

明 細 書

発明の名称：

鉛フリーかつアンチモンフリーのはんだ合金、はんだボール、およびはんだ継手

技術分野

[0001] 本発明は、鉛フリーかつアンチモンフリーのはんだ合金、はんだボール、およびはんだ継手に関する。

背景技術

[0002] 近年、電子機器は、高集積化、大容量化、高速化が要求されている。例えばQFP（Quad Flat Package）などの半導体パッケージが用いられており、半導体チップレベルでの高集積化、高機能化が図られている。QFPの製造では、シリコンウエハから切り出されたシリコンチップをリードフレームにダイボンディングするパッケージングプロセスが採用されている。

[0003] BGA（Ball Grid Array）のような微小電極を接合して得られるQFPでは、シリコンチップとリードフレームがはんだ合金でダイボンディングされてはんだ継手が形成される。シリコンチップには、はんだとの濡れ性を改善して密着強度を向上させるため、例えば最外層にNi層を備えるバックメタルが形成されている。ただ、最外層のNi層は溶融はんだと接するとNi層が溶融はんだ中に溶融してNi食われが発生する。ここで、バックメタルには、通常、Niがシリコンチップへ拡散することを抑制するため、Tiなどのバリア層が形成されている。Ni食われが進行してTi層が露出すると、はんだ合金のTiへのぬれ性が非常に悪いため、バックメタルが溶融はんだを濡れはじいてしまう。また、Ni層がわずかに残存したとしても、Ni原子が溶融はんだ中へ拡散するとともにTiがNi中にほとんど拡散しない。このため、バリア層であるTi層とNi層との界面に原子レベルでボイドが増加してしまい、わずかに残ったNi層とTi層との界面

の密着強度は極端に低下する。この結果、ダイボンディング後の接合部は耐衝撃性や耐ヒートサイクル性に劣ることがある。このように、バックメタルのNi層を残存させることはダイボンディングでは極めて重要である。

[0004] また、BGAのような微小電極では、はんだボールを用いてはんだバンプが形成される。はんだボールを用いる場合には、粘着性のフラックスを微小電極に塗布し、フラックスが塗布された電極上にはんだボールを載置する。その後、リフロー炉で加熱してはんだボールが溶融し、溶融はんだが微小電極と濡れることにより、微小電極にはんだバンプが形成される。このように、はんだボールを用いる場合には、電極との濡れ性が求められている。

[0005] ところで、従来からSn-Ag-Cuはんだ合金が広く用いられており、はんだボールの形態で使用される他、ダイボンディングにも使用されている。ただ、このはんだ合金を用いた場合には、近年の種々の要求の中で、耐ヒートサイクル性、耐衝撃性、耐変色性を改善する必要があることがある。そこで、従来から広く使用されてきたSn-Ag-Cuはんだ合金に関して、これらの特性を改善するために種々の検討がなされている。

[0006] 例えば特許文献1には、Sn-Ag-Cuはんだ合金にNiを任意元素として含有するとともにGeなどを選択的必須元素として含有するはんだ合金が開示されている。このはんだ合金は、Niを含有する場合には耐ヒートサイクル性を示し、Geを含有する場合には耐衝撃性や耐変色性を示すことが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特許第4144415号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 上述のように、特許文献1に開示されたはんだ合金は、耐衝撃性、耐変色性、および耐ヒートサイクル性の3種の効果を同時に発揮することができる

優れた合金である。ただ、合金設計においては更なる改善の余地があったと考えられる。

[0009] はんだ合金は、各元素に固有の添加意義が存在するものの、すべての構成元素が組み合わされた一体のものであり、各構成元素が相互に影響を及ぼすため、構成元素が全体としてバランスよく含有される必要がある。特許文献 1 に記載のはんだ合金は、各構成元素の含有量の各々が個別に最適化されており、特許文献 1 の出願時において特許文献 1 に記載されている効果が得られるためには、それで十分であると考えられる。ただ、同様の構成元素を有するはんだ合金が近年の要求に対応できるようにするためには、各特性が同時に向上するように、各構成元素の含有量が個々に最適化された上で、更に、構成元素をバランスよく含有する必要がある。

[0010] 特許文献 1 に記載の発明では、BGAのような微小電極にはんだボールを載置する場合を想定した合金設計が行われている。加えて、特許文献 1 に開示されたはんだ合金が接合面積の広いダイボンディングに用いられる場合であっても、外部応力による破断を無視することはできない。このため、Sn-Ag-Cu-Ni-Ge はんだ合金を用いてはんだ付けが行われる場合には、シア強度の向上が要求される。さらには、基板の電極に塗布されたペーストとBGAのはんだボールが溶融時に混ざり合わず、ペーストとはんだボールとの境界が残存してしまう未融合が発生することがあり、これは重大な接合不良であるために抑制されなければならない。

[0011] このように、近年の電子機器の高集積化、大容量化、高速化により、BGAだけでなくQFPで採用されているダイボンディングにも適用できるはんだ合金が求められるようになっている。

[0012] 本発明の課題は、接合界面の結晶粒が微細化することによりシア強度が向上し、未融合を抑制することができる鉛フリーかつアンチモンフリーのはんだ合金、はんだボール、およびはんだ継手を提供することである。

課題を解決するための手段

[0013] はんだ合金は 2 種以上の元素で構成されており、各々単独の効果がはんだ

合金全体の特性に影響を及ぼすこともあるが、前述のように、すべての構成元素で一体の物になるため、各構成元素が相互に関係している。本発明者らは、特許文献1に記載のはんだ合金と同じ構成元素であってもBGAに限らずQFPにも対応可能なように、シェア強度が向上し、未融合が抑制されるような合金設計を行うことに着目した。具体的には、本発明者らは、各構成元素の添加意義を再検討した上で、各構成元素のバランスを考慮して詳細に組成探索を行った。

[0014] また、従来からPbは基板に使用された後に埋め立てられると、酸性雨によりPbが溶出して地下水に流れ込むことがある。そして、地下水から家畜や人に蓄積されることにより人体に影響することがある。このため、RoHS指令によりPbは規制対象物質に指定されている。さらに、近年、Pbだけでなく、Sn系のはんだ合金のヒートサイクル性を向上させることがあるSbについても、環境および健康上の理由から使用を避ける要求が高まりつつあるため、鉛フリーかつアンチモンフリーで所望の特性が得られるように合金組成の検討が行われた。

[0015] まず、本発明者らは、はんだ付けで発生してはならない未融合に関して検討を行った。未融合の発生は、BGA側のはんだボールと基板側のペーストの状態に起因する。はんだボールおよびペーストの少なくとも一方に厚いSn酸化膜が形成されていると、溶融時において互いのはんだ合金が混ざり合い難くなり、冷却後にはんだボールとペーストの境界ができってしまう。各々の表面の酸化膜を除去する手段として、フラックスが用いられることがある。しかし、フラックスを用いたとしても完全に酸化膜を除去することは難しく、残存した酸化膜により濡れ性が悪化する。

[0016] ただ、ペーストにはフラックスが含有されているものの、酸化膜の除去と濡れ性の改善の両立は困難である。また、はんだボールの体積はペーストに用いるはんだ粉末の体積より数倍大きいため、ペースト側で未融合を解決するよりもはんだボール側で解決することが妥当である。

[0017] そこで、はんだボール側の合金組成で未融合の発生を抑制する検討が行わ

れた。Sn-Ag-Cu-Bi-Ni-Geはんだ合金において、表面のSn酸化膜の生成が抑制されるためには、Ge含有量を最適な範囲に調整する必要がある。Geは大気中の酸素を取り込み、酸化ゲルマニウムを形成することが知られている。酸化ゲルマニウムは溶融はんだの表面に硬く脆い酸化膜として形成されるが、この酸化膜は、溶融はんだ自体の対流や、チップを溶融はんだ上に載置する際に溶融はんだに加えられる外圧によっても容易に破壊される。このため、はんだボールとペースト中のはんだ粉末との融合には支障がない。また、Ag、Cu、BiおよびNi含有量の合計量が適正であると ΔT が適度な範囲になる。さらに、溶融はんだの粘性が調整されることによりペーストのはんだ粉末とBGAのはんだボールとの融合が行われる。

[0018] これらを鑑み、Sn-Ag-Cu-Bi-Ni-Geはんだ合金において、Ag、Cu、BiおよびNi含有量の合計量と、Ge含有量とのバランスが融合に起因することに関して詳細に調査が行われた。この結果、これらのバランスが所定の範囲内である場合に未融合が発生しない知見が得られた。

[0019] 本発明者らは、未融合が発生しないことに加えてはんだ継手の接合強度を向上させるため、接合界面に形成される金属間化合物の微細化の検討も行った。接合界面にはCuとSnの化合物が形成されるため、CuとSnの含有比が所定の範囲であることが必要である。また、CuとSnの化合物において、Cuの一部がNiに置換されることにより化合物の微細化が実現される。さらに、CuとNiの含有量によりはんだ合金の液相線温度は大きく変動することから、 ΔT が大きくなり過ぎないようにして溶融時の粘性が制御され、Sn化合物の成長を抑制するための検討が行われた。この結果、Sn-Ag-Cu-Bi-Ni-Geはんだ合金において、Sn、CuおよびNi含有量がバランスよく含有されることにより、 ΔT が制御されて接合界面に形成される金属間化合物が微細になり、シェア強度が向上する知見も得られた。

[0020] これらに着目して鋭意検討した結果、Sn-Ag-Cu-Ni-Geはん

だ合金にBiが添加されることにより、Ni食われが抑制される知見が得られた。そして、前述のように、Ag、Cu、Bi、およびNi含有量の合計量とGe含有量とが所定の関係を満たすことによって、未融合の抑制をも同時に満足する知見が得られた。さらに、Sn、CuおよびNiがバランスよく配合されていると、シェア強度が向上する知見も得られた。

これらの知見により得られた本発明は次の通りである。

- [0021] (1) 質量%で、0.1～4.5%のAgと、0.20～0.85%のCuと、0.2～5.00%のBiと、0.005～0.09%のNiと、0.0005～0.0090%のGeと、残部がSnからなる合金組成を有し、合金組成は下記(1)式および(2)式を満たすことを特徴とする鉛フリーかつアンチモンフリーのはんだ合金。

$$0.013 \leq (Ag + Cu + Ni + Bi) \times Ge \leq 0.027$$

(1) 式

$$Sn \times Cu \times Ni \leq 5.0 \quad (2) \text{ 式}$$

上記(1)式および上記(2)式中、Ag、Cu、Ni、Bi、Ge、およびSnは、各々合金組成の含有量(質量%)である。

- [0022] (2) 合金組成は、質量%で、0.0005～0.0045%のGeを含有する、上記(1)に記載の鉛フリーかつアンチモンフリーのはんだ合金。

(3) 合金組成は、質量%で、Mn、Pd、P、Au、Pt、Cr、Fe、Co、V、Mo、およびNbからなる群から選択される1種以上を、各々0.01%を上限として含有する、上記(1)または上記(2)に記載の鉛フリーかつアンチモンフリーのはんだ合金。

- [0023] (4) 上記(1)～上記(3)のいずれか1項に記載の鉛フリーかつアンチモンフリーのはんだ合金からなるはんだボール。

(5) 平均粒径が1～1000μmである、上記(4)に記載のはんだボール。

(6) 真球度が0.95以上である、上記(4)または上記(5)に記載のはんだボール。

(7) 真球度が0.99以上である、上記(4)または上記(5)に記載のはんだボール。

[0024] (8) 上記(4)～上記(7)のいずれか1項に記載のはんだボールを用いて形成されたBall Grid Array。

(9) 上記(1)～上記(3)のいずれか1項に記載の鉛フリーかつアンチモンフリーのはんだ合金を用いてなるはんだ継手。

発明を実施するための形態

[0025] 本発明を以下により詳しく説明する。本明細書において、はんだ合金組成に関する「%」は、特に指定しない限り「質量%」である。

1. 合金組成

(1) 0.1～4.5%のAg

Agは結晶粒界で微細な Ag_3Sn を析出させることによりはんだ合金の強度を向上させる元素である。Ag含有量が0.1%未満であるとAgの添加効果が十分に発揮されない。Ag含有量の下限は0.1%以上であり、好ましくは0.5%以上であり、より好ましくは1.0%以上であり、さらに好ましくは2.0%以上であり、特に好ましくは2.8%以上であり、最も好ましくは3.0%以上である。一方、Ag含有量が多すぎると、粗大な Ag_3Sn が析出してしまい、強度が劣化する。Ag含有量の上限は4.5%以下であり、好ましくは4.0%以下であり、より好ましくは3.8%以下であり、さらに好ましくは3.5%以下であり、最も好ましくは3.2%以下である。

[0026] (2) 0.20～0.85%のCu

Cuは、Cu食われを抑制するとともに Cu_6Sn_5 による析出強化を図ることができる元素である。Cu含有量が0.20%未満であると、 Cu_6Sn_5 の析出量が少なく脆いSnNi化合物が析出するためにはんだ合金自体が脆くなる。Cu含有量の下限は0.20%以上であり、好ましくは0.3%以上であり、より好ましくは0.4%以上であり、さらに好ましくは0.5%以上であり、さらにより好ましくは0.6%以上であり、特に好ましくは0

、7%以上であり、最も好ましくは0.75%以上である。一方、Cu含有量が0.85%を超えるとはんだ合金の液相線温度が高く熔融し難い。Cu含有量の上限は0.85%以下であり、好ましくは0.80%以下である。

[0027] (3) 0.2～5.00%のBi

Biは、一定量添加することでBGAとして用いられるはんだボールの形態に最適な機械的特性を得ることができるため、本発明に係るはんだ合金において必須の元素である。Biは、固溶強化により機械的特性を改善し、また、耐クリープ性や濡れ性も改善することができる。さらに、Biは、Snに固溶するため(Cu、Ni)₆Sn₅の結晶構造を歪ませ、Geと共存することにより更にNi食われを抑制することができる。Biは0.2%以上含有する必要がある、好ましくは0.3%以上であり、より好ましくは0.5%以上であり、更に好ましくは1.0%以上であり、特に好ましくは1.4%以上であり、最も好ましくは1.5%以上である。

[0028] 一方、Biが過剰に添加されると、耐落下性が悪化するおそれがある。また、液相線温度はほとんど変化しないなかで固相線温度が低下するため、液相線温度と固相線温度の差ΔTが広くなってしまう。ΔTが広くなりすぎると凝固時に偏析が生じてしまい、機械的強度等の機械的特性の低下に繋がってしまう。そのため、Bi含有量の上限は5.00%以下であることが必要であり、好ましくは4.0%以下であり、より好ましくは3.5%以下であり、更に好ましくは3.0%以下であり、特に好ましくは2.5%以下であり、最も好ましくは2.0%以下である。

[0029] (4) 0.005～0.090%のNi

Niは、Cuと同様にはんだ合金の液相線温度を制御するとともにNi食われを抑制することができる元素である。Ni含有量が0.005%未満であるとNiの添加効果が発揮され難い。Ni含有量の下限は0.005%以上であり、好ましくは0.01%以上であり、より好ましくは0.02%以上であり、さらに好ましくは0.03%以上であり、特に好ましくは0.04%以上である。一方、Ni含有量が0.090%を超えるとはんだ合金の

液相線温度が高く溶融し難い。Ni含有量の上限は0.090%以下であり、好ましくは0.080%以下であり、より好ましくは0.070%以下であり、さらに好ましくは0.068%以下であり、特に好ましくは0.060%以下であり、最も好ましくは0.050%以下である。

[0030] (5) 0.0005~0.0090%のGe

Geは、未融合およびNi食われを抑制することができる元素である。Geを含有しない場合には、酸化錫が溶融はんだの表面に形成される。酸化錫は強固であり破壊し難い。一方、はんだ合金中に添加されたGeは、雰囲気中のOと反応し、溶融はんだの表面に硬くて脆い酸化膜を形成する。この酸化膜は脆いために溶融はんだ自体の対流や、チップを載置した際にチップから加わる外力により容易に破壊される。このため、Snの酸化膜の形成が阻害されるとともに溶融はんだの表面に酸化膜が保持されることがなく、Snの酸化膜とは逆に、むしろ、はんだボールとペースト中のはんだ粉末との融合が促進される。

[0031] また、Geは、接合界面に形成される(Cu、Ni)₆Sn₅のNiに固溶してNi食われを抑制することができる元素である。接合界面には(Cu、Ni)₆Sn₅が形成されるため、Geがこの化合物の結晶構造を歪ませることにより、化合物中でのNiの移動が抑制され、はんだ合金へのNiの移動が阻害される。Geを含有しない場合には、(Cu、Ni)₆Sn₅の結晶構造が整列された状態で維持されるため、接合界面のNiがはんだ合金中に拡散してしまい、Ni食われが発生する。

[0032] Ge含有量が0.0005%未満であると酸化錫が生成されるとともに(Cu、Ni)₆Sn₅の結晶構造が歪まず上記の効果が発揮し難い。Ge含有量の下限は0.0005%以上であり、好ましくは0.0020%以上であり、より好ましくは0.0030%以上であり、さらに好ましくは0.0035%以上である。一方、Ge含有量が多すぎると液相線温度が高く溶融し難い。Ge含有量の上限は0.0090%以下であり、好ましくは0.0080%以下であり、より好ましくは0.0060%以下であり、さらに好ま

しくは0.0050%以下であり、特に好ましくは0.0045%以下であり、最も好ましくは0.0040%以下である。

[0033] (6) Mn、Pd、P、Au、Pt、Cr、Fe、Co、V、Mo、およびNbからなる群から選択される1種以上を、各々0.01%を上限として含有する

本発明に係るはんだ合金は、Mn、Pd、P、Au、Pt、Cr、Fe、Co、V、Mo、Nbから1種以上を、任意元素として、各々0.01%を上限として含有することができる。これらの元素は機械的特性を改善することができる。

[0034] (7) 残部：Sn

本発明に係るはんだ合金の残部はSnである。前述の元素の他に不可避免の不純物を含有してもよい。不可避免の不純物を含有する場合であっても、前述の効果に影響することはない。不可避免の不純物の具体例としては、AsやCdが挙げられる。また、本発明は鉛フリーかつアンチモンフリーではあるが、不可避免の不純物としてのPbやSbの含有を除外するものではない。Inを含むと濡れ性が悪化するので含有しない方がよい。また、Mnははんだ合金の製造時に酸化してしまいはんだ合金を製造することが難しいため、含有しなくてもよい。

[0035] (8) (1) 式

本発明は、下記(1)式を満たす。

$$0.004 < (Ag + Cu + Ni + Bi) \times Ge < 0.032$$

(1) 式

上記(1)式中、Ag、Cu、Ni、Bi、およびGeは、各々合金組成の含有量(質量%)である。

[0036] (1) 式を満たすと未融合が抑制される。Sn-Ag-Cu-Bi-Ni-Geはんだ合金において、前述のように、Geは大気中の酸素を取り込み硬くて脆い酸化ゲルマニウムを形成する。この酸化膜は、溶融はんだ自体の対流や、チップを溶融はんだ上に載置する際に溶融はんだに加えられる外圧

によっても容易に破壊される。このため、S nの酸化膜の形成が阻害されるときともに溶融はんだの表面に酸化膜が保持されることがなく、S nの酸化膜とは逆に、むしろ、はんだボールとペースト中のはんだ粉末との融合を促進する。また、A g、C u、B iおよびN i含有量の合計量が多すぎるとΔTが増加する。さらに、溶融はんだの粘性が高すぎペーストのはんだ粉末とB G Aのはんだボールとの融合が損なわれる。一方、A g、C u、B iおよびN i含有量の合計量が少ないと、相対的にG e含有量が多くなり、硬くて脆いG e酸化物が厚く形成されるため、未融合が発生してしまう。

[0037] これらを鑑み、S n－A g－C u－B i－N i－G eはんだ合金において、A g、C u、B iおよびN i含有量の合計量と、G e含有量とのバランスが融合に起因することに着目して詳細に調査が行われた。この結果、これらのバランスが所定の範囲内である場合に未融合が発生しない知見が得られた。

[0038] (1) 式の下限は0.004を超える必要があり、好ましくは0.013以上であり、より好ましくは0.015以上であり、さらに好ましくは0.018以上であり、さらにより好ましくは0.019以上であり、特に好ましくは0.020以上であり、最も好ましくは0.021以上である。(1) 式の上限は0.032未満である必要があり、好ましくは0.031以下であり、より好ましくは0.030以下であり、さらに好ましくは0.029以下であり、さらにより好ましくは0.027以下であり、特に好ましくは0.026以下であり、最も好ましくは0.025以下であり、0.024以下、0.023以下であってもよい。

[0039] (9) (2) 式

本発明は、下記(2)式を満たす。

$$S n \times C u \times N i \leq 5.0 \quad (2) \text{ 式}$$

上記(2)式中、S n、C u、およびN iは、各々合金組成の含有量(質量%)である。

[0040] 本発明に係るはんだ合金は、はんだ継手の接合強度を向上させるため、C

uとSnの化合物において、Cuの一部がNiに置換されることにより化合物の微細化が実現される。また、これらの元素がバランスよく配合されていると、 ΔT が大きくなり過ぎないようにして溶融時の粘性を制御し、Sn化合物の成長を抑制することができる。この結果、Sn-Ag-Cu-Bi-Ni-Geはんだ合金において、Sn、CuおよびNi含有量がバランスよく含有されることにより、 ΔT が制御されて接合界面に形成される金属間化合物が微細になり、シェア強度が向上すると推察される。

[0041] (2) 式の上限は5.0以下であり、好ましくは4.9以下であり、より好ましくは4.5以下であり、さらに好ましくは4.0以下であり、さらにより好ましくは3.8以下であり、特に好ましくは3.7以下であり、特に好ましくは3.6以下であり、3.3以下、3.2以下であってもよい。(2) 式の下限は特に限定されないが、Ni食われを抑制するとともにシェア強度を十分に向上させる観点から、好ましくは0.7以上であり、より好ましくは1.0以上であり、さらに好ましくは1.3以上であり、さらにより好ましくは1.4以上であり、特に好ましくは1.5以上であり、最も好ましくは1.6以上であり、2.3以上、2.9以上であってもよい。

[0042] 以上より、本発明に係るはんだ合金は、未融合の抑制およびシェア強度の向上を両立するため、(1) 式および(2) 式を同時に満たす必要がある。これにより、Ni食われをも抑制することができる。

[0043] (10) ΔT

本発明に係るはんだ合金は、 ΔT が所定の範囲内であれば固液共存領域が狭くなり、溶融はんだの粘度上昇を抑えることができる点で好ましい。 ΔT の範囲は好ましくは100℃以下、より好ましくは70℃以下、更に好ましくは40℃以下である。

[0044] 3. はんだボール

本発明に係る鉛フリーかつアンチモンフリーのはんだ合金は、BGAに用いられるはんだボールの形態に最適である。はんだボールの真球度は0.90以上が好ましく、0.95以上がより好ましく、0.99以上が最も好ま

しい。真球度は、例えば、最小二乗中心法（L S C法）、最小領域中心法（M Z C法）、最大内接中心法（M I C法）、最小外接中心法（M C C法）など種々の方法で求められる。本発明において、はんだボールの真球度は、最小領域中心法（M Z C法）を用いるC N C画像測定システム（ミットヨ社製のウルトラクイックビジョンU L T R A Q V 3 5 0 - P R O測定装置）を使用して測定する。本発明において、真球度とは真球からのずれを表し、例えば5 0 0個の各ボールの直径を長径で割った際に算出される算術平均値であり、値が上限である1. 0 0に近いほど真球に近いことを表す。

[0045] 本発明に係るはんだボールは、B G A（ボールグリッドアレイ）などの半導体パッケージの電極や基板のバンプ形成に用いられる。本発明に係るはんだボールの直径は1 ~ 1 0 0 0 μ mの範囲内が好ましく、より好ましくは、5 0 μ m以上3 0 0 μ mである。はんだボールは、一般的なはんだボールの製造法により製造することができる。本発明での直径とは、ミットヨ社製のウルトラクイックビジョン、U L T R A Q V 3 5 0 - P R O測定装置によって測定された直径をいう。

[0046] 4. はんだ継手

本発明に係るはんだ継手は、半導体パッケージにおけるI Cチップとその基板（インターポーザ）との接続、或いは半導体パッケージとプリント配線板との接続に使用するのに適している。ここで、本発明に係る「はんだ継手」とは、上述した本発明に係るはんだ合金を用いて接続されており、I Cチップと基板との接続部をいい、電極の接続部やダイと基板との接続部を含む。

[0047] 5. その他

本発明に係るはんだ合金を用いた接合方法は、例えばリフロー法を用いて常法に従って行えばよい。加熱温度はチップの耐熱性やはんだ合金の液相線温度に応じて適宜調整してもよい。チップの熱的損傷を低く抑える観点から2 4 0℃程度であることが好ましい。フローソルダーリングを行う場合ははんだ合金の熔融温度は概ね液相線温度から2 0℃程度高い温度でよい。また、

本発明に係るはんだ合金を用いて接合する場合には、凝固時の冷却速度を考慮した方がさらに組織を微細にすることができる。例えば $2\sim 3^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上の冷却速度ではんだ継手を冷却する。その他の接合条件は、はんだ合金の合金組成に応じて適宜調整することができる。

- [0048] 本発明に係るはんだ合金は、その原材料として低 α 線量材を使用することにより低 α 線量合金を製造することができる。このような低 α 線量合金は、メモリ周辺のはんだバンプの形成に用いられるとソフトエラーを抑制することが可能となる。

実施例

- [0049] 表1に示す合金組成からなるはんだ合金について、未融合、液相線温度および固相線温度から得られる ΔT を以下のように評価した。また、シェア強度およびN i食われも評価した。

- [0050] (1) 未融合の有無

表1に示すはんだ合金について、未融合の有無を検証した。検証方法は、各実施例及び比較例の組成で調合したはんだ合金を鑄造、圧延したものを、打ち抜きして小片状の部材(2 mm (縦) × 2 mm (横) × 0.1 mm (厚み))を作成した。この小片を所定の大きさの板状に成形し、フラックスを塗布したOSP(水溶性プリフラックス(Organic Solderability Preservation)処理が施されたCu板上に置き、リフローを行った後、表面を洗浄し、温度 125°C 、湿度 $100\% \text{RH}$ の環境に24時間置いた。さらに、Agが3.0%、Cuが0.5%、残部がSnからなるはんだ合金(Sn-3.0Ag-0.5Cu)を用いて作製したはんだボール(本例の場合、直径 $300\mu\text{m}$)を、小片部材と同様に温度 125°C 、湿度 $100\% \text{RH}$ の環境に24時間置いた。次に、実施例あるいは比較例のはんだ合金からなる試料上にフラックスを塗布し、はんだボールを所定個数置いた。本例では、はんだボールの数は9個とし、それぞれ5枚用意した。そして、リフローを行った後、未融合のはんだボールの数を計数して、融合不良発生率を算出した。未融合とは、小片とはんだボールが接合して

いない状態をいう。

未融合のはんだボールが0個以下の場合には「◎」とし、0個超え10個以下の場合には「○」とし、10個超えの場合には「×」と評価した。

[0051] (2) ΔT (K)

表1および2の各はんだ合金を作製して、はんだの溶融温度を測定した。測定方法は、固相線温度はJIS Z 3198-1に準じて行った。液相線温度は、JIS Z 3198-1を採用せずに、JIS Z 3198-1の固相線温度の測定方法と同様のDSCによる方法で実施した。測定した液相線温度と固相線温度の差である ΔT (K)を求め、 ΔT (K)が100K以下を「○」、100K超を「×」とした。

[0052] (3) シェア強度

表1に示すはんだ組成からなる直径0.6mmのはんだボールを作製した。このはんだボールを用いて基板の厚みが1.2mm、電極の大きさが直径0.5mm (Cu-OSP)の基板にはんだ付けを行った。

[0053] はんだ付け条件は、フラックス(千住金属工業株式会社製:WF-6400)を電極上に塗布し、ピーク温度245℃、冷却速度2℃/sのプロファイルとして、リフロー装置(千住金属工業株式会社製:SNR-615)を用いて実施した。作製した試料を、せん断強度測定装置(Nordson Dage社製:SERIES 4000HS)によりシェア速度1000mm/sの条件でシェア強度試験を行った。

[0054] (4) Ni食われ

板厚が250μmであり表1に示す合金組成からなるプリフォームをCu製リードフレームに搭載した。その後、5mm×5mm×200μm^tのシリコンチップの基板接合面側にバックメタルを備えるICチップをはんだ合金上に搭載した。バックメタルは、バリア層として0.05μmのTi層、0.20μmのNi層を順次積層したものである。搭載の向きは、このバックメタルを備えるICチップにおいて、Ni層がはんだ合金と当接するような向きとした。はんだ合金およびICチップを搭載した基板を、ピーク温度が

240℃となるようにリフロー炉で加熱し、ダイボンディングを行った。

そして、得られたリードフレームの断面について、SEMのモニター上で30000倍に拡大し、任意の10か所について、Ni層の膜厚の平均値を算出した。

結果を表1および2に示す。

[0055] [表1]

	合金組成 (質量%)							(1)式	(2)式	未融合	ΔT	総合評価
	Sn	Ag	Cu	Ni	Ge	Bi	その他					
実施例1	Bal.	3.5	0.80	0.050	0.0040	0.20		0.018	3.8	◎	○	○
実施例2	Bal.	3.5	0.80	0.060	0.0040	0.30		0.019	4.5	◎	○	○
実施例3	Bal.	4.0	0.80	0.050	0.0030	4.00		0.027	3.6	◎	○	○
実施例4	Bal.	3.0	0.80	0.020	0.0030	3.00		0.020	1.4	◎	○	○
実施例5	Bal.	3.0	0.70	0.060	0.0035	0.50		0.015	4.0	◎	○	○
実施例6	Bal.	3.2	0.50	0.050	0.0045	0.50		0.019	2.3	◎	○	○
実施例7	Bal.	2.8	0.70	0.050	0.0045	1.00		0.020	3.3	◎	○	○
実施例8	Bal.	3.5	0.80	0.050	0.0040	1.00		0.021	3.7	◎	○	○
実施例9	Bal.	3.5	0.80	0.050	0.0040	1.50		0.023	3.7	◎	○	○
実施例10	Bal.	1.0	0.70	0.040	0.0045	1.50		0.015	2.7	◎	○	○
参考例11	Bal.	1.0	0.50	0.068	0.0080	2.00		0.029	3.2	○	○	○
実施例12	Bal.	3.8	0.70	0.050	0.0040	2.00		0.026	3.2	◎	○	○
参考例13	Bal.	2.0	0.50	0.030	0.0080	1.40		0.031	1.4	○	○	○
実施例14	Bal.	0.5	0.80	0.010	0.0060	3.00		0.026	0.7	○	○	○
実施例15	Bal.	3.0	0.80	0.020	0.0040	3.00		0.027	1.4	◎	○	○
実施例16	Bal.	3.2	0.75	0.040	0.0035	3.00		0.024	2.7	◎	○	○
参考例17	Bal.	4.0	0.50	0.050	0.0040	3.00		0.030	2.3	◎	○	○
実施例18	Bal.	3.5	0.80	0.050	0.0030	4.00		0.025	3.6	◎	○	○
実施例19	Bal.	2.0	0.60	0.030	0.0020	4.00		0.013	1.6	◎	○	○
実施例20	Bal.	3.0	0.50	0.060	0.0030	4.00		0.023	2.7	◎	○	○
参考例21	Bal.	1.0	0.80	0.068	0.0045	5.00		0.031	5.0	◎	○	○
参考例22	Bal.	3.4	0.50	0.030	0.0035	5.00		0.031	1.3	◎	○	○
参考例23	Bal.	2.0	0.75	0.070	0.0080	1.00		0.031	5.0	◎	○	○
参考例24	Bal.	2.0	0.75	0.070	0.0060	2.00		0.029	4.9	◎	○	○
参考例25	Bal.	2.0	0.75	0.070	0.0050	3.00		0.029	4.9	◎	○	○
参考例26	Bal.	3.5	0.80	0.050	0.0045	2.00		0.029	3.7	◎	○	○
参考例27	Bal.	3.5	0.80	0.050	0.0045	2.50		0.031	3.7	◎	○	○
参考例28	Bal.	3.5	0.80	0.050	0.0040	3.00		0.029	3.7	◎	○	○
参考例29	Bal.	3.5	0.80	0.050	0.0040	3.50		0.031	3.6	◎	○	○
参考例30	Bal.	3.5	0.80	0.050	0.0050	1.50		0.029	3.7	◎	○	○
参考例31	Bal.	3.8	0.70	0.050	0.0040	3.00		0.030	3.2	◎	○	○
参考例32	Bal.	3.0	0.80	0.020	0.0045	3.00		0.031	1.4	◎	○	○
実施例33	Bal.	3.5	0.80	0.050	0.0030	4.00	Mn:0.01	0.025	3.6	◎	○	○
実施例34	Bal.	3.5	0.80	0.050	0.0030	4.00	Pd:0.01	0.025	3.6	◎	○	○
実施例35	Bal.	3.5	0.80	0.050	0.0030	4.00	P:0.01	0.025	3.6	◎	○	○
実施例36	Bal.	3.5	0.80	0.050	0.0030	4.00	Au:0.01	0.025	3.6	◎	○	○
実施例37	Bal.	3.5	0.80	0.050	0.0030	4.00	Pt:0.01	0.025	3.6	◎	○	○
実施例38	Bal.	3.5	0.80	0.050	0.0030	4.00	Cr:0.01	0.025	3.6	◎	○	○
実施例39	Bal.	3.5	0.80	0.050	0.0030	4.00	Fe:0.01	0.025	3.6	◎	○	○
実施例40	Bal.	3.5	0.80	0.050	0.0030	4.00	Co:0.01	0.025	3.6	◎	○	○
実施例41	Bal.	3.5	0.80	0.050	0.0030	4.00	V:0.01	0.025	3.6	◎	○	○
実施例42	Bal.	3.5	0.80	0.050	0.0030	4.00	Mo:0.01	0.025	3.6	◎	○	○
実施例43	Bal.	3.5	0.80	0.050	0.0030	4.00	Nb:0.01	0.025	3.6	◎	○	○

[0056] [表2]

	合金組成 (質量%)							(1)式	(2)式	未融合	ΔT	総合評価
	Sn	Ag	Cu	Ni	Ge	Bi	その他					
比較例1	Bal.	3.0	0.50	0.030	<u>0.0150</u>			<u>0.053</u>	1.4	×	○	×
比較例2	Bal.	3.8	0.60	<u>0.120</u>	0.0060	4.00		<u>0.051</u>	<u>6.5</u>	×	×	×
比較例3	Bal.	4.0	0.75	<u>0.150</u>	<u>0.0300</u>	5.00		<u>0.297</u>	<u>10.1</u>	×	×	×
比較例4	Bal.	3.0	0.70	0.050	0.0060	1.50		<u>0.032</u>	3.3	×	○	×
比較例5	Bal.	1.0	0.70	0.015	<u>0.0000</u>	4.00		<u>0.000</u>	0.9	×	○	×
比較例6	Bal.	3.0	0.50	0.060	0.0050	3.00		<u>0.033</u>	2.8	×	○	×
比較例7	Bal.	3.5	0.50	<u>0.100</u>	<u>0.1500</u>			<u>0.615</u>	4.7	×	○	×
比較例8	Bal.	2.0	0.50	<u>0.100</u>	<u>0.0500</u>	2.00		<u>0.230</u>	4.7	×	○	×
比較例9	Bal.	3.5	0.50	<u>0.100</u>	<u>0.0500</u>			<u>0.205</u>	4.7	×	○	×
比較例10	Bal.	4.5	0.85	0.005	0.0005	2.00		<u>0.004</u>	0.3	×	○	×
比較例11	Bal.	0.1	0.20	0.050	0.0005	2.00		<u>0.001</u>	0.9	×	○	×

下線は本発明の範囲外であることを表す。

[0057] 表1に示すように、実施例1～43（参考例11、13、17、21～32を除く。）では、いずれの合金組成においても各構成元素の含有量、（1）式および（2）式を満たすため、未融合が発生せず、ΔTが所定の範囲であることがわかった。また、実施例のはんだ合金を用いてなるはんだ継手のシェア強度はいずれの比較例より高い値を示すことを確認した。また、Ni食われも抑制されていることを確認した。

[0058] 一方、比較例1～11は（1）式を満たさないため、未融合のはんだボールが多数検出された。また、 $\text{Sn}-2.0\text{Ag}-0.75\text{Cu}-0.070\text{Ni}-0.0080\text{Ge}$ はんだ合金（数値は、質量%を表す。残部はSnおよび不可避免的不純物である。）は、（1）式を満たすが（2）式を満たさないためにはんだ継手のシェア強度が劣った。