[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B23K 35/26 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480029058.3

[45] 授权公告日 2009 年 7 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 100509257C

[22] 申请日 2004.10.6
[21] 申请号 200480029058.3
[30] 优先权
[32] 2003.10.7 [33] JP [31] 347950/2003
[86] 国际申请 PCT/JP2004/014724 2004.10.6
[87] 国际公布 WO2005/035180 日 2005.4.21
[85] 进入国家阶段日期 2006.4.5
[73] 专利权人 千住金属工业株式会社
地址 日本东京都
[72] 发明人 相马大辅 六本木贵弘 冈田弘史 川又大海
[56] 参考文献
JP11 - 77366A 1999.3.23
JP2000 - 254793A 2000.9.19
CN1205260A 1999.1.20
CN1439480A 2003.9.3
CN1198117A 1998.11.4
审查员 杨 勇
[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司
代理人 朱 丹

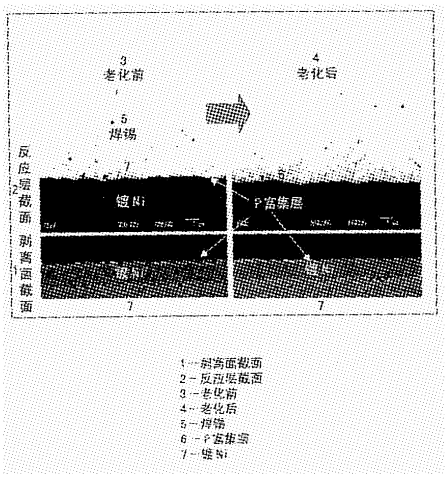
权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 2 页

[54] 发明名称

一种无铅焊球用于生产焊锡凸起的用途以及焊锡凸起

[57] 摘要

本发明关于一种 Sn - Ag - Cu 系无铅焊球，其在 BGA 和 CSP 的电极形成焊料凸起时，表面没有变成黄色(变黄)，并且润湿性也优异，在焊锡接合部也未见空隙的发生，由 Ag：1.0 ~ 4.0 质量%；Cu：0.05 ~ 2.0 质量%；P：0.0005 ~ 0.005 质量%；剩余部由 Sn 组成，具体来说，对直径为 0.04 ~ 0.5mm 的微小焊球有效。



1、一种无铅焊球用于生产焊锡凸起的用途，其中所述焊球由具有如下组成的焊料合金制成：Ag：1.0～4.0 质量%；Cu：0.05～2.0 质量%；P：0.0005～0.005 质量%；剩余部为 Sn，所述焊球的粒径为 0.04～0.5mm。

2、根据权利要求 1 记载的无铅焊球的用途，其特征在于，在所述焊料合金组成中，Ag 为 1.0～3.5 质量%。

3、根据权利要求 1 或 2 记载的焊球的用途，其特征在于，在所述焊料合金组成中，Cu 为 0.05～0.75 质量%。

4、一种焊锡凸起，其特征在于，由权利要求 1-3 任何一项记载的焊球形成。

一种无铅焊球用于生产焊锡凸起的用途以及焊锡凸起

技术领域

本发明涉及一种不含铅的焊球，其使用于诸如 BGA（Ball Grid Array）和 CSP（Chip Size Package）的表面装配元件的凸起（bump）形成。

背景技术

以前的电子元件，以具有长导线的轴元件为主流，但是随着电子设备的小型化，因为电子元件的装载点数减少，所以出现了单列直插式组件（SIP）和双列直插式组件（DIP）和四列直插式扁平组件（QFP）等这样被多功能化了的电子元件。这些 SIP 和 DIP 和 QFP 分别在自身的 1 侧面、两侧面、或自身的四侧面，设置有短导线，与轴元件的情况比较，装配性被改善，但是，在电子元件的本身两侧面和四侧面设置的导线数和最小导线间距离有限度。

最近，大多采用在电子元件的自身的里面设置电极的电子元件。这是因为电子元件的自身里面，比自身的两侧面和四侧面面积宽阔，所以导线的设置数与 SIP 和 DIP 相比明显的多，仅此就可形成多功能。所谓如此的电子元件，是在自身的里面设置有电极的 BGA 组件。

BGA 组件代表性的是在顶面安装半导体集成电路（IC），在里面配置了一系列的电极列的电路板。在各电极上接合被称为焊料凸起的焊锡的圆块。BGA 组件，是例如通过与各焊料凸起对应的导电性焊盘接触，如此而置于印制电路板之上，接着加热使焊料凸起熔化，而被焊接于焊盘。各焊料凸起形成微小焊锡接合部，由此将 BGA 组件机械且电地互相连接于焊盘配线板。使用焊料凸起，有大量的均一的焊锡接合部能够同时形成全部 BGA 组件的电极这样的优点。

BGA 组件有非常多的尺寸和结构。BGA 组件与电路板上的集成电路芯片为大体相同程度的平面尺寸时，其叫作 CSP（chip scale package）。BAG

组件含大量的IC芯片时，其叫作MCM（multichip module多片组件）。

为了在如此的BGA上形成焊料凸起，有各种方法，一般的方法是采用焊球的方法。因为焊球为固定量，而且是易于供给于电路板上的适当位置的球状，所以在BGA的凸起处形成中是最佳的形状。

目前使用于现有的BGA的凸起处形成用的焊球，为Pb和Sn的合金。因为该Pb-Sn合金的焊锡为Pb-63%Sn的共晶组成，不但熔点为183℃这样的不会使电子元件热损伤的适当温度，而且对于BGA的电极和印刷电路板的焊盘的润湿性优异，所以有着焊接不良少这样的优异特长。

然而，近年来，被指出有铅公害的Pb-Sn的焊球的使用成为问题。即由Pb-Sn焊锡焊接的电子设备故障老化时被废弃处理。该电子设备，被废弃时其一部分被再利用，也就是再循环。例如，外壳的塑料和框架的金属，还有电子设备的贵金属通常被回收。但是，附着了焊锡的印刷电路板被粉碎填埋处理。因此，若酸雨接触到此被填埋处理的印刷电路板，则焊锡包含Pb-Sn焊锡这样的Pb成分时，焊锡中的该Pb成分溶出，其混入到地下水。若人或者生物长年累月饮用这些含Pb成分的地下水，则Pb在体内被积蓄引起所说的铅中毒。

因此最近以来，为了避免由于使用含铅焊锡而导致的这些环境·健康问题，在电子工业领域中，完全不含铅，所谓“无铅焊锡”正在被正在被使用。

无铅焊锡的最具代表性的，是以Sn作为主成分的Sn-Ag系、Sn-Cu系、Sn-Bi系、Sn-Zn系，和在这些之中另外适度添加了Ag、Cu、Zn、In、Ni、Cr、Fe、Co、Ge、P、Ga等。

作为这些无铅焊锡有各种的系，不过各有利弊，根据用途而分别使用。

在Sn-Ag系添加了Cu的无铅焊锡，本发明申请人已经作为日本专利第3,027,441号获得专利。因为在该组成中，Sn-3Ag-0.5Cu焊接性、接合强度、耐热疲劳性等的特性均优异，所以现在被使用于很多的电子设备的焊接，并且也被作为用于形成BGA的凸起的焊球使用。

目前将Sn-Ag-Cu系无铅焊锡作为焊球时，在焊球的表面有凹凸生成，此凹凸在焊球装载时，阻碍光滑的滚动，成为在装载装置的供给不良的原因。因此，为了去除Sn-Ag-Cu系无铅焊锡的表面的凹凸，在特开

2002-57177 号公报中开示了一种，从 Ge、Ni、P、Mn、Au、Pd、Pt、S、Bi、Sb、In 中选择一种以上，将其以 0.006～0.1 质量%添加到 Sn-Ag-Cu 系的无铅焊球。

上述公报所开示的焊球，因为在表面没有凹凸，所以能够起到对焊球的供给不造成障碍这样的效果。该焊球还具有接合强度高这样的特长。根据上述公报的记载，Ge 对于耐氧化性进一步提高有效，还有 Ni、P、Mn、Au、Pd、Pt、S、In 有提高熔点低下和接合强度的效果，而且还有 Sb 有使强度提高的效果。

发明内容

那么在 BGA 中，通过装载装置将焊球装载于 BGA 上，不过是在装载装置中通过用吸附夹具吸附焊球，使此吸附夹具在 BGA 上的规定的位置移动，然后通过释放焊球装载于 BGA 的电极。将装载了焊球的 BGA 电路板用软熔（reflow）炉加热，熔化焊球，形成焊料凸起。

因为在 BGA 中即使一处焊球未被装载，昂贵的 BGA 组件也会全部不良，所以如上述这样在用软熔炉加热而形成焊料凸起后，要以图像识别装置检测其底面，以确认焊料凸起的有无。图像识别装置，由于是从焊料凸起表面由反射光判断，所以若焊球的表面变为黄色（以下，称为变黄），则反射率降低，使用图像识别装置的焊料凸起的有无的判断会产生错误。就是说，在以软熔炉加热时的焊料凸起表面的变黄不为优选。

另外根据一直以来的知识认为，由于加热的变黄也是金属的劣化的指标。从这一点出发，变黄不为优选。

特开 2002-57177 号公报开示的焊球，因为表面的凹凸被改善，所以易于供给到 BGA，具有焊接后的接合强度提高这样的效果。然而在这种焊球中，要求焊接性，即对于 BGA 的电极和印刷电路板的焊盘所需的润湿性进一步改善。

另外，如此的焊球，在大一点的焊球，例如直径比 0.5mm 大的焊球中具有高接合强度。这是由于焊锡自身的接合强度强。然而，特别是若此焊球直径为 0.5mm 以下，则接合强度变弱。

此外在长期的使用后，可见一部分的凸起处剥离，这也被要求改善。

于是，本发明的目的在于，提出一种即使直径小接合强度也优异，不出现变黄，并且发挥长期的接合可靠性的焊球。

本发明者们为了开发这种特性改善的的焊球，反复进行各种研究的结果是得出如下结论，完成了本发明。

（1）直径小的焊球接合强度变弱的原因，是因为在焊锡和电子元件的电极间有空隙发生时，对于焊锡接合部空隙所占的比率大。

就是说，焊接时，在焊锡接合部发生的空隙，不论焊接部的大小，因为是大致相同的大小，所以焊接部大的空隙占据的比率就小，在空隙以外的部分的接合部能够保持充分强度。然而，在焊接部小的地方空隙的占据的比率变大，因为实际上焊锡和电极接合的面积变小，所以焊锡接合强度变弱。

（2）本发明者们进一步对 Sn-Ag-Cu-P 系无铅焊锡的润湿性和空隙进行了研究，判明了对于润湿性和空隙 P 有很大的影响。即，在 Sn-Ag-Cu-P 系无铅焊锡中，若 P 的添加量过多，则破坏焊接性，从而使空隙发生。

然而，P 对于变黄防止有效，在 Sn-Ag-Cu-P 系无铅焊球中不能完全去除 P。

于是，本发明者们在这样的焊球中，发现了不会对润湿性和空隙发生造成影响，而且对变黄防止有效的这种 P 的添加量。

（3）作为焊锡的性能最被重视的是接合可靠性。由于来自接合界面的凸起处剥离立刻会带来导通问题，所以比焊锡强度更受重视。在 P 的上述的范围内的微量添加中，进一步发现了出人意料地还有提高接合部的长期可靠性的效果。

即，本发明是一种无铅焊球，其特征在于，由如下组成：Ag：1.0～4.0 质量%；Cu：0.05～2.0 质量%；P：0.0005～0.005 质量%；剩余部为 Sn。

根据本发明，上述的无铅焊球在凸起处形成后表面未变成黄色，另外即使粒径小也能够确保接合强度，并且能够发挥长期接合可靠性。

附图说明

图 1 是没有 P 添加时，在镀金电路板上形成焊料凸起时的老化的前后的界面的截面的金属组织照片，和剥离面的截面的金属组织照片。

图 2 是有 P 添加时，在镀金电路板上形成焊料凸起时的老化的前后的界面的截面的金属组织照片，和剥离面的截面的金属组织照片。

图 3 是没有 P 添加时，在镀 Cu-OSP（Organic Surface Preflux: organic solderability preservative）电路板上形成焊料凸起时的老化的前后的界面的截面的金属组织照片，和剥离面的截面的金属组织照片。

图 4 是有 P 添加时，在预喷助焊剂（Preflux）电路板上形成焊料凸起时的老化的前后的界面的截面的金属组织照片，和剥离面的截面的金属组织照片。

具体实施方式

这里，在本发明中，若说明按上述这样规定焊球的合金成分的理由则如下所述。还有，在本说明书中，表示焊锡合金组成的“%”，除非特别限定，均为“质量%”。

本发明的无铅焊球，若 Ag 的添加量比 1.0%少，则因为液相线温度变高，所以必然使焊接温度升高，对于 BGA 有可能有热影响。另外，Ag 是对于焊接性有效的元素，若 Ag 的添加量比 1.0%少，则焊接性恶化而成为问题发生的原因。然而，若 Ag 的添加量超过 4.0%，则 AgSn 化合物的粗大化显著，有损接合可靠性，另一方面，由于液相线温度的上升，焊接温度变高。优选为 Ag：1.0～3.5%。

Cu 在 Sn-Ag 系合金中，是对熔点下降和焊锡的强度提高有效的元素，若其添加量比 0.05%少，则这些效果无法实现。然而，若 Cu 的添加量变得比 2.0%多，则不但液相线温度变高，而且焊接温度也变高，使 SnCu 的金属间化合物大量析出而破坏焊接性。优选为 Cu：0.05～0.75%。

P 在 Sn 为主成分的焊锡合金中，不但对老化后的凸起处剥离防止有效，而且对于变黄防止也有效，但是若大量地添加则破坏润湿性，是使空隙发生的元素。在 Sn-Ag-Cu 系合金中，若 P 的添加量比 0.0005%少，则变黄防止的效果无法实现，另一方面，若超过 0.005%，则破坏焊接性，并

且将使空隙发生。因此，P：为 0.0005～0.005%。

本发明的无铅焊球，装载于 BGA 的电极由软熔炉加热熔化后，表面没有变黄，这是因为如前述，对 BGA 在焊料凸起形成后进行图像处理或外观确认时，没有错误发生。

另外本发明的无铅焊球，即使不熔化，在高温放置时也不会变黄。以在高温放置不会变黄，是因为无铅焊球的使用者在进行检查时，以在高温放置不变黄为条件，如果在高温放置不变黄，在熔化时也不变黄。

使用于 BGA 的焊球，以 0.5～0.76mm 为主流，但是在 CSP 和晶片中使用 0.04～0.5mm 这样的微小球的焊球。因为本发明的无铅焊球空隙的发生极少，所以在这样的微小球中，也能够保持接合强度。特别是在 0.04～0.5mm 这样的微小球的焊球中有可靠性提高的效果。

装配有 BGA 的电子设备，在使用时会被曝露于高温，例如有时被曝露于 100℃以上的温度，但是，通过使用本发明这种焊球形成凸起，凸起的剥离没有出现，另外通过如此 1 种的老化而使凸起处的接合力强化，在诸如严酷的使用环境下也能够确保接合可靠性。

本发明的这种焊球的制造方法未特别限制，可以通过适宜方法制造，例如，可以采用各种油中造球法、均一液滴喷雾法等而制造。

实施例 1

在本例中，调整具有表 1 所示各种成分的焊锡合金，进行如以下的各种特性评价，结果在表 1 集中表示。

首先，通过基于差示热分析的加热曲线，测定各焊锡合金的液相线温度和固相线温度。在表中，S.T.表示固相线温度，L.T.表示液相线温度。

其次，通过油中造球法制作直径 0.5mm 的焊球后，在大气中于 125℃放置 12 小时，之后通过目视观察在球表面的变黄状态。焊球的表面完全未变黄的为良，少许变黄的为可，变黄剧烈的为劣，从而评价耐变黄性。

使用上述的焊球，在氧浓度 100ppm 以下的氮气氛下，以峰值温度 240℃，在焊锡的液相线温度以上保持时间 40 秒的软熔（reflow）条件，在 BGA 的电极形成凸起处后，使用东芝制的 X 射线检测装置，观察焊料凸起中的空隙的发生的有无和大小。在焊接部的空隙所占面积的比例低于 10%为良，10～30%为可，超过 30%为劣。

由表 1 的结果可知，本发明的无铅焊球，没有变黄和空隙发生。

因此，本发明的无铅焊球，在 BGA 形成焊料凸起后，通过图像处理装置进行焊料凸起的检测时，因为没有错误，所以不但可进行精确的检测，另外焊接时的问题发生少，能够得到很强的接合强度。

[表 1]

	No.	组成				熔点（℃）		变黄	空隙发生
		Sn	Ag	Cu	P	S.T.	L.T.		
实施例	1	剩余部	1.0	1.0	0.001	217	235	良	良
	2	剩余部	2.0	0.3	0.003	217	223	良	良
	3	剩余部	3.0	0.5	0.003	217	220	良	良
	4	剩余部	3.0	2.0	0.005	217	284	良	可
	5	剩余部	3.5	0.05	0.004	221	221	良	可
	6	剩余部	3.5	0.75	0.0005	218	219	可	可
	7	剩余部	4.0	0.5	0.002	217	229	良	良
比较例	1	剩余部	3.0	0.5	—	217	220	劣	良
	2	剩余部	3.0	0.5	0.017	217	220	良	劣
	3	剩余部	3.5	—	—	221	221	劣	良

实施例 2

在本例中，焊锡接合部的接合可靠性，根据基于高温放置，即老化前后的拉拔（pull）强度测定的破坏形态而评价。

试验条件如下。

在本例中的焊锡合金成分，在 Sn-3.0Ag-0.5Cu 和 Sn-4.0Ag-0.5Cu 中添加 P 为 0～400ppm。用这种焊锡合金通过油中造球法制造直径 0.5mm 的焊球，将其装载于预先设置了焊盘的电路板，在氧浓度为 100ppm 以下的氮气氛下，以 240℃的峰值温度于液相线温度以上的温度保持 40 秒，通过使之熔化的软熔处理形成焊料凸起。这时的电路板分别采用镀金电路板和 Cu-OSP（Preflux）电路板。

在凸起处形成后，在大气气氛下于 150℃进行 200 小时老化。

在老化的前后，使用英国 Dege 公司制测定装置，以拉拔速度 300μm / sec，拉拔关闭压力 10PSi，拉拔保持时间 2 秒进行拉拔试验，剥离焊料凸起，求得剥离的比率，即界面剥离率，和达到历经拉拔保持时间 2 秒的

最大拉拔强度（50 点的平均值）。

表 2、表 3 所示的这些结果，表示在老化前后的拉拔强度测定中，从界面剥离了的焊料凸起的比率。即，显示出界面剥离率越小，接合界面的接合可靠性越高。括号内表示最大拉拔强度的平均值。

如表 2、表 3 所示，紧接软熔后的界面剥离率没有因 P 的有无而变化。在老化后可知，在镀金、预喷助焊剂两电路板中，没有 P 添加成分的一方界面剥离数的减少率大。

该效果是因为被添加于焊锡中的微量 P，使接合反应层的结构发生变化。

图 1 和图 2，是镀金电路板的底层的 Ni 和 Sn-3.0Ag-0.5Cu 焊锡的接合界面，经拉拔试验的剥离面的截面组织的显微镜组织照片，分别表示 P 添加（30ppm）的无、有的情况。还有，还一并表示其各自在老化前后的剥离面的截面金属组织照片。

图 3 和图 4，是预喷助焊剂电路板的底层的 Cu 和 Sn-3.0Ag-0.5Cu 焊锡的接合界面，经拉拔试验的剥离面的截面组织的显微镜组织照片，分别表示 P 添加（30ppm）的无、有的情况。还有，一并表示其各自在老化前后的剥离面的截面金属组织照片。

由这此结果可知，在老化前的反应层中，在两电路板中， P 添加的有无没有差异。基于此时的拉拔的剥离面，在镀金电路板中是 P 富集层（P-rich layer，添加 P 的情况）/ 反应层界面，在预喷助焊剂电路板中是 Cu / Cu_6Sn_5 界面。

老化后的拉拔剥离面，与没有镀金电路板的 P 添加时的 P 富集层 / 反应层界面相同，但是 P 添加成分，在反应层中（第 1 层 / 第 2 层界面）变化。在预喷助焊剂电路板中均是 Cu_3Sn / Cu_6Sn_5 界面，但在添加 P 成分的一方形成很薄的 Cu_6Sn_5 层。

如此可知，在镀金电路板中通过第 2 层的形成，在预喷助焊剂电路板中利用 Cu_6Sn_5 层的薄化效果，在长期使用和高温环境下也可以提高接合可靠性。

由添加 P 产生的接合可靠性的改善效果，是通过本发明初期发现的现象。另外该效果不被焊锡粒径左右。

[表2]

		拉拔强度界面剥离率（%）	
母材焊锡成分	P添加量（wt%）	软熔后	老化后
Sn-3.0Ag-0.5Cu	0	22（11.31N）	10（9.62N）
	0.001	18（11.27N）	0（9.21N）
	0.003	22（11.41N）	0（9.57N）
	0.005	24（11.71N）	0（9.82N）
	0.04	28（11.03N）	8（9.23N）
Sn-4.0Ag-0.5Cu	0	56（12.56N）	18（10.67N）
	0.001	54（12.33N）	0（10.91N）
	0.003	54（12.28N）	0（10.46N）
	0.005	52（12.68N）	0（10.49N）
	0.04	56（12.81N）	28（11.07N）

[表3]

		基于拉拔强度界面剥离率（%）	
母材焊锡成分	P添加量（wt%）	软熔后	老化后
Sn-3.0Ag-0.5Cu	0	90（10.35N）	22（8.21N）
	0.001	88（10.52N）	0（8.87N）
	0.003	88（10.78N）	0（8.83N）
	0.005	64（10.22N）	0（8.51N）
	0.04	74（10.94N）	24（8.22N）
Sn-4.0Ag-0.5Cu	0	64（11.58N）	24（9.33N）
	0.001	82（11.04N）	0（9.39N）
	0.003	68（11.67N）	0（9.86N）
	0.005	72（11.29N）	0（9.44N）
	0.04	80（11.65N）	32（9.91N）

产业上的利用的可能性

本发明的无铅焊球，即使熔化或曝露于高温表面也不会变黄。因此，采用本发明的无铅焊球，在BGA的电极形成焊料凸起后，在以图像处理装置进行凸起有无形成的检测时，因为没有错误而能够精确地检测。

还有，本发明的无铅焊球，因为对于BGA的电极和印刷电路板的焊

盘的润湿性优异，所以不但没有焊接问题的发生，而且空隙的发生也非常少，因而能够得到很强的接合强度。

本发明的无铅焊球，作为 BGA 的凸起处形成用能起到优异的效果，除了 BGA 和 CSP 之外，电极在更小的晶片形成凸起处时也能够使用。晶片凸起用的焊球，直径为 0.1mm 以下这样极其微小，因为接合面积也极微小，所以在焊接部有小的空隙发生，仅此就会对接合强度造成很大影响。

然而，因为本发明的无铅焊球几乎没有空隙的发生，所以在使用于晶片凸起形成时，能够得到高接合强度。

此外，根据本发明的这种无铅焊球，长期的使用或在高温环境下的使用时，也能够得到接合可靠性优异的焊料凸起。特别是，车载电路板和工业机械电路板大多由硅酮等的树脂进行涂覆，不过由于当时的老化，倒不如耐剥离性被显著改善这样的微量 P 添加的作用效果出人意料，据此本发明大大地有助于电子设备的可靠性的提高。

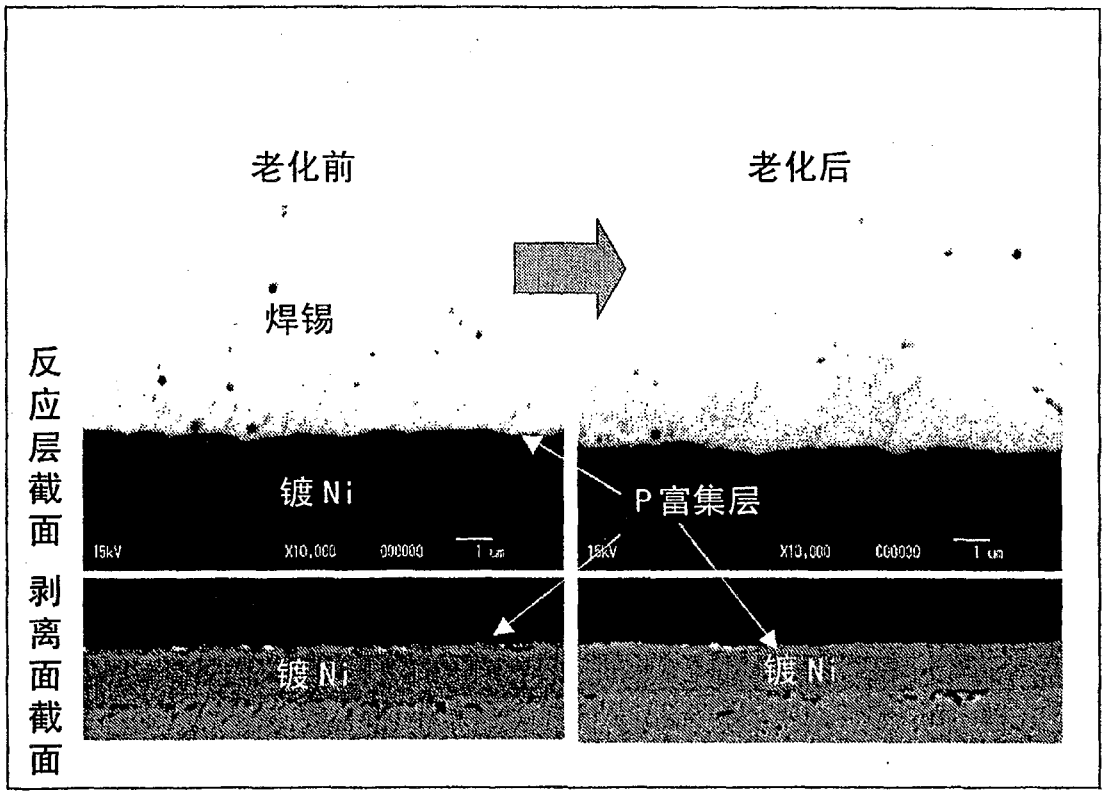

老化前
老化后
焊锡
反应层截面
剥离面截面
镀 Ni
P 富集层
镀 Ni
镀 Ni

图 1

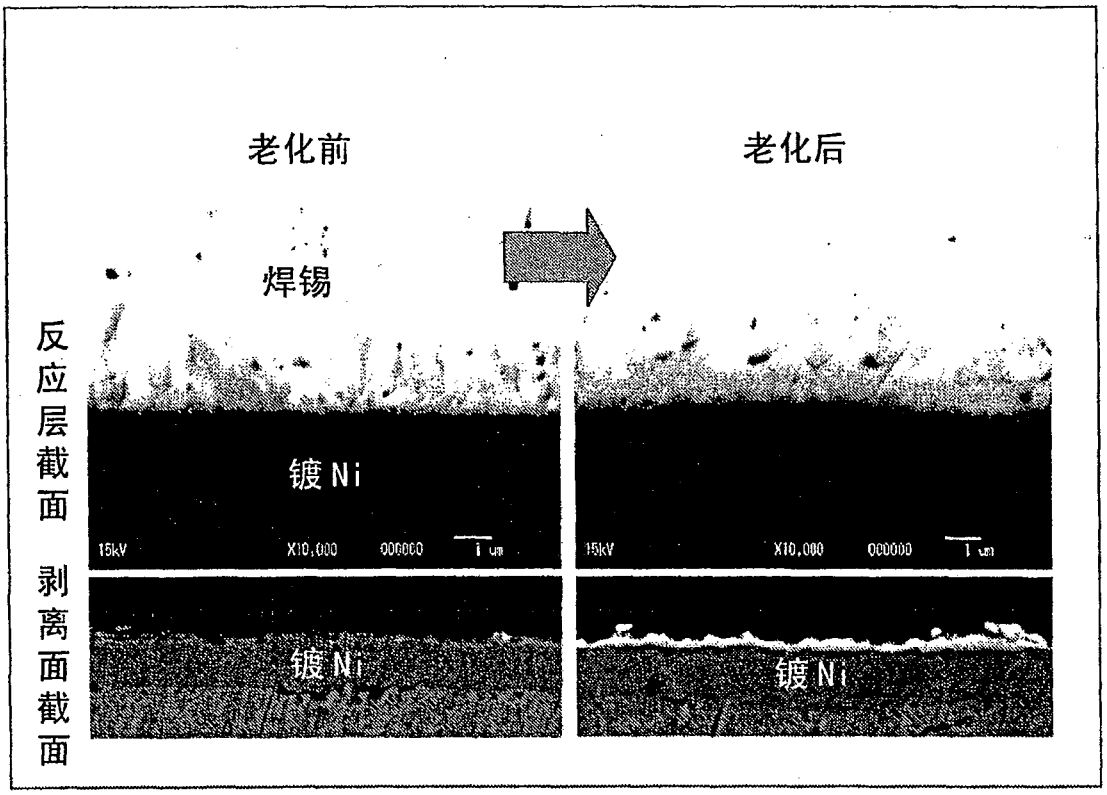

老化前
老化后
焊锡
反应层截面
剥离面截面
镀 Ni
镀 Ni
镀 Ni

图 2

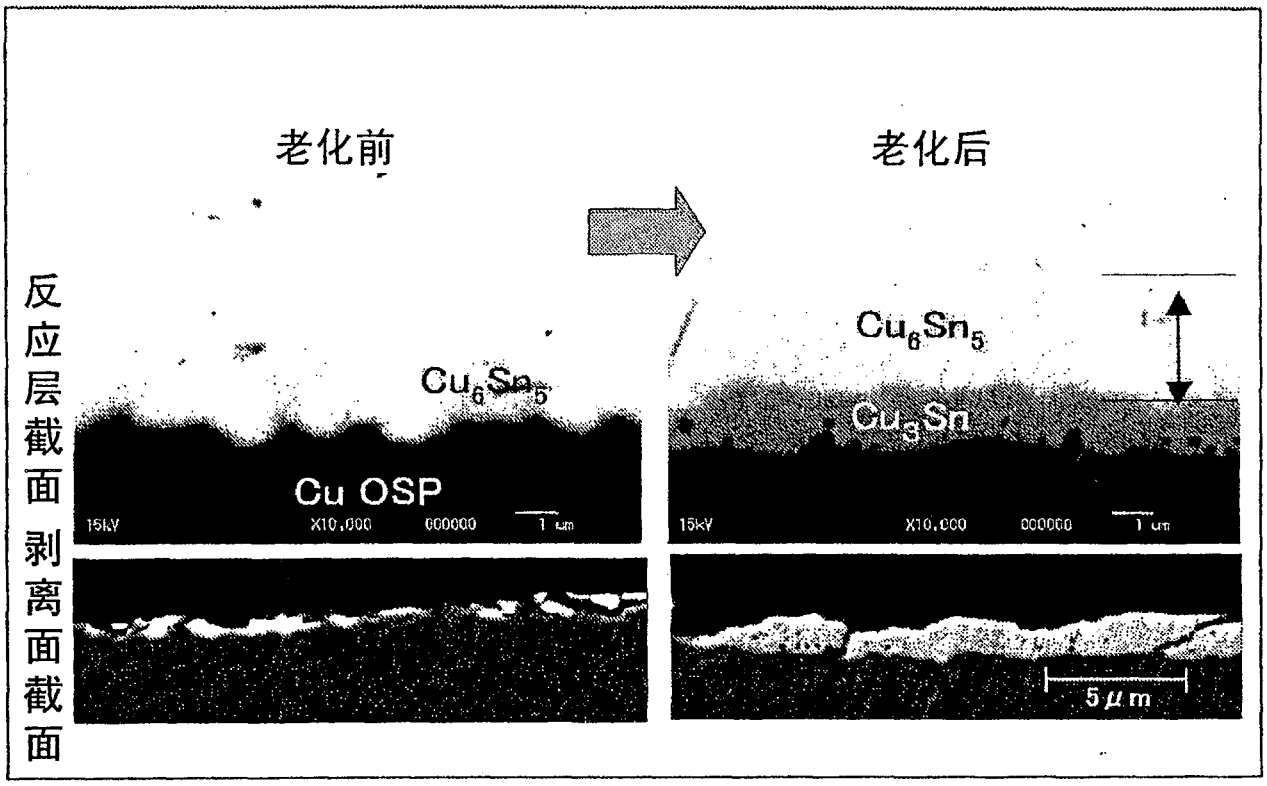

老化前
老化后
反应层截面
剥离面截面
Cu_6Sn_5
Cu OSP
Cu_6Sn_5
Cu_3Sn
15kV X10,000 000000 1 um
15kV X10,000 000000 1 um
5 μm

图 3

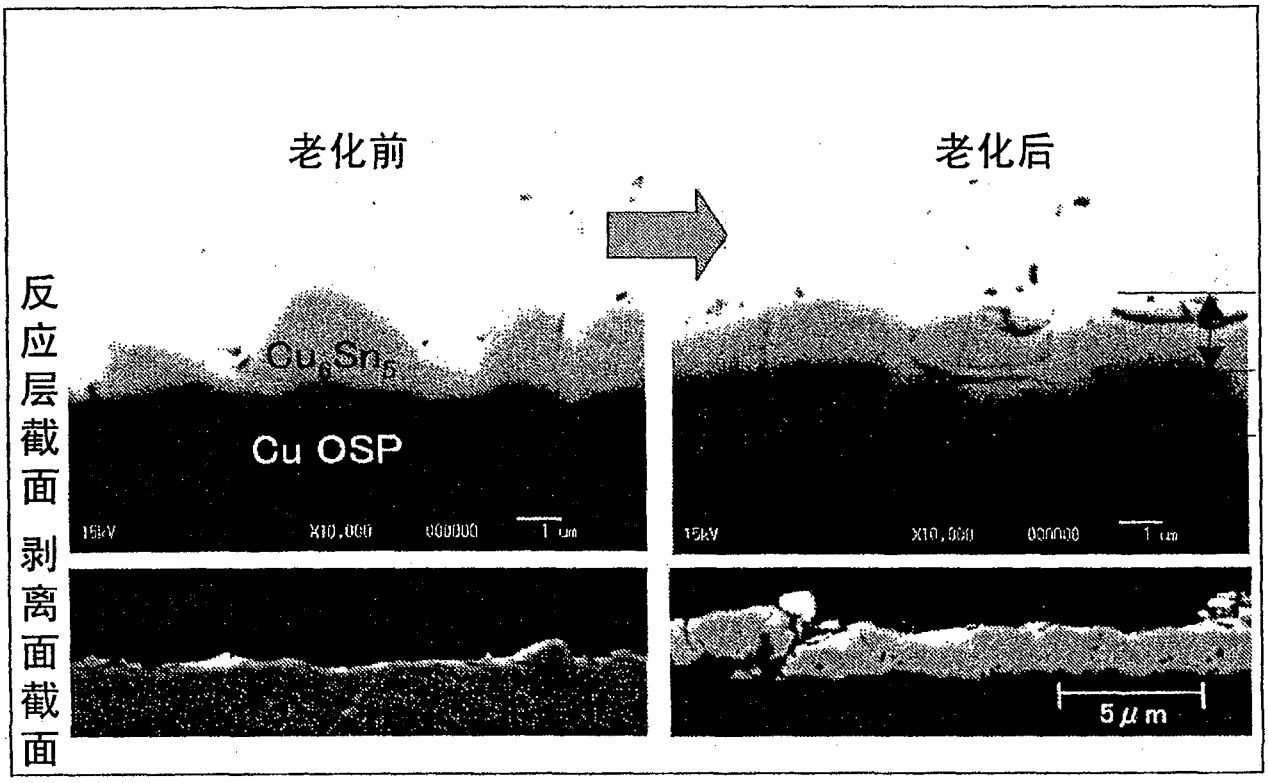

老化前
老化后
反应层截面
剥离面截面
Cu_6Sn_5
Cu OSP
15kV X10,000 000000 1 um
15kV X10,000 000000 1 um
5 μm

图 4