



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107848076 A

(43)申请公布日 2018.03.27

(21)申请号 201680040706.8

(74)专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司
72003

(22)申请日 2016.07.07

代理人 李英艳 张永康

(30)优先权数据

2015-147436 2015.07.27 JP

2015-212063 2015.10.28 JP

(51)Int.Cl.

B23K 35/14(2006.01)

B23K 35/26(2006.01)

B23K 35/28(2006.01)

B23K 35/40(2006.01)

C22C 11/00(2006.01)

C22C 13/00(2006.01)

C22C 18/04(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.01.10

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2016/070135 2016.07.07

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/018155 JA 2017.02.02

(71)申请人 住友金属矿山株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 小林宏 宫内恭子 山边秀敏

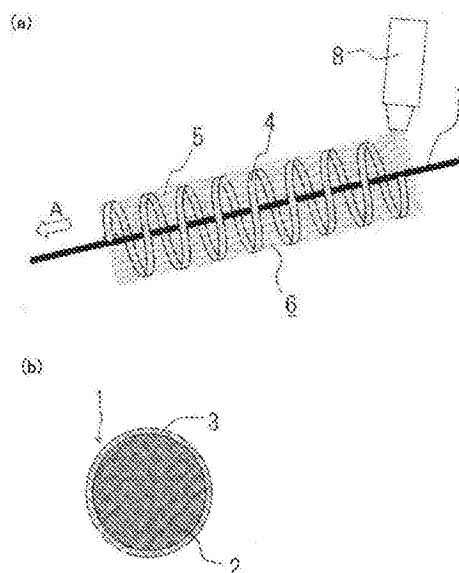
权利要求书2页 说明书22页 附图2页

(54)发明名称

包覆焊料线及其制造方法

(57)摘要

通过工业规模的制造而提供一种包覆焊料线,该包覆焊料线通过一次的处理将致密的包覆膜均匀地形成于焊料线的整个表面上,由此能够在长期保管时及熔融时防止表面的氧化,并且润湿扩展性、接合性优异。将在大气压下经等离子体化的反应气体与借助载气导入的有机磷化合物混合,使有机磷化合物自由基化,形成由螺旋状的气流划定的、均匀地分散有自由基化有机磷化合物的反应区域,在该反应区域内使自由基化有机磷化合物与焊料线表面的金属反应,在焊料线表面形成厚度为1nm~100nm的、主要含有含磷化合物的包覆膜。



1. 一种包覆焊料线, 其中, 具备:

焊料线; 以及

形成于该焊料线的表面的包覆膜, 该包覆膜含有含磷化合物, 具有1nm~100nm的范围的厚度。

2. 如权利要求1所述的包覆焊料线, 其中,

所述包覆膜的厚度的最大值与最小值的差为2.5nm以下。

3. 如权利要求1或2所述的包覆焊料线, 其中,

将使用所述包覆焊料线、以接合温度340℃~350℃进行接合而得到的接合焊料的在俯视下的最大直径设为X、将与该最大直径X的伸长方向正交的方向的直径设为Y、将该接合焊料的高度设为Z时, 将通过式 $((X+Y)/2)/Z$ 求出的纵横比设为 A_c , 此外, 对于与所述焊料线具有相同的组成且未包覆的焊料线, 将与所述包覆焊料线同样地求出的纵横比设为 A_n , 此时, 所述包覆焊料线的纵横比 A_c 相对于所述未包覆的焊料线的纵横比 A_n 的比、即 A_c/A_n 为1.6~3.0的范围。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的包覆焊料线, 其中,

所述焊料线由含有选自由Sn、Ag、Cu、In、Te和P组成的组中的一种以上的第二元素、以及80质量%以上的Pb的焊料合金构成, 该焊料合金中, Pb和第二元素的含量的总计为95质量%以上。

5. 如权利要求1~3中任一项所述的包覆焊料线, 其中,

所述焊料线由含有选自由Ag、Sb、Cu、Ni、Ge和P组成的组中的一种以上的第二元素、以及80质量%以上的Sn的焊料合金构成, 该焊料合金中, Sn和第二元素的含量的总计为95质量%以上。

6. 如权利要求1~3中任一项所述的包覆焊料线, 其中,

所述焊料线由含有选自由Ag、Ge和P组成的组中的一种以上的第三元素、90质量%以上的Zn、以及2.0质量%以上且9.0质量%以下的Al的焊料合金构成, 该焊料合金中, 在含有Ag的情况下, Ag的含量为0.1质量%以上且4.0质量%以下; 在含有Ge的情况下, Ge的含量为0.01质量%以上且2.00质量%以下; 在含有P的情况下, P的含量为0.5000质量%以下。

7. 一种包覆焊料线的制造方法, 其中, 包括:

自由基化工序, 将在大气压下经等离子体化的反应气体与借助载气导入的有机磷化合物混合, 将该有机磷化合物自由基化, 形成自由基化有机磷化合物;

反应区域形成工序, 形成由螺旋状的气流划定的、均匀地分散有所述自由基化有机磷化合物的反应区域; 以及

包覆工序, 在所述反应区域内输送焊料线, 使所述自由基化有机磷化合物与该焊料线表面的金属反应, 从而在该焊料线表面形成厚度为1nm~100nm的含有含磷化合物的包覆膜。

8. 如权利要求7所述的包覆焊料线的制造方法, 其中,

在所述反应区域形成工序中, 通过将所述自由基化有机磷化合物混合在预先导入的螺旋状的气流中, 形成所述反应区域。

9. 如权利要求7或8所述的包覆焊料线的制造方法, 其中, 所述螺旋状的气流由选自氩、氦、氮、氧及空气的组中的至少一种形成。

10. 如权利要求7~9中任一项所述的包覆焊料线的制造方法,其中,
作为所述有机磷化合物,使用选自磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三戊酯、磷酸氢双(2-乙基己基)酯、磷酸三苯酯、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三丁酯、亚磷酸三戊酯、亚磷酸氢双(2-壬基苯基)酯、亚磷酸三苯酯中的至少一种。
11. 如权利要求7~10中任一项所述的包覆焊料线的制造方法,其中,
作为所述反应气体,使用选自氩、氦、氮、氧及空气的组中的至少一种。
12. 如权利要求7~11中任一项所述的包覆焊料线的制造方法,其中,
作为所述载气,使用选自氩、氦及氮中的至少一种。
13. 如权利要求7~12中任一项所述的包覆焊料线的制造方法,其中,
在所述自由基化工序中,通过大气压等离子体聚合处理装置,将所述有机磷化合物自由基化。
14. 如权利要求7~13中任一项所述的包覆焊料线的制造方法,其中,
在所述自由基化工序中,相对于所述焊料线1m,将所述有机磷化合物的导入量设为0.005g~0.560g。
15. 如权利要求7~14中任一项所述的包覆焊料线的制造方法,其中,
将所述包覆工序中的所述焊料线的输送速度设为1m/分钟~100m/分钟。

包覆焊料线及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制造半导体装置时使用的包覆焊料线及其制造方法。

背景技术

[0002] 在半导体元件接合基板、半导体装置等的制造中,在将金属材料彼此接合的情况下、或者将半导体元件等电子部件接合到印刷电路基板的情况下,通常采用焊接。在焊接中所使用的焊料材料能成型为线、带、片、预成型材料(冲裁材料)、球、细粉末等各种形状。

[0003] 焊料材料在氧的存在下容易氧化,在保管中会在其表面形成氧化膜。特别是在制造焊料材料后经过长时间后使用的情况下,氧化进行,该氧化膜变厚,因此会导致焊料材料的润湿扩展性、接合性的降低、或空隙(void)的产生等接合缺陷。而且,焊料材料在使用时在高温条件下熔融,因此,氧化膜进一步变厚。如果这样形成的较厚的氧化膜存在于接合界面,则会引起导通不良、接合性降低这样的问题。

[0004] 作为防止金属材料、合金材料氧化的技术,已知通过表面处理形成包覆膜的方法。特别是,由于使用了大气压等离子体化学气相沉淀法(Chemical Vapor Deposition, CVD)的表面处理的成本较低,能够形成致密的包覆膜,因此,不仅抗氧化效果好,而且成膜材料不会扩散到室内,安全性也优异,所以受到了关注。

[0005] 例如,日本特表2004-510571号公报中公开了如下方法:将由有机硅化合物形成的喷雾液体涂层形成材料导入至大气压等离子体放电中,并将金属等的基板曝露于该喷雾涂层形成材料中,由此,在基板的表面形成由聚二甲基硅氧烷等构成的涂层(包覆膜)。

[0006] 然而,在该方法中,同时进行反应气体的等离子体化和微粒化的喷雾涂层形成材料的活化,因此,喷雾涂层形成材料的活化变得不均匀,难以在基板的整个表面均匀地形成致密的包覆膜。另外,该方法不是意在防止焊料材料表面的氧化,因此,关于包覆膜在焊料材料熔融时的状态、由包覆膜的存在导致的对润湿扩展性及接合性的影响,没做任何考虑。

[0007] 相对于此,日本特开2014-195831号公报中公开了一种包覆焊料材料的制造方法,所述方法通过将有机硅化合物与载气一同在大气压条件下的等离子体气体中混合喷雾,使有机硅化合物自由基化,在使自由基化有机硅化合物聚合的同时使其与存在于焊料材料的表面的金属反应,从而形成厚度为4nm~200nm的由聚硅氧烷形成的包覆膜。根据该方法,能够使有机硅化合物瞬间自由基化,因此,在保持有机硅化合物的基本骨架的状态下,能够在焊料材料的整个表面均匀地形成致密的包覆膜。因此,该方法中,能够不损害焊料材料的润湿扩展性及接合性而在长期保管时及熔融时防止氧化的进行。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特表2004-510571号公报;

[0011] 专利文献2:日本特开2014-195831号公报。

发明内容

[0012] 发明所要解决的问题

[0013] 但是,在将日本特开2014-195831号公报所记载的方法直接应用于工业规模的制造时,在包覆膜整体的厚度的均匀性方面,还有改善的余地。另外,对于包覆焊料线,也要求进一步改善其润湿扩展性、接合性。

[0014] 因此,本发明的目的在于,通过工业规模的制造更高效地提供一种包覆焊料线,该包覆焊料线通过一次的处理将致密的包覆膜均匀地形成于焊料线的整个表面上,由此能够在长期保管时及熔融时防止表面的氧化,并且润湿扩展性、接合性相较于以往更优异。

[0015] 解决问题的技术方案

[0016] 本发明的包覆焊料线的特征在于,其具备焊料线以及包覆膜,该包覆膜形成于所述焊料线的表面,并含有作为主要成分的含磷化合物,并且具有1nm~100nm的范围的厚度。

[0017] 所述包覆膜的厚度优选为3nm~80nm的范围,更优选为5nm~50nm的范围。

[0018] 所述包覆膜的厚度的最大值与最小值的差优选为2.5nm以下,更优选为2.0nm以下,进一步优选为1.5nm以下。

[0019] 将使用所述包覆焊料线、以接合温度340℃~350℃进行接合而得到的接合焊料的在俯视下的最大直径设为X、将与该最大直径X的伸长方向正交的方向的直径设为Y、将该接合焊料的高度设为Z时,将通过式 $(X+Y)/2/Z$ 求出的纵横比设为 A_c ,此外,对于与所述焊料线具有相同的组成且未包覆的焊料线,将与所述包覆焊料线同样地求出的纵横比设为 A_n ,此时,能够使用所述包覆焊料线的纵横比 A_c 相对于所述未包覆的焊料线的纵横比 A_n 的比 (A_c/A_n) ,作为表示本发明的包覆焊料线的特性的指标。而且,作为本发明的包覆焊料线的特征,可举出:所述比 (A_c/A_n) 为1.6~3.0的范围,相对于所述未包覆的焊料线表现出极高的润湿扩展性。

[0020] 该比 (A_c/A_n) 优选为1.7~2.8的范围,更优选为1.8~2.5的范围。

[0021] 本发明能任意地应用于各种组成的焊料线,特别是,本发明优选应用于由含有80质量%以上的Pb、以及选自由Sn、Ag、Cu、In、Te及P组成的组中的一种以上的第二元素的焊料合金构成的焊料线,该焊料合金中,Pb和第二元素的含量的总计为95质量%以上。

[0022] 或者,本发明优选应用于由含有80质量%以上的Sn、以及选自由Ag、Sb、Cu、Ni、Ge及P组成的组中的一种以上的第二元素的焊料合金构成的焊料线,在该焊料合金中,Sn和第二元素的含量的总计为95质量%以上。

[0023] 或者,本发明优选应用于由含有90质量%以上的Zn、2.0质量%以上且9.0质量%以下的Al、以及选自由Ag、Ge及P组成的组中的一种以上的第三元素的焊料合金构成的焊料线,该焊料合金中,在含有Ag的情况下,Ag的含量为0.1质量%以上且4.0质量%以下;在含有Ge的情况下,Ge的含量为0.01质量%以上且2.00质量%以下;在含有P的情况下,P的含量为0.5000质量%以下。

[0024] 本发明的包覆焊料线的制造方法的特征在于,其包括:

[0025] 自由基化工序,将在大气压下经等离子体化的反应气体与借助载气导入的有机磷化合物混合,将该有机磷化合物自由基化,形成自由基化有机磷化合物;

[0026] 反应区域形成工序,形成由螺旋状的气流划定的、均匀地分散有所述自由基化有机磷化合物的反应区域;以及

[0027] 包覆工序,在所述反应区域内输送焊料线,使所述自由基化有机磷化合物与所述

焊料线表面的金属反应,从而在该焊料线表面形成厚度为1nm~100nm的包覆膜,该包覆膜含有作为主要成分的含磷化合物。

[0028] 在所述反应区域形成工序中,优选的是,通过将所述自由基化有机磷化合物混合在预先导入的螺旋状的气流中,形成所述反应区域。在该情况下,能够通过选自氩、氦、氮、氧及空气的组中的至少一种形成所述螺旋状的气流。

[0029] 作为所述有机磷化合物,能够使用选自磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三戊酯、磷酸氢双(2-乙基己基)酯、磷酸三苯酯、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三丁酯、亚磷酸三戊酯、亚磷酸氢双(2-壬基苯基)酯、亚磷酸三苯酯中的至少一种。

[0030] 作为所述反应气体,能够使用选自氩、氦、氮、氧及空气的组中的至少一种。另外,作为所述载气,能够使用选自氩、氦及氮中的至少一种。

[0031] 在所述自由基化工序中,优选的是,通过大气压等离子体聚合处理装置,将所述有机磷化合物自由基化。

[0032] 在所述自由基化工序中,优选的是,相对于所述焊料线1m,将所述有机磷化合物的导入量设为0.005g~0.560g的范围。需要说明的是,更优选将该有机磷化合物的导入量设为0.016g~0.450g的范围,进一步优选设为0.028g~0.280g的范围。

[0033] 另外,优选将所述包覆工序中的所述焊料线的输送速度设为1m/分钟~100m/分钟,更优选设为5m/分钟~80m/分钟,进一步优选设为10m/分钟~50m/分钟。

[0034] 发明效果

[0035] 根据本发明,提供一种包覆焊料线,含有作为主要成分的含磷化合物的致密的包覆膜均匀地形成于焊料线的整个表面。通过使用该包覆焊料线,在长期保管时及熔融时,能够有效防止焊料线表面的氧化及接合焊料的表面的氧化这两者。

[0036] 进而,本发明的包覆焊料线采用含磷化合物作为包覆膜的主要成分,由此,与现有的未包覆的焊料线或具备由聚硅氧烷构成的包覆膜的焊料线相比,表现出更优异的润湿扩展性、接合性。

[0037] 而且,根据本发明的包覆焊料线的制造方法,通过一次的处理即能高效地获得这种包覆焊料线。

[0038] 因此,本发明在工业上的意义极大。

附图说明

[0039] 图1(a)是用于说明本发明的包覆焊料线的制造方法的概略立体图,以及,图1(b)是通过该制造方法得到的包覆焊料线的剖视图。

[0040] 图2(a-1)~(c-1)是用于根据每个阶段说明现有的包覆焊料线的制造方法的概略立体图,以及图2(a-2)~(c-2)是所述各个阶段的包覆焊料线的剖视图。

具体实施方式

[0041] 在将日本特开2014-195831号公报中公开的方法应用于工业规模的制造中而包覆长条焊料线的整个表面的情况下,如图2所示,需要对作为基材的焊料线2进行多次(图示的例子中为3次)包覆处理。即:

[0042] (a)在将能防止输送中的焊料线2扭转的输送夹具7固定成面7a为底面侧的状态

下,在将焊料线2向箭头A的方向输送的同时,从喷嘴8喷雾自由基化的有机硅化合物5,形成包覆膜3a(参照图2(a-1)),

[0043] (b)接着,使输送夹具7旋转 120° 以使面7b成为底面侧后,与工序(a)同样地形成包覆膜3b(参照图2(b-1)),

[0044] (3)最后,使输送夹具7进一步旋转 120° 以使面7c成为底面侧后,与工序(a)和工序(b)同样地形成包覆膜3c(参照图2(c-1))。

[0045] 如此地,在将日本特开2014-195831号公报所公开的技术应用于工业规模的制造的情况下,需要进行3次包覆工序,因此,存在包覆焊料线的生产率不充分的问题。另外,如图2(c-2)所示,在最终得到的包覆焊料线中,在包覆膜3a~3c的边界产生包覆较薄的部分,因此,也存在包覆膜整体上的厚度的均匀性也不充分的问题。

[0046] 进而,在日本特开2014-195831号公报所公开的技术中,作为包覆膜的材料,使用聚硅氧烷。使用了聚硅氧烷的包覆膜与以往的未包覆的焊料线相比,不仅具有在长期保管时及熔融时防止焊料线的氧化的进行的功能,而且对焊料线赋予与以往相同的润湿扩展性及接合性。但是,虽然对焊料线要求进一步改善润湿扩展性及接合性,但具备使用了聚硅氧烷的包覆膜的包覆焊料线不能充分应对这种要求。

[0047] 本发明人等对上述课题反复进行了探讨,其结果得到了下述发现:作为包覆膜的材料,使用含磷化合物来代替聚硅氧烷,由此,观察到焊料线的润湿扩展性及接合性的进一步改善。

[0048] 另外,还得到了下述发现:在形成包覆膜时,将作为包覆膜的材料有机磷化合物预先自由基化,形成均匀分散有已自由基化的有机磷化合物的反应区域,在该反应区域内输送焊料线,通过使已自由基化的有机磷化合物与焊料线表面的金属反应,通过一次的处理即能够形成极其均匀且致密的包覆膜。

[0049] 本发明是基于这些发现而完成的。以下,分为“1. 包覆焊料线”、“2. 包覆焊料线的制造方法”、以及“3. 利用包覆焊料线进行的芯片接合方法”对本发明进行详细说明。需要说明的是,本发明的包覆焊料线不受作为基材使用的焊料线的直径的限制,下面,举例说明将通常使用的直径为0.3mm~1.0mm的焊料线作为基材使用的情况。

[0050] 1. 包覆焊料线

[0051] 本发明的包覆焊料线具备焊料线、以及形成于焊料线的表面的含有含磷化合物的包覆膜。该包覆膜具有1nm~100nm的范围的厚度。

[0052] (1) 焊料线

[0053] 在本发明中,焊料线的组成是任意的,能够将本发明应用于具有各种组成的焊料线。但是,在使用具有以下组成的焊料线作为焊料线的情况下,本发明的效果得以适宜地发挥。需要说明的是,焊料线的组成能够通过电感耦合等离子体(Inductively Coupled Plasma, ICP)发光光谱分析法求出。

[0054] a) Pb系焊料线

[0055] Pb系焊料线由以铅(Pb)为主要成分且含有选自锡(Sn)、银(Ag)、铜(Cu)、铟(In)、碲(Te)及磷(P)组成的组中的一种以上的第二元素的焊料合金构成。需要说明的是,以Pb为主要成分是指Pb的含量相对于整个焊料合金为80质量%以上。

[0056] 这种Pb系焊料线的通用性极高,以往被用于各种用途。近年来,虽然考虑到其对人

体、环境的影响而限制了Pb的使用,但是,由于其通用性、容易使用性,所以目前在功率器件的接合等一部分用途中也一直作为高温焊料使用。

[0057] 在Pb系焊料线中,Pb和第二元素的含量总计为95质量%以上,总计优选为97质量%以上。Pb和第二元素的含量总计小于95质量%时,难以得到上述特性。

[0058] 需要说明的是,Pb的含量优选为80质量%以上且小于98质量%,更优选为85质量%以上且小于98质量%。另外,第二元素的含量优选为2质量%以上且小于15质量%,更优选为2质量%以上且小于12质量%。

[0059] 另外,在Pb系焊料线中,根据其用途、目的,也可以含有除Pb及第二元素以外的元素(第三元素)。作为这种第三元素,能够举出镍(Ni)、锗(Ge)、钴(Co)、锑(Sb)、铋(Bi)等。第三元素的含量优选为5.0质量%以下,更优选为4.5质量%以下。如果第三元素的含量大于5.0质量%,则由于Pb及第二元素的含量的关系,有时不能得到所期望的特性。

[0060] b) Sn系焊料线

[0061] Sn系焊料线由以Sn为主要成分且含有选自Ag、Sb、Cu、Ni、Ge及P组成的组中的一种以上的第二元素的焊料合金构成。需要说明的是,以Sn为主要成分是指Sn的含量相对于整个焊料合金为80质量%以上。

[0062] 这种Sn系焊料线的熔点低,能够优选用于半导体装置等用途,作为所谓的“无铅焊料”使用。此处,无铅是指,完全不含有铅、或者即使作为不可避免的杂质含有的情况下,其含量也小于0.01质量%。

[0063] 在Sn系焊料线中,Sn和第二元素的含量总计为95质量%以上,优选总计为97质量%以上。如果Sn和第二元素的含量总计小于95质量%,则不能得到上述特性。

[0064] 需要说明的是,Sn的含量优选为80质量%以上且小于98质量%,更优选为90质量%以上且小于98质量%。第二元素的含量优选为1质量%以上且小于10质量%,更优选为2质量%以上且小于7质量%。

[0065] 另外,在Sn系焊料线中,根据其用途、目的,也可以含有除Sn和第二元素以外的元素(第三元素)。作为第三元素,能够举出In、Co、Bi等。第三元素的含量优选为5.0质量%以下,更优选为3.0质量%以下。如果第三元素的含量大于5.0质量%,则由于Sn及第二元素的含量的关系,不能得到所期望的特性。

[0066] c) Zn系焊料线

[0067] Zn系焊料线由下述焊料合金构成,该焊料合金含有90质量%以上的锌(Zn)、2.0质量%以上且9.0质量%以下的铝(Al)、以及选自Ag、Ge及P组成的组中的一种以上的第三元素,在含有Ag的情况下,Ag的含量为0.1质量%以上且4.0质量%以下,在含有Ge的情况下,Ge的含量为0.01质量%以上且2.00质量%以下,在含有P的情况下,P的含量为0.5000质量%以下。

[0068] 这种Zn系焊料线的熔点高,能够优选用于特别是功率器件等半导体零件等用途,作为所谓的“高温用无铅焊料”使用。在此,无铅是指,完全不含有铅、或者即使作为不可避免的杂质含有的情况下,其含量也小于0.01质量%。

[0069] 在本发明的Zn系焊料线中,Zn含量为90质量%以上,Al含量为2.0质量%以上且9.0质量%以下,设为该组成范围的理由如下。Zn和Al能够生成Al的含量为5.0质量%时成为共晶点的共晶合金,能够形成柔软性、加工性优异的焊料合金。进而,Zn-Al焊料合金的共

晶点温度为381℃,因此,Zn-Al焊料合金具有适于高温用途、特别是SiC等的接合的熔点。虽然已存在这种优异的Zn-Al焊料合金,但是,为了进一步改善、调整各种特性,能够使本发明的Zn-Al焊料合金中含有选自Ag、Ge及P组成的组中的一种以上。

[0070] 对Ag而言,由镀覆于基板上可知,其反应性优异,因此,更好地在Cu、Ni等的接合面润湿扩散。而且,由于在合金中能够大量固溶O,所以润湿性提高效果非常高。因此,主要在想要改善润湿性、接合性的情况下含有Ag。Ag的含量为0.1质量%以上且4.0质量%以下。当Ag的含量小于0.1质量%时,其含量过少而实质上未表现出其添加带来的效果。另一方面,当Ag含量大于4.0质量%时,其含量过多则会生成超出允许的金属化合物、或者产生分熔(溶け別れ)现象,因此不优选。

[0071] 另外,通过含有Ge而得到的效果主要是润湿性的提高。但是,Ge的润湿性提高效果的机制与Ag的情况不同。合金构成元素中,Ge因为比重轻,所以在熔融的焊料中容易存在于表面附近。此时,因为存在于焊料的表面附近的Ge成为母相,所以抑制容易氧化的Al及Zn的氧化。根据该原理,通过添加Ge,在接合时,润湿性提高。进而,即使在焊料合金的保管状态下,Ge也具有抑制母相的氧化、防止焊料的氧化的进行的效果。这种具有优异的效果的Ge的含量为0.01质量%以上且2.00质量%以下。Ge的含量小于0.01质量%时,其含量过少而实质上未表现出其添加带来的效果。另一方面,Ge的含量大于2.00质量%时,含有Ge的相的脆性变得显著,会使焊料合金的加工性、应力缓和性降低,因此不优选。

[0072] 在本发明的焊料合金含有P的情况下,P的含量优选为0.500质量%以下。P因为还原性非常强,所以只要含有微量,即能得到润湿性提高的效果,但是,即使含有大于0.500质量%的量,润湿性提高的效果也基本不变,而过量地含有P可能会产生大量的P、含有P的氧化物的气体,使焊料中的空隙率升高,或者可能导致P形成脆弱的相而偏析,使焊料接合部脆化,使接合可靠性降低。

[0073] (2) 包覆膜

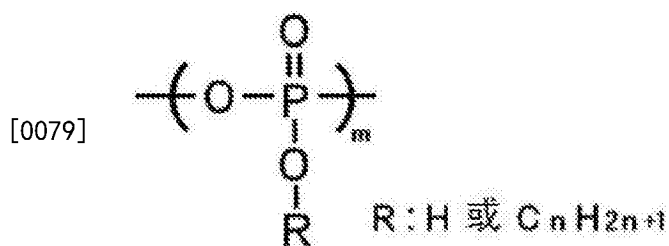
[0074] a) 结构成分

[0075] 本发明的包覆膜主要由含磷化合物构成。在此,含磷化合物是指结构中含有P的聚合物。

[0076] 本发明中,作为含磷化合物的含有P的聚合物的种类是任意的,但从防止焊料线表面的氧化进行的观点、以及进一步提高与基材接合时的润湿扩展性及接合性的观点出发,其主要成分优选为下式所示的多聚磷酸、多聚磷酸酯、多聚磷酸盐、以及它们的三维交联体。

[0077] 由这种主要含有P的聚合物构成的包覆膜具备高致密性,由此,能够对焊料线赋予优异的耐氧化性。另外,在与基材接合时,通过P的还原作用,并且由于P具备氧化而成为气体蒸发、不会残留于接合部的这种性质,因此,能够进一步提高基于焊料的接合部的润湿扩展性、接合性。

[0078] [化学式1]



[0080] 本发明的包覆膜主要由含磷化合物构成。但是,在本发明中,如后所述,由于将大气压等离子体聚合法应用于包覆膜的形成中,所以在大气压等离子体聚合法的性质上,在包覆膜中,除了作为主成分的含磷化合物以外,有时还含有碳成分、烃等。另外,除了含磷化合物以外,还能含有抗氧化剂、导电性微粒、偶联剂等任意添加成分。

[0081] 需要说明的是,包覆膜中的除含磷化合物以外的成分的含量优选为10质量%以下,更优选为5质量%以下。

[0082] b) 厚度

[0083] 包覆膜的厚度被控制为1nm~100nm,优选控制为3nm~80nm,更优选控制为5nm~50nm。当包覆膜的厚度小于1nm时,不能充分抑制焊料线表面的氧化的进行,有时产生润湿扩展性、接合性的降低、空隙(void)产生这样的问题。另一方面,如果包覆膜的厚度大于100nm,则虽然能够抑制焊料线表面的氧化的进行,但是,因包覆膜的影响,有时润湿扩展性、接合性降低、产生空隙(void)。

[0084] 需要说明的是,包覆膜的厚度能够通过以下方法求出:将包覆焊料线在周向的3处以上的位置沿长度方向切断,在此基础上,通过透射型电子显微镜(TEM)观察各截面,从而求出。

[0085] c) 厚度的均匀性

[0086] 该包覆膜的厚度的均匀性也优异。具体而言,对本发明的包覆焊料线而言,能够在整个包覆焊料线(长度方向及周向)上将包覆膜的厚度(径向尺寸)的最大值和最小值的差控制在2.5nm以内、优选为2.0nm以内、更优选为1.5nm以内。因此,本发明的包覆焊料线能够使耐氧化性、润湿扩展性、接合性等特性的偏差极小。

[0087] d) 特性

[0088] 构成本发明的包覆焊料线的包覆膜尽管极薄地形成,但能够与焊料线表面的金属牢固地结合,并且评价为厚度的均匀性也优异。因此,能够抑制氧化在焊料线表面的进行,由此,能够实现焊料线的润湿扩展性、接合性的提高,以及有效地抑制空隙(void)的产生。

[0089] 另外,由于包覆膜主要由含磷化合物构成,从而与由聚硅氧烷构成包覆膜的包覆焊料线相比,本发明的包覆焊料线的润湿扩展性进一步提高。

[0090] 特别是,在本发明中,使用该包覆焊料线,通过后述芯片接合而得到接合焊料,使用该接合焊料的真圆度和纵横比,来评价包覆焊料线的润湿扩展性。

[0091] 更具体而言,将芯片接合装置的加热器温度(接合温度)设为比焊料线的熔点高50℃以上的温度、即340℃~380℃,优选为340℃~350℃,在Cu基板等上,供给包覆焊料线,使包覆焊料线熔融,得到接合焊料。需要说明的是,作为比较对象,对于未包覆的焊料线,通过同样的芯片接合,也得到接合焊料。

[0092] 利用显微镜等观察机构,对于接合焊料的试样,测定出接合焊料在俯视下的直径最大的方向的长度,作为最大直径X。另外,测定出与该最大直径X的伸长方向正交的方向的

直径,作为直径Y。进而测定接合焊料的高度,作为高度Z。

[0093] 真圆度是根据有关各试样的测定值并通过式“ Y/X ”而得到的。关于未包覆的焊料线,在接合温度为 $360^{\circ}\text{C}\sim 380^{\circ}\text{C}$ 的条件下,真圆度为0.87以上,但在接合温度为 $340^{\circ}\text{C}\sim 350^{\circ}\text{C}$ 的条件下,真圆度急剧变差。相对于此,对于本发明的包覆焊料线而言,如果接合温度在 $340^{\circ}\text{C}\sim 380^{\circ}\text{C}$ 的范围内,则在任何条件下真圆度都为0.87以上,优选为0.88以上。

[0094] 纵横比是根据有关各试样的测定值并通过式“ $((X+Y)/2)/Z$ ”而得到的。

[0095] 关于未包覆的焊料线的纵横比 A_n ,在接合温度为 $360^{\circ}\text{C}\sim 380^{\circ}\text{C}$ 的条件下,该纵横比 A_n 为7.2~9.2左右的范围,但在接合温度为 $340^{\circ}\text{C}\sim 350^{\circ}\text{C}$ 的条件下,纵横比 A_n 变差,为2.8~4.5左右的范围。

[0096] 相对于此,关于本发明的包覆焊料线的纵横比 A_c ,在接合温度为 $360^{\circ}\text{C}\sim 380^{\circ}\text{C}$ 的条件下,所述纵横比 A_c 良好,为8.0~11.0左右的范围,而且,在接合温度为 $340^{\circ}\text{C}\sim 350^{\circ}\text{C}$ 的条件下也良好,为7.0~10.8程度的范围。即,本发明的包覆焊料线在高接合温度的条件下,润湿扩展性良好,即使在降低接合温度的情况下,也能够相对于Cu基板等基材保持良好的润湿性。因此,通过使用了本发明的包覆焊料线的芯片接合,能够稳定地形成表现出与以往同等或比以往优异的润湿扩展性、接合性的接合部。

[0097] 需要说明的是,本发明中,特别地,得到明确表现出与以往的焊料线的差异且以接合温度为 $340^{\circ}\text{C}\sim 350^{\circ}\text{C}$ 的接合焊料,并采用该情况下的本发明的包覆焊料线的纵横比 A_c 相对于对未包覆的焊料线求出的纵横比 A_n 的比 (A_c/A_n) ,作为表现所述润湿扩展性的指标。通过使用该比 (A_c/A_n) ,即使改变焊料线的组成、除接合温度以外的接合条件,也能够适当地评价润湿扩展性。

[0098] 本发明中,优选该比 (A_c/A_n) 在1.6~3.0的范围,更优选在1.7~2.8的范围,进一步优选在1.8~2.5的范围。在该比 (A_c/A_n) 小于1.6的情况下,不能认为相对于以往的焊料线而言充分地表现出优越性。另一方面,如果该比 (A_c/A_n) 大于3.0,则为接合异常,不能用作接合部。

[0099] 进而,构成本发明的包覆焊料线的包覆膜是无色透明的,并且如上所述,尽管极薄地形成,但厚度的均匀性优异,因此,几乎不会产生处理不均、污斑等外观不良。

[0100] 2. 包覆焊料线的制造方法

[0101] 本发明的包覆焊料线的制造方法包括:

[0102] (1) 自由基化工序,将在大气压下经等离子体化的反应气体与借助载气导入的有机磷化合物混合,将该有机磷化合物自由基化,形成自由基化有机磷化合物;

[0103] (2) 反应区域形成工序,形成由螺旋状的气流划定的、均匀地分散有所述自由基化有机磷化合物的反应区域;

[0104] (3) 包覆工序,在所述反应区域内输送焊料线,使所述自由基化有机磷化合物与该焊料线表面的金属反应,从而在焊料线表面形成厚度为 $1\text{nm}\sim 100\text{nm}$ 的含有作为主要成分的含磷化合物的包覆膜。

[0105] 通过这种制造方法,对于焊料线,进行一次处理就能够均匀地形成主要含有含磷化合物的致密的包覆膜,因此,能够显著提高其生产率。另外,该制造方法使用在常态下为液体的有机磷化合物作为包覆材料,并且通过干式方法形成包覆膜,因此,不仅容易处理,而且安全性也优异。

[0106] (1) 自由基化工序

[0107] 自由基化工序是指以下工序、即：将作为含磷化合物的材料的有机磷化合物借助载气导入，并将在大气压下经等离子体化的反应气体与有机磷化合物混合，将有机磷化合物自由基化，由此，形成自由基化有机磷化合物，所述含磷化合物的材料作为包覆膜的主要成分。

[0108] a) 大气压等离子体聚合处理

[0109] 等离子体聚合处理是一直以来广为人知的技术，但是，本发明中利用的大气压等离子体聚合处理是通过利用大气压等离子体进行反应颗粒的活化，从而使常态下不会进行的化学反应进行的技术。这种大气压等离子体聚合处理适于连续处理，因此生产率高，另外，由于不需要真空装置，因此具有处理成本低、能够简化装置构成的特征。

[0110] 作为大气压等离子体，能够列举电晕放电、电介质阻挡放电、RF放电、微波放电、电弧放电等，在本发明中，没有特别限制，能应用任意一种。因此，作为用于进行等离子体化的装置，只要能够在大气压条件下将反应气体等离子体化，就没有特别限制，能够使用公知的等离子体发生装置。需要说明的是，在本发明中，大气压包括大气压(1013.25hPa)及其附近的气压，也包括通常的大气压变化范围内的气压。

[0111] 其中，在本发明中，需要借助载气使有机磷化合物在预先经等离子体化的反应气体中混合喷雾。通过采用这种构成，能够将有机磷化合物瞬间自由基化，因此，能够在维持有机磷化合物的基本骨架的状态下，使主要构成包覆膜的含磷化合物均匀地形成于焊料线的整个表面。

[0112] 相对于此，在现有技术的利用大气压等离子体CVD法形成包覆膜的方法中，在将反应气体、载气以及包覆材料供给到装置内后，同时进行反应气体的等离子体化和包覆材料的自由基化，因此，包覆材料的自由基化变得不均匀。其结果，包覆膜不致密，而且也难以在焊料线的整个表面上均匀地形成包覆膜。

[0113] b) 等离子体化条件

[0114] 作为用于将反应气体等离子体化的条件，应根据使用的等离子体装置、作为目标的包覆膜的厚度等来适宜选择，但从高效地将有机磷化合物自由基化、形成高品质的包覆膜的观点出发，优选将发生器输出电压设为150V~350V，更优选设为200V~330V的范围。发生器输出电压小于150V时，由于不能将反应气体充分等离子体化，因此有时不能将烃充分自由基化。另一方面，如果发生器输出电压大于350V，则有时会产生装置破损这样的问题。

[0115] c) 反应气体

[0116] 作为反应气体，只要是容易等离子体化的气体，就没有特别限制，能够使用例如氩(Ar)、氦(He)、氮(N₂)、氧(O₂)、空气等。这些反应气体可以单独使用，也可以以规定的比例混合两种以上来使用。需要说明的是，从生产成本的观点出发，优选使用氮、氧或其混合气体，特别优选使用空气。

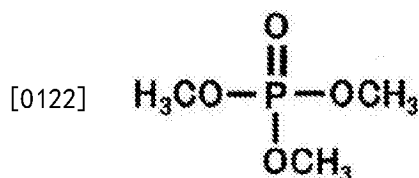
[0117] d) 载气

[0118] 作为载气，只要能够输送喷雾的有机磷化合物，就没有特别限制，能够使用例如氩(Ar)、氦(He)、氮(N₂)等。这些载气可以单独使用，也可以以规定的比例混合两种以上来使用。需要说明的是，从生产成本的观点出发，优选使用氮。

[0119] e) 有机磷化合物

[0120] 在本发明中,作为用于形成包覆膜的包覆材料,能够使用在常温条件下为液体的有机磷化合物。具体而言,能够使用选自磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三戊酯、磷酸氢双(2-乙基己基)酯、磷酸三苯酯、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三丁酯、亚磷酸三戊酯、亚磷酸氢双(2-壬基苯基)酯、以及亚磷酸三苯酯中的至少一种有机磷化合物。其中,由下述式表示的磷酸三甲酯的沸点为197℃,为无色且无臭的液体,在空气中表现出高稳定性,其处理容易,因此,能够在工业上优选使用。

[0121] [化学式2]



[0123] f) 有机磷化合物的导入量

[0124] 因形成包覆膜的焊料线的直径、焊料线的输送速度、等离子体化条件等而不同,但是,在将通常的焊料线(直径:0.3mm~1.0mm)作为对象的情况下,相对于焊料线1m,优选将有机磷化合物的导入量设为0.005g~0.560g,更优选设为0.016g~0.450g,进一步优选设为0.028g~0.280g。有机磷化合物相对于焊料线1m的导入量小于0.005g时,可能导致包覆膜的厚度为1nm以下、或者在厚度上产生偏差。另一方面,如果有机磷化合物相对于焊料线1m的导入量大于0.560g,则包覆膜的厚度可能大于100nm。

[0125] (2) 反应区域形成工序

[0126] 反应区域形成工序是形成由螺旋状的气流划定的、均匀地分散有自由基化工序中得到的自由基化有机磷化合物的反应区域的工序。

[0127] a) 反应区域

[0128] 在本发明的包覆焊料线的制造方法中,预先形成均匀地分散有自由基化的有机磷化合物且有机磷化合物能与焊料线表面的金属反应的反应区域是重要的。需要说明的是,只要该反应区域内的有机磷化合物已自由基化,对其状态就没有限制,可以为单体、低聚物及聚合物中的任意状态。

[0129] 反应区域需要由螺旋状的气流划定。这是因为,在均匀地分散有自由基化有机磷化合物的螺旋状气流中,焊料线表面的金属与自由基化有机磷化合物的反应同时且以相同程度的反应速度进行,从而能够极其均匀地形成得到的包覆膜。

[0130] 对于形成这种反应区域的方法而言,没有特别的限制。例如,能够通过先在装置内预先导入螺旋状的气流,将自由基化工序中生成的自由基化有机磷化合物与该螺旋状的气流混合来形成。另外,也可以在装置外进行自由基化工序,使用载气将生成的自由基化有机磷化合物作为螺旋状的气流导入到装置内。但是,考虑到自由基化有机磷化合物不稳定,会立即恢复成通常的有机磷化合物,优选使用前者的方法。

[0131] b) 螺旋状的气流

[0132] 螺旋状的气流能够通过以下方式形成:例如,将选自氩(Ar)、氦(He)、氮(N₂)、氧(O₂)及空气的组中的至少一种即与上述载气相同的气体、或者在这些气体中混合在装置外生成的自由基有机磷化合物而成的混合物,以螺旋状流动的方式导入到装置内。但是,在形成薄的包覆膜的情况下,优选使用氧、空气(特别是干燥空气)形成螺旋状的气流。这是因

为,通过使用氧、空气,能够增加包覆膜中的氧导入量,其结果是,能提高包覆膜的致密性、平滑性。

[0133] 需要说明的是,对于螺旋状的气流而言,需要使其形成为其截面积比作为包覆对象的焊料线的直径大。另外,螺旋状的气流的速度(相对于进行方向的速度及相对于周向的速度)需要根据作为目标的包覆膜的厚度、焊料线的性状(与有机磷化合物的反应性)进行适宜选择。因此,优选在实施预备试验的基础上设定螺旋状气流的速度。

[0134] (3) 包覆工序

[0135] 包覆工序是指以下工序、即:在反应区域内输送焊料线,使自由基化有机磷化合物与焊料线表面的金属反应,从而在焊料线表面形成含有作为主要成分的含磷化合物、优选由含磷化合物构成的、具有1nm~100nm的范围的厚度的包覆膜。

[0136] a) 焊料线

[0137] 作为构成本发明的包覆焊料线的焊料线,没有特别的限制,能够使用各种焊料线。但是,为了充分发挥本发明的效果,优选使用采用以下说明的成型方法得到的焊料线。

[0138] [原料的熔解]

[0139] 作为原料的熔解方法,能够使用电阻加热法、还原扩散法、高频熔解法等公知的方法,特别优选能够在短时间内、高效地熔解的高频熔解法。将通过这些方法熔解的原料浇注于预先准备的铸模中,由此形成规定形状的焊料母合金铸锭。需要说明的是,如果在熔解、浇注时存在氧气,则不仅原料进行氧化,还会在浇注时卷入氧化膜,从而导致得到的焊料线表面的氧化膜变厚、或者表面粗糙度(Ra)变大。因此,优选的是,将原料熔解时的环境设为非活性气体环境,并且在浇注时使非活性气体在铸模的熔液入口流通。

[0140] [焊料线]

[0141] 在成型线状的焊料时,通过挤出法、拉丝法等对焊料母合金铸锭进行成型。例如,在通过挤出法进行成型时,需要选择与焊料线的组成相应的适当的挤出温度。这是因为,如果挤出温度过高,则表面容易进行氧化,相反,如果挤出温度过低,则焊料线在较硬的状态下被挤出,因此成型需要长时间。

[0142] 另外,优选在非活性气体中进行挤出,更优选在密封状态下、一边使非活性气体流通一边进行挤出。这是因为,如果挤出时存在氧,则加热至挤出温度的线会立即氧化。

[0143] [研磨及洗涤]

[0144] 为了使焊料线表面的氧化膜薄、或者减小其表面粗糙度(Ra),优选对焊料线进行酸洗涤、研磨。作为进行酸洗涤、研磨的时刻,可以是铸造焊料母合金后、进行规定的加工前、加工中或加工后的任意时刻。

[0145] 对进行酸洗涤时使用的酸的种类而言,只要根据焊料线的组成适宜选择,就没有特别限制,能够使用无机酸和有机酸中的任意酸。然而,如果考虑到成本方面,则优选使用廉价且氧化膜去除效果高的无机酸。具体而言,作为无机酸,能够使用盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、乙酸等。另外,作为有机酸,能够使用柠檬酸、草酸等。其中,使用强酸时,由于焊料线在酸性溶液中的溶解速度快而引起局部溶解的进行,有时导致表面粗糙度(Ra)变大、或产生组成偏差。因此,优选使用溶解速度慢、容易处理的弱酸。需要说明的是,对于酸洗涤,也需要充分考虑酸浓度、洗涤时间及洗涤温度等。

[0146] 例如,使用5%的乙酸水溶液对Pb系焊料线进行洗涤时,优选将洗涤温度设为20

℃、将洗涤时间设为15分钟,进行酸洗涤。在该情况下,焊料线的氧化膜在刚与乙酸水溶液接触后的溶解量最多,然后逐渐减少,在某个阶段饱和。具体而言,对厚度为100 μm 的氧化膜进行洗涤时,氧化膜的厚度在5分钟左右变薄至20 μm ~30 μm ,在15分钟左右变薄为10 μm 左右。

[0147] 另一方面,对焊料线表面进行研磨时,对研磨方法没有特别限制。例如,可以通过用研磨纸夹着焊料线以适度的力进行挤压,一边拉伸一边卷绕来进行研磨。

[0148] b) 自由基化有机磷化合物与焊料线表面的金属的反应

[0149] 在本发明的包覆焊料线的制造方法中,自由基化有机磷化合物与焊料线表面的金属的反应在上述反应区域的内部进行。具体而言,如图1(a)所示,使作为基材的焊料线2经由由螺旋状的气流4划定的反应区域6的大致中央部向箭头A的方向输送。此时,由于自由基化有机磷化合物5均匀地分散在反应区域6内,因此,通过螺旋状的气流4的作用,使有机磷化合物5与焊料线2的整个表面均匀地接触。其结果是,同时且以相同程度的反应速度在整个周向进行自由基化有机磷化合物5与焊料线2表面的金属的反应。

[0150] 然而,如上所述,在反应区域6内,自由基化有机磷化合物5以单体、低聚物或聚合物的各种状态存在。因此,作为自由基化有机磷化合物5与焊料线2表面的金属的反应,考虑以下方式:

[0151] (i) 自由基化有机磷化合物5在与焊料线2表面的金属反应后进行聚合的方式;

[0152] (ii) 自由基化有机磷化合物5在进行聚合的同时与焊料线2表面的金属反应的方式;或

[0153] (iii) 自由基化有机磷化合物5在进行聚合后与焊料线2表面的金属反应的方式。在本发明的包覆焊料线的制造方法中,只要能够得到具备上述包覆膜的包覆焊料线,就不受任何方式限制。

[0154] c) 焊料线的输送速度

[0155] 在本发明的包覆焊料线中,将包覆膜的厚度调整为1nm~100nm的范围。这种包覆膜的厚度除了能够由作为包覆材料导入的有机磷化合物的量、螺旋状的气流的速度控制以外,还能够由焊料线的输送速度控制。具体而言,优选将包覆工序中的焊料线的输送速度设为1m/分钟~100m/分钟,更优选设为5m/分钟~80m/分钟,进一步优选设为10m/分钟~50m/分钟。焊料线的输送速度小于1m/分钟时,不仅可能导致包覆膜过厚,而且生产率也显著降低。另一方面,如果输送速度大于100m/分钟,则可能导致包覆膜的厚度为1nm以下、或在厚度上产生偏差。

[0156] 3. 利用包覆焊料线进行的芯片接合方法

[0157] 本发明的包覆焊料线能够用于各种半导体元件与基板的接合。具体而言,能够用于分立元件(discrete)、集成电路(Integrated Circuit, IC)芯片、组件模块(module)等多种多样的半导体元件与基板的接合。以下,对于使用本发明的包覆焊料线将IC芯片接合于引线框架的芯片(Die)部的芯片接合方法进行说明。

[0158] 需要说明的是,使用本发明的包覆焊料线进行芯片接合时,为了保持IC芯片的水平,优选在焊料线中添加高熔点颗粒。作为高熔点颗粒,优选使用其熔点比焊料线的熔点高50℃以上的物质,具体而言,能够使用Cu、Ni等金属颗粒、SiO₂等氧化物颗粒、SiC等碳化物颗粒。这些高熔点颗粒的平均粒径优选为1 μm ~70 μm 。另外,高熔点颗粒的含量优选相对于

焊料线为1质量%~40质量%左右。

[0159] 对于通常的芯片接合,在设有用于供给焊料线、半导体元件的开口部的半密闭状的腔室内设置有加热器部,将基板输送至该加热器部后,进行加热。此时,预先使非活性气体或成型气体(在非活性气体中混合作为还原性气体的氢而得到的气体)在腔室内流通。然后,将焊料线供给于加热至规定温度的基板上,使其熔融,在其上载置半导体元件,进行加压,由此,将基板和半导体元件接合。

[0160] 此时,焊料线在加热器部以被吹送经加热的非活性气体与空气的混合气体的状态等待,因此其表面进行氧化。另外,虽然流通有非活性气体,但腔室内没有成为完全密闭状态,因此,在焊料线的供给时流入腔室内的氧气也使得氧化进行。

[0161] 而且,为了进行良好的接合,需要将加热器部的温度设定为比焊料线的熔点高30℃~70℃左右的温度。特别是,在使用含5质量%的Sn的Pb系焊料线等高熔点焊料的情况下,必须将加热器部的温度设定为340℃~380℃左右,通过这样的温度设定,焊料线的氧化将会进一步进行。

[0162] 在这种芯片接合中,如果使用本发明的包覆焊料线来代替以往的焊料线,则通过包覆膜的作用,能防止等待时和熔融时的氧化。因此,本发明的包覆焊料线即使在加热器温度(接合温度)低、或发生变化的情况下,也能够工业规模的生产中容易且稳定地实现润湿扩展性、接合性(接合强度)优异、空隙的产生极少的接合。因此,本发明的包覆焊料线能适宜地应用于要求高可靠性的半导体元件接合基板、以及使用该基板的各种装置的制造中。

[0163] 实施例

[0164] 下面,参照实施例进一步详细地说明本发明。

[0165] [焊料线的制备]

[0166] 作为原料,准备纯度为99.9%以上的Zn、Ag、Sn、Pb、Cu、Au、In、Al、Ni、Sb、Ge、Te、以及P。需要说明的是,在得到的包覆焊料线中,为了防止因采样位置造成的组成的不均,对大的薄片、块状的原料进行切断或粉碎,调整为3mm以下的大小。

[0167] 从如此调整的原料中称量规定量,投入石墨制坩埚中,将该坩埚载置在高频熔解炉内,并且,为了抑制氧化,在对每1kg原料以0.7L/分钟以上的速度流通氮的状态下,接通熔解炉的电源,一边用混合棒充分搅拌以使不产生局部组成的不均,一边使原料熔解。在确认原料充分熔解后,切断熔解炉的电源,快速取出坩埚,将得到的熔液浇注于焊料母合金的铸模中,得到组成不同的焊料母合金铸锭。

[0168] 需要说明的是,铸模使用与制造焊料母合金时使用的通常的铸模相同的铸模。在非活性气体环境下,使用挤出加工机将各焊料母合金铸锭加工成线状,从而得到试样编号No.1~30的焊料线(直径为0.76mm)。使用ICP发光光谱分析器(ICPS-8100,株式会社岛津制作所制)对这些焊料线的组成进行测定。将其结果示于表1。

[0169] 表1

[0170]

	试样	组成 (质量%)												
		Ag	Sn	Pb	Zn	Cu	Au	In	Ni	Sb	Se	Te	P	Al
Pb系 焊料线	1	2.5	5.0	剩余部分	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	2	2.5	2.0	剩余部分	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3	2.0	10.1	剩余部分	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	4	2.5	2.0	剩余部分	—	0.1	—	—	—	—	—	—	0.06	—
	5	2.5	—	剩余部分	—	—	—	5.1	—	—	—	—	—	—
	6	2.4	2.1	剩余部分	—	—	—	—	—	—	—	0.05	—	—
	7	—	3.0	剩余部分	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	8	—	5.2	剩余部分	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	9	—	10.1	剩余部分	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sn系 焊料线	10	3.5	剩余部分	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	11	5.0	剩余部分	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	12	10.1	剩余部分	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	13	3.5	剩余部分	—	—	0.5	—	—	0.06	—	0.01	—	—	—
	14	—	剩余部分	—	—	—	—	—	—	3.5	—	—	—	—
	15	—	剩余部分	—	—	—	—	—	—	8.5	—	—	—	—
	16	—	剩余部分	—	—	—	—	—	0.60	7.0	—	—	0.05	—
	17	3.0	剩余部分	—	—	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—
	18	1.0	剩余部分	—	—	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—
Zn系 焊料线	19	—	—	—	剩余部分	—	—	—	—	—	—	—	—	2.1
	20	—	—	—	剩余部分	—	—	—	—	—	—	—	—	5.0
	21	—	—	—	剩余部分	—	—	—	—	—	—	—	—	8.8
	22	0.2	—	—	剩余部分	—	—	—	—	—	—	—	—	5.0
	23	1.0	—	—	剩余部分	—	—	—	—	—	—	—	—	5.0
	24	3.8	—	—	剩余部分	—	—	—	—	—	—	—	—	5.0
	25	—	—	—	剩余部分	—	—	—	—	—	0.2	—	—	5.1
	26	—	—	—	剩余部分	—	—	—	—	—	0.5	—	—	5.0
	27	—	—	—	剩余部分	—	—	—	—	—	0.5	—	—	5.1
	28	—	—	—	剩余部分	—	—	—	—	—	—	—	0.0015	5.0
	29	—	—	—	剩余部分	—	—	—	—	—	—	—	0.0324	5.0
	30	—	—	—	剩余部分	—	—	—	—	—	—	—	0.4785	5.1

[0171] (实施例1)

[0172] [包覆焊料线的制备]

[0173] 用焊料线自动绕线机(TM型卷线机,株式会社田边制作所制)卷绕试样No.1的Pb系焊料线时,通过图1所示的方法,使用大气压聚合处理装置(等离子体聚合实验室系统PAD-1型,普思玛(Plasmatreat)株式会社制)在输送中的焊料线的表面形成由含磷化合物构成的包覆膜。

[0174] 首先,将借助载气(N₂)导入的磷酸三甲酯(东京化成株式会社制)混合于在大气压下经等离子体化的反应气体(N₂)中,将磷酸三甲酯自由基化,由此,得到自由基化磷酸三甲酯(自由基化工序)。

[0175] <等离子体化条件>

[0176] • 等离子体发生装置的发射频率:21kHz

[0177] • 发生器的输出电压:280V

[0178] • 压力:大气压(1013.25hPa)

[0179] 另一方面,将氮(N₂)作为螺旋状的气流导入至装置内,从大气压聚合处理装置的喷嘴对该螺旋状的气流喷雾自由基化磷酸三甲酯,将螺旋状的气流与自由基化磷酸三甲酯混合,从而形成反应区域(反应区域形成工序)。

[0180] 在该状态下,通过使焊料线通过反应区域的大致中心部,在该焊料线的表面形成包覆膜。此时,将相对于每1m的焊料线的自由基化有机磷化合物的反应量调整为0.050g,将焊料线的输送速度调整为10.0m/分钟。将这些处理条件示于表2。

[0181] [包覆焊料线的评价]

[0182] 对于如上所述地得到的包覆焊料线,对以下(a)~(d)的项目进行评价。

[0183] (a) 包覆膜的厚度的测定

[0184] 在基准位置(0°)、以及相对于基准位置旋转90°和180°的位置,沿长度方向切断包覆焊料线,在此基础上,用TEM(透射型电子显微镜HF-2000,株式会社日立高新技术制)观察各旋转位置的包覆焊料线的截面,测定包覆膜的厚度。将其结果示于表2。

[0185] (b) 表面状态的评价

[0186] 使用光学显微镜(ECLIPSE M6600,株式会社尼康),对制作包覆焊料线的时间点的表面状态进行观察。其结果,将表面状态与未形成包覆膜的状态大致相同的情况评价为“良(○)”,将观察到变色的情况评价为“不良(×)”。

[0187] 另外,依据JIS Z 2371对该包覆焊料线进行7天的中性盐水喷雾试验后,用光学显微镜观察其表面状态。其结果,将表面状态与初始状态大致相同的情况评价为“良(○)”,将与初始状态相比变色、或平滑性变差的情况评价为“不良(×)”。将这些评价结果示于表3。

[0188] 需要说明的是,对初始和中性盐水喷雾试验后的表面状态的观察均在基准位置(0°)以及相对于基准位置旋转90°和180°的位置进行。

[0189] (c) 润湿扩展性的评价

[0190] 在环境控制式润湿性试验机(本公司自制)的加热器部加双重罩后,使氮(N₂)以12L/分钟的流量从加热器部周围的4处流入,并将加热器温度设定为比包覆焊料线的熔点高50℃的340℃进行加热,在确认加热器温度稳定后,将Cu基板(板厚:约0.70mm)设置在加热器部,加热25秒。在该状态下,将切断成5cm的包覆焊料线以其前端抵接于Cu基板的方式放置,进一步加热25秒,进行芯片接合。然后,从加热器部提起已形成接合焊料的Cu基板,在氮环境中冷却至室温。

[0191] 通过同样的芯片接合,对于未包覆的试样No.1的Pb系焊料线也获得接合焊料。

[0192] 利用显微镜(MM-40,株式会社尼康制)对各接合焊料的试样测定接合焊料在俯视下的直径最大的方向的长度,作为最大直径X,测定与该最大直径X的伸长方向正交的方向的直径,作为直径Y。进而测定接合焊料的高度,作为高度Z。

[0193] 对于由未包覆的试样No.1的Pb系焊料线得到的接合焊料的试样,计算由式“Y/X”得到的真圆度D_n、以及由式“(X+Y)/2/Z”求出的纵横比A_n。另外,对于由实施例1的包覆焊料线得到的接合焊料的试样,同样地算出真圆度D_c及纵横比A_c。

[0194] 进而,算出包覆焊料线的纵横比 A_c 相对于未包覆的焊料线的纵横比 A_n 的比(A_c/A_n)。

[0195] 其结果,将比(A_c/A_n)在1.6~3.0的范围的情况评价为“良(○)”,其中,特别将比在1.8~2.5的范围的情况评价为“优(◎)”,将小于1.6的情况及大于3.0的情况评价为“不良(△)”,另外,将不能接合的情况评价为“不合格(×)”。将其结果示于表3。

[0196] (d) 加热循环性的评价

[0197] 以-55℃的冷却和+150℃的加热为1个循环,对在上述润湿性的评价中制备的带接合焊料的Cu基板实施500个循环的加热循环试验后,与Cu基板一同埋入树脂中,进行截面研磨,用SEM(扫描型电子显微镜S-4800,株式会社日立高新技术制)观察接合面。其结果,将保持为与初始状态相同的接合面的情况评价为“良(○)”,将接合焊料内部产生了空隙、裂纹的情况评价为“不良(△)”,将接合面产生剥落、或接合焊料内部显著产生空隙、裂纹的情况评价为“不合格(×)”。将其结果示于表3。

[0198] (实施例2~11、比较例1、2)

[0199] 如表2所示地改变包覆材料及处理条件,除此以外,与实施例1同样地制备包覆焊料线,进行上述(a)~(d)的评价。将其结果示于表3。

[0200] (比较例3)

[0201] 在用焊料线自动绕线机卷绕试样No.1的Pb系焊料线时,通过图2所示的方法,使用大气压聚合处理装置(等离子体聚合实验室系统PAD-1型,普思玛(Plasmatreat)株式会社制),在输送中的焊料线的表面形成由含磷化合物构成的包覆膜。

[0202] 首先,在将能防止输送中的焊料线2扭转的输送夹具7固定成面7a为底面侧的状态下,向箭头A的方向输送焊料线2,并从喷嘴8喷雾自由基化有机磷化合物5,形成包覆膜3a(参照图2(a-1))。接着,将输送夹具7以使面7b成为底面侧的方式旋转120°后,同样地形成包覆膜3b(参照图2(b-1))。最后,将输送夹具7进一步旋转120°以使面7c成为底面侧后,同样地形成包覆膜3c(参照图2(c-1))。

[0203] 对于以此方式得到的包覆焊料线,进行上述(a)~(d)的评价。将其结果示于表3。

[0204] (比较例4)

[0205] 用焊料线自动绕线机卷绕试样No.1的Pb系焊料线时,将其在硅酮系涂层剂(APZ6601,东丽-道康宁株式会社(Dow Corning Toray Co., Ltd., 東レ・ダウコーニング株式会社)制)中浸渍10分钟后,在120℃干燥10分钟,从而制造包覆焊料线。

[0206] 对以此方式得到的包覆焊料线进行上述(a)~(c)的评价。将其结果示于表3。需要说明的是,在比较例4中,在(c)润湿性的评价中,由于不能使包覆焊料线与Cu基板接合,所以未进行(d)加热循环性的评价。

[0207] (比较例5)

[0208] 在用焊料线自动绕线机卷绕试样No.1的Pb系焊料线时,将其在氟系涂层剂(FG-3020C30,株式会社弗洛科技(FluoroTechnology Co., LTD., 株式会社フロロテクノロジー)制)中浸渍10分钟后,用冷风干燥10分钟,从而制造包覆焊料线。

[0209] 对以此方式得到的包覆焊料线进行上述(a)~(c)的评价。将其结果示于表3。需要说明的是,对比较例5而言,在(c)润湿性的评价中,由于不能使包覆焊料线与Cu基板接合,所以未进行(d)加热循环性的评价。

[0210] (比较例6)

[0211] 将包覆材料设为六甲基二硅氧烷,并如表2所示地改变处理条件,除此以外,与实施例1同样地制备包覆焊料线,进行了上述(a)~(d)的评价。将其结果示于表3。

[0212] (比较例7)

[0213] 对于试样No.1的Pb系焊料线,不形成包覆膜而进行(b)表面状态的评价。中性盐水喷雾试验后,焊料线的表面状态变差,该焊料线整体上的抗氧化功能变差。将其结果示于表3。另外,因为接合焊料的形状不稳定,所以不能进行(c)润湿扩展性的评价及(d)加热循环性的评价。

[0214] (实施例12~19)

[0215] 作为成为基材的焊料线,使用了表4所示的Pb系焊料线,除此之外,与实施例1同样地制备包覆焊料线,进行了上述(a)~(d)的评价。将其结果示于表4及表5。

[0216] (比较例8~15)

[0217] 对于与实施例12~19同样的Pb系焊料线,不形成包覆膜而进行上述(a)~(d)的评价。均为与上述比较例7相同的评价。

[0218] (实施例20~28)

[0219] 作为成为基材的焊料线,使用了表4所示的Sn系焊料线,除此之外,与实施例1同样地制备包覆焊料线,进行了上述(a)~(d)的评价。将其结果示于表4及表5。

[0220] (比较例16~24)

[0221] 对于与实施例20~28同样的Sn系焊料线,不形成包覆膜而进行上述(a)~(d)的评价。均为与上述比较例7相同的评价。

[0222] (实施例29~40)

[0223] 作为成为基材的焊料线,使用了表4所示的Zn系焊料线,除此之外,与实施例1同样地制备包覆焊料线,进行了上述(a)~(d)的评价。将其结果示于表4及表5。

[0224] (比较例25~36)

[0225] 对于与实施例20~28同样的Zn系焊料线,不形成包覆膜而进行上述(a)~(d)的评价。均为与上述比较例7相同的评价。

[0226] 表2

[0227]

	焊料线 (No)	包覆材料		包覆 方法	处理条件			包覆的厚度 (nm)			
		种类	导入量 (g/m)		反应气体	螺旋状 的气流	输送速度 (m/分)	0°	90°	180°	max-min
实施例 1	1	TMP	0.050	图1	N ₂	N ₂	10.0	8.9	8.5	7.7	1.2
实施例 2	1	TMP	0.250	图1	N ₂	N ₂	10.0	45.1	44.6	45.5	0.9
实施例 3	1	TMP	0.550	图1	N ₂	N ₂	1.0	97.2	98.5	99.3	2.1
实施例 4	1	TMP	0.150	图1	N ₂	N ₂	5.0	25.6	24.3	25.1	1.3
实施例 5	1	TMP	0.030	图1	N ₂	N ₂	50.0	5.5	4.8	4.3	1.2
实施例 6	1	TMP	0.006	图1	N ₂	N ₂	100.0	1.2	1.5	1.3	0.3
实施例 7	1	TMP	0.050	图1	N ₂	干燥空气	10.0	9.4	10.1	8.6	1.5
实施例 8	1	TMP	0.050	图1	干燥空气	N ₂	10.0	9.2	8.5	7.8	1.4
实施例 9	1	TMP	0.050	图1	干燥空气	干燥空气	10.0	9.1	10.8	10.5	1.7
实施例 10	1	TEP	0.050	图1	N ₂	N ₂	10.0	8.3	9.1	9.7	1.4
实施例 11	1	TEPT	0.050	图1	N ₂	N ₂	10.0	8.4	8.0	9.1	1.1
比较例 1	1	TMP	0.003	图1	N ₂	N ₂	10.0	0.2	0.6	0.8	0.6
比较例 2	1	TMP	0.780	图1	N ₂	N ₂	20.0	142.5	138.2	132.2	10.3
比较例 3	1	TMP	0.050	图1	N ₂	—	10.0	9.1	3.2	1.2	7.9
比较例 4	1	Si	—	湿式	—	—	—	11000	6000	9000	—
比较例 5	1	F	—	湿式	—	—	—	72100	20010	45380	—
比较例 6	1	HMDSO	0.006	图1	N ₂	N ₂	15.0	4.3	4.2	4.5	0.3
比较例 7	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

*) TMP: 磷酸三甲酯、TEP: 磷酸三乙酯

TEPT: 亚磷酸三乙酯、HMDSO: 六甲基二硅氧烷

[0228] 表3

[0229]

	表面状态的评价						真圆度 Y/X	润湿性・接合性 评价			热循环 评价
	初始			试验后				A _c	A _c /A _n	评价	
	0°	90°	180°	0°	90°	180°					
实施例 1	○	○	○	○	○	○	0.89	8.48	2.35	◎	○
实施例 2	○	○	○	○	○	○	0.90	8.95	2.48	◎	○
实施例 3	○	○	○	○	○	○	0.88	10.58	2.93	○	○
实施例 4	○	○	○	○	○	○	0.89	8.56	2.37	◎	○
实施例 5	○	○	○	○	○	○	0.92	7.26	2.01	◎	○
实施例 6	○	○	○	○	○	○	0.87	6.28	1.74	○	○
实施例 7	○	○	○	○	○	○	0.89	8.12	2.25	◎	○
实施例 8	○	○	○	○	○	○	0.90	8.23	2.28	◎	○
实施例 9	○	○	○	○	○	○	0.88	8.77	2.43	◎	○
实施例 10	○	○	○	○	○	○	0.91	8.45	2.34	◎	○
实施例 11	○	○	○	○	○	○	0.90	8.56	2.37	◎	○
比较例 1	○	○	○	×	×	×	0.86	3.16	1.05	△	○
比较例 2	○	○	○	○	○	○	0.87	4.52	1.50	△	△
比较例 3	○	○	○	○	○	×	0.85	3.40	1.13	△	○
比较例 4	○	○	○	○	○	○	—	—	—	×	—
比较例 5	○	○	○	○	○	○	—	—	—	×	—
比较例 6	○	○	○	○	○	○	0.86	3.25	1.08	△	○
比较例 7	○	○	○	×	×	×	—	—	—	—	—

[0230] 表4

[0231]

	焊料线 (No)	包覆材料		包覆 方法	处理条件			包覆的厚度 (nm)			
		种类	导入量 (g/m)		反应气体	螺旋状 的气流	输送速度 (m/分)	0°	90°	180°	max-min
实施例 12	2	TMP	0.050	图1	N ₂	N ₂	10.0	9.6	9.3	8.7	0.9
实施例 13	3	TMP	0.050	图1	N ₂	N ₂	10.0	8.8	8.3	8.8	0.5
实施例 14	4	TMP	0.050	图1	N ₂	N ₂	10.0	8.1	8.8	8.3	0.7
实施例 15	5	TMP	0.050	图1	N ₂	N ₂	10.0	8.2	8.0	9.2	1.2
实施例 16	6	TMP	0.050	图1	N ₂	N ₂	10.0	8.1	8.9	8.2	0.8
实施例 17	7	TMP	0.050	图1	N ₂	N ₂	10.0	7.8	8.6	9.4	1.6
实施例 18	8	TMP	0.050	图1	N ₂	N ₂	10.0	8.8	8.6	8.8	0.2
实施例 19	9	TMP	0.050	图1	N ₂	N ₂	10.0	7.9	7.9	9.5	1.6
实施例 20	10	TMP	0.050	图1	N ₂	N ₂	10.0	8.7	8.2	9.6	1.4
实施例 21	11	TMP	0.050	图1	N ₂	N ₂	10.0	8.8	9.5	8.8	0.7
实施例 22	12	TMP	0.050	图1	N ₂	N ₂	10.0	8.3	9.2	8.1	1.1
实施例 23	13	TMP	0.050	图1	N ₂	N ₂	10.0	9.2	8.8	8.2	1.0
实施例 24	14	TMP	0.050	图1	N ₂	N ₂	10.0	8.2	8.5	8.1	0.4
实施例 25	15	TMP	0.050	图1	N ₂	N ₂	10.0	9.4	9.2	7.8	1.6
实施例 26	16	TMP	0.050	图1	N ₂	N ₂	10.0	8.8	8.5	8.8	0.3
实施例 27	17	TMP	0.050	图1	N ₂	N ₂	10.0	9.5	8.2	7.9	1.6
实施例 28	18	TMP	0.050	图1	N ₂	N ₂	15.0	8.8	8.3	8.5	0.5
实施例 29	19	TMP	0.050	图1	N ₂	N ₂	10.0	8.7	8.9	9.3	0.6
实施例 30	20	TMP	0.050	图1	N ₂	N ₂	10.0	9.2	8.3	8.8	0.9
实施例 31	21	TMP	0.050	图1	N ₂	N ₂	10.0	8.5	9.5	9.6	1.1
实施例 32	22	TMP	0.050	图1	N ₂	N ₂	10.0	7.8	8.4	9.1	1.3
实施例 33	23	TMP	0.050	图1	N ₂	N ₂	10.0	8.8	8.5	7.9	0.9
实施例 34	24	TMP	0.050	图1	N ₂	N ₂	10.0	9.2	9.6	9.3	0.4
实施例 35	25	TMP	0.050	图1	N ₂	N ₂	10.0	8.8	8.6	8.1	0.7
实施例 36	26	TMP	0.050	图1	N ₂	N ₂	10.0	9.5	9.2	8.4	1.1
实施例 37	27	TMP	0.050	图1	N ₂	N ₂	10.0	7.9	8.3	8.6	0.7
实施例 38	28	TMP	0.050	图1	N ₂	N ₂	10.0	7.7	8.6	8.2	0.9
实施例 39	29	TMP	0.050	图1	N ₂	N ₂	10.0	9.4	8.9	8.3	1.1
实施例 40	30	TMP	0.050	图1	N ₂	N ₂	10.0	9.1	8.5	9.4	0.9

[0232] *) TMP: 磷酸三甲酯

[0233] 表5

[0234]

	表面状态的评价						真圆度 Y/X	润湿性・接合性			热循环 评价
	初始			试验后				评价			
	0°	90°	180°	0°	90°	180°		A _c	A _c /A _n	评价	
实施例 12	○	○	○	○	○	○	0.90	8.31	2.38	◎	○
实施例 13	○	○	○	○	○	○	0.91	8.21	2.34	◎	○
实施例 14	○	○	○	○	○	○	0.89	8.19	2.43	◎	○
实施例 15	○	○	○	○	○	○	0.88	7.72	2.45	◎	○
实施例 16	○	○	○	○	○	○	0.90	8.61	2.32	◎	○
实施例 17	○	○	○	○	○	○	0.91	8.38	2.36	◎	○
实施例 18	○	○	○	○	○	○	0.89	7.99	2.37	◎	○
实施例 19	○	○	○	○	○	○	0.88	8.27	2.41	◎	○
实施例 20	○	○	○	○	○	○	0.91	8.58	2.39	◎	○
实施例 21	○	○	○	○	○	○	0.92	8.70	2.41	◎	○
实施例 22	○	○	○	○	○	○	0.90	7.90	2.35	◎	○
实施例 23	○	○	○	○	○	○	0.89	8.19	2.36	◎	○
实施例 24	○	○	○	○	○	○	0.88	8.68	2.34	◎	○
实施例 25	○	○	○	○	○	○	0.89	7.95	2.36	◎	○
实施例 26	○	○	○	○	○	○	0.90	7.70	2.37	◎	○
实施例 27	○	○	○	○	○	○	0.91	8.23	2.35	◎	○
实施例 28	○	○	○	○	○	○	0.89	8.37	2.37	◎	○
实施例 29	○	○	○	○	○	○	0.91	6.98	2.35	◎	○
实施例 30	○	○	○	○	○	○	0.89	6.53	2.45	◎	○
实施例 31	○	○	○	○	○	○	0.88	6.77	2.45	◎	○
实施例 32	○	○	○	○	○	○	0.92	6.43	2.33	◎	○
实施例 33	○	○	○	○	○	○	0.93	6.75	2.32	◎	○
实施例 34	○	○	○	○	○	○	0.89	6.77	2.38	◎	○
实施例 35	○	○	○	○	○	○	0.90	6.75	2.39	◎	○
实施例 36	○	○	○	○	○	○	0.87	6.73	2.28	◎	○
实施例 37	○	○	○	○	○	○	0.91	6.65	2.45	◎	○
实施例 38	○	○	○	○	○	○	0.92	6.79	2.40	◎	○
实施例 39	○	○	○	○	○	○	0.89	6.65	2.45	◎	○
实施例 40	○	○	○	○	○	○	0.90	6.76	2.43	◎	○

[0235] [评价结果]

[0236] 如表2～表5所示,确认了实施例1～40的包覆焊料线的厚度在1nm～100nm的范围,由主要含有含磷化合物的包覆膜构成,且该包覆膜的膜厚的偏差小。特别是,在将实施例1的包覆焊料线和比较例3的包覆焊料线的结果进行比较时,确认了本发明的包覆焊料线的包覆的均匀性显著提高。

[0237] 另外还确认了,对实施例1～40的包覆焊料线而言,在中性盐水喷雾试验的前后其表面状态几乎无变化,与未实施包覆的比较例8～36中的任意例相比,耐氧化性都优异。进

而确认了,对于使用实施例1~40的包覆焊料线通过芯片接合而得到的接合焊料而言,尽管接合温度低,为340℃,但与未实施包覆的比较例8~36中的任意例相比,润湿扩展性、接合性及加热循环的任意评价均为良好。

[0238] 此外,实施例1的处理时间为比较例3的处理时间的1/3以下。因此,根据本发明的制造方法,确认了包覆焊料线的生产率明显改善。因此,根据以上的实施例的结果,显而易见,本发明具有有利的效果。

[0239] 符号说明

[0240] 1包覆焊料线

[0241] 2焊料线

[0242] 3、3a、3b、3c包覆膜

[0243] 4螺旋状的气流

[0244] 5自由基化有机磷化合物

[0245] 6反应区域

[0246] 7输送夹具

[0247] 7a、7b、7c输送夹具的面

[0248] 8喷嘴

[0249] A焊料线的输送方向

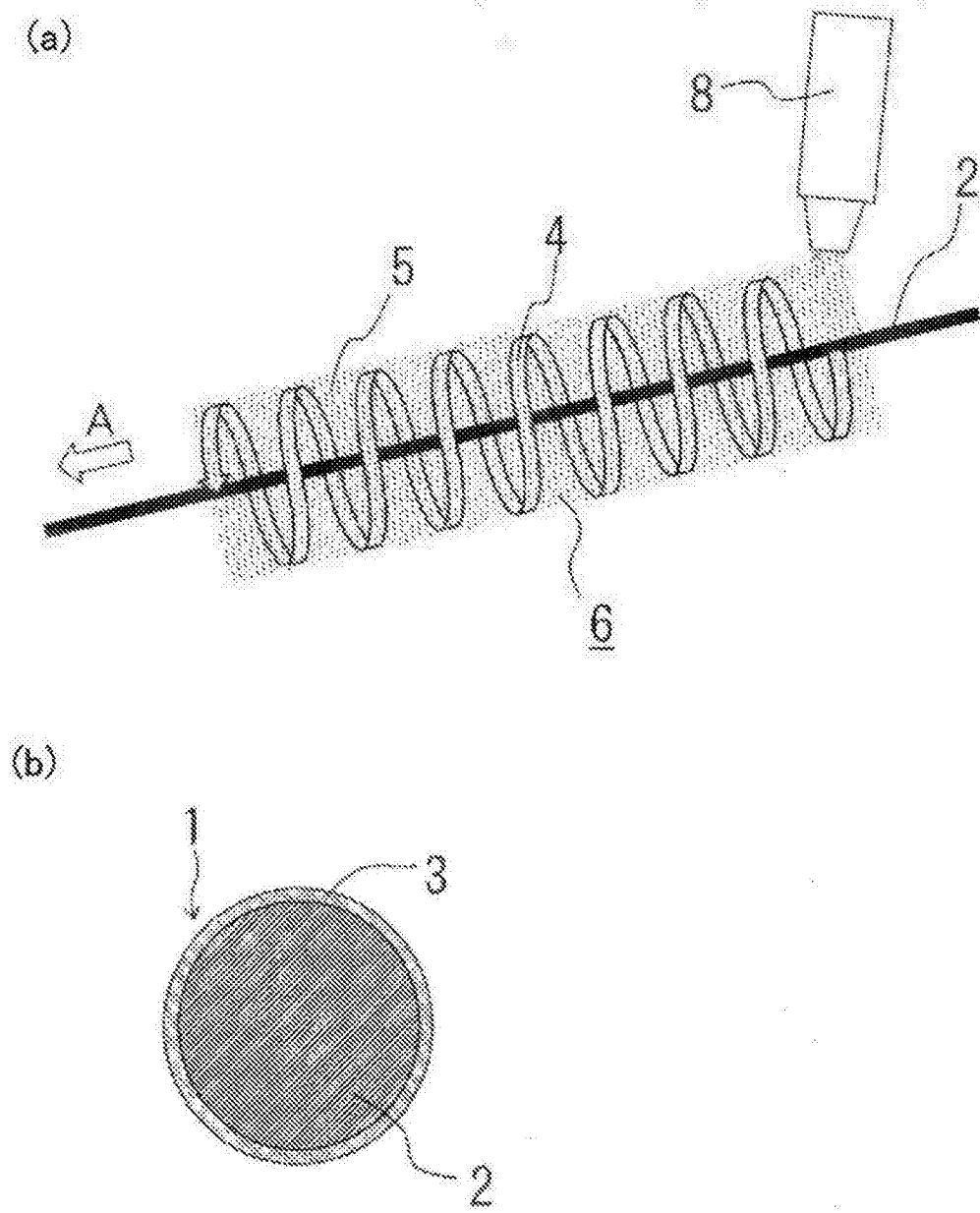


图1

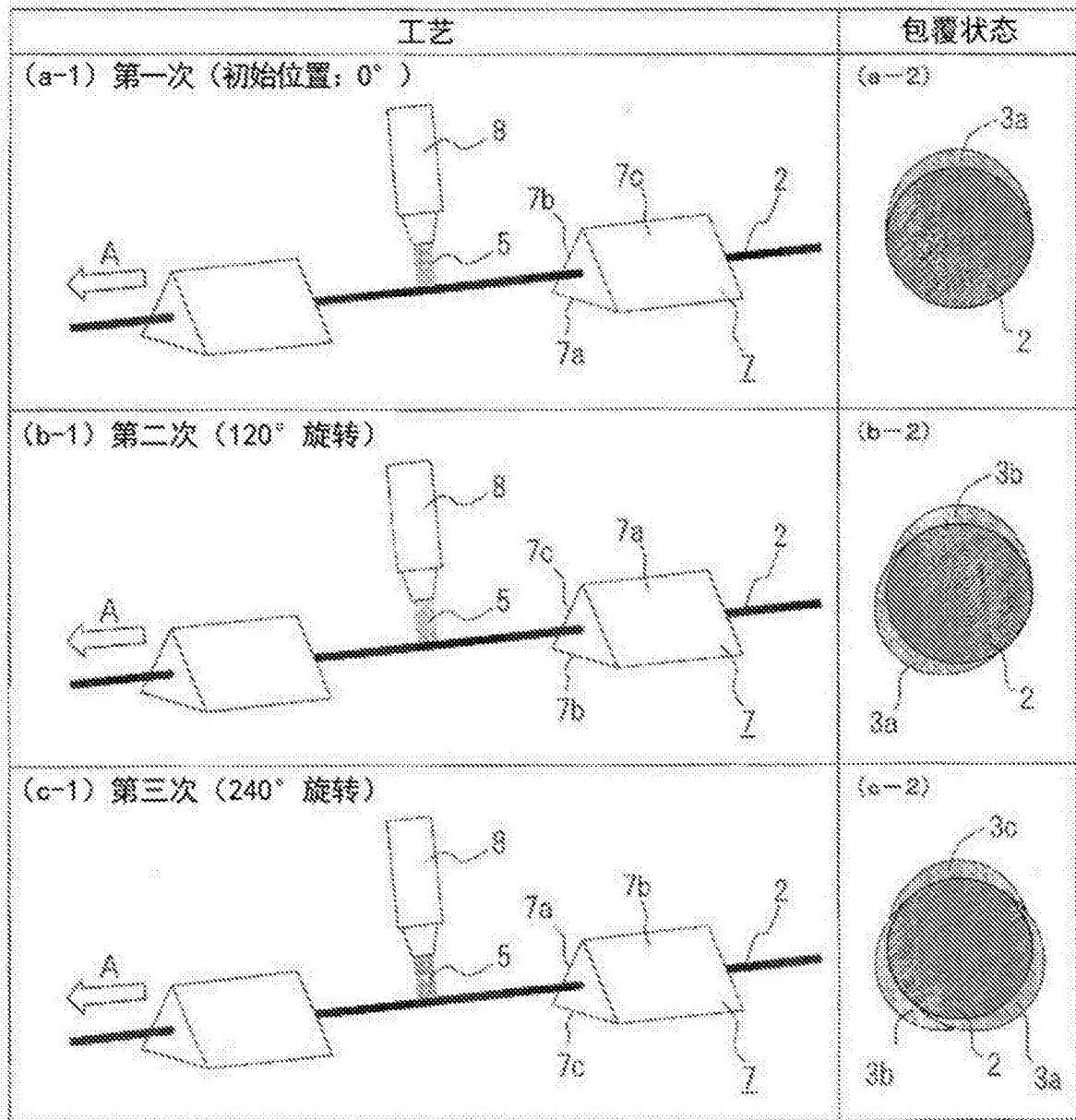


图2