(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101090797 B
(45)授权公告日 2013.03.27

(21)申请号 200580045159.4

(22)申请日 2005.12.27

(30)优先权数据
380624/2004 2004.12.28 JP
141909/2005 2005.05.13 JP

(85)PCT申请进入国家阶段日
2007.06.28

(86)PCT申请的申请数据
PCT/JP2005/023890 2005.12.27

(87)PCT申请的公布数据
WO2006/070797 JA 2006.07.06

(73)专利权人 荒川化学工业株式会社
地址 日本国大阪府

(72)发明人 石贺史男 千叶安雄 梶田和成

(74)专利代理机构 上海市华诚律师事务所 31210
代理人 徐申民 董红曼

(51)Int.Cl.
B23K 35/363(2006.01)
B23K 35/22(2006.01)
H05K 3/34(2006.01)
B23K 35/26(2006.01)
C22C 13/00(2006.01)

(56)对比文件

JP 特开平 7-185882 A,1995.07.25, 说明书第[0011]至[0014]段.

US 4441924 A,1984.04.10, 说明书第2栏第3段, 第4栏第1段实施例3.

CN 85102604 A,1985.12.20, 同上.

JP 特开 2002-120090 A,2002.04.23, 说明书第[0016],[0022],[0023],[0026]段.

JP 特开平 6-39584 A,1994.02.15, 说明书全文.

JP 特开平 10-230389 A,1998.09.02, 说明书全文.

JP 特开平 7-1182 A, 说明书第[0008]至[0015]段.

CN 85102604 A,1985.12.20, 说明书第7页第2段, 第14页实施例4.

审查员 张金毅

权利要求书 1 页 说明书 17 页

(54)发明名称

无铅焊料用焊剂及焊膏

(57)摘要

本发明提供一种无铅焊料用的焊剂,所述焊剂不损伤焊料球等的通常的焊接特性,并且可以降低所述气泡空隙的产生量。所述无铅焊料用的焊剂,作为基础树脂(A)含有6～55重量%的树脂酸类的多元醇酯(a1)。本发明还提供含有该无铅焊料用的焊剂和无铅焊料粉末而成的、可以显著降低气泡的产生量的焊膏。

CN 101090797 B

1. 一种无铅焊料用焊剂，作为基础树脂 (A)，含有 6 ～ 55 重量％的酯 (a1)，所述酯 (a1) 是分子量在 300 以下的成分的以重量百分比计的含量与以绝对温度计的软化点之比被调制在 0.004 以下的物质，以及所述酯 (a1) 通过树脂酸类与三元醇和 / 或四元醇的反应而得到，其中所述树脂酸类选自下组中的一种 :天然松香类、所述天然松香类的歧化物、氢化物、聚合松香类、α，β - 不饱和羧酸与所述天然松香类的狄尔斯 - 阿尔德加成物。

2. 如权利要求 1 所述的无铅焊料用焊剂，构成所述酯 (a1) 的树脂酸类是 α，β - 不饱和羧酸类与树脂酸类的狄尔斯 - 阿尔德加成物。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的无铅焊料用焊剂，作为基础树脂 (A)，还含有树脂酸类 (a2)。

4. 如权利要求 3 所述的无铅焊料用焊剂，所述树脂酸类 (a2) 是分子量在 300 以下的成分的以重量百分比计的含量与以绝对温度计的软化点之比被调制在 0.004 以下的物质。

5. 如权利要求 3 所述的无铅焊料用焊剂，所述树脂酸类 (a2) 含有聚合松香类和 / 或 α，β - 不饱和羧酸类与树脂酸类的狄尔斯 - 阿尔德加成物。

6. 如权利要求 3 所述的无铅焊料用焊剂，所述酯 (a1) 和所述树脂酸类 (a2) 的共计固形成分重量是 10 ～ 60 重量％。

7. 如权利要求 3 所述的无铅焊料用焊剂，所述酯 (a1) 和所述树脂酸类 (a2) 的共计固形成分重量中所占的该酯 (a1) 的固形成分重量是 60 ～ 88 重量％。

8. 如权利要求 1 所述的无铅焊料用焊剂，还含有活性剂 (B)、添加剂 (C) 以及溶剂 (D)。

9. 如权利要求 1 所述的无铅焊料用焊剂，所述三元醇是甘油，所述四元醇是季戊四醇。

10. 一种焊膏，所述焊膏含有如权利要求 1 所述的无铅焊料用焊剂和无铅焊料粉末而制成。

无铅焊料用焊剂及焊膏

技术领域

[0001] 本发明涉及一种无铅焊料用焊剂（以下，有时仅简称为焊剂）以及含有该焊剂的焊膏。

背景技术

[0002] 要在电路基板上的导线图形上表面安装电容器等的电子元件，一般进行焊接。焊接时要求各种各样的特性。例如，重要的是抑制“焊料球（solder ball）”的形成。在这里，焊料球是指，在导线图案上所印刷的焊膏在回流加热熔融时过度地坍落扩散，在坍落的边缘附近出现球状的细微的焊料的现象。若焊料球的量多，则容易产生桥接和短路，明显地损害安装基板的可靠性。

[0003] 可是，出于铅污染环境和对人体有害的理由，近年来，焊料正在逐渐从以前主流的铅共晶焊料转换成不含铅的焊料（即无铅焊料）。随之而来产生的新问题是由于回流炉的最高加热温度上升 40 ～ 50℃，因此在焊料接合部的内部产生微米级的气泡缺陷（以下称作“气泡孔洞（void）”）。该气泡孔洞尤其容易在倒装芯片（FC，flip chip）安装基板的凸点（bump）接合部内部产生。若气泡孔洞数目多或其直径大，则该凸点接合部的强度和凸点 - 金属层间的密合力下降，明显地损害安装基板的可靠性。

[0004] 还有，以 Sn-Ag 类为代表的无铅焊料在熔融状态下难以润湿基础基板（尤其是铜类的金属基板和陶瓷基板）。因此，有时在焊料接合界面（尤其是直接焊接接合界面）产生毫米级的空隙（以下，称作“空隙孔洞”）。该空隙孔洞也损害到安装基板的可靠性。

[0005] 这样，在使用无铅焊料时必须解决“焊料球”、“气泡孔洞”、“空隙孔洞”等的各种问题。

[0006] 以前，为解决“焊料球”的问题，已知的技术有，例如，使用特定量的树脂酸类的多元醇酯化合物作为焊剂的基础树脂。（例如，参照日本专利第 3513513 号公报（特开平 7-185882 公报）、日本专利第 3345138 号公报（特开平 7-1182 号公报）、日本专利第 2561452 号公报（特开平 5-337688 号公报）以及特开 2002-361483 号公报等）。可是，用这些技术，并不能充分解决特别是所述“气泡孔洞”的问题。

[0007] 又，为解决“气泡孔洞”的问题，已知的技术有，例如，使用具有特定软化点和酸值的树脂酸类作为焊剂的基础树脂。（例如，参照日本专利特开 2003-264367 号公报，日本专利特开平 9-10988 号公报）。可是其效果并不充分。

[0008] 又，为解决“空隙孔洞”的问题，一般是通过选择作为焊剂材料的活性剂的种类来对应。（参照例如，日本专利特开 10-178261 号公报等）。可是其效果并不充分。还存在产品设计的自由度倾向于变低的问题。

发明内容

[0009] 本发明的主要目的在于提供一种无铅焊料用的焊剂，所述焊剂不会损害到难以产生焊料球等的通常的焊接特性，并且可以降低“气泡孔洞”和“空隙孔洞”（以下，有时将两

者仅统称为“孔洞”）的产生量。

[0010] 本发明的又一目的是提供使用该焊剂而制成的、可以显著降低孔洞的产生量的焊膏。

[0011] 本发明者们认为“气泡孔洞”的产生是由于以下理由。即，推测是由 (1) 回流炉的温度由于向无铅焊料的移动而显著上升，由此 (2) 在焊料接合部内，作为焊剂的基础树脂成分的树脂酸类分解产生气体而引起的。另外，发明者们认为该气体主要是树脂酸的叔羧基脱离形成的挥发性的环状化合物。

[0012] 又，“空隙孔洞”的产生推测是由作为焊剂的基础树脂成分的树脂酸类所包含的大量的低分子量的物质残留在熔融焊料与基础基板（陶瓷等）的接合界面所引起的。

[0013] 基于上述推测，本发明者们对于“气泡孔洞”，着眼于抑制所述气体的产生，发现可以通过将含有特定量的、使树脂酸类与多元醇反应而成的热稳定性优良的酯组合物作为基础树脂的焊剂来解决。

[0014] 又，对于“空隙孔洞”，着眼于所述低分子量的物质，发现，作为用于基础树脂的酯组合物和树脂酸类，可以通过含有“在与其软化点 (K) 的关系中，将分子量 300 以下的成分的含量（重量%）除去到在预设的特定量以下而得到的酯化合物”和“在与其软化点 (K) 的关系中，将分子量 300 以下的成分的含量（重量%）除去到在预设的特定量以下而得到的树脂酸类”的焊剂来解决。（另外，以下，有时将该“分子量 300 以下的成分”仅叫作“低沸分”）。

[0015] 也就是，本发明涉及一种无铅焊料用焊剂，该无铅焊料用焊剂作为基础树脂 (A)，含有 6 ～ 55 重量%的树脂酸类的多元醇酯 (a1)。

[0016] 理想的是所述酯 (a1) 是分子量在 300 以下的成分的含量（重量%）与软化点 (K) 之比（重量% /K) 被调整为在 0.004 以下的物质。

[0017] 理想的是构成所述酯 (a1) 的树脂酸类是 α，β- 不饱和羧酸类与树脂酸类的 Diels-Alder（狄尔斯 - 阿尔德）加成物。

[0018] 理想的是作为基础树脂 (A)，还含有树脂酸类 (a2)。

[0019] 理想的是所述树脂酸类 (a2) 是分子量 300 以下的成分的含量（重量%）与软化点 (K) 之比（重量% /K) 被调整为在 0.004 以下的物质。

[0020] 理想的是所述树脂酸类 (a2) 含有聚合松香类及 / 或 α，β- 不饱和羧酸类与树脂酸类的 Diels-Alder（狄尔斯 - 阿尔德）加成物。

[0021] 理想的是所述酯 (a1) 和所述树脂酸类 (a2) 的共计固形成分重量是 10 ～ 60 重量%。

[0022] 理想的是所述酯 (a1) 和所述树脂酸类 (a2) 的共计固形成分重量中所占的该酯 (a1) 的固形成分重量是 60 ～ 88 重量%。

[0023] 理想的是本发明的无铅焊料用焊剂还含有活性剂 (B)、添加剂 (C) 以及溶剂 (D)。

[0024] 理想的是所述多元醇是二元以上的醇。

[0025] 理想的是所述多元醇是三元醇及 / 或四元醇。

[0026] 理想的是所述多元醇是甘油及 / 或季戊四醇。

[0027] 此外，本发明还涉及一种焊膏，所述焊膏含有所述无铅焊料用焊剂和无铅焊料粉末而制成。

具体实施方式

[0028] 本发明的焊剂，作为基础树脂 (A)，以树脂酸类与多元醇进行酯化反应而生成的酯 (a1) 为必要成分。

[0029] 作为构成酯 (a1) 的树脂酸类，可以举例有橡胶松香、木材松香、妥尔油松香等各种公知的天然松香类和该天然松香类的各种衍生物。另外，该天然松香类及该衍生物可以分别单独使用或者组合使用。

[0030] 该天然松香类的组成成分主要为松香酸、左旋海松酸、新松香酸、巴拉西苷酸、海松酸、异海松酸、山达海松酸 (sandaracopimaric acid，サンダラコピマル酸) 、脱氢松香酸等的各种树脂酸。

[0031] 此外，该天然松香类的酸值通常为 160 ～ 190mgKOH/g，理想的是大约为 170 ～ 180mgKOH/g (按照 JIS-K5902，下面将省略单位)，软化点通常大约为 340 ～ 450K，理想的是大约为 345 ～ 383K。(软化点是将按照 JIS-K5903 测定的值 (℃) 转换成绝对温度 (K) 的值，以下相同。)

[0032] 作为该衍生物，可以举例有例如所述天然松香类的歧化物、氢化物、脱氢化物、甲酰化物、聚合物 (聚合松香类)、α，β－不饱和羧酸类与树脂酸类的狄尔斯－阿尔德 (Diels-Alder) 加成物 (下面，称作“狄尔斯－阿尔德加成物”) 等。

[0033] 此外，该衍生物的酸值通常大约为 140 ～ 400，理想的是大约为 145 ～ 380，软化点通常大约为 340 ～ 480K，理想的是大约为 373 ～ 443K。

[0034] 所述聚合松香类是含有约 30 ～ 80 重量％的 2 聚合的所述树脂酸，酸值通常大约为 100 ～ 300，理想的是大约为 140 ～ 170，软化点通常大约为 363 ～ 450K，理想的是大约为 373 ～ 440K 的组合物。聚合松香类可以作为例如“CP-No.140 (武平县林产化工公司生产)”、“TX295 (アリゾナケミカル公司生产)”等的市面销售品得到。

[0035] 所述狄尔斯－阿尔德加成物是含有将树脂酸类所包含的所述树脂酸与 α，β－不饱和羧酸进行狄尔斯－阿尔德加成而得到的化合物的组合物。

[0036] 作为该 α，β－不饱和羧酸类可以例举各种公知的，可以举例有例如丙烯酸、甲基丙烯酸等的 α，β－不饱和单羧酸类；丁烯酸、衣康酸、顺丁烯二酸、顺丁烯二酸酐、反丁烯二酸、粘康酸、柠康酸等的 α，β－不饱和二羧酸类；它们的中和盐。

[0037] 作为该中和盐，可以举例有例如氨、碳酸铵、单乙基胺、单丁基胺、二甲基胺、二丁基胺、三甲基胺、二乙基胺等的有机盐；钙、钠、钾等的金属盐。若考虑本发明的焊料用于电子材料的话，则该中和盐理想的是该有机盐。

[0038] 该狄尔斯－阿尔德加成物是酸值通常大约为 20 ～ 400、理想的是 100 ～ 380、更理想的是 200 ～ 360、此外，软化点通常大约为 363 ～ 453K、理想的是 373 ～ 443K、更理想的是 383 ～ 433K 的组合物。

[0039] 该狄尔斯－阿尔德加成物例如可以作为“パインクリスタル系列”、“KE 系列”、“マルキード系列”等的市面销售品 (都是由荒川化学工业 (股份) 公司生产) 购得。

[0040] 酯 (a1) 是所述树脂酸类与多元醇反应生成的组合物，含有热稳定性优良的酯化合物。

[0041] 作为构成酯 (a1) 的多元醇，可以使用公知的。例如，作为二元醇，可以举例有乙

二醇、二甘醇、三甘醇、三丙二醇、1,2- 二羟基丙烷、1,3- 二羟基丙烷、1,2- 二羟基丁烷、1,3- 二羟基丁烷、2,3- 二羟基丁烷、新戊二醇、1,4- 二羟甲基环己烷、1,6- 己二醇、辛二醇、聚乙二醇等的二元脂肪族醇 ;2,2- 二 (4- 羟基二苯基) 甲烷、2,2- 二 (4- 羟基苯基) 丙烷、2,2- 二 (4- 羟基 -3- 甲苯基) 丙烷、2,2- 二 (4- 羟基 -3- 叔丁基苯基) 丙烷、2,2- 二 (4- 羟基 -3,5- 二甲苯基) 丙烷、2,2- 二 (4- 羟基 -3,5- 二溴代) 丙烷、4,4- 二 (4- 羟基苯基) 庚烷、1,1- 二 (4- 羟基苯基) 环己烷等的双酚类,4,4'- 二羟基联苯、3,3',5,5'- 四甲基 -4,4'- 联苯等的联苯类 ;4,4'- 异亚丙基联苯酚 (双酚 A)、二 (4- 羟基苯基) 磺基 (双酚 S)、二 (4- 羟基苯基) 醚、二 (4- 羟基苯基) 酮、4,4- 二羟基联苯等的二元芳香族醇 ;与该二元芳香醇相对应的二元脂环族醇等。这些二元醇可以单独一种使用或者 2 种以上组合使用。作为三元醇,可以举例有例如甘油 (glycerine)、甘油 (glycerol)、1,2,3- 丙三醇、1,2,4- 丁三醇、3- 甲基戊烷 -1,3,5- 三醇、1,2,6- 己三醇、1,3,5- 三 (2- 羟乙基) 氰尿酸等的三元脂肪族醇。这些三元醇可以单独一种使用或者两种以上组合使用。此外,作为四元醇,可以举例有双甘油、季戊四醇等的四元脂肪族醇。这些四元醇可以单独一种使用或者两种以上组合使用。另外,作为五元以上的醇,可以使用例如双季戊四醇。

[0042] 在多元醇中,从抑制孔洞 (尤其是所述“气泡孔洞”) 这个观点,理想的是所述二元醇。特别理想的是所述三元醇及 / 或四元醇。具体地,理想的是所述甘油及 / 或季戊四醇。

[0043] 作为酯 (a1),理想的是使用所述加成物作为树脂酸类以及使用甘油及 / 或季戊四醇作为多元醇的酯。由于该酯与树脂酸类相比不易结晶化,所以若使用其作为基础树脂的焊剂,则可以得到经过一段时间不会增粘等的在品质管理上有利的焊膏。

[0044] 酯 (a1) 的制造方法没有特别的限定,可以利用各种公知的方法。具体地,例如,可以通过将所述树脂酸类和所述多元醇加入到反应容器,加热使系统内达到大约 150 ～ 300℃,将生成的水排到系统外,待其达到后述规定的物性就结束反应而得到。反应通常在大气压下进行。

[0045] 此外,反应理想的是在氮气和稀有气体等的惰性气体气流下进行。所述树脂酸类与所述多元醇的加入比例是树脂酸类与多元醇的当量比 (COOH(eq) ： OH(eq)) 大约为 1 ： 1.5 ～ 1 ： 0.7 的范围。另外,在酯化反应中可以使用酯化催化剂。具体地,可以举例有例如醋酸、对甲苯基磺酸等的酸催化剂 ;氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾等的碱金属氢氧化物 ;氢氧化钙、氢氧化镁等的碱土类金属氢氧化物 ;氧化钙、氧化镁等的碱土类金属氧化物等。这些催化剂可以单独一种使用或者两种以上组合使用。作为酯 (a1) 的原料的树脂酸类也可以通过后述的各种精制法进行预处理。

[0046] 这样得到的酯 (a1) 是含有通常大约为 98 ～ 90 重量%的、理想为 95 ～ 92 重量%的酯化合物的组合物。此外,酸值通常大约为 0.1 ～ 50,理想的是大约为 0.1 ～ 25,特别理想的是 1 ～ 20。软化点通常大约为 343 ～ 453K,理想的是大约为 353 ～ 443K,特别理想的是 363 ～ 433K。羟值通常大约为 0 ～ 60,理想的是大约为 1 ～ 40。

[0047] 此外,可以通过例如气相色谱分析等的公知的方法进行测定,决定酯 (a1) 中的所述酯化合物的含量 (重量%)。只是,也可以使用可以实质地决定该含量的其它的 GPC 装置和色谱柱。更简便的是,可以通过用作为原料使用的树脂酸类的酸酯除以酯 (a1) 具有的酸值来决定。

[0048] 如上所述,在本发明中,我们认为形成孔洞的原因之一是所述低沸分。

[0049] 因此，在本发明中，将所述酯 (a1) 用下面所举例的各种精制手段进行处理，调制成处理后的酯 (a1) 的低沸点的含量（重量％）与处理后的酯 (a1) 的软化点 (K) 之比（重量％/K) 为0.004以下，理想的是0.002以下，更理想的是0.001以下，特别理想的是0.0001以下，最理想的是实质上为0的物质（以下称作酯 (a1’)），通过将酯 (a1’) 作为基础树脂 (A) 使用，可以理想地降低孔洞的产生量。另外，考虑到精制处理所需的时间和制品成本与抑制孔洞的效果之间的平衡，该比（重量％/K) 只要在0.000001以上，理想的是在0.00001以上即可。

[0050] 在这里，低沸分是指各种反应过程中所产生的所述挥发性的环状化合物、反应系统剩余的催化剂类、未反应物、杂质等。这些物质因为沸点和熔点低，所以若在酯 (a1) 中大量存在，则存在易产生孔洞的倾向。

[0051] 在本发明中，只要不脱离上述比值，该低沸分的含量（重量％）与该软化点 (K) 的数值就不作特别的限定。例如，处理后的酯 (a1) 的软化点 (K) 为373K时，则低沸分的含量在1.5重量％以下，理想的是在0.4重量％以下即可。又例如，处理后的酯 (a1) 的软化点 (K) 为433时，则低沸分的含量在1.7重量％以下，理想的是在0.8重量％以下即可。

[0052] 通过将该比（重量％/K) 设定在这样的范围得到抑制孔洞的效果的原因并不清楚。我们考虑可能是由于若酯 (a1) 的软化点高，则所述低沸分在焊膏内难以运动，因此在与软化点 (K) 的关系中，即使该低沸分的含量相对较多，也能得到抑制孔洞的效果；另一方面，由于若酯 (a1) 的软化点低，则所述低沸分在焊膏内容易运动，因此在与软化点 (K) 的关系中，通过使该低沸分的含量相对较少，得到抑制孔洞的效果。

[0053] 另外，在本发明中，可以一起使用所述酯 (a1) 和该酯 (a1’)。

[0054] 作为精制方法，可以举例例如 (1) 加热·减压的减压蒸馏法、(2) 在加热·常压或减压的条件下将加热的水蒸气吹入系内的水蒸气蒸馏法、(3) 使用适合于溶解低沸分的溶剂的溶剂萃取法等的各种公知的方法。这些方法可以适宜地组合使用。

[0055] 在所述 (1) 减压蒸馏的场合，例如通常在大约为200～300℃的温度、大约为0.01～3kPa的压力下进行即可。处理时间根据温度·压力的不同而不同，但只要是所述比值成为0.004以下为止的时间，则不进行特别地限定。具体的条件是例如在270℃、0.5kPa下，大约1小时。另外，通过作为该减压蒸馏使用分子蒸馏膜的分子蒸馏法，则能进一步提高精制的效果。

[0056] 在所述 (2) 水蒸气蒸馏法的场合，例如可以通过在通常温度大约为200～300℃、常压下，将加压到大约0.1～1MPa的水蒸气吹入体系内来进行。处理时间根据温度·压力以及水蒸气的吹入条件的不同而不同，但只要是所述比值成为0.004以下为止的时间，则不进行特别地限定。作为具体的条件，例如可以是270℃、常压下，将大约0.1MPa的水蒸气吹入体系内大约2个小时。

[0057] 在所述 (3) 溶剂萃取法的场合，可以例如粉碎所述酯 (a1)，用可以很好地溶解所述低沸分的溶剂进行萃取。作为溶剂，可以举例有己烷、庚烷等的脂肪族烃、甲醇、乙醇等的醇等。

[0058] 另外，由于酯 (a1) 通常有较大的软化点范围，因此，一方面，软化点高则蒸馏系统的粘度变大，低沸分难以通过蒸馏排出到体系外。另一方面，软化点低则蒸馏系统的粘度变小，低沸分容易通过蒸馏排出到体系外。因此，蒸馏时间由酯 (a1) 的软化点决定。

[0059] 酯 (a1) 中的低沸分的含量 (重量%) 通常可以由凝胶渗透色谱法的峰面积之比决定。具体地,可以用所述酯 (a1) 的峰面积的总和除以低沸分的峰面积总和来决定。GPC 的测定条件与上述相同。

[0060] 这样得到的酯 (a1') 是通常大约含有 98 ～ 90 重量%、理想的是大约含有 95 ～ 92 重量%的酯化合物的组合物,酸值通常大约为 0.1 ～ 50,理想的是大约为 0.1 ～ 25,特别理想的是 0.5 ～ 20,软化点通常大约为 343 ～ 453K,理想的是大约为 348 ～ 448K,特别理想的是 353 ～ 443K,羟值通常大约为 0 ～ 60,理想的是大约为 1 ～ 45。另外,酯 (a1') 中的该酯化合物的含量 (重量%) 可以用于所述酯 (a1) 同样的方法求得。

[0061] 可以对酯 (a1)、(a1') 进行各种公知的加氢处理、歧化处理、脱氢化处理、添加抗氧化剂处理等。这种场合,由于焊剂的耐热性和色调提高而理想。

[0062] 本发明的焊剂因为以降低所述孔洞 (特别是 (气泡孔洞)) 的产生为目的,所以其特征是含有通常大约为 6 ～ 55 重量%的酯 (a1) 及 / 或 (a1')。若该量不到 6 重量%,则难以降低孔洞,若超过 55 重量%,则会损害到焊料球等的通常的焊料的特性。

[0063] 由于所述理由,该含量理想的是大约 9 ～ 45 重量%,更理想的是 18 ～ 40 重量%。

[0064] 作为基础树脂 (A) 使用的树脂酸类 (a2),可以使用与作为所述酯 (a1) 的原料的树脂酸类相同的物质。该树脂酸类 (a2) 的重要作用是主要通过其活性羧基的作用使无铅焊料粉的表面洁净 (除去氧化被膜)。

[0065] 作为该树脂酸类 (a2),理想的是含有所述聚合松香类及 / 或所述狄尔斯 - 阿尔德加成物的物质。由于这些物质软化点在比较高的温度区域,所以可以提高焊剂的耐氧化性和热稳定性。

[0066] 在本发明中,将所述树脂酸类 (a2) 用上述各种精制手段进行处理,调制成处理后的树脂酸类 (a2) 的低沸点的含量 (重量%) 与处理后的树脂酸类 (a2) 的软化点 (K) 之比 (重量% /K) 为 0.004 以下,理想的是 0.002 以下,更理想的是 0.001 以下,特别理想的是 0.0001 以下,最理想的是实质上为 0 的物质 (以下称作树脂酸类 (a2')),通过将树脂酸类 (a2') 作为基础树脂 (A) 使用,可以理想地降低孔洞的产生量。另外,考虑到精制处理所需的时间和制品成本与抑制孔洞的效果之间的平衡,该比 (重量% /K) 在 0.000001 以上,理想的是在 0.00001 以上即可。

[0067] 该低沸分是与上述的相同的物质。该低沸分若大量地存在于处理后的树脂酸类 (a2) 中,则存在易产生孔洞的倾向。

[0068] 在本发明中,只要不脱离上述比值,该低沸分的含量 (重量%) 与该软化点 (K) 的数值就不作特别的限定。

[0069] 通过将该比 (重量% /K) 设定在这样的范围得到抑制孔洞的效果的原因并不清楚。我们考虑可能是,由于若树脂酸类 (a2) 的软化点高,则所述低沸分在焊膏内难以运动,因此在与软化点 (K) 的关系中即使该低沸分的含量相对较多,也能得到抑制孔洞的效果 ;另一方面,由于若树脂酸类 (a2) 的软化点低,则所述低沸分在焊膏内容易运动,因此在与软化点 (K) 的关系中通过使该低沸分的含量相对较少,得到抑制孔洞的效果。

[0070] 精制方法可以利用所述 (1) ～ (3) 的方法,这些方法可以组合。

[0071] 另外,由于树脂酸类 (a2) 通常有较大的软化点范围,因此,一方面,软化点高则蒸馏系统的粘度变大,低沸分的成分难以通过蒸馏排出到体系外。另一方面,软化点低则蒸馏

系统的粘度变小，低沸分的成分容易通过蒸馏排出到体系外。因此，蒸馏时间由树脂酸类(a2)的软化点决定。

[0072] 这样得到的树脂酸类(a2')若是精制所述天然松香类的物质，则酸值通常大约为160～190，理想的是大约为170～180，软化点通常大约为340～450K。若是精制所述天然松香类的各种衍生物的物质，则酸值通常大约为140～400，软化点通常大约为340～480K。

[0073] 另外，树脂酸酯(a2)和树脂酸类(a2')可以一起使用。

[0074] 可以对树脂酸酯(a2)、(a2')进行各种公知的加氢处理、歧化(脱氢化)处理、添加抗氧化剂处理等。这种场合，由于焊剂的耐热性和色调提高而理想。

[0075] 在本发明中，作为基础树脂(A)可以与以下物质一起使用。具体地，可以举例有例如环氧树脂、丙烯酸树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺树脂(尼龙树脂)、聚酯树脂、聚丙烯腈树脂、氯乙烯树脂、醋酸乙烯树脂、聚烯烃树脂、氟系树脂或ABS树脂等的合成树脂；异戊橡胶、丁苯橡胶(SBR)、丁二烯橡胶(BR)、氯丁二烯橡胶或尼龙橡胶等的合成橡胶；尼龙弹性体、聚酯弹性体等的弹性体；由所述树脂酸类与一元醇(例如，甲醇、乙醇、丁醇等)得到的通常为液体状的酯等。这些物质可以一种单独使用或者两种以上组合使用。这些物质相对于基础树脂(A)共计固形成分重量，通常在大约在0～20重量%的范围使用即可。

[0076] 在本发明的焊剂中，所述酯(a1)(理想的是a1')与树脂酸类(a2)(理想的是a2')一起使用时，以抑制孔洞的观点，两者共计固形成分重量以通常大约为10～60重量%、理想的是6～40重量%，更理想的是6～30重量%为宜。

[0077] 这种场合下，从抑制孔洞的观点，所述酯(a1)(理想的是a1')与树脂酸类(a2)(理想的是a2')共计固形成分重量中，该酯(a1)(理想的是a1')所占的固形成分重量，通常大约为60～88重量%、理想的是70～85重量%，更理想的是73～82重量%。

[0078] 作为活性剂(B)，只要是可以用于焊剂中的溶剂，就不作特别地限定，都可以使用。具体地，作为在回流处理中用预热进行活化的有机酸化合物和有机胺化合物，可以举例有例如琥珀酸、安息香酸、己二酸、松香酸、正戊二酸、棕榈酸、硬脂酸、蚁酸、壬二酸、三丁胺、二辛胺或二丁胺等。作为在回流处理中用主加热进行活化的卤化物，可以举例例如有乙胺盐酸盐、甲胺盐酸盐、乙胺溴酸盐、二乙胺溴酸盐、甲胺溴酸盐、丙烯二醇盐酸盐、烯丙胺盐酸盐、3-氨基-1-丙烯盐酸盐、N-(3-氨基丙基)甲基丙烯酰胺盐酸盐、邻-茴香胺盐酸盐、正丁胺盐酸盐、对氨基苯酚盐酸盐或反式2,3-二溴-2-丁烯-1,4-二醇等。作为从回流处理的预热到主加热表现活性力的化合物，可以举例有季铵、月桂基三甲基氯化铵、烷基苄基二甲基氯化铵或四丁基溴化铵等。这些活性剂(B)可以一种单独使用或者两种以上组合使用。焊剂中的活性剂(B)的含量通常大约为0.1～10重量%，理想的是大约为0.1～5重量%，更理想的是0.1～3重量%。通过将含量大约设定为0.1～10重量%，焊接特性良好，且焊膏的保存稳定性和电绝缘性提高。

[0079] 作为添加剂(C)，可以使用各种公知的抗氧化剂、触变剂、防干剂或防止表皮硬化(anti-crusting)剂。作为抗氧化剂，可以举例有例如2,6-二叔丁基-对甲酚、对叔戊基苯酚、2,2'-亚甲基二(4-甲基-6-叔丁基苯酚)等。作为触变剂，可以举例有例如蓖麻子油、硬化蓖麻子油、蜜蜡、巴西棕榈蜡、硬脂酰胺、羟基硬脂酸亚乙基二酰胺等。作为防干剂或防止表皮硬化剂，可以举例有例如3-甲基-1-丁炔-3-醇、3-甲基-1-戊炔-3-醇、3,5-二甲

基 -1- 己炔 -3- 醇、2,5- 二甲基 -3- 己炔 -2,5- 二醇、2,4,7,9- 四甲基 -5- 癸炔 -4,7- 二醇及 3,6- 二甲基 -4- 辛炔 -3,6- 二醇等的乙炔醇化合物（参照日本专利特开 2000-263281 号公报）。另外，“干燥”和“表皮硬化”是指通过无铅焊料粉末与活性剂等反应，焊膏的粘度发生变化，焊膏的表面的皮被拉伸而变硬，焊膏的粘性降低等的现象。这些添加剂 (C) 可以一种单独使用或者两种以上组合使用。焊剂中的添加剂 (C) 含量通常大约为 0.1 ～ 10 重量%，理想的是大约为 0.1 ～ 5 重量%、更理想的是大约为 0.1 ～ 2 重量%。另外，使用触变剂作为添加剂 (C) 的场合，其在焊剂中的含量以通常大约为 3 ～ 20 重量%、理想的是设定为 4 ～ 10 重量%为宜。通过将其含量设定为 3 ～ 20 重量%，可以抑制印刷时坍落、渗色及涂敷不全 (coverage defect，かすれ）的产生。使用乙炔醇化合物作为添加剂 (C) 的场合，其在焊剂中的含量以通常大约为 0.1 ～ 5 重量%、理想的是设定为 0.5 ～ 3 重量%为宜。通过将其含量设定为大约 0.1 ～ 5 重量%，则具有充分的抑制所述干燥、表皮硬化的效果。另外，超过 5 重量%，没有发现更好的效果，反而存在焊接特性下降的倾向。

[0080] 作为溶剂 (D)，可以使用用于焊剂的各种公知的溶剂，不进行特别限定。举例地可以举例有乙二醇一己醚、二乙二醇一丁醚、己二醇、辛二醇、乙基己二醇、苄醇、1,3- 丁二醇、1,4- 丁二醇 -2-(2- 正丁氧基乙氧基）乙醇、松油醇等的醇类；安息香酸丁酯、己二酸二乙酯、乙酸 2-(2- 正丁氧基乙氧基）乙酯等的酯类；十二烷、十四烷等的烃类；N- 甲基 -2- 吡咯烷酮等的吡咯烷酮类。这些溶剂 (D) 可以单独使用一种或 2 种以上组合使用。另外，因为无铅焊料的熔融温度如上所述那样非常高，所以其中理想的是在大约 150 ～ 300℃、更理想的在大约 220 ～ 280℃的范围有沸点的物质。在焊剂中溶剂 (D) 的含量通常大约为 20 ～ 85 重量%，理想的是 25 ～ 85 重量%、更理想的是 30 ～ 80 重量%。通过将含量设定在大约 20 ～ 85 重量%，使得由焊膏的高粘度化所伴随的转动不良所引起的印刷性的下降以及由焊膏的低粘度化所伴随的印刷时的坍落和渗色的产生易于被抑制。

[0081] 本发明的焊剂可以通过用公知的手段将基础树脂 (A)、活性剂 (B)、添加剂 (C)、溶剂 (D) 混炼得到。此时的条件（温度、压力）不进行特别限定。混炼手段可以用例如行星式研磨机等。

[0082] 本发明的焊膏是将所述焊剂和各种公知的无铅焊料粉末用行星式研磨机的公知的混合手段混炼而成的乳状的组合物。

[0083] 作为无铅焊料粉末，可以举例有 Sn 焊料粉、Sn-Ag 类焊料粉、Sn-Cu 类焊料粉、Sn-Zn 类焊料粉、Sn-Sb 类焊料粉。具体地，可以举例有 Sn-Ag 焊料粉、Sn-Ag-Cu 焊料粉、Sn-Ag-Bi 焊料粉、Sn-Ag-Cu-Bi 焊料粉、Sn-Ag-Cu-In 焊料粉、Sn-Ag-Cu-S 焊料粉以及 Sn-Ag-Cu-Ni-Ge 焊料粉等。另外，本发明的焊剂是打算用于无铅焊料的，但也可以根据情况用于以往的铅共晶焊料。作为铅共晶焊料粉，可以举例有 Sn-Pb 类焊料粉、Sn-Pb-Ag 类焊料粉、Sn-Pb-Bi 类焊料粉、In-Pb 类焊料粉、Pb-Ag 类焊料粉等。

[0084] 此外，焊剂与无铅焊料粉末的固形分重量比通常是前者：后者大约为 5 ： 95 ～ 20 ： 80，理想的是 9 ： 91 ～ 20 ： 80 即可。在铅共晶焊料粉末的场合也是同样。由此可得到良好的粘性。

[0085] 另外，只要在该范围内，可以进一步任意使用所述添加剂 (C)、溶剂 (D)、其他的添加物。

[0086] 实施例

[0087] 以下，通过实施例对本发明进行更具体地说明，但本发明并不仅限于此。（酯(a1’）及树脂酸类(a2’）的调制）

[0088] 调制例 1

[0089] 在具备搅拌装置、分水器、氮气导入管的反应装置内装入市售的聚合松香酯（商品名“ペンセル D-160”:荒川化学工业（株）制造，聚合松香与季戊四醇的酯；酸值 13，羟值 40，软化点 428K，分子量在 300 以下的成分的含量为 3.0 重量%、分子量在 300 以下的成分的含量（重量%）/ 软化点(K)的值为 0.007)（以下作为酯(a1-1)），在 280℃下使其熔融。接着，通过在 0.5kPa 下减压蒸馏 1 小时，得到酸值 13，羟值 41，软化点 442K，分子量在 300 以下的成分的含量为 1.7 重量%、分子量在 300 以下的成分的含量（重量%）/ 软化点(K)的值为 0.0038 的酯(a1’-1)。另外，该分子量在 300 以下的成分的含量通过 GPC 分析（装置：东ソ一（株）制造，商品名：“HLC-8120”，色谱柱：东ソ一（株）制造、“TSKgelSuperHM-L”柱，三根）决定。这些物质的性状表示于表 1 中。另外，从调制例 2 起也用同样的测定方法进行分析。

[0090] 调制例 2

[0091] 除了将调制例 1 中的所述市售的聚合松香酯换成市售的歧化松香酯（商品名“ス一パ一エステル T-125”:荒川化学工业（株）制造，歧化松香与季戊四醇的酯）（以下称作酯(a1-2)）以外，其他与调制例 1 相同的条件下减压蒸馏，得到酯(a1’-2)。其性状等表示于表 1 中。

[0092] 调制例 3

[0093] 除了将调制例 2 中的减压蒸馏时间设定为 2 小时之外，其他与调制例 2 相同得到酯(a1’-3)。其性状等表示于表 1 中。

[0094] 调制例 4

[0095] 除了将调制例 2 中的减压蒸馏时间设定为 3 小时之外，其他与调制例 2 相同得到酯(a1’-4)。其性状等表示于表 1 中。

[0096] 调制例 5

[0097] 除了将调制例 4 中的所述市售的歧化松香酯换成市售的松香酯（商品名“ペンセル AD”:荒川化学工业（株）制造，松香与季戊四醇的酯）（以下作为酯(a1-5)）以外，其他与调制例 4 相同，得到酯(a1’-5)。其性状等表示于表 1 中。

[0098] 调制例 6

[0099] 除了将调制例 1 中的所述市售的聚合松香酯换成市售的松香酯（商品名“パインクリスタル KE-100”:荒川化学工业（株）制造，歧化松香与甘油的酯）（以下作为酯(a1-6)）以外，其他与调制例 1 相同，得到酯(a1’-6)。其性状等表示于表 1 中。

[0100] 调制例 7

[0101] 除了将调制例 1 中的所述市售的聚合松香酯换成松香酯（歧化松香与甘油的酯）（以下作为酯(a1-7)）以外，其他与调制例 1 相同，得到酯(a1’-7)。其性状等表示于表 1 中。

[0102] 调制例 8

[0103] 除了将调制例 1 中的所述市售的聚合松香酯换成市售的松香酯（商品名“エステルガム RE”:荒川化学工业（株）制造，歧化松香与甘油的酯）（以下作为酯(a1-8)）以外，

其他与调制例 1 相同，得到酯 (a1'-8)。其性状等表示于表 1 中。

[0104] 调制例 9

[0105] 除了将调制例 1 中的所述市售的聚合松香酯换成市售的松香酯（丙烯酸加成淡色松香（商品名“KE-604”:荒川化学工业（株）制造）与甘油的酯）（以下作为酯 (a1-9)）以外，其他与调制例 1 相同，得到酯 (a1'-9)。其性状等表示于表 1 中。

[0106] 调制例 10

[0107] 在与调制例 1 相同的反应装置中装入 100 份上述市售的中国聚合松香（以下，作为树脂酸类 (a2-1)），在同一条件下减压蒸馏，得到树脂酸类 (a2'-1)。其性状等表示于表 1 中。

[0108] 调制例 11

[0109] 在与调制例 1 相同的反应装置中装入 100 份市场销售的狄尔斯 - 阿尔德加成物（商品名“KE-604”:丙烯酸加成淡色松香，荒川化学工业（株）制造）（以下，作为树脂酸类 (a2-2)），在同一条件下减压蒸馏，得到树脂酸类 (a2'-2)。其性状等表示于表 1 中。

[0110] 参照例 1 ～ 9

[0111] 直接使用表 1 中记载的酯或树脂酸类。

[0112] 表 1

[0113]

	名称	产品名	酯化合物的构成		AV	OHV	（重量%）	（K）	（重量%/K）
			树脂酸类	多元醇					
调制例 1	（a1'-1）	ペンセル D-160	聚合松香	季戊四醇	13	41	1.7	442	0.0038
调制例 2	（a1'-2）	スーパーエステル T-125	歧化松香	季戊四醇	18	10	1.5	396	0.0038
调制例 3	（a1'-3）	スーパーエステル T-125	歧化松香	季戊四醇	17	10	1.0	398	0.0025
调制例 4	（a1'-4）	スーパーエステル T-125	歧化松香	季戊四醇	16	10	0.6	400	0.0015
调制例 5	（a1'-5）	ペンセル AD	松香	季戊四醇	12	34	0.4	381	0.0010
调制例 6	（a1'-6）	KE-100	歧化松香	甘油	7	6	0.7	380	0.0018
调制例 7	（a1'-7）	-	歧化松香	甘油	0.9	10	0.8	378	0.0021
调制例 8	（a1'-8）	エステルガム RE	歧化松香	甘油	6	27	0.3	374	0.0008
调制例 9	（a1'-9）	-	丙烯酸加成淡色松香	甘油	3.5	22	1.2	416	0.00288
调制例 10	（a2'-1）	-	聚合松香	-	149	-	0.8	420	0.0019
调制例 11	（a2'-2）	KE-604	丙烯酸加成淡色松香	-	230	-	0.7	408	0.0017
参照例 1	（a1-1）	ペンセル D-160	聚合松香	季戊四醇	13	40	3.0	428	0.0070
参照例 2	（a1-2）	スーパーエステル T-125	歧化松香	季戊四醇	15	10	1.9	393	0.0048
参照例 3	（a1-5）	ペンセル AD	松香	季戊四醇	14	35	3.5	353	0.0099
参照例 4	（a1-6）	KE-100	歧化松香	甘油	8	6	1.7	374	0.0045
参照例 5	（a1-7）	-	歧化松香	甘油	0.3	8.5	1.8	375	0.0048
参照例 6	（a1-8）	エステルガム RE	歧化松香	甘油	5.6	35	1.7	367	0.0046
参照例 7	（a1-9）	-	丙烯酸加成松香	甘油	4.5	27	3.5	416	0.00841
参照例 8	（a2-1）	-	聚合松香	-	142	-	4.0	413	0.0097
参照例 9	（a2-2）	KE-604	丙烯酸加成淡色松香	-	238	-	1.9	401	0.0047

[0114] 表中，“AV”表示酸值，“OHV”表示羟值（单位都是 mgKOH/g）。此外，“（重量%）”表示分子量在 300 以下的成分的含量，“(K)”表示树脂软化点。

[0115] 实施例 1 ～ 25 以及比较例 1 ～ 4（气泡孔洞、焊料球的评价）

[0116] （焊膏的调制）

[0117] 用表 2 ～ 6 的原料配方调制焊剂，接着，在所得到的焊剂中加入 Sn-Ag-Cu 类焊料金属粉（Sn96.5 重量％，Ag3 重量％，Cu0.5 重量％；商品名“Sn96.5/Ag3/Cu0.5”，三井金属矿业（株）制造）（焊剂：焊料金属粉＝ 1 ： 9 的重量比），用行星研磨机混炼 1 小时，调制焊膏。

[0118] （焊接（凸点接合））

[0119] 在形成凸点用试验基板（具有 220μm 间距的锡焊表面的基板）上印刷由上述得到的焊膏，通过氮气回流进行焊接，将其作为试验片。印刷条件如下。凸点直径约 100μm。

[0120] （印刷条件）

[0121] 金属模板（mask）：厚度 70μm 的激光加工品

[0122] 金属刮墨辊（squeege）速度：20mm/ 秒

[0123] 脱版速度：0.1mm/ 秒

[0124] （回流温度曲线）

[0125] 预热：150 ～ 160℃，90 秒

[0126] 回流时的最高温度：235℃

[0127] 回流条件：220℃以上，大约 30 秒

[0128] （气泡孔洞的观察）

[0129] 对所得到的试验片照射 X 线，使在焊料凸点（bump）内产生的气泡孔洞视觉化。对于 378 个接合部数，求得相对于凸点直径（100μm）的孔洞直径（μm）的平均值（％）。

[0130] 另外，气泡孔洞的评价根据以下的标准。

[0131] ◎：平均值在 10％以下

[0132] ○：平均值超过 10％、在 15％以下

[0133] ○△：平均值超过 15％、在 20％以下

[0134] △：平均值超过 20％、在 25％以下

[0135] △ ×：平均值超过 25％、在 30％以下

[0136] ×：平均值比 30％大

[0137] 在各表中，记号的旁边所带的“+”的意思是比各评价的下限及上限的中间值小，“-”的意思是比该中间值大。

[0138] （焊料球的观察）

[0139] 另外，对于所述气泡孔洞观察用而作成的试验片，用显微镜（产品名“VH-8000”、（株）キーエンス制）在 200 倍的放大倍率下确认焊料凸点周边的焊料球的出现状况。根据目视计数在焊料凸起（接合部）周边产生的焊料球的数目，求得每个焊料凸点的计数值的平均值，根据下述标准进行评价。

[0140] ○：0 个

[0141] ○△：1 ～ 3 个

[0142] △：3 ～ 5 个

[0143] △ ×：6 ～ 9 个

[0144] ×：10 个以上

[0145] 表 2

[0146]

焊剂成分		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
基础树脂（A）	酯（a1-6）	9.9	21.2	35.7	34.8	53.5	34.8	9.9
	（残部×1）	(0.4)	(0.8)	(1.4)	(1.4)	(2.1)	(1.4)	(0.4)
	树脂酸类（a2-1）	5.1	11.1	9.3	18.2	5.1	0	0
	树脂酸类（a2-2）	0	0	0	0	0	18.2	5.1
	其他×2	0	0	0	0	0	0	0
活性剂（B）	己二酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	二乙基胺溴化氢银	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
添加剂（C）（触变剂）	硬化蓖麻子油	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
溶剂（D）	己基卡必醇	74.6	56.9	43.6	35.6	29.3	35.6	74.6
气泡孔洞		◎	○	○△	△	△	△	◎
焊料球		△×	○	○	○	○△	○	△×

[0147] 表中，※1“（残部）”是指未反应物（包含树脂酸等）。※2“其他”，使用中国制造的 WW 松香（酸值大约为 168mgKOH/g，软化点大约为 74℃）。另外，酯 (a1-6) 的上段数字是酯化合物自身（纯组分）的值。

[0148] 在下述表中也相同。

[0149] 表 3

[0150]

焊剂成分		比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
基础树脂（A）	酯（a1-1）	0	0	3.0	60
	（残部[×1]）	-	-	(0.1)	(2.3)
	树脂酸类（a2-1）	46.8	15.6	11.1	5.1
	树脂酸类（a2-2）	0	0	0	0
	其他[×2]	0	31.2	0	0
活性剂（B）	己二酸	1.0	1.0	1.0	1.0
	二乙基胺溴化氢银	1.0	1.0	1.0	1.0
添加剂（C）（触变剂）	硬化蓖麻子油	8.0	8.0	8.0	8.0
溶剂（D）	己基卡必醇	43.2	43.2	75.8	22.6
气泡孔洞		×	×	△×	△×
焊料球		△	△	×	×

[0151] 表 4

[0152]

焊剂成分		实施例 4	实施例 8	实施例 9	实施例 6	实施例 10	实施例 11
基础树脂（A）	酯（a1）或	(a1-6)	(a1'-6)	(a1'-6)	(a1-6)	(a1'-6)	(a1'-6)
	酯（a1'）	36.2	36.2	36.2	36.2	36.2	36.2
	树脂酸类（a2）或	(a2-1)	(a2-1)	(a2'-1)	(a2-2)	(a2-2)	(a2'-2)
	树脂酸类（a2'）	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2
活性剂（B）	己二酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	二乙基胺溴化氢银	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
添加剂（C）（触变剂）	硬化蓖麻子油	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
溶剂（D）	己基卡必醇	35.6	35.6	35.6	35.6	35.6	35.6
气泡孔洞		△	△+	○△	△	△+	○△
焊料球		○	○	○	○	○	○

[0153] 表 5

[0154]

焊剂成分		实施例 4	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17
基础树脂（A）	酯（a1）	(a1-6)	(a1-1)	(a1-2)	(a1-5)	(a1-7)	(a1-8)	(a1-9)
		36.2	36.2	36.2	36.2	36.2	36.2	36.2
	树脂酸类（a2）	(a2-1)	(a2-1)	(a2-1)	(a2-1)	(a2-1)	(a2-1)	(a2-1)
		18.2	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2
活性剂（B）	己二酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	二乙基胺溴化氢银	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
添加剂（C）（触变剂）	硬化蓖麻子油	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
溶剂（D）	己基卡必醇	35.6	35.6	35.6	35.6	35.6	35.6	35.6
气泡孔洞		△	△−	△−	△	△	△	△+
焊料球		○	○	○	○	○	○	○

[0155] 表 6

[0156]

焊剂成分			实施例7	实施例18	实施例19	实施例20	实施例21	实施例22	实施例23	实施例24	实施例25
基础树脂（A）	酯（a1’）		(a1’-6)	(a1’-1)	(a1’-2)	(a1’-3)	(a1’-4)	(a1’-5)	(a1’-7)	(a1’-8)	(a1’-9)
	树脂酸类（a2）		36.2	36.2	36.2	36.2	36.2	36.2	36.2	36.2	36.2
			(a2-1)	(a2-1)	(a2-1)	(a2-1)	(a2-1)	(a2-1)	(a2-1)	(a2-1)	(a2-1)
			18.2	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2
活性剂（B）	己二酸		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	二乙基胺溴化氢银		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
添加剂（C）（触变剂）	硬化蓖麻子油		8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
溶剂（D）	己基卡必醇		35.6	35.6	35.6	35.6	35.6	35.6	35.6	35.6	35.6
气泡孔洞			△+	△+	△+	△+	△+	△+	△+	△+	○
焊料球			○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0157] 实施例 26 ～ 30（空隙孔洞的评价）

[0158] （焊膏的调制）

[0159] 焊剂使用用表 7 所示的原料配方调制的物质。此外，对于焊料金属粉和混炼机械与上述相同。

[0160] （焊接（直接焊接 (direct bonding)））

[0161] 在直接焊接用铜基板（在表面具有 20mm×30mm 的铜箔的陶瓷板）上使用丝网膜 (screenmask) 以及印刷用刮墨辊，将上述焊膏进行丝网印刷使厚度为 0.15mm，作为试验片。印刷条件如下所述。

[0162] （回流温度曲线（空隙孔洞观察用））

[0163] 预热 :160 ～ 180℃，80 秒

[0164] 回流时的最高温度 :240℃、220℃、约 30 秒

[0165] （空隙孔洞的观察）

[0166] 在所得到的试验片上照射 X 线，使焊接接合界面产生的空隙孔洞视觉化。求得该空隙孔洞的面积 (mm^2) 与平面电极的面积 (mm^2) 的比率（%）。另外，评价根据以下的标准进行。

[0167] ○ :5%以下

[0168] △ :超过 5%，在 10%以下

[0169] 表 7

[0170]

焊剂成分		实施例 26	实施例 27	实施例 28	实施例 29	实施例 30
基础树脂（A）	酯（a1）或	(a1-6)	(a1'-6)	(a1'-6)	(a1-6)	(a1'-6)
	酯（a1'）	36.2	36.2	36.2	36.2	36.2
	树脂酸类（a2）或	(a2-1)	(a2-1)	(a2'-1)	(a2-2)	(a2-2)
	树脂酸类（a2'）	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2
活性剂（B）	己二酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	二乙基胺溴化氢银	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
添加剂（C）（触变剂）	硬化蓖麻子油	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
溶剂（D）	己基卡必醇	35.6	35.6	35.6	35.6	35.6
气泡孔洞		△	○	○	△	○

[0171] 产业上的利用可能性

[0172] 本发明可以提供一种不损伤焊料球等的通常的焊接特性，尤其可以降低所述气泡孔洞和空隙孔洞的产生量。使用本发明的焊剂的焊膏几乎不会发生相关的孔洞，可以合适地用于现行的表面实际安装。