

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号  
特表2004-533327  
(P2004-533327A)

(43) 公表日 平成16年11月4日(2004.11.4)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
B23K 35/26  
C22C 12/00

F I  
B23K 35/26 310C  
C22C 12/00

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 28 頁)

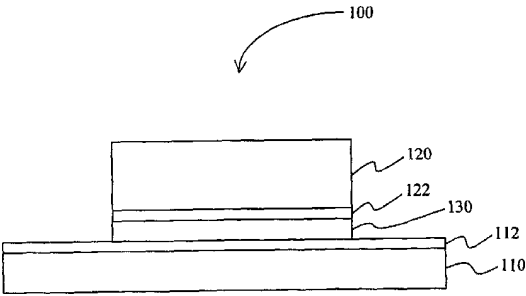
(21) 出願番号	特願2003-500307 (P2003-500307)	(71) 出願人	501228624
(86) (22) 出願日	平成13年5月28日 (2001. 5. 28)		ハネウエル・インターナショナル・インコーポレーテッド
(85) 翻訳文提出日	平成15年11月14日 (2003. 11. 14)		アメリカ合衆国、ニュー・ジャージー・ロード・7962、モリスタウン、コロンビア・ロード・101、ピー・オー・ボックス・2245
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/017491	(74) 代理人	100062007
(87) 国際公開番号	W02002/097145		弁理士 川口 義雄
(87) 国際公開日	平成14年12月5日 (2002. 12. 5)	(74) 代理人	100113332
(81) 指定国	AP (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, C		弁理士 一入 章夫
	R, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, S	(74) 代理人	100114188
	G, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW		弁理士 小野 誠
		(74) 代理人	100103920
			弁理士 大崎 勝真

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高温鉛フリーハンダ用組成物、方法およびデバイス

(57) 【要約】

鉛フリーハンダ130は、それぞれ2wt%から18wt%および98wt%から82wt%の量の銀とビスマスの合金を含む。企図されている合金は、262.5以上の固相線と400以下の液相線をもつ。企図されている合金は、合金の酸素親和力より大きい酸素親和力をもつ化学元素をさらに含んでもよい。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

2 w t % から 1 8 w t % の量の A g および 9 8 w t % から 8 2 w t % の量の B i を含む合金を含むハンダを含み、前記合金が 2 6 2 . 5 以上の固相線と 4 0 0 以下の液相線を有する組成物。

## 【請求項 2】

前記合金中の A g が 2 w t % から 7 w t % の量で、かつ B i が 9 8 w t % から 9 3 w t % の量で存在する請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 3】

前記合金中の A g が 7 w t % から 1 8 w t % の量で、かつ B i が 9 3 w t % から 8 2 w t % の量で存在する請求項 1 に記載の組成物。 10

## 【請求項 4】

前記合金中の A g が 5 w t % から 1 0 w t % の量で、かつ B i が 9 5 w t % から 9 0 w t % の量で存在する請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 5】

前記ハンダが 9 W / m K 以上の熱伝導率をもつ請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 6】

前記ハンダが、1 秒後の濡れ平衡で、浸した A g に対する約 0 . 2 m N の濡れ力をもつ請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 7】

前記合金の酸素親和力より大きな酸素親和力をもつ化学元素をさらに含む請求項 1 に記載の組成物。 20

## 【請求項 8】

前記化学元素が、A l、B a、C a、C e、C s、H f、L i、M g、N d、P、S c、S r、T i、Y、および Z r からなる群から選択される請求項 7 に記載の組成物。

## 【請求項 9】

前記化学元素が 1 0 p p m と 1 0 0 0 p p m の間の濃度で存在する請求項 8 に記載の組成物。

## 【請求項 1 0】

前記合金が、ワイヤ、リボン、プリフォーム、アノード、球、ペースト、および蒸発スラグの少なくとも 1 つに形成される請求項 1 に記載の組成物。 30

## 【請求項 1 1】

請求項 1 に記載の組成物を含む材料を通して表面に連結された半導体ダイを含む電子デバイス。

## 【請求項 1 2】

前記半導体ダイの少なくとも一部分が A g で金属化された請求項 1 1 に記載の電子デバイス。

## 【請求項 1 3】

前記表面の少なくとも一部分が A g で金属化された請求項 1 1 に記載の電子デバイス。

## 【請求項 1 4】

銀で金属化されたリードフレームを前記表面が含む請求項 1 1 に記載の電子デバイス。 40

## 【請求項 1 5】

A g が、A g と B i の全重量の 2 w t % から 1 8 w t % の量で、かつ B i が 9 8 w t % から 8 2 w t % の量で存在する、A g と B i を供用すること；および  
A g と B i を少なくとも 9 6 0 の温度で融解させて 2 6 2 . 5 以上の固相線と 4 0 0 以下の液相線を有する合金を生成させること；  
を含むハンダ組成物の製造方法。

## 【請求項 1 6】

A g と B i を融解させる段階に先立って A g と B i を合わせる段階がある請求項 1 5 に記載の方法。 50

## 【請求項 17】

前記合金の酸素親和力より大きな酸素親和力をもつ化学元素を添加することをさらに含む請求項 15 に記載の方法。

## 【請求項 18】

A g が 2 w t % から 7 w t % の量で、かつ B i が 9 8 w t % から 9 3 w t % の量で存在する請求項 15 に記載の方法。

## 【請求項 19】

A g が 7 w t % から 1 8 w t % の量で、かつ B i が 9 3 w t % から 8 2 w t % の量で存在する請求項 15 に記載の方法。

## 【請求項 20】

A g が 5 w t % から 1 0 w t % の量で、かつ B i が 9 5 w t % から 9 0 w t % の量で存在する請求項 15 に記載の方法。

## 【請求項 21】

2 w t % から 1 8 w t % の量の A g、9 8 w t % から 8 2 w t % の量の B i、および 0 . 1 w t % から 5 . 0 w t % の量の第 3 の元素を含む合金を含むハンダを含み、第 3 の元素が、A u、C u、P t、S b、Z n、I n、S n、N i、および G e からなる群から選択され、前記合金が 2 3 0 以上の固相線と 4 0 0 以下の液相線を有する組成物。

## 【請求項 22】

前記合金が 2 4 8 以上の固相線を有する請求項 21 に記載の組成物。

## 【請求項 23】

前記合金が 2 5 8 以上の固相線を有する請求項 21 に記載の組成物。

## 【請求項 24】

第 3 の元素が A u である請求項 21 に記載の組成物。

## 【請求項 25】

第 3 の元素が C u である請求項 21 に記載の組成物。

## 【請求項 26】

第 3 の元素が P t である請求項 21 に記載の組成物。

## 【請求項 27】

第 3 の元素が S b である請求項 21 に記載の組成物。

## 【請求項 28】

第 3 の元素が Z n である請求項 21 に記載の組成物。

## 【請求項 29】

第 3 の元素が I n である請求項 21 に記載の組成物。

## 【請求項 30】

第 3 の元素が S n である請求項 21 に記載の組成物。

## 【請求項 31】

第 3 の元素が N i である請求項 21 に記載の組成物。

## 【請求項 32】

第 3 の元素が G e である請求項 21 に記載の組成物。

## 【請求項 33】

請求項 21 に記載の組成物を含む材料を通して表面に連結された半導体ダイを含む電子デバイス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明の分野は鉛フリーハンダである。

## 【背景技術】

## 【0002】

数多くの公知のダイ接合法で、集積回路内で半導体ダイをリードフレームに接合するために高鉛ハンダが使用され、ダイとリードフレームが機械的に接続され、それらの間が熱的

10

20

30

40

50

および電氣的に伝導性になる。ほとんどの高鉛ハンダが比較的安価であり、望ましい様々な物理化学的性質を示すが、ダイ接合および他のハンダに鉛を使用することは環境および職業上の健康の観点から監視が厳しくなってきた。その結果として、鉛含有ハンダを鉛フリーダイ接合組成物に替えるために、様々な手法が試みられてきた。

#### 【0003】

例えば、1つの手法では、米国特許第5,150,195号、5,195,299号、5,250,600号、5,399,907号、および5,386,000号に記載されるように、ポリマー接着剤（例えば、エポキシ樹脂またはシアン酸エステル樹脂）がダイを基板に接合するために用いられる。ポリマー接着剤は典型的には、通常200未満の温度で比較的短時間で硬化し、硬化後にも構造上の柔軟性を保持して、米国特許第5,612,403号に示されるように、柔軟な基板上への集積回路のダイ接合が可能である。しかし、多くのポリマー接着剤は樹脂ブリードを生じる傾向があり、ダイと基板の電氣的接触の望ましくない低下、あるいはダイの部分的もしくは全面的な剥離さえ起こす可能性がある。

10

#### 【0004】

樹脂ブリードの問題の少なくともいくつかを回避するために、Mitani他の米国特許第5,982,041号に記載されるように、シリコン含有ダイ接合接着剤を用いることができる。このような接着剤は樹脂シーラントと半導体チップ、基板、パッケージ、および/またはリードフレームの間だけでなく、ワイヤボンディングも改善する傾向があるが、これらの接着剤の少なくともいくつかの硬化過程には、高エネルギー放射源が必要とされ、このためにダイ接合工程にかなりのコストが付加されうる。

20

#### 【0005】

別法として、Dietz他の米国特許第4,459,166号に記載されるように、高鉛ホウケイ酸ガラスを含むガラスペーストを用いることにより、高エネルギー硬化段階を通常無くすることができる。しかし、高鉛ホウケイ酸ガラスを含む多くのガラスペーストでは、ダイを基板に永続的に結合させるのに425以上の温度が必要とされる。さらに、ガラスペーストは加熱および冷却中にしばしば結晶化する傾向があるので、ボンディング層の接着特性が低下する。

#### 【0006】

さらに別の手法では、様々な高融点ハンダが、ダイを基板またはリードフレームに接合するために用いられる。ダイを基板にハンダ付けすることには、比較的単純な処理工程、無溶剤施工、ならびにいくつかの事例での相対的な低コストを含めて、様々な利点がある。当技術分野において知られている様々な高融点ハンダがある。しかし、それらの全てあるいはほとんど全てには、1つまたは複数の不都合な点がある。例えば、ほとんどの金共晶合金（例えば、Au-20%Sn、Au-3%Si、Au-12%Ge、およびAu-25%Sb）は比較的高コストであり、機械的性質は理想的なものに比べて劣ることが多い。別のものとして、合金J（Ag-10%Sb-65%Sn、例えば、Olson他の米国特許第4,170,472号を参照）を、様々な高融点ハンダ用途に用いることができる。しかし、合金Jは228の固相線をもち、また機械的性能が比較的劣るという問題がある。

30

40

#### 【0007】

ハンダおよびダイ接合組成物について様々な方法および組成物が当技術分野において知られているが、それらの全てまたはほとんど全てには、1つまたは複数の不都合な点がある。したがって、ハンダ、特に鉛フリーハンダ用の改良された組成物および方法が依然として求められている。

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0008】

本発明は、Ag（銀）が2wt%から18wt%の量で、またBi（ビスマス）が98wt%から82wt%の量で存在する、AgとBiの合金を含むハンダを含む方法、組成物

50

、およびデバイスを対象とする。企図されているハンダは262.5 以上の固相線および400 以下の液相線を有する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の主題の一態様では、合金中の銀は2wt%から7wt%の量で、またBiは98wt%から93wt%の量で存在するか、あるいは合金中の銀は7wt%から18wt%の量で、またBiは93wt%から82wt%の量で存在するか、あるいは合金中の銀は5wt%から9wt%の量で、またBiは95wt%から91wt%の量で存在する。企図されている組成物はさらに、合金の酸素親和力より大きな酸素親和力をもつ化学元素を含んでいてもよく、好ましい元素には、Al、Ba、Ca、Ce、Cs、Hf、Li、Mg、Nd、P、Sc、Sr、Ti、Y、およびZrが含まれる。企図されている元素の濃度は、典型的には、約10ppmと約1000ppmの間の範囲にある。

10

【0010】

本発明の主題の別の態様では、企図されているハンダは少なくとも9W/mKの熱伝導率をもち、1秒後の濡れ平衡(wetting balance)で、浸したAgに対する濡れ力が約0.2mNを示す。企図されている組成物を、ワイヤ、リボン、プリフォーム、球、もしくはインゴットを含めて、様々な形状にすることができる。

【0011】

本発明の主題のさらなる態様では、電子デバイスが、企図されている組成物を通して表面に連結する半導体ダイを含み、ここで特に企図されている半導体ダイには、シリコン、ゲルマニウム、およびガリウムヒ素のダイが含まれる。さらに、少なくとも、ダイの一部分またはこのようなデバイスの表面の一部分が銀で金属化されうることが企図されている。特に好ましい態様では、表面は銀で金属化されたリードフレームを含む。さらなる態様では、企図されているハンダは、ダイとパッケージ基板(一般にフリップチップとして知られる)あるいはプリント配線板(一般にチップオンボードとして知られる)の間の電氣的相互接続としての役を果たす、半導体ダイ上の複数のバンプの形態で、エリアレイ電子パッケージに用いられる。別法として、企図されるハンダを、パッケージを基板に接続するか(一般にボールグリッドアレイとして知られ、多くの変形形態がある)あるいはダイを基板もしくはプリント配線板のいずれかに接続する複数のハンダボールの形態で用いることができる。

20

30

【0012】

本発明の主題のさらに別の態様では、ハンダ組成物を製造する方法に、ビスマスと銀が、それぞれ98wt%から82wt%および2wt%から18wt%の量で供用される段階がある。さらなる段階では、銀とビスマスが少なくとも960 の温度で融解されて、262.5 以上の固相線と400 以下の液相線を有する合金となる。企図されている方法は、合金の酸素親和力より大きい酸素親和力をもつ化学元素を添加することを場合によってはさらに含む。

【0013】

本発明の様々な目的、特徴、態様および利点が、添付図と合わせて、本発明の好ましい実施形態の以下の詳細な説明により一層明らかとなるであろう。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明者等は、企図されている組成物を、望ましい他の性質の中でもとりわけ、様々なダイ接合用途における高鉛含有ハンダの代替としてほとんど容易に有利に用いることができるということを見出した。具体的には、企図されている組成物は260 以上(好ましくは262.5 以上)の固相線と400 以下の液相線をもつ鉛フリー合金である。

【0015】

本発明の主題の特に好ましい態様では、企図されている組成物は、ハンダとして用いることができ、2wt%から18wt%の量の銀、および98wt%から82wt%の量のビスマスを含む2成分合金である。企図されている組成物を調製する好ましい方法では、適

50

当に秤量した（上記）純金属の投入物を、溶液となるまで、耐火性または耐熱性容器（例えば、グラファイト製のつぼ）内で、真空または不活性雰囲気（例えば、窒素またはヘリウム）下に、960 ~ 1000 の間に加熱する。投入物を攪拌し、2つの金属が確実に完全に混合され融解するのに十分な時間、この温度のままにする。次に、融解混合物または溶融物を素早く型に注ぎ、室温に冷却して固化させ、ピレットを約190 に加熱することを含む通常の押出技術によりワイヤに、あるいは矩形のスラブを最初に225 ~ 250 の間の温度でアニールし、次に同じ温度で熱間圧延する工程によりリボンへと2次加工される。別法として、後により薄い寸法に圧延できるリボンを押出してもよい。生成する鋳造が混合物を型に注ぐ前に除去されるのであれば、融解段階を空气中で実施してもよい。

10

**【0016】**

本発明の主題の別の態様では、また特により高い液相線温度が望ましい場合、企図される組成物は、合金中に7wt%から18wt%の量のAg、および93wt%から82wt%の量のBiを含むことができる。他方、比較的低い液相線温度が望ましい場合、企図される組成物は、合金中に2wt%から7wt%の量のAg、および98wt%から93wt%の量のBiを含むことができる。しかし、ほとんどのダイ接合用途では、Agが合金中に5wt%から10wt%の量で、またBiが95wt%から90wt%の量で存在する組成物を用いることができると一般に企図される。

**【0017】**

企図される組成物を、知られている鉛フリーハンダの共通の主成分であるSnも全く含まない鉛フリーハンダとして用いることができるということは、特に理解されるべきである。さらに、本発明の主題による特に適切な組成物は2成分合金であると一般に企図されているが、別の組成物として3成分、4成分、およびより多成分の合金を含めてもよいことも理解されるべきである。

20

**【0018】**

例えば、特に適切な別の組成物は、合金（その化学元素を含まない）の酸素親和力より大きい酸素親和力をもつ1種または複数の化学元素を含んでもよい。特に企図される化学元素には、Al、Ba、Ca、Ce、Cs、Hf、Li、Mg、Nd、P、Sc、Sr、Ti、Y、およびZrが含まれ、さらに、このような化学元素は約10ppmと約1000ppmの間の濃度で合金中に存在してもよいと企図されている。特定の理論または説

30

**【0019】**

さらなる例では、鉛フリーハンダの熱機械特性（例えば、熱伝導率、熱膨張係数、硬度、ペースト範囲、延性など）を向上させるために、1種または複数の金属を添加してもよい。特に企図される金属には、インジウム、スズ、アンチモン、亜鉛、およびニッケルが含まれる。しかし、前記の金属以外の様々な金属もまた、このような金属が少なくとも1つの熱機械特性を向上させるのであれば、本明細書に記載される教示に関連させて用いるのに適する。その結果的として、さらに企図される金属には、銅、金、ゲルマニウム、およびヒ素が含まれる。したがって、特に企図される合金は、2wt%から18wt%の量のAg、98wt%から82wt%の量のBi、および0.1wt%から5.0wt%の量の第3の元素を含むことができる。特に企図されている第3の元素は、Au、Cu、Pt、Sb、In、Sn、Ni、Ge、および/またはZnの少なくとも1つを含む。結果的に、また第3の元素の特定の量に応じて、このような合金は、230 以上、より好ましくは248 以上、最も好ましくは258 以上の固相線、ならびに400 以下の液相線を有すると確認されるはずである。このような合金の具体的に企図される使用法には、ダイ接合用途（例えば、半導体ダイの基板への接合）が含まれる。結果的に、電子デバイ

40

50

スは、企図されている3（またはより多くの）成分合金を含む組成物を含む材料を通して表面に連結された半導体ダイを含むであろうと企図されている。企図されている3成分合金の製造に関しては、すでに概略を示したものと同一考察が適用される。一般に、第3の元素が2成分合金または2成分合金成分に適当な量だけ添加されると企図されている。

#### 【0020】

さらに、1つまたは複数の物理化学的または熱機械的特性を改善するための化学元素または金属の添加は、合金中の全ての成分が実質的に完全に（すなわち、各成分の少なくとも95%）溶融状態である限り、任意の順序でなされることが理解されるべきであり、また添加の順序は本発明の主題に対する限定ではないと企図されている。同様に、融解段階の前に銀とビスマスを合わせることが好ましいが、銀とビスマスを別に融解してもよく、溶融状態の銀と溶融状態のビスマスを後で合わせることも企図されていることが理解されるべきである。成分の実質的に完全な融解と混合を確実にするために、銀の融点を超える温度へのさらに延長された加熱段階を追加してもよい。1種または複数の追加の元素が含まれるとき、企図されている合金の固相線は低下しうることが特に理解されるはずである。このように、このような追加の元素を含む企図される合金は、260～255の範囲、255～250の範囲、250～245の範囲、245～235の範囲、またより低くさえある固相線をもちうる。

10

#### 【0021】

企図されている合金の熱伝導率に関して、本発明の主題による組成物は5 W / m K以上、より好ましくは9 W / m K以上、最も好ましくは15 W / m K以上の伝導率をもつと企図されている。さらに、適切な組成物は、1秒後の濡れ平衡で、0.1 m Nを超え、より好ましくは0.2 m Nを超え、最も好ましくは0.3 m Nを超える、浸したAgに対する濡れ力をもつハンダを含むと企図されている。さらに、企図される組成物の特定の形状は本発明の主題にとって重大ではないとやはり企図されている。しかし、企図される組成物が、ワイヤ形状、リボン形状、または球状（ハンダバンプ）に形作られると好ましい。

20

#### 【0022】

様々な他の使用法の中でも特に、第1の材料を第2の材料に結合させるために、企図されている複合材（compound）（例えば、ワイヤ形状の）を用いることができる。例えば、図1に示されるように、電子デバイスで、半導体ダイ（例えば、シリコン、ゲルマニウム、あるいはガリウムヒ素のダイ）をリードフレームに結合させるために、企図されている組成物（および企図されている組成物を含む材料）を利用することができる。ここで、電子デバイス100は、銀の層112で金属化されたリードフレーム110を含む。第2の銀の層122が半導体ダイ120に堆積されている（例えば、裏面銀メタライゼーションにより）。ダイとリードフレームは、企図されている組成物130（ここでは、例えばハンダは、2 wt %から18 wt %の量のAgおよび98 wt %から82 wt %の量のBiを含む合金を含み、この合金は262.5以上の固相線と400以下の液相線をもつ）によりそれらの個々の銀層を通して互いに連結される。最適なダイ接合工程では、企図されている組成物は、特定の合金の液相線を約40を超えるまで15秒間で、また好ましくは430以下で30秒間以下で加熱される。還元性雰囲気（例えば、水素またはフォーミングガス）下で、ハンダ付けを実施してもよい。

30

40

#### 【0023】

さらなる別の態様では、ダイ接合用途以外の数多くのハンダ付け工程で、本発明の主題による複合材を用いることができると企図される。事実、企図される組成物は、後のハンダ付けステップが、企図される組成物の融点より低い温度で実施される、全てあるいはほとんど全てのステップのハンダ付けで特に有用でありうる。さらに、高鉛ハンダを鉛フリーハンダに替える必要があり、約260より高い固相線温度が望ましい用途におけるハンダとして、企図される組成物を用いることもできる。特に好ましい別の使用法には、非融解性スタンドオフ球あるいは電氣的／熱的相互接続として、熱交換器のコンポーネントの接合に、企図されるハンダを使用することが含まれる。

#### 【実施例】

50

## 【0024】

様々な材料の熱膨張係数の違いにより、ハンダ接合部に剪断負荷がかかることが多い。したがって、このような材料を連結する合金は剪断弾性率 (shear modulus) が小さく、従ってまた熱機械疲労に対する優れた耐性をもつことが特に望ましい。例えば、ダイ接合用途では、低剪断弾性率と優れた熱機械疲労性がダイのクラック防止に役立つ。比較的大きなダイが固体支持体に連結される場合には特にそうである。

## 【0025】

純金属の知られている弾性率、AgとBiが部分的固体混和性 (solid miscibility) を示すという事実、かつAg-Bi系が金属間相または中間相を全く含まないという事実に基づいて、企図されているAg-Bi合金の室温での剪断弾性率は、13 ~ 16 GPaの範囲にあるものと企図されている (室温での剪断弾性率に加成性がある、すなわち、複合則に従うと仮定して)。企図されている合金の、13 ~ 16 GPaの範囲の室温での剪断弾性率は、Au-25% SbおよびAu-20% Sn合金の双方に対する25 GPa (同じ方法で計算し、同じ仮定をして)、および合金J (Ag-10% Sb-65% Sn) に対する21 GPa (合金Jの実測値は22.3 GPaである) に比べて特に好ましい。

## 【0026】

Ag-89% Bi合金でリードフレームに結合されたシリコンダイで構成される試験用アセンブリは、1500回の熱エージング後に、目視で認められる不良の兆候は全くなかったが、これは、企図されているAg-Bi合金の、計算および実測の剪断弾性率が低いことをさらに裏付ける。

## 【0027】

試験アセンブリおよび他の様々なダイ接合用途で、ハンダは通常、ダイとそれにダイがハンダ付けされる基板との間に置かれる薄いシートとして作られる。後の加熱によりハンダは融解し接合部を形成する。別法として基板を加熱し、後で、薄いシート、ワイヤ、融けたハンダ、あるいは他の形態で、加熱された基板上にハンダを配置し、半導体ダイが置かれて接合部を形成する場所で、ハンダの溶滴を生成させてもよい。

## 【0028】

エリアアレイパッケージでは、球、小さなプリフォーム、ハンダ粉末から作られるペースト、あるいは他の形態として、企図されているハンダを配置して、この用途で一般に用いられる複数のハンダ接合部を生成させることができる。別法として、メッキ浴でメッキすること、固体または液体の状態からの蒸発、インクジェットプリンタのようなノズルによる印刷、あるいは接合部を作り出すために用いられるハンダバンプの配列を作り出すためのスパッタリングを含むプロセスで、企図されるハンダを用いてもよい。

## 【0029】

好ましい方法では、球が、フラックスあるいはハンダペースト (液体媒体中のハンダ粉末) のいずれかをを用いて、パッケージ上のパッドに配置され、それらが加熱されてパッケージと結合するまで、球をしかるべき位置に保持する。温度は、ハンダ球が融解する温度でもよいし、低温融解組成物のハンダペーストが用いられた場合は、ハンダの融点より低くてもよい。次に、付着したハンダボール付きパッケージは、フラックスまたはハンダペーストのいずれかをを用いて、基板上のエリアアレイに並べられ、加熱されて接合部を形成する。

## 【0030】

半導体ダイをパッケージまたはプリント配線板に接合する好ましい方法は、マスクを通してハンダペーストを印刷すること、マスクを通してハンダを蒸着すること、あるいは電導性パッドのアレイにハンダをメッキすることにより、ハンダバンプを作り出すことを含む。このような技術で作られしたバンプまたはカラムは、加熱されて接合部を形成するときに全バンプまたはカラムが融解するように均一な組成をもつか、あるいはバンプまたはカラムの一部分だけが融解するように、半導体ダイ表面に垂直な方向で不均一でありうる。



## 【 0 0 3 1 】

以上で、鉛フリーハンダの特定の実施態様と用途が開示された。しかし、本明細書の本発明の基本的着想から逸脱することなく、すでに記載されたもの以外に多くのさらなる変更が可能であることは、当業者には明らかなはずである。したがって、本発明の主題は、添付の特許請求の範囲の精神以外で、限定しようとするべきではない。さらに、明細書および特許請求の範囲の両方を解釈する上で、全ての用語は、内容に矛盾しない範囲で、可能な最も広い用法で解釈されるべきである。特に、用語「含む」および「含んでいる」は、元素、成分、または段階の非限定的な仕方での参照と解釈されるべきであり、参照された元素、成分、または段階は、明示的に参照されていない、他の元素、成分、または段階が共に存在し、あるいは利用され、あるいは組み合わせられてもよいことを示している。

10

## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 3 2 】

【図 1】例示的電子デバイスの鉛直断面を概略的に示す図である。

## 【 図 1 】

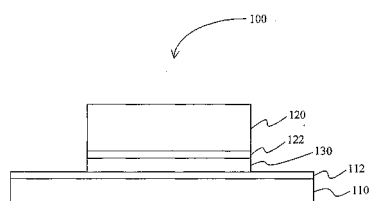


Figure 1

## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
5 December 2002 (05.12.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 02/097145 A1

(51) International Patent Classification: C22C 13/00

(21) International Application Number: PCT/US01/17491

(22) International Filing Date: 28 May 2001 (28.05.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(71) Applicant (for all designated States except US): HONEYWELL INTERNATIONAL INC. [US/US]; 101 Columbia Road, P.O. Box 2245, Morristown, NJ 07962 (US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): LALENA, John [US/US]; Honeywell International Inc., 101 Columbia Road, P.O. Box 2245, Morristown, NJ 07962 (US). DEAN, Nancy [US/US]; Honeywell International Inc., 101 Columbia Road, P.O. Box 2245, Morristown, NJ 07962 (US). WEISER, Martin [US/US]; Honeywell International Inc., 101 Columbia Road, P.O. Box 2245, Morristown, NJ 07962 (US).

(74) Agent: FISH, Robert; Fish &amp; Associates, LLP, Suite 706, 1440 N. Harbor Boulevard, Fullerton, CA 92835 (US).

(81) Designated States (national): AI, AG, AL, AM, AT (utility model), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ (utility model), DE (utility model), DK, DM, DZ, EE (utility model), EL, ES, FI (utility model), FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK (utility model), SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

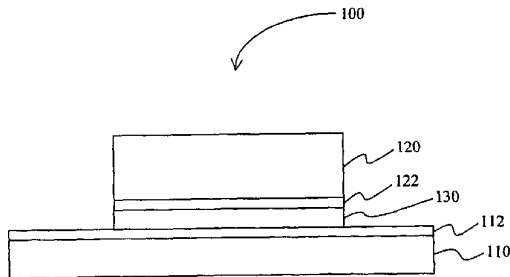
(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KI, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report  
— with amended claims

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: COMPOSITIONS, METHODS AND DEVICES FOR HIGH TEMPERATURE LEAD-FREE SOLDER



(57) Abstract: A lead-free solder (130) comprises an alloy of silver and bismuth in amounts of 2wt% to 18wt% and 98wt% to 82wt%, respectively. Contemplated alloys have a solidus of no lower than 262.5°C and a liquidus of no higher than 400°C. Contemplated alloys may further comprise a chemical element with an oxygen affinity that is higher than the oxygen affinity of the alloy.

WO 02/097145 A1

WO 02/097145

PCT/US01/17491

**COMPOSITION, METHODS AND DEVICES FOR HIGH TEMPERATURE  
LEAD-FREE SOLDER**

**Field of The Invention**

5           The field of the invention is lead-free solders.

**Background of The Invention**

          Numerous known die attach methods employ a high-lead solder to attach the semiconductor die within an integrated circuit to a leadframe for mechanical connection and to provide thermal and electrical conductivity between the die and leadframe. Although most high-lead solders are relatively inexpensive and exhibit various desirable physico-chemical properties, the use of lead in die attach and other solders has come under increased scrutiny from an environmental and occupational health perspective. Consequently, various approaches have been undertaken to replace lead-containing solders with lead-free die attach compositions.

          For example, in one approach polymeric adhesives (*e.g.*, epoxy resins or cyanate ester resins) are employed to attach a die to a substrate as described in U.S. Pat. Nos. 5,150,195, 5,195,299, 5,250,600, 5,399,907, and 5,386,000. Polymeric adhesives typically cure within a relatively short time at temperatures generally below 200°C, and may even retain structural flexibility after curing to allow die attach of integrated circuits onto flexible substrates as shown in U.S. Pat. No. 5,612,403. However, many polymeric adhesives tend to produce resin bleed, potentially leading to undesirable reduction of electrical contact of the die with the substrate, or even partial or total detachment of the die.

          To circumvent at least some of the problems with resin bleed, silicone-containing die attach adhesives may be employed as described in U.S. Pat. No. 5,982,041 to *Mitani et al.* While such adhesives tend to improve the bonding of the wire as well as that between the resin sealant and the semiconductor chip, substrate, package, and/or lead frame, the curing process for at least some of such adhesives requires a source of high-energy radiation, which may add significant cost to the die attach process.

          Alternatively, a glass paste comprising a high-lead borosilicate glass may be employed as described in U.S. Pat. No. 4,459,166 to *Dietz et al.*, thereby generally avoiding a high-energy

WO 02/097145

PCT/US01/17491

curing step. However, many glass pastes comprising a high-lead borosilicate glass require temperatures of 425°C and higher to permanently bond the die to the substrate. Moreover, glass pastes frequently tend to crystallize during heating and cooling, thereby reducing the adhesive qualities of the bonding layer.

5 In yet another approach, various high melting solders are employed to attach a die to a substrate or leadframe. Soldering a die to a substrate has various advantages, including relatively simple processing, solvent-free application, and in some instances relatively low cost. There are various high melting solders known in the art. However, all or almost all of them have one or more disadvantages. For example, most gold eutectic alloys (e.g., Au-20%Sn, Au-3%Si, Au-12%Ge, and Au-25%Sb) are relatively costly and frequently suffer from less-than-ideal mechanical properties. Alternatively, Alloy J (Ag-10%Sb-65%Sn, see e.g., U.S. Pat. No. 4,170,472 to *Olsen et al.*) may be employed in various high melting solder applications. However, Alloy J has a solidus of 228°C and also suffers from relatively poor mechanical performance.

15 Although various methods and compositions for solders and die attach compositions are known in the art, all or almost all of them suffer from one or more disadvantages. Thus, there is still a need to provide improved compositions and methods for solders, and particularly for lead-free solders.

#### Summary of the Invention

20 The present invention is directed to methods, compositions, and devices that include a solder comprising an alloy of Ag and Bi, with Ag present in an amount of 2wt% to 18wt% and Bi in an amount of 98wt% to 82wt%. Contemplated solders have a solidus of no lower than 262.5°C and a liquidus of no higher than 400°C.

25 In one aspect of the inventive subject matter, the silver in the alloy is present in an amount of 2wt% to 7wt% and the bismuth in an amount of 98wt% to 93wt%, or the silver in the alloy is present in an amount of 7wt% to 18wt% and the bismuth in an amount of 93wt% to 82wt%, or the silver in the alloy is present in an amount of 5wt% to 9wt% and the bismuth in an amount of 95wt% to 91wt%. Contemplated compositions may further comprise a chemical element having an oxygen affinity that is higher than the oxygen affinity of the alloy, and

WO 02/097145

PCT/US01/17491

preferred elements include Al, Ba, Ca, Ce, Cs, Hf, Li, Mg, Nd, P, Sc, Sr, Ti, Y, and Zr. The concentration of contemplated elements is typically in a range of between about 10 ppm and about 1000ppm.

5 In another aspect of the inventive subject matter, contemplated solders have a thermal conductivity of at least 9 W/m K, and exhibit a wetting force to wet Ag of approximately 0.2mN on a wetting balance after 1 second. Contemplated compositions may be formed into various shapes, including wires, ribbons, preforms, spheres, or ingots.

In a further aspect of the inventive subject matter, an electronic device comprises a semiconductor die that is coupled to a surface via contemplated compositions, wherein  
10 particularly contemplated semiconductor dies include silicon, germanium, and gallium arsenide dies. It is further contemplated that at least one of a portion of the die or a portion of the surface of such devices may be metallized with silver. In particularly preferred aspects, the surface comprises a silver-metallized leadframe. In further aspects, contemplated solders are utilized in an area array electronic package in form of a plurality of bumps on a semiconductor die to serve  
15 as electrical interconnects between the die and either a package substrate (generally known as flip chip) or a printed wiring board (generally known as chip on board). Alternatively, contemplated solders may be employed in the form of a plurality of solder balls to connect a package to a substrate (generally known as ball grid array with many variations on the theme) or to connect the die to either a substrate or printed wiring board.

20 In a still further aspect of the inventive subject matter, a method of manufacturing a solder composition has one step in which bismuth and silver are provided in an amount of 98wt% to 82wt% and 2wt% to 18wt%, respectively. In a further step, the silver and bismuth are melted at a temperature of at least 960°C to form an alloy having a solidus of no lower than 262.5°C and a liquidus of no higher than 400°C. Contemplated methods further include optional  
25 addition of a chemical element having an oxygen affinity that is higher than the oxygen affinity of the alloy.

Various objects, features, aspects and advantages of the present invention will become more apparent from the following detailed description of preferred embodiments of the invention along with the accompanying drawing.

WO 02/097145

PCT/US01/17491

**Brief Description of the Drawing**

Figure 1 is a schematic vertical cross section of an exemplary electronic device.

**Detailed Description**

The inventors have discovered that, among other desirable properties, contemplated compositions may advantageously be employed as near drop-in replacement for high-lead-containing solders in various die attach applications. In particular, contemplated compositions are lead-free alloys having a solidus of no lower than 260°C (and preferably no lower than 262.5°C) and a liquidus of no higher than 400°C.

In a particularly preferred aspect of the inventive subject matter, contemplated compositions are binary alloys that may be used as solder and that comprise silver in an amount of 2wt% to 18wt% and bismuth in an amount of 98wt% to 82wt%. In a preferred method of preparing contemplated compositions, a charge of appropriately weighed quantities (*supra*) of the pure metals, is heated under vacuum or an inert atmosphere (*e.g.*, nitrogen or helium) to between 960°C-1000°C in a refractory or heat resistant vessel (*e.g.*, a graphite crucible) until a liquid solution forms. The charge is stirred and allowed to remain at that temperature for an amount of time sufficient to ensure complete mixing and melting of both metals. The molten mixture, or melt, is then quickly poured into a mold, allowed to solidify by cooling to ambient temperature, and fabricated into wire by conventional extrusion techniques, which includes heating the billet to approximately 190°C, or into ribbon by a process in which a rectangular slab is first annealed at temperatures between 225-250°C and then hot-rolled at the same temperature. Alternatively, a ribbon may be extruded that can subsequently be rolled to thinner dimensions. The melting step may also be carried out under air so long as the slag that forms is removed before pouring the mixture into the mold.

In alternative aspects of the inventive subject matter, and especially where higher liquidus temperatures are desired, contemplated compositions may include Ag in the alloy in an amount of 7wt% to 18wt% and Bi in an amount of 93wt% to 82wt%. On the other hand, where relatively lower liquidus temperatures are desired, contemplated compositions may include Ag in the alloy in an amount of 2wt% to 7wt% and Bi in an amount of 98wt% to 93wt%. However, it is generally contemplated that most die attach applications may employ a composition in which

WO 02/097145

PCT/US01/17491

Ag is present in the alloy in an amount of 5wt% to 10wt% and Bi in an amount of 95wt% to 90wt%.

It should be particularly appreciated that contemplated compositions may be employed as lead-free solders that are also completely devoid of Sn, which is a common predominant component in known lead-free solder. Moreover, while it is generally contemplated that particularly suitable compositions according to the inventive subject matter are binary alloys, it should also be appreciated that alternative compositions may include ternary, quaternary, and higher alloys.

For example, particularly suitable alternative compositions may include one or more chemical elements having an oxygen affinity that is higher than the oxygen affinity of the alloy (without the chemical element). Especially contemplated chemical elements include Al, Ba, Ca, Ce, Cs, Hf, Li, Mg, Nd, P, Sc, Sr, Ti, Y, and Zr, and it is further contemplated that such chemical elements may be present in the alloy at a concentration of between about 10 ppm and approximately 1000ppm. While not wishing to be bound to a particular theory or mechanism, it is contemplated that elements having a higher oxygen affinity than the alloy reduce metal oxides that are known to increase the surface tension of a melting or molten solder. Therefore, it is contemplated that a decrease in the amount of metal oxides during soldering will generally reduce the surface tension of the molten solder, and thereby significantly increase the wetting ability of the solder.

In a further example, one or more metals may be added to improve thermo-mechanical properties (e.g., thermal conductivity, coefficient of thermal expansion, hardness, pasty range, ductility, etc.) of the lead-free solder. Especially contemplated metals include Indium, Tin, Antimony, Zinc, and Nickel. However, various metals other than the aforementioned metals are also suitable for use in conjunction with the teachings presented herein, so long as such metals improve at least one thermo-mechanical property. Consequently, further contemplated metals include Copper, Gold, Germanium, and Arsenic. Especially contemplated alloys may therefore include Ag in an amount of 2wt% to 18wt%, Bi in an amount of 98wt% to 82wt%, and a third element in an amount of 0.1wt% to 5.0wt%. Particularly contemplated third elements include at least one of Au, Cu, Pt, Sb, In, Sn, Ni, Ge, and/or Zn. Consequently, and depending on the particular amount of the third element, it should be recognized that such alloys will have a solidus of no lower than 230°C, more preferably no lower than 248°C, and most preferably no

WO 02/097145

PCT/US01/17491

lower than 258°C and a liquidus of no higher than 400°C. Especially contemplated uses of such alloys includes die attach applications (e.g., attachment of a semiconductor die to a substrate). Consequently, it is contemplated that an electronic device will comprise a semiconductor die coupled to a surface via a material comprising the composition that includes contemplated ternary (of higher) alloys. With respect to the production of contemplated ternary alloys, the same considerations as outlined above apply. In general, it is contemplated that the third element is added in appropriate amounts to the binary alloy or binary alloy components.

It should further be appreciated that addition of chemical elements or metals to improve one or more physico-chemical or thermo-mechanical properties can be done in any order so long as all components in the alloy are substantially completely (*i.e.*, at least 95% of each component) molten, and it is contemplated that the order of addition is not limiting to the inventive subject matter. Similarly, it should be appreciated that while it is preferred that silver and bismuth are combined prior to the melting step, it is also contemplated that the silver and bismuth may be melted separately, and that the molten silver and molten bismuth are subsequently combined. A further prolonged heating step to a temperature above the melting point of silver may be added to ensure substantially complete melting and mixing of the components. It should be particularly appreciated that when one or more additional elements are included, the solidus of contemplated alloys may decrease. Thus, contemplated alloys with such additional alloys may have a solidus in the range of 260-255°C, in the range of 255-250°C, in the range of 250-245°C, in the range of 245-235°C, and even lower.

With respect to thermal conductivity of contemplated alloys, it is contemplated that compositions according to the inventive subject matter have a conductivity of no less than 5 W/mK, more preferably of no less than 9 W/mK, and most preferably of no less than 15 W/mK. It is further contemplated that suitable compositions include a solder having a wetting force to wet Ag of more than 0.1 mN, more preferably more than 0.2 mN, and most preferably more than 0.3 mN on a wetting balance after 1 second. It is still further contemplated that a particular shape of contemplated compositions is not critical to the inventive subject matter. However, it is preferred that contemplated compositions are formed into a wire shape, ribbon shape, or a spherical shape (solder bump).



WO 02/097145

PCT/US01/17491

Among various other uses, contemplated compounds (*e.g.*, in wire form) may be used to bond a first material to a second material. For example, contemplated compositions (and materials comprising contemplated compositions) may be utilized in an electronic device to bond a semiconductor die (*e.g.*, silicon, germanium, or gallium arsenide die) to a leadframe as depicted in **Figure 1**. Here, the electronic device 100 comprises a leadframe 110 that is metallized with a silver layer 112. A second silver layer 122 is deposited on the semiconductor die 120 (*e.g.*, by backside silver metallization). The die and the leadframe are coupled to each other via their respective silver layers by contemplated composition 130 (here, *e.g.*, a solder comprising an alloy that includes Ag in an amount of 2wt% to 18wt% and Bi in an amount of 98wt% to 82wt%, wherein the alloy has a solidus of no lower than 262.5°C and a liquidus of no higher than 400°C). In an optimum die attach process, contemplated compositions are heated to about 40°C above the liquidus of the particular alloy for 15 seconds and preferably no higher than 430°C for no more than 30 seconds. The soldering can be carried out under a reducing atmosphere (*e.g.*, hydrogen or forming gas).

In further alternative aspects, it is contemplated that the compounds according to the inventive subject matter may be employed in numerous soldering processes other than die attach applications. In fact, contemplated compositions may be particularly useful in all, or almost all step solder applications in which a subsequent soldering step is performed at a temperature below the melting temperature of contemplated compositions. Furthermore, contemplated compositions may also be employed as a solder in applications where high-lead solders need to be replaced with lead-free solders, and solidus temperatures of greater than about 260°C are desirable. Particularly preferred alternative uses include use of contemplated solders in joining components of a heat exchanger as a non-melting standoff sphere or electrical/thermal interconnection.

#### **Examples**

Due to the differences in the coefficient of thermal expansion of various materials, solder joints will frequently experience shear loading. Therefore, it is especially desirable that alloys coupling such materials have a low shear modulus and, hence, good thermomechanical fatigue resistance. For example, in die attach applications low shear modulus and good

WO 02/097145

PCT/US01/17491

thermomechanical fatigue help prevent cracking of a die, especially where relatively large dies are coupled to a solid support.

Based on the known elastic moduli of the pure metals, the fact that Ag and Bi exhibit partial solid miscibility, and the fact that the Ag-Bi system contains no intermetallic or intermediate phases, it is contemplated that the room temperature shear modulus of contemplated Ag-Bi alloys will be in the range of 13-16 GPa (assuming room temperature shear modulus to be an additive property - *i.e.*, following the rule-of-mixtures). Room temperature shear moduli in the range of 13-16 GPa of contemplated alloys are especially favorable in comparison to 25 GPa for both Au-25%Sb and Au-20%Sn alloys (calculated by the same method and making the same assumption), and 21 GPa for Alloy J (Ag-10%Sb-65%Sn), with 22.3 GPa being a measured value for Alloy J.

Test assemblies constructed of a silicon die bonded to a leadframe with Ag-89%Bi alloy have shown no visible signs of failure after 1500 thermal aging cycles, which is in further support of the calculated and observed low shear modulus of contemplated Ag-Bi alloys.

In the test assemblies and various other die attach applications the solder is generally made as either a thin sheet that is placed between the die and the substrate to which it is to be soldered. Subsequent heating will melt the solder and form the joint. Alternatively the substrate can be heated followed by placing the solder on the heated substrate in thin sheet, wire, melted solder, or other form to create a droplet of solder where the semiconductor die is placed to form the joint.

For area array packaging contemplated solders can be placed as a sphere, small preform, paste made from solder powder, or other forms to create the plurality of solder joints generally used for this application. Alternatively, contemplated solders may be used in processes comprising plating from a plating bath, evaporation from solid or liquid form, printing from a nozzle like an ink jet printer, or sputtering to create an array of solder bumps used to create the joints.

In a preferred method, spheres are placed on pads on a package using either a flux or a solder paste (solder powder in a liquid vehicle) to hold the spheres in place until they are heated to bond to the package. The temperature may either be such that the solder spheres melt or the

WO 02/097145

PCT/US01/17491

temperature may be below the melting point of the solder when a solder paste of a lower melting composition is used. The package with the attached solder balls is then aligned with an area array on the substrate using either a flux or solder paste and heated to form the joint.

5 A preferred method for attaching a semiconductor die to a package or printed wiring board includes creating solder bumps by printing a solder paste through a mask, evaporating the solder through a mask, or plating the solder on to an array of conductive pads. The bumps or columns created by such techniques can have either a homogeneous composition so that the entire bump or column melts when heated to form the joint or can be inhomogeneous in the direction perpendicular to the semiconductor die surface so that only a portion of the bump or  
10 column melts.

Thus, specific embodiments and applications of lead-free solders have been disclosed. It should be apparent, however, to those skilled in the art that many more modifications besides those already described are possible without departing from the inventive concepts herein. The inventive subject matter, therefore, is not to be restricted except in the spirit of the appended  
15 claims. Moreover, in interpreting both the specification and the claims, all terms should be interpreted in the broadest possible manner consistent with the context. In particular, the terms "comprises" and "comprising" should be interpreted as referring to elements, components, or steps in a non-exclusive manner, indicating that the referenced elements, components, or steps may be present, or utilized, or combined with other elements, components, or steps that are not  
20 expressly referenced.

WO 02/097145

PCT/US01/17491

## CLAIMS

What is claimed is:

1. A composition comprising:  
a solder comprising an alloy that includes Ag in an amount of 2wt% to 18wt% and Bi in an amount of 98wt% to 82wt%, wherein the alloy has a solidus of no lower than 262.5°C and a liquidus of no higher than 400°C.
2. The composition of claim 1 wherein the Ag in the alloy is present in an amount of 2wt% to 7wt% and Bi in an amount of 98wt% to 93wt%.
3. The composition of claim 1 wherein the Ag in the alloy is present in an amount of 7wt% to 18wt% and Bi in an amount of 93wt% to 82wt%.
4. The composition of claim 1 wherein the Ag in the alloy is present in an amount of 5wt% to 10wt% and Bi in an amount of 95wt% to 90wt%.
5. The composition of claim 1 wherein the solder has a thermal conductivity of no less than 9 W/mK.
6. The composition of claim 1 wherein the solder has a wetting force to wet Ag of approximately 0.2mN on a wetting balance after 1 second.
7. The composition of claim 1 further comprising a chemical element having an oxygen affinity that is higher than the oxygen affinity of the alloy.
8. The composition of claim 7 wherein the chemical element is selected from the group consisting of Al, Ba, Ca, Ce, Cs, Hf, Li, Mg, Nd, P, Sc, Sr, Ti, Y, and Zr.
9. The composition of claim 8 wherein the chemical element is present in a concentration between 10 ppm and 1000ppm.
10. The composition of claim 1 wherein the alloy is formed into at least one of a wire, a ribbon, a preform, an anode, a sphere, a paste, and an evaporation slug.
11. An electronic device comprising a semiconductor die coupled to a surface via a material comprising the composition according to claim 1.

WO 02/097145

PCT/US01/17491

12. The electronic device of claim 11 wherein at least a portion of the semiconductor die is metallized with Ag.
13. The electronic device of claim 11 wherein at least a portion of the surface is metallized with Ag.
14. The electronic device of claim 11 wherein the surface comprises a silver-metallized leadframe.
15. A method of manufacturing a solder composition, comprising:  
providing Ag and Bi, wherein Ag is present in an amount of 2wt% to 18wt% and Bi in an amount of 98wt% to 82wt% of the total weight of Ag and Bi; and  
melting the Ag and Bi to a temperature of at least 960°C to form an alloy having a solidus of no lower than 262.5°C and a liquidus of no higher than 400°C.
16. The method of claim 15 wherein the step of melting the Ag and Bi is preceded by a step of combining the Ag and Bi.
17. The method of claim 15 further comprising adding a chemical element having an oxygen affinity that is higher than the oxygen affinity of the alloy.
18. The method of claim 15 wherein the Ag is present in an amount of 2wt% to 7wt% and Bi in an amount of 98wt% to 93wt%.
19. The method of claim 15 wherein the Ag is present in an amount of 7wt% to 18wt% and Bi in an amount of 93wt% to 82wt%.
20. The method of claim 15 wherein the Ag is present in an amount of 5wt% to 10wt% and Bi in an amount of 95wt% to 90wt%.
21. A composition comprising:  
a solder comprising an alloy that includes Ag in an amount of 2wt% to 18wt%, Bi in an amount of 98wt% to 82wt%, and a third element in an amount of 0.1wt% to 5.0wt%.

WO 02/097145

PCT/US01/17491

wherein the third element is selected from the group consisting of Au, Cu, Pt, Sb, Zn, In, Sn, Ni, and Ge, and wherein the alloy has a solidus of no lower than 230°C and a liquidus of no higher than 400°C.

22. The composition of claim 21 wherein the alloy has a solidus of no lower than 248°C.
23. The composition of claim 21 wherein the alloy has a solidus of no lower than 258°C.
24. The composition of claim 21 wherein the third element is Au.
25. The composition of claim 21 wherein the third element is Cu.
26. The composition of claim 21 wherein the third element is Pt.
27. The composition of claim 21 wherein the third element is Sb.
28. The composition of claim 21 wherein the third element is Zn.
29. The composition of claim 21 wherein the third element is In.
30. The composition of claim 21 wherein the third element is Sn.
31. The composition of claim 21 wherein the third element is Ni.
32. The composition of claim 21 wherein the third element is Ge.
33. An electronic device comprising a semiconductor die coupled to a surface via a material comprising the composition according to claim 21.

WO 02/097145

PCT/US01/17491

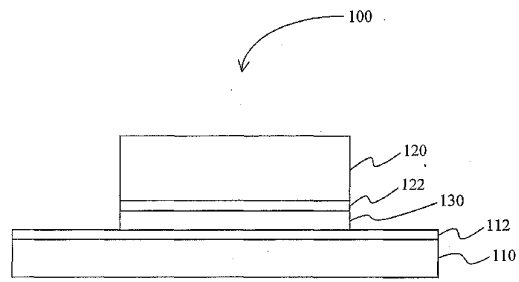


Figure 1

## 【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property  
Organization  
International Bureau



(43) International Publication Date  
5 December 2002 (05.12.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
**WO 2002/097145 A1**

- (51) International Patent Classification: **C22C 13/00**
- (21) International Application Number:  
PCT/US2001/017491
- (22) International Filing Date: 28 May 2001 (28.05.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (71) Applicant (for all designated States except US): **HONEYWELL INTERNATIONAL INC.** [US/US]; 101 Columbia Road, P.O. Box 2245, Morristown, NJ 07962 (US).
- (72) Inventors; and  
(75) Inventors/Applicants (for US only): **LALENA, John** [US/US]; Honeywell International Inc., 101 Columbia Road, P.O. Box 2245, Morristown, NJ 07962 (US). **DEAN, Nancy** [US/US]; Honeywell International Inc., 101 Columbia Road, P.O. Box 2245, Morristown, NJ 07962 (US). **WEISER, Martin** [US/US]; Honeywell International Inc., 101 Columbia Road, P.O. Box 2245, Morristown, NJ 07962 (US).
- (74) Agents: **THOMPSON, Sandra** et al.; Bingham McCutchen LLP, Three Embarcadero Center, San Francisco, CA 94111-4067 (US).
- (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT (utility model), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ (utility model), DE (utility model), DK, DM, DZ, EE (utility model), ES, FI (utility model), FR, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK (utility model), SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:**  
— with international search report  
— with amended claims
- Date of publication of the amended claims:** 27 May 2004
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*



WO 2002/097145 A1

(54) Title: COMPOSITIONS, METHODS AND DEVICES FOR HIGH TEMPERATURE LEAD-FREE SOLDER

(57) Abstract: A lead-free solder (130) comprises an alloy of silver and bismuth in amounts of 2wt% to 18wt% and 98wt% to 82wt%, respectively. Contemplated alloys have a solidus of no lower than 262.5°C and a liquidus of no higher than 400°C. Contemplated alloys may further comprise a chemical element with an oxygen affinity that is higher than the oxygen affinity of the alloy.



## 【手続補正書】

【提出日】平成13年12月19日(2001.12.19)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

2 wt % から 18 wt % の量の Ag および 98 wt % から 82 wt % の量の Bi を含む合金を含むハンダを含み、前記合金が 262.5 以上の固相線と 400 以下の液相線を有することを特徴とする組成物。

【請求項2】

前記合金中の Ag が 2 wt % から 7 wt % の量で、かつ Bi が 98 wt % から 93 wt % の量で存在する請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

前記合金中の Ag が 7 wt % から 18 wt % の量で、かつ Bi が 93 wt % から 82 wt % の量で存在する請求項1に記載の組成物。

【請求項4】

前記合金中の Ag が 5 wt % から 10 wt % の量で、かつ Bi が 95 wt % から 90 wt % の量で存在する請求項1に記載の組成物。

【請求項5】

前記ハンダが 9 W / m K 以上の熱伝導率をもつ請求項1に記載の組成物。

【請求項6】

前記ハンダが、1秒後の濡れ平衡で、浸した Ag に対する約 0.2 m N の濡れ力をもつ請求項1に記載の組成物。

【請求項7】

前記合金の酸素親和力より大きな酸素親和力をもつ化学元素をさらに含む請求項1に記載の組成物。

【請求項8】

前記化学元素が、Al、Ba、Ca、Ce、Cs、Hf、Li、Mg、Nd、P、Sc、Sr、Ti、Y、およびZrからなる群から選択される請求項7に記載の組成物。

【請求項9】

前記化学元素が 10 ppm と 1000 ppm の間の濃度で存在する請求項8に記載の組成物。

【請求項10】

前記合金が、ワイヤ、リボン、プリフォーム、アノード、球、ペースト、および蒸発スラグの少なくとも1つに形成される請求項1に記載の組成物。

【請求項11】

請求項1に記載の組成物を含む材料を通して表面に連結された半導体ダイを含む電子デバイス。

【請求項12】

前記半導体ダイの少なくとも一部分が Ag で金属化された請求項11に記載の電子デバイス。

【請求項13】

前記表面の少なくとも一部分が Ag で金属化された請求項11に記載の電子デバイス。

【請求項14】

銀で金属化されたリードフレームを前記表面が含む請求項11に記載の電子デバイス。

【請求項15】

Ag が、Ag と Bi の全重量の 2 wt % から 18 wt % の量で、かつ Bi が 98 wt % か

ら 8 2 w t % の量で存在する、A g と B i を供用すること；および  
A g と B i を少なくとも 9 6 0 の温度で融解させて 2 6 2 . 5 以上の固相線と 4 0 0  
以下の液相線を有することを特徴とする合金を生成させること；  
を含むハンダ組成物の製造方法。

【請求項 1 6】

A g と B i を融解させる段階に先立って A g と B i を合わせる段階がある請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 1 7】

前記合金の酸素親和力より大きな酸素親和力をもつ化学元素を添加する段階をさらに含む請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 1 8】

A g が 2 w t % から 7 w t % の量で、かつ B i が 9 8 w t % から 9 3 w t % の量で存在する請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 1 9】

A g が 7 w t % から 1 8 w t % の量で、かつ B i が 9 3 w t % から 8 2 w t % の量で存在する請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 2 0】

A g が 5 w t % から 1 0 w t % の量で、かつ B i が 9 5 w t % から 9 0 w t % の量で存在する請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 2 1】

2 w t % から 1 8 w t % の量の A g 、 9 8 w t % から 8 2 w t % の量の B i 、 および 0 . 1 w t % から 5 . 0 w t % の量の第 3 の元素を含む合金を含むハンダを含み、第 3 の元素が、A u 、C u 、P t 、S b 、Z n 、I n 、S n 、N i 、および G e からなる群から選択され、前記合金が 2 3 0 以上の固相線と 4 0 0 以下の液相線を有することを特徴とする組成物。

【請求項 2 2】

前記合金が 2 4 8 以上の固相線を有する請求項 2 1 に記載の組成物。

【請求項 2 3】

前記合金が 2 5 8 以上の固相線を有する請求項 2 1 に記載の組成物。

【請求項 2 4】

第 3 の元素が A u である請求項 2 1 に記載の組成物。

【請求項 2 5】

第 3 の元素が C u である請求項 2 1 に記載の組成物。

【請求項 2 6】

第 3 の元素が P t である請求項 2 1 に記載の組成物。

【請求項 2 7】

第 3 の元素が S b である請求項 2 1 に記載の組成物。

【請求項 2 8】

第 3 の元素が Z n である請求項 2 1 に記載の組成物。

【請求項 2 9】

第 3 の元素が I n である請求項 2 1 に記載の組成物。

【請求項 3 0】

第 3 の元素が S n である請求項 2 1 に記載の組成物。

【請求項 3 1】

第 3 の元素が N i である請求項 2 1 に記載の組成物。

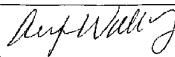
【請求項 3 2】

第 3 の元素が G e である請求項 2 1 に記載の組成物。

【請求項 3 3】

請求項 2 1 に記載の組成物を含む材料を通して表面に連結された半導体ダイを含む電子デバイス。

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US01/17461
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC[7] : C22C 13/00 US CL : 420/577, 590; 148/512, 538, 400; 228/262.51 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 420/577, 590; 148/512, 538, 400; 228/262.51 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAS search terms: bismuth, bi, silver, ag		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11320177 A (MURA) 24 November 1999, abstract.	1-33N
Y	JP 11050296 A (TOYOTA MOTOR CORP.), 23 February 1999, abstract.	1-33
Y	OKAJIMA et al. Densities of Liquid Bismuth-Silver and Bismuth-Cadmium Alloys, Trans. Jpn. Inst. Met. (1983), 24(4), 216-22, provided abstract only.	1-33
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:	*T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *A document member of the same patent family	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 17 SEPTEMBER 2001	Date of mailing of the international search report 11 OCT 2001	
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 905-8280	Authorized officer SIRYIN IP  Telephone No. (703) 505-0681	

---

フロントページの続き

(74)代理人 100124855

弁理士 坪倉 道明

(72)発明者 ラレーナ, ジョン

アメリカ合衆国、ワシントン・99011、フェアチャイルド・エイ・エフ・ビー、フォート・ライト・オーバル・5684

(72)発明者 デイーン, ナンシー

アメリカ合衆国、ワシントン・99019、リバティー・レイク、サウス・リバティー・ドライブ・1827

(72)発明者 ワイザー, マーティン

アメリカ合衆国、ワシントン・99019、リバティー・レイク、ノース・ドルリー・コート・1009