



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I606882 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：103128949

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 08 月 22 日

(51)Int. Cl. : B23K35/30 (2006.01)
H01L23/10 (2006.01)

B23K35/22 (2006.01)

(30)優先權：2013/11/29 日本

2013-247723

(71)申請人：日立金屬股份有限公司 (日本) HITACHI METALS, LTD. (JP)
日本

(72)發明人：仁科順矢 NISHINA, JUNYA (JP) ; 淺田賢 ASADA, KEN (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

(56)參考文獻：

TW I230105

TW I312559

TW I335850

JP 2006-49595A

審查人員：林水泉

申請專利範圍項數：19 項 圖式數：8 共 40 頁

(54)名稱

具焊料基材及具焊料基材之製造方法

SUBSTRATE WITH SOLDER AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

(57)摘要

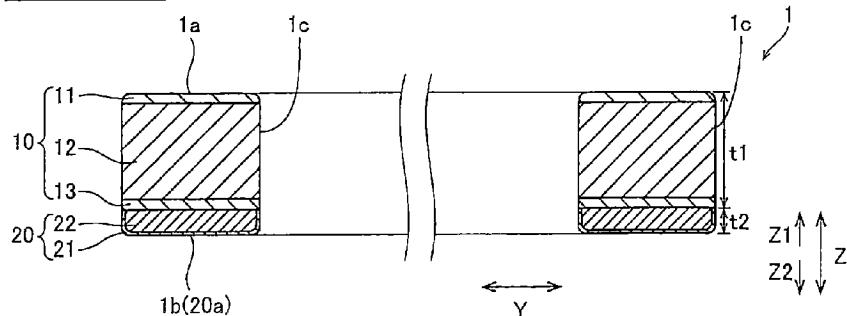
本發明的具焊料基材係具備有：基材、及形成於基材上且至少含有 Ag 與 Cu 的焊料。焊料中，Ag 含有質量相對於 Ag 與 Cu 合計的比率為 0.95 以上的表面附近區域，係從焊料表面朝深度方向形成至 1.3μm 以上的深度處。

The invention relates to a substrate with a solder, comprising a substrate, and a solder which is formed on the substrate and comprises at least Ag and Cu. In the solder, the vicinity of the surface area containing Ag in a mass ratio of 0.95 or above based on the total of Ag and Cu is formed from the surface of the solder to a depth of 1.3 μm or above in the depth direction.

指定代表圖：

圖 2

300-300線截面



符號簡單說明：

1 . . . 密封環

1a . . . 上面

1b(20a) . . . 表面

1c . . . 側面

10 . . . 基材

11 . . . Ni 層

12 . . . 中間層

13 . . . Cu 層

20 . . . 焊料

I606882

TW I606882 B

21 · · · 表面附近區
域
22 · · · 內部區域
 t_1, t_2 · · · 厚度
Z · · · 方向(厚度方
向)
Z1 · · · 上側
Z2 · · · 下側
Y · · · 方向(深度方
向)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

具焊料基材及具焊料基材之製造方法

SUBSTRATE WITH SOLDER AND METHOD OF
MANUFACTURING THE SAME

【技術領域】

【0001】本發明係關於具焊料基材及具焊料基材之製造方法，特別係關於具備至少含有 Ag 與 Cu 之焊料的具焊料基材、及該具焊料基材之製造方法。

【先前技術】

【0002】習知已知有具備至少含有 Ag(銀)與 Cu(銅)之焊料的具焊料基材。此種具焊料基材例如日本專利特開 2006-49595 號公報中有揭示。

【0003】日本專利特開 2006-49595 號公報所揭示的焊料覆蓋材，係包括有：由金屬構成的基材；以及由 Ag-Cu-Sn(錫)合金、Ag-Cu-In(銻)合金或 Ag-Cu-Zn(鋅)合金構成，且接合於基材表面的焊料層。

【0004】然而，日本專利特開 2006-49595 號公報所記載的焊料覆蓋材，當長期間保管的情況、或配置於高溫多濕環境下的情況等，較焊料層中所含 Ag 具更高離子化傾向的元素，會與空氣中的氧及水分、以及由氯化物離子等陰離子等所構成的外部腐蝕因子產生反應並腐蝕。特別係至少含有 Ag 與 Cu 的焊料，相較於 Ag、Cu 之外，因為其他的 Sn 等所佔比例(質量%)較小，因而在焊料層表面會大量生成由較 Ag 具更高離子化傾向的 Cu 腐蝕所造成的腐蝕生

成物。所以，藉由將表面有存在 Cu 系腐蝕生成物的焊料覆蓋材之焊料予以熔解，將基材接著於其他構件，而密封其他構件時，會成為接著部混雜有腐蝕生成物的狀態，導致因接著不良造成的滲漏不良率(leakage defectives)增加(即密封性降低)的問題。

【發明內容】

【0005】本發明係為解決如上述問題而完成，本發明之一目的係提供：能抑制在至少含有 Ag 與 Cu 之焊料表面，生成腐蝕生成物的具焊料基材及該具焊料基材之製造方法。

【0006】本案發明者經深入鑽研的結果，發現藉由著眼於焊料表面、或其附近區域的 Ag 含有質量比率，而可解決上述問題。

【0007】即，根據本發明第 1 態樣的具焊料基材，係具備有：基材、以及形成於基材上且至少含有 Ag 與 Cu 的焊料；其中，焊料中 Ag 含有質量相對於 Ag 與 Cu 合計的比率為 0.95 以上之表面附近區域，係形成於從焊料表面起朝深度方向至 $1.3\mu\text{m}$ 以上深度處。另外，所謂「表面附近區域」係指由焊料表面、以及從焊料表面起朝深度方向至既定長度的區域等二者構成的區域。

【0008】根據本發明第 1 態樣的具焊料基材，如上述，具備有 Ag 含有質量相對於 Ag 與 Cu 合計的比率為 0.95 以上的表面附近區域。藉此，在容易與外部腐蝕因子產生反應的焊料表面附近區域，因為具有較 Cu 更低離子化傾向且耐蝕性較高的 Ag 含有質量比率充分變大，因而相對的較 Ag 更高離子化傾向且耐蝕性較低的 Cu 含有質量比率充分變小，結果可充分抑制外部腐蝕因子與 Cu 在焊料表面附近區域的反應。又，根據本發明第 1 態樣的具焊料基材，具備有表面附近區域係從焊料表面起朝深度方向至 $1.3\mu\text{m}$ 以上深度

處。藉此，從焊料表面起至充分深度處為止可形成較不易受外部腐蝕因子影響的狀態，因而可抑制外部腐蝕因子與 Cu 在焊料表面附近區域的反應。藉由該等，可抑制在焊料的表面附近區域產生腐蝕生成物情形。另外，該等效果經實驗確認完成。此項結果可抑制因腐蝕生成物造成的變色而導致具焊料基材的外觀感覺變差情形，以及當將具焊料基材使用為電子零件收納用包裝的密封構件時，可抑制接著部混雜有腐蝕生成物情形，故可抑制因接著不良而造成的滲漏不良率增加，結果可抑制具焊料基材(密封構件)的密封性降低。又，若具有上述構成的具焊料基材，在焊料表面附近區域以外的內部區域，因為 Ag 含有質量比率不需要為 0.95 以上，因而可抑制焊料自身的 Ag 含有量，結果可抑制焊料熔點提高，且可降低屬於貴金屬的 Ag 使用量。

【0009】根據上述第 1 態樣的具焊料基材，較佳焊料中，Ag 含有質量相對於 Ag 與 Cu 合計的比率(即 $Ag/(Ag+Cu)$)，係較大於 Cu 含有質量相對於 Ag 與 Cu 合計的比率(即 $Cu/(Ag+Cu)$)。若依此構成，例如焊料表面附近區域的 Cu 會優先除去，當欲使表面附近區域的 Ag 含有質量比率達 0.95 以上的情況，藉由在優先除去 Cu 之前的焊料 Ag 含有質量比率較大於 Cu 含有質量比率，可輕易地形成使焊料表面附近區域的 Ag 含有質量比率為 0.95 以上。此處，為提高焊料表面附近區域的 Ag 含有質量比率，Ag 含有質量相對於 Ag 與 Cu 合計的比率若達 Cu 含有質量對 Ag 與 Cu 合計的比率之 1.5 倍以上，則可輕易地提高 Ag 含有質量比率，故屬較佳，更佳係 2 倍以上，特別係若達 4 倍以上，則可特別輕易地提高 Ag 含有質量比率。

【0010】根據上述第 1 態樣的具焊料基材，較佳焊料全體的 Ag 含有質量比率係 0.64 以上。若依此構成，例如焊料表面附近區域的 Cu 會優先除去，當欲使表面附近區域的 Ag 含有質量比率成為 0.95 以上的情況，可更輕易地形成焊料表面附近區域的 Ag 含有質量比率為 0.95 以上。

【0011】根據上述第 1 態樣的具焊料基材，較佳焊料全體的 Ag 含有質量比率係 0.85 以下。若依此構成，可抑制焊料全體中的 Ag 含有質量比率過度提高，因而可抑制焊料全體的熔點過度提高。藉此可抑制焊接溫度提高。

【0012】根據上述第 1 態樣的具焊料基材，較佳係由基材與焊料相互接合而形成的覆蓋材。若依此構成，藉由基材與焊料進行接合，可抑制腐蝕因子滲入基材與焊料的界面處。藉此，不僅焊料表面，就連基材與焊料的界面處亦能抑制生成腐蝕生成物，因而可抑制基材與焊料發生分離情形。結果，可更加提升具焊料基材的可靠度。

【0013】根據上述第 1 態樣的具焊料基材，較佳係使用為電子零件收納用包裝的密封環。依此使用為密封環的具焊料基材，藉由 Ag 含有質量比率為 0.95 以上的表面附近區域，係從焊料表面朝深度方向形成至 $1.3\mu\text{m}$ 以上深度，而可抑制密封環的焊料表面附近區域生成腐蝕生成物情形。

【0014】根據上述第 1 態樣的具焊料基材，較佳係使用為電子零件收納用包裝的蓋材。依此使用為蓋材的具焊料基材，藉由 Ag 含有質量比率為 0.95 以上的表面附近區域，係從焊料表面朝深度方向形成至 $1.3\mu\text{m}$ 以上深度，而可抑制蓋材的焊料表面附近區域生成

腐蝕生成物情形。

【0015】根據上述第 1 態樣的具焊料基材，較佳焊料係含有 Ag、Cu 及 Sn，且焊料的 Sn 含有率係 6 質量%以下。若依此構成，利用焊料中所含有的 Sn，可輕易地抑制焊接溫度提高情形。又，藉由焊料的 Sn 含有率設定在 6 質量%以下，可抑制製作具焊料基材時的加工性降低情形。特別係當將基材與焊料進行接合而製作覆蓋材時，可抑制軋延趨於困難情形。

【0016】根據上述第 1 態樣的具焊料基材，較佳表面附近區域係沿焊料表面全域形成。若依此構成，可抑制沿焊料表面全域生成腐蝕生成物。

【0017】根據上述第 1 態樣的具焊料基材，較佳表面附近區域係從焊料表面朝深度方向形成至 $1.5\mu\text{m}$ 以上深度處。若依此構成，可形成從焊料表面起至充分深度處均呈不易受外部腐蝕因子影響的狀態，因而可更加抑制外部腐蝕因子與 Cu 在焊料表面附近區域產生反應。藉此可更加抑制在焊料表面附近區域生成腐蝕生成物情形。

【0018】此情況，較佳表面附近區域係從焊料表面起朝深度方向形成至 $2.0\mu\text{m}$ 以上深度處。若依此構成，可從焊料表面起至更充分深度處均呈不易受外部腐蝕因子影響的狀態，因而可有效地抑制外部腐蝕因子與 Cu 在焊料表面附近區域產生反應。藉此可有效地抑制在焊料表面附近區域生成腐蝕生成物情形。

【0019】根據上述第 1 態樣的具焊料基材，較佳表面附近區域係從焊料表面起朝深度方向形成至 $4.0\mu\text{m}$ 以下深度。若依此構成，Ag 含有質量比率會提高，結果可抑制熔點較高的表面附近區域之

深度過度增加，故可抑制焊料全體的熔點過度提高。藉此可抑制焊接溫度提高。

【0020】根據上述第 1 態樣的具焊料基材，較佳在基材的焊料側形成含 Cu 之應力緩和層。若依此構成，藉由具柔軟性之含 Cu 應力緩和層，可吸收因焊料與基材間之熱膨脹差所造成的熱應力與應變，俾可抑制在熔接地方(焊接)附近發生剝離等情形。又，藉由應力緩和層含有 Cu，而可提升應力緩和層的熱傳導性，所以可有效率地傳導熔接地方附近的熱。藉此，可抑制熔接地方附近的熱應力變大。

【0021】根據本發明第 2 態樣的具焊料基材之製造方法，係包括有：對基材上所形成至少含有 Ag 與 Cu 的焊料，使用含有為優先除去 Cu 之優先除銅劑的蝕刻液，施行濕式蝕刻的步驟；其中，藉由在濕式蝕刻中，利用蝕刻液的優先除銅劑，優先除去焊料表面附近區域的 Cu，使 Ag 含有質量對 Ag 與 Cu 合計的比率達 0.95 以上的表面附近區域，從焊料表面朝深度方向形成至 $1.3\mu\text{m}$ 以上深度處。

【0022】根據本發明第 2 態樣的具焊料基材之製造方法，如上述，形成 Ag 含有質量對 Ag 與 Cu 合計的比率為 0.95 以上的表面附近區域。藉此，在較容易與外部腐蝕因子產生反應的焊料表面附近區域中，較 Cu 更低離子化傾向且耐蝕性較高的 Ag 含有質量比率充分變大，相對的較 Ag 更高離子化傾向且耐蝕性較低的 Cu 含有質量比率充分變小，結果可充分抑制外部腐蝕因子與 Cu 在焊料表面附近區域處產生反應。又，根據本發明第 2 態樣的具焊料基材之製造方法，表面附近區域係形成從焊料表面起朝深度方向至

1.3μm 以上深度處。藉此，從焊料表面起至充分深度處為止可形成較不易受外部腐蝕因子影響的狀態，因而可抑制外部腐蝕因子與 Cu 在焊料表面附近區域的反應。藉由該等，可抑制在焊料的表面附近區域產生腐蝕生成物情形。此項結果可抑制因腐蝕生成物造成的變色而導致具焊料基材的外觀感覺變差情形，以及當將具焊料基材使用為電子零件收納用包裝的密封構件時，可抑制接著部混雜有腐蝕生成物情形，故可抑制因接著不良而造成的滲漏不良率增加，結果可抑制具焊料基材(密封構件)的密封性降低。又，根據上述具焊料基材之製造方法，在焊料附近區域以外的內部區域，因為 Ag 含有質量比率不需要為 0.95 以上，因而可抑制焊料自身的 Ag 含有量，結果可抑制焊料熔點提高，且可降低屬於貴金屬的 Ag 使用量。又，濕式蝕刻中，藉由利用蝕刻液的優先除銅劑，優先除去焊料表面附近區域的 Cu，而該被除去的 Cu 份量可輕易地使焊料表面附近區域的 Ag 含有質量比率增加。

【0023】根據上述第 2 態樣的具焊料基材之製造方法，較佳優先除銅劑係含有強酸。若依此構成，可使離子化傾向較高於 Ag 的 Cu 之氧化物等 Cu 化合物，輕易地溶解於強酸中，另一方面，離子化傾向較低於 Cu 的 Ag 則不易溶解於強酸中，因而可確實地從焊料表面附近區域優先地除去 Cu。

【0024】此情況，較佳優先除銅劑係含有屬於強酸的硫酸。若依此構成，會生成屬於硫酸之陰離子的硫酸陰離子與 Cu 陽離子的化合物(硫酸銅)，因為所生成的化合物係呈水溶性，即可溶於蝕刻液中，因而焊料表面與表面附近區域的 Cu 之氧化物等 Cu 化合物等會利用強酸而溶解，俾可抑制蝕刻液內析出 Cu 化合物並附著於

具焊料基材。藉此，因為不需要設計將所附著析出物從具焊料基材除去的步驟，因而可成為簡單的具焊料基材之製造步驟。

【0025】根據上述第 2 態樣的具焊料基材之製造方法，較佳在施行濕式蝕刻的步驟之前，更進一步包括有使用研磨材施行研磨的步驟，例如滾筒研磨等步驟。若依此構成，例如利用沖孔等機械加工而形成的具焊料基材，因為利用濕式蝕刻無法輕易除去的毛邊、異物等可預先被除去，因而只要在濕式蝕刻中，調整焊料表面附近區域成為能獲得本發明作用效果之既定狀態的處理條件即可，結果可使具焊料基材之製造步驟簡單化。

【0026】根據上述第 2 態樣的具焊料基材之製造方法，較佳焊料中，Ag 含有質量相對於 Ag 與 Cu 合計的比率，係較大於 Cu 含有質量相對於 Ag 與 Cu 合計的比率。若依此構成，可輕易地形成焊料表面附近區域的 Ag 含有質量比率為 0.95 以上。

【0027】根據上述第 2 態樣的具焊料基材之製造方法，較佳焊料全體的 Ag 含有質量比率係 0.64 以上。若依此構成，可更輕易地形成焊料表面附近區域的 Ag 含有質量比率為 0.95 以上。

【0028】根據上述第 2 態樣的具焊料基材之製造方法，較佳在施行濕式蝕刻的步驟之前，更進一步包括有利用基材與焊料相互接合而形成覆蓋材的步驟。若依此構成，藉由基材與焊料相接合，而可抑制在基材與焊料的界面處滲入腐蝕因子。藉此，不僅焊料表面，基材與焊料的界面處亦可抑制腐蝕生成物生成，因而可抑制基材與焊料發生分離情形。結果可更加提升具焊料基材的可靠度。

【圖式簡單說明】

【0029】

圖 1 糸本發明一實施形態的密封環平面圖。

圖 2 糸沿圖 1 中之 300-300 線的密封環構造剖視圖。

圖 3 糸本發明一實施形態的密封環或蓋材，放大其焊料表面附近區域周邊的放大剖視圖。

圖 4 糸本發明一實施形態使用密封環的電子零件收納用包裝之剖視圖。

圖 5 糸本發明一實施形態的密封環經沖孔加工後，且施行滾筒研磨前的密封環剖視圖。

圖 6 糸本發明一實施形態的密封環經滾筒研磨後、且施行濕式蝕刻前的密封環剖視圖。

圖 7 糸本發明一實施形態的蓋材平面圖。

圖 8 糸本發明一實施形態使用蓋材的電子零件收納用包裝之剖視圖。

【實施方式】

【0030】以下，針對本發明的具體化實施形態，根據圖式進行說明。

【0031】首先，參照圖 1~圖 3，針對本發明一實施形態由設有焊料 20 的基材 10 所構成之密封環 1 之構造進行說明。另外，密封環 1 糸本發明「具焊料基材」之一例。

【0032】本發明一實施形態的密封環 1，如圖 1 所示，俯視觀之形成長方形框狀(環狀)。又，密封環 1 糸如圖 2 所示，包括有在上側(Z1 側)所配置的基材 10 與在下側(Z2 側)所配置的焊料 20，密封環 1 的四角落(形成圖 2 中所示略四角形截面的 4 個角)形成 R 面狀。另外，基材 10 在 Z 方向的厚度 t1 糸約 100 μm 以上且約 130 μm

以下，焊料 20 在 Z 方向的厚度 t_2 約 $5\mu\text{m}$ 以上且約 $30\mu\text{m}$ 以下。

【0033】基材 10 係從密封環 1 的上面 1a 起朝基材 10 與焊料 20 的界面(朝向 Z2 方向)，依序積層著主要由 Ni 構成的 Ni 層 11、中間層 12、及主要由 Cu 構成的 Cu 層 13 而形成。另外，中間層 12 係主要由：約 30 質量%的 Ni、約 17 質量%的 Co、以及 Fe 構成，具有低熱膨脹係數的 Fe-Ni-Co 合金構成。另外，Cu 層 13 係本發明「應力緩和層」之一例。

【0034】Ni 層 11 係具有提升密封環 1 上面 1a 之耐蝕性的機能。中間層 12 係藉由具有低熱膨脹係數，而具有縮小與構成後述電子零件收納用包裝 100 之基台 101 的陶瓷間之熱膨脹差機能。Cu 層 13 係具有柔軟性，具有吸收因中間層 12 與基台 101 間之熱膨脹差而造成的熱應力與應變之機能。又，Cu 層 13 係藉由熱傳導性佳，有效率地傳導熔接(焊接)地方附近的熱，故亦具有抑制熔接地方附近之熱應力變大的機能。

【0035】焊料 20 係由主要含有 Ag 與 Cu 的焊料構成。另外，構成焊料 20 的元素係除 Ag 及 Cu 之外，尚亦可含有 Sn、Al、Zn、Cd、Ni、P 及 Mn 中之任 1 種以上。另外，除 Ag 及 Cu 之外尚含有 Sn 的焊料(銀焊料)，因為可縮小焊料 20 的固相線，因而可降低焊接溫度。其中，當使用焊料 20 中含有 Sn 的焊料(銀焊料)時，為能抑制在形成後述覆蓋材時的接合時會有軋延較為困難情形，最好 Sn 含有約 6 質量%以下。

【0036】再者，焊料 20 全體(後述表面附近區域 21 及內部區域 22 雙方的區域，參照圖 3)，依 Ag 含有質量相對於 Ag 與 Cu 合計的比率(即 $\text{Ag}/(\text{Ag}+\text{Cu})$)，較大於 Cu 含有質量對 Ag 與 Cu 合計的

比率(即 $\text{Cu}/(\text{Ag}+\text{Cu})$)狀態構成。即，構成 Ag 含有質量比率較大於 0.5。另外，焊料 20 全體的 Ag 含有質量比率最好大約 0.64 以上。又，構成焊料 20 的銀焊料較佳係焊料 20 全體中的 Ag 含有質量比率為 0.85 以下。其中，Ag 含有質量比率佔全體中為 0.95 以上的金屬，一般係有如銀 950、純 Ag(銀 1000)，該等的熔點係約 930°C 以上。即，因熔點過高，導致銀 950、純 Ag 不適用於以熔接為目的之焊料(銀焊料)。

【0037】焊料 20 係如圖 3 所示，包括有：由從焊料 20 表面 20a 與從焊料 20 表面 20a 起接近深度方向的附近區域二者構成的表面附近區域 21、以及表面附近區域 21 以外的內部區域 22。另外，焊料 20 表面 20a 係位於密封環 1 的下面(Z2 側之面)1b、與密封環 1 側面 1c 中焊料 20 所在位置的下部(Z2 側之部分)，沿其表面 20a 全域形成表面附近區域 21。

【0038】其中，本實施形態，藉由優先除去表面附近區域 21 的 Cu，使表面附近區域 21 的焊料 20 形成為 Ag 含有質量相對於 Ag 與 Cu 合計的比率為 0.95 以上。即，焊料 20 在表面附近區域 21 的焊料 20 之 Ag 含有質量比率，較大於內部區域 22 的 Ag 含有質量比率(優先除去 Cu 前的焊料中之 Ag 含有質量比率)。又，表面附近區域 21 係從焊料 20 的表面 20a 朝深度方向形成至 1.3μm 以上的深度 L。即，表面附近區域 21 係在密封環 1 的下面(Z2 側的面)1b 朝 Z1 方向(深度方向)形成至 1.3μm 以上的深度 L，且在密封環 1 的側面 1c 朝 Z 方向正交的 X 方向、或 Y 方向(深度方向，參照圖 1)形成至 1.3μm 以上的深度 L。

【0039】另外，表面附近區域 21 的深度 L 係越深則腐蝕抑制

效果越高，因而距焊料 20 的表面 20a 朝深度方向較佳大約 $1.5\mu\text{m}$ 以上的深度、更佳大約 $2.0\mu\text{m}$ 以上的深度。又，因為若欲使表面附近區域 21 朝深度方向變大，則會有 Ag 從焊料 20 的表面 20a 溶出導致焊料 20 薄化的可能性，以及若熔點較高的 Ag 增加達豐富表面附近區域 21 的深度 L 必要以上，則焊料 20 不易熔解，會有導致焊接接合出現不良情況的可能性，因而表面附近區域 21 的深度 L 較佳係從焊料 20 的表面 20a 朝深度方向大約 $4.0\mu\text{m}$ 以下的深度。

【0040】再者，密封環 1 係如圖 2 所示，由構成基材 10 的 Ni 層 11、中間層 12 及 Cu 層 13、以及焊料 20，從上面 1a 起朝下面 1b，在厚度方向(Z 方向)依序積層狀態相互接合。即，密封環 1 係由 4 層覆蓋材構成。結果構成密封環 1 的各層相互牢固地接合，4 層中之任一界面均可抑制層彼此間發生剝離情形，且可抑制腐蝕因子滲入界面。

【0041】再者，如圖 4 所示，密封環 1 係依使用於電子零件收納用包裝 100 構成。具體而言，電子零件收納用包裝 100 係具備有：本實施形態的密封環 1、在密封環 1 下方(Z2 側)且接合於密封環 1 的基台 101、以及在密封環 1 上方(Z1 側)且接合於密封環 1 的蓋構件 102。而，藉由密封環 1 與基台 101 相接合，且密封環 1 與蓋構件 102 相接合，使經由凸塊 104 安裝著水晶振動元件等電子零件 103 的收納部 101a 構成氣密狀態。

【0042】基台 101 係利用氧化鋁等陶瓷形成，且形成無蓋的箱狀。又，箱狀基台 101 係具備有：在基台 101 中央部形成的收納部 101a、以及形成於基台 101 的框狀壁部上面且與密封環 1 接合的四角形框狀熔接面 101b。又，密封環 1 與基台 101 的框狀熔接面 101b，

係利用密封環 1 的熔融焊料 20 相接合。其中，為提升基台 101 的熔接面 101b 與焊料 20 間之密接性，亦可在基台 101 的熔接面 101b 設置由 W 層、Ni 層及 Au 層依序積層的覆金屬層。

【0043】蓋構件 102 係由 Fe-Ni-Co 合金形成的平板狀構件所構成。又，蓋構件 102 與密封環 1 的基材 10 上面 1a 係利用縫焊等而接合。其中，為提升蓋構件 102 與基材 10 上面 1a 間之密接性，亦可在蓋構件 102 至少接合於基材 10 上面 1a 的區域，依序設置由 Ni 層及 Au 層積層的鍍敷層。

【0044】其次，參照圖 2、圖 3、圖 5 及圖 6，針對本發明一實施形態的密封環 1 之製造程序進行說明。

【0045】首先，準備主要由 Ni 構成的 Ni 板、由 Fe-Ni-Co 合金構成的中間板、主要由 Cu 構成的 Cu 板(未圖示)、以及主要含有 Ag 與 Cu 的焊料(銀焊料)120。另外，在此時點(優先除去 Cu 之前)的焊料 120 並未形成表面附近區域 21，焊料 120 全體的 Ag 含有質量比率呈略一定。又，焊料 120 中，Ag 含有質量相對於 Ag 與 Cu 合計的比率(即 $Ag/(Ag+Cu)$)，亦可大於 Cu 含有質量相對於 Ag 與 Cu 合計的比率(即 $Cu/(Ag+Cu)$)。

【0046】然後，將 Ni 板、中間板、Cu 板及焊料 120，依在厚度方向呈依序積層狀態接合。藉此，形成由 Ni 層 11、中間層 12、Cu 層 13 及焊料 120 相接合的覆蓋材(參照圖 5)。另外，該覆蓋材係基材 10 的厚度及焊料 120 的厚度，分別相較於完成品的密封環 1 之基材 10 厚度 t_1 (約 $100\mu m$ 以上且約 $130\mu m$ 以下，參照圖 2)、及焊料 20 厚度 t_2 (約 $5\mu m$ 以上且約 $30\mu m$ 以下，參照圖 2)，形成僅稍微大出後述利用滾筒研磨及濕式蝕刻進行的除去份量而已。

【0047】然後，使用未圖示沖壓機，將覆蓋材施行沖孔為四角形框狀(環狀)(沖孔加工)。此時，覆蓋材係從焊料 120 側(Z2 側)沿厚度方向(Z 方向)施行沖孔。藉此，如圖 5 所示形成經沖孔呈環狀的密封環 201a。另外，密封環 201a 在施行沖孔時會形成呈銳角狀突出的微小突起 1d。又，圖 5 及圖 6 所示係密封環其中一部分切剖並放大。

然後，為除去密封環 201a 所形成的微小突起 1d，施行滾筒研磨。具體而言，將複數密封環 201a、由陶瓷等構成的介質(研磨材)、由化學粉末等構成的組合物及水等，投入滾筒(未圖示)中。接著，將滾筒依既定速度旋轉既定時間。藉此，藉由使介質碰撞微小突起 1d 等，如圖 6 所示，形成經除去微小突起 1d 的密封環 201b。此時，密封環 201b 的四角落形成 R 面狀。另一方面，因為形成密封環 201b 之焊料 120 的銀焊料係硬度較小，因而由介質的殘渣等構成的異物 2 會依埋藏於焊料 120 露出表面 120a 中之方式附著。另外，該滾筒研磨係在施行後述濕式蝕刻的步驟之前實施。又，滾筒研磨係本發明「使用研磨材的研磨」一例。

【0048】其中，本實施形態之製造方法係對密封環 201b 施行濕式蝕刻(酸洗)。具體而言，將複數密封環 201b、與約 10°C 以上且約 30°C 以下的蝕刻液投入未圖示滾筒中。

【0049】該濕式蝕刻所使用的蝕刻液係在由含過氧化氫的氧化劑、與水依既定比例混合的原液、或更進一步添加水而依既定比例稀釋原液的稀釋液中，添加由稀硫酸所形成強酸的溶液所構成。上述氧化劑係具有使焊料 120 中所含之 Ag 與 Cu 氧化，分別成為氧化銀與氧化銅的機能。另外，依焊料 120 較容易除去、且基材 10

不易被除去的方式，構成上述蝕刻液。

【0050】再者，上述由稀硫酸構成的強酸係硫酸濃度約未滿 90 質量%的硫酸水溶液。其中，較佳係依硫酸濃度成為蝕刻液全體之約 0.5 質量%以上且約 1.0 質量%以下濃度的方式，將稀硫酸添加於蝕刻液中。又，更佳係依硫酸濃度成為蝕刻液全體之約 0.7 質量%以上且約 1.0 質量%以下濃度的方式，將稀硫酸添加至蝕刻液。在此，上述由稀硫酸構成的強酸係具有就利用上述氧化劑所含的過氧化氫而生成的焊料 120 之氧化物(氧化銀及氧化銅)中，優先除去氧化銅的機能。藉此，在焊料 120 的表面 120a，氧化銅可較氧化銀被優先除去。結果從焊料 120 的表面及表面附近的表面附近區域 21(參照圖 3)中優先除去 Cu。另外，稀硫酸係本發明「優先除銅劑」之一例。又，對上述蝕刻液，亦可更進一步混合含有醋酸或氯的氧化物除去劑，此種氧化物除去劑具有溶解焊料的氧化銀與氧化銅並除去的機能，可除去因上述氧化劑而生成的氧化銀，且可提高除去氧化銅的機能。

【0051】然後，使滾筒依既定速度僅旋轉既定時間。利用該濕式蝕刻，焊料 120 被等向性除去，另一方面，基材 10 則幾乎不會被除去。結果如圖 2 所示，將在焊料 20 露出表面 20a 中所埋藏由介質殘渣等構成的異物 2(參照圖 6)予以除去。又，如圖 3 所示，Ag 含有質量相對於 Ag 與 Cu 合計的比率為 0.95 以上的表面附近區域 21，係從焊料 20 的表面 20a 及表面 20a 起朝深度方向形成至 $1.3\mu\text{m}$ 以上的深度 L。又，焊料 20 全體中的 Ag 含有質量比率為 0.64 以上。然後，藉由施行水洗等，將焊料 20 表面 20a 殘留的殘渣予以除去，而製得圖 1 及圖 2 所示密封環 1。

【0052】其次，參照圖 3、圖 7 及圖 8，針對本發明一實施形態使用焊料 20 的蓋材 3 之構造進行說明。另外，蓋材 3 組本發明「具焊料基材」一例。

【0053】本發明一實施形態的蓋材 3 組如圖 7 所示，俯視觀之形成四角形的平板狀。又，蓋材 3 組如圖 8 所示，與上述密封環 1 同樣，含有：配置於上側(Z1 側)的基材 10 與配置於下側(Z2 側)的焊料 20，且構成基材 10 的 Ni 層 11、中間層 12 及 Cu 層 13、以及焊料 20，係從上面 3a 起朝向下面 3b 依在厚度方向(Z 方向)上依序積層的狀態相互接合。即，蓋材 3 組與上述密封環 1 同樣的由 4 層覆蓋材所構成。

【0054】再者，蓋材 3 的焊料 20 組與密封環 1 的焊料 20 同樣，如圖 3 所示，藉由優先除去表面附近區域 21 的 Cu，而使表面附近區域 21 形成焊料 20 的 Ag 含有質量比率成為 0.95 以上。又，藉由優先除去表面附近區域 21 的 Cu，構成表面附近區域 21 的焊料 20 之 Ag 含有質量比率，較大於內部區域 22 的 Ag 含有質量比率狀態。又，表面附近區域 21 組從焊料 20 的表面 20a 起朝深度方向形成至 $1.3\mu\text{m}$ 以上的深度 L 處。另外，圖 8 中，相關蓋材 3 形成表面附近區域 21 及內部區域 22 組省略圖示。又，蓋材 3 的基材 10 及焊料 20 的其他構成係與密封環 1 相同，因而省略說明。

【0055】再者，如圖 8 所示，蓋材 3 組構成使用於電子零件收納用包裝 200 的狀態。具體而言，電子零件收納用包裝 200 組具備有：本實施形態的蓋材 3、以及在蓋材 3 的下方(Z2 側)且接合於蓋材 3 的基台 101。而，藉由蓋材 3 與基台 101 的接合，構成安裝有電子零件 103 的收納部 101a 成為氣密狀態。另外，蓋材 3 與基台

101 的框狀熔接面 101b，係利用蓋材 3 的熔融焊料 20 而接合(熔接)。另外，基台 101 的構成係與使用密封環 1 的電子零件收納用包裝 100 同樣，故不再贅述。

【0056】再者，本實施形態的蓋材 3 之製造程序，係除在沖孔加工時將覆蓋材沖孔為四角形平板狀之外，其餘均與上述密封環 1 之製造程序相同，故省略說明。

【0057】本實施形態可獲得如下述效果。

【0058】本實施形態如上述，在表面附近區域 21，藉由將焊料 20 的 Ag 含有質量相對於 Ag 與 Cu 合計的比率設定為 0.95 以上，而使涵蓋容易與外部腐蝕因子產生反應的焊料 20 表面 20a 在內之表面附近區域 21，增加較 Cu 更低離子化傾向且耐蝕性較高的 Ag 含有質量比率，因而相反的可充分降低較 Ag 更高離子化傾向且耐蝕性較低的 Cu 含有質量比率，結果可充分抑制外部腐蝕因子(空氣中的氧、水分、以及氯化物離子等陰離子等)與 Cu，於涵蓋焊料 20 表面 20a 在內的表面附近區域 21 產生反應情形。又，藉由表面附近區域 21 係從焊料 20 的表面 20a 朝深度方向形成至 $1.3\mu\text{m}$ 以上的深度 L，形成從焊料 20 的表面 20a 起至充分深度 L 處均不易受外部腐蝕因子影響狀態，因而可抑制外部腐蝕因子與 Cu，於涵蓋焊料 20 表面 20a 在內的表面附近區域 21 產生反應。藉由該等，可抑制在焊料 20 的表面附近區域 21 生成腐蝕生成物。結果，可抑制因腐蝕生成物所造成的變色，而導致密封環 1(蓋材 3)的外觀感覺變差，且可抑制接著部混雜有腐蝕生成物，所以不僅可抑制因接著不良造成滲漏不良率情形增加，亦可抑制因腐蝕生成物造成的凹凸生成，故可抑制密封環 1(蓋材 3)的密封性降低。

【0059】再者，本實施形態係在焊料 20 的表面附近區域 21 以外之內部區域 22，不需要將 Ag 含有質量比率設定為 0.95 以上，因而可抑制焊料 20 本身的 Ag 含有量，結果可抑制焊料 20 的熔點提高，且可降低屬於貴金屬的 Ag 使用量。

【0060】再者，本實施形態就焊料 20 全體(表面附近區域 21 及內部區域 22 等二個區域)，藉由將 Ag 含有質量比率設為大於 Cu 含有質量比率，優先除去焊料 20 表面附近區域 21 的 Cu，當將表面附近區域 21 的 Ag 含有質量比率設定為 0.95 以上時，藉由將優先除去 Cu 前的焊料 120 之 Ag 含有質量比率較大於 Cu 含有質量比率，而可輕易地將焊料 20 的表面附近區域 21 之 Ag 含有質量比率形成為 0.95 以上。

【0061】再者，本實施形態中，藉由將焊料 20 全體的 Ag 含有質量比率設定為 0.64 以上，優先除去焊料 20 表面附近區域 21 的 Cu，當將表面附近區域 21 的 Ag 含有質量比率設定為 0.95 以上時，可更輕易地使焊料 20 表面附近區域 21 的 Ag 含有質量比率為 0.95 以上。

【0062】再者，本實施形態中，藉由將焊料 20 全體的 Ag 含有質量比率設定為 0.85 以下，可抑制焊料 20 全體的 Ag 含有質量比率過度提高，所以可抑制焊料 20 全體的熔點過度提高。藉此，可抑制焊接溫度提高。

【0063】再者，本實施形態中，由構成基材 10 的 Ni 層 11、中間層 12 及 Cu 層 13、以及焊料 20，從上面 1a(3a)朝向下面 1b(3b)，依在厚度方向(Z 方向)依序積層狀態進行接合的 4 層覆蓋材，構成密封環 1(蓋材 3)。藉此，可抑制在基材 10 與焊料 20 的界面處滲入

腐蝕因子，因而不僅焊料 20 的表面 20a，基材 10 與焊料 20 的界面處均可抑制腐蝕生成物生成。結果，可抑制基材 10 與焊料 20 出現分離情形。結果，可更加提升具焊料基材(密封環 1 及蓋材 3)的可靠度。

【0064】再者，本實施形態中，當作電子零件收納用包裝 100 的密封環 1、或電子零件收納用包裝 200 的蓋材 3 使用之具焊料基材，藉由 Ag 含有質量比率為 0.95 以上的表面附近區域 21 級從焊料 20 的表面 20a 朝深度方向形成至 $1.3\mu\text{m}$ 以上的深度，而可抑制在密封環 1 或蓋材 3 的焊料 20 之表面附近區域 21 生成腐蝕生成物情形。

【0065】再者，本實施形態中，當焊料 20 級含有 Ag、Cu 及 Sn 的情況，將焊料 20 中的 Sn 含有率設定為 6 質量%以下。藉此，藉由焊料 20 中所含有的 Sn，而可輕易地抑制焊接溫度提高。又，藉由將焊料 20 的 Sn 含有率設定在 6 質量%以下，而可抑制當製作密封環 1 或蓋材 3 時的加工性降低情形。特別係當將基材 10 與焊料 20 進行接合而製作覆蓋材時，可抑制軋延趨於困難情形。

【0066】再者，本實施形態中，藉由表面附近區域 21 級沿焊料 20 的表面 20a 全域形成，便可沿焊料 20 的表面 20a 全域抑制腐蝕生成物生成。

【0067】再者，本實施形態中，將表面附近區域 21 從焊料 20 的表面 20a 朝深度方向形成至 $1.5\mu\text{m}$ 以上的深度 L。又，較佳將表面附近區域 21 從焊料 20 的表面 20a 朝深度方向形成至 $2.0\mu\text{m}$ 以上的深度 L。藉由該等，可使從焊料 20 的表面 20a 起至更充分深度 L 處均呈不易受外部腐蝕因子影響的狀態，因而能有效地抑制外部腐

蝕因子與 Cu 在焊料 20 的表面附近區域 21 處產生反應。藉此可有效地抑制在焊料 20 的表面附近區域 21 處生成腐蝕生成物。

【0068】再者，本實施形態中，表面附近區域 21 係從焊料 20 的表面 20a 朝深度方向形成至 $4.0\mu\text{m}$ 以下的深度 L。藉此，提高 Ag 含有質量比率，結果可抑制熔點較高的表面附近區域 21 之深度 L 過度增加，所以可抑制焊料 20 全體的熔點過度提高。藉此，可抑制焊接溫度提高。

【0069】再者，本實施形態中，藉由在基材 10 的焊料 20 側形成主要由 Cu 構成的 Cu 層 13，可利用具柔軟性之主要由 Cu 構成的 Cu 層 13，吸收因焊料 20 與基材 10 間之熱膨脹差而造成的熱應力與應變，所以可抑制在熔接地方(焊接)附近發生剝離等情形。又，藉由 Cu 層 13 含有 Cu，可提升 Cu 層 13 的熱傳導性，因而能有效地傳導熔接地方附近的熱。藉此可抑制熔接地方附近的熱應力變大。

【0070】再者，本實施形態之製造方法中，於濕式蝕刻時，藉由利用蝕刻液的過氧化氫水及硫酸，優先除去焊料 20 的表面附近區域 21 處之 Cu，而被除去的 Cu 份量可輕易地使焊料 20 的表面附近區域 21 處之 Ag 含有質量比率增加。

【0071】再者，本實施形態之製造方法中，藉由優先除銅劑係添加屬於強酸的稀硫酸，可使離子化傾向較高的 Cu 之氧化物輕易地溶解於強酸中，另一方面，使離子化傾向較低的 Ag 之氧化物不易溶解於強酸中，因而可確實地優先除去 Cu。又，生成屬於硫酸之陰離子的硫酸陰離子、與 Cu 陽離子的化合物(硫酸銅)，所生成的化合物係呈水溶性，即可溶於蝕刻液中，因而藉由屬於強酸的硫

酸，可使焊料 120 的表面 120a 與表面附近區域 21 的 Cu 之氧化物，利用強酸而溶解，並在蝕刻液內析出 Cu 的氧化物，而可抑制附著於密封環 1(蓋材 3)。藉此，因為沒有必要設置從密封環 1(蓋材 3)除去所附著析出物的步驟，因而可形成簡單的密封環 1(蓋材 3)之製造步驟。

【0072】再者，本實施形態之製造方法中，在施行濕式蝕刻的步驟之前，較佳係施行例如滾筒研磨等利用研磨材施行研磨。藉此，例如利用沖孔等機械加工而形成的具焊料基材，因為利用濕式蝕刻無法輕易除去的毛邊、異物等可預先被除去，因而只要在濕式蝕刻中，調整焊料 20 的表面附近區域 21 成為能獲得本發明作用效果之既定狀態的處理條件即可，結果可使密封環 1(蓋材 3)之製造步驟簡單化。

[實施例]

【0073】其次，參照圖 3、表 1~表 4，針對為確認本發明效果，而施行的密封環及蓋材之確認實驗(表面組成分析、表面附近區域的深度測定及耐蝕性試驗)進行說明。

【0074】首先，製作確認實驗所使用的試驗材。具體而言，與上述實施形態同樣地，準備由 Ni 層 11、中間層 12、Cu 層 13 及焊料 120(Cu 被優先除去前的焊料，參照圖 5)接合的覆蓋材。此時，Cu 被優先除去前的焊料係使用含有 Ag：85 質量%、其他含有 Cu 及微量元素的 85Ag-Cu 合金焊料(銀焊料)。然後，藉由使用未圖示沖壓機將覆蓋材沖孔呈環狀，而形成密封環 201a(參照圖 5)。然後，與上述實施形態同樣的對密封環 201a 施行滾筒研磨。

【0075】其中，實施例 1 係對密封環 201b(參照圖 6)施行濕式

蝕刻(酸洗)。此時，蝕刻液係準備：由含醋酸 25 質量%的醋酸水、含過氧化氫 35 質量%的過氧化氫水、以及水，依 1：5：4 體積比進行混合的原液。然後，經在原液與水的體積比成為 1：1 之 1：1 稀釋液中，添加屬於強酸的稀硫酸者，使用為蝕刻液。此時，硫酸的濃度係調整成為佔蝕刻液全體的 0.7 質量%。然後，在 25°C 溫度條件下，將複數密封環與蝕刻液投入滾筒中，使滾筒依既定速度旋轉 20 分鐘後，施行水洗等。即，實施例 1 係施行 20 分鐘的濕式蝕刻。藉此獲得實施例 1 的密封環。

【0076】另一方面，比較例 1 係直接使用未施行濕式蝕刻的密封環。又，比較例 2、3 及 4 係使用除濕式蝕刻分別改為施行 1 分鐘、5 分鐘、及 10 分鐘之外，其餘均與實施例 1 同樣地製作的密封環。

【0077】再者，在密封環之外，優先除去 Cu 前之焊料係使用 85Ag-Cu 合金焊料(銀焊料)的上述覆蓋材，藉由使用沖壓機沖孔呈平板狀，而形成蓋材。然後，對蓋材施行滾筒研磨。然後，實施例 2 係依照與實施例 1 同樣的條件施行濕式蝕刻(酸洗)。即，實施例 2 係施行 20 分鐘的濕式蝕刻。藉此獲得實施例 2 的蓋材。

【0078】另一方面，比較例 5 係直接使用未施行濕式蝕刻的蓋材。又，比較例 6、7 及 8 係使用除濕式蝕刻分別改為施行 1 分鐘、5 分鐘、及 10 分鐘之外，其餘均與實施例 2 同樣地製作的蓋材。

【0079】再者，準備除優先除去 Cu 前之焊料係使用含 Ag：72 質量%之外，尚含有 Cu 及微量元素的 72Ag-Cu 合金焊料(銀焊料)之外，其餘均與實施例 2 同樣的覆蓋材。然後，使用未圖示沖壓機藉由將覆蓋材沖孔為平板狀，而形成蓋材。然後，對蓋材施行滾筒

研磨。

【0080】然後，實施例 3 係使用除施行 10 分鐘的濕式蝕刻(酸洗)之外，其餘均依照與實施例 2 的濕式蝕刻為同樣條件施行濕式蝕刻，而製作的蓋材。又，實施例 4 係使用依照與實施例 2 同樣條件施行濕式蝕刻而製作的蓋材。即，實施例 4 係施行 20 分鐘的濕式蝕刻。

【0081】另一方面，比較例 9 係直接使用未施行濕式蝕刻的蓋材。又，比較例 10 及 11 係使用除濕式蝕刻分別改為施行 1 分鐘及 5 分鐘之外，其餘均與實施例 3 及 4 同樣地製作的蓋材。

【0082】再者，準備除優先除去 Cu 前之焊料係使用含 Ag : 67 質量%之外，尚含有 Cu、若干 Sn、及微量元素的 67Ag-Cu-Sn 合金焊料(銀焊料)之外，其餘均與實施例 2 同樣的覆蓋材。然後，使用未圖示沖壓機藉由將覆蓋材沖孔為平板狀，而形成蓋材。然後，對蓋材施行滾筒研磨。

【0083】再者，實施例 5 係使用除濕式蝕刻(酸洗)施行 5 分鐘之外，其餘均依照與實施例 2 的濕式蝕刻為同樣條件施行濕式蝕刻，而製作的蓋材。

【0084】另一方面，比較例 12 係直接使用未施行濕式蝕刻的蓋材。又，比較例 13 係使用除濕式蝕刻分別改為施行 1 分鐘之外，其餘均與實施例 5 同樣地製作的蓋材。

然後，針對所製成的密封環及蓋材的焊料表面組成，使用電子探束微分析儀(Electron Probe MicroAnalyser: EPMA)進行觀察。又，將密封環及蓋材朝既定截面切剖後，使用掃描式電子顯微鏡-能量散佈式 X 射線分析裝置(SEM-EDX)，觀察深度方向的 Ag 及 Cu 存

在量。然後，測量 Ag 含有質量比率為 0.95 以上的表面附近區域深度，距焊料表面朝深度方向的深度。

【0085】其次，施行耐蝕性試驗。該耐蝕性試驗係將上述實施例 1 與比較例 1~4 的密封環、以及實施例 2~5 與比較例 5~13 的蓋材，在 85°C 及 85%Rh(相對濕度)恆溫恆濕條件下，施行放置 470 小時的恆溫恆濕試驗。然後，使用電子探束微分析儀觀察經恆溫恆濕試驗後的密封環及蓋材之焊料表面組成。又，藉由目視觀察經耐蝕性試驗後的實施例 1 與比較例 1~4 的密封環、以及實施例 2~5 與比較例 5~13 的蓋材之腐蝕程度，而針對密封環及蓋材的耐蝕性進行判斷。另外，表 1~表 4 中，為求表格明確化，相關 Ag 含有質量相對於 Ag 與 Cu 合計的比率為 0.95 以上者、以及表面附近區域的深度為 1.3μm 以上者，利用實線粗框圈繞，而耐蝕性呈良好者的 O(氧)質量%則利用虛線粗框圈繞。

【0086】表 1 係為確認本發明效果而施行具備 85Ag-Cu 合金焊料(銀焊料)的具焊料基材(密封環)之測定結果等之表格。

[表 1]

密封環(優先除去Cu前的焊料：85Ag-Cu合金)

耐蝕樣品製作								
	酸洗	C [質量%]	O [質量%]	Al [質量%]	Si [質量%]	Cu [質量%]	Ag [質量%]	Ag/(Ag+Cu) 表面附近區域
比較例1	—	1.7	2.7	0.3	0.1	16.5	78.7	0.827 0.0μm
比較例2	1分鐘	0.0	3.9	0.3	0.1	3.6	92.1	0.962 0.0μm
比較例3	5分鐘	0.6	0.6	0.1	0.0	2.8	95.9	0.972 0.0μm
比較例4	10分鐘	0.5	0.7	0.2	0.0	2.8	95.8	0.972 0.0μm
實施例1	20分鐘	0.0	0.0	0.0	0.0	4.4	95.6	0.956 1.5μm

恆溫恆濕試驗後							
	C [質量%]	O [質量%]	Al [質量%]	Si [質量%]	Cu [質量%]	Ag [質量%]	耐蝕性評價
比較例1	1.4	8.8	0.7	0.3	18.2	70.6	有腐蝕
比較例2	1.6	8.9	0.5	0.2	13.0	75.8	有腐蝕
比較例3	0.2	7.2	0.5	0.0	7.2	84.9	有腐蝕
比較例4	1.1	8.7	0.5	0.1	7.5	82.1	有腐蝕
實施例1	0.2	4.3	0.1	0.0	5.4	90.0	耐蝕性良好

【0087】表 2 為確認本發明效果而施行具備 85Ag-Cu 合金焊料(銀焊料)的具焊料基材(蓋材)之測定結果等之表格。

[表 2]

蓋材(優先除去Cu前的焊料：85Ag-Cu合金)

耐蝕樣品製作									
	酸洗	C [質量%]	O [質量%]	Al [質量%]	Si [質量%]	Cu [質量%]	Ag [質量%]	Ag/(Ag+Cu)	表面附近區域
比較例5	—	0.3	2.4	0.2	0.2	17.9	79.0	0.815	0.0μm
比較例6	1分鐘	0.6	5.3	0.5	0.4	3.1	90.1	0.967	0.0μm
比較例7	5分鐘	0.0	7.8	1.0	0.7	2.5	88.0	0.972	0.0μm
比較例8	10分鐘	0.0	1.6	0.1	0.0	3.0	95.3	0.969	1.0μm
實施例2	20分鐘	0.0	0.6	0.0	0.0	3.3	96.1	0.967	1.5μm

恆溫恆濕試驗後								
		C [質量%]	O [質量%]	Al [質量%]	Si [質量%]	Cu [質量%]	Ag [質量%]	耐蝕性評價
比較例5		0.7	7.9	0.3	0.2	18.1	72.8	有腐蝕
比較例6		0.9	8.1	0.4	0.2	10.9	79.5	有腐蝕
比較例7		0.8	9.4	0.6	0.3	9.0	79.9	有腐蝕
比較例8		1.3	9.4	0.5	0.3	8.5	80.0	有腐蝕
實施例2		1.6	5.5	0.2	0.0	7.5	85.2	耐蝕性良好

【0088】表 3 為確認本發明效果而施行具備 72Ag-Cu 合金焊料(銀焊料)的具焊料基材(蓋材)之測定結果等之表格。

[表 3]

蓋材(優先除去Cu前的焊料：72Ag-Cu合金)

耐蝕樣品製作									
	酸洗	C [質量%]	O [質量%]	Al [質量%]	Si [質量%]	Cu [質量%]	Ag [質量%]	Ag/(Ag+Cu)	表面附近區域
比較例9	—	1.3	0.3	0.0	0.0	31.0	67.4	0.685	0.0μm
比較例10	1分鐘	2.0	0.3	0.0	0.0	6.6	91.1	0.932	0.0μm
比較例11	5分鐘	0.3	0.6	0.0	0.0	2.9	96.2	0.971	1.2μm
實施例3	10分鐘	0.0	0.0	0.0	0.0	1.9	98.1	0.981	2.0μm
實施例4	20分鐘	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	99.5	0.995	2.5μm

恆溫恆濕試驗後								
		C [質量%]	O [質量%]	Al [質量%]	Si [質量%]	Cu [質量%]	Ag [質量%]	耐蝕性評價
比較例9		0.9	3.7	0.0	0.0	29.7	65.7	有腐蝕
比較例10		1.0	8.6	0.0	0.2	17.5	72.7	有腐蝕
比較例11		0.6	3.7	0.0	0.0	5.9	89.8	氧化△
實施例3		0.3	1.9	0.0	0.0	3.1	94.7	耐蝕性良好
實施例4		0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	99.0	耐蝕性良好

【0089】表 4 為確認本發明效果而施行具備 67Ag-Cu-Sn 合金焊料(銀焊料)的具焊料基材(蓋材)之測定結果等之表格。

[表 4]

蓋材(優先除去Cu前的焊料：67Ag-Cu-Sn合金)

耐蝕樣品製作									
	酸洗	C [質量%]	O [質量%]	Al [質量%]	Si [質量%]	Cu [質量%]	Ag [質量%]	Sn [質量%]	Ag/(Ag+Cu)
比較例12	—	1.9	1.6	0.1	0.2	32.5	60.9	2.8	0.652
比較例13	1分鐘	1.7	2.2	0.1	0.3	6.8	85.2	3.7	0.926
實施例5	5分鐘	1.4	2.1	0.2	0.3	3.2	89.6	3.6	0.966
	表面附近區域								
比較例12		0.0μm							
比較例13		0.0μm							
實施例5		1.5μm							
恆溫恆濕試驗後									
		C [質量%]	O [質量%]	Al [質量%]	Si [質量%]	Cu [質量%]	Ag [質量%]	Sn [質量%]	耐蝕性評價
比較例12		1.6	6.1	0.0	0.0	30.8	58.7	2.8	有腐蝕
比較例13		1.1	5.8	0.0	0.0	10.0	79.8	3.3	有腐蝕
實施例5		0.1	4.2	0.0	0.0	10.5	81.6	3.4	耐蝕性良好

【0090】表 1~表 4 所示實驗結果係從耐蝕試驗前的結果，藉由施行濕式蝕刻(酸洗)，可確認到在焊料表面處，Ag 含有質量相對於 Ag 與 Cu 合計的比率有增加。又，藉由至少施行 1 分鐘濕式蝕刻(實施例 1~5、比較例 2~4、6~8、10、11 及 13)，焊料表面的 Ag 含有質量比率可增加至 0.9 以上，且藉由施行 5 分鐘以上濕式蝕刻(實施例 1~5、比較例 3、4、7、8 及 11)，焊料表面的 Ag 含有質量比率可增加至 0.95 以上。藉此得知藉由施行 5 分鐘以上的濕式蝕刻，可使至少焊料表面的 Ag 含有質量比率為 0.95 以上，可形成本發明的表面附近區域。

【0091】另外，即便相較於由 85Ag-Cu 合金所構成之焊料，焊料全體中的 Ag 含有質量比率較低之焊料(72Ag-Cu 合金及 67Ag-Cu-Sn 合金)，藉由與 85Ag-Cu 合金同樣地施行達 5 分鐘以上

的濕式蝕刻(實施例 3~5 及比較例 11)，可使焊料表面的 Ag 含有質量比率增加至 0.95 以上。藉此，得知即便焊料全體的 Ag 含有質量比率較低的情況，藉由施行濕式蝕刻，可使焊料表面的 Ag 含有質量比率充分增加至 0.95 以上。另外，即便焊料全體的 Ag 含有質量比率未滿 0.67 的情況，但藉由施行適當的濕式蝕刻，判斷可使焊料表面的 Ag 含有質量比率充分增加至 0.95 以上。其中，為使焊料表面的 Ag 含有質量比率輕易地增加至 0.95 以上，而降低 Cu 除去量，因而在優先除去 Cu 前的焊料組成中，最好 Ag 含有質量比率較大於 Cu 含有質量比率。又，即便焊料全體的 Ag 含有質量比率設為 0.64 以上，判斷仍可輕易地使焊料表面的 Ag 含有質量比率增加至 0.95 以上。

【0092】再者，由耐蝕試驗後的結果，可確認到藉由施行濕式蝕刻(酸洗)，當焊料的表面附近區域形成至較大於 $1.5\mu\text{m}$ 深度的情況(實施例 1~5)，相較於未施行濕式蝕刻(酸洗)之情況下(比較例 1、5、9 及 12)，經耐蝕試驗後的焊料表面之氧量成為 $70\%[=5.5(\text{實施例 } 2)/7.9(\text{比較例 } 5)\times 100(\%)]$ 以下。即，可確認到利用濕式蝕刻(酸洗)，可充分降低焊料表面的氧量(質量%)。又，耐蝕性評價亦大略無法確認焊料表面的腐蝕(腐蝕生成物形成)，可確認到耐蝕性良好。

【0093】另一方面，當藉由施行濕式蝕刻而使焊料的表面附近區域形成至 $1.2\mu\text{m}$ 以下深度的情況(比較例 2~4、6~8、10、11 及 13)，相較於未施行濕式蝕刻的情況(比較例 1、5、9 及 12)，可使耐蝕試驗後的焊料表面之氧量成為 $81\%[=7.2(\text{比較例 } 3)/8.8(\text{比較例 } 1)\times 100(\%)]$ 以上。即，確認到依照濕式蝕刻(酸洗)的處理時間，可充分降低焊料表面的氧量。又，就耐蝕性評價，亦是除焊料表面附

近區域形成至 $1.2\mu\text{m}$ 深度的情況(比較例 11)外(比較例 2~4、6~8、10 及 13)，均在焊料表面確認有腐蝕(腐蝕生成物形成)，確認到耐蝕性不佳。此現象可認為比較例 2~4、6~8、10 及 13 中，濕式蝕刻(酸洗)不足，導致焊料的表面附近區域無法形成至足夠深度的緣故所致。

【0094】再者，焊料的表面附近區域形成至 $1.2\mu\text{m}$ 深度的情況(比較例 11)，雖耐蝕試驗後的焊料表面腐蝕程度較小，但成為與沒有施行濕式蝕刻的情況(比較例 9)為同樣氧量(3.7wt\%)，判斷耐蝕性不足。

【0095】由該等結果得知，藉由 Ag 含有質量比率為 0.95 以上的本發明表面附近區域，係從焊料表面朝深度方向形成至較 $1.2\mu\text{m}$ 更深的 $1.3\mu\text{m}$ 深度處，而可抑制焊料表面的腐蝕(腐蝕生成物形成)，使耐蝕性呈良好。又，得知藉由 Ag 含有質量比率為 0.95 以上的本發明表面附近區域，係從焊料表面朝深度方向形成至 $1.5\mu\text{m}$ 以上的深度，而可確實地抑制焊料表面的腐蝕(腐蝕生成物形成)，可使耐蝕性呈良好。

【0096】另外，未施行濕式蝕刻(酸洗)的比較例 1、5、9 及 12 之 Ag 質量%(78.7 、 79.0 、 67.4 及 60.9)，分別較小於所使用焊料的 Ag 質量%(85 、 85 、 72 及 67)之理由，可認為因覆蓋材形成時(接合時)與滾筒研磨等所生成的熱，導致在 Ag-Cu(-Sn)合金內容易擴散的 Cu，朝表面側進行擴散，而此部分相反的會導致 Ag 質量%降低的緣故所致。

【0097】另外，本次所揭示的實施形態及實施例全部均僅止於例示而已，不應認為係屬限制。本發明的範圍並不僅侷限於上述實

施形態及實施例的說明，而是依照申請專利範圍所示，更涵蓋在與申請專利範圍具均等涵義及範疇內之所有變更。

【0098】例如，上述本實施形態中，例示經滾筒研磨後再施行濕式蝕刻的例子，惟本發明並不僅侷限於此。本發明亦可未施行滾筒研磨。藉此，不需要滾筒研磨用的設備，可使製造步驟簡單化。又，使用研磨材施行的研磨亦可施行滾筒研磨以外的研磨。

【0099】再者，上述實施形態係例示基材 10 由 Ni 層 11、中間層 12 及 Cu 層 13 等 3 層構成的例子，惟本發明並不僅侷限於此。本發明中，基材係可構成由單層(單一材料)構成，亦可構成由 2 層或 4 層以上的複數層形成。又，基材並不僅侷限於金屬，亦可由例如陶瓷、耐熱樹脂等構成。

【0100】再者，上述實施形態係例示密封環 1(蓋材 3)由基材 10 與焊料 20 相互接合的覆蓋材構成例，惟本發明並不僅侷限於此。本發明亦可使基材與焊料如覆蓋材般的未相接合。例如亦可將焊料塗佈於基材其中一表面。

【0101】再者，上述實施形態中，就本發明的具焊料基材例係例示電子零件收納用包裝 100 及 200 分別使用的密封環 1 及蓋材 3，惟本發明並不僅侷限於此。本發明中，除電子零件收納用包裝以外的用途所使用之具焊料基材，亦適用本發明的構成。例如熱交換器所使用的具焊料基材亦可適用本發明的構成。

【0102】再者，上述實施例，就優先除去 Cu 前的焊料係例示使用 85Ag-Cu 合金、72Ag-Cu 合金、及 67Ag-Cu-Sn 合金的銀焊料(焊料)的例子，惟本發明並不僅侷限於此。本發明中，焊料亦可使用其他組成的焊料。

【0103】再者，上述實施形態中，優先除銅劑係例示含有由稀硫酸構成強酸的例子，惟本發明並不僅侷限於此。本發明亦可包括將例如鹽酸等除稀硫酸之外的強酸，使用為優先除銅劑。又，在能優先除去 Cu 的前提下，亦涵蓋將強酸以外的溶液(例如強鹼性溶液)使用為優先除銅劑。

【符號說明】

【0104】

1、201a、201b	密封環
1a	上面
1d	微小突起
2	異物
10	基材
11	Ni 層
12	中間層
13	Cu 層
20	焊料
20a、120a	表面
21	表面附近區域
22	內部區域
100、200	電子零件收納用包裝
101	基台
101a	收納部
101b	熔接面
102	蓋構件

- 103 電子零件
- 104 凸塊
- 120 焊料(銀焊料)

SEP 08 2017

發明摘要

公告本

替換本(部份)

※ 申請案號：103128949

B23K 35/30 (2006.01)

※ 申請日：103/08/22

※ IPC 分類：B23K 35/22 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

具焊料基材及具焊料基材之製造方法

SUBSTRATE WITH SOLDER AND METHOD OF
MANUFACTURING THE SAME

【中文】

本發明的具焊料基材係具備有：基材、及形成於基材上且至少含有 Ag 與 Cu 的焊料。焊料中，Ag 含有質量相對於 Ag 與 Cu 合計的比率為 0.95 以上的表面附近區域，係從焊料表面朝深度方向形成至 1.3μm 以上的深度處。

【英文】

The invention relates to a substrate with a solder, comprising a substrate, and a solder which is formed on the substrate and comprises at least Ag and Cu. In the solder, the vicinity of the surface area containing Ag in a mass ratio of 0.95 or above based on the total of Ag and Cu is formed from the surface of the solder to a depth of 1.3 μm or above in the depth direction.

申請專利範圍

1. 一種具焊料基材，係具備有：
基材；以及
形成於上述基材上，且至少含有 Ag 與 Cu 的焊料；
上述焊料中，Ag 含有質量相對於 Ag 與 Cu 合計的比率為 0.95 以上之表面附近區域，係形成於從上述焊料表面起朝深度方向至 $1.3\mu\text{m}$ 以上且 $4.0\mu\text{m}$ 以下之深度處；
上述焊料在上述表面附近區域以外之內部區域的 Ag 含有質量比率係小於上述焊料在上述表面附近區域的 Ag 含有質量比率。
2. 如申請專利範圍第 1 項之具焊料基材，其中，上述焊料中，Ag 含有質量相對於 Ag 與 Cu 合計的比率，係大於 Cu 含有質量相對於 Ag 與 Cu 合計的比率。
3. 如申請專利範圍第 1 項之具焊料基材，其中，上述焊料全體中的 Ag 含有質量比率係 0.64 以上。
4. 如申請專利範圍第 1 項之具焊料基材，其中，上述焊料全體中的 Ag 含有質量比率係 0.85 以下。
5. 如申請專利範圍第 1 項之具焊料基材，其中，藉由上述基材與上述焊料相互接合而形成的覆蓋材所構成。
6. 如申請專利範圍第 1 項之具焊料基材，其中，作為電子零件收納用包裝的密封環使用。
7. 如申請專利範圍第 1 項之具焊料基材，其中，作為電子零件收納用包裝的蓋材使用。
8. 如申請專利範圍第 1 項之具焊料基材，其中，上述焊料係含有 Ag、Cu 及 Sn；

上述焊料中的 Sn 含有率係 6 質量%以下。

9. 如申請專利範圍第 1 項之具焊料基材，其中，上述表面附近區域係沿上述焊料的表面全域形成。

10.如申請專利範圍第 1 項之具焊料基材，其中，上述表面附近區域係從上述焊料表面朝深度方向形成至 $1.5\mu\text{m}$ 以上的深度處。

11.如申請專利範圍第 10 項之具焊料基材，其中，上述表面附近區域係從上述焊料表面朝深度方向形成至 $2.0\mu\text{m}$ 以上的深度處。

12.如申請專利範圍第 1 項之具焊料基材，其中，在上述基材的上述焊料側形成含有 Cu 的應力緩和層。

13.一種具焊料基材之製造方法，係包括有：對基材上所形成至少含有 Ag 與 Cu 的焊料，使用含有用以優先除去 Cu 之優先除銅劑的蝕刻液，施行濕式蝕刻的步驟；

其中，藉由在上述濕式蝕刻中，利用上述蝕刻液的優先除銅劑，優先除去上述焊料表面附近區域的 Cu，使 Ag 含有質量相對於 Ag 與 Cu 合計的比率為 0.95 以上的表面附近區域，從上述焊料表面朝深度方向形成至 $1.3\mu\text{m}$ 以上且 $4.0\mu\text{m}$ 以下之深度處；

將上述焊料在上述表面附近區域的 Ag 含有質量比率設為大於上述焊料在上述表面附近區域以外之內部區域的 Ag 含有質量比率。

14.如申請專利範圍第 13 項之具焊料基材之製造方法，其中，上述優先除銅劑係含有強酸。

15.如申請專利範圍第 14 項之具焊料基材之製造方法，其中，上述優先除銅劑係含有屬於上述強酸的硫酸。

16.如申請專利範圍第 13 項之具焊料基材之製造方法，其中，在施行上述濕式蝕刻的步驟之前，更進一步包括有使用研磨材施行研

磨的步驟。

17.如申請專利範圍第 13 項之具焊料基材之製造方法，其中，上述焊料中，Ag 含有質量相對於 Ag 與 Cu 合計的比率，係較大於 Cu 含有質量相對於 Ag 與 Cu 合計的比率。

18.如申請專利範圍第 13 項之具焊料基材之製造方法，其中，上述焊料全體中的 Ag 含有質量比率係 0.64 以上。

19.如申請專利範圍第 13 項之具焊料基材之製造方法，其中，在施行上述濕式蝕刻的步驟之前，更進一步包括有藉由使上述基材與上述焊料相互接合而形成覆蓋材的步驟。

I606882

圖式

圖 1

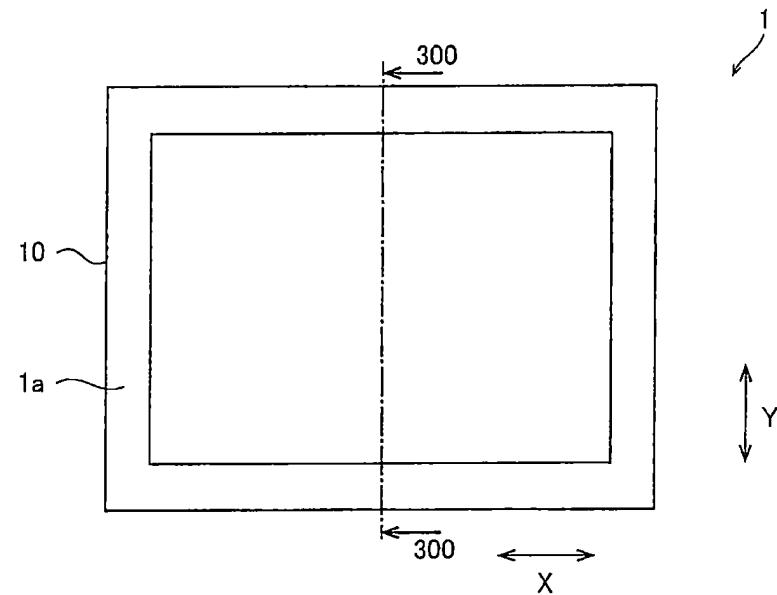


圖 2

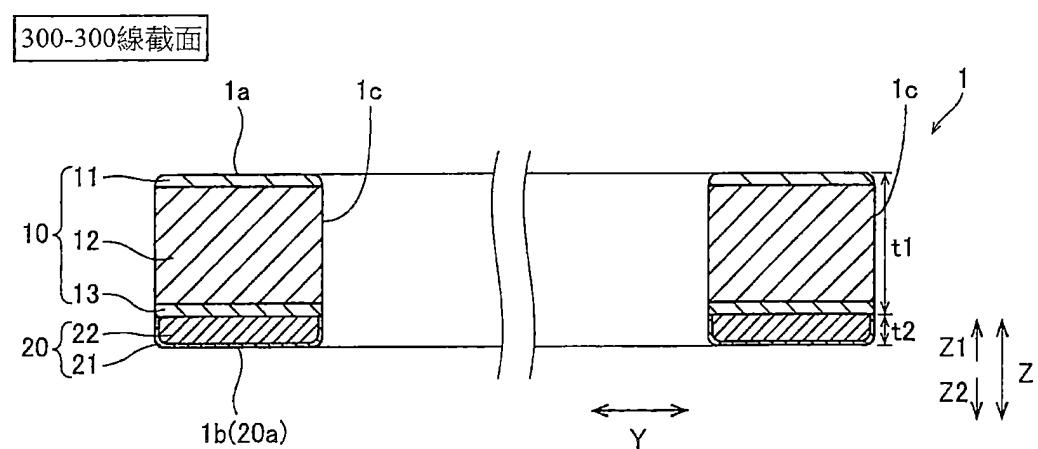


圖 3

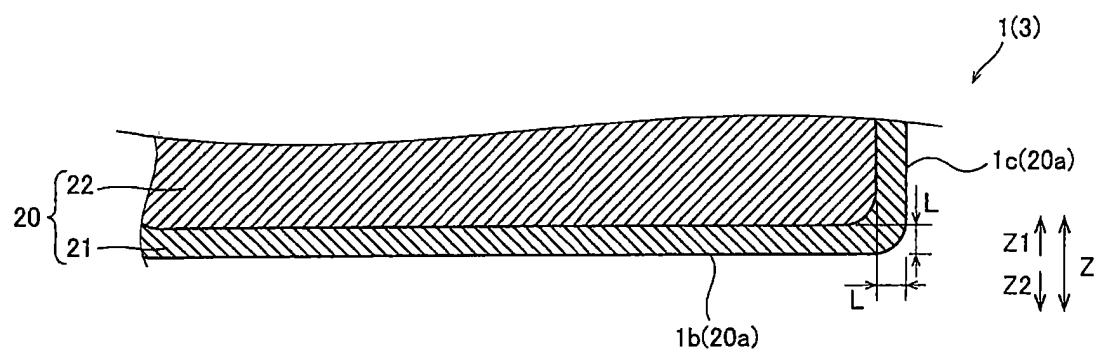


圖 4

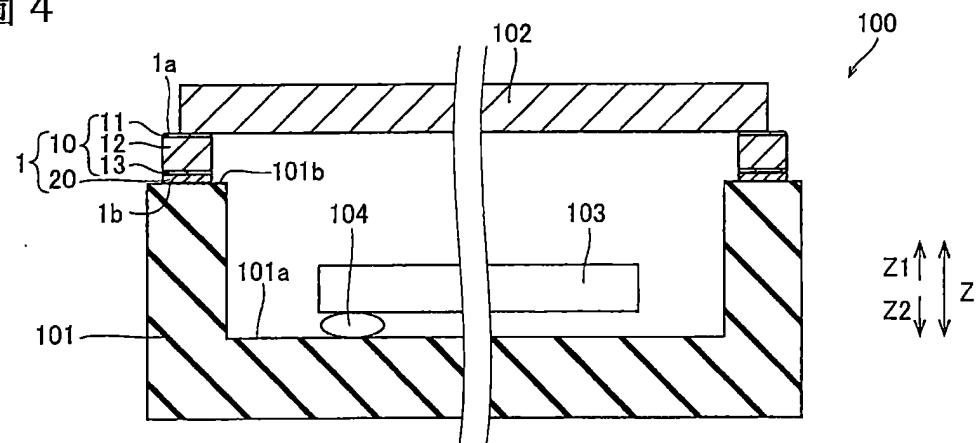


圖 5

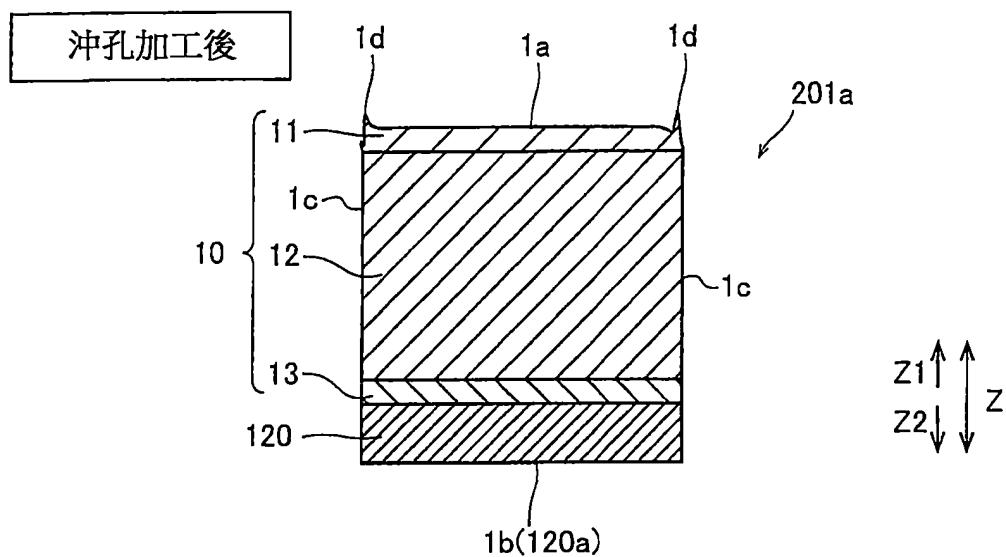
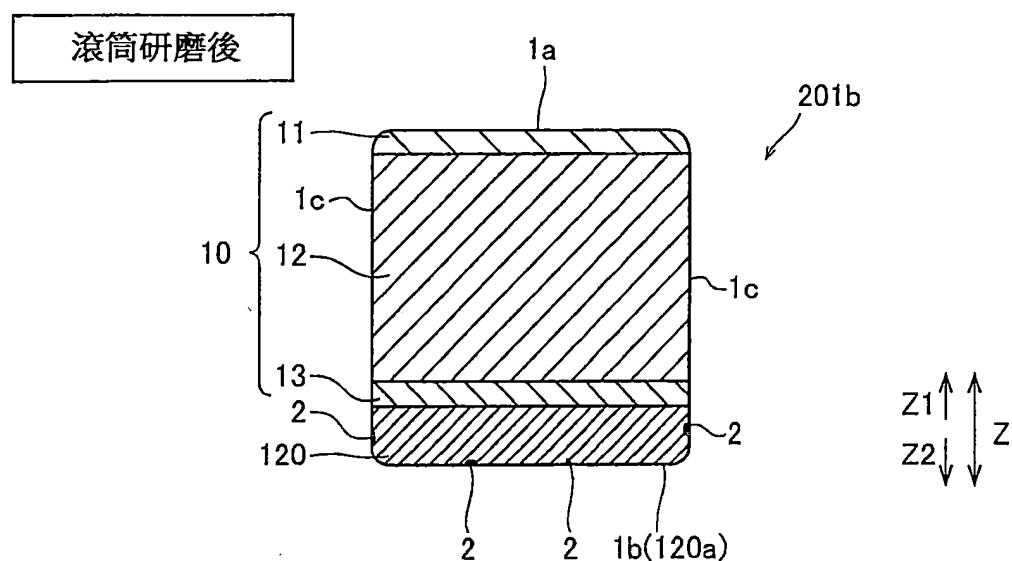


圖 6



I606882

圖 7

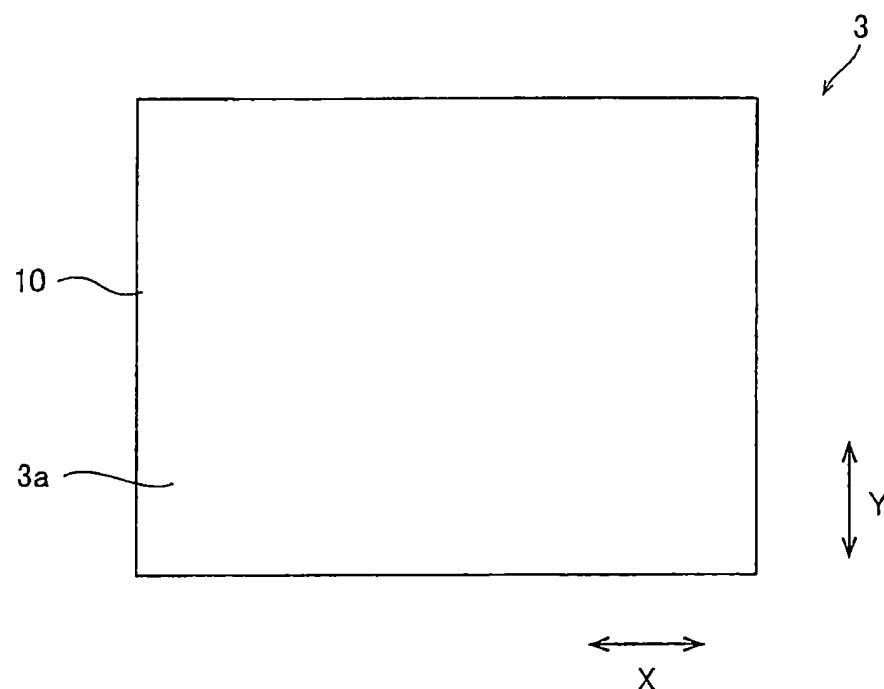
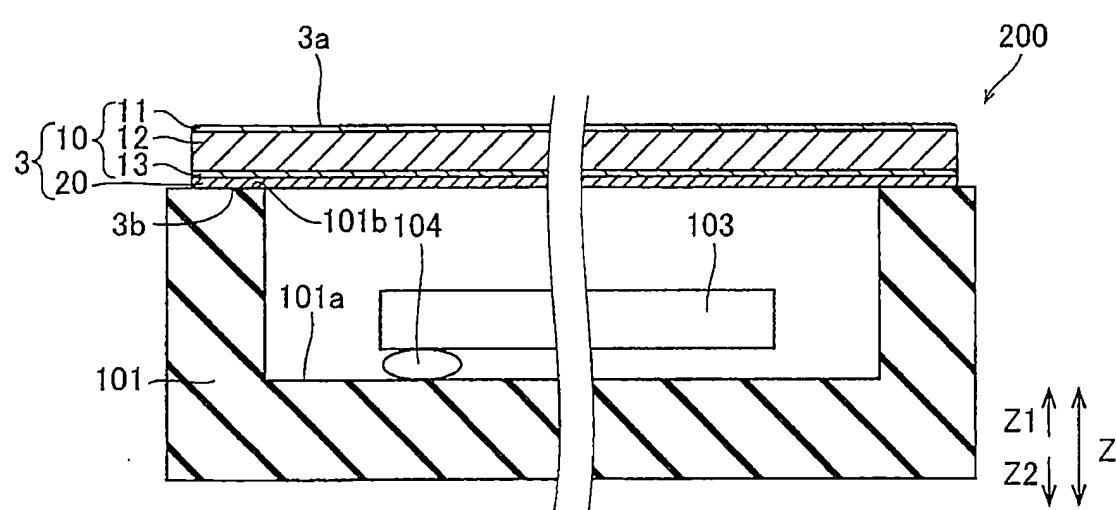


圖 8



【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 2 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

1	密封環
1a	上面
1b(20a)	表面
1c	側面
10	基材
11	Ni 層
12	中間層
13	Cu 層
20	焊料
21	表面附近區域
22	內部區域
t1、t2	厚度
Z	方向(厚度方向)
Z1	上側
Z2	下側
Y	方向(深度方向)

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無