



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1905985 B

(45) 授权公告日 2010.12.08

(21) 申请号 200480040999.7

(22) 申请日 2004.07.29

(85) PCT申请进入国家阶段日
2006.07.26

(86) PCT申请的申请数据
PCT/JP2004/010803 2004.07.29

(87) PCT申请的公布数据
W02006/011204 JA 2006.02.02

(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 大西司 八卷得郎 雨海正纯
渡边雅子

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021
代理人 李贵亮

(51) Int. Cl.
B23K 35/26 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 2001-71173 A, 2001.03.21, 表 1-6.

CN 1482266 A, 2004.03.17, 全文.

CN 1400081 A, 2003.03.05, 全文.

JP 2003-326386 A, 2003.11.18, 权利要求
1-3.

WO 02/09936 A1, 2002.02.07, 全文.

US 6517602 B2, 2003.02.11, 全文.

审查员 高立虎

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

无铅焊锡合金

(57) 摘要

移动电子设备在使用中和搬送中经常掉落, 电子设备的软钎焊部因掉落的冲击而剥离。另外, 电子设备要经受使用时内部的线圈和电阻等发热而软钎焊部升温、不使用时冷却这样的热循环。现有的 Sn-Ag 系无铅焊锡, 对于焊锡凸块这样微小的部分来说, 耐冲击性和耐热循环性不够充分。本发明提供一种凸块的耐冲击性和耐热循环性优异的无铅焊锡合金, 其是由: 0.1 ~ 低于 2.0 质量% 的 Ag、0.01 ~ 0.1 质量% 的 Cu、0.005 ~ 0.1 质量% 的 Zn、余量为 Sn 构成的无铅焊锡合金, 此外在该合金中添加 Ga、Ge、P, 还在该合金中添加 Ni、Co。

1. 一种焊锡凸块形成用无铅焊锡合金,其特征在于,其由如下成分构成:0.1质量%以上但低于2.0质量%的Ag、0.01~0.2质量%的Cu、0.0005~0.1质量%的Zn、余量为Sn。
2. 根据权利要求1所述的焊锡凸块形成用无铅焊锡合金,其特征在于,还添加0.0005~0.1质量%的从Ga、Ge、P中选择的一种或两种以上。
3. 根据权利要求1或2所述的焊锡凸块形成用无铅焊锡合金,其特征在于,还添加0.01~0.1质量%的Ni或Co。

无铅焊锡合金

技术领域

[0001] 本发明涉及无铅焊锡合金,其是不含铅的合金,特别适于形成焊锡凸块这样微小的软钎焊部。

背景技术

[0002] 为了将BGA(Ball Grid Arrey)、CSP(Chip Size Package)等多功能元件(以下称为BGA等)安装于印刷基板,利用焊锡凸块进行。就是说在BAG等上预先在电极上形成焊锡凸块,向印刷基板的装配时,将该焊锡凸块设于印刷基板的软钎焊部之后,用回流炉这样的加热装置加热,使焊锡凸块熔化。并且让形成于BAG等的焊锡凸块对BAG等的电极和印刷基板软钎焊部的两者间进行软钎焊而使其通电。

[0003] 另外在搭载了QFP、SOIC等的晶片的电子元件中,进行用极细的金丝连接晶片的电极和搭载晶片的工件的电极间的这种的丝焊(wirebonding)。现在的丝焊技术其连接作业非常高速,一处的连接只用0.1秒以下这样短的时间。然而,即便丝焊如何进行高速作业,因为也要在每一处电极进行金线的连接,所以在大量设置有电极的电子元件中,想要连接全部的电极便需要时间。另外,因为金丝是贵金属,所以不但材料自身昂贵,而且由于要加工成数十 μm 的极细的丝,该加工要花费相当的工夫,因此更加昂贵。另外,丝焊相对于电极被大量设置于工件的中央部的情况,因为金丝彼此接触,所以不能连接。

[0004] 因此在近期,采用了晶片和工件的接通不使用金丝,而直接连接相互的电极彼此的DCA(Direct Chip Attachment)的方式。所谓此DCA方式,是指在晶片的电极上预选形成焊锡凸块,将晶片装配于工件时,在工件电极上设置焊锡凸块,使该焊锡凸块熔化,由此使两者间获得接通。DCA方式因为不使用金丝,所以能够廉价地制造,而且因为一次的作业就能够进行全部的电极的连接,所以生产率也很优异。因此,在最近利用DCA方式的电极连接中,大多采用利用焊锡凸块的连接。利用此焊锡凸块的连接,即使电极被大量设于工件的中央部,也能够使工件和搭载物的电极相对,因为其间由焊锡凸块连接,所以不会像丝焊那样引起导线彼此接触。

[0005] 作为BGA等在晶片上形成焊锡凸块的方法,一般使用焊球和焊膏。

[0006] 那么现有的凸块形成用焊锡合金,是Pb-Sn系的焊锡合金,Pb-Sn系焊锡合金大多使用于作为前述BGA等在晶片的焊锡凸块用的焊球、或者焊膏。此Pb-Sn系焊锡合金,因为软钎焊性优异,所以进行工件和印刷基板的软钎焊时,可以进行很少有软钎焊不良的发生的可靠性优异的软钎焊。

[0007] 那么,由Pb-Sn系焊锡合金软钎焊的电子设备老化和有故障产生时,不进行性能提高和修理等,几乎都被废弃处理。被废弃处理的电子设备的构成材料之中,框架的金属、外壳的塑料、显示器的玻璃等经回收再利用,但是因为印刷基板不能再使用,所以被填埋处理。说到原因是由于,印刷基板接着有树脂和铜箔,另外在铜箔上焊锡被金属性地接合,而不能将其各自分离。若被填埋处理的印刷基板与渗透到地下的酸雨接触,则焊锡中的Pb因酸雨而溶出,含有Pb成分的酸雨进一步渗透到地下混入地下水。若人和家畜长年累月饮用

含有该 Pb 成分的地下水,则会有 Pb 积蓄在内体,最终引起 Pb 中毒。因此在世界范围开展限制 Pb 的使用,不含 Pb 的所谓“无铅焊锡”被使用。

[0008] 所谓无铅焊锡,是以 Sn 为主成分,其中再适当添加 Ag、Bi、Cu、Sb、In、Ni、Zn 等。

[0009] 历来作为无铅焊锡,是以 Sn 为主成分的 Sn-Cu、Sn-Sb、Sb-Bi、Sn-Zn、Sn-Ag 等二元合金、和在该二元合金中添加其他的元素的多元系的无铅焊锡。一般 Sn 主成分的无铅焊锡,其软钎焊性比以往的 Pb-Sn 焊锡差,还有,特别是二元和多元系的 Sn-Cu 系和 Sn-Sb 系更差。另外,Sn-Bi 系由于焊锡变脆,所以若软钎焊部受到碰撞,则不但容易遭到破坏,而且,若从导线的镀层有少量的 Pb 混入,则剥离 (liftoff) 发生。还有 Sn-Zn 系由于 Zn 是贱金属,所以形成焊膏时有老化发生而不能印刷涂敷。存在软钎焊后在与软钎焊部之间引起电腐蚀的问题。作为 Sn 主成分的无铅焊锡, Sn-Ag 系与其他二元系无铅焊相比,软钎焊性、脆性、耐老化性等优异。

[0010] 电子设备若为了停止其使用而切断通电,则来自零件的放热消失,外壳内恢复到室温。每次这样进行电子设备的使用・不使用,会引起外壳内反复升温和降温这样的热循环。此热循环引起焊锡和电子元件及印刷基板的热膨胀・收缩。因为印刷基板和电子元件中热膨胀率有差异,所以暴露在热循环中时,在软钎焊部产生热应力。为此,软钎焊部发生疲劳,最终产生损坏。因此,使用在电子设备上的焊锡,必须还要具有耐热循环性。无铅焊锡,与 Pb-Sn 系的焊锡合金比较,耐热循环性也不逊色,但是作为耐热循环性优异的焊锡合金,有 Sn-Ag-Cu 系焊锡合金 (特开平 5-050286 号公报)。

[0011] 那么,在移动电话、笔记本型个人电脑、数码相机等的所谓移动电子设备中,要求接合电子设备内部的电子元件的软钎焊部有优异的耐冲击性。就是说移动电子设备经受很多碰撞,由此碰撞而软钎焊部的电子设备剥离,使作为电子设备的机能无法发挥。例如移动电话被放入上衣口袋,弯腰时就会从口袋中滑落,最近的具有邮件功能的移动电话,会在单手的操作中跌落。另外笔记本型电脑,放入包中运动时频繁掉落该包,数码相机也会频繁在使用中掉落。因此使用于移动电子设备的焊锡,需要具有优异的耐冲击性。无铅焊锡合金,与 Pb-Sn 系的焊锡合金比较,在下落冲击方面有弱的倾向。也有作为耐下落冲击强的无铅焊锡合金,其特征在于,由如下构成:0.5 ~ 5 质量%的 Ag、0.01 ~ 0.1 质量%的 Cu、0.001 ~ 0.05 质量%的 Pb、余量为 Sn。

[0012] 另外 Sn-Ag-Cu-Zn 系无铅焊锡合金的发明,有在流体软钎焊 (flowsoldering) 时熔渣 (dross)、桥连的发生少的 (特开 2003-326386 号公报)、和电极扩散抑制效果高的 (特开 2002-185130 号公报)。

[0013] 专利文献 1:特开平 3-050286 号公报

[0014] 专利文献 3:特开 2003-326386 号公报

[0015] 专利文献 4:特开 2002-185130 号公报

[0016] 耐热循环性优异的 Sn-Ag-Cu 系无铅焊锡,耐冲击性,特别是在软钎焊面积小的软钎焊部的耐冲击性说不上充分地强。就是说由于最近的电子设备高性能・小型化,从而组装在其中的电子元件也以小型化而实现高机能化,尽管 BAG 等电极数增加,但整体的尺寸反而变小。如此在变小的电子元件的电极上形成的焊锡凸块也变小,但是,若小的无铅焊锡软钎焊部的焊锡耐冲击性弱,则电子设备在经受掉落这样的冲击时,软钎焊部轻易就会剥离,使作为电子设备的机能无法发挥。

[0017] 另外在电子设备中,若使用时在电路通电,则从元件放热,电子设备的外壳内升温。若持续该使用状况,则软钎焊部也将长时间曝露于热中,焊锡和接合部界面,其金属组织形态变化而劣化。这种情况下所述的耐冲击性也降低。因而,经热老化曝露后的耐冲击性也很重要。专利文献 2 的无铅焊锡是抗跌落冲击强的焊锡合金,但是,所寻求的无铅焊锡是经热老化曝露后的耐冲击性更强,即使是微细的软钎焊部接的电子设备,掉落也不会破损,共有充分的耐冲击性和充分的耐热循环性。

[0018] 发明内容

[0019] 本发明者们,对于微小的软钎焊部,对使 Sn 为主成分的无铅焊锡的耐冲击和耐热循环的提高进行的反复锐意研究的结果发现如下而完成了本发明,即:通过在 Sn 和 Ag 和 Cu 的无铅焊锡合金组成中添加微量 Zn,从而得到经热老化曝露后也有充分的耐冲击性,同时具有充分的耐热循环性的无铅焊锡合金。

[0020] 本发明是一种无铅焊锡合金,其特征在于,其由如下成分构成:0.1 质量%以上但低于 2.0 质量%的 Ag、0.01 ~ 0.2 质量%的 Cu、0.005 ~ 0.1 质量%的 Zn、余量为 Sn。

[0021] 在本发明的无铅焊锡中,Ag 对耐热循环性有效,但是,若其添加量比 0.1% 质量%少,则无法实现耐热循环性提高的效果,若比 2.0 质量%多,则耐冲击性降低。

[0022] 在本发明的无铅焊锡中,Cu 能够进一步使耐冲击性提高。若添加的 Cu 的量比 0.01 质量%少,则无法实现耐冲击性改善的效果,若比 0.2 质量%多大量地含有,则会使软钎焊部大量发生孔穴(void)。

[0023] Zn 的添加对于热老化后的耐冲击性有效,若其添加量比 0.005 质量%少,则无法实现耐冲击性改善的效果,若超过 0.1 质量%而添加,则使焊锡合金的润湿性显著降低,而增加孔穴发生频度。

[0024] 在本发明的 Sn-Ag-Cu-Zn 系无铅焊锡合金中,此外还可以添加 0.0005 ~ 0.1 质量%的从 Ga、Ge、P 中选择至少一种。这些元素对防止无铅焊锡的黄变有效。对于使用了无铅焊锡的 BGA 等的电子元件进行高温放置试验时,被确认有该黄变。此高温放置试验,根据电子元件制造商和电子设备的装配制造商而条件不同,但是若在 125°C 的高温气氛中放置 200 小时,就能够显著确认。通过高温放置试验,若焊锡凸块表面变黄,则通过图像处理对焊锡凸块进行检测时,就不能准确地检测,成为误差的原因。Ga、Ge、P 对黄变防止有效,为了防止黄变,需要添加 0.0005 质量%的其中的至少一种。Ga、Ge、P 其添加若比 0.1 质量%多,则软钎焊性差。

[0025] 本发明的 Sn-Ag-Cu-Zn 系无铅焊锡合金,除了在 Ag-Cu-Zn 系无铅焊锡中添加从 Ga、Ge、P 中选择的至少一种,还可以添加 0.01 ~ 0.1 质量%的 Ni 或 Co。这些元素对无铅焊锡的耐热循环性有效。像 BGA 这样软钎焊部很微小,若反复进行电子设备的使用·不使用,从而长年累月曝露在热循环下,在软钎焊部会有破坏发生。在本发明中,除了在 Sn-Ag-Cu-Zn 系无铅焊锡中添加从 Ga、Ge、P 中选择的至少一种以外,若再微量添加 Ni 或 Co 一种以上,则有使耐热循环性提高的效果。Ni 和 Co 若以合计添加 0.01 质量%以上则有效,若添加得比 0.1 质量%多,则使焊锡熔点上升,产生不熔化的问题。

[0026] 还有,本发明以微小软钎焊部的耐冲击性的提高和耐热循环的提高为目的,作为适合该目的用途为焊锡凸块,即使使用于一般的软钎焊,对于耐冲击性和耐热循环性提高上也能发挥效果。在焊锡凸块的形成中,大多作为焊球和焊膏而使用。即在 BGA 等中,将

焊球搭载于 BGA 等的基板上,通过使该焊球熔化而形成焊锡凸块,在晶片上,将焊膏敷于晶片上,通过使该焊膏熔化而形成焊锡凸块。

[0027] 本发明的无铅焊锡合金,因为凸块形成后的耐冲击性和耐热循环性比现有的无铅焊锡合金优异,所以,即使在电子设备的使用中和搬运中不慎跌落,软钎焊部也难以剥离,另外即使经过长时间重复电子设备的使用・不使用,在热循环下软钎焊部也富有难以剥离这样的可靠性。另外本发明的无铅焊锡合金,在焊锡凸块形成后,即使进行高温试验也没有黄变,因此在焊锡凸块的图像检测时不会发生误差,在检测性方面也能发挥优异的效果。

具体实施方式

[0028] 由表 1 的配合制作本发明的无铅焊锡合金,和比较例的焊锡合金一起进行落下耐冲击试验和耐热循环试验、变色试验。另外,由表 2 的配合制作本发明的无铅焊锡合金以及比较例的焊锡合金,对孔穴的发生进行了比较。

[0029] 实施例 1

[0030] 表 1 表面无铅焊锡合金的实施例和比较例。

[0031] [表 1]

[0032]

		组成 (质量 %)					落下冲击 (次)		热循环 (次)	变色 (黄变)	
		Sn	Ag	Cu	Zn	其他	室温	热处理			
实 施 例	1	Bal	0.1	0.01	0.005		170	46	1505	有	
	2	Bal	1	0.1	0.1		128	46	1560	有	
	3	Bal	2	0.1	0.1		106	43	2040	有	
	4	Bal	1	0.1	0.005	Ge0.03	100	49	1621	无	
	5	Bal	1	0.1	0.05	Ga0.01	113	50	1555	无	
	6	Bal	1	0.1	0.03	P0.01	114	56	1680	无	
	7	Bal	1	0.1	0.03	P0.01 Ni0.04	131	50	1994	无	
	8	Bal	1	0.1	0.03	P0.01 Co 0.08	155	46	2002	无	
比 较 例	1	Bal	1	0.5			87	34	1669	有	
	2	Bal	3	0.5			62	32	2367	有	特开平 5-050286
	3	Bal	4	0.5			46	33	2478	有	
	4	Bal	3	0.5	0.1		65	38	2230	有	
	5	Bal	1	0.1		P0.01	122	23	2075	无	
	6	Bal				Pb37	208	49	1472	有	

[0033] 表 1 的说明

[0034] 下落耐冲击:在焊锡凸块在软钎焊的 CSP 和印刷基板间施加因下落带来的冲击,测定直到软钎焊部有裂缝发生的下落次数。测定以软钎焊后的常温保管的、和施加 125℃ 的热处理 100hr 的两种。

[0035] (下落耐冲击试验方法)

[0036] 1. 在尺寸 10×10mm,电极 150 个的 CSP 上,印刷焊膏,装载直径 0.3mm 的焊球。

[0037] 2. 用回流炉加热装载有焊球的 CSP, 在电极上形成焊锡凸块。

[0038] 3. 将形成有焊锡凸块的 CSP, 搭载于 30×120mm 的玻璃环氧树脂 (glass epoxy) 的印刷基板的中央, 用回流炉加热, 而将 CSP 软钎焊到印刷基板上。

[0039] 4. 与夹具留有间隔, 将软钎焊有 CSP 的印刷基板的两端固定在铝制的下落夹具上。

[0040] 5. 使下落夹具从 500mm 的高度落下, 对印刷基板施加冲击。这时两端被夹具固定的印刷基板, 其中央部振动, 印刷基板和 CSP 的软钎焊部经受来自该振动产生的冲击。由该下落试验测定直到 CSP 的软钎焊部有裂缝产生的下落次数。在初期为 100 次以上, 热处理后为 40 以上判断为良好。

[0041] 耐热循环: 对装配了电子元件的印刷基板施加热循环, 测定直到有软钎焊部的破坏发生的次数。

[0042] (耐热循环试验方法)

[0043] 1. 在尺寸 10×10mm, 电极 150 个的 CSP 上, 印刷焊膏, 装载直径 0.3mm 的焊球。

[0044] 2. 用回流炉加热装载有焊球的 CSP, 在电极上形成焊锡凸块。

[0045] 3. 将形成有焊锡凸块的 CSP, 搭载于 120×140mm 的玻璃环氧树脂 (glass epoxy) 的印刷基板, 用回流炉加热, 将 CSP 软钎焊到印刷基板上。

[0046] 4. 将软钎焊有 CSP 的印刷基板放入热循环试验机, 分别以曝露在 -40℃ 10 分钟, +125℃ 10 分钟这样的条件施加热循环, 测定直到软钎焊部有破坏发生的次数。1500 周以上为良好。

[0047] 变色试验 (黄变): 以目测观察高温加热后的焊锡表面的黄变。

[0048] (黄变试验方法)

[0049] 1. 在 CSP 上装载 0.3mm 的焊球。

[0050] 2. 将装载于 CSP 的焊球用回流炉熔化而形成焊锡凸块。

[0051] 3. 将形成有焊锡凸块的 CSP 放置在 150℃ 的恒温槽中 24 小时后, 以目测观察黄变状态。没有大部分黄变的为无, 黄变显著的为有。

[0052] [表 2]

[0053]

		组成 (质量%)					孔穴 (凸块数)		孔穴发生率
		Sn	Ag	Cu	Zn	其他	Occurrence	Observed	(%)
实 施 例	1	Bal	0.1	0.01	0.01		6	900	0.7
	2	Bal	1	0.1	0.03		55	900	6.1
	3	Bal	1	0.1	0.05		178	900	19.8
	4	Bal	1	0.2	0.1		252	900	28.0
比 较 例	1	Bal	1	0.1	0.3		450	450	100.0
	2	Bal	1	0.3	0.1		450	450	100.0
	3	Bal	3	0.5			101	1350	7.5
	4	Bal				Pb37	9	1350	0.7

[0054] 表 2 的说明

[0055] 对 CSP 的焊锡凸块以 X 射线透射装置观察孔穴, 计算发生率。

[0056] (孔穴的发生数的计算方法如下)

[0057] 1. 在 CSP 上装载 0.3mm 的焊球。

[0058] 2. 将装载于 CSP 的焊球用回流炉熔化而形成焊锡凸块。

[0059] 3. 将形成有焊锡凸块的 CSP 放入 X 射线透射装置, 形成为能够检测凸块内的孔穴的强度、对比。

[0060] 4. 统计有直径约 30 μm 以上的孔穴发生的凸块。

[0061] 5. 用孔穴发生的凸块数除以观察的凸块数, 得出孔穴发生率。孔穴发生率为 30% 以下的判断为良好。

[0062] 本发明的无铅焊锡合金优异, 其经热老化曝露后的耐冲击性、耐热循环性优异, 焊锡的变色和孔穴的发生少。

[0063] 工业上的利用可能性

[0064] 本发明的无铅焊锡, 除了移动电话、笔记本型电脑、数码相机等的移动设备以外, 还可以应用于摇控器、手动装置用的印刷基板等, 小型的有可能掉落的一些电子设备。