

(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2017-501879

(P2017-501879A)

(43) 公表日 平成29年1月19日(2017.1.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 2 3 K 35/28 (2006.01)	B 2 3 K 35/28	3 1 0 D
C 2 2 C 18/00 (2006.01)	C 2 2 C 18/00	
C 2 2 C 18/04 (2006.01)	C 2 2 C 18/04	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2016-536807 (P2016-536807)	(71) 出願人	500575824 ハネウェル・インターナショナル・インコーポレーテッド アメリカ合衆国ニュージャージー州07950, モリス・ブレインズ, テイバー・ロード 115
(86) (22) 出願日	平成26年12月1日 (2014.12.1)	(74) 代理人	100140109 弁理士 小野 新次郎
(85) 翻訳文提出日	平成28年8月3日 (2016.8.3)	(74) 代理人	100075270 弁理士 小林 泰
(86) 国際出願番号	PCT/US2014/067913	(74) 代理人	100101373 弁理士 竹内 茂雄
(87) 国際公開番号	W02015/084723	(74) 代理人	100118902 弁理士 山本 修
(87) 国際公開日	平成27年6月11日 (2015.6.11)		
(31) 優先権主張番号	61/911, 592		
(32) 優先日	平成25年12月4日 (2013.12.4)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	61/934, 161		
(32) 優先日	平成26年1月31日 (2014.1.31)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	14/554, 126		
(32) 優先日	平成26年11月26日 (2014.11.26)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 亜鉛系鉛フリーはんだ組成物

(57) 【要約】

鉛フリーはんだを有する電子実装配置を開示する。特に、鉛フリーはんだ組成物、及びそれと共に用いるためのリードフレーム構造体を開示する。鉛フリーはんだ組成物は亜鉛ベースであってよく、主要成分として亜鉛、アルミニウム、及びゲルマニウム、並びに少量成分としてガリウム及びマグネシウムを含ませることができる。鉛フリーの亜鉛系はんだ組成物は、例えば望ましい溶融特性、機械特性、及び濡れ性を示すことができる。

【選択図】 図 1 A

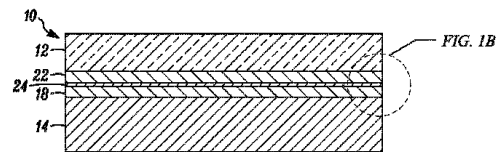


FIG. 1A

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

約 77 ~ 約 93 重量%の亜鉛；
 約 3 ~ 約 15 重量%のアルミニウム；
 約 3 ~ 約 7 重量%のゲルマニウム；
 約 0.25 ~ 約 0.75 重量%のガリウム；及び
 約 0.125 ~ 約 0.375 重量%のマグネシウム；

を含むはんだ組成物。

【請求項 2】

約 0.275 ~ 約 0.725 重量%のガリウムを含む、請求項 1 に記載のはんだ組成物

10

【請求項 3】

約 0.15 ~ 約 0.35 重量%のマグネシウムを含む、請求項 1 に記載のはんだ組成物

【請求項 4】

約 6 重量%のアルミニウム；及び
 約 5 重量%のゲルマニウム；

を含む、請求項 1 に記載のはんだ組成物。

【請求項 5】

約 0.001 ~ 約 2.5 重量%のネオジムを含む、請求項 1 に記載のはんだ組成物。

20

【請求項 6】

亜鉛、アルミニウム、ゲルマニウム、ガリウム、及びマグネシウムから構成される、請求項 1 に記載のはんだ組成物。

【請求項 7】

88.25 重量%の亜鉛；
 6 重量%のアルミニウム；
 5 重量%のゲルマニウム；
 0.5 重量%のガリウム；及び
 0.25 重量%のマグネシウム；

から構成される、請求項 1 に記載のはんだ組成物。

30

【請求項 8】

はんだ組成物がマグネシウムよりも多いガリウムを含む、請求項 1 に記載のはんだ組成物。

【請求項 9】

請求項 1 に記載のはんだ組成物を含むはんだ線。

【請求項 10】

はんだ線が約 1 ミリメートル未満の直径を有する、請求項 1 に記載のはんだ線。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

[0001]本発明は、鉛フリーはんだを有する電子実装配置に関する。特に、本発明は、鉛フリーはんだ組成物、及びそれと共に用いるためのリードフレーム構造体に関する。

【背景技術】

【0002】

[0002]はんだは、種々の電気機械機器及び電子機器の製造及び組立において用いられている。例えばエレクトロニクス製造産業においては、はんだはチップとリードフレームの間のはんだ付け接続を形成するために用いられる。過去においては、はんだ組成物は、通常は溶融特性、機械特性、濡れ性、及び熱特性のような所望の特性を有するはんだ組成物を与えるために相当量の鉛を含んでいた。幾つかの錫系はんだ組成物も開発されている。

【0003】

50

[0003]より最近においては、所望の性能を与える鉛フリー及び錫フリーのはんだ組成物を製造する試みが存在する。鉛フリーはんだの1つの群は、例えば本発明の譲受人に譲渡された「鉛フリーはんだ組成物」と題された米国特許出願13/586,074(米国特許出願公開2013/0045131)(その全ての開示事項を参照として明確に本明細書中に包含する)において議論されているような、主要成分としての亜鉛を、アルミニウムのような他の合金化元素及び/又は更なる元素と一緒に含む合金である亜鉛系はんだである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】米国特許出願公開2013/0045131

【発明の概要】

【0005】

[0004]本発明は、鉛フリーはんだを有する電子実装配置を提供する。特に、本発明は、鉛フリーはんだ組成物、及びそれと共に用いるためのリードフレーム構造体を提供する。

[0005]本鉛フリーはんだ組成物は亜鉛ベースであってよい。本はんだ組成物には、主要成分として亜鉛、アルミニウム、及びゲルマニウム、並びに少量成分としてガリウム及びマグネシウムを含ませることができる。この鉛フリーの亜鉛系はんだ組成物は、例えば望ましい溶融特性、機械特性、及び濡れ性を示すことができる。

【0006】

[0006]本リードフレーム構造体には、金属製のリードフレーム、リードフレームの酸化を阻止するための金属バリア層、及びチップをリードフレームに接続するダイ接続プロセス中における、リードフレーム上への鉛フリーの亜鉛系はんだのようなはんだの均一な濡れを促進させるための比較的薄い濡れ促進層を含ませることができる。例えば、リードフレーム及び濡れ促進層は銅で構成することができ、バリア層はニッケルで構成することができる。はんだの流動及び固化中に、銅/亜鉛金属間層が形成される。銅/亜鉛金属間層の形成中に銅層中の銅の実質的に全部が消費され、金属間層は、製造及びその後の電子実装配置の使用における内部亀裂破損に抵抗するのに十分に薄い。

【0007】

[0007]その一形態においては、本発明は、第1の主要成分として亜鉛、第2の主要成分としてアルミニウム、第3の主要成分としてゲルマニウム、第1の少量成分としてガリウム、及び第2の少量成分としてマグネシウムを含み、それぞれの少量成分はそれぞれの主要成分よりも少ない量ではんだ組成物中に存在するはんだ組成物を提供する。

【0008】

[0008]その他の形態においては、本発明は、約77~約93重量%の亜鉛、約3~約15重量%のアルミニウム、約3~約7重量%のゲルマニウム、約0.25~約0.75重量%のガリウム、及び約0.125~約0.375重量%のマグネシウムを含むはんだ組成物を提供する。

【0009】

[0009]その更に他の形態においては、本発明は、鉛フリーの亜鉛系はんだ組成物を含むはんだ線を提供する。

[0010]その更に他の形態においては、本発明は、チップ、及チップに接続されているリードフレーム構造体を含み、リードフレーム構造体は、金属製のリードフレーム、金属製のリードフレームの上の金属バリア層、及び金属バリア層の上の金属間層を含んでいて、チップに接続されており、金属間層は金属バリア層上の濡れ促進層、及び鉛フリーの亜鉛系はんだ組成物から形成されている電子実装配置を提供する。

【0010】

[0011]添付の図面と組み合わせて本発明の幾つかの態様の以下の記載を参照することによって、本発明の上述及び他の特徴及び有利性、並びにそれらを達成する方法がより明らかになり、本発明それ自体がより良好に理解されるであろう。

10

20

30

40

50

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1A】[0012]図1Aは、リードフレームに接続されているチップを含む代表的な電子実装配置の断面概要図である。

【図1B】[0013]図1Bは、図1Aの一部の部分図である。

【図2】[0014]図2Aは、図1A及び1Bの電子実装配置において用いられる代表的なリードフレーム構造体の断面概要図である。[0015]図2Bは、図2Aの一部の部分図である。

【図3】[0016]図3は、実施例1の大角破損率試験に関する実験の構成を示す。

【図4】[0017]図4及び5は実施例2に対応し； [0018]図4は、2 μ mの厚さを有する銅層を有するリードフレーム構造体の断面光学顕微鏡画像である。

【図5】[0019]図5は、8 μ mの厚さを有する銅層を有するリードフレーム構造体の断面光学顕微鏡画像である。

【図6】[0020]図6～8は実施例3に対応し； [0021]図6は、図4のリードフレーム上に濡れさせた垂鉛系はんだの画像である。

【図7】[0022]図7は、図5のリードフレーム上に濡れさせた垂鉛系はんだの画像である。

【図8】[0023]図8は、ニッケルバリヤ層を含むが、銅層を有しない対照のリードフレーム上に濡れさせた垂鉛系はんだの画像である。

【図9】[0024]図9～12は実施例4に対応し； [0025]図9は、図6のリードフレーム上に固化させた垂鉛系はんだの走査電子顕微鏡（SEM）断面画像である。

【図10】[0026]図10は、図9のX線ラインスキャン元素分析に対応する一連のプロットである。

【図11】[0027]図11は、図7のリードフレーム上に固化させた垂鉛系はんだの走査電子顕微鏡（SEM）断面画像である。

【図12】[0028]図12は、図11のX線ラインスキャン元素分析に対応する一連のプロットである。

【発明を実施するための形態】

【0012】

[0029]はんだ組成物は、2以上の基材又は被加工材を接合するために用いられる易融金属であり、被加工材のものよりも低い融点を有する。例えば半導体製造産業においては、はんだ組成物はチップとリードフレームの間にはんだ付け接続を形成するためにダイ接続用途において用いられている。

【0013】

I. はんだ組成物：

[0030]ここでは、鉛を含まないか又は実質的に含まないはんだ組成物を開示する。鉛フリーはんだ組成物は、下記に更に記載するように垂鉛系はんだ組成物であってよい。

【0014】

[0031]はんだ組成物は、下記において更に議論するように、バルクのはんだ製品、はんだペースト、及びはんだ線など（しかしながらこれらに限定されない）の多くの異なる形態で提供することができる。

【0015】

[0032]はんだペーストの形態のはんだ組成物は、印刷、及び例えばシリンジによる施工など（しかしながらこれらに限定されない）の種々の方法を用いて基材に施すことができる流体又はパテ様の材料であってよい。はんだペースト配合物の例は、粉末の金属はんだ組成物を、仮接着剤として機能する粘性の高い媒体であるフラックスと混合することによって形成することができる。フラックスは、はんだ付けプロセスによって粉末のはんだ組成物が溶融するまで、はんだペーストの成分と一緒に保持することができる。はんだペーストに関して好適な粘度は、はんだペーストをどのようにして基材に施すかによって変動する可能性がある。はんだペーストに関して好適な粘度としては、300, 000～70

10

20

30

40

50

0, 000センチポアズ(cP)が挙げられる。

【0016】

[0033]はんだ線の形態のはんだ組成物は、ダイを通してはんだ組成物を引き出して細いはんだ線を与えることによって形成することができる。好適なはんだ線は、約1ミリメートル(mm)未満、例えば約0.3~約0.8mmの直径を有してよい。幾つかの態様においては、はんだ線は、2以上の片に破碎することなくスプール上に巻回又は巻き付けることができる。例えば、はんだ線は、102mmの直径を有する2つの外側フランジの間に位置する51mmの直径の内側ハブを有するスプール上に巻回することができる。はんだ線は初めはスプール上に巻回されるので、内側ハブに最も近接しているはんだ線の部分は約51mmの有効径を有するスプールに巻き付けられる。更なるはんだ線をスプール上に巻回するにつれて、内側ハブ上のはんだ線の下層のためにスプールの有効径が102mmまで増加する。

10

【0017】

[0034]形態に関係なく、はんだ組成物は、例えばその溶融特性、機械特性、及び濡れ性に基づいて評価することができる。これらの特性を下記において更に議論する。

[0035]はんだ組成物は、その固相線温度、液相線温度、及び固相線温度と液相線温度の間の融点範囲などのその溶融特性に基づいて評価することができる。はんだ組成物の固相線温度は、はんだ組成物が溶融し始める温度を定量化するものである。固相線温度よりも低い温度においては、はんだ組成物は完全に固体である。幾つかの態様においては、固相線温度は、はんだ付け操作の工程を可能にするため、及び最終用途のデバイスにおいて熱応力を最小にするために約300又はそれ以上であってよい。はんだ組成物の液相線温度は、それより高い温度においてははんだ組成物が完全に溶融する温度を定量化するものである。液相線温度は、結晶(例えば固体材料)が溶融体(例えば液体材料)と共存することができる最高温度である。液相線温度よりも高い温度においては、はんだ組成物は均一な溶融体又は液体である。はんだ組成物の融点範囲は、液相線温度と固相線温度の間で規定される。幾つかの態様においては、はんだ組成物が2つの相で存在する範囲を最小にするために、狭い融点範囲を有することが好ましい可能性がある。

20

【0018】

[0036]はんだ組成物はまた、伸び及び延性のようなその機械特性に基づいて評価することもできる。はんだ組成物の延性とは、はんだ組成物が引張応力下で変形する能力を指す。はんだ接合部は、デバイスの寿命にわたって最終デバイスにおけるはんだ接合強度の減少を起こす。延性のはんだ組成物はデバイスの寿命を延ばすことができ、したがって望ましい。延性のはんだ組成物はまた、本明細書において更に記載するように、はんだ線の製造において、はんだ線をスプール上に巻き付けるか又は巻回することを可能にするためにも望ましい可能性がある。延性は、大角(90°より大きい)延性測定値を求めるスプール曲げ試験器によって測定することができる。スプール曲げ試験器はまた、小角(90°より小さい)延性測定値を求めるために用いることもできる。好適な延性値は、はんだ組成物の最終用途によって左右される。幾つかの態様においては、好適なはんだ組成物は、例えば、0%の大角破損率、及び50%未満、40%未満、又は30%未満の小角破損率を有してよい。

30

40

【0019】

[0037]はんだ組成物はまた、はんだ組成物が流動して基材又は被加工材の表面を濡らす能力を指すその濡れ性に基づいて評価することもできる。増加した濡れ性は、一般に被加工材の間の増加した結合強度を与える。濡れ性は、例えばドット濡れ試験を用いて測定することができる。

【0020】

[0038]本発明の代表的なはんだ組成物は、主要成分又は主成分としての亜鉛(Zn)を、1以上の他の元素と組み合わせるか、又はそれと合金化した形態で含む亜鉛系はんだ組成物である。亜鉛に加えて、はんだ組成物の他の主要成分として、アルミニウム(Al)及びゲルマニウム(Ge)を挙げることができる。はんだ組成物の少量成分としては、ガ

50

リウム (Ga) 及びマグネシウム (Mg) を挙げることができ、ここで少量成分のそれぞれは、主要成分のそれぞれよりも少ない量ではんだ組成物中に存在する。これらの成分又は構成成分は、次の相対量：亜鉛 > アルミニウム > ゲルマニウム > ガリウム > マグネシウム；ではんだ組成物中に存在させることができる。

【0021】

[0039] 亜鉛は、約 77 ~ 約 93 重量% の間の量ではんだ組成物中に存在させることができる。一態様においては、亜鉛は、約 77、79、81、83、又は 85 重量% のように少ない量、或いは約 87、89、91、又は 93 重量% のように多い量、或いは上記の値の任意の対によって定められる任意の範囲内の量ではんだ組成物中に存在させることができる。例えば、亜鉛は、約 79 ~ 約 91 重量% の間；約 81 ~ 約 89 重量% の間；又は約 79 ~ 約 89 重量% の間；の量ではんだ組成物中に存在させることができる。特定の態様においては、亜鉛は、約 88.25 重量% の量ではんだ組成物中に存在させることができる。亜鉛は、はんだ組成物の残りを構成することができる。

10

【0022】

[0040] アルミニウムは、約 3 ~ 約 15 重量% の間の量ではんだ組成物中に存在させることができる。一態様においては、アルミニウムは、約 3、3.5、4、4.5、5、5.5、又は 6 重量% のように少ない量、或いは約 6.5、7、7.5、8、8.5、9、11、13、又は 15 重量% のように多い量、或いは上記の値の任意の対によって定められる任意の範囲内の量で存在させることができる。例えば、アルミニウムは、約 3.5 ~ 約 13 重量% の間；約 4 ~ 約 11 重量% の間；約 4.5 ~ 約 9 重量% の間；約 5 ~ 約 8.5 重量% の間；約 5.5 ~ 約 8 重量% の間；約 5.5 ~ 約 7.5 重量% の間；約 5.5 ~ 約 7 重量% の間；又は約 5.5 ~ 約 6.5 重量% の間；の量ではんだ組成物中に存在させることができる。特定の態様においては、アルミニウムは約 6 重量% の量ではんだ組成物中に存在させることができる。

20

【0023】

[0041] ゲルマニウムは、約 3 ~ 約 7 重量% の間の量ではんだ組成物中に存在させることができる。一態様においては、ゲルマニウムは、約 3、3.5、4、4.5、又は 5 重量% のように少ない量、或いは約 5.5、6、6.5、又は 7 重量% のように多い量、或いは上記の値の任意の対によって定められる任意の範囲内の量で存在させることができる。例えば、ゲルマニウムは、約 3.5 ~ 約 6.5 重量% の間；約 4 ~ 約 6 重量% の間；又は約 4.5 ~ 約 5.5 重量% の間；の量ではんだ組成物中に存在させることができる。特定の態様においては、ゲルマニウムは約 5 重量% の量ではんだ組成物中に存在させることができる。

30

【0024】

[0042] ガリウムは、約 0.25 ~ 約 0.75 重量% の間の量ではんだ組成物中に存在させることができる。一態様においては、ガリウムは、約 0.25、0.275、0.30、0.325、0.35、0.375、0.40、0.425、0.45、0.475、又は 0.50 重量% のように少ない量、或いは約 0.525、0.55、0.575、0.60、0.625、0.65、0.675、0.70、0.725、又は 0.75 重量% のように多い量、或いは上記の値の任意の対によって定められる任意の範囲内の量で存在させることができる。例えば、ガリウムは、約 0.25 ~ 約 0.725 重量% の間；約 0.275 ~ 約 0.725 重量% の間；約 0.30 ~ 約 0.70 重量% の間；約 0.325 ~ 約 0.675 重量% の間；約 0.35 ~ 約 0.65 重量% の間；約 0.375 ~ 約 0.625 重量% の間；約 0.40 ~ 約 0.60 重量% の間；約 0.425 ~ 約 0.575 重量% の間；約 0.45 ~ 約 0.55 重量% の間；又は約 0.475 ~ 約 0.525 重量% の間；の量ではんだ組成物中に存在させることができる。特定の態様においては、ガリウムは約 0.5 重量% の量ではんだ組成物中に存在させることができる。

40

【0025】

[0043] マグネシウムは、約 0.125 ~ 約 0.375 重量% の間の量ではんだ組成物中に存在させることができる。一態様においては、マグネシウムは、約 0.125、0.1

50

5、0.175、0.20、又は0.225重量%のように少ない量、或いは約0.275、0.30、0.325、0.35、又は0.375重量%のように多い量、或いは上記の値の任意の対によって定められる任意の範囲内の量で存在させることができる。例えば、マグネシウムは、約0.15～約0.35重量%の間；約0.175～約0.325重量%の間；約0.20～約0.30重量%の間；又は約0.225～約0.275重量%の間；の量ではんだ組成物中に存在させることができる。特定の態様においては、マグネシウムは約0.25重量%の量ではんだ組成物中に存在させることができる。

【0026】

[0044]はんだ組成物には、例えばインジウム、スズ、銅、銀、金、ニッケル、白金、パラジウム、バナジウム、及び/又はモリブデンのような1以上の随意的なドーパントを含ませることもできる。幾つかの態様においては、好適なドーパントとしては、ネオジム、ランタニド系列の元素（ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム）、周期律表第IIA族からの元素（カルシウム、ストロンチウム、バリウム）、周期律表の第IIIB族からの元素（スカンジウム、イットリウム）、周期律表の第IVB族からの元素（チタン、ジルコニウム、ハフニウム）、或いはこれらの任意の組合せが挙げられる（ここで族番号システムはCAS族番号システムである）。合計で、ドーパントは約2.5重量%以下の量ではんだ組成物中に存在させることができる。一態様においては、ドーパントは、約0.001、0.005、0.01、0.05、0.1、又は0.5重量%のように少ない量、或いは約1.0、1.5、2.0、又は2.5重量%のように多い量、或いは上記の値の任意の対によって定められる任意の範囲内の量で存在させることができる。例えば、ドーパントは、0.001～約2.5重量%の間；約0.005～約2重量%の間；約0.01～約1.5重量%の間；約0.05～約1.5重量%の間；約0.1～約1.5重量%の間；、約0.5～約1.5重量%の間；約0.05～約1重量%の間；約0.1～約1重量%の間；又は約0.5～約1重量%の間；の量で存在させることができる。

10

20

【0027】

[0045]幾つかの態様においては、ドーパントは高い酸素親和性を有して脱酸化剤として機能させることができ、及び/又はダイボンドプロセス中において低酸化溶融成分を与えることができる。幾つかの態様においては、ドーパントははんだの濡れ性を向上させることができる。即ち幾つかの態様においては、ドーパントは、はんだが流動して基材又は被加工材の表面を濡らす能力を向上させることができる。ここに記載するように、増加又は向上した濡れ性は、一般に被加工材の間の増加した結合強度を与える。

30

【0028】

[0046]はんだ組成物が1以上のドーパントを含む態様においては、成分は下表1に示す量で存在させることができる。

【0029】

【表 1】

表 1

成分	実施例 A 量 (重量%)	実施例 B 量 (重量%)	実施例 C 量 (重量%)	実施例 D 量 (重量%)
Zn	残り	残り	残り	残り
Al	3~15	3~15	4~11	5~8.5
Ge	3~7	3~7	3.5~6.5	4.5~5.5
Ga	0.25~0.75	0.25~0.725	0.275~0.725	0.375~0.625
Mg	0.125~0.375	0.125~0.375	0.15~0.35	0.175~0.325
1種類又は複数の ドーパント	0.001~2.5	0.001~2.5	0.01~1.5	0.05~1
合計	100	100	100	100

10

【0030】

[0047]はんだ組成物が、亜鉛、アルミニウム、ゲルマニウム、ガリウム、及びマグネシウムから構成されるか、又は実質的に構成され、ドーパントを有しない態様においては、成分は下表 2 に示す量で存在させることができる。

20

【0031】

【表 2】

表 2

成分	実施例 E 量 (重量%)	実施例 F 量 (重量%)	実施例 G 量 (重量%)	実施例 H 量 (重量%)
Zn	残り	残り	残り	残り
Al	3~15	3~15	4~11	5~8.5
Ge	3~7	3~7	3.5~6.5	4.5~5.5
Ga	0.25~0.75	0.25~0.725	0.275~0.725	0.375~0.625
Mg	0.125~0.375	0.125~0.375	0.15~0.35	0.175~0.325
合計	100	100	100	100

30

【0032】

[0048]特定の態様においては、成分は

[0049]下表 3 に示す量で存在させることができる。

【0033】

【表 3】

表 3

成分	量 (重量%)
Zn	88.25
Al	6
Ge	5
Ga	0.5
Mg	0.25
合計	100

10

【0034】

[0050]他の特定の態様においては、成分は下表4に示す量で存在させることができる。

【0035】

【表 4】

表 4

成分	量 (重量%)
Zn	88.15
Al	6
Ge	5
Ga	0.5
Mg	0.25
Nd	0.1
合計	100

20

30

【0036】

[0051]他の特定の態様においては、成分は下表5に示す量で存在させることができる。

【0037】

【表 5】

表 5

成分	量 (重量%)
Zn	87.25
Al	6
Ge	5
Ga	0.5
Mg	0.25
Nd	1
合計	100

40

【0038】

50

[0052] はんだ組成物は鉛フリー及び／又は錫フリーにすることができる。ここで用いる「鉛フリー」とは0.1重量%未満の鉛を有するはんだ組成物を指し、「錫フリー」とは0.1重量%未満のスズを有するはんだ組成物を指す。

【0039】

[0053] ここに記載するか又は特許請求するいずれのはんだ組成物に関しても、全ての成分の重量%の合計は100%になる。

II. リードフレーム構造体：

[0054] ここではまた、上記に記載の鉛フリーの垂鉛系はんだ組成物と共に用いるためのリードフレーム構造体も開示する。

【0040】

[0055] 図1A及び1Bを参照すると、下記に記載するタイプの多層はんだ付け接続によってリードフレーム14に接続されているチップ12（即ち集積回路及び／又はマイクロプロセッサ）を含む、本発明による代表的な電子実装配置10の断面概要図が示されている。

【0041】

[0056] はんだ付け接続によってチップ12をリードフレーム構造体16に接続して図1Aに示す電子実装配置10を形成するダイ接続プロセスにおいて用いる前の本発明によるリードフレーム構造体16を、図2A及び2Bに示す。リードフレーム構造体16は、それに1以上のチップ（例えば図1Aのチップ12）を取り付けることができる金属製の導電性基材の形態のリードフレーム14を含み、リードフレーム14及び／又は取り付けられたチップにはまた、それに接続されている導線又は他の部品（図示せず）を含ませることもできる。リードフレーム14は、通常は純銅又は銅合金から製造される。

【0042】

[0057] しかしながら、リードフレーム14が純銅又は銅合金から製造されている場合には、リードフレーム14の銅の表面は、大気中の酸素と接触することによって自発的に酸化銅に酸化して、それによって酸化銅層を形成する傾向がある。酸化銅は電気絶縁性であり、リードフレーム14の導電性を劣化させる可能性があり、形成される酸化銅層はまた、ダイ接続プロセス中に液体のはんだがリードフレーム14の表面を濡らす能力を妨げる可能性があり、及び／又はリードフレーム14とチップ12の間に形成される接続の強度を弱める可能性がある。

【0043】

[0058] リードフレーム14には、下層のリードフレーム14の金属の酸化を阻止するために、用途に応じてリードフレーム14の少なくとも1つの表面上、及び場合によってはリードフレーム14の対向する表面のそれぞれの上に金属バリア層18が与えられる。バリア層18は、リードフレーム14の金属と比べて減少した酸化傾向を有する金属で形成することができる。一態様においては、バリア層18は純ニッケル又はニッケル合金から形成される。而して、バリア層18は、リードフレーム14の表面を覆って、リードフレーム14の金属が周囲環境と接触して、自発的に酸素によって酸化するのを阻止する。更に、下記において議論するように、バリア層18はまた、ダイ接続プロセス中にリードフレーム14の金属がチップ12をリードフレーム14に固定するために用いるはんだと接触して、リードフレーム14の金属とはんだの1種類又は複数の金属の間で金属間化合物が形成されるのを阻止するようにも機能する。

【0044】

[0059] バリア層18は、電気メッキ又は無電解メッキなどによるメッキプロセスによってリードフレーム14上に形成することができる。更に、バリア層18は、リードフレーム14の全表面の上に連続的又は一面に形成することができ、或いはリードフレーム14の表面のダイパッド領域及び／又は他の選択された領域の上に選択的に形成することができる。

【0045】

[0060] 電気メッキプロセスにおいては、リードフレーム14は、析出させる溶解金属の

10

20

30

40

50

溶液の電気メッキ浴中のカソードである。析出させる金属は、通常はアノードである。電流を印加すると、浴中の溶解金属イオンが還元されてリードフレームカソード上に析出してバリヤ層18が形成される。

【0046】

[0061]一態様においては、スルファミン酸塩電解液浴に溶解ニッケルを含ませることができ、電気メッキ浴はまた、通常は例えば光沢剤の形態で存在する有機添加剤は含まないようにすることもできる。上記の浴を使用することによって、多少粗いか、又は「艶消し」の仕上げ面を有する析出金属表面を得ることができる。

【0047】

[0062]或いは、印加電流の存在下では行わず、それよりは水和次亜リン酸ナトリウム ($\text{NaPO}_2\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) のような還元剤を用いて、溶液から析出金属のイオンを還元して、金属をリードフレーム14の表面上に析出させる自触媒反応である無電解析出プロセスを用いることができる。かかるプロセスにしたがってリードフレーム上にメッキされたニッケルのバリヤ層は、「無電解ニッケル」層と呼ぶことができ、通常は例えば約2~4重量%のリンと合金化されたニッケルを含むニッケル合金になる。

【0048】

[0063]通常は、バリヤ層18の厚さは、10ミクロン (μm) 以下、例えば $1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ の間である。一態様においては、バリヤ層18の厚さは、例えば、1、2、又は $3\mu\text{m}$ のように薄く、5、6、7、8、9、又は $10\mu\text{m}$ のように厚くてよく、或いは上記の値の任意の対の間で規定される任意の範囲内の厚さを有してよい。例えば、バリヤ層18の厚さは、約2~約 $9\mu\text{m}$ の間；約2~約 $8\mu\text{m}$ の間；約2~約 $7\mu\text{m}$ の間；約2~約 $6\mu\text{m}$ の間；約2~約 $5\mu\text{m}$ の間；約3~約 $9\mu\text{m}$ の間；約3~約 $8\mu\text{m}$ の間；約3~約 $7\mu\text{m}$ の間；約3~約 $6\mu\text{m}$ の間；又は約3~約 $5\mu\text{m}$ の間；であってよい。

【0049】

[0064]図2A及び2Bを参照すると、リードフレーム構造体16は、或いは濡れ促進性「フラッシュ」と呼ぶこともでき、下記において議論する理由のためにバリヤ層18と比べて相対的に薄くてよい濡れ促進層20を含む。濡れ促進層20は、ダイ接続プロセス中に液体はんだをリードフレーム14上に流動させる際に液体はんだがリードフレーム14全体を均一に濡らすことを助けるために、バリヤ層18上に形成する。

【0050】

[0065]濡れ促進層20は銅又は銅合金層であってよいが、或いは亜鉛、ビスマス、スズ、又はインジウム、並びに上記の合金の層であってよい。特に、幾つかのはんだ組成物、特に上記に開示したタイプの亜鉛系はんだ組成物は、銅又は銅合金表面を非常に均一且つ有効に濡らすことが見出された。所望の場合には、リードフレーム構造体16は、濡れ促進層20の酸化を阻止するために、ダイ接続プロセスにおいて用いる前に不活性雰囲気中で実装することができる。はんだの濡れの促進に加えて酸化抵抗が所望の場合には、層20は、或いは金、白金、パラジウム、ルテニウム、又は銀の層であってよい。

【0051】

[0066]濡れ促進層20は、10ミクロン (μm) 以下、例えば $1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ の間の厚さを有してよい。一態様においては、銅層16の厚さは、例えば、1、2、又は $3\mu\text{m}$ のように薄く、5、6、7、8、9、又は $10\mu\text{m}$ のように厚くてよく、或いは上記の値の任意の対の間で規定される任意の範囲内の厚さを有してよい。例えば、濡れ促進層20の厚さは、約 $2\mu\text{m} \sim 9\mu\text{m}$ の間；約 $2\mu\text{m} \sim 8\mu\text{m}$ の間；約 $2\mu\text{m} \sim 7\mu\text{m}$ の間；約 $2\mu\text{m} \sim 6\mu\text{m}$ の間；約 $2\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ の間；約 $3\mu\text{m} \sim 9\mu\text{m}$ の間；約 $3\mu\text{m} \sim 8\mu\text{m}$ の間；約 $3\mu\text{m} \sim 7\mu\text{m}$ の間；約 $3\mu\text{m} \sim 6\mu\text{m}$ の間；又は約 $3\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ の間；であってよい。

【0052】

[0067]バリヤ層18をリードフレーム14上に形成する方法と同様に、濡れ促進層20は、例えば電解メッキ又は無電解メッキプロセスによってバリヤ層18上に析出させることができ、また、リードフレーム及び/又はバリヤ層全体の上に連続的又は一面に析出さ

10

20

30

40

50

せることもでき、或いはリードフレーム及び／又はバリア層の表面のダイパッド領域及び／又は他の選択された領域のみの上に析出させることができる。

【 0 0 5 3 】

[0068] 図 1 A 及び 1 B に戻って、上記に開示したタイプの鉛フリーの亜鉛系はんだ組成物は、本実装配置において、チップ 1 2 をリードフレーム 1 4 に接続させるために用いるはんだ層 2 2 のために有利に用いることができる。はんだ層 2 2 において用いるための他の好適な亜鉛系はんだ組成物は、上記の本明細書中に包含した米国特許出願 1 3 / 5 8 6 , 0 7 4 において開示されている。

【 0 0 5 4 】

[0069] 本発明者らは、液体の亜鉛系はんだを銅リードフレームに直接適用することの欠点は、ダイ接続プロセス中に亜鉛系はんだが銅リードフレームの表面を均一に濡らすが、液体の流動可能な亜鉛系はんだの上昇した液相温度（通常は、亜鉛系はんだに関しては 3 3 0 より高い）によって、比較的脆性で、亜鉛系はんだを固化させることによって Cu / Zn 金属間層又は銅リードフレームと亜鉛系はんだの間の界面が形成される際に通常は現れる銅 / 亜鉛 (Cu / Zn) 金属間化合物が形成されることを見出した。金属間層は、液体の亜鉛系はんだを銅リードフレームに直接適用する場合には比較的厚い可能性はある。

【 0 0 5 5 】

[0070] 更に、例えば実装配置の製造後であって、電子実装配置を約 1 5 0 より高い温度のような高温に曝露する用途において使用中においては、更なる Cu / Zn 金属間化合物が形成される可能性があり、このようにして Cu / Zn 金属間層又は界面の厚さが時間経過と共に増加する可能性がある。多くの電子実装構成において、特に例えば 2 5 mm² より大きいチップ - リードフレーム接続を有する「大型フレーム」用途においては、Cu / Zn 金属間層の厚さは望ましくない厚さを有する可能性があり、或いは使用中に最終的に望ましくない厚さに増加する可能性があり、これによって潜在的にチップとリードフレームの間の接続が比較的脆性の金属間層を横切って欠落するダイクラックの事象が引き起こされる。更に、亜鉛系はんだの比較的高い弾性率は、上記の接続に少ししか応力緩和を与えない傾向がある。

【 0 0 5 6 】

[0071] 更に、亜鉛系はんだは、上記で議論したように下層のリードフレームを酸化から保護するために与えられるニッケルのような金属バリア層上を僅かしか濡らさない傾向がある。

【 0 0 5 7 】

[0072] しかしながら、ここに開示する本実装配置 1 0 において与えられている濡れ促進層 2 0 は比較的薄く、下記において議論する理由のために濡れを誘発させる犠牲層とみなすことができる。例えば、銅又は銅合金から形成される場合には、濡れ促進層 2 0 は、まず曝露された銅層又は表面を与えて、ダイ接続プロセス中に流動適用することによって亜鉛系はんだの均一な濡れを促進し、更に亜鉛系はんだ中の亜鉛と実質的に完全に反応して、図 1 A 及び 1 B に示されるように、バリア層 1 8 とはんだ層 2 2 の間に薄い特定目的の Cu / Zn 金属間層 2 4 又は界面を形成する。特定目的の Cu / Zn 金属間層 2 4 は、銅濡れ促進層 2 0 中に当初に存在する銅の実質的に全部が消費されることによって形成され、これにより比較的薄く、ダイ接続プロセスにおけるはんだ流動中に銅濡れ促進層 2 0 中の銅の実質的に全部がはんだ層 2 2 中の亜鉛と結合して金属間層 2 4 を形成するという事実のために電子実装配置の使用中に増加する可能性を有しない Cu / Zn 金属間層 2 4 が形成される。また、特定目的の Cu / Zn 金属間層 2 4 は十分に薄くて、かかる層内の亀裂破損の可能性が大きく減少し、これにより実装構造体 1 0 のために好ましい耐久性がもたらされる。

【 0 0 5 8 】

[0073] 特定目的の Cu / Zn 金属間層 2 4 は、3 μm ~ 1 0 μm の間のような 1 0 ミクロン (μm) 以下の厚さを有してよい。一態様においては、銅層 1 6 の厚さは、例え

10

20

30

40

50

ば、3、4、又は5 μm のように薄く、5、6、7、8、9、又は10 μm のように厚くてよく、或いは上記の値の任意の対の間で規定される任意の範囲内の厚さを有してよい。例えば、銅層16の厚さは、約4 μm ～約9 μm の間；約4 μm ～約8 μm の間；約4 μm ～約7 μm の間；約4 μm ～約6 μm の間；約4 μm ～約5 μm の間；約5 μm ～約9 μm の間；約5 μm ～約8 μm の間；約5 μm ～約7 μm の間；又は約5 μm ～約6 μm の間；であってよい。

【0059】

[0074]本発明を好ましいデザインを有するものとして記載したが、本発明は発明の精神及び範囲内で更に修正することができる。したがって、本出願は、その一般原理を用いる本発明の任意の変更、使用、又は適応をカバーすると意図される。更に、本出願は、本発明が属する技術における公知又は慣習的な手順に包含され、特許請求の範囲の限界内に包含される本発明からのかかる逸脱をカバーすると意図される。

10

【実施例】

【0060】

[0075]以下の非限定的な実施例は本発明の種々の特性及び特徴を示すものであり、それに対する限定と解釈すべきではない。

実施例1：

はんだ組成物の製造及び分析：

I. 試料の製造：

[0076]本実施例においては、下表6にしたがって、種々の量の亜鉛(Zn)、アルミニウム(Al)、ゲルマニウム(Ge)、ガリウム(Ga)、及びマグネシウム(Mg)を含む複数のはんだ合金試料を調製した。それぞれの試料は、材料を410の温度に加熱して熔融体を形成することによって調製した。次に、それぞれの熔融体を、窒素雰囲気中で成形して直径1インチのピレットを形成した。

20

【0061】

【表 6】

表 6

試料	額面量 (重量%)					分析量 (重量%)				
	Zn	Al	Ge	Ga	Mg	Zn	Al	Ge	Ga	Mg
1	残り	6	5	0.5	0.25	残り	5.90	5.00	0.52	0.20
2	残り	6	5	1	0.25	残り	5.90	5.00	1.00	0.22
3	残り	6	5	0.75	0.25	残り	5.90	5.00	0.77	0.22
4	残り	6	5	0.25	0.25	残り	5.90	5.00	0.26	0.24
5	残り	6	5	0.05	0.25	残り	5.90	5.10	0.05	0.23
6	残り	6	5	0.5	0.5	残り	5.90	5.00	0.53	0.48
7	残り	6	5	0.5	0.38	残り	6.00	5.10	0.52	0.37
8	残り	6	5	0.5	0.12	残り	5.90	6.00	0.51	0.12
9	残り	6	5	0.5	0.05	残り	5.90	5.00	0.52	0.05
10	残り	6	5	1	1	残り	5.90	4.90	1.00	1.00
11	残り	6	5	0.05	0.05	残り	6.00	5.10	0.06	0.05
12	残り	6	8	0.5	0.25	残り	6.00	8.10	0.52	0.23
13	残り	6	2	0.5	0.25	残り	6.00	2.10	0.53	0.24
14	残り	4.5	0	1	1	残り	4.50	0.00	1.00	1.10
15	残り	4.5	5	1	1	残り	4.50	5.10	1.00	1.10
16	残り	4	2	3	1	残り	4.00	2.10	2.60	1.10
17	残り	7	3	0	3	残り	6.90	2.90	0.00	2.90
18	残り	5.8	5.1	3	0	残り	5.70	5.30	3.10	0.00

10

20

【0062】

I I . 押し出し :

[0077]はんだピレットを、200～300 及び10, 342～13, 790キロパスカル(1500～2000ポンド/平方インチ(psi))においてダイを用いて押し出して、約0.762mm(0.030インチ)の直径を有するはんだ線を形成した。次に、はんだ線を、51mm(2インチ)の直径の内側ハブ、及び102mm(4インチ)の直径を有する2つの外側フランジを有するスプール上に巻回した。

30

【0063】

[0078]押し出しの結果を下表7に示す。「合格」と印された試料は、2以上の片に破断することなく、成功裏に線に押し出されて、スプール上に巻付けられた。「不合格」と印された試料は、非常に脆性であったので巻き付け線に形成することができなかった。

【0064】

【表 7】

表 7

試料	押出し
1	合格
2	合格
3	合格
4	合格
5	合格
6	合格
7	合格
8	合格
9	合格
10	不合格
11	合格
12	合格
13	合格
14	合格
15	不合格
16	不合格
17	不合格
18	不合格

10

20

【 0 0 6 5 】

I I I . 溶融特性 :

[0079]Perkin Elmer DSC7装置を用いる示差走査熱量測定(DSC)によって、試料はんだ線の溶融特性を求めた。この装置を用いて固相線温度及び液相線温度を測定した。融点範囲は、液相線温度と固相線温度の間の差として算出した。試料はんだ線の溶融特性を下表 8 に示す。

30

【 0 0 6 6 】

【表 8】

表 8

試料	固相線温度 (°C)	液相線温度 (°C)	融点範囲 (°C)
1	352.5	366.3	13.8
2	346.1	365.9	19.8
3	347.9	366.7	18.8
4	351.8	368.6	16.8
5	353.9	369.3	15.4
6	349.1	372.2	23.1
7	349.9	370.3	20.4
8	354.3	362.4	8.1
9	354.7	361.7	7.0
10	364.7	375.4	10.7
11	355.8	363.5	7.7
12	353.8	361.6	7.8
13	370.3	377.4	7.1
14	332.8	368.8	36.0
15	363.2	381.5	18.3
16	351.7	370.3	18.6
17	343.5	365.4	21.9
18	339.4	353.9	14.5

10

20

【0067】

I V . 機械特性 :

【0080】試料はんだ線の伸びは、「金属材料の引張試験に関する標準的な試験方法」と題された A S T M - E 8 にしたがって Instron 4465 装置を室温で運転することによって評価した。

30

【0068】

【0081】試料はんだ線の延性は、曲げ大角破損率（曲げ B R - H A ）試験を室温で行うことによって求めた。図 3 に、曲げ B R - H A 延性試験のための実験構成を示す。示されているように、スプール 1 1 0 は、平行なフランジ 1 1 2、内側ハブ 1 1 4、及びスロット 1 1 6 を含む。内側ハブ 1 1 4 は平行なフランジ 1 1 2 の間に位置して、その間に空間を形成している。内側ハブ 1 1 4 は 5 1 mm の直径を有し、フランジ 1 1 2 は 1 0 2 mm の直径を有する。内側ハブ 1 1 4 内にスロット 1 1 6 が形成されている。線 1 1 8 の一端をスロット 1 1 6 中に挿入し、線 1 1 8 を内側ハブ 1 1 4 上に巻回する。図 3 に示されているように、孔 1 1 6 内の線 1 1 8 の端部は、内側ハブ 1 1 4 内に巻回される線 1 1 8 と角度 A を形成しており、角度 A は 9 0 ° より大きい。試験は、それぞれの線 1 1 8 が成功裏に曲がって、破断することなく空のスプール 1 1 0 のハブ 1 1 4 の周りに一回巻回されるかどうかを評価する。それぞれの試料に関して、曲げ B R - H A 延性試験の 1 0 回の実験を行った。

40

【0069】

【0082】試料はんだ線の機械特性を下表 9 に示す。曲げ B R - H A 延性試験に関しては、「合格」と印された試料は、1 0 回の実験の少なくとも 7 回の間に破断することなく成功裏に曲がって巻回され、一方、「不合格」と印された試料は、1 0 回の実験の少なくとも 4 回の間に破断した。

50

【 0 0 7 0 】

【表 9】

表 9

試料	伸び (%)	曲げ BR-HA 延性
1	24.5	合格
2	6.9	不合格
3	27.6	不合格
4	35.4	合格
5	52.2	合格
6	15.9	不合格
7	14.9	合格
8	20.2	合格
9	63.4	合格
10	N/A	不合格
11	46.9	合格
12	25.8	合格
13	53.9	合格
14	14.3	不合格
15	N/A	不合格
16	N/A	不合格
17	N/A	不合格
18	N/A	不合格

10

20

【 0 0 7 1 】

V . 濡れ性 :

30

[0083] 試料はんだ線の濡れ性は、95体積%の窒素及び5体積%の水素を含むフォーミングガスを用いて、ASM-SD890Aダイボンドを410で運転することによって求めた。はんだ線を高温の銅リードフレームに供給して、はんだ線を溶融させて、リードフレーム上にドットを形成した。

【 0 0 7 2 】

[0084] 「ドットサイズ」を評価するために、それぞれのドットの寸法を1~5のスケールで測定した。ここで、1は小さいドット(即ち低い濡れ性)を表し、5は大きなドット(即ち高い濡れ性)を表す。

【 0 0 7 3 】

[0085] 「濡れパターン」を評価するために、それぞれのドットをプレス下に配置して約100グラムの荷重をかけた。それぞれのプレスしたドットの寸法を1~5のスケールで測定した。ここで、1は小さい展開(即ち低い濡れ性)を表し、5は大きな展開(即ち高い濡れ性)を表す。

40

【 0 0 7 4 】

[0086] 試料はんだ線の濡れ性を下表10に示す。

【 0 0 7 5 】

【表 10】

表 10

試料	濡れパターン	ドットサイズ
1	5	5
2	3	5
3	2	4
4	2	3
5	1	3
6	1	1
7	2	1
8	4	1
9	3	3
10	4	N/A
11	4	3
12	3	3
13	3	3
14	4	1
15	N/A	N/A
16	N/A	N/A
17	N/A	N/A
18	N/A	N/A

10

20

【0076】

V I . 分析 :

[0087] 試料 1 は最も良好な総合的な性能 - 良好な押出性 (表 7)、伸び及び延性などの良好な機械特性 (表 9)、並びに良好な濡れ性 (表 10) - を示した。

30

【0077】

[0088] 高いレベルのマグネシウムは、試料 1 と比べて濡れ性を向上させることなく、押出性及び延性に悪影響を与えることが示された。試料 1 は 0.25 重量% のマグネシウムを含んでいた。1 重量% 以上のマグネシウムを含んでいた試料 10 及び 15 ~ 17 は、非常に脆性であったので押出線を形成することができなかった (表 7)。0.5 重量% 以上のマグネシウムを含んでいた試料 6 及び 14 は、成功裏に押出された (表 7) が、曲げ B R - H A 延性試験は不合格であった (表 9)。試料 6、10、及び 14 ~ 17 のいずれも、試料 1 と比べて向上した濡れ性を示さなかった (表 10)。

【0078】

[0089] 低いレベルのマグネシウムも、試料 1 と比べて濡れ性を向上させなかった。ここでも、試料 1 は 0.25 重量% のマグネシウムを含んでいた。0.12 重量% 以下のマグネシウムを含んでいた試料 8、9、及び 11 は、試料 1 よりも小さい濡れ性を示した (表 10)。

40

【0079】

[0090] ガリウムの高いレベルは、試料 1 と比べて濡れ性を向上させることなく押出性及び延性に悪影響を与えることが示された。試料 1 は 0.5 重量% のガリウムを含んでいた。1 重量% 以上のガリウムを含んでいた試料 10、15、16、及び 18 は、非常に脆性であったので押出線を形成することができなかった (表 7)。これも 1 重量% 以上のガリウムを含んでいた試料 2 及び 14 は、成功裏に押出された (表 7) が、曲げ B R - H A 延性試験は不合格であった (表 9)。試料 2、10、14 ~ 16、及び 18 のいずれも、試

50

料 1 と比べて向上した濡れ性を示さなかった (表 10)。

【0080】

[0091]低いレベルのガリウムも、試料 1 と比べて濡れ性を向上させなかった。ここでも、試料 1 は 0.5 重量%のガリウムを含んでいた。0.05 重量%のガリウムを含んでいた試料 5 及び 11 は、試料 1 よりも小さい濡れ性を示した (表 10)。

【0081】

[0092]ゲルマニウムの高いレベル及び低いレベルも、試料 1 と比べて濡れ性を向上させなかった。試料 1 は 5 重量%のゲルマニウムを含んでいた。それぞれ 8、2、及び 0 重量%のゲルマニウムを含んでいた試料 12、13、及び 14 は、試料 1 よりも小さい濡れ性を示した (表 10)。

10

【0082】

実施例 2 :

リードフレーム構造体の製造 :

[0093]本実施例においては、本発明によるリードフレーム構造体を製造した。純銅リードフレームを入手し、無電解メッキプロセスを用いて純ニッケルを 6 μm の厚さまでメッキした。

【0083】

[0094]銅の相対的に薄い層を、無電解メッキプロセスによってニッケル層の上に析出させた。

[0095]図 4 は、厚さ 2 μm の銅層を有する第 1 のリードフレーム構造体の SEM 断面画像であり、図 5 は、厚さ 8 μm の銅層を有する第 2 のリードフレーム構造体の SEM 断面画像である。それぞれのリードフレーム構造体は、銅リードフレーム 200、ニッケルメッキ 202、及び銅フラッシュ又は銅層 204 を含む。

20

【0084】

実施例 3 :

はんだの濡れ性の検討 :

[0096]亜鉛系はんだ組成物をその液相線温度よりも高い温度に加熱し、ASM 890 ダイボンドを用いて図 4 及び 5 のリードフレーム上を濡らした。結果をそれぞれ図 6 及び 7 の画像において示す。図 6 及び 7 において示されるように、亜鉛系はんだはリードフレームの銅層を横切って均一に濡らし、2 μm (図 6) 及び 8 μm (図 7) の銅層を有するリードフレームの両方の上を広く被覆した。

30

【0085】

[0097]比較例においては、同じ亜鉛系はんだ組成物で、ニッケルバリヤ層を含んでいるが、上層の銅層を含んでいない対照リードフレーム上を濡らした。図 8 において示されるように、はんだの濡れは均一でなく、大きな面積の濡らしていないはんだが、一定体積のはんだを表すはんだボールと一緒に観察され、これははんだの流動中に主はんだ領域から分離し始めた。

【0086】

実施例 4 :

Cu/Zn 金属間層の分析 :

[0098]図 9 及び 11 は、リードフレーム上に亜鉛系はんだを流動させて固化させた後の、それぞれ図 6 及び 7 のリードフレームから撮った SEM 断面画像である。図 10 及び 12 は、材料のリードフレームの断面全体にわたって種々の深さで撮った X 線ラインスキャン元素分析結果である。

40

【0087】

[0099]図 9 及び 10 を参照すると、リードフレーム構造体は、2 μm の銅層を有するリードフレームに関して、銅リードフレーム 300、ニッケル層 302、銅層 304、銅/亜鉛金属間層 306、及び亜鉛系はんだ 308 を含み、層中の銅の実質的に全部が亜鉛系はんだからの亜鉛と反応して約 2 μm の厚さを有する Cu/Zn 金属間層を形成しており、層中の銅は未反応の純銅としては実質的に残留していなかった。図 10 を参照すると、

50

純ニッケルの別個の層、及びCu/Zn金属間層が形成されたことが分かる。

【0088】

[00100]図11及び12を参照すると、8μmの銅層を有するリードフレームに関して、銅層中の約4μmの深さまでの銅が亜鉛系はんだからの亜鉛と反応して、約4μmの厚さを有するCu/Zn金属間層を形成しており、元の銅層の純銅の約4μmが純粋で未反応の状態のままであった。図12を参照すると、純ニッケル及び純銅の別個の層、並びにCu/Zn金属間層が形成されたことが分かる。

【0089】

[00101]本発明の範囲から逸脱することなく、議論した代表的な態様に対して種々の修正及び付加を行うことができる。例えば、上記に記載の態様は特定の特徴に関するものであるが、本発明の範囲はまた、記載されている特徴の全部は含んでいない複数の特徴及び態様の異なる組合せを有する態様も包含する。したがって、本発明の範囲は、特許請求の範囲及びその全ての等価物の範囲内に含まれる全てのかかる代替、修正、及び変更を包含すると意図される。

10

【図1A】

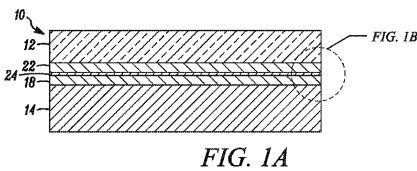


FIG. 1A

【図2B】

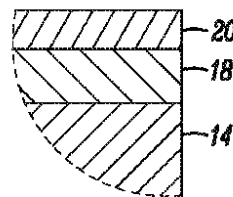


FIG. 2B

【図1B】

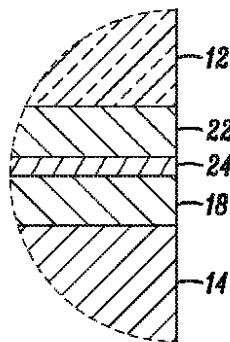


FIG. 1B

【図3】

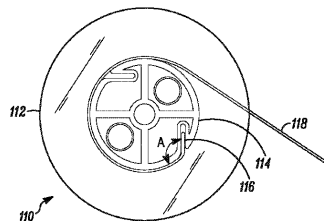


FIG. 3

【図2A】

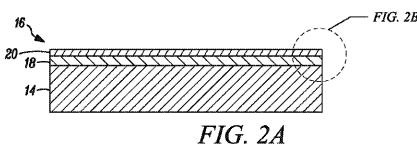


FIG. 2A

【 図 4 】

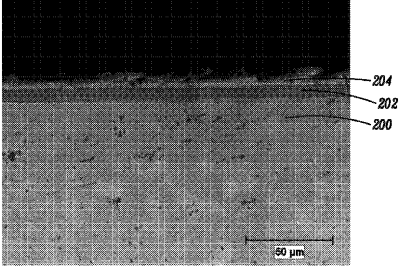


FIG. 4

【 図 5 】

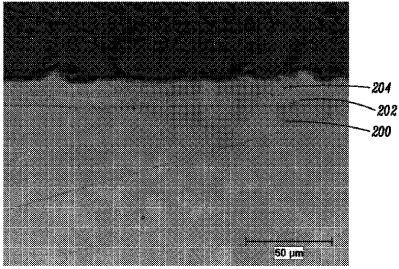


FIG. 5

【 図 6 】

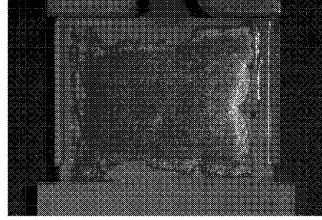


FIG. 6

【 図 7 】

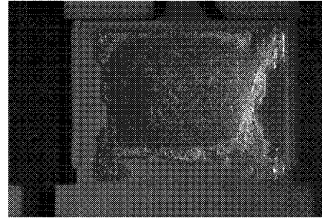


FIG. 7

【 図 8 】

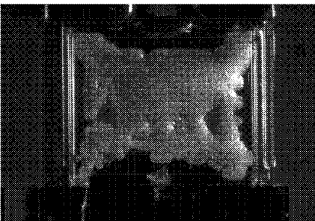


FIG. 8

【 図 9 】

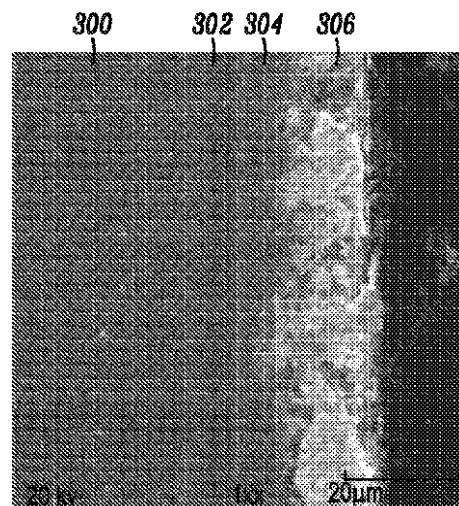


FIG. 9

【 図 1 0 】

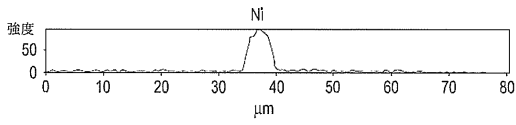


図 1 0 A

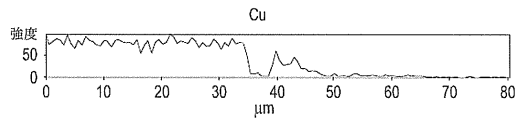


図 1 0 B

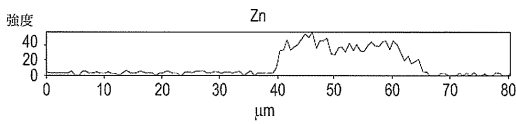


図 1 0 C

【 図 1 1 】

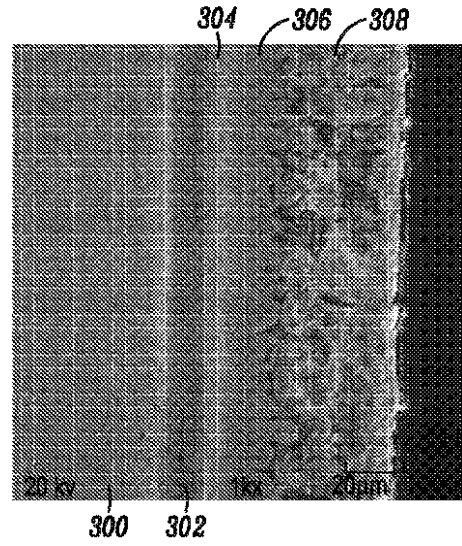


FIG. 11

【 図 1 2 】

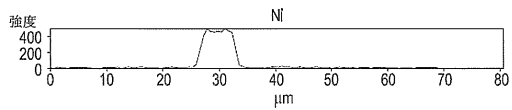


図 1 2 A

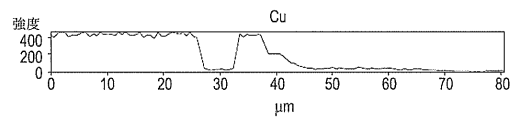


図 1 2 B

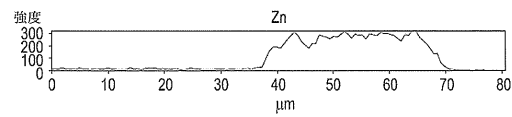


図 1 2 C

【手続補正書】

【提出日】平成28年8月9日(2016.8.9)

【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】

約77～約93重量%の亜鉛；

約3～約15重量%のアルミニウム；

約3～約7重量%のゲルマニウム；

約0.25～約0.75重量%のガリウム；及び

約0.125～約0.375重量%のマグネシウム；

を含むはんだ組成物。

【請求項2】

約0.001～約2.5重量%のネオジムを含む、請求項1に記載のはんだ組成物。

【請求項3】

はんだ組成物がマグネシウムよりも多いガリウムを含む、請求項1に記載のはんだ組成物。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0089

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0089】

[00101]本発明の範囲から逸脱することなく、議論した代表的な態様に対して種々の修正及び付加を行うことができる。例えば、上記に記載の態様は特定の特徴に関するものであるが、本発明の範囲はまた、記載されている特徴の全部は含んでいない複数の特徴及び態様の異なる組合せを有する態様も包含する。したがって、本発明の範囲は、特許請求の範囲及びその全ての等価物の範囲内に含まれる全てのかかる代替、修正、及び変更を包含すると意図される。

本発明の具体的態様は以下のとおりである。

[1]約77～約93重量%の亜鉛；約3～約15重量%のアルミニウム；約3～約7重量%のゲルマニウム；約0.25～約0.75重量%のガリウム；及び約0.125～約0.375重量%のマグネシウム；を含むはんだ組成物。[2]約0.275～約0.725重量%のガリウムを含む、[1]に記載のはんだ組成物。[3]約0.15～約0.35重量%のマグネシウムを含む、[1]に記載のはんだ組成物。[4]約6重量%のアルミニウム；及び約5重量%のゲルマニウム；を含む、[1]に記載のはんだ組成物。[5]

約 0.001 ~ 約 2.5 重量%のネオジムを含む、[1]に記載のはんだ組成物。

[6]

亜鉛、アルミニウム、ゲルマニウム、ガリウム、及びマグネシウムから構成される、[1]に記載のはんだ組成物。

[7]

88.25 重量%の亜鉛；

6 重量%のアルミニウム；

5 重量%のゲルマニウム；

0.5 重量%のガリウム；及び

0.25 重量%のマグネシウム；

から構成される、[1]に記載のはんだ組成物。

[8]

はんだ組成物がマグネシウムよりも多いガリウムを含む、[1]に記載のはんだ組成物。



[9]

[1]に記載のはんだ組成物を含むはんだ線。

[10]

はんだ線が約 1 ミリメートル未満の直径を有する、[1]に記載のはんだ線。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2014/067913
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B23K 35/28(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B23K 35/28; B23K 35/24; C22C 13/00; B23K 35/26; C22C 18/04; B22D 18/00; B23K 35/14; H01L 23/495		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: solder, zinc, aluminum, germanium, gallium, magnesium, lead free		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2013-0045131 A1 (LI et al.) 21 February 2013 See paragraphs [0014], [0016], [0023]-[0028]; and table 3; and figures 3-4.	1-4,6-10
Y		5
Y	WO 2007-050571 A2 (INDIUM CORPORATION OF AMERICA) 03 May 2007 See page 12, line 22 - page 13, line 3; claim 6; and figure 1.	5
A	US 2012-0313230 A1 (MENGEL et al.) 13 December 2012 See paragraphs [0016]-[0018]; and figure 16.	1-10
A	EP 1531024 A1 (NIPPON METAL INDUSTRY CO., LTD.) 18 May 2005 See paragraphs [0012]-[0015]; and figure 1.	1-10
A	US 5698160 A (CHEN et al.) 16 December 1997 See column 2, lines 46-65; and figure 2.	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but 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 "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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 13 March 2015 (13.03.2015)		Date of mailing of the international search report 13 March 2015 (13.03.2015)
Name and mailing address of the ISA/KR  International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. ++82 42 472 7140		Authorized officer HWANG, Chan Yoon Telephone No. +82-42-481-3347 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2014/067913

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2013-0045131 A1	21/02/2013	CN 103586596 A	19/02/2014
		CN 104169041 A	26/11/2014
		KR 10-2014-0050728 A	29/04/2014
		TW 201313376 A	01/04/2013
		WO 2013-025990 A2	21/02/2013
		WO 2013-025990 A3	25/04/2013
WO 2007-050571 A2	03/05/2007	US 2007-0092396 A1	26/04/2007
		US 7749340 B2	06/07/2010
		WO 2007-050571 A3	30/08/2007
US 2012-0313230 A1	13/12/2012	CN 102814596 A	12/12/2012
		DE 102012104948 A1	13/12/2012
EP 1531024 A1	18/05/2005	AT 382448 T	15/01/2008
		AU 2002-368187 A1	11/03/2004
		CA 2466949 A1	04/03/2004
		CN 1307022 C	28/03/2007
		CN 1610599 A	27/04/2005
		CN 1610599 C	28/03/2007
		DE 60224456 T2	02/01/2009
		EP 1531024 A4	26/04/2006
		EP 1531024 B1	02/01/2008
		JP 2004-082134 A	18/03/2004
		KR 10-0540846 B1	10/01/2006
		KR 10-2004-0036680 A	30/04/2004
		TW 255750 B	01/06/2006
		US 2004-0156741 A1	12/08/2004
		US 2006-0210420 A1	21/09/2006
		US 7175805 B2	13/02/2007
		US 7179417 B2	20/02/2007
WO 2004-018145 A1	04/03/2004		
US 05698160 A	16/12/1997	EP 0704272 A1	03/04/1996
		EP 0704272 B1	09/01/2002
		JP 03533017 B2	31/05/2004
		JP 08-118067 A	14/05/1996

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(74) 代理人 100120754

弁理士 松田 豊治

(74) 代理人 100196597

弁理士 横田 晃一

(72) 発明者 リー, ジャンシン

アメリカ合衆国ニュージャージー州 07962-2245, モーリスタウン, コロンビア・ロード 101, ピー・オー・ボックス 2245, ハネウエル・インターナショナル・インコーポレーテッド, パテント・サーヴィシズ エム/エス エイピー/2ピー

(72) 発明者 スティール, デヴィッド・イー.

アメリカ合衆国ニュージャージー州 07962-2245, モーリスタウン, コロンビア・ロード 101, ピー・オー・ボックス 2245, ハネウエル・インターナショナル・インコーポレーテッド, パテント・サーヴィシズ エム/エス エイピー/2ピー

(72) 発明者 タウンセンド, リチャード・ジー.

アメリカ合衆国ニュージャージー州 07962-2245, モーリスタウン, コロンビア・ロード 101, ピー・オー・ボックス 2245, ハネウエル・インターナショナル・インコーポレーテッド, パテント・サーヴィシズ エム/エス エイピー/2ピー

(72) 発明者 オルボー, ケヴィン・ビー.

アメリカ合衆国ニュージャージー州 07962-2245, モーリスタウン, コロンビア・ロード 101, ピー・オー・ボックス 2245, ハネウエル・インターナショナル・インコーポレーテッド, パテント・サーヴィシズ エム/エス エイピー/2ピー

(72) 発明者 ウー, シャオダン

アメリカ合衆国ニュージャージー州 07962-2245, モーリスタウン, コロンビア・ロード 101, ピー・オー・ボックス 2245, ハネウエル・インターナショナル・インコーポレーテッド, パテント・サーヴィシズ エム/エス エイピー/2ピー