



(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 I593493 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：103107258

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 04 日

(51)Int. Cl. : **B23K1/00 (2006.01)****B23K35/02 (2006.01)****B23K35/22 (2006.01)****B23K35/26 (2006.01)****B23K35/362 (2006.01)****H05K3/34 (2006.01)****B23K101/36 (2006.01)****B23K103/00 (2006.01)**

(30)優先權：2013/03/29 日本

2013-070866

(71)申請人：三菱綜合材料股份有限公司(日本) MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION

(JP)

日本

(72)發明人：植杉隆二 UESUGI, RYUJI (JP)；久芳完治 KUBA, KANJI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 488981

TW I226854

TW I370037

TW I388392

JP 2008-138266A

JP 2012-157870A

JP 5150911B2

審查人員：蔡豐欽

申請專利範圍項數：4 項 圖式數：1 共 24 頁

(54)名稱

焊接粉末及使用此粉末之焊接用糊劑

(57)摘要

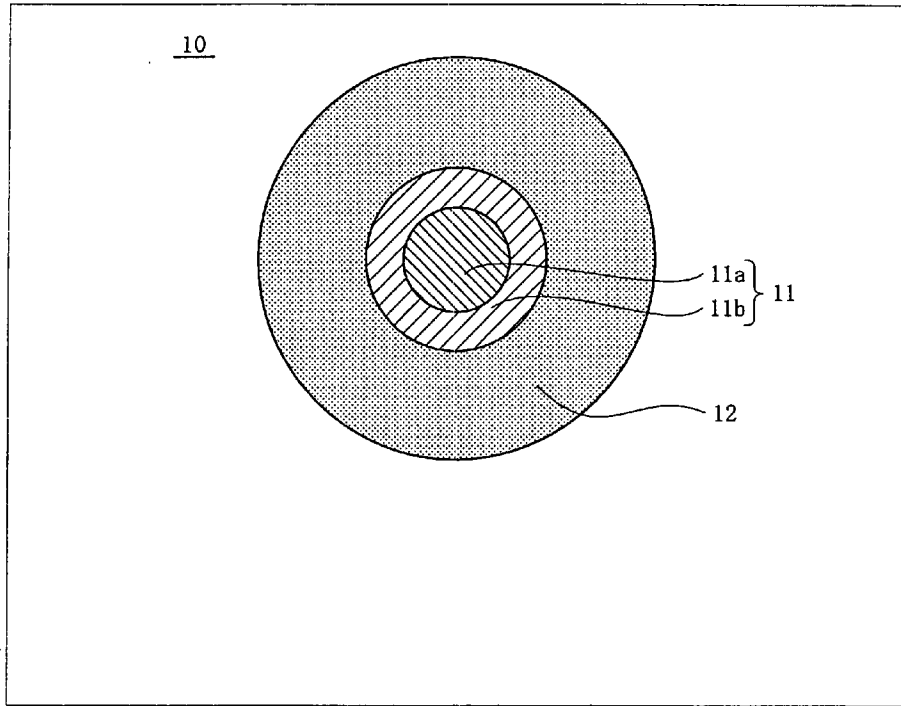
本發明之課題為提供一種焊接粉末及使用此粉末之焊接用糊劑，迴焊製程後，為了使再熔融及接合強度之低下難以發生，尤其是能夠適用於組裝暴露於高溫環境下之電子零件等。

為了達成上述目的，本發明之解決方法為提供一種焊接粉末，其係由中心核(11)與包覆中心核(11)之包覆層(12)所構成，且中心核(11)由銀、及銀與錫之間的介金屬化合物所構成，包覆層(12)由錫所構成之焊接粉末(10)，其特徵為：焊接粉末(10)之平均粒徑為 30 μ m 以下，相對於焊接粉末(10)之全體量 100 質量%，銀之含有比例為超過 10 質量%且在 70 質量%以下。

指定代表圖：

圖 1

符號簡單說明：
10 . . . 焊接粉末
11 . . . 中心核
12 . . . 包覆層



發明摘要

※申請案號：103107258

※申請日：103 年 03 月 04 日

※IPC 分類：

B23K1/00(2006.01)
 B23K35/02(2006.01)
 B23K35/22(2006.01)
 B23K35/26(2006.01)
 B23K35/362(2006.01)
 H05K3/34(2006.01)
 B23K101/36(2006.01)
 B23K103/00(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

焊接粉末及使用此粉末之焊接用糊劑

【中文】

● 本發明之課題為提供一種焊接粉末及使用此粉末之焊接用糊劑，迴焊製程後，為了使再熔融及接合強度之低下難以發生，尤其是能夠適用於組裝暴露於高溫環境下之電子零件等。

為了達成上述目的，本發明之解決方法為提供一種焊接粉末，其係由中心核(11)與包覆中心核(11)之包覆層(12)所構成，且中心核(11)由銀、及銀與錫之間的介金屬化合物所構成，包覆層(12)由錫所構成之焊接粉末(10)，其特徵為：焊接粉末(10)之平均粒徑為 $30\mu\text{m}$ 以下，相對於焊接粉末(10)之全體量 100 質量%，銀之含有比例為超過 10 質量%且在 70 質量%以下。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

10：焊接粉末

11：中心核

12：包覆層

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

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)

焊接粉末及使用此粉末之焊接用糊劑

【技術領域】

[0001] 本發明為關於一種使用於組裝電子零件等之焊接粉末及使用此粉末之焊接用糊劑。更詳細來說為關於一種焊接粉末及使用此粉末之焊接用糊劑，其係在迴焊製程後，為了使再熔融及接合強度之低下難以發生，尤其是適用於組裝暴露於高溫環境下之電子零件等。

【先前技術】

[0002] 電子零件等之接合所使用之焊料以環境層面來看，朝無鉛化邁進，目前是採用以錫為主成分之焊接粉末。作為得到如焊接粉末般細微之金屬粉末的方法，除了氣體霧化法或旋轉圓盤法等霧化法之外，亦已知有熔融紡絲法、旋轉電極法、機械法、化學法等。氣體霧化法熟知為，以感應爐或瓦斯爐將金屬熔融後，從餵槽底部的噴嘴將熔融金屬往下流，並噴上較其周圍更高壓之氣體而粉化之方法等。且，旋轉圓盤法亦稱作離心力霧化法，將熔融後的金屬落下於以高速旋轉之圓盤上，於接線方向加上剪切力，切斷後作成細微粉末之方法。

[0003] 對焊料來說，除了上述之環境面之特性以

外，因應被組裝之電子零件之用途等，各種特性即為所求。例如，手機或電腦等資料電器中，要求重視攜帶性的薄型化、輕量化，製造此等所使用之電子零件漸漸朝小型化或接合零件的精細節距化，故更細微細之粒徑之焊接粉末即為所求。

[0004] 另一方面，如汽車用途等在高溫下使用之電子零件，組裝後的焊料會因為暴露於高溫環境下而再熔融，由於必須防止接合強度的低下，故迴焊製程後的高耐熱性極為所求。為最平常的 Sn-Pb 系之共晶焊料(組成比 Sn : Pb=63 : 37 質量%)時，融點約為 187°C，且，平常的 Sn-Ag-Cu 系焊料則約為 217°C 左右。相對於此，被熟知作為具有耐熱性之高溫焊料的 Au-Sn 系高溫焊料(組成比 Sn : Au=20 : 80 質量%)，其迴焊製程後的融點約為 280°C，Sn-Pb 系的高溫焊料(組成比 Sn : Pb=5 : 95 質量%)，則為約 310~315°C 左右之高融點。

[0005] 然而，上述 Au-Sn 系焊料，由於是使用非常高價的 Au，故會有製造成本上升的問題。且，Sn-Pb 系之高溫焊料雖然表現高耐熱性，但由於有使用鉛，故殘存著上述環境面之問題。為了解決如此問題，已熟知有在不包含鉛或金，並為低融點，且低成本之材料粉末中，混合融點高之其他材料粉末，來提升耐熱性或接合強度等技術(參照例如專利文獻 1~6。)。

[0006] 專利文獻 1 中有揭示一種接合方法，其係於陶瓷元件與金屬構件之接觸上，使用混合有金屬 Cu 粉

末、金屬 Sn 粉末及 Ag-Cu-Ti 合金粉末之金屬材料。且，專利文獻 2 中有揭示一種焊接糊劑，其係含有混合粉末，其混合粉末為在不包含鉛，且融點比以往的錫鉛共晶合金更低之 Sn-Bi 等合金粉末中，混合融點比以往的錫鉛共晶合金更高之 Sn-Ag 等合金粉末。且，專利文獻 3 中揭示一種乳狀焊料，其係除了共晶焊料以外，混合融點較該共晶焊料更高之 Ag、Sn、Cu 等金屬粒子。且，專利文獻 4 中揭示一種焊料塗覆用組成物，其係在不包含鉛，且有 Sn 等第一金屬成分中，混合具有 400°C 以上之融點的 Ag、Cu 等第二金屬成分。且，專利文獻 5 中揭示一種高溫乳狀焊料，其係含有成粉末狀之第 1 金屬成分與第 2 金屬成分，第 1 金屬成分為 Sn-Cu 系合金、Sn-Cu-Sb 系合金中任一者，或於此等中之任一者中添加一種以上之 Ag、In、Bi、Zn 或 Ni 者，第 2 金屬成分為 Cu、Sn、Sb、Ag、Zn、Ni 中之一種以上的金屬或此等金屬中之 2 種以上之合金。且，專利文獻 6 中揭示一種焊接用組成物，其係含有不包含鉛，但含有錫作為主成分之第一金屬粉、與具有比第一金屬粉更高之融點，且含有銅作為主成分之第二金屬粉。

[先前文獻]

[專利文獻]

[0007]

[專利文獻 1]特開平 5-24943 號公報(請求項 2、段落 [0015])

[專利文獻 2]特開平 11-186712 號公報(請求項 2、段落[0018]、段落[0023])

[專利文獻 3]特開 2000-176678 號公報(請求項 1、3、段落[0010])

[專利文獻 4]特開 2002-254195 號公報(請求項 1~5、段落[0011]~段落[0013])

[專利文獻 5]特開 2003-154485 號公報(請求項 1、段落[0009])

[專利文獻 6]專利第 3782743 號公報(請求項 1~4、段落[0005])

【發明內容】

(發明欲解決之課題)

[0008] 上述以往之專利文獻 1~6 中，都是使用將不含鉛或金等低融點金屬粉末、與具有高融點金屬粉末混合後所得之焊接粉末等，但像這樣將 2 種或以上融點或組成等相異之粉末彼此混合所得之焊接粉末，容易發生粉末之混合狀況不均勻之情形。若產生不均勻之情形，在迴焊製程時，會產生部分的熔融不均或組成偏差，因此會產生在接合部位無法得到充分之強度之問題。

[0009] 本發明之目的為提供一種焊接粉末及使用此粉末之焊接用糊劑，其係於迴焊製程後，為了使再熔融及接合強度之低下難以發生，尤其是適用於組裝暴露於高溫環境下之電子零件等。

(解決課題之手段)

[0010] 本發明之第 1 觀點為如圖 1 所示，在由中心核 11 與包覆中心核 11 之包覆層 12 所構成，且中心核 11 為由銀、及銀與錫之間的介金屬化合物所構成，包覆層 12 為由錫所構成之焊接粉末 10 中，其特徵為：焊接粉末 10 之平均粒徑為 $30\mu\text{m}$ 以下，相對於焊接粉末 10 之全體量 100 質量%，銀之含有比例為超過 10 質量%且在 70 質量%以下。

[0011] 本發明之第 2 觀點為基於第 1 觀點之發明，其特徵為銀與錫之間的介金屬化合物更進一步為 Ag_3Sn 及 /或 Ag_4Sn 。

[0012] 本發明之第 3 觀點為，藉由將第 1 或第 2 觀點之焊接粉末與焊接用助焊劑混合而糊劑化後所得之焊接用糊劑。

[0013] 本發明之第 4 觀點之特徵為，進一步使用第 3 觀點之焊接用糊劑，組裝電子零件之方法。

(發明效果)

[0014] 本發明之第 1、2 觀點之焊接粉末為，在由中心核與包覆中心核之包覆層所構成，中心核由銀、及銀與錫之間的介金屬化合物所構成，包覆層由錫所構成之焊接粉末中，焊接粉末之平均粒徑為 $30\mu\text{m}$ 以下，相對於焊接粉末之全體量 100 質量%，銀之含有比例為超過 10 質量%且在 70 質量%以下。如此，本發明之焊接粉末為，藉由

粉末表面由融點低之錫所構成，在迴焊製程時具有優異之熔融性等，另一方面，在迴焊製程後，藉由以上述特定之比例含有之銀的存在、與已存在之介金屬化合物，能夠形成融點高之介金屬化合物。例如， ϵ 相 (Ag_3Sn) 之融點為 480°C ， ζ 相 (Ag_4Sn) 之融點為 724°C ，由於非常地高，且因為凝固開始溫度會上升至 $300\sim 640^\circ\text{C}$ 左右，故難以引起再熔融。因此，本發明之焊接粉末能夠特別適合用來作為組裝暴露於高溫環境下之電子零件等所使用之高溫焊料。且，構成粉末之其中一個金屬粒子內中，由於包含銀與錫，故能夠防止迴焊製程時的熔融不均或組成偏差所造成的接合強度低下。

[0015] 本發明之第 3 觀點之焊接用糊劑為使用上述本發明之焊接粉末所得。因此，此焊接用糊劑在迴焊製程時的熔融快速，且具有優異之熔融性，另一方面，在迴焊製程後，由於熔融的焊接粉末會形成融點高的介金屬化合物，且耐熱性會上升，故難以引起熱所造成的再熔融。因此，本發明之焊接用糊劑能夠特別用來組裝暴露於高溫環境下之電子零件等。

本發明之第 4 觀點之組裝電子零件的方法中，由於使用上述本發明之焊接用糊劑，故在迴焊製程時，藉由焊接用糊劑的熔融速度、與優異之熔融性，能夠更簡單且高精度地來組裝，同時也能夠在組裝後賦予高耐熱性。

【圖式簡單說明】

[0016]

[圖 1]以模式表示本發明實施形態之焊接粉末之剖面構造之一示例之圖。

【實施方式】

[0017] 接著將本實施發明之形態基於圖示進行說明。

[0018] 本發明之焊接粉末如圖 1 所示，是由中心核 11 與包覆中心核 11 之包覆層 12 所構成，中心核 11 為由銀、及銀與錫之間的介金屬化合物所構成，包覆層 12 為由錫所構成之焊接粉末。本發明之焊接粉末之構造為：像如此般由銀、及銀與錫之間的介金屬化合物所構成之中心核會被融點低之錫所構成之包覆層所包覆，故在迴焊製程時具有優異之熔融性。且，並非如上述以往之焊接粉末，是混合 2 種以上融點等相異之金屬粉末之粉末，由於在構成粉末之其中一個金屬粒子內包含銀與錫，故難以引起迴焊製程時的熔融不均或組成偏差，且能夠得到高接合強度。另外，中心核的一部份，由於在迴焊製程前，已經形成銀與錫之間的介金屬化合物，故例如，相較於以錫將銀所構成的中心核包覆之構造粉末，迴焊製程時的熔融擴散性優良，且容易控制焊料凸塊形成時的組成，具有優異之可濕性。

[0019] 且，本發明之焊接粉末 10 之平均粒徑為 $30\mu\text{m}$ 以下。將焊接粉末的平均粒徑限定在 $30\mu\text{m}$ 以下，

是因為若超過 $30\mu\text{m}$ ，則在形成凸塊時，會產生凸塊之共面性低下之不良狀態，且，將圖型表面以焊料塗佈時，會產生塗布不均勻，並產生無法均勻地塗布圖型全面之不良狀態。且，若未滿 $1\mu\text{m}$ ，則比表面積會變高，且因為粉末之表面氧化層之影響，會有焊料之熔融性低下之傾向，故焊接粉末之平均粒徑設在 $1\sim 30\mu\text{m}$ 之範圍較佳，設在 $3\sim 20\mu\text{m}$ 之範圍更佳。

另外，在本案說明書中，粉末之平均粒徑意指，使用雷射繞射分散法之粒度分布測定裝置(堀場製作所公司製，雷射繞射/分散式粒子徑分布測定裝置 LA-950)所測定之累積體積中數直徑(Median 徑，D50)。

[0020] 且，本發明之焊接粉末 10 中，相對於粉末之全體量 100 質量%，銀之含有比例為超過 10 質量%且在 70 質量%以下。以往的焊接粉末中，由於是用來作為 Sn-Pb 系共晶焊料(組成比 Sn : Pb=63 : 37 質量%)之替代，且因融點較近，且要求為共晶組成之理由，故銀之比例是含有在 1.0~3.5 質量%左右之比較少的量。另一方面，本發明之焊接粉末中，由於銀的比例是含有在比較多量的上述範圍中，故在迴焊製程後，形成具有 $300\sim 640^\circ\text{C}$ 左右之高凝固開始溫度的 Sn-Ag 合金。且，即使銀之含有比例較少，在迴焊製程後，也會形成凝固開始溫度比錫高之 Sn-Ag 合金，但藉由含有更多的銀，凝固開始溫度會更加上升是因為，在合金中具有高融點之介金屬化合物之比率變高之緣故。因此，包含此焊接粉末之焊接用糊劑的迴焊製

程所形成之焊料凸塊，其耐熱性會大幅提升，並能夠防止再熔融及接合強度的低下。因此，能夠特別適合用來作為組裝暴露於高溫環境下之電子零件等所使用之高溫焊料。銀之含有比例若未滿下限值，由於凝固開始溫度會變低，故迴焊製程後所形成之焊料凸塊中，無法得到充分的耐熱性，在高溫環境下使用時會引起再熔融，並無法用來作為高溫焊料。另一方面，若超過上限值，則凝固開始溫度會變得過高，且焊料熔融不充足，故會產生發生接合不良之不良狀態。其中，在粉末之全體量 100 質量%中所佔有之銀的含有比例為 10~70 質量%較佳。

[0021] 且，焊接粉末中，錫的含有比例為，亦即粉末中之上述銀以外之殘餘部分，相對於焊接粉末之全體量 100 質量%，為 30~90 質量%，較佳為 50~98 質量%。是因為錫之含有比例若未滿下限值，則迴焊製程時無法顯示焊接粉末所必要之低融點。且，若超過上限值，結果為銀之含有比例會變少，且迴焊製程後所形成之焊料凸塊的耐熱性會降低。

[0022] 作為構成中心核之一部分的銀與錫之間的介金屬化合物，有列舉出 Ag_3Sn 及/或 Ag_4Sn 。

[0023] 接下來，說明製造上述本發明之焊接粉末之方法。首先，藉由於溶劑中，添加包含構成中心核、包覆層之金屬元素之化合物，亦即分別添加包含銀之化合物及包含錫之化合物、與分散劑，並混合後，調製溶解液。溶解液中，包含錫之化合物、包含銀之化合物的比例是調整

成在焊接粉末製造後，各金屬元素之含有比例會在上述範圍中。

[0024] 且，上述溶解液能夠使用分散有銀粉末之溶解液，此分散有銀粉末之溶解液是以銀粉末取代上述包含銀之化合物，並將此銀粉末與分散劑添加於溶劑中並混合後，調製銀粉末的分散液，再對此直接添加包含錫之化合物，並使之混合溶解後所得。此時所使用之銀粉末、包含錫之化合物的比例是調整成在焊接粉末製造後，各金屬元素之含有比例會在上述範圍中。

[0025] 作為溶解液之調製中所使用之銀化合物，有列舉出硫酸銀(I)、氯化銀(I)或硝酸銀(I)等，作為錫化合物，有列舉出氯化錫(II)、硫酸錫(II)、醋酸錫(II)、草酸錫(II)等。另一方面，作為取代銀化合物所使用之銀粉末，除了平均粒徑為 $0.1\sim 2.0\mu\text{m}$ ，且以還原反應之化學性方法所得之銀粉末之外，也能夠使用以如霧化法之物理性方法所得之銀粉末。其中，使用溶解有包含銀之化合物、包含錫之化合物之溶解液時，接使用硝酸鹽之硝酸銀(I)、硝酸錫(II)更佳。

[0026] 作為溶劑，有列舉水、乙醇、乙醚、丙酮、酯等。且，作為分散劑，有列舉纖維素系、乙烯系、多價乙醇等，其他亦可使用明膠、酪蛋白等。調整調製後的溶解液之 pH 值。pH 值為考量生成後的焊接粉末之再溶解等，而調整在 $0\sim 2.0$ 之範圍內較佳。且，亦可在溶劑中分別添加上述金屬化合物，並溶解後，再添加錯化劑，將各

金屬元素錯體化後，添加分散劑。藉由添加錯化劑，即使 pH 值在鹼性側金屬離子也不會沉澱，並能夠在廣泛的範圍中合成。作為錯化劑，有列舉琥珀酸、酒石酸、乙醇酸、乳酸、苯二甲酸、蘋果酸、檸檬酸、草酸、乙二胺四乙酸、亞胺二乙酸、晴三乙酸或其鹽等。

[0027] 接著，調製溶解有還原劑之水溶液，並將此水溶液的 pH 值調整成與上述調製之溶解液一樣程度。作為還原劑，有列舉硼氫化鈉、二甲胺硼烷等硼氫化物、聯氨等氮化合物、三價之鈦離子或 2 價之鉻離子等金屬離子等。

[0028] 接著，藉由於上述溶解液中添加還原劑水溶液並混合，溶解液中的各金屬離子會被還原，而得到液體中分散有金屬粉末之分散液。在此還原反應中，使用溶解有上述包含銀之化合物、包含錫之化合物之溶解液時，首先，比錫貴的銀會被還原，最後錫才被還原。藉此，會形成一種金屬粉末，其係由銀所構成的中心核、與包覆此中心核之錫所構成之包覆層所構成，且平均粒徑為 $30\mu\text{m}$ 以下。作為混合溶解液與還原劑水溶液之方法，有列舉於容器內之溶解液中，以特定之添加速度滴入還原劑水溶液，並以攪拌棒等攪拌方法、或使用具有特定直徑之反應管，以特定之流量注入兩液體於此反應管內，並使之混合之方法等。

[0029] 接下來，將此分散液，以逆流傾析等進行固液分離，並以水或將 pH 值調整成 0.5~2 之鹽酸水溶液、

硝酸水溶液、硫酸水溶液、或甲醇、乙醇、丙酮等來洗淨所回收之固體成分。洗淨後，再度進行固液分離，並回收固體成分。從洗淨開始到固液分離之步驟，重複 2~5 次較佳。

[0030] 接著，於所回收的固體成分中，添加沸點為 100°C 以上之高沸點溶劑，並使之分散，於惰性氣體環境下，以特定之溫度加熱。藉由實施此加熱處理，由上述還原反應所形成之金屬粉末之銀所構成之中心核、與由包覆中心核之錫所構成之包覆層之一部分會反應，此部分會形成由銀與錫之間的介金屬化合物所構成之中心核。

[0031] 作為所使用之高沸點溶劑，有列舉出乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、蓖麻油等。

[0032] 上述加熱處理於 100~130°C 之溫度下進行 20 分鐘~1 小時較佳。處理溫度或保持時間未滿下限值時，會有於中心核無法形成介金屬化合物之情況。且，若處理溫度超過上限值，包覆層之錫會被氧化，而產生熔融性低下之不良狀態。且，即使將保持時間設在上限值以上，其效果也不會有變化。其中，於 115~125°C 之溫度下進行 30~40 分鐘更佳。

[0033] 於加熱後，再次將上述洗淨開始到固液分離之步驟，較佳為重複 2~5 次後，藉由使所回收之固體成分真空乾燥，能夠得到本發明之焊接粉末。

[0034] 藉由以上之步驟，能夠得到本發明之焊接粉末。此焊接粉末適合用來作為與焊接用助焊劑混合並糊劑

化所得之焊接用糊劑之材料。焊接用糊劑之調製是藉由將焊接粉末與焊接用助焊劑以特定之比例混合而糊劑化來進行。雖然焊接用糊劑之調製所使用之焊接用助焊劑並無特別限定，但能夠使用將溶劑、松香、觸變劑及活性劑等各成分混合後所調製之助焊劑。

[0035] 作為上述焊接用助焊劑的調製中適合之溶劑，有列舉二乙二醇單己醚、二甘醇單丁醚、二甘醇單丁醚乙酸酯、四甘醇、2-乙基-1,3-己二醇、 α -松脂醇等沸點在 180°C 以上之有機溶劑。且，作為松香，有列舉松脂膠、氫化松香、聚合松脂、松香酯等。

[0036] 且，作為觸變劑，有列舉氫化蓖麻油、脂肪酸醯胺、天然油脂、合成油脂、N,N'-乙炔雙-12-羥基硬脂醯胺、12-羥基硬脂酸、1,2,3,4-二亞苈基-D-山梨糖醇及其衍生物等。

[0037] 且，作為活性劑，以鹵化氫酸胺鹽較佳，具體來說有列舉三乙醇胺、二苯胍、乙醇胺、丁胺、氨基丙醇、油胺聚氧乙烯醚、聚氧乙烯月桂胺、十八烷基胺聚氧乙烯醚、二乙胺、三乙胺、甲氧基丙胺、二甲基氨基丙胺、二丁氨基丙胺、乙基己基胺、乙氧基丙胺、乙基己氧基丙胺、雙丙胺、異丙胺、二異丙胺、哌啶、2,6-二甲基哌啶、苯胺、甲胺、乙胺、3-氨基-1-丙烯、二甲基己胺、環己胺等氨之氯化氫鹽或氫溴酸鹽。

[0038] 焊接用助焊劑是藉由將上述各成分以特定比例混合後所得。助焊劑全體量 100 質量%中所含有之溶劑

的比例為 30~60 質量%，觸變劑的比例為 1~10 質量%，活性劑的比例為 0.1~10 質量%較佳。溶劑的比例未滿下限值時，由於助焊劑之黏度變得過高，故使用此之焊接用糊劑的黏度也相對地變高，會發生焊料之充填性低下或塗布不均勻較多發生等，印刷性低下之不良狀態。另一方面，若超過上限值，由於助焊劑之黏度變得過低，使用此之焊接用糊劑的黏度也相對地變低，故會有焊接粉末與助焊劑成分沈降分離之不良狀態。且，若觸變劑的比例未滿下限值，由於焊接用糊劑之黏度變得過低，會有焊接粉末與助焊劑成分沈降分離之不良狀態。另一方面，若超過上限值，由於焊接用糊劑之黏度變得過高，會發生焊料充填性或塗布不均等印刷性低下之不良狀態。且，若活性劑的比例未滿下限值，則會產生焊接粉末不熔融，且無法得到充分的接和強度之不良狀態，另一方面，若超過上限值，則在保管中，活性劑會容易與焊接粉末反應，且產生焊接用糊劑之保存安定性低下之不良狀態。另外，亦可在焊接用助焊劑中添加黏度安定劑。作為黏度安定劑，有舉例如能夠溶解於溶劑中的多酚類、磷酸系化合物、硫系化合物、生育酚、生育酚之衍生物、抗壞血酸、抗壞血酸之衍生物等。若黏度安定劑過多，則會產生焊接粉末之熔融性低下等不良狀態，故在 10 質量%以下較佳。

[0039] 調製焊接用糊劑時，焊接用助焊劑的混合量為：使調製後之糊劑 100 質量%中所佔有之該助焊劑的比例成為 5~30 質量%較佳。是因為若未滿下限值時，因助

焊劑不足而糊劑化困難，另一方面，若超過上限值，則糊劑中之助焊劑的含有比例會過多，金屬的含有比例就變得較少，焊料熔融時，難以得到期望大小的焊料凸塊。

[0040] 此焊接用糊劑是將上述本發明之焊接粉末作為材料，故迴焊製程時之熔融快速，具有優異之熔融性，另一方面，由於在迴焊製程後，熔融之焊接粉末會形成融點高的介金屬化合物，且耐熱性上升，故難以引起熱所造成的再熔融。因此，本發明之焊接用糊劑能夠特別用來組裝暴露於高溫環境下之電子零件等。

(實施例)

[0041] 接著，將本發明之實施例與比較例一起詳細地說明。

[0042]

<實施例 1>

首先，於 50mL 之水中添加 1.74×10^{-3} mol 之硫酸銀(I)、 2.56×10^{-2} mol 之硫酸錫(II)，使用攪拌棒以旋轉速度 300rpm 攪拌 5 分鐘，調製溶解液。將溶解液以硫酸將 pH 值調整至 0.5 後，添加作為分散劑之聚乙烯乙醇 500(平均分子量為 500 之聚乙烯乙醇)0.5g，再以旋轉速度 300rpm 攪拌 10 分鐘。接下來，於此溶解液中以添加速度 50mL/sec 添加將 pH 值調整至 0.5 之 1.58mol/L 之 2 價鉻離子水溶液 50mL，以旋轉速度 500rpm 攪拌 10 分鐘，還原各金屬離子，得到液體中分散有金屬粉末之分散液。將

此分散液靜置 60 分鐘，並使生成之金屬粉末沈降後，去掉上清液，於此添加 100mL 之水，以旋轉速度 300rpm 攪拌 10 分鐘，將此操作重複 4 次後，進行洗淨。之後，添加 100mL 之乙二醇使之分散後，一面以旋轉速度 300rpm 攪拌，一面於 120℃ 下加熱 30 分鐘。加熱後，再次將分散液靜置 60 分，並使加熱後的金屬粉末沈降後，去掉上清液，於此添加 100mL 之水，以旋轉速度 300rpm 攪拌 10 分鐘，重複此操作 4 回次，進行洗淨。最後，藉由將此以真空乾燥機乾燥，得到以 Ag 及介金屬化合物 Ag_3Sn 、 Ag_4Sn 為中心核，且 Sn 為包覆層之焊接粉末。

[0043]

<實施例 2~7、比較例 1、2>

如以下表 1 所示，除了藉由調整硫酸銀(I)的添加量，改變焊接粉末 100 質量%中所包含之銀的比例合、以及將焊接粉末之平均粒徑控制在特定之粒徑中之外，其他與實施例 1 同樣地得到焊接粉末。

[0044]

<比較試驗及評估>

針對實施例 1~7 及比較例 1、2 中所得之焊接粉末，藉由以下敘述之方法，進行構成粉末之金屬粒子之構造、粉末之平均粒徑、組成之分析或測定。且，使用此等之焊接粉末，分別調製焊接糊劑，評估接合強度。將此等之結果表示於以下之表 1。

[0045] (1) 構造分析：以粉末 X 線回折裝置(Rigaku

公司製：RINT Ultima+/PC)進行構造分析。

[0046] (2) 平均粒徑：以使用雷射繞射分散法之粒度分布測定裝置(堀場製作所公司製，雷射繞射/分散式粒子徑分布測定裝置 LA-950)測定粒徑分布，將其累積體積中數直徑(Median 徑， D_{50})作為焊接粉末之平均粒徑。

[0047] (3) 組成：以感應偶合電漿發光分光分析(島津製作所公司製 ICP 發光分析裝置：ICPS-7510)測定金屬元素含有量。

[0048] (4) 接合強度：混合作為溶劑之 50 質量%的二乙二醇單己醚、與作為松香之 46 質量%的聚合松脂(軟化點 95°C)、與作為活性劑之環己胺氫溴酸鹽 1.0 質量%、與作為觸變劑之氫化蓖麻油 3.0 質量%，並調製助焊劑。接著，將此助焊劑、與實施例 1~7 及比較例 1~2 中所得之焊接粉末以助焊劑為 88 質量%，焊接粉末為 12 質量%之比例混合，分別調製焊接糊劑。

[0049] 將上述調製之糊劑以針板轉移法使用前端部分之直徑為 $100\mu\text{m}$ 之針板，轉印至 0.5mm 厚的科伐合金(Fe-Ni-Co 系合金)基板的特定位置上。且，在科伐合金基板上進行 Ni 電鍍，更進一步於其上進行 Au 閃光電鍍。接下來，於經轉印之糊劑上承載 $0.9\text{mm}\times 0.9\text{mm}$ 之 LED 晶片。再來，藉由於迴焊製程爐(SIKAMA 公司製 Falcon8500)之氮環境下中，以特定之最大保持溫度進行迴焊製程，並接合 LED 晶片與科伐合金基板，得到接合樣品。且，將上述迴焊製程時之最大保持溫度設定在 250°C 、 300°C 、 350°C 之

相異溫度，除了比較例 1 之外，分別得到每個實施例或比較例之各 3 個接合樣品。

[0050] 針對上述接合之科伐合金基板及與 LED 晶片之接合強度，根據記載於 JIS Z 3198-7 之無鉛焊料試驗方法-第 7 部的「晶片零件中的焊料接合之抗剪強度測定方法」，在室溫及 250℃ 之條件下，分別測定接合抗剪強度，求出將室溫下的抗剪強度設為 100 時，250℃ 下的相對的抗剪強度。表中，「優」表示相對的抗剪強度為 95 以上之情形，「良」表示未滿 95 至 80 以上之情形，「可」表示未滿 80 至 60 以上之情形，「不可」表示未滿 60 之情形。

[0051]

【表 1】

| | 硫酸錫 (II) [mol] | 硫酸銀 (I) [mol] | 中心核 | 含有比例 [質量%] | | 平均 粒徑 [μm] | 迴焊時 之最大 保持溫 度[$^{\circ}\text{C}$] | 接合強度之評估 | |
|-------|----------------------|---------------------|---|---------------|----|-------------------------------|--|--|----|
| | | | | Sn | Ag | | | 相對的抗 剪強度 (250 $^{\circ}\text{C}$) | 判定 |
| 實施例 1 | 0.0256 | 0.00174 | Ag、 Ag ₃ Sn Ag ₄ Sn | 89 | 11 | 3.2 | 250 | 81 | 良 |
| | | | | | | | 300 | 71 | 可 |
| | | | | | | | 350 | 65 | 可 |
| 實施例 2 | 0.0256 | 0.00249 | Ag、 Ag ₃ Sn Ag ₄ Sn | 85 | 15 | 3.5 | 250 | 87 | 良 |
| | | | | | | | 300 | 80 | 良 |
| | | | | | | | 350 | 72 | 可 |
| 實施例 3 | 0.0256 | 0.00604 | Ag、 Ag ₃ Sn Ag ₄ Sn | 70 | 30 | 3.1 | 250 | 92 | 優 |
| | | | | | | | 300 | 89 | 良 |
| | | | | | | | 350 | 85 | 良 |
| 實施例 4 | 0.0256 | 0.00939 | Ag、 Ag ₃ Sn Ag ₄ Sn | 60 | 40 | 3.6 | 250 | 93 | 優 |
| | | | | | | | 300 | 91 | 優 |
| | | | | | | | 350 | 89 | 良 |
| 實施例 5 | 0.0256 | 0.0141 | Ag、 Ag ₃ Sn Ag ₄ Sn | 50 | 50 | 3.3 | 250 | 92 | 優 |
| | | | | | | | 300 | 93 | 優 |
| | | | | | | | 350 | 94 | 優 |
| 實施例 6 | 0.0256 | 0.0211 | Ag、 Ag ₃ Sn Ag ₄ Sn | 40 | 60 | 3.4 | 250 | 93 | 優 |
| | | | | | | | 300 | 94 | 優 |
| | | | | | | | 350 | 94 | 優 |
| 實施例 7 | 0.0256 | 0.0329 | Ag、 Ag ₃ Sn Ag ₄ Sn | 30 | 70 | 3.2 | 250 | 94 | 優 |
| | | | | | | | 300 | 94 | 優 |
| | | | | | | | 350 | 95 | 優 |
| 比較例 1 | 0.0256 | 0.000436 | Ag、 Ag ₃ Sn Ag ₄ Sn | 97 | 3 | 3.0 | 250 | 58 | 不可 |
| | | | | | | | 300 | 52 | 不可 |
| | | | | | | | 350 | 47 | 不可 |
| 比較例 2 | 0.0256 | 0.0563 | Ag、 Ag ₃ Sn Ag ₄ Sn | 20 | 80 | 3.2 | 250 | — | 不可 |
| | | | | | | | 300 | — | 不可 |
| | | | | | | | 350 | — | 不可 |

[0052] 由表 1 可明顯得知，比較實施例 1~7 與比較例 1、2 後，銀的含有比例不滿 10 質量%的比較例 1 中，

由於凝固開始溫度變得過低，焊料會再熔融，且相對的抗剪強度較低，故針對接合強度之評估的判定全部皆為「不可」。另一方面，銀的含有比例超過 70 質量%的比較例 2 中，由於凝固開始溫度變得過高，在迴焊製程時，焊接粉末不會熔融，無法得到充分的接合，無法測定接合抗剪強度，故針對接合強度之評估的判定全部皆為「不可」。相對於此，實施例 1~7 中，隨著銀的含有比例增加，相對的抗剪強度提高，得到高溫環境下的接合強度之評估的判定全部皆為「可」以上之良好結果。

(產業上之可利用性)

[0053] 本發明能夠適用於電子零件的組裝，尤其是暴露於高溫環境下之電子零件的組裝。

【符號說明】

[0054]

10：焊接粉末

11：中心核

12：包覆層

申請專利範圍

1. 一種焊接粉末，其係由中心核與包覆前述中心核之包覆層所構成，前述中心核由銀、及銀與錫之間的介金屬化合物所構成，前述包覆層由錫所構成之焊接粉末，其特徵為：

且前述焊接粉末之平均粒徑為 $30\mu\text{m}$ 以下，

相對於前述焊接粉末之全體量 100 質量%，銀之含有比例為 30 質量%以上且在 70 質量%以下。

2. 如請求項 1 之焊接粉末，其中前述銀與錫之間的介金屬化合物為 Ag_3Sn 及/或 Ag_4Sn 。

3. 一種焊接用糊劑，其係藉由將請求項 1 或 2 之焊接粉末與焊接用助焊劑混合而糊劑化所得。

4. 一種組裝電子零件之方法，其係使用請求項 3 之焊接用糊劑組裝電子零件。

圖式

圖 1

