



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201213036 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100124779

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 13 日

(51)Int. Cl. : **B23K35/24 (2006.01)**

C22C18/04 (2006.01)

B23K101/36 (2006.01)

(30)優先權：2010/08/31 日本

2010-193885

2011/04/25 日本

2011-097178

(71)申請人：日立電線股份有限公司 (日本) HITACHI CABLE, LTD. (JP)

日本

(72)發明人：山口拓人 YAMAGUCHI, TAKUTO (JP)；岡本正英 OKAMOTO, MASAhide

(JP)；池田靖 IKEDA, OSAMU (JP)；黑田洋光 KURODA, HIROMITSU (JP)；黑

木一真 KUROKI, KAZUMA (JP)；秦昌平 HATA, SHOHEI (JP)；小田祐一 ODA,

YUICHI (JP)

(74)代理人：林志剛

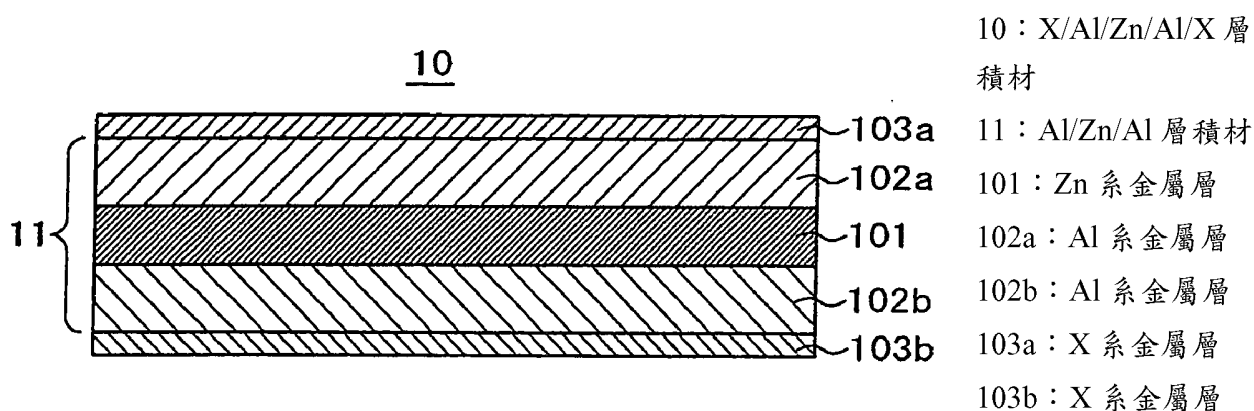
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：19 共 55 頁

(54)名稱

接合材料、其製造方法、以及接合構造之製造方法

(57)摘要

本發明之課題為：使用不含鉛之材料，來進行半導體元件與導線架或基板之接合，或者金屬板與金屬板之接合，且可以確保高可靠性。本發明之解決手段為：作為半導體元件與導線架或基板之接合材料，藉由將 Zn 系金屬層(101)藉由 Al 系金屬層(102a、102b)被夾持，進而 Al 系金屬層(102a、102b)的外側藉由 X 系金屬層(103a、103b)(X=Cu、Au、Ag、Sn)被夾持之層積材料作為接合材料使用，即使在高氧氣濃度環境中，表面的 X 系金屬層直到該接合材料熔化之時間點，可保護 Zn 與 Al 免受氧化，可以保持作為該接合材料的銲料之潤濕性、接合性，得以確保接合部之高可靠性。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201213036 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100124779

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 13 日

(51)Int. Cl. : **B23K35/24 (2006.01)**

C22C18/04 (2006.01)

B23K101/36 (2006.01)

(30)優先權：2010/08/31 日本

2010-193885

2011/04/25 日本

2011-097178

(71)申請人：日立電線股份有限公司 (日本) HITACHI CABLE, LTD. (JP)

日本

(72)發明人：山口拓人 YAMAGUCHI, TAKUTO (JP)；岡本正英 OKAMOTO, MASAhide

(JP)；池田靖 IKEDA, OSAMU (JP)；黑田洋光 KURODA, HIROMITSU (JP)；黑

木一真 KUROKI, KAZUMA (JP)；秦昌平 HATA, SHOHEI (JP)；小田祐一 ODA,

YUICHI (JP)

(74)代理人：林志剛

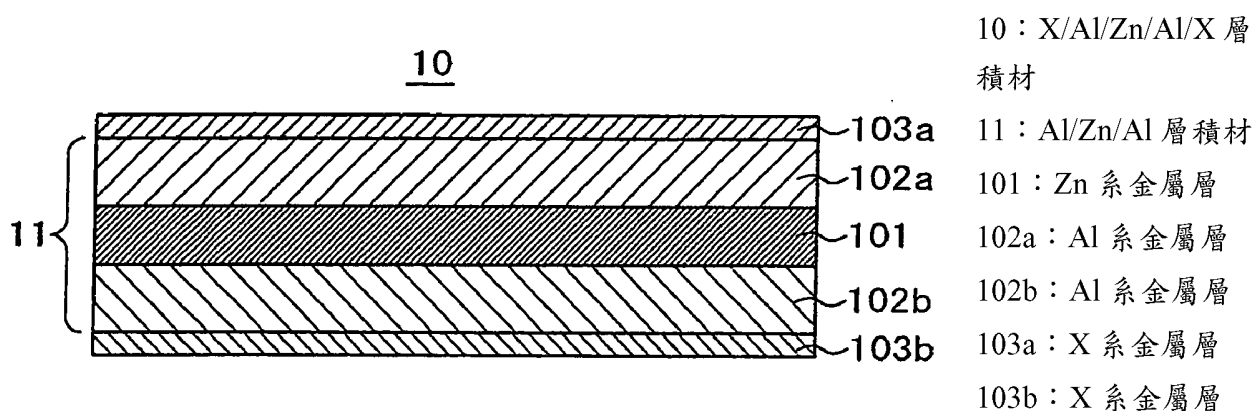
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：19 共 55 頁

(54)名稱

接合材料、其製造方法、以及接合構造之製造方法

(57)摘要

本發明之課題為：使用不含鉛之材料，來進行半導體元件與導線架或基板之接合，或者金屬板與金屬板之接合，且可以確保高可靠性。本發明之解決手段為：作為半導體元件與導線架或基板之接合材料，藉由將 Zn 系金屬層(101)藉由 Al 系金屬層(102a、102b)被夾持，進而 Al 系金屬層(102a、102b)的外側藉由 X 系金屬層(103a、103b)(X=Cu、Au、Ag、Sn)被夾持之層積材料作為接合材料使用，即使在高氧氣濃度環境中，表面的 X 系金屬層直到該接合材料熔化之時間點，可保護 Zn 與 Al 免受氧化，可以保持作為該接合材料的銲料之潤濕性、接合性，得以確保接合部之高可靠性。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於接合材料及其製造方法，以及使用該接合材料之接合構造之製造方法。

【先前技術】

對於環境之意識高漲中，開始了被指出對人體有害的鉛之規範。於歐洲，已實施限制汽車中之鉛的使用的 ELV 指令 (End-of Life Vehicles directive，關於廢棄汽車之指令)，或禁止電機、電子機器中之鉛的使用之 RoHS (Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment) 指令。在被使用於電機、電子機器之零件的電氣接合的接合材料之錫料中，以往含有鉛。錫料依據熔點，雖被分為高溫、中溫、低溫之 3 種，中溫錫料以 Sn-Ag-Cu 系錫料、Sn-Cu 系錫料等，低溫錫料以 Sn-Bi 系錫料、Sn-In 系錫料等已經被開發實用化，且符合 ELV 指令、RoHS 指令。可是關於高溫錫料，所使用的是鉛含有率達 85wt% 以上的高鉛錫料，無鉛之替代材料未被開發，無法符合上述 ELV 指令、RoHS 指令。另外，高鉛錫料其構成成分含有 85wt% 以上的鉛，和被 RoHS 指令所禁止的 Sn-Pb 共晶錫料相比，對於環境的負荷大。因此，高鉛錫料替代材料之開發受到期望。

第 1 圖係表示高耐熱接合之適用例子。第 1 圖係表示半導體裝置之構造的剖面圖。第 2 圖係說明基於再熔化錫

料之沖洗的剖面圖。

如第 1 圖所示般，半導體裝置 20 係半導體元件 1 藉由錫料(接合材料)3 被接合(黏晶)於導線架 2 上，藉由導線 4，引腳 5 之內引腳與半導體元件 1 之電極被打線接合後，藉由密封用樹脂 6 或惰性氣體被密封製造。

此半導體裝置 20 係藉由 Sn-Ag-Cu 系之中溫無鉛錫料被迴錫於印刷基板。Sn-Ag-Cu 系無鉛錫料的熔點高至約 220℃，在迴錫接合時，爲了不使接合(黏晶)部再熔化，於半導體元件 1 之黏晶上，作爲錫料係使用具有 290℃ 以上的熔點之高鉛錫料。

現在已經被開發之 Sn-Ag-Cu 系錫料等之中溫無鉛錫料，熔點約 220℃，在使用於半導體元件 1 之黏晶的情形，於將半導體元件 20 迴錫接合於印刷基板時，錫料熔化。接合部周圍被以樹脂模鑄之情形，內部的錫料熔化時，基於熔化時之體積膨脹，如第 2 圖所示般，產生稱爲沖洗之錫料 3 從密封用樹脂 6 與導線架 2 之界面漏出的現象，或者即使不漏出，似乎要漏出般地作用，其結果，凝固後，於錫料中形成大的空孔 7 而成爲不良品。作爲代替材料之候補，從熔點面而言，有 Au-Sn、Au-Si、Au-Ge 等之 Au 系錫料、Zn、Zn-Al 等之 Zn 系錫料以及 Bi、Bi-Cu、Bi-Ag 等之 Bi 系錫料被提出。

但是 Au 系錫料，其構成成分含有 Au 在 80wt.% 以上，從成本面，難於具有泛用性，另外爲脆又硬之硬錫料。Bi 系錫料，脆又硬，且熱傳導率約 9W/m·K，比現行的

高溫錒料低，難於適用於要求高散熱性之功率半導體裝置及功率模組等。另外，Zn 以及 Zn-Al 等之 Zn 系錒料，雖具有 $100\text{W/m}\cdot\text{K}$ ，之高熱傳導率，但因其容易氧化，在氧氣濃度高的環境中，無法獲得充分的接合。另外，為比較硬的合金，接合時，擔心半導體元件破裂。

作為解決 Zn-Al 系錒料的課題之不易潤濕以及硬之接合材料，於「專利文獻 1」有揭示使用將 Zn 條、Al 條、Zn 條予以依序層積，藉由滾軋法予以被覆所製作之被覆材的方法。如依據此，藉由表面的 Zn 系層，可以確保潤濕性，藉由內層之柔軟的 Al 系層，賦予應力緩衝能，可以確保接合可靠性。另外，Zn 及 Al 的熔點，分別為 420°C 、 660°C ，藉由 Zn 與 Al 之反應所產生的 Zn-Al 共晶 (Zn-6Al) 的熔點也有 382°C ，接合材料為高熔點，具有高耐熱性。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]日本專利特開 2008-126272 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2009-125753 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

專利文獻 1 所記載之技術中，關於將 Zn 條、Al 條、Zn 條予以依序層積，藉由滾軋法予以被覆來使用被覆材之接合，藉由以比 Al 不易氧化之 Zn 來保護容易氧化的

Al，以抑制 Al 的氧化，來確保作為銲料之潤濕性。可是 Zn 位於最表面，Zn 成為具有氧化膜之狀態。

Zn 的氧化膜即使在氬環境中也無法還原去除。於具有氧化膜之狀態下接合半導體元件，於接合部殘留氧化膜。在該情形下，機械強度降低，熱傳導受到阻礙，存在半導體元件的可靠性降低等之顧慮。因此，為了獲得充分的接合，例如需要經過電漿洗淨等工程去除初期的 Zn 氧化膜後，在壓低氧氣濃度的環境中實施接合。

在該情形，Zn 的過度氧化受到抑制，可以達成高可靠性的接合。但是壓低氧氣濃度的接合裝置，在抽真空時需要時間等，功率半導體封裝的量產性降低。電漿洗淨工程也很繁雜。

另一方面，於「專利文獻 1」揭示有：在金屬蓋被覆 Zn 與 Al 之構造，即金屬蓋/Al/Zn 構造。於此種構造中，如上述般，需要壓低氧氣濃度。

於專利文獻 2 所記載之材料中，於 Zn 單體或以 Zn 為主成分，且含有 Al 之 Zn 合金所形成的 Zn(-Al)系銲料箔的兩面層積 Cu 等之易還原金屬，成為抑制 Zn 與 Al 之氧化的構造。但是，為一種 Zn 加熱時，Cu 等之易還原金屬容易熔入的金屬。因此，一加熱以 Cu 層保護之 Zn(-Al)系銲料箔時，於 200℃ 程度之低溫中，Cu 熔入 Zn 中，成為 Zn 或 Al 露出於箔表面。

露出表面之 Zn 及 Al 會快速氧化，因 Zn 及 Al 氧化膜之影響，銲料的潤濕性及接合性降低。於專利文獻 1 中，

雖然只有 Zn 露出表面，但在專利文獻 2 中，形成更為強固的氧化膜之 Al 也露出，接合性降低很多。

因此，即使使用「專利文獻 2」所揭示的接合材料，如不將環境中的氧氣濃度壓低，無法充分地接合。即於由 Zn 或 Zn 合金所形成的 Zn 系鍍料表面，形成防止 Zn 的氧化之易還原金屬保護膜，該保護效果基於 200℃ 程度的低溫加熱，易還原金屬熔入 Zn 中而消失，有無法防止 Zn 或 Al 之氧化的問題。

本發明之課題，在於提供：提升接合性及接合可靠性之接合材料，及使用該接合材料之半導體裝置之製造方法。

[解決課題之手段]

於本申請案所揭示發明中，如簡單說明代表性者之概要，則如下述。

(1)一種接合材料，係第 1Al 系層與第 1X 系層以此順序被層積於 Zn 系層的第 1 主面，其特徵為：前述 X 系層，係以 Cu、Au、Ag 或 Sn 之其中一種為主成分。

(2)一種接合構造之製造方法，其特徵為：於第 1 被接合構件與第 2 被接合構件之間，配置(1)之接合材料，藉由加熱前述接合材料，來接合前述第 1 被接合構件及前述第 2 被接合構件。

[發明效果]

如依據本發明，可以防止接合材之氧化，即使在氧化存在的環境中，也可以進行高可靠性的接合。

另外，藉由依據本發明之接合材所接合的接合構造，可使空孔率低至 10%以下，也可以充分確保接合強度。另外，空孔率係如第 3 圖所示般，被定義為：在身為接合部之鐸料 3 的平面方向，空孔 7 的全面積被鐸料 3 的平面方向的面積來除者。

【實施方式】

以下，依據圖面詳細說明本發明之實施形態。另外，於為了說明實施形態之全部圖面中，對於同一構件，原則上賦予相同符號，省略其之重複說明。

第 4 圖係表示實施本發明用之形態中之接合材料的剖面圖。第 4 圖中，接合材料係具有：於中央存在 Zn 系金屬層 101(也單單簡略為 Zn、Zn 系層)、於其兩面存在 Al 系金屬層 102a、102b(也單單簡略為 Al、Al 系層)、進而，於其兩面存在 X 系金屬層 103a、103b(X = Cu、Au、Ag、Sn)(也單單簡略為 X、X 系層)之層構造的層積材。Al 系層係以 Al 為主成分(含有最多的成分)之層，Al 為 90wt.% 以上，換言之，以雜質在 10wt.% 以下的 Al 合金(單體亦可)為佳。另外，所為 Zn 系層係以 Zn 為主成分，Zn 為 90wt.% 以上，換言之，以雜質在 10wt.% 以下的 Zn 合金(單體亦可)為佳。另外，X 系層係以 Cu、Au、Ag、Sn 之其一為主之單體層或合金層。即 X 系層例如為 Cu 在 90wt.%

以上，或 Au 爲 90wt.%以上，或 Ag 爲 90wt.%以上，或 Sn 爲 90wt.%以上等之層。

說明將本發明之 X/Al/Zn/Al/X 層積材當成接合材之基本原理。首先，以被接合材夾住層積材並予以加熱。層積材的溫度超過 380℃時，在層積材的 Zn/Al 界面引起共經熔化反應，Zn 與 Al 熔化成爲 Zn-Al 熔液。表層的 X 熔入 Zn-Al 熔液中，層積材全體熔化。然後 Zn-Al-X 熔液與被接合材反應而接合。

層積材表面的 X 作用爲 Al 與 Zn 的氧化防止用之保護層。作爲 X 系金屬層而選擇 Cu、Au、Ag、Sn 系金屬的理由，係彼等爲易還原金屬的緣故。此處，所謂易還原金屬係指：在含有氫氣等之還原環境中，本身的氧化膜容易還原，以助熔劑、電漿洗淨等之處理可以容易去除氧化膜之金屬。如參考“金屬資料手冊”，日本金屬學會編、改訂 2 版、丸善、p90 等，表示各種元素之氧化容易度的指標之氧化物的標準產生自由能，係爲 $Au > Ag > Cu > Sn > Zn > Al$ 之順序(愈小者，愈容易氧化)。即 Zn 與 Al，氧化物的標準產生自由能非常地小，容易被氧化。對於容易被氧化之 Zn 與 Al，藉由以標準產生自由能比彼等之金屬大的金屬，即 X(Au、Ag、Cu、Sn)予以保護，可以防止 Zn 與 Al 之氧化。

進而在本發明中，利用 X 在 Zn 與 Al 中，更不容易固熔(不易熔入)於 Al 之性質。例如，參考“金屬資料手冊”，日本金屬學會編、改訂 2 版、丸善、p24-29，計算熔入容

易度之指標的擴散係數。Cu、Au、Ag、Sn 對於 380℃ 之 Zn 中的擴散係數，分別為 2.6×10^{-14} 、 1.2×10^{-14} 、 6.0×10^{-14} 、 $1.2 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ 。另一方面，Cu、Au、Ag、Sn 對於 Al 中的擴散係數，分別為 1.2×10^{-15} 、 4.2×10^{-15} 、 6.1×10^{-15} 、 $5.4 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ ，和 Zn 之情形相比，小一位數以上之值。即從理論上得知 Cu、Au、Ag、Sn 在 Zn 與 Al 中，更不容易熔入 Al。

實驗上也確認到：加熱 X/Zn-Al 合金/X 層積材時，X 快速熔入 Zn 中，表面雖然 Zn 與 Al 露出，但加熱 X/Al/Zn/Al/X 層積材後，X 幾乎沒有熔入 Al 中。因此，將 X/Al/Zn/Al/X 層積材加熱至 380℃ 以上的溫度，直到層積材整體熔化之瞬間，Al/Zn/Al 層積材表面經常受到 X 係金屬層保護。於本發明之構造中，藉由 X 系層更能抑制 Zn 與 Al 之氧化，即使在環境中的氧氣濃度高的情形，X/Al/Zn/Al/X 層積材也可以保有良好的潤濕性，發揮作為接合材之優異的性能。在使用於半導體元件之情形，幾乎不會產生空孔地接合。

第 4 圖中，Zn 系層中之 Zn 的含有量，及 Al 系層中之 Al 的含有量、X 系層中之 X 的含有量，以個別為 90wt.%～100wt.% 為佳。Zn、Al、X 設為 90wt.% 以上的理由，係藉由雜質元素，使得熔化溫度不會上升。

例如，作為雜質元素含有 Mn 之情形，儘管熔點降低很少，但具有使接合層的硬度變硬之效果，變成半導體元件破裂之原因。但在 Ga 或 Ge、Mg、Sn、Cu 等之元素含

有 10wt.%以下之情形，可以獲得降低熔點之效果。在該情形，半導體元件不易破裂，以 10wt.%以下的比例混入之合金亦可。

本發明之 X/Al/Zn/Al/X 接合材料，雖可以藉由被覆滾軋法、或於被覆滾軋法組合電鍍法或蒸鍍法等來製造，但各手法之適用順序並不會左右作為層積材之銲料的性能。如於後段所敘述般，對於 Zn 系層、Al 系層之層厚，X 系層為比較薄之層。因此，Zn 系層和 Al 系層的層積，以適合厚膜之製造的被覆滾軋法來進行更佳。Al 系層和 X 系層之層積雖也可以被覆滾軋法，但也可以使用能夠形成薄的薄膜之電鍍法或蒸鍍法來層積亦可。以下，敘述具體的製造例子。

例如，如第 5 圖所示般，於 Zn 系層 101a 之兩側重疊 2 個 Al 系層 102a，進行被覆滾軋，製作 Al/Zn/Al 層積材 11 後，如第 6 圖所示般，重疊 X 系層 103a、具有由 Al/Zn/Al 所形成的層構造之層積材 105、X 系層 103a，進行被覆滾軋，可以製造 X/Al/Zn/Al/X 層積材 10。

另外，藉由被覆滾軋法製作 Al/Zn/Al 層積材 11 後，如第 7 圖所示般，將 Al/Zn/Al 層積材 11 浸漬於電鍍浴 302，藉由於 Al 表面形成 X 係電鍍層 103，可以製造 X/Al/Zn/Al/X 層積材 10。另外，對於 Al 表面之電鍍，以藉由著鋅處理進行 Zn 置換後進行 X 係電鍍為佳。另外，所謂著鋅處理，係指藉由 Zn 來置換形成於 Al 表面的氧化物之處理。藉由著鋅處理形成於 Al 表面的 Zn，於電鍍浴

中被去除。

另外，不用電鍍，如第 8 圖所示般，於真空中藉由濺鍍去除 Al/Zn/Al 層積材 11 表面的 Al 氧化膜後，藉由蒸鍍 X 來形成 X 系層，可以製造 X/Al/Zn/Al/X 層積材 10。

另外，例如藉由被覆滾軋法、電鍍法、或蒸鍍法製作 Al 系層和 X 系層被接合的 X/Al 層積材後，藉由重疊 X/Al 層積材、Zn 系層、X/Al 層積材予以被覆滾軋，可以製造 X/Al/Zn/Al/X 層積材 10。同樣地，也可以重疊 X/Al 層積材、Al/Zn/Al 層積材、X/Al 層積材來被覆滾軋。另外，在藉由電鍍法於 Al 系層層積 X 系層之情形，於 Al 系層的兩面形成 X 系層，來作為 X/Al/X 層積材。在該情形，重疊 X/Al/X 層積材與 Zn 系層及 X/Al/X 層積材予以滾軋時，成為 X/Al/X/Zn/X/Al 層積材。內部的 X 熔入鄰接之 Zn 系層中，作為接合材料並不會產生問題。

另外，重疊 X 系層、Al 系層、Zn 系層藉由被覆滾軋法予以接合，製作 X/Al/Zn 層積材後，以 Zn 面對面地重疊 X/Al/Zn 層積材與 X/Al/Zn 層積材予以被覆滾軋，可以至 X/Al/Zn/Al/X 層積材。換言之，藉由將於第 1Zn 系層的單面依第 1Al 系層和由以 Cu、Au、Ag 或 Sn 之其一為主成分之金屬所形成的第 1X 系層之順序所層積的第 1 被覆材之前述第 1Zn 系層側、及於第 2Zn 系層的單面依第 2Al 系層和由以 Cu、Au、Ag 或 Sn 之其一為主成分之金屬所形成的第 2X 系層之順序所層積的第 2 被覆材之前述第 2Zn 系層側予以被覆滾軋，可以形成接合材料。

另外，於 X/Al/Zn 層積材之間夾住 Zn 系層，重疊 X/Al/Zn 層積材、Zn 系層、X/Al/Zn 層積材予以被覆滾軋，可以製造 X/Al/Zn/Al/X 層積材 10。

進而藉由：將於第 1Al 系層的單面層積由以 Cu、Au、Ag 或 Sn 之其一為主成分之金屬所形成的第 1X 系層之第 1 被覆材之前述第 1Al 系層側、及於第 2Al 系層的單面層積由以 Cu、Au、Ag 或 Sn 之其一為主成分之金屬所形成的第 2X 系層之第 2 被覆材之前述第 2Al 系層側來夾持 Zn 系層，藉由被覆滾軋可以形成接合材料。

另外，即使不將被覆滾軋分割為複數次，重疊 X 系層、Al 系層、Zn 系層、Al 系層、X 系層，一次性地予以被覆滾軋亦可。

如上述般，X/Al/Zn/Al/X 構造 10 不管層積方法、層積順序，可以適用各種方法。層積方法的不同，雖以金屬的結晶粒徑、自然氧化膜的殘存狀況的不同來顯現，但彼等之不同，並不會對作為層積材之鍍料的性能帶來影響。因此，即使任何方法，可以製造適合作為鍍料之材料。另外，可以於各工程之間，實施適當次數之冷滾軋及洗淨來調整層積材之總厚度。另外，在實施被覆滾軋之情形，滾軋後之層積材的總厚度，雖成為投入前之板材的總厚度的一半以下，但從提高層間的密接度之觀點而言，係較為適當的。

另外，X 為 Cu 及 Au 之情形，使 X/Al/Zn/Al/X 的製造條件適當化的情形，可以於 X 層和 Al 層間產生 Cu-Al

金屬間化合物、或者 Al-Au 金屬間化合物。此處所謂使製造條件適當化，係指 X 層和 Al 的界面被加熱之製程存在的情形。具體而言，以滾軋形成 X/Al/Zn/Al/X 之情形，X 層和 Al 層之界面被加熱。滾軋率大時，界面的溫度上升也高。藉由滾軋界面溫度上升至 200℃ 程度的情形，上述金屬間化合物可以容易地形成。另一方面，藉由蒸鍍或濺鍍形成 X 層之情形，界面的溫度上升無法期待，也不會有金屬間化合物之形成。

第 15 圖係表示 X 為 Cu 之情形，形成於 Cu/Al 界面之 Cu-Al 金屬間化合物之 TEM 影像。如此，藉由於 X/Al 界面形成 10~300nm 程度之厚度的金屬間化合物，化合物層作用為 X 與 Al 之擴散阻絕層。因此，比起沒有化合物層之情形，即使是高溫、長時間的加熱，也可以防止 Al 露出表面的現象。另外，Cu-Al 化合物在 Zn-Al 熔化時，快速地熔入 Zn-Al，不會阻礙接合。

另外，關於 X/Al/Zn/Al/X 層積材之構造，基於層積材熔化時，要使其產生足夠的液相以提升潤濕性之目的，層積材之總厚度以 20 μ m 以上為佳。另外，為了降低接合部的熱阻抗，以確保可靠性，層積材的總厚度，以 300 μ m 以下為佳。另外，(前述 Zn 系層之膜厚)/(前述 Al 系層之合計的膜厚)，為 1/60~1/3，(前述 X 系層之膜厚)/(前述 Zn 系層與前述 Al 系層之合計的膜厚)，以 0.0002/1~0.02/1 為佳。或在 382~420℃ 的接合溫度範圍內，為了使層積材全體均勻地熔化，Al 系層、Zn 系層、Al 系層之層厚比，

需要使之成為 $Al:Zn:Al=1:6:1\sim 1:60:1$ 的比率。
進而，由熔化組織的均勻性之觀點， $Al:Zn:Al=1:8:1\sim 1:30:1$ 的範圍更佳。

另外，X系層爲了使具有防止Zn與Al氧化的功能，需要一定以上的厚度。另一方面，X系層雖然熔化於Zn系層與Al系層反應而熔化的Zn-Al合金內，構成Zn-Al-X合金，但以使元素X對Zn-Al合金的硬度或熔點之影響成爲最小限度爲佳。因此，X系層和Zn系層和Al系層相比，需要較薄。(前述X系層的膜厚)/(前述Zn系層和前述Al系層之合計的膜厚)，以 $0.0002/1\sim 0.02/1$ 爲佳。或層厚比成爲 $(Al+Zn+Al):(X+X)=1:0.0002\sim 0.2$ 的比率爲佳。進而 $(Al+Zn+Al):(X+X)=1:0.0005\sim 0.1$ 的範圍更佳。

使用如此製作的X/Al/Zn/Al/X層積材，進行半導體裝置的內部之黏晶。例如如第1圖所示般，於具有：半導體元件1與接合前述半導體元件1之導線架2、及一端成爲外部端子之引腳5、及接合前述引腳5的另一端與前述半導體元件1之電極的導線4、及樹脂密封前述半導體元件1及前述導線4之樹脂6之半導體裝置20中，前述半導體元件1與前述導線架2之接合材料3，係使用具有由前述X/Al/Zn/Al/X所形成的層構造之層積材10。

爲了藉由Zn系層與Al系層的相互擴散所導致的共晶熔解反應充分發生，接合界面全體得以充分地接合，接合條件設爲：接合溫度 385°C 以上、接合時間2分鐘以上、荷重 0.1kPa 以上。關於接合環境，設爲 $\text{N}_2+4\%\text{H}_2$ 還原環

境或 $N_2+4\%H_2+100ppmO_2$ 還原環境。如此實施接合之情形，接合構造成為半導體元件/ $Zn-Al-X$ 合金/導線架。

針對元素 X 的特徵做說明。 X 為 Cu 的情形，層積材之構造成為 $Cu/Al/Zn/Al/Cu$ 。在將本層積材當成銲料使用之情形，半導體元件和基板被以 $Zn-Al-Cu$ 合金接合。接合環境在氧氣濃度低的氮氣環境雖也可以接合，但以在含有氫氣的還原環境中接合為佳。在還原環境的情形， Cu 表面的自然氧化膜，在加熱時，藉由氫氣被還原。因此， $Cu/Al/Zn/Al/Cu$ 層積材成為在沒有氧化皮膜的狀態熔化，可以在作為銲料之潤濕性高的狀態下接合。即可以實現缺陷少之高可靠性的構造。

接著，針對 X 為 Au 之情形做說明。在此情形，層積材成為 $Au/Al/Zn/Al/Au$ 。在將本層積材當成銲料使用之情形，半導體元件和基板被以 $Zn-Al-Au$ 合金接合。 Au 為不產生氧化物之元素。因此，接合環境可以自由選擇為氮氣環境、氫氣環境。即使在此種環境下， $Au/Al/Zn/Al/Au$ 層積材成為在沒有氧化皮膜之狀態下熔化，能在作為銲料的潤濕性高的狀態接合。即可以實現缺陷少之高可靠性接合構造。另外， Au 由於貴的關係， $Au/Al/Zn/Al/Au$ 的製造，不是以被覆滾軋，而以藉由蒸鍍或電鍍來形成薄的 Au 層為佳。

接著，針對 X 為 Ag 之情形作說明。在此情形，層積材成為 $Ag/Al/Zn/Al/Ag$ 。在將本層積材當成銲料使用之情形，半導體元件和基板被以 $Zn-Al-Ag$ 合金接合。 Ag 係在

室溫雖會產生氧化物，但在約 150℃ 以上之溫度範圍，會自己還原，氧化物分解之金屬。因此，接合環境可以自由地選擇為氮氣環境、氫氣環境等。即使在任何環境下，Ag/Al/Zn/Al/Ag 層積材成為在沒有氧化皮膜之狀態熔化，可以在作為銲料之潤濕性高的狀態接合。即可以實現缺陷少之高可靠的接合構造。

最後，針對 X 為 Sn 之情形做說明。層積材成為 Sn/Al/Zn/Al/Sn。在將本層積材作為銲料使用之情形，半導體元件和基板被以 Zn-Al-Sn 合金接合。另外，在 X 為 Sn 之情形，熔化動作和 Cu、Au、Ag 之情形不同。Zn、Al、Sn 中，Sn 的熔點最低，加熱時，Sn 在 230℃ 熔化。即 Sn 在從室溫至 230℃ 之間，不會使 Al 露出表面，在 230℃ 熔化之時間點，與被接合材達成接合。在該狀態下，加熱至 370℃ 程度時，Zn 擴散至 Al 層中，到達 Sn/Al 界面為止，作為 Zn-Al-Sn 合金，層積材全體熔化，成為半導體元件和基板被以 Zn-Al-Sn 合金接合。Zn-Al-Sn 合金的熔點，基於 Sn 之效果，比 Zn-Al 合金還低。在 Sn 之情形，以在氧氣濃度低的氮氣環境或氫氣環境接合為佳。但是為了去除 Sn 的自然氧化膜，以利用使用助熔劑、電漿洗淨等之去除製程更佳。藉由去除 Sn 氧化膜，Sn/Al/Zn/Al/Sn 層積材成為在沒有氧化皮膜之狀態下熔化，可以在作為銲料之潤濕性高的狀態接合。即可以實現缺陷少之高可靠的接合構造。

進而，在 X 為 Sn 之情形，藉由改變加熱方法，可以獲得不同的接合構造。第 16 圖係表示接合的模式圖。第

16(a)圖係表示準備好 Sn/Al/Zn/Al/Sn 層積材與被接合材之狀態。此接合雖在 275~365℃ 保持 1 分鐘以上來進行，但在第 16 圖之例子中，係表示於 300℃ 接合的情形。第 16(b)圖係表示以被接合材夾住 Sn/Al/Zn/Al/Sn 層積材，使溫度上升，於 230℃ 之狀態。於此狀態下，係 Sn 最初熔化，鄰接的 Al 也開始熔入 Sn 中之狀態，且是 Sn-Al 共晶液相形成之狀態。即此時，被接合材夾住 Al/Zn/Al 層，被以 Zn-Al 共晶液相接合。進而使溫度上升，加熱至 300℃ 予以保持時，Zn 擴散至 Al 層，形成 Zn 固熔於 Al 之 Al 固熔體。此時，Al 成為 Zn 固熔 50at.% 程度之固熔體。被加熱至 300℃ 之當初，Al 固熔體和被接合材間，存在有 Sn-Al 之液相層。此狀態為第 16(c)圖。進而保持於 300℃ 時，Sn、Zn 也成為 Al 的固熔體，液相層消失，被接合材成為被以固相之 Al 的固熔體所接合的狀態。此狀態為第 16(d)圖。之後，一冷卻時，成為接合構件內有 Sn 固熔體、Al 固熔體、Zn 固熔體等存在的狀態。此狀態為第 16(e)圖。第 16 圖雖係溫度為 300℃ 之情形的例子，但在 275℃~365℃ 之情形，也產生同樣的現象。

第 17 圖、第 18 圖係表示 Al-Zn-Sn 三元狀態圖。雖是 Zn 的固熔量少之 Al 固熔體或 Sn 幾乎不固熔於 Zn 固熔體，但具有 Sn 固熔 30at.% 於 Zn 固熔 50at.% 程度於 Al 之 Al 固熔體的特徵。第 17 圖、第 18 圖雖係各表示 280℃、290℃ 之狀態，但此種 Al 固熔體在 275℃ 以上產生。即藉由 Sn-Al 共晶液相之 Sn 擴散於 Zn 固熔 50at.% 程度之 Al

固熔體層，Sn-Al 液相消失。於此時間點，被接合材被以 Zn 和 Sn 固熔之 Al 固熔體接合。另外，Zn 層相對地比較厚之情形，有 Zn 層殘留於接合層中央的情形。之後，將全體冷卻時，Al 固熔體相分別變化為 Al 固熔體、Zn 固熔體、Sn 固熔體，接合完成。

於此接合方法中，如前述般，比起使層積材全體熔化之接合方法，最大可以降低 100℃ 之接合溫度，可以使附加於半導體元件之負荷變小。本接合法雖可在 275℃ 以上，但實際的接合溫度在 290℃ 以上時，Al 固熔體層之 Sn 固熔量增加，可以使接合時間縮短。另外，析出接合層之柔軟的 Sn 固熔體會緩和接合層的應力，可以提高接合可靠性。另外，本接合方法之情形，為了使 Al 不會過與不足的固熔體化，層厚比以 $Al : Zn : Al = 5 : 1 : 5 \sim 1 : 2 : 1$ 之比例為佳。

另外，在 X 為 Sn 之情形，為了防止在高濕度環境下中之基於 Sn 所導致的 Zn 的粒界腐蝕現象，以添加 Mg 為有效。因此，也可以使用以 10wt.% 為上限添加 Mg 於 Al 或 Zn 之 Al-Mg 合金或 Zn-Mg 合金。另外，可以不是 Sn/Al/Zn/Al/Sn 之五層層積材，而做成 Sn/Al/Zn/Mg/Zn/Al/Sn 之七層層積材亦可。七層構造之情形，Mg 層厚以在總厚度的 1/10 以下為佳。藉由此等之構造，接合溫度可以更為降低，及耐蝕性可以提高。Mg 的添加量及 Mg 層厚在規定以上之情形，熔化後之 Zn-Al-Sn-Mg 合金脆弱化，會有接合層之可靠性降低的情形。

說明半導體裝置之製造方法。半導體裝置係如前述般，可以藉由將本發明的 $X/Al/Zn/Al/X$ 層積材當成銲料使用來接合導線架與半導體元件而製造。但是如將 $X/Al/Zn/Al/X$ 層積材在導線架上加熱，原樣地使其熔化，成為 $Zn-Al-X$ 合金， $Zn-Al$ 露出表面。之後，即使設置半導體元件，也成為介由氧化膜之可靠性低的接合。為了防止此，需要在該層積材熔化前為止，於層積材上設置半導體元件。以加熱前將半導體元件設置於層積材上之狀態來加熱為佳。於層積材熔化後，設置半導體元件之情形，需要藉由加上擦洗處理，即使半導體元件前後左右地搖動之處理，來去除氧化膜之工程。在此情形，導線架側的接合性，也比使用 $Zn-Al$ 合金銲料的情形還好。

另外，層積材之尺寸(縱×橫)，以比半導體元件的尺寸還大為佳。在該情形，接合時不會給予負荷，即以有半導體元件的自重，可以實現良好的接合。在使用比半導體元件還小尺寸之層積材的情形，藉由給予 0.1kPa 以上之負載，在層積材熔化時， $Zn-Al-X$ 合金潤濕廣及於半導體元件的接合面全面，可以沒有問題地接合。

關於半導體元件或基板等之被接合材之素材及表面的金屬化，可以適用 Cu 、 Ni 、 Au 、 Ag 、 Pt 、 Pd 、 Ti 、 TiN 、 $Fe-Ni$ 或 $Fe-Co$ 等之 Fe 系合金等各種金屬、合金。但被接合材與熔化的 $X/Al/Zn/Al/X$ 層積材反應，以在其界面產生金屬間化合物之狀態被接合。產生的金屬間化合物，以具有在高溫不易成長的特徵為佳。原因何在呢？化合物之成

長導致機械強度的降低，會使接合可靠性惡化。因此，為了於被接合材表面和 Zn-Al-X 合金的 Al 或 Zn 反應，在高溫產生穩定的化合物，以施以 Ni 金屬化為佳。

另外，在被接合材表面的金屬化為 Ni 之情形，Ni 本身的氧化成為問題，有損害潤濕性的情形。因此，於 Ni 之上層積不易氧化的 Au 或 Ag、Pt、Pd 亦可。即以在被接合材的表面施以 Ni、Ni/Au、Ni/Ag 等之金屬化為佳。如被施以此種金屬化，半導體元件即使是 Si、SiC、GaAs、CdTe、GaN 等任何一種的半導體元件也可以接合。

關於基板，藉由賦予上述之金屬化，對於 Cu、Al、42Alloy 或貼合 CIC(Copper Invar Copper)、或 DBC(Direct Bond Copper)、DBA(Direct Bond Aluminum)等之金屬的陶瓷基板(絕緣基板)等任何的構件，都可以實現高可靠性的接合。另外，如詳細說明以本發明的層積材來接合被賦予 Ni 金屬化之被接合材的情形之接合後的構造，則成為被接合材/Ni/Ni-Al 系化合物/Zn-Al-X 合金/Ni-Al 系化合物/Ni/被接合材。

上述例子，雖針對半導體元件和基板的連接做說明，但此種構成，也可以適用於半導體與引腳、半導體與散熱基板、半導體與導線架、半導體與絕緣基板、及半導體與一般的電極的接合。另外，於上述說明之構成，不限於半導體元件和基板的連接，一般也可以適用於將第 1 被連接構件和第 2 被連接構件以本實施例的連接構件予以連接的情形。例如，可以適用於金屬板和金屬板、金屬板和陶瓷

基板等之接合。

另外，藉由被覆滾軋可以做成使本發明之層積材和被接合材一體化之接合材一體型構造。具體而言，也可以接合 X/Al/Zn/Al/X 層積材 10 及作為被接合材 121 之金屬基板(導線架)、金屬貼合陶瓷基板、金屬蓋、散熱用基板等。前述被接合材 121 係被要求在 Zn 與 Al 之共晶合金產生的溫度下，不會熔化之特性，因此，以構成構件的最低熔點為 390℃ 以上為佳。前述被接合材 121 可以選擇 Fe 系合金、Al 系合金、Cu 系合金等。

另外，在提供接合材一體型構造之情形，不需要做成被接合材 /X/Al/Zn/Al/X 構造，如第 9 圖所示般，做成被接合材 /Zn/Al/X 構造 12 便很充分。但是以在被接合材表面施以前述之 Ni、Ni/Au、Ni/Ag 等之金屬化 1212 為佳。例如，在金屬化為 Ni 之情形，其構造成為被接合材母材 /Ni/Zn/Al/X 構造。加熱本構造 12 時，在 382℃ 以上的溫度，Zn-Al 合金熔化，X 熔入其中。Zn-Al-X 合金的 Al 形成金屬化 1212 之 Ni 與穩定的金屬間化合物層，可以防止被接合材母材 1211 熔出被接合構件。

如此藉由使層積材一體化，於接何時，可以省略設置被接合材的工程。於本構造中，如前述般，X 為自然氧化膜，藉由氫等之還原氣體被還原，另外，不易擴散於 Al 系層內，可以防止 Al 之氧化。另外，在成為如第 9 圖所示之被接合材 /Zn/Al/X 構造 12 之接合材一體型材料的情形，關於層厚比，以 Zn：Al=3：1～60：1 的比例為佳，

關於膜厚，以 $(\text{Zn}+\text{Al}) : \text{X}=1 : 0.0001 \sim 0.1$ 為佳。

另外，作為形成如第 9 圖所示之接合材一體型材料用之接合材料，可以使用 $\text{Zn}/\text{Al}/\text{X}$ 構造之 3 層構造的材料，而非如第 4 圖之 5 層的材料。於 3 層構造中，將 Zn 系層側和例如金屬板被覆接合。

進而要求半導體模組之高強度、高耐熱、高熱傳導的主要接合部全部，可以使用本發明之層積材及接合材料一體型金屬板來接合。即可以製造如第 10 圖之半導體模組 40。藉由本發明之層積材 10 來接合半導體元件 1 與絕緣基板 41(或接合半導體元件 1 與接合材料一體型絕緣基板 12)，且以本發明之層積材 10 來接合絕緣基板 41 與散熱用金屬基板 431(或接合絕緣基板 41 與本發明之接合材料一體型散熱用金屬基板 12)。

進而作為導線 4 之替代，使用接合材料一體型金屬薄片 12 來接合半導體元件表面的電極和絕緣基板 41 或成為內部或外部端子之引腳 5。關於引腳 5，可以不是藉由銲接或超音波接合來接合於絕緣基板 41，而是藉由局部地加熱引腳本身，或本發明之接合材料一體型引腳 12 之其接合材料部分來接合。藉由做成此種構造，全部的接合部其熔點超過 300°C ，可以實現高可靠性的半導體模組 40。

另外，本發明之層積材料，並不限定於板狀構造。例如可以做成同心圓狀之導線。即將 Zn 導線當成心材，於其外周層積 Al 層、於其最外周層積 X 系層，可以發揮和前述板狀的層積材同樣的耐氧化性能。

[實施例 1～24]

以下所示實施例使用的本發明之層積材，係使用藉由被覆滾軋法、或電鍍法、或蒸鍍法所製作的材料。第 11 圖(表 1)係表示所製作的被覆材之構成例。另外，作為本發明之層積材的比較，使用 Zn/Al/Zn 層積材與 Cu/Zn-Al/Cu 層積材。Zn/Al/Zn 層積材係藉由 Zn、Al、Zn 之被覆滾軋所製造。Cu/Zn-Al/Cu 層積材係藉由 Cu、Zn-Al 合金、Cu 之被覆滾軋所製造。即使以被覆滾軋以外的方法來製造，就材料之作為鍍料的特性並無不同，也可以獲得接合性相等之結果。

實施例 1～24 係針對第 11 圖(表 1)中之層積材 No.1～24，檢討潤濕性試驗、接合可否者。第 12 圖(表 2)係表示其結果。關於潤濕性試驗，係將層積材設置於 Cu/Ni/Au 基板上，以加熱溫度 385℃、保持時間 3 分鐘、環境為 N₂ 環境，來調查加熱時之 X 系層的狀況及潤濕擴散狀況。

至各層積材之熔化為止，X 系層殘留於表層之情形，設為○，至加熱中途，X 系層熔入 Zn 或 Al 中而消失者，設為 x。在 X 系層消失的情形，為 Zn 或 Al 氧化，認為不適合作為接合材。X 系層是否消失，可以藉由目視來評斷。

另外，在熔化金屬潤濕擴散至各基板上之情形，設為○，在沒有潤濕擴散之情形，設為 x。潤濕擴散為作為接合材之必要條件。在潤濕擴散之情形，接合材熔化時，熔

化的面積比當初的固體之狀態中之面積還大的情形，設爲○，熔化的面積比當初的固體的狀態中之面積還小的情形，設爲×。

關於接合可否，使用各材料，如第 1 圖所示般，進行半導體元件 1 之黏晶進行評估。此半導體裝置 20 係具有：半導體元件 1、及接合此半導體元件 1 之導線架 2、及一端成爲外部端子之引腳 5、及接合此引腳 5 之另一端和半導體元件 1 的電極之導線 4、及樹脂密封半導體元件 1 及導線 4 之密封用樹脂 6，半導體元件 1 與導線架 2 係以接合材料 10(具有由 X/Al/Zn/Al/X)所形成的層構造之層積材)所接合構成。

於此半導體裝置 20 之製造上，在施以 Ni 或 Ni/Ag 或 Ni/Au 電鍍之導線架 2 上供給尺寸爲 5.5mm 四方之接合材料 10(Zn/X/Al/X/Zn 層積材)，層積大小 5mm 四方之半導體元件 1 後，以接合溫度 385℃ 以上、接合時間 2 分鐘以上、無負荷條件，接合環境分別使用 $N_2+10ppmO_2$ 環境、 $N_2+100ppmO_2$ 環境、 $N_2+4\%H_2+10ppmO_2$ 還原環境、 $N_2+4\%H_2+100ppmO_2$ 還原環境之各別氣體，予以加熱後進行接合。

接合後，以導線 4 將半導體元件 1 與引腳 5 間進行打線接合，於 180℃ 藉由密封用樹脂 6 進行密封。關於製造的半導體裝置 20，藉由超音波探傷來測量接合部的空孔面積率。空孔率係如第 3 圖所示般，在接合部之錫料 3 的平面方向，將空孔 7 的全部面積以接合層之平面方向的面積

來除者。接合性在成為半導體裝置獲得一定的可靠性之一般的基準之接合層的空孔率 10%以下，半導體元件可以正常的動作之情形，設為○，此以外者，設為x。綜合評估係在任何的接合環境中，接合性都是○之材料，設為○。另外，空孔率超過 10%時，藉由溫度循環試驗，裂縫從空孔周邊優先地進展，有可靠性提早降低等之問題。因此，藉由使空孔率減少，可以確保長期可靠性。

以下，表示評估結果。潤濕性試驗的結果，層積材 No.1～24，X 系層都沒有在加熱中途消失，另外，可以見到潤濕擴散，判定為○。X 系層沒有消失的關係，Al 可保持直到接合時為止沒有氧化的狀態，可認為潤濕性沒有劣化。另外，針對接合可否之檢討結果，層積材 No.1～24 在任何環境中，空孔率都在 10wt.%以下，且可獲得良好的接合，接合可否判定為○。在詳加調查後，得知在接合層也沒有氧化膜殘留等之缺陷。另外，也不存在半導體元件之裂痕，半導體元件可以正常地動作，綜合判定為○。

另一方面，比較例 1、2，係以 Zn/Al/Zn 被覆材、及 Cu/Zn-Al/Cu 被覆材針對與上述同樣的潤濕性試驗及接合可否進行檢討者。Zn/Al/Zn 被覆材，潤濕性良好。Zn/Al/Zn 被覆材推測是以 Zn 來防止 Al 之氧化的緣故。Cu/Zn-Al/Cu 被覆材推測是以 Cu 來防止 Zn 與 Al 的氧化的緣故。

但是 Zn/Al/Zn 被覆材及 Cu/Zn-Al/Cu 被覆材，在熔化後之錫料表面都可見到氧化膜的形成，推測是加熱中氧化

。前者為初期的 Zn 氧化膜成長者，後者係在加熱中，Cu 熔入 Zn 內部，露出表面之 Zn 氧化的關係。

另外，接合 5mm 四方的半導體元件後，可以不產生晶片裂痕地接合。但是藉由超音波探傷來測量接合部的空孔，關於 Zn/Al/Zn 被覆材，在 $N_2+10\text{ppmO}_2$ 環境下，空孔率成為 10%以下，可以獲得良好的接合，評估為○。但是此以外之環境中，空孔率超過 10%，評估為×。

另一方面，關於 Cu/Zn-Al/Cu 被覆材，即使在 N_2 、 N_2+H_2 之任一環境中，氧氣濃度如在 10ppm 以下，可以獲得空孔率 10%以下之良好的接合，判定為○。但是氧氣濃度超過 100ppm 之環境下，空孔率超過 10%。推測為 Zn 與 Al 在接合時之加熱中氧化，其氧化膜殘留於接合層內。因此，判定為×。

由以上，如依據實施例 1～24，藉由將本實施形態中之接合材料 10 使用為半導體裝置 20 之黏晶，X 系金屬層通過接合製程，經常防止 Zn 與 Al 之氧化，加上氧氣濃度低的還原環境，即使氧氣濃度超過 100ppm 之還原環境中，也可以獲得空孔少的良好之接合。即本發明之層積材，可說是耐氧化性優異之銲接材料。

[實施例 25]

於實施例 25 中，使用第 11 圖(表 1)所記載之本發明的層積材 No.1～24 來製造半導體裝置 20。基本的實施內容和實施例 1～24 相同，對於大小為 5mm 四方的半導體

元件 1，以 4.5mm 四方供給層積材 10 予以接合。那時，給予荷重 0.1kPa 以上，藉由加熱來實施接合。以和實施例 1～24 同樣的基準進行評估，層積材 No.1～24 和接合環境無關，空孔率都在 10%以下，可以獲得良好的接合。得知即使供給比半導體元件 1 面積還小的材料，藉由在接合時施加荷重，銲接材料會潤濕擴散於半導體元件全面。

[實施例 26]

實施例 26 係使用第 13 圖(表 3)所示構成之層積材料 No.25～48，來製造需要第 14 圖所示氣密密封之半導體裝置。具體而言，如第 9 圖所示般，於金屬板 1211(金屬蓋)施以 Ni、Ni/Au、Ni/Ag 之其一的電鍍 1212 後，被覆 Zn/Al/X 層積材 122，來製造金屬板/金屬化/Zn/Al/X 構造 12。第 13 圖(表 3)所示層積材料，係表示藉由被覆滾軋金屬板與 Zn/Al/X 予以接合後之 Zn、Al、X 個別之厚度。

如第 14 圖所示般，半導體元件 1 和模組基板 51 係於使用層積材料 No.1～24 進行接合後，藉由導線 4 連接半導體元件 1 與引腳 5。之後，設置含 Zn/Al/X 之金屬板 52，於接合溫度 385℃ 以上 420℃ 以下、接合時間 2 分鐘以上、荷重 0.1kPa 之條件下，接合環境為 $N_2+10ppmO_2$ 環境、 $N_2+100ppmO_2$ 環境、 $N_2+4\%H_2+10ppmO_2$ 還原環境、 $N_2+4\%H_2+100ppmO_2$ 還原環境、或置換為個別之環境後，予以抽真空之環境下，予以加熱來接合。其結果為，在任何之環境中，都可以獲得空孔率在 10%以下之良好的接合

，可以實現可靠性高之氣密密封構造。

[實施例 27]

實施例 27 係使用第 13 圖(表 3)所示構成之接合材料一體型金屬板，來製造第 1 圖所示之半導體裝置者。和實施例 1~25 不同，為被覆第 9 圖所示之金屬板 1211(導線架)與 Ni 層 1212 與 Zn/Al/X 層積材 122，來製造由金屬板/Ni/Zn/Al/X 構造所形成之含層積材料的導線架 12。Ni 層 1211 即使是藉由於金屬板進行電鍍所形成，也可以獲得同樣的效果。第 13 圖(表 3)所示層積材料係表示藉由被覆滾軋來接合金屬板與 Ni 與 Zn/Al/X 後之 Zn、Al、X 個別之厚度者。Ni 層 1212 係具有防止 Al 與導線架母材 1211 之金屬性反應過度進行的功能。

於如此準備之含接合材料導線架 12 上設置半導體元件 1，以接合溫度 385℃ 以上、接合時間 2 分鐘以上、荷重 0.1kPa 之條件，接合環境為 $N_2+10ppmO_2$ 環境、 $N_2+100ppmO_2$ 環境、 $N_2+4\%H_2+10ppmO_2$ 還原環境、 $N_2+4\%H_2+100ppmO_2$ 還原環境予以加熱來接合。其結果為，即使在任何一種的環境中，都可以獲得空孔率在 10% 以下之良好的接合。

[實施例 28]

實施例 28 係使用實施例 1~24 來製作和第 1 圖基本上相同的半導體裝置之例子。如第 1 圖所示般，以和實施

例 1～24 相同的方法接合半導體元件 1 與導線架 2 後，在半導體元件 1 和引腳 5 之連接上不使用導線 4，而以使本發明之接合材一體化之薄板 12 來接合該部位者。

具體而言，如第 9 圖所示般，準備於由 Al 或 Cu 所形成的金屬板 1211 藉由被覆滾軋層積 Ni 條、Zn 條、Al 條、X 條之材料 12，及於 Al 或 Cu 電鍍 Ni 之構件 121 藉由被覆滾軋層積 Zn/Al/X 層積材 122 之材料 12。將該構件 12 設置於半導體元件 1 上面的電極與引腳 5 上，藉由雷射加熱裝置來點加熱該構件 12，局部性地引起 Zn-Al 共晶熔解反應，獲得電極部與引腳部之連接。

電極部及引腳部之表面金屬化，以 Ni 或 Ni/Au 或 Ni/Ag 為佳。連接電極與引腳部後，將全體予以模鑄，獲得第 1 圖之半導體裝置 20。藉由本發明的層積材所連接的電極部與引腳部，其個別之接合部可以獲得空孔率在 10% 以下的良好之接合狀態。即使實施溫度循環試驗，該部位的皸裂進展十分緩慢，可以實現高可靠性的接合部。

[實施例 29]

實施例 29 係製造如第 10 圖所示之半導體模組 40 者。半導體元件 1 之連接，其錫料 3a 係使用本發明之層積材 No.1～21 來接合黏貼金屬之陶瓷基板 41(絕緣基板)者。進而使用作為錫料 3b 之本發明的層積材 No.22～24 來接合達成使半導體元件 1 動作時的熱散逸功能的散熱用金屬板 431 與前述絕緣基板 41，以製造半導體模組 40。以

下具體地做說明。

說明功率模組之組裝工法。功率模組一般係以銲料 3a 接合半導體元件 1 與絕緣基板 41 後，以別的銲料 3b 來接合絕緣基板 41 與散熱用金屬板 431 所製造。此時，由於接合絕緣基板 41 與散熱用金屬板 431 時之加熱，接合半導體元件 1 與絕緣基板 41 之銲料 3a 再熔化時，模組的可靠性降低。為了防止銲料 3a 之再熔化，銲料 3b 需要採用熔點比銲料 3a 還低的材料。

因此，銲料 3a 適用接合後熔點大約為 380℃ 之層積材 No.1~21，和實施例 1~21 相同地，以接合溫度 382℃ 以上、保持時間 2 分鐘以上、無荷重、 $N_2+4\%H_2$ 環境，接合半導體元件和施以 Ni 電鍍之絕緣基板 41 Ni/Cu/Si₃N₄/Cu/Ni，獲得構造體 42。進而，藉由散熱用金屬板之 Cu/Ni 基板 431 與構造體 42，夾入層積材 No.22~24，以接合溫度 370℃、保持時間 2 分鐘、無荷重、 $N_2+4\%H_2$ 環境予以接合，獲得構造體 43。層積材 No.22~24 基於 Sn 的效果，即使是接合溫度在 382℃ 以下也可以接合。因此，構造體 42 的 Zn-Al-X 接合部 10 不會再熔化地接合。關於如此製造的構造體 43，銲接引腳 5，且以導線 4 來打線接合半導體元件 1 上面的電極與絕緣基板 41 上的金屬電路 412 或引腳 5，獲得半導體模組 40。測量如此製造的半導體模組 40 之各接合部的空孔率的結果，得知任何部位都在 10% 以下，可以獲得高可靠性的構造。

[實施例 30]

於第 11 圖所記載之各種層積材中，準備 No.2 及 No.14 之層積材，及以與 No.2 及 No.14 相同的層構成，於 Cu/Al 界面及 Au/Al 界面使產生金屬間化合物層之 No.2' 及 No.14' 材。將全部的層積材在熔點以下之 370℃ 加熱保持。其結果為，表層的 Cu 或 Au 消失為止之時間，No.2 為 10 分鐘，No.14 為 2 分鐘，No.2' 為 20 分鐘，No.14' 為 4 分鐘。任何一種在實際的接合製程中，表層殘存有足夠的時間，耐氧化性沒有問題。使產生金屬間化合物之 No.2' 及 No.14'，表層的殘存時間約 2 倍，即使在加熱速度極端慢之情形，Zn、Al 也不會氧化，可以進行接合。另外，將 No.2'、No.14' 材加熱至 382℃ 以上，使層積材全體熔化之情形，界面的金屬間化合物，熔入 Zn-Al 浴中，得知不會使接合性惡化。

[實施例 31]

使用第 19 圖所記載之 Sn/Al/Zn/Al/Sn 層積材，接合半導體元件與導線架，製造第 1 圖所示之半導體裝置 20。接合條件設為接合溫度 300℃、保持時間 5 分鐘、荷重 1kPa、N₂ 環境。其結果為，接合溫度雖在 Zn-Al 共晶點以下，但 Sn 在低溫熔化，可以接合。另外，可以實現空孔率為 10% 以下之接合構造。

[實施例 32]

藉由被覆滾軋製造第 11 圖所記載之層積材。將製造的被覆材加工為 1.0mm 寬的帶狀，捲繞於捲軸。將本帶狀材料搭載於黏晶機，實施對於導線架之接合。具體而言，於加熱為 382℃ 以上之導線架上，使帶狀的被覆材接觸、熔化，對導線架上供給 Zn-Al-X 銲料。接著，經過以稱為拍擊器之長方形的模具來扣擊熔化銲料之製程，藉由筒夾於銲料上搭載晶片。晶片搭載時，導入稱為洗滌之使晶片前後左右搖動的製程。於本製程中，設環境中的氧氣濃度在 100ppm 以下，產生的微量之 Zn、Al 氧化膜，可以藉由拍擊及洗滌製程來去除。因此，空孔率成為 10% 以下，可以獲得良好的接合。另一方面，作為比較，將 Zn-Al 合金加工為帶狀，以同樣的製程嘗試接合。但是 Zn-Al 的初期氧化膜非常地堅固，以拍擊及洗滌之製程無法去除氧化膜。因此，接合部的空孔率超過 30%，接合成為不良。

以上，雖具體說明依據由本發明者所完成之發明的實施形態，但本發明並不限定於前述實施形態，在不脫離其要旨之範圍內，不用說可以有種種變更可能。

即在上述說明中，關於本發明之適用，雖以一般形狀的半導體裝置之黏晶材料、打線接合材料、密封用材料、絕緣基板的接合材等為例做說明，此外，也可以適用於各種構造的接合材料。作為適用例子，可舉：交流發電機用二極體、IGBT 模組、RF 模組等之前端模組、汽車用功率模組、LED、鋰離子電池等之保護電路用 MOSFET、DBC 或 DBA 基板等。另外，也可以適用為 Al 合金用之焊劑或

銅焊薄片。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係表示半導體裝置之構造圖。

第 2 圖係說明在第 1 圖之半導體裝置中，基於再熔化銲料所導致之沖洗及因此所形成的空孔圖。

第 3 圖係表示空孔率之定義的接合部之平面圖。

第 4 圖係表示實施本發明用之形態中的五層層積接合材料的剖面圖。

第 5 圖係說明實施本發明用之形態中，以被覆滾軋來製造 Al/Zn/Al 三層層積構造之情形中之被覆滾軋圖。

第 6 圖係說明實施本發明用之形態中，以三層層積材和 X 系金屬條之被覆滾軋來製作 X/Al/Zn/Al/X 五層層積材之情形中之被覆滾軋圖。

第 7 圖係說明實施本發明用之形態中，以三層層積材之 X 系金屬電鍍來製作 X/Al/Zn/Al/X 五層層積材之情形中之電鍍工程圖。

第 8 圖係說明實施本發明用之形態中，以去除三層層積材之濺鍍所形成的氧化膜之工程及以 X 系金屬之蒸鍍所形成之膜來製造 X/Al/Zn/Al/X 五層層積材之情形中之薄膜形成工程圖。

第 9 圖係表示實施本發明用之形態中，接合被接合金屬板與 Zn/Al/X 層積材之接合材一體型金屬板的剖面圖。

第 10 圖係說明實施本發明之形態中，半導體裝置(半

導體模組)之構造圖。

第 11 圖係表示表 1 者，為表示本發明之接合材料的構成例表。

第 12 圖係表示表 2 者，為表示對於表 1 所表示的層積材料及比較材，實施潤濕性試驗、接合試驗之接合材料的評價結果表。

第 13 圖係表示表 3 者，為表示本發明之接合材料一體型金屬板的接合材側之構成例表。

第 14 圖係說明實施本發明之形態中，需要密封之半導體裝置的構造圖。

第 15 圖係表示於 Cu 層及 Al 層之間形成有 CuAl 系金屬間化合物層之狀態的剖面圖。

第 16 圖係表示實施本發明之形態中，將 Sn/Al/Zn/Al/Sn 五層層積材加熱保持在 275~365℃ 予以接合之情形的接合過程之樣子的接合模式圖。

第 17 圖係 280℃ 中之 Al-Cu-Sn 三元狀態圖。

第 18 圖係 290℃ 中之 Al-Cu-Sn 三元狀態圖。

第 19 圖係表示表 4 者，為表示本發明之接合材料的構成例表。

【主要元件符號說明】

1：半導體元件

2：導線架

3、3a、3b：銲料

- 4：導線
- 5：引腳
- 6：密封用樹脂
- 7：空孔
- 10：X/Al/Zn/Al/X 層積材
- 101：Zn 系金屬層
- 102、102a、102b：Al 系金屬層
- 103、103a、103b：X 系金屬層
- 11：Al/Zn/Al 層積材
- 12：接合材料一體型金屬板
- 121：金屬板(被接合材)
- 122：Zn/Al/X 層積材
- 1211：被接合材(金屬板)
- 1212：被接合材表面金屬化
- 20：半導體裝置
- 301：滾輪
- 302：電鍍浴
- 303：濺鍍裝置
- 304：蒸鍍裝置
- 40：半導體模組
- 41：絕緣基板
- 411：陶瓷板
- 412：陶瓷板表面之金屬板
- 42：半導體元件與絕緣基板之接合體

43：半導體元件與絕緣基板與散熱金屬板之接合體

431：散熱用金屬板

50：密封構造半導體裝置

51：模組基板

52：含接合材金屬蓋

521：金屬蓋

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100124779

※申請日：100 年 07 月 13 日

※IPC 分類：B23K 35/14 (2006.01)

C27C 18/04 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

B23K 101/36 (2006.01)

接合材料、其製造方法、以及接合構造之製造方法

二、中文發明摘要：

本發明之課題為：使用不含鉛之材料，來進行半導體元件與導線架或基板之接合，或者金屬板與金屬板之接合，且可以確保高可靠性。

本發明之解決手段為：作為半導體元件與導線架或基板之接合材料，藉由將 Zn 系金屬層(101)藉由 Al 系金屬層(102a、102b)被夾持，進而 Al 系金屬層(102a、102b)的外側藉由 X 系金屬層(103a、103b)(X=Cu、Au、Ag、Sn)被夾持之層積材料作為接合材料使用，即使在高氧氣濃度環境中，表面的 X 系金屬層直到該接合材料熔化之時間點，可保護 Zn 與 Al 免受氧化，可以保持作為該接合材料的錫料之潤濕性、接合性，得以確保接合部之高可靠性。

201213036

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1.一種接合材料，係於由含有以 Zn(鋅)為主成分之金屬所形成的 Zn 系層的第 1 主面含有以 Al(鋁)為主成分之金屬所形成的第 1Al 系層與第 1X 系層，以此順序被層積的接合材料，其特徵為：

前述 X 系層，係由以 Cu(銅)、Au(金)、Ag(銀)或 Sn(錫)之其中一種為主成分之金屬所形成。

2.如申請專利範圍第 1 項所記載之接合材料，其中，由於和前述 Zn 系層之第 1 主面相反側的第 2 主面含有以 Al 為主成分之金屬所形成的第 2Al 系層和第 2X 系層，係以此順序被層積，

前述第 2 X 系層，係由以 Cu(銅)、Au(金)、Ag(銀)或 Sn(錫)之其中一種為主成分之金屬所形成。

3.如申請專利範圍第 1 項所記載之接合材料，其中，和前述 Zn 系層之第 1 主面相反側之第 2 主面，係被接合於基板。

4.如申請專利範圍第 1 項所記載之接合材料，其中，前述 Zn 系層，係以含有 Zn90～100wt.%之 Zn 為主成分之單體層或合金層。

5.如申請專利範圍第 1 項所記載之接合材料，其中，前述第 1 或第 2Al 系層，係以含有 Al90～100wt.%之 Al 為主成分之單體層或合金層。

6.如申請專利範圍第 1 項所記載之接合材料，其中，前述第 1 或第 2X 系層，係以含有 Cu90～100wt.%之 Cu 為

主成分之單體層或合金層。

7.如申請專利範圍第 1 項所記載之接合材料，其中，前述第 1 或第 2X 系層，係以含有 Au90～100wt.%之 Au 為主成分之單體層或合金層。

8.如申請專利範圍第 1 項所記載之接合材料，其中，前述第 1 或第 2X 系層，係以含有 Ag90～100wt.%之 Ag 為主成分之單體層或合金層。

9.如申請專利範圍第 1 項所記載之接合材料，其中，前述第 1 或第 2X 系層，係以含有 Sn90～100wt.%之 Sn 為主成分之單體層或合金層。

10.如申請專利範圍第 1 項所記載之接合材料，其中，(前述 Zn 系層之膜厚)/(前述 Al 系層之合計的膜厚)為 $1/60 \sim 1/3$ ，(前述 X 系層之膜厚)/(前述 Zn 系層與前述 Al 系層的合計膜厚)為 $0.0002/1 \sim 0.02/1$ 。

11.如申請專利範圍第 1 項所記載之接合材料，其中，(前述 X 系層之膜厚)/(前述 Zn 系層與前述 Al 系層之合計的膜厚)為 $0.0002/1 \sim 0.02/1$ 。

12.一種接合材料之製造方法，其特徵為：

藉由將於第 1Zn 系層之單面依第 1Al 系層及以 Cu、Au、Ag 或 Sn 之其一為主成分之金屬所形成的第 1X 系層之順序予以層積之第 1 被覆材的前述第 1Zn 系層側，及於第 2Zn 系層之單面依第 2Al 系層及以 Cu、Au、Ag 或 Sn 之其一為主成分之金屬所形成的第 2X 系層之順序予以層積之第 2 被覆材的前述第 2Zn 系層側予以被覆滾軋來形成

接合材料。

13.一種接合材料之製造方法，其特徵為：

藉由於第 1A1 系層之單面層積由以 Cu、Au、Ag 或 Sn 之其一為主成分之金屬所形成的第 1X 系層之第 1 被覆材的前述第 1A1 系層側，及於第 2A1 系層之單面層積由以 Cu、Au、Ag 或 Sn 之其一為主成分之金屬所形成的第 2X 系層之第 2 被覆材的前述第 2A1 系層側來夾持 Zn 系層，且藉由被覆滾軋來形成接合材料。

14.一種接合材料之製造方法，其特徵為：

於第 1 被接合構件和第 2 被接合構件之間，配置申請專利範圍第 1 項所記載之接合材料，藉由加熱前述接合材料，來接合前述第 1 被接合構件與前述第 2 被接合構件。

15.如申請專利範圍第 14 項所記載之接合構造之製造方法，其中，前述加熱條件，係於 275℃ 至 365℃ 中保持 1 分鐘以上，之後，使接合構造的溫度降低。

16.如申請專利範圍第 14 項所記載之接合構造之製造方法，其中，前述第 1 被接合構件為半導體元件，前述第 2 接合構件為導線架、絕緣基板、導線或電極。

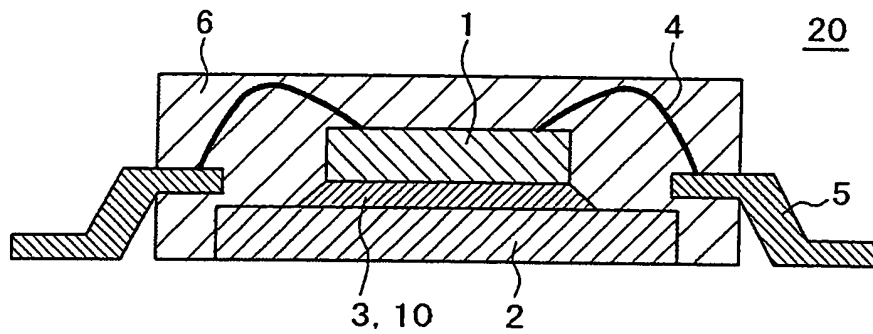
17.如申請專利範圍第 6 項所記載之接合材料，其中，於前述第 1X 系層與前述第 1A1 系層之間，或於前述第 2X 系層與前述第 2A1 系層之間，形成有由 CuAl 所組成之金屬間化合物。

18.如申請專利範圍第 7 項所記載之接合材料，其中，於前述第 1X 系層與前述第 1A1 系層之間，或於前述第

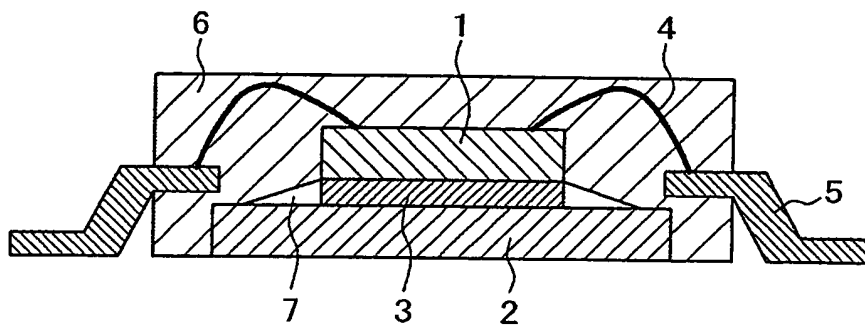
2X 系層與前述第 2Al 系層之間，形成有由 AuAl 所組成之金屬間化合物。

19.如申請專利範圍第 9 項所記載之接合材料，其中，於將前述第 1Al 系層與前述 Zn 系層與前述第 2Al 系層之膜厚比設為(第 1Al 系層膜厚)：(Zn 系層膜厚)：(第 2Al 系層膜厚)之情形，則(第 1Al 系層膜厚)：(Zn 系層膜厚)：(第 2Al 系層膜厚)=5：1：5 至 1：2：1。

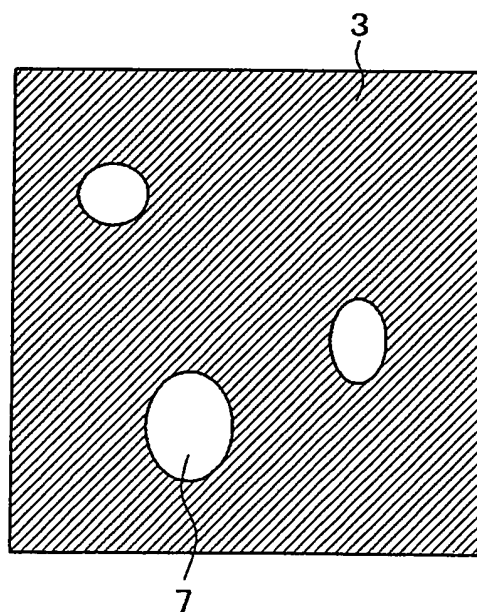
第1圖



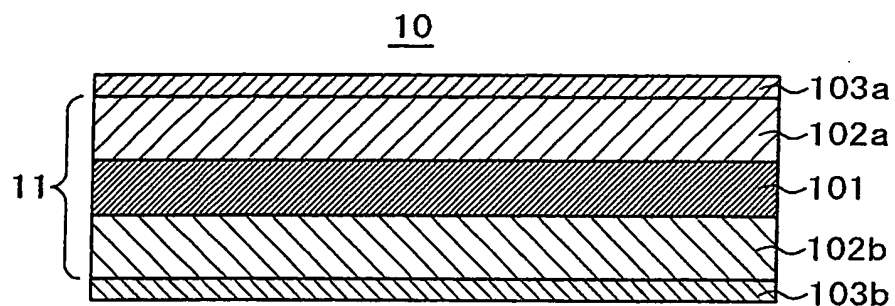
第2圖



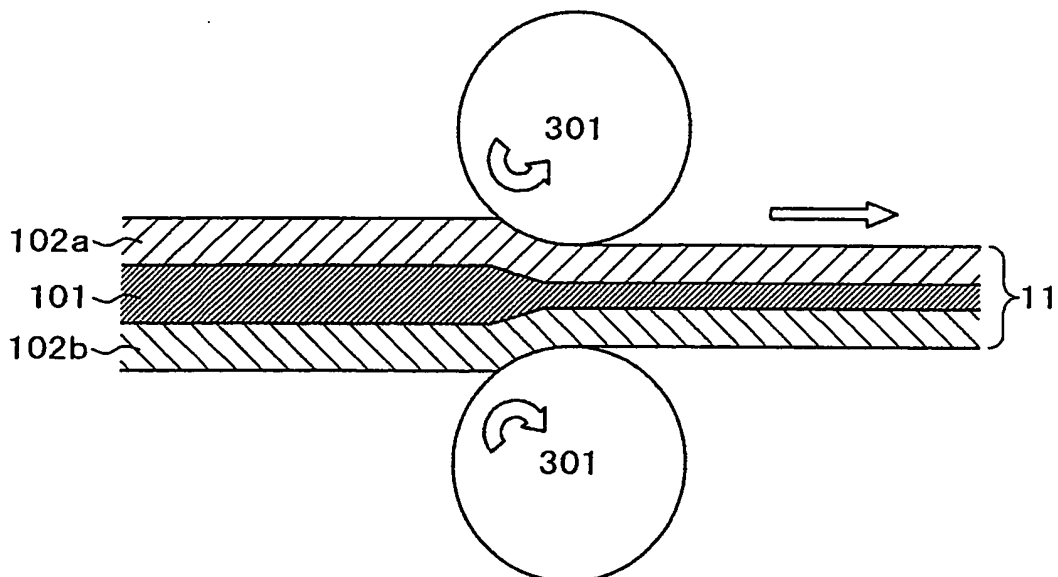
第3圖



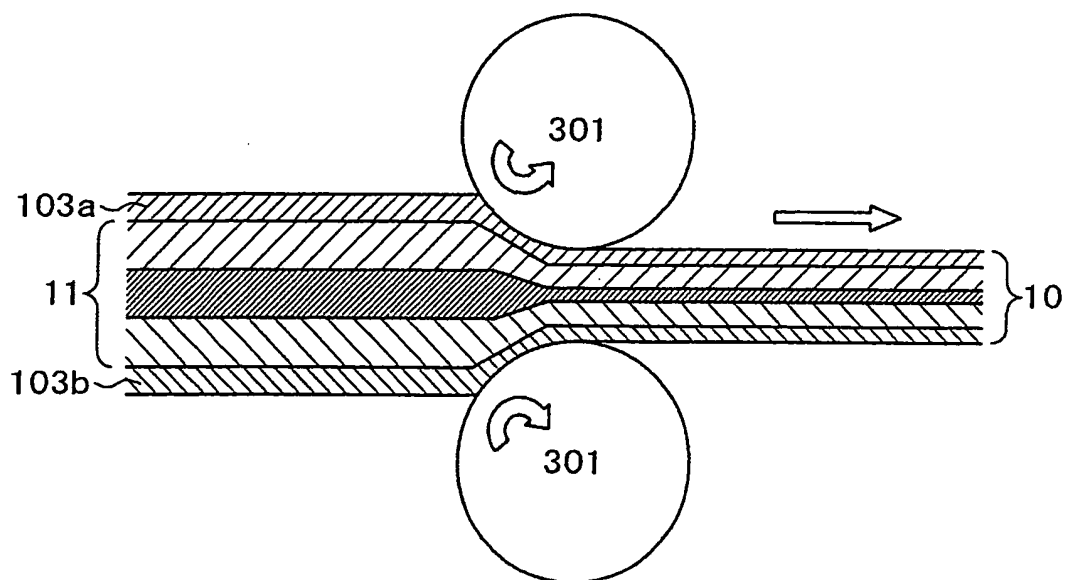
第4圖



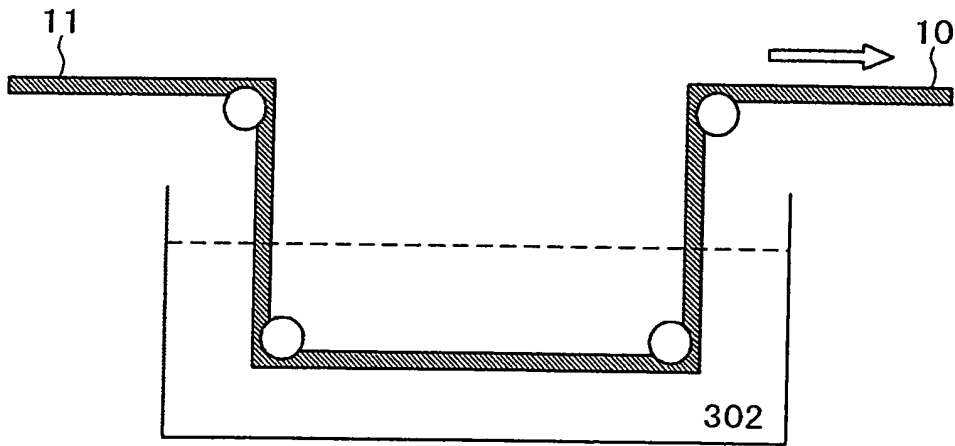
第5圖



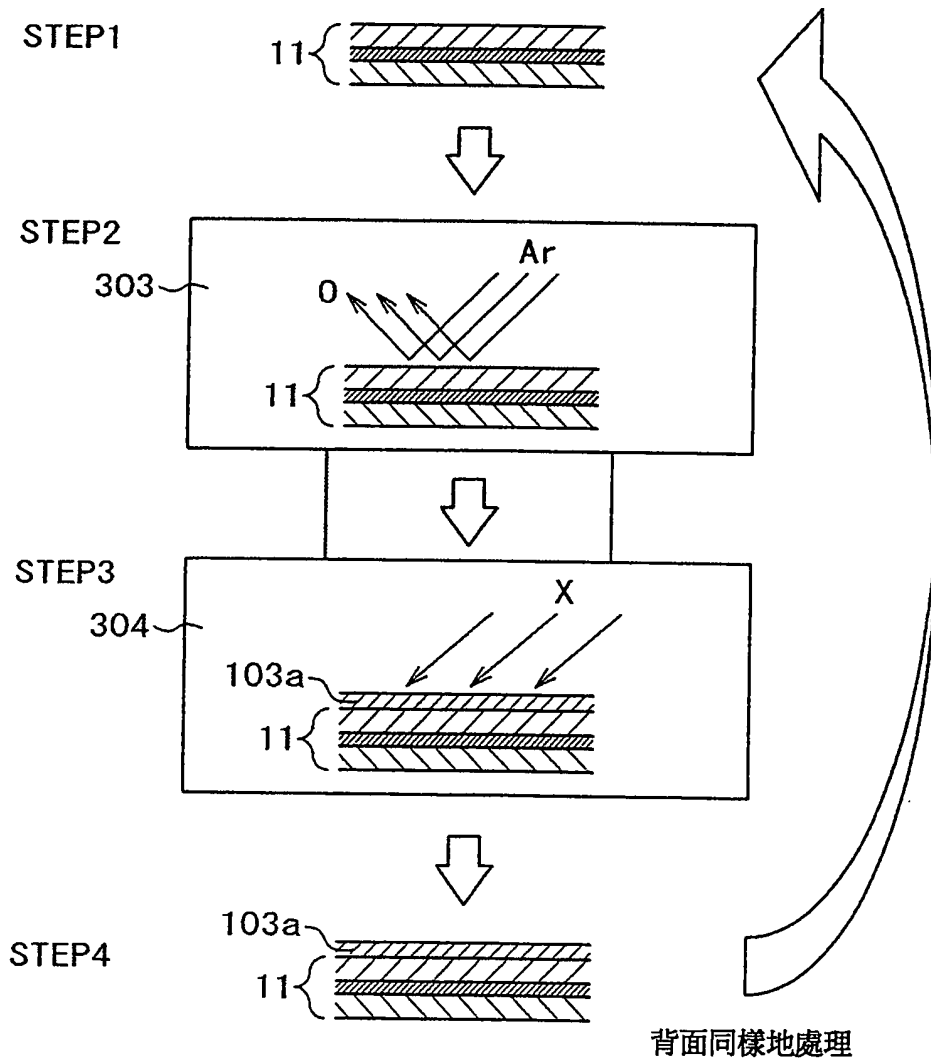
第6圖



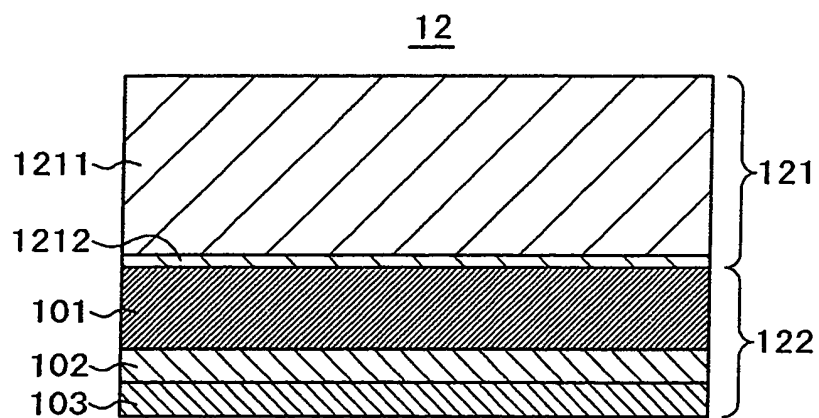
第7圖



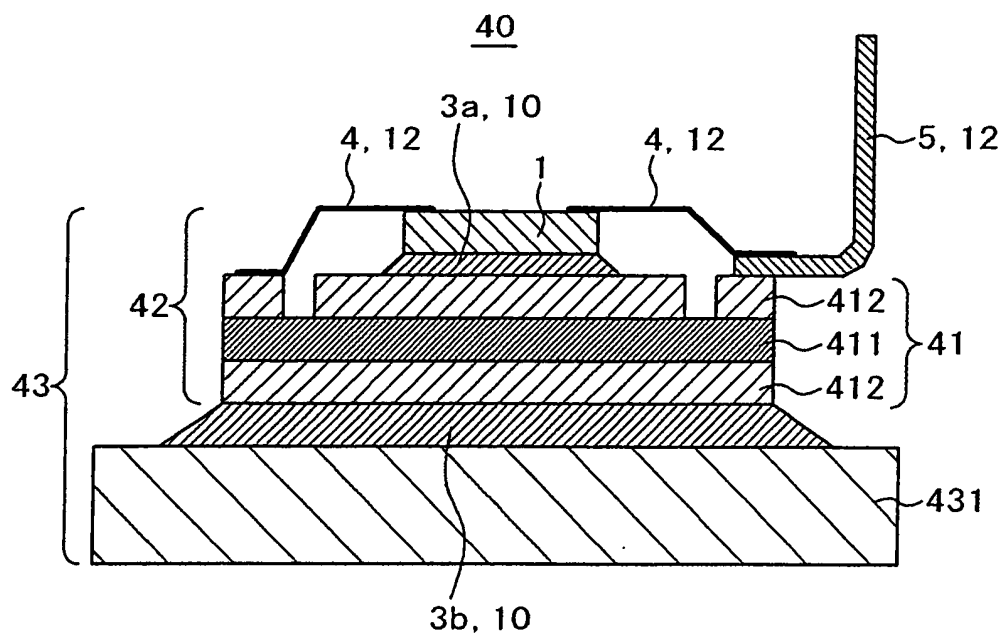
第8圖



第9圖



第10圖



第11圖

表1

No.	X之種類	各層之厚度 (μm)					總厚度 (μm)
		X厚	Al 厚	Zn 厚	Al 厚	X厚	
1	Cu	11	7.5	90	7.5	11	127
2	Cu	1	7.5	90	7.5	1	107
3	Cu	0.5	7.5	90	7.5	0.5	106
4	Cu	0.001	7.5	90	7.5	0.001	105
5	Cu	1	22	250	22	1	296
6	Cu	1	8	45	8	1	63
7	Cu	0.5	4.8	280	4.8	0.5	290.6
8	Cu	0.5	3.8	45	3.8	0.5	53.6
9	Cu	1	15	180	15	1	212
10	Cu	0.5	15	90	15	0.5	121
11	Cu	1	8	200	8	1	218
12	Cu	1	3	90	3	1	98
13	Cu	0.05	7	70	7	0.05	84.1
14	Au	0.05	8	90	8	0.05	106.1
15	Au	0.01	7	90	7	0.01	104.02
16	Au	0.003	8	100	8	0.003	116.01
17	Au	0.005	6	80	6	0.005	92.01
18	Ag	0.05	8	90	8	0.05	106.1
19	Ag	0.01	7	90	7	0.01	104.02
20	Ag	0.1	8	100	8	0.1	116.2
21	Ag	0.05	6	80	6	0.05	92.1
22	Sn	5	10	90	10	5	120
23	Sn	6.5	8	50	8	6.5	79
24	Sn	10	10	80	10	10	120

第12圖

表2

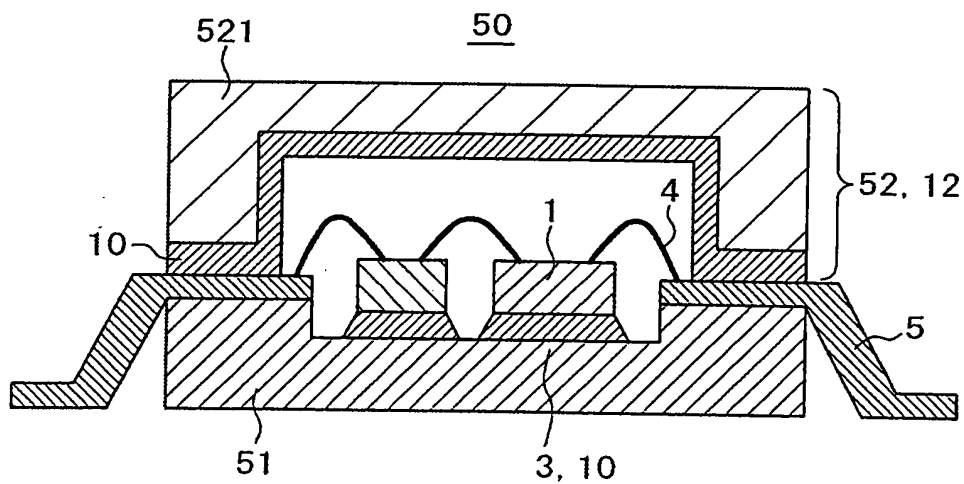
	接合材		潤濕性		接合性				綜合 評估
	No.	組成・構造			N ₂	N ₂	N ₂ +4%H ₂	N ₂ +4%H ₂	
			X殘存	潤濕	+10ppmO ₂	+100ppmO ₂	+10ppmO ₂	+100ppmO ₂	
實施例	1	Cu/Al/Zn/Al/Cu	○	○	○	○	○	○	○
	2	Cu/Al/Zn/Al/Cu	○	○	○	○	○	○	○
	3	Cu/Al/Zn/Al/Cu	○	○	○	○	○	○	○
	4	Cu/Al/Zn/Al/Cu	○	○	○	○	○	○	○
	5	Cu/Al/Zn/Al/Cu	○	○	○	○	○	○	○
	6	Cu/Al/Zn/Al/Cu	○	○	○	○	○	○	○
	7	Cu/Al/Zn/Al/Cu	○	○	○	○	○	○	○
	8	Cu/Al/Zn/Al/Cu	○	○	○	○	○	○	○
	9	Cu/Al/Zn/Al/Cu	○	○	○	○	○	○	○
	10	Cu/Al/Zn/Al/Cu	○	○	○	○	○	○	○
	11	Cu/Al/Zn/Al/Cu	○	○	○	○	○	○	○
	12	Cu/Al/Zn/Al/Cu	○	○	○	○	○	○	○
	13	Cu/Al/Zn/Al/Cu	○	○	○	○	○	○	○
	14	Au/Al/Zn/Al/Au	○	○	○	○	○	○	○
	15	Au/Al/Zn/Al/Au	○	○	○	○	○	○	○
	16	Au/Al/Zn/Al/Au	○	○	○	○	○	○	○
	17	Au/Al/Zn/Al/Au	○	○	○	○	○	○	○
	18	Ag/Al/Zn/Al/Ag	○	○	○	○	○	○	○
	19	Ag/Al/Zn/Al/Ag	○	○	○	○	○	○	○
	20	Ag/Al/Zn/Al/Ag	○	○	○	○	○	○	○
	21	Ag/Al/Zn/Al/Ag	○	○	○	○	○	○	○
	22	Sn/Al/Zn/Al/Sn	○	○	○	○	○	○	○
	23	Sn/Al/Zn/Al/Sn	○	○	○	○	○	○	○
	24	Sn/Al/Zn/Al/Sn	○	○	○	○	○	○	○
比較 例	1	Zn/Al/Zn	-	○	○	×	×	×	×
	2	Cu/Zn-Al/Cu	×	○	○	×	○	×	×

第13圖

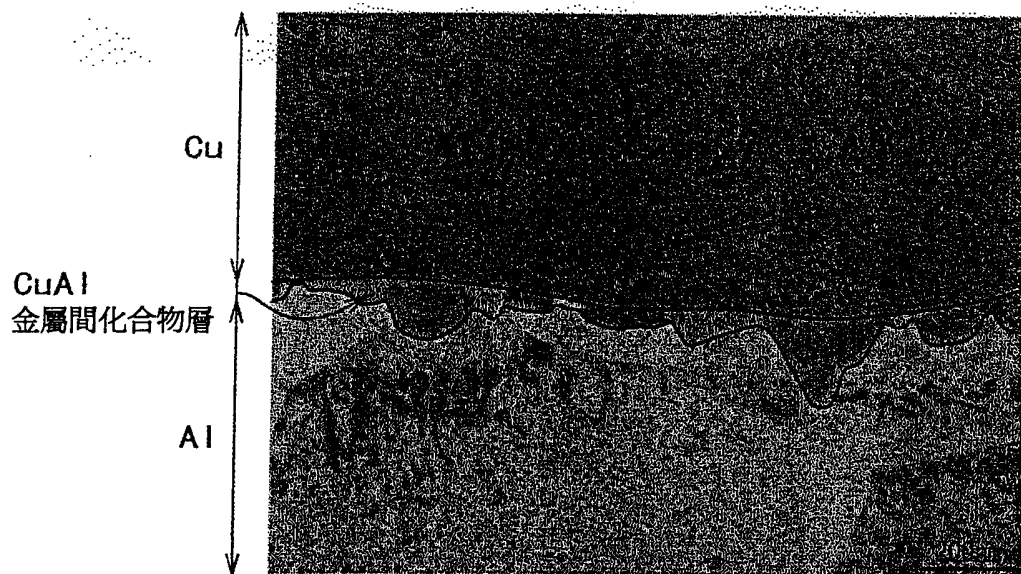
表3

No.	X之種類	各層之厚度(μm)			總厚度(μm)
		Zn厚	Al厚	X厚	
25	Cu	90	15	22	127
26	Cu	90	15	2	107
27	Cu	90	15	1	106
28	Cu	90	15	0.002	105.002
29	Cu	250	44	2	296
30	Cu	45	16	2	63
31	Cu	280	9.6	1	290.6
32	Cu	45	7.6	1	53.6
33	Cu	180	30	2	212
34	Cu	90	30	1	121
35	Cu	200	16	2	218
36	Cu	90	6	2	98
37	Cu	70	14	0.1	84.1
38	Au	90	16	0.1	106.1
39	Au	90	14	0.02	104.02
40	Au	100	16	0.006	116.006
41	Au	80	12	0.01	92.01
42	Ag	90	16	0.1	106.1
43	Ag	90	14	0.02	104.02
44	Ag	100	16	0.2	116.2
45	Ag	80	12	0.1	92.1
46	Sn	90	20	10	120
47	Sn	50	16	13	79
48	Sn	80	20	20	120

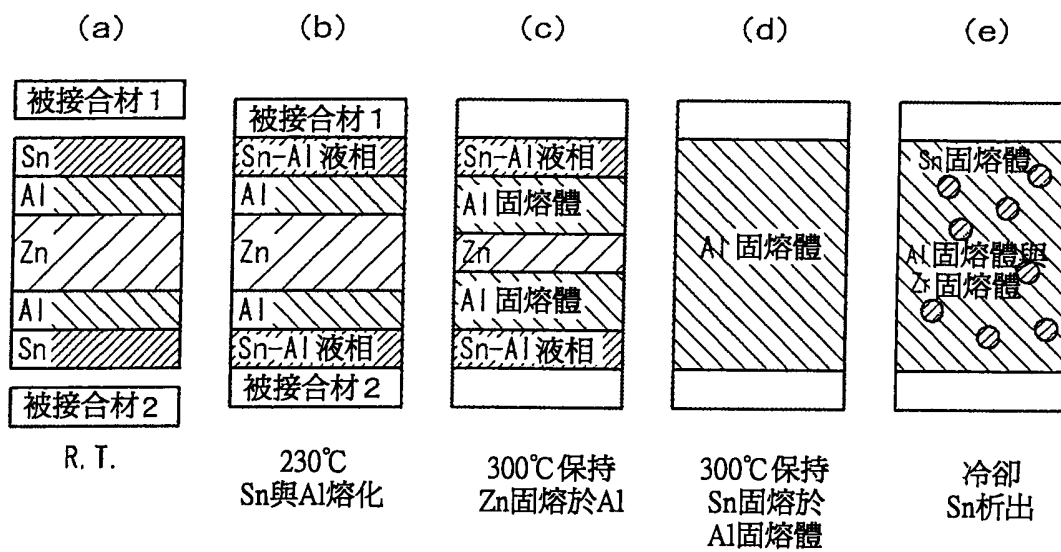
第14圖



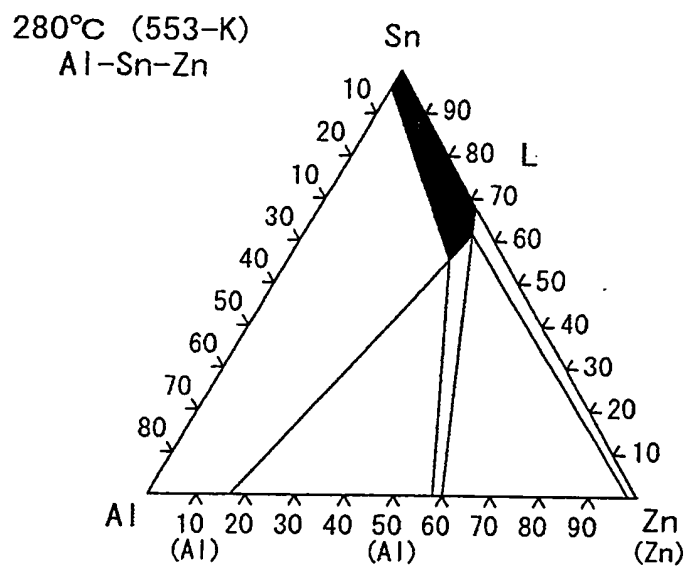
第15圖



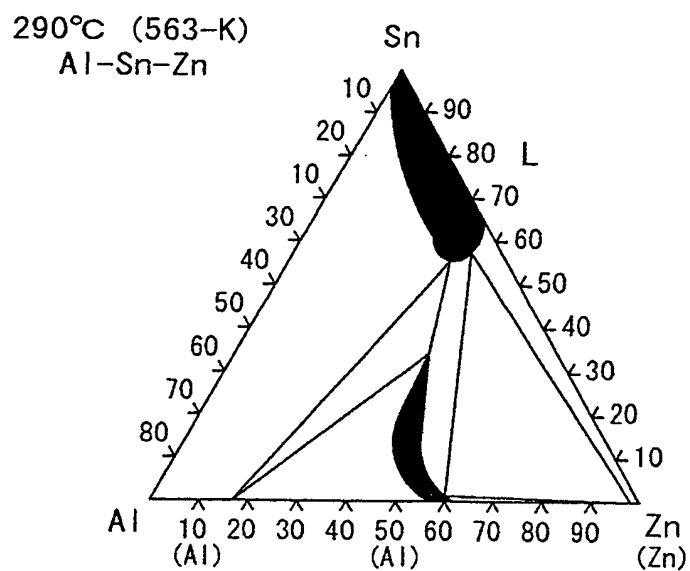
第16圖



第17圖



第18圖



第19圖

No.	各層之厚度 (μ m)					總厚度 (μ m)
	Sn厚	Al厚	Zn厚	Al厚	Sn厚	
49	5	25	50	25	5	110
50	5	12	26	12	5	60
51	5	10	10	10	5	40
52	10	10	10	10	10	50
53	10	20	20	20	10	80
54	10	30	30	30	10	110
55	1	10	10	10	1	32
56	10	15	5	15	10	55
57	10	30	10	30	10	90

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(4)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

10：X/Al/Zn/Al/X 層積材

11：Al/Zn/Al 層積材

101：Zn 系金屬層

102a、102b：Al 系金屬層

103a、103b：X 系金屬層

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無