

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B1)

(11) 特許番号

特許第6572995号
(P6572995)

(45) 発行日 令和1年9月11日(2019.9.11)

(24) 登録日 令和1年8月23日(2019.8.23)

(51) Int.Cl.		F I	
B 2 2 F	1/00	(2006.01)	B 2 2 F 1/00 L
C 2 2 C	9/00	(2006.01)	C 2 2 C 9/00
C 2 2 C	13/00	(2006.01)	C 2 2 C 13/00
B 2 2 F	1/02	(2006.01)	B 2 2 F 1/02 A
B 2 3 K	35/14	(2006.01)	B 2 3 K 35/14 Z
請求項の数 15 (全 35 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2018-111874 (P2018-111874)
 (22) 出願日 平成30年6月12日 (2018.6.12)
 審査請求日 平成30年11月27日 (2018.11.27)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000199197
 千住金属工業株式会社
 東京都足立区千住橋戸町2-3番地
 (74) 代理人 110001209
 特許業務法人山口国際特許事務所
 (72) 発明者 川▲崎▼ 浩由
 東京都足立区千住橋戸町2-3番地 千住金属工業株式会社内
 (72) 発明者 近藤 茂喜
 東京都足立区千住橋戸町2-3番地 千住金属工業株式会社内
 (72) 発明者 須藤 皓紀
 東京都足立区千住橋戸町2-3番地 千住金属工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Cu核ボール、はんだ継手、はんだペースト及びフォームはんだ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

Cuボールと、
 前記Cuボールの表面を被覆するはんだ層とを備え、
 前記Cuボールは、
 Fe、Ag及びNiのうち少なくとも1種の含有量の合計が5.0質量ppm以上50.0質量ppm以下であり、
 Sの含有量が0質量ppm以上1.0質量ppm以下であり、
 Pの含有量が0質量ppm以上3.0質量ppm未満であり、
 残部がCu及びその他の不純物元素であり、前記Cuボールの純度が99.995質量%以上99.9995質量%以下であり、
 真球度が0.95以上であり、
 前記はんだ層は、Cuの含有量が0.1質量%以上3.0質量%以下、Biの含有量が0質量%超10.0質量%以下、Snが残部である
 Cu核ボール。

【請求項2】

前記はんだ層は、Cuの含有量が0.1質量%以上3.0質量%以下、Biの含有量が0.5質量%以上5.0質量%以下、Agの含有量が0質量%以上4.5質量%以下、Niの含有量が0質量%以上0.1質量%以下、Snが残部である
 請求項1に記載のCu核ボール。

【請求項 3】

真球度が 0.98 以上である請求項 1 または請求項 2 に記載の Cu 核ボール。

【請求項 4】

真球度が 0.99 以上である請求項 1 または請求項 2 に記載の Cu 核ボール。

【請求項 5】

線量が 0.0200 cph/cm^2 以下である請求項 1 ~ 請求項 4 の何れか 1 項に記載の Cu 核ボール。

【請求項 6】

線量が 0.0010 cph/cm^2 以下である請求項 1 ~ 請求項 4 の何れか 1 項に記載の Cu 核ボール。

10

【請求項 7】

前記 Cu ボールの表面を被覆する金属層を備え、前記金属層の表面が前記はんだ層で被覆され、真球度が 0.95 以上である請求項 1 ~ 請求項 6 の何れか 1 項に記載の Cu 核ボール。

【請求項 8】

真球度が 0.98 以上である請求項 7 に記載の Cu 核ボール。

【請求項 9】

真球度が 0.99 以上である請求項 7 に記載の Cu 核ボール。

【請求項 10】

線量が 0.0200 cph/cm^2 以下である請求項 7 ~ 請求項 9 の何れか 1 項に記載の Cu 核ボール。

20

【請求項 11】

線量が 0.0010 cph/cm^2 以下である請求項 7 ~ 請求項 9 の何れか 1 項に記載の Cu 核ボール。

【請求項 12】

前記 Cu ボールの直径が $1 \mu\text{m}$ 以上 $1000 \mu\text{m}$ 以下である請求項 1 ~ 11 の何れか 1 項に記載の Cu 核ボール。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の Cu 核ボールを使用したはんだ継手。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の Cu 核ボールを使用したはんだペースト。

30

【請求項 15】

請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の Cu 核ボールを使用したフォームはんだ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、Cu ボールを金属層で被覆した Cu 核ボール、及び、この Cu 核ボールを使用したはんだ継手、はんだペースト及びフォームはんだに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、小型情報機器の発達により、搭載される電子部品では急速な小型化が進行している。電子部品は、小型化の要求により接続端子の狭小化や実装面積の縮小化に対応するため、裏面に電極が設置されたボールグリッドアレイ（以下、「BGA」と称する。）が適用されている。

40

【0003】

BGA を適用した電子部品には、例えば半導体パッケージがある。半導体パッケージでは、電極を有する半導体チップが樹脂で封止されている。半導体チップの電極には、はんだパンプが形成されている。このはんだパンプは、はんだボールを半導体チップの電極に接合することによって形成されている。BGA を適用した半導体パッケージは、加熱により溶融したはんだパンプとプリント基板の導電性ランドが接合することにより、プリント

50

基板に搭載される。また、更なる高密度実装の要求に対応するため、半導体パッケージが高さ方向に積み重ねられた3次元高密度実装が検討されている。

【0004】

電子部品の高密度実装は、半導体集積回路（IC）のメモリセル中に線が進入することにより記憶内容が書き換えられるという、ソフトエラーを引き起こすことがある。そこで近年では、放射性同位元素の含有量を低減した低線のはんだ材料やCuボールの開発が行われている。特許文献1には、Pb、Biを含有し、純度が99.9%以上99.995%以下で、低線量のCuボールが開示されている。特許文献2には、純度が99.9%以上99.995%以下、真球度が0.95以上、ピッカース硬さが20HV以上60HV以下を実現したCuボールが開示されている。

10

【0005】

ところで、Cuボールは、結晶粒が微細だとピッカース硬さが大きくなるため、外部からの応力に対する耐久性が低くなり、耐落下衝撃性が悪くなる。そのため、電子部品の実装に用いられるCuボールには、所定の柔らかさ、すなわち、所定値以下のピッカース硬さが要求される。

【0006】

柔らかいCuボールを製造するためには、Cuの純度を上げることが慣例である。それは、不純物元素はCuボール中の結晶核として機能するため、不純物元素が少なくなると結晶粒が大きく成長し、その結果、Cuボールのピッカース硬さが小さくなるからである。ところが、Cuボールの純度を上げると、Cuボールの真球度が低くなってしまふ。

20

【0007】

Cuボールの真球度が低いと、Cuボールを電極上に実装した際のセルフアライメント性を確保できない可能性があると共に、半導体チップの実装時においてCuボールの高さが不均一となり、接合不良を引き起こす場合がある。

【0008】

特許文献3には、Cuの質量割合が99.995%を超え、PとSの質量割合の合計が3ppm以上30ppm以下であり、好適な真球度やピッカース硬さを有するCuボールが開示されている。

【0009】

また、接続端子の狭小化や実装面積の縮小化により、はんだによる接合部の微細化が進み、接合部での電流密度が上昇している。接合部での電流密度の上昇により、はんだによる接合部でのエレクトロマイグレーションの発生が懸念される。

30

【0010】

直径が20～80μmのCuボール表面を、1.0～5.0μmのNi層と、Sn-Ag-Cu組成のはんだ合金の層で被覆したCu核ボールと称すはんだ材料を作成する技術が提案されている（例えば、特許文献4参照）。Cu核ボールのように、金属の核をはんだ層で被覆したはんだ材料は、同一組成のはんだ合金で構成され、金属の核を有さないはんだボールと称すはんだ材料に比べて、エレクトロマイグレーション現象を抑制できるという点が知られている。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特許第5435182号公報

【特許文献2】特許第5585751号公報

【特許文献3】特許第6256616号公報

【特許文献4】特開2010-103501号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

しかしながら、Sを所定量以上含有するCuボールは、加熱時に硫化物や硫黄酸化物を

50

形成して変色しやすいという問題があることが新たに判明した。Cuボールにおける変色は、濡れ性の悪化の原因となり、濡れ性の悪化は不濡れの発生やセルフアライメント性の劣化を招く。このように、変色しやすいCuボールは、Cuボール表面と金属層との密着性の低下や、金属層表面の酸化や反応性が高くなることなどから金属層による被覆に適さない。一方、Cuボールの真球度が低いと、Cuボールを金属層で被覆したCu核ボールの真球度も低くなる。

【0013】

また、前述の通り、接合部の微細化に伴いエレクトロマイグレーション発生の可能性が高まってきている為、特許文献4に記載されたSn-Ag-Cu組成からなるはんだ層を有するCu核ボールよりも更にエレクトロマイグレーションを抑制できるはんだ材料が求められている。

10

【0014】

そこで、本発明は、高真球度及び低硬度を実現し、かつ、変色を抑制し、更に、エレクトロマイグレーションの発生を抑制することができるCuボールを金属層で被覆したCu核ボール、及び、このCu核ボールを使用したはんだ継手、はんだペースト及びフォームはんだを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明は次の通りである。

(1) Cuボールと、Cuボールの表面を被覆するはんだ層とを備え、Cuボールは、Fe、Ag及びNiのうち少なくとも1種の含有量の合計が5.0質量ppm以上50.0質量ppm以下であり、Sの含有量が0質量ppm以上1.0質量ppm以下であり、Pの含有量が0質量ppm以上3.0質量ppm未満であり、残部がCu及びその他の不純物元素であり、Cuボールの純度が99.995質量%以上99.9995質量%以下であり、真球度が0.95以上であり、はんだ層は、Cuの含有量が0.1質量%以上3.0質量%以下、Biの含有量が0質量%超10.0質量%以下、Snが残部であるCu核ボール。

20

(2) はんだ層は、Cuの含有量が0.1質量%以上3.0質量%以下、Biの含有量が0.5質量%以上5.0質量%以下、Agの含有量が0質量%以上4.5質量%以下、Niの含有量が0質量%以上0.1質量%以下、Snが残部である上記(1)に記載のCu核ボール。

30

(3) 真球度が0.98以上である上記(1)または(2)に記載のCu核ボール。

(4) 真球度が0.99以上である上記(1)または(2)に記載のCu核ボール。

(5) 線量が0.0200cph/cm²以下である上記(1)~(4)の何れかに記載のCu核ボール。

(6) 線量が0.0010cph/cm²以下である上記(1)~(4)の何れかに記載のCu核ボール。

(7) Cuボールの表面を被覆する金属層を備え、金属層の表面がはんだ層で被覆され、真球度が0.95以上である上記(1)~(6)の何れかに記載のCu核ボール。

(8) 真球度が0.98以上である上記(7)に記載のCu核ボール。

40

(9) 真球度が0.99以上である上記(7)に記載のCu核ボール。

(10) 線量が0.0200cph/cm²以下である上記(7)~(9)の何れかに記載のCu核ボール。

(11) 線量が0.0010cph/cm²以下である上記(7)~(9)の何れかに記載のCu核ボール。

(12) Cuボールの直径が1μm以上1000μm以下である上記(1)~(11)の何れかに記載のCu核ボール。

(13) 上記(1)~(12)の何れかに記載のCu核ボールを使用したはんだ継手。

(14) 上記(1)~(12)の何れかに記載のCu核ボールを使用したはんだペースト。

50

(15) 上記(1)~(12)の何れかに記載のCu核ボールを使用したフォームはんだ。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、Cuボールの高真球度及び低硬度を実現し、かつ、Cuボールの変色が抑制される。Cuボールの高真球度を実現したことにより、Cuボールを金属層で被覆したCu核ボールの高真球度を実現でき、Cu核ボールを電極上に実装した際のセルフアライメント性を確保できると共に、Cu核ボールの高さのばらつきを抑制できる。また、Cuボールの低硬度を実現したことにより、Cuボールを金属層で被覆したCu核ボールでも耐落下衝撃性を向上させることができる。更に、Cuボールの変色が抑制されるため、硫化物や硫酸化物によるCuボールへの悪影響を抑制でき、金属層での被覆に適しており、濡れ性が良好となる。

10

【0017】

また、本発明では、接合部で発生した熱、接合部に伝達された熱が、金属の核で放熱されるので、接合部の温度上昇が抑制され、金属元素が移動しにくい状態が保たれる。従って、Biの含有によるエレクトロマイグレーションの抑制効果を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本発明に係る第1の実施の形態のCu核ボールを示す図である。

【図2】本発明に係る第2の実施の形態のCu核ボールを示す図である。

20

【図3】本発明に係る各実施の形態のCu核ボールを用いた電子部品の構成例を示す図である。

【図4】実施例及び比較例のCuボールを200で加熱した、加熱時間と明度の関係を示す表図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明を以下により詳しく説明する。本明細書において、Cu核ボールの金属層の組成に関する単位(ppm、ppb、及び%)は、特に指定しない限り金属層の質量に対する割合(質量ppm、質量ppb、及び質量%)を表す。また、Cuボールの組成に関する単位(ppm、ppb、及び%)は、特に指定しない限りCuボールの質量に対する割合(質量ppm、質量ppb、及び質量%)を表す。

30

【0020】

図1は、本発明に係る第1の実施の形態のCu核ボール11Aの構成の一例を示している。図1に示すように、本発明に係る第1の実施の形態のCu核ボール11Aは、Cuボール1と、Cuボール1の表面を被覆するはんだ層3とを備えている。

【0021】

図2は、本発明に係る第2の実施の形態のCu核ボール11Bの構成の一例を示している。図2に示すように、本発明に係る第2の実施の形態のCu核ボール11Bは、Cuボール1と、Cuボール1の表面を被覆するNi、Co、Fe、Pdから選択される1以上の元素からなる1層以上の金属層2と、金属層2の表面を被覆するはんだ層3とを備えている。

40

【0022】

図3は、本発明に係る実施の形態のCu核ボール11AまたはCu核ボール11Bを用いて半導体チップ10をプリント基板40上に搭載した電子部品60の構成の一例を示している。図3に示すように、Cu核ボール11AまたはCu核ボール11Bは、半導体チップ10の電極100にフラックスが塗布されることで、熔融したはんだ層3が濡れ広がり、半導体チップ10の電極100上に実装されている。本例では、半導体チップ10の電極100にCu核ボール11AまたはCu核ボール11Bが実装された構造をはんだバンプ30と呼ぶ。半導体チップ10のはんだバンプ30は、熔融したはんだ層3、または、電極41に塗布されたはんだペーストが熔融したはんだを介してプリント基板40の電

50

極41上に接合されている。本例では、はんだバンプ30をプリント基板40の電極41に実装した構造をはんだ継手50と呼ぶ。

【0023】

各実施の形態のCu核ボール11A、11Bにおいて、Cuボール1は、Fe、Ag及びNiのうち少なくとも1種の含有量の合計が5.0質量ppm以上50.0質量ppm以下であり、Sの含有量が0質量ppm以上1.0質量ppm以下であり、Pの含有量が0質量ppm以上3.0質量ppm未満であり、残部がCu及びその他の不純物元素であり、Cuボール1の純度が4N5(99.995質量%)以上5N5(99.9995質量%)以下であり、真球度が0.95以上である。

【0024】

本発明に係る第1の実施の形態のCu核ボール11Aは、はんだ層3で被覆されたCuボール1の真球度を高くすることで、Cu核ボール11Aの真球度を高くすることができる。また、本発明に係る第2の実施の形態のCu核ボール11Bは、金属層2及びはんだ層3で被覆されたCuボール1の真球度を高くすることで、Cu核ボール11Bの真球度を高くすることができる。以下に、Cu核ボール11A、11Bを構成するCuボール1の好ましい態様について説明する。

【0025】

・Cuボールの真球度：0.95以上

本発明において、真球度とは真球からのずれを表す。真球度は、500個の各Cuボールの直径を長径で割った際に算出される算術平均値であり、値が上限である1.00に近いほど真球に近いことを表す。真球度は、例えば、最小二乗中心法(LSC法)、最小領域中心法(MZC法)、最大内接中心法(MIC法)、最小外接中心法(MCC法)など種々の方法で求められる。本発明での長径の長さ、及び直径の長さとは、ミツトヨ社製のウルトラクイックビジョン、ULTRA QV350-PRO測定装置によって測定された長さをいう。

【0026】

Cuボール1は、基板間の適切な空間を保持する観点から真球度が0.95以上であることが好ましく、真球度が0.98以上であることがより好ましく、0.99以上であることが更に好ましい。Cuボール1の真球度が0.95未満であると、Cuボール1が不定形状になるため、バンプ形成時に高さが不均一なバンプが形成され、接合不良が発生する可能性が高まる。真球度が0.95以上であれば、Cuボール1ははんだ付けの温度で溶融しないため、はんだ継手50における高さのばらつきを抑制できる。これにより、半導体チップ10及びプリント基板40の接合不良を確実に防止できる。

【0027】

・Cuボールの純度：99.995質量%以上99.9995質量%以下

一般に、純度の低いCuの方が、純度の高いCuと比べて、Cuボール1の結晶核になる不純物元素をCu中に確保することができるために真球度が高くなる。一方で、純度の低いCuボール1は、電気伝導度や熱伝導率が劣化する。

【0028】

そこで、Cuボール1は、純度が99.995質量%(4N5)以上99.9995質量%(5N5)以下であれば、十分な真球度を確保することができる。また、Cuボール1の純度が4N5以上5N5以下であれば、線量を十分に低減することができる上に、純度の低下によるCuボール1の電気伝導度や熱伝導率の劣化を抑制できる。

【0029】

Cuボール1を製造する際、所定形状の小片に形成された金属材料の一例のCu材は、加熱により溶融し、溶融Cuが表面張力によって球形となり、これが急冷により凝固してCuボール1となる。溶融Cuが液体状態から凝固する過程において、結晶粒が球形の溶融Cu中で成長する。この際、不純物元素が多いと、この不純物元素が結晶核となって結晶粒の成長が抑制される。従って、球形の溶融Cuは、成長が抑制された微細結晶粒によって真球度が高いCuボール1となる。一方、不純物元素が少ないと、相対的に結晶核と

10

20

30

40

50

なるものが少なく、粒成長が抑制されずにある方向性をもって成長する。この結果、球形の溶融Cuは表面の一部が突出して凝固して真球度が低くなる。不純物元素としては、Fe、Ag、Ni、P、S、Sb、Bi、Zn、Al、As、Cd、Pb、In、Sn、Au、U、Th等が考えられる。

【0030】

以下に、Cuボール1の純度及び真球度を規定する不純物の含有量について説明する。

【0031】

・Fe、Ag及びNiのうち少なくとも1種の含有量の合計：5.0質量ppm以上50.0質量ppm以下

Cuボール1が含有する不純物元素のうち、特にFe、Ag及びNiのうち、少なくとも1種の含有量の合計が5.0質量ppm以上50.0質量ppm以下であることが好ましい。すなわち、Fe、Ag及びNiのうち、いずれか1種を含有する場合、1種の含有量が5.0質量ppm以上50.0質量ppm以下であることが好ましく、Fe、Ag及びNiのうちの2種以上を含有する場合、2種以上の合計の含有量が5.0質量ppm以上50.0質量ppm以下であることが好ましい。Fe、Ag及びNiはCuボール1の製造工程における溶融時に結晶核となるため、Cu中にFe、Ag又はNiが一定量含有されていれば真球度の高いCuボール1を製造することができる。従って、Fe、Ag及びNiのうち、少なくとも1種は、不純物元素の含有量を推定するために重要な元素である。また、Fe、Ag及びNiのうち少なくとも1種の含有量の合計が5.0質量ppm以上50.0質量ppm以下であることにより、Cuボール1の変色を抑制できる上に、Cuボール1を緩やかに加熱した後に徐冷することでCuボール1を緩やかに再結晶させるというアニーリング工程を行なわずとも、所望のピッカーズ硬さを実現することができる。

【0032】

・Sの含有量が0質量ppm以上1.0質量ppm以下

Sを所定量以上含有するCuボール1は、加熱時に硫化物や硫酸化物を形成して変色しやすく、濡れ性が低下するため、Sの含有量は、0質量ppm以上1.0質量ppm以下にする必要がある。硫化物や硫酸化物が多く形成されたCuボール1ほど、Cuボール表面の明度が暗くなる。そのため、後で詳述するが、Cuボール表面の明度を測定した結果が所定値以下であれば、硫化物や硫酸化物の形成が抑制され、濡れ性が良好であると判断することができる。

【0033】

・Pの含有量が0質量ppm以上3.0質量ppm未満

Pは、リン酸に変化したり、Cu錯体となったりしてCuボール1に悪影響を与えることがある。また、Pを所定量含有するCuボール1は硬度が大きくなるため、Pの含有量は、0質量ppm以上3.0質量ppm未満であることが好ましく、1.0質量ppm未満であることがより好ましい。

【0034】

・その他不純物元素

Cuボール1が含有する上述した不純物元素以外の、Sb、Bi、Zn、Al、As、Cd、Pb、In、Sn、Au等の不純物元素(以下で、「その他の不純物元素」という)の含有量は、それぞれ0質量ppm以上50.0質量ppm未満であることが好ましい。

【0035】

なお、Cuボール1は、上述したように、Fe、Ag及びNiのうち少なくとも1種を必須の元素として含有する。しかし、Cuボール1は、現在の技術によりFe、Ag、Ni以外の元素の混入を防止できないため、実質的にFe、Ag、Ni以外の他の不純物元素を含有する。但し、他の不純物元素の含有量が1質量ppm未満である場合、各元素が添加されることによる効果、影響が発現しにくい。また、Cuボールに含まれる元素を分析する際に、不純物元素の含有量が1質量ppm未満である場合、この値は分析装置によ

10

20

30

40

50

っては検出限界能以下である。このため、Fe、Ag及びNiのうち、少なくとも1種の含有量の合計が50質量ppmである場合、他の不純物元素の含有量が1質量ppm未満であれば、Cuボール1の純度は実質的に4N5(99.995質量%)である。また、Fe、Ag及びNiのうち、少なくとも1種の含有量の合計が5質量ppmである場合、他の不純物元素の含有量が1質量ppm未満であれば、Cuボール1の純度は実質的に5N5(99.9995質量%)である。

【0036】

- ・Cuボールのピッカース硬さ：55.5HV以下

Cuボール1のピッカース硬さは、55.5HV以下であることが好ましい。ピッカース硬さが大きい場合、外部からの応力に対する耐久性が低くなり、耐落下衝撃性が悪くなると共にクラックが発生し易くなる。また、三次元実装のポンプや継手の形成時に加圧等の補助力を付与した場合において、硬いCuボールを使用すると、電極潰れ等を引き起こす可能性がある。更に、Cuボール1のピッカース硬さが大きい場合、結晶粒が一定以上に小さくなることで、電気伝導性の劣化を招いてしまうからである。Cuボール1のピッカース硬さが55.5HV以下であれば、耐落下衝撃性も良好でクラックを抑制でき、電極潰れ等も抑制でき、更に、電気伝導性の劣化も抑制できる。本実施例では、ピッカース硬さの下限は0HV超でよく、好ましくは20HV以上である。

10

【0037】

- ・Cuボールの線量：0.0200cph/cm²以下

電子部品の高密度実装においてソフトエラーが問題にならない程度の線量とするため、Cuボール1の線量は、0.0200cph/cm²以下であることが好ましい。線量は、更なる高密度実装でのソフトエラーを抑制する観点から、好ましくは0.0100cph/cm²以下であり、より好ましくは0.0050cph/cm²以下であり、さらに好ましくは0.0020cph/cm²以下であり、最も好ましくは0.0010cph/cm²以下である。線量によるソフトエラーを抑制するためには、U、Th等の放射性同位元素の含有量は、5質量ppb未満であることが好ましい。

20

【0038】

- ・耐変色性：明度が55以上

Cuボール1は明度が55以上であることが好ましい。明度とは、L*a*b*表色系のL*値である。Sから由来する硫化物や硫酸化合物が表面に形成されたCuボール1は明度が低くなるため、明度が55以上であれば、硫化物や硫酸化合物が抑制されているといえる。また、明度が55以上のCuボール1は、実装時における濡れ性が良好である。これに対し、Cuボール1の明度が55未満であると、硫化物や硫酸化合物の形成が十分に抑制されていないCuボール1であるといえる。硫化物や硫酸化合物は、Cuボール1に悪影響を与える上に、電極上にCuボール1を直接接合するような場合に濡れ性が悪化する。濡れ性の悪化は不濡れの発生やセルフアライメント性の劣化を招く。

30

【0039】

- ・Cuボールの直径：1μm以上1000μm以下

Cuボール1の直径は1μm以上1000μm以下であることが好ましく、より好ましくは、50μm以上300μmである。この範囲にあると、球状のCuボール1を安定して製造でき、また、端子間が狭ピッチである場合の接続短絡を抑制することができる。ここで、例えば、Cuボール1がペーストに用いられる場合、「Cuボール」は「Cuパウダ」と称されてもよい。「Cuボール」が「Cuパウダ」に用いられる場合、一般的に、Cuボールの直径は1~300μmであることが好ましい。

40

【0040】

次に、本発明に係る第1の実施の形態のCu核ボール11Aにおいて、Cuボール1を被覆するはんだ層3、及び、第2の実施の形態のCu核ボール11Bにおいて、金属層2を被覆するはんだ層3について説明する。

【0041】

- ・はんだ層

50

はんだ層3は、Biを必須添加元素として含むSnを主成分とした合金のめっき層からなる。

【0042】

・はんだ層の組成及び膜厚

はんだ層3は、Sn-Ag-Cu-Bi系のはんだ合金、または、Sn-Cu-Bi系のはんだ合金、及びこれらに任意の合金元素を添加したものが挙げられる。何れもSnの含有量が40質量%以上である。任意に添加する合金元素としては、例えばNi、In、Co、Sb、Ge、P、Fe、Pb、Zn、Ga等がある。

【0043】

Biの含有量については、0.5質量%以上5.0質量%以下であり、Biは必須添加元素である。Biの含有量が0.5質量%未満だと十分なエレクトロマイグレーションの抑制効果がでない。またBiの含有量が5.0質量%を超えてもエレクトロマイグレーションの抑制効果が低下してしまう。Biの含有量について、好ましくは1.5質量%以上3.0質量%以下である。

10

【0044】

Cuの含有量については、0.1質量%以上3.0質量%以下であり、Cuは必須添加元素である。Cuの含有量が0.1質量%未満だと熔融温度が十分に下がらず、接合材を基板に接合する際に高温での加熱が必要になることで、基板に熱ダメージを与えてしまう恐れがある。さらに濡れ性も十分でなく、接合の際にはんだが濡れ広がらない。またCuの含有量が3.0質量%を超えてしまうと、熔融温度が上昇し、さらに濡れ性も低下してしまう。Cuの含有量について、好ましくは0.3質量%以上1.5質量%以下である。

20

【0045】

Agの含有量については、0質量%以上4.5質量%以下であり、Agは任意添加元素である。Agを0質量%超4.5質量%以下で添加するとAgを添加していない合金よりも更にエレクトロマイグレーションの抑制効果が向上する。Agの含有量が4.5質量%を超えると機械的強度が低下してしまう。Sn-Ag-Cu-Bi系のはんだ合金である場合、Agの含有量について、好ましくは0.1質量%以上4.5質量%以下である。

【0046】

Sn-Ag-Cu-Bi系のはんだ合金、Sn-Cu-Bi系のはんだ合金は、Niを含有しても良い。Niの含有量については、0質量%以上0.1質量%以下であり、Ni任意添加元素である。Niを0質量%超0.1質量%以下で添加するとNiを添加していない合金よりも濡れ性が向上する。Niの含有量が0.1質量%を超えると熔融温度が上昇し、さらに濡れ性も低下してしまう。Niを添加する場合、Niの含有量について、好ましくは0.02質量%以上0.08質量%以下である。

30

【0047】

Cu核ボール11A、11Bは、はんだ層3に低線量のはんだ合金を使用することで、低線のCu核ボール11A、11Bを構成しても良い。また、はんだ層3の膜厚T1は特に制限されないが、好ましくは片側で100μm以下であれば十分であり、片側で20~50μmであればなお良い。

【0048】

次に、本発明に係る第2の実施の形態のCu核ボール11Bにおいて、Cuボール1を被覆する金属層2について説明する。

40

【0049】

・金属層

金属層2は、例えば、Niめっき層、Coめっき層、Feめっき層、Pdめっき層、またはNi、Co、Fe、Pdの元素を2以上含むめっき層(単層もしくは複数層)からなる。金属層2は、Cu核ボール11Bがはんだバンプに用いられる際にはんだ付けの温度で熔融せずに残り、はんだ継手の高さに寄与することから、真球度が高くて直径のパラツキが少なく構成される。また、ソフトエラーを抑制する観点から、線量が低くなるように構成される。

50

【0050】

・金属層の組成及び膜厚

金属層2の組成は、単一のNi、Co、FeまたはPdにより金属層2を構成した場合、不可避不純物を除けば、Ni、Co、Fe、Pdが100%である。また、金属層2に使用する金属は単一金属に限られず、Ni、Co、FeまたはPdの中から2元素以上を組み合わせた合金を使用しても良い。更に、金属層2は、単一のNi、Co、FeまたはPdにより構成した層、及び、Ni、Co、FeまたはPdの中から2元素以上を組み合わせた合金による層を適宜組み合わせた複数の層で構成しても良い。金属層2の膜厚T2は、例えば1 μ m~20 μ mである。

【0051】

・Cu核ボールの線量：0.0200cph/cm²以下

本発明に係る第1の実施の形態のCu核ボール11A及び第2の実施の形態のCu核ボール11Bの線量は0.0200cph/cm²以下であることが好ましい。これは、電子部品の高密度実装においてソフトエラーが問題にならない程度の線量である。本発明に係る第1の実施の形態のCu核ボール11Aの線量は、Cu核ボール11Aを構成するはんだ層3の線量が0.0200cph/cm²以下であることにより達成される。従って、本発明に係る第1の実施の形態のCu核ボール11Aは、このようなはんだ層3で被覆されているために低い線量を示す。本発明に係る第2の実施の形態のCu核ボール11Bの線量は、Cu核ボール11Bを構成する金属層2とはんだ層3の線量が0.0200cph/cm²以下であることにより達成される。従って、本発明に係る第2の実施の形態のCu核ボール11Bは、このような金属層2及びはんだ層3で被覆されているために低い線量を示す。線量は、更なる高密度実装でのソフトエラーを抑制する観点から、好ましくは0.0100cph/cm²以下であり、より好ましくは0.0050cph/cm²以下であり、さらに好ましくは0.0020cph/cm²以下であり、最も好ましくは0.0010cph/cm²以下である。金属層2及びはんだ層3のU及びThの含有量は、Cuボール1の線量を0.0200cph/cm²以下とするため、各々5ppb以下である。また、現在または将来の高密度実装でのソフトエラーを抑制する観点から、U及びThの含有量は、好ましくは、各々2ppb以下である。

【0052】

・Cu核ボールの真球度：0.95以上

Cuボール1をはんだ層3で被覆した本発明に係る第1の実施の形態のCu核ボール11A、及び、Cuボール1を金属層2及びはんだ層3で被覆した本発明に係る第2の実施の形態のCu核ボール11Bの真球度は、0.95以上であることが好ましく、真球度が0.98以上であることがより好ましく、0.99以上であることが更により好ましい。Cu核ボール11A、11Bの真球度が0.95未満であると、Cu核ボール11A、11Bが不定形状になるため、Cu核ボール11A、11Bを電極に搭載してリフローを行う際、Cu核ボール11A、11Bが位置ずれを起こしてしまい、セルフアライメント性も悪化する。Cu核ボール11A、11Bの真球度が0.95以上であれば、Cu核ボール11A、11Bを半導体チップ10の電極100等を実装した際のセルフアライメント性を確保できる。そして、Cuボール1の真球度も0.95以上であることで、Cu核ボール11A、11Bは、Cuボール1及び金属層2がはんだ付けの温度で溶融しないため、はんだ継手50における高さのばらつきを抑制できる。これにより、半導体チップ10及びプリント基板40の接合不良を確実に防止できる。

【0053】

・エレクトロマイグレーションの抑制機能

Biを含有したはんだ合金では、エレクトロマイグレーションの発生が抑制される。Cuボール1の表面に、Biを含有する組成のはんだ合金ではんだ層3が形成されたCu核ボール11A、及び、Cuボール1を被覆した金属層2の表面に、Biを含有する組成のはんだ合金ではんだ層3が形成されたCu核ボール11Bでは、Biによるエレクトロマ

10

20

30

40

50

イグレーションの抑制効果が、Cuボール1により維持される。

【0054】

その理由を検証すると、BiはSnと比較して電気抵抗が大きいので、Biを含有したはんだ合金によるはんだ継手に電流が流れると、Biを含有しないはんだ合金によるはんだ継手と比較して、はんだ継手の温度が上昇する。はんだ継手の微細化により電流密度が増加すると、温度上昇が顕著になる。また、半導体チップ等で発生した熱がはんだ継手に伝達されることでも、はんだ継手の温度が上昇する。はんだ継手の温度が上昇することで、金属原子が移動し易い状態となり、エレクトロマイグレーションが発生すると考えられる。

【0055】

これに対し、第1の実施の形態のCu核ボール11Aでは、Snに比較して熱伝導性の高いCuボール1ではんだ層3が被覆される。このようなCu核ボール11Aで形成されたはんだ継手50は、半導体チップ10とプリント基板40との間にCuボール1が入った形態となる。これにより、はんだ継手50で発生した熱、半導体チップ10からはんだ継手50に伝達された熱が、Cuボール1でプリント基板40に伝達されて放熱されるので、はんだ継手50の温度上昇が抑制され、金属元素が移動しにくい状態が保たれる。従って、Biの含有によるエレクトロマイグレーションの抑制効果が維持される。第2の実施の形態のCu核ボール11Bで形成されたはんだ継手50でも同様である。

【0056】

また、CuはSnと比較して電気伝導性が高い。はんだボールにより形成されるはんだ継手では、はんだ継手の表面の電流密度が高くなるが、Cu核ボール11Aにより形成されたはんだ継手50では、はんだ継手50の表面の電流密度より、Cuボール1の電流密度の方が高くなる。従って、はんだ継手50における電流密度の増加が抑制され、エレクトロマイグレーションの発生が抑制される。第2の実施の形態のCu核ボール11Bで形成されたはんだ継手50でも同様である。

【0057】

・金属層のバリア機能

リフロー時において、Cu核ボールと電極間を接合するために使用するはんだ(ペースト)中にCuボールのCuが拡散すると、はんだ層中及び接続界面に硬くて脆いCu₆Sn₅、Cu₃Snの金属間化合物が多量に形成され、衝撃を受けたときに亀裂が進展し、接続部を破壊してしまう可能性がある。そのため、十分な接続強度を得るために、CuボールからはんだへのCuの拡散を抑制(バリア)できるようにすると良い。そこで、第2の実施の形態のCu核ボール11Bでは、バリア層として機能する金属層2をCuボール1の表面に形成するので、Cuボール1のCuがペーストのはんだ中に拡散することを抑制できる。

【0058】

・はんだペースト、フォームはんだ、はんだ継手

また、Cu核ボール11AまたはCu核ボール11Bをはんだに含有させることによりはんだペーストを構成することもできる。Cu核ボール11AまたはCu核ボール11Bをはんだ中に分散させることで、フォームはんだを構成することができる。Cu核ボール11AまたはCu核ボール11Bは、電極間を接合するはんだ継手の形成に使用することもできる。

【0059】

・Cuボールの製造方法

次に、Cuボール1の製造方法の一例を説明する。金属材料の一例とし、Cu材をセラミックのような耐熱性の板(以下、「耐熱板」という。)に置き、耐熱板とともに炉中で加熱する。耐熱板には底部が半球状となった多数の円形の溝が設けられている。溝の直径や深さは、Cuボール1の粒径に応じて適宜設定されており、例えば、直径0.8mm、深さ0.88mmである。また、Cu細線が切断されて得られたチップ形状のCu材を、耐熱板の溝内に一個ずつ投入する。溝内にCu材が投入された耐熱板は、アンモニア分解

10

20

30

40

50

ガスが充填された炉内で1100～1300 に昇温され、30～60分間加熱処理される。このとき炉内温度がCuの融点以上になると、Cu材は熔融して球状となる。その後、炉内が冷却され、耐熱板の溝内でCuボール1が急冷されることで成形される。

【0060】

また、別の方法としては、るつぼの底部に設けられたオリフィスから熔融Cuが滴下され、この液滴が室温（例えば25）まで急冷されてCuボール1が造球されるアトマイズ法や、熱プラズマがCuカットメタルを1000以上に加熱して造球する方法がある。

【0061】

Cuボール1の製造方法では、Cuボール1を造球する前にCuボール1の原料であるCu材を800～1000で加熱処理してもよい。

10

【0062】

Cuボール1の原料であるCu材としては、例えばナゲット材、ワイヤー材、板材等を用いることができる。Cu材の純度は、Cuボール1の純度を下げすぎないようにする観点から4N5超6N以下でよい。

【0063】

このように高純度のCu材を用いる場合には、前述の加熱処理を行わず、熔融Cuの保持温度を従来と同様に1000程度に下げてもよい。このように、前述の加熱処理はCu材の純度や線量に応じて適宜省略や変更されてもよい。また、線量の高いCuボール1や異形のCuボール1が製造された場合には、これらのCuボール1を原料として再利用してもよく、更に線量を低下させることができる。

20

【0064】

作製されたCuボール1にはんだ層3を形成する方法としては、公知のめっき法等の方法を採用することができる。公知のめっき法としては、電解めっき法、めっき槽に接続されたポンプがめっき槽中にめっき液に乱流を発生させ、めっき液の乱流により球状の核にめっき被膜を形成する方法、めっき槽に振動板を設けて所定の周波数で振動させることによりめっき液が乱流攪拌され、めっき液の乱流により球状の核にめっき被膜を形成する方法等がある。

【0065】

作製されたCuボール1に金属層2を形成する方法としては、公知の電解めっき法等の方法を採用することができる。例えば、Niめっき層を形成する場合、Niめっきの浴種に対し、Ni地金もしくはNi金属塩を使用してNiめっき液を調整し、このNiめっき液にCuボール1を浸漬し、析出させることでCuボール1の表面にNiめっき層を形成する。また、Niめっき層等の金属層2を形成する他の方法として、公知の無電解めっき法等を採用することもできる。金属層2の表面にSn合金によるはんだ層3を形成する場合、Sn合金のめっき浴種に対し、Sn地金もしくはSn金属塩を使用してSnめっき液を調整し、このSnめっき液に、金属層2で被覆されたCuボール1を浸漬し、析出させることで金属層2の表面にはんだ層3を形成する。

30

【実施例】

【0066】

以下に本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下の表1、表2に示す組成で実施例1～22及び比較例1～12のCuボールを作製し、このCuボールの真球度、ピッカース硬さ、線量及び耐変色性を測定した。

40

【0067】

また、上述した実施例1～22のCuボールを、表3に示す組成例1～13のはんだ合金によるはんだ層で被覆して実施例1A～22AのCu核ボールを作製し、このCu核ボールの真球度を測定した。更に、上述した実施例1～22のCuボールを金属層及び表4に示す組成例1～13のはんだ合金によるはんだ層で被覆して実施例1B～22BのCu核ボールを作製し、このCu核ボールの真球度を測定した。

【0068】

50

なお、Biを含まないはんだ合金によるはんだ層、または、Biの量が本発明で規定される範囲を下回るはんだ合金によるはんだ層、Biの量が本発明で規定される範囲を超えるはんだ合金によるはんだ層でCuボールを被覆したCu核ボールについても、真球度の評価を行うため、上述した実施例1～22のCuボールを、表5に示す組成例14～20のはんだ合金によるはんだ層で被覆して参考例1A～22AのCu核ボールを作製し、このCu核ボールの真球度を測定した。また、上述した実施例1～22のCuボールを金属層及び表6に示す組成例14～20のはんだ合金によるはんだ層で被覆して参考例1B～22BのCu核ボールを作製し、このCu核ボールの真球度を測定した。

【0069】

更に、上述した比較例1～12のCuボールを、表7に示す組成例1～20のはんだ合金によるはんだ層で被覆して比較例1A～12AのCu核ボールを作製し、このCu核ボールの真球度を測定した。また、上述した比較例1～12のCuボールを金属層及び表8に示す組成例1～20のはんだ合金によるはんだ層で被覆して比較例1B～12BのCu核ボールを作製し、このCu核ボールの真球度を測定した。

【0070】

下記の表中、単位の無い数字は、質量ppmまたは質量ppbを示す。詳しくは、表中のFe、Ag、Ni、P、S、Sb、Bi、Zn、Al、As、Cd、Pb、In、Sn、Auの含有割合を示す数値は、質量ppmを表す。「<1」は、該当する不純物元素のCuボールに対する含有割合が、1質量ppm未満であることを示す。また、表中のU、Thの含有割合を示す数値は、質量ppbを表す。「<5」は、該当する不純物元素のCuボールに対する含有割合が、5質量ppb未満であることを示す。「不純物合計量」は、Cuボールが含有する不純物元素の合計割合を示す。

【0071】

・Cuボールの作製

Cuボールの作製条件を検討した。金属材料の一例のCu材として、ナゲット材を準備した。実施例1～13、22と、比較例1～12のCu材として、純度が6Nのものを使用し、実施例14～21のCu材として、純度が5Nのものを使用した。各Cu材を、るつぼの中に投入した後、るつぼの温度を1200に昇温し、45分間加熱してCu材を溶解させ、るつぼ底部に設けたオリフィスから溶解Cuを滴下し、生成した液滴を室温(18)まで急冷してCuボールに造球した。これにより、平均粒径が下記の各表に示す値となるCuボールを作製した。元素分析は、誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS分析)やグロー放電質量分析(GD-MS分析)を用いると高精度に分析ができるが、本例では、ICP-MS分析により行った。Cuボールの球径は、実施例1～実施例17、実施例21、実施例22、比較例1～12については250μm、実施例18は200μm、実施例19は100μm、実施例20は50μmとした。

【0072】

・Cu核ボールの作製

上述した実施例1～22のCuボールを使用して、実施例1A～17A、21A、22Aについては、実施例1～17、21、22のCuボールに、片側23μmの厚さで組成例1～13のはんだ合金によるはんだ層を形成して、実施例1A～17A、21A、22AのCu核ボールを作製した。実施例18A～20AのCu核ボールについては、Cuボールの球径が異なるため、実施例18のCuボールに、片側20μmの厚さで組成例1～13のはんだ合金によるはんだ層を形成して、実施例18AのCu核ボールを作製した。また、実施例19、20のCuボールに、片側15μmの厚さで組成例1～13のはんだ合金によるはんだ層を形成して、実施例19A、20AのCu核ボールを作製した。

【0073】

また、上述した実施例1～22のCuボールを使用して、実施例1B～17B、21B、22Bについては、実施例1～17、21、22のCuボールに、金属層として片側2μmの厚さでNiめっき層を形成し、更に、片側23μmの厚さで組成例1～13のはんだ合金によるはんだ層を形成して、実施例1B～17B、21B、22BのCu核ボール

10

20

30

40

50

を作製した。実施例 18B ~ 20B の Cu 核ボールについては、Cu ボールの球径が異なるため、実施例 18 の Cu ボールに、金属層として片側 2 μm の厚さで Ni めっき層を形成し、更に、片側 20 μm の厚さで組成例 1 ~ 13 のはんだ合金によるはんだ層を形成して、実施例 18B の Cu 核ボールを作製した。また、実施例 19、20 の Cu ボールに、金属層として片側 2 μm の厚さで Ni めっき層を形成し、更に、片側 15 μm の厚さで組成例 1 ~ 13 のはんだ合金によるはんだ層を形成して、実施例 19B、20B の Cu 核ボールを作製した。

【0074】

更に、上述した実施例 1 ~ 22 の Cu ボールを使用して、参考例 1A ~ 17A、21A、22A については、実施例 1 ~ 17、21、22 の Cu ボールに、片側 23 μm の厚さ
10
で組成例 14 ~ 20 のはんだ合金によるはんだ層を形成して、参考例 1A ~ 17A、21A、22A の Cu 核ボールを作製した。参考例 18A ~ 20A の Cu 核ボールについては、Cu ボールの球径が異なるため、実施例 18 の Cu ボールに、片側 20 μm の厚さで組成例 14 ~ 20 のはんだ合金によるはんだ層を形成して、参考例 18A の Cu 核ボールを作製した。また、実施例 19、20 の Cu ボールに、片側 15 μm の厚さで組成例 14 ~ 20 のはんだ合金によるはんだ層を形成して、参考例 19A、20A の Cu 核ボールを作製した。

【0075】

また、上述した実施例 1 ~ 22 の Cu ボールを使用して、参考例 1B ~ 17B、21B、22B については、実施例 1 ~ 17、21、22 の Cu ボールに、金属層として片側 2
20
μm の厚さで Ni めっき層を形成し、更に、片側 23 μm の厚さで組成例 14 ~ 20 のはんだ合金によるはんだ層を形成して、参考例 1B ~ 17B、21B、22B の Cu 核ボールを作製した。参考例 18B ~ 20B の Cu 核ボールについては、Cu ボールの球径が異なるため、参考例 18 の Cu ボールに、金属層として片側 2 μm の厚さで Ni めっき層を形成し、更に、片側 20 μm の厚さで組成例 14 ~ 20 のはんだ合金によるはんだ層を形成して、参考例 18B の Cu 核ボールを作製した。また、参考例 19、20 の Cu ボールに、金属層として片側 2 μm の厚さで Ni めっき層を形成し、更に、片側 15 μm の厚さで組成例 14 ~ 20 のはんだ合金によるはんだ層を形成して、参考例 19B、20B の Cu 核ボールを作製した。

【0076】

更に、上述した比較例 1 ~ 12 の Cu ボールを使用して、片側 23 μm の厚さで組成例 1 ~ 20 のはんだ合金によるはんだ層を形成して比較例 1A ~ 12A の Cu 核ボールを作製した。また、上述した比較例 1 ~ 12 の Cu ボールを使用して、金属層として片側 2 μm の厚さで Ni めっき層を形成し、更に、片側 23 μm の厚さで組成例 1 ~ 20 のはんだ合金によるはんだ層を形成して比較例 1B ~ 12B の Cu 核ボールを作製した。

【0077】

以下に、Cu ボール及び Cu 核ボールの真球度、Cu ボールの線量、ピッカース硬さ及び耐変色性の各評価方法を詳述する。

【0078】

・真球度

Cu ボール及び Cu 核ボールの真球度は CNC 画像測定システムで測定した。装置は、ミットヨ社製のウルトラクイックビジョン、ULTRA QV350-PRO である。

【0079】

[真球度の評価規準]

下記の各表において、Cu ボール及び Cu 核ボールの真球度の評価規準は以下の通りとした。

- ：真球度が 0.99 以上であった
- ：真球度が 0.98 以上 0.99 未満であった
- ：真球度が 0.95 以上 0.98 未満であった
- ×：真球度が 0.95 未満であった

10

20

30

40

50

【0080】

・ピッカース硬さ

Cuボールのピッカース硬さは、「ピッカース硬さ試験 - 試験方法 JIS Z 2244」に準じて測定した。装置は、明石製作所製のマイクロピッカース硬度試験器、AKASHI微小硬度計MVK-F 12001-Qを使用した。

【0081】

[ピッカース硬さの評価基準]

下記の各表において、Cuボールのピッカース硬さの評価規準は以下の通りとした。

○ : 0HV超55.5HV以下であった

× : 55.5HVを超えた

10

【0082】

・線量

Cuボールの線量の測定方法は以下の通りである。線量の測定にはガスフロー比例計数器の線測定装置を用いた。測定サンプルは300mm×300mmの平面浅底容器にCuボールを容器の底が見えなくなるまで敷き詰めたものである。この測定サンプルを線測定装置内に入れ、PR-10ガスフローにて24時間放置した後、線量を測定した。

【0083】

[線量の評価基準]

下記の各表において、Cuボールの線量の評価基準は以下の通りとした。

20

○ : 線量が0.0200cph/cm²以下であった

× : 線量が0.0200cph/cm²を超えた

【0084】

なお、測定に使用したPR-10ガス(アルゴン90%-メタン10%)は、PR-10ガスをガスボンベに充填してから3週間以上経過したものである。3週間以上経過したボンベを使用したのは、ガスボンベに進入する大気中のラドンにより線が発生しないように、JEDEC(Joint Electron Device Engineering Council)で定められたJEDEC STANDARD-Alpha Radiation Measurement in Electronic Materials JESD221に従ったためである。

30

【0085】

・耐変色性

Cuボールの耐変色性の測定のために、Cuボールを大気雰囲気下の恒温槽を用いて200℃設定で420秒間加熱し、明度の変化を測定して、経時変化に十分に耐えられるCuボールであるか否かを評価した。明度は、コニカミノルタ製CM-3500d型分光測色計を使用して、D65光源、10度視野でJIS Z 8722「色の測定方法 反射及び透過物体色」に準じて分光透過率を測定して、色彩値(L*, a*, b*)から求めた。

なお、(L*, a*, b*)は、JIS Z 8729「色の表示方法 - L*a*b*表色系及びL*u*v*表色系」にて規定されているものである。L*は明度であり、a*は赤色度であり、b*は黄色度である。

40

【0086】

[耐変色性の評価基準]

下記の各表において、Cuボールの耐変色性の評価基準は以下の通りとした。

○ : 420秒後の明度が55以上であった

× : 420秒後の明度が55未満であった。

【0087】

・総合評価

上述した評価方法及び評価基準で真球度、ピッカース硬さ、線量及び耐変色性のいずれにおいても、または または であったCuボールを、総合評価におけるとした。一方、真球度、ピッカース硬さ、線量及び耐変色性のうち、いずれか1つでも×

50

となったCuボールを、総合評価において×とした。

【0088】

また、上述した評価方法及び評価基準で真球度が または または であったCu核ボールを、Cuボールにおける評価と合わせて総合評価における とした。一方、真球度が×となったCu核ボールを、総合評価において×とした。また、Cu核ボールの評価で真球度が○または または であっても、Cuボールの評価で真球度、ピッカース硬さ、線量及び耐変色性のうち、いずれか1つでも×となったCu核ボールについては、総合評価を×とした。

【0089】

なお、Cu核ボールのピッカース硬さは、はんだ層、金属層の一例であるNiめっき層に依存するため、Cu核ボールのピッカース硬さは評価していない。但し、Cu核ボールにおいて、Cuボールのピッカース硬さが、本発明で規定される範囲内であれば、Cu核ボールであっても、耐落下衝撃性も良好でクラックを抑制でき、電極潰れ等も抑制でき、更に、電気伝導性の劣化も抑制できる。

【0090】

一方、Cu核ボールにおいて、Cuボールのピッカース硬さが、本発明で規定される範囲を超えて大きい場合、外部からの応力に対する耐久性が低くなり、耐落下衝撃性が悪くなると共にクラックが発生し易くなるという課題が解決できない。

【0091】

このため、ピッカース硬さが55.5HVを超えた比較例8～11のCuボールを使用したCu核ボールは、ピッカース硬さの評価に適さないので、総合評価を×とした。

【0092】

また、Cu核ボールの耐変色性は、はんだ層、金属層の一例であるNiめっき層に依存するため、Cu核ボールの耐変色性は評価していない。但し、Cuボールの明度が、本発明で規定される範囲内であれば、Cuボール表面の硫化物や硫酸化物が抑制されており、はんだ層、Niめっき層等の金属層での被覆に適している。

【0093】

一方、Cuボールの明度が、本発明で規定される範囲を下回り低い場合、Cuボール表面の硫化物や硫酸化物が抑制されておらず、はんだ層、Niめっき層等の金属層での被覆に適さない。

【0094】

このため、420秒後の明度が55未満であった比較例1～6のCuボールを使用したCu核ボールは、耐変色性の評価に適さないので、総合評価を×とした。

【0095】

また、Cu核ボールの線量は、Cuボールを被覆するはんだ層を構成するめっき液元材料の組成、組成中の各元素に依存する。Cuボールを被覆する金属層の一例であるNiめっき層が設けられている場合、Ni層を構成するめっき液原材料にも依存する。

【0096】

Cuボールが本発明で規定された低線量である場合、はんだ層、Niめっき層を構成するめっき液原材料が本発明で規定された低線量であれば、Cu核ボールも本発明で規定された低線量となる。これに対し、はんだ層、Niめっき層を構成するめっき液原材料が本発明で規定された線量を超えた高線量であれば、Cuボールが上述した低線量であっても、Cu核ボールも本発明で規定された線量を超えた高線量となる。

【0097】

なお、はんだ層、Niめっき層を構成するめっき液原材料の線量が本発明で規定される低線量よりは若干高い線量を示す場合、上述しためっきの行程で不純物が除去されることで、線量が本発明で規定される低線量の範囲にまで低減される。

【0098】

10

20

30

40

【表 1】

元素	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22		
Cu	5.0	10.0	49.0	50.0	5.0	5.0	49.0	5.0	5.0	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	5.8	5.8	
Pb	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
Ag	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
Ni	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
Fe+Ag+Ni	5.0	10.0	49.0	50.0	5.0	5.0	49.0	5.0	5.0	15.6	15.2	15.6	15.6	15.6	15.2	15.6	14.2	14.2	14.2	14.2	14.2	5.8	21.3	
S	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
P	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
Sb	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
Bi	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
Zn	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
Al	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
As	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
Co	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
Pb	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
Sn	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
In	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
Au	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
U	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	
Th	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	
不純物合計量	5.0	10.0	49.0	50.0	5.0	5.0	49.0	5.0	5.0	15.6	15.2	15.6	15.6	15.6	15.2	15.6	14.2	14.2	14.2	14.2	14.2	49.3	24.2	
炭素量	250μm	250μm	250μm	250μm	250μm	250μm	250μm	250μm	250μm	250μm	250μm	250μm	250μm	250μm	250μm	250μm	250μm	250μm	250μm	250μm	250μm	250μm	250μm	250μm
真球度	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	
ピッカークラス	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
耐薬品性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
総合評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

10

20

30

40

【表 2】

	元素	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
Cuボール	Cu	Bal	Bal	Bal	Bal	Bal	Bal	Bal	Bal	Bal	Bal	Bal	Bal
	Fe	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	50.0	4.2	52.0	5.7
	Ag	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	50.0	29.1	51.7	30.5
	Ni	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	50.0	14.7	49.9	12.3
	Fe+Ag+Ni	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	150.0	48.0	153.6	48.5
	S	10.0	15.0	20.0	25.0	30.0	35.0	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	P	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	211.5	10.2	199.9
	Sb	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	23.3	20.5	<1
	Bi	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	51.9	17.9	<1
	Zn	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	13.0	5.7	<1	<1
	Al	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	As	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	51.2	<1	<1
	Co	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	6.5	<1	<1
	Pb	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	11.2	31.4	<1	<1
	Sn	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	151.0	58.7	<1	<1
	In	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	Au	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	U	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
	Th	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
	不純物合計量	10.0	15.0	20.0	25.0	30.0	35.0	0.0	325.2	488.2	202.2	248.4	1.2
球径φ	250μm	250μm	250μm	250μm	250μm	250μm	250μm	250μm	250μm	250μm	250μm	250μm	250μm
Cuボール 評価	真球度	○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	×	○○○	○○○	○○○	○○○	×
	ピッカース硬さ	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	○
	α線量	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐変色性	×	×	×	×	×	×	○	○	○	○	○	○
	総合評価	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

10

【 0 1 0 0 】

【表 3】

Cuボール	材料	球径φ	実施例1A	実施例1B	実施例1C	実施例1D	実施例1E	実施例1F	実施例1G	実施例1H	実施例1I	実施例1J	実施例1K	実施例1L	実施例1M	実施例1N	実施例1O	実施例1P	実施例1Q	実施例1R	実施例1S	実施例1T	実施例1U	実施例1V	実施例1W	実施例1X	実施例1Y	実施例1Z
	組成例	250μm	23μm	250μm	23μm	250μm	23μm	250μm	23μm	250μm	23μm	250μm	23μm	250μm	23μm	250μm	23μm	250μm	23μm	250μm	23μm	250μm	23μm	250μm	23μm	250μm	23μm	250μm
Cuボール 評価	材料	球径φ	実施例2A	実施例2B	実施例2C	実施例2D	実施例2E	実施例2F	実施例2G	実施例2H	実施例2I	実施例2J	実施例2K	実施例2L	実施例2M	実施例2N	実施例2O	実施例2P	実施例2Q	実施例2R	実施例2S	実施例2T	実施例2U	実施例2V	実施例2W	実施例2X	実施例2Y	実施例2Z
	組成例	250μm	23μm	250μm	23μm	250μm	23μm	250μm	23μm	250μm	23μm	250μm	23μm	250μm	23μm	250μm	23μm	250μm	23μm	250μm	23μm	250μm	23μm	250μm	23μm	250μm	23μm	250μm
Cuボール 評価	材料	球径φ	実施例3A	実施例3B	実施例3C	実施例3D	実施例3E	実施例3F	実施例3G	実施例3H	実施例3I	実施例3J	実施例3K	実施例3L	実施例3M	実施例3N	実施例3O	実施例3P	実施例3Q	実施例3R	実施例3S	実施例3T	実施例3U	実施例3V	実施例3W	実施例3X	実施例3Y	実施例3Z
	組成例	250μm	23μm	250μm	23μm	250μm	23μm	250μm	23μm	250μm	23μm	250μm	23μm	250μm	23μm	250μm	23μm	250μm	23μm	250μm	23μm	250μm	23μm	250μm	23μm	250μm	23μm	250μm

10

20

30

40

【 0 1 0 1 】

【表 5】

Cuボール 評価	材料	参考例1A	参考例2A	参考例3A	参考例4A	参考例5A	参考例6A	参考例7A	参考例8A	参考例9A	参考例10A	参考例11A
		実施例1 250μm 23μm	実施例2 250μm 23μm	実施例3 250μm 23μm	実施例4 250μm 23μm	実施例5 250μm 23μm	実施例6 250μm 23μm	実施例7 250μm 23μm	実施例8 250μm 23μm	実施例9 250μm 23μm	実施例10 250μm 23μm	実施例11 250μm 23μm
Cuボール 評価	球径φ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	ほんた層:片側	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Cu核ボール 評価	真球度	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	α線量	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Cu核ボール 評価	耐薬色性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	総合評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Cu核ボール 評価	組成例4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Cu核ボール 評価	組成例6	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例7	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Cu核ボール 評価	組成例8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例9	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Cu核ボール 評価	組成例10	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例11	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Cu核ボール 評価	組成例12	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例13	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Cu核ボール 評価	組成例14	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例15	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Cu核ボール 評価	組成例16	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例17	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Cu核ボール 評価	組成例18	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例19	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Cu核ボール 評価	組成例20	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例21	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Cu核ボール 評価	組成例22	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例23	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Cu核ボール 評価	組成例24	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例25	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Cu核ボール 評価	組成例26	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例27	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Cu核ボール 評価	組成例28	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例29	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Cu核ボール 評価	組成例30	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例31	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

10

20

30

40

【表6】

	参考例1B	参考例2B	参考例3B	参考例4B	参考例5B	参考例6B	参考例7B	参考例8B	参考例9B	参考例10B	参考例11B
Cuボール	材料	球径φ	250μm	250μm	250μm	250μm	250μm	250μm	250μm	250μm	250μm
		Niめっき厚;片側	2μm	2μm	2μm	2μm	2μm	2μm	2μm	2μm	2μm
Cu核ボール	材料	球径φ	23μm	23μm	23μm	23μm	23μm	23μm	23μm	23μm	23μm
		はんだ層;片側	2μm	2μm	2μm	2μm	2μm	2μm	2μm	2μm	2μm
Cuボール 評価	真球度	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	ピッカース硬さ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Cu核ボール 評価	α線量	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐薬色性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Cu核ボール 評価	組成例4	Sn-3.0Ag-0.5Cu	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例5	Sn-3.0Ag-0.8Cu	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例6	Sn-0.75Cu	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例7	Sn-3.0Ag-0.8Cu-0.2Bi	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例8	Sn-3.0Ag-0.8Cu-1.0Bi	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例9	Sn-0.75Cu-0.2Bi	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例20	Sn-0.75Cu-1.0Bi	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	真球度	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	ピッカース硬さ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	α線量	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Cu核ボール 評価	組成例4	Sn-3.0Ag-0.5Cu	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例5	Sn-3.0Ag-0.8Cu	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例6	Sn-0.75Cu	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例7	Sn-3.0Ag-0.8Cu-0.2Bi	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例8	Sn-3.0Ag-0.8Cu-1.0Bi	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例9	Sn-0.75Cu-0.2Bi	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例20	Sn-0.75Cu-1.0Bi	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	真球度	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	ピッカース硬さ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	α線量	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Cu核ボール 評価	組成例4	Sn-3.0Ag-0.5Cu	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例5	Sn-3.0Ag-0.8Cu	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例6	Sn-0.75Cu	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例7	Sn-3.0Ag-0.8Cu-0.2Bi	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例8	Sn-3.0Ag-0.8Cu-1.0Bi	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例9	Sn-0.75Cu-0.2Bi	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例20	Sn-0.75Cu-1.0Bi	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	真球度	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	ピッカース硬さ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	α線量	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

10

20

30

40

【表 8】

Cuボール	材料	比較例1B	比較例2B	比較例3B	比較例4B	比較例5B	比較例6B	比較例7B	比較例8B	比較例9B	比較例10B	比較例11B	比較例12B
		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
Cuボール	球径φ	250μm	250μm	250μm	250μm	250μm	250μm	250μm	250μm	250μm	250μm	250μm	250μm
	Ni膜の厚さ:片側	2μm	2μm	2μm	2μm	2μm	2μm	2μm	2μm	2μm	2μm	2μm	2μm
Cu核ボール	はんだ層:片側	23μm	23μm	23μm	23μm	23μm	23μm	23μm	23μm	23μm	23μm	23μm	23μm
	真球度	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Cuボール 評価	α線量	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐薬品性	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
Cu核ボール 評価	総合評価	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	組成例1	Sm-3.0Ag-0.8Cu-0.5Bi	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例2	Sm-3.0Ag-0.8Cu-1.5Bi	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例3	Sm-4.5Ag-0.8Cu-1.5Bi	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例4	Sm-3.0Ag-0.8Cu-3.0Bi-0.1Ni	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例5	Sm-3.0Ag-0.8Cu-3.0Bi-0.02Ni	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例6	Sm-3.0Ag-0.8Cu-5.0Bi	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例7	Sm-0.1Ag-0.8Cu-1.5Bi	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例8	Sm-3.5Ag-0.8Cu-1.5Bi	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例9	Sm-3.0Ag-0.1Cu-1.5Bi	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例10	Sm-3.0Ag-3.0Cu-1.5Bi	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例11	Sm-0.75Cu-0.5Bi	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例12	Sm-0.75Cu-3.0Bi	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例13	Sm-0.75Cu-5.0Bi	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例14	Sm-3.0Ag-0.5Cu	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例15	Sm-3.0Ag-0.8Cu	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例16	Sm-0.75Cu	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例17	Sm-3.0Ag-0.8Cu-0.2Bi	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例18	Sm-3.0Ag-0.8Cu-1.0Bi	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	組成例19	Sm-0.75Cu-0.2Bi	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
組成例20	Sm-0.75Cu-1.0Bi	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

10

20

30

40

表1に示すように、4N5以上5N5以下の純度とした各実施例のCuボールは、いずれも総合評価において良好な結果を得られた。このことから、Cuボールの純度は、4N5以上5N5以下が好ましいといえる。

【0107】

以下、評価の詳細について説明すると、実施例1~12、21のように、純度が4N5以上5N5以下で、Fe、Ag又はNiを5.0質量ppm以上50.0質量ppm以下含有するCuボールは、真球度、ピッカース硬さ、線量及び耐変色性の総合評価において良好な結果を得られた。実施例13~20、22に示すように、純度4N5以上5N5以下で、Fe、Ag及びNiを合計5.0質量ppm以上50.0質量ppm以下含有するCuボールも、真球度、ピッカース硬さ、線量及び耐変色性の総合評価において良好な結果を得られた。なお、表には示さないが、実施例1、18~22からそれぞれ、Feの含有量を0質量ppm以上5.0質量ppm未満に、Agの含有量を0ppm以上5.0質量ppm未満に、Niの含有量を0質量ppm以上5.0質量ppm未満に変えて、Fe、Ag及びNiの合計を5.0質量ppm以上としたCuボールも、真球度、ピッカース硬さ、線量及び耐変色性の総合評価において良好な結果を得られた。

10

【0108】

また、実施例21に示すように、Fe、Ag又はNiを5.0質量ppm以上50.0質量ppm以下含有し、且つその他の不純物元素のSb、Bi、Zn、Al、As、Cd、Pb、In、Sn、Auがそれぞれ50.0質量ppm以下である実施例21のCuボールも、真球度、ピッカース硬さ、線量及び耐変色性の総合評価において良好な結果を得られた。

20

【0109】

Cu核ボールについては、表3、表4に示すように、Agを3.0wt%、Cuを0.8wt%、Biを0.5wt%含み、残部がSnである組成例1のはんだ合金によるはんだ層で、実施例1~実施例22のCuボールを被覆した実施例1A~22AのCu核ボール、実施例1~実施例22のCuボールをNiめっき層で被覆し、更に組成例1のはんだ合金によるはんだ層で被覆した実施例1B~22BのCu核ボールでも、真球度の総合評価において良好な結果を得られた。

【0110】

Agを3.0wt%、Cuを0.8wt%、Biを1.5wt%含み、残部がSnである組成例2のはんだ合金によるはんだ層で、実施例1~実施例22のCuボールを被覆した実施例1A~22AのCu核ボール、実施例1~実施例22のCuボールをNiめっき層で被覆し、更に組成例2のはんだ合金によるはんだ層で被覆した実施例1B~22BのCu核ボールでも、真球度の総合評価において良好な結果を得られた。

30

【0111】

Agを4.5wt%、Cuを0.8wt%、Biを1.5wt%含み、残部がSnである組成例3のはんだ合金によるはんだ層で、実施例1~実施例22のCuボールを被覆した実施例1A~22AのCu核ボール、実施例1~実施例22のCuボールをNiめっき層で被覆し、更に組成例3のはんだ合金によるはんだ層で被覆した実施例1B~22BのCu核ボールでも、真球度の総合評価において良好な結果を得られた。

40

【0112】

Agを3.0wt%、Cuを0.8wt%、Biを3.0wt%、Niを0.1wt%含み、残部がSnである組成例4のはんだ合金によるはんだ層で、実施例1~実施例22のCuボールを被覆した実施例1A~22AのCu核ボール、実施例1~実施例22のCuボールをNiめっき層で被覆し、更に組成例4のはんだ合金によるはんだ層で被覆した実施例1B~22BのCu核ボールでも、真球度の総合評価において良好な結果を得られた。

【0113】

Agを3.0wt%、Cuを0.8wt%、Biを3.0wt%、Niを0.02wt%含み、残部がSnである組成例5のはんだ合金によるはんだ層で、実施例1~実施例2

50

2のCuボールを被覆した実施例1A~22AのCu核ボール、実施例1~実施例22のCuボールをNiめっき層で被覆し、更に組成例5のはんだ合金によるはんだ層で被覆した実施例1B~22BのCu核ボールでも、真球度の総合評価において良好な結果を得られた。

【0114】

Agを3.0wt%、Cuを0.8wt%、Biを5.0wt%含み、残部がSnである組成例6のはんだ合金によるはんだ層で、実施例1~実施例22のCuボールを被覆した実施例1A~22AのCu核ボール、実施例1~実施例22のCuボールをNiめっき層で被覆し、更に組成例6のはんだ合金によるはんだ層で被覆した実施例1B~22BのCu核ボールでも、真球度の総合評価において良好な結果を得られた。

10

【0115】

Agを0.1wt%、Cuを0.8wt%、Biを1.5wt%含み、残部がSnである組成例7のはんだ合金によるはんだ層で、実施例1~実施例22のCuボールを被覆した実施例1B~22BのCu核ボール、実施例1~実施例22のCuボールをNiめっき層で被覆し、更に組成例7のはんだ合金によるはんだ層で被覆した実施例1B~22BのCu核ボールでも、真球度の総合評価において良好な結果を得られた。

【0116】

Agを3.5wt%、Cuを0.8wt%、Biを1.5wt%含み、残部がSnである組成例8のはんだ合金によるはんだ層で、実施例1~実施例22のCuボールを被覆した実施例1A~22AのCu核ボール、実施例1~実施例22のCuボールをNiめっき層で被覆し、更に組成例8のはんだ合金によるはんだ層で被覆した実施例B~22BのCu核ボールでも、真球度の総合評価において良好な結果を得られた。

20

【0117】

Agを3.0wt%、Cuを0.1wt%、Biを1.5wt%含み、残部がSnである組成例9のはんだ合金によるはんだ層で、実施例1~実施例22のCuボールを被覆した実施例1A~22AのCu核ボール、実施例1~実施例22のCuボールをNiめっき層で被覆し、更に組成例9のはんだ合金によるはんだ層で被覆した実施例1B~22BのCu核ボールでも、真球度の総合評価において良好な結果を得られた。

【0118】

Agを3.0wt%、Cuを3.0wt%、Biを1.5wt%含み、残部がSnである組成例10のはんだ合金によるはんだ層で、実施例1~実施例22のCuボールを被覆した実施例1A~22AのCu核ボール、実施例1~実施例22のCuボールをNiめっき層で被覆し、更に組成例10のはんだ合金によるはんだ層で被覆した実施例1B~22BのCu核ボールでも、真球度の総合評価において良好な結果を得られた。

30

【0119】

Cuを0.75wt%、Biを0.5wt%含み、残部がSnである組成例11のはんだ合金によるはんだ層で、実施例1~実施例22のCuボールを被覆した実施例1A~22AのCu核ボール、実施例1~実施例22のCuボールをNiめっき層で被覆し、更に組成例11のはんだ合金によるはんだ層で被覆した実施例1B~22BのCu核ボールでも、真球度の総合評価において良好な結果を得られた。

40

【0120】

Cuを0.75wt%、Biを3.0wt%含み、残部がSnである組成例12のはんだ合金によるはんだ層で、実施例1~実施例22のCuボールを被覆した実施例1A~22AのCu核ボール、実施例1~実施例22のCuボールをNiめっき層で被覆し、更に組成例12のはんだ合金によるはんだ層で被覆した実施例1B~22BのCu核ボールでも、真球度の総合評価において良好な結果を得られた。

【0121】

Cuを0.75wt%、Biを5.0wt%含み、残部がSnである組成例13のはんだ合金によるはんだ層で、実施例1~実施例22のCuボールを被覆した実施例1A~22AのCu核ボール、実施例1~実施例22のCuボールをNiめっき層で被覆し、更に

50

組成例 13 のはんだ合金によるはんだ層で被覆した実施例 1B ~ 22B の Cu 核ボールでも、真球度の総合評価において良好な結果を得られた。

【0122】

なお、表には示さないが、実施例 1、18 ~ 22 からそれぞれ、Fe の含有量を 0 質量 ppm 以上 5.0 質量 ppm 未満に、Ag の含有量を 0 ppm 以上 5.0 質量 ppm 未満に、Ni の含有量を 0 質量 ppm 以上 5.0 質量 ppm 未満に変えて、Fe、Ag 及び Ni の合計を 5.0 質量 ppm 以上とした Cu ボールを、組成例 1 ~ 組成例 13 の何れかのはんだ合金によるはんだ層で被覆した Cu 核ボール、同 Cu ボールを Ni めっき層で被覆し、更に組成例 1 ~ 組成例 13 の何れかのはんだ合金によるはんだ層で被覆した Cu 核ボールでも、真球度の総合評価において良好な結果を得られた。

10

【0123】

また、Bi を含まないはんだ合金によるはんだ層、または、Bi の量が本発明で規定される範囲を下回るはんだ合金によるはんだ層、Bi の量が本発明で規定される範囲を超えるはんだ合金によるはんだ層で、実施例 1 ~ 実施例 22 の Cu ボールを被覆した Cu 核ボールについても、真球度の評価を行った。

【0124】

Ag を 3.0 wt %、Cu を 0.5 wt % 含み、残部が Sn である組成例 14 のはんだ合金によるはんだ層で、実施例 1 ~ 実施例 22 の Cu ボールを被覆した参考例 1A ~ 22A の Cu 核ボール、実施例 1 ~ 実施例 22 の Cu ボールを Ni めっき層で被覆し、更に組成例 14 のはんだ合金によるはんだ層で被覆した参考例 1B ~ 22B の Cu 核ボールでも、真球度の総合評価において良好な結果を得られた。

20

【0125】

Ag を 3.0 wt %、Cu を 0.8 wt % 含み、残部が Sn である組成例 15 のはんだ合金によるはんだ層で、実施例 1 ~ 実施例 22 の Cu ボールを被覆した参考例 1A ~ 22A の Cu 核ボール、実施例 1 ~ 実施例 22 の Cu ボールを Ni めっき層で被覆し、更に組成例 15 のはんだ合金によるはんだ層で被覆した参考例 1B ~ 22B の Cu 核ボールでも、真球度の総合評価において良好な結果を得られた。

【0126】

Cu を 0.75 wt % 含み、残部が Sn である組成例 16 のはんだ合金によるはんだ層で、実施例 1 ~ 実施例 22 の Cu ボールを被覆した参考例 1A ~ 22A の Cu 核ボール、実施例 1 ~ 実施例 22 の Cu ボールを Ni めっき層で被覆し、更に組成例 16 のはんだ合金によるはんだ層で被覆した参考例 1B ~ 22B の Cu 核ボールでも、真球度の総合評価において良好な結果を得られた。

30

【0127】

Ag を 3.0 wt %、Cu を 0.8 wt %、Bi を 0.2 wt % 含み、残部が Sn である組成例 17 のはんだ合金によるはんだ層で、実施例 1 ~ 実施例 22 の Cu ボールを被覆した参考例 1A ~ 22A の Cu 核ボール、実施例 1 ~ 実施例 22 の Cu ボールを Ni めっき層で被覆し、更に組成例 17 のはんだ合金によるはんだ層で被覆した参考例 1B ~ 22B の Cu 核ボールでも、真球度の総合評価において良好な結果を得られた。

【0128】

Ag を 3.0 wt %、Cu を 0.8 wt %、Bi を 10.0 wt % 含み、残部が Sn である組成例 18 のはんだ合金によるはんだ層で、実施例 1 ~ 実施例 22 の Cu ボールを被覆した参考例 1A ~ 22A の Cu 核ボール、実施例 1 ~ 実施例 22 の Cu ボールを Ni めっき層で被覆し、更に組成例 18 のはんだ合金によるはんだ層で被覆した参考例 1B ~ 22B の Cu 核ボールでも、真球度の総合評価において良好な結果を得られた。

40

【0129】

Cu を 0.75 wt %、Bi を 0.2 wt % 含み、残部が Sn である組成例 19 のはんだ合金によるはんだ層で、実施例 1 ~ 実施例 22 の Cu ボールを被覆した参考例 1A ~ 22A の Cu 核ボール、実施例 1 ~ 実施例 22 の Cu ボールを Ni めっき層で被覆し、更に組成例 19 のはんだ合金によるはんだ層で被覆した参考例 1B ~ 22B の Cu 核ボールで

50

も、真球度の総合評価において良好な結果を得られた。

【0130】

Cuを0.75wt%、Biを10.0wt%含み、残部がSnである組成例20のはんだ合金によるはんだ層で、実施例1～実施例22のCuボールを被覆した参考例1A～22AのCu核ボール、実施例1～実施例22のCuボールをNiめっき層で被覆し、更に組成例20のはんだ合金によるはんだ層で被覆した参考例1B～22BのCu核ボールでも、真球度の総合評価において良好な結果を得られた。

【0131】

一方、比較例7のCuボールはFe、Ag及びNiの含有量の合計が5.0質量ppmに満たない上に、U、Thが5質量ppb未満であり、その他の不純物元素も1質量ppm未満であって、比較例7のCuボール、比較例7のCuボールを、各組成例のはんだ合金によるはんだ層で被覆した比較例7AのCu核ボール、及び、比較例7のCuボールをNiめっき層で被覆し、更に各組成例のはんだ合金によるはんだ層で被覆した比較例7BのCu核ボールは、真球度が0.95に満たなかった。また、不純物元素を含有していても、Fe、Ag及びNiのうち少なくとも1種の含有量の合計が5.0質量ppmに満たない比較例12のCuボール、比較例12のCuボールを、各組成例のはんだ合金によるはんだ層で被覆した比較例12AのCu核ボール、及び、比較例12のCuボールをNiめっき層で被覆し、更に各組成例のはんだ合金によるはんだ層で被覆した比較例12BのCu核ボールも、真球度が0.95に満たなかった。これらの結果から、Fe、Ag及びNiのうち少なくとも1種の含有量の合計が5.0質量ppmに満たないCuボール、このCuボールを、各組成例のはんだ合金によるはんだ層で被覆したCu核ボール、及び、このCuボールをNiめっき層で被覆し、更に各組成例のはんだ合金によるはんだ層で被覆したCu核ボールは、高真球度を実現できないといえる。

【0132】

また、比較例10のCuボールはFe、Ag及びNiの含有量の合計が153.6質量ppmでその他の不純物元素の含有量がそれぞれ50質量ppm以下であるが、ピッカース硬さが55.5HVを超えて、良好な結果を得られなかった。更に、比較例8のCuボールは、Fe、Ag及びNiの含有量の合計が150.0質量ppmである上に、その他の不純物元素の含有量も、特にSnが151.0質量ppmと、50.0質量ppmを大幅に超えており、ピッカース硬さが55.5HVを超えて、良好な結果を得られなかった。そのため、純度が4N5以上5N5以下のCuボールであっても、Fe、Ag及びNiのうち少なくとも1種の含有量の合計が50.0質量ppmを超えるCuボールは、ピッカース硬さが大きくなってしまい、低硬度を実現できないといえる。このように、Cuボールのピッカース硬さが、本発明で規定される範囲を超えて大きい場合、外部からの応力に対する耐久性が低くなり、耐落下衝撃性が悪くなると共にクラックが発生し易くなるという課題が解決できない。更に、その他の不純物元素も、それぞれ50.0質量ppmを超えない範囲で含有することが好ましいといえる。

【0133】

これらの結果から、純度が4N5以上5N5以下で、Fe、Ag及びNiのうち少なくとも1種の含有量の合計を5.0質量ppm以上50.0質量ppm以下含有するCuボールは、高真球度及び低硬度を実現し、かつ、変色が抑制されるといえる。このようなCuボールを各組成例のはんだ合金によるはんだ層で被覆したCu核ボール、このようなCuボールをNiめっき層で被覆し、更に各組成例のはんだ合金によるはんだ層で被覆したCu核ボールは、高真球度を実現し、また、Cuボールが低硬度を実現することで、Cu核ボールとしても耐落下衝撃性も良好でクラックを抑制でき、電極潰れ等も抑制でき、更に、電気伝導性の劣化も抑制できる。更に、Cuボールの変色が抑制されることで、はんだ層、Niめっき層等の金属層での被覆に適している。その他の不純物元素の含有量は、それぞれ50.0質量ppm以下であることが好ましい。

【0134】

実施例18～20のCuボールは、実施例17のCuボールと同じ組成だが球径が異な

っており、いずれにおいても真球度、ビッカース硬さ、線量及び耐変色性の総合評価において良好な結果を得た。実施例18~20のCuボールを各組成例のはんだ合金によるはんだ層で被覆したCu核ボール、実施例18~20のCuボールをNiめっき層で被覆し、更に各組成例のはんだ合金によるはんだ層で被覆したCu核ボールでも、真球度の総合評価において良好な結果を得た。表には示さないが、これらの実施例と同じ組成で、球径が1 μ m以上1000 μ m以下のCuボールでは、いずれも真球度、ビッカース硬さ、線量及び耐変色性の総合評価において良好な結果を得られた。このことから、Cuボールの球径は、1 μ m以上1000 μ m以下であることが好ましいといえ、50 μ m以上300 μ m以下がより好ましいといえる。

【0135】

実施例22のCuボールは、Fe、Ag及びNiの含有量の合計が5.0質量ppm以上50.0質量ppm以下であり、Pを2.9質量ppm含有しており、真球度、ビッカース硬さ、線量及び耐変色性の総合評価において良好な結果を得られた。実施例22のCuボールを各組成例のはんだ合金によるはんだ層で被覆したCu核ボール、実施例22のCuボールをNiめっき層で被覆し、更に各組成例のはんだ合金によるはんだ層で被覆したCu核ボールでも、真球度の総合評価において良好な結果を得た。比較例11のCuボールは、Fe、Ag及びNiの含有量の合計が、実施例22のCuボールと同様に50.0質量ppm以下であるが、ビッカース硬さが5.5HVを超えて実施例22のCuボールとは異なる結果になった。また、比較例9も、ビッカース硬さが5.5HVを超えた。これは、比較例9、11のPの含有量が著しく多いためであると考えられ、この結果から、Pの含有量が増えると、ビッカース硬さが大きくなるのが分かる。よって、Pの含有量は3質量ppm未満であることが好ましく、1質量ppm未満であることがより好ましいといえる。

【0136】

各実施例のCuボールでは、線量が0.0200cph/cm²以下であった。そのため、各実施例1~22のCuボールを被覆する組成例1~13のはんだ合金において、各元素が本発明で規定された低線量であることで、各実施例1A~22AのCu核ボールも本発明で規定された低線量となる。また、Cuボールを被覆する金属層の一例であるNiめっき層が設けられている場合、はんだ合金に加え、Niめっき層を構成する各元素が本発明で規定された低線量であることで、各実施例1B~22BのCu核ボールも本発明で規定された低線量となる。

【0137】

更に、はんだ層、Niめっき層を形成するめっきの行程で、合金に含まれる線を放射する不純物が除去されることで、めっき前の合金の線量が、本発明で規定される低線量よりは若干高い線量を示す場合でも、めっき後の線量が本発明で規定される低線量の範囲にまで低減される。

【0138】

なお、各実施例1~22のCuボールを被覆する組成例14~20のはんだ合金においても、各元素が本発明で規定された低線量であることで、各参考例1A~22AのCu核ボールも本発明で規定された低線量となる。また、Cuボールを被覆する金属層の一例であるNiめっき層が設けられている場合、はんだ合金に加え、Niめっき層を構成する各元素が本発明で規定された低線量であることで、各参考例1B~22BのCu核ボールも本発明で規定された低線量となる。

【0139】

これにより、電子部品の高密度実装に各実施例のCu核ボールが使用される場合、はんだ層、Niめっき層を構成するめっき液元材料が本発明で規定された低線量であることで、ソフトエラーを抑制することができる。

【0140】

比較例7のCuボールでは、耐変色性で良好な結果を得られた一方で、比較例1~6では耐変色性で良好な結果を得られなかった。比較例1~6のCuボールと、比較例7のC

10

20

30

40

50

uボールを比べると、これらの組成の違いは、Sの含有量のみである。そのため、耐変色性で良好な結果を得るためには、Sの含有量を1質量ppm未満とする必要があるといえる。各実施例のCuボールでは、いずれもSの含有量が1質量ppm未満であることから、Sの含有量は1質量ppm未満が好ましいといえる。

【0141】

続いて、Sの含有量と耐変色性の関係を確認するために、実施例14、比較例1及び比較例5のCuボールを200℃で加熱して、加熱前、加熱60秒後、180秒後、420秒後の写真を撮り、明度を測定した。表9及び図4は、各Cuボールを加熱した時間と明度の関係をグラフにしたものである。

【0142】

【表9】

No.	Ini	200℃-加熱時間[sec]		
	0	60	180	420
実施例14	64.2	64.0	62.8	55.1
比較例1	63.8	63.8	61.1	49.5
比較例5	65.1	63.2	60.0	42.3

【0143】

この表から、加熱前の明度と、加熱して420秒後の明度とを比べると、実施例14、比較例1、5の明度は、加熱前に64や65付近で近い値だった。加熱して420秒後は、Sを30.0質量ppm含有する比較例5の明度が最も低くなり、続いてSを10.0質量ppm含有する比較例1、Sの含有量が1質量ppm未満の実施例14の順となった。このことから、Sの含有量が多いほど、加熱後の明度が低くなるといえる。比較例1、5のCuボールでは、明度が55を下回ったため、Sを10.0質量ppm以上含有するCuボールは、加熱時に硫化物や硫酸化物を形成して変色しやすいといえる。また、Sの含有量が0質量ppm以上1.0質量ppm以下であれば、硫化物や硫酸化物の形成が抑制され、濡れ性が良好であるといえる。なお、実施例14のCuボールを電極上に実装したところ、良好な濡れ性を示した。

【0144】

以上の通り、純度が4N5以上5N5以下であり、Fe、Ag及びNiのうち少なくとも1種の含有量の合計が5.0質量ppm以上50.0質量ppm以下であり、Sの含有量が0質量ppm以上1.0質量ppm以下であり、Pの含有量が0質量ppm以上3.0質量ppm未満である本実施例のCuボールでは、いずれも真球度が0.95以上であったため、高真球度を実現できた。高真球度を実現したことにより、Cuボールを電極等を実装した際のセルフアライメント性を確保できると共に、Cuボールの高さのばらつきを抑制できる。本実施例のCuボールをはんだ層で被覆したCu核ボール、本実施例のCuボールを金属層で被覆し、金属層を更にはんだ層で被覆したCu核ボールでも、同様の効果が得られる。

【0145】

また、本実施例のCuボールでは、いずれもピッカース硬さが55HV以下であったため、低硬度を実現できた。低硬度を実現したことにより、Cuボールの耐落下衝撃性を向上させることができる。Cuボールが低硬度を実現することで、本実施例のCuボールをはんだ層で被覆したCu核ボール、本実施例のCuボールを金属層で被覆し、金属層を更にはんだ層で被覆したCu核ボールでも、耐落下衝撃性も良好でクラックを抑制でき、電極潰れ等も抑制でき、更に、電気伝導性の劣化も抑制できる。

【0146】

また、本実施例のCuボールでは、いずれも変色が抑制された。Cuボールの変色が抑制されたことにより、硫化物や硫酸化物によるCuボールへの悪影響を抑制できるとともに、Cuボールを電極上に実装した際の濡れ性が向上する。Cuボールの変色が抑制されることで、はんだ層、Niめっき層等の金属層での被覆に適している。

10

20

30

40

50

【 0 1 4 7 】

なお、本実施例のCu材には、純度が4N5超6N以下のCuナゲット材を使用して、純度が4N5以上5N5以下のCuボールを作製したが、4N5超6N以下のワイヤー材や板材等を使用しても、Cuボール、Cu核ボールの双方において総合評価において良好な結果を得られた。

【 0 1 4 8 】

続いて、Biの含有量とエレクトロマイグレーション(EM)の抑制効果の関係を確認するために、以下の表10に示す組成のはんだ合金によりはんだ層を形成した実施例及び比較例のCu核ボール、表10に示す組成のはんだ合金により形成した比較例のはんだボールを作成し、大電流印加時のエレクトロマイグレーションに対する耐性を測定するエレクトロマイグレーション試験を行った。表10における組成率はwt%である。

10

【 0 1 4 9 】

実施例101~113、比較例101~107では、表1に示す実施例17の組成で、球径が250 μ mのCuボールに、金属層として片側2 μ mの厚さでNiめっき層を形成し、更に、片側23 μ mの厚さではんだ層を形成して、球径が300 μ mのCu核ボールを作製した。実施例101~113に示すはんだ合金の組成は、表1における組成例1~13に示すはんだ合金である。比較例101~107に示すはんだ層の組成は、表1における組成例14~20に示すはんだ合金である。比較例8~11では、直径が300 μ mのはんだボールを作成した。

【 0 1 5 0 】

はんだ層は、公知のめっき法により形成した。公知のめっき法としては、上述したように、電解めっき法、めっき槽に接続されたポンプがめっき槽中にめっき液に乱流を発生させ、めっき液の乱流により球状の核にめっき被膜を形成する方法、めっき槽に振動板を設けて所定の周波数で振動させることによりめっき液が乱流攪拌され、球状の核にめっき被膜を形成する方法等がある。

20

【 0 1 5 1 】

エレクトロマイグレーション試験は、表10に示す各実施例の核ボールと、比較例の核ボール及びはんだボールを使用して、直径0.24mmのCu電極を有するサイズ13mm \times 13mmのパッケージ基板上に水溶性フラックスを用いてリフローはんだ付けをし、パッケージを作製した。その後、サイズ30mm \times 120mm、厚み1.5mmのガラスエポキシ基板(FR-4)にソルダペーストを印刷して、上記で作製したパッケージを搭載して、220以上の温度域で40秒間保持し、ピーク温度を245とする条件でリフローを行いサンプルを作製した。

30

【 0 1 5 2 】

エレクトロマイグレーション試験に使用する半導体パッケージ基板には、膜厚が15 μ mのレジスト膜を形成し、レジスト膜に開口径が240 μ mの開口部を形成して、リフロー炉で実施例あるいは比較例の核ボールあるいははんだボールを接合した。

【 0 1 5 3 】

このように核ボールあるいははんだボールが接合された半導体パッケージ基板を、プリント配線板に実装した。プリント配線板には、はんだ合金の組成がSn-3.0Ag-0.5Cuであるソルダペーストを、厚さを100 μ m、径を240 μ mとして印刷し、実施例または比較例の核ボールあるいははんだボールが接合された半導体パッケージ基板を、リフロー炉でプリント配線板に接続した。リフロー条件としては、大気中でピーク温度を245とし、予備加熱を140~160で70秒、本加熱を220以上で40秒行った。

40

【 0 1 5 4 】

EM試験は上記にて作製したサンプルをコンパクト可変スイッチング電源(菊水電子工業株式会社製:PAK35-10A)に接続し、150に保持したシリコンオイルバス中で電流密度12kA/cm²となるように電流を流す。電流印加中は連続的にサンプルの電気抵抗を測定し、初期抵抗値から20%上昇時を試験終了とし、試験時間を記録した

50

。EM試験の結果、試験時間が800時間を超えたものについて、エレクトロマイグレーションの評価（EM評価）を満たすものとした。

【0155】

【表10】

	タイプ	合金組成					EM評価
		Sn	Ag	Cu	Bi	Ni	
実施例101	Cu核ボール	残	3.00	0.8	0.5	—	1288
実施例102	Cu核ボール	残	3.00	0.8	1.5	—	1331
実施例103	Cu核ボール	残	4.50	0.8	1.5	—	1388
実施例104	Cu核ボール	残	3.00	0.8	3	0.1	1411
実施例105	Cu核ボール	残	3.00	0.8	3	0.02	1347
実施例106	Cu核ボール	残	3.00	0.8	5	—	855
実施例107	Cu核ボール	残	0.10	0.8	1.5	—	879
実施例108	Cu核ボール	残	3.50	0.8	1.5	—	1350
実施例109	Cu核ボール	残	3.00	0.1	1.5	—	1319
実施例110	Cu核ボール	残	3.00	3	1.5	—	1365
実施例111	Cu核ボール	残	—	0.75	0.5	—	825
実施例112	Cu核ボール	残	—	0.75	3	—	937
実施例113	Cu核ボール	残	—	0.75	5	—	805
比較例101	Cu核ボール	残	3.00	0.5	—	—	785
比較例102	Cu核ボール	残	3.00	0.8	—	—	790
比較例103	Cu核ボール	残	—	0.75	—	—	627
比較例104	Cu核ボール	残	3.00	0.8	0.2	—	796
比較例105	Cu核ボール	残	3.00	0.8	10	—	228
比較例106	Cu核ボール	残	—	0.75	0.2	—	682
比較例106	Cu核ボール	残	—	0.75	10	—	144
比較例108	はんだボール	残	3.00	0.8	3	0.02	62
比較例109	はんだボール	残	3.00	0.8	0.5	—	79
比較例110	はんだボール	残	3.00	0.5	—	—	93
比較例111	はんだボール	残	—	0.75	—	—	60

10

20

30

【0156】

Biの含有量が0.5質量%以上5.0質量%以下であるSn-Ag-Cu-Bi系のはんだ合金によるはんだ層を有した実施例101～110のCu核ボール、Biの含有量が0.5質量%以上5.0質量%以下であるSn-Cu-Bi系のはんだ合金によるはんだ層を有した実施例111～113のCu核ボールでは、EM評価の試験時間が800時間を超えた。

【0157】

Biの含有量が1.5質量%である実施例102のCu核ボールでは、EM評価の試験時間が1300時間を超えた。Biの含有量が5.0質量%以上でEM評価の試験時間が減少する傾向にあるが、Biの含有量が5.0質量%である実施例106のCu核ボールでも、EM評価の試験時間が800時間を超えた。

40

【0158】

これに対し、Biを含有しないSn-Ag-Cu系のはんだ合金によるはんだ層を有した比較例101、102のCu核ボール、Biを含有しないSn-Cu系のはんだ合金によるはんだ層を有した比較例103のCu核ボールでは、EM評価の試験時間が800時間未満であった。

【0159】

また、Sn-Ag-Cu-Bi系のはんだ合金によるはんだ層を有したCu核ボールであっても、Biの含有量が0.2質量%の比較例104、Biの含有量が10.0質量%の比較例105では、EM評価の試験時間が800時間未満であった。このように、Sn

50

- Ag - Cu - Bi系のはんだ合金によるはんだ層を有したCu核ボールであっても、Biの含有量が0.5質量%未満、または、5.0質量%超であると、EM評価の試験時間が800時間未満であり、EMに対する所望の耐性が得られなかった。

【0160】

更に、Sn - Cu - Bi系のはんだ合金によるはんだ層を有したCu核ボールであっても、Biの含有量が0.2質量%の比較例106、Biの含有量が10.0質量%の比較例107では、EM評価の試験時間が800時間未満であった。このように、Sn - Cu - Bi系のはんだ合金によるはんだ層を有したCu核ボールであっても、Biの含有量が0.5質量%未満、または、5.0質量%超であると、EM評価の試験時間が800時間未満であり、EMに対する所望の耐性が得られなかった。

10

【0161】

Biの含有量が3.0質量%、Niの含有量が0.02質量%であるSn - Ag - Cu - Bi - Ni系のはんだ合金による比較例108のはんだボールでは、はんだ合金の組成が実施例105と同じであっても、EM評価の試験時間が800時間を大幅に下回った。

【0162】

Biの含有量が0.5質量%であるSn - Ag - Cu - Bi系のはんだ合金による比較例109のはんだボールでは、はんだ合金の組成が実施例101と同じであっても、EM評価の試験時間が800時間を大幅に下回った。

【0163】

Biを含有しないSn - Ag - Cu系のはんだ合金による比較例110のはんだボール、Biを含有しないSn - Cu系のはんだ合金による比較例111のはんだボールでも、EM評価の試験時間が800時間を大幅に下回った。

20

【0164】

以上のことから、Cuボールを被覆するはんだ層が、Sn - Ag - Cu - Bi系のはんだ合金、または、Sn - Cu - Bi系のはんだ合金で構成されるCu核ボールにおいて、Biの含有量を0.5質量%以上5.0質量%以下とすることで、エレクトロマイグレーションの抑制効果が得られることが判った。また、Biの好ましい含有量は、1.5質量%以上3.0質量%以下であることが判った。

【0165】

なお、Cuの含有量を0.1質量%以上3.0質量%以下とすることで、エレクトロマイグレーションの抑制効果が阻害されないことが判った。また、Agの含有量を0質量%超4.5質量%以下とすることで、Agを含有しないはんだ合金よりもエレクトロマイグレーションの抑制効果が得られることが判った。Agの含有量を4.5質量%とした実施例3では、EM評価の試験時間が1300時間を超えた。更に、Niの含有量を0質量%超0.1質量%以下含有しても、エレクトロマイグレーションの抑制効果が得られることが判った。Niの含有量を0.1質量%とした実施例104では、EM評価の試験時間が1400時間を超えた。

30

【0166】

上述したEM評価を含めた総合評価を考えると、4N5以上5N5以下の純度とした実施例14のCuボールをNiめっき層で被覆し、更に表1の組成例1~13に示すBiの含有量が0.5質量%以上5.0質量%以下であるSn - Ag - Cu - Bi系のはんだ合金、または、Biの含有量が0.5質量%以上5.0質量%以下であるSn - Cu - Bi系のはんだ合金によるはんだ層で被覆したCu核ボールは、真球度にEM評価を加えた総合評価において良好な結果を得られた。

40

【0167】

なお、表には示さないが、4N5以上5N5以下の純度とした実施例1~13、実施例15~22のCuボールをNiめっき層で被覆し、更に表1の組成例1~13のはんだ合金によるはんだ層で被覆したCu核ボールも、真球度にEM評価を加えた総合評価において良好な結果を得られる。また、4N5以上5N5以下の純度とした実施例1~13、実施例15~22のCuボールを、表1の組成例1~13のはんだ合金によるはんだ層で被

50

覆したCu核ボールも、真球度にEM評価を加えた総合評価において良好な結果を得られる。

【符号の説明】

【0168】

1・・・Cuボール、11A、11B・・・Cu核ボール、2・・・金属層、3・・・はんだ層、10・・・半導体チップ、100、41・・・電極、30・・・はんだバンプ、40・・・プリント基板、50・・・はんだ継手、60・・・電子部品

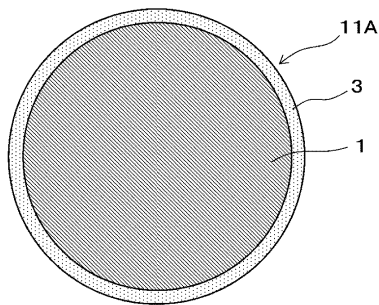
【要約】

【課題】高真球度及び低硬度を実現し、かつ、変色の抑制されたCuボールを金属層で被覆したCu核ボールを提供する。

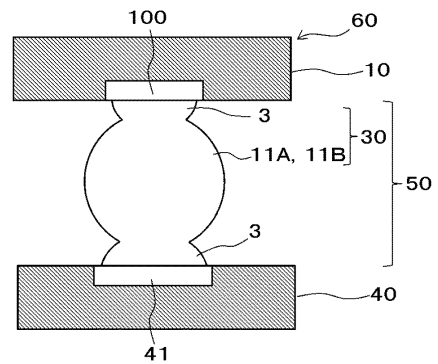
【解決手段】Cu核ボールは、Cuボールと、Cuボールの表面を被覆するNi、Co、Fe、Pdから選択される1以上の元素からなる1層以上の金属層とを備え、Cuボールは、Fe、Ag及びNiのうち少なくとも1種の含有量の合計が5.0質量ppm以上50.0質量ppm以下であり、Sの含有量が0質量ppm以上1.0質量ppm以下であり、Pの含有量が0質量ppm以上3.0質量ppm未満であり、残部がCu及びその他の不純物元素であり、Cuボールの純度が99.995質量%以上99.9995質量%以下であり、真球度が0.95以上である。

【選択図】 なし

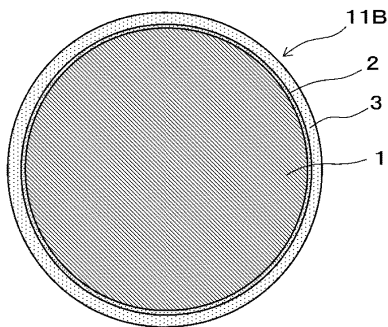
【図1】



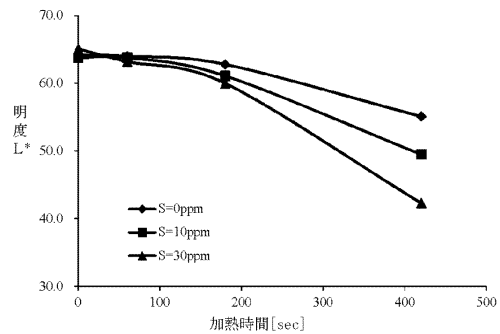
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
<i>B 2 3 K</i>	<i>35/22</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 2 3 K</i>	<i>35/22</i> <i>3 1 0 A</i>
<i>B 2 3 K</i>	<i>35/26</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 2 3 K</i>	<i>35/26</i> <i>3 1 0 A</i>
<i>C 2 2 C</i>	<i>13/02</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 2 2 C</i>	<i>13/02</i>
<i>H 0 1 L</i>	<i>21/60</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 L</i>	<i>21/92</i> <i>6 0 2 D</i>
<i>B 2 3 K</i>	<i>1/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 L</i>	<i>21/92</i> <i>6 0 3 A</i>
			<i>B 2 3 K</i>	<i>1/00</i> <i>3 3 0 E</i>

- (72)発明者 土屋 政人
東京都足立区千住橋戸町23番地 千住金属工業株式会社内
- (72)発明者 八嶋 崇志
東京都足立区千住橋戸町23番地 千住金属工業株式会社内
- (72)発明者 六本木 貴弘
東京都足立区千住橋戸町23番地 千住金属工業株式会社内
- (72)発明者 相馬 大輔
東京都足立区千住橋戸町23番地 千住金属工業株式会社内

審査官 米田 健志

(56)参考文献 国際公開第2014/203348(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 2 2 F 1 / 0 0 ~ 9 / 3 0