

明 細 書

発明の名称：鉛フリーはんだ合金

技術分野

[0001] 本発明は、高温高電流密度環境で使用可能な $\text{Sn}-\text{Ag}-\text{Cu}$ 系はんだ合金に関する。

背景技術

[0002] 近年、主にコンピュータに使用する CPU (Central Processing Unit) では、小型化、高性能化により、CPU に搭載されている半導体素子の端子当たり電流密度が増加している。将来的には、電流密度が $10^4 \sim 10^5 \text{ A/cm}^2$ 程度に達すると言われている。電流密度が増加すると、通電により発生する熱が増大して、端子の温度が上昇し、端子の原子の熱振動が増加する。その結果、はんだ継手におけるエレクトロマイグレーションの発生が著しくなり、はんだ継手が破断することになる。

[0003] エレクトロマイグレーション（以下では「EM」と略記することがある。）は、はんだ継手のような導電体に電流が流れる時に起こる現象である。熱振動しているはんだ継手中の原子が、電流を生ずる電子と衝突して、運動量が電子から原子に伝達される結果、原子の運動量が増す。運動量が増加した原子は電子の流れに沿ってはんだ継手のアノード側に移動する。原子がはんだ継手のアノード側に移動すると、空格子がはんだ継手のカソード側に生成する。そのような空格子が堆積してボイドが生成する。ボイドが成長すると、最終的にはんだ継手が破断する。このように、エレクトロマイグレーションは通電が起こる部位で発生し、はんだ継手内部でも問題になってきた。

[0004] 本明細書で想定するはんだ継手の使用環境は、電流密度が高い CPU 駆動時の環境であり、以下では「高電流密度環境」という。このような環境ではんだ継手の信頼性の評価は、大気中、 165°C で、2500 時間継続して $0.12 \text{ mA}/\mu\text{m}^2$ の高電流密度の電流を通電する、エレクトロマイグレーション試験（EM 試験ともいう）により行うことができる。

[0005] 従来より鉛フリーはんだ合金としては、 $\text{Sn}-\text{Cu}$ はんだ合金や、 $\text{Sn}-\text{Ag}-\text{Cu}$ はんだ合金が広く使用されてきた。 $\text{Sn}-\text{Cu}$ はんだ合金や $\text{Sn}-\text{Ag}-\text{Cu}$ はんだ合金では、これらの合金の主成分である Sn の実効電荷数が大きいため、エレクトロマイグレーションが発生しやすい。この結果、これらの合金からなるはんだ継手は高電流密度環境では破断しやすい。

[0006] 特許文献1は、耐熱疲労性を改善してクラックの発生を抑制した $\text{Sn}-\text{Ag}-\text{Cu}-\text{In}$ 系はんだ合金を開示する。特許文献1に開示された $\text{Sn}-\text{Ag}-\text{Cu}-\text{In}$ はんだ合金は、 In の微量添加により濡れ性が向上する。その結果、クラックの発生とはんだ継手の破断が抑制される。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2002-307187号公報

発明の概要

[0008] しかし、特許文献1では、 $\text{Sn}-\text{Ag}-\text{Cu}$ はんだ合金に In を添加することにより、エレクトロマイグレーション発生が抑えられ、はんだ継手の破断が抑制されることについては示唆も教示も一切ない。特許文献1では耐熱疲労特性に関して言及があるが、高温の高電流密度環境下で長時間通電したときの影響を十分に検討してはいない。つまり、特許文献1ではCPU駆動時の環境が忠実に再現されてはいない。

[0009] 特許文献1で具体的に検討されているはんだ合金は、 In 含有量が0.5%の合金組成のものである。この合金組成では、 In 含有量が極めて低いため、 In の添加によって耐熱疲労特性が十分に改善されたかどうかを確認することは不可能である。高温下の高電流密度環境において長時間通電されたときに、この合金組成がエレクトロマイグレーションとそれに起因する種々の問題を回避することができるかどうか一切立証されていない。したがって、特許文献1に記載のはんだ合金は、近年の電流密度の増加によるエレクトロマイグレーションの増大という問題を解決するとは言い難い。

[0010] 本発明の課題は、高温・高電流密度環境下におけるエレクトロマイグレー

ションに起因するボイド成長を抑制することにより、はんだ継手の接続抵抗の上昇を抑えることができる鉛フリーはんだ合金を提供することである。

[0011] 本発明者らは、エレクトロマイグレーション発生を抑制するため、 $\text{Sn}-\text{Ag}-\text{Cu}-\text{In}$ はんだ合金の組成を精密に検討した。すなわち、本発明者らは、 Sn 原子が電子の流れに沿ってアノード側に移動する際にカソード側に空格子が生成し、この空格子を In が埋めることにより空格子の成長が抑制されるのではないかと考えた。その結果、本発明者らは、 $\text{Sn}-\text{Ag}-\text{Cu}-\text{In}$ はんだ合金の In の添加量を 1.0～13.0% とすることにより、空格子の生成とエレクトロマイグレーションに起因するボイド成長とを効果的に抑制できることを知り、本発明を完成させた。

[0012] 上述の課題を解決するために、請求項1に記載の鉛フリーはんだ合金は、質量%で、 $\text{In} : 1.0 \sim 13.0\%$ 、 $\text{Ag} : 0.1 \sim 4.0\%$ 、 $\text{Cu} : 0.3 \sim 1.0\%$ 、および残部 Sn から本質的になる合金組成を有するものである。

[0013] 請求項2に記載の鉛フリーはんだ合金は、請求項1において、 Ag 含有量を 0.3～3.0 質量%としたものである。

[0014] 請求項3に記載の鉛フリーはんだ合金は、請求項1において、質量%で、 $\text{In} : 2.0 \sim 13.0\%$ 、 $\text{Ag} : 0.3 \sim 3.0\%$ 、 $\text{Cu} : 0.5 \sim 0.7\%$ を含有するものである。

[0015] 請求項4に記載の鉛フリーはんだ合金は、請求項1において、 $\text{In} : 5.0 \sim 10.0\%$ 、 $\text{Ag} : 0.1 \sim 1.5\%$ 、 $\text{Cu} : 0.3 \sim 1.0\%$ を含有するものである。

[0016] 請求項5にはんだ継手は、請求項1～4のいずれか1項に記載の鉛フリーはんだ合金からなるものである。

[0017] 請求項6に記載のはんだ継手は、請求項5において、大気中、 165°C で、 $0.12\text{mA}/\mu\text{m}^2$ の電流密度で2500時間通電した後の抵抗値の増加率が、通電開始前の抵抗値に対して30%以下であり、通電開始から500時間後の抵抗値に対して5%以下であるものである。

[0018] 請求項7記載の通電中のエレクトロマイグレーションを抑制する方法は、

請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の鉛フリーはんだ合金を用いてはんだ継手を形成することからなるものである。

[0019] これにより、本発明に関わる鉛フリーはんだ合金は、 $\text{Sn}-\text{Ag}-\text{Cu}$ はんだ合金に 1.0 ～ 13.0 % の量で In を含有するため、この種の鉛フリーはんだ合金で起こり易いエレクトロマイグレーションの発生を抑制することができる。また、 In 含有量が 5 ～ 10 % であると、エレクトロマイグレーション発生をより効果的に抑制することに加えて、高温下で優れた機械的特性を示すことができる。

[0020] また、本発明に関わるはんだ継手は、上記のような鉛フリー合金からなるので、高温・高電流密度環境下においてもエレクトロマイグレーションに起因する破断を阻止することができる。

[0021] 更に、本発明に関わる通電中のはんだ継手のエレクトロマイグレーションを抑制する方法は、通電中のはんだ継手のエレクトロマイグレーションによるボイド成長を抑制することできる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]図 1 は、EM 試験終了後のカソードからの距離とはんだ継手中の In の濃度との関係を模式的に示すグラフである。

[図2A]図 2 A は、EM 試験に用いた FCLGA パッケージの模式的断面図である。

[図2B]図 2 B は、EM 試験に用いた FCLGA パッケージの模式的平面図である。

[図3]図 3 は、EM 試験に供するはんだ継手の電子 (e^-) の流れ方向を模式的に示す略図である。

[図4]図 4 は、 $\text{Sn}-7\text{In}-1\text{Ag}-0.5\text{Cu}$ はんだ合金からなるはんだ継手と Ni/Au 被覆電極との境界に形成された金属間化合物を示す断面 SEM 写真である。

[図5]図 5 は、比較例である $\text{Sn}-0.7\text{Cu}$ はんだ合金からなるはんだ継手の抵抗値の変化を EM 試験の試験時間との関係で示すグラフである。

[図6]図6は、本発明に係る $\text{Sn}-1\text{Ag}-0.5\text{Cu}-7\text{In}$ はんだ合金からなるはんだ継手の抵抗値の変化をEM試験の試験時間との関係で示すグラフである。

[図7A]図7Aは、本発明に係る $\text{Sn}-1\text{Ag}-0.5\text{Cu}-4\text{In}$ はんだ合金からなるはんだ継手の抵抗値の変化をEM試験の試験時間との関係で示すグラフである。

[図7B]図7Bは、本発明に係る $\text{Sn}-1\text{Ag}-0.5\text{Cu}-13\text{In}$ はんだ合金からなるはんだ継手の抵抗値の変化をEM試験の試験時間との関係で示すグラフである。

[図8]図8は、 Ni/Au 被覆 Cu 電極上に比較例である $\text{Sn}-0.7\text{Cu}$ はんだ合金から形成されたはんだ継手のEM試験2500時間後の断面SEM写真である。

[図9]図9は、 Ni/Au 被覆 Cu 電極上に発明に係る $\text{Sn}-7\text{In}-1\text{Ag}-0.5\text{Cu}$ はんだ合金から形成されたはんだ継手のEM試験2500時間後の断面SEM写真である。

[図10A]図10Aは、引張試験に用いた試験片の平面図である。

[図10B]図10Bは、図10Aに示す引張試験に用いた試験片の端面図である。

[図11]図11は、 $\text{Sn}-(0\sim 15)\text{In}-1\text{Ag}-0.5\text{Cu}$ はんだ合金の引張強度をその In 含有量との関係で示すグラフである。

[図12]図12は、 $\text{Sn}-(0\sim 15)\text{In}-1\text{Ag}-0.5\text{Cu}$ はんだ合金の破断点伸びをその In 含有量との関係で示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0023] 本発明を以下で詳しく説明する。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。

[0024] 本発明に係る $\text{Sn}-\text{In}-\text{Ag}-\text{Cu}$ はんだ合金は、 In を1.0～13.0%含有するため、エレクトロマイグレーションに起因するボイド成長を抑制することができる。 Sn と In とエレクトロマイグレーションとの関係を

次に詳述する。

[0025] 後でより詳しく説明するように、本発明に係るはんだ合金を用いて作製されたはんだ継手を高温下で通電すると、Sn原子が優先的に電子の流れに沿ってはんだ継手のアノード側に移動し、カソード側には空格子が残る。他方、In原子は、はんだ継手のカソード側に生成した空格子を埋めるので、はんだ継手のアノード側にはSnリッチ層が、カソード側にはInリッチ層が生成する。この現象ははんだ合金のIn含有量が多いほど顕著になり、Inリッチ層およびSnリッチ層の膜厚が厚くなる。その結果、このようなはんだ継手に対して高温下で電流密度の高い電流を通電するEM試験を行うと、500時間程度が経過するまでは、はんだ継手の抵抗値が上昇する抵抗シフトがみられる。このEM試験の初期段階にみられる抵抗上昇は、上述した層分離（Snリッチ層およびInリッチ層の生成）により引き起こされると考えられる。

[0026] 表1に示すように、Inの抵抗率はSnの約8倍である。このため、Sn-In-Ag-Cuはんだ合金からなるはんだ継手の抵抗がEM試験の初期段階で上昇するのは、Inリッチ層の成長に起因すると考えられる。この初期段階の抵抗増大は、Inリッチ層が厚いほど大きくなると予測される。

[0027] Sn原子の移動によりカソード側に生成した空格子をIn原子が埋める時に、In原子は、元は β -Snが占めていた空格子のサイトを置換して固溶することができる。このようなIn原子の置換による固溶は、カソード側におけるボイドの核形成を抑制し、それにより、はんだ継手のエレクトロマイグレーション耐性（エレクトロマイグレーションに起因するボイド成長の抑制）を向上させると考えられる。

[0028] [表1]

金属	原子半径 (pm)	抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	融点 ($^{\circ}\text{C}$)
In	167	83.7	157
Sn	140	10.1	232

[0029] 拡散係数が異なる2元素からなる二元系合金では、これら2元素が同じ方向に移動しようとする場合、拡散係数がより大きい一方の元素が優先的に目的とする方向に移動して、空格子が生成する。一方、拡散係数がより小さい他方の元素は、形成された空格子を埋める。一般的に、実効電荷数が大きいほど、拡散係数も大きくなる。 S_n および I_n の実効電荷数はそれぞれ -1.8 および -2 である。ここで、実効電荷数とはエレクトロマイグレーションの発生しやすさを示す値である。したがって、実効電荷数の絶対値がより大きい S_n 原子が優先的に電子の流れに沿って目的の方向に移動し、 I_n 原子は S_n 原子の移動により形成された空格子を埋める。

[0030] 従って、 I_n リッチ層の形成は、次の2つのステップ、すなわち、EMにより誘起されたアノード側への S_n 原子の流れの発生と、逆方向への I_n 原子の流れの発生を経て起こる。 S_n 原子の流れは、 S_n 原子が電子と衝突して運動量の伝達を受けることにより生ずる。この S_n 原子の移動のために、 I_n 原子は通電前に占めていた元の格子位置に留まることができず、 S_n とは反対の方向に移動することになる。 S_n 原子が電子とともにハンド継手のアノード側に向かって移動を開始すると、圧縮応力がハンド継手のアノード側に生じる。他方では、引張応力がハンド継手のカソード側に生ずるため、アノードとカソードとの間に応力勾配が形成される。この応力勾配が十分に大きければ、比較的動き難い I_n 原子でも、ハンド継手のアノード側からカソード側へ移動を開始する。したがって、EM試験の初期段階で抵抗増大として現れる I_n リッチ層の形成には多少の時間を要する。後述する図6～図7Bに示すように、 I_n リッチ層の形成に要する時間は、例えば100～500時間の範囲であり、 I_n 含有量に依存する（ I_n 含有量が少ないほど短い）。特許文献1に記載のはんだ合金のように I_n 含有量が微量であると、 I_n リッチ層が形成されるまでの時間は短縮されるが、 I_n 原子の空格子への充填が不十分となり、ボイドが成長してしまう。

[0031] S_n 原子によって薄い S_n リッチ層がハンド継手のアノード側の界面で形成されてしまうと、ほぼすべての I_n 原子はこの S_n リッチ層からカソード

側へ移動する。

[0032] 図1は、EM試験終了後のはんだ継手中のI_nの濃度とはんだ継手のアノード側からの距離との関係を模式的に示す。図1に示すように、はんだ継手に高電流密度の電流を長時間通電した後、はんだ継手のアノード側からの距離が小さいS_nリッチ層におけるI_n濃度(C₁)はほぼゼロとなり、カソード側とアノード側との間のはんだ継手の中央部(はんだマトリックス)(図1にはS_n-I_n層と表示)でのI_n濃度はC₂となる。アノード側から遠くに位置するI_nリッチ層のI_n濃度はC₂よりずっと高くなる。この場合、S_nリッチ層の成長速度は、次の式(1)で表すことができる。

[0033] [数1]

$$(C_2 - C_1) \frac{dy}{dt} = J_{Sn} = C_{Sn} \times \frac{D_{Sn} \times z^*}{\kappa T} \times e \times \rho \times j \quad (1)$$

[0034] 式中、yはS_nリッチ層の厚さであり、tは通電時間であり、C₁およびC₂はそれぞれS_nリッチ層のI_n含有量およびはんだ合金中のI_n濃度であり、J_{Sn}はEMで誘発されるS_nの原子流束、C_{Sn}、D_{Sn}およびz*はそれぞれベースはんだ中の拡散種であるS_nの濃度、拡散係数および実効電荷数であり、ρははんだ合金の抵抗率であり、κはボルツマン定数であり、Tは温度であり、eは電子の電荷であり、jは電流密度である。

[0035] EMで誘発されるS_nの原子流束が限定的である場合、S_nリッチ層の成長速度dy/dtは一定となるので、S_nリッチ層の成長速度が通電時間に対して線形依存性を有することになる。しかし、S_nリッチ層中のI_nの拡散が限定的であれば、S_nリッチ層の成長速度は、より遅いI_n原子の拡散によって制御されることになるので、下記の式(2)で表すことができる。

[0036] [数2]

$$(C_2 - C_1) \frac{dy}{dt} = J_{In} = -D_{In} \frac{dC_{In}}{dx} \quad (2)$$

[0037] 式中、J_{In}はアノード側からの、つまりS_nリッチ層からのI_nの拡散流束であり、D_{In}はI_nの拡散係数であり、C_{In}ははんだ合金のI_n濃度であ

り、 x は S_n リッチ層に対して垂直方向での S_n リッチ層からの距離である。 S_n リッチ層または I_n リッチ層の成長速度がはんだ合金の I_n 濃度に依存し、かつ放物線形依存性を有することからみると、このことは式(2)と一致している。

[0038] 上述したように、本発明に係る $S_n-I_n-Ag-Cu$ はんだ合金では、 I_n を十分な量で含有するため、通電によって S_n 原子が優先的にアノード側に移動する結果として S_n 原子がはんだ継手のアノード側で S_n リッチ層を形成した後、前述の応力勾配により、 I_n 原子がはんだ継手のカソード側に移動して、カソード側で I_n リッチ層を形成する。その際に、 S_n 原子の移動で生ずる空格子を I_n 原子が埋めることで、空格子の生成を抑制することができる。その結果、エレクトロマイグレーションに起因するボイド成長を抑制することが可能となり、結果としてはんだ継手の破断を防止することができる。

[0039] 本発明に係るはんだ合金の合金組成について次に説明する。

[0040] 本発明に係るはんだ合金の I_n 含有量は1.0%以上13.0%以下である。 I_n は通電中のエレクトロマイグレーション発生を抑制し、高温下ではんだ合金の機械的特性を向上させると共に、はんだ合金の融点を下げる。 I_n 含有量が13.0%より多いと、はんだ合金の機械的特性、特に延性が劣化する。 I_n 含有量が1.0%未満では、 I_n 添加による効果を十分に発揮させることができない。 I_n 含有量の下限は好ましくは2.0%であり、より好ましくは5.0%である。 I_n 含有量の上限は好ましくは13.0%であり、より好ましくは10.0%である。

[0041] 破断点伸びを劣化させずに優れた引張強度を得る観点から、 I_n 含有量は5.0~10.0%の範囲内であることが特に好ましい。本発明に係る $S_n-I_n-Ag-Cu$ はんだ合金は、はんだ付けが行われ、得られたはんだ継手に通電された後も、図1に示すように、はんだ継手のカソードとアノードとの間の中央部(図1に S_n-I_n 層として表示)では当初のはんだ合金の組成を維持している。本発明に係るはんだ合金では、通電によりエレクトロマ

イグレーションが起こった後も In が Sn 相に固溶しているため、高温下ではんだ合金の引張強度が高く、破断点伸びの劣化を抑制することができる。したがって、本発明に係るはんだ合金の In 含有量が 5.0～10.0% であると、エレクトロマイグレーションによるはんだ継手の破断が抑制されることに加え、高温下で優れた機械的特性を得ることができる。

[0042] 本発明に係るはんだ合金の Ag 含有量は 0.1～4.0% である。 Ag は、はんだ合金の濡れ性や引張強度などの機械的特性を向上させるのに有効である。 Ag 含有量が 4.0% より多いと、はんだ合金の液相線温度（ LL とともいう）が上昇してしまう。 Ag 含有量が 0.1% 未満では濡れ性が劣化する。 Ag 含有量は、好ましくは 0.3% 以上 3.0% 以下である。

[0043] 本発明に係るはんだ合金の Cu 含有量は 0.3～1.0% である。 Cu は、はんだ合金の濡れ性や引張強度などの機械的特性を向上させ、典型的には Cu 製である電極または端子の Cu 喰われを抑制するのに有効である。 Cu 含有量が 1.0% より多いと、はんだ合金の濡れ性が劣化し、液相線温度が上昇する。 Cu 含有量が 0.3% 未満では、はんだ継手の接合強度が劣化する。 Cu の含有量は、好ましくは 0.5% 以上 0.7% 以下である。

[0044] 本発明に係るはんだ合金は、 In : 1.0～13.0%、 Ag : 0.3～3.0%、 Cu : 0.3～1.0%、および残部 Sn からなる合金組成であることが好ましく、 In : 2.0～13.0%、 Ag : 0.3～3.0%、 Cu : 0.5～0.7%、および残部 Sn からなる合金組成であることがより好ましい。本発明に係る別の好ましいはんだ合金は、 In : 5.0～10.0%、 Ag : 0.1～1.5%、 Cu : 0.3～1.0%、および残部 Sn からなる合金組成である。

[0045] 本発明に係るはんだ合金を用いた接合方法は、リフロー法を用いて常法に従って行えばよく、本発明に係るはんだ合金を用いることにより特殊な条件を課すものではない。具体的には、一般にはんだ合金の液相線温度より数℃～約 20℃ 高い温度でリフローはんだ付けが行われる。

[0046] 本発明に係るはんだ継手は、半導体パッケージにおける IC 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「はんだ継手」とは、2つの端子を接続している場合の一方の端子から他方の端子までの部分を意味する。

[0047] 本発明に係るはんだ継手は、大気中、 165°C 、電流密度 $0.12\text{ mA}/\mu\text{ m}^2$ で通電されたとき、通電2500時間後の抵抗値の増加率が、通電開始前の抵抗値に対して30%以下、通電500時間後の抵抗値に対して5%以下であることが好ましい。その結果、本発明に係るはんだ継手は、このような高温、高電流密度環境で長時間通電されても、エレクトロマイグレーションに起因する破断が発生しない。

[0048] 本発明に係るはんだ継手は、通電を行わない時には高温下で優れた耐熱性を有すると考えられる。このため、本発明に係るはんだ継手は、一般的なはんだ付け条件を用いて、前述の接合方法により形成することができる。

[0049] 本発明に係る通電中のはんだ継手のエレクトロマイグレーションの抑制方法は、本発明に係るはんだ合金を用いて、例えば、半導体素子と基板との接合のためのはんだ継手を形成することにより実現される。本発明では、動作中にCPU内部で通電が起こるはんだ継手において起こりうる、通電中のはんだ継手のエレクトロマイグレーションによるボイド成長を抑制することができる。

[0050] 本発明に係るはんだ合金はプリフォーム、線材、ソルダペースト、はんだボール（はんだ球ともいう）などの形態で 사용할 ことができる。例えば、はんだボールの直径は、 $1\sim100\mu\text{ m}$ の範囲内が好ましい。

[0051] 本発明に係るはんだ合金は、その原材料として低 α 線材を使用することにより低 α 線のはんだボールを製造することができる。このような低 α 線のはんだボールは、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になる。

実施例

[0052] 種々の鉛フリー Sn-Ag-Cu-In はんだ合金が、該はんだ合金から

形成したはんだ継手のエレクトロマイグレーションを調査し、かつその機械的特性を評価するために、調製された。

[0053] 1. エレクトロマイグレーションの測定 (EM試験)

EM試験の前に、まず、 $\text{Sn}-4\text{In}-1\text{Ag}-0.5\text{Cu}$ はんだ合金、 $\text{Sn}-7\text{In}-1\text{Ag}-0.5\text{Cu}$ はんだ合金、および $\text{Sn}-13\text{In}-1\text{Ag}-0.5\text{Cu}$ はんだ合金のはんだ付け性が調査された。試験はんだ合金のはんだボールが、 Ni/Au 皮膜を有する Cu パッド上に載置されて、水溶性非ハロゲンフラックスを用いてリフローすることによりはんだ付けして、はんだバンプを形成した。

[0054] 図4は、 $\text{Sn}-7\text{In}-1\text{Ag}-0.5\text{Cu}$ はんだ合金から作製されたはんだバンプの断面の倍率5000倍でのSEM写真である。はんだバンプ41と Ni 皮膜42との間の界面に金属間化合物43が生成していた。この金属間化合物43は典型的な針状の $\text{Ni}-\text{Sn}$ 金属間化合物であり、はんだ合金と Ni/Au 皮膜とのはんだ反応が非常に良好であることを示している。即ち、この鉛フリーはんだ合金のはんだ付け性は優れていることが確認された。図4に示したような $\text{Ni}-\text{Sn}$ 金属間化合物の生成は、 In 含有量が4%または13%である残りの本発明に係るはんだ合金から作製されたはんだバンプにおいても認められた。したがって、本発明に係るこれら全てのはんだ合金ははんだ付け性に優れている。

[0055] 図2A及び図2Bは、それぞれEM試験に用いられたFCPGA (Flip Chip Land Grid Array) パッケージ10の模式的縦断面図および模式的平面図を示す。一例として、図2Aに示すように、FCPGAパッケージ10は、 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times$ 厚さ $750\mu\text{m}$ の寸法のダイ11と、 $22\text{mm} \times 22\text{mm} \times$ 厚さ 1.0mm の寸法のダイ基板12と、 $35\text{mm} \times 35\text{mm} \times$ 厚さ 1.2mm の寸法の有機ラミネート基板13とから構成される。ダイ11とダイ基板12とはフリップチップ (FC) 接合14され、ダイ基板12と有機ラミネート基板13はBGA接合されている。

[0056] 本実施例では、上述した方法により、本発明に係るはんだ合金または比較

用のはんだ合金からなるはんだボールから形成されたF C接合はんだ継手を有するF C L G Aパッケージを用いて、はんだ継手のE M試験が実施された。本発明に係るはんだ合金の組成は、 $\text{Sn} - (4, 7 \text{ または } 13) \text{ In} - 1 \text{ Ag} - 0.5 \text{ Cu}$ であり、比較用のはんだ合金の組成は $\text{Sn} - 0.7 \text{ Cu}$ であった。

[0057] E M試験では、図3に模式的に示すように、一列全体のはんだバンプを、同じ極性かつ同じ電流で同時に試験することができるように試験装置が設計された。すなわち、この部品では、電流の流れの向きが同じである一列のはんだ継手の全体の抵抗を測定することが可能であった。

[0058] E M試験はチャンバ内で実施された。試験するF C L G Aパッケージをいれたチャンバが 165°C に加熱され、この温度に維持された。温度が定常状態に安定した後で、試験部品（F C L G Aパッケージ）に 950 mA の一定の電流が通電され、抵抗が 2500 時間以上にわたってその場で連続的に監視された。通電中の各はんだバンプの電流密度は $0.12 \text{ mA} / \mu\text{m}^2$ [$950 \text{ mA} / (\pi \times (100 \mu\text{m} / 2)^2)$] により算出] であった。

[0059] $\text{Sn} - 7 \text{ In} - 1 \text{ Ag} - 0.5 \text{ Cu}$ はんだ合金についての試験結果が、比較例の $\text{Sn} - 0.7 \text{ Cu}$ はんだ合金の結果とともに以下の表2に示されている。表2は、E M試験開始から種々の時間が経過した後の抵抗の増大率を示す。表2の値はいずれも5列のはんだ継手についての平均である。

[0060] [表2]

合金組成	抵抗増大率 [%]					
	試験時間 [hr]					
	0	10	500	900	1500	2500
Sn-0.7Cu	0 [%]	0.5[%]	8[%]	17[%]	62[%]	導通不良
Sn-7In-1Ag-0.5Cu	0 [%]	1.5[%]	23[%]	26[%]	27[%]	28[%]

[0061] 図5は、比較例である $\text{Sn} - 0.7 \text{ Cu}$ はんだ合金から作製したはんだ継手の抵抗値と試験時間との関係を示すグラフである。図6は、本発明に係る $\text{Sn} - 7 \text{ In} - 1 \text{ Ag} - 0.5 \text{ Cu}$ はんだ合金から作製したはんだ継手の抵抗値と

試験時間との関係を示すグラフである。図5および6は、それぞれ各組成について5列のはんだ継手でのエレクトロマイグレーションの結果を示す。表2に示したデータは、このグラフのデータから5列のはんだ継手の測定値の平均値として求めたものである。

[0062] 図5に示すように、比較例の $\text{Sn}-0.7\text{Cu}$ はんだ合金は、ある時間が経過すると急激に抵抗値が上がるという典型的なエレクトロマイグレーションによる抵抗シフトを示した。具体的には、表2にも示すように、抵抗値の増大は試験開始から約900時間までは非常にゆるやかであった。この900時間という時間は、ボイドの核形成が始まり、それが成長して急激に品質が劣化するまでの時間であると考えられる。900時間を越えると抵抗値は急激に上昇し、1500時間での抵抗の上昇率は62%程度であり、2500時間までにはんだ継手の2列で導通不良（破断）がみられた。さらに、図5の5列の全てのはんだ継手の抵抗は900時間経過後、特に1200時間経過後に著しいふらつきを示して、抵抗が著しく不安定になった。また、5列のはんだ継手間の抵抗のばらつきも大きかった。

[0063] 一方、図6および表2に示すように、 $\text{Sn}-7\text{In}-1\text{Ag}-0.5\text{Cu}$ はんだ合金から作製したはんだ継手の抵抗値は、EM試験のきわめて早い段階（約10時間まで）で2%程度増加した。そして、500時間で抵抗値が23%上昇した。その後、抵抗値はほぼ一定値にとどまり、2500時間後でも抵抗値の上昇率はわずか28%であることから証明されるように、安定なままであった。また、5列のはんだ継手間の抵抗のばらつきや各列のはんだ継手の抵抗のふらつきも図5に比べて小さかった。図7Aおよび図7Bに示すように、Inが4%または13%である本発明に係る他のはんだ合金の場合も、図6と同様の傾向を示した。すなわち、初期の抵抗増大の後、2500時間後も抵抗は安定なままであった。初期の抵抗値の増大は、In含有量が高いほど大きくなった。

[0064] エレクトロマイグレーションのメカニズムが、EM試験後のはんだ継手の断面において走査式電子顕微鏡（SEM）および電子線マイクロアナライザ

ー（E P M A）を用いて調査された。

[0065] 図8および図9は、EM試験を2500時間行った後の、それぞれ比較例である $\text{Sn}-0.7\text{Cu}$ はんだ合金から作製したはんだ継手および本発明に係る $\text{Sn}-7\text{In}-1\text{Ag}-0.5\text{Cu}$ はんだ合金から作製したはんだ継手の断面のSEM写真である。これらの図に示すように、ダイ基板上に形成された Ni/Au めっきを有するCuパッド56または66とダイ上に形成されたCuパッド51および61とを接続するように、はんだ継手53または63がはんだボールから形成された。EM試験では、ダイ基板上的Cuパッド56または66からダイ上に形成されたCuパッド51および61に向かう方向に電子が流れるようにはんだ継手53または63に電流が流れた。したがって、ダイ基板上的Cuパッド56または66がカソードとなり、ダイ上のCuパッド51または61がアノードとなる。

[0066] 図8および図9に示すように、アノードであるCuパッド51および61のいずれにもその上にCu-Sn金属間化合物52または62が生成していた。カソードのCuパッド56および66のいずれにも、その上にNiめっき層55または65が観察された。これらのCu-Sn金属間化合物52または62とニッケルめっき層55または65との間がはんだ継手53または63で接続されていた。はんだ継手53および63のいずれにおいても、カソード56または66とNiめっき層55または65との間にボイド54または64が生成していた。

[0067] 図8に示すように、比較例の $\text{Sn}-0.7\text{Cu}$ はんだ合金を用いた場合、ボイド54はカソード56上のNiめっき層55近傍ではんだ継手53内に線または層をなすように生成していた。はんだ継手内でのこのような形態でのボイドの生成は、ストレスを受けた時に該はんだ継手の破壊を生じ易い。一方、図9に示すように、本発明に係る $\text{Sn}-7\text{In}-1\text{Ag}-0.5\text{Cu}$ はんだ合金を用いた場合には、カソード66上のNiめっき層65の近傍ではんだ継手63内に生成したボイド64は、層を形成することがなく、離間したボイド集団を形成していた。したがって、EM試験2500時間後でもはんだ

だ継手の導通不良の恐れが少ない。

[0068] EM試験中の原子の流れを判定するため、2500時間のEM試験後にEPMAデータが収集された。この結果から、 $\text{Sn}-0.7\text{Cu}$ はんだ合金から作製したはんだ継手は典型的なエレクトロマイグレーションのメカニズムで挙動することがわかった。すなわち、高密度電子流がSn原子と衝突すると、Sn原子がアノード側に移動し、一方でボイドは電子の流れとは反対向きに移動しカソード側に蓄積されたことがわかった。

[0069] 本発明に係るIn含有 $\text{Sn}-\text{Ag}-\text{Cu}$ はんだ合金では、In原子が電子流に逆らって移動するのに対し、Sn原子は電子と一緒に移動し、それによりアノード側にSnリッチ層を、カソード側にInリッチ層を形成する。これらの層の形成は既に述べたメカニズムにより起こると考えられる。

[0070] 2. 機械的特性

表3 [$\text{Sn}-x\text{In}-1\text{Ag}-0.5\text{Cu}$ ($x=0\sim15$)] および表4 [$\text{Sn}-x\text{In}-(0\text{または}1)\text{Ag}-0.7\text{Cu}$ ($x=0\sim15$)] に示す組成のはんだ合金が鋳型に鋳込まれて、図10Aおよび図10Bに示す形状の試験片を作製した。例えば、各試験片の平行部P1の寸法は、直径8mm、長さ30mmであった。また、試験機器に取り付けられる、平行部P1の外側の両固定部F1の寸法は、それぞれ直径10mm、長さ15mmであった。更に、平行部P1と各固定部F1の間は、それぞれ平行部P1から固定部F1に向かってテーパ状に生成されており、この試験片の全長は68mmであった。試験片は、各はんだ合金を、その組成の液相線温度+100℃の温度で、図10Aおよび図10Bに示した形状に加工された割型の鋳型に鋳込んだ後、室温まで空冷し、鋳型から形成された鋳片を取り出すことにより作製された。

[0071] 引張試験機を用いて、各試験片に大気中、室温(RT)または125℃で6mm/minの速度で張力を加え、ロードセルから読みとった荷重および変位から引張強度および破断点伸びが算出された。結果を以下の表3および表4に併記する。

[0072] [表3]

In (mass%)	固相線温度 SL (°C)	液相線温度 LL (°C)	引張強度 (MPa)		破断点伸び (%)	
			RT	125°C	RT	125°C
0	216.9	225.7	35.7	17.6	74.9	59.6
1	213.1	224.0	33.5	17.2	70.2	63.8
2	209.1	221.6	36.1	18.2	69.6	65.9
3	208.4	219.2	39.8	19.0	63.7	63.7
4	205.8	217.5	51.3	25.5	37.4	44.6
5	203.0	215.8	55.2	26.4	45.3	46.5
6	199.0	213.8	55.8	26.7	50.2	48.4
7	196.5	212.5	57.2	26.5	45.7	53.5
9	191.2	209.8	56.8	25.1	40.8	46.3
10	187.5	207.8	57.0	24.4	41.1	47.3
13	180.0	202.7	52.9	20.5	36.4	41.4
15	177.2	200.9	45.7	16.4	38.9	7.3

合金組成 (mass%) : Sn-xIn-1Ag-0.5Cu (x=0~15)

[0073]

[表4]

Ag (mass%)	In (mass%)	固相線温 度 SL (°C)	液相線温 度 LL (°C)	引張強度 (MPa)		破断点伸び (%)	
				RT	125°C	RT	125°C
0	0	227.3	229.2	32.0		75.6	
1	0	216.7	224.0	34.4	16.2	73.3	66.8
1	1	213.1	222.7	35.3	17.1	82.9	64.7
1	2	209.7	221.0	42.2	18.0	79.4	69.6
1	3	208.3	218.8	42.7	20.0	71.8	59.5
1	4	205.6	215.5	47.7	23.0	56.3	56.5
1	5	203.1	214.3	55.3	27.2	53.4	47.1
1	6	199.1	212.9	56.8	26.6	48.2	50.3
1	7	196.6	211.9	57.7	26.5	42.4	53.5
1	9	191.2	208.5	58.2	26.6	37.4	56.1
1	10	186.0	207.0	58.0	23.9	38.0	52.4
1	13	176.5	202.1	53.1	20.7	38.2	48.0
1	15	177.9	199.0	46.7	16.5	40.7	16.8

合金組成 (mass%) : Sn-xIn-(0 or 1)Ag-0.7Cu (x=0~15)

[0074] 表3および表4から、Cuの含有量が0.5%と0.7%のいずれのはんだ合金でも、全ての合金組成において同様の傾向を示すことがわかる。具体的には、引張強度は、Cu含有量0.5%の場合はIn含有量が4%以上で、Cu含有量が0.7%の場合にはIn含有量が5%以上で、室温と125°Cのいずれの温度でも高い値を示した。また、125°CではIn含有量が13%を超えると破断点伸びが急激に低下した。

[0075] 図11は、Sn-(0~15)In-1Ag-0.5Cuはんだ合金の室温および125°Cでの引張強度とIn含有量との関係を示すグラフである。図12は、Sn-(0~15)In-1Ag-0.5Cuはんだ合金の室温および125°Cでの破断点伸びとIn含有量との関係を示すグラフである。高温での測定温度を125°Cにしたのは、近年の半導体素子では駆動温度が100°Cに達することがあり、さらに過酷な環境での測定が必要なためである。

[0076] 図11に示すように、引張強度は、In含有量が4%を超えたあたりから

急激に向上し、I n含有量が5～10%では125℃という高温でも高い値を示した。一方、I n含有量が13%を超えると引張強度が低下した。図12に示すように、破断点伸びはI n含有量が多くなるにつれて徐々に低下し、125℃ではI n含有量が13%を超えると急激に低下した。表4に示すように、Sn-(0～15)I n-(0, 1)Ag-0.7Cuはんだ合金も、引張強度と破断点伸びについて図11及び12と同様の傾向を示した。

[0077] 上述した通り、本発明に係るはんだ合金は、Sn-Ag-Cuはんだ合金に1.0～13.0%の量でI nを含有するため、この種の鉛フリーはんだ合金で起こり易く、最終的にはんだ継手の破損を生ずるエレクトロマイグレーションの発生を抑制することができる。また、I n含有量が5～10%であると、本発明に係るはんだ合金は、エレクトロマイグレーション発生をより効果的に抑制することに加えて、高温下で優れた機械的特性を示すことができる。

[0078] したがって、本発明に係るはんだ合金は、CPUの他、太陽光発電の電力変換装置や産業用モータの大電流インバータなど、高電圧・大電流を扱う機器にも用いることができる。特に、I n含有量が5～10%のはんだ合金は機械的特性に優れることから、電気自動車(EV)やプラグインハイブリッド車(PHV)のモータ制御用インバータに搭載されたパワー半導体に用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 質量%で、 $\text{In} : 1.0 \sim 13.0\%$ 、 $\text{Ag} : 0.1 \sim 4.0\%$ 、 $\text{Cu} : 0.3 \sim 1.0\%$ 、および残部 Sn から本質的になる合金組成を有する鉛フリーはんだ合金。
- [請求項2] 前記合金組成が、質量%で、 $\text{Ag} : 0.3 \sim 3.0\%$ を含有する、請求項1に記載の鉛フリーはんだ合金。
- [請求項3] 前記合金組成が、質量%で、 $\text{In} : 2.0 \sim 13.0\%$ 、 $\text{Ag} : 0.3 \sim 3.0\%$ 、 $\text{Cu} : 0.5 \sim 0.7\%$ を含有する、請求項1に記載の鉛フリーはんだ合金。
- [請求項4] 前記合金組成が、質量%で、 $\text{In} : 5.0 \sim 10.0\%$ 、 $\text{Ag} : 0.1 \sim 1.5\%$ 、 $\text{Cu} : 0.3 \sim 1.0\%$ を含有する、請求項1に記載の鉛フリーはんだ合金。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の鉛フリーはんだ合金からなるはんだ継手。
- [請求項6] 大気中、 165°C で、電流密度 $0.12\text{mA}/\mu\text{m}^2$ の電流を通電したとき、通電開始後2500時間での抵抗値の増加率が、通電開始前の抵抗値に対して30%以下であり、通電開始後500時間での抵抗値に対して5%以下である請求項5に記載のはんだ継手。
- [請求項7] 請求項1～4のいずれか1項に記載の鉛フリーはんだ合金を用いてはんだ継手を形成することからなる、通電中のはんだ継手のエレクトロマイグレーションを抑制する方法。