

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-47499

(P2018-47499A)

(43) 公開日 平成30年3月29日(2018.3.29)

| (51) Int.Cl.                   | F I           | テーマコード (参考)       |
|--------------------------------|---------------|-------------------|
| <b>B 2 3 K 35/26 (2006.01)</b> | B 2 3 K 35/26 | 3 1 0 C 5 E 3 1 9 |
| <b>C 2 2 C 12/00 (2006.01)</b> | C 2 2 C 12/00 |                   |
| <b>B 2 3 K 35/40 (2006.01)</b> | B 2 3 K 35/40 | 3 4 0 B           |
| <b>H 0 5 K 3/34 (2006.01)</b>  | H 0 5 K 3/34  | 5 1 2 C           |

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 16 頁)

|           |                              |          |   |
|-----------|------------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2016-186198 (P2016-186198) | (71) 出願人 | 000183303<br>住友金属鉱山株式会社<br>東京都港区新橋5丁目11番3号            |
| (22) 出願日  | 平成28年9月23日 (2016.9.23)       | (74) 代理人 | 110001405<br>特許業務法人篠原国際特許事務所                          |
|           |                              | (74) 代理人 | 100065824<br>弁理士 篠原 泰司                                |
|           |                              | (74) 代理人 | 100104983<br>弁理士 藤中 雅之                                |
|           |                              | (74) 代理人 | 100166394<br>弁理士 鈴木 和弘                                |
|           |                              | (72) 発明者 | 高森 雅人<br>東京都青梅市未広町1-6-1 住友金属<br>鉱山株式会社 青梅事業所内         |
|           |                              | Fターム(参考) | 5E319 AA03 AA07 AB05 AC06 BB05<br>BB08 BB09 CC33 GG03 |

(54) 【発明の名称】 B i 基はんだ合金及びその製造方法、並びに、そのはんだ合金を用いた電子部品及び電子部品実装基板

(57) 【要約】

【課題】 P b、Z n、A l、S bを實質的に含まず、濡れ性および接合信頼性に優れ、表面にN i層、N i / A u層、N i / P d / A u層のいずれかを有する接合対象部材に半導体素子を実装するのにも適したB i基はんだ合金の提供。

【解決手段】 A gとS nとG eを含有し、B iの含有率が70質量%以上のB i基はんだ合金であって、A gの含有量が0.6質量%以上18質量%以下、S nの含有量が0.1質量%以上12質量%以下、かつ、S nの含有量がA gの含有量に対して1/1以下であり、G eの含有量が0.001質量%以上3.0質量%以下、かつ、B i基はんだ合金内にA gとS nとの金属間化合物を含む粒子を含有し、残部が製造上、不可避免的に含まれる元素を除きB iからなるB i基はんだ合金。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

A gとS nとG eを含有し、B iの含有率が70質量%以上のB i基はんだ合金であって、A gの含有量が0.6質量%以上18質量%以下、S nの含有量が0.1質量%以上12質量%以下、かつ、S nの含有量がA gの含有量に対して1/1以下であり、G eの含有量が0.001質量%以上3.0質量%以下、かつ、前記B i基はんだ合金内にA gとS nとの金属間化合物を含む粒子を含有し、残部が製造上、不可避免的に含まれる元素を除きB iからなることを特徴とするB i基はんだ合金。

## 【請求項2】

A gとS nとG eを含有し、さらに、C u、N i、P d、A uの中から1種以上を含有し、B iの含有率が70質量%以上のB i基はんだ合金であって、A gの含有量が0.6質量%以上18質量%以下、S nの含有量が0.1質量%以上12質量%以下、かつ、S nの含有量がA gの含有量に対して1/1以下であり、G eの含有量が0.001質量%以上3.0質量%以下、かつ、前記B i基はんだ合金内にA gとS nとの金属間化合物を含む粒子を含有し、かつ、C u、N i、P d、A uの中から1種以上を総量で0.001質量%以上3.0質量%以下の範囲で含有し、残部が製造上、不可避免的に含まれる元素を除きB iからなることを特徴とするB i基はんだ合金。

10

## 【請求項3】

前記B i基はんだ合金内に形成される前記A gとS nとの金属間化合物を含む粒子全体の総体積100体積%に対して、粒径50μm未満の粒子が97体積%以上存在することを特徴とする請求項1または2に記載のB i基はんだ合金。

20

## 【請求項4】

表面にN i層、N i/A u層、N i/P d/A u層のいずれかが形成された接合対象部材との接合に用いることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のB i基はんだ合金。

## 【請求項5】

A gとS nとG eを含有し、B iの含有率が70質量%以上のB i基はんだ合金であって、A gの含有量が0.6質量%以上18質量%以下、S nの含有量が0.1質量%以上12質量%以下、かつ、S nの含有量がA gの含有量に対して1/1以下であり、G eの含有量が0.001質量%以上3.0質量%以下、残部が製造上、不可避免的に含まれる元素を除きB iからなる、前記B i基はんだ合金の溶湯を鋳型に流し込んだ後、255℃まで3/s e c以上の冷却速度で冷却し固化させることで、A gとS nとの金属間化合物を含む粒径50μm未満の粒子を、該A gとS nとの金属間化合物を含む粒子全体の総体積100体積%に対して、97体積%以上前記B i基はんだ合金内に形成させることを特徴とするB i基はんだ合金の製造方法。

30

## 【請求項6】

A gとS nとG eを含有し、さらに、C u、N i、P d、A uの中から1種以上を含有し、B iの含有率が70質量%以上のB i基はんだ合金であって、A gの含有量が0.6質量%以上18質量%以下、S nの含有量が0.1質量%以上12質量%以下、かつ、S nの含有量がA gの含有量に対して1/1以下であり、G eの含有量が0.001質量%以上3.0質量%以下、かつ、C u、N i、P d、A uの中から1種以上を総量で0.001質量%以上3.0質量%以下の範囲で含有し、残部が製造上、不可避免的に含まれる元素を除きB iからなる、前記B i基はんだ合金の溶湯を鋳型に流し込んだ後、255℃まで3/s e c以上の冷却速度で冷却し固化させることで、A gとS nとの金属間化合物を含む粒径50μm未満の粒子を、該A gとS nとの金属間化合物を含む粒子全体の総体積100体積%に対して、97体積%以上前記B i基はんだ合金内に形成させることを特徴とするB i基はんだ合金の製造方法。

40

## 【請求項7】

接合対象部材と、請求項1～4のいずれかに記載のB i基はんだ合金と、前記B i基はんだ合金を介して前記接合対象部材に実装された半導体素子を有してなることを特徴とす

50

る電子部品。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の Bi 基はんだ合金を用いて製造されたことを特徴とする電子部品実装基板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、Bi 基はんだ合金及びその製造方法、並びに、そのはんだ合金を用いた電子部品及び電子部品実装基板に関し、さらに詳しくは、Pb、Zn、Al、Sb を実質的に含まず、機械加工性、機械的強度および接合信頼性に優れ、特に、表面に Ni 層、Ni / Au 層、Ni / Pd / Au 層のいずれかを有する接合対象部材への半導体素子の実装に適した、Bi 基はんだ合金及びその製造方法、並びに、そのはんだ合金を用いた電子部品及び電子部品実装基板に関する。

10

【背景技術】

【0002】

電子部品実装基板を製造する際、まず、半導体チップなどの半導体素子をリードフレームなどの接合対象部材へ、第 1 のはんだ合金を介して接合（ダイボンディング）して電子部品を製造し、次に、プリント基板等の基板上に供給した、第 1 のはんだ合金とは別のはんだ合金であって第 1 のはんだ合金に比べて固相線温度が低い第 2 のはんだ合金を溶融（リフロー）して、電子部品をプリント基板等の基板へ実装することや、半導体素子を接合対象部材である基板へ、第 1 のはんだ合金を介して実装後、当該基板の他の部位に、第 2 のはんだ合金をリフローして、他の半導体素子や電子部品を実装することが一般に行われている。このように、電子部品実装基板を製造する際に使用するはんだは、その使用限界温度によって高温用（約 260 ~ 400）と中低温用（約 140 ~ 230）に大別される。

20

【0003】

従来、電子部品の基板への実装には、中低温用はんだ合金として、Sn - 37 質量% Pb の共晶はんだ合金（融点 183）が広く用いられ、実装時、220 ~ 230 でリフローが行われていた。一方、電子部品内部におけるリードフレームなどの接合対象部材への半導体チップなどの半導体素子の実装には、電子部品の基板への実装時のリフロー温度（220 ~ 230）で再溶融して接続不良が発生するのを防ぐため、電子部品の基板への実装時のリフロー温度に比べて高い温度の固相線温度を有する高温用はんだ合金として、Pb - 5 質量% Sn（固相線温度 305）、Pb - 3 質量% Sn（固相線温度 315）などが用いられてきた。

30

【0004】

しかし、鉛（Pb）入りはんだ合金を用いた製品は、廃棄処分後、製品から Pb が流出して土壌に浸透し、農作物等に蓄積して人間に健康被害を及ぼす危険性が指摘され、さらに、酸性雨による廃棄処分された製品からの Pb の流出の加速が指摘されていることから、近年、Pb を含まない無鉛はんだ合金の開発が盛んに行われている。

【0005】

中低温用の Pb 入りはんだ合金の代替品としては、Sn - Ag - Cu 等の Pb を含まない無鉛はんだ合金が実用化されている。

40

しかしながら、Sn - Ag - Cu 等の無鉛はんだ合金の融点は、従来の Pb - Sn 共晶はんだ合金より高く約 220 前後となるため、実装時のリフロー温度は 250 付近となる。このため、電子部品内部での接合に用いる無鉛はんだ合金には、リフロー温度 250 で 10 秒間保持するサイクルを 5 回程度繰り返した後でも、電子部品内部の接合信頼性等に問題が生じない高温用の無鉛はんだ合金が必要とされている。電子部品が小型化され、各種装置に用いられるようになり、特に長期接合信頼性に優れた無鉛はんだ合金の開発が求められている。

【0006】

50

すなわち、電子部品内部での接合に用いる高温用の無鉛はんだ合金には、熱放散性、応力緩和性、耐熱疲労特性、電気伝導性等の特性以外に、電子部品の基板への実装時のリフロー温度(250)での再溶融による接続不良を防ぐため、接合後255以上の固相線温度を有することが必要である。

【0007】

また、電子部品内部での接合に用いる高温用の無鉛はんだ合金の液相線温度が400以上の場合、ダイボンディング時の作業温度を400以上に上げる必要があるが、このような高温処理を行うと、半導体素子の特性が変化したり、接合対象部材の表面酸化が促進したりする等の悪影響が生じる場合がある。したがって、液相線温度は、400以下である必要があり、実際の生産工程を考慮すると、350以下であることが求められている。

10

【0008】

255~350の融点を持つ無鉛はんだ合金として、Au-Snはんだ合金や、Bi-Agはんだ合金等が提案されている。Au-Snはんだ合金は、Snを20質量%含有する組成で融点が280であり、実装時の再溶融の問題がなく実用化されているが、高価であるため、高付加価値品への適用に留まり、汎用品には用いられていないのが実情である。

【0009】

特許文献1には、BiにAlを0.03質量%以上0.70質量%以下含有し、Znを0.2質量%以上14.0質量%以下含有し、265以上の融点を有する、はんだ合金が提案されている。

20

【0010】

また、特許文献2には、Biが90質量%以上、Snが1~5質量%、Sbおよび/またはAgから選択された少なくとも1種の元素がそれぞれ0.5~5質量%含有することにより、接合強度を高くした、はんだ合金が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】WO2011/158668号公報

【特許文献2】WO2012/002173号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

はんだ合金が塗布されるリードフレームなどの、半導体素子との接合対象部材のアイランド部は、従来、素材そのままであるベアCuであったり、予め表面にAgめっきが施されていたりする場合が多かったが、近年、材料が小型化し、かつ、車載関係などのデバイスで高耐食性が求められるようになり、Agめっきの代わりに耐食性に優れるNiめっきが施されることが多くなっている。Niは、基本的に、はんだ濡れ性に劣る場合が多いので、その表面に非常に薄いAuめっきやPdめっきを施す場合がある。

ところが、Niめっきが施された接合対象部材への半導体素子との接合用はんだ合金としてBi基はんだ合金を用いた場合、Niと主成分のBiとが反応し、接合界面に脆弱なBi<sub>3</sub>Ni合金層を形成する場合がある。このような脆弱なBi<sub>3</sub>Ni合金層が形成されると接合信頼性が悪化する場合があり、特に、接合対象部材の表面がNi層の場合、顕著に悪化する。特許文献1や特許文献2に記載のはんだ合金を用いた場合においても、接合面の状態により十分な接合信頼性を得られない場合が発生する。

40

【0013】

本発明の目的は、かかる従来技術の問題点に鑑み、Pb、Zn、Al、Sbを実質的に含まず、接合性が改善され接合信頼性に優れ、特に、表面にNi層、Ni/Au層、Ni/Pd/Au層のいずれかを有する接合対象部材に半導体素子を実装するのにも適した高温用Bi基はんだ合金及びその製造方法、並びに、そのはんだ合金を用いた電子部品及び

50

電子部品実装基板を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者は、上記課題を解決するため、鋭意研究を重ねた結果、従来のBi-Agはんだ合金において、さらに、所定量のSnとGeを混合し合金化することにより、はんだ合金内にAgとSnとの金属間化合物を含む微細な粒子を形成することが可能となり、この微細な粒子がBiとNiの反応を効果的に抑制する効果があることを見出すとともに、Geを所定量含有させることにより、はんだ合金の表面に形成される酸化膜の表面積を小さくして、濡れ性を改善する効果があることを見出し、はんだ合金が塗布されるリードフレームのアイランド部に、Niめっき、Ni/Auめっき、Ni/Pd/Auめっきのいずれかが施されている場合でも、Bi基はんだ合金の接合後の接合強度が低下することもなく接合信頼性に優れた電子部品を製造しうることを見出し、本発明を完成させるに至った。また、本発明者は、上記Bi-Ag-Sn-Geはんだ合金に、さらに、Cu、Ni、Pd、Auから選ばれる1種以上の金属を所定量含有させることにより、濡れ性をさらに改善させ、より接合信頼性に優れた電子部品を製造し得ることを見出し、本発明を完成させるに至った。

10

【0015】

すなわち、本発明によるBi基はんだ合金は、AgとSnとGeを含有し、実質的にPb、Zn、Al、Sbを含有せず、Biの含有率が70質量%以上のBi基はんだ合金であって、Agの含有量が0.6質量%以上18質量%以下、Snの含有量が0.1質量%以上12質量%以下、かつ、Snの含有量がAgの含有量に対し1/1以下であり、Geの含有量が0.001質量%以上3.0質量%以下、かつ、前記Bi基はんだ合金内にAgとSnとの金属間化合物を含む粒子を含有し、残部が製造上、不可避免的に含まれる元素を除きBiからなることを特徴としている。

20

【0016】

また、本発明によるBi基はんだ合金は、AgとSnとGeを含有し、さらに、Cu、Ni、Pd、Auの中から1種以上を含有し、実質的にPb、Zn、Al、Sbを含有せず、Biの含有率が70質量%以上のBi基はんだ合金であって、Agの含有量が0.6質量%以上18質量%以下、Snの含有量が0.1質量%以上12質量%以下、かつ、Snの含有量がAgの含有量に対し1/10以上1/1以下であり、Geの含有量が0.001質量%以上3.0質量%以下、かつ、前記Bi基はんだ合金内にAgとSnとの金属間化合物を含む粒子を含有し、かつ、Cu、Ni、Pd、Auの中から1種以上を総量で0.001質量%以上3.0質量%以下の範囲で含有し、残部が製造上、不可避免的に含まれる元素を除きBiからなることを特徴としている。

30

【0017】

また、本発明のBi基はんだ合金においては、前記Bi基はんだ合金内に形成される前記AgとSnとの金属間化合物を含む粒子全体の総体積100体積%に対して、粒径50 $\mu$ m未満の粒子が97体積%以上存在することが好ましい。

【0018】

また、本発明のBi基はんだ合金においては、表面にNi層、Ni/Au層、Ni/Pd/Au層のいずれかが形成された接合対象部材との接合に用いることが好ましい。

40

【0019】

また、本発明によるBi基はんだ合金の製造方法は、AgとSnとGeを含有し、実質的にPb、Zn、Al、Sbを含有せず、Biの含有率が70質量%以上のはんだ合金であって、Agの含有量が0.6質量%以上18質量%以下、Snの含有量が0.1質量%を以上12質量%以下、かつ、Snの含有量がAgの含有量に対し1/1以下であり、Geの含有量が0.001質量%以上3.0質量%以下であり、残部が製造上、不可避免的に含まれる元素を除きBiからなる、前記Bi基はんだ合金の溶湯を鋳型に流し込んだ後、255 まで3 / sec以上の冷却速度で冷却し固化させることで、AgとSnとの金属間化合物を含む粒径50 $\mu$ m未満の粒子を、該AgとSnとの金属間化合物を含む粒子

50

全体の総体積100体積%に対して、97体積%以上前記Bi基はんだ合金内に形成させることを特徴としている。

【0020】

また、本発明によるBi基はんだ合金の製造方法は、AgとSnとGeを含有し、さらに、Cu、Ni、Pd、Auの中から1種以上を含有し、実質的にPb、Zn、Al、Sbを含有せず、Biの含有率が70質量%以上のはんだ合金であって、Agの含有量が0.6質量%以上18質量%以下、Snの含有量が0.1質量%を以上12質量%以下、かつ、Snの含有量がAgの含有量に対し1/1以下であり、Geの含有量が0.001質量%以上3.0質量%以下であり、残部が製造上、不可避免的に含まれる元素を除きBiからなる、前記Bi基はんだ合金の溶湯を鋳型に流し込んだ後、255 まで3 / sec 10

【0021】

また、本発明による電子部品は、接合対象部材と、上記本発明のいずれかのBi基はんだ合金と、前記Bi基はんだ合金を介して前記接合対象部材に実装された半導体素子を有してなることを特徴としている。

【0022】

また、本発明による電子部品実装基板は、上記本発明のいずれかのBi基はんだ合金を用いて製造されたことを特徴としている。 20

【発明の効果】

【0023】

本発明のBi基はんだ合金は、Pb、Zn、Al、Sbを実質的に含有せず、Bi基はんだ合金内にAgとSnとの金属間化合物を含む微細な粒子を含有するので、はんだ接合時の接合性が改善し接合不良の発生を抑えることができ、さらに、Geを含んでいるので、Bi基はんだ合金の表面に形成される酸化膜の表面積を小さくして、濡れ性を改善できるとともに、金属間化合物を含む粒子の粗大化を抑制でき、接合信頼性をより高くすることができるため、電子部品内部での接合対象部材への半導体素子の実装のためのダイボンディング等に好適に用いることができる。特に、Bi基はんだ合金が塗布されるリードフレームのアイランド部に、Ni層、Ni/Au層、Ni/Pd/Au層のいずれかが形成 30

されている場合においても、Bi基はんだ合金の接合後の接合強度が低下することもなく良好な接合性を有する電子部品を形成することができる。これは、Geにより粗大化を抑制された、上記AgとSnとの金属間化合物を含む微細な粒子が、Niの拡散を抑制し脆弱なBi-Ni合金を形成しにくくすることによると考えられる。また、添加元素として上記Ag、Sn、Geのほか、さらに、Cu、Ni、Pd、Auのいずれか一種以上の元素を含有させることにより、Bi基はんだ合金の濡れ性を向上させることができる。

また、本発明のBi基はんだ合金の製造方法のように、Bi基はんだ合金の溶湯を鋳型に流し込んだ後、255 まで3 / sec 以上の冷却速度で冷却し固化させれば、上記AgとSnとの金属間化合物を含む微細な粒子を、より容易に形成することができる。 40

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】本発明のBi基はんだ合金を用いた半導体パッケージの一例を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0025】

以下、Biに所定量のAgとSnとGeを含有させ、はんだ合金内にAgとSnとの金属間化合物を含む微細な粒子を形成させた、本発明のBi基はんだ合金に関する技術につ 50

いて説明する。

本発明のBi基はんだ合金は、AgとSnとGeを含有し、実質的にPb、Zn、Al、Sbを含有せず、Biの含有率が70質量%以上のBi基はんだ合金であって、Agの含有量が0.6質量%以上18質量%以下、Snの含有量が0.1質量%以上12質量%以下、かつ、Snの含有量がAgの含有量に対して1/1以下であり、Geの含有量が0.001質量%以上3.0質量%以下、かつ、Bi基はんだ合金内にAgとSnとの金属間化合物を含む粒子を形成し、残部が製造上、不可避免的に含まれる元素を除きBiからなる。

また、本発明の他の実施形態のBi基はんだ合金は、AgとSnとGeを含有し、さらに、Cu、Ni、Pd、Auの中から1種以上を含有し、実質的にPb、Zn、Al、Sbを含有せず、Biの含有率が70質量%以上のBi基はんだ合金であって、Agの含有量が0.6質量%以上18質量%以下、Snの含有量が0.1質量%以上12質量%以下、かつ、Snの含有量がAgの含有量に対して1/1以下であり、Teの含有量が0.001質量%以上3.0質量%以下、かつ、Bi基はんだ合金内にAgとSnとの金属間化合物を含む粒子を含有し、かつ、Cu、Ni、Pd、Auの中から1種以上を総量で0.001質量%以上3.0質量%以下の範囲で含有し、残部が製造上、不可避免的に含まれる元素を除きBiからなる。

上述のように本発明のBi基はんだ合金は、Geにより粗大化を抑制された、AgとSnとの金属間化合物を含む粒子とそれ以外のBiを主成分とするBi基はんだ合金の母相とから構成されることを特徴としている。

#### 【0026】

本発明のBi基はんだ合金の母相は、高温はんだ合金として適度な融点を有している。このため、半導体素子を接合対象部材へ実装して電子部品を製造した以降の電子部品を基板に実装する際や、半導体素子を接合対象部材である基板へ実装後、当該基板の他の部位に、他の半導体素子や電子部品を実装する際などのリフローにおいて再溶融することなく、電子部品内部でのBi基はんだ接合部の状態を、初期接合時の状態のまま保つことができ、接合信頼性等に優れる。

以下、本発明のBi基はんだ合金に用いられる各元素、形成される金属間化合物、Bi基はんだ合金の製造方法、得られたBi基はんだ合金を用いた電子部品及び電子部品実装基板について詳細に説明する。

#### 【0027】

##### 1. Bi

本発明のBi基はんだ合金は、周期表のVa族元素に属し、結晶構造が対称性の低い三方晶(菱面体晶)で非常に脆弱な金属のBiを主成分とする。なお、ここでいう主成分とは、はんだ合金中に質量比で最も多く含まれている成分であることを意味する。

Biの融点は271 であるため、Biを主成分とすることで、高温鉛フリーはんだ合金に要求される、200 程度の温度で再溶融せず、350 以下の温度で、はんだ付けが可能なのはんだ合金とすることが比較的容易にできる。

#### 【0028】

本発明のBi基はんだ合金においてBiの含有量は、Ag、Sn、Geなどの添加元素の含有量に応じて決まる値であるが、Bi基はんだ合金の全量に対して、70質量%以上でなければならない。Biの含有量が70質量%を下回ると、本発明のBi基はんだ合金母相の液相線の上昇が大きくなる場合があり、はんだ付け時に十分に溶融せず溶け残りを生じるなどして、ボンディング不良や接合信頼性へ悪影響を生じる場合があるので好ましくない。

#### 【0029】

##### 2. Ag

BiにAgを含有するはんだ合金は、鉛を含まず、電子部品の基板実装時のリフロー温度の上限250 に比べて高い固相線温度を有する高温はんだ合金として従来から知られている。例えば、Bi-2.5質量%Agはんだ合金は、共晶型合金であり、固相線温度

10

20

30

40

50

が262で、純Biの融点271に比べて約9低い、250を上回っている。

#### 【0030】

また、BiにAgを含有させることにより、Biの脆性を改善し、応力緩和性を向上させることができる。しかしながら、リードフレームなどの接合対象部材との濡れ性が十分であるとは言い難く、特に、接合対象部材がNi層を有する場合、接合対象部材への濡れ広がりが非常に悪かった。また、接合対象部材がNi層を有する場合、NiがBiと反応し、脆弱なBi-Ni合金を形成してしまう。このため、従来のBi-Agはんだでは、接合時の不良発生やその後の信頼性試験で不具合が発生しやすかった。

#### 【0031】

そこで、本発明者は、Bi-Agはんだ合金の利点を損なうことなく、上述の問題点を改善させるため、更なる添加元素とその配合量を鋭意研究した。その結果、Agに対して所定の割合でSnを含有させると、Bi基はんだ合金母相の応力緩和性を向上させつつ、濡れ性を向上させ、接合性が良く接合不良が発生せず、接合信頼性を向上させることができることを見出した。

#### 【0032】

本発明のBi基はんだ合金は、AgとSnを所定量含有させることにより、AgやSnがBiの脆弱性を改善させるほか、Ag-Sn金属間化合物を形成し、その粒子がBi基はんだ合金中に分散することで、Bi基はんだ合金を効果的に分散強化しBiの脆弱性をより効果的に改善すると共に、BiとNiの反応も阻害し、脆弱なBi-Ni合金の形成を抑制することができると考えられる。Ag-Sn金属間化合物については、後ほど詳細に説明する。

Agの含有量は、0.6質量%以上18質量%以下とする。Agの含有量が0.6質量%未満であると、Ag-Sn金属間化合物が十分に発生せずBiの脆弱な機械的特性が支配的になり、十分な接合信頼性が得られないだけでなく、濡れ性が十分改善されないため、はんだ合金の機械加工性に劣り、装置による連続供給性が不十分となり、製品の製造が困難となる。

また、Agの含有量が18質量%を上回ると、液相線が390以上となり、半導体チップなどの半導体素子を実装するための接合対象部材との接合時に、Bi基はんだ合金が十分溶解せず、溶け残りが発生するなどして接合不良が発生してしまうため好ましくない。本発明において、更に好ましいAgの含有量は、5.0質量%以上15質量%以下である。

#### 【0033】

##### 3. Sn

本発明のBi基はんだ合金において、Snは、Agと組み合わせることでAg-Sn金属間化合物を形成する元素である。また、接合対象部材の金属と反応することにより接合対象部材との接合性を向上させる効果もある。

また、従来のBi-Agはんだ合金は、接合対象部材にNiが存在すると脆弱なBi-Ni合金であるBi<sub>3</sub>Ni合金を形成することにより、接合信頼性を大きく低下させていた。これに対し、本発明のBi基はんだ合金のように、Bi-Ag-Sn合金とすると、Bi-Ni合金の生成を抑えることができる。これは、本発明のBi基はんだ合金内に形成される、上述のAg-Sn金属間化合物が、Bi基はんだ合金内に微細に分散し、BiとNiの反応を阻害する他、SnがNiと反応して形成するNi-Sn層が、NiのBi基はんだ合金内への拡散を抑えることができるためと考えられる。このことにより、本発明のBi基はんだ合金を用いた接合対象部材と半導体素子との接合部で構成される電子部品は、長期接続信頼性も大幅に向上し、従来使用されているPb-Snはんだと同等の信頼性を得ることができる。

Snの含有量は、接合対象部材と反応し濡れ性や接合性を向上させるためとAg-Sn金属間化合物を形成するために必要な量とするのが好ましい。Snを必要量以上に含有させると、余剰のSnがBiと反応して、実装時のリフロー温度250度よりも低い、融点が140のBi-Sn合金を形成してしまうので好ましくない。そのため、Snの含有

10

20

30

40

50

量については、余剰のSnを生じさせないように、Agの含有量との比率を適切に保つ必要がある。Ag-Sn金属間化合物には、相(Ag<sub>0.8</sub>Sn<sub>0.2</sub>相)と相(Ag<sub>3</sub>Sn相)が存在し、いずれもBiとNiの反応を阻害する効果が確認された。

また、SnはAgと反応してAg-Sn金属間化合物を形成する他にも、接合対象部材の金属とも容易に反応して、Snの化合物を形成し、濡れ性や接合性を向上させる。そのため、Bi基はんだ合金中にAg-Sn金属間化合物を形成するために必要なSn量と、接合対象部材と反応するために必要なSn量を適切に制御する必要がある。AgとSnの配合量を様々に異ならせて試験を行った結果、Snの含有量は、Agの含有量に対して1/1以下とする必要があることが分かった。Agの含有量に対するSnの含有量が1/1を上回ると、接合後に単独で存在する余剰Snの量が多くなりすぎ、BiとSnの脆弱なBi-Sn合金を形成して、クラックが発生するなど接合信頼性が悪化する場合がある。より好ましいSn含有量の配合比は、Ag含有量に対して1/2以下である。

また、Snの含有量は、0.1質量%以上12質量%以下である。Snの含有量が0.1質量%を下回ると、Ag-Sn金属間化合物を形成し、かつ、接合対象部材と反応して接合性を向上させるには量が少なすぎて、接合対象部材との接合性が十分には得られずに、接合不良が多く発生してしまう。一方、Snの含有量が12質量%を上回ると、形成されるAg-Snの量が多くなりすぎて、逆に加工性や応力緩和性が低下したり、余剰のSnがBiと反応することで、Bi-Sn合金の140℃での低融点層が形成され、その低融点層の溶け出しからクラックが出現し、接合信頼性の低下を引き起こしたりする場合がある。

【0034】

#### 4. Ag-Sn金属間化合物

本発明の配合比でBi基はんだ合金を作製することにより、Bi基はんだ合金内に本発明に必須のAgとSnの金属間化合物を含む粒子を形成することができる。AgとSnから形成される金属間化合物は、相のAg<sub>0.8</sub>Sn<sub>0.2</sub>相と相のAg<sub>3</sub>Sn相である。これらの金属間化合物を含む粒子は微細にするのが好ましい。また、Ag-Sn金属間化合物の融点は高く、はんだ接合時においても、Ag-Sn金属間化合物を含む粒子が溶融しない場合もあると考えられるため、各種原料を溶解してはんだ母合金を作製する時に、微細な粒子にすることが好ましい。

また、電子部品の小型化に伴い、接合部の薄層化も求められている。このため、Ag-Sn金属間化合物を含む粒子は、粒径を小さくすることが好ましいが、本発明の組成においてはその粒径を50μm未満にすることが比較的容易にできる。この粒径50μm未満の粒子は、粒子総体積100体積%に対して、97体積%以上であることが好ましく、98体積%以上であることがより好ましく、99体積%以上であることが特に好ましい。粒径50μm以上の粒子が3体積%を上回ると、脆弱性が改善されず、接合信頼性不足や取扱い不良を生じる場合があるので好ましくない。これは、金属間化合物を含む粒子の粒径のバラツキが大きくなり、粒径の違いにより脆弱性改善度合いに差が生じてしまい、その数が増えることによりその挙動差による応力緩和を十分にすることができなくなり破壊を生じてしまい、結果的にBiの脆弱性が十分改善されない場合があるためと考えられる。

なお、本発明において、Ag-Sn金属間化合物を含む粒子の粒径は、各試片を200倍の光学顕微鏡で観察し、視野中の全金属間化合物を含む粒子の数を計数すると共に、各粒子の断面径を測定し、その測定値を1.12倍して求めている。そして、本発明では、このようにして算出した粒径をもとに、すべての金属間化合物粒子を真球とした場合の体積を計算し、すべての粒子中の粒径50μm未満の粒子の割合を体積%で算出している。本算出方法については、後ほど詳細に説明する。

【0035】

なお、本発明のBi基はんだ合金中に形成されるAg-Sn金属間化合物を含む粒子とは、AgとSnから形成される金属間化合物を主に指すが、Geや、Cu、Ni、Pd、Auが混在した金属間化合物も包含するものとする。

【0036】

10

20

30

40

50

## 5 . G e

B i 基はんだ合金では、表面酸化により、ダイボンディング時の接合で接合不良が発生することが多い。

また、A g - S n 金属間化合物を含む粒子は、接合時に、はんだ厚みが 3 0 μ m 以上 2 0 0 μ m 以下であることが接続信頼性の上で望ましいことから、上述のように、粒径が微細であることが好ましい。接続信頼性を向上させるためには、A g - S n 金属間化合物を含む粒子の粒径は、5 0 μ m 未満であることが好ましい。

しかし、B i - A g - S n 合金において、A g - S n 金属間化合物を十分発生させ B i 基はんだ合金の強度改善効果を発揮させる場合、A g - S n 金属間化合物の生成と共に粒子の成長も起きるため、粒径を 5 0 μ m 未満に制御することは困難である。

そこで、本発明者は、鋭意研究を重ねた結果、B i - A g - S n 合金に G e を含有させると、含有させた G e の一部が優先的に酸化されることにより、はんだ合金の表面に形成される酸化膜を減らし、その表面積を小さくすることができ、結果的に濡れ広がり改善が可能となるとともに、G e が A g - S n 金属間化合物の生成核となることにより、A g - S n 金属間化合物の粒子の成長よりも生成が優先され、粗大化が抑制されることを見出した。

これは、G e が A g - S n 金属間化合物に比べて高融点であるため、熔融 B i - A g - S n - G e 合金が固化する際に、最初に析出する初晶成分となり、後から析出する A g - S n 金属間化合物やマトリックスの結晶粒の生成起点となることで各結晶粒を微細に析出させ、全体として凝固組織の粗大化を抑制することができると考えられる。その結果、B i 基はんだ合金の組織は、G e を含有しない場合に比べて微細な凝固組織となつて、クラックが発生しにくくなり、接続信頼性を向上させることができる。

G e の含有量は、0 . 0 0 1 質量%以上 3 . 0 質量%以下である。G e の含有量が 3 . 0 質量%を上回ると、G e の初晶成分が粗大化し結晶粒を微細にする効果に劣り、熔融時の濡れ性が低下することがある。また、G e の含有量が 0 . 0 0 1 質量%を下回ると、凝固組織を微細にする効果が十分に得られないことがある。G e の含有量は、0 . 0 3 質量%以上 0 . 8 質量%以下であるのがより好ましい。

【 0 0 3 7 】

## 6 . C u , N i , P d , A u

本発明の他の態様の B i 基はんだ合金は、添加元素として上記のほか、さらに、はんだ合金の濡れ性を改善し、接合後の接合強度を高めるために、C u , N i , P d , A u のいずれか一種以上を含有する。C u , N i , P d , A u は、B i , A g , S n , G e に比べて優先的に接合界面に移動し、N i などの接合界面の金属元素と初期反応層を形成することにより、はんだ合金の濡れ性を改善し、接合後の接合強度を高めることができるものと考えられる。

C u , N i , P d , A u の含有量の総量は、0 . 0 0 1 質量%以上 3 . 0 質量%以下である。C u , N i , P d , A u の含有量の総量が 3 . 0 質量%を上回ると、接合界面に形成される金属間化合物が粗大な初晶として生成され、部分的に金属間化合物が形成されて成長することにより、接合界面の反応が不均一となり、熔融時の濡れ性が低下することがあるので好ましくない。また、C u , N i , P d , A u の含有量の総量が 0 . 0 0 1 質量%を下回ると、接合界面で金属間化合物が十分に形成されず濡れ性の向上効果が得られない場合がある。本発明の他の態様の B i 基はんだ合金における C u , N i , P d , A u の含有量の総量は、0 . 0 3 質量%以上 0 . 8 質量%以下であるのがさらに好ましい。

【 0 0 3 8 】

## 7 . B i 基はんだ合金の製造

本発明の B i 基はんだ合金の製造方法は、特に限定されず、上記した各成分を用いて、従来から用いられている公知の方法により製造することができる。

また、はんだ製品の形状は特に限定されず、ワイヤーや、リボン状、ボール状などの他、適切なロジン等を含むフラックスと混合させて、はんだペーストとして用いることもできる。

10

20

30

40

50

製造方法の一例を下記に示す。

原料としては、溶融後のBi基はんだ合金内の組成ばらつきを低減させるために、ショット形状または細かく加工されたもので、直径が5mm以下、より好ましくは3mm以下の微細な形状のものをを用いることが好ましい。

【0039】

このような形状の原料を溶解炉に入れ、原料の酸化を抑制するために溶解エリアを窒素や不活性ガスの雰囲気とし、その後、500～600、好ましくは500～550で加熱溶融させる。金属が溶融しはじめたときに攪拌を開始し、局所的な組成のばらつきが起きないように十分に攪拌を続ける。攪拌時間は、装置や原料の量などによっても異なるが、1～5分間とすることが好ましい。

10

【0040】

その後、例えば、内径が30mm以下で肉厚が10mm程度の円筒状の黒鉛製鑄型に、500以上の温度で溶解した、Bi基はんだ合金の溶湯を流し込み鑄造する。鑄造する際、この鑄型の外側に熱伝導性の良い材料、例えば、Cuからなる冷やし金を密着させるか、望ましくは中空構造として冷却水を通水した冷やし金を密着させることにより、この鑄型に溶湯を流し込んだ後、255程度まで3 / sec以上、より好ましくは20 / sec以上の冷却速度で速やかに冷却し固化させる。このような方法により、ほとんどの析出粒子の粒径を50μm未満とする、Bi基はんだ合金の鑄塊を、安定して作製することができる。

また、連続鑄造法を用いて製造する場合には、連続鑄造してできる鑄塊の断面積を小さくすることで冷却効率を向上させることが好ましい。例えば、内径が30mm以下のダイスを用いることが好ましい。また、ダイスを水冷ジャケットで覆うことにより、50 / sec以上の冷却速度で冷却することがさらに好ましい。

20

【0041】

こうして得られる本発明のBi基はんだ合金を用いて、リードフレームなどの接合対象部材に半導体素子を実装して得られた電子部品を、別のはんだ合金を介して基板に実装する際や、本発明のBi基はんだ合金を用いて、半導体素子を接合対象部材である基板へ実装後、当該基板の他の部位に、他の半導体素子や電子部品を実装する際の、それぞれのリフロー温度で再溶融することがないため、はんだ接合部がはんだ接合した際の初期の接合状態から劣化することのない信頼性の高い電子部品を得ることができる。

30

【0042】

#### 8. 電子部品及び電子部品実装基板

図1に、本発明のBi基はんだ合金を用いた電子部品の一例である半導体パッケージの断面模式図を示す。このような半導体パッケージの場合、リードフレームのアイランド部4の中央部表面に本発明のBi基はんだ合金3を供給し、Bi基はんだ合金3を溶融させた後に、その上に半導体チップ1を載せ、その後、冷却し固化させることにより、はんだ付け(ダイボンディング)を行う。次に、半導体チップ1上の電極2とリードフレームのリード部5をボンディングワイヤ6で接続し、その後、リードフレームのリード部5の外部接続端子部を除き、それ以外の部分をモールド樹脂7で覆い半導体パッケージを得ることができる。

40

【0043】

本発明のはんだ合金3が塗布されるリードフレームのアイランド部4には、ボンディングワイヤ6などで接合するリードフレームのリード部5の接合面とともにAgめっきが施されることがあるが、費用を低減させるために、リードフレームのアイランド部4のみAgめっき処理が施されない場合もある。その場合、リードフレームのアイランド部4は、リードフレームの素材であるCuのみで形成される。また、車載関連では、ボンディングワイヤ6などで接合するリードフレームのリード部5の接合面を保護し接合信頼性を向上させるため、Agめっきの代わりに、Ni層、Ni/Au層、またはNi/Pd/Au層を形成するためのめっき処理が施される場合があり、近年用いられている微細なリードフレームの場合は、作業性向上などの面から、リードフレームのアイランド部4にも同様の

50

めっき処理が施される場合がある。

#### 【0044】

ところで、CuやNiは、他の元素との反応速度が、Agと比べて遅いため、濡れ広がりが悪化する。Pb系はんだ合金は他元素との反応性が高いため、接合面がCuやNiである場合でも、一定量濡れ広がることにより接合が維持され、特にNiめっきを有する接合対象部材では、Ni層による防食効果によりPb系はんだ合金と接合対象部材との接合界面での反応層の成長が抑制され、長期信頼性を高くすることができた。しかし、Pbフリーのはんだ合金は、Pb系はんだ合金に比べて濡れ性が劣る場合が多く、接合面がCuやNiである場合、十分に濡れ広がることができず、十分な接合性が得られない場合が多かった。特にBi基はんだ合金の場合は、BiがNiと反応し、脆弱なBi-Ni合金を形成してしまう場合があるため、Ni層を有する接合対象部材との接合には用いることが困難であった。

10

しかるに、本発明のBi基はんだ合金のように、AgとSnを適切な配合比で含有させれば、Ag-Sn金属間化合物をBi基はんだ合金内に分散させ、NiとBiとの反応を阻害させ、かつ、Snの反応により濡れ性も向上させることができる。また、本発明のBi基はんだ合金のように、Geを所定量含有させれば、はんだ合金の表面に形成される酸化膜の表面積を小さくして、濡れ性を改善できるとともに、Ag-Sn金属間化合物を含む粒子の粗大化を抑制でき、接合信頼性をより高めることができる。また、本発明の他の実施形態のBi基はんだ合金は、Cu、Ni、Pd、Auを含有することにより、濡れ性をさらに向上させることができる。このため、本発明のBi基はんだ合金によれば、従来のBi基はんだ合金が十分な接合性を得ることのできなかつた、Ni層、Ni/Au層、またはNi/Pd/Au層を有する接合対象部材に対しても、しっかり接合することができ、十分な接合信頼性を有することができる。

20

すなわち、本発明の電子部品の製造方法によれば、Bi基はんだ合金の濡れ性を改善させ、さらに従来困難であった、銅材表面にNi層、Ni/Au層、Ni/Pd/Au層のいずれかがめっき形成されているリードフレームなどの接合対象部材への半導体素子などの実装を、Bi基はんだ合金を用いても接合信頼性低下の問題を生じること無く行うことができる。

例えば、接合対象部材に半導体チップ等の半導体素子をはんだ付けした電子部品は、基板へ実装される際、250 までのリフロー温度で再加熱されることが多いが、本発明のBi基はんだ合金の固相線温度は、255 以上なので、電子部品内のはんだ接合部が再溶融することはない。また、融点を320 以下とすることで初期接合温度を比較的低くすることができ、半導体チップ特性の変化や部材酸化が発生しないため、はんだ接合部を含む実装基板の特性を劣化させること無く、機械的強度を維持することができる。

30

#### 【0045】

すなわち、本発明の電子部品実装基板は、上記本発明のBi基はんだ合金を用いて、リフロー作業ピーク温度を250 として電子部品を実装したものである。なお、電子部品実装用の基板としては、従来公知の基板を用いることができ、セラミック基板が一般的であるが、樹脂製のプリント基板やSi基板を用いることもできる。

#### 【実施例】

40

#### 【0046】

本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0047】

##### 1. 測定方法、評価方法

実施例と比較例のBi基はんだ合金に対しては、以下の測定方法、評価方法を用いた。

##### (1) Ag-Sn金属間化合物の観察方法と粒子径や体積比率の算出方法

0.75mm のワイヤー状のBi基はんだ合金を樹脂に埋め込み、断面研磨を行う。Bi基はんだ合金の断面が露出した評価用試料を常温の硝酸水溶液(硝酸濃度20%)に5秒間浸漬してエッチングする。

50

エッチング後の評価用試料は、Bi基はんだ合金の母相は腐食して黒く見える一方、Ag-Sn-Ge金属間化合物を含む析出粒子は白く光って見えるため、光学顕微鏡観察によって析出粒子の大きさや分布状態を容易に判別することができる。そこで、各評価用試料を200倍の光学顕微鏡で観察し、視野中の析出粒子の断面径を測定する。断面径は、計測した粒子の最も長い径とそれに直交する径で最も短い径の平均値から求める。また、断面径は粒子の任意断面となり、実際の粒子の粒径に比べて小さく計測されるため、得られた測定値を1.12倍したものをその粒子の粒径とみなした。上記方法に従って、観察されたすべての粒径を算出し、その算出した粒径を用いて、各粒子が真球であると仮定した場合の体積をそれぞれ算出する。算出した各粒子の体積から、粒径が50 $\mu$ m未満の粒子の割合を体積%で算出する。

10

【0048】

#### (2) 濡れ性の評価方法

ダイボンダーにNiめっき層を有するCu製リードフレームを供給し、処理エリアを窒素雰囲気で満たした後、370 $^{\circ}$ Cまで加熱し、その後上記(1)のAg-Sn金属間化合物の観察方法において断面観察したのと同じ0.75mmのBi基はんだ合金をNiめっき層上にセットする。Bi基はんだ合金が十分に溶融した後、はんだ接合面にAuを蒸着させた1mm角のシリコンダミーチップを、Bi基はんだ合金上に載せ、Niめっき付きCu製リードフレームに接合させる。その後、窒素雰囲気中のまま熱のかからないエリアに試料を移して冷却し、評価用の試料を得る。なお、Bi基はんだ合金の供給量は、シリコンダミーチップ接合後の厚みが50 $\mu$ mになるように調整している。

20

はんだ濡れ性評価は、評価用試料を上部から観察し、シリコンダミーチップのいずれの辺からも、Bi基はんだ合金のはみ出しがないことが確認された場合を「不良」、はみ出しが確認された場合を「良」、シリコンダミーチップの各辺からほぼ均一にはみ出しが確認された場合を「優」と評価する。

【0049】

#### (3) 接合信頼性の評価方法

上記(2)の濡れ性評価用試料の作製方法と同様に、シリコンダミーチップを、Niめっき付きCu製リードフレームにBi基はんだ合金を用いて接合させる。その後、エポキシ樹脂でモールドしたものを、接合信頼性評価用の試料として、それぞれ同条件で3個ずつ作製する。接合信頼性試験は、各試料を、まず250 $^{\circ}$ Cで10秒間保持するリフロー処理を行い、その後-50 $^{\circ}$ C/150 $^{\circ}$ Cの温度サイクル試験を300サイクル、500サイクル、700サイクル実施する。その後、各試料を樹脂埋めした後、断面研磨をして、はんだ接合部の断面観察を行う。

30

接合信頼性評価は、Bi基はんだ合金や、はんだ接合部界面などに割れの発生が確認されなかった場合を「良」、接合不良や割れの発生が確認された場合を「不良」と評価する。

【0050】

#### (4) 耐熱性の評価方法

上記実施例でモールドした試料の一部を基板に実装し、その際250 $^{\circ}$ C、10秒間の熱処理を5回行う。その後、各試料を樹脂埋めした後、断面研磨をして、実装後のシリコンダミーチップおよび接合部を確認し、割れやポイドなどの欠陥の有無を確認する。目立ったポイドや欠陥が観察されず、再溶融の痕跡などが無い場合を「良」、ポイドや欠陥などが観察された場合を「不良」と評価する。

40

【0051】

#### 2. Bi基はんだ合金の製造

まず、原料として、Bi、Ag、Sn、Ge、Cu、Ni、Pd、Au(各元素の純度:99.99質量%以上)を準備した。原料は基本的に3mm以下のショット形状原料を用いたが、原料が大きな薄片やバルク状の場合は、切断や粉碎等を行い、3mm以下の大きさに細かくして、溶解時の偏析要因を極力減らし溶解後のはんだ合金内に組成ばらつきが生じず均一になるようにした。

50

次に、高周波溶解炉用グラファイト坩堝に、目的とするBi基はんだ合金の組成に対応する原料を所定量秤量して入れた。

次に、原料の入った坩堝を高周波溶解炉に入れ、酸化を抑制するために窒素を原料1kg当たり0.7L/分以上の流量で流し、高周波溶解エリアを窒素雰囲気とした。高周波溶解エリアが十分窒素雰囲気となった状態で、高周波溶解炉の内部を500まで5/secの昇温速度で加熱し、原料を加熱溶解させた。原料が溶解しはじめたときに、局所的な組成のばらつきが起きないように、攪拌棒を用いて3分間攪拌を行った。原料金属が十分溶解し、溶け残りがなことを確認した後、高周波電源を切り、速やかに坩堝を取り出し、坩堝内の溶湯を、はんだ母合金の鑄型に流し込んだ。

鑄型には、内径が30mmで肉厚が10mm程度の円筒状の黒鉛製鑄型を使用し、鑄型の外側には、冷却水を通水することのできる中空構造のCuからなる冷やし金を密着させる構造とした。この鑄型に溶湯を流し込んだ後、冷却水を通水した冷やし金を密着させ255程度まで5/secの冷却速度で速やかに冷却し固化させた。

得られたBi基はんだ母合金を押し出し加工にて直径0.75mmのワイヤー形状のBi基はんだ合金とした。

#### 【0052】

得られたワイヤー形状のBi基はんだ合金を用いて、各Bi基はんだ合金の組成確認、及び、上記80μm未満のAg-Sn金属間化合物を含む粒子の割合測定や濡れ性評価、接合信頼性評価を行った。

これらの結果を、表1に示す。なお、接合信頼性評価結果は、「良」と判定されたサイクルのうち、最も多いサイクル数を表1に示した。また、最も少ない300サイクルで「不良」と判定された試料の場合は「不良」と表記した。

#### 【0053】

##### 【表1】

|      | 組成 (質量%) |      |      |       |       |       |       |       | Sn/Ag | 50μm未満<br>粒子割合<br>(%) | 濡れ性<br>(Ni面) | 接合信頼性 | 耐熱試験 |
|------|----------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------------|--------------|-------|------|
|      | Bi       | Ag   | Sn   | Ge    | Cu    | Ni    | Pd    | Au    |       |                       |              |       |      |
| 試料1  | 残部       | 0.6  | 0.1  | 0.3   | —     | —     | —     | —     | 0.17  | 99.2                  | 良            | 500   | 良    |
| 試料2  | 残部       | 5.1  | 5    | 0.3   | —     | —     | —     | —     | 0.98  | 99.7                  | 良            | 500   | 良    |
| 試料3  | 残部       | 10   | 7    | 0.3   | —     | —     | —     | —     | 0.70  | 99.5                  | 良            | 500   | 良    |
| 試料4  | 残部       | 15   | 7    | 0.3   | —     | —     | —     | —     | 0.47  | 99.6                  | 良            | 500   | 良    |
| 試料5  | 残部       | 18   | 7    | 0.3   | —     | —     | —     | —     | 0.39  | 99.3                  | 良            | 500   | 良    |
| 試料6  | 残部       | 10   | 5    | 0.3   | —     | —     | —     | —     | 0.50  | 99.8                  | 良            | 500   | 良    |
| 試料7  | 残部       | 12   | 12   | 0.3   | —     | —     | —     | —     | 1.00  | 99.3                  | 良            | 500   | 良    |
| 試料8  | 残部       | 10   | 7    | 0.001 | —     | —     | —     | —     | 0.70  | 98.3                  | 良            | 500   | 良    |
| 試料9  | 残部       | 10   | 7    | 0.03  | —     | —     | —     | —     | 0.70  | 99.2                  | 良            | 500   | 良    |
| 試料10 | 残部       | 10   | 7    | 0.8   | —     | —     | —     | —     | 0.70  | 99.5                  | 良            | 500   | 良    |
| 試料11 | 残部       | 10   | 7    | 3     | —     | —     | —     | —     | 0.70  | 98.0                  | 良            | 500   | 良    |
| 試料12 | 残部       | 10   | 7    | 0.3   | 0.001 | —     | —     | —     | 0.70  | 97.9                  | 優            | 700   | 良    |
| 試料13 | 残部       | 10   | 7    | 0.3   | —     | 0.001 | —     | —     | 0.70  | 98.5                  | 優            | 700   | 良    |
| 試料14 | 残部       | 10   | 7    | 0.3   | —     | —     | 0.001 | —     | 0.70  | 97.8                  | 優            | 700   | 良    |
| 試料15 | 残部       | 10   | 7    | 0.3   | —     | —     | —     | 0.001 | 0.70  | 98.3                  | 優            | 700   | 良    |
| 試料16 | 残部       | 10   | 7    | 0.3   | 0.1   | 0.1   | —     | —     | 0.70  | 98.9                  | 優            | 700   | 良    |
| 試料17 | 残部       | 10   | 7    | 0.3   | 0.1   | 0.1   | 0.02  | —     | 0.70  | 98.3                  | 優            | 700   | 良    |
| 試料18 | 残部       | 10   | 7    | 0.3   | 0.1   | 0.1   | 0.02  | 0.02  | 0.70  | 98.2                  | 優            | 700   | 良    |
| 試料19 | 残部       | 10   | 7    | 0.3   | 2.9   | —     | —     | —     | 0.70  | 97.3                  | 優            | 700   | 良    |
| 試料20 | 残部       | 0.5  | 7    | 0.3   | —     | —     | —     | —     | 14.00 | 98.8                  | 良            | 不良    | 不良   |
| 試料21 | 残部       | 18.1 | 7    | 0.3   | —     | —     | —     | —     | 0.39  | 97.8                  | 不良           | 不良    | 不良   |
| 試料22 | 残部       | 10   | 0.09 | 0.3   | —     | —     | —     | —     | 0.01  | 98.3                  | 不良           | 不良    | 不良   |
| 試料23 | 残部       | 10   | 12.1 | 0.3   | —     | —     | —     | —     | 1.21  | 98.6                  | 良            | 不良    | 不良   |
| 試料24 | 残部       | 10   | 7    | 3.1   | —     | —     | —     | —     | 0.70  | 96.4                  | 不良           | 不良    | 不良   |
| 試料25 | 残部       | 10   | 7    | 0.3   | 3.1   | —     | —     | —     | 0.70  | 96.3                  | 不良           | 不良    | 不良   |
| 試料26 | 残部       | 10   | 7    | 0.3   | 0.1   | 3.1   | 0.02  | 0.02  | 0.70  | 96.2                  | 不良           | 不良    | 不良   |

#### 【0054】

### 3. 評価

本発明範囲内の試料1~11は、表1に示したとおり断面観察により、Bi基はんだ合金中の添加物や金属間化合物の粒子の98.0~99.8体積%が、粒径50μm未満になっており、粗大化が抑制されていることが確認された。また、濡れ性が「良」レベルまで改善し、接合信頼性試験において、500サイクルまでシリコンダミーチップおよび接

合部に割れなどの欠陥が確認されず、接合性および脆弱性が改善されていることが確認できた。

さらに、試料12～19では、濡れ広がりを良くするCu、Ni、Pd、Auを含有させているので、Cu、Ni、Pd、AuとNi面が界面反応し、濡れ広がりが更に向上し、濡れ性の評価結果は、「優」となった。また、濡れ性が向上し界面接合がより強固になったため、温度サイクル試験700サイクルまで、シリコンダミーチップおよび接合部に割れなどの欠陥が発生しなかった。ただし、これらの元素を含有させると、50μm未満の金属間化合物粒子の体積比率が、97.3～98.9%と若干低めになることが確認された。これは、はんだ合金内に存在するCuなどの添加元素が、金属間化合物粒子生成の核となって成長を促進してしまうことによるものと考えられる。

また、本発明範囲内の試料1～19は、いずれの試料においても耐熱性試験が「良」であり、250℃でのリフロー温度では、本発明のBi基はんだ合金が溶け出すことなく、良好な接合状態を維持できることが確認でき、高温はんだ合金として適していることが確認された。

#### 【0055】

これに対して、本発明の範囲外である試料20～26は、濡れ広がりにくいNi面のリードフレームに対しては十分濡れ広がらず、接合信頼性に劣ることが確認された。

試料20は、Agの含有量が少なすぎ、また、試料23は、Snの含有量が多すぎるため、いずれも、Snの含有量がAgの含有量に対して1/1よりも大きくなっており、濡れ性は良好であるものの、余剰のSnが低融点相を形成してしまい、接合信頼性に劣ってしまったと考えられる。また、試料21は、Agの含有量が多すぎるため、液相線が高くなりすぎてしまい、はんだ接合時に溶け残りが発生し、濡れ広がりが改善しなかったと考えられる。また、試料22は、Snの含有量が少なすぎるため、接合対象のNi面と十分反応することができず、濡れ広がりが改善しなかったと考えられる。また、試料24は、Geの含有量が多すぎるため、Geが粗大な初晶成分として生成され、はんだ接合時の濡れ広がりを邪魔したと考えられる。また、試料25及び26は、CuやNiの含有量が多すぎるため、CuやNiが粗大な初晶成分として形成されてしまい、はんだ接合時の濡れ広がりを邪魔したと考えられる。このように、濡れ広がりが十分でない試料は、接合時にポイドを巻き込んだり、周囲と異なる溶け残り部や粗大な初晶成分の界面でクラックを生じやすくなったりして接合信頼性が改善しなかったと考えられる。また、本発明の範囲外である試料20～26は、いずれの試料においても耐熱性試験が「不良」であった。

#### 【0056】

なお、上記各試料における測定及び評価は、便宜上、Ni基はんだ合金と接合する接合対象部材であるCu製リードフレームとして、表面にNiめっき層のみを有するものを用いて行ったが、Niめっき層上に保護用の薄いAuめっき層やPd/Auめっき層を有するCu製リードフレームを用いた場合も、はんだ接合時にAuめっき層やPdめっき層をNiやBiが拡散して同様の結果を示すことが確認できた。また、Niめっきが無くCu表面が露出しているCu製リードフレームを用いた場合は、Niめっき面より良好な接合性を示すことが確認できた。

#### 【0057】

以上により、本発明に係るBi基はんだ合金で接合された、Bi基はんだ合金接合部には、半導体チップなどの半導体素子を接合対象部材に実装した電子部品を基板に実装するためのリフローの際や、半導体素子を接合対象部材である基板へ実装後、当該基板の他の部位に、他の半導体素子や電子部品を実装するためのリフローの際においても剥離及びポイド等は発生せず、特に、Ni層を有する濡れ性や接合信頼性の悪化する接合対象部材においても、Bi基はんだ合金接合部の特性に問題が生じないため、従来よりも信頼性の高い電子部品を供給することができるといえる。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0058】

本発明のBi基はんだ合金は、Pb-5質量%Sn等の高温はんだ合金の代替として、

10

20

30

40

50

Ni層、Ni/Au層や、Ni/Pd/Au層などの、Niを含むめっきが接合対象部材の表面に施されたフレーム基板用のプリフォームはんだ合金や本発明のBi基はんだ合金を含むはんだペーストとして好適に用いることができ、パワーデバイスやパワーモジュール等の半導体パッケージの半導体チップの接合等に特に好適に用いることができる。

【符号の説明】

【0059】

- 1 半導体チップ
- 2 電極
- 3 はんだ
- 4 リードフレームのアイランド部
- 5 リードフレームのリード部
- 6 ボンディングワイヤ
- 7 モールド樹脂

10

【図1】

