

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104816104 A

(43) 申请公布日 2015. 08. 05

(21) 申请号 201510059764. 2

(22) 申请日 2015. 02. 04

(30) 优先权数据

2014-019718 2014. 02. 04 JP

(71) 申请人 千住金属工业株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 赤川隆 川崎浩由 松井和彦

小池田佑一 佐佐木优 山崎裕之

六本木贵弘 相马大辅 佐藤勇

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所（普通合伙） 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

B23K 35/14(2006. 01)

B23K 35/30(2006. 01)

B22F 1/02(2006. 01)

权利要求书2页 说明书19页 附图2页

(54) 发明名称

Ag 球、Ag 芯球、助焊剂涂布 Ag 球、助焊剂涂布
Ag 芯球、焊料接头、成形焊料、焊膏

(57) 摘要

本发明涉及 Ag 球、Ag 芯球、助焊剂涂布 Ag 球、
助焊剂涂布 Ag 芯球、焊料接头、成形焊料、焊膏、
Ag 糊剂以及 Ag 芯糊剂。提供即使含有一定量以上的
Ag 以外的杂质元素也 α 射线量少且球形度高的 Ag 球。
为了抑制软错误并减少连接不良，将 U 的含量设为 5ppb 以
下，将 Th 的含量设为 5ppb 以下，将纯度设为 99. 9% 以上且 99. 9995% 以下，将
 α 射线量设为 $0.0200\text{cph}/\text{cm}^2$ 以下，将 Pb 或 Bi 任
一者的含量、或者 Pb 和 Bi 的总含量设为 1ppm 以
上，将球形度设为 0. 90 以上。

1. 一种 Ag 球, 其特征在于, U 的含量为 5ppb 以下, Th 的含量为 5ppb 以下, 纯度为 99.9% 以上且 99.9995% 以下, α 射线量为 0.0200cph/cm² 以下, Pb 或 Bi 任一者的含量、或者 Pb 和 Bi 的总含量为 1ppm 以上, 球形度为 0.90 以上。
2. 根据权利要求 1 所述的 Ag 球, 其特征在于, α 射线量为 0.0010cph/cm² 以下。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的 Ag 球, 其特征在于, 直径为 1 ~ 1000 μm 。
4. 一种成形焊料, 其特征在于, 在焊料中分散有权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的 Ag 球。
5. 一种焊膏, 其特征在于, 含有权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的 Ag 球。
6. 一种 Ag 糊剂, 其特征在于, 含有权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的 Ag 球。
7. 一种焊料接头, 其特征在于, 使用权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的 Ag 球。
8. 一种助焊剂涂布 Ag 球, 其特征在于, 具备权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的 Ag 球以及覆盖该 Ag 球的助焊剂层。
9. 一种成形焊料, 其特征在于, 在焊料中分散有权利要求 8 所述的助焊剂涂布 Ag 球。
10. 一种焊膏, 其特征在于, 含有权利要求 8 所述的助焊剂涂布 Ag 球。
11. 一种 Ag 糊剂, 其特征在于, 含有权利要求 8 所述的助焊剂涂布 Ag 球。
12. 一种焊料接头, 其特征在于, 使用权利要求 8 所述的助焊剂涂布 Ag 球。
13. 一种 Ag 芯球, 其特征在于, 具备:
权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的 Ag 球、以及
覆盖该 Ag 球的焊料层,
所述焊料层如下:
U 的含量为 5ppb 以下,
Th 的含量为 5ppb 以下。
14. 根据权利要求 13 所述的 Ag 芯球, 其特征在于, α 射线量为 0.0200cph/cm² 以下。
15. 根据权利要求 13 或 14 所述的 Ag 芯球, 其特征在于, α 射线量为 0.0010cph/cm² 以下。
16. 根据权利要求 13 ~ 15 中任一项所述的 Ag 芯球, 其特征在于, 直径为 1 ~ 1000 μm 。
17. 根据权利要求 13 ~ 16 中任一项所述的 Ag 芯球, 其特征在于, 利用包含选自 Ni 和 Co 中的 1 种元素以上的层覆盖了的上述 Ag 球被所述焊料层覆盖。
18. 一种成形焊料, 其特征在于, 在焊料中分散有权利要求 13 ~ 17 中任一项所述的 Ag 芯球。
19. 一种焊膏, 其特征在于, 含有权利要求 13 ~ 17 中任一项所述的 Ag 芯球。
20. 一种 Ag 芯糊剂, 其特征在于, 含有权利要求 13 ~ 17 中任一项所述的 Ag 芯球。
21. 一种焊料接头, 其特征在于, 使用权利要求 13 ~ 17 中任一项所述的 Ag 芯球。
22. 一种助焊剂涂布 Ag 芯球, 其特征在于, 具备权利要求 13 ~ 17 中任一项所述的 Ag 芯球以及覆盖该 Ag 芯球的助焊剂层。
23. 一种成形焊料, 其特征在于, 在焊料中分散有权利要求 22 所述的助焊剂涂布 Ag 芯球。
24. 一种焊膏, 其特征在于, 含有权利要求 22 所述的助焊剂涂布 Ag 芯球。

25. 一种 Ag 芯糊剂, 其特征在于, 含有权利要求 22 所述的助焊剂涂布 Ag 芯球。
26. 一种焊料接头, 其特征在于, 使用权利要求 22 所述的助焊剂涂布 Ag 芯球。

Ag 球、Ag 芯球、助焊剂涂布 Ag 球、助焊剂涂布 Ag 芯球、焊料接头、成形焊料、焊膏

技术领域

[0001] 本发明涉及： α 射线量少的 Ag 球；将 Ag 球用焊料镀层覆盖而成的 Ag 芯球；将 Ag 球用助焊剂层覆盖而成的助焊剂涂布 Ag 球；将 Ag 芯球用助焊剂层覆盖而成的助焊剂涂布 Ag 芯球；使用 Ag 球、助焊剂涂布 Ag 球、Ag 芯球以及助焊剂涂布 Ag 芯球的焊料接头；使用 Ag 球、助焊剂涂布 Ag 球、Ag 芯球以及助焊剂涂布 Ag 芯球的成形焊料（formed solder；成形为规定形状的焊料）；使用 Ag 球、助焊剂涂布 Ag 球、Ag 芯球以及助焊剂涂布 Ag 芯球的焊膏；使用 Ag 球的 Ag 糊剂；使用 Ag 芯球的 Ag 芯糊剂。

背景技术

[0002] 近年来，由于小型信息设备的发达，所搭载的电子部件正在迅速小型化。电子部件根据小型化的要求，为了应对连接端子的窄小化、安装面积的缩小化，正在应用在背面设置有电极的球栅阵列封装（以下称为“BGA”）。

[0003] 利用 BGA 的电子部件中，例如有半导体封装体。半导体封装体中，具有电极的半导体芯片被树脂密封。半导体芯片的电极上形成有焊料凸块。该焊料凸块通过将焊料球接合于半导体芯片的电极而形成。利用 BGA 的半导体封装体以各焊料凸块与印刷电路板的导电性焊盘接触的方式放置在印刷电路板上，利用加热而熔融了的焊料凸块与焊盘接合，从而搭载于印刷电路板。另外，为了应对进一步的高密度安装的要求，正在研究将半导体封装体在高度方向上堆叠而成的三维高密度安装。

[0004] 但是，在进行了三维高密度安装的半导体封装体上应用 BGA 时，由于半导体封装体的自重，焊料球被压碎，电极间会发生连接短路。这在进行高密度安装上成为障碍。

[0005] 所以，研究了利用由 Ag 等比焊料的熔点高的金属形成的微小直径的球的焊料凸块。关于具有 Ag 球等的焊料凸块，在将电子部件安装于印刷电路板时，即使半导体封装体的重量施加于焊料凸块，也能够利用在焊料的熔点下不熔融的 Ag 球支撑半导体封装体。因此，不会因半导体封装的自重而使焊料凸块被压碎。作为相关技术，例如可列举出专利文献 1。

[0006] 此外，电子部件的小型化使高密度安装成为可能，但高密度安装会引起软错误的问题。软错误是指存在 α 射线进入到半导体集成电路（以下称为“IC”）的存储单元中从而改写记忆内容的可能性。 α 射线被认为是通过焊料合金中的 U、Th、Po 等放射性元素发生 α 衰变而放射的。所以，近年来，进行了减少放射性元素的含量的低 α 射线的焊料材料的开发。

[0007] 因此，需要专利文献 1 中记载那样的 α 射线量低的 Ag、Ag 合金。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献 1：日本特开 2011-214040 号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 但是,至今,关于兼顾 Ag 球的 α 射线与表示以何种水平接近完美球形的球形度,没有进行过任何考虑。因此,以下的问题尚未得到解决:在形成焊料凸块时控制焊点高度(stand-off height),并且在 Ag 球的焊料接合后防止伴随来自 Ag 球中的杂质的放射性元素、放射性同位素的扩散而释放 α 射线,防止自 Ag 球放射出的 α 射线进入半导体芯片的存储单元而产生软错误。

[0013] 如上所述,虽然产生了球形度高且 α 射线量低的 Ag 球的必要性,但是,关于球形度高且 α 射线量低的 Ag 球,包括专利文献 1 在内至今没有进行过任何研究。可以想到这是由于以下原因:迄今为止,Ag 球是将 Ag 材料加热至 1300°C 以上使其熔融而制造的,因此,认为释放 α 射线的 Po 等放射性元素的含量通过挥发而充分地降低,Ag 的 α 射线不会成为软错误的原因。

[0014] 但是,尚未证明在以往进行的 Ag 球的制造条件下 Ag 球的 α 射线会降低至不会引起软错误的水平。 ^{210}Po 的沸点为 962°C,认为 1300°C 以上的加热会使其充分地挥发至不产生软错误的水平。但是,Ag 球制造时的加热并不是以使 ^{210}Po 挥发作为目的,因此,在该温度下 ^{210}Po 不一定充分地减少。不确定是否能够通过现有的 Ag 球的制造而获得低 α 射线的 Ag 球。

[0015] 此处,也可以想到使用纯度高的 Ag 材料制造 Ag 球,但没有必要连对 Ag 球的 α 射线量没有贡献的元素的含量都降低。另外,随便地使用高纯度的 Ag 也仅会导致成本提高。

[0016] 进而,若 Ag 球的球形度低,则在形成焊料凸块时,无法发挥控制焊点高度这样的 Ag 球原本的功能。因此,会形成高度不均匀的凸块,在安装时产生问题。从以上的背景出发,期望球形度高的 Ag 球。

[0017] 本发明的课题在于即使含有一定量以上的 Ag 以外的杂质元素也可以提供 α 射线量少且球形度高的如下制品:Ag 球;将 Ag 球用焊料镀层覆盖而成的 Ag 芯球;将 Ag 球用助焊剂层覆盖而成的助焊剂涂布 Ag 球;将 Ag 芯球用助焊剂层覆盖而成的助焊剂涂布 Ag 芯球;使用 Ag 球、助焊剂涂布 Ag 球、Ag 芯球以及助焊剂涂布 Ag 芯球的焊料接头;使用 Ag 球、助焊剂涂布 Ag 球、Ag 芯球以及助焊剂涂布 Ag 芯球的成形焊料;使用 Ag 球、助焊剂涂布 Ag 球、Ag 芯球以及助焊剂涂布 Ag 芯球的焊膏;使用 Ag 球的 Ag 糊剂;使用 Ag 芯球的 Ag 芯糊剂。

[0018] 用于解决问题的方案

[0019] 本发明人等发现,市售的 Ag 材料的纯度为 99.9 ~ 99.9995% 时,U、Th 也降低至 5ppb 以下。此处,关于 Ag 等金属材料的纯度,将 99% 记为 2N,将 99.9% 记为 3N,将 99.99% 记为 4N,将 99.9995% 记为 5N5。另外,本发明人等注意到,软错误的原因是以无法定量测定含量的水平微量残留的 ^{210}Po 。此外,本发明人等发现,制造 Ag 球时,Ag 材料被加热处理,或熔融 Ag 的温度被设定得较高,或造球后的 Ag 球被加热处理时,即使 Ag 球的纯度为 5N5 以下,也能够将 Ag 球的 α 射线量抑制至 0.0200cph/cm² 以下。

[0020] 进而,本发明人等发现,为了提高 Ag 球的球形度,需要 Ag 球的纯度为 5N5 以下,换言之,需要 Ag 球中含有的 Ag 以外的元素(以下适宜地称为“杂质元素”)总计含有 5ppm 以上,从而完成了本发明。

- [0021] 此处,本发明如下所述。
- [0022] (1) 一种Ag球,其中,U的含量为5ppb以下,Th的含量为5ppb以下,纯度为99.9%以上且99.9995%以下, α 射线量为0.0200cph/cm²以下,Pb或Bi任一者的含量、或者Pb和Bi的总含量为1ppm以上,球形度为0.90以上。
- [0023] (2) 根据上述(1)所述的Ag球,其中, α 射线量为0.0010cph/cm²以下。
- [0024] (3) 根据上述(1)或上述(2)所述的Ag球,其直径为1~1000μm。
- [0025] (4) 一种成形焊料,其在焊料中分散有上述(1)~上述(3)中任一项所述的Ag球。
- [0026] (5) 一种焊膏,其含有上述(1)~上述(3)中任一项所述的Ag球。
- [0027] (6) 一种Ag糊剂,其含有上述(1)~上述(3)中任一项所述的Ag球。
- [0028] (7) 一种焊料接头,其使用上述(1)~上述(3)中任一项所述的Ag球。
- [0029] (8) 一种助焊剂涂布Ag球,其具备上述(1)~上述(3)中任一项所述的Ag球以及覆盖该Ag球的助焊剂层。
- [0030] (9) 一种成形焊料,其在焊料中分散有上述(8)所述的助焊剂涂布Ag球。
- [0031] (10) 一种焊膏,其含有上述(8)所述的助焊剂涂布Ag球。
- [0032] (11) 一种Ag糊剂,其含有上述(8)所述的助焊剂涂布Ag球。
- [0033] (12) 一种焊料接头,其使用上述(8)所述的助焊剂涂布Ag球。
- [0034] (13) 一种Ag芯球,其具备上述(1)~上述(3)中任一项所述的Ag球、以及覆盖该Ag球的焊料层,焊料层如下:U的含量为5ppb以下,Th的含量为5ppb以下。
- [0035] (14) 根据上述(13)所述的Ag芯球,其中, α 射线量为0.0200cph/cm²以下。
- [0036] (15) 根据上述(13)或上述(14)所述的Ag芯球,其中, α 射线量为0.0010cph/cm²以下。
- [0037] (16) 根据上述(13)~上述(15)中任一项所述的Ag芯球,其中,直径为1~1000μm。
- [0038] (17) 根据上述(13)~上述(16)中任一项所述的Ag芯球,其中,利用包含选自Ni和Co中的1种元素以上的层覆盖了的Ag球被焊料层覆盖。
- [0039] (18) 一种成形焊料,其在焊料中分散有上述(13)~上述(17)中任一项所述的Ag芯球。
- [0040] (19) 一种焊膏,其含有上述(13)~上述(17)中任一项所述的Ag芯球。
- [0041] (20) 一种Ag芯糊剂,其含有上述(13)~上述(17)中任一项所述的Ag芯球。
- [0042] (21) 一种焊料接头,其使用上述(13)~上述(17)中任一项所述的Ag芯球。
- [0043] (22) 一种助焊剂涂布Ag芯球,其具备上述(13)~上述(17)中任一项所述的Ag芯球以及覆盖该Ag芯球的助焊剂层。
- [0044] (23) 一种成形焊料,其在焊料中分散有上述(22)所述的助焊剂涂布Ag芯球。
- [0045] (24) 一种焊膏,其含有上述(22)所述的助焊剂涂布Ag芯球。
- [0046] (25) 一种Ag芯糊剂,其含有上述(22)所述的助焊剂涂布Ag芯球。
- [0047] (26) 一种焊料接头,其使用上述(22)所述的助焊剂涂布Ag芯球。

附图说明

- [0048] 图1为实施例1的Ag球的SEM照片。

[0049] 图 2 为实施例 2 的 Ag 球的 SEM 照片。

[0050] 图 3 为比较例 1 的 Ag 球的 SEM 照片。

具体实施方式

[0051] 以下详细说明本发明。在本说明书中,关于 Ag 球的组成的单位 (ppm、ppb、以及%) 在没有特别指定的情况下表示相对于 Ag 球的质量的比例 (质量 ppm、质量 ppb、以及质量%)。另外,关于 Ag 芯球的焊料被膜的组成的单位 (ppm、ppb、以及%) 在没有特别指定的情况下表示相对于焊料被膜的质量的比例 (质量 ppm、质量 ppb、以及质量%)。

[0052] 本发明的 Ag 球如下:U 的含量为 5ppb 以下, Th 的含量为 5ppb 以下, 纯度为 99.9% 以上且 99.9995% 以下, α 射线量为 $0.0200\text{cph}/\text{cm}^2$ 以下, Pb 或 Bi 任一者的含量、或者 Pb 和 Bi 的总含量为 1ppm 以上, 球形度为 0.90 以上。

[0053] 以下详细说明本发明的 Ag 球的组成、 α 射线量、球形度。

[0054] • U: 5ppb 以下、Th: 5ppb 以下

[0055] U 和 Th 为放射性元素,为了抑制软错误,需要抑制它们的含量。为了将 Ag 球的 α 射线量设为 $0.0200\text{cph}/\text{cm}^2$ 以下,需要使 U 和 Th 的含量分别为 5ppb 以下。另外,从抑制现在或将来的高密度安装中的软错误的观点出发, U 和 Th 的含量优选分别为 2ppb 以下。

[0056] • Ag 球的纯度: 99.9% 以上且 99.9995% 以下

[0057] 本发明的 Ag 球的纯度为 3N 以上且 5N 以下。换言之,本发明的 Ag 球的杂质元素的含量为 5ppm 以上。构成 Ag 球的 Ag 的纯度为该范围时,能够在熔融 Ag 中确保用于 Ag 球的球形度提高的充分的量的晶核。球形度提高的理由如下详细说明。

[0058] 制造 Ag 球时,形成为规定形状的小片的 Ag 材料利用加热而熔融,熔融 Ag 因表面张力而成为球形,其发生凝固而形成 Ag 球。熔融 Ag 自液体状态凝固的过程中,晶粒在球形的熔融 Ag 中生长。此时,若杂质元素多,则该杂质元素成为晶核,抑制晶粒的生长。因此,球形的熔融 Ag 利用生长受到抑制的微细晶粒而形成球形度高的 Ag 球。

[0059] 另一方面,若杂质元素少,则相应地成为晶核的杂质元素少,粒生长不会受到抑制,而是具有某种方向性地生长。其结果,球形的熔融 Ag 的表面的一部分会突出而凝固。这种 Ag 球的球形度低。作为杂质元素,可以考虑 Cu、Bi、Fe、Al、Sn、Pb、Ni、Ti、Co、B、Si、Pd、Se、U、Th 等。

[0060] 对纯度的下限值没有特别限定,从抑制 α 射线量,抑制由纯度的降低导致的 Ag 球的电导率、热导率的劣化的观点出发,优选为 3N 以上。换言之,优选为除 Ag 之外的 Ag 球的杂质元素的含量为 1000ppm 以下。

[0061] • α 射线量: $0.0200\text{cph}/\text{cm}^2$ 以下

[0062] 本发明的 Ag 球的 α 射线量为 $0.0200\text{cph}/\text{cm}^2$ 以下。这是在电子部件的高密度安装中软错误不会成为问题的水平的 α 射线量。本发明中,除了为了制造 Ag 球而通常进行的工序之外还再次实施加热处理。因此,在 Ag 材料中微量残留的 ^{210}Po 挥发,与 Ag 材料相比,Ag 球表现出更低的 α 射线量。 α 射线量从抑制进一步的高密度安装中的软错误的观点出发优选为 $0.0020\text{cph}/\text{cm}^2$ 以下、更优选为 $0.0010\text{cph}/\text{cm}^2$ 以下。

[0063] • Pb 或 Bi 任一者的含量、或者 Pb 和 Bi 的总含量为 1ppm 以上

[0064] 作为杂质元素,可以考虑 Cu、Bi、Fe、Al、Sn、Pb、Ni、Ti、Co、B、Si、Pd、Se、U、Th 等,

但是,对于本发明的Ag球,杂质元素当中,特别优选以Pb或Bi任一者的含量、或者Pb和Bi的总含量为1ppm以上的方式作为杂质元素含有。本发明中,从减少 α 射线量的方面出发,没有必要将Pb或Bi任一者的含量、或者Pb和Bi的含量降低至极限。

[0065] 这是因为以下的理由。

[0066] ^{210}Pb 通过 β 衰变而转变为 ^{210}Bi , ^{210}Bi 通过 β 衰变而转变为 ^{210}Po , ^{210}Po 通过 α 衰变而转变为 ^{206}Pb 。因此,为了减少 α 射线量,可以认为作为杂质元素的Pb或Bi任一者的含量、或者Pb和Bi的含量也尽量低是优选的。

[0067] 但是,Pb中所含的 ^{210}Pb 和Bi中所含的 ^{210}Bi 的含有比率低。因此,Pb、Bi的含量降低到某种水平时,可以认为 ^{210}Pb 、 ^{210}Bi 被充分地去除至能够将 α 射线量降低到前述范围的水平。另一方面,为了提高Ag球的球形度,如前所述,杂质元素的含量较高为佳。由于Pb和Bi均作为杂质元素被含有在Ag材料中,因而在Ag球的制造工序中的熔融时会成为晶核,能够提高Ag球的球形度。因此,优选的是,以可以将 ^{210}Pb 和 ^{210}Bi 去除至能够将 α 射线量降低到前述范围的水平的量含有Pb或Bi中任一者、或者Pb和Bi。从这种观点出发,优选的是,本发明的Ag球中,Pb或Bi任一者的含量、或者Pb和Bi的总含量为1ppm以上。

[0068] Pb或Bi任一者的含量、或者Pb和Bi的总含量更优选为10ppm以上。上限值在可减少 α 射线量的范围内没有限定,但从抑制Ag球的电导率的劣化的观点出发,更优选的是,Pb或Bi任一者的含量、或者Pb和Bi的总含量低于1000ppm。Pb的含量更优选为10ppm~50ppm,Bi的含量更优选为10ppm~50ppm。

[0069] • Ag球的球形度:0.90以上

[0070] 本发明的Ag球的形状从控制焊点高度的观点出发优选球形度为0.90以上。Ag球的球形度低于0.90时,Ag球成为不规则形状,因此在形成凸块时形成高度不均匀的凸块,发生接合不良的可能性升高。球形度更优选为0.94以上。本发明中,球形度表示与完美球形的差距。球形度例如通过最小二乘中心法(LSC法)、最小区域中心法(MZC法)、最大内切中心法(MIC法)、最小外切中心法(MCC法)等各种方法求出。

[0071] • Ag球的直径:1~1000 μm

[0072] 本发明的Ag球的直径优选为1~1000 μm。处于该范围时,能够稳定地制造球状的Ag球,此外,能够抑制端子间为窄间距时的连接短路。此处,例如,在本发明的Ag球用于糊剂那样的情况下,“Ag球”也可以被称为“Ag粉末”。在“Ag球”被称为“Ag粉末”地使用那样的情况下,通常Ag球的直径为1~300 μm。

[0073] 需要说明的是,本发明的Ag球也可以用于将本发明的Ag球作为芯,在表面上实施各种焊料镀覆而成的所谓的Ag芯球。另外,本发明的Ag球在用于Ag芯球时,也可以预先利用盐酸Ag液等进行冲击镀处理。通过进行冲击镀处理,从而去除Ag表面的氧化膜,能够提高Ag芯球制造时的Ag球与焊料镀层的密合性。进而,本发明的Ag球和Ag芯球可以用于电子部件的焊料接头。

[0074] 另外,本发明的Ag球和Ag芯球可以用于在焊料中分散有Ag球或Ag芯球的成形焊料。进而,本发明的Ag球和Ag芯球可以用于将焊料粉末、Ag球或Ag芯球、以及助焊剂混炼而成的焊膏。在成形焊料和焊膏中,例如使用组成为Sn-3Ag-0.5Cu(各数值为质量%)的焊料合金。需要说明的是,本发明并不限定于该焊料合金。

[0075] 接着,对本发明的Ag芯球进行详细说明,Ag芯球具备上述Ag球以及覆盖该Ag球

的表面的焊料镀覆膜。本发明的焊料镀覆膜主要使作为工件的 Ag 球、镀液流动而形成。利用镀液的流动，在镀液中 Pb、Bi、Po 元素形成盐并沉淀。一旦形成作为盐的析出物，就会在镀液中稳定存在。因此，关于本发明的 Ag 芯球，析出物不会被引入到焊料镀覆膜中，能够降低焊料镀覆膜中所含的放射性元素的含量，降低 Ag 芯球自身的 α 射线量成为可能。

[0076] 以下，详细说明作为 Ag 芯球的构成要素的焊料镀覆膜。

[0077] • 焊料镀覆膜的组成

[0078] 关于焊料镀覆膜的组成，在合金的情况下，只要是以 Sn 作为主要成分的无铅焊料合金的合金组成就没有特别限定。另外，作为焊料镀覆膜，也可以为 Sn 镀覆膜。例如，可列举出 Sn、Sn-Ag 合金、Sn-Cu 合金、Sn-Ag-Cu 合金、Sn-In 合金、以及在它们中添加有规定的合金元素的合金。Sn 的含量均为 40 质量% 以上。作为添加的合金元素，例如有 Ag、Cu、In、Ni、Co、Sb、Ge、P、Fe 等。这些当中，焊料镀覆膜的合金组成从落下冲击特性的观点出发优选为 Sn-3Ag-0.5Cu 合金。

[0079] 对焊料镀覆膜的厚度没有特别限制，优选为 100 μm （单侧）以下就足够。通常为 20 ~ 50 μm 即可。

[0080] • U: 5ppb 以下、Th: 5ppb 以下

[0081] 如前述 Ag 球一项中说明的那样，U 和 Th 为放射性元素，为了抑制软错误，在焊料镀覆膜中也需要抑制它们的含量。为了将焊料镀覆膜的 α 射线量设为 0.0200cph/cm² 以下，需要使 U 和 Th 的含量分别为 5ppb 以下。另外，从抑制现在或将来的高密度安装中的软错误的观点出发，U 和 Th 的含量优选分别为 2ppb 以下。

[0082] • α 射线量 : 0.0200cph/cm² 以下

[0083] 本发明的 Ag 芯球的 α 射线量与 Ag 球同样地为 0.0200cph/cm² 以下。这是在电子部件的高密度安装中软错误不会成为问题的水平的 α 射线量。本发明的 Ag 芯球的 α 射线量如下达成：在构成 Ag 芯球的 Ag 球的 α 射线量如前所述为 0.0200cph/cm² 以下的基础上，构成 Ag 芯球的焊料镀覆膜的 α 射线量为 0.0200cph/cm² 以下。

[0084] 本发明的焊料镀覆膜在不高于 100°C 下形成，因此难以设想能利用 U、Th、Po 等放射性元素、²¹⁰Bi 和 ²¹⁰Pb 等放射性同位素的气化使放射性元素、放射性同位素的含量减少。但是，边使镀液、Ag 球流动边进行镀覆时，U、Th、Po、和 ²¹⁰Pb、²¹⁰Bi 会在镀液中形成盐并沉淀。沉淀的盐为电中性，即使镀液流动，也不会混入到焊料镀覆膜中。

[0085] 因此，焊料镀覆膜中的它们的含量明显减少。因此，本发明的 Ag 芯球由于被这种焊料镀覆膜覆盖而表现出低 α 射线量。 α 射线量从抑制进一步的高密度安装中的软错误的观点出发优选为 0.0020cph/cm² 以下、更优选为 0.0010cph/cm² 以下。

[0086] 构成本发明的 Ag 芯球的焊料镀覆膜的纯度越高，即杂质的含量越少，放射性元素、放射性同位素的含量越降低， α 射线量越降低，因此对杂质质量的下限值没有特别限定。另一方面，上限值从减少 α 射线量的观点出发优选为 150ppm 以下、更优选为 100ppm 以下、进一步优选为 50ppm 以下、特别优选为 10ppm 以下。

[0087] 需要说明的是，焊料镀覆膜为 Sn 焊料时，焊料镀覆膜的纯度为焊料镀覆膜中的除 Sn 之外的杂质的总含量。另外，焊料镀覆膜为 Sn-3Ag-0.5Cu 的焊料合金时，焊料镀覆膜的纯度为焊料镀覆膜中的除 Sn、Ag 和 Cu 之外的杂质的含量的总和。

[0088] 作为焊料镀覆膜中所含的杂质，在 Sn 焊料镀覆膜的情况下，可列举出 Sb、Fe、As、

In、Ni、Pb、Au、U、Th 等。

[0089] 焊料镀覆膜中所含的杂质中,特别优选 Bi 的含量少。Bi 的原料中包含微量的放射性同位素²¹⁰Bi。因此可以认为,通过减少 Bi 的含量,能够明显减少焊料镀覆膜的 α 射线量。焊料镀覆膜中的 Bi 的含量优选为 15ppm 以下、更优选为 10ppm 以下、特别优选为 0ppm。

[0090] 本发明的 Ag 芯球也可以在形成焊料镀覆膜之前预先将 Ag 球的表面利用其它金属的镀层覆盖。特别在 Ag 球表面预先被 Ni 镀层、Co 镀层等覆盖时,能够减少 Ag 向焊料镀覆膜中的溶出,因此抑制 Ag 球的 Ag 侵蚀成为可能。另外,构成镀层的金属不限于单一金属,也可以是自 Ni、Co 等中组合 2 种元素以上而成的合金。镀层的膜厚通常为单侧 0.1 ~ 20 μm 。

[0091] 此处,例如,关于本发明的 Ag 芯球的直径,Ag 芯球的直径为 1 ~ 300 μm 左右时,“Ag 芯球”的聚集体也可以被称为“Ag 芯粉末”。此处,“Ag 芯粉末”为各个 Ag 芯球具备上述特性的、多个 Ag 芯球的聚集体。例如,与作为焊膏中的粉末配混等的单一的 Ag 芯球在使用方式上有区别。同样地,用于焊料凸块的形成时,通常也以聚集体的形态来处理,因此以这种方式被使用的“Ag 芯粉末”与单一 Ag 芯球有区别。

[0092] 对本发明的 Ag 球的制造方法的一例进行说明。本发明中的雾化法是指:Ag 材料在高温度下熔融,将液态的熔融 Ag 从喷嘴以高速度喷雾,从而雾状的熔融 Ag 被冷却,由此对 Ag 球进行造球的方法。具体而言,使用气体作为将熔融 Ag 从喷嘴以高速度喷雾时的介质时,有气体雾化法等。

[0093] 另外,作为其它雾化法,也可以为自孔口将熔融 Ag 滴下,该液滴被冷却,从而对 Ag 球进行造球的方法。各雾化法中造球得到的 Ag 球分别可以在 800 ~ 1000 °C 的温度下实施 30 ~ 60 分钟的再加热处理。

[0094] 这些 Ag 球的制造方法中,也可以在对 Ag 球进行造球之前对 Ag 材料在 800 ~ 1000 °C 下进行预加热处理。

[0095] 关于作为 Ag 球的原料的 Ag 材料,例如可以使用碎片、薄片、板材等。Ag 材料的纯度从不使 Ag 球的纯度过度降低的观点出发为 3N ~ 4N 即可。

[0096] 使用这种高纯度的 Ag 材料时,也可以将熔融 Ag 的保持温度与以往同样地降低至 1000 °C 左右,而不进行前述加热处理。如此,前述加热处理也可以根据 Ag 材料的纯度、 α 射线量而适当省去或变更。另外,制造出 α 射线量高的 Ag 球、异形的 Ag 球时,也可以将这些 Ag 球作为原料再利用,可以进一步降低 α 射线量。

[0097] 接着,说明本发明的 Ag 芯球的制造方法的一例。作为使如上所述地制作的 Ag 球、镀液流动而在 Ag 球上形成镀覆膜的方法,有以下的方法等:公知的转筒滚镀等电镀法;连接于镀覆槽的泵在镀覆槽中使镀液产生高速紊流,利用镀液的紊流而在 Ag 球上形成镀覆膜的方法;在镀覆槽上设置振动板并以规定的频率使其振动,从而对镀液进行高速紊流搅拌,利用镀液的紊流而在 Ag 球上形成镀覆膜的方法等。

[0098] 将在直径 100 μm 的 Ag 球上形成膜厚(单侧)20 μm 的 Sn-Ag-Cu 焊料镀覆膜而制成直径约 140 μm 的 Ag 芯球作为一例来说明。

[0099] 本发明的一个实施方式的含 Sn-Ag-Cu 镀液在以水为主体的介质中含有磺酸类以及属于金属成分的 Sn、Ag 和 Cu 作为必须成分。

[0100] 金属成分在镀液中以 Sn 离子(Sn²⁺和或 Sn⁴⁺)、Ag 离子(Ag⁺)和 Cu 离子(Cu⁺和或

Cu^{2+}) 的形式存在。镀液通过将主要由水和磺酸类组成的镀覆母液以及金属化合物混合而得到,为了金属离子的稳定性,优选含有有机络合剂。

[0101] 作为镀液中的金属化合物,例如可以例示出以下的物质。

[0102] 作为 Sn 化合物的具体例,可以举出:甲磺酸、乙磺酸、2-丙磺酸、对苯酚磺酸等有机磺酸的锡盐、硫酸锡、氧化锡、硝酸锡、氯化锡、溴化锡、碘化锡、磷酸锡、焦磷酸锡、乙酸锡、甲酸锡、柠檬酸锡、葡萄糖酸锡、酒石酸锡、乳酸锡、琥珀酸锡、氨基磺酸锡、硼氟化锡、硅氟化锡等亚 Sn 化合物。这些 Sn 化合物可以单独使用一种或混合两种以上使用。

[0103] 作为 Cu 化合物,可以举出:上述有机磺酸的铜盐、硫酸铜、氧化铜、硝酸铜、氯化铜、溴化铜、碘化铜、磷酸铜、焦磷酸铜、乙酸铜、甲酸铜、柠檬酸铜、葡萄糖酸铜、酒石酸铜、乳酸铜、琥珀酸铜、氨基磺酸铜、硼氟化铜、硅氟化铜等。这些 Cu 化合物可以单独使用一种或混合两种以上使用。

[0104] 作为 Ag 化合物,可以举出:上述有机磺酸的银盐、硫酸银、氧化银、氯化银、硝酸银、溴化银、碘化银、磷酸银、焦磷酸银、乙酸银、甲酸银、柠檬酸银、葡萄糖酸银、酒石酸银、乳酸银、琥珀酸银、氨基磺酸银、硼氟化银、硅氟化银等。这些 Ag 化合物可以单独使用一种或混合两种以上使用。

[0105] 另外,在直径 100 μm 的 Ag 球上形成膜厚(单侧)20 μm 的 Sn-Ag-Cu 焊料镀覆膜时,需要约 0.0108 库伦的电量。

[0106] 关于镀液中的各金属的配混量,以 Sn^{2+} 计为 0.21 ~ 2mol/L、优选为 0.25 ~ 1mol/L,以 Ag^+ 计为 0.01 ~ 0.1mol/L、优选为 0.02 ~ 0.05mol/L,以 Cu^{2+} 计为 0.002 ~ 0.02mol/L、优选为 0.003 ~ 0.01mol/L。此处,参与镀覆的是 Sn^{2+} ,因此本发明中调整 Sn^{2+} 的量即可。

[0107] 另外,相对于 Cu 离子浓度的 Ag 离子浓度(Ag/Cu 摩尔比)优选为 4.5 ~ 5.58 的范围,如果为该范围,则可以形成 Sn-3Ag-0.5Cu 合金那样的熔点低的 Sn-Ag-Cu 镀覆膜。

[0108] 需要说明的是,根据法拉第电解定律,利用下述式(1)估计期望的焊料镀覆的析出量,算出电量,以成为算出的电量的方式使电流对镀液进行通电,边使 Ag 球和镀液流动边进行镀覆处理。镀槽的容量可以根据 Ag 球以及镀液的总投入量决定。

$$w(\text{g}) = (I \times t \times M) / (Z \times F) \cdots \text{式 (1)}$$

[0110] 式(1)中,w 为电解析出量(g),I 为电流(A),t 为通电时间(秒),M 为析出的元素的原子量(Sn 的情况下为 118.71),Z 为化合价(Sn 的情况下为 2 价),F 为法拉第常数(96500 库仑),电量 Q(A·秒)用(I×t)表示。

[0111] 本发明中,边使 Ag 球和镀液流动边进行镀覆,对使其流动的方法没有特别限定。例如,可以像筒式电镀法那样利用转筒的旋转使 Ag 球和镀液流动。

[0112] 镀覆处理后,在大气中、 N_2 气氛中进行干燥,得到本发明的 Ag 芯球。

【实施例】

[0114] 以下,说明本发明的 Ag 球的实施例,但本发明不限定于这些。

【实施例 1】

[0116] 将纯度为 3N(99.9%)以上且 4N7(99.997%)以下的 Ag 碎片材料(α 射线量:0.0051cph/cm²、U:<0.2ppb、Th:<0.2ppb)投入坩埚之中,在 1000℃的温度条件下进行 45 分钟预加热。然后,将喷出温度设为 1300℃、优选设为 1400℃,利用气体雾化法、将液态的熔融 Ag 自喷嘴以高速度喷雾,将雾状的熔融 Ag 冷却,从而对 Ag 球进行造球。由此制作了平

均粒径为 50 μm 的 Ag 球。将所制作的 Ag 球的元素分析结果、 α 射线量和球形度示于表 1。关于元素分析,对于 U 和 Th,通过高频电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS 分析) 进行,对于其他元素,通过辉光放电质谱 (GD-MS 分析) 进行。以下,详细说明 α 射线量和球形度的测定方法。

[0117] • α 射线量

[0118] α 射线量的测定使用气流正比计数器的 α 射线测定装置。测定样品是将 Ag 球铺满于 300mm×300mm 的平面浅底容器而成的。将该测定样品放入 α 射线测定装置内,利用 PR-10 气流放置 24 小时,然后测定 α 射线量。需要说明的是,测定中使用的 PR-10 气体 (氩气 90% - 甲烷 10%) 是将 PR-10 气体填充于储气瓶中后经过了 3 周以上的气体。使用经过了 3 周以上的储气瓶是为了按照 JEDEC (Joint Electron Device Engineering Council; 电子器件工程联合委员会) 中规定的 JEDEC STANDARD-Alpha Radiation Measurement in Electronic Materials JESD221 (JEDEC 标准 - 电子材料中的阿尔法射线测量 JESD221) 使得进入到气体储气瓶的大气中的氡不产生 α 射线。

[0119] • 球形度

[0120] 球形度利用 CNC 图像测定系统来测定。本发明的球形度是指:将 500 个 Ag 球的直径分别除以该 Ag 球的长径时算出的算术平均值,值越接近作为上限的 1.00 表示越接近完美球形。本发明中的长径的长度和直径的长度分别是 指通过 Mitutoyo Corporation 制造的 ULTRA QUICK VISION、ULTRA QV350-PRO 测定装置测定的长度。

[0121] 另外,将所制作的 Ag 球的 SEM 照片示于图 1。SEM 照片的倍率为 1500 倍。

[0122] (实施例 2)

[0123] 除了使用纯度大于 4N7 (99.997%) 且为 5N5 (99.9995%) 以下的 Ag 碎片材料 (α 射线量 : 0.0028cph/cm²、U : <0.2ppb、Th : <0.2ppb) 之外,与实施例 1 同样地制作 Ag 球,测定元素分析和 α 射线量。将结果示于表 1。另外,将实施例 2 中制作的 Ag 球的 SEM 照片示于图 2。SEM 照片的倍率为 1500 倍。

[0124] (比较例 1)

[0125] 除了使用纯度高于 5N5 的 Ag 碎片材料 (α 射线量 : <0.0010cph/cm²、U : <0.2ppb、Th : <0.2ppb) 之外,与实施例 1 同样地制作 Ag 球,测定元素分析和 α 射线量。将结果示于表 1。另外,将比较例 1 中制作的 Ag 球的 SEM 照片示于图 3。SEM 照片的倍率为 1500 倍。表 1 中,关于各实施例和比较例中的单位,对于 U 和 Th,为质量 ppb,对于其他元素,为质量 ppm。

[0126] 表 1

[0127]

Ag 球元素分析结果													α 射线量 cph/cm ²		Ag 球 球形度				
	Ag	Cu	Bi	Fe	Al	Sn	Pb	Ni	Mg	Ti	Co	B	Si	Pd	Se	U	Th	纯度	
实施例 1 余量	10.0	3.2	4.8	1.2	1.7	1.3	0.3	0.1	0.4	0.1	0.3	0.8	0.2	4.7	3.0	<0.2	99.99662	<0.0010	0.9620
实施例 2 余量	0.8	2.2	4.3	0.3	0.4	4.0	1.3	0.1	0.2	0.2	0.1	0.3	0.2	0.3	3.0	0.4	<0.2	99.99819	<0.0010
比较例 1 余量	0.4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.5	0.1	0.1	<0.2	99.99974	<0.0010

[0128] 如表 1 所示, 实施例 1 和实施例 2 的 Ag 球虽然纯度为 5N5 以下且 Bi 和 Pb 的含量为 1ppm 以上, 但 α 射线量低于 0.0010cph/cm²。另外, 比较例 1 的 Ag 球由于纯度高于 5N5,

因此当然 α 射线量低于 0.0010 cph/cm^2 。另外,实施例 1 和实施例 2 的 Ag 球在至少 2 年中 α 射线量低于 0.0010 cph/cm^2 。因此,实施例 1 和实施例 2 的 Ag 球也消除了因经时变化而 α 射线量增加这样的近年来的问题。

[0129] 图 1、2 中示出的实施例 1 和实施例 2 的 Ag 球由于纯度为 5N5 以下、除 Ag 之外的元素的含量为 5ppm 以上,因此如表 1 所示球形度均为 0.90 以上,本例中显示出 0.95 以上。另一方面,图 3 中示出的比较例 1 的 Ag 球由于纯度高于 5N5、除 Ag 之外的元素的含量低于 5ppm,因此球形度低于 0.90。

[0130] (实施例 3)

[0131] 关于实施例 1 中制造的 Ag 球,在以下的条件下形成以 Sn 作为主要成分的焊料镀覆膜来制作 Ag 芯球。

[0132] 关于 Ag 芯球,以在直径 $50 \mu\text{m}$ 的 Ag 球上覆盖膜厚(单侧)为 $20 \mu\text{m}$ 的焊料镀层的方式,将电量设为约 0.0038 库伦,使用以下的镀液进行镀覆处理。处理后,在大气中进行干燥,得到 Ag 芯球。通过 SEM 照片观察利用焊料镀覆膜覆盖了的 Ag 芯球的截面,结果膜厚约为 $40 \mu\text{m}$ 。

[0133] 焊料镀液如下制作。在搅拌容器中,在调制镀液所需的水的 $1/3$ 中加入全部量的 54 重量% 的甲磺酸水溶液。接着,加入作为络合剂的硫醇化合物的一例即乙酰半胱氨酸,确认其溶解后,加入作为其他络合剂的芳香族氨基化合物的一例即 $2,2'$ -二硫代二苯胺。形成较淡的浅蓝色的凝胶状的液体后迅速加入甲磺酸亚锡。

[0134] 接着,加入镀液所需的水的 $2/3$,最后加入表面活性剂的一例即 α -萘酚聚氧乙烯醚(E010 摩尔)3g/L,镀液的调制结束。制成了镀液中的甲磺酸的浓度为 2.64 mol/L 、锡离子浓度为 0.337 mol/L 的镀液。本例中使用的甲磺酸亚锡是以下述 Sn 片材作为原料制备而成的。

[0135] 关于形成于 Ag 芯球的表面的焊料镀覆膜的元素分析、以及用于参考的焊料镀液的原料即 Sn 片材的元素分析,对于 U 和 Th,通过高频电感耦合等离子体质谱(ICP-MS 分析)进行,对于其它元素,通过高频电感耦合等离子体发光分光分析(ICP-AES 分析)进行。关于 Sn 片材的 α 射线量,除了在 $300\text{mm} \times 300\text{mm}$ 的平面浅底容器中铺满 Sn 片材之外与 Ag 球同样地测定。Ag 芯球的 α 射线量与前述的 Ag 球同样地测定。另外,关于 Ag 芯球的球形度,也在与 Ag 球同样的条件下进行测定。将这些测定结果示于表 2。需要说明的是,表 2 中,关于单位,对于 U 和 Th,为质量 ppb,对于其他元素,为质量 ppm。

[0136] 表 2

[0137]

焊料组成												Ag芯球 α射线量 (cph/cm ²)	Ag芯球 球形度				
Sn	Sb	Cu	Bi	Zn	Fe	Al	As	Ag	In	Cd	Ni	Pb	Au	U	Th		
实施例 3 余量	1	0	0	0	1	0	0	2	4	0	2	3	0	<0.2	<0.2	<0.0010	0.9622
Sn片材 余量	11	0	18	0	5	0	21	6	11	0	30	49	1	<0.2	<0.2	0.2030	1

[0138] 根据表 2, 在 Sn 片材的阶段, α 射线量超过了 $0.2 \text{cph}/\text{cm}^2$, 但在使用该 Sn 片材对 Ag 球进行焊料镀覆的实施例 3 中, α 射线量显示为低于 $0.0010 \text{cph}/\text{cm}^2$ 。证实了实施例 3

的 Ag 芯球由于利用镀覆法形成焊料镀覆膜而使 α 射线量减少。

[0139] 另外,实施例 3 的 Ag 芯球即使在制作后经过 2 年也没有发现 α 射线量的上升。

[0140] 另外,也可以在本发明的 Ag 球的表面或 Ag 芯球的焊料层的表面上形成助焊剂层。助焊剂层由包含作为进行金属表面的抗氧化和金属氧化膜的去除的活化剂而发挥作用的化合物的一种或多种成分构成。构成助焊剂层的成分以固体的状态附着于 Ag 球或 Ag 芯球的表面。因此,助焊剂层只要由在 Ag 球或 Ag 芯球的表面形成固体而附着、作为防止 Ag 球或 Ag 芯球的表面的氧化并且在焊接时去除接合对象的金属氧化膜的活化剂发挥作用的成分构成即可。例如,助焊剂层也可以利用由作为活化剂发挥作用、并且固定于 Ag 球或 Ag 芯球的化合物组成的单一成分构成。

[0141] 作为构成助焊剂层的活化剂,根据本发明中要求的特性而添加胺、有机酸、卤素化合物中任意种;多种胺的组合;多种有机酸的组合;多种卤素化合物的组合;单一或多种胺、有机酸、卤素化合物的组合。

[0142] 另外,助焊剂层也可以利用由作为活化剂发挥作用的化合物和作为活化助剂发挥作用的化合物等组成的多个成分构成。进而,关于构成助焊剂层的化合物,例如作为活化剂发挥作用的化合物,即使为无法单独地形成固体的化合物,但只要为通过与其它混合物的混合能形成固体的化合物即可。

[0143] 作为构成助焊剂层的活化助剂,根据活化剂的特性而添加酯、酰胺、氨基酸中任意种;多种酯的组合;多种酰胺的组合;多种氨基酸的组合;单一或多种酯、酰胺、氨基酸的组合。

[0144] 另外,助焊剂层也可以为了保护作为活化剂发挥作用的化合物等免受回流焊时的热的影响而包含松香、树脂。进而,助焊剂层也可以包含用于将作为活化剂发挥作用的化合物等固定于 Ag 球或 Ag 芯球的树脂。

[0145] 此处,助焊剂与金属的颜色通常不同,Ag 球与助焊剂层的颜色也不同,因此可以利用色彩度例如亮度、黄色度、红色度确认助焊剂的吸附量。需要说明的是,也可以为了着色而在构成助焊剂层的化合物中混合色素。

[0146] <助焊剂层的组成>

[0147] 作为胺,添加以脂肪族胺、芳香族胺、咪唑类为代表的化合物,添加氨基丙烷、氨基丁烷、氨基戊烷、氨基己烷、氨基环己烷、苯胺、氨基庚烷、甲基苯胺、氨基辛烷、二甲基苯胺、乙基苯胺、氨基壬烷、氨基癸烷、氨基十一烷、氨基十二烷、氨基十三烷、氨基十四烷、氨基十五烷、氨基十六烷、氨基十七烷、氨基十八烷、氨基十九烷、氨基二十烷、三苯基胺、吡啶、甲基吡啶、二甲基吡啶、三甲基吡啶、乙基吡啶、丙基吡啶、苯基吡啶、甲基苯基吡啶、乙基苯基吡啶、苯基丙基吡啶、二苯基吡啶、苄基吡啶、甲基苄基吡啶、乙基苄基吡啶、丙基苄基吡啶、苯基苄基吡啶、乙二胺、丙二胺、二氨基丁烷、二氨基戊烷、二氨基己烷、二氨基环己烷、苯二胺、二氨基庚烷、二氨基辛烷、二氨基壬烷、二氨基癸烷、二氨基十一烷、二氨基十二烷、二氨基十三烷、二氨基十四烷、二氨基十五烷、二氨基十六烷、二氨基十七烷、二氨基十八烷、二氨基十九烷、二氨基二十烷、哒嗪、嘧啶、吡嗪、联吡啶、咪唑、2-甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、1,2-二甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑、1-氰基乙基-2-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑、1-氰基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-

基咪唑、1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑鎓偏苯三酸盐、1-氰基乙基-2-苯基咪唑鎓偏苯三酸盐、2,4-二氨基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-均三嗪、2,4-二氨基-6-[2'-乙基-4'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-均三嗪、2,4-二氨基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-均三嗪异氰脲酸加成物、2-苯基咪唑异氰脲酸加成物、2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑、2,3-二氢-1H-吡咯并[1,2-a]苯并咪唑、1-十二烷基-2-甲基-3-苯基咪唑鎓盐酸盐、2-甲基咪唑啉、2-苯基咪唑啉、2,4-二氨基-6-乙烯基-均三嗪、2,4-二氨基-6-乙烯基-均三嗪异氰脲酸加成物、2,4-二氨基-6-甲基丙烯酰氧基乙基-均三嗪中的任一者、或者多种胺的组合。

[0148] 另外，作为胺卤化盐，添加上述胺的 HF 盐、 HBF_4 盐、 HCl 盐、 HBr 盐、 HI 盐中的任一者、或它们的组合。

[0149] 作为有机酸，添加以脂肪族羧酸、芳香族羧酸为代表的化合物，添加甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、花生酸、山嵛酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、苯基琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、富马酸、马来酸、酒石酸、苹果酸、乙酰丙酸、乳酸、丙烯酸、苯甲酸、水杨酸、茴香酸、柠檬酸、乙醇酸、二乙醇酸、羟基丙酸、二羟基丙酸、羟基丁酸、二羟基丁酸、羟基戊酸、二羟基戊酸、羟基己酸、二羟基己酸、羟基庚酸、二羟基庚酸、羟基辛酸、二羟基辛酸、羟基壬酸、二羟基壬酸、羟基癸酸、二羟基癸酸、羟基月桂酸、二羟基月桂酸、羟基肉豆蔻酸、二羟基肉豆蔻酸、羟基棕榈酸、二羟基棕榈酸、羟基硬脂酸、羟基花生酸、二羟基花生酸、羟基山嵛酸、二羟基山嵛酸、羟基甲基丙酸、二羟基甲基丙酸、羟基甲基丁酸、二羟基甲基丁酸、羟基甲基戊酸、二羟基甲基戊酸、羟基甲基己酸、二羟基甲基己酸、羟基甲基庚酸、二羟基甲基庚酸、羟基甲基辛酸、二羟基甲基辛酸、羟基甲基壬酸、二羟基甲基壬酸、羟基甲基癸酸、二羟基甲基癸酸、羟基甲基月桂酸、二羟基甲基月桂酸、羟基甲基肉豆蔻酸、二羟基甲基肉豆蔻酸、羟基甲基棕榈酸、二羟基甲基棕榈酸、羟基甲基硬脂酸、羟基甲基花生酸、二羟基甲基花生酸、羟基甲基山嵛酸、二羟基甲基山嵛酸中任一者、或多种有机酸的组合。

[0150] 另外，作为有机酸胺盐，添加上述任意的有机酸与胺的盐、或它们的组合。

[0151] 作为卤素化合物，添加以卤代烷、卤代芳烃、卤代烷醇、卤代芳醇为代表的化合物，添加氯甲烷、氯乙烷、氯丙烷、氯丁烷、氯戊烷、氯己烷、氯庚烷、氯辛烷、氯壬烷、氯癸烷、氯十一烷、氯十二烷、氯十三烷、氯十四烷、氯十五烷、氯十六烷、氯十七烷、氯十八烷、氯十九烷、氯二十烷、氯环己烷、氯苯、氯甲苯、二氯甲烷、二氯乙烷、二氯丙烷、二氯丁烷、二氯戊烷、二氯己烷、二氯庚烷、二氯辛烷、二氯壬烷、二氯癸烷、二氯十一烷、二氯十二烷、二氯十三烷、二氯十四烷、二氯十五烷、二氯十六烷、二氯十七烷、二氯十八烷、二氯十九烷、二氯二十烷、二氯环己烷、二氯苯、二氯二甲苯、三氯甲烷、三氯乙烷、三氯丙烷、三氯丁烷、三氯戊烷、三氯己烷、三氯庚烷、三氯辛烷、三氯壬烷、三氯癸烷、三氯十一烷、三氯十二烷、三氯十三烷、三氯十四烷、三氯十五烷、三氯十六烷、三氯十七烷、三氯十八烷、三氯十九烷、三氯二十烷、三氯环己烷、三氯苯、三氯三甲苯、溴甲烷、溴乙烷、溴丙烷、溴丁烷、溴戊烷、溴己烷、溴庚烷、溴辛烷、溴壬烷、溴癸烷、溴十一烷、溴十二烷、溴十三烷、溴十四烷、溴十五烷、溴十六烷、溴十七烷、溴十八烷、溴十九烷、溴二十烷、溴环己烷、溴苯、溴甲苯、二溴甲烷、二溴乙烷、二溴丙烷、二溴丁烷、二溴戊烷、二溴己烷、二溴庚烷、二溴辛烷、二溴壬烷、二溴癸烷、二溴十一烷、二溴十二烷、二溴十三烷、二溴十四烷、二溴十五烷、二溴十六烷、二溴十七

烷、二溴十八烷、二溴十九烷、二溴二十烷、二溴环己烷、二溴苯、二溴二甲苯、三溴甲烷、三溴乙烷、三溴丙烷、三溴丁烷、三溴戊烷、三溴己烷、三溴庚烷、三溴辛烷、三溴壬烷、三溴癸烷、三溴十一烷、三溴十二烷、三溴十三烷、三溴十四烷、三溴十五烷、三溴十六烷、三溴十七烷、三溴十八烷、三溴十九烷、三溴二十烷、三溴环己烷、三溴苯、三溴三甲苯、碘甲烷、碘乙烷、碘丙烷、碘丁烷、碘戊烷、碘己烷、碘庚烷、碘辛烷、碘壬烷、碘癸烷、碘十一烷、碘十二烷、碘十三烷、碘十四烷、碘十五烷、碘十六烷、碘十七烷、碘十八烷、碘十九烷、碘二十烷、碘环己烷、碘苯、碘甲苯、二碘甲烷、二碘乙烷、二碘丙烷、二碘丁烷、二碘戊烷、二碘己烷、二碘庚烷、二碘辛烷、二碘壬烷、二碘癸烷、二碘十一烷、二碘十二烷、二碘十三烷、二碘十四烷、二碘十五烷、二碘十六烷、二碘十七烷、二碘十八烷、二碘十九烷、二碘二十烷、二碘环己烷、二碘苯、二碘二甲苯、三碘甲烷、三碘乙烷、三碘丙烷、三碘丁烷、三碘戊烷、三碘己烷、三碘庚烷、三碘辛烷、三碘壬烷、三碘癸烷、三碘十一烷、三碘十二烷、三碘十三烷、三碘十四烷、三碘十五烷、三碘十六烷、三碘十七烷、三碘十八烷、三碘十九烷、三碘二十烷、三碘环己烷、三碘苯、三碘三甲苯中任一者、或多种卤素化合物的组合。

[0152] 另外，作为卤代醇，添加溴甲醇、二溴甲醇、三溴甲醇、溴乙醇、二溴乙醇、三溴乙醇、溴丙醇、二溴丙醇、三溴丙醇、溴丁醇、二溴丁醇、三溴丁醇、溴戊醇、二溴戊醇、三溴戊醇、溴己醇、二溴己醇、三溴己醇、溴庚醇、二溴庚醇、三溴庚醇、溴辛醇、二溴辛醇、三溴辛醇、溴壬醇、二溴壬醇、三溴壬醇、溴癸醇、二溴癸醇、三溴癸醇、氯甲醇、二氯甲醇、三氯甲醇、氯乙醇、二氯乙醇、三氯乙醇、氯丙醇、二氯丙醇、三氯丙醇、氯丁醇、二氯丁醇、三氯丁醇、氯戊醇、二氯戊醇、三氯戊醇、氯己醇、二氯己醇、三氯己醇、氯庚醇、二氯庚醇、三氯庚醇、氯辛醇、二氯辛醇、三氯辛醇、氯壬醇、二氯壬醇、三氯壬醇、氯癸醇、二氯癸醇、三氯癸醇、碘甲醇、二碘甲醇、三碘甲醇、碘乙醇、二碘乙醇、三碘乙醇、碘丙醇、二碘丙醇、三碘丙醇、碘丁醇、二碘丁醇、三碘丁醇、碘戊醇、二碘戊醇、三碘戊醇、碘己醇、二碘己醇、三碘己醇、碘庚醇、二碘庚醇、三碘庚醇、碘辛醇、二碘辛醇、三碘辛醇、碘壬醇、二碘壬醇、三碘壬醇、碘癸醇、二碘癸醇、三碘癸醇、溴甲二醇、二溴甲二醇、溴乙二醇、二溴乙二醇、三溴乙二醇、溴丙二醇、二溴丙二醇、三溴丙二醇、溴丁二醇、二溴丁二醇、三溴丁二醇、溴戊二醇、二溴戊二醇、三溴戊二醇、溴己二醇、二溴己二醇、三溴己二醇、溴庚二醇、二溴庚二醇、三溴庚二醇、溴辛二醇、二溴辛二醇、三溴辛二醇、溴壬二醇、二溴壬二醇、三溴壬二醇、溴癸二醇、二溴癸二醇、三溴癸二醇、氯甲二醇、二氯甲二醇、氯乙二醇、二氯乙二醇、三氯乙二醇、氯丙二醇、二氯丙二醇、三氯丙二醇、氯丁二醇、二氯丁二醇、三氯丁二醇、氯戊二醇、二氯戊二醇、三氯戊二醇、氯己二醇、二氯己二醇、三氯己二醇、氯庚二醇、二氯庚二醇、三氯庚二醇、氯辛二醇、二氯辛二醇、三氯辛二醇、氯壬二醇、二氯壬二醇、三氯壬二醇、氯癸二醇、二氯癸二醇、三氯癸二醇、碘甲二醇、二碘甲二醇、碘乙二醇、二碘乙二醇、三碘乙二醇、碘丙二醇、二碘丙二醇、三碘丙二醇、碘丁二醇、二碘丁二醇、三碘丁二醇、碘戊二醇、二碘戊二醇、三碘戊二醇、碘己二醇、二碘己二醇、三碘己二醇、碘庚二醇、二碘庚二醇、三碘庚二醇、碘辛二醇、二碘辛二醇、三碘辛二醇、碘壬二醇、二碘壬二醇、三碘壬二醇、碘癸二醇、二碘癸二醇、溴甲三醇、二溴甲三醇、溴乙三醇、二溴乙三醇、溴丙三醇、二溴丙三醇、三溴丙三醇、溴丁三醇、二溴丁三醇、三溴丁三醇、溴戊三醇、二溴戊三醇、三溴戊三醇、溴己三醇、二溴己三醇、三溴己三醇、溴庚三醇、二溴庚三醇、三溴庚三醇、溴辛三醇、二溴辛三醇、三溴辛三醇、溴壬三醇、二溴壬三醇、三溴壬三醇、溴癸三醇、二溴癸三醇、三溴癸三醇、氯甲

三醇、二氯甲三醇、氯乙三醇、二氯乙三醇、氯丙三醇、二氯丙三醇、三氯丙三醇、氯丁三醇、二氯丁三醇、三氯丁三醇、氯戊三醇、二氯戊三醇、三氯戊三醇、氯己三醇、二氯己三醇、三氯己三醇、氯庚三醇、二氯庚三醇、三氯庚三醇、氯辛三醇、二氯辛三醇、三氯辛三醇、氯壬三醇、二氯壬三醇、三氯壬三醇、氯癸三醇、二氯癸三醇、三氯癸三醇、碘甲三醇、二碘甲三醇、碘乙三醇、二碘乙三醇、碘丙三醇、二碘丙三醇、三碘丙三醇、碘丁三醇、二碘丁三醇、三碘丁三醇、碘戊三醇、二碘戊三醇、三碘戊三醇、碘己三醇、二碘己三醇、三碘己三醇、碘庚三醇、二碘庚三醇、三碘庚三醇、碘辛三醇、二碘辛三醇、三碘辛三醇、碘壬三醇、二碘壬三醇、三碘壬三醇、碘癸三醇、二碘癸三醇、三碘癸三醇、溴乙烯醇、二溴乙烯醇、溴烯丙醇、二溴烯丙醇、三溴烯丙醇、溴丁烯醇、二溴丁烯醇、三溴丁烯醇、溴戊烯醇、二溴戊烯醇、三溴戊烯醇、溴己烯醇、二溴己烯醇、三溴己烯醇、溴庚烯醇、二溴庚烯醇、三溴庚烯醇、溴辛烯醇、二溴辛烯醇、三溴辛烯醇、溴壬烯醇、二溴壬烯醇、三溴壬烯醇、溴癸烯醇、二溴癸烯醇、三溴癸烯醇、氯乙烯醇、二氯乙烯醇、氯烯丙醇、二氯烯丙醇、三氯烯丙醇、氯丁烯醇、二氯丁烯醇、三氯丁烯醇、氯戊烯醇、二氯戊烯醇、三氯戊烯醇、氯己烯醇、二氯己烯醇、三氯己烯醇、氯庚烯醇、二氯庚烯醇、三氯庚烯醇、氯辛烯醇、二氯辛烯醇、三氯辛烯醇、氯壬烯醇、二氯壬烯醇、三氯壬烯醇、氯癸烯醇、二氯癸烯醇、三氯癸烯醇、碘乙烯醇、二碘乙烯醇、碘烯丙醇、二碘烯丙醇、三碘烯丙醇、碘丁烯醇、二碘丁烯醇、三碘丁烯醇、碘戊烯醇、二碘戊烯醇、三碘戊烯醇、碘己烯醇、二碘己烯醇、三碘己烯醇、碘庚烯醇、二碘庚烯醇、三碘庚烯醇、碘辛烯醇、二碘辛烯醇、三碘辛烯醇、碘壬烯醇、二碘壬烯醇、三碘壬烯醇、碘癸烯醇、二碘癸烯醇、三碘癸烯醇、溴丁烯二醇、二溴丁烯二醇、三溴丁烯二醇、溴戊烯二醇、二溴戊烯二醇、三溴戊烯二醇、溴己烯二醇、二溴己烯二醇、三溴己烯二醇、溴庚烯二醇、二溴庚烯二醇、三溴庚烯二醇、溴辛烯二醇、二溴辛烯二醇、三溴辛烯二醇、溴壬烯二醇、二溴壬烯二醇、三溴壬烯二醇、溴癸烯二醇、二溴癸烯二醇、三溴癸烯二醇、氯丁烯二醇、二氯丁烯二醇、三氯丁烯二醇、氯戊烯二醇、二氯戊烯二醇、三氯戊烯二醇、氯己烯二醇、二氯己烯二醇、三氯己烯二醇、氯庚烯二醇、二氯庚烯二醇、三氯庚烯二醇、氯辛烯二醇、二氯辛烯二醇、三氯辛烯二醇、氯壬烯二醇、二氯壬烯二醇、三氯壬烯二醇、氯癸烯二醇、二氯癸烯二醇、三氯癸烯二醇、碘丁烯二醇、二碘丁烯二醇、三碘丁烯二醇、碘戊烯二醇、二碘戊烯二醇、三碘戊烯二醇、碘己烯二醇、二碘己烯二醇、三碘己烯二醇、碘庚烯二醇、二碘庚烯二醇、三碘庚烯二醇、碘辛烯二醇、二碘辛烯二醇、三碘辛烯二醇、碘壬烯二醇、二碘壬烯二醇、三碘壬烯二醇、碘癸烯二醇、二碘癸烯二醇、三碘癸烯二醇、溴丁烯三醇、二溴丁烯三醇、三溴丁烯三醇、溴戊烯三醇、二溴戊烯三醇、三溴戊烯三醇、溴己烯三醇、二溴己烯三醇、三溴己烯三醇、溴庚烯三醇、二溴庚烯三醇、三溴庚烯三醇、溴辛烯三醇、二溴辛烯三醇、三溴辛烯三醇、溴壬烯三醇、二溴壬烯三醇、三溴壬烯三醇、溴癸烯三醇、二溴癸烯三醇、三溴癸烯三醇、氯丁烯三醇、二氯丁烯三醇、三氯丁烯三醇、氯戊烯三醇、二氯戊烯三醇、三氯戊烯三醇、氯己烯三醇、二氯己烯三醇、三氯己烯三醇、氯庚烯三醇、二氯庚烯三醇、三氯庚烯三醇、氯辛烯三醇、二氯辛烯三醇、三氯辛烯三醇、氯壬烯三醇、二氯壬烯三醇、三氯壬烯三醇、氯癸烯三醇、二氯癸烯三醇、三氯癸烯三醇中任一者、或多种卤代醇的组合。

[0153] 作为酯,添加以脂肪族羧酸酯、芳香族羧酸酯、脂肪族磺酸酯、芳香族磺酸酯为代表的化合物,添加对甲苯磺酸丙酯、对甲苯磺酸丁酯、苯磺酸丙酯、苯磺酸丁酯、水杨酸丙酯、水杨酸丁酯、4-硝基苯甲酸丙酯、4-硝基苯甲酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸丁酯、丙二酸丁酯中任一者、或多种酯的组合。

[0154] 作为酰胺,添加乙酰胺、丙酰胺、丁酰胺、戊酰胺、己酰胺、庚酰胺、辛酰胺、壬酰胺、癸酰胺、月桂酰胺、肉豆蔻酰胺、棕榈酰胺、硬脂酰胺、花生酰胺、山嵛酰胺、亚乙基双癸酰胺、亚甲基双硬脂酰胺、亚乙基双硬脂酰胺、亚乙基双羟基硬脂酰胺、亚乙基双月桂酰胺、亚乙基双山嵛酰胺、六亚甲基双硬脂酰胺、六亚甲基双山嵛酰胺、六亚甲基双羟基硬脂酰胺中任一者、或多种酰胺的组合。

[0155] 作为氨基酸,添加丙氨酸、精氨酸、天冬酰胺、天冬氨酸、半胱氨酸、谷氨酰胺、谷氨酸、甘氨酸、组氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、赖氨酸、蛋氨酸、苯丙氨酸、脯氨酸、丝氨酸、苏氨酸,色氨酸,酪氨酸,缬氨酸,胱氨酸、羟基脯氨酸、羟基赖氨酸、甲状腺素、O-磷酸丝氨酸、锁链素、 β -丙氨酸、肌氨酸、鸟氨酸,肌酸、 γ -氨基丁酸、冠瘿碱,茶氨酸、三聚唾液酸、红藻氨酸,软骨藻酸、鹅膏蕈酸、acromelic acid、三甲基甘氨酸中任一者、或多种氨基酸的组合。

[0156] 作为松香,添加丙烯酸改性松香、苯酚改性松香、马来酸改性松香、富马酸改性松香等改性松香、氢化松香、聚合松香、松香酯、松香胺、歧化松香、皂化松香中任一者、或多种松香的组合。

[0157] 作为树脂,添加酚醛树脂、乙烯醇缩丁醛树脂、环氧树脂、聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、尼龙树脂、聚乙二醇、聚酰胺树脂、聚酯树脂、丙烯酸类树脂、聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、聚苯乙烯树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚氨酯树脂、聚酯树脂、聚酰亚胺树脂中任一者、或多种树脂的组合。

[0158] 需要说明的是,前述胺、卤素化合物、有机酸、酯、酰胺、氨基酸、松香、树脂是作为助焊剂的材料的一例,包括这些化合物的结构异构体、1取代化合物、多取代化合物等,不限定于前述材料。

[0159] 助焊剂层也可以由包含单一或多种化合物的单一的层构成。另外,助焊剂层也可以由包含多种化合物的多个层构成。构成助焊剂层的成分以固体的状态附着于Ag球或Ag芯球的表面,但在使助焊剂附着于Ag球或Ag芯球的工序中,需要助焊剂为液态或气态。

[0160] 因此,利用溶液涂布时,构成助焊剂层的成分需要可溶于溶剂,例如,存在在形成盐时在溶剂中变得不溶的成分。通过存在在液态的助焊剂中变得不溶的成分,形成沉淀物等的包含难溶解性的成分的助焊剂变得难以均匀吸附。因此,一直以来,无法混合会形成盐那样的化合物来构成液态的助焊剂。

[0161] 另一方面,在本实施方式的助焊剂涂布Ag球或助焊剂涂布Ag芯球中,逐层地形成助焊剂层并制成固体的状态,可以形成多层的助焊剂层。由此,即使在使用会形成盐那样的化合物的情况下,即使是在液态的助焊剂中无法混合的成分,也能够形成助焊剂层。

[0162] <助焊剂涂布Ag芯球的焊料接合性>

[0163] 使用得到了期望的球形度和 α 射线量的实施例3的Ag芯球,制作助焊剂涂布Ag芯球,验证焊料接合性。

[0164] (1) 助焊剂的组成

[0165] 按照以下的表3中示出的组成制作助焊剂。助焊剂(1C)包含5质量%作为活化

剂的有机酸即硬脂酸,包含 5 质量%作为松香的松香酯,其余部分包含 90 质量%作为溶剂的异丙醇。

[0166] 助焊剂 (2C) 包含 5 质量%作为活化剂的胺即 2- 苯基咪唑,包含 5 质量%作为松香的氢化松香,其余部分包含 90 质量%作为溶剂的异丙醇。

[0167] 助焊剂 (3C) 包含 10 质量%作为活化剂的有机酸即癸二酸,其余部分包含 90 质量%作为溶剂的异丙醇。助焊剂 (4C) 包含 10 质量%作为活化剂的卤素化合物即属于二溴丁烯二醇的一种的反 -2,3- 二溴 -2- 丁烯 -1,4- 二醇,其余部分包含 90 质量%作为溶剂的异丙醇。

[0168] 表 3

[0169]

	助焊剂(1C)	助焊剂(2C)	助焊剂(3C)	助焊剂(4C)
松香酯	5%	-	-	-
氢化松香	-	5%	-	-
2-苯基咪唑	-	5%	-	-
癸二酸	-	-	10%	
硬脂酸	5%	-	-	-
反-2,3-二溴-2-丁烯 -1,4-二醇	-	-	-	10%
异丙醇	90%	90%	90%	90%

[0170] (2) 助焊剂涂布 Ag 芯球的制作

[0171] 使用得到了期望的球形度和 α 射线量的实施例 3 的 Ag 芯球、和上述表 3 中示出的助焊剂,制作以下示出的实施例的助焊剂涂布 Ag 芯球。关于实施例 1D 的助焊剂涂布 Ag 芯球,将实施例 3 的 Ag 芯球浸渍于表 3 中示出的助焊剂 (1C),然后,在金属焊盘上散布 Ag 球,进行热风干燥。

[0172] 关于实施例 2D 的助焊剂涂布 Ag 芯球,将实施例 3 的 Ag 芯球浸渍于表 3 中示出的助焊剂 (2C),然后,在金属焊盘上散布 Ag 球,进行热风干燥。关于实施例 3D 的助焊剂涂布 Ag 芯球,将实施例 3 的 Ag 芯球浸渍于表 3 中示出的助焊剂 (3C),然后,在金属焊盘上散布 Ag 球,进行热风干燥。关于实施例 4D 的助焊剂涂布 Ag 芯球,将实施例 3 的 Ag 芯球浸渍于表 3 中示出的助焊剂 (4C),然后,在金属焊盘上散布 Ag 球,进行热风干燥。比较例 1D 采用未利用助焊剂覆盖的 Ag 芯球。

[0173] (3) 焊料接合性的验证

[0174] 将利用助焊剂覆盖了的各实施例的助焊剂涂布 Ag 芯球、以及未利用助焊剂覆盖的 Ag 芯球分别散布到 Cu 板上,在 250°C 下、在热板上进行 30 秒大回流焊。

[0175] 确认是 Cu 板上得到的接合物中是否形成了焊料接合。关于焊料接合性的验证,将回流焊有各实施例的助焊剂涂布 Ag 芯球和比较例的 Ag 芯球的 Cu 板在桌子上垂直配置,自 5cm 左右的高度以具有基板的状态掉落到桌子上。

[0176] 此时,将接合物被焊料接合而没有从 Cu 板上脱落的状态设为 OK,将接合物从 Cu 板上脱落的情况判定为 NG。需要说明的是,关于焊料接合性的验证,用手指摩擦接合物、或者通过利用清洗液 (IPA 等) 清洗 Cu 板来进行摩擦时、或在清洗中还可以确认接合物是否

脱落。此处,对于作为接合确认用的接合对象的 Cu 基板,也可以实施被称为 OSP (OrgaAgc Solderability Preservative) 处理的保焊 (preflux) 处理,本例中使用 Cu-OSP 基板。

[0177] 作为接合对象,镀 Ag Cu 基板也验证了焊料接合性。关于样品的制作方法,除了使用实施了镀 Ag 的 Cu 基板之外,与使用 Cu 基板的验证例相同,判定基准也与 Cu 板相同。将使用 Cu 板和镀 Ag Cu 板的焊料接合性的验证结果示于以下的表 4。

[0178] 表 4

[0179]

	实施例 1D	实施例 2D	实施例 3D	实施例 4D	比较例
Cu-OSP 板	OK	OK	OK	OK	NG
镀 Ag Cu 板	OK	OK	OK	OK	NG

[0180] 如表 4 所示,关于利用助焊剂覆盖了的实施例 1D、实施例 2D、实施例 3D 和实施例 4D 的助焊剂涂布 Ag 芯球,无论接合对象为 Cu-OSP 基板还是镀 Ag Cu 基板,利用回流焊得到的接合物均没有从接合对象物脱落。认为这是因为,通过利用助焊剂去除了氧化膜,从而实现了合金层的形成、所谓的焊料接合。

[0181] 另一方面,关于未覆盖助焊剂的比较例 1D 的 Ag 芯球,利用回流焊得到的接合物从接合对象物脱落。认为这是因为,无法去除氧化膜,因此没能进行焊料接合。由以上可知,助焊剂涂布 Ag 芯球与 Ag 芯球相比,焊料接合性提高。

[0182] 需要说明的是,对于制作后的助焊剂涂布 Ag 球和 Ag 芯球,利用筛子等进行分级工序,从而能够针对各个助焊剂的覆盖量筛选助焊剂涂布 Ag 球和 Ag 芯球。由此,Ag 球能够兼顾与向电极接合时所使用的焊膏的润湿性、以及助焊剂涂布 Ag 球的流动性,Ag 芯球能够兼顾焊料向电极的润湿性、以及助焊剂涂布 Ag 芯球的流动性。

[0183] 进而,在本发明的助焊剂涂布球的所有实施例中,测量了 α 射线量,结果所有的 α 射线量均为 $0.0010\text{cph}/\text{cm}^2$ 以下、低于所要求的 $0.0200\text{cph}/\text{cm}^2$ 。

[0184] 关于本发明的 Ag 球或 Ag 芯球的使用方法,在电极上涂布焊膏后,直接在糊剂上载置 Ag 球或 Ag 芯球进行接合,除此之外,还可以用于在焊料中分散有 Ag 球或 Ag 芯球的成形焊料等。另外,也可以与焊料粉末、助焊剂一起将本发明的 Ag 球或 Ag 芯球混炼,制成预先含有 Ag 球或 Ag 芯球的焊膏。此时,也可以同时添加组成、粒径不同的 2 种以上的焊料粉末。

[0185] 进而,也可以将本发明的 Ag 球与聚合物粘结剂、溶剂混炼,制成 Ag 糊剂。作为聚合物粘结剂,可以使用环氧丙烯酸酯、丙烯酸类树脂、环氧树脂、酚醛树脂、聚酯树脂、聚酰亚胺、聚乙酸乙烯酯等。作为溶剂,可以使用丁基溶纤剂乙酸酯、苯甲醇、乙酸乙酯、甲乙酮、丁基卡必醇等。

[0186] 以上述方法使用时,对与 Ag 球或 Ag 芯球一起使用的焊膏、成形焊料用焊料合金、焊膏用焊料粉末的组成没有特别限定,关于 α 射线量,优选为 $0.0200\text{cph}/\text{cm}^2$ 以下。

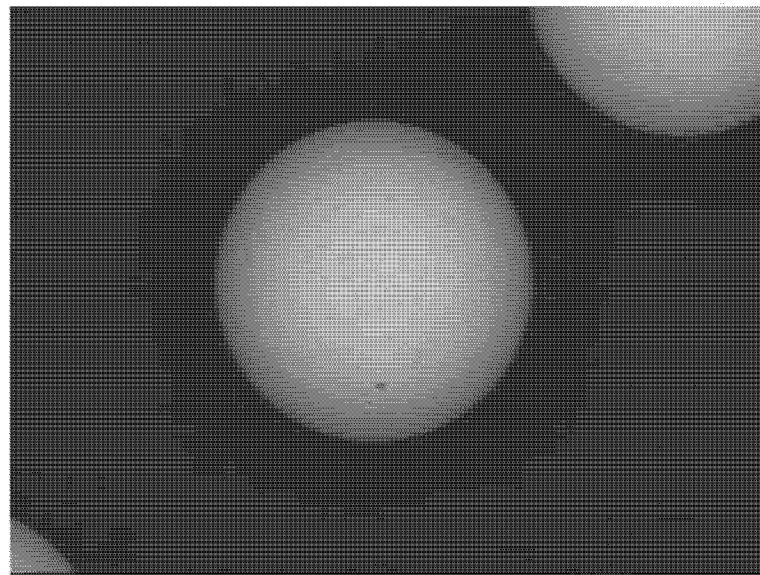


图 1

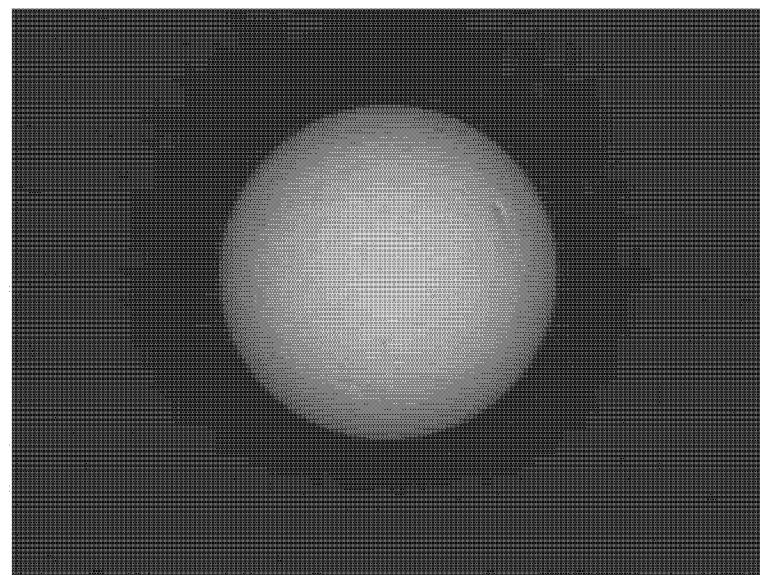


图 2

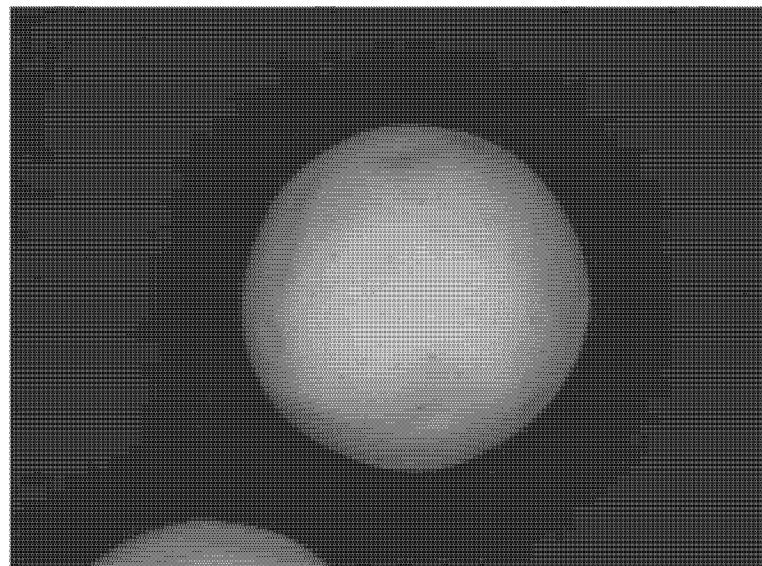


图 3