(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0077287
(43) 공개일자 2017년07월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 1/00 (2006.01) *B22F 1/02* (2006.01)
B23K 35/02 (2006.01) *B23K 35/22* (2006.01)
B23K 35/30 (2006.01) *C22C 9/00* (2006.01)
C22F 1/08 (2006.01) *C25D 7/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B22F 1/0048 (2013.01)
B22F 1/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7017531(분할)
(22) 출원일자(국제) 2014년02월04일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2016-7024355
원출원일자(국제) 2014년02월04일
심사청구일자 2016년09월08일
(85) 번역문제출일자 2017년06월26일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/052569
(87) 국제공개번호 WO 2015/118611
국제공개일자 2015년08월13일

(71) 출원인
센주긴조쿠고교 가부시키가이샤
일본국 도쿄토 아다치쿠 센주하시도초 23반치
(72) 발명자
가와사키 히로요시
일본 1208555 도쿄도 아다치쿠 센주하시도초 23반지 센주긴조쿠고교 가부시키가이샤 내
롭폰기 다카히로
일본 1208555 도쿄도 아다치쿠 센주하시도초 23반지 센주긴조쿠고교 가부시키가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장수길, 박봉훈

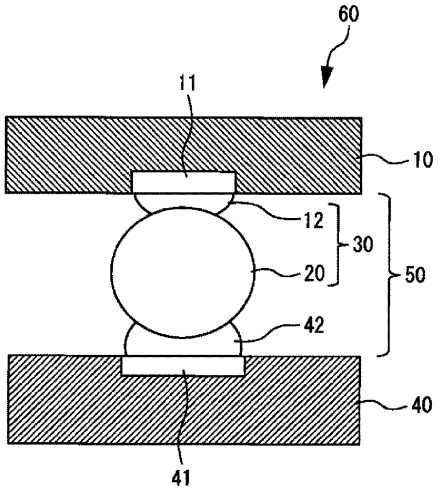
전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 **Cu 볼, Cu 핵 볼, 납땜 조인트, 땜납 페이스트, 폼 땜납, 및 Cu 볼 및 Cu핵 볼의 제조 방법**

(57) 요 약

내낙하 충격에 강하고, 또한, 접합 불량 등의 발생을 억제할 수 있는 Cu 볼, Cu 핵 볼, 납땜 조인트, 땜납 페이스트 및 폼 땜납을 제공한다. 전자 부품(60)은 반도체 칩(10)의 땜납 범프(30)와 프린트 기판(40)의 전극(41)이 땜납 페이스트(12, 42)로 접합됨으로써 구성된다. 땜납 범프(30)는 반도체 칩(10)의 전극(11)에 Cu 볼(20)이 접합됨으로써 형성된다. 본 발명에 관한 Cu 볼(20)은 순도가 99.9% 이상 99.995% 이하이고, 진구도가 0.95 이상이며, 비커스 경도가 20HV 이상 60HV 이하이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B23K 35/025 (2013.01)
B23K 35/22 (2013.01)
B23K 35/302 (2013.01)
C22C 9/00 (2013.01)
C22F 1/08 (2013.01)
C25D 7/00 (2013.01)

(72) 발명자
소마 다이스케
일본 1208555 도쿄도 아다치쿠 센주하시도초 23반지 센주긴조쿠고교 가부시키가이샤 내

사토 이사무
일본 1208555 도쿄도 아다치쿠 센주하시도초 23반지 센주긴조쿠고교 가부시키가이샤 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

순도가 99.9% 이상 99.995% 이하이고, 진구도가 0.95 이상이며, 비커스 경도가 20HV 이상 60HV 이하인, Cu 볼.

청구항 2

제1항에 있어서, U의 함유량이 5ppb 이하이고, Th의 함유량이 5ppb 이하이며, Pb 및 Bi 중 적어도 한쪽의 함유량의 합계량이 1ppm 이상이고, α선량이 0.0200cph/㎠ 이하인, Cu 볼.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 직경이 1～1000㎛인, Cu 볼.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 플럭스층이 피복되어 있는, Cu 볼.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 기재된 Cu 볼과, 상기 Cu 볼을 피복하는 땜납층을 구비하는, Cu 핵 볼.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 기재된 Cu 볼과, 상기 Cu 볼을 피복하는 Ni, Fe 및 Co로부터 선택되는 1원소 이상으로 이루어지는 도금층을 구비하는, Cu 핵 볼.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 도금층을 피복하는 땜납층을 더 구비하는, Cu 핵 볼.

청구항 8

제5항에 있어서, 진구도가 0.95 이상인, Cu 핵 볼.

청구항 9

제6항에 있어서, 상기 도금층을 피복하는 땜납층은, α선량이 0.0200cph/㎠ 이하인, Cu 핵 볼.

청구항 10

제5항에 있어서, 플럭스층이 피복되어 있는, Cu 핵 볼.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 기재된 Cu 볼을 사용한, 납땜 조인트.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 기재된 Cu 볼을 사용한, 땜납 페이스트.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 기재된 Cu 볼을 사용한, 폼 땜납.

청구항 14

제5항에 기재된 Cu 핵 볼을 사용한, 납땜 조인트.

청구항 15

제5항에 기재된 Cu 핵 볼을 사용한, 땜납 페이스트.

청구항 16

제5항에 기재된 Cu 핵 볼을 사용한, 폼 땜납.

청구항 17

제7항에 기재된 Cu 핵 볼을 사용한, 납땜 조인트.

청구항 18

순도가 99.9% 이상 99.995% 이하인 Cu 재를 용융하고,

용융된 Cu 재를 급냉하여 Cu 볼을 제조하고,

상기 Cu 볼을 어닐링 처리하며,

생성된 Cu 볼은 진구도가 0.95 이상이며, 비커스 경도가 20HV 이상 60HV 이하인, Cu 볼의 제조방법.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 어닐링 처리한 이후 Cu 볼의 표면에 플러스로 피복하는 Cu 볼의 제조방법.

청구항 20

제18항에 따라 제조된 상기 Cu 볼의 표면에 땜납으로 피복하는 Cu 핵볼의 제조 방법.

청구항 21

제18항에 따라 제조된 상기 Cu 볼의 표면에 Ni, Fe 및 Co로부터 선택되는 1원소 이상으로 이루어진 도금층으로 피복하는 Cu 핵볼의 제조 방법.

청구항 22

제21항에 있어서,

상기 도금층으로 피복한 이후 그 표면에 땜납으로 피복하는 Cu 핵볼의 제조 방법.

청구항 23

제20항 또는 제22항에 있어서,

상기 땜납으로 피복한 이후에 플럭스를 피복하는 Cu 핵볼의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 Cu 볼, Cu 핵 볼, 납땜 조인트, 땜납 페이스트 및 폼 땜납에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근, 소형 정보 기기의 발달에 의해, 탑재되는 전자 부품에서는 급속한 소형화가 진행되고 있다. 전자 부품은, 소형화의 요구에 의해 접속 단자의 협소화나 실장 면적의 축소화에 대응하기 위해, 이면에 전극이 형성된 볼 그리드 어레이(이하, 「BGA」라 칭함)가 적용되고 있다.

[0003] BGA를 적용한 전자 부품에는, 예를 들어 반도체 패키지가 있다. 반도체 패키지에서는, 전극을 갖는 반도체 칩이 수지로 밀봉되어 있다. 반도체 칩의 전극에는 땜납 범프가 형성되어 있다. 이 땜납 범프는, 땜납 볼을 반도체 칩의 전극에 접합함으로써 형성되어 있다. BGA를 적용한 반도체 패키지는, 가열에 의해 용융한 땜납 범프와 프린트 기판의 도전성 랜드가 접합함으로써, 프린트 기판에 탑재된다. 또한, 한층 더한 고밀도 실장의 요구에 대응하기 위해, 반도체 패키지가 높이 방향으로 적층된 3차원 고밀도 실장이 검토되고 있다.

[0004] 그러나, 3차원 고밀도 실장이 이루어진 반도체 패키지에 BGA가 적용되면, 반도체 패키지의 자체 중량에 의해 땜납 볼이 찌부러져 버리는 경우가 있다. 만약 그와 같은 일이 일어나면, 기판 간의 적절한 공간을 유지할 수 없게 된다.

[0005] 따라서, 땜납 페이스트를 사용하여 전자 부품의 전극 상에 Cu 볼 또는 Cu 볼의 표면에 땜납 도금을 피복한 Cu 핵 볼을 전기적으로 접합하는 땜납 범프가 검토되고 있다. Cu 볼 또는 Cu 핵 볼을 사용하여 형성된 땜납 범프는, 전자 부품이 프린트 기판에 실장될 때, 반도체 패키지의 중량이 땜납 범프에 가해져도, 땜납의 융점에서는 용융하지 않는 Cu 볼에 의해 반도체 패키지를 지지할 수 있다. 따라서, 반도체 패키지의 자체 중량에 의해 땜납 범프가 찌부러지는 일이 없다. 관련 기술로서 예를 들어 특허문헌 1을 들 수 있다.

[0006] Cu 볼은, 소편으로 형성된 Cu재를 가열에 의해 용융시킴으로써 구형으로 조구된다. 특허문헌 2에는, Cu 금속 분말을 열 플라즈마 중에 투입하여 용융한 후에 구상 응고시킴으로써 Cu 볼을 형성하는 방법이 기재되어 있다. 이들 방법에 의해 조구된 Cu 볼은, 생산량이나 생산 레이트를 향상시키는 관점에서, 실온이나 냉각 가스 온도로 급냉되는 것이 일반적이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 국제 공개 제95/24113호

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2005-2428호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 그러나, 상술한 바와 같이, 급냉에 의해 Cu 볼을 제조한 경우, Cu의 결정립이 순식간에 형성되고, 결정립이 크게 성장하기 전에 미세한 결정립에 의해 Cu 볼이 성형되어 버린다. 미세한 결정립으로 형성된 Cu 볼은 단단하여, 비커스 경도가 크기 때문에, 외부로부터의 응력에 대한 내구성이 낮아져, 내낙하 충격성이 나빠진다고 하는 문제가 있다. 그로 인해, 반도체 칩의 실장에 사용되는 Cu 볼에는, 일정한 부드러움, 즉, 일정값 이하의 비커스 경도가 요구된다.

[0009] 일정한 부드러움을 갖는 Cu 볼을 제조하기 위해서는, Cu의 순도를 올리는 것이 관례이다. 이것은, Cu 볼 중의 결정핵으로서 기능하는 불순물 원소가 적어지면 결정립이 크게 성장하고, 그 결과, Cu 볼의 비커스 경도가 작아지기 때문이다. 그런데, Cu 볼의 순도를 올린 경우에는, Cu 볼의 비커스 경도를 작게 할 수 있는 대신에, Cu 볼의 진구도가 낮아져 버린다고 하는 문제가 있다.

[0010] Cu 볼의 진구도가 낮은 경우에는, Cu 볼을 전극 상에 실장하였을 때의 셀프 얼라인먼트성을 확보할 수 없을 가능성이 있음과 함께, 반도체 칩의 실장 시에 있어서 Cu 볼의 높이가 불균일해져, 접합 불량을 야기할 가능성이 있다. 상기 특허문헌 1에서는, Cu 볼의 제조 방법에 대해서는 기재되어 있지만, 비커스 경도 및 진구도의 양쪽의 특성을 고려한 Cu 볼에 대한 기재는 일절되어 있지 않다.

[0011] 따라서, 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위해, 내낙하 충격성이 우수하고 또한 접합 불량 등의 발생을 억제하는 것이 가능한 Cu 볼, Cu 핵 볼, 납땜 조인트, 땜납 페이스트 및 폼 땜납을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명자들은, Cu 볼에 대하여 선정을 행하였다. Cu 볼의 비커스 경도가 20HV 이상 60HV 이하이면, 본 발명의 과제 해결을 위한 바람직한 Cu 볼이 얻어지는 것을 발견하였다. 또한, Cu 볼의 결정 성장을 촉진시킴으로써,

보다 효율적으로 20HV 이상 60HV 이하의 범위의 Cu 볼이 얻어져, 양산 효과가 얻어지는 것을 알 수 있었다. 또한, 본 발명에 있어서는, Cu 볼의 결정 성장을 촉진시키는 수단으로서, 「어닐링 처리」를 채용한 경우에 대하여 설명하지만, 이 어닐링 처리는 반드시 필요한 공정인 것은 아니고, 다른 수단을 채용하여 Cu 볼의 결정 성장을 촉진시킬 수도 있다.

[0013] 여기에, 본 발명은 다음과 같다.

[0014] (1) 순도가 99.9% 이상 99.995% 이하이고, 진구도가 0.95 이상이며, 비커스 경도가 20HV 이상 60HV 이하인 Cu 볼.

[0015] (2) U의 함유량이 5ppb 이하이고, Th의 함유량이 5ppb 이하이며, Pb 및 Bi 중 적어도 한쪽의 함유량 합계량이 1ppm 이상이고, α선량이 0.0200cph/㎠ 이하인 상기 (1)에 기재된 Cu 볼.

[0016] (3) 직경이 1~1000㎛인 상기 (1) 또는 (2)에 기재된 Cu 볼.

[0017] (4) 플럭스층이 피복되어 있는 상기 (1) 내지 (3) 중 어느 한 항에 기재된 Cu 볼.

[0018] (5) 상기 (1) 내지 (3) 중 어느 한 항에 기재된 Cu 볼과, 이 Cu 볼을 피복하는 땜납층을 구비하는 Cu 핵 볼.

[0019] (6) 상기 (1) 내지 (3) 중 어느 한 항에 기재된 Cu 볼과, 이 Cu 볼을 피복하는 Ni, Fe 및 Co로부터 선택되는 1원소 이상으로 이루어지는 도금층을 구비하는 Cu 핵 볼.

[0020] (7) 도금층을 피복하는 땜납층을 더 구비하는 상기 (6)에 기재된 Cu 핵 볼.

[0021] (8) 진구도가 0.95 이상인 상기 (5) 내지 (7) 중 어느 한 항에 기재된 Cu 핵 볼.

[0022] (9) 상기 도금층을 피복하는 땜납층은, α선량이 0.0200cph/㎠ 이하인 상기 (5) 내지 (7) 중 어느 한 항에 기재된 Cu 핵 볼.

[0023] (10) 플럭스층이 피복되어 있는 상기 (5) 내지 (9) 중 어느 한 항에 기재된 Cu 핵 볼.

[0024] (11) 상기 (1) 내지 (4) 중 어느 한 항에 기재된 Cu 볼을 사용한 납땜 조인트.

[0025] (12) 상기 (1) 내지 (4) 중 어느 한 항에 기재된 Cu 볼을 사용한 땜납 페이스트.

[0026] (13) 상기 (1) 내지 (4) 중 어느 한 항에 기재된 Cu 볼을 사용한 폼 땜납.

[0027] (14) 상기 (5) 내지 (10) 중 어느 한 항에 기재된 Cu 핵 볼을 사용한 납땜 조인트.

[0028] (15) 상기 (5) 내지 (10) 중 어느 한 항에 기재된 Cu 핵 볼을 사용한 땜납 페이스트.

[0029] (16) 상기 (5) 내지 (10) 중 어느 한 항에 기재된 Cu 핵 볼을 사용한 폼 땜납.

발명의 효과

[0030] 본 발명에 따르면, Cu 볼의 비커스 경도를 20HV 이상 60HV 이하로 하므로, 내낙하 충격성을 향상시킬 수 있음과 함께 기판 간의 적절한 공간을 유지할 수 있다. 또한, Cu 볼의 진구도를 0.95 이상으로 하므로, Cu 볼을 전극 상에 실장하였을 때의 셀프 얼라인먼트성을 확보할 수 있음과 함께, Cu 볼의 높이의 변동을 억제할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 본 발명에 관한 Cu 볼을 사용한 전자 부품의 구성예를 도시하는 도면이다.

도 2는 어닐링 처리 시에 있어서의 온도와 시간의 관계를 도시하는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 본 발명을 이하에 더욱 상세하게 설명한다. 본 명세서에 있어서, Cu 볼의 조성에 관한 단위(ppm, ppb 및 %)는, 특별히 지정하지 않는 한 Cu 볼의 질량에 대한 비율(질량ppm, 질량ppb 및 질량%)을 나타낸다.

[0033] 도 1은 본 발명에 관한 Cu 볼(20)을 사용하여 반도체 칩(10)을 프린트 기판(40) 상에 탑재한 전자 부품(60)의 구성의 일례를 도시하고 있다. 도 1에 도시한 바와 같이, Cu 볼(20)은 땜납 페이스트(12)를 개재하여 반도체 칩(10)의 전극(11) 상에 실장되어 있다. 본 예에서는, 반도체 칩(10)의 전극(11)에 Cu 볼(20)이 실장된 구조를 땜납 범프(30)라 부른다. 프린트 기판(40)의 전극(41) 상에는, 땜납 페이스트(42)가 인쇄되어 있다. 반도체

칩(10)의 땜납 범프(30)는 땜납 페이스트(42)를 개재하여 프린트 기판(40)의 전극(41) 상에 접합되어 있다. 본 예에서는, 땜납 범프(30)를 프린트 기판(40)의 전극(41)에 실장한 구조를 납땜 조인트(50)라 부른다.

[0034] 본 발명에 관한 Cu 볼(20)은, 순도가 99.9% 이상 99.995% 이하이고, 진구도가 0.95 이상이며, 비커스 경도가 20HV 이상 60HV 이하인 것을 특징으로 하고 있다. 이와 같이, Cu 볼의 비커스 경도를 60HV 이하로 함으로써 내낙하 충격성을 향상시킬 수 있고, 비커스 경도를 20HV 이상으로 함으로써 기판 간의 적절한 공간을 유지할 수 있다. 또한, Cu 볼(20)의 진구도를 0.95 이상으로 함으로써, Cu 볼(20)을 반도체 칩(10)의 전극(11) 등에 실장하였을 때의 셀프 얼라인먼트성을 확보할 수 있음과 함께, Cu 볼(20)은 납땜의 온도에서 용융하지 않기 때문에, 납땜 조인트(50)에 있어서의 높이의 변동을 억제할 수 있다. 이에 의해, 반도체 칩(10) 및 프린트 기판(40)의 접합 불량을 확실하게 방지할 수 있다. 이하에, Cu 볼(20)의 바람직한 형태에 대하여 설명한다.

[0035] ·비커스 경도 20HV 이상 60HV 이하

[0036] 본 발명에 관한 Cu 볼의 비커스 경도는 60HV 이하인 것이 바람직하다. 비커스 경도가 60HV를 초과하는 경우, 외부로부터의 응력에 대한 내구성이 낮아져, 내낙하 충격성이 나빠짐과 함께 크랙이 발생하기 쉬워지기 때문이다. 또한, 3차원 실장의 범프나 조인트의 형성 시에 가압 등의 보조력을 부여한 경우에 있어서, 단단한 Cu 볼을 사용하면, 전극 찌부러짐 등을 야기할 가능성이 있기 때문이다. 또한, Cu 볼(20)의 비커스 경도가 60HV를 초과하는 경우, 결정립이 일정 이상으로 작아짐으로써, 전기 전도성의 열화를 초래해 버리기 때문이다. 본 실시예에서는, 생산성이 높은 급냉에 의해 Cu 볼을 제조한 후, 제조한 Cu 볼(20)에 대하여 결정 성장을 촉진시킴으로써 비커스 경도가 60HV 이하로 되는 Cu 볼(20)을 제조하고 있다. Cu 볼(20)의 결정 성장을 촉진시키는 수단으로서는, 예를 들어 어닐링 처리 외에, Cu 볼(20)의 조구 시에 종래의 급냉이 아니라, 서냉 공정을 설치하는 것도 들 수 있다. Cu 볼(20)을 조구하는 제조 장치로서 낙하식의 장치를 사용하는 경우에는, 서냉에 매우 높은 탑 높이가 필요로 되어 실현은 곤란하지만, 가열로식의 조구 방법이면, 냉각 속도를 느리게 하거나 반송 거리를 길게 설정하거나 하는 서냉 프로세스를 설치함으로써 대응할 수 있다.

[0037] 또한, 본 발명에 관한 Cu 볼의 비커스 경도는, 적어도 땜납 볼의 비커스 경도 10~20HV보다도 큰 값인 것이 필요하고, 바람직하게는 20HV 이상이다. Cu 볼의 비커스 경도가 20HV 미만인 경우, 3차원 실장에 있어서 반도체 칩 등의 자체 중량에 의해 Cu 볼 자체가 변형되어(찌부러져), 기판 간의 적절한 공간(스탠드 오프 높이)을 유지할 수 없다. 또한, Cu 필러 등과 같이, 도금 공정이 불필요하기 때문에, Cu 볼(20)의 비커스 경도를 20HV 이상으로 함으로써 전극(41) 등의 협피치화를 실현할 수 있다.

[0038] ·U : 5ppb 이하, Th : 5ppb 이하

[0039] U 및 Th는 방사성 원소이며, 소프트 에러를 억제하기 위해서는 이들 함유량을 억제할 필요가 있다. U 및 Th의 함유량은, Cu 볼(20)의 α선량을 0.0200cph/㎠ 이하로 하기 위해, 각각 5ppb 이하로 할 필요가 있다. 또한, 현재 또는 장래의 고밀도 실장에서의 소프트 에러를 억제하는 관점에서, U 및 Th의 함유량은, 바람직하게는 각각 2ppb 이하이다.

[0040] ·Cu 볼의 순도 : 99.9% 이상 99.995% 이하

[0041] 본 발명을 구성하는 Cu 볼(20)은 순도가 99.9% 이상 99.995% 이하인 것이 바람직하다. Cu 볼(20)의 순도가 이 범위이면, Cu 볼(20)의 진구도가 높아지기 위한 충분한 양의 결정핵을 용융 Cu 중에 확보할 수 있다. 진구도가 높아지는 이유는 이하와 같이 상세하게 설명된다.

[0042] Cu 볼(20)을 제조할 때, 소정 형상의 소편으로 형성된 Cu재는, 가열에 의해 용융하고, 용융 Cu가 표면 장력에 의해 구형으로 되고, 이것이 응고하여 Cu 볼(20)로 된다. 용융 Cu가 액체 상태로부터 응고하는 과정에 있어서, 결정립이 구형의 용융 Cu 중에서 성장한다. 이때, 불순물 원소가 많으면, 이 불순물 원소가 결정핵으로 되어 결정립의 성장이 억제된다. 따라서, 구형의 용융 Cu는, 성장이 억제된 미세 결정립에 의해 진구도가 높은 Cu 볼(20)로 된다. 한편, 불순물 원소가 적으면, 상대적으로 결정핵으로 되는 것이 적어, 입성장이 억제되지 않고 어떤 방향성을 갖고 성장한다. 이 결과, 구형의 용융 Cu는 표면의 일부분이 돌출되어 응고해 버린다. 이와 같은 Cu 볼(20)은 진구도가 낮다. 불순물 원소로서는 Sn, Sb, Bi, Zn, As, Ag, Cd, Ni, Pb, Au, P, S, U, Th 등이 생각된다.

[0043] 순도의 하한값은 특별히 한정되지 않지만, α선량을 억제하고, 순도의 저하에 의한 Cu 볼(20)의 전기 전도도나 열전도율의 열화를 억제하는 관점에서, 바람직하게는 99.9% 이상이다.

[0044] 여기서, Cu 볼(20)에서는, 순도를 필요 이상으로 높이지 않아도 α선량을 저감할 수 있다. Cu쪽이 Sn보다 융점

이 높고, 제조 시의 가열 온도는 Cu쪽이 높다. 본 발명에서는, Cu 볼(20)을 제조할 때, 후술하는 바와 같이 Cu재에 종래에서는 행하지 않는 가열 처리를 행하기 때문에, ^{210}Po, ^{210}Pb, ^{210}Bi를 대표로 하는 방사성 원소가 휘발된다. 이들 방사성 원소 중에서도 특히 ^{210}Po는 휘발되기 쉽다.

[0045] · α선량 : 0.0200cph/㎠ 이하

[0046] 본 발명을 구성하는 Cu 볼(20)의 α선량은 0.0200cph/㎠ 이하이다. 이것은, 전자 부품의 고밀도 실장에 있어서 소프트 에러가 문제로 되지 않을 정도의 α선량이다. 본 발명에서는, Cu 볼(20)을 제조하기 위해 통상 행하고 있는 공정에 더하여 재차 가열 처리를 실시하고 있다. 이로 인해, Cu의 원재료에 약간 잔존하는 ^{210}Po가 휘발하여, Cu의 원재료와 비교하여 Cu 볼(20)쪽이 보다 한층 더 낮은 α선량을 나타낸다. α선량은, 한층 더한 고밀도 실장에서의 소프트 에러를 억제하는 관점에서, 바람직하게는 0.0020cph/㎠ 이하이고, 보다 바람직하게는 0.0010cph/㎠ 이하이다. 또한, Cu 볼(20)의 비커스 경도를 작게 하기 위한 어닐링 처리나 서냉 프로세스를 설치한 것에 의해 Cu 볼(20)의 α선량이 상승하는 일은 없다.

[0047] ·Pb 및 Bi 중 적어도 한쪽의 함유량이 합계로 1ppm 이상

[0048] 본 발명을 구성하는 Cu 볼(20)은 불순물 원소로서 Sn, Sb, Bi, Zn, As, Ag, Cd, Ni, Pb, Au, P, S, U, Th 등을 함유하지만, 특히 Pb 또는 Bi의 함유량, 또는 Pb 및 Bi의 양자를 합한 함유량이 합계로 1ppm 이상 함유하는 것이 바람직하다. 본 발명에서는, 납땜 조인트의 형성 시에 Cu 볼(20)이 노출된 경우라도, α선량을 저감하는 데 있어서 Cu 볼(20)의 Pb 및 Bi 중 적어도 한쪽의 함유량을 극한까지 저감할 필요가 없다. 이것은 이하의 이유에 의한다.

[0049] ^{210}Pb 및 ^{210}Bi는 β 붕괴에 의해 ^{210}Po로 변화된다. α선량을 저감하기 위해서는, 불순물 원소인 Pb 및 Bi의 함유량도 극력 낮은 쪽이 바람직하다.

[0050] 그러나, Pb 및 Bi에 포함되어 있는 ^{210}Pb나 ^{210}Bi의 함유비는 낮다. Pb나 Bi의 함유량이 어느 정도 저감되면, ^{210}Pb나 ^{210}Bi는 거의 제거된다고 생각된다. 본 발명에 관한 Cu 볼(20)은 Cu의 용해 온도가 종래보다도 약간 높게 설정되거나, Cu재 및 또는 조구 후의 Cu 볼(20)에 가열 처리가 실시되어 제조된다. 이 온도는, Pb나 Bi의 비점보다 낮은 경우라도 기화는 일어나기 때문에 불순물 원소량은 저감된다. 또한, Cu 볼(20)의 진구도를 높이기 위해서는 불순물 원소의 함유량이 높은 쪽이 좋다. 따라서, 본 발명의 Cu 볼(20)은 Pb 및 Bi 중 적어도 한쪽의 함유량이 합계로 1ppm 이상이다. Pb 및 Bi 모두 포함되는 경우에는, Pb 및 Bi의 합계 함유량이 1ppm 이상이다.

[0051] 이와 같이, Pb 및 Bi 중 적어도 한쪽은 Cu 볼(20)을 제조한 후라도 어느 정도의 양이 잔존하기 때문에 함유량의 측정 오차가 적다. 또한 전술한 바와 같이 Bi 및 Pb는 Cu 볼(20)의 제조 공정에 있어서의 용융 시에 결정핵으로 되기 때문에, Cu 중에 Bi나 Pb가 일정량 함유되어 있으면 진구도가 높은 Cu 볼(20)을 제조할 수 있다. 따라서, Pb나 Bi는, 불순물 원소의 함유량을 추정하기 위해 중요한 원소이다. 이와 같은 관점에서도, Pb 및 Bi 중 적어도 한쪽의 함유량은 합계로 1ppm 이상인 것이 바람직하다. Pb 및 Bi 중 적어도 한쪽의 함유량은, 보다 바람직하게는 합계로 10ppm 이상이다. 상한값은 특별히 한정되지 않지만, Cu 볼(20)의 전기 전도도 열화를 억제하는 관점에서, 보다 바람직하게는 Pb 및 Bi 중 적어도 한쪽의 함유량이 합계로 1000ppm 미만이고, 더욱 바람직하게는 100ppm 이하이다. Pb의 함유량은, 보다 바람직하게는 10ppm~50ppm이고, Bi의 함유량은, 보다 바람직하게는 10ppm~50ppm이다.

[0052] ·Cu 볼의 진구도 : 0.95 이상

[0053] 본 발명을 구성하는 Cu 볼(20)은 기판 간의 적절한 공간을 유지하는 관점에서 진구도가 0.95 이상이다. Cu 볼(20)의 진구도가 0.95 미만이면, Cu 볼(20)이 부정형 형상으로 되기 때문에, 범프 형성 시에 높이가 불균일한 범프가 형성되어, 접합 불량이 발생할 가능성이 높아진다. 또한, Cu 볼(20)을 전극에 탑재하여 리플로우를 행할 때, Cu 볼(20)이 위치 어긋남을 일으켜 버려, 셀프 얼라인먼트성도 악화된다. 진구도는, 보다 바람직하게는 0.99 이상이다. 본 발명에 있어서, 진구도란 진구로부터의 어긋남을 나타낸다. 진구도는, 예를 들어 최소 제곱 중심법(LSC법), 최소 영역 중심법(MZC법), 최대 내접 중심법(MIC법), 최소 외접 중심법(MCC법) 등 다양한 방법에 의해 구해진다. 상세하게는, 진구도란, 500개의 각 Cu 볼의 직경을 긴 직경으로 나눴을 때에 산출되는 산술 평균값이며, 값이 상한인 1.00에 가까울수록 진구에 가까운 것을 나타낸다. 본 발명에서의 긴 직경의 길이 및 직경의 길이란, 미쯔토요사제의 울트라 퀵 비젼, ULTRA QV350-PRO 측정 장치에 의해 측정된 길이를 말한다.

[0054] ·Cu 볼의 직경 : 1~1000㎛

[0055] 본 발명을 구성하는 Cu 볼(20)의 직경은 1~1000㎛인 것이 바람직하다. 이 범위에 있으면, 구상의 Cu 볼(20)을 안정적으로 제조할 수 있고, 또한, 단자간이 협피치인 경우의 접속 단락을 억제할 수 있다. Cu 볼(20)을 땜납 페이스트에 사용하는 경우, Cu 볼(20)의 직경은 1~300㎛인 것이 바람직하다.

[0056] 여기서, 예를 들어 본 발명에 관한 Cu 볼(20)의 직경이 1~300㎛ 정도인 경우, 「Cu 볼」의 집합체는 「Cu 파우더」라 부를 수 있다. 「Cu 파우더」는, 상술한 특성을 구비한 다수의 Cu 볼(20)의 집합체이다. 예를 들어, 땜납 페이스트 중의 분말로서 배합되는 등, 단일의 Cu 볼(20)과는 사용 형태에 있어서 구별된다. 마찬가지로, 땜납 범프의 형성에 사용되는 경우에도, 집합체로서 통상 취급되기 때문에, 그와 같은 형태로 사용되는 「Cu 파우더」는 단일의 Cu 볼(20)과는 구별된다.

[0057] 또한, 본 발명에 관한 Cu 볼(20)의 표면을 단일의 금속 또는 합금으로 이루어지는 금속층에 의해 피복함으로써, Cu 볼(20) 및 금속층으로 이루어지는 Cu 핵 볼을 구성할 수 있다. 예를 들어, Cu 핵 볼은, Cu 볼(20)과, 이 Cu 볼(20)의 표면을 피복하는 땜납층(금속층)에 의해 구성할 수 있다. 땜납층의 조성은, 합금의 경우, Sn을 주성분으로 하는 땜납 합금의 합금 조성이면 특별히 한정되지 않는다. 또한, 땜납층으로서는, Sn 도금 피막이어도 된다. 예를 들어, Sn, Sn-Ag 합금, Sn-Cu 합금, Sn-Ag-Cu 합금, Sn-In 합금 및 이들에 소정의 합금 원소를 첨가한 것을 들 수 있다. 모두 Sn의 함유량이 40질량% 이상이다. 또한, 특별히 α선량을 지정하지 않은 경우에는, 땜납층으로서, Sn-Bi 합금, Sn-Pb 합금도 사용할 수 있다. 첨가하는 합금 원소로서는, 예를 들어 Ag, Cu, In, Ni, Co, Sb, Ge, P, Fe 등이 있다. 이들 중에서도, 땜납층의 합금 조성은, 낙하 충격 특성의 관점에서, 바람직하게는 Sn-3Ag-0.5Cu 합금이다. 땜납층의 두께는 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 편측에서 100㎛ 이하이면 충분하다. 일반적으로는 편측에서 20~50㎛이면 된다.

[0058] 이때, Cu 볼(20)의 표면과 땜납층 사이에 미리 Ni 도금층, Fe 도금층이나 Co 도금층 등을 형성함으로써, 전극에의 접합 시에 있어서 땜납 중으로의 Cu의 확산을 저감할 수 있어, Cu 볼(20)의 Cu 침식을 억제할 수 있다. Ni 도금층, Fe 도금층이나 Co 도금층 등의 막 두께는 일반적으로는 편측 0.1~20㎛이다. 땜납층의 U 및 Th의 함유량은, Cu 핵 볼의 α선량을 0.0200cph/㎠ 이하로 하기 위해, 각각 5ppb 이하이다. 또한, 현재 또는 장래의 고밀도 실장에서의 소프트 에러를 억제하는 관점에서, U 및 Th의 함유량은, 바람직하게는 각각 2ppb 이하이다. 또한, Cu 핵 볼의 표면에, 플럭스층을 피복해도 된다.

[0059] 본 발명에 관한 Cu 핵 볼은, Cu 볼(20)과, 이 Cu 볼(20)을 피복하는 Ni, Fe 및 Co로부터 선택되는 1원소 이상으로 이루어지는 도금층(금속층)에 의해 구성할 수도 있다. 또한, Cu 핵 볼의 표면에, 플럭스층을 피복해도 된다.

[0060] 또한, 본 발명에 관한 Cu 볼(20)의 표면을 플럭스층에 의해 피복할 수도 있다. 또한, 본 발명에 관한 Cu 볼(20) 또는 Cu 핵 볼을 땜납 중에 분산시킴으로써, 폼 땜납을 구성할 수 있다. 또한, 본 발명에 관한 Cu 볼(20) 또는 Cu 핵 볼을 땜납에 함유시킴으로써 땜납 페이스트를 구성할 수도 있다. 본 발명에 관한 Cu 볼(20) 또는 Cu 핵 볼은, 전극 간을 접합하는 납땜 조인트의 형성에 사용할 수도 있다.

[0061] 상술한 플럭스층은, Cu 볼(20)이나 땜납층 등의 금속 표면의 산화를 방지함과 함께 납땜 시에 금속 산화막의 제거를 행하는 활성제로서 작용하는 화합물을 포함하는 1종류 또는 복수 종류의 성분에 의해 구성된다. 예를 들어, 플럭스층은, 활성제로서 작용하는 화합물과, 활성 보조제로서 작용하는 화합물 등으로 이루어지는 복수의 성분에 의해 구성되어 있어도 된다.

[0062] 플럭스층을 구성하는 활성제로서는, 본 발명에서 요구되는 특성에 따라서 아민, 유기산, 할로겐 중 어느 하나, 복수의 아민의 조합, 복수의 유기산의 조합, 복수의 할로겐의 조합, 단일 또는 복수의 아민, 유기산, 할로겐의 조합이 첨가된다.

[0063] 플럭스층을 구성하는 활성 보조제로서는, 활성제의 특성에 따라서 에스테르, 아미드, 아미노산 중 어느 하나, 복수의 에스테르의 조합, 복수의 아미드의 조합, 복수의 아미노산의 조합, 단일 또는 복수의 에스테르, 아미드, 아미노산의 조합이 첨가된다.

[0064] 또한, 플럭스층은, 활성제로서 작용하는 화합물 등을, 리플로우 시의 열로부터 보호하기 위해, 로진이나 수지를 포함하는 것이어도 된다. 또한, 플럭스층은, 활성제로서 작용하는 화합물 등을, 땜납층에 고착시키는 수지를 포함하는 것이어도 된다.

[0065] 플럭스층은, 단일 또는 복수의 화합물로 이루어지는 단일의 층으로 구성되어도 된다. 또한, 플럭스층은, 복수

의 화합물로 이루어지는 복수의 층으로 구성되어도 된다. 플럭스층을 구성하는 성분은, 고체의 상태로 땜납층의 표면에 부착되지만, 플럭스를 땜납층에 부착시키는 공정에서는, 플럭스가 액상 또는 가스 상태로 되어 있을 필요가 있다.

[0066] 이로 인해, 플럭스층을 구성하는 성분은, 용액으로 코팅하기 위해서는 용제에 가용일 필요가 있지만, 예를 들어 염을 형성하면, 용제 중에서 불용으로 되는 성분이 존재한다. 액상의 플럭스 중에서 불용으로 되는 성분이 존재함으로써, 침전물이 형성되는 등의 난용해성의 성분을 포함하는 플럭스에서는, 균일한 흡착이 곤란해진다. 이로 인해, 종래, 염을 형성하는 화합물을 혼합하여, 액상의 플럭스를 구성할 수는 없다.

[0067] 이에 반해, 본 발명의 플럭스층을 구비한 Cu 볼(20)이나 Cu 핵 볼에서는, 1층씩 플럭스층을 형성하여 고체의 상태로 하여, 다층의 플럭스층을 형성할 수 있다. 이에 의해, 염을 형성하는 화합물을 사용하는 경우이며, 액상의 플럭스에서는 혼합할 수 없는 성분이라도, 플럭스층을 형성할 수 있다.

[0068] 산화하기 쉬운 Cu 볼(20)이나 Cu 핵 볼의 표면이, 활성제로서 작용하는 플럭스층으로 피복됨으로써, 보관 시 등에, Cu 볼(20)의 표면 및 Cu 핵 볼의 땜납층 또는 금속층의 표면의 산화를 억제할 수 있다.

[0069] 여기서, 플럭스와 금속의 색은 일반적으로 상이하고, Cu 볼(20) 등과 플럭스층의 색도 상이하기 때문에, 색채도, 예를 들어 명도, 황색도, 적색도로 플럭스의 흡착량을 확인할 수 있다. 또한, 착색을 목적으로, 플럭스층을 구성하는 화합물에 색소를 혼합해도 된다.

[0070] 다음에, 본 발명에 관한 Cu 볼(20)의 제조 방법의 일례를 설명한다. 재료로 되는 Cu재를 세라믹과 같은 내열성의 판(이하, 「내열판」이라 함)에 놓고, 내열판과 함께 노 중에서 가열한다. 내열판에는 저부가 반구 형상으로 된 다수의 원형의 홈이 형성되어 있다. 홈의 직경이나 깊이는, Cu 볼(20)의 입경에 따라서 적절히 설정되어 있고, 예를 들어, 직경이 0.8㎜이고, 깊이가 0.88㎜이다. 또한, Cu 세선이 절단되어 얻어진 칩 형상의 Cu재(이하, 「칩재」라 함)를 내열판의 홈 내에 1개씩 투입한다. 홈 내에 칩재가 투입된 내열판은, 암모니아 분해 가스가 충전된 노 내에서 1100~1300℃로 승온되어, 30~60분간 가열 처리된다. 이때 노 내 온도가 Cu의 융점 이상으로 되면, 칩재는 용융하여 구상으로 된다. 그 후, 노 내가 냉각되고, 내열판의 홈 내에서 Cu 볼(20)이 급냉됨으로써 성형된다.

[0071] 또한, 다른 방법으로서는, 도가니의 저부에 설치된 오리피스로부터 용융 Cu가 적하되고, 이 액적이 실온(예를 들어 25℃)까지 급냉되어 Cu 볼(20)이 조구되는 아토마이즈법이나, 열 플라즈마가 Cu 커트 메탈을 1000℃ 이상으로 가열하여 조구하는 방법이 있다. 이와 같이 제조된 Cu 볼(20)은 각각 800~1000℃의 온도에서 30~60분간 재가열 처리가 실시되어도 된다. 또한, 재가열 처리에 있어서, Cu 볼(20)을 천천히 냉각함으로써 어닐링 처리의 효과를 얻을 수 있다.

[0072] 본 발명의 Cu 볼(20)의 제조 방법에서는, Cu 볼(20)을 제조하기 전에 Cu 볼(20)의 원료인 Cu재를 800~1000℃에서 가열 처리해도 된다.

[0073] Cu 볼(20)의 원료인 Cu재로서는, 예를 들어 펠릿, 와이어, 판재 등을 사용할 수 있다. Cu재의 순도는, Cu 볼(20)의 순도를 너무 내리지 않도록 하는 관점에서 99.9~99.995%이어도 된다.

[0074] 또한 고순도의 Cu재를 사용하는 경우에는, 전술한 가열 처리를 행하지 않고, 용융 Cu의 유지 온도를 종래와 마찬가지로 1000℃ 정도로 내려도 된다. 이와 같이, 전술한 가열 처리는 Cu재의 순도나 α선량에 따라서 적절히 생략이나 변경되어도 된다. 또한, α선량이 높은 Cu 볼(20)이나 이형의 Cu 볼(20)이 제조된 경우에는, 이들 Cu 볼(20)이 원료로서 재이용되는 것도 가능하며, 또한 α선량을 저하시킬 수 있다.

[0075] 본 실시예에서는, Cu 볼(20)의 비커스 경도를 작게 하기 위해, 제조된 Cu 볼(20)에 대하여 어닐링 처리를 실시한다. 어닐링 처리에서는, 어닐링 가능한 700℃에서 Cu 볼(20)을 소정 시간 가열하고, 그 후, 가열한 Cu 볼(20)을 오랜 시간을 들여 서냉한다. 이에 의해, Cu 볼(20)의 재결정을 행할 수 있고, 완만한 결정 성장을 촉진할 수 있으므로, Cu의 결정립을 크게 성장시킬 수 있다. 이때, 일반적으로 Cu의 진구도는 저하된다. 그러나, Cu 볼(20)의 최표면에 형성되는 산화구리가 고순도의 불순물 원소로서 기능하므로, Cu 볼(20)의 최표면은 결정립이 미세화된 상태로 되어, Cu 볼(20)의 극도의 진구도의 저하는 일어나지 않는다.

[0076] 실시예

[0077] 이하에 본 발명의 실시예를 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다. 본 실시예에서는 진구도가 높은 Cu 볼을 제작하고, 이 제작한 Cu 볼의 비커스 경도 및 α선량을 측정하였다.

[0078] ·Cu 볼의 제작

[0079] 진구도가 높은 Cu 볼의 제작 조건을 검토하였다. 순도가 99.9%인 Cu 펠릿, 순도가 99.995% 이하인 Cu 와이어 및 순도가 99.995%를 초과하는 Cu판을 준비하였다. 각각을 도가니 안에 투입한 후, 도가니의 온도를 1200℃로 승온하고, 45분간 가열 처리를 행하고, 도가니 저부에 설치한 오리피스로부터 용융 Cu를 적하하고, 생성된 액적을 실온(18℃)까지 급냉하여 Cu 볼을 제조하였다. 이에 의해, 평균 입경이 600㎛인 Cu 볼을 제작하였다. 원소 분석은, U 및 Th에 대해서는 유도 결합 플라스마 질량 분석(ICP-MS 분석), 그 밖의 원소에 대해서는 유도 결합 플라즈마 발광 분광 분석(ICP-AES 분석)에 의해 행하였다. 이하에, 진구도의 측정 방법을 상세하게 설명한다.

[0080] ·진구도

[0081] 진구도는 CNC 화상 측정 시스템에 의해 측정하였다. 장치는, 미쯔토요사제의 울트라 퀵 비젼, ULTRA QV350-PRO이다.

[0082] ·비커스 경도

[0083] Cu 볼의 비커스 경도는, 「비커스 경도 시험-시험 방법 JIS Z2244」에 준하여 측정하였다. 장치는, 아카시 세이사꾸쇼제의 마이크로 비커스 경도 시험기, AKASHI 미소 경도계 MVK-F 12001-Q를 사용하였다.

[0084] ·α선량

[0085] α선량의 측정 방법은 이하와 같다. α선량의 측정에는 가스 플로우 비례 계수기의 α선 측정 장치를 사용하였다. 측정 샘플은 300㎜×300㎜의 평면의 바닥이 얕은 용기에 Cu 볼을 용기의 바닥이 보이지 않을 때까지 깐 것이다. 이 측정 샘플을 α선 측정 장치 내에 넣고, PR-10 가스 플로우에서 24시간 방치한 후, α선량을 측정하였다.

[0086] 또한, 측정에 사용한 PR-10 가스(아르곤 90%-메탄 10%)는 PR-10 가스를 가스봄베에 충전하고 나서 3주일 이상 경과한 것이다. 3주일 이상 경과한 봄베를 사용한 것은, 가스봄베에 진입하는 대기 중의 라돈에 의해 α선이 발생하지 않도록, JEDEC(Joint Electron Device Engineering Council)에 의해 정해진 JEDEC STANDARD-Alpha Radiation Measurement in Electronic Materials JESD221에 따랐기 때문이다. 제작한 Cu 볼의 원소 분석 결과, α선량 및 진구도를 표 1에 나타낸다.

표 1

[0087]

	합금 조성															진구도	비커스 경도 (HV)	α선량 (cph/cm²)
	Cu	Sn	Sb	Bi	Zn	As	Ag	Cd	Ni	Pb	Au	P	S	U	Th			
순도 99.9%의 Cu 펠릿을 사용한 Cu 볼	bal.	84	21	32	3	49	20	7	4	16	4	200	18	1.5	<0.5	0.992624	73.2	<0.0010
순도 99.995% 이하의 Cu 와이어를 사용한 Cu 볼	bal.	8	10	19	-	24	13	-	1	8	-	-	-	<0.5	<0.5	0.991682	67.5	<0.0010
순도 99.995%를 초과하는 Cu판을 사용한 Cu 볼	bal.	13	2	18	-	10	-	-	1	3	-	-	-	0.9	<0.5	0.923620	50.2	<0.0010

* U, Th는 ppb. 그 밖의 원소는 ppm.

[0088] 표 1에 나타내는 바와 같이, 순도가 99.9%인 Cu 펠릿 및 99.995% 이하인 Cu 와이어를 사용한 Cu 볼에 대해서는, 모두 진구도가 0.95 이상을 나타냈지만, 비커스 경도가 60HV를 상회하였다. 또한, 표 1에 나타내는 바와 같이, 순도가 99.995%를 초과하는 Cu판을 사용한 Cu 볼에 대해서는, 비커스 경도가 60HV 이하를 나타냈지만, 진구도가 0.95를 하회하였다. 따라서, 표 1에 나타내는 Cu 볼에서는, 본 발명에 관한 Cu 볼에 요구되는 진구도가 0.95 이상 및 비커스 경도가 60HV 이하인 양쪽의 조건을 만족시킬 수 없는 것을 알 수 있었다.

[0089] ·실시예 1

[0090] 다음에, 순도 99.9%의 Cu 펠릿으로 제조한 Cu 볼을 카본제 배트에 넣은 후, 이 배트를 연속 컨베이어식 전기 저항 가열로에 반입하여 어닐링 처리를 행하였다. 이때의, 어닐링 조건을 도 2에 도시한다. 또한, 노 내는 Cu 볼의 산화를 방지하기 위해 질소 가스 분위기로 하였다. 실온은 25℃로 하였다.

[0091] 어닐링 조건으로서는, 도 2에 도시한 바와 같이, 실온으로부터 700℃로 가열하는 승온 시간을 60분간으로 하고, 700℃에서 유지하는 유지 시간을 60분간으로 하고, 700℃로부터 실온으로 냉각하는 냉각 시간을 120분간으로 하였다. 노 내의 냉각은, 노 내에 설치한 냉각 팬을 사용하여 행하였다. 다음에, 어닐링 처리가 실시된 Cu 볼을 희황산에 침지시킴으로써 산 처리를 행하였다. 이것은, 어닐링 처리에 의해 Cu 볼 표면에 형성된 산화막을 제

거하기 위해서이다.

[0092] 이와 같이 하여 얻어진 Cu 볼의 어닐링 처리 전후에 있어서의 비커스 경도를 하기 표 2에 나타낸다. 또한, 어닐링 처리 후에 있어서의 Cu 볼의 진구도 및 α선량의 각각을 상술한 방법에 의해 측정하였다. 이들 측정 결과에 대해서도 하기 표 2에 나타낸다.

[0093] ·실시예 2

[0094] 실시예 2에서는, 표 1에 나타낸 순도가 99.995% 이하인 Cu 와이어에 의해 제작된 Cu 볼에 대하여, 실시예 1과 마찬가지의 방법에 의해, 어닐링 처리를 행함과 함께 산화막 제거 처리를 행하였다. 그리고, 얻어진 Cu 볼의 비커스 경도를 측정하였다. 또한, 어닐링 처리 후에 있어서의 Cu 볼의 진구도 및 α선량의 각각을 상술한 방법에 의해 측정하였다. 이들 측정 결과를 하기 표 2에 나타낸다.

[0095] ·비교예 1

[0096] 비교예 1에서는, 표 1에 나타낸 순도가 99.9%인 Cu 펠릿에 의해 제작된 Cu 볼의 비커스 경도를 측정하였다. 또한, 이 Cu 볼의 진구도 및 α선량의 각각을 상술한 방법에 의해 측정하였다. 이들 측정 결과를 하기 표 2에 나타낸다.

[0097] ·비교예 2

[0098] 비교예 2에서는, 표 1에 나타낸 순도가 99.995% 이하인 Cu 와이어에 의해 제작된 Cu 볼의 비커스 경도를 측정하였다. 또한, 이 Cu 볼의 진구도 및 α선량의 각각을 상술한 방법에 의해 측정하였다. 이들 측정 결과를 하기 표 2에 나타낸다.

[0099] ·비교예 3

[0100] 비교예 3에서는, 표 1에 나타낸 순도가 99.995%를 초과하는 Cu판에 의해 제작된 Cu 볼의 비커스 경도를 측정하였다. 또한, 이 Cu 볼의 진구도 및 α선량의 각각을 상술한 방법에 의해 측정하였다. 이들 측정 결과를 하기 표 2에 나타낸다.

표 2

[0101]

	순도	비커스 경도 (HV)	진구도	α선량 (cph/cm^2)	비고
실시예 1	99.90%	57.9	0.987523	<0.0010	어닐링 처리 후
실시예 2	99.995% 이하	55.8	0.984764	<0.0010	어닐링 처리 후
비교예 1	99.90%	73.2	0.992624	<0.0010	어닐링 처리 전
비교예 2	99.995% 이하	67.5	0.991682	<0.0010	어닐링 처리 전
비교예 3	99.995% 초과	50.2	0.923620	<0.0010	어닐링 처리 전

[0102] 실시예 1 및 실시예 2의 Cu 볼의 비커스 경도는, 표 2에 나타내는 바와 같이, 어닐링 처리를 실시함으로써 20HV 이상 60HV 이하로 되었다. 또한, Cu 볼의 진구도는, 어닐링 처리를 실시한 후도, 0.95 이상이 확보되었다. 어닐링에 의한 입성장이 일어남으로써 진구도의 저하가 예측되지만, 실시예에 의하면, 예상 밖에도 높은 진구도가 확보되어 있는 결과로 되었다.

[0103] 이 이유로서는, 함유하는 불순물 원소가 많은 것이나, Cu 볼의 표면의 산화막 주변에서 산화구리가 불순물로서 기능하여, 결정 성장이 Cu 볼 표면 부근에서 국소적으로 저해됨으로써, 진구도의 저하가 억제된 것 등이 생각된다. 이들 결과로부터, 순도가 99.9% 이상, 99.995% 이하인 Cu 볼을 사용한 경우이며, 조구 시의 비커스 경도가 60HV를 초과하는 경우라도, 어닐링 처리를 실시함으로써 비커스 경도가 20HV 이상 60HV 이하이고 또한 진구도가 0.95 이상인 Cu 볼이 얻어지는 것이 입증되었다. 또한, 실시예 1 및 실시예 2에서는, 표 2에 나타내는 바와 같이, 어닐링 처리의 전후에 있어서, Cu 볼의 α선량이 0.0010cph/㎠ 이하로 되어, 어닐링 처리 후에 있어서도 낮은 α선량을 확보할 수 있는 것이 입증되었다.

[0104] 이에 반해, 비교예 1 및 비교예 2의 Cu 볼은, 표 2에 나타내는 바와 같이, 진구도가 0.95 이상으로 되지만, 비커스 경도가 60HV 초과로 되어 있어, 본 발명에 관한 Cu 볼의 비커스 경도 및 진구도의 양쪽의 조건을 만족시키지 않는 것을 알 수 있었다. 또한, 비교예 3의 Cu 볼은, 비커스 경도가 60HV 이하로 되지만, 진구도가 0.95를

하회하고 있어, 본 발명에 관한 Cu 볼의 비커스 경도 및 진구도의 양쪽의 조건을 만족시키지 않는 것을 알 수 있었다.

[0105] ·실시예 3

[0106] 다음에, 상술한 Cu 볼을 사용한 Cu 핵 볼의 어닐링 처리 전후에 있어서의 진구도 및 α선량에 대하여 설명한다. 실시예 3에서는, 실시예 1에 있어서의 어닐링 처리 후의 Cu 볼의 표면에 편측에서 2㎛의 Ni 도금층을 피복함으로써 제작된 Cu 핵 볼의 진구도 및 α선량을 상술한 방법에 의해 측정하였다. 이들 측정 결과를 하기 표 3에 나타낸다.

[0107] ·실시예 4

[0108] 실시예 4에서는, 실시예 2에 있어서의 어닐링 처리 후의 Cu 볼의 표면에 편측에서 2㎛의 Ni 도금층을 피복함으로써 제작된 Cu 핵 볼의 진구도 및 α선량을 상술한 방법에 의해 측정하였다. 이들 측정 결과를 하기 표 3에 나타낸다.

[0109] ·실시예 5

[0110] 실시예 5에서는, 실시예 1에 있어서의 어닐링 처리 후의 Cu 볼의 표면에 편측 50㎛의 Sn-3Ag-0.5Cu 합금으로 이루어지는 땜납 도금층을 피복함으로써 제작된 Cu 핵 볼의 진구도 및 α선량을 상술한 방법에 의해 측정하였다. 이들 측정 결과를 하기 표 3에 나타낸다.

[0111] ·실시예 6

[0112] 실시예 6에서는, 실시예 2에 있어서의 어닐링 처리 후의 Cu 볼의 표면에 편측 50㎛의 Sn-3Ag-0.5Cu 합금으로 이루어지는 땜납 도금층을 피복함으로써 제작된 Cu 핵 볼의 진구도 및 α선량을 상술한 방법에 의해 측정하였다. 이들 측정 결과를 하기 표 3에 나타낸다.

[0113] ·실시예 7

[0114] 실시예 7에서는, 실시예 3에 있어서의 Ni 도금이 피복된 Cu 핵 볼의 표면에 땜납 도금층을 더 피복함으로써 제작된, Cu 핵 볼의 진구도 및 α선량을 상술한 방법에 의해 측정하였다. 실시예 7은 600㎛의 입경의 Cu 볼에, 편측 2㎛의 Ni 도금층과 편측 50㎛의 땜납 도금층으로 피복되어 있어, 704㎛의 입경의 Cu 핵 볼로 된다. 이들 측정 결과를 하기 표 3에 나타낸다.

[0115] ·실시예 8

[0116] 실시예 8에서는, 실시예 4에 있어서의 Ni 도금이 피복된 Cu 핵 볼의 표면에 땜납 도금층을 더 피복함으로써 제작된, Cu 핵 볼의 진구도 및 α선량을 상술한 방법에 의해 측정하였다. 이들 측정 결과를 하기 표 3에 나타낸다.

[0117] ·비교예 4

[0118] 비교예 4에서는, 비교예 3에 있어서의 Cu 볼의 표면에 편측에서 2㎛의 Ni 도금층을 피복함으로써 제작된 Cu 핵 볼의 진구도 및 α선량을 상술한 방법에 의해 측정하였다. 이들 측정 결과를 하기 표 3에 나타낸다.

[0119] ·비교예 5

[0120] 비교예 5에서는, 비교예 3에 있어서의 Cu 볼의 표면에 편측 50㎛의 Sn-3Ag-0.5Cu 합금으로 이루어지는 땜납 도금층을 피복함으로써 제작된 Cu 핵 볼의 진구도 및 α선량을 상술한 방법에 의해 측정하였다. 이들 측정 결과를 하기 표 3에 나타낸다.

[0121] ·비교예 6

[0122] 비교예 6에서는, 비교예 3에 있어서의 Cu 볼의 표면에 Ni 도금층 및 땜납 도금층을 이 순서로 피복함으로써 제작된, Cu 핵 볼의 진구도 및 α선량을 상술한 방법에 의해 측정하였다. 이들 측정 결과를 하기 표 3에 나타낸다.

표 3

	도금	Cu 볼 순도	진구도	α선량 (cph/cm²)	비고
실시예 3	Ni 도금	99.90%	0.987489	<0.0010	어닐링 처리 후
실시예 4	Ni 도금	99.995% 이하	0.984959	<0.0010	어닐링 처리 후
실시예 5	땜납 도금	99.90%	0.989101	<0.0010	어닐링 처리 후
실시예 6	땜납 도금	99.995% 이하	0.986139	<0.0010	어닐링 처리 후
실시예 7	Ni 도금 후 땜납 도금	99.90%	0.989312	<0.0010	어닐링 처리 후
실시예 8	Ni 도금 후 땜납 도금	99.995% 이하	0.989129	<0.0010	어닐링 처리 후
비교예 4	Ni 도금	99.995% 초과	0.925112	<0.0010	어닐링 처리 전
비교예 5	땜납 도금	99.995% 초과	0.930974	<0.0010	어닐링 처리 전
비교예 6	Ni 도금 후 땜납 도금	99.995% 초과	0.930998	<0.0010	어닐링 처리 전

[0123]

[0124] 실시예 3 내지 실시예 8의 Cu 핵 볼은, 표 3에 나타내는 바와 같이, 어느 실시예에 있어서도 진구도가 0.95 이상으로 되고, Cu 볼에 Ni 도금층이나 땜납 도금층을 피복하거나, 이들 층을 적층하거나 한 경우라도 높은 진구도를 확보할 수 있는 것이 입증되었다. 마찬가지로, 실시예 3 내지 실시예 8의 Cu 핵 볼은, α선량이 어느 실시예에서도 0.0010cph/㎠ 이하로 되고, Cu 볼에 Ni 도금층이나 땜납 도금층을 피복하거나, 이들 층을 적층하거나 한 경우라도 낮은 α선량을 확보할 수 있는 것이 입증되었다.

[0125] 이에 반해, 비교예 4 내지 비교예 6에서는, 모든 비교예에 있어서, α선량이 0.0010cph/㎠ 이하로 되어 있어, 본 발명에 관한 Cu 핵 볼의 α선량의 조건을 만족시키고 있지만, 진구도가 0.95를 하회하고 있어, 본 발명에 관한 Cu 핵 볼의 진구도의 조건을 만족시키고 있지 않은 것을 알 수 있었다.

[0126] 다음에, 원하는 진구도 및 α선량이 얻어진 실시예 1의 Cu 볼을 사용하여 플럭스 코트 Cu 볼을 제작하고, 산화막 두께를 측정하였다.

[0127] (1) 플럭스의 조성

[0128] 이하의 표 4에 나타내는 조성으로 플럭스를 제작하였다. 플럭스(9)는 활성제로서 유기산인 스테아르산을 5질량% 포함하고, 로진으로서 로진에스테르를 5질량% 포함한다. 도포 전의 플럭스는 액상으로 할 필요가 있으므로, 잔부는 용제로서 이소프로필알코올을 90질량% 포함한다.

[0129] 플럭스(10)는 활성제로서 아민인 2-페닐이미다졸을 5질량% 포함하고, 로진으로서 수소 첨가 로진을 5질량% 포함하고, 잔부는 용제로서 이소프로필알코올을 90질량% 포함한다.

표 4

	플럭스(9)	플럭스(10)
로진에스테르	5%	-
수소 첨가 로진	-	5%
2-페닐이미다졸	-	5%
스테아르산	5%	-
이소프로필알코올	90%	90%

[0130]

[0131] (2) 플럭스 코트 Cu 볼의 제작

[0132] 원하는 진구도 및 α선량이 얻어진 실시예 1의 Cu 볼과, 표 4에 나타내는 플럭스를 사용하여, 이하에 나타내는 실시예의 플럭스 코트 Cu 볼을 제작하였다. 실시예 9의 플럭스 코트 Cu 볼은, 표 4에 나타내는 플럭스(9)에 침지하고, 그 후 금속 배트에 Cu 볼을 살포하고, 온풍 건조를 행하였다.

[0133] 실시예 10의 플럭스 코트 Cu 볼은, 실시예 1의 Cu 볼을 표 4에 나타내는 플럭스(10)에 침지하고, 그 후, 금속 배트에 Cu 볼을 살포하고, 온풍 건조를 행하였다. 비교예 7에서는, 실시예 1의 Cu 볼을 플럭스에 의해 피복하지 않은 상태의 것을 사용하였다.

[0134] (3) 산화막 두께의 측정

[0135] 플럭스로 피복한 각 실시예의 플럭스 코트 Cu 볼과, 플럭스로 피복하지 않은 Cu 볼을, 각각 200℃의 항온조에서 1분, 가열 처리를 행하였다.

[0136] 얻어진 플럭스 코트 Cu 볼을 이소프로필알코올로 세정하여, 플럭스가 부착되어 있지 않은 Cu 볼로 하였다. 각 실시예의 플럭스 코트 Cu 볼로부터 플럭스를 박리한 Cu 볼과, 플럭스로 피복하지 않은 비교예 7의 Cu 볼을 FE-AES에 의해 산화막 두께를 측정하였다. 산화막 두께는 SiO_2 환산값이다. 산화막 두께를 표 5에 나타낸다.

표 5

[0137]

실시예(9)	실시예(10)	비교예(7)
1.45nm	1.82nm	3.75nm

[0138] 표 5에 나타내는 바와 같이, 유기산과 로진, 또는, 아민과 로진을 조합한 플럭스로 Cu 볼이 피복된 실시예 9 및 실시예 10의 플럭스 코트 Cu 볼에서는, 플럭스로 피복되지 않은 비교예 7의 Cu 볼과 비교하여, 내열성이 향상되어 고온 하에서의 산화가 억제되는 것을 알 수 있었다.

[0139] ·플럭스 코트 Cu 핵 볼의 땜납 접합성

[0140] 원하는 진구도 및 α선량이 얻어진 실시예 5의 Cu 핵 볼을 사용하여 플럭스 코트 Cu 핵 볼을 제작하고, 땜납 접합성을 검증하였다.

[0141] (1) 플럭스의 조성

[0142] 이하의 표 6에 나타내는 조성으로 플럭스를 제작하였다. 플럭스(11)는 활성제로서 유기산인 스테아르산을 5질량% 포함하고, 로진으로서 로진에스테르를 5질량% 포함하고, 잔부는 용제로서 이소프로필알코올을 90질량% 포함한다.

[0143] 플럭스(12)는 활성제로서 아민인 2-페닐이미다졸을 5질량% 포함하고, 로진으로서 수소 첨가 로진을 5질량% 포함하고, 잔부는 용제로서 이소프로필알코올을 90질량% 포함한다.

[0144] 플럭스(13)는 활성제로서 유기산인 세바스산을 10질량% 포함하고, 잔부는 용제로서 이소프로필알코올을 90질량% 포함한다. 플럭스(14)는 활성제로서 할로겐인 디브로모부텐디올의 1종인 trans-2,3-디브로모-2-부텐-1,4-디올을 10질량% 포함하고, 잔부는 용제로서 이소프로필알코올을 90질량% 포함한다.

표 6

[0145]

	플럭스(11)	플럭스(12)	플럭스(13)	플럭스(14)
로진에스테르	5%	-	-	-
수소 첨가 로진	-	5%	-	-
2-페닐이미다졸	-	5%	-	-
세바스산	-	-	10%	
스테아르산	5%	-	-	-
trans-2,3-디브로모-2-부텐-1,4-디올	-	-	-	10%
이소프로필알코올	90%	90%	90%	90%

[0146] (2) 플럭스 코트 Cu 핵 볼의 제작

[0147] 다음에, 원하는 진구도 및 α선량이 얻어진 실시예 5의 Cu 핵 볼과, 상술한 표 6에 나타내는 플럭스를 사용하여, 이하에 나타내는 실시예의 플럭스 코트 Cu 핵 볼을 제작하였다. 실시예 11의 플럭스 코트 Cu 핵 볼은, 실시예 5의 Cu 핵 볼을 표 6에 나타내는 플럭스(11)에 침지하고, 그 후, 금속 배트에 Cu 핵 볼을 살포하고, 온풍 건조를 행하였다.

[0148] 실시예 12의 플럭스 코트 Cu 핵 볼은, 실시예 5의 Cu 핵 볼을 표 6에 나타내는 플럭스(12)에 침지하고, 그 후, 금속 배트에 Cu 핵 볼을 살포하고, 온풍 건조를 행하였다. 실시예 13의 플럭스 코트 Cu 핵 볼은, 실시예 5의 Cu 핵 볼을 표 6에 나타내는 플럭스(13)에 침지하고, 그 후, 금속 배트에 Cu 핵 볼을 살포하고, 온풍 건조를 행하였다. 실시예 14의 플럭스 코트 Cu 핵 볼은, 실시예 5의 Cu 핵 볼을 표 6에 나타내는 플럭스(14)에 침지하고, 그 후, 금속 배트에 Cu 핵 볼을 살포하고, 온풍 건조를 행하였다. 비교예 8에서는, 실시예 5의 Cu 핵 볼을 플럭스에 의해 피복하지 않은 상태의 것을 사용하였다.

[0149] (3) 땜납 접합성의 검증

[0150] 플럭스로 피복한 각 실시예의 플럭스 코트 Cu 핵 볼과, 플럭스로 피복하지 않는 Cu 핵 볼을, 각각 Cu판에 살포하고, 250℃에서 30초, 핫 플레이트 상에서 대기 리플로우를 행하였다.

[0151] Cu판 상에서 얻어진 접합물로 땜납 접합이 형성되어 있는지를 확인하였다. 땜납 접합성의 검증은, 각 실시예의 플럭스 코트 Cu 핵 볼 및 비교예의 Cu 핵 볼이 리플로우된 Cu판을 책상 위상에서 수직으로 배치하고, 5㎝ 정도의 높이로부터 기판을 든 채로 책상에 떨어뜨린다.

[0152] 이때, 접합물이 땜납 접합되어 Cu판으로부터 떨어지지 않은 상태를 OK라 하고, 접합물이 Cu판 상으로부터 떨어진 경우에는 NG로 판정하였다. 또한, 땜납 접합성의 검증은, 접합물을 손가락으로 문지르거나, Cu판을 세정액(IPA 등)으로 세정함으로써 문지를 때, 또는 세정 중에 접합물이 떨어지는지 여부로도 확인할 수 있다. 여기서, 접합 확인용의 접합 대상물로서의 Cu 기판에는, OSP(Organic Solderability Preservative) 처리로 칭해지는 프리플럭스 처리를 실시해도 되고, 본 예에서는, Cu-OSP 기판을 사용하였다.

[0153] 접합 대상물로서, Ni 도금 Cu 기판에서도 땜납 접합성을 검증하였다. 샘플의 제작 방법은 Ni 도금을 실시한 Cu 기판을 사용하는 것 이외에는, Cu 기판을 사용한 검증예와 동일하고, 판정 기준도 Cu판과 마찬가지이다. Cu판 및 Ni 도금 Cu판을 사용한 땜납 접합성의 검증 결과를 이하의 표 7에 나타낸다.

표 7

[0154]

	실시예(11)	실시예(12)	실시예(13)	실시예(14)	비교예(8)
Cu-OSP판	OK	OK	OK	OK	NG
Ni 도금 Cu판	OK	OK	OK	OK	NG

[0155] 표 7에 나타내는 바와 같이, 플럭스로 피복한 실시예 11, 실시예 12, 실시예 13 및 실시예 14의 플럭스 코트 Cu 핵 볼에서는, 접합 대상물이 Cu-OSP 기판이어도 Ni 도금 Cu 기판이어도, 리플로우에 의해 얻어진 접합물이 접합 대상물로부터 떨어지지 않았다. 이것은, 플럭스에 의해 산화막을 제거할 수 있음으로써, 합금층의 형성, 소위 땜납 접합을 할 수 있었기 때문이라고 생각된다.

[0156] 이에 반해, 플럭스로 피복되어 있지 않은 비교예 8의 Cu 핵 볼에서는, 리플로우에 의해 얻어진 접합물이 접합 대상물로부터 떨어졌다. 이것은, 산화막을 제거할 수 없기 때문에, 땜납 접합이 이루어지지 않았기 때문이라고 생각된다. 이상의 것으로부터, 플럭스 코트 Cu 핵 볼에서는, Cu 핵 볼과 비교하여 땜납 접합성이 향상되어 있는 것을 알 수 있다.

[0157] 또한, 제작 후의 플럭스 코트 Cu 볼 및 Cu 핵 볼에 대하여, 체 등으로 분급 공정을 행함으로써, 플럭스의 피복량마다 플럭스 코트 Cu 볼 및 Cu 핵 볼을 선별할 수 있다. 이에 의해, Cu 볼에 대해서는, 전극과의 접합에 사용되는 땜납 페이스트와의 습윤성과 플럭스 코트 볼의 유동성을, Cu 핵 볼에 대해서는, 전극에의 땜납의 습윤성과 플러스 코트 볼의 유동성을 양립할 수 있다.

[0158] 또한, 본 발명의 플럭스 코트 볼의 모든 실시예에 있어서, α선량을 계측한 바, 방사되는 α선량은 모두 0.0010cph/㎠ 이하이고, 본 발명을 구성하는 Cu 볼의 α선량인, 소프트 에러를 억제하는 데에 바람직한 값인 0.0200cph/㎠ 이하를 만족시킨다.

[0159] 또한, 본 발명의 기술 범위는, 본 발명의 상기 특징을 갖는 Cu 칼럼, 필러나 펠릿의 형태에 응용할 수도 있다.

부호의 설명

[0160] 10 : 반도체 칩

11, 41 : 전극

12, 42 : 땜납 페이스트

20 : Cu 볼

30 : 땜납 범프

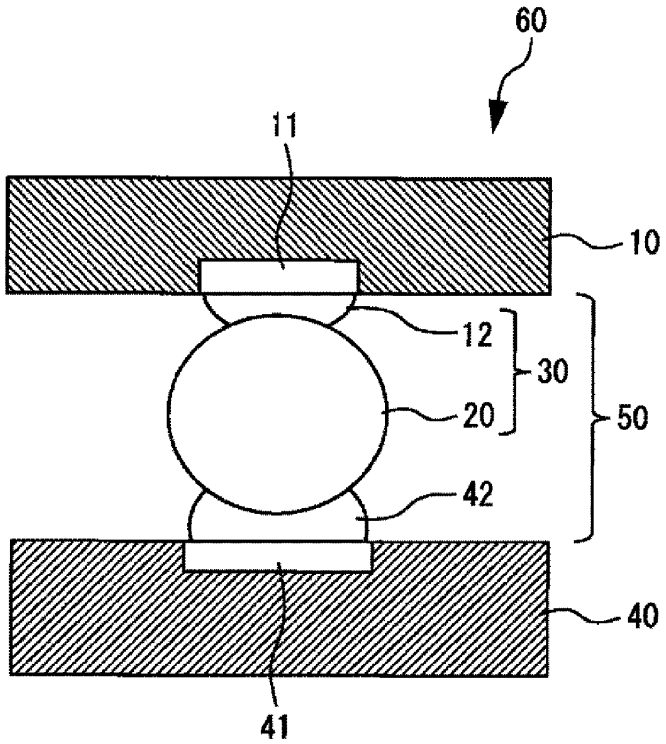
40 : 프린트 기판

50 : 납땜 조인트

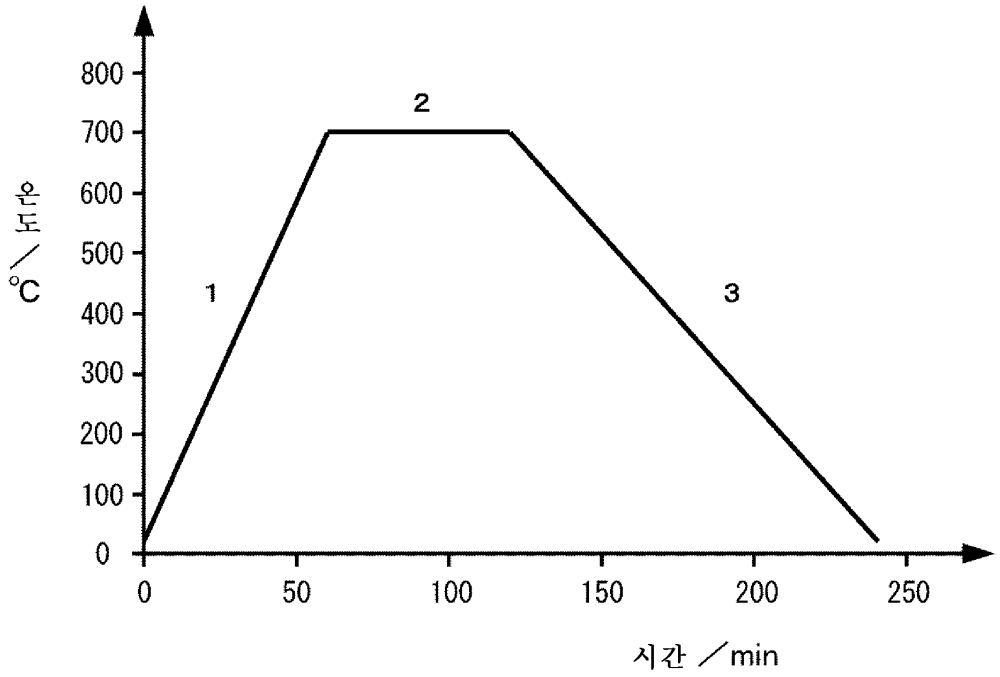
60 : 전자 부품

도면

도면1



도면2



항목 번호	시작 [min]	종료 [min]	온도 [°C]
0	0	0	25
1	0	60	700
2	60	120	700
3	120	240	25