



(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 202223074 A

(43)公開日：中華民國 111 (2022) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：110132941

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 09 月 03 日

(51)Int. Cl. : *C11D7/04 (2006.01)* *C11D7/06 (2006.01)*
C11D7/32 (2006.01) *C11D7/50 (2006.01)*
H05K3/26 (2006.01)

(30)優先權：2020/09/04 日本 2020-149279

(71)申請人：日商花王股份有限公司 (日本) KAO CORPORATION (JP)
 日本

(72)發明人：司馬寬也 SHIBA, HIROYA (JP)；照屋友太 TERUYA, YUTA (JP)；高田真吾
 TAKADA, SHINGO (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 28 頁

(54)名稱

助焊劑用清潔劑組合物

(57)摘要

本發明於一態樣中，提供一種 200℃ 以上之加熱處理後之金屬變色及助焊劑此兩者之去除性優異的助焊劑用清潔劑組合物。

本發明於一態樣中，係關於一種助焊劑用清潔劑組合物，其包含鹼劑(成分 A)、具有巰基之還原性化合物(成分 B)、有機溶劑(成分 C)、及水(成分 D)，且 pH 值為 6 以上 10 以下。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

助焊劑用清潔劑組合物

【中文】

本發明於一態樣中，提供一種 200°C 以上之加熱處理後之金屬變色及助焊劑此兩者之去除性優異的助焊劑用清潔劑組合物。

本發明於一態樣中，係關於一種助焊劑用清潔劑組合物，其包含鹼劑(成分A)、具有巰基之還原性化合物(成分B)、有機溶劑(成分C)、及水(成分D)，且pH值為6以上10以下。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

助焊劑用清潔劑組合物

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種助焊劑用清潔劑組合物、及使用該清潔劑組合物之清潔方法。

【先前技術】

【0002】 對於形成半導體封裝等之電子基板之電路的電極而言，為了降低製造成本，使用銅、銅合金等金屬。

【0003】 作為印刷配線板之安裝方法，廣泛採用提高了安裝密度之表面安裝。為了提高安裝密度，已知有於基板上之配線與電子元件之端子間塗佈奈米金屬膏，藉由加熱使奈米金屬熔融及固化，而使基板上之配線與電子元件之端子間結合的技術。

例如，日本專利特開2020-35721號公報(專利文獻1)中揭示有一種半導體元件，其經由包含膏組合物之晶粒接合材料進行接著並固定於基板上，上述膏組合物包含特定之銀微粒子、特定之銀粉及含矽三吡化合物，且進而包含作為沸點 $100\sim 300^{\circ}\text{C}$ 之酸酐之羧酸化合物作為燒結助劑。而且，揭示了若羧酸化合物之沸點超過 300°C ，則燒結時不會揮發，膜中會殘存助焊劑成分(有機酸等有機物)，故而不佳。

【0004】 另一方面，已知有清潔焊接後之電子零件之焊料助焊劑的技術。例如，國際公開第2005/021700號(專利文獻2)中揭示有一種焊料助焊劑去除用清潔劑，其特徵在於：於相對於總量，二醇化合物之含量未達1重量%之情形時，將苺醇之含量設為 $70\sim 99.9$ 重量%之範圍，並將胺基

醇之含量設為0.1～30重量%之範圍，於二醇化合物之含量為1～40重量%之情形時，將苺醇之含量設為15～99重量%之範圍，並將胺基醇之含量設為0.1～30重量%之範圍。

日本專利特開2015-216276號公報(專利文獻3)中揭示有一種固化焊料之電路基板之製造方法，其包括如下步驟：使用含有二醇醚、烷醇胺、及特定之咪唑化合物之清潔劑，清潔藉由使焊料固化於電極之步驟而獲得之電路基板之助焊劑殘渣。

【發明內容】

【0005】 本發明於一態樣中，係關於一種助焊劑用清潔劑組合物，其包含鹼劑(成分A)、具有巰基之還原性化合物(成分B)、有機溶劑(成分C)、及水(成分D)，且pH值為6以上10以下。

【0006】 本發明於一態樣中，係關於一種清潔方法，其包括利用本發明之助焊劑用清潔劑組合物，清潔具有助焊劑之被清潔物之清潔步驟，具有助焊劑之被清潔物係經過如下步驟之基板：於基板與金屬構件之間或基板上之2個金屬構件之間塗佈包含助焊劑之漿料後，加熱至200℃以上。

【0007】 本發明於一態樣中，係關於一種本發明之助焊劑用清潔劑組合物之用途，其係用於去除金屬變色及助焊劑。

【0008】 本發明於一態樣中，係關於一種本發明之助焊劑用清潔劑組合物之用途，其係用於經過如下步驟之基板之清潔：於基板與金屬構件之間或基板上之2個金屬構件之間塗佈包含助焊劑之漿料後，加熱至200℃以上。

【實施方式】

【0009】 於塗佈包含酸(助焊劑成分)之奈米金屬膏，藉由加熱使奈米金屬熔融及固化，而使基板上之配線與電子元件之端子間結合時，為了使金屬熔融，需要於200℃以上之高溫下保持基板之步驟。當以酸為主成分之助焊劑殘存於經過該步驟之基板上時，需要對其進行清潔。然而，專利文獻2及3之焊料助焊劑用清潔劑對於經過在200℃以上之高溫下保持之步驟的源自酸之助焊劑的清潔性(助焊劑去除性)並不充分。

又，根據基板表面或金屬構件之金屬之種類，有時會因於200℃以上之高溫下保持而使表面氧化變色。因此，需要一種能夠去除因200℃以上之加熱處理而變色之部分、即氧化之金屬(金屬氧化物)的清潔劑組合物。

【0010】 因此，本發明提供一種200℃以上之加熱處理後之金屬變色及助焊劑此兩者之去除性優異的助焊劑用清潔劑組合物、以及清潔方法。

【0011】 本發明人等基於如下見解，即，藉由使用具有巰基之還原性化合物，能夠提高200℃以上之加熱處理後之金屬變色及助焊劑此兩者之去除性。

【0012】 即，本發明於一態樣中，係關於一種助焊劑用清潔劑組合物(以下亦稱為「本發明之清潔劑組合物」)，其包含鹼劑(成分A)、具有巰基之還原性化合物(成分B)、有機溶劑(成分C)、及水(成分D)，且pH值為6以上10以下。

【0013】 根據本發明，可提供一種200℃以上之加熱處理後之金屬變色及助焊劑此兩者之去除性優異的助焊劑用清潔劑組合物。

【0014】 本發明之效果表現之詳細作用機制尚存不明之處，但推測如下。

認為，於特定之pH值下，還原性化合物吸附於金屬表面(基板表面及/或金屬構件)，引起還原反應，由此，變色之金屬表面之狀態發生變化，金屬表面之變色被去除。推測有機溶劑提高了對助焊劑之滲透性，伴隨於此，發生金屬與助焊劑之界面剝離，因此，加上如先前般由鹼劑引起之易溶解化或由溶劑引起之溶解，而展現出較高之清潔力。

但是，本發明亦可不限定於該機制來進行解釋。

【0015】 於一個或複數個形態中，本發明中之「助焊劑」係用於藉由燒結步驟(例如於200°C以上之高溫下保持之步驟)使2個構件間接合之助焊劑，例如用於散熱板與半導體元件之接合或散熱板與基板之接合。於一個或複數個實施方式中，助焊劑係以酸為主成分之接合助劑。

於一個或複數個實施方式中，本發明中之「助焊劑用清潔劑組合物」係指用以去除藉由燒結步驟使2個構件間接合後所殘存之助焊劑之清潔劑組合物。

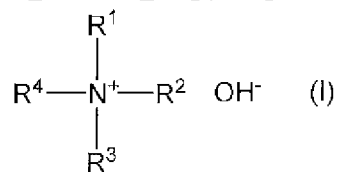
【0016】 [成分A：鹼劑]

本發明之清潔劑組合物包含鹼劑(以下亦簡稱為「成分A」)。作為成分A，於一個或複數個實施方式中，可例舉選自無機鹼及有機鹼中之至少1種。成分A可為1種，亦可為2種以上之組合。

【0017】 作為無機鹼，例如可例舉氨、鹼金屬氫氧化物等。作為鹼金屬氫氧化物，例如可例舉氫氧化鈉、氫氧化鉀等。其中，就提高金屬變色及助焊劑此兩者之去除性之觀點而言，較佳為選自氨及氫氧化鈉中之至少1種。

【0018】 作為有機鹼，於一個或複數個實施方式中，可例舉下述式(I)所表示之四級銨氫氧化物、下述式(II)所表示之胺、烷基咪唑等。

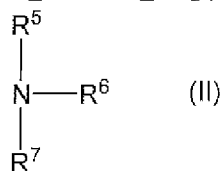
【0019】 [化1]



【0020】 於上述式(I)中， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 分別獨立地為選自甲基、乙基、丙基、羥甲基、羥乙基及羥丙基中之至少1種。

【0021】 作為式(I)所表示之四級銨氫氧化物，例如可例舉包含四級銨陽離子及氫氧化物之鹽等。作為四級銨氫氧化物，可例舉選自氫氧化四甲基銨(TMAH)、氫氧化四乙基銨、氫氧化四丙基銨、氫氧化2-羥乙基三甲銨(膽鹼)、氫氧化2-羥乙基三乙銨、氫氧化2-羥乙基三丙銨、氫氧化2-羥丙基三甲銨、氫氧化2-羥丙基三乙銨、氫氧化2-羥丙基三丙銨、二甲基雙(2-羥乙基)氫氧化銨、二乙基雙(2-羥乙基)氫氧化銨、二丙基雙(2-羥乙基)氫氧化銨、三(2-羥乙基)甲基氫氧化銨、三(2-羥乙基)乙基氫氧化銨、三(2-羥乙基)丙基氫氧化銨、四(2-羥乙基)氫氧化銨、及四(2-羥丙基)氫氧化銨中之至少1種。其中，就提高金屬變色及助焊劑此兩者之去除性之觀點而言，較佳為氫氧化四甲基銨及氫氧化四乙基銨，更佳為氫氧化四甲基銨(TMAH)。

【0022】 [化2]



【0023】 式(II)中， R^5 為氫原子、羥基、碳數1~6之羥基、碳數1~6之羥烷基、或碳數1~6之胺烷基， R^6 及 R^7 分別相同或不同，為氫原子、碳數1~6之羥基、碳數1~6之羥烷基、或碳數1~6之胺烷基， R^5 、 R^6 及 R^7 不可同時為氫原子。

【0024】 作為式(II)所表示之胺，可例舉選自單乙醇胺、單異丙醇胺、N-甲基乙醇胺、N-甲基異丙醇胺、N-乙基乙醇胺、N-乙基異丙醇胺、N-丁基乙醇胺、二乙醇胺、二異丙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二丁基乙醇胺、N,N-二甲基異丙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N-甲基二異丙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、N,N-二乙基異丙醇胺、N-乙基二乙醇胺、N-乙基二異丙醇胺、N-(β -胺基乙基)乙醇胺、N-(β -胺基乙基)異丙醇胺、N-(β -胺基乙基)二乙醇胺、N-(β -胺基乙基)二異丙醇胺、乙二胺及二仲乙基三胺中之至少1種。其中，就提高金屬變色及助焊劑此兩者之去除性之觀點而言，較佳為單乙醇胺、N-甲基乙醇胺、N-丁基乙醇胺、及N,N-二丁基乙醇胺。

【0025】 作為烷基咪唑，可例舉選自丁基咪唑、丙基咪唑、異丙基咪唑、乙基咪唑、甲基咪唑、1,2-二甲基咪唑中之至少1種。其中，就提高金屬變色及助焊劑此兩者之去除性之觀點而言，較佳為選自甲基咪唑、異丙基咪唑、及1,2-二甲基咪唑中之至少1種。

【0026】 作為成分A，就提高金屬變色及助焊劑此兩者之去除性之觀點而言，可例舉選自氫氧化鈉、氨、單乙醇胺、甲基乙醇胺、丁基乙醇胺、二丁基乙醇胺、氫氧化四甲基銨、及甲基咪唑中之至少1種。

【0027】 使用本發明之清潔劑組合物時，成分A之含量可以清潔劑組合物之pH值處於特定範圍內的方式進行設定。

【0028】 [成分B：具有巰基之還原性化合物]

本發明之清潔劑組合物包含具有巰基之還原性化合物(以下亦簡稱為「成分B」)。成分B可為1種，亦可為2種以上之組合。

作為成分B，於一個或複數個實施方式中，可例舉具有巰基及羧基之

還原性化合物、或具有巰基及羥基之還原性化合物等。作為具有巰基及羧基之還原性化合物，例如可例舉巰基乙酸或其鹽、3-巰基丙酸、L-半胱胺酸、N-乙醯半胱胺酸等。作為具有巰基及羥基之還原性化合物，例如可例舉硫代甘油等。

【0029】 關於成分B之分子量，就揮發性之觀點而言，較佳為40以上，更佳為60以上，進而較佳為70以上，並且，就對助焊劑之滲透速度之觀點而言，更佳為150以下，進而較佳為130以下，進而較佳為110以下。

【0030】 作為成分B，於一個或複數個實施方式中，就提高金屬變色及助焊劑此兩者之去除性之觀點而言，可例舉選自巰基乙酸或其鹽、3-巰基丙酸、硫代甘油、L-半胱胺酸、及N-乙醯半胱胺酸中之至少1種。作為成分B，於一個或複數個實施方式中，就可抑制鐵或其合金(例如鋼、不鏽鋼等)之腐蝕之觀點而言，較佳為硫代甘油。

【0031】 關於使用本發明之清潔劑組合物時成分B之含量，就氧化物去除性之觀點而言，較佳為0.5質量%以上，更佳為0.8質量%以上，進而較佳為5質量%以上，並且，就抑制再氧化之觀點而言，較佳為25質量%以下，更佳為20質量%以下，進而較佳為15質量%以下，進而較佳為12質量%以下。使用本發明之清潔劑組合物時，成分B之含量較佳為0.5質量%以上25質量%以下，更佳為0.8質量%以上20質量%以下，進而較佳為5質量%以上12質量%以下。於成分B為2種以上之組合之情形時，成分B之含量係指其等之合計含量。

【0032】 [成分C：有機溶劑]

本發明之清潔劑組合物包含有機溶劑(以下亦稱為「成分C」)。作為

成分C，於一個或複數個實施方式中，就提高金屬變色及助焊劑此兩者之去除性之觀點而言，較佳為選自下述式(III)所表示之化合物、下述式(IV)所表示之化合物、下述式(V)所表示之化合物、烷基亞砷、及 α -烯烴中之至少1種溶劑。成分C可為1種，亦可為2種以上之組合。

【0033】 $R^8-O-(AO)_n-R^9$ (III)

【0034】 於上述式(III)中，就提高金屬變色及助焊劑此兩者之去除性之觀點而言， R^8 較佳為苯基或碳數1以上8以下之烷基，更佳為碳數1以上8以下之烷基，進而較佳為碳數4以上6以下之烷基。就相同觀點而言， R^9 較佳為氫原子或碳數1以上4以下之烷基，更佳為氫原子或碳數2以上4以下之烷基。AO為環氧乙烷基(EO)或環氧丙烷基(PO)，就相同觀點而言，較佳為環氧乙烷基。 n 為AO之加成莫耳數，就相同觀點而言，較佳為1以上3以下之整數，更佳為2或3，進而較佳為2。

【0035】 作為上述式(III)所表示之化合物，例如可例舉：乙二醇單苯醚、二乙二醇單苯醚、三乙二醇單苯醚等單苯醚；具有碳數1以上8以下之烷基之乙二醇單烷基醚、二乙二醇單烷基醚、三乙二醇單烷基醚、三丙二醇單烷基醚等單烷基醚；具有碳數1以上8以下之烷基及碳數1以上4以下之烷基之乙二醇二烷基醚、二乙二醇二烷基醚、三乙二醇二烷基醚等二烷基醚；具有苯基及碳數1以上4以下之烷基之乙二醇苯基烷基醚、二乙二醇苯基烷基醚、三乙二醇苯基烷基醚等苯基烷基醚；等。其中，作為上述式(III)所表示之化合物，就提高金屬變色及助焊劑此兩者之去除性之觀點而言，較佳為選自二乙二醇單烷基醚、三丙二醇單烷基醚、及二乙二醇二烷基醚中之至少1種，具體而言，可例舉選自二乙二醇單丁醚(二乙二醇丁醚)、三丙二醇甲醚、二乙二醇2-乙基己基醚(二乙二醇單辛醚)及二乙二醇

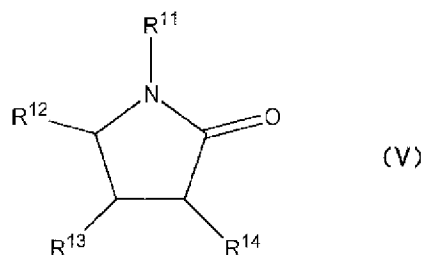
二乙醚中之至少1種。

【0036】 $R^{10}-CH_2OH$ (IV)

【0037】 於上述式(IV)中，就提高金屬變色及助焊劑此兩者之去除性之觀點而言， R^{10} 較佳為苯基、苄基、環己基、呋喃基、四氫呋喃基、呋喃甲基或四氫呋喃甲基，更佳為苯基、環己基或四氫呋喃基，進而較佳為苯基。

【0038】 作為上述式(IV)所表示之化合物，例如可例舉苄醇、苯乙醇、環己烷甲醇、呋喃甲醇及四氫呋喃甲醇。其中，就提高金屬變色及助焊劑此兩者之去除性之觀點而言，較佳為苄醇。

【0039】 [化3]



【0040】 於上述式(V)中，就提高金屬變色及助焊劑此兩者之去除性之觀點而言， R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 較佳為分別獨立地為氫原子、碳數1以上8以下之烴基、碳數1以上3以下之羥烷基或羥基，更佳為 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 中之任一者為碳數1以上8以下之烴基，進而較佳為碳數1以上6以下之烴基，進而較佳為甲基、乙基、乙烯基中之任一者。

【0041】 作為上述式(V)所表示之化合物，例如可例舉2-吡咯啉酮、1-甲基-2-吡咯啉酮、1-乙基-2-吡咯啉酮、1-乙烯基-2-吡咯啉酮、1-苯基-2-吡咯啉酮、1-環己基-2-吡咯啉酮、1-辛基-2-吡咯啉酮、3-羥丙基-2-吡咯啉酮、4-羥基-2-吡咯啉酮、4-苯基-2-吡咯啉酮及5-甲基-2-吡咯啉酮等。作為上述式(V)所表示之化合物，就提高金屬變色及助焊劑此兩者之

去除性之觀點而言，較佳為選自2-吡咯啉酮、1-甲基-2-吡咯啉酮、1-乙基-2-吡咯啉酮、1-乙基-2-吡咯啉酮、1-苯基-2-吡咯啉酮、1-環己基-2-吡咯啉酮、1-辛基-2-吡咯啉酮及5-甲基-2-吡咯啉酮中之至少1種，更佳為選自1-甲基-2-吡咯啉酮、1-乙基-2-吡咯啉酮及1-乙基-2-吡咯啉酮中之至少1種，進而較佳為N-甲基-2-吡咯啉酮。

【0042】 作為烷基亞砜，例如可例舉二甲基亞砜(DMSO)等。

【0043】 作為 α -烯烴，可例舉碳數8~20之 α -烯烴。作為 α -烯烴，例如可例舉1-十二烯等。

【0044】 作為成分C，就提高金屬變色及助焊劑此兩者之去除性之觀點而言，可例舉選自二乙二醇丁醚、三丙二醇甲醚、二乙二醇單辛醚、苜醇、二乙二醇二乙醚、N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)、二甲基亞砜(DMSO)、及1-十二烯中之至少1種。

【0045】 關於使用本發明之清潔劑組合物時成分C之含量，就提高金屬變色及助焊劑此兩者之去除性之觀點而言，較佳為15質量%以上，更佳為20質量%以上，進而較佳為25質量%以上，進而較佳為45質量%以上，並且，就相同觀點而言，較佳為85質量%以下，更佳為80質量%以下，進而較佳為70質量%以下。使用本發明之清潔劑組合物時，成分C之含量較佳為15質量%以上80質量%以下，更佳為20質量%以上80質量%以下，進而較佳為45質量%以上80質量%以下。於成分C為2種以上之組合之情形時，成分C之含量係指其等之合計含量。

【0046】 於本發明之清潔劑組合物中，關於成分B與成分C之質量比(B/C)，就還原力之觀點而言，較佳為0.001以上，更佳為0.01以上，進而較佳為0.1以上，進而較佳為0.3以上，並且，就抑制再氧化之觀點而言，

較佳為2以下，更佳為1.5以下，進而較佳為1以下，進而較佳為0.8以下，進而較佳為0.5以下。質量比(B/C)較佳為0.001以上2以下，更佳為0.01以上1.5以下，進而較佳為0.1以上1以下，進而較佳為0.3以上0.8以下。

【0047】 [成分D：水]

本發明之清潔劑組合物包含水(以下亦稱為「成分D」)。作為成分D，可例舉離子交換水、RO水(reverse osmosis water，逆滲透膜處理水)、蒸餾水、純水、超純水等。

關於使用本發明之清潔劑組合物時成分D之含量，就降低引火點、提高操作性之觀點而言，較佳為3質量%以上，更佳為4質量%以上，進而較佳為8質量%以上，進而較佳為10質量%以上，並且，就助焊劑清潔性之觀點而言，較佳為75質量%以下，更佳為50質量%以下，進而較佳為40質量%以下，進而較佳為30質量%以下，進而較佳為20質量%以下。於一個或複數個實施方式中，本發明之清潔劑組合物中之成分D之含量較佳為3質量%以上40質量%以下，更佳為3質量%以上30質量%以下，進而較佳為3質量%以上20質量%以下。於其他的一個或複數個實施方式中，本發明之清潔劑組合物中之成分D之含量較佳為4質量%以上50質量%以下。

【0048】 [其他成分]

於不損害本發明之效果之範圍內，本發明之清潔劑組合物可視需要適當含有通常之清潔劑所用之螯合劑、苯并三唑(BTA)等防銹劑、增黏劑、分散劑、除成分A以外之鹼性物質、高分子化合物、烷基葡萄糖苷等界面活性劑、辛酸等助溶劑、防腐劑、殺菌劑、抗菌劑、消泡劑、抗氧化劑。使用本發明之清潔劑組合物時，其他成分的含量較佳為0質量%以上25質量%以下，更佳為0質量%以上20質量%以下，進而較佳為0質量%以

上15質量%以下。

【0049】 [清潔劑組合物之製造方法]

本發明之清潔劑組合物例如可藉由利用公知方法調配成分A、成分B、成分C、成分D、及視需要加入之上述其他成分而製造。於一個或複數個實施方式中，本發明之清潔劑組合物可至少調配成分A、成分B、成分C及成分D而成。因此，本發明於一態樣中，係關於一種清潔劑組合物之製造方法，其包括至少調配成分A、成分B、成分C及成分D之步驟。於本發明中，「調配」包括將成分A、成分B、成分C、成分D及視需要加入之其他成分同時或按任意順序加以混合。於本發明之清潔劑組合物之製造方法中，各成分之調配量可與上述使用本發明之清潔劑組合物時各成分之含量相同。於本發明中，「使用清潔劑組合物時各成分之含量」係指清潔時、即開始使用清潔劑組合物進行清潔之時間點之各成分之含量。

【0050】 [清潔劑組合物之pH值]

本發明之清潔劑組合物之pH值為6以上10以下，就提高金屬變色及助焊劑此兩者之去除性之觀點而言，較佳為pH值7以上10以下，更佳為pH值7以上9以下。pH值可視需要使用硝酸、硫酸等無機酸、羥基羧酸、多元羧酸、胺基多羧酸、胺基酸等有機酸、以及其等之金屬鹽或銨鹽、鹼劑(成分A)等進行調整。於本發明中，清潔劑組合物之pH值係於25℃下使用清潔劑組合物時之pH值。

【0051】 [被清潔物]

於一個或複數個實施方式中，本發明之清潔劑組合物用於清潔具有助焊劑之被清潔物。

關於具有助焊劑之被清潔物，於一個或複數個實施方式中，可例舉

經過如下步驟(加熱步驟)之基板：於基板與金屬構件之間或基板上之2個金屬構件之間塗佈包含助焊劑之漿料後，加熱至200℃以上。因此，本發明於一態樣中，係關於一種本發明之助焊劑用清潔劑組合物之用途，其係用於經過如下步驟(加熱步驟)之基板之清潔：於基板與金屬構件之間或基板上之2個金屬構件之間塗佈包含助焊劑之漿料後，加熱至200℃以上。

於上述加熱步驟中，加熱溫度例如可例舉200℃～350℃。加熱時間例如可例舉3分鐘～5小時。就發揮對助焊劑之熱改性之清潔性之觀點而言，較佳為加熱1小時以上之被清潔物。於一個或複數個實施方式中，被清潔物之基板表面及/或金屬構件包含金屬因加熱而變色之部分、即氧化之部分(金屬氧化物)。

於一個或複數個實施方式中，上述助焊劑包含酸作為主成分。作為酸，例如可例舉松香酸等有機酸。

於一個或複數個實施方式中，含有上述助焊劑之漿料可進而包含金屬粒子。金屬粒子較佳為燒結溫度(硬化溫度)為300℃以下之金屬粒子，例如可例舉錫、銅、銀、或其等之混合金屬等，較佳為銅、銀、或其等之混合金屬，更佳為銀。金屬粒子成為能夠將基板與金屬構件之間或基板上之2個金屬構件之間接合的接合材。於一個或複數個實施方式中，含有上述助焊劑之漿料可作為晶粒接合膏使用。於含有上述助焊劑之漿料進而包含金屬粒子之情形時，於一個或複數個實施方式中，上述漿料可作為導電型晶粒接合膏使用。

於一個或複數個實施方式中，上述金屬構件被固定於基板上。

於一個或複數個實施方式中，上述金屬構件之金屬包含銅、鐵等金屬。作為上述金屬構件，例如可例舉散熱板、電路等。

作為上述基板，於一個或複數個實施方式中，可例舉具有金屬表面之基板，例如可例舉銅板、鋼板、不鏽鋼板等。

【0052】 [清潔方法]

本發明於一態樣中，係關於一種清潔方法(以下亦稱為「本發明之清潔方法」)，其包括利用本發明之清潔劑組合物清潔具有助焊劑之被清潔物的清潔步驟。作為上述具有助焊劑之被清潔物，可例舉上述被清潔物。於一個或複數個實施方式中，上述清潔步驟包括使具有助焊劑之被清潔物與本發明之清潔劑組合物接觸。根據本發明之清潔方法，能夠高效率地去除 200°C 以上之高溫處理後之金屬變色及助焊劑此兩者。

於一個或複數個實施方式中，上述清潔步驟包括使用本發明之助焊劑用清潔劑組合物去除金屬變色。因此，本發明於一態樣中，係關於一種本發明之助焊劑用清潔劑組合物之用途，其係用於去除金屬變色及助焊劑。於一個或複數個實施方式中，金屬變色包含金屬因加熱而氧化之部分(金屬氧化物)。

作為利用本發明之清潔劑組合物清潔被清潔物之方法、或使被清潔物與本發明之清潔劑組合物接觸之方法，例如可例舉：使其等於超音波清潔裝置之浴槽內接觸之方法、將清潔劑組合物呈噴霧狀射出並使其等接觸之方法(噴淋方式)等。本發明之清潔劑組合物可不稀釋而直接用於清潔。

於一個或複數個實施方式中，上述清潔步驟係將上述被清潔物浸漬於本發明之清潔劑組合物中之步驟。就提高金屬變色及助焊劑此兩者之去除性之觀點而言，浸漬溫度較佳為 80°C 以下，更佳為 70°C 以下，進而較佳為 60°C 以下，並且，較佳為 20°C 以上，更佳為 30°C 以上，進而較佳為 40°C 以上。就相同觀點而言，浸漬時間較佳為5分鐘以上，更佳為10分鐘以

上，進而較佳為30分鐘以上，並且，較佳為3小時以下，更佳為2小時以下，進而較佳為1小時以下。

本發明之清潔方法較佳為包括使被清潔物與清潔劑組合物接觸之後，利用水及/或甲醇等醇進行沖洗並進行乾燥之步驟。

關於本發明之清潔方法，就容易發揮本發明之清潔劑組合物之清潔力之方面而言，較佳為於本發明之清潔劑組合物與被清潔物接觸時照射超音波，更佳為該超音波較強。作為上述超音波之頻率，就相同觀點而言，較佳為26～72 Hz、80～1500 W，更佳為36～72 Hz、80～1500 W。

【0053】 [套組]

本發明於一態樣中，係關於一種用以使用於本發明之清潔方法之套組(以下亦稱為「本發明之套組」)。於一個或複數個實施方式中，本發明之套組係用以製造本發明之清潔劑組合物。

【0054】 關於本發明之套組，於一個或複數個實施方式中，可例舉以未相互混合之狀態包含含有成分A之溶液(第1液)、與含有成分B及成分C之溶液(第2液)，且在使用時將第1液與第2液混合的套組(二液型清潔劑組合物)。上述第1液及第2液可視需要分別包含上述其他成分。於一個或複數個實施方式中，上述第1液及第2液中之至少一者可含有本發明之清潔劑組合物之製備中所使用的成分D之一部分或全部。於一個或複數個實施方式中，於將上述第1液與第2液混合後，亦可視需要用水(成分D)進行稀釋。

[實施例]

【0055】 以下，藉由實施例對本發明加以具體說明，但本發明並不受該等實施例之任何限定。

【0056】 1.清潔劑組合物之製備(實施例1~34、比較例1~7)

於100 mL之玻璃燒杯中，以成為下述表1~5所記載之組成之方式調配各成分，於下述條件下進行混合，藉此製備實施例1~34及比較例1~7之清潔劑組合物。表1~5中之各成分之數值只要無特別說明，則表示所製備之清潔劑組合物中之含量(質量%)。實施例1~32及比較例1~5之pH值處於7~9之範圍內。實施例33~34之pH值為7.2~7.6。比較例6之pH值為11.8，比較例7之pH值為13.6。pH值係25℃下之清潔劑組合物之pH值，係將pH計(東亞電波工業股份有限公司，HM-30G)之電極浸漬於清潔劑組合物中3分鐘後測得之數值。

<混合條件>

液溫度：25℃

攪拌機：磁攪拌器(50 mm轉子)

轉速：300 rpm

攪拌時間：10分鐘

【0057】 使用下述成分作為清潔劑組合物之成分。

(成分A)

NaOH：氫氧化鈉[南海化學股份有限公司製造]

氨[富士膠片和光純藥股份有限公司製造]

單乙醇胺[東京化成工業股份有限公司製造]

甲基乙醇胺[日本乳化劑股份有限公司製造]

丁基乙醇胺[日本乳化劑股份有限公司製造]

二丁基乙醇胺[日本乳化劑股份有限公司製造]

三乙醇胺[日本觸媒股份有限公司製造]

甲基二乙醇胺[日本乳化劑股份有限公司製造]

氫氧化四甲基銨[東京化成工業股份有限公司製造]

N-甲基咪唑(甲基咪唑)[花王股份有限公司製造]

(成分B)

巯基乙酸[富士膠片和光純藥股份有限公司製造，分子量92]

巯基乙酸銨[富士膠片和光純藥公司製造，分子量109]

3-巯基丙酸[富士膠片和光純藥公司製造，分子量106]

硫代甘油[東京化成工業股份有限公司製造，分子量108]

L-半胱胺酸[富士膠片和光純藥股份有限公司製造，分子量121]

N-乙醯半胱胺酸[富士膠片和光純藥股份有限公司製造，分子量163]

(成分C)

二乙二醇丁醚(BDG)[二乙二醇單丁醚，日本乳化劑股份有限公司製造]

三丙二醇甲醚[富士膠片和光純藥股份有限公司製造]

二乙二醇單辛醚[日本乳化劑股份有限公司製造]

苧醇[Lanxess股份有限公司製造]

二乙二醇二乙醚[富士膠片和光純藥股份有限公司製造]

NMP[N-甲基-2-吡咯啉酮，富士膠片和光純藥股份有限公司製造]

DMSO[二甲基亞砷，富士膠片和光純藥股份有限公司製造]

C12- α 烯烴[1-十二烯]

2-甲基咪唑[四國化成工業股份有限公司製造]

對甲苯磺酸[東京化成工業股份有限公司製造]

(成分D)

水[由Organo股份有限公司製造之純水裝置G-10DSTSET所製造之1
 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下之純水]

(其他成分)

丙烯酸/馬來酸共聚物[花王股份有限公司製造，POIZ]

非離子界面活性劑[花王股份有限公司製造](界面活性劑)

C7COOH[花王股份有限公司，辛酸](助溶劑)

烷基葡萄糖苷[花王股份有限公司製造](界面活性劑)

苯并三唑(BTA)[1,2,3- 苯并三唑，東京化成工業股份有限公司製
造](防銹劑)

【0058】 2.清潔劑組合物之評價

使用所製備之實施例1～34及比較例1～7之清潔劑組合物，針對清潔
性及金屬變色去除性進行試驗，並進行評價。

【0059】 <測試基板>

於50 mm×20 mm之精銅板上塗佈0.05 g之松香酸(助焊劑)，用加熱
板於300℃下加熱3小時，藉此製作測試基板。松香酸係附著於銅板表面
之一部分之狀態。

此處所製作之基板係從加熱溫度及保持時間上模擬將基板上之金屬
彼此接合之情況的模型。例如，於專利文獻1之實施例中，在200℃下保
持60分鐘。

又，與具有用奈米粒子接合材接合之半導體元件之半導體裝置有關
的日本專利特開2020-74498號公報之第[0025]段中，記載了奈米粒子接合
材係能夠於大約300℃以下之低溫下接合之接合材，於奈米粒子接合材為
經燒結之銀即燒結銀之情形時，其燒結溫度即硬化溫度大約為210℃。

【0060】 [清潔性(助焊劑去除性)之評價]

將測試基板在各清潔劑組合物100 g中在25℃下浸漬1分鐘後提起，用水沖洗，藉由鼓風進行乾燥，獲得清潔後之基板。關於助焊劑去除性之評價，觀察外觀，由能夠清潔之面積除以與清潔前之外觀相同之部分之面積(附著有助焊劑之面積)，算出去除率。去除率係藉由下述式算出。

$$\text{去除率} = \text{清潔後去除了助焊劑之面積} / \text{清潔前附著有助焊劑之面積} \times 100$$

【0061】 [金屬變色去除性]

除了不使銅板上附著松香酸以外，以與助焊劑清潔性之評價相同之方式獲得清潔後基板。銅板於高溫下處理後表面氧化變黑。關於金屬變色去除性之評價，觀察外觀，由能夠清潔之面積除以與清潔前之外觀相同之部分之面積，算出去除率。變色去除率係藉由下述式算出。

$$\text{變色去除率} = \text{清潔後去除了金屬變色之面積} / \text{清潔前金屬變色之面積} \times 100$$

【0062】 [表1]

表1		實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7	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
鹼 (成分A)	NaOH	5									5			12	16
	氨		5												
	單乙醇胺			8											
	甲基乙醇胺				8										
	丁基乙醇胺					15									
	二丁基乙醇胺						20								
	三乙醇胺											5			
	甲基二乙醇胺												1		
	氫氧化四甲基銨							10			10				
還原劑 (成分B)	巰基乙酸	10	10	10	10	10	10	10							
	巰基乙酸銨								4.5		10				
	硫代甘油													10	10
溶劑 (成分C)	二乙二醇丁醚	25	25	25	25	25	25	25	1	25		25	87.5	25	25
	苯醇	25	25	25	25	25	25	25		25		70			
	2-甲基咪唑												1		
	對甲苯磺酸												0.5		
界面活性劑	丙烯酸/馬來酸								3.7						
	非離子界面活性劑								1						
防銹劑	BTA	1	1	1	1	1	1	1						1	1
水 (成分D)	水	34	34	31	31	24	19	29	89.8	50	75		10	52	48
變色去除性		100	100	100	100	100	100	100	100	5	100	0	0	30	10
助焊劑去除性		80	85	80	75	75	80	80	5	55	5	5	5	60	60

【0063】 [表2]

表2		實施例1	實施例8	實施例9	實施例10	實施例11	實施例12	實施例13	實施例14	實施例15	實施例16	實施例17	實施例18	實施例19	實施例20	實施例21
鹼 (成分A)	NaOH	5														
	氨		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
還原劑 (成分B)	巰基乙酸	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10				
	3-巰基丙酸												10			
	硫代甘油													10		
	L-半胱胺酸														10	
	N-乙醯半胱胺酸															10
溶劑 (成分C)	二乙二醇丁醚	25	50		25	25	25		25	25	25		25	25	25	25
	三丙二醇甲醚			50	25											
	二乙二醇單辛醚					25										
	苄醇	25					25						25	25	25	25
	二乙二醇二乙醚							50	25							
	NMP									25		25				
	DMSO										25	25				
防銹劑	BTA	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
水 (成分D)	水	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34
變色去除性		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	75	100	100	40
助焊劑去除性		80	65	60	60	65	80	90	85	85	80	90	80	95	80	40

【0064】 [表3]

表3		實施例1	實施例22	實施例23	實施例24	實施例25	實施例26	實施例27	實施例28	實施例29	實施例30	實施例31	實施例32
鹼 (成分A)	NaOH	5											
	氨		5	5	5	5							
	單乙醇胺			8	8	8			5	5	5	5	5
	甲基乙醇胺		8										
還原劑 (成分B)	巰基乙酸	10	10	10	10	10	1	20	10	10	10	10	10
溶劑 (成分C)	二乙二醇丁醚	25					25	25	40	30	20	10	5
	二乙二醇單辛醚				2.5								
	苶醇	25	30	30	10		25	25	40	30	20	10	5
	NMP					25							
	DMSO					25							
	C12- α 烯烴				5								
助溶劑	C7COOH(辛酸)		15	15									
活性劑	烷基葡萄糖苷				20								
防銹劑	BTA	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
水 (成分D)	水	34	31	31	38.5	26	48	29	4	24	44	64	74
變色去除性		100	100	100	100	100	80	100	100	100	100	100	100
助焊劑去除性		80	80	85	75	90	70	85	95	90	65	40	15

【0065】 [表4]

表4		實施例33	實施例34
鹼 (成分A)	甲基咪唑	0.5	1
還原劑 (成分B)	硫代甘油	10	10
溶劑 (成分C)	二乙二醇丁醚	10	10
	苧醇	70	70
防銹劑	BTA	1	1
水 (成分D)	水	8.5	8
變色去除性		100	100
助焊劑去除性		90	90

【0066】 如上述表1～4所示，實施例1～34之清潔劑組合物於金屬變色及助焊劑此兩者之去除性方面優異。

【0067】 [鐵之腐蝕性]

進而，假定清潔裝置之清潔槽或沖洗槽等所使用之鋼板及不鏽鋼板會被腐蝕，使用實施例19及實施例12之清潔劑組合物進行鐵之腐蝕性之評價。假定清潔槽之情形時，以清潔劑組合物(原液)進行評價，假定被清潔物上所附著之清潔液被帶入沖洗槽之沖洗液中之情形時，還以清潔劑組合物之5%水溶液進行評價。

<測試基板>

鋼板：50 mm×20 mm之SPCC鋼板(Steel Plate Cold Commercial，普通用冷軋鋼板)

不鏽鋼板：50 mm×20 mm之SUS(Steel Use Stainless，日本不鏽鋼標準)304鋼板

<評價方法>

準備各液之原液及5%水溶液。

使所製作之各液為室溫，將測試基板浸漬於其等之中。

採取浸漬1天後及5天後之溶液，藉由ICP(Inductively Coupled Plasma，電感耦合電漿)測定求出溶出之鐵量(單位：ppm)。

【0068】 [表5]

表5				實施例19	實施例12
鹼劑 (成分A)	氨			5	5
還原劑 (成分B)	巰基乙酸				10
	硫代甘油			10	
溶劑 (成分C)	二乙二醇丁醚			25	25
	苧醇			25	25
防銹劑	BTA			1	1
水 (成分D)	水			34	34
變色去除性				100	100
助焊劑清潔性				95	80
浸漬1天之結果	Fe	SPCC	原液溶出量	237	715
			5%水溶液溶出量	8	35
	Fe	SUS304	原液溶出量	0	187
			5%水溶液溶出量	0	0
浸漬5天之結果	Fe	SPCC	原液溶出量	642	1725
			5%水溶液溶出量	23	110
	Fe	SUS304	原液溶出量	15	625
			5%水溶液溶出量	0	0

【0069】 如上述表5所示，可知使用硫代甘油作為還原劑(成分B)之實施例19與使用巰基乙酸作為還原劑(成分B)之實施例12相比，抑制了鋼板及不鏽鋼板之腐蝕。

[產業上之可利用性]

【0070】 藉由使用本發明之清潔劑組合物，可高效率地去除金屬變色及助焊劑此兩者，由此，例如能夠縮短半導體裝置之製程中之助焊劑之清潔步驟，且提高所製造之半導體裝置之性能、可靠性，從而提高半導體裝置之生產性。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種助焊劑用清潔劑組合物，其包含鹼劑(成分A)、具有巰基之還原性化合物(成分B)、有機溶劑(成分C)、及水(成分D)，且
pH值為6以上10以下。

【請求項2】

如請求項1之助焊劑用清潔劑組合物，其中成分B之分子量為150以下。

【請求項3】

如請求項1之助焊劑用清潔劑組合物，其中成分B之含量為0.5質量%以上25質量%以下。

【請求項4】

如請求項1至3中任一項之助焊劑用清潔劑組合物，其中成分D之含量為4質量%以上50質量%以下。

【請求項5】

一種清潔方法，其包括利用助焊劑用清潔劑組合物清潔具有助焊劑之被清潔物之清潔步驟，

上述助焊劑用清潔劑組合物包含鹼劑(成分A)、具有巰基之還原性化合物(成分B)、有機溶劑(成分C)、及水(成分D)，

上述助焊劑用清潔劑組合物之pH值為6以上10以下，

具有助焊劑之被清潔物係經過如下步驟之基板：於基板與金屬構件之間或基板上之2個金屬構件之間塗佈包含助焊劑之漿料後，加熱至200℃以上。

【請求項6】

如請求項5之清潔方法，其中成分B之分子量為150以下。

【請求項7】

如請求項5之清潔方法，其中上述助焊劑用清潔劑組合物中之成分B之含量為0.5質量%以上25質量%以下。

【請求項8】

如請求項5之清潔方法，其中上述助焊劑用清潔劑組合物中之成分D之含量為4質量%以上50質量%以下。

【請求項9】

如請求項5之清潔方法，其中成分B為具有巰基及羧基之還原性化合物、或具有巰基及羥基之還原性化合物。

【請求項10】

如請求項5之清潔方法，其中上述清潔步驟包括使用上述助焊劑用清潔劑組合物去除金屬變色。

【請求項11】

如請求項5之清潔方法，其中金屬構件之金屬包含銅。

【請求項12】

如請求項5之清潔方法，其中被清潔物之基板表面及/或金屬構件包含金屬因加熱而氧化之部分。

【請求項13】

如請求項5之清潔方法，其中上述清潔步驟係將上述被清潔物浸漬於80℃以下之上述助焊劑用清潔劑組合物中之步驟。

【請求項14】

如請求項5至13中任一項之清潔方法，其中上述漿料進而包含金屬粒子。

【請求項15】

一種如請求項1至4中任一項之助焊劑用清潔劑組合物之用途，其係用於去除金屬變色及助焊劑。

【請求項16】

一種如請求項1至4中任一項之助焊劑用清潔劑組合物之用途，其係用於經過如下步驟之基板之清潔：於基板與金屬構件之間或基板上之2個金屬構件之間塗佈包含助焊劑之漿料後，加熱至200℃以上。