

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年1月5日(05.01.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/002704 A1

- (51) 国際特許分類:
B23K 35/26 (2006.01) H01L 21/60 (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01) H05K 3/34 (2006.01)
B22F 1/02 (2006.01) C22C 13/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/068673
- (22) 国際出願日: 2016年6月23日(23.06.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-129649 2015年6月29日(29.06.2015) JP
- (71) 出願人: 千住金属工業株式会社 (SENJU METAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1208555 東京都足立区千住橋戸町2番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 川▲崎▼ 浩由 (KAWASAKI Hiroyoshi); 〒1208555 東京都足立区千住橋戸町2番地 千住金属工業株式会社内 Tokyo (JP). 西野 友朗 (NISHINO Tomoaki); 〒1208555 東京都足立区千住橋戸町2番地 千住金属工業株式会社内 Tokyo (JP). 六本木 貴弘 (ROPPONGI Takahiro); 〒1208555 東京都足立区千住橋戸町2番地 千住金属工業株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 勇 (SATO Isamu); 〒1208555 東京都足立区千住橋戸町2番地 千住金属工業株式会社内 Tokyo

(JP). 川又 勇司 (KAWAMATA Yuji); 〒1208555 東京都足立区千住橋戸町2番地 千住金属工業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人山口国際特許事務所 (YAMAGUCHI INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1100005 東京都台東区上野3-3-8 ワイゼムビル2F A号室 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

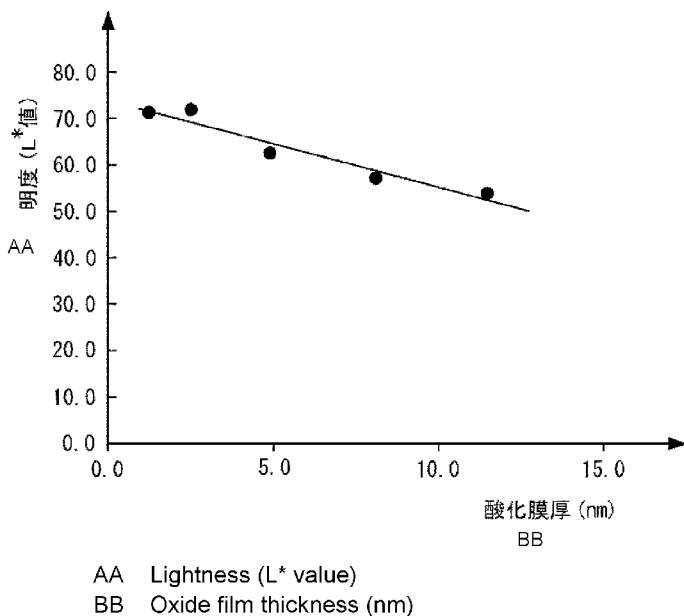
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) Title: SOLDERING MATERIAL, SOLDERED JOINT, AND METHOD FOR INSPECTING SOLDERING MATERIAL

(54) 発明の名称: はんだ材料、はんだ継手およびはんだ材料の検査方法

[図5]



AA Lightness (L* value)
BB Oxide film thickness (nm)

(57) Abstract: The present invention accurately distinguishes a soldering material which is less apt to oxidize. The soldering material is Cu-core balls which comprise: Cu balls that have a given size and ensure a space between a semiconductor package and a printed board; and a solder layer with which each Cu ball has been coated. After a 72-hour burning test in a 150°C thermostatic chamber inside a room having a temperature of 25°C and a humidity of 40%, the Cu-core balls have a lightness according to the L*a*b* color system of 62.5 or greater. Before the burning test, the soldering material has a lightness according to the L*a*b* color system of 65 or greater and a yellowness according to the L*a*b* color system of 7.0 or less.

(57) 要約: 酸化し難いはんだ材料を正確に見分ける。Cu核ボールは、所定の大きさを有して半導体パッケージとプリント基板との間で間隔を確保するCuボールと、Cuボールを被覆するはんだ層とを備えている。Cu核ボールは、温度が25°C、湿度が40%の室内にける150°Cの恒温槽での72時間の焼き試験後のL*a*b*表色系における明度が

62.5以上であり、焼き試験前のはんだ材料のL*a*b*表色系における明度が65以上、かつ、L*a*b*表色系における黄色度が7.0以下である。

WO 2017/002704 A1

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

はんだ材料、はんだ継手およびはんだ材料の検査方法

技術分野

[0001] 本発明は、はんだ材料、はんだ継手およびはんだ材料の検査方法に関する。

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。電子部品では、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に、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。

[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。半導体パッケージは、例えば、電極を有する半導体チップがはんだバンプを介してプリント基板の導電性ランドに接合され、これらが樹脂により封止されることにより構成されている。近年では、更なる高密度実装の要求に対応するために、半導体パッケージが高さ方向に積み重ねられた3次元高密度実装が開発されている。

[0004] はんだバンプとしては、例えば、Cu核ボールが開発されている。特許文献1には、コアとなる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たCu核ボールが記載されている。Cu核ボールを用いて構成されたはんだバンプは、電子部品がプリント基板に実装される際、半導体パッケージの重量がはんだバンプに加わっても、はんだの融点では溶融しないCuボールにより半導体パッケージを支えることが可能となる。これにより、半導体パッケージの自重によりはんだバンプが潰れることを防止できるようになる。

[0005] ところで、Cu核ボールのはんだ表面に酸化膜が形成される場合がある。この酸化膜の影響により、はんだと電極との間で濡れ不良が生じ、その結果

、Cu核ボールの実装不良が発生して半導体パッケージの生産性や歩留まりが大幅に低下するという問題がある。したがって、Cu核ボールには、耐酸化性が要求されている。

[0006] このCu核ボールの酸化膜の問題は、Cu核ボールの作製後における保管環境の温度や湿度によって生じる場合がある。酸化膜が形成されたCu核ボールを半導体パッケージの電極上に実装した後にリフロー処理した場合でも、同様にはんだの濡れ不良が生じ、Cu核ボールを構成するはんだが電極全体に濡れ拡がらず、電極が露出した状態となり、Cu核ボールの電極に対する位置ずれ等によりCu核ボールの実装不良が発生してしまうという問題がある。そのため、Cu核ボールの作製後における酸化膜厚の管理も重要な問題となっている。

[0007] そこで、本出願人は、はんだの溶融前に酸化膜厚を事前に管理する指標として黄色度と明度の二つの指標に着目し、黄色度および明度において予め設定した値に該当するCu核ボールを選定することによりCu核ボールの表面に形成される酸化膜厚を正確に管理する方法を提案している。このCu核ボールの酸化膜厚の管理方法により得られたCu核ボールを用いることで、半導体チップのプリント基板への接合を良好に行うことができる。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：国際公開第95／24113号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] ところで、Cuボールにめっき処理を施した後、一般には、Cu核ボールの表面に残っためっき液中の有機錯化剤、pH調整剤、pH緩衝剤、促進剤、安定剤、界面活性剤、光沢剤、半光沢剤、平滑剤等のめっき液残渣を除去するための洗浄処理が実施される。しかしながら、作製後の黄色度および明度が予め設定した値に該当するCu核ボールでも、洗浄処理が不十分である

場合には、Cu核ボールの表面にめっき液残渣が多く残り、適正な保管条件で保管していたとしても、残っためっき液残渣量に応じてCu核ボールの長期保管後等において通常よりもCu核ボール表面のはんだの酸化が促進されてしまう場合があった。その結果、作製後の黄色度および明度が予め設定した値に該当するCu核ボールを使用したとしても、半導体チップのプリント基板への接合時において、Cu核ボールの表面に形成された酸化膜により接合不良が発生してしまう場合がある。

[0010] そこで、本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、長期的な保管後においても酸化し難いはんだ材料およびはんだ継手を提供することにある。また、本発明は、長期的な保管後においても酸化し難いはんだ材料を正確に見分けることが可能なはんだ材料の検査方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、Cu核ボールの洗浄処理後、所定の温度、大気湿度条件下で加熱処理することで酸化を意図的に促進させたCu核ボールにおいて、焼き試験後のL*a*b*表色系における明度（L*値）が62.5以上の条件を満たす場合に、めっき液残渣量が少ない、すなわち、酸化し難いCu核ボールを得られることを知見した。なお、本発明において焼き試験とは、Cu核ボール1の洗浄後に残るめっき液量に応じて形成される酸化膜の成長を意図的に促進するための試験であり、例えば作製後のCu核ボールを温度が25℃、湿度が40%の室内における150℃の恒温槽で72時間加熱保管する試験をいう。作製後のCu核ボールには、例えば加速試験等が行われたものも含まれる。

[0012] (1) 接合物と被接合物との間で間隔を確保する核と、前記核を被覆するSnまたはSnを主成分とするはんだ合金から構成される被覆層とを備えたはんだ材料において、温度が25℃、湿度が40%の室内における150℃の恒温槽での72時間の焼き試験後のL*a*b*表色系における明度が62.5以上であり、前記焼き試験前の前記はんだ材料のL*a*b*表色系における明度が

65以上、かつ、L*a*b*表色系における黄色度が7.0以下であることを特徴とするはんだ材料。

[0013] (2) 上記(1)のはんだ材料において、Ni及びCoから選択される1元素以上からなる層で被覆された前記核が、前記はんだ層で被覆されることを特徴とする。

[0014] (3) 上記(1)または(2)のはんだ材料において、前記はんだ材料において、前記焼き試験後のL*a*b*表色系における前記明度が70.2以上であることを特徴とする。

[0015] (4) 上記(1)から(3)の何れか一つのはんだ材料において、前記核が球状のCu、Ni、Ag、Bi、Pb、Al、Sn、Fe、Zn、In、Ge、Sb、Co、Mn、Au、Si、Pt、Cr、La、Mo、Nb、Pd、Ti、Zr、Mgからなる群から選択される少なくとも1種類の元素、または樹脂材料によって構成されていることを特徴とする。

[0016] (5) 上記(1)から(3)の何れか一つのはんだ材料において、前記核が円柱状のCu、Ni、Ag、Bi、Pb、Al、Sn、Fe、Zn、In、Ge、Sb、Co、Mn、Au、Si、Pt、Cr、La、Mo、Nb、Pd、Ti、Zr、Mgからなる群から選択される少なくとも1種類の元素、または樹脂材料によって構成されていることを特徴とする。

[0017] (6) 上記(1)から(5)の何れか一つのはんだ材料を使用したはんだ継手。

[0018] (7) 接合物と被接合物との間で間隔を確保する核と、前記核を被覆するSnまたはSnを主成分とするはんだ合金から構成される被覆層とを備えたはんだ材料において、温度が25℃、湿度が40%の室内における150℃の恒温槽での72時間の加熱を行った後の酸化膜厚が4.9nm以下であることを特徴とするはんだ材料。

[0019] (8) 上記(7)のはんだ材料において、Ni及びCoから選択される1元素以上からなる層で被覆された前記核が、前記はんだ層で被覆されることを特徴とする。

[0020] (9) 上記(7)または(8)のはんだ材料において、前記焼き試験後の前記酸化膜厚が3.1nm以下であることを特徴とする。

[0021] (10) 上記(7)から(9)の何れか一つのはんだ材料において、前記核が球状のCu、Ni、Ag、Bi、Pb、Al、Sn、Fe、Zn、In、Ge、Sb、Co、Mn、Au、Si、Pt、Cr、La、Mo、Nb、Pd、Ti、Zr、Mgからなる群から選択される少なくとも1種類の元素、または樹脂材料によって構成されていることを特徴とする。

[0022] (11) 上記(7)から(9)の何れか一つのはんだ材料において、前記核が円柱状のCu、Ni、Ag、Bi、Pb、Al、Sn、Fe、Zn、In、Ge、Sb、Co、Mn、Au、Si、Pt、Cr、La、Mo、Nb、Pd、Ti、Zr、Mgからなる群から選択される少なくとも1種類の元素、または樹脂材料によって構成されていることを特徴とする。

[0023] (12) 上記(7)から(11)の何れか一つのはんだ材料を使用したはんだ継手。

[0024] (13) 接合物と被接合物との間で間隔を確保する核と、当該核を被覆するSnまたはSnを主成分とするはんだ合金から構成される被覆層とを備えたはんだ材料を、温度が25℃、湿度が40%の室内にて150℃に設定された恒温槽で72時間、加熱する工程と、前記工程において加熱した前記はんだ材料のL*a*b*表色系における明度が62.5以上となるはんだ材料を取得する工程と、を有することを特徴とするはんだ材料の検査方法。

発明の効果

[0025] 本発明に係るはんだ材料、はんだ継手およびはんだ材料の検査方法によれば、長期保管後に酸化し難いCu核ボールを正確かつ短時間で見分けることができる。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]本発明の一実施形態にCu核ボールの構成例を示す断面図である。

[図2]焼き試験前におけるCu核ボールの黄色度と酸化膜厚との関係を示す図である。

[図3]焼き試験前におけるCu核ボールの明度と酸化膜厚との関係を示す図である。

[図4]焼き試験後におけるCu核ボールの黄色度と保管期間との関係を示す図である。

[図5]焼き試験後におけるCu核ボールの明度と酸化膜厚との関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0027] 以下に添付図面を参照しながら、本開示の好適な実施の形態について詳細に説明する。なお、以下の説明において、全ての明度および黄色度は、 $L^*a^*b^*$ 表色系のことを指す。

[0028] [Cu核ボールについて]

図1は、本発明に係るCu核ボール1の構成の一例を示す断面図である。図1に示すように、本発明に係るCu核ボール1は、所定の大きさを有して半導体パッケージ（接合物）とプリント基板（被接合物）との間で間隔を確保するCuボール（核）2と、Cuボール2を被覆するはんだ層（被覆層）3とを備えている。

[0029] ・焼き試験前におけるCu核ボール1の明度および黄色度

本発明に係るCu核ボール1は、焼き試験前の $L^*a^*b^*$ 表色系における明度が65以上、かつ、 $L^*a^*b^*$ 表色系における黄色度が7.0以下である。明度および黄色度が上記範囲内のCu核ボール1を選定することにより、はんだ層3の表面に形成される酸化膜厚を一定値以下で管理することができる。

[0030] 本発明では、焼き試験前のCu核ボール1において、黄色度のみや明度のみの一つの指標で酸化膜厚の正確な管理ができないことから、黄色度と明度の二つの指標によってCu核ボール1の酸化膜厚を管理している。以下では、まず、Cu核ボール1の酸化膜厚を黄色度のみで管理できない理由について説明する。

[0031] 図2は、Cu核ボール1およびはんだボールにおける黄色度（ b^* 値）と酸化膜厚との関係を示す図である。縦軸は黄色度を示し、横軸は酸化膜厚を示

している。図2に示すように、はんだボールでは、表面の酸化膜厚が厚くなるにつれて黄色度も上昇していき、酸化膜厚と黄色度とは略比例関係となっている。そのため、はんだボールであれば、一定の膜厚までは黄色度によって酸化膜厚を管理することができる。

[0032] これに対し、Cu核ボール1では、はんだボールよりも酸化が早く進行し、これに伴い黄色度も上昇するが、その後、酸化膜厚の増加に関わらず黄色度が下降しており、酸化膜厚と黄色度とは比例関係になっていない。例えば、酸化膜厚が4 nmである場合に黄色度は7.2となるが、酸化膜厚が8.7 nmである場合には黄色度は2.9となり、酸化膜厚と黄色度との間には相関関係は成立していない。これは、Cuボールの表面を被覆するはんだめっき中の不純物が要因となっていると考えられる。したがって、黄色度による管理のみでは、酸化膜厚を正確に管理することができないという問題がある。

[0033] 次に、Cu核ボール1の酸化膜厚を明度のみで管理できない理由について説明する。図3は、Cu核ボール1およびはんだボールの酸化膜厚と明度との関係を示すグラフである。縦軸は明度を示し、横軸は酸化膜厚を示す。図3に示すように、Cu核ボール1の酸化膜厚と明度とは、酸化膜が厚くなるほど明度が低くなるという相関関係にある。このときの酸化膜厚と明度の相関係数Rを求めた。相関係数Rは、-1から1の範囲で求められる。そして算出された相関係数を二乗して寄与率 R^2 を求めた。寄与率 R^2 は0から1の範囲で求められ、1に近い程、明度と酸化膜厚に相関関係があることを表す。

[0034] Cu核ボール1の酸化膜厚と明度の寄与率 R^2 は 0.8229 となり、1よりも比較的小さい値となる。これに対し、図2に示した黄色度が低下する前の値のみを用いて酸化膜厚と黄色度の寄与率を上述した方法により求めると、黄色度による管理の方が寄与率 $R^2 = 0.9523$ となり、1に近い値となる。したがって、明度による管理のみでは、測定値にばらつきが多く、酸化膜厚を高精度に管理することができないという問題がある。そのため、本

発明では、明度と黄色度の二つの指標を用いて焼き試験前のCu核ボール1の酸化膜厚の正確な管理を行っている。

[0035] ・焼き試験後のCu核ボール1の明度および黄色度

本発明に係るCu核ボール1は、焼き試験後のL*a*b*表色系における明度が62.5以上である。150℃の大気湿度下で72時間、Cu核ボール1を加熱する理由は、Cu核ボール1の洗浄後に残るめっき液残渣量に応じて形成される酸化膜を、長期間、例えば1か月間にわたる保管試験を行わなくても短時間で形成することができるからである。また、Cu核ボール1の明度が62.5以上とする理由は、焼き試験により酸化膜が所定の膜厚(4.9nm)を超えたCu核ボール1を正確に見分けて管理するためである。なお、Cu核ボール1のL*a*b*表色系における明度は、より好ましくは70.2以上である。この場合には、より酸化膜厚を厳しく管理できる。上述した2つの条件を満たすことで、Cu核ボール1の洗浄後におけるめっき液残渣量が少なく、長期保管後に酸化し難いCu核ボール1を簡易かつ容易に見分けることができる。

[0036] 次に、焼き試験後におけるCu核ボール1の酸化膜厚を管理する指標について説明する。焼き試験後のCu核ボール1では、明度のみの1つの指標で酸化膜厚の正確な管理を行うことができることから、明度のみでCu核ボール1の酸化膜厚を管理している。まず、黄色度の指標では、Cu核ボール1の酸化膜厚を管理できない理由について説明する。

[0037] 図4は、Cu核ボール1における黄色度と保管期間との関係を示す図である。縦軸は黄色度を示し、横軸は保管期間を示す。Cu核ボール1では、一般的なはんだボールよりも酸化の進行が早く、これに伴い黄色度も上昇するが、その後、保管期間が長くなっているにも関わらず黄色度が下降しており、黄色度と保管期間とは比例関係になっていない。ここで、保管期間が1日間以降におけるCu核ボール1の保管日数と黄色度の寄与率 R^2 は $=0.589$ となり、1から離れた値となってしまう。したがって、黄色度による管理では、測定値にばらつきが多く、酸化膜厚を高精度に管理することができな

いという問題がある。

[0038] 次に、Cu核ボール1の酸化膜厚を明度のみの指標により管理可能な理由について説明する。図4は、Cu核ボール1の酸化膜厚と明度との関係を示すグラフである。縦軸は明度を示し、横軸は酸化膜厚を示す。Cu核ボール1の酸化膜厚と明度は、酸化膜が厚くなるほど明度が低くなるという相関関係にある。Cu核ボール1の酸化膜厚と明度の寄与率 R^2 は $=0.9332$ となり、1に近い値となる。したがって、明度による管理によれば、測定値にばらつきが少なく、酸化膜厚を高精度に管理することができる。

[0039] 焼き試験前は明度による管理のみでは、測定値にばらつきが多く、Cu核ボール1の酸化膜厚を高精度に管理することができないのに対して、焼き試験後では、明度による管理のみでCu核ボール1の酸化膜厚を高精度に管理することができる理由は、下記が考えられる。焼き試験前に行う試験では、詳細は後述するが、温度・湿度・加熱時間などの様々な条件を変更し、様々なタイプの酸化挙動を想定して、そのいずれの酸化挙動の場合でも、製造直後に実装を行えば、酸化膜厚の形成を抑制できるCu核ボールを製造することを目的としている。

[0040] 対して本発明の焼き試験では、「長期保管後における」酸化膜厚の成長が抑制できるCu核ボールを想定しているため、焼き試験前に行う試験のように様々な酸化挙動を想定する必要はなく、高温保管による酸化挙動のみに注目した。よって、詳細は後述するが、本発明の焼き試験は、加熱温度を 150°C 以上のある一定値に定め、加熱時間のみを変更し、それ以外の条件を統一して実験することにより、高温保管時の酸化挙動のみを観察している。想定している酸化挙動が高温保管時のみということは、酸化膜厚の成長挙動も類似するということである。そして、酸化膜厚の成長挙動が類似するということは、明度変化も類似し、明度と酸化膜厚の相関関係が良くなるということが判明した。そのため、本発明では、一つの指標として明度を用いて焼き試験後のCu核ボール1の酸化膜厚の正確な管理を行っている。

[0041] [Cuボール2について]

次に、本発明に係るCu核ボール1を構成するCuボール2について詳しく説明する。なお、Cuボール2の構成等は、焼き試験前後において共通しているため、以下にまとめて説明する。Cuボール2は、Cu核ボール1がはんだバンプに用いられる際、はんだ付けの温度で溶融しないため、はんだ継手の高さばらつきを抑制する機能を有する。したがって、Cuボール2は、真球度が高く直径のバラツキが少ない方が好ましい。

[0042] ・Cuボール2の組成

Cuボール2は、Cu単体の組成により構成することもできるし、Cuを主成分とする合金組成により構成することもできる。Cuボール2を合金により構成する場合、Cuの含有量は50質量%以上である。また、核となるボールとしては、Cu以外にも、Ni、Ag、Bi、Pb、Al、Sn、Fe、Zn、In、Ge、Sb、Co、Mn、Au、Si、Pt、Cr、La、Mo、Nb、Pd、Ti、Zr、Mgの金属単体や合金、金属酸化物、あるいは金属混合酸化物により構成しても良い。

[0043] ・Cuボール2の純度

Cuボール2の純度は特に限定されないが、純度の低下によるCuボール2の電気伝導度や熱伝導率の劣化を抑制し、また必要に応じて α 線量を抑制する観点から、99.9%以上である。Cuボール2に含まれる不純物元素としては、Sn、Sb、Bi、Ni、Zn、Fe、Al、As、Ag、In、Cd、Pb、Au、P、S、Coなどが挙げられる。

[0044] ・Cuボール2の真球度

Cuボール2の真球度は、スタンドオフ高さを制御する観点から0.95以上である。Cuボール2の真球度が0.95未満であると、Cuボール2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。さらに、Cu核ボール1を電極に搭載してリフローを行う際、Cu核ボール1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。真球度は、より好ましくは0.990以上である。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、例え

ば、最小二乗中心法（L S C法）、最小領域中心法（M Z C法）、最大内接中心法（M I C法）、最小外接中心法（M C C法）など種々の方法で求められる。詳しくは、真球度とは、例えば500個の各Cuボール2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。本発明での長径の長さ、および直径の長さとは、ミッ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。

[0045] ・ Cuボール2の直径

Cuボール2の直径は、1～1000 μ mである。Cuボール2の直径がこの範囲にあると、球状のCuボール2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。

[0046] ここで、例えば、本発明に係るCu核ボール1の直径が1～300 μ m程度である場合、「Cu核ボール」の集合体は「Cu核パウダ」と呼ぶことができる。ここに、「Cu核パウダ」は、上述の特性を個々のCu核ボール1が備えた、多数のCu核ボール1の集合体である。例えば、はんだペースト中の粉末として配合されるなど、単一のCu核ボール1とは使用形態において区別される。同様に、はんだバンプの形成に用いられる場合にも、集合体として通常扱われるため、そのような形態で使用される「Cu核パウダ」は単一のCu核ボール1とは区別される。

[0047] [はんだ層3について]

次に、本発明に係るCu核ボール1を構成するはんだ層3について詳しく説明する。なお、はんだ層3の構成等は、焼き試験前後において共通しているため、以下にまとめて説明する。はんだ層3は、Cu核ボール1がはんだバンプに用いられる際、リフロー時の温度により熔融し、半導体パッケージの電極とプリント基板の電極とを電氣的に接合する接合部材として機能する。

[0048] ・ はんだ層3の組成

はんだ層3は、Sn単体の組成とすることもできるし、Snを主成分とす

る鉛フリーはんだ合金の合金組成とすることもできるし、Sn-Pbはんだ合金の組成とすることもできる。はんだ層3を合金により構成する場合、Snの含有量は40質量%以上である。鉛フリーはんだ組成の一例としては、例えば、Sn、Sn-Ag合金、Sn-Cu合金、Sn-Bi合金、Sn-Ag-Cu合金、Sn-In合金、およびこれらに所定の合金元素を添加したものが挙げられる。添加する合金元素としては、例えばAg、Cu、In、Ni、Co、Sb、P、Fe等が挙げられる。添加する合金元素の添加量については、鉛フリーはんだ合金の黄色度と明度がSn単体の黄色度と明度とほぼ同程度となる量に抑えるのが好ましい。これらの中でも、はんだ層3の合金組成は、熱疲労寿命の観点から、Sn-3Ag-0.5Cu合金が好ましい。はんだ層3の厚さは、特に制限されないが、例えば100 μ m（片側）以下であれば十分である。一般には20~50 μ mであれば良い。なお、本発明におけるSnを主成分とする鉛フリーはんだ合金のSnの含有量は、好ましくはSnが80%以上、より好ましくはSnが90%以上である。

[0049] なお、Cuボール2の表面とはんだ層3との間に、Cuボール2を被覆するNi及びCoから選択される1元素以上からなる層、例えばNiめっき層やCoめっき層等を設けることもできる。これにより、電極への接合時においてははんだ中へのCuの拡散を低減することができ、Cuボール2のCu食われを抑制することができる。Niめっき層やCoめっき層等の膜厚は、例えば片側0.1~20 μ mである。また、Cu核ボール1の表面にフラックスを被覆しても良い。

[0050] [Cu核ボール1の製造方法]

次に、本発明に係るCu核ボール1の製造方法の一例を説明する。まず、セラミックのような耐熱性の板であって、底部に半球状をなす多数の円形の溝が設けられた耐熱板を用意する。溝の直径や深さは、Cuボール2の粒径に応じて適宜設定されており、例えば、直径が0.8mmであり、深さが0.88mmである。次に、材料となるCu細線を切断することで得られたチップ形状のCu材（以下、「チップ材」という。）を、耐熱板の溝内に一個

ずつ投入する。

- [0051] 次に、溝内にチップ材を投入した耐熱板を、還元性ガス、例えばアンモニア分解ガスが充填された炉内で1100～1300℃に昇温し、30～60分間加熱処理を行う。このとき炉内温度がCuの融点以上になると、チップ材は溶融して球状となる。その後、炉内を冷却することで、耐熱板の溝内でCuボール2を成形する。冷却後、成形されたCuボール2を、Cuの融点未満の温度である800～1000℃で再度加熱処理する。
- [0052] 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溶融Cuを滴下し、この液滴を冷却してCuボール2を造球するアトマイズ法や、熱プラズマにて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。このように造球されたCuボール2は、それぞれ800～1000℃の温度で30～60分間再加熱処理を施しても良い。また、Cuボール2を造球する前に、Cuボール2の原料であるCu材を800～1000℃で加熱処理しても良い。
- [0053] Cuボール2の原料であるCu材としては、例えばペレット、ワイヤ、ピラーなどを用いることができる。Cu材の純度は、Cuボール2の純度を下げすぎないようにする観点から99.9～99.99%でよい。
- [0054] さらに、高純度のCu材を用いる場合には、上述した加熱処理を行わず、溶融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材の純度に応じて適宜省略や変更されてもよい。
- [0055] 上述のようにして作製されたCuボール2やめっき液を流動させてCuボール2にはんだ層3を形成する方法としては、公知のバレルめっき等の電解めっき法、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高速乱流を発生させ、めっき液の乱流によりCuボール2にはんだ層3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を高速乱流攪拌し、めっき液の乱流によりCuボール2にはんだ層3を形成する方法等がある。

- [0056] 次に、直径100 μm のCuボール2に膜厚（片側）2 μm のNiめっきを被覆した後、膜厚（片側）18 μm のSn-Ag-Cuのはんだ層3を形成し、直径約140 μm のCu核ボール1を作製する。
- [0057] 本発明の一実施の形態に係るSn-Ag-Cu含有めっき液は、水を主体とする媒体に、スルホン酸類及び金属成分としてSn、Ag及びCuを必須成分として含有している。
- [0058] 金属成分はめっき液中でSnイオン（Sn²⁺およびまたはSn⁴⁺）、Agイオン（Ag⁺）及びCuイオン（Cu⁺およびまたはCu²⁺）として存在している。めっき液は、主として水とスルホン酸類からなるめっき母液と金属化合物を混合することにより得られ、金属イオンの安定性のために、好ましくは有機錯化剤を含有する。
- [0059] めっき液中の金属化合物としては、例えば以下のものを例示することができる。Sn化合物の具体例としては、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、2-プロパノールスルホン酸、p-フェノールスルホン酸などの有機スルホン酸の錫塩、硫酸錫、酸化錫、硝酸錫、塩化錫、臭化錫、ヨウ化錫、リン酸錫、ピロリン酸錫、酢酸錫、ギ酸錫、クエン酸錫、グルコン酸錫、酒石酸錫、乳酸錫、コハク酸錫、スルファミン酸錫、ホウフッ化錫、ケイフッ化錫などの第一Sn化合物が挙げられる。これらのSn化合物は、一種単独又は二種以上混合して用いることができる。
- [0060] Cu化合物としては、上述した有機スルホン酸の銅塩、硫酸銅、酸化銅、硝酸銅、塩化銅、臭化銅、ヨウ化銅、リン酸銅、ピロリン酸銅、酢酸銅、ギ酸銅、クエン酸銅、グルコン酸銅、酒石酸銅、乳酸銅、コハク酸銅、スルファミン酸銅、ホウフッ化銅、ケイフッ化銅などが挙げられる。これらのCu化合物は、一種単独又は二種以上混合して用いることができる。
- [0061] Ag化合物としては、上記有機スルホン酸の銀塩、硫酸銀、酸化銀、塩化銀、硝酸銀、臭化銀、ヨウ化銀、リン酸銀、ピロリン酸銀、酢酸銀、ギ酸銀、クエン酸銀、グルコン酸銀、酒石酸銀、乳酸銀、コハク酸銀、スルファミン酸銀、ホウフッ化銀、ケイフッ化銀などが挙げられる。これらのAg化合

物は、一種単独又は二種以上混合して用いることができる。

[0062] また、直径100 μm のCuボール2に膜厚（片側）20 μm のSn-Ag-Cuのはんだ層3を形成する場合、約0.0108クーロンの電気量を要する。

[0063] めっき液中の各金属の配合量は、Sn²⁺として0.21~2mol/L、好ましくは0.25~1mol/L、Ag⁺として0.01~0.1mol/L、好ましくは0.02~0.05mol/L、Cu²⁺として0.002~0.02mol/L、好ましくは0.003~0.01mol/Lである。ここで、めっきに関与するのはSn²⁺であるので、本発明ではSn²⁺の量を調整すればよい。

[0064] また、Cuイオン濃度に対するAgイオン濃度（Ag/Cuモル比）は、4.5~5.58の範囲となるものが好ましい。この範囲であれば、Sn-3Ag-0.5Cu合金のような融点の低いSn-Ag-Cuのはんだ層3を形成することができる。なお、ファラデーの電気分解の法則により下記式（1）により所望のはんだめっきの析出量を見積もり、電気量を算出して、算出した電気量となるように電流をめっき液に通電し、Cuボール2およびめっき液を流動させながらめっき処理を行う。めっき槽の容量はCuボール2およびめっき液の総投入量に応じて決定することができる。

[0065] $w(g) = (I \times t \times M) / (Z \times F) \dots$ 式（1）

式（1）中、wは電解析出量（g）、Iは電流（A）、tは通電時間（秒）、Mは析出する元素の原子量（Snの場合、118.71）、Zは原子価（Snの場合は2価）、Fはファラデー定数（96500クーロン）であり、電気量Q（A・秒）は（I×t）で表される。

[0066] 本発明では、Cuボール2およびめっき液を流動させながらめっきを行うが、流動させる方法については特に限定されない。例えば、バレル電解めっき法のようにバレルの回転よりCuボール2およびめっき液を流動させることができる。

[0067] めっき処理後、大気中やN₂雰囲気中で乾燥することにより、本発明に係る

Cu核ボール1を得ることができる。

[0068] ここで、上述したように、Cuボール2にはんだめっきを行った場合、めっき液の残渣がCu核ボール1の表面に残ってしまう場合がある。そのため、Cu核ボール1の表面に残っためっき液残渣を取り除くために、一般に洗浄処理が実施される。洗浄液としては、例えば、純水、イソプロピルアルコール等のアルコールやケトン（アセトン）等の有機溶剤、リン酸三ナトリウム等の酸性洗浄液、塩基性洗浄液等を用いることができる。洗浄液は、単体で使用しても良いし、複数の洗浄液を組み合わせ使用しても良い。

[0069] 洗浄方法としては、例えば、浸漬洗浄、超音波洗浄、スプレー洗浄、シャワー洗浄、ジェット洗浄、真空洗浄、脱気洗浄、バレル洗浄、揺動ブラシ洗浄、噴流バブリング洗浄、マイクロバブリング洗浄等を採用することができる。洗浄方法は、要求される洗浄効果に応じて単一の洗浄方法を採用しても良いし、複数の洗浄方法を組み合わせても良い。洗浄方法や洗浄液、洗浄時間に応じて、洗浄後にCu核ボール1の表面に残るめっき残渣も異なり、保管時の酸化レベルも異なるので、洗浄処理を十分に実施することで、長期間保管後に酸化し難いCu核ボール1を得ることができる。

[0070] [はんだ材料の他の構成例（その1）]

また、本発明に係るCu核ボール1を構成する核は、樹脂ボールにより構成することもできる。樹脂材料としては、例えばアミノ樹脂、アクリル樹脂、エチレン-酢酸ビニル樹脂、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂、ポリイミド樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、架橋樹脂等からなるものが挙げられる。中でもポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリンなどの導電性プラスチック等を使用するのが好ましい。核を樹脂材料とした場合、樹脂ボールと、樹脂ボールの表面を被覆するSn-Ag-Cu系はんだめっき層（被覆層）によりCu核ボールを構成することができる。なお、上述した被覆層の種類や積層構造は、上記例に限定されるものではない。

[0071] [はんだ材料の他の構成例（その2）]

上述した実施の形態では、明度と黄色度によりCu核ボール1の酸化レベルを管理した例について説明したが、これに限定されることはない。例えば、Cu核ボールの表面に形成される酸化膜の膜厚を直接管理することにより、洗浄後におけるCu核ボールの酸化レベルを管理しても良い。本発明に係る他のCu核ボールは、半導体パッケージとプリント基板との間で間隔を確保するCuボールと、Cuボールを被覆するはんだ層とを備え、150度の大気湿度下で72時間の焼き試験後の酸化膜厚が4.9nm以下である。焼き試験後におけるCu核ボールの酸化膜厚を4.9nm以下で管理することで、洗浄が十分に実施されており、酸化し難い（酸化膜の薄い）Cu核ボールを見分けて取得することができる。Cu核ボールの酸化膜厚は、より好ましくは3.1nm以下である。なお、上述したCu核ボール1と実質的に同一の構成機能については、便宜上説明を省略する。

[0072] [はんだ材料の他の構成例（その3）]

上述した実施の形態では、はんだ材料の形状がボール型の場合について説明したが、はんだ材料の形状がカラム型の場合にも、本発明を適用することができる。はんだ材料をカラム形状とする場合、はんだ材料は、円柱状をなすカラムと、カラムの表面を被覆するはんだ層とから構成される。このはんだ材料は、150℃の大気湿度下で72時間の焼き試験後のL*a*b*表色系における明度が62.5以上であり、焼き試験前のはんだ材料のL*a*b*表色系における明度が65以上、かつ、L*a*b*表色系における黄色度が7.0以下である。

[0073] カラムの材料としては、Cu、Ni、Ag、Bi、Pb、Al、Sn、Fe、Zn、In、Ge、Sb、Co、Mn、Au、Si、Pt、Cr、La、Mo、Nb、Pd、Ti、Zr、Mgの金属単体、合金、金属酸化物、もしくは金属混合酸化物、または樹脂材料を用いることができる。はんだ層は、Sn単体の組成とすることもできるし、Snを主成分とする鉛フリーはんだ合金の合金組成とすることもできるし、Sn-Pbはんだ合金の組成とすることもできる。はんだ層を合金により構成する場合、Snの含有量は40

質量%以上である。鉛フリーはんだ組成の一例としては、例えば、Sn、Sn-Ag合金、Sn-Cu合金、Sn-Bi合金、Sn-Ag-Cu合金、Sn-In合金、およびこれらに所定の合金元素を添加したものが挙げられる。添加する合金元素としては、例えばAg、Cu、In、Ni、Co、Sb、P、Fe等が挙げられる。なお、上述したCu核ボール1とは、形状（真球度）を除けば実質的に同一の構成機能であるため、便宜上説明を省略する。

[0074] なお、本発明に係るCu核ボール1は、電子部品のはんだ継手に用いることができる。本例において、はんだ継手とは、例えば、はんだバンプをプリント基板の電極上に実装した構造をいう。また、はんだバンプとは、例えば、半導体チップの電極上にCu核ボール1を実装した構造をいう。

実施例

[0075] 以下に本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0076] ・Cuボールの作製

純度が99.995%以下のCuワイヤを準備した。準備した各々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分間加熱処理を行った。続けて、るつぼ底部に設けたオリフィスから熔融Cuの液滴を滴下し、滴下した液滴を冷却して平均粒径が100μmのCuボールを造球した。

[0077] ・真球度

作製したCuボールの真球度は、CNC画像測定システムを使用して測定した。具体的には、ミットヨ社製のウルトラクイックビジョン、ULTRA QV350-PRO測定装置を使用した。本実施例では、上記測定装置によりCuボールの長径の長さ（L）と直径の長さ（D）を測定し、500個の各Cuボールの直径を長径で割った値の算術平均値を算出して真球度を求めた。値が上限である1.00に近いほど真球に近いことを表す。

[0078] ・焼き試験前におけるCu核ボールの酸化膜厚、明度および黄色度

次に、作製した直径100 μ mのCuボールの表面に膜厚（片側）2 μ mのNiめっき層を形成して直径104 μ mのNiめっきCuボールを作製し、さらにNiめっき層の表面に膜厚18 μ mのはんだ層を形成して直径140 μ mのCu核ボールを作製した。はんだ層には、Sn-3Ag-0.5Cu合金を使用した。続けて、作製したCu核ボールを純水を入れたビーカーの中に投入し、攪拌機により10分間攪拌洗浄した。そして、Cu核ボールの酸化膜厚、明度および黄色度を、下記の各実施例および比較例に示す条件でそれぞれ測定した。

[0079] 実施例1では、洗浄直後のCu核ボールを使用した。実施例2では、攪拌洗浄したCu核ボールを常温（大気暴露）かつ湿度30～40%の状態では2日間保管した。実施例3では、攪拌洗浄したCu核ボールを常温かつ湿度30～40%の状態では5日間保管した。実施例4では、攪拌洗浄したCu核ボールを常温かつ湿度30～40%の状態では7日間保管した。実施例5では、攪拌洗浄したCu核ボールを常温かつ湿度30～40%の状態では10日間保管した。実施例6では、攪拌洗浄したCu核ボールを常温かつ湿度30～40%の状態では14日間保管した。実施例7では、攪拌洗浄したCu核ボールを40℃かつ湿度90%の状態では1日間保管した。実施例8では、攪拌洗浄したCu核ボールを常温かつ湿度30～40%の状態では20日間保管した。実施例9では、攪拌洗浄したCu核ボールを40℃かつ湿度90%の状態では2日間保管した。実施例10では、攪拌洗浄したCu核ボールを200℃の状態では1時間保管した。なお、常温は20～30℃である。

[0080] 比較例1では、攪拌洗浄したCu核ボールを40℃かつ湿度90%の状態では5日間保管した。比較例2では、攪拌洗浄したCu核ボールを40℃かつ湿度90%の状態では7日間保管した。比較例3では、攪拌洗浄したCu核ボールを40℃かつ湿度90%の状態では10日間保管した。比較例4では、攪拌洗浄したCu核ボールを40℃かつ湿度90%の状態では14日間保管した。比較例5では、攪拌洗浄したCu核ボールを200℃の状態では1日間保管した。比較例6では、攪拌洗浄したCu核ボールを200℃の状態では2日間

保管した。

[0081] 続けて、上記条件にて保管した実施例1～10、比較例1～6の各Cu核ボールを回収し、回収した各Cu核ボールの明度、黄色度、および酸化膜厚をそれぞれ測定した。Cu核ボールの明度および黄色度は、コニカミノルタ製CM-2600d型分光測色計を使用して測定した。Cuボールの酸化膜厚は、ULVAC PHI700のFE-AES測定装置を使用して測定した。測定装置の加速電圧は10kVとし、照射電流は10nAとした。酸化膜厚（深さ）はイオン（Ar）で試料表面を削るスピード（エッチングレート）から求め、酸素由来のIntensityの1/2ピーク値となるエッチング深さを酸化膜厚近似値として用いた。エッチングレートはSiO₂標準試料を削るスピードで換算してSiO₂換算値である。測定した各実施例1～10、比較例1～6におけるCu核ボールの明度および黄色度と酸化膜厚との関係を表1に示す。表1において、酸化膜厚の単位は（nm）である。

[0082] [表1]

	明度	黄色度	酸化膜厚(nm)	保管条件 (温度/湿度/保管日数)
実施例1	71.4	4.6	1.2	初期状態
実施例2	72.3	4.8	1.5	常温/30~40%/2日間
実施例3	71.1	5.0	1.7	常温/30~40%/5日間
実施例4	71.5	5.0	1.8	常温/30~40%/7日間
実施例5	71.0	5.1	1.9	常温/30~40%/10日間
実施例6	73.0	5.5	2.1	常温/30~40%/14日間
実施例7	71.7	5.2	2.2	40°C/90%/1日間
実施例8	71.3	5.5	2.3	常温/30~40%/20日間
実施例9	71.1	6.8	3.4	40°C/90%/2日間
実施例10	63.1	6.5	3.4	200°C/1時間
比較例1	69.2	8.2	3.9	40°C/90%/5日間
比較例2	69.1	7.2	4.1	40°C/90%/7日間
比較例3	70.0	8.2	5.0	40°C/90%/10日間
比較例4	69.7	8.9	5.9	40°C/90%/14日間
比較例5	55.9	-0.7	18.2	200°C/1日間
比較例6	39.1	-3.9	20.9	200°C/2日間

[0083] 表1の実施例1～10に示すように、明度が62.5以上であり、かつ、黄色度が7.0以下であるCu核ボールを選定した場合には、酸化膜厚が3.8nm以下となった。また、表1の実施例1～5に示すように、明度が7

0以上であり、かつ、黄色度が5.1以下であるCu核ボールを選定した場合には、酸化膜厚が1.9nmとなり、他の実施例6～10と比べてより酸化膜厚の薄いCu核ボールが得られた。

[0084] 一方、比較例1～6に示すように、Cu核ボールの明度が62.5未満または黄色度が7.0超となる場合には、酸化膜厚が3.9nm以上となり、目標とする酸化膜厚よりも厚くなってしまった。以上から、明度が65以上かつ黄色度が7.0以下のCu核ボールを選定することにより酸化膜厚の薄いCu核ボールを提供できることが分かった。

[0085] なお、赤色度(a*値)についても測定したが、酸化膜厚との相関係数および寄与率1より小さく、酸化膜厚管理の指標に赤色度を用いることができないことが確認された。

[0086] また、各実施例1～10のCu核ボールの α 線量を測定した結果、上記表1には示していないが、全てのCu核ボールの α 線量が0.0010cph/cm²以下であり、要求される0.0200cph/cm²を下回った。

[0087] ・焼き試験後におけるCu核ボールの酸化膜厚、明度および黄色度
続けて、上述した実施例1の焼き試験前のCu核ボールを使用し、このCu核ボールに対して、短い期間にてCu核ボールを長期間保管した状態とするために焼き試験を実施した。続けて、焼き試験を行った後のCu核ボールの酸化膜厚、明度および黄色度をそれぞれ測定した。なお、使用するCu核ボールは、上述したように、10分間の攪拌洗浄が実施されている。

[0088] ・洗浄条件および焼き試験の条件

まず、温度25℃(室温)、湿度40%において、恒温槽を150℃に設定し、その状態を1時間以上維持した。実施例1Aでは、攪拌洗浄したCu核ボールをさらに第1の洗浄方法で洗浄した後、洗浄したCu核ボールを上記恒温槽に入れて150℃で3日間保管した。実施例1Bでは、攪拌洗浄したCu核ボールをさらに第2の洗浄方法で洗浄した後、洗浄したCu核ボールを上記恒温槽に入れて150℃で3日間保管した。実施例1Cでは、攪拌洗浄したCu核ボールをさらに第3の洗浄方法で洗浄した後、洗浄したCu

核ボールを上記恒温槽に入れて150℃で3日間保管した。比較例1Aでは、上述した攪拌洗浄したCu核ボールを上記恒温槽に入れて150℃で3日間保管した。

[0089] なお、第1の洗浄方法では、純水を入れたビーカーの中に作製したCu核ボールを投入し、Cu核ボールを投入したビーカーを超音波洗浄機にセットして超音波洗浄を10秒間行った。第2の洗浄方法では、純水を入れたビーカーの中に作製したCu核ボールを投入し、Cu核ボールを投入したビーカーを超音波洗浄機にセットして超音波洗浄を60秒間行った。第3の洗浄処理では、純水を入れたビーカーの中に作製したCu核ボールを投入し、Cu核ボールを投入したビーカーを超音波洗浄機にセットして超音波洗浄を180秒間行った。なお、本実施例では、第1～第3の洗浄方法を、めっき液残渣を十分に除去できる洗浄効果の高い洗浄方法に分類した。また、攪拌洗浄のみの洗浄方法を、めっき液残渣を十分に除去できない洗浄効果の低い洗浄方法に分類した。

[0090] 続けて、上記条件にて洗浄および加熱保管した実施例1A、1B、1C、比較例1Aにおける各Cu核ボールを回収し、回収した各Cu核ボールの明度、黄色度、および酸化膜厚をそれぞれ測定した。Cu核ボールの明度および黄色度は、コニカミノルタ製CM-2600d型分光測色計を使用して測定した。Cuボールの酸化膜厚は、ULVAC PHI700のFE-AES測定装置を使用して測定した。測定装置の加速電圧は10kVとし、照射電流は10nAとした。酸化膜厚（深さ）はイオン（Ar）で試料表面を削るスピード（エッチングレート）から求め、酸素由来のIntensityの1/2ピーク値となるエッチング深さを酸化膜厚近似値として用いた。エッチングレートはSiO₂標準試料を削るスピードで換算してSiO₂換算値である。測定した各実施例1A、1B、1C、比較例1AにおけるCu核ボールの明度と黄色度と酸化膜厚の関係を表2に示す。表2において、酸化膜厚の単位は（nm）である。

[0091]

[表2]

	明度	黄色度	酸化膜厚 (nm)	保管条件 (加熱温度/保管日数)	洗浄条件
実施例1A	62.5	5.6	4.9	150°C/3日間	攪拌洗浄+超音波洗浄10秒間
実施例1B	68.2	7.7	4.0	150°C/3日間	攪拌洗浄+超音波洗浄60秒間
実施例1C	70.2	6.9	3.1	150°C/3日間	攪拌洗浄+超音波洗浄180秒間
比較例1	59.8	4.8	6.1	150°C/3日間	攪拌洗浄

[0092] 表2の実施例1A, 1B, 1Cに示すように、洗浄条件として攪拌洗浄に加えて超音波洗浄を行った場合、焼き試験後の明度が62.5以上となり、Cu核ボールの酸化膜厚が4.9nm以下となった。これにより、Cu核ボールの酸化膜厚とCu核ボールの洗浄条件とは相関関係にあることから、加熱保管後における明度が62.5以上の条件を満たすCu核ボールを選んだ（取得した）場合には、洗浄が十分に実施されており、長期間保管後に酸化し難い（酸化膜の薄い）Cu核ボールを見分けて管理できることが分かった。

[0093] 一方、表2の比較例1Aに示すように、洗浄条件として攪拌洗浄のみを行った場合には、焼き試験後のCu核ボールにおける明度が62.5未満となり、Cu核ボールの酸化膜厚が4.9nm超となった。これにより、加熱保管後における明度が62.5未満の条件を満たすCu核ボールを選んだ場合には、洗浄が不十分で、はんだめっき液残渣量が多くなり、その結果、長期間保管後に酸化し易い（酸化膜の厚い）Cu核ボールとなってしまうことが分かった。

[0094] なお、上述した焼き試験では、表1に示した実施例1のCu核ボールを用いた例について説明したが、これに限定されることはない。表1に示した実施例2～10のCu核ボールを用いた場合でも、表には示していないが、実施例1のCu核ボールを用いた場合と同様の結果が得られることが分かった。具体的には、焼き試験後のCu核ボールの明度が62.5以上となり、Cu核ボールの酸化膜厚が4.9nm以下となった。

[0095] 次に、加熱、保管処理する前のCu核ボールの洗浄直後における、Cu核ボールの明度と黄色度と酸化膜厚の関係を表3に示す。表3において、酸化

膜厚の単位は (nm) である。

[0096] [表3]

	明度	黄色度	酸化膜厚 (nm)	保管条件 (加熱温度/保管日数)	洗浄条件
参考例1	71.2	4.7	1.2	洗浄直後(初期)	攪拌洗浄+超音波洗浄10秒間
参考例2	71.3	4.5	1.2	洗浄直後(初期)	攪拌洗浄+超音波洗浄60秒間
参考例3	71.5	4.7	1.1	洗浄直後(初期)	攪拌洗浄+超音波洗浄180秒間
参考例4	71.4	4.6	1.2	洗浄直後(初期)	攪拌洗浄

[0097] 表3の参考例1～4に示すように、焼き試験を行う前のCu核ボールの洗浄直後におけるCu核ボールの明度は71.2以上、酸化膜厚は1.2nm以下となった。このように、洗浄直後であって焼き試験を行う前の状態では、めっき液残渣による酸化膜の成長が促進されないため、洗浄条件が異なる場合であっても酸化膜厚にそれほど違いが生じないことが確認された。

[0098] 次に、温度150℃で5日間(120時間)の焼き試験を行った場合におけるCu核ボールの明度および黄色度と酸化膜厚との関係を表4に示す。表4において、酸化膜厚の単位は(nm)である。

[0099] [表4]

	明度	黄色度	酸化膜厚 (nm)	保管条件 (加熱温度/保管日数)	洗浄条件
参考例5	57.1	3.1	8.1	150℃/5日間	攪拌洗浄+超音波洗浄10秒間
参考例6	60.7	4.7	6.1	150℃/5日間	攪拌洗浄+超音波洗浄60秒間
参考例7	66.9	5.5	4.6	150℃/5日間	攪拌洗浄+超音波洗浄180秒間
参考例8	49.6	2.9	8.7	150℃/5日間	攪拌洗浄

[0100] 表4の参考例5～7に示すように、洗浄条件として攪拌洗浄に加えて超音波洗浄を行った場合、焼き試験後のCu核ボールにおける明度が57.1以上となり、Cu核ボールの酸化膜厚が8.1nm以下となった。一方、表4の参考例8に示すように、洗浄条件として攪拌洗浄のみを行った場合には、焼き試験後のCu核ボールにおける明度が57.1未満となり、Cu核ボールの酸化膜厚が8.1nm超となった。

[0101] 次に、温度150℃で7日間(168時間)の焼き試験を行った場合におけるCu核ボールの明度および黄色度と酸化膜厚との関係を表5に示す。表5において、酸化膜厚の単位は(nm)である。

[0102]

[表5]

	明度	黄色度	酸化膜厚 (nm)	保管条件 (加熱温度/保管日数)	洗浄条件
参考例9	53.9	1.3	11.5	150°C/7日間	攪拌洗浄+超音波洗浄10秒間
参考例10	56.8	3.6	10.3	150°C/7日間	攪拌洗浄+超音波洗浄60秒間
参考例11	66.1	5.2	5.0	150°C/7日間	攪拌洗浄+超音波洗浄180秒間
参考例12	48.1	-1.5	14.3	150°C/7日間	攪拌洗浄

[0103] 表5の参考例9～11に示すように、洗浄条件として攪拌洗浄に加えて超音波洗浄を行った場合、焼き試験後のCu核ボールにおける明度が53.9以上となり、Cu核ボールの酸化膜厚が11.5nm以下となった。一方、表5の参考例12に示すように、洗浄条件として攪拌洗浄のみを行った場合には、焼き試験後のCu核ボール1における明度が53.9未満となり、Cu核ボールの酸化膜厚が11.5nm超となった。

[0104] 上述した本実施例や参考例では、同じバッチ処理された多数のCu核ボールの中から特定のCu核ボールを抽出して使用した。そのため、本実施例や参考例のCu核ボールで得られた各結果については、焼き試験工程を行っていない同じバッチ処理された他のCu核ボールにも同様に適用される。

[0105] なお、本発明は、上記実施形態そのままに限定されるものではなく、実施段階ではその要旨を逸脱しない範囲で構成要素を変形して具体化することができる。また、上記実施形態に開示されている複数の構成要素の適宜な組み合わせにより、種々の発明を形成することができる。

符号の説明

- [0106] 1 Cu核ボール（はんだ材料）
 2 Cuボール（核）
 3 はんだ層（被覆層）

請求の範囲

- [請求項1] 接合物と被接合物との間で間隔を確保する核と、
前記核を被覆するSnまたはSnを主成分とするはんだ合金から構成される被覆層とを備えたはんだ材料において、
温度が25℃、湿度が40%の室内における150℃の恒温槽での72時間の焼き試験後のL*a*b*表色系における明度が62.5以上であり、
前記焼き試験前の前記はんだ材料のL*a*b*表色系における明度が65以上、かつ、L*a*b*表色系における黄色度が7.0以下であることを特徴とするはんだ材料。
- [請求項2] Ni及びCoから選択される1元素以上からなる層で被覆された前記核が、前記はんだ層で被覆される
ことを特徴とする請求項1に記載のはんだ材料。
- [請求項3] 前記はんだ材料において、前記焼き試験後のL*a*b*表色系における前記明度が70.2以上である
ことを特徴とする請求項1または2に記載のはんだ材料。
- [請求項4] 前記核が球状のCu、Ni、Ag、Bi、Pb、Al、Sn、Fe、Zn、In、Ge、Sb、Co、Mn、Au、Si、Pt、Cr、La、Mo、Nb、Pd、Ti、Zr、Mgからなる群から選択される少なくとも1種類の元素、または樹脂材料によって構成されている
ことを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のはんだ材料。
- [請求項5] 前記核が円柱状のCu、Ni、Ag、Bi、Pb、Al、Sn、Fe、Zn、In、Ge、Sb、Co、Mn、Au、Si、Pt、Cr、La、Mo、Nb、Pd、Ti、Zr、Mgからなる群から選択される少なくとも1種類の元素、または樹脂材料によって構成されている
ことを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のはんだ材料。

- 。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載のはんだ材料を使用したはんだ継手。
- [請求項7] 接合物と被接合物との間で間隔を確保する核と、
前記核を被覆するSnまたはSnを主成分とするはんだ合金から構成される被覆層とを備えたはんだ材料において、
温度が25℃、湿度が40%の室内における150℃の恒温槽での72時間の焼き試験後の酸化膜厚が4.9nm以下であることを特徴とするはんだ材料。
- [請求項8] Ni及びCoから選択される1元素以上からなる層で被覆された前記核が、前記はんだ層で被覆される
ことを特徴とする請求項7に記載のはんだ材料。
- [請求項9] 前記焼き試験後の前記酸化膜厚が3.1nm以下であることを特徴とする請求項7または8に記載のはんだ材料。
- [請求項10] 前記核が球状のCu、Ni、Ag、Bi、Pb、Al、Sn、Fe、Zn、In、Ge、Sb、Co、Mn、Au、Si、Pt、Cr、La、Mo、Nb、Pd、Ti、Zr、Mgからなる群から選択される少なくとも1種類の元素、または樹脂材料によって構成されている
ことを特徴とする請求項7～9のいずれか1項に記載のはんだ材料。
- 。
- [請求項11] 前記核が円柱状のCu、Ni、Ag、Bi、Pb、Al、Sn、Fe、Zn、In、Ge、Sb、Co、Mn、Au、Si、Pt、Cr、La、Mo、Nb、Pd、Ti、Zr、Mgからなる群から選択される少なくとも1種類の元素、または樹脂材料によって構成されている
ことを特徴とする請求項7～9のいずれか1項に記載のはんだ材料。
- 。
- [請求項12] 請求項7～11のいずれか1項に記載のはんだ材料を使用したはん

だ継手。

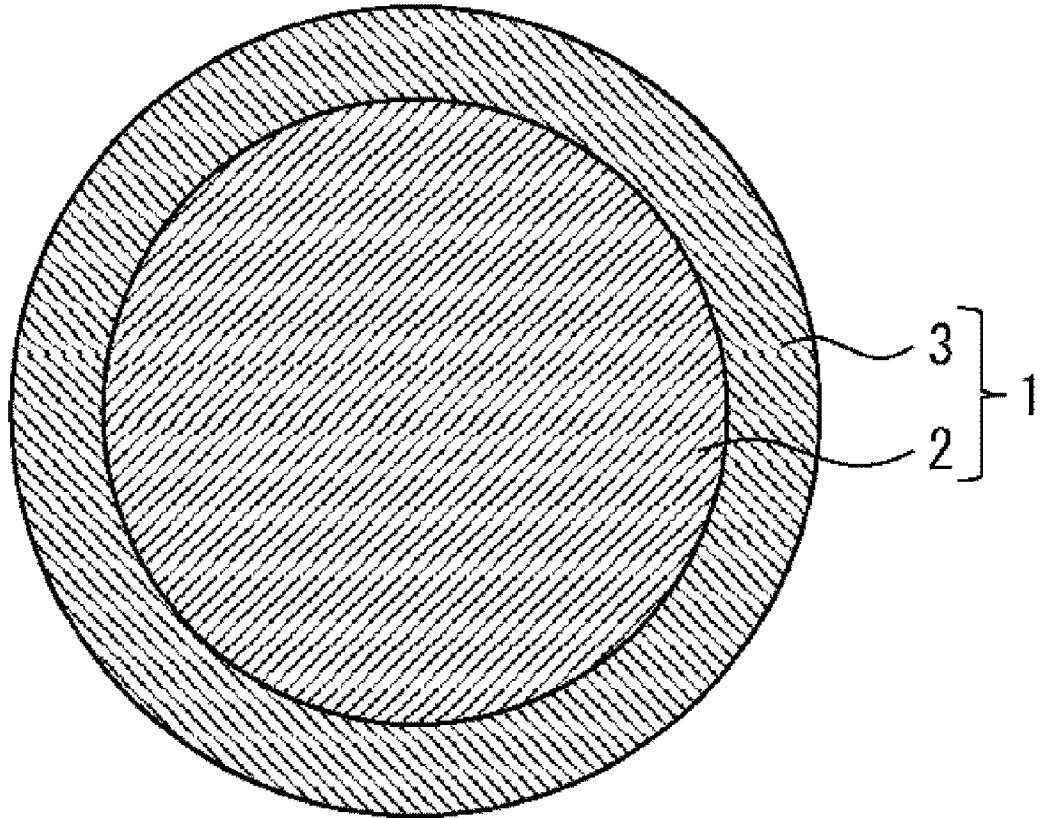
[請求項13]

接合物と被接合物との間で間隔を確保する核と、当該核を被覆するSnまたはSnを主成分とするはんだ合金から構成される被覆層とを備えたはんだ材料を、温度が25℃、湿度が40%の室内にて150℃に設定された恒温槽で72時間、加熱する工程と、

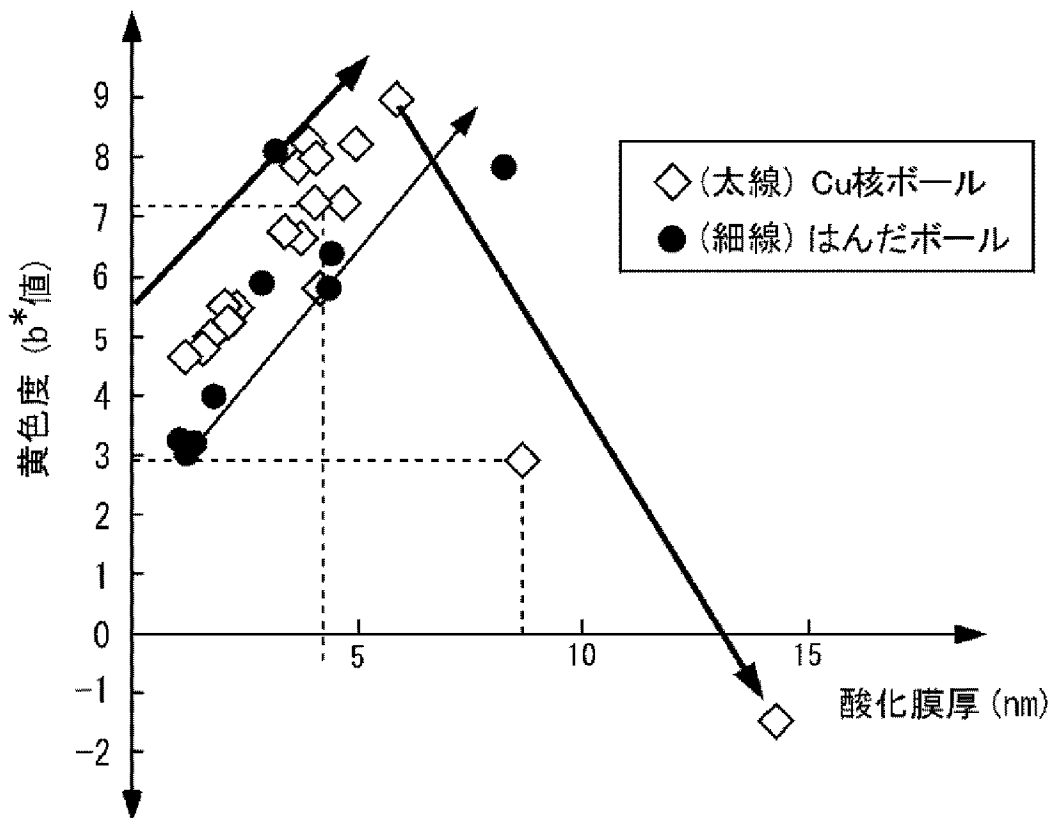
前記工程において加熱した前記はんだ材料のL*a*b*表色系における明度が62.5以上となるはんだ材料を取得する工程と、

を有することを特徴とするはんだ材料の検査方法。

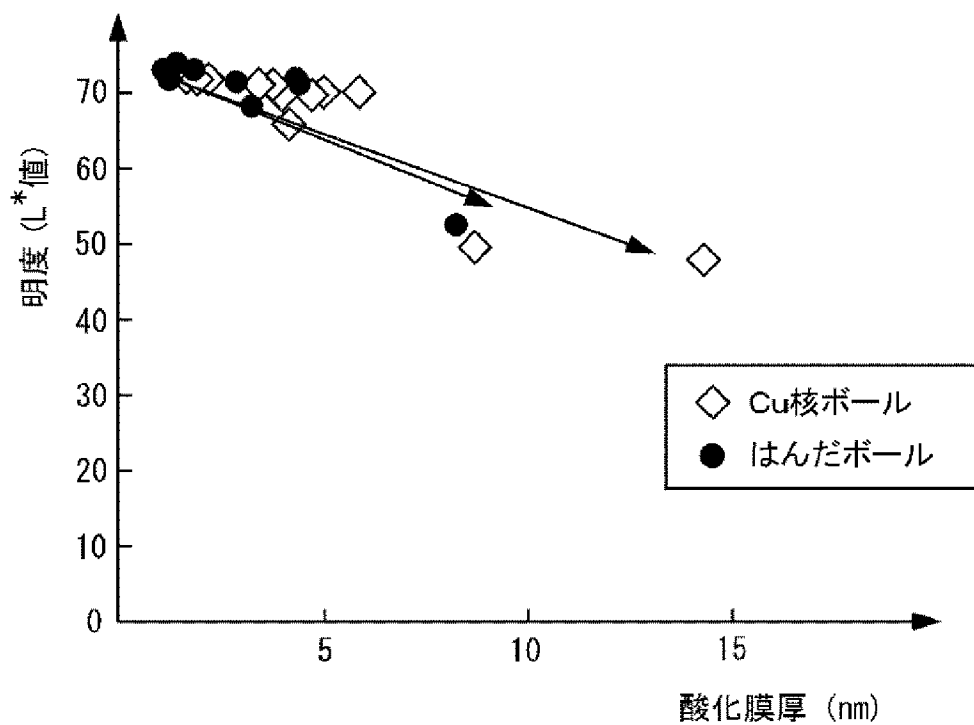
[図1]



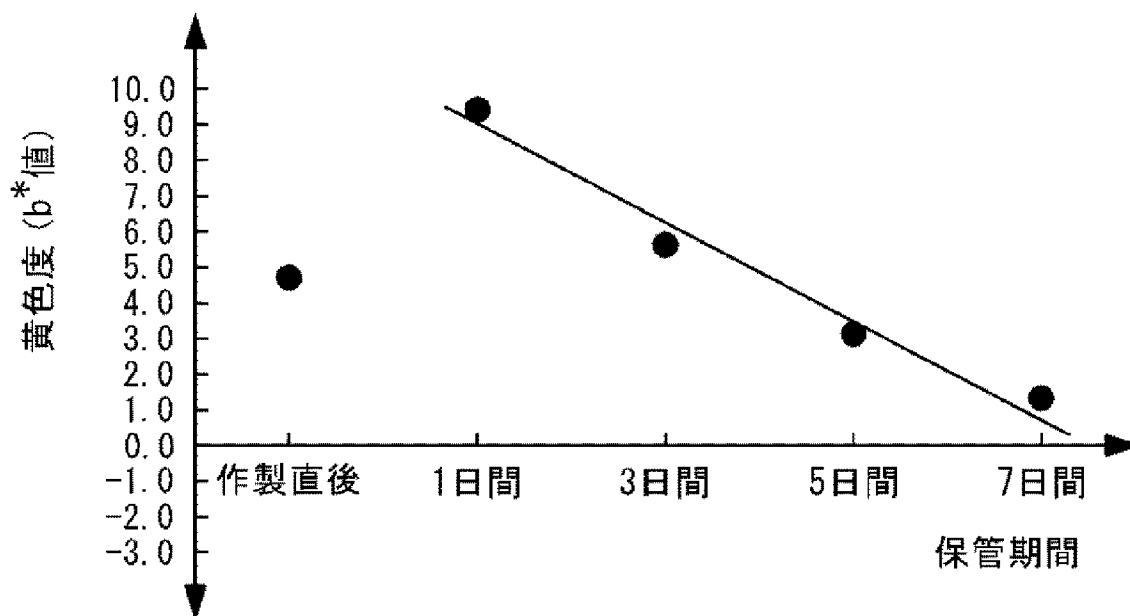
[図2]



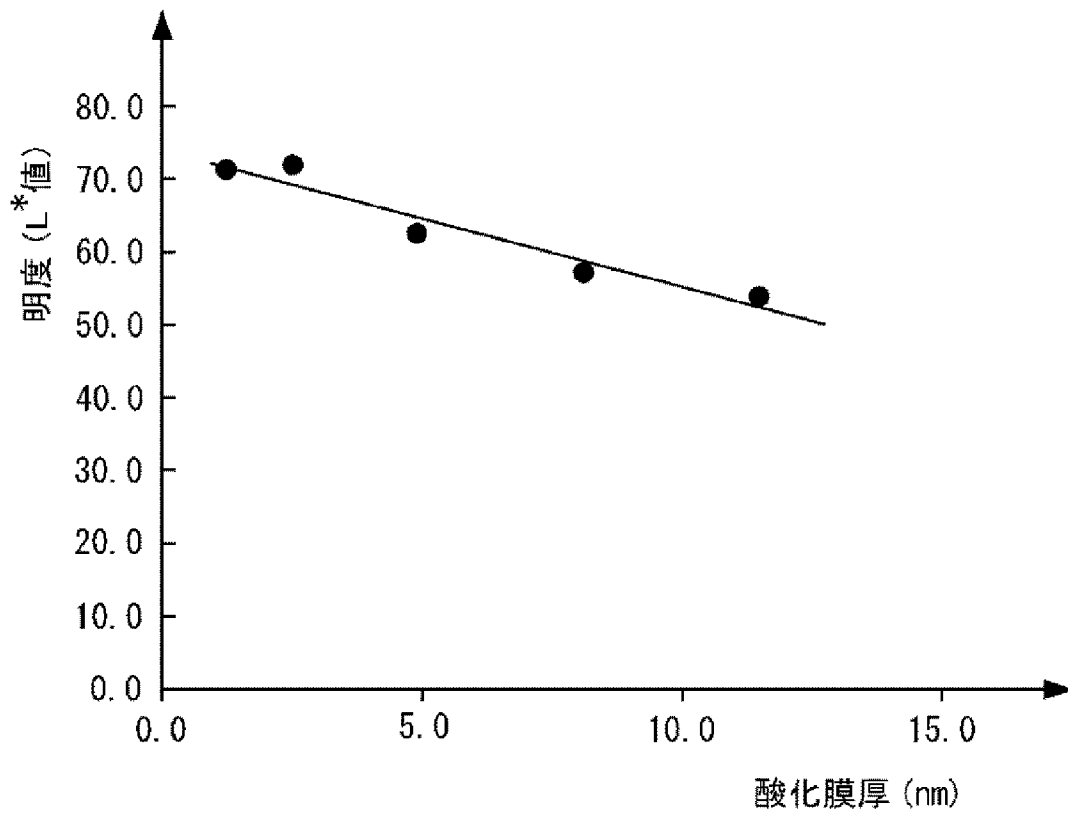
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/068673

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B23K35/26(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B22F1/02(2006.01)i, H01L21/60(2006.01)i, H05K3/34(2006.01)i, C22C13/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B23K35/26, B22F1/00, B22F1/02, H01L21/60, H05K3/34, C22C13/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2016</i>
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2016</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2016</i>

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<i>JP 5590259 B1 (Senju Metal Industry Co., Ltd.), 17 September 2014 (17.09.2014), & US 2015/0209912 A1 & EP 2918706 A1 & CN 104801879 A & KR 10-2015-0089957 A</i>	1-13
A	<i>WO 2009/090776 A1 (Horizon Technology Laboratory Co., Ltd.), 23 July 2009 (23.07.2009), & JP 4389112 B2</i>	1-13
A	<i>WO 2012/118202 A1 (Central Glass Co., Ltd.), 07 September 2012 (07.09.2012), & US 2013/0333929 A1 & EP 2683033 A1</i>	1-13
A	<i>JP 5585751 B1 (Senju Metal Industry Co., Ltd.), 10 September 2014 (10.09.2014), & WO 2015/118611 A1 & TW 201540394 A</i>	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 28 July 2016 (28.07.16)	Date of mailing of the international search report 09 August 2016 (09.08.16)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/068673

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/109052 A1 (Senju Metal Industry Co., Ltd.), 17 July 2014 (17.07.2014), & US 2015/0336216 A1 & EP 2944400 A1 & KR 10-2015-0097808 A & CN 104994974 A	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B23K35/26(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B22F1/02(2006.01)i, H01L21/60(2006.01)i, H05K3/34(2006.01)i, C22C13/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B23K35/26, B22F1/00, B22F1/02, H01L21/60, H05K3/34, C22C13/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 5590259 B1 (千住金属工業株式会社) 2014.09.17, & US 2015/0209912 A1 & EP 2918706 A1 & CN 104801879 A & KR 10-2015-0089957 A	1-13
A	WO 2009/090776 A1 (ホライゾン技術研究所株式会社) 2009.07.23, & JP 4389112 B2	1-13
A	WO 2012/118202 A1 (セントラル硝子株式会社) 2012.09.07, & US 2013/0333929 A1 & EP 2683033 A1	1-13

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28.07.2016

国際調査報告の発送日

09.08.2016

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

川村 裕二

4K

3349

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 5585751 B1 (千住金属工業株式会社) 2014. 09. 10, & WO 2015/118611 A1 & TW 201540394 A	1-13
A	WO 2014/109052 A1 (千住金属工業株式会社) 2014. 07. 17, & US 2015/0336216 A1 & EP 2944400 A1 & KR 10-2015-0097808 A & CN 104994974 A	1-13