



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 696 28 587 T2** 2004.04.29

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 878 265 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **696 28 587.8**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP96/02138**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **96 925 127.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 97/028923**

(86) PCT-Anmeldetag: **29.07.1996**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **14.08.1997**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **18.11.1998**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **04.06.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **29.04.2004**

(51) Int Cl.7: **B23K 35/22**

**B23K 35/26, B23K 35/363, H05K 3/34**

(30) Unionspriorität:

**2354796                      09.02.1996                      JP**

(73) Patentinhaber:

**Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., Kadoma,  
Osaka, JP**

(74) Vertreter:

**JUNG HML, 80799 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FR, GB, SE**

(72) Erfinder:

**YAMAGUCHI, Atsushi, Moriguchi-shi, Osaka 570,  
JP; FUKUSHIMA, Tetsuo, Katano-shi, Osaka 576,  
JP; SUETSUGU, Kenichiro, Nishinomiya-shi,  
Hyogo 662, JP; FURUSAWA, Akio, Katano-shi,  
Osaka 56, JP**

(54) Bezeichnung: **LOT, LÖTPASTE UND LÖTVERFAHREN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

## Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Lötmedium, eine Lötmediumpaste und ein Lötverfahren, welches beim Löten einer elektronischen Schaltplatte verwendet wird.

## Stand der Technik

[0002] In den letzten Jahren sind die Miniaturisierung von elektronischen Bauteilen und ein hochdichter Aufbau dieser Teile schnell bei der Technologie zum Aufbau elektronischer Bauteile zu elektronischen Schaltungen fortgeschritten. Als Ergebnis entstand eine schnelle und steigende Nachfrage nach einem Lötmedium, um eine hochentwickelte Bindung und dergleichen von einem elektronischen Bauteil mit engem Abstand und ausreichender Stärke zu ermöglichen. Zusätzlich, da die Bedenken bezüglich Umweltverträglichkeit zunehmen, konnte eine Bewegung hin zu vollzogenen gesetzlichen Bestimmungen für die Entsorgung von Industrieabfällen wie beispielsweise elektronische Schaltplatten (Platinen) beobachtet werden.

[0003] Im folgenden wird ein Beispiel für ein herkömmliches Lötmaterial unter Bezugnahme auf die Zeichnungen beschrieben. **Fig. 3** zeigt eine Mikrostruktur einer herkömmlichen Lötlegierung und die Mikrostruktur an der Bindungsgrenzfläche zwischen dem herkömmlichen Lötmaterial und einer Kupferanschlussfläche. In **Fig. 3** bezeichnet die Zahl **1** eine  $\alpha$ -feste Lösung (Mischkristall) mit einer Sn-reichen Phase. Die Zahl **2** bezeichnet eine  $\beta$ -feste Lösung (Mischkristall) mit einer Pb-reichen Phase. Die Zahl **3** bezeichnet eine intermetallische Verbindung der Zusammensetzung  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . Die Zahl **4** bezeichnet eine andere intermetallische Verbindung der Zusammensetzung  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . Die Zahl **5** bezeichnet einen Kupferboden.

[0004] Das oben gezeigte herkömmliche Lötmedium wird als eutektische Legierung von Sn und Pb verwendet, welche aus 63 Gew.-% Sn und 37 Gew.-% Pb zusammengesetzt ist und deren eutektischer Punkt  $183^\circ\text{C}$  ist. Zusätzlich hat die Legierung eine Mikrostruktur, worin die  $\alpha$ -feste Lösung **1** und die  $\beta$ -feste Lösung **2** in dem lamellaren Zustand sind. Darüber hinaus wurden die intermetallischen Verbindungen **4** und **5** auf der Lötmedium/Kupferboden Bindungsgrenzfläche ausgebildet.

[0005] In den letzten Jahren wurden vom Standpunkt des Umweltschutzes in der Welt rapide Fortschritte gemacht, um die Verwendung von Blei zu regulieren, welches eine giftige Substanz enthalten in dem Lötmaterial (Sn-Pb-Legierung) ist. Das herkömmliche Lötmaterial hat das Problem, dass gewaltige Freisetzungen der giftigen Substanz Blei auftreten, wenn der Abfall einer gedruckten Schaltplatte mit Lötstellen aus herkömmlichem Lötmaterial saurem Regen ausgesetzt wird, und diese Toxizität von Blei verursacht nachteilige Auswirkungen auf den menschlichen Körper wie Neuropathien und dergleichen. Das herkömmliche Lötmaterial hat auch noch das andere Problem, dass, weil es in seiner Legierung eine lamellare Struktur hat, sich die Mikrostrukturen verdicken, wenn sie hohen Umgebungstemperaturen ausgesetzt werden und ein Gleiten an der mikrostrukturellen Grenzfläche des Lötmediums beim Anlegen einer Kraft an das Lötmedium auftritt, wodurch daran eine Bruchentwicklung verursacht wird. Darüber hinaus hat das herkömmliche Lötmaterial ein weiteres Problem, dass beim Löten und unter hoher Umgebungstemperatur doppelschichtige harte und brüchige intermetallische Verbindungen auf der Lötmedium/Kupferboden Bindungsgrenzfläche wachsen werden, welche die Bruchentwicklung an der Bindungsgrenzfläche induzieren.

## Offenbarung der Erfindung

[0006] Die Erfindung ist in den Ansprüchen definiert.

[0007] Ein Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung ist auf die Bereitstellung eines Lötmediums gerichtet, welches die Bildung von intermetallischen Verbindungen an der Lötmedium/Kupferboden Bindungsgrenzfläche unterdrückt und eine vortreffliche Hochtemperaturresistenz aufweist.

[0008] Ein weiterer Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung betrifft die Bereitstellung einer Lötmediumpaste unter Verwendung dieses Lötmediums und ein Lötverfahren, welches diese Lötmediumpaste verwendet.

[0009] Die Lötmediumpaste gemäß der vorliegenden Erfindung kann aus einem Pulver des oben bezeichneten Lötmediums und einem Flussmittel zusammengesetzt sein.

[0010] Hierbei ist das Flussmittel aus wenigstens einem Harz, einem Aktivator, einem thixotropen Mittel und einem Lösungsmittel zusammengesetzt.

## Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0011] **Fig. 1** ist ein Diagramm, welches ein Aufschmelzprofil eines Beispiels gemäß der vorliegenden Erfindung zeigt.

[0012] **Fig. 2** ist eine Darstellung, welche eine Mikrostruktur einer Lötlegierung eines Beispiels gemäß der

vorliegenden Erfindung zeigt.

[0013] **Fig. 3** ist eine Darstellung, welche die Mikrostruktur der herkömmlichen Lötlegierung und die Mikrostruktur an der Lötmitte/Kupferboden Bindungsgrenzfläche zeigt.

#### Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

[0014] Das bleifreie Lötmitte gemäß der vorliegenden Erfindung, dessen wesentlicher Bestandteil Sn ist, enthält weiterhin 2,0 bis 3,5 Gew.-% Ag, 5 bis 18 Gew.-% Bi, 0,1–0,7 Cu und optional 0,1–1,5% In.

[0015] Durch eine Zugabe von Ag ist es möglich, ein Lötmitte mit einer feinen Mikrostruktur zu erhalten, welches eine hervorragende Hitzeresistenz hat, wie eine Resistenz gegen thermische Versprödung. Wenn der Gehalt an Ag unter 2,0 Gew.-% liegt, wird ein ausreichender steigernder Effekt bezüglich Hitzeresistenz nicht erhalten. Wenn ferner der Gehalt an Ag über 3,5 Gew.-% liegt, zeigt die resultierende Legierung eine sprunghafte Erhöhung ihres Schmelzpunktes. Damit eine Legierung als Lötmittepaste einen bevorzugten Schmelzpunkt von 220°C oder weniger haben kann, sollte die Obergrenze an Ag enthalten in der Legierung 3,5 Gew.-% sein. Somit ist ein Ag Gehalt von 2,0 bis 3,5 Gew.-% geeignet.

[0016] Darüber hinaus ist es möglich durch eine Zugabe von Bi den Schmelzpunkt des erhaltenen Lötmitte zu senken, wobei dabei die Benetzbarkeit gesteigert wird. Wenn der Gehalt an Bi unter 5 Gew.-% liegt, ist es unmöglich, die oben beschriebene Wirkung zufriedenstellend zu erhalten. Wenn ferner der Gehalt an Bi über 18 Gew.-% liegt, ist es unmöglich für die erhaltene Legierung eine zufriedenstellende Lötstellenfestigkeit zu erhalten. Daher ist der bevorzugte Gehalt an Bi 5 bis 18 Gew.-%.

[0017] Eine Zugabe von Cu unterdrückt die Bildung von intermetallischen Verbindungen an der Lötmitte/Kupferboden Bindungsgrenzfläche, wodurch die Festigkeit an der Bindungsgrenzfläche erhöht wird. Ein Cu Gehalt unter 0,1 Gew.-% erzeugt keinen derartigen Effekt für eine Legierung. Wenn ferner der Gehalt über 0,7 Gew.-% liegt, wird die erhaltene Legierung hart und brüchig. Folglich ist ein Gehalt an Cu von 0,1 bis 0,7 Gew.-% bevorzugt.

[0018] Das Lötmitte gemäß der vorliegenden Erfindung umfasst optional 0,1 bis 1,5 Gew.-% In.

[0019] Die Anwesenheit von In erhöht die Expansion und die Hitzeresistenz, wie beispielsweise Resistenz gegen thermische Versprödung einer Legierung. Ein Gehalt an In unter 0,1 Gew.-% erzeugt keinen derartigen Effekt für eine Legierung. Wenn ferner der Gehalt über 1,5 Gew.-% liegt, besitzt die erhaltene Legierung beeinträchtigte mechanische Festigkeit. Demgemäß ist ein bevorzugter Gehalt an In 0,1 bis 1,5 Gew.-%.

[0020] Die Lötmittepaste gemäß der vorliegenden Erfindung kann durch eine Zugabe so um eine Paste zu machen, eines Flussmitte zu einem Pulver des oben genannten Lötmitte zubereitet werden. Das Flussmitte ist im wesentlichen aus ca. 30 bis 70 Gew.-% fester Stoffe zusammengesetzt, wie beispielsweise Harz zur Verleihung von Fließvermögen und Viskosität für die Paste, eine geringe Menge eines Aktivators, ein thixotropes Mitte zur Bewahrung der Form und einem Viskositätsverbesserungsmittel, welches hinzugefügt wird, wenn ein Grund es erfordert, und ungefähr 70 bis 30 Gew.-% eines Lösungsmittels.

[0021] Das Flussmitte, welches in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist nicht auf ein spezielles beschränkt. Wenn die Aufschmelzatmosfera Luft oder Stickstoff ist, sind die Flussmitte des RA Typs mit einer relativ hohen Aktivität und die Flussmitte des RMA Typs mit einer relativ niedrigen Aktivität, welche keine Spülung erfordern, beide geeignet.

[0022] Es ist bevorzugt, Flussmitte des RMA Typs zu verwenden, wenn Luft die Aufschmelzatmosfera ist.

[0023] Das Lötverfahren gemäß der vorliegenden Erfindung nach einer Aufschmelzlöttechnik, welches die oben genannte Lötmittepaste verwendet, ist dadurch gekennzeichnet, dass unmittelbar nach einem Durchtritt von einem Lötobjekt mit der Lötmittepaste durch einen Bereich eines Aufschmelzofens, welcher eine Spitzentemperatur aufweist, es mit einer Abkühlrate von 10°C/Sekunde oder mehr abgekühlt wird.

[0024] Die vorliegende Erfindung schmilzt das Lötmitte bei einer Spitzentemperatur von 240 bis 250°C eines Aufschmelzofens. Und beim Verfestigen des geschmolzenen Lötmitte unterdrückt das oben erwähnte schnelle Abkühlen die Bildung von intermetallischen Verbindungen wie beispielsweise  $Ag_3Sn$ ,  $Cu_3Sn$ ,  $Cu_6Sn_5$  und dergleichen und pulverisiert und dispergiert  $Ag_3Sn$ , wobei die mechanische Festigkeit und die Hitzeresistenz an der Lötung erhöht wird.

[0025] Im folgenden wird die vorliegende Erfindung mittels der Beispiele beschrieben.

[0026] Tabelle 1 listet die Zusammensetzungen der Lötmitte gemäß den Beispielen **1** bis **3** und Vergleichsbeispiele **1** und **2** auf sowie die Charakteristiken dieser Lötmitte. Beispiel **1** ist nicht Teil der Erfindung.

Tabelle 1

	Lötmittelezusammensetzung (Gew.-%)							Schmelz- punkt (°C)	Benetz- barkeit (%)	Bindungs- stärke (kgf)	Thermische Schock- resistenz
	Sn	Ag	Bi	Cu	In	Zn	Pb				
Beispiel 1*	Rest	3,5	6					210-216	88,9	1,0	gut
Beispiel 2	Rest	3	10	0,5	1			197-207	88,9	1,2	gut
Beispiel 3	Rest	3	10	0,5	1			187-201	89,1	1,3	
Vergleichs- beispiel 1	Rest	3,5						221	84	1,3	gut
Vergleichs- beispiel 2	Rest						37	183	89,8	1,0	schlecht

\* Nicht Gegenstand dieser Erfindung

[0027] Die Schmelzpunkte wurden durch thermische Analyse der jeweiligen Lötmitte bestimmt.

[0028] Zur Abschätzung der Benetzbarkeit, Bindungsstärke und vom thermischen Schocktest der Lötmitte wurden verschiedene Lötmittepasten durch Mischung jeweils der Pulver der jeweiligen Lötmitte (jeweilige

durchschnittliche Partikelgröße: ungefähr 30 bis 40 um) mit dem unter genannten Flussmittel mit einem Gewichtsverhältnis von 9 : 1 zubereitet. Hierbei wurde ein Flussmittel des RMA Typs zur Verwendung bei Luftaufschmelzung eingesetzt, welches die Zusammensetzung hat, welche in Tabelle 2 gezeigt wird.

Tabelle 2

<b>Lösungsmittel</b>	<b>Diethylenglykol-2-ethylhexylether</b>	<b>40 Gew.-%</b>
<b>Harz</b>	<b>Gummiharz</b>	<b>55 Gew.-%</b>
<b>Aktivator</b>	<b>Diphenylguanidinhydrobromid</b>	<b>1 Gew.-%</b>
<b>Thixotropes Mittel</b>	<b>Rizinusöl</b>	<b>4 Gew.-%</b>

[0029] Die Benetzbarkeit wurde wie folgt bestimmt. Zuerst wurde eine bestimmte Menge von der jeweiligen oben genannten Lötmittelpaste auf eine Kupferplatte gedruckt. Mit einer Annahme, dass die so auf die Kupferplatte gedruckte Lötmittelpaste eine reale sphärische Ausgestaltung hat, wird der Durchmesser der Kugel nach D. Next definiert, nach der Erhitzung der Kupferplatte auf 240°C, und die Lötmittelpaste wird über die Kupferplatte versprengt, wenn sie benetzt wird. Die Höhe der Lötmittelpaste, welche während dieses Prozesses gemessen wird, wird als H definiert.

[0030] Die Benetzbarkeit der Lötmittelpaste wird dargestellt durch  $100 \times (D - H)/D$  (%); je höher der Wert, desto besser die Benetzbarkeit.

[0031] Die Bindungsstärke wurde wie folgt bestimmt. Nach dem Drucken jeweils einer der Lötmittelpasten auf eine Baugruppe wurde ein elektronisches Teil QFP (quad flat package) mit einem terminalen Anschlussabstand von 0,5 mm an dem Bauteil unter Verwendung einer Plazierungseinrichtung befestigt, um das QFP an dem Bauteil mittels dessen Durchführung durch einen Aufschmelzofen anzubringen, der das Aufschmelzprofil wie in Fig. 1 gezeigt aufweist. Das QFP und das Bauteil wurden in dem Aufschmelzofen auf 160°C vorgewärmt und unmittelbar nach deren Durchleitung durch einen Bereich, der eine Spitzentemperatur von 240°C aufweist, werden sie mit einer Abkühlrate von 15 °C/Sekunde unter Verwendung eines Gebläses abgekühlt. Der terminale Anschluss des QFP, der auf diesem Weg an das Bauteil angebracht wurde, wurde hakenartig ausgeformt und auf einen Winkel von 45° zu dem Bauteil gezogen, um die Stärke des terminalen Anschlusses von dem Befestigungspunkt zwischen dem terminalen Anschluss und dem Bauteil bei der Zerlegung zu messen. Das Ergebnis repräsentiert die Bindungsstärke.

[0032] Thermische Schockresistenz wurde durch die Anwesenheit oder Abwesenheit von Brüchen an dem Befestigungspunkt nach der Wiederholung von 500 Zyklen dieser Operation abgeschätzt, welche jeweils die vorläufige Aufbewahrung eines Bauteils, an das in der oben beschriebenen Weise ein elektronisches Teil angebracht worden ist, für 30 Minuten bei -40°C, gefolgt von einer Aufbewahrung für 5 Minuten bei Raumtemperatur und für 30 Minuten bei 80°C umfassen.

[0033] Wie es aus Tabelle 1 offensichtlich ist, hat das Lötmittels gemäß der vorliegenden Erfindung einen Schmelzpunkt von 220°C oder weniger, der für die Aufschmelzlöttechnik geeignet ist und dadurch erlaubt es das Löten bei einer Temperatur, welche elektronische Teile nicht beschädigt. Zudem zeigt die Lötmittelpaste, welche das Lötmittels gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet, zufriedenstellende Benetzbarkeit zum metallischen Kupfer und eliminiert die Schwächung der Bindungsstärke aufgrund schlechter Benetzbarkeit. Ferner ist der Befestigungspunkt erzeugt mit der Aufschmelzlöttechnik unter Verwendung dieser Lötmittelpaste zufriedenstellend stark und offenbart vortreffliche Hitzeresistenz, so wie beispielsweise keine Bruchentwicklung durch den thermischen Schocktest, bei dem kalt-heiß Aufbewahrungszyklen wiederholt werden.

[0034] Fig. 2 zeigt die Mikrostruktur der Lötlegierung gemäß der vorliegenden Erfindung bei einer ca. 1.000-fachen Vergrößerung. Die Zahl 6 bezeichnet eine intermetallische Verbindung  $Ag_3Sn$ , welche eine Ablagerung in der Legierung ist. Wie im Vergleich mit der Fig. 3 offensichtlich wird, zeigt die intermetallische Verbindung in Fig. 2 eine feine Verteilung. Dies ergibt einen Befestigungspunkt, der weniger geneigt ist, sich mit der Zeit zu verändern und hervorragende Hitzeresistenz offenbart, wie beispielsweise Resistenz gegen thermische Versprödung unter einer hohen Umgebungstemperatur. Um eine solche Mikrostruktur der pulverisierten Legierung zu erhalten, ist es bevorzugt beim Verfestigen des Lötmittels dieses mit einer Abkühlrate von 10 °C/Sekunde oder mehr abzukühlen. Abkühlraten, welche geringer als diese sind, lassen die Bildung von intermetallischen Verbindungen zu, welche es unmöglich machen, eine feine Legierungsmikrostruktur zu erhalten.

Die vorgenannten Abkühlbedingungen können durch Luftkühlung unter Verwendung eines Gebläses erhalten werden.

[0035] Wie oben diskutiert, kann gemäß der vorliegenden Erfindung ein Lötmedium erhalten werden, welches frei von der giftigen Substanz Blei ist und hervorragend in Bezug auf mechanische Festigkeit und Hitzeresistenz ist.

[0036] Zudem ist die Lötmittelpaste gemäß der vorliegenden Erfindung für die Aufschmelzlöttechnik geeignet, wodurch ein hochdichtes Anbringen eines elektronischen Teils erleichtert wird.

### Patentansprüche

1. Lötmedium bestehend aus 2,0 bis 3,5 Gew.-% Ag, 5 bis 18 Gew.-% Bi, 0,1 bis 0,7 Gew.-% Cu und gegebenenfalls 0,1 bis 1,5 Gew.-% In und abgesehen von Verunreinigungen SN als Rest.

2. Lötmittelpaste, umfassend ein Flußmittel, zusammengesetzt aus wenigstens einem Harz, einem Aktivator, einem thixotropen Mittel und einem Lösungsmittel, zusammen mit einem Lötmittelpulver, worin das Lötmedium wie in Anspruch 1 definiert ist.

3. Lötmedium oder Lötmittelpaste nach Anspruch 1 oder 2, das kein Blei enthält.

4. Lötmedium oder Lötmittelpaste nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit einem Schmelzpunkt von 220°C oder weniger.

5. Lötverfahren mittels einer Aufschmelzlötungstechnik unter Verwendung der Lötmittelpaste nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß direkt nach Durchgang eines Lötobjekts mit der Lötmittelpaste durch eine Fläche, welche eine Peaktemperatur in einem Schmelzofen zeigt, dieses mit einer Abkühlrate von 10°C/sek. oder mehr abgekühlt wird.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

FIG. 1

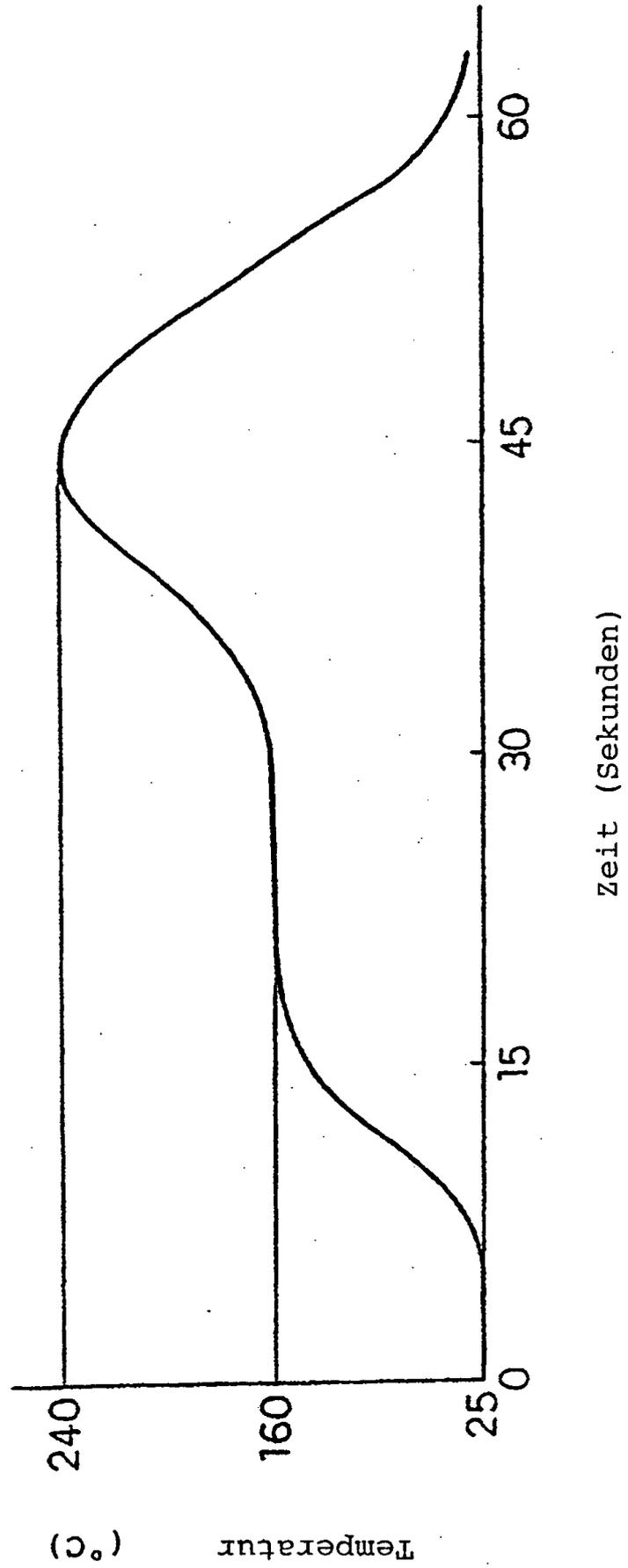


FIG. 2

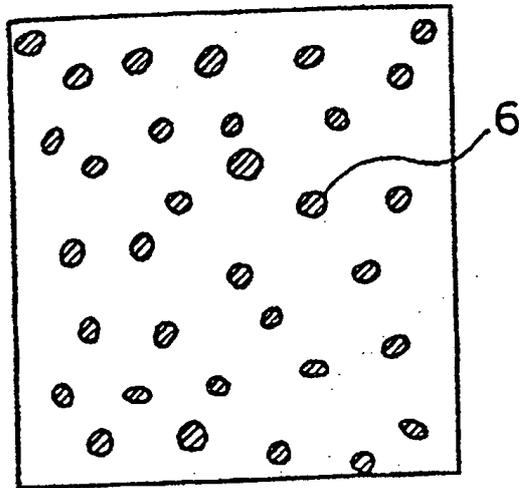


FIG. 3

