



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115485098 B

(45) 授权公告日 2023. 10. 03

(21) 申请号 202180031947.7
 (22) 申请日 2021.04.29
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 115485098 A
 (43) 申请公布日 2022.12.16
 (30) 优先权数据
 2020-080471 2020.04.30 JP
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2022.10.28
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/JP2021/017132 2021.04.29
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02021/221145 JA 2021.11.04
 (73) 专利权人 千住金属工业株式会社
 地址 日本东京都
 (72) 发明人 斋藤岳 须藤皓纪 须佐舞
 (74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
 务所(普通合伙) 11277
 专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.
 B23K 35/26 (2006.01)
 G22C 13/00 (2006.01)
 H05K 3/34 (2006.01)
 (56) 对比文件
 JP 2007105750 A, 2007.04.26
 CN 101342642 A, 2009.01.14
 CN 101384395 A, 2009.03.11
 CN 108290249 A, 2018.07.17
 JP 2000343273 A, 2000.12.12
 JP 2002020807 A, 2002.01.23
 JP 2005103645 A, 2005.04.21
 JP 2009151898 A, 2009.07.09
 JP 2010120030 A, 2010.06.03
 JP 2014217888 A, 2014.11.20
 JP 6579253 B1, 2019.09.25
 JP H0328996 B2, 1991.04.22
 WO 2007004394 A1, 2007.01.11

审查员 刘迪

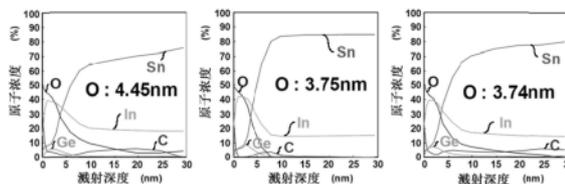
权利要求书1页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

无铅且无锡的软钎料合金、焊料球、球栅阵列和钎焊接头

(57) 摘要

提供一种为中低温熔点且高温下长时间保持后也确保钎焊性的无铅且无锡的软钎料合金、焊料球、球栅阵列和钎焊接头。无铅且无锡的软钎料合金具有如下合金组成:以质量%计为12~23%的In、0.001~0.08%的Ge,余量由Sn和不可避免的杂质组成。优选合金组成的In以质量%计为16~21%,合金组成的Ge以质量%计为0.005~0.01%,合金组成的Ge以质量%计为0.005~0.009%,属于不可避免的杂质的U和Th分别为5质量ppb以下,属于不可避免的杂质的As和Pb分别为5质量ppm以下。



1. 一种无铅且无铟的软钎料合金,其以质量%计为:16~23%的In、0.001~0.08%的Ge、余量为Sn和不可避免的杂质。
2. 根据权利要求1所述的无铅且无铟的软钎料合金,其中,所述合金组成的In含量以质量%计为16~20%。
3. 根据权利要求1或2所述的无铅且无铟的软钎料合金,其中,所述合金组成的Ge含量以质量%计为0.005~0.01%。
4. 根据权利要求1或2所述的无铅且无铟的软钎料合金,其中,所述合金组成的Ge含量以质量%计为0.005~0.009%。
5. 根据权利要求1或2所述的无铅且无铟的软钎料合金,其中,属于所述不可避免的杂质的U和Th分别为5质量ppb以下,属于所述不可避免的杂质的As和Pb分别为5质量ppm以下。
6. 一种无铅且无铟的软钎料合金,其以质量%计为:16~23%的In;0.001~0.08%的Ge;3.5%以下的Ag、0.05%以下的Ni和0.02%以下的Co中的至少1种;以及余量为Sn和不可避免的杂质。
7. 根据权利要求3所述的无铅且无铟的软钎料合金,其中,属于所述不可避免的杂质的U和Th分别为5质量ppb以下,属于所述不可避免的杂质的As和Pb分别为5质量ppm以下。
8. 根据权利要求4所述的无铅且无铟的软钎料合金,其中,属于所述不可避免的杂质的U和Th分别为5质量ppb以下,属于所述不可避免的杂质的As和Pb分别为5质量ppm以下。
9. 根据权利要求6所述的无铅且无铟的软钎料合金,其中,所述合金组成的In含量以质量%计为16~20%。
10. 根据权利要求6或9所述的无铅且无铟的软钎料合金,其中,所述合金组成的Ge含量以质量%计为0.005~0.01%。
11. 根据权利要求6或9所述的无铅且无铟的软钎料合金,其中,所述合金组成的Ge含量以质量%计为0.005~0.009%。
12. 根据权利要求6或9所述的无铅且无铟的软钎料合金,其中,属于所述不可避免的杂质的U和Th分别为5质量ppb以下,属于所述不可避免的杂质的As和Pb分别为5质量ppm以下。
13. 根据权利要求10所述的无铅且无铟的软钎料合金,其中,属于所述不可避免的杂质的U和Th分别为5质量ppb以下,属于所述不可避免的杂质的As和Pb分别为5质量ppm以下。
14. 根据权利要求11所述的无铅且无铟的软钎料合金,其中,属于所述不可避免的杂质的U和Th分别为5质量ppb以下,属于所述不可避免的杂质的As和Pb分别为5质量ppm以下。
15. 一种焊料球,其由权利要求1~14中任一项所述的无铅且无铟的软钎料合金形成。
16. 根据权利要求15所述的焊料球,其平均粒径为1~1000 μm 。
17. 根据权利要求15所述的焊料球,其平均粒径为1~100 μm 。
18. 根据权利要求15所述的焊料球,其球形度为0.95以上。
19. 根据权利要求15所述的焊料球,其球形度为0.99以上。
20. 一种球栅阵列,其是使用权利要求15所述的焊料球形成的。
21. 一种钎焊接头,其由权利要求1~14中任一项所述的无铅且无铟的软钎料合金形成。

无铅且无铋的软钎料合金、焊料球、球栅阵列和钎焊接头

技术领域

[0001] 本发明涉及无铅且无铋的软钎料合金、焊料球、球栅阵列和钎焊接头。

背景技术

[0002] 近年来,CPU(Central Processing Unit)等电子设备要求小型化。由于电子设备小型化时,软钎焊时的热负荷大,因此期望在低温下软钎焊。软钎焊温度如果是低温,则能够制造可靠性高的电路板。为了在低温下进行软钎焊,需要使用低熔点的软钎料合金。

[0003] 作为低熔点的软钎料合金,可列举出例如63Sn-37Pb软钎料合金。63Sn-37Pb软钎料合金的熔点为约183℃。但是,由于担心对环境的不良影响,近年来含Pb的软钎料合金的使用受到管制。

[0004] 作为代替Sn-Pb组成的软钎料合金的低熔点软钎料合金,正如JIS Z 3282(2017)所公开的,可列举出Sn-58Bi软钎料合金、Sn-52In软钎料合金。Sn-58Bi软钎料合金的熔点为约139℃。另外,Sn-52In软钎料合金的熔点为约119℃。尤其是Sn-58Bi软钎料合金作为低成本且具有优异润湿性的低熔点软钎料合金而被广泛使用。

[0005] 另一方面,近年来指出软钎料合金中含有的极微量的杂质元素会因经时变化而释放 α 射线,释放的 α 射线会引起半导体的软错误。为了抑制这种软错误,需要使用杂质少的软钎料合金。但是,Bi包含较多放射性同位素,因此难以获得 α 射线量少的高纯度原材料。因此,对于Sn-Bi组成的低熔点软钎料合金而言,难以抑制 α 射线释放导致的软错误发生。

[0006] 为此,Sn-In组成的低熔点软钎料合金受到研究。以下的专利文献1和专利文献2涉及Sn-In组成的低熔点软钎料合金。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2007-105750号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2006-000909号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 由Sn-In形成的软钎料合金根据In含量,其熔点在约120℃至约230℃变化。其中,理想的是熔点为130℃至210℃的软钎料合金。这是由于该软钎料合金是具有在以往使用的Sn-3Ag-0.5Cu中温软钎料合金的熔点220℃与Sn-52In低温软钎料合金的熔点119℃之间的熔点的、应称作中低温软钎料合金的软钎料合金。由此,在分多阶段进行软钎焊的分步软钎焊中,在进行了使用中温软钎料合金的软钎焊之后,再进行使用中低温软钎料合金的软钎焊时,中温软钎料合金不会再次熔化。而在进行了使用中低温软钎料合金的软钎焊之后,再进行使用低温软钎料合金的软钎焊时,中低温软钎料合金不会再次熔化。另外,分步软钎焊中,有时工艺上在软钎焊前保持在中低温软钎料合金不会熔化的程度的温度域。

[0013] 这样,作为用于分步软钎焊的软钎料合金,要求其熔点在以往的中温软钎料合金

与低温软钎料合金之间,同时高温下长时间保持后也可确保钎焊性。

[0014] 本发明的课题在于提供一种为中低温的熔点且高温下长时间保持后也可确保钎焊性的无铅且无铟的软钎料合金、焊料球、球栅阵列和钎焊接头。

[0015] 用于解决问题的方案

[0016] 本发明人等重新从由Sn和In这两种元素形成的Sn-In系合金出发,开始了研究。该合金在In含量为一定量以上时,会形成基于In和Sn的被称作 γ 相的金属间化合物的相。但是,由于该 γ 相脆弱,存在使软钎料合金的延性下降的风险。于是为了使熔点达到约130℃至约200℃的中低温而将In含量设定为20质量%程度。

[0017] 接着,为了实现高温下长时间保持后能够确保钎焊性,添加了各种元素来尝试改善特性。将添加了各种元素的软钎料合金在高温下长时间保持后,用XPS(X射线光电子能谱:X-ray Photoelectron Spectroscopy)在深度方向上进行分析。其结果,得到了尤其是添加了Ge的软钎料合金的氧化膜薄这一见解。推测这是由于In氧化膜由于Ge的添加而发生无定形化,In氧化膜的晶界消失,由此O的扩散被抑制。

[0018] 基于上述见解得到的本发明如下。

[0019] (1)一种无铅且无铟的软钎料合金,其具有如下合金组成:以质量%计为12~23%的In、0.001~0.08%的Ge,余量由Sn和不可避免的杂质组成。

[0020] (2)根据上述(1)所述的无铅且无铟的软钎料合金,其中,合金组成的In含量以质量%计为16~21%。

[0021] (3)根据上述(1)或上述(2)所述的无铅且无铟的软钎料合金,其中,合金组成的Ge含量以质量%计为0.005~0.01%。

[0022] (4)根据上述(1)或上述(2)所述的无铅且无铟的软钎料合金,其中,合金组成的Ge含量以质量%计为0.005~0.009%。

[0023] (5)根据上述(1)~上述(4)中任一项所述的无铅且无铟的软钎料合金,其中,属于不可避免的杂质的U和Th分别为5质量ppb以下,属于不可避免的杂质的As和Pb分别为5质量ppm以下。

[0024] (6)根据上述(1)~上述(5)中任一项所述的无铅且无铟的软钎料合金,其进一步含有以质量%计为3.5%以下的Ag、0.7%以下的Cu、0.05%以下的Ni和0.02%以下的Co中的至少1种。

[0025] (7)一种焊料球,其由上述(1)~上述(6)中任一项所述的无铅且无铟的软钎料合金形成。

[0026] (8)根据上述(7)所述的焊料球,其平均粒径为1~1000 μm 。

[0027] (9)根据上述(7)所述的焊料球,其平均粒径为1~100 μm 。

[0028] (10)根据上述(7)~上述(9)中任一项所述的焊料球,其球形度为0.95以上。

[0029] (11)根据上述(7)~上述(9)中任一项所述的焊料球,其球形度为0.99以上。

[0030] (12)一种球栅阵列,其是使用上述(7)~上述(11)中任一项所述的焊料球形成。

[0031] (13)一种钎焊接头,其由上述(1)~上述(6)中任一项所述的无铅且无铟的软钎料合金形成。

附图说明

[0032] 图1为Sn-In的相图。

[0033] 图2为用实施例19的软钎料合金制作的焊料球表面的XPS分析图,图2的(a)~图2的(c)分别为不同的焊料球的图。

[0034] 图3为用比较例4的软钎料合金制作的焊料球表面的XPS分析图,图3的(a)~图3的(c)分别为不同的焊料球的图。

具体实施方式

[0035] 以下对本发明进行进一步的详细说明。本说明书中,涉及软钎料合金的合金组成的“%”无特别限定时,指的是“质量%”。涉及软钎料合金的合金组成的“ppm”无特别限定时,指的是“质量ppm”。另外,涉及软钎料合金的合金组成的“ppb”无特别限定时,指的是“质量ppb”。

[0036] 1. 软钎料合金的合金组成

[0037] (1) 12~23%的In

[0038] In具有降低软钎料合金的熔点的性质。图1为示出Sn-In系合金中的In含量与熔点的关系的相图。如图1所示,Sn-In系合金的熔点具有随In含量增加而下降的趋势。

[0039] 其中,In含量大于20%时,固相线温度开始急剧下降。In含量大于25%时,固相线温度下降至约117°C。因此,以In含量大于25%的合金为基础的软钎料合金并不适合作为供中温域下软钎焊用的软钎料合金。在这一点上,如果In含量的上限值为23%左右,则满足固相线温度的条件。因此,In含量的上限为23%以下。从充分满足固相线温度的条件的角度出发,优选的上限为21%以下,更优选的上限为20%以下。

[0040] 另一方面,In含量小于12%时,液相线温度上升,难以获得所期望的熔点。In含量的下限为12%以上,优选为16%以上。

[0041] (2) 0.001~0.08%的Ge

[0042] Ge具有抑制Sn的氧化并改善软钎料合金的润湿性的性质。以往认为P也是起到同样效果的元素,但在本发明中,含有P的组成并未发现效果。对此推测如下。可以认为在高温环境下,因氧的晶界扩散导致氧侵入软钎料合金的内部,从而软钎料合金的表面上形成的氧化膜变厚。因此,由于由晶相构成的以往的氧化膜上存在大量构成氧侵入路径的晶界,所以氧化膜变厚。但是,如果在Sn-In系的软钎料合金中添加Ge,则负的混合热会阻碍晶相的析出,软钎料合金的表面上形成的In的氧化膜发生无定形化,氧扩散用的晶界消失。因此,推测即使在高温下长时间保持后,氧化膜也不会变厚,可维持高钎焊性。因此,本发明人等发现,为了获得所期望的特性,含有Ge是必要的构成。

[0043] Ge含量小于0.001%时,观察不到在高温下长时间保持后氧化膜也保持薄状态的效果。因此,Ge含量的下限为0.001%以上,优选为0.003%以上,更优选为0.004%以上,进一步优选为0.005%以上,更优选为0.007%以上。另一方面,Ge含量过多时,液相线温度上升,难以获得所期望的熔点。另外,焊料球的造粒变得困难。因此,Ge含量的上限为0.08%以下,优选为0.05%以下,更优选为0.01%以下,尤其优选为0.009%以下,最优选为0.008%以下。

[0044] (3) 余量:Sn

[0045] 本发明涉及的软钎料合金的余量为Sn。其中,不排除含有属于不可避免的杂质的元素。作为不可避免的杂质的具体例子,可列举出As、Cd。另外,本发明虽然是无铅且无镉,但并不排除含有不可避免的杂质的形式的Pb、Sb。

[0046] (4) 任选添加元素

[0047] 本发明涉及的软钎料合金以质量%计为12~23%的In、0.001~0.08%的Ge,余量由Sn和不可避免的杂质组成。但是,为了进一步改善软钎料合金的特性,在固相线温度为130℃以上、液相线温度为210℃以下的范围内,可以任选添加Ag、Cu、Ni、Co元素。具体而言,在Ag为3.5%以下、Cu为0.7%以下、Ni为0.05%以下、Co为0.02%以下的范围内,可以任选添加各元素。更优选的是在Ag为3.0%以下、Cu为0.5%以下、Ni为0.03%以下、Co为0.01%以下的范围内,可以任选添加各元素。

[0048] Ag会与In形成 Ag_2In 化合物。如果析出该金属间化合物的相,则能够抑制软钎料合金的变形。Cu会形成 Cu_6Sn_5 化合物。如果析出该金属间化合物,则可以实现软钎料合金的析出强化。Ni会使合金组织微细化。如果合金组织微细化,则软钎料合金的机械特性提高。Co也会使合金组织微细化,有利于软钎料合金的机械特性。各任选的添加元素不仅可以单独添加,在固相线温度为130℃以上、液相线温度为210℃以下的范围内,也可以同时添加Ag、Cu、Ni、Co中的2种以上。

[0049] (5) 属于不可避免的杂质的U和Th的含量:分别为5ppb以下;属于不可避免的杂质的As和Pb的含量:分别为5ppm以下

[0050] 本发明涉及的软钎料合金如上所述不排除含有属于不可避免的杂质的元素。其中,为了抑制 α 射线释放导致的半导体的软错误,优选进一步降低以下元素的含量。具体而言,U和Th含量分别优选为5ppb以下,更优选为2ppb以下。As和Pb含量分别优选为5ppm以下的含量,更优选为2ppm以下,更优选为1ppm以下。

[0051] (6) 熔点

[0052] 本发明涉及的软钎料合金为了适合作为中低温软钎料合金使用,固相线温度优选为130℃以上。固相线温度为130℃以上时,分步软钎焊中使用低温软钎料合金进行软钎焊时,可以抑制已经完成软钎焊的本发明的软钎料合金再次熔化。低温软钎料合金是例如熔点为约119℃的Sn-52In软钎料合金。本发明涉及的软钎料合金的固相线温度优选为150℃以上。本发明涉及的软钎料合金的固相线温度为150℃以上时,也可以使用熔点为约139℃的Sn-58Bi软钎料合金作为分步软钎焊中的低温软钎料合金。本发明涉及的软钎料合金的固相线温度更优选为165℃以上。

[0053] 另外,本发明涉及的软钎料合金为了适合作为中低温软钎料合金使用,液相线温度优选为210℃以下。液相线温度为210℃以下时,分步软钎焊中使用本发明的软钎料合金进行焊接时,可以防止已经完成软钎焊的中温软钎料合金再次熔化。同样地,也可以防止高温软钎料合金再次熔化。中温软钎料合金是指例如熔点为约220℃的Sn-3Ag-0.5Cu软钎料合金。另外,高温软钎料合金是指例如固相线温度为约270℃、液相线温度为约300℃的Sn-90Pb软钎料合金。本发明涉及的软钎料合金的液相线温度优选为200℃以下。

[0054] (7) 氧化膜厚

[0055] 本发明涉及的软钎料合金即使在高温环境下长时间暴露后,也不会形成厚的Sn氧化膜,可保持氧化膜的厚度薄。虽然其原因尚不明确,但如上所述,推测是由于In氧化膜因

Ge而发生无定形化,In氧化膜的晶界消失,由此,O的扩散被抑制。

[0056] 在本发明中,氧化膜厚的测定例如可以通过以下方法进行。准备5.0mm×5.0mm大小的样品(软钎料材料非板状时,为在5.0mm×5.0mm的范围无缝隙地铺满软钎料材料(软钎料粉末、焊料球等)而得到的样品)。该样品中,选定任意的100μm×100μm的区域,一边进行离子溅射,一边对Sn、O、In、C以及其它添加元素的各原子进行XPS分析,得到XPS分析图。一个样品选定一个区域,进行3个样品各1次、总计3次的分析。得到的XPS分析图中,横轴可以设为溅射时间(min)和基于溅射时间用SiO₂标准试样的溅射蚀刻速率计算出的SiO₂换算深度(nm)中的任意一者,纵轴为检测强度(cps)。在之后的有关测定的说明中,XPS分析图中的横轴设为基于溅射时间用SiO₂标准试样的溅射蚀刻速率计算出的SiO₂换算深度(nm)。

[0057] 各样品的XPS分析图中,将O原子的检测强度达到最大的SiO₂换算深度设为Do·max(nm)。并且,在比Do·max深的部分,将O原子的检测强度达到最大检测强度(Do·max的强度)的1/2强度的第一个SiO₂换算深度设为D1(nm)。

[0058] 氧化膜厚(SiO₂换算)优选小于7nm,更优选为6nm以下,最优选为4nm以下。氧化膜厚在上述范围内时,可得到润湿性优异的焊料材料。

[0059] 2. 焊料球、球栅阵列

[0060] 作为本发明涉及的软钎料合金的形态,最适合用作焊料球。焊料球的球形度优选为0.90以上,更优选为0.95以上,最优选为0.99以上。球形度可以通过例如最小二乘中心法(LSC法)、最小区域中心法(MZC法)、最大内切中心法(MIC法)、最小外接中心法(MCC法)等各种方法求出。在本发明中,焊料球的球形度使用CNC图像测定系统(三丰公司制造的ULTRA Quick Vision ULTRA QV350-PRO测定装置)来测定,其采用最小区域中心法(MZC法)。在本发明中,球形度表示与正球形之间的偏差,例如为500个各球的直径除以长径时所计算出的算术平均值,值越接近上限1.00,就表示越接近正球形。

[0061] 本发明涉及的焊料球用于形成球栅阵列(BGA)等半导体封装体的电极、基板的凸块。本发明涉及的焊料球的直径优选在1~1000μm的范围内,更优选为1~100μm。焊料球可以通过常规焊料球的制造方法来制造。本发明中的直径指的是用三丰公司制造的ULTRA Quick Vision ULTRA QV350-PRO测定装置测定的直径。

[0062] 进而,本发明涉及的焊料球的表面可以涂布助焊剂。

[0063] 3. 钎焊接头

[0064] 本发明涉及的钎焊接头适合用于半导体封装体中的IC芯片与其基板(中介层)之间的连接、或半导体封装体与印刷线路板之间的连接。在此,本发明涉及的“钎焊接头”指的是用上述本发明的软钎料合金进行连接的IC芯片与基板的连接部,包括电极的连接部、芯片与基板之间的连接部。

[0065] 4. 其它

[0066] 虽然本发明涉及的软钎料合金适合以焊料球的形态使用,但并不仅限于焊料球的形态。例如,也可以用于线状的软钎料、线状的软钎料中含有助焊剂的松脂芯软钎料、成型软钎料、或将棒软钎料、软钎料粉末与助焊剂混炼而成的焊膏。

[0067] 使用本发明涉及的软钎料合金的接合方法可以用例如回流焊法按照常规方式进行。加热温度可以根据芯片的耐热性、软钎料合金的液相线温度进行适当调整。另外,用本发明涉及的软钎料合金进行接合的情况下,考虑凝固时的冷却速度可以使组织进一步变得

微细。例如以2~3°C/s以上的冷却速度对钎焊接头进行冷却。其它接合条件可以根据软钎料合金的合金组成适当调整。

[0068] 实施例

[0069] 针对表1~表3所示的软钎料合金,对液相线温度、固相线温度、高温长时间保持后的表面氧化膜的厚度进行评价。

[0070] (1)液相线温度和固相线温度

[0071] 固相线温度和液相线温度以与JIS Z 3198-1的测定方法相同的基于DSC (Differential scanning calorimetry)的方法来实施。将固相线温度为150°C以上的样品评价为“◎”,将130°C以上且小于150°C的样品评价为“○”,将低于130°C的样品评价为“×”。具体而言,实施例7为187°C,是“◎”。实施例14为166°C,是“◎”。比较例7为204°C,是“◎”,比较例8为117°C,是“×”。

[0072] 将液相线温度为210°C以下的样品评价为“○”,将高于210°C的样品评价为“×”。将液相线温度为200°C以下的样品评价为“◎”。具体而言,实施例7为203°C,是“○”。实施例14为195°C,是“◎”。比较例7为219°C,是“×”,比较例8为185°C,是“◎”。

[0073] (2)高温长时间保持后的表面氧化膜的厚度

[0074] 由表1~表3所示的软钎料合金制作直径0.6mm的焊料球。在印刷基板上以规定的图案配置Cu电极,对Cu电极的表面进行预助焊处理(OSP:Organic Solderability Preservative)后,以100μm的厚度印刷涂布水溶性助焊剂(千住金属株式会社制造:WF-6400)。并且,在该Cu电极上搭载预先制作的焊料球后,用回流焊法进行焊接,由此得到形成了钎焊接头的试样。

[0075] 将空气气氛的恒温槽加热至125°C,将各试样在恒温槽中放置750小时。加热750小时后,用基于XPS的深度方向分析,对各试样如下评价表面氧化膜的厚度。

[0076] (分析条件)

[0077] •分析装置:PHI Quantera II (ULVAC-PHI(公司)制造)

[0078] •分析条件:X射线源AlK α 射线,X射线枪电压15kV,X射线枪电流值10mA,分析区域100μm×100μm

[0079] •溅射条件:离子种Ar⁺,加速电压1kV,溅射速率1.0nm/min(SiO₂换算)

[0080] (评价步骤)

[0081] 各试样中,一边对钎焊接头的软钎料合金部分进行离子溅射,一边对Sn、Ge、O、In、C以及其它添加元素的各原子进行XPS分析,得到XPS分析图。1个样品选定一个区域,进行3个样品各1次、总计3次的分析。得到的XPS分析图中,横轴可选择溅射时间(min)和基于溅射时间用SiO₂标准试样的溅射蚀刻速率计算出的SiO₂换算深度(nm)中的任意一者,纵轴为检测强度(cps)。在之后的测定中,将XPS分析图中的横轴设为基于溅射时间用SiO₂标准试样的溅射蚀刻速率计算出的SiO₂换算深度(nm)。

[0082] 各样品的XPS分析图中,将O原子的检测强度达到最大的SiO₂换算深度设为Do • max(nm)。并且,在比Do • max深的部分,将O原子的检测强度达到最大检测强度(Do • max的强度)的1/2强度的第一个SiO₂换算深度设为D1(nm)。

[0083] 全部3次的测定中,样品均为D1≤7nm的情况下,将该软钎料合金评价为“○”,将全部3次的测定中只要有1个D1>7nm的样品评价为“×”。

[0084] (3)综合评价

[0085] 综合评价为:上述试验项目中只要存在一个“×”评价项目,就将这种情况评价为“×”,将不存在“×”评价项目的情况评价为“○”,进而,将固相线温度和液相线温度这两个评价项目为“◎”的情况评价为“◎”。

[0086] [表1]

No.	合金组成(质量%)				固相线 温度	液相线 温度	氧化 膜厚	综合 结果
	Sn	In	Ge	其它元素				
实施例1	余量	12	0.003		◎	○	○	○
实施例2	余量	12	0.004		◎	○	○	○
实施例3	余量	12	0.005		◎	○	○	○
实施例4	余量	12	0.008		◎	○	○	○
实施例5	余量	12	0.009		◎	○	○	○
实施例6	余量	12	0.01		◎	○	○	○
实施例7	余量	16	0.003		◎	○	○	○
实施例8	余量	16	0.005		◎	○	○	○
实施例9	余量	16	0.008		◎	○	○	○
实施例10	余量	16	0.009		◎	○	○	○
实施例11	余量	16	0.01		◎	○	○	○
实施例12	余量	20	0.003		◎	◎	○	◎
实施例13	余量	20	0.004		◎	◎	○	◎
实施例14	余量	20	0.005		◎	◎	○	◎
实施例15	余量	20	0.008		◎	◎	○	◎
实施例16	余量	20	0.009		◎	◎	○	◎
实施例17	余量	20	0.01		◎	◎	○	◎
实施例18	余量	20	0.03		◎	◎	○	◎
实施例19	余量	20	0.05		◎	◎	○	◎
实施例20	余量	20	0.08		◎	◎	○	◎
实施例21	余量	21	0.001		○	◎	○	○
实施例22	余量	21	0.003		○	◎	○	○
实施例23	余量	21	0.004		○	◎	○	○
实施例24	余量	21	0.005		○	◎	○	○
实施例25	余量	21	0.008		○	◎	○	○
实施例26	余量	21	0.009		○	◎	○	○
实施例27	余量	21	0.01		○	◎	○	○
实施例28	余量	23	0.001		○	◎	○	○
实施例29	余量	23	0.003		○	◎	○	○
实施例30	余量	23	0.004		○	◎	○	○
实施例31	余量	23	0.005		○	◎	○	○
实施例32	余量	23	0.008		○	◎	○	○
实施例33	余量	23	0.009		○	◎	○	○
实施例34	余量	23	0.01		○	◎	○	○
实施例35	余量	20	0.05	Ag:0.3	◎	◎	○	◎
实施例36	余量	20	0.01	Ag:0.5	◎	◎	○	◎
实施例37	余量	20	0.008	Ag:0.9	◎	◎	○	◎

[0087]

[0088] [表2]

No.	合金组成(质量%)				固相线 温度	液相线 温度	氧化 膜厚	综合 结果
	Sn	In	Ge	其它元素				
实施例 3 8	余量	20	0.005	Ag:1.0	⊗	⊗	○	⊗
实施例 3 9	余量	20	0.004	Ag:3.0	⊗	⊗	○	⊗
实施例 4 0	余量	20	0.004	Ag:3.5	⊗	⊗	○	⊗
实施例 4 1	余量	20	0.01	Cu:0.05	⊗	⊗	○	⊗
实施例 4 2	余量	20	0.05	Cu:0.1	⊗	⊗	○	⊗
实施例 4 3	余量	20	0.008	Cu:0.3	⊗	⊗	○	⊗
实施例 4 4	余量	20	0.008	Cu:0.5	⊗	⊗	○	⊗
实施例 4 5	余量	20	0.008	Cu:0.7	⊗	⊗	○	⊗
实施例 4 6	余量	20	0.008	Ni:0.005	⊗	⊗	○	⊗
实施例 4 7	余量	20	0.008	Ni:0.01	⊗	⊗	○	⊗
实施例 4 8	余量	20	0.008	Ni:0.03	⊗	⊗	○	⊗
实施例 4 9	余量	20	0.008	Ni:0.05	⊗	⊗	○	⊗
实施例 5 0	余量	20	0.008	Co:0.001	⊗	⊗	○	⊗
实施例 5 1	余量	20	0.008	Co:0.005	⊗	⊗	○	⊗
实施例 5 2	余量	20	0.008	Co:0.008	⊗	⊗	○	⊗
实施例 5 3	余量	20	0.008	Co:0.01	⊗	⊗	○	⊗
实施例 5 4	余量	20	0.008	Co:0.02	⊗	⊗	○	⊗
实施例 5 5	余量	20	0.005	Ag:1.0 Cu:0.3	⊗	⊗	○	⊗
实施例 5 6	余量	20	0.005	Ni:0.01 Co:0.005	⊗	⊗	○	⊗
比较例 1	余量	10			⊗	×	×	/
比较例 2	余量	12			⊗	○	×	/
比较例 3	余量	15			⊗	⊗	×	/
比较例 4	余量	20			⊗	⊗	×	×
比较例 5	余量	25			×	⊗	×	×
比较例 6	余量	52			×	⊗	×	×
比较例 7	余量	10	0.005		⊗	×	○	×
比较例 8	余量	25	0.005		×	⊗	○	×
比较例 9	余量	10	0.01		⊗	×	○	×
比较例 10	余量	25	0.01		×	⊗	○	×
比较例 11	余量	20		P:0.005	⊗	⊗	×	/
比较例 12	余量	20		Al:0.005	⊗	⊗	×	×
比较例 13	余量	20		Mg:0.005	⊗	⊗	×	×
比较例 14	余量	20		Cr:0.005	⊗	⊗	×	×
比较例 15	余量	20		Ti:0.005	⊗	⊗	/	×
比较例 16	余量	20		V:0.005	⊗	⊗	×	×
比较例 17	余量	20		Zr:0.005	⊗	⊗	×	×

[0090] [表3]

[0091]

No.	合金组成(质量%)				固相线 温度	液相线 温度	氧化 膜厚	综合 结果
	Sn	In	Ge	其它元素				
比较例18	余量	20		Nb:0.005	◎	◎	/	×
比较例19	余量	20		Si:0.005	◎	◎	/	×
比较例20	余量	20		Ca:0.005	◎	◎	/	×
比较例21	余量	20		Mn:0.005	◎	◎	/	×
比较例22	余量	18	0.1		◎	×	○	×
比较例23	余量	20	0.1		◎	×	○	×
比较例24	余量	22	0.1		○	×	○	×

[0092] 如表中所示,实施例1~56的固相线温度、液相线温度以及高温长时间保持后的氧化膜厚的厚度均为“○”或“◎”的评价,综合评价也是“○”或“◎”。对于实施例1~56,进而不可避免的杂质中的U和Th含量分别为5ppb以下、As和Pb含量为5ppm以下时,能够抑制经时变化后的 α 射线释放。

[0093] 另一方面,比较例1~6由于不含Ge,因此无法抑制高温长时间保持后的氧化膜生长。另外,比较例1、5和6由于In含量过少或过多,导致液相线温度或固相线温度的评价为“×”。比较例7~10虽然含有适量的Ge,可以抑制高温长时间保持的氧化膜生长,但由于In含量过少或过多,导致液相线温度或固相线温度的评价为“×”。

[0094] 比较例11~21由于含有适量的In,因此液相线温度和固相线温度的评价均为“○”或“◎”。但是,由于其不含Ge并添加了其它元素,这些元素无法抑制高温长时间保持的氧化膜生长。比较例22~24由于含有过多的Ge,导致液相线温度的评价为“×”。

[0095] 关于氧化膜的厚度,用XPS图进行说明。图2为用实施例19的软钎料合金制作的焊料球表面的XPS分析图,图2的(a)~图2的(c)分别为不同的焊料球的图。图3为用比较例4的软钎料合金制作的焊料球表面的XPS分析图,图3的(a)~图3的(c)分别为不同的焊料球的图。如图2所示,含有Ge的实施例19中,显示了氧化膜厚平均约 $4.0\mu\text{m}$ 的结果。另一方面,如图3所示,可以看出不含Ge的比较例4中,氧化膜厚约 $17\mu\text{m}$,与实施例19相比形成了4倍以上厚度的氧化膜。

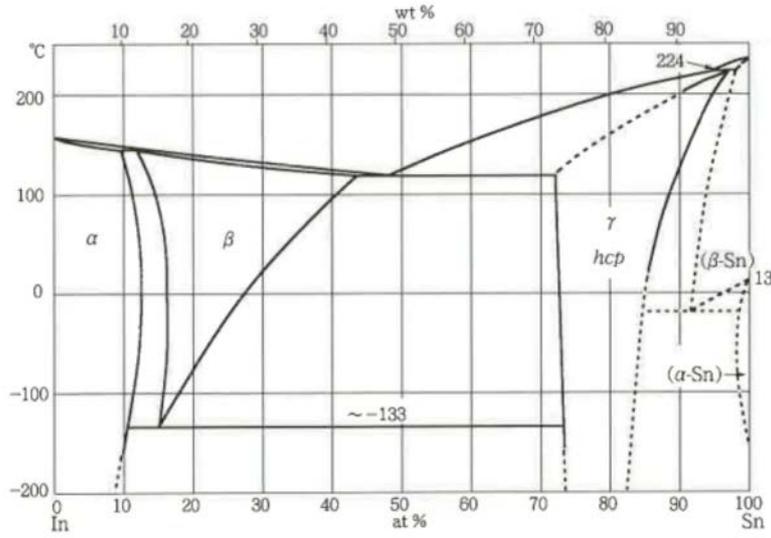


图1

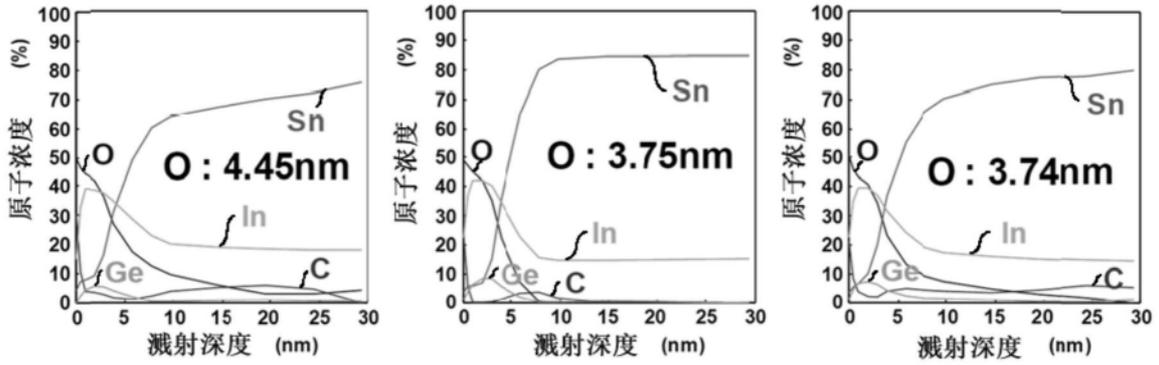


图2

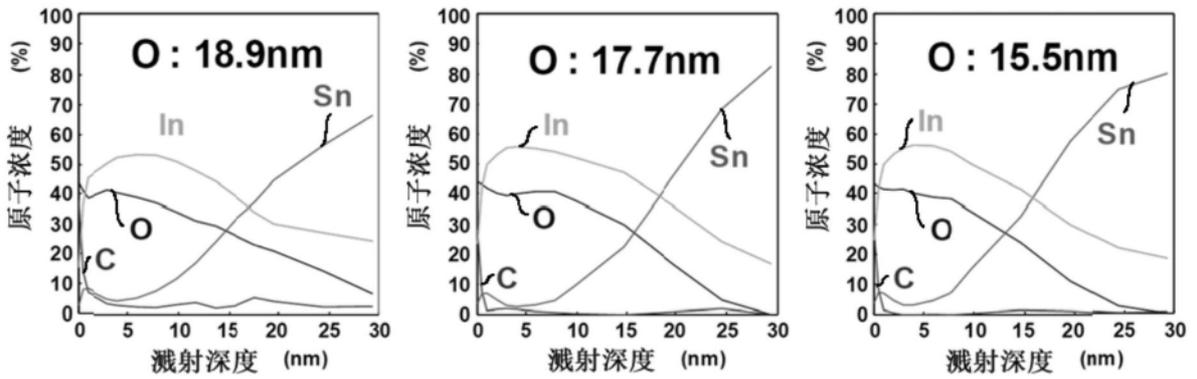


图3