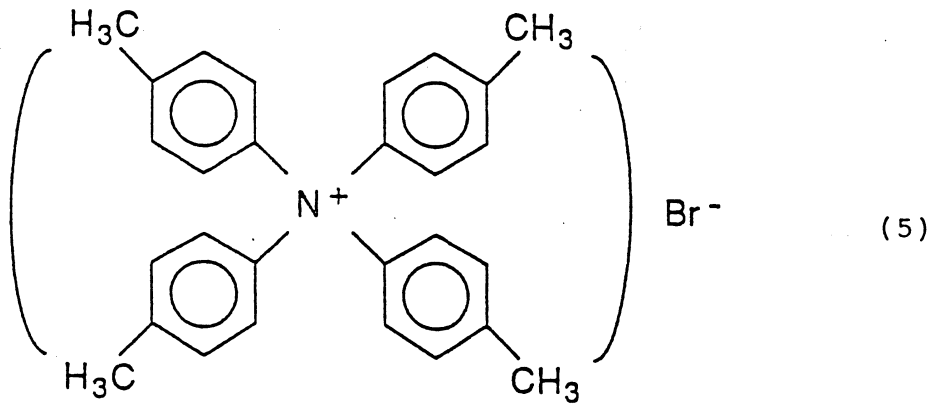
訂

線

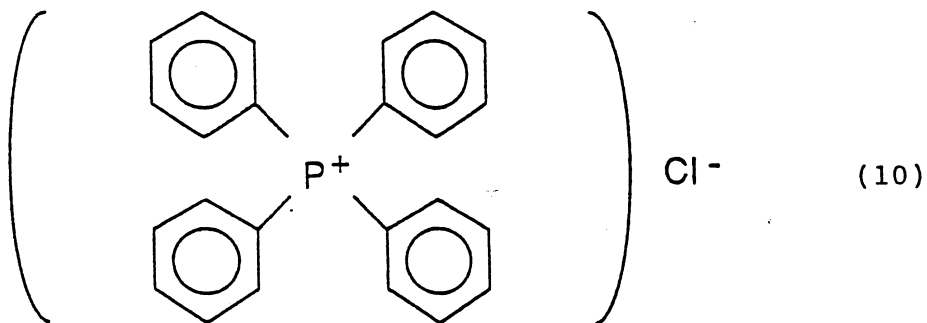
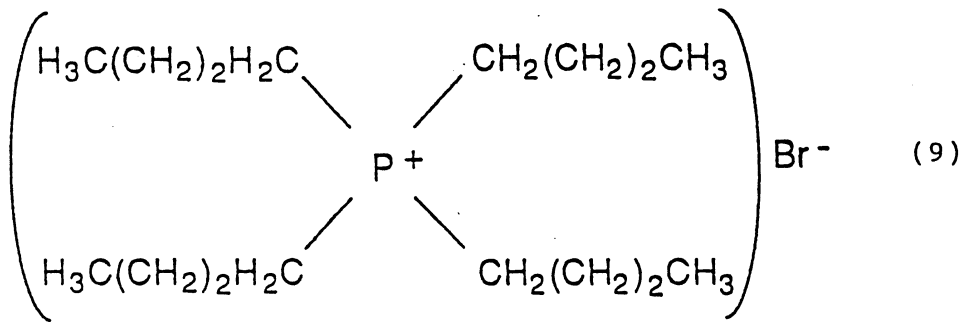
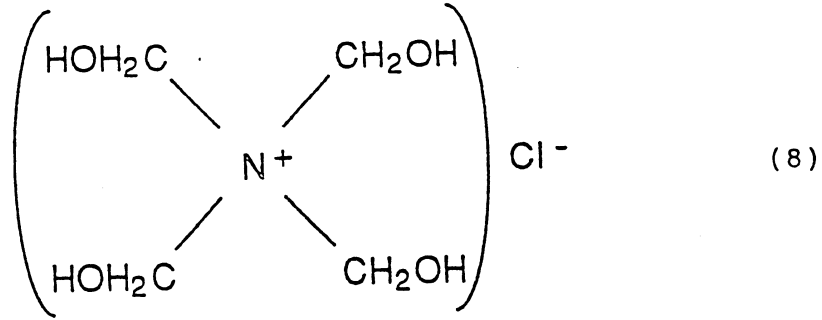
五、發明說明(12)



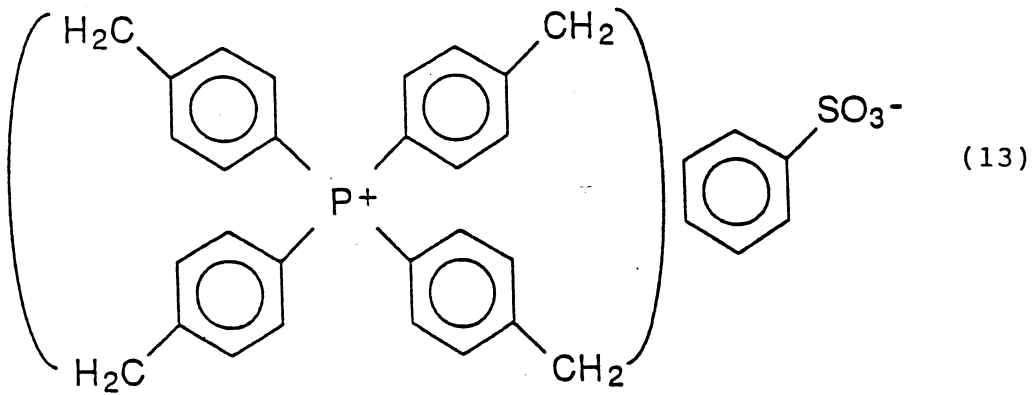
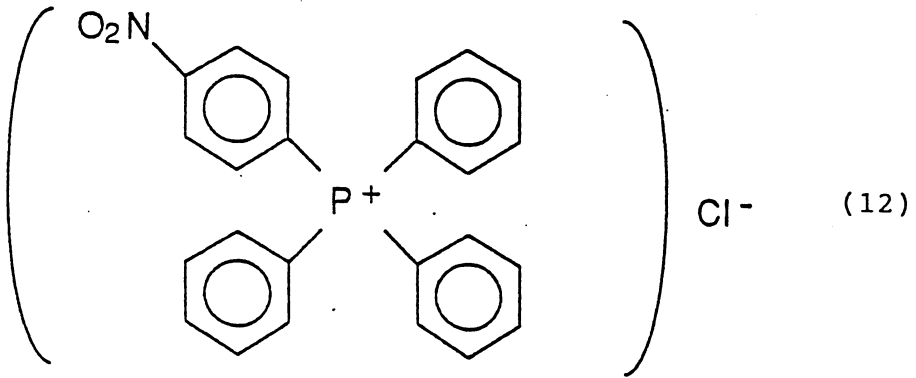
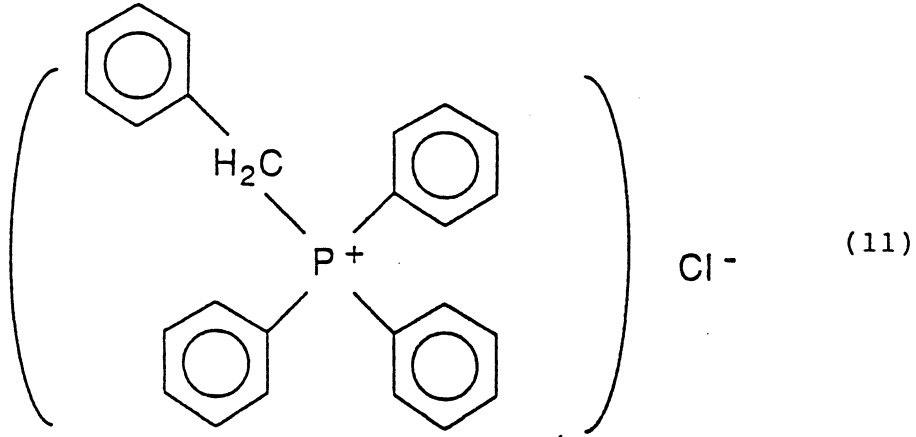
五、發明說明(13)



五、發明說明 (14)



五、發明說明 (15)



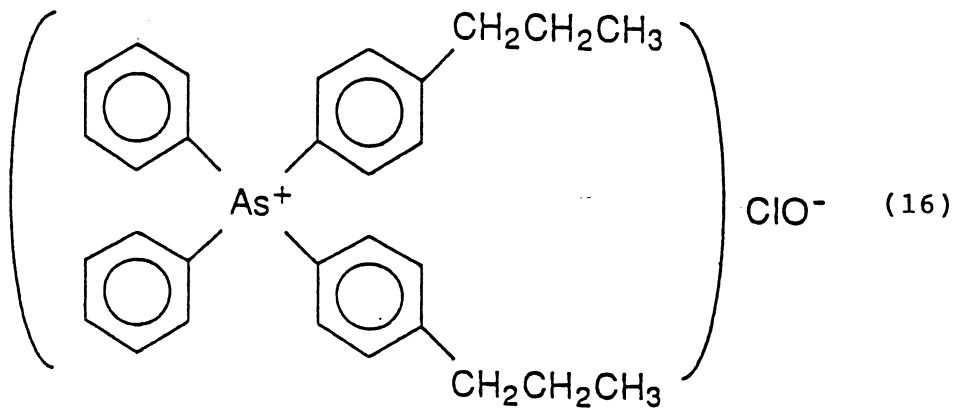
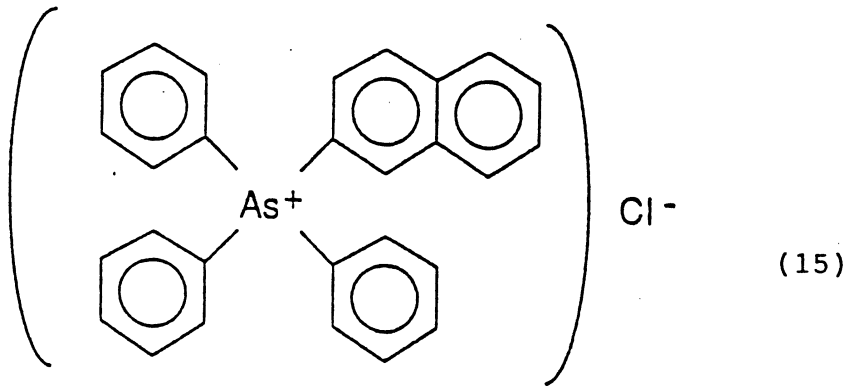
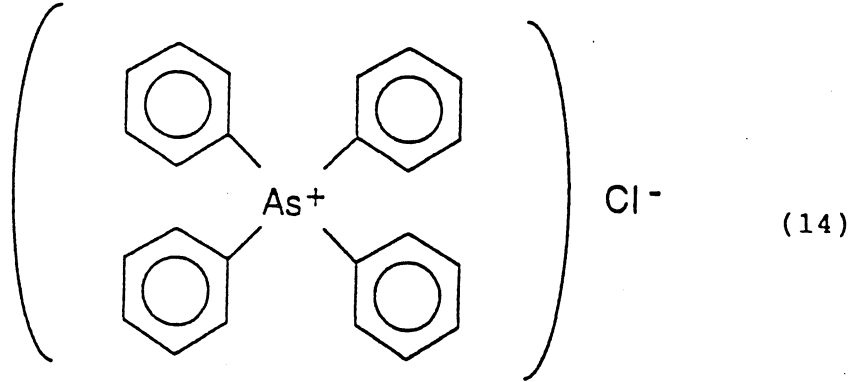
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (16)



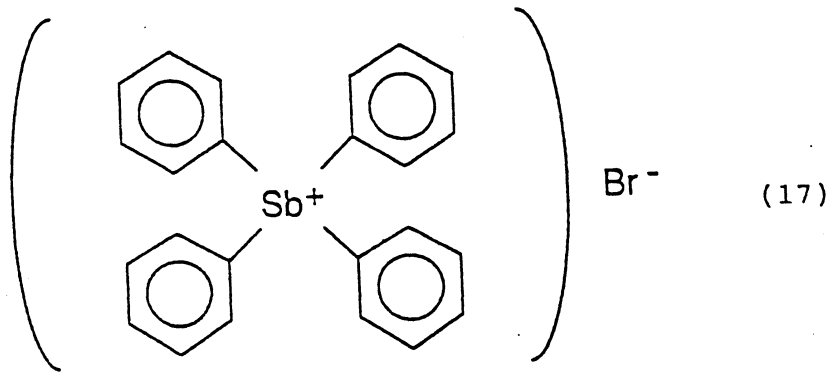
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (17)



電鍍液中式 (1) 所代表的化合物之濃度就 Z 濃度而言每一金屬鉍通常有 10 - 3000 ppm，較佳 50 - 1000 ppm。若式 (1) 所代表的化合物之濃度太高，則沒有抑制效果，而若其太高，則損害鍍膜的表面狀態。式 (1) 所代表的化合物可各自單獨使用或合併兩種或多種使用。

吡啶磺酸或其鹽包括，例如，吡啶 - 3 - 磺酸、吡啶 - 3 - 磺酸銨、吡啶 - 3 - 磺酸鉀及類似物。吡啶羧酸或其鹽包括，例如，2 - 吡啶甲酸、菸鹼酸、喹啉酸、吡啶二甲酸、2, 6 - 吡啶二甲酸及這些酸的銨鹽、鉀鹽和鈉鹽。電鍍液中吡啶磺酸或其鹽及吡啶羧酸或其鹽的濃度通常係 0.1 - 20.0 克 / 升，較佳 1.0 - 10.0 克 / 升。若吡啶磺酸或其鹽及吡啶羧酸或其鹽的濃度太低或太高時，則損害鍍膜的表面狀態且此係不實際的。吡啶化合物可各自單獨使用或合併兩種或多種使用。

可溶性硒鹽的例子是硒酸、其之氫氰酸錯鹽及類似物。可溶性錯鹽的濃度就硒而言通常是 0.0001 - 2.0 克 / 升，較佳 0.0005 - 0.01 克 / 升。若

五、發明說明 (18)

濃度太低，則效果小，而若其太高，則則損害鍍膜的表面狀態且此係不實際的。可溶性化合物可各自單獨使用或合併兩種或多種使用。

再者，氯化銨、磷酸氫銨、硝酸銨、硫酸銨、硼酸或類似物可加到電鍍液中以便給予電鍍液導電性和緩衝性。這此化合物可各自單獨使用或合併兩種或多種使用。

電鍍液的溫度通常為 $30 - 70^{\circ}\text{C}$ ，較佳 $45 - 55^{\circ}\text{C}$ 。電鍍液的 pH 通常係用氨水和類似物調整到 $6 - 12$ ，較佳 $7 - 9$ 。陰極電流密度通常係 $1 - 15 \text{ A} / \text{dm}^2$ ，較佳 $5 - 10 \text{ A} / \text{dm}^2$ 。

以下將解釋本發明之實例。本發明中不限制導線框的形狀及與其它元件相連的架構，而在實例中，使用的一種係示於圖 4 和圖 5 中。

實例 1

接連將以下化合物裝填入一容器內並混合，及添加純水以使得全部達到給定量。在攪拌下將所產生的電鍍液加熱至 50°C 及用氨水調整 pH 至 $7.5 - 8.0$ 。使一銅製的且鍍有 2.0 微米鎳初層的導線框經過鈀電鍍，該鈀電鍍使用鉑-鈦 (Pt/Ti) 電極當作陽極，電鍍時間為 3 秒鐘，陰極電流密度為 $6 \text{ A} / \text{dm}^2$ 。因此，獲得 0.1 微米的鍍鈀膜。所產生的鍍膜在金線接合沒有問題，且在 400°C 2 分鐘的耐熱性試驗中沒有顯現顏色變化。再者，在空氣中加熱鍍膜 345°C 30 秒鐘，然後僅

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (19)

切割導線框之外導線部及安裝在試驗裝置上，使依照 J I S C 0 0 5 3 所述的平衡方法作焊接試驗，藉以測量零交叉時間，該零交叉時間係一種間隔時間，由當使樣品與焊料表面接觸而作用力首先越過零值時至當樣品接受作用於樣品的浮力後因為樣品的濕潤而作用力再度越過零值時算。因此，獲得 2 秒或較少的良好焊料可濕性。

電鍍液 1 之組成

二氯二胺鈀	1 0 克 / l (就金屬 P d 而言)
氯化銨	8 0 克 / 升
磷酸氫二銨	8 0 克 / 升
硼酸	1 0 克 / 升
化合物 (1 0)	3 0 0 p p m (就基於金屬 P d 的 Z 之濃度而言)

實例 2

重複實例 1 之程序，例外的是電鍍液之組成係如下所示。所產生的鍍膜在金線接合沒有問題，且在耐熱性試驗中沒有顯現顏色變化。再者，依相同於實例 1 中方式測量零交叉時間獲得 2 秒或較少的良好焊料可濕性。

電鍍液 2 之組成

二溴二胺鈀	1 0 克 / l (就金屬 P d 而
-------	-----------------------

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(20)

言)

溴化鉍	80克/升
磷酸氫二鉍	80克/升
吡啶-3-磺酸	2克/升
化合物(2)	2000ppm(就基於金屬Pd的Z之濃度而言)

實例3

重複實例1之程序，例外的是電鍍液之組成係如下所示。所產生的鍍膜在金線接合沒有問題，且在耐熱性試驗中沒有顯現顏色變化。再者，依相同於實例1中方式測量零交叉時間獲得2秒或較少的良好焊料可濕性。

電鍍液3之組成

二氯二胺鉍	10克/l(就金屬Pd而言)
氯化鉍	80克/升
磷酸氫二鉍	80克/升
吡啶-3-磺酸	10克/升
化合物(8)	2000ppm(就基於金屬Pd的Z之濃度而言)

實例4

重複實例1之程序，例外的是電鍍液之組成係如下所

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (21)

示。所產生的鍍膜在金線接合沒有問題，且在耐熱性試驗中沒有顯現顏色變化。再者，依相同於實例 1 中方式測量零交叉時間獲得 2 秒或較少的良好焊料可濕性。

電鍍液 4 之組成

二溴二胺鈰	1 0 克 / l (就金屬 P d 而言)
溴化鉍	6 0 克 / 升
磷酸氫二鉍	6 0 克 / 升
吡啶 - 3 - 磺酸 化合物 (9)	2 克 / 升 5 0 0 p p m (就基於金屬 P d 的 Z 之濃度而言)

實例 5

重複實例 1 之程序，例外的是電鍍液之組成係如下所示。所產生的鍍膜在金線接合沒有問題，且在耐熱性試驗中沒有顯現顏色變化。再者，依相同於實例 1 中方式測量零交叉時間獲得 2 秒或較少的良好焊料可濕性。

電鍍液 5 之組成

二氯二胺鈰	1 0 克 / l (就金屬 P d 而言)
氯化鉍	8 0 克 / 升
磷酸氫二鉍	8 0 克 / 升

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(22)

吡啶-3-磺酸	2克/升
化合物(10)	400ppm(就基於金屬Pd的Z之濃度而言)

實例6

重複實例1之程序，例外的是電鍍液之組成係如下所示。所產生的鍍膜在金線接合沒有問題，且在耐熱性試驗中沒有顯現顏色變化。再者，依相同於實例1中方式測量零交叉時間獲得2秒或較少的良好焊料可濕性。

電鍍液6之組成

二氯二胺鉍	10克/l(就金屬Pd而言)
氯化鉍	80克/升
磷酸氫二鉍	80克/升
吡啶-3-磺酸	2克/升
化合物(11)	400ppm(就基於金屬Pd的Z之濃度而言)

實例7

重複實例1之程序，例外的是電鍍液之組成係如下所示。所產生的鍍膜在金線接合沒有問題，且在耐熱性試驗中沒有顯現顏色變化。再者，依相同於實例1中方式測量零交叉時間獲得2秒或較少的良好焊料可濕性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (23)

電鍍液 7 之組成

二氯二胺鈀	1 0 克 / 1 (就金屬 P d 而言)
氯化銨	8 0 克 / 升
磷酸氫二銨	8 0 克 / 升
吡啶 - 3 - 磺酸	2 克 / 升
化合物 (4)	8 0 0 p p m (就基於金屬 P d 的 Z 之濃度而言)

實例 8

重複實例 1 之程序，例外的是電鍍液之組成係如下所示。所產生的鍍膜在金線接合沒有問題，且在耐熱性試驗中沒有顯現顏色變化。再者，依相同於實例 1 中方式測量零交叉時間獲得 2 秒或較少的良好焊料可濕性。

電鍍液 8 之組成

二溴二胺鈀	1 0 克 / 1 (就金屬 P d 而言)
溴化銨	6 0 克 / 升
磷酸氫二銨	6 0 克 / 升
吡啶 - 3 - 磺酸	2 克 / 升
化合物 (1 7)	6 0 0 p p m (就基於金屬 P d 的 Z 之濃度而言)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (24)

實例 9

重複實例 1 之程序，例外的是電鍍液之組成係如下所示。所產生的鍍膜在金線接合沒有問題，且在耐熱性試驗中沒有顯現顏色變化。再者，依相同於實例 1 中方式測量零交叉時間獲得 2 秒或較少的良好焊料可濕性。

電鍍液 9 之組成

二氯二胺鈀	1 0 克 / 1 (就金屬 P d 而言)
氯化銨	8 0 克 / 升
磷酸氫二銨	8 0 克 / 升
吡啶 - 3 - 磺酸	2 克 / 升
硒酸	1 0 p p m
化合物 (1 0)	4 0 0 p p m (就基於金屬 P d 的 Z 之濃度而言)

實例 1 0

重複實例 1 之程序，例外的是電鍍液之組成係如下所示。所產生的鍍膜在金線接合沒有問題，且在耐熱性試驗中沒有顯現顏色變化。再者，依相同於實例 1 中方式測量零交叉時間獲得 2 秒或較少的良好焊料可濕性。

電鍍液 1 0 之組成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (25)

二氯二胺鈹	1 0 克 / 升 (就金屬 P d 而言)
氯化鉍	8 0 克 / 升
磷酸氫二鉍	8 0 克 / 升
吡啶 - 3 - 磺酸	2 克 / 升
硼酸	1 0 p p m
化合物 (1 4)	8 0 0 p p m (就基於金屬 P d 的 Z 之濃度而言)

實例 1 1

重複實例 1 之程序，例外的是電鍍液之組成係如下所示。所產生的鍍膜在金線接合沒有問題，且在耐熱性試驗中沒有顯現顏色變化。再者，依相同於實例 1 中方式測量零交叉時間獲得 2 秒或較少的良好焊料可濕性。

電鍍液 1 1 之組成

二氯二胺鈹	1 0 克 / 升 (就金屬 P d 而言)
氯化鉍	8 0 克 / 升
磷酸氫二鉍	8 0 克 / 升
硼酸	1 0 克 / 升
吡啶 - 3 - 磺酸	2 克 / 升
化合物 (1 0)	4 0 0 p p m (就基於金屬 P d 的 Z 之濃度而言)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (26)

比較例 1

重複實例 1 之程序，使用以下與實例 1 1 相同的電鍍液，例外的是其不含有化合物 (1 0) 。所產生的鍍膜在金線接合沒有問題，但是在 4 0 0 °C 2 分鐘的耐熱性試驗中發生顏色變化。再者，依相同於實例 1 中方式測量零交叉時間獲得 1 0 秒或較多的令人不滿意之焊料可濕性。結果示於表 1 中。

電鍍液之組成 (比較例 1)

二氯二胺鈀	1 0 克 / 升 (就金屬 P d 而言)
氯化鉍	8 0 克 / 升
磷酸氫二鉍	8 0 克 / 升
硼酸	1 0 克 / 升
吡啶 - 3 - 磺酸	2 克 / 升
硒酸	1 0 p p m

實例 1 2

以相同於實例 1 之程序製造鍍膜，例外的是使用實例 1 1 的電鍍液。所產生的鍍膜經歷 X 射線光電子光譜法 (以下稱作 " X P S ") 以測量金屬鈀、氧化鈀及磷原子 (分析儀器：E S C A 5 4 0 0 M C ; U L V A C - P H I 公司製) 。此鍍膜在 3 4 5 °C 加熱 3 0 秒鐘，然後

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(27)

同樣地經歷 X P S。測量條件如下：陽極：M G K α ，輸出 15 k V 300 W，分辨力：0.97 e v (對 A g 3 d 5 / 2)。

比較例 2

以相同於實例 1 之方式使用比較例 1 之電鍍液製造鍍膜。以相同於實例 1 2 之方式使所產生的鍍膜表面經歷 X P S 以測量金屬鈀及氧化鈀。

圖 1 顯示比較例 2 中在加熱之前及之後的金屬鈀 P d 和氧化鈀 P d O 之 X P S 光譜，而圖 2 顯示實例 1 2 中在加熱之前及之後的金屬鈀 P d 和氧化鈀 P d O 之 X P S 光譜。如圖 1 中所示，就比較例 2 中的習用鍍鈀膜而言，加熱前難以觀察到的 P d O 成分之峰在加熱後變大了，因此可知鈀膜被氧化了。另一方面，如圖 2 中所示，就本發明實例 1 2 的鍍鈀膜而言，P d O 成分之峰即使在加熱後也沒有變大，而可知鍍鈀膜保持抗氧化性。圖 1 及圖 2 中，334.6 e V 的光譜係基於金屬鈀的鍵能(原子中內殼電子的鍵能)之峰，而 336.2 e V 的光譜係基於氧化鈀的鍵能之峰。表 1 中所示的 P d 計數和 P d O 計數係每秒的光電子強度(c p s：每秒的計數)

五、發明說明(28)

表 1

		Pd 計數	PdO 計數	PdO/Pd	零交叉時間(秒)
實例 12	加熱前	41.5 k	20.6 k	0.50	0.50
	加熱後	53.4 k	30.6 k	0.57	0.73
比較例 1	加熱前	39.8 k	19.2 k	0.48	0.50
	加熱後	36.0 k	37.4 k	1.03	10 -

其次，圖 1 及圖 2 中所示的光譜經裝置所附的波形分離軟體作波形分離，及藉金屬鈀和氧化鈀的光譜強度來評估鈀膜的抗氧化性。結果示於表 2 中。如表 2 中所示，與比較例 2 之鈀膜比較下，可知實例 1 2 之鍍鈀膜在加熱下幾乎不進行氧化，如同表 1。

表 2

		Pd 的比率 (%)	PdO 的比率 (%)	Pd / PdO
實例 1 2	加熱前	93	7	0.08
	加熱後	85	15	0.18
比較例 2	加熱前	96	4	0.04
	加熱後	57	43	0.75

圖 3 顯示實例 1 2 中的膜在加熱之前及之後的磷原子

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (29)

P 之 X P S 光譜。1 3 3 . 1 e V (2 p 3 / 2) 的光譜係基於 P 之鍵能的峰。磷原子係化合物 (1 0) 的陽離子中心元素，在加熱之前未觀察到它，因為低於分析儀器的 1 % 檢測極限，然而於 3 4 5 °C 加熱 3 0 秒鐘後的 P 計數係約 4 3 0 0 。然而，當藉噴濺蝕刻以移除鍍鈀膜表面約 5 0 - 1 0 0 Å 時，未觀察到磷原子，因為低於分析儀器的 1 % 檢測極限。茲認為此係因為加熱使得磷原子遷移至膜的表面且集中在該處內。即是，茲認為當加熱鍍膜時，接近鍍膜表面存在的四級化合物之磷原子 P 係被分離及氧化而抑制金屬鈀 P d 的氧化。

實例 1 3

以相同於實例 1 之方式使用實例 1 1 之電鍍液製造鍍膜。所產生的鍍膜經歷飛行時間型次級離子質譜法 (以下稱作 " T O F - S I M S ") 。再者，此鍍膜在 3 4 5 °C 加熱 3 0 秒鐘，然後同樣地經歷 T O F - S I M S 。

T O F - S I M S 係一種方法，其中用離子束照射樣品之表面以使樣品之表面上濺出原子，而離子化的粒子係經歷飛行時間 (T O F) 型次級離子質譜儀的分析以高靈敏度測量樣品的極端表面中所含有的元素之濃度。在 T O F - S I M S 中，對應於離子化次級離子數目的計數係表示對應於質量數而存在的原子及分子之量。測量條件如下：初級離子物：G a ⁺，次級離子物：陽離子 / 陰離子；初級離子能 (k e V)：1 2 / 1 8；初級離子電流量 (p A)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (30)

: 6 0 0 或較小 ; 光柵範圍 : 6 0 微米 × 6 0 微米 ; 分析區域 : 6 0 。

比較例 3

以相同於實例 1 之方式使用相同於實例 1 1 之電鍍液製造鍍膜，例外的是其不含化合物 (1 0) 。所產生的鍍膜依相同於實例 1 3 的方式經歷 T O F - S I M S 。

表 3 顯示質量數 3 3 9 之四苯磷 (C_6H_5)₄P 的存在量 (其係化合物 (1 0) 的陽離子成分) 及在實例 1 3 和比較例中藉加熱分解四苯磷所產生的 C P O 。如表 3 中所示，實例 1 3 中在加熱前的鍍鈮膜之表面上的四苯磷計數係超過 1 0 0 0 倍於比較例的鍍鈮膜 (其係空白膜) 之表面上的計數，且四苯磷係存在的。加熱後，質量數 5 9 之 C P O 之計數 (其係四苯磷之碳酸鹽分解產物) 係約兩倍於比較例 3 的計數，且 C P O 係存在的。即是，茲認為磷化合物 (其在加熱前以四苯磷存在於實例 1 2 之鍍鈮膜表面上) 在加熱後被分解及轉化成碳酸鹽 C P O ，藉以抑制鈮的氧化。結果示於表 3 中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (31)

表 3

		(C ₆ H ₅) ₄ P 計數	C P O 計數
實例 1 3	加熱前	7 2 1 1 5	2 1 9
	加熱後	8 7	4 4 8
比較例 3	加熱前	7 1	2 1 7
	加熱後	2 9	2 1 9

以上實例僅顯示導線框之鈀電鍍，但是本發明亦可將其效果表現在連接器、基板端子和其它者之電鍍。

依本發明，鍍鈀膜具有極佳的焊接性能，即是極佳的焊料可濕性、高焊料潤濕速率，尤其在高溫氣氛中不損害這些特性；使用含有可溶性鈀鹽及四級化合物的電鍍液，若需要，更含有吡啶衍生物或其鹽，且視需要更含有至少一種選自於氯化銨、磷酸氫銨、硝酸銨、硫酸銨、氯化銨及硼酸或可溶性硒鹽者，可以獲得該鍍鈀膜。本發明更有利的效果為可獲得具有最佳電鍍的導線框。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱： 鈀電鍍液、使用該電鍍液所生成之鍍)
 鈀膜以及具有該鍍鈀膜之半導體裝置
 用導線框

目的在於提供一種鍍鈀膜，具有極佳的焊接性能，即是極佳的焊料可濕性、高焊料潤濕速率，尤其在高溫氣氛中不損害這些特性，其利用一種電氣和電子零件和其它者之電鍍用的鈀電鍍液。所用的鈀電鍍液含有可溶性鈀鹽和四級化合物，若需要，更含有吡啶衍生物或其鹽，且視需要更含有至少一種選自於氯化銨、磷酸氫銨、硝酸銨、硫酸銨、氯化銨及硼酸或可溶性硒鹽者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

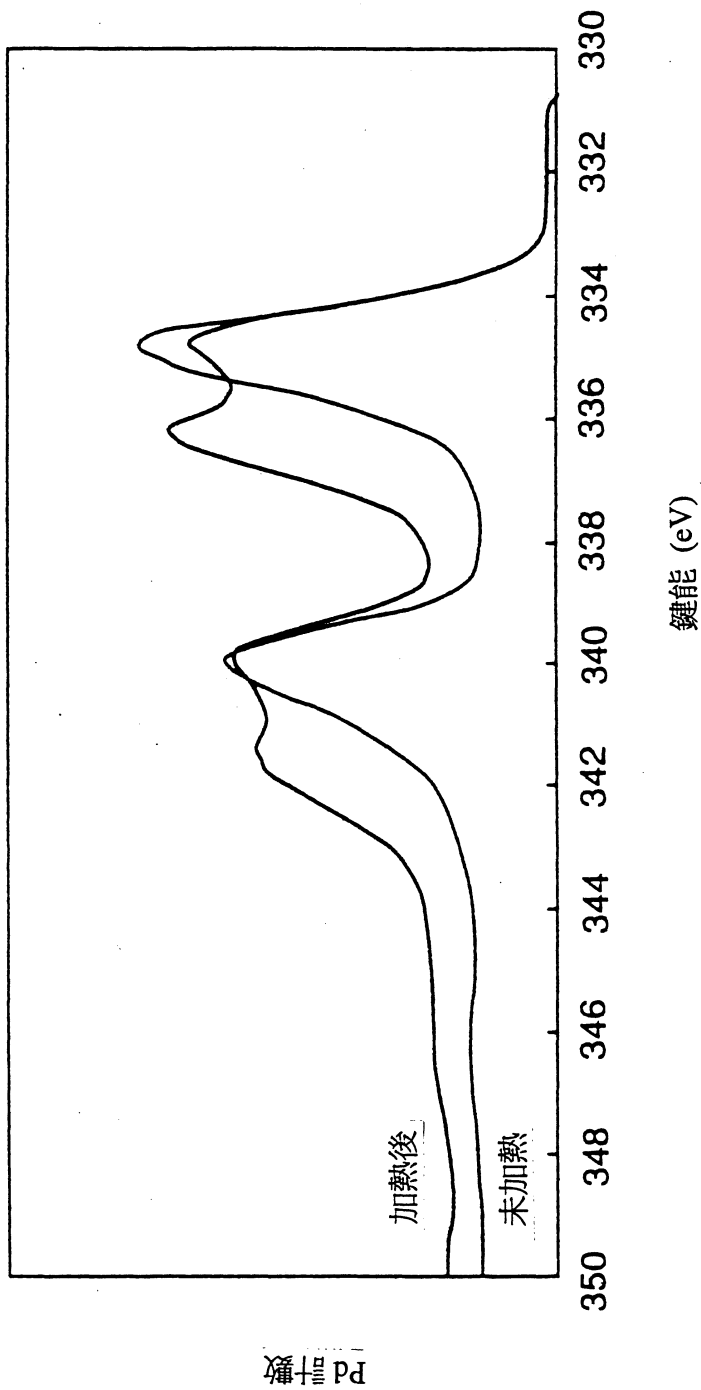
英文發明摘要(發明之名稱：PALLADIUM PLATING SOLUTION, PALLADIUM)
 PLATING FILM FORMED USING THE SOLUTION
 AND LEAD FRAME FOR SEMICONDUCTOR APPARATUSES
 HAVING THE PALLADIUM PLATING FILM

The object is to obtain a palladium plating film having excellent soldering performances, namely, excellent solder wettability, high solder wetting speed, and especially no deterioration of these characteristics in high-temperature atmosphere by using a palladium plating solution used for plating of electrical and electronic parts and others. The palladium plating solution used contains a soluble palladium salt and a quaternary compound, if necessary, further contains a pyridine derivative or a salt thereof, and optionally further contains at least one compound selected from ammonium chloride, ammonium hydrogenphosphate, ammonium nitrate, ammonium sulfate, ammonium chloride and boric acid or a soluble selenium salt.

訂

公告本

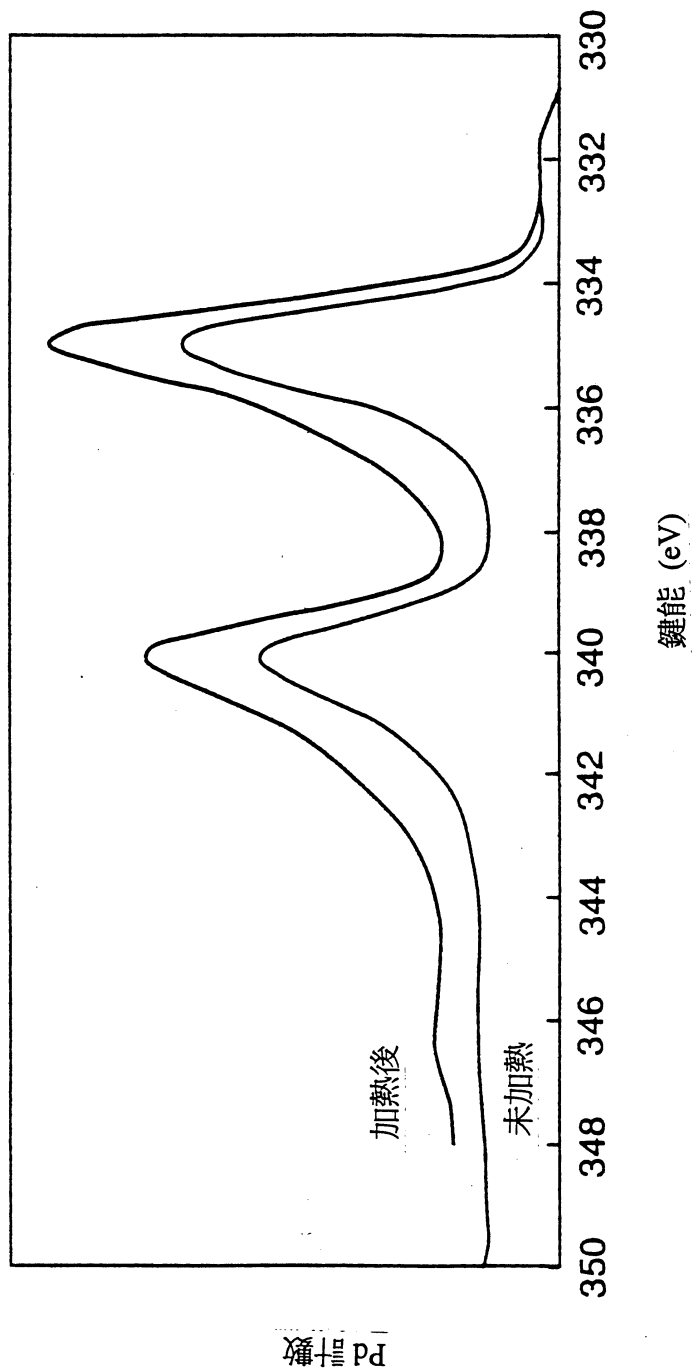
第 1 圖



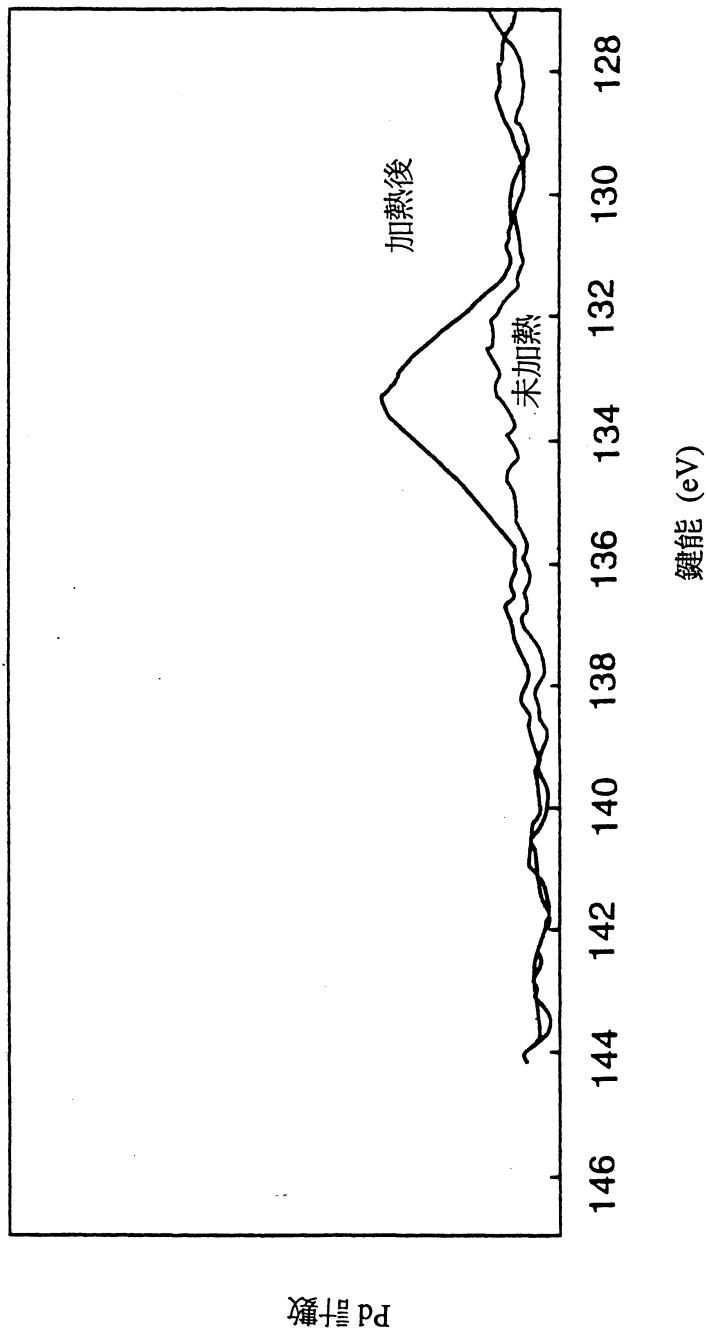
Pd 計數

鍵能 (eV)

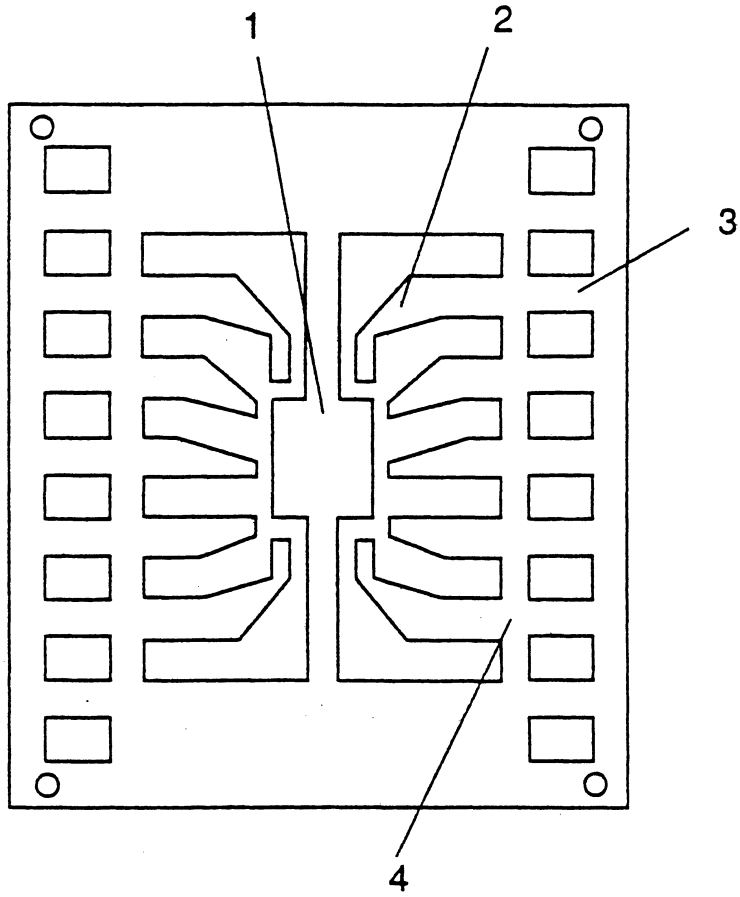
第 2 圖



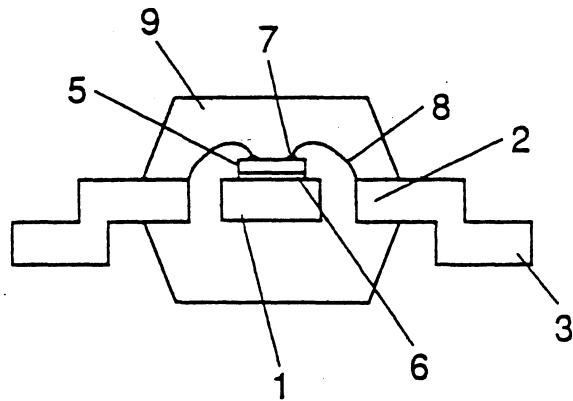
第 3 圖



第 4 圖



第 5 圖



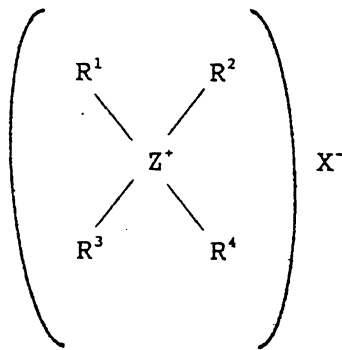
六、申請專利範圍

第 87108252 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

90.7.17
民國 90 年 7 月修正

1. 一種鈮電鍍液，含有選自鈮之鹵化物、鈮之硫酸鹽、鈮之硝酸鹽、鈮之磷酸鹽、鈮之亞硫酸鹽、鈮之亞硝酸鹽及鈮之伸乙二胺四乙酸鹽的可溶性鈮鹽及下式 (1) 所代表的四級化合物



(1)

其中 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各自代表一經取代的或未經取代的 C_{1-30} 烷基、一經取代或未經取代的 C_{2-30} 烯基、一經取代或未經取代的 C_{6-30} 芳基或一經取代或未經取代的 C_{7-30} 芳烷基， R^1 與 R^2 ，及 R^3 與 R^4 可互相形成一環， Z 代表氮原子、磷原子、砷原子或銻原子，及 X^- 代表陰離子，其中可溶性鈮鹽之量就鈮而言為 $0.1 - 50.0$ 克/升，四級化合物的含量以金屬鈮為基準就式 (1) 中 Z 濃度而言係是 $10 - 3000$ ppm。

2. 如申請專利範圍第 1 項之鈮電鍍液，其附加地含

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

有吡啶衍生物或其鹽。

3 . 如申請專利範圍第 2 項之鈹電鍍液，其中吡啶衍生物係吡啶磺酸或吡啶羧酸。

4 . 如申請專利範圍第 3 項之鈹電鍍液，其中吡啶磺酸係吡啶 - 3 - 磺酸。

5 . 如申請專利範圍第 3 項之鈹電鍍液，其中吡啶羧酸係至少一種選自 2 - 吡啶甲酸、菸鹼酸、喹啉酸、吡啶二甲酸及 2 , 6 - 吡啶二甲酸之化合物。

6 . 如申請專利範圍第 2 項之鈹電鍍液，其中吡啶衍生物之鹽係至少一種選自於吡啶衍生物之銨鹽、鉀鹽和鈉鹽之化合物。

7 . 如申請專利範圍第 2 項之鈹電鍍液，其含有的吡啶衍生物或其鹽之量為 0 . 1 - 2 0 . 0 克 / 升。

8 . 如申請專利範圍第 1 項之鈹電鍍液，其附加地含有至少一種選自氯化銨、磷酸氫銨、硝酸銨、硫酸銨、溴化銨和硼酸之化合物。

9 . 如申請專利範圍第 1 項之鈹電鍍液，其附加地含有可溶性硒鹽。

1 0 . 如申請專利範圍第 9 項之鈹電鍍液，其中可溶性硒鹽係至少一種選自亞硒酸、其鹼鹽及其氫氰酸錯鹽之化合物。

1 1 . 如申請專利範圍第 9 項之鈹電鍍液，其中可溶性硒的含量就硒而言係 0 . 0 0 0 1 - 2 . 0 克 / 升。

1 2 . 一種使用如申請專利範圍第 1 項之鈹電鍍液所

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

形成的鍍鈀膜。

1 3 . 一種使用如申請專利範圍第 1 項之鈀電鍍液所形成的鍍鈀膜，其中膜具有 0 . 8 或較小的 PdO / Pd 值，此係根據 X 射線光電子光譜法在熱處理後的膜之表面的光電子強度。

1 4 . 一種使用如申請專利範圍第 1 項之鈀電鍍液所形成的鍍鈀膜，其中藉 X 射線光電子光譜法測量熱處理後的表面觀察到有 1 % 或較多的四級化合物之陽離子中心元素。

1 5 . 一種使用如申請專利範圍第 1 項之鈀電鍍液所形成的鍍鈀膜，其具有少於 1 % 的四級化合物之陽離子中心元素，此係藉 X 射線光電子光譜法測量熱處理及蝕刻處理後的膜之表面所觀察到的。

1 6 . 一種使用如申請專利範圍第 1 項之鈀電鍍液所形成的鍍鈀膜，其中四級化合物之陽離子成分在熱處理後係被轉化成碳酸鹽化合物，依照飛行時間型次級離子質譜法。

1 7 . 一種半導體裝置用之導線框，其中一使用如申請專利範圍第 1 項之鈀電鍍液所形成的鍍鈀膜係形成在至少外導線部上。

1 8 . 一種半導體裝置用之導線框，其中如申請專利範圍第 1 3 項之鍍鈀膜係形成在至少外導線部上。

1 9 . 一種半導體裝置用之導線框，其中如申請專利範圍第 1 4 項之鍍鈀膜係形成在至少外導線部上。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

20 . 一種半導體裝置用之導線框，其中如申請專利範圍第15項之鍍鈹膜係形成在至少外導線部上。

21 . 一種半導體裝置用之導線框，其中如申請專利範圍第16項之鍍鈹膜係形成在至少外導線部上。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線