



(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 I695892 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 06 月 11 日

(21)申請案號：108117637

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 05 月 22 日

(51)Int. Cl. : C22C13/00 (2006.01)

B22F1/02 (2006.01)

B22F1/00 (2006.01)

B23K35/26 (2006.01)

B23K101/36 (2006.01)

(30)優先權：2018/05/25 日本

2018-100617

(71)申請人：日商千住金屬工業股份有限公司(日本) SENJU METAL INDUSTRY CO., LTD.

(JP)

日本

(72)發明人：大嶋大樹 OSHIMA, HIROKI (JP)；齋藤健夫 SAITOH, TAKEO (JP)；西崎貴洋 NISHIZAKI, TAKAHIRO (JP)；川中子知久 KAWANAGO, TOMOHISA (JP)；白鳥正人 SHIRATORI, MASATO (JP)；鶴田加一 TSURUTA, KAICHI (JP)

(74)代理人：洪澄文

(56)參考文獻：

JP 2006-289493A

審查人員：謝緯杰

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：1 共 38 頁

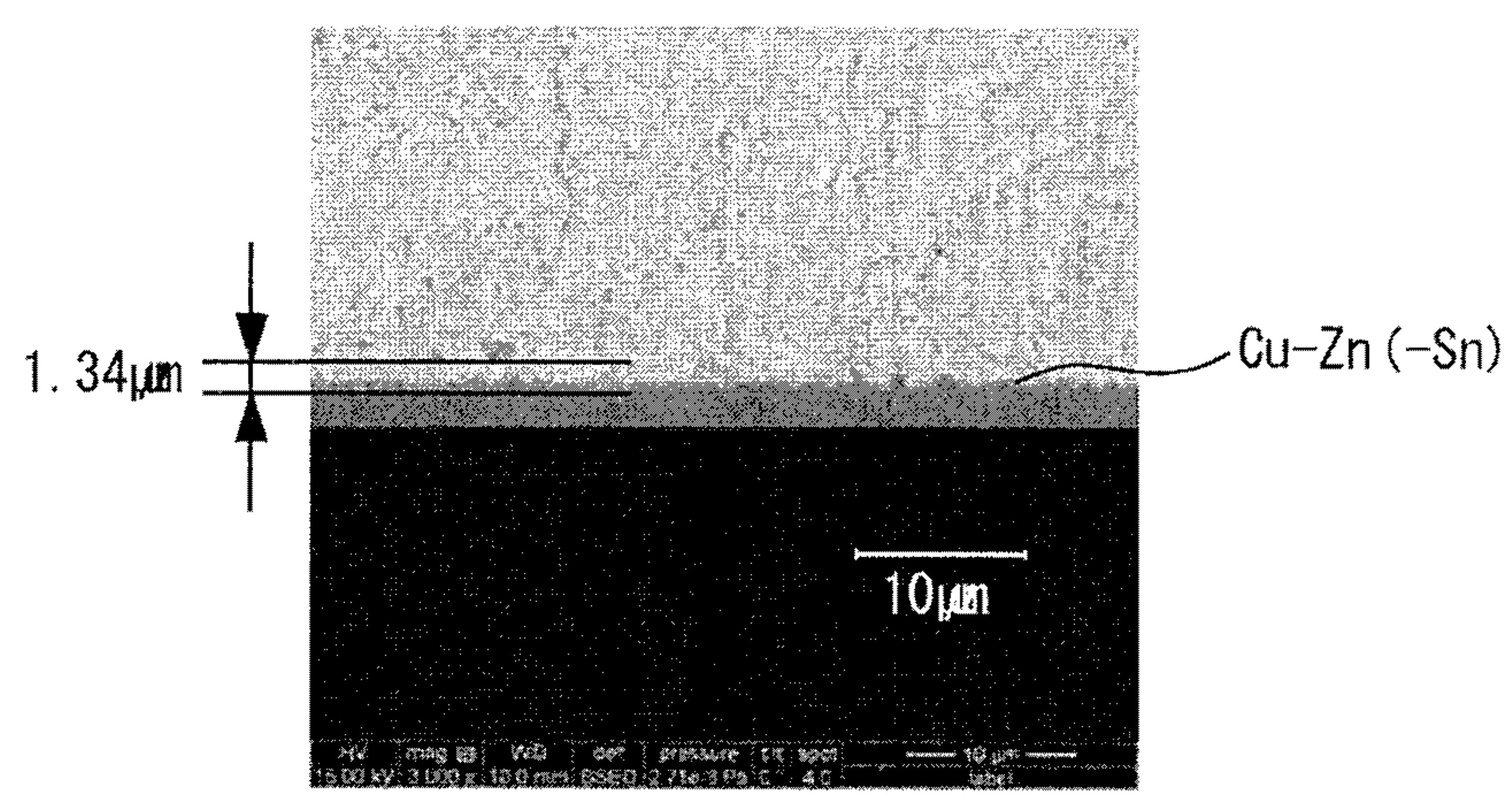
(54)名稱

焊球、焊料接頭及接合方法

(57)摘要

本發明課題在於未增加 Zn 添加量情況下，能較習知更有效抑制  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  層與 Cu-Zn(-Sn)層成長。本發明的焊球係由 Zn：0.2~2.2 質量%、其餘為 Sn 構成，球徑為 0.1~120 $\mu\text{m}$ ， $L^*a^*b^*$ 表色系的黃色色度( $b^*$ )係 2.70 以上且 9.52 以下。氧化膜係藉由施行老化處理而形成。藉由製作黃色色度 2.70 以上且 9.52 以下的焊球，便可在接合時抑制  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  層與 Cu-Zn(-Sn)層成長。

指定代表圖：



【圖1A】



公告本

I695892

【發明摘要】

【中文發明名稱】 焊球、焊料接頭及接合方法

【中文】

本發明課題在於未增加Zn添加量情況下，能較習知更有效抑制Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層成長。

本發明的焊球係由Zn：0.2~2.2質量%、其餘為Sn構成，球徑為0.1~120μm，L\* a\* b\* 表色系的黃色色度(b\*)係2.70以上且9.52以下。氧化膜係藉由施行老化處理而形成。藉由製作黃色色度2.70以上且9.52以下的焊球，便可在接合時抑制Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層成長。

【指定代表圖】 圖1A

【代表圖之符號簡單說明】 無。

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 焊球、焊料接頭及接合方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於焊球、焊料接頭及接合方法。

【先前技術】

【0002】 最近隨電子零件的小型化、高密度安裝化，當在印刷佈線基板等之上安裝電子零件時，有採用BGA(球柵陣列封裝)、CSP(晶片級封裝)技術。針對印刷電路板佈線等與電子零件的接合，首先在半導體基板、電子零件、印刷電路板等之上所配置的多數電極上形成焊料凸塊。在電子構件上的電極上形成焊料凸塊時，一般係使用由焊料合金加工呈球狀的焊球。

【0003】 再者，已知電子零件焊接時所使用焊料合金的組成係Sn-Zn系的無鉛焊料合金。具體而言，專利文獻1有揭示：在Sn系焊料中添加0.3~3wt%Zn的焊料。專利文獻2所揭示的連接用焊料，係在Sn焊料中含有Zn、Mg、Mn中之任1種或2種以上合計0.1~2wt%。專利文獻3所揭示焊接物品，係含有Zn：0.01~5.0重量%與其餘為Sn。專利文獻4所揭示的Sn-Zn系焊料，係含有：0.003重量%~5重量%之鋅或鋅化合物、以及除此以外其餘基本係錫或錫化合物；而，上述鋅或鋅化合物係屬於該焊料內或表面的虛擬防蝕部。

【0004】 相關電子零件焊接時使用Sn-Zn系無鉛焊料合金的理由，在專利文獻1中亦有記載如下述。在電子零件焊接時，就從導電性與焊接性等觀點，被接合構件(例如電極)主要係使用Cu或Cu合金。此情況，被接合構件的Cu會與焊料中的Sn產生反應，而在被接合構件與焊料的界面處形成Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>、以及Cu<sub>3</sub>Sn等介金屬化合物。該等介金屬化合物的層，在焊料凸塊進行焊接後施加電流時、

或暴露於高溫環境時，因會導致介金屬化合物層變厚，導致焊接部的機械強度降低。所以，藉由使用將與Cu間之反應性較大於Sn、且不易成長介金屬化合物的Zn，添加於焊料合金中的Sn-Zn系焊料，便可抑制Cu<sub>3</sub>Sn等介金屬化合物的成長。

[先行技術文獻]

[專利文獻]

**【0005】**

[專利文獻1]日本專利特開平1-262092號公報

[專利文獻2]日本專利特開平2-104493號公報

[專利文獻3]日本專利特開平10-193170號公報

[專利文獻4]日本專利特開2006-289493號公報

**【發明內容】**

[發明所欲解決之課題]

**【0006】** 但是，近年渴求即便在車用等各種嚴苛環境下仍能承受的高可靠度焊料合金材料。然而，專利文獻1等所記載的Sn-Zn系無鉛焊料合金，會有無法充分滿足上述各種環境下所要求機械強度的問題。

**【0007】** 緣是，本發明係有鑑於上述課題而完成，目的在於提供：焊料部的機械強度可較習知獲提升的微小焊球、焊料接頭及接合方法。

[解決課題之手段]

**【0008】** 為解決上述課題，本發明者等著眼於Sn-Zn系無鉛焊料合金的上述效果，改良現有的Sn-Zn系無鉛焊料合金，開發出能抑制Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的介金屬化合物(IMC)成長之Sn-Zn系無鉛焊料焊球。具體而言，本發明者發現針對由Sn-Zn系無鉛焊料合金加工呈球狀的焊球，藉由在將焊球施行接合前的

階段，對焊球自體施行加熱等老化處理，而在焊球表面上形成Zn濃化的氧化膜，便可在焊接後抑制與被接合構件間所形成介金屬化合物的成長。

【0009】 本發明係如下。

(1)一種焊球，係由Zn：0.2~2.2質量%、其餘為Sn構成，且球徑0.1~120 $\mu\text{m}$ ， $L^*a^*b^*$ 表色系的黃色色度( $b^*$ )係2.70以上且9.52以下。

【0010】 (2)一種焊球，係由Zn：0.2~2.2質量%、其餘為Sn構成，且球徑0.1~120 $\mu\text{m}$ ，表面的氧化膜厚係1.5nm以上且10.7nm以下。

【0011】 (3)如上述(1)或(2)所記載的焊球，其中，添加：Ag：0~4質量%、Cu：0~1.0質量%、從Bi、In、Sb群組中選擇合計0~3質量%、以及從Ni、Co、Fe、Ge、P群組中選擇合計0~0.1質量%中之至少1種以上的元素。

【0012】 (4)如上述(1)至(3)中任一項所記載的焊球，其中， $\alpha$ 線量係0.0200cph/cm<sup>2</sup>以下。

【0013】 (5)一種焊料接頭，係使用上述(1)至(4)中任一項所記載的焊球。

【0014】 (6)一種接合方法，係包括有：將上述(1)至(5)中任一項所記載的複數焊球，配置於電極上的步驟；以及將上述電極上所配置的上述複數焊球，使用有機酸氣體進行熔融的步驟。

[發明效果]

【0015】 根據本發明，以Sn為主成分、且含有Zn：0.2~2.2質量%、球徑0.1~120 $\mu\text{m}$ 的焊球，因為 $L^*a^*b^*$ 表色系的黃色色度係2.70以上且9.52以下，因而可達抑制屬於IMC的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層之成長。

【圖式簡單說明】

【0016】

[圖1A] 使用經老化處理的Sn-2.0質量%Zn焊球施行焊接時，焊球與電極之接合

界面的SEM影像。

〔圖1B〕使用未施行老化處理的Sn-2.0質量%Zn焊球施行焊接時，焊球與電極之接合界面的SEM影像。

### 【實施方式】

【0017】 以下參照所付圖式，針對本發明較佳實施形態進行詳細說明。本發明的焊球，係以Sn為主成分，且含有Zn：0.2~2.2質量%，球徑0.1~120 $\mu\text{m}$ ，L\*a\*b\*表色系的黃色色度2.70以上且9.52以下。本發明中，焊球係表面具有由既定厚度構成的氧化膜。氧化膜係藉由施行老化處理而形成。老化處理係可例如：大氣暴露(放置)、加熱處理。根據本發明，藉由製作黃色色度2.70以上且9.52以下的焊球，便可在接合時抑制Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成長。以下，針對各構成要件進行詳細說明。

#### 【0018】 (1)Zn：0.2~2.2質量%

焊球中的Zn含量係0.2~2.2質量%。藉由將Zn含量設為0.2質量%以上，便可確保一定量的Zn，便可確實抑制Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成長。又，藉由將Zn含量設在2.2質量%以下，便可將氧化膜的成長抑制於一定範圍內，因而可在不致使焊料沾濕性降低情況下，抑制Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成長。即，若Zn含量在上述範圍內，在焊料凸塊形成時，藉由對Sn-Zn系無鉛焊球施行老化處理，便可使Zn優先濃化於焊球表面。藉此，在焊料接合時，藉由焊料中的Sn、在焊料表面上濃化的Zn、及電極側的Cu進行反應，便可使Cu-Zn-Sn化合物較CuSn化合物更優先形成。因為Cu-Zn-Sn化合物較CuSn化合物不易成長，因而可抑制Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成長。

#### 【0019】 (2)焊球之球徑：0.1~120 $\mu\text{m}$

焊球之球徑係0.1~120 $\mu\text{m}$ 。理由係若焊球的球徑超過120 $\mu\text{m}$ ，便較難進行超

細間距的焊接，無法因應基板微小化、電子零件的電極窄間距化要求。相關下限值，技術上可使用於焊料凸塊形成用的球徑極限係 $0.1\mu\text{m}$ 以上。依此，藉由將焊球10的球徑設為 $0.1\sim 120\mu\text{m}$ 範圍，便可因應電子零件的小型化與高積體化。又，上述抑制 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層與 $\text{Cu-Zn(-Sn)}$ 層成長的效果係焊球粒徑越縮小則越能發揮，焊球球徑較佳係 $120\mu\text{m}$ 以下、更佳係 $80\mu\text{m}$ 以下、特佳係 $50\mu\text{m}$ 以下、最佳係 $30\mu\text{m}$ 以下。

【0020】 (3) $L^*a^*b^*$ 表色系的黃色色度：2.70以上且9.52以下

焊球在 $L^*a^*b^*$ 表色系的黃色色度係2.70以上且9.52以下。若黃色色度係2.70以上且9.52以下，則在接合時可抑制 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層與 $\text{Cu-Zn(-Sn)}$ 層的成長。更佳黃色色度係2.70以上且4.00以下。若對焊球依既定溫度施行既定時間的老化處理，則在焊球表面會形成含有較多氧化 $\text{Zn(ZnO)}$ 的氧化膜，而產生焊球表面的 $\text{Zn}$ 濃度提高之濃化現象。如本發明，即便 $\text{Zn}$ 含量設為 $0.2\sim 2.2\%$ 的低濃度，但藉由使焊球表面刻意氧化，便可使焊球表面的 $\text{Zn}$ 呈高濃度化，便可獲得抑制 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層與 $\text{Cu-Zn(-Sn)}$ 層成長的效果。此處，當使焊球過度氧化而提高焊球表面的 $\text{Zn}$ 濃度時，判斷能更有效地抑制 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層與 $\text{Cu-Zn(-Sn)}$ 層的成長。但是，若球徑 $120\mu\text{m}$ 以下的焊球，因為對氧化膜的影響變為特別大，因而會有導致焊料接合時的可靠度降低之問題。所以，必需採取同時能滿足經考慮焊接性的氧化膜厚、與經考慮利用 $\text{Zn}$ 濃化所造成抑制 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層與 $\text{Cu-Zn(-Sn)}$ 層成長的氧化膜厚等二項條件之氧化膜厚管理。故，本發明為能簡易且迅速管理在焊球表面上所形成的氧化膜厚，便採用 $L^*a^*b^*$ 表色系的黃色色度，藉由製作 $L^*a^*b^*$ 表色系的黃色色度為2.70以上且9.52以下之焊球，便實現既定氧化膜厚的焊球。若黃色色度未滿2.70，則 $\text{Zn}$ 不會濃化，在焊料凸塊形成時無法有效地抑制 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層與 $\text{Cu-Zn(-Sn)}$ 層的成長。相對的，若黃色色度超過9.52，則會損及焊球接合時的焊料沾濕性。藉此可提供不致使焊料沾濕性降低、且能有效抑制 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層與 $\text{Cu-Zn(-Sn)}$ 層成長的焊球。



**【0021】** (4)添加Ag：0~4質量%、Cu：0~1.0質量%、從Bi、In、Sb群組中選擇合計0~3質量%、從Ni、Co、Fe、Ge、P群組中選擇合計0~0.1質量%中至少1種以上的元素。

構成本發明的焊球係依上述範圍含有Ag、Cu、Bi、In、Ni、Sb、Co、Fe、Ge、P。藉此，可達提升接合可靠度。為不致妨礙Zn與接合構件的反應，Ag、Cu、Bi、In、Ni、Sb、Co、Fe、Ge、P的含量較佳係Ag：0~4質量%、Cu：0~1.0質量%、從Bi、In、Sb組群中選擇合計0~3質量%、從Ni、Co、Fe、Ge、P群組中選擇合計0~0.1質量%。

**【0022】** (5)以Sn為主成分

本發明焊球的主成分係Sn，焊球中的金屬元素中經常含量最多。又，本發明的焊球亦可含有不可避免的雜質。即便含有不可避免的雜質，但仍不會影響前述效果。

**【0023】** (6) $\alpha$ 線量：0.0200cph/cm<sup>2</sup>以下

本發明焊球的 $\alpha$ 線量，就從抑制軟錯誤的觀點，係設在0.0200cph/cm<sup>2</sup>以下。此係在電子零件高密度安裝時軟錯誤不會構成問題程度的 $\alpha$ 線量。 $\alpha$ 線量就從抑制更高密度安裝時的軟錯誤之觀點，更佳係0.0010cph/cm<sup>2</sup>以下。

**【0024】** (7)焊球之製造方法

首先，製作球徑0.1~120 $\mu$ m、含有Zn：0.2~2.2質量%的焊球。焊球的製作方法係可採用：滴下熔融焊料而加工呈球狀的滴下法、以及氣體霧化法等公知方法。在焊球中可添加由Ag、Cu、Bi、In、Ni、Sb、Co、Fe、Ge、P所構成群組中之1種或2種以上。

**【0025】** 其次，藉由對所製作焊球施行老化處理，而在焊球表面上形成氧化膜，便控制成提高焊球表面之Zn濃度狀態。老化處理時，依焊球能形成黃色色度2.70以上且9.52以下之氧化膜厚的方式，設定加熱溫度與加熱時間。又，依

提高Zn濃度方式進行控制的其他方法，係有如：在室溫下，於大氣暴露下長時間保管、藉由造球時增加氧濃度進行的老化、以及對造球時或造球後中至少任一者施行氧電漿照射等。依此，便可製造表面上形成由一定厚度構成氧化膜的焊球。

**【0026】** 另外，本發明的焊球亦可使用於將電極間予以接合的焊料接頭形成。本發明，例如將焊料凸塊安裝於印刷電路板之電極上的構造，稱為「焊料接頭」。所謂「焊料凸塊」係指例如在半導體晶片的電極上安裝焊球的構造。

**【0027】** 再者，本發明的焊球亦可適用於在未使用助焊劑情況下進行接合的方法。例如將經施行老化處理過的複數焊球載置於基板的電極上之後，使用有機酸氣體將所載置的複數焊球予以熔融而形成焊料凸塊。另外，焊球係使用50個焊球的直徑測定值之算術平均成為120 $\mu\text{m}$ 者。此情況亦是可有效地抑制 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層與 $\text{Cu-Zn(-Sn)}$ 層的成長。

#### [實施例]

**【0028】** 首先，製成球徑120 $\mu\text{m}$ 、各實施例所示合金組成的Sn-Zn焊球。接著，針對所製成的各焊球分別依各自不同的條件預先施行老化處理，使焊球表面刻意氧化而提高表面的Zn濃度，便製成形成含有高濃度氧化Zn(ZnO)之氧化膜的焊球。接著，分別測定各焊球的氧化膜厚、黃色色度、及焊球表面之Zn濃度，且施行 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層與 $\text{Cu-Zn(-Sn)}$ 層的厚度評價。

#### **【0029】** (1)焊球的氧化膜厚測定

焊球的氧化膜厚係使用ULVAC PHI700之FE-AES測定裝置進行測定。測定裝置的加速電壓設為10kV、照射電流設為10nA。氧化膜厚(深度)係從利用離子(Ar)削除試料表面的速度(蝕刻速率)進行求取，將成為源自氧的強度1/2峰值時之蝕刻深度使用為氧化膜厚近似值。蝕刻速率係依削除 $\text{SiO}_2$ 標準試料的速度換算，屬於 $\text{SiO}_2$ 換算值。

**【0030】 (2)焊球的黃色色度測定**

焊球的黃色色度係使用Konica Minolta製CM-2600d型分光測色計進行測定。

**【0031】 (3)焊球表面的濃度測定**

焊球表面的Zn濃度係引用使用場發射式電子探束微分析儀(Field Emission Electron Probe MicroAnalyser: FE-EPMA)進行定性分析，而測得的半定量分析值。另外，焊球表面的Zn濃度為求濃度變化比較，便計算半定量分析值。

**【0032】 (4)Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的合計厚度評價**

在基板上所形成的Bare-Cu(裸銅)電極墊上，印刷助焊劑WF-6317(千住金屬工業社製)，再於其上面黏上各焊球。將已黏上焊球的電極墊，在N<sub>2</sub>環境下，依升溫速度5°C/sec，從25°C升溫至250°C，然後施行1分鐘迴焊。經迴焊後，依每個基板切斷接合體，再利用SEM影像觀察焊球與電極的接合界面(切斷面)，並測定Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的合計厚度。然後，以各表所示比較例各焊球的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層合計厚度評價為基準，針對各表1~6中合金組成相同者間，以未施行老化處理者為基準施行以下評價。

(i)實施例(比較例)的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層合計厚度，未滿沒有施行老化處理的比較例之Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層合計厚度時：○(良好)

(ii)實施例(比較例)的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層合計厚度，達沒有施行老化處理的比較例之Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層合計厚度以上時：×(不佳)

**【0033】** 表1所示係合金組成Sn-0.2質量%Zn的各測定結果與評價結果。

**【0034】** [表1]

No.	老化條件 溫度/小時	合金組成	氧化膜厚(nm)	黃色色度(b*)	半定量分析Zn (質量%)	IMC層是否較薄 於比較例
實施例1	常溫/3天	Sn-0.2Zn	1.5	2.77	0.463	○
實施例2	常溫/7天	Sn-0.2Zn	2.0	2.81	0.471	○
實施例3	200°C/0.5min	Sn-0.2Zn	2.1	2.97	0.492	○
實施例4	200°C/1min	Sn-0.2Zn	2.1	3.52	0.556	○
實施例5	200°C/1.5min	Sn-0.2Zn	2.3	3.41	0.549	○
實施例6	200°C/2min	Sn-0.2Zn	2.3	3.43	0.547	○
實施例7	200°C/5min	Sn-0.2Zn	2.7	3.48	0.531	○
實施例8	200°C/10min	Sn-0.2Zn	3.0	3.45	0.617	○
實施例9	200°C/30min	Sn-0.2Zn	3.7	3.99	0.735	○
實施例10	200°C/60min	Sn-0.2Zn	4.1	3.99	0.902	○
實施例11	200°C/90min	Sn-0.2Zn	4.3	4.08	0.926	○
實施例12	200°C/120min	Sn-0.2Zn	4.5	4.13	0.915	○
實施例13	200°C/300min	Sn-0.2Zn	4.7	4.48	0.938	○
實施例14	200°C/1800min	Sn-0.2Zn	9.1	5.76	0.978	○
實施例15	200°C/2880min	Sn-0.2Zn	9.5	6.50	1.007	○
比較例1	0	Sn-0.2Zn	0.7	2.45	0.247	—

【0035】 比較例1係使用未施行老化處理狀態的Sn-0.2質量%Zn。比較例1中，選定黃色色度2.45的焊球時，氧化膜厚成為0.7nm，焊球表面的Zn濃度成為0.247質量%。另外，表1中，因為比較例1進行接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層之合計厚度評價成為基準，因而非記為「×」而是依「—」表示。

【0036】 實施例1，針對Sn-0.2質量%Zn的焊球，在20°C~30°C常溫下持續暴露於大氣中3天而施行老化處理。根據實施例1，選定黃色色度2.77的焊球時，氧化膜厚成為1.5nm，焊球表面的Zn濃度成為0.463質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例1之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn

層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0037】 實施例2，針對Sn-0.2質量%Zn的焊球，將各焊球在20°C~30°C常溫下，於大氣中持續暴露7天而施行老化處理。根據實施例2，選定黃色色度2.81的焊球時，氧化膜厚成為2.0nm，焊球表面的Zn濃度成為0.471質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例1之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0038】 實施例3，針對Sn-0.2質量%Zn的焊球，將各焊球依200°C施行0.5分鐘的加熱處理。根據實施例3，選定黃色色度2.97的焊球時，氧化膜厚成為2.1nm，焊球表面的Zn濃度成為0.492質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例1之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0039】 實施例4，針對Sn-0.2質量%Zn的焊球，將各焊球依200°C施行1分鐘的加熱處理。根據實施例4，選定黃色色度3.52的焊球時，氧化膜厚成為2.1nm，焊球表面的Zn濃度成為0.556質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例1之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0040】 實施例5，針對Sn-0.2質量%Zn的焊球，將各焊球依200°C施行1.5分鐘的加熱處理。根據實施例5，選定黃色色度3.41的焊球時，氧化膜厚成為2.3nm，焊球表面的Zn濃度成為0.549質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例1之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0041】 實施例6，針對Sn-0.2質量%Zn的焊球，將各焊球依200°C施行2分鐘的加熱處理。根據實施例6，選定黃色色度3.43的焊球時，氧化膜厚成為2.3nm，焊球表面的Zn濃度成為0.547質量%。又，相較於未施行老化處理的比較

例1之焊球下，接合時的 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層與 $\text{Cu-Zn(-Sn)}$ 層變薄，確認到 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層與 $\text{Cu-Zn(-Sn)}$ 層的成长已受抑制。

【0042】 實施例7，針對Sn-0.2質量%Zn的焊球，將各焊球依 $200^\circ\text{C}$ 施行5分鐘的加熱處理。根據實施例7，選定黃色色度3.48的焊球時，氧化膜厚成為2.7nm，焊球表面的Zn濃度成為0.531質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例1之焊球下，接合時的 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層與 $\text{Cu-Zn(-Sn)}$ 層變薄，確認到 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層與 $\text{Cu-Zn(-Sn)}$ 層的成长已受抑制。

【0043】 實施例8，針對Sn-0.2質量%Zn的焊球，將各焊球依 $200^\circ\text{C}$ 施行10分鐘的加熱處理。根據實施例8，選定黃色色度3.45的焊球時，氧化膜厚成為3.0nm，焊球表面的Zn濃度成為0.617質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例1之焊球下，接合時的 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層與 $\text{Cu-Zn(-Sn)}$ 層變薄，確認到 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層與 $\text{Cu-Zn(-Sn)}$ 層的成长已受抑制。

【0044】 實施例9，針對Sn-0.2質量%Zn的焊球，將各焊球依 $200^\circ\text{C}$ 施行30分鐘的加熱處理。根據實施例9，選定黃色色度3.99的焊球時，氧化膜厚成為3.7nm，焊球表面的Zn濃度成為0.735質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例1之焊球下，接合時的 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層與 $\text{Cu-Zn(-Sn)}$ 層變薄，確認到 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層與 $\text{Cu-Zn(-Sn)}$ 層的成长已受抑制。

【0045】 實施例10，針對Sn-0.2質量%Zn的焊球，將各焊球依 $200^\circ\text{C}$ 施行60分鐘的加熱處理。根據實施例10，選定黃色色度3.99的焊球時，氧化膜厚成為4.1nm，焊球表面的Zn濃度成為0.902質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例1之焊球下，接合時的 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層與 $\text{Cu-Zn(-Sn)}$ 層變薄，確認到 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層與 $\text{Cu-Zn(-Sn)}$ 層的成长已受抑制。

【0046】 實施例11，針對Sn-0.2質量%Zn的焊球，將各焊球依 $200^\circ\text{C}$ 施行90分鐘的加熱處理。根據實施例11，選定黃色色度4.08的焊球時，氧化膜厚成為

4.3nm，焊球表面的Zn濃度成為0.926質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例1之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0047】 實施例12，針對Sn-0.2質量%Zn的焊球，將各焊球依200°C施行120分鐘的加熱處理。根據實施例12，選定黃色色度4.13的焊球時，氧化膜厚成為4.5nm，焊球表面的Zn濃度成為0.915質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例1之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0048】 實施例13，針對Sn-0.2質量%Zn的焊球，將各焊球依200°C施行300分鐘的加熱處理。根據實施例13，選定黃色色度4.48的焊球時，氧化膜厚成為4.7nm，焊球表面的Zn濃度成為0.938質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例1之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0049】 實施例14，針對Sn-0.2質量%Zn的焊球，將各焊球依200°C施行1800分鐘的加熱處理。根據實施例14，選定黃色色度5.76的焊球時，氧化膜厚成為9.1nm，焊球表面的Zn濃度成為0.978質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例1之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0050】 實施例15，針對Sn-0.2質量%Zn的焊球，將各焊球依200°C施行2880分鐘的加熱處理。根據實施例15，選定黃色色度6.50的焊球時，氧化膜厚成為9.5nm，焊球表面的Zn濃度成為1.007質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例1之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0051】 表2所示係合金組成爲Sn-0.6質量%Zn的各測定結果及評價結

果。

【0052】 [表2]

No.	老化條件 溫度/小時	合金組成	氧化膜厚(nm)	黃色色度(b*)	半定量分析Zn (質量%)	IMC層是否較薄於 比較例
實施例16	常溫/3天	Sn-0.6Zn	1.6	2.71	0.627	○
實施例17	常溫/7天	Sn-0.6Zn	2.3	2.85	0.639	○
實施例18	200°C/0.5min	Sn-0.6Zn	2.3	3.15	0.677	○
實施例19	200°C/1min	Sn-0.6Zn	2.3	3.68	0.552	○
實施例20	200°C/1.5min	Sn-0.6Zn	2.3	3.70	0.531	○
實施例21	200°C/2min	Sn-0.6Zn	2.3	3.50	0.507	○
實施例22	200°C/5min	Sn-0.6Zn	2.6	3.64	0.623	○
實施例23	200°C/10min	Sn-0.6Zn	2.9	3.68	0.773	○
實施例24	200°C/30min	Sn-0.6Zn	4.0	4.14	0.757	○
實施例25	200°C/60min	Sn-0.6Zn	4.9	4.36	1.171	○
實施例26	200°C/90min	Sn-0.6Zn	5.2	4.55	1.249	○
實施例27	200°C/120min	Sn-0.6Zn	5.4	4.78	1.261	○
實施例28	200°C/300min	Sn-0.6Zn	5.5	4.96	1.456	○
實施例29	200°C/1800min	Sn-0.6Zn	9.7	8.09	2.078	○
實施例30	200°C/2880min	Sn-0.6Zn	10.6	9.52	2.116	○
比較例2	0	Sn-0.6Zn	0.7	2.51	0.443	—

【0053】 比較例2係使用未施行老化處理狀態的Sn-0.6質量%Zn。比較例2中，選定黃色色度2.51的焊球時，氧化膜厚成為0.7nm，焊球表面的Zn濃度成為0.443質量%。另外，表2中，因為比較例2進行接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層之合計厚度評價成為基準，因而非記為「×」而是依「—」表示。

【0054】 實施例16，針對Sn-0.6質量%Zn的焊球，在20°C~30°C常溫下持續暴露於大氣中3天而施行老化處理。根據實施例16，選定黃色色度2.71的焊球時，氧化膜厚成為1.6nm，焊球表面的Zn濃度成為0.627質量%。又，相較於未施



行老化處理的比較例2之焊球下，接合時的 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層與 $\text{Cu-Zn(-Sn)}$ 層變薄，確認到 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層與 $\text{Cu-Zn(-Sn)}$ 層的成长已受抑制。

【0055】 實施例17，針對Sn-0.6質量%Zn的焊球，將各焊球在 $20^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ 常溫下，於大氣中持續暴露7天而施行老化處理。根據實施例17，選定黃色色度2.85的焊球時，氧化膜厚成為2.3nm，焊球表面的Zn濃度成為0.639質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例2之焊球下，接合時的 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層與 $\text{Cu-Zn(-Sn)}$ 層變薄，確認到 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層與 $\text{Cu-Zn(-Sn)}$ 層的成长已受抑制

【0056】 實施例18，針對Sn-0.6質量%Zn的焊球，將各焊球依 $200^\circ\text{C}$ 施行0.5分鐘的加熱處理。根據實施例18，選定黃色色度3.15的焊球時，氧化膜厚成為2.3nm，焊球表面的Zn濃度成為0.677質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例2之焊球下，接合時的 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層與 $\text{Cu-Zn(-Sn)}$ 層變薄，確認到 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層與 $\text{Cu-Zn(-Sn)}$ 層的成长已受抑制。

【0057】 實施例19，針對Sn-0.6質量%Zn的焊球，將各焊球依 $200^\circ\text{C}$ 施行1分鐘的加熱處理。根據實施例19，選定黃色色度3.68的焊球時，氧化膜厚成為2.3nm，焊球表面的Zn濃度成為0.552質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例2之焊球下，接合時的 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層與 $\text{Cu-Zn(-Sn)}$ 層變薄，確認到 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層與 $\text{Cu-Zn(-Sn)}$ 層的成长已受抑制。

【0058】 實施例20，針對Sn-0.6質量%Zn的焊球，將各焊球依 $200^\circ\text{C}$ 施行1.5分鐘的加熱處理。根據實施例20，選定黃色色度3.70的焊球時，氧化膜厚成為2.3nm，焊球表面的Zn濃度成為0.531質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例2之焊球下，接合時的 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層與 $\text{Cu-Zn(-Sn)}$ 層變薄，確認到 $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層與 $\text{Cu-Zn(-Sn)}$ 層的成长已受抑制。

【0059】 實施例21，針對Sn-0.6質量%Zn的焊球，將各焊球依 $200^\circ\text{C}$ 施行2分鐘的加熱處理。根據實施例21，選定黃色色度3.50的焊球時，氧化膜厚成為

2.3nm，焊球表面的Zn濃度成為0.507質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例2之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0060】 實施例22，針對Sn-0.6質量%Zn的焊球，將各焊球依200°C施行5分鐘的加熱處理。根據實施例22，選定黃色色度3.64的焊球時，氧化膜厚成為2.6nm，焊球表面的Zn濃度成為0.623質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例2之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0061】 實施例23，針對Sn-0.6質量%Zn的焊球，將各焊球依200°C施行10分鐘的加熱處理。根據實施例23，選定黃色色度3.68的焊球時，氧化膜厚成為2.9nm，焊球表面的Zn濃度成為0.773質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例2之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0062】 實施例24，針對Sn-0.6質量%Zn的焊球，將各焊球依200°C施行30分鐘的加熱處理。根據實施例24，選定黃色色度4.14的焊球時，氧化膜厚成為4.0nm，焊球表面的Zn濃度成為0.757質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例2之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0063】 實施例25，針對Sn-0.6質量%Zn的焊球，將各焊球依200°C施行60分鐘的加熱處理。根據實施例25，選定黃色色度4.36的焊球時，氧化膜厚成為4.9nm，焊球表面的Zn濃度成為1.171質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例2之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0064】 實施例26，針對Sn-0.6質量%Zn的焊球，將各焊球依200°C施行

90分鐘的加熱處理。根據實施例26，選定黃色色度4.55的焊球時，氧化膜厚成為5.2nm，焊球表面的Zn濃度成為1.249質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例2之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0065】 實施例27，針對Sn-0.6質量%Zn的焊球，將各焊球依200°C施行120分鐘的加熱處理。根據實施例27，選定黃色色度4.78的焊球時，氧化膜厚成為5.4nm，焊球表面的Zn濃度成為1.261質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例2之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0066】 實施例28，針對Sn-0.6質量%Zn的焊球，將各焊球依200°C施行300分鐘的加熱處理。根據實施例28，選定黃色色度4.96的焊球時，氧化膜厚成為5.5nm，焊球表面的Zn濃度成為1.456質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例2之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0067】 實施例29，針對Sn-0.6質量%Zn的焊球，將各焊球依200°C施行1800分鐘的加熱處理。根據實施例29，選定黃色色度8.09的焊球時，氧化膜厚成為9.7nm，焊球表面的Zn濃度成為2.078質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例2之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0068】 實施例30，針對Sn-0.6質量%Zn的焊球，將各焊球依200°C施行2880分鐘的加熱處理。根據實施例30，選定黃色色度9.52的焊球時，氧化膜厚成為10.6nm，焊球表面的Zn濃度成為2.116質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例2之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0069】 表3所示係合金組成為Sn-2質量%Zn的各測定結果及評價結果。

【0070】 [表3]

No.	老化條件 溫度/小時	合金組成	氧化膜厚(nm)	黃色色度(b*)	半定量分析Zn (質量%)	IMC層是否較薄於 比較例
實施例31	常溫/3天	Sn-2Zn	1.6	2.70	0.635	○
實施例32	常溫/7天	Sn-2Zn	2.5	2.93	0.651	○
實施例33	200°C/0.5min	Sn-2Zn	2.5	3.12	0.693	○
實施例34	200°C/1min	Sn-2Zn	2.5	3.61	0.669	○
實施例35	200°C/1.5min	Sn-2Zn	2.5	3.48	0.701	○
實施例36	200°C/2min	Sn-2Zn	2.5	3.57	0.743	○
實施例37	200°C/5min	Sn-2Zn	2.8	3.72	0.981	○
實施例38	200°C/10min	Sn-2Zn	3.2	3.81	1.034	○
實施例39	200°C/30min	Sn-2Zn	4.2	4.05	1.165	○
實施例40	200°C/60min	Sn-2Zn	5.0	4.28	1.200	○
實施例41	200°C/90min	Sn-2Zn	5.5	4.48	1.286	○
實施例42	200°C/120min	Sn-2Zn	5.7	4.42	1.523	○
實施例43	200°C/300min	Sn-2Zn	5.9	4.79	1.855	○
實施例44	200°C/1800min	Sn-2Zn	9.9	6.33	2.199	○
實施例45	200°C/2880min	Sn-2Zn	10.7	7.33	2.217	○
比較例3	0	Sn-2Zn	0.9	2.55	0.492	—

【0071】 比較例3係使用未施行老化處理狀態的Sn-2質量%Zn。比較例3中，選定黃色色度2.55的焊球時，氧化膜厚成為0.9nm，焊球表面的Zn濃度成為0.492質量%。另外，表3中，因為比較例3進行接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層之合計厚度評價成為基準，因而非記為「×」而是依「—」表示。

【0072】 實施例31，針對Sn-2質量%Zn的焊球，在20°C~30°C常溫下持續暴露於大氣中3天而施行老化處理。根據實施例31，選定黃色色度2.70的焊球時，氧化膜厚成為1.6nm，焊球表面的Zn濃度成為0.635質量%。又，相較於未施行老

化處理的比較例3之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0073】 實施例32，針對Sn-2質量%Zn的焊球，將各焊球在20°C~30°C常溫下，於大氣中持續暴露7天而施行老化處理。根據實施例32，選定黃色色度2.93的焊球時，氧化膜厚成為2.5nm，焊球表面的Zn濃度成為0.651質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例3之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0074】 實施例33，針對Sn-2質量%Zn的焊球，將各焊球依200°C施行0.5分鐘的加熱處理。根據實施例33，選定黃色色度3.12的焊球時，氧化膜厚成為2.5nm，焊球表面的Zn濃度成為0.693質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例3之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0075】 實施例34，針對Sn-2質量%Zn的焊球，將各焊球依200°C施行1分鐘的加熱處理。根據實施例34，選定黃色色度3.61的焊球時，氧化膜厚成為2.5nm，焊球表面的Zn濃度成為0.669質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例3之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0076】 實施例35，針對Sn-2質量%Zn的焊球，將各焊球依200°C施行1.5分鐘的加熱處理。根據實施例35，選定黃色色度3.48的焊球時，氧化膜厚成為2.5nm，焊球表面的Zn濃度成為0.701質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例3之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0077】 實施例36，針對Sn-2質量%Zn的焊球，將各焊球依200°C施行2分鐘的加熱處理。根據實施例36，選定黃色色度3.57的焊球時，氧化膜厚成為

2.5nm，焊球表面的Zn濃度成為0.743質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例3之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0078】 實施例37，針對Sn-2質量%Zn的焊球，將各焊球依200°C施行5分鐘的加熱處理。根據實施例37，選定黃色色度3.72的焊球時，氧化膜厚成為2.8nm，焊球表面的Zn濃度成為0.981質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例3之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0079】 實施例38，針對Sn-2質量%Zn的焊球，將各焊球依200°C施行10分鐘的加熱處理。根據實施例38，選定黃色色度3.81的焊球時，氧化膜厚成為3.2nm，焊球表面的Zn濃度成為1.034質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例3之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0080】 實施例39，針對Sn-2質量%Zn的焊球，將各焊球依200°C施行30分鐘的加熱處理。根據實施例39，選定黃色色度4.05的焊球時，氧化膜厚成為4.2nm，焊球表面的Zn濃度成為1.165質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例3之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0081】 實施例40，針對Sn-2質量%Zn的焊球，將各焊球依200°C施行60分鐘的加熱處理。根據實施例40，選定黃色色度4.28的焊球時，氧化膜厚成為5.0nm，焊球表面的Zn濃度成為1.200質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例3之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0082】 實施例41，針對Sn-2質量%Zn的焊球，將各焊球依200°C施行90

分鐘的加熱處理。根據實施例41，選定黃色色度4.48的焊球時，氧化膜厚成為5.5nm，焊球表面的Zn濃度成為1.286質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例3之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0083】 實施例42，針對Sn-2質量%Zn的焊球，將各焊球依200°C施行120分鐘的加熱處理。根據實施例42，選定黃色色度4.42的焊球時，氧化膜厚成為5.7nm，焊球表面的Zn濃度成為1.523質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例3之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0084】 實施例43，針對Sn-2質量%Zn的焊球，將各焊球依200°C施行300分鐘的加熱處理。根據實施例43，選定黃色色度4.79的焊球時，氧化膜厚成為5.9nm，焊球表面的Zn濃度成為1.855質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例3之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0085】 實施例44，針對Sn-2質量%Zn的焊球，將各焊球依200°C施行1800分鐘的加熱處理。根據實施例44，選定黃色色度6.33的焊球時，氧化膜厚成為9.9nm，焊球表面的Zn濃度成為2.199質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例3之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0086】 實施例45，針對Sn-2質量%Zn的焊球，將各焊球依200°C施行2880分鐘的加熱處理。根據實施例45，選定黃色色度7.33的焊球時，氧化膜厚成為10.7nm，焊球表面的Zn濃度成為2.217質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例3之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0087】 表4所示係合金組成為Sn-2.2質量%Zn的各測定結果及評價結果。

【0088】 [表4]

No.	老化條件 溫度/小時	合金組成	氧化膜厚(nm)	黃色色度(b*)	半定量分析Zn (質量%)	IMC層是否較薄於 比較例
實施例46	常溫/3天	Sn-2.2Zn	1.8	2.73	0.651	○
實施例47	常溫/7天	Sn-2.2Zn	2.5	3.03	0.673	○
實施例48	200°C/0.5min	Sn-2.2Zn	2.5	3.21	0.705	○
實施例49	200°C/1min	Sn-2.2Zn	2.5	3.68	0.710	○
實施例50	200°C/1.5min	Sn-2.2Zn	2.5	3.42	0.733	○
實施例51	200°C/2min	Sn-2.2Zn	2.6	3.55	0.762	○
實施例52	200°C/5min	Sn-2.2Zn	2.9	3.74	1.114	○
實施例53	200°C/10min	Sn-2.2Zn	3.2	3.77	1.132	○
實施例54	200°C/30min	Sn-2.2Zn	4.1	4.12	1.227	○
實施例55	200°C/60min	Sn-2.2Zn	5.2	4.28	1.286	○
實施例56	200°C/90min	Sn-2.2Zn	5.5	4.30	1.358	○
實施例57	200°C/120min	Sn-2.2Zn	5.7	4.51	1.649	○
實施例58	200°C/300min	Sn-2.2Zn	5.8	4.69	1.863	○
實施例59	200°C/1800min	Sn-2.2Zn	10.1	6.28	2.216	○
實施例60	200°C/2880min	Sn-2.2Zn	10.6	7.40	2.284	○
比較例4	0	Sn-2.2Zn	0.9	2.53	0.509	—

【0089】 比較例4係使用未施行老化處理狀態的Sn-2.2質量%Zn。比較例4中，選定黃色色度2.53的焊球時，氧化膜厚成為0.9nm，焊球表面的Zn濃度成為0.509質量%。另外，表4中，因為比較例4進行接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層之合計厚度評價成為基準，因而非記為「×」而是依「—」表示。

【0090】 實施例46，針對Sn-2.2質量%Zn的焊球，在20°C~30°C常溫下持續暴露於大氣中3天而施行老化處理。根據實施例46，選定黃色色度2.73的焊球



時，氧化膜厚成為1.8nm，焊球表面的Zn濃度成為0.651質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例4之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0091】 實施例47，針對Sn-2.2質量%Zn的焊球，將各焊球在20°C~30°C常溫下，於大氣中持續暴露7天而施行老化處理。根據實施例47，選定黃色色度3.03的焊球時，氧化膜厚成為2.5nm，焊球表面的Zn濃度成為0.673質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例4之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0092】 實施例48，針對Sn-2.2質量%Zn的焊球，將各焊球依200°C施行0.5分鐘的加熱處理。根據實施例48，選定黃色色度3.21的焊球時，氧化膜厚成為2.5nm，焊球表面的Zn濃度成為0.705質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例4之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0093】 實施例49，針對Sn-2.2質量%Zn的焊球，將各焊球依200°C施行1分鐘的加熱處理。根據實施例49，選定黃色色度3.68的焊球時，氧化膜厚成為2.5nm，焊球表面的Zn濃度成為0.710質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例4之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0094】 實施例50，針對Sn-2.2質量%Zn的焊球，將各焊球依200°C施行1.5分鐘的加熱處理。根據實施例50，選定黃色色度3.42的焊球時，氧化膜厚成為2.5nm，焊球表面的Zn濃度成為0.733質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例4之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0095】 實施例51，針對Sn-2.2質量%Zn的焊球，將各焊球依200°C施行2

分鐘的加熱處理。根據實施例51，選定黃色色度3.55的焊球時，氧化膜厚成為2.6nm，焊球表面的Zn濃度成為0.762質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例4之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0096】 實施例52，針對Sn-2.2質量%Zn的焊球，將各焊球依200°C施行5分鐘的加熱處理。根據實施例52，選定黃色色度3.74的焊球時，氧化膜厚成為2.9nm，焊球表面的Zn濃度成為1.114質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例4之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0097】 實施例53，針對Sn-2.2質量%Zn的焊球，將各焊球依200°C施行10分鐘的加熱處理。根據實施例53，選定黃色色度3.77的焊球時，氧化膜厚成為3.2nm，焊球表面的Zn濃度成為1.132質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例4之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0098】 實施例54，針對Sn-2.2質量%Zn的焊球，將各焊球依200°C施行30分鐘的加熱處理。根據實施例54，選定黃色色度4.12的焊球時，氧化膜厚成為4.1nm，焊球表面的Zn濃度成為1.227質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例4之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0099】 實施例55，針對Sn-2.2質量%Zn的焊球，將各焊球依200°C施行60分鐘的加熱處理。根據實施例55，選定黃色色度4.28的焊球時，氧化膜厚成為5.2nm，焊球表面的Zn濃度成為1.286質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例4之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0100】 實施例56，針對Sn-2.2質量%Zn的焊球，將各焊球依200°C施行90分鐘的加熱處理。根據實施例56，選定黃色色度4.30的焊球時，氧化膜厚成為5.5nm，焊球表面的Zn濃度成為1.358質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例4之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0101】 實施例57，針對Sn-2.2質量%Zn的焊球，將各焊球依200°C施行120分鐘的加熱處理。根據實施例57，選定黃色色度4.51的焊球時，氧化膜厚成為5.7nm，焊球表面的Zn濃度成為1.649質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例4之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0102】 實施例58，針對Sn-2.2質量%Zn的焊球，將各焊球依200°C施行300分鐘的加熱處理。根據實施例58，選定黃色色度4.69的焊球時，氧化膜厚成為5.8nm，焊球表面的Zn濃度成為1.863質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例4之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0103】 實施例59，針對Sn-2.2質量%Zn的焊球，將各焊球依200°C施行1800分鐘的加熱處理。根據實施例59，選定黃色色度6.28的焊球時，氧化膜厚成為10.1nm，焊球表面的Zn濃度成為2.216質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例4之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0104】 實施例60，針對Sn-2.2質量%Zn的焊球，將各焊球依200°C施行2880分鐘的加熱處理。根據實施例60，選定黃色色度7.40的焊球時，氧化膜厚成為10.6nm，焊球表面的Zn濃度成為2.284質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例4之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與

Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0105】 表5所示係合金組成爲Sn-0.6質量%Zn-1.0質量%Ag-0.5質量%Cu的各測定結果及評價結果。

【0106】 [表5]

No.	老化條件		氧化膜厚 (nm)	黃色色度 (b*)	半定量分析Zn (質量%)	與比較例的IMC比較
實施例61	常溫	7天	2.3	2.76	0.652	○
實施例62	200°C	5min	2.7	3.53	0.619	○
實施例63	200°C	10min	3.1	3.59	0.745	○
實施例64	200°C	60min	4.8	4.20	1.211	○
比較例5	0	0	0.8	2.43	0.428	—

【0107】 比較例5係使用未施行老化處理狀態的Sn-0.6質量%Zn-1.0質量%Ag-0.5質量%Cu。比較例5中，選定黃色色度2.43的焊球時，氧化膜厚成爲0.8nm，焊球表面的Zn濃度成爲0.428質量%。另外，表5中，因爲比較例5進行接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層之合計厚度評價成爲基準，因而非記爲「×」而是依「—」表示。

【0108】 實施例61，針對Sn-0.6質量%Zn-1.0質量%Ag-0.5質量%Cu的焊球，在20°C~30°C常溫下持續暴露於大氣中7天而施行老化處理。根據實施例61，選定黃色色度2.76的焊球時，氧化膜厚成爲2.3nm，焊球表面的Zn濃度成爲0.652質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例5之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0109】 實施例62，針對Sn-0.6質量%Zn-1.0質量%Ag-0.5質量%Cu的焊球，在200°C下持續暴露於大氣中5分鐘而施行老化處理。根據實施例62，選定黃色色度3.53的焊球時，氧化膜厚成爲2.7nm，焊球表面的Zn濃度成爲0.619質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例5之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與

Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0110】 實施例63，針對Sn-0.6質量%Zn-1.0質量%Ag-0.5質量%Cu的焊球，在200°C下持續暴露於大氣中10分鐘而施行老化處理。根據實施例63，選定黃色色度3.59的焊球時，氧化膜厚成為3.1nm，焊球表面的Zn濃度成為0.745質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例5之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0111】 實施例64，針對Sn-0.6質量%Zn-1.0質量%Ag-0.5質量%Cu的焊球，在200°C下持續暴露於大氣中60分鐘而施行老化處理。根據實施例64，選定黃色色度4.20的焊球時，氧化膜厚成為4.8nm，焊球表面的Zn濃度成為1.211質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例5之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0112】 表6所示係合金組成爲Sn-0.6質量%Zn-0.5質量%Cu的各測定結果及評價結果。

【0113】 [表6]

No.	老化條件		氧化膜厚 (nm)	黃色色度 (b*)	半定量分析Zn (質量%)	與比較例的IMC比較
實施例65	常溫	7天	2.5	2.97	0.661	○
實施例66	200°C	5min	2.8	3.72	0.640	○
實施例67	200°C	10min	3.3	3.78	0.794	○
實施例68	200°C	60min	5.9	4.57	1.237	○
比較例6	0	0	0.7	2.56	0.467	—

【0114】 比較例6係使用未施行老化處理狀態的Sn-0.6質量%Zn-0.5質量%Cu。比較例6中，選定黃色色度2.56的焊球時，氧化膜厚成為0.7nm，焊球表面的Zn濃度成為0.467質量%。另外，表6中，因為比較例6進行接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層之合計厚度評價成為基準，因而非記為「×」而是依「—」表示。

【0115】 實施例65，針對Sn-0.6質量%Zn-0.5質量%Cu的焊球，在20°C~30°C常溫下持續暴露於大氣中7天而施行老化處理。根據實施例65，選定黃色色度2.97的焊球時，氧化膜厚成為2.5nm，焊球表面的Zn濃度成為0.661質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例6之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0116】 實施例66，針對Sn-0.6質量%Zn-0.5質量%Cu的焊球，在200°C下持續暴露於大氣中5分鐘而施行老化處理。根據實施例66，選定黃色色度3.72的焊球時，氧化膜厚成為2.8nm，焊球表面的Zn濃度成為0.640質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例6之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0117】 實施例67，針對Sn-0.6質量%Zn-0.5質量%Cu的焊球，在200°C下持續暴露於大氣中10分鐘而施行老化處理。根據實施例67，選定黃色色度3.78的焊球時，氧化膜厚成為3.3nm，焊球表面的Zn濃度成為0.794質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例6之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0118】 實施例68，針對Sn-0.6質量%Zn-0.5質量%Cu的焊球，在200°C下持續暴露於大氣中60分鐘而施行老化處理。根據實施例68，選定黃色色度4.57的焊球時，氧化膜厚成為5.9nm，焊球表面的Zn濃度成為1.237質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例6之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0119】 表7所示係合金組成爲Sn-0.6質量%Zn-0.5質量%Bi-0.5質量%Sb-0.001質量%Co的各測定結果及評價結果。

【0120】 [表7]

No.	老化條件		氧化膜厚	黃色色度	半定量分析Zn	與比較例的IMC比較
			(nm)	(b*)	(質量%)	
實施例69	常溫	7天	2.3	2.91	0.675	○
實施例70	200°C	5min	2.8	3.82	0.636	○
實施例71	200°C	10min	3.0	3.90	0.791	○
實施例72	200°C	60min	5.2	4.59	1.257	○
比較例7	0	0	0.8	2.68	0.481	—

【0121】 比較例7係使用未施行老化處理狀態的Sn-0.6質量%Zn-0.5質量%Bi-0.5質量%Sb-0.001質量%Co。比較例7中，選定黃色色度2.68的焊球時，氧化膜厚成為0.8nm，焊球表面的Zn濃度成為0.481質量%。另外，表7中，因為比較例7進行接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層之合計厚度評價成為基準，因而非記為「×」而是依「—」表示。

【0122】 實施例69，針對Sn-0.6質量%Zn-0.5質量%Bi-0.5質量%Sb-0.001質量%Co的焊球，在20°C~30°C常溫下持續暴露於大氣中7天而施行老化處理。根據實施例69，選定黃色色度2.91的焊球時，氧化膜厚成為2.3nm，焊球表面的Zn濃度成為0.675質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例7之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0123】 實施例70，針對Sn-0.6質量%Zn-0.5質量%Bi-0.5質量%Sb-0.001質量%Co的焊球，在200°C下持續暴露於大氣中5分鐘而施行老化處理。根據實施例70，選定黃色色度3.82的焊球時，氧化膜厚成為2.8nm，焊球表面的Zn濃度成為0.636質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例7之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0124】 實施例71，針對Sn-0.6質量%Zn-0.5質量%Bi-0.5質量%Sb-0.001質量%Co的焊球，在200°C下持續暴露於大氣中10分鐘而施行老化處理。根據實

施例71，選定黃色色度3.90的焊球時，氧化膜厚成為3.0nm，焊球表面的Zn濃度成為0.791質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例7之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0125】 實施例72，針對Sn-0.6質量%Zn-0.5質量%Bi-0.5質量%Sb-0.001質量%Co的焊球，在200°C下持續暴露於大氣中60分鐘而施行老化處理。根據實施例72，選定黃色色度4.59的焊球時，氧化膜厚成為5.2nm，焊球表面的Zn濃度成為1.257質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例7之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0126】 表8所示係合金組成爲Sn-0.6質量%Zn-0.5質量%In-0.01質量%Ni-0.01質量%Fe的各測定結果及評價結果。

【0127】 [表8]

No.	老化條件		氧化膜厚 (nm)	黃色色度 (b*)	半定量分析Zn (質量%)	與比較例的IMC比較
實施例73	常溫	7天	2.5	2.75	0.682	○
實施例74	200°C	5min	3.3	3.71	0.633	○
實施例75	200°C	10min	3.9	3.82	0.804	○
實施例76	200°C	60min	6.1	4.78	1.349	○
比較例8	0	0	1.0	2.48	0.508	—

【0128】 比較例8係使用未施行老化處理狀態的Sn-0.6質量%Zn-0.5質量%In-0.01質量%Ni-0.01質量%Fe。比較例8中，選定黃色色度2.48的焊球時，氧化膜厚成為1.0nm，焊球表面的Zn濃度成為0.508質量%。另外，表8中，因為比較例8進行接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層之合計厚度評價成為基準，因而非記為「×」而是依「—」表示。

【0129】 實施例73，針對Sn-0.6質量%Zn-0.5質量%In-0.01質量%Ni-0.01質量%Fe的焊球，在20°C~30°C常溫下持續暴露於大氣中7天而施行老化處理。根



據實施例73，選定黃色色度2.75的焊球時，氧化膜厚成為2.5nm，焊球表面的Zn濃度成為0.682質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例8之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0130】 實施例74，針對Sn-0.6質量%Zn-0.5質量%In-0.01質量%Ni-0.01質量%Fe的焊球，在200°C下持續暴露於大氣中5分鐘而施行老化處理。根據實施例74，選定黃色色度3.71的焊球時，氧化膜厚成為3.3nm，焊球表面的Zn濃度成為0.633質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例8之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0131】 實施例75，針對Sn-0.6質量%Zn-0.5質量%In-0.01質量%Ni-0.01質量%Fe的焊球，在200°C下持續暴露於大氣中10分鐘而施行老化處理。根據實施例75，選定黃色色度3.82的焊球時，氧化膜厚成為3.9nm，焊球表面的Zn濃度成為0.804質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例8之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0132】 實施例76，針對Sn-0.6質量%Zn-0.5質量%In-0.01質量%Ni-0.01質量%Fe的焊球，在200°C下持續暴露於大氣中60分鐘而施行老化處理。根據實施例76，選定黃色色度4.78的焊球時，氧化膜厚成為6.1nm，焊球表面的Zn濃度成為1.349質量%。又，相較於未施行老化處理的比較例8之焊球下，接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層變薄，確認到Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層的成长已受抑制。

【0133】 表9所示係合金組成爲Sn-0.0001質量%Zn的各測定結果及評價結果。

【0134】 [表9]

No.	老化條件 溫度/小時	合金組成	氧化膜厚(nm)	黃色色度(b*)	半定量分析Zn (質量%)	IMC層是否較薄 於比較例
比較例9	常溫/3天	Sn-0.0001Zn	1.0	3.36	0.000	×
比較例10	常溫/7天	Sn-0.0001Zn	1.2	3.36	0.000	×
比較例11	200°C/0.5min	Sn-0.0001Zn	1.2	3.37	0.000	×
比較例12	200°C/1min	Sn-0.0001Zn	1.4	3.37	0.000	×
比較例13	200°C/1.5min	Sn-0.0001Zn	1.6	3.41	0.000	×
比較例14	200°C/2min	Sn-0.0001Zn	1.8	3.43	0.000	×
比較例15	200°C/5min	Sn-0.0001Zn	2.2	3.44	0.000	×
比較例16	200°C/10min	Sn-0.0001Zn	2.3	3.92	0.000	×
比較例17	200°C/30min	Sn-0.0001Zn	3.5	5.34	0.000	×
比較例18	200°C/60min	Sn-0.0001Zn	12.5	15.23	0.000	×
比較例19	200°C/90min	Sn-0.0001Zn	14.0	19.04	0.000	×
比較例20	200°C/120min	Sn-0.0001Zn	17.3	22.07	0.000	×
比較例21	0	Sn-0.0001Zn	0.7	3.34	0.000	—

【0135】 比較例21係使用未施行老化處理狀態的Sn-0.0001質量%Zn。比較例21中，選定黃色色度3.34的焊球時，氧化膜厚成為0.7nm。另一方面，因為在焊球中僅極微量添加Zn，因而焊球表面的Zn濃度成為0.000質量%，確認到在接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層成長並未受抑制。因為Zn的含量極微量，因而沒有出現Cu-Zn(-Sn)層。另外，表5中，因為比較例21進行接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層之合計厚度評價成為基準，因而非記為「×」而是依「—」表示。

【0136】 比較例9~20，配合老化處理的條件在焊球表面上形成既定膜厚的氧化膜，並測定配合氧化膜厚的黃色色度。如比較例18~20，若老化處理時間達60分鐘以上，則氧化膜厚明顯增厚，確認到隨氧化膜厚的增加，黃色色度亦隨之提高。另一方面，因為在焊球中僅極微量添加Zn，因而比較例9~20的焊球表面的Zn濃度均成為0.000質量%，與比較例21同樣地確認到在接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層成長並未受抑制。

【0137】 表10所示係合金組成為Sn-0.7質量%Cu的各測定結果及評價結果。

【0138】 [表10]

No.	老化條件 溫度/小時	合金組成	氧化膜厚(nm)	黃色色度(b*)	半定量分析Zn (質量%)	IMC層是否較薄 於比較例
比較例22	常溫/3天	Sn-0.7Cu	0.9	3.71	0.000	×
比較例23	常溫/7天	Sn-0.7Cu	1.2	3.71	0.000	×
比較例24	200°C/0.5min	Sn-0.7Cu	1.2	3.70	0.000	×
比較例25	200°C/1min	Sn-0.7Cu	1.4	3.71	0.000	×
比較例26	200°C/1.5min	Sn-0.7Cu	1.5	3.76	0.000	×
比較例27	200°C/2min	Sn-0.7Cu	1.8	3.69	0.000	×
比較例28	200°C/5min	Sn-0.7Cu	2.0	3.70	0.000	×
比較例29	200°C/10min	Sn-0.7Cu	2.1	3.83	0.000	×
比較例30	200°C/30min	Sn-0.7Cu	3.3	5.27	0.000	×
比較例31	200°C/60min	Sn-0.7Cu	12.3	15.00	0.000	×
比較例32	200°C/90min	Sn-0.7Cu	13.8	18.88	0.000	×
比較例33	200°C/120min	Sn-0.7Cu	17.1	21.54	0.000	×
比較例34	0	Sn-0.7Cu	0.7	3.72	0.000	—

【0139】 比較例34係使用未施行老化處理狀態的Sn-0.7質量%Cu。比較例34中，選定黃色色度3.72的焊球時，氧化膜厚成為0.7nm。另一方面，因為焊球中完全沒有添加Zn，因而焊球表面的Zn濃度成為0.000質量%，確認到接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層成長並未受抑制。因為沒有含Zn，因而沒有出現Cu-Zn(-Sn)層。另外，表10中，因為比較例34進行接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層之合計厚度評價成為基準，因而非記為「×」而是依「—」表示。

【0140】 比較例22~33係配合老化處理的條件，在焊球表面上形成既定膜厚的氧化膜，並測定配合氧化膜厚的黃色色度。如比較例31~33，若老化處理時間達60分鐘以上，則氧化膜厚明顯增厚，確認到隨氧化膜厚的增加，黃色色度

亦隨之提高。另一方面，因為焊球中完全沒有添加Zn，因而比較例22~33的焊球表面之Zn濃度均為0.000質量%，與比較例34同樣，確認到接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層成長並未受抑制。

【0141】 由以上結果確認到Zn含量0.2~2.2質量%、球徑120μm以下的焊球時，藉由利用老化處理製作黃色色度2.70以上且9.52以下、氧化膜厚1.5nm以上且10.7nm以下的焊球，則焊球表面的Zn便濃化。由此可確認到在焊球表面所形成含有氧化Zn(ZnO)的氧化膜，便具有保護膜的機能，相較於未施行老化處理的一般焊球，可抑制在含有氧化Zn(ZnO)的氧化膜上成長新的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層。

【0142】 其次，針對實施例31及比較例3中，使用使用經施行老化處理的Sn-2.0質量%Zn焊球施行焊接時，焊球與電極的接合界面使用SEM影像進行說明。

【0143】 圖1A所示係實施例31的SEM影像，圖1B係比較例3的SEM影像。

【0144】 若就焊球與電極接合界面處的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層成長進行比較，因為實施例31與比較例3的Zn含量為2.0質量%的較高值，因而均有形成Cu-Zn(-Sn)層。圖1A所示實施例31的Cu-Zn(-Sn)層厚度成為1.34μm，圖1B所示比較例3的Cu-Zn(-Sn)層厚度成為1.75μm。藉此可確認到使用有施行老化處理的實施例31之焊球時，比較能抑制Cu-Zn(-Sn)層的成長。

【0145】 由以上得知，氧化膜厚在1.5nm以上且10.7nm以下範圍內、黃色色度2.70以上且9.52以下、球徑0.1~120μm的焊球，即便設為Zn含有0.2~2.2質量%的組成時，藉由表面的Zn濃化，仍可更有效地抑制接合時的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層成長。另外，圖1A及圖1B中，雖僅記載Sn-2.0質量%Zn組成的焊球比較照片，但相關依照有無施行老化處理所造成的Cu<sub>3</sub>Sn層與Cu-Zn(-Sn)層成長行為，從表1所記載的其他實施例1~30、32~60組成，可確認到與Sn-2.0質量%Zn

組成同樣的傾向。

【0146】 其次，針對經施行老化處理的Sn-0.2質量%Zn、Sn-0.6質量%Zn、Sn-2.0質量%Zn、Sn-2.2質量%Zn之焊球，分別測定使Zn純度變化時的 $\alpha$ 線量。

【0147】 ·  $\alpha$ 線量之測定

焊球的 $\alpha$ 線量係使用流氣正比計數管的 $\alpha$ 線測定裝置進行測定。測定樣品係在300mm×300mm平面淺底容器中填鋪焊球直到沒有看到容器底部為止。將該測定樣品放入 $\alpha$ 線測定裝置內，在PR-10氣體流動中放置24小時後，測定 $\alpha$ 線量。又，測定時所使用的PR-10氣體(氬90%-甲烷10%)，係PR-10氣體填充於氣體鋼瓶中之後經3週以上者。使用經3週以上鋼瓶的理由係為使不致因進入氣體鋼瓶的空氣中之氬產生 $\alpha$ 線，根據JEDEC(Joint Electron Device Engineering Council)所規定的JEDEC STANDARD-Alpha Radiation Measurement in Electronic Materials JESD221。

【0148】 表11所示係焊球的Sn純度及Zn純度、與 $\alpha$ 線量的關係。另外，表7中，Sn與Zn的純度係將99.9質量%設為3N、99.999質量%設為5N。

【0149】 [表11]

No.	組成	Sn純度	Zn純度	$\alpha$ 線量 cph/cm <sup>2</sup>
實施例77	Sn-0.2Zn	5N	5N	<0.0010
實施例78	Sn-0.6Zn	5N	5N	<0.0010
實施例79	Sn-2.0Zn	5N	5N	<0.0010
實施例80	Sn-2.2Zn	5N	5N	<0.0010
比較例35	Sn-0.2Zn	5N	3N	>1
比較例36	Sn-0.6Zn	5N	3N	>1
比較例37	Sn-2.0Zn	5N	3N	>1
比較例38	Sn-2.2Zn	5N	3N	>1

【0150】 如表11中的實施例77~80所示，Sn純度使用5N、Zn純度使用5N

時， $\alpha$ 線量在 $0.0010\text{cph}/\text{cm}^2$ 以下，低於所要求的 $0.0200\text{cph}/\text{cm}^2$ 。另一方面，如比較例35~38所示，Sn純度使用5N、Zn純度使用3N時， $\alpha$ 線量超過1，無法滿足所要求的 $0.0200\text{cph}/\text{cm}^2$ 條件。藉此可確認到選定使用Sn純度5N、Zn純度5N的焊球時，能滿足 $\alpha$ 線量的條件。另外，即便製作除Sn與Zn之外尚添加Ag、Cu、Bi、In、Sb、Ni、Co、Fe、Ge、P的焊球時，若使用純度高、 $\alpha$ 線量 $0.0200\text{cph}/\text{cm}^2$ 以下的各元素，則焊球的 $\alpha$ 線量仍在 $0.0200\text{cph}/\text{cm}^2$ 以下。

**【0151】** 另外，本發明的技術範圍並不僅侷限於上述實施形態，涵蓋在不致脫逸本發明主旨範疇內，對上述實施形態追加各種變化的態樣。

#### **【符號說明】**

無。

## 【發明申請專利範圍】

【第1項】一種焊球，係由Zn：0.2~2.2質量%、其餘為Sn構成，且球徑0.1~120 $\mu\text{m}$ ，

$L^*a^*b^*$ 表色系的黃色色度( $b^*$ )係2.70以上且9.52以下，表面的氧化膜厚係1.5nm以上且10.7nm以下。

【第2項】如申請專利範圍第1項之焊球，其中，添加：

Ag：0~4質量%、

Cu：0~1.0質量%、

從Bi、In、Sb群組中選擇合計0~3質量%、以及

從Ni、Co、Fe、Ge、P群組中選擇合計0~0.1質量%

中之至少1種以上的元素。

【第3項】如申請專利範圍第1項之焊球，其中， $\alpha$ 線量係0.0200cph/cm<sup>2</sup>以下。

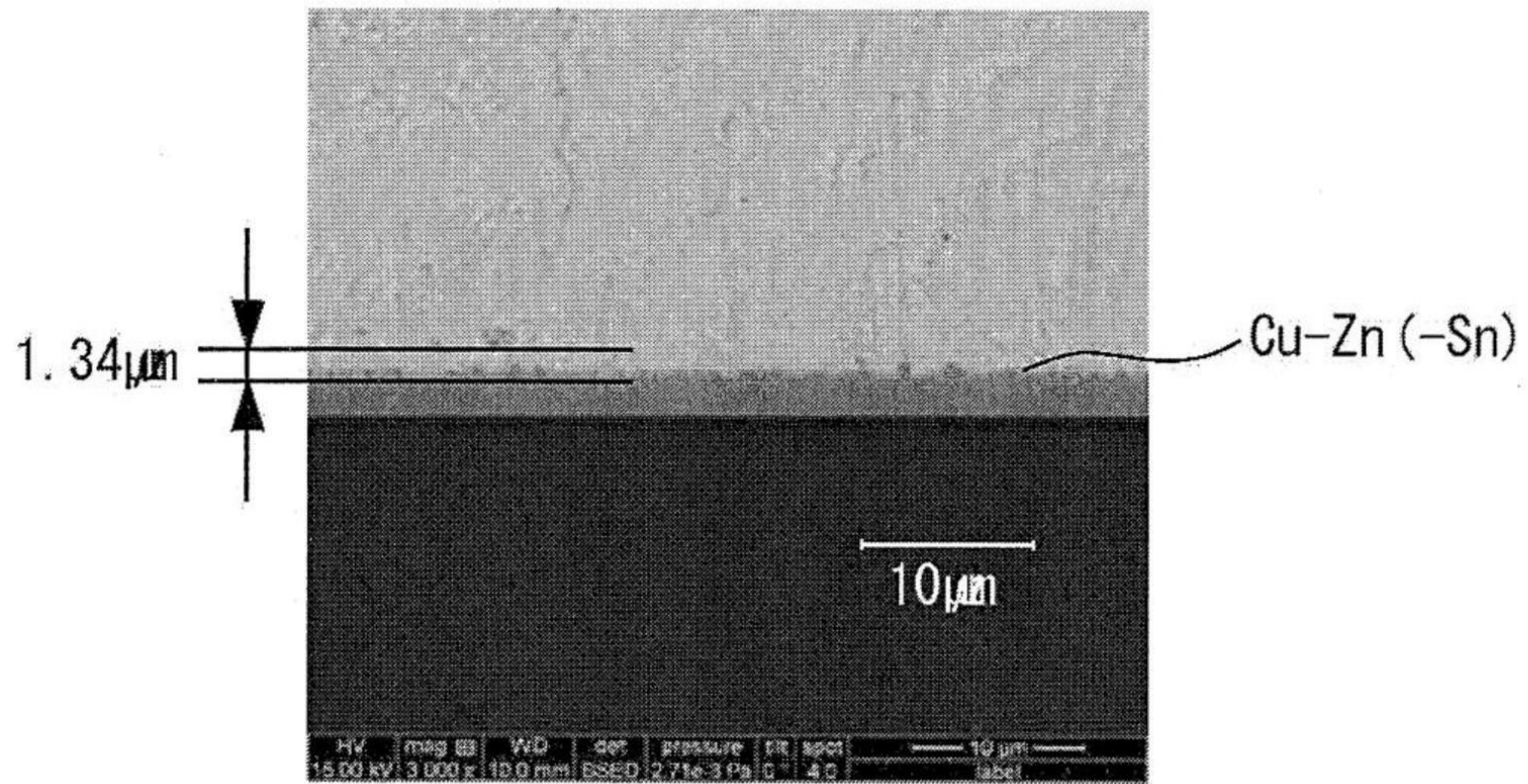
【第4項】如申請專利範圍第2項之焊球，其中， $\alpha$ 線量係0.0200cph/cm<sup>2</sup>以下。

【第5項】一種焊料接頭，係使用申請專利範圍第1至4項中任一項之焊球。

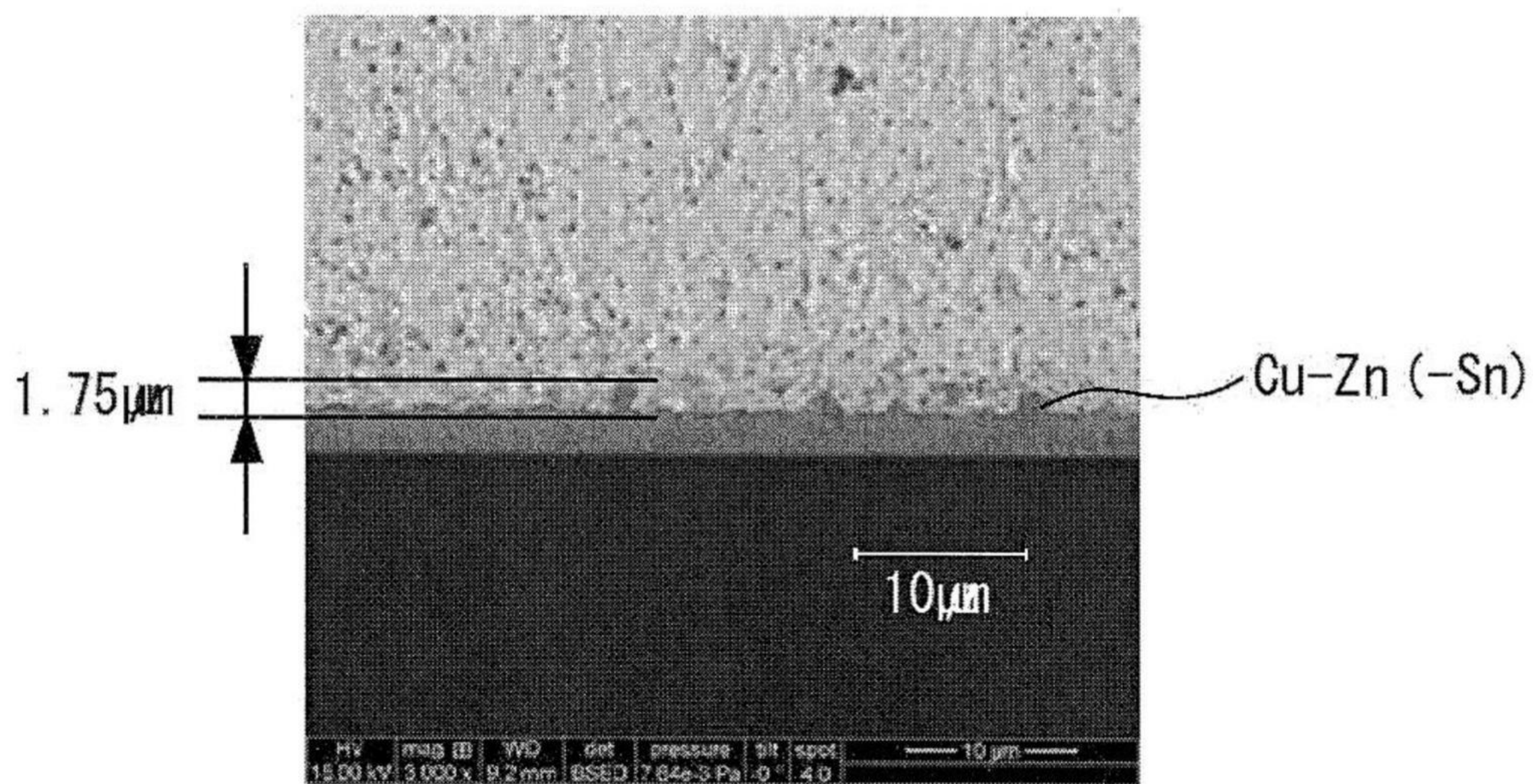
【第6項】一種接合方法，係包括有：將申請專利範圍第1至4項中任一項之複數焊球，配置於電極上的步驟；以及

將上述電極上所配置的上述複數焊球，使用有機酸氣體進行熔融的步驟。

【發明圖式】



【圖1A】



【圖1B】