

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5147409号
(P5147409)

(45) 発行日 平成25年2月20日 (2013. 2. 20)

(24) 登録日 平成24年12月7日 (2012.12.7)

(51) Int. Cl. F I
B 2 3 K 35/26 (2006.01) B 2 3 K 35/26 3 1 0 A
C 2 2 C 13/00 (2006.01) C 2 2 C 13/00
C 2 2 C 13/02 (2006.01) C 2 2 C 13/02

請求項の数 37 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2007-543916 (P2007-543916)	(73) 特許権者	503450782
(86) (22) 出願日	平成17年12月1日 (2005. 12. 1)		アルファ フライ リミテッド
(65) 公表番号	特表2008-521619 (P2008-521619A)		イギリス国, ジュー-2 1 5アールズィー
(43) 公表日	平成20年6月26日 (2008. 6. 26)		ー サーレイ, ワーキング, シアウォーター,
(86) 国際出願番号	PCT/GB2005/004609		ー, フォーサイス ロード
(87) 国際公開番号	W02006/059115	(74) 代理人	100094318
(87) 国際公開日	平成18年6月8日 (2006. 6. 8)		弁理士 山田 行一
審査請求日	平成20年10月24日 (2008.10.24)	(74) 代理人	100123995
(31) 優先権主張番号	0426383.6		弁理士 野田 雅一
(32) 優先日	平成16年12月1日 (2004. 12. 1)	(72) 発明者	イングハム, アンソニー
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		イギリス, ロンドン ダブリュー4 3
(31) 優先権主張番号	60/710, 915		エルエイチ, チスウィック, バーナビ
(32) 優先日	平成17年8月24日 (2005. 8. 24)		ー クレッセント 8
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 はんだ合金

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ウェーブはんだプロセス、リフローはんだ付けプロセス、ホットエアレベリングプロセス、ボールグリッドアレイまたはチップスケールパッケージにおける使用に適した合金であって、

- 0.08 ~ 1 wt % の Bi と、
 - 0.5 ~ 1.5 wt % の Cu と、
 - 0.1 ~ 1.1 wt % の Ag と、
 - 0.02 ~ 0.3 wt % の Ni と、
 - 0 ~ 0.1 wt % の P と、
 - 0 ~ 0.1 wt % の Ge と、
 - 0 ~ 0.1 wt % の Ga と、
 - 0 ~ 0.3 wt % の 1 種または複数種の希土類元素と、
 - 0 ~ 0.3 wt % の In と、
 - 0 ~ 0.3 wt % の Mg と、
 - 0 ~ 0.3 wt % の Ca と、
 - 0 ~ 0.3 wt % の Si と、
 - 0 ~ 0.3 wt % の Al と、
 - 0 ~ 0.3 wt % の Zn と、
- 任意選択で

0.008 ~ 0.2 wt % の Mn、
 0.01 ~ 0.3 wt % の Co、
 0.01 ~ 0.3 wt % の Cr、
0.02 ~ 0.3 wt % の Fe および
 0.008 ~ 0.1 wt % の Zr、

のうち1種または複数種と、

残余の Sn とを、不可避の不純物と共に含む合金。

【請求項2】

Bi を 0.08 ~ 0.5 wt % 含む、請求項1に記載の合金。

【請求項3】

Bi を 0.08 ~ 0.3 wt % 含む、請求項2に記載の合金。

【請求項4】

Bi を 0.10 ~ 0.3 wt % 含む、請求項3に記載の合金。

【請求項5】

Cu の含有率が 1 wt % 以下である、請求項1 ~ 4 のいずれか一項に記載の合金。

【請求項6】

Cu を 0.5 ~ 0.9 wt % 含む、請求項5に記載の合金。

【請求項7】

Cu を 0.6 ~ 0.8 wt % 含む、請求項6に記載の合金。

【請求項8】

Ag を 0.1 ~ 1 wt % 含む、請求項1 ~ 7 のいずれか一項に記載の合金。

【請求項9】

Ag を 0.1 ~ 0.5 wt % 含む、請求項8に記載の合金。

【請求項10】

Ag を 0.2 ~ 0.4 wt % 含む、請求項9に記載の合金。

【請求項11】

Ni および / または Fe を 0.02 ~ 0.2 wt % 含む、請求項1 ~ 10 のいずれか一項に記載の合金。

【請求項12】

Co および / または Cr を 0.02 ~ 0.2 wt % 含む、請求項1 ~ 11 のいずれか一項に記載の合金。

【請求項13】

Ni を 0.03 ~ 0.3 wt % 含む、請求項1 ~ 10 のいずれか一項に記載の合金。

【請求項14】

Ni を 0.03 ~ 0.1 wt % 含む、請求項13に記載の合金。

【請求項15】

Ni を 0.05 ~ 0.3 wt % 含む、請求項13に記載の合金。

【請求項16】

Co を 0.02 ~ 0.07 wt % 含む、請求項1 ~ 15 のいずれか一項に記載の合金。

【請求項17】

Cr を 0.02 ~ 0.08 wt % 含む、請求項16 に記載の合金。

【請求項18】

Cr を 0.05 ~ 0.3 wt % 含む、請求項1 ~ 11 のいずれか一項に記載の合金。

【請求項19】

Mg を 0.005 ~ 0.3 wt % 含む、請求項1 ~ 18 のいずれか一項に記載の合金。

【請求項20】

Fe を 0.02 ~ 0.1 wt % 含む、請求項19に記載の合金。

【請求項21】

Mn を 0.01 ~ 0.15 wt % 含む、請求項1 ~ 20 のいずれか一項に記載の合金。

【請求項22】

10

20

30

40

50

Mnを0.02～0.1wt%含む、請求項21に記載の合金。

【請求項23】

Inを0.05～0.3wt%含む、請求項1～22のいずれか一項に記載の合金。

【請求項24】

Inを0.1～0.2wt%含む、請求項23に記載の合金。

【請求項25】

Caを0.01～0.3wt%含む、請求項1～24のいずれか一項に記載の合金。

【請求項26】

Caを0.02～0.2wt%含む、請求項25に記載の合金。

【請求項27】

Siを0.01～0.3wt%含む、請求項1～26のいずれか一項に記載の合金。

【請求項28】

Siを0.02～0.2wt%含む、請求項27に記載の合金。

【請求項29】

Alを0.008～0.3wt%含む、請求項1～28のいずれか一項に記載の合金。

【請求項30】

Alを0.1～0.2wt%含む、請求項29に記載の合金。

【請求項31】

Znを0.01～0.3wt%含む、請求項1～30のいずれか一項に記載の合金。

【請求項32】

Znを0.1～0.2wt%含む、請求項31に記載の合金。

【請求項33】

前記1種または複数種の希土類元素が、Ce、La、NdおよびPrから選択される1種または複数種の元素を含む、請求項1～32のいずれか一項に記載の合金。

【請求項34】

Agを0.3wt%、Cuを0.7wt%、Biを0.1wt%、Niを最大0.1wt%、Pを0.006wt%含む、請求項1～33のいずれか一項に記載の合金。

【請求項35】

Agを0.3wt%、Cuを0.7wt%、Biを0.1wt%、Niを最大0.1wt%、Geを0.005～0.015wt%含む、請求項1～34のいずれか一項に記載の合金。

【請求項36】

ボールグリッドアレイの接合部またはチップスケールパッケージ、あるいは前もって形成された他のはんだ片において使用するための、バー、スティック、固体またはフラックス入りワイヤ、箔またはストリップ、あるいは粉末またはペースト、あるいははんだ球の形をした、請求項1～35のいずれか一項に記載の合金。

【請求項37】

請求項1～36のいずれか一項に記載の合金を含むはんだ付け接合部。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、合金に関し、特に無鉛はんだ合金に関する。この合金は特に、ウェーブはんだ付け、リフローはんだ付け、ホットエアレベリング、ならびにボールグリッドアレイおよびチップスケールパッケージなどの電子的はんだ付け用途における使用に適しているが、これらに限らない。

【0002】

環境的な理由から、従来の鉛含有合金に代わる無鉛代替品の需要が増加している。多くの従来のはんだ合金が、スズ-銅共晶組成物、Sn-0.7wt%Cuに基づいている。欧州特許出願公開第0336575号明細書には、接合および封止用の毒性の低い合金組成物、特に配管工事用のはんだとして使用するための無鉛合金が記載されている。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 3 】

ウェーブはんだ付け（またはフローはんだ付け）は、電子アセンブリを大量にはんだ付けする広く使用されている方法である。この方法は、たとえばスルーホール回路基板に使用することができ、その場合、基板が溶融はんだの波の上を通過し、この波が基板の底部に打ち寄って接合しようとする金属表面を濡らす。

【 0 0 0 4 】

別のはんだ付けプロセスは、はんだ付け可能な保護層で銅端子をコーティングするためにプリント配線基板を溶融はんだに浸漬することを含む。このプロセスは、ホットエアレベリングとして知られている。

【 0 0 0 5 】

ボールグリッドアレイ接合部またはチップスケールパッケージは、通常2つの基板間のはんだ球により組み立てられる。これら接合部のアレイは、回路基板上にチップを実装するために使用される。

【 0 0 0 6 】

米国特許出願公開第2002/0051728号は、半導体デバイスにおけるバンプ接続で使用するものはんだボールに関する。鉛含有はんだ合金組成物および無鉛はんだ合金組成物が記載されている。組成がSn - 2.5Ag - 0.5Cu - 1Biである無鉛はんだ合金の例が提供されている。

【 0 0 0 7 】

しかしながら、ウェーブはんだ付け、リフローはんだ付け、ホットエアレベリングプロセス、およびボールグリッドアレイにおいて使用する場合には、一部の従来の無鉛共晶または共晶近傍はんだ組成物に問題が伴う。特に、ウェーブはんだ付けにおける従来のはんだ合金は、コンポーネント端子間におけるはんだのウェbbing (webbing) やブリッジング (bridging) など、基板の実質的な不良を伴うことなく十分なはんだ付けの結果を得るために、多くの場合高い使用温度を必要とする。これらの高温が使用されると、ドロス形成速度が増大し、プリント配線基板が過剰に反る可能性が増大する。

【 0 0 0 8 】

はんだ合金がウェーブはんだ付け、リフローはんだ付け、ホットエアレベリングプロセスおよびボールグリッドアレイにおける使用に適切であるためには、多くの要件がある。まず、合金が、銅、ニッケル、ニッケルリン（「無電解ニッケル」）など様々な基板材料に対して優れた濡れ特性を示さなければならない。このような基板を、たとえばスズ合金、金または有機コーティング (OSP) を用いることによってコーティングして、濡れを改善することができる。優れた濡れにより、溶融はんだがキャピラリーギャップに流入し、かつプリント配線基板内のめっきスルーホール (through-plated hole) の壁面を登る能力が高まり、それにより優れたホール充填が実現される。

【 0 0 0 9 】

はんだ合金は、基板を溶解させ、その基板との界面で金属間化合物を形成する傾向がある。たとえば、はんだ合金中のスズは、界面で基板と反応して金属間化合物層を形成することがある。基板が銅である場合には、 Cu_6Sn_5 の層が形成されることになる。このような層は通常、1ミクロンの何分の1～数ミクロンの厚さを有する。この層と銅基板との間の界面には、金属間化合物 Cu_3Sn が存在することがある。これら界面の金属間化合物層は、エージング中、特により高温で使用される場合に成長する傾向があり、より厚い金属間化合物層はさらに、生じていることがあるボイドと共に、応力が加わった接合部の早期破壊の一因となることがある。

【 0 0 1 0 】

他の重要な要素は、(i) 機械的特性の向上をもたらす合金自体中の金属間化合物の存在、(ii) 貯蔵中または繰り返されるリフロー中の劣化によりはんだ付け性能が理想的ではなくなってしまう場合にはんだ球において重要となる耐酸化性、(iii) ドロス形成速度 (drossing rate) および(iv) 合金の安定性である。これら後者の考慮事項は、合金がタンクまたは槽の中で長期間保持される用途では重要である。

10

20

30

40

50

【0011】

本発明は、従来技術に関連する問題のうち少なくともいくつかに対処し、改善されたはんだ合金を提供することを目的とする。したがって、本発明は、ウェーブはんだプロセス、リフローはんだ付けプロセス、ホットエアレベリングプロセス、ボールグリッドアレイまたはチップスケールパッケージにおける使用に適した合金を提供する。この合金は、

0.08 ~ 1 wt % の Bi と、
0.5 ~ 1.5 wt % の Cu と、
0.1 ~ 1.1 wt % の Ag と、
0.02 ~ 0.3 wt % の Ni と、
0 ~ 0.1 wt % の P と、
0 ~ 0.1 wt % の Ge と、
0 ~ 0.3 wt % の 1 種または複数種の希土類元素と、
0 ~ 0.3 wt % の In と、
0 ~ 0.3 wt % の Mg と、
0 ~ 0.3 wt % の Ca と、
0 ~ 0.3 wt % の Si と、
0 ~ 0.3 wt % の Al と、
0 ~ 0.3 wt % の Zn と、
 任意選択で
0.008 ~ 0.2 wt % の Mn、
0.01 ~ 0.3 wt % の Co、
0.01 ~ 0.3 wt % の Cr、
0.02 ~ 0.3 wt % の Fe および
0.008 ~ 0.1 wt % の Zr、
 のうち 1 種または複数種と、
 残余の Sn とを、不可避の不純物と共に含む。

10

20

【0012】

これから本発明をさらに説明する。以下の節では、本発明の異なる態様をより詳細に規定する。そのようにして規定される各態様は、逆の内容が明確に示されている場合を除いて他の任意の態様と組み合わせることができる。特に、好ましいまたは有利であるとして示されている任意の特徴を、好ましいまたは有利であるとして示されている他の任意の特徴と組み合わせることができる。

30

【0013】

ビスマスの存在は、低濃度レベルで固溶体中に存在することにより合金を強化し、またより高レベルのビスマスリッチな粒子またはビスマス含有金属間化合物として合金を強化する。その存在により、問題となっている用途、すなわちウェーブはんだ付け、リフローはんだ付け、ホットエアレベリング、ボールグリッドアレイおよびチップスケールパッケージ向けにはんだ合金の機械的特性が改善される。ビスマス含有量は、界面における Cu - Sn 金属間化合物の成長速度の減少にも寄与し、これにより、これらの合金を用いて作製されるはんだ接合部の機械的特性が改善される。このため、本発明による合金は、Bi を 0.08 ~ 1 wt %、より好ましくは Bi を 0.08 ~ 0.5 wt %、さらにより好ましくは Bi を 0.08 ~ 0.3 wt %、さらにより好ましくは Bi を 0.08 ~ 0.2 wt % 含む。有効下限は、0.08 wt % であると考えられ、このため、このビスマスに関する下限は、典型的には 0.1 wt %、より典型的には 0.12 wt % または 0.14 wt % である。しかしながら、合金中のビスマス含有量は、3 wt % を超えない。ビスマスがより高レベルであるほど融点が低下し、合金の延性が低下し、たとえばワイヤへの加工がはるかに困難となる。これらの理由により、合金中のビスマス含有量は、好ましくは 1 wt % を超えず、より好ましくは 0.5 wt % を超えず、より好ましくは 0.4 wt % を超えず、さらにより好ましくは 0.3 wt % を超えない。上記を考慮して、好ましい実施

40

50

形態では、本発明により本明細書に記載の合金が提供され、この合金がBiを0.10~0.3wt%、より好ましくはBiを0.12~0.3wt%含む。

【0014】

この合金は、好ましくはCuを0.5~1wt%、より好ましくはCuを0.5~0.9wt%、さらにより好ましくはCuを0.6~0.8wt%含む。

【0015】

この合金は、Agを0.1~1.1wt%、より好ましくはAgを0.1~1wt%、さらにより好ましくはAgを0.1~0.5wt%、さらにより好ましくはAgを0.1~0.4wt%、さらにより好ましくはAgを0.2~0.4wt%含む。他の合金化元素と組み合わせると、これらの範囲内の銀含有量により、問題となっている用途に必要な特性が合金に提供されることがわかっている。さらに、銀含有量がより低い溶融合金は、銅の溶解速度がより小さくなるという利点を有することがわかっている。このため、合金中の銀の含有量は、好ましくは1.1wt%を超えず、より好ましくは0.5wt%を超えず、さらにより好ましくは0.4wt%を超えない。

10

【0016】

銅はスズと共に共晶を形成し、それにより融点が低下し、合金の強度が増大する。過共晶の範囲にある銅含有量により、液相線温度が上昇するが、合金の強度がさらに向上する。銀は融点をさらに低下させ、銅および他の基板に対するはんだの濡れ特性を向上させる。ビスマスもまた合金の強度を向上させ、選択する濃度によっては、融点をさらに低下させることになる。

20

【0017】

この合金は、好ましくはコバルト、鉄およびクロムのうち少なくとも1種を0.02~0.2wt%、より好ましくは、コバルト、鉄およびクロムのうち少なくとも1種を0.02~0.1wt%含む。

【0018】

存在する場合には、この合金は好ましくはマグネシウムを0.005~0.3wt%含む。0.02~0.3wt%のFeが0.005~0.3wt%のマグネシウムと共に存在することによって、改善された特性を得ることができる。

【0019】

存在する場合には、この合金は好ましくはマンガンを0.01~0.15wt%、より好ましくは、マンガン0.02~0.1wt%含む。

30

【0020】

ニッケル、コバルト、クロム、マンガンおよびジルコニウムは、金属間化合物成長調節剤および結晶成長抑制剤として作用することができる。たとえば、理論に縛られるつもりはないが、ニッケルはスズと金属間化合物を形成し、銅と置き換わってCuNiSn金属間化合物を形成すると信じられている。ニッケルは、ビスマスと金属間化合物を形成することもできる。合金中のニッケルの存在は、プリント回路基板上の薄い銅層の溶解速度を減少させるという点で有利な効果を有することがわかっている。一部の例では、はんだによって濡れているむき出しの銅の面積が大きい場合に、この属性は、はんだ組成物の安定性を維持し、銅のレベルの過度の増加(build-up)を防ぐのに役立つ。このことは、はんだ槽組成物の変化(たとえば、銅のレベルの増大)によって問題が引き起こされる可能性が低減されるため、たとえばホットエアはんだレベリングにおいて特に貴重である。これらの理由により、本発明による合金は、好ましくはNiを少なくとも0.03wt%、たとえばNiを0.03wt%~0.3wt%含む。

40

【0021】

使用条件により最高温度が制限され、また溶融合金が、ホールの中を通じて、またはキャピラリーギャップ内において、優れた流動性を有する必要がある場合には、ニッケルのレベルが0.1wt%を超えない、より好ましくは0.06wt%を超えない場合が有利である。したがって、好ましい一実施形態では、本発明により本明細書に記載の合金が提供され、この合金がNiを0.03~0.1wt%、より好ましくはNiを0.03~0

50

. 06 wt % 含む。

【0022】

一方で、結晶成長抑制および強度による最大効果が望ましく、またこれら最大効果をより高い使用温度によって提供することができる場合、この合金は、好ましくはNiを少なくとも0.05 wt %、より好ましくはNiを少なくとも0.07 wt %、さらにより好ましくはNiを少なくとも0.1 wt % 含む。したがって、別の好ましい実施形態では、本発明により本明細書に記載の合金が提供され、この合金がNiを0.05 ~ 0.3 wt %、より好ましくはNiを0.07 ~ 0.3 wt %、さらにより好ましくはNiを0.1 ~ 0.3 wt % 含む。

【0023】

さらに、銀およびビスマスを少し含有する合金中のニッケルの存在により、球状またははんだペースト状のこれらのはんだを用いて作製されるボールグリッドアレイまたはチップスケールパッケージのいわゆる「落下衝撃(drop shock)」による故障(脆性破壊)に対する耐性を向上させる際に、優れた実質的な利益がもたらされる。この利益は、使用中に生じる熱老化によって引き起こされる、はんだと基板との間の界面における金属間化合物の成長速度の減少から生じると信じられている。銅-はんだ界面の金属間化合物の成長速度は、Sn-Ag-Cu-Bi系のニッケルフリー合金よりも小さいことがわかっている。

【0024】

鉄は、ニッケルと類似の作用を有すると信じられており、したがってニッケルに関する上記コメントは鉄にも適用可能である。以上の理由により、この合金は、好ましくはFeを少なくとも0.03 wt %、たとえばFeを0.03 wt % ~ 0.3 wt % 含む。

【0025】

マンガン、コバルトおよびクロムは、それぞれスズへの溶解度が低く、銅およびスズと金属間化合物を形成するとも信じられている。クロムは、多少銅への溶解性を有し、したがってニッケルと同様にしてCu-Sn金属間化合物中の銅と置き換わる可能性がある。この金属間化合物の存在は、合金を溶融状態から固体状態へと冷却すると生じるミクロ構造に影響を及ぼす。より細かい粒子構造が観測されるほど、これにより、合金の出現および強度にさらなる利益がもたらされる。

【0026】

コバルトは、銅の溶解速度を減少させ、界面の金属間化合物の形成速度を遅くするが、はんだ濡れ速度には悪影響を及ぼさないこともわかっている。このため、この合金は、好ましくはCoを少なくとも0.02 wt %、より好ましくはCoを少なくとも0.05 wt %、より好ましくはCoを少なくとも0.07 wt %、さらにより好ましくはCoを少なくとも0.1 wt % 含む。しかしながら、使用条件により最高温度が制限され、また溶融合金が、ホールの中を通じて、またはキャピラリーギャップ内において、優れた流動性を有する必要がある場合には、コバルトのレベルが0.1 wt %を超えない、より好ましくは0.07 wt %を超えない場合が好ましいことがある。したがって、好ましい一実施形態では、本発明により本明細書に記載の合金が提供され、この合金はCoを0.02 ~ 0.07 wt %、より好ましくはCoを0.02 ~ 0.05 wt % 含む。ボールグリッドアレイおよびチップスケールパッケージにおけるはんだとして、Coを本発明の他の元素と組み合わせて組成物中で使用する場合には、Coの存在はNiの存在と同様の利益をもたらす。落下衝撃による故障に対する耐性が高まる。

【0027】

クロムは、合金を硬化させることもわかっている。したがって、脆い合金を避けることが望ましい一部の用途では、合金中のクロム含有量が0.2 wt %を超えない場合が好ましく、クロム含有量が0.1 wt %を超えない場合がより好ましい。好ましい範囲は、Crが0.02 ~ 0.1 wt %、より好ましくはCrが0.02 ~ 0.08 wt %、さらにより好ましくはCrが0.02 ~ 0.06 wt % である。

【0028】

本発明者らは、合金中のクロムの存在が球状のはんだの酸化速度を減少させる能力にかなりの利益をもたらすことも見出した。したがって、一部の用途では、この合金がCrを少なくとも0.02wt%、好ましくはCrを少なくとも0.05wt%、より好ましくはCrを少なくとも0.06wt%、さらにより好ましくはCrを少なくとも0.07wt%含む場合が好ましいことがある。好ましい一実施形態では、本発明により本明細書に記載の合金を含むはんだ球が提供され、このはんだ球がCrを0.02~0.3wt%、より好ましくはCrを0.05~0.3wt%、さらにより好ましくはCrを0.07~0.3wt%含む。

【0029】

ジルコニウムもマンガンも共に、界面の金属間化合物の成長速度を減少させることがわかっていてる。

10

【0030】

インジウム、亜鉛およびアルミニウムは、拡散調節剤として作用することができる。インジウムは、はんだ濡れに有益な効果があることがわかっていてる。インジウムは、はんだの融点を低下させる。インジウムはまた、はんだ接合部中におけるボイドの形成を低減するよう作用することもできる。インジウムは、Snリッチなマトリックスの強度を向上させることもできる。亜鉛は、インジウムと同様に作用することがわかっていてる。

【0031】

アルミニウムおよびマグネシウムは、バルク合金中に存在する金属間化合物相の形状を変化させることがわかっていてる、それにより、ノズルの入口帯で未溶融の金属間化合物の堆積によって閉塞が引き起こされることなく合金が狭いノズルを通り抜けなければならない一部の生産用途では、利益をもたらされる。

20

【0032】

リン、ゲルマニウムおよびガリウムは、はんだの開放タンクの上で形成されるドロスを低減するように作用することができ、したがって、たとえばウェーブはんだ槽において貴重な添加物となる。

【0033】

存在する場合には、この合金は好ましくは1種または複数種の希土類元素を最大0.05wt%含む。1種または複数種の希土類元素は、好ましくはセリウム、ランタン、ネオジムおよびプラセオジムから選択される2種以上の元素を含む。

30

【0034】

これらの合金は通常、スズを少なくとも90wt%、好ましくはスズを94~99.6%、より好ましくはスズを95~99%、さらにより好ましくはスズを97~99%含むことになる。したがって、本発明はさらに、ウェーブはんだプロセス、リフローはんだ付けプロセス、ホットエアレベリングプロセス、ボールグリッドアレイまたはチップスケールパッケージにおいて使用するための合金を提供する。この合金は、

0.08~1wt%のBiと、

0.5~1.5wt%のCuと、

0.1~1.1wt%のAgと、

0.02~0.3wt%のNiと、

0~0.1wt%のPと、

0~0.1wt%のGeと、

0~0.1wt%のGaと、

0~0.3wt%の1種または複数種の希土類元素と、

0~0.3wt%のInと、

0~0.3wt%のMgと、

0~0.3wt%のCaと、

0~0.3wt%のSiと、

0~0.3wt%のAlと、

0~0.3wt%のZnと、

40

50

任意選択で

0.008 ~ 0.2 wt % の Mn、
0.01 ~ 0.3 wt % の Co、
0.01 ~ 0.3 wt % の Cr、
0.02 ~ 0.3 wt % の Fe および
0.008 ~ 0.1 wt % の Zr、

のうち1種または複数種と、

残余の Sn とを、
不可避の不純物と共に含む。

【0035】

本発明による合金は、記載の元素から本質的に成っていてもよい。そのため、必須であるそれらの元素（すなわち、Sn、Cu、Bi、Ag、Ni、ならびに、Co、Mn、Fe、Zr および Cr のうち少なくとも1種）に加えて、他の不特定元素が、それらの存在の影響をこの組成物の本質的特性が実質的に受けないのであれば、組成物中に存在していてもよいことが理解されよう。したがって、本発明はさらに、ウェーブはんだプロセス、リフローはんだ付けプロセス、ホットエアレベリングプロセス、ボールグリッドアレイまたはチップスケールパッケージにおいて使用するための合金を提供する。この合金は、

0.08 ~ 1 wt % の Bi と、
0.5 ~ 1.5 wt % の Cu と、
0.1 ~ 1.1 wt % の Ag と、
0.02 ~ 0.3 wt % の Ni と、
0 ~ 0.1 wt % の P と、
0 ~ 0.1 wt % の Ge と、
0 ~ 0.1 wt % の Ga と、
0 ~ 0.3 wt % の1種または複数種の希土類元素と、
0 ~ 0.3 wt % の In と、
0 ~ 0.3 wt % の Mg と、
0 ~ 0.3 wt % の Ca と、
0 ~ 0.3 wt % の Si と、
0 ~ 0.3 wt % の Al と、
0 ~ 0.3 wt % の Zn と、

任意選択で

0.008 ~ 0.2 wt % の Mn、
0.01 ~ 0.3 wt % の Co、
0.01 ~ 0.3 wt % の Cr、
0.02 ~ 0.3 wt % の Fe および
0.008 ~ 0.1 wt % の Zr、

のうち1種または複数種と、

残余の Sn とを、
不可避の不純物とから本質的に成る。

【0036】

本発明はまた、ボールグリッドアレイまたはチップスケールパッケージにおける、以下の、

0.08 ~ 1 wt % の Bi と、
0.5 ~ 1.5 wt % の Cu と、
0.1 ~ 1.1 wt % の Ag と、
0.02 ~ 0.3 wt % の Ni と、
0 ~ 0.1 wt % の P と、
0 ~ 0.1 wt % の Ge と、
0 ~ 0.1 wt % の Ga と、

10

20

30

40

50

0 ~ 0.3 wt % の 1 種または複数種の希土類元素と、
0 ~ 0.3 wt % の In と、
0 ~ 0.3 wt % の Mg と、
0 ~ 0.3 wt % の Ca と、
0 ~ 0.3 wt % の Si と、
0 ~ 0.3 wt % の Al と、
0 ~ 0.3 wt % の Zn と、

任意選択で

0.008 ~ 0.2 wt % の Mn、
0.01 ~ 0.3 wt % の Co、
0.01 ~ 0.3 wt % の Cr、
0.02 ~ 0.3 wt % の Fe および
0.008 ~ 0.1 wt % の Zr、

10

のうち 1 種または複数種と、

残余の Sn と、 不可避の不純物とのはんだ合金組成物の使用も提供する。本発明はまた、上記はんだ合金組成物を含むボールグリッドアレイの接合部も提供する。

【0037】

本発明による合金は、無鉛、すなわち本質的に無鉛である。これらの合金により、従来の鉛含有はんだ合金に勝る環境的利点が提供される。

【0038】

20

本発明によるこれらの合金は、通常、バー、スティックまたはインゴットとして、任意選択でフラックスと共に供給されることになる。これらの合金は、ワイヤ、たとえばフラックスを組み込んだフラックス入りワイヤ、球、または通常ストリップまたははんだから切削またはスタンピングによって作製されるが必ずしもこれらに限らない他のプリフォームの形で提供することもできる。これらの形は、合金のみであっても、あるいははんだ付けプロセスによって必要とされる適切なフラックスでコーティングされていてもよい。これらの合金は、粉末として供給しても、あるいははんだペーストを生成するためのフラックスと配合した粉末として供給してもよい。

【0039】

本発明による合金は、2つ以上の基板を互いにはんだ付けするためのおよび/または基板をコーティングするための手段として溶融はんだ槽中で使用することができる。

30

【0040】

本発明によるこれらの合金は不可避の不純物を含むことができるが、これらの不純物が合計して組成物の 1 wt % を超える可能性は低いことが理解されよう。好ましくは、これらの合金は、組成物の 0.5 wt % 以下、より好ましくは組成物の 0.3 wt % 以下、さらにより好ましくは組成物の 0.1 wt % 以下の量で不可避の不純物を含む。

【0041】

本発明による合金は、ウェーブはんだ付け、リフローはんだ付け、ホットエアレベリング、あるいはボールグリッドアレイおよびチップスケールパッケージングを含む用途に特に適している。本発明によるこれらの合金は、たとえば、配管工事や自動車用ラジエータなどの非電子的用途においても適用を見出すことができる。

40

【実施例】

【0042】

以下は、本発明をさらに説明するための非限定的な実施例である。

【0043】

実施例 1

鑄鉄るつぼ（あるいは、セラミックるつぼを使用することもできる）内で Sn を溶融させることによって合金を調製した。溶融した Sn に、Sn - 3 wt % Cu 合金、Bi 元素、ならびに Sn - 5 wt % Ag 合金および Sn - 0.6 wt % Ni 合金を添加した。これらの添加物は、350 の合金槽温度で作製した。この槽を 300 まで冷却して、Sn

50

- 0.3 wt % P合金の形でリンを添加した。

【0044】

この合金の試料を採取して、

Ag 0.3 wt %

Cu 0.7 wt %

Bi 0.12 wt %

Ni 0.04 wt %

P 0.005 wt %

および残余のスズ

という組成を確認した。

10

【0045】

この合金をインゴットに鑄造した。後にこのインゴットを、ウェーブはんだ付け機の働きをするはんだ槽内で再溶融させた。槽温度260の溶融合金をポンプでくみ上げて、互いに近接した2つのはんだ波を生成した。

【0046】

このはんだ付け機を使用して、様々な片面および両面プリント回路基板上のコンポーネントと基板端子との間に接合部を形成した。修理を必要とする故障の発生率は非常に低く、はんだ付けした接合部の表面は、魅力的な光輝があり、容易に検査された。

【0047】

実施例2

実施例1による合金を、ホットエアはんだレベリング槽内で使用することもできる。温度を260に設定し、はんだ基板との接触時間がPCB基板の上部で2.5秒、基板の底部で5秒となるようにはんだ付け機を設定する。エアナイフの温度は295であった。表面仕上げが清浄でスズめっきの厚さが一貫している優れたスズめっきの結果を実現した。

20

【0048】

実施例3

以下の合金組成物を調製した(すべてwt%)。

Ag 0.3

Cu 0.6

Bi 0.13

Ni 0.03

Co 0.02

P 0.004

Sn 残余

30

【0049】

この合金は、実施例1と同様にして調製した。コバルトを、母合金Sn-0.3wt%Coの形で添加した。このはんだをウェーブはんだ槽に投入し、溶融させ、温度を260に設定した。はんだ基板を、AlphaFry EF6000フラックスでフラックス処理し、次いで基板にウェーブはんだ付けを施した。清浄に接合部が形成され、ブリッジングのレベルが低く、ホール充填が優れていた。

40

【0050】

実施例4

以下の合金組成物を、実施例1と同様にして調製した(すべてwt%)。

Ag 0.34

Cu 0.72

Bi 0.25

Ni 0.03

P 0.003

Sn 残余

50

【0051】

この合金は、ウェーブはんだ槽内で使用することもできる。大きなコネクタブロックを含む両面FR4試験基板、リードピッチが様々であるクワッドフラットパック型IC、SOT23ならびにチップ抵抗器およびコンデンサをAlphaFryフラックスEF6000でフラックス処理し、260で波の上を通過させた。意図的に挑戦的な基板レイアウトについて、ブリッジングおよびスキップが最小限しか存在しない優れたはんだ付けの結果が得られた。

【0052】

実施例5

リン含有量の代わりにGeを0.007wt%使用する、実施例2~4の組成物に対応する合金を作製した。

10

【0053】

参考例6

以下の合金組成物を、実施例1と同様にして調製した(すべてwt%)。

Ag 0.35

Cu 0.65

Bi 0.14

Co 0.20

P 0.005%

Sn 残余

20

【0054】

この合金は球状で提供することができ、ボールグリットアレイまたはチップスケールパッケージの接合部で使用することができる。

【0055】

参考例7

以下の合金組成物を、実施例1と同様にして調製した(すべてwt%)。

Ag 0.35

Cu 0.7

Bi 0.13

Co 0.10

Ge 0.10

Sn 残余

30

【0056】

この合金は球状で提供することができ、ボールグリットアレイまたはチップスケールパッケージの接合部で使用することができる。

【0057】

実施例8

以下の合金組成物を、実施例1と同様にして調製した(すべてwt%)。

Ag 1.1

Cu 1.1

Bi 0.15

Ni 0.06

Co 0.02%

Sn 残余

40

【0058】

この合金は、プリフォーム状または球状で提供することができる。

【0059】

実施例9

以下の合金組成物を、実施例1と同様にして調製した。ゲルマニウムは、Sn-0.3%Geの母合金を作製することによって提供された。

50

A g 0 . 3
 C u 0 . 7
 B i 0 . 1
 N i 0 . 1 0
 G e 0 . 1 0
 P 0 . 0 0 6
 S n 残余

【0060】

この合金は球状で提供することができ、ボールグリットアレイの接合部またはチップスケールパッケージで使用することができる。

10

【0061】

実施例 10

実施例 9 による合金組成物をディスクに打ち抜き、次いでこのディスクを溶融させ、球として球状に成形 (s p h e r o d i s e d) した。

【0062】

実施例 11

以下の合金組成物を、実施例 1 と同様にして調製した (すべて w t %) 。

A g 0 . 4
 C u 0 . 6
 B i 0 . 1 4
 N i 0 . 0 5
 I n 0 . 1 5
 G e 0 . 0 0 5 %
 S n 残余

20

【0063】

この合金は、球状で提供することができる。

【0064】

参考例 12

以下の合金組成物を、実施例 1 と同様にして調製した (すべて w t %) 。 C r を 0 . 2 5 % 含有するスズクロム母合金を、真空炉内で調製した。

30

A g 0 . 3
 C u 0 . 6 5
 B i 0 . 1 2
 C r 0 . 0 5
 P 0 . 0 0 6
 S n 残余

【0065】

この合金は、球状で提供することができる。

【0066】

実施例 13

以下の合金組成物を、実施例 1 と同様にして調製した (すべて w t %) 。

A g 0 . 3
 C u 0 . 7
 B i 0 . 1
 N i 0 . 2
 P 0 . 0 0 6
 S n 残余

40

【0067】

この合金は球状で提供することができ、ボールグリットアレイまたはチップスケールパッケージの接合部で使用することができる。

50

【 0 0 6 8 】

参考例 1 4

真空炉内でこれらの元素を溶融させることによって、以下の合金組成物を調製した。

A g 1 . 1
C u 1 . 1
B i 0 . 1
F e 0 . 2 5
M g 0 . 0 1
S n 残余

【 0 0 6 9 】

この合金は球状で提供することができ、ボールグリットアレイの接合部で使用することができる。

【 0 0 7 0 】

実施例 1 5

それぞれ個々にデージーチェーン接続された 1 0 個の B G A パッケージを、以下の合金組成物のはんだ球を用いたリフローはんだ付けによって作製した。

参考例 A

A g 3 . 0 w t %
C u 0 . 5 w t %
S n 残余

参考例 B

A g 0 . 3 w t %
C u 0 . 7 w t %
B i 0 . 1 w t %
S n 残余

実施例 C

A g 0 . 3 w t %
C u 0 . 7 w t %
B i 0 . 1 w t %
N i 0 . 0 5 w t %
S n 残余

【 0 0 7 1 】

これらを各々、1 5 0 0 g の衝撃パルスに 0 . 5 ミリ秒の作用時間さらして、落下衝撃による応力負荷 (d r o p s h o c k i m p a c t s t r e s s l o a d i n g) をシミュレートした。すべての段階で、抵抗変化による故障を明らかにすることができるように、6 4 チャンネルのオンライン抵抗モニタを用いこれらのアセンブリをモニタして、はんだ接合部の状態を追跡した。

【 0 0 7 2 】

これらの衝撃を繰り返し与え、故障接合部の発生率を記録した。

【 0 0 7 3 】

たった 3 回の衝撃荷重の後、S n - 3 . 0 A g - 0 . 5 C u 接合部の 1 0 % が故障してしましたが、合金 B で作製した接合部は 5 0 回の落下まで、合金 C で作製した接合部は 1 2 0 回の落下まで持ちこたえ、その後同じ故障発生率が記録された。

【 0 0 7 4 】

合金 A では 8 回の落下の後、合金 B では 1 0 0 回の落下の後 2 5 % の故障率が検出されたが、合金 C は 2 0 0 回の落下に持ちこたえた。

【 0 0 7 5 】

落下衝撃による脆性破壊 (b r i t t l e d r o p s h o c k f a i l u r e) に対する耐性の向上は、かなり実用的な価値がある。

【 0 0 7 6 】

10

20

30

40

50

参考例 16

鑄鉄るつぼ（あるいは、セラミックるつぼを使用することもできる）内でSnを溶融させることによって合金を調製した。溶融したSnに、Sn - 3 wt% Cu合金、ならびにSn - 5 wt% Ag合金およびSn - 0.35 wt% Ni合金を添加した。これらの添加物は、350 の合金槽温度で作製した。この槽を300 まで冷却して、Sn - 0.3 wt% P合金の形でリンを添加した。

【0077】

この合金の試料を採取して、

Ag 0.3 wt%

Cu 0.7 wt%

Bi 0.1 wt%

P 0.006 wt%

および残余のスズ

という組成を確認した。

【0078】

次いで、この合金組成物を金属流として不活性垂直カラム内に噴出させた。この金属流を、出口オリフィスでまたは出口オリフィス近くで溶融ポットを介して印加される磁歪振動エネルギーの印加によって球状に成形 (spherodised) した。

【0079】

同様に、この合金組成物を打ち抜き、次いで球として球状に成形した。

【0080】

球状で提供されるこの合金は、ボールグリッドアレイの接合部で使用することができる。フラックスを、CSP (チップスケールパッケージ) のパッドに印刷またはピン転写する。次いでこれらの球を、フラックス処理したパッド上にステンシルにより設置または振り落とす。次いでこのパッケージを、240 ~ 260 のピーク温度の標準的なリフローオープン内でリフロー接合する。

【0081】

合金およびはんだ接合部の性能は、150 で最大1000時間エージングされたパッケージで評価した。標準的な金属組織学的技法によってIMC (金属間化合物) の成長を測定した。機械的なボール引張試験を用いて、はんだ接合部の故障モード (脆性または延性) を評価した。

10

20

30

フロントページの続き

- (72)発明者 キャンベル, ゲラルド
イギリス, フリート ハンプシャー ジーユー51 1エーエヌ, エルヴェサム ヒース,
ウイントニー ストリート 8
- (72)発明者 ルイス, ブライアン
アメリカ合衆国, コネチカット州, ブランフォード, ヘレン ロード 11
- (72)発明者 シング, パワ
アメリカ合衆国, ニュージャージー州, ヴーアヒーズ, ワイト ドライヴ 12
- (72)発明者 ローリン, ジョン
アメリカ合衆国, ペンシルヴァニア州, ダンキャンズヴィル, プレントウッド ドライヴ
624
- (72)発明者 パンダー, ランジット
アメリカ合衆国, ニュージャージー州, プレーンスポート, ジェイ コート 4

審査官 長谷山 健

- (56)参考文献 特開2003-001482(JP,A)
特開平10-034376(JP,A)
特開2000-280090(JP,A)
国際公開第2004/096484(WO,A2)
特表2006-524572(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B23K 35/26
C22C 13/00
C22C 13/02