

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-154865

(P2004-154865A)

(43) 公開日 平成16年6月3日(2004.6.3)

(51) Int. Cl.⁷

B23K 35/26

C22C 13/00

H05K 3/34

F I

B23K 35/26 310A

C22C 13/00

H05K 3/34 512C

テーマコード(参考)

5E319

審査請求有 請求項の数6 OL (全8頁)

(21) 出願番号	特願2003-358043 (P2003-358043)	(71) 出願人	000199197 千住金属工業株式会社
(22) 出願日	平成15年10月17日(2003.10.17)		東京都足立区千住橋戸町23番地
(31) 優先権主張番号	特願2002-303197 (P2002-303197)	(74) 代理人	100081352 弁理士 広瀬 章一
(32) 優先日	平成14年10月17日(2002.10.17)	(72) 発明者	加藤 力弥 東京都足立区千住橋戸町23番地 千住金 属工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	埜本 信一 東京都足立区千住橋戸町23番地 千住金 属工業株式会社内
		(72) 発明者	岡田 弘史 東京都足立区千住橋戸町23番地 千住金 属工業株式会社内
		Fターム(参考)	5E319 AC01 BB01 BB04 BB08 CC22 GG15

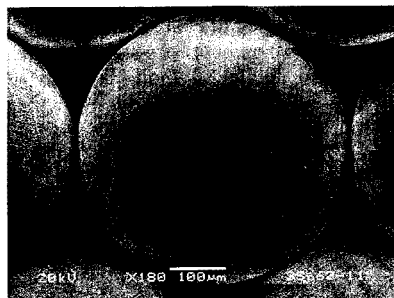
(54) 【発明の名称】鉛フリーはんだボール用合金とはんだボール

(57) 【要約】

【課題】 「引け巣」と呼ばれるひび割れがなく、はんだボール表面に光沢部、非光沢部が混在しないため、マウンターでの実装時や光学検査時の不具合がなく、実装性の良い鉛フリーはんだボールを提供する。

【解決手段】 Sn - Ag - Cu系合金の鉛フリーはんだボールのはんだ組成に、0.01～2原子%の量のCoを添加する。Coは、冷却時に結晶核として作用し、樹枝状結晶の生成や粗大粒の生成が防止される。さらに、0.04～4原子%の量のPを添加することにより、濡れ性を改善することができる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

原子%で、Ag：3～6%、Cu：1～4%、Co：0.01～2%、Sn：残部からなる鉛フリーはんだボール用合金。

【請求項 2】

さらにPを0.04～4原子%添加した、請求項1記載の鉛フリーソルダボール用合金。

【請求項 3】

原子%で、Ag：3～6%、Cu：1～4%、Co：0.01～2%、Sn：残部からなる合金から成る鉛フリーはんだボール。

【請求項 4】

前記合金に、さらにPを0.04～4原子%添加した、請求項3記載の鉛フリーはんだボール。

【請求項 5】

原子%で、Ag：3～6%、Cu：1～4%、少なくとも1種の鉄族元素：0.01～2%、Sn：残部からなる鉛フリーはんだボール。

【請求項 6】

さらにPを0.04～4原子%添加した、請求項5記載の鉛フリーはんだボール。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、鉛フリーはんだボール用合金、特に電子機器のはんだ付けに用いる鉛フリーはんだボール用の合金に関する。

さらに別の面からは、本発明は、鉛フリーはんだボール、特に電子機器のはんだ付けに用いる鉛フリーはんだボールに関する。

【背景技術】**【0002】**

現在、一般に使用されているはんだ合金は、Sn-Pb系のはんだ組成が主流になっている。この合金は、古来より使い続けられている長い実績を持ったはんだ合金で、特長として融点が低く、はんだ付け性が良いことが挙げられる。さらにSn-Pb系はんだ合金の代表的な組成例である、質量%でSn63%-Pb(原子%ではSn75%-Pb)の合金は、はんだ表面が平滑であり、はんだに光沢があるという優れた特性を有している。

【0003】

従来にあって、電子機器は古くなって使いにくくなったり、故障したりすると廃棄処分されるが、その場合、プリント基板はシュレッダーで粉碎され、その中に含まれているはんだ合金(以下、単に「はんだ」とも云う)もプラスチックなどと一緒に産業廃棄物として地中に埋められて、捨てられていた。

【0004】

しかしながら、今日では、地中に埋められたはんだの中の鉛成分が近年の化石燃料の多用で酸性化した酸性雨により溶けだし、地下水を汚染していることが問題となっている。そのため、プリント基板や電子部品のはんだ付けに鉛を含まないはんだ合金、すなわち鉛フリーはんだ合金を使用することが環境上および技術上大きな命題になってきている。

【0005】

ところで、Sn-Pb系のはんだの代替としての鉛フリーはんだ合金の組成に関しては、Sn-Ag系及びSn-Ag-Cu系はんだが扱い易さの点から今後の鉛フリーはんだの中でも主流の地位を占めると言われている。

【0006】

しかし、これらのはんだの融点は、220前後であり、現在使われているSn-Pb系はんだに比較すると使用温度が約30～40高くなる。そのため、電子部品によっては使用温度が高すぎて使用できない場合がある。さらに、Sn-Pb系のはんだに比較してはんだの濡れ性が悪く、Sn-Ag-Cu系の鉛フリーはんだ合金の場合、はんだ拡がり率がSn-Pb系の約

10

20

30

40

50

8割である。このように鉛フリーはんだ合金には、Sn - Pb系のはんだに比較して問題が多いが、地球環境を考えると、はんだ合金の鉛フリー化は一刻の猶予も許されない状況となっている。

【0007】

ところで、現在の電子機器は、小型化、多機能化が求められており、電子機器の心臓部である半導体装置でも小型化、多機能化が求められている。以前の半導体装置は、銅、42アロイ等の金属のリードフレームを用いたものであり、該リードフレームとプリント基板をソルダペーストを使って接合していたが、半導体リードフレームのスペースがプリント基板を占有するため、小型化に限界があった。また、半導体装置の作動速度は半導体素子からの回路距離にも影響があり、リードフレームを用いると半導体素子からの距離が長くなり、作動速度を速くすることができなかった。

10

【0008】

このようなリードフレームを有する半導体装置の問題に鑑み、開発されたのがBGAと呼ばれるはんだボールを用いた半導体実装方法である。以前のリードフレームタイプの半導体装置では、半導体素子にリードフレームを金線でワイヤーボンディングして接合しセラミックで封止していた。それに対してはんだボールによる半導体実装方法とは、半導体素子にはんだボールで bumps を形成し、該 bumps でプリント基板に直接、はんだ付けをする。そのため、半導体素子と基板間の距離が短く、半導体装置の動作速度を速くすることが可能となる。さらに、実装密度の点でもはんだボールによる半導体実装方法は、リードフレームの占有していたスペースが不要で、省スペースが可能である。近年とみにBGAおよびBGAをさらに小型化したCSP (Chip Size Package)の採用が増加しており、はんだボールによる半導体実装方法が今後半導体実装の主流になりつつある。

20

【0009】

BGA、CSP実装に使用されるはんだボールとしては、はんだ合金を直径0.05~2.0mmの球状にしたものが用いられる。このはんだボールは、真球度が高く、また表面が平滑であることが必要である。もし、真球度が高くなく、引け巣やしわのあるはんだボールをBGA、CSPに使用すると、はんだボールを吸引により吸い込み穴に捕捉した後、基板上で吸引をゆるめてはんだボールを基板上に載せるタイプのマウンターを用いて実装する際に、はんだボールがマウンターに吸着されなかったり、吸い込み孔に嵌まり込んで抜けなくなったりして、不具合を発生させてしまう。

30

【0010】

さらに、はんだボールの実装し、リフローで加熱して、基板に接合したはんだ bumps を形成した後に、光学式検査機によるはんだボールの認識が行われるが、光学的な認識では、表面状態が光沢の状態と焦点を合わせるのが一般的である。近頃では非光沢の状態と焦点を合わせる認識装置も出現しているが、はんだ表面の光沢、非光沢が混在していると認識装置の焦点が設定できず、はんだボールの認識に大きな支障をきたす。従って、はんだボールの表面は、平滑に近いことが必要である。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

Sn63% - Pbはんだ合金のはんだボールは、はんだボールの表面が平滑であるため、実装性が良い。さらにリフロー後の表面状態も平滑で光沢がある。それに対して、鉛フリーはんだ候補であるSn - Ag - Cu系のはんだボール、例えばSn - 3.5 Ag - 0.7 Cu合金から成るはんだボールの場合は、ボール表面に引け巣ができやすく、表面にしわが多く発生する。さらに、リフロー後のはんだ表面状態が光沢、非光沢が混在しやすい。

40

【0012】

そのため、Sn - Ag - Cu系合金のはんだボールは、マウンターを用いて基板に実装する時に前述のような不具合が多く発生していた。このことははんだボールの鉛フリー化、つまりSn - Pb系合金はんだからSn - Ag - Cu系に代表される鉛フリーはんだボールへ変更していくのに大きな問題となっていた。

50

【0013】

本発明の課題は、Sn - Ag - Cu系のはんだボールの表面に発生する引け巣やしわがなく、実装性の良い、鉛フリーはんだボールを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0014】

ところで、Sn - Ag - Cu系のはんだボールの表面に引け巣やしわが発生する原因は、はんだボールは一定量の固体のはんだを再溶解させてから冷却して製造することにある。つまり、Sn - Ag - Cu系のはんだを加熱し、冷却する工程を考察することにより、Sn - Ag - Cu系のはんだボールのはんだの表面が平滑でない原因説明ができる。

【0015】

このような着想のもとに、本発明者らは、種々検討を重ね、下記の知見を得た。

すなわち、液体のはんだが、冷却されて固体に変化するとき、はんだが結晶化して析出してくる。その後はんだの結晶が成長して徐々に固体に変化していく。このはんだの結晶の成長は全体的に成長するわけではなく、一定方向にだけ成長して樹枝状の結晶が発生する場合がある。

【0016】

Sn - Ag - Cu系はんだでは、Sn - Pb系はんだの示差熱分析曲線（DSC曲線）と比較して、ピーク温度の幅が広がる。また、実際の冷却では冷却速度が速く、本来共晶であるべき組成からずれる。そのずれがSn - Ag - Cu系はんだでは、Sn - Pb系はんだより大きく、また過冷も大きくなるため、樹枝状の結晶や結晶の粗大化が起きる時間が生じ易い。それが成長して引け巣と呼ばれるはんだ表面の荒れが発生する。それに対して、Sn - Pb系のはんだでは比較的短時間で結晶化するため、樹枝状結晶の生成や結晶の粗大化が起こりにくく、引け巣やしわが発生しにくい。

【0017】

Sn - Pb系のはんだに比較して、Sn - Ag系およびSn - Ag - Cu系のはんだの表面が平滑でないのは、冷却されて固体に変化するとき、樹枝状の結晶が発生しやすいためである。

このような点に着目してさらに検討重ね、本発明者らは、Sn - Ag - Cu系のはんだボールのはんだ組成に、溶解温度の高い金属、具体的には、鉄族金属、好ましくはCo、を添加すると引け巣やしわを防止できることを見出し本発明を完成させた。そして、さらにPを添加することにより、濡れ性の改善が図れることを見出したものである。

【0018】

本発明は、原子%で、Ag：3～6%、Cu：1～4%、少なくとも1種の鉄族金属、好ましくはCo：0.01～2%、場合によりP：0.04～4%、Sn：残部からなる鉛フリーはんだボールである。別の面からは、本発明は、原子%で、Ag：3～6%、Cu：1～4%、Co：0.01～2%、場合によりP：0.04～4%、Sn：残部からなる鉛フリーはんだボール用合金である。

【0019】

本発明の基礎となった知見は次の通りである。

(1) 液体のはんだが、冷却されて固体に変化するとき、溶解したはんだ粒子が冷却されることにより、はんだ成分が結晶化し、析出してくる。析出した結晶を核として、はんだの固溶体を取り付き徐々に成長していく。このはんだの結晶の成長は平均的に成長するわけではなく、一定方向にだけ成長して樹枝状の結晶が発生する場合がある。樹枝状の結晶の成長は、液相 - 固相の変化時に過剰な固溶体が生じる場合に発生しやすい。

【0020】

(2) 液体のはんだが、冷却されて固体に変化するとき、結晶化した核が多く存在すると、その周りから固溶体が始まり始め、過剰な固溶体が生じ難い。そのため連続的な結晶の成長が阻害され、樹枝状の結晶が発生し難くなる。

【0021】

そのため、Sn - Ag系およびSn - Ag - Cu系のはんだに、冷却されて固体に変化するとき、核として結晶化しやすい金属を添加することにより樹枝状結晶の急激な発生を押さえるこ

10

20

30

40

50

とができる。

【0022】

(3)Sn - Ag系およびSn - Ag - Cu系のはんだで、冷却されて固体に変化するとき、核として結晶化しやすい金属として、金属単独で融点が高いことなどの条件が考えられる。この条件を満たす材料として鉄族の金属Fe、Ni、Coが挙げられる。これらの金属は、金属単独で融点が高く、冷却されて固体に変化するとき、結晶化して核となりやすい。はんだボールについて検討したところ、Fe族の金属、特にCoをSn - Ag - Cu系のはんだに添加することにより、はんだボールの表面に発生する引け巣やしわを防止して、実装性の良いはんだボールが得られることを発見した。添加したCo (または他の鉄族金属) は、はんだボールの表面に偏析する。Coの添加量が多すぎるとはんだ中に均一に溶け込まず、結晶化してしまう。さらにCoの過剰の添加ははんだの濡れ性を低下させる。Coの添加量が少なすぎるとはんだボールの表面に均一に分散せず、効果が少ない。引け巣やしわのないはんだボール表面にするには、Coを0.01~2原子%の量で添加することにより、はんだボール表面の平滑化を改善する。

【発明の効果】

【0023】

本発明に従って、Sn - Ag - Cu系はんだボールのはんだ組成に、Coまたは他の鉄族金属を添加することにより、Sn - Ag - Cu系のはんだボールの表面に発生する「引け巣」と呼ばれるはんだボール表面に生じるひび割れや、はんだボール表面の凹凸感を解決して、実装性の良いはんだボールを供給できる。それにより、BGAやCSPの基板にはんだボールを搭載する際のマウンターでの不具合が解消される。また、さらにPを添加することにより、濡れ性の改善が図れる。従って、本発明のはんだ合金をはんだボールとしたときの実用上の意義は大きい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

次に、本発明において合金組成を上述のように規定した理由を説明する。本明細書においてははんだ合金の組成を規定する「%」は、とくにことわりがないかぎり「原子%」を意味する。

【0025】

Ag:

本発明のSn - Ag - Cu系鉛フリーはんだボールの組成のうち、Agは3%以上添加することにより、溶融温度を下げる効果を持ち、さらに濡れ性の改善、強度の向上にも役立つ。しかし、余り過剰に添加すると、はんだの溶融温度を上昇させて、はんだの濡れ性を劣化させてしまうため、6%以下とする。好ましくは、3~5%である。さらに、Agの添加量としては、はんだの溶融温度を低くできる組成として、Snに対して70:3原子%の添加が好ましい。

【0026】

Cu:

Cuの1%以上の添加は、強度の改善効果を持ち、少量のCuの添加は濡れ性の改善をもたらす。しかし、4%を越えたCuの多量の添加は、はんだの溶融温度を上昇させて、はんだ濡れ性を劣化させてしまう。好ましくは、1~3%である。さらに、好ましいCuの添加量はSnに対して70:1原子%である。

【0027】

Co (または他の鉄族金属):

鉄族の金属 (Fe、Ni、Co) を添加することではんだボールの表面平滑性を確保できる。鉄族金属は好ましくはCoである。Coは、はんだボール表面の平滑化を改善するために0.01%以上添加する。しかし、Coの添加量が多すぎるとはんだの濡れ性を低下させることから、2%以下とする。好ましくは、0.02~0.5%である。FeまたはNiの場合も同様である。2種以上の鉄族金属を添加する場合は、合計量で規定する。

【0028】

10

20

30

40

50

P:

Sn - Ag - Cu系のはんだに、冷却されて固体に変化するとき、核として結晶化しやすい金属を添加することで、樹枝状の結晶の発生を押さえることができるが、核として結晶化しやすい金属を添加すると、添加量により濡れ性に悪影響を与えることもあり得る。この対策として、Pを少量添加すれば核として結晶化しやすい金属を添加した場合でも、今まで以上の濡れ性を発揮することができる。Pの添加量は0.04~4原子%である。

【0029】

Sn:

本発明において、はんだ合金の組成の残部はSnであり、一般にははんだ組成の86~96%を占める。

10

【0030】

その他、不可避的不純物として、Pb、Sb、Biなどを合計量として0.2%以下は許容される。

本発明にかかるはんだボールは、半導体装置のBGA、CSPなどのはんだパンプ形成用に使われる限り、特にその大きさ等について制限はないが、通常は、直径:約0.05~1.0mmのものである。

【0031】

はんだボールの製造方法は、線状はんだを一定長さに切断したものを上部が高温、下部が低温となった油中で溶融・冷却するという油中造球法、あるいは溶融はんだを小さな穴から流出させて微細化する直接造球法がある。これらのはんだボールの製造方法は、溶融状態のはんだを自らの表面張力により球状にするものである。

20

【0032】

次に、実施例によって本発明の作用効果をさらに具体的に説明する。

【実施例】

【0033】

本例では、次の表1にあげる各はんだ組成のはんだボール(直径:0.5mm)を油中造球法により作製し、はんだボール実装機(マウンター)での実装性(不具合、即ち、吸着されなかったはんだボールおよび吸い込み穴に嵌まり込んだはんだボール、の発生頻度)、ならびに光学式はんだボール検査機での認識不具合(誤認)の発生率を比較した。その結果も表1に併記する。

30

【0034】

表1にはさらに、SEMで観察したはんだボールの表面状態と、慣用の銅板上での拡がり試験での拡がり率の結果も示す。

また、表1の試験No. 1、6、7のはんだボールの外観の電子顕微鏡写真をそれぞれ図1、2、3に示す。

【0035】

【表 1】

区分	試験 No.	はんだ組成 (原子%)	はんだボールの表面状態	実装機での実装不具合 (%)	検査機での認識不具合 (%)	はんだ拡がり率 (%)
実施例	1	Sn-3.8Ag-1.3Cu-0.02Co	平滑 (図1)	0.01	0.04	82
	2	Sn-3Ag-1.0Cu-0.02Co	平滑	0.01	0.04	80
	3	Sn-5Ag-3.5Cu-0.02Co-3.4P	平滑	0.01	0.04	78
	4	Sn-3.8Ag-1.3Cu-0.2Co	平滑	0.01	0.04	82
	5	Sn-3.8Ag-1.3Cu-1.0Co-3.4P	平滑	0.03	0.06	82
比較例	6	Sn-3.8Ag-1.3Cu	引け巣凹凸 (図2)	0.08	1.2	82
	7	Sn-25Pb	平滑 (図3)	0.01	0.03	92

10

【0036】

図2に示すように、従来のSn-Ag-Cu系の鉛フリーはんだボールでは、表面に引け巣が発生し、表面凹凸も大きかった。そのため、表1に示すように、はんだボール実装機での実装不具合、光学式検査機での認識不具合の発生率も高かった。

20

【0037】

これに対し、本発明に従って、Sn-Ag-Cu系鉛フリーはんだの冷却時の結晶核となるようにCoを添加することにより、鉛フリーはんだボールの引け巣や凹凸の表面状態が改善された。即ち、Coの添加により、図1に示すように、鉛フリーはんだボールの表面に凹凸は発生するものの、その表面凹凸が微細化しているため、引け巣の発生がなく、はんだ表面の凹凸が、図3に示す慣用のSn-Pb系のはんだボールとほぼ同様なレベルまで、均一となった。

30

【0038】

それを裏付けるように、はんだボール実装機での実装不具合や検査機での認識不具合発生率も、Sn-Pb系はんだとほぼ同等のレベルまで大幅に改善された。はんだ拡がり率（濡れ性）は、Coを添加することにより、添加しない場合に比較して若干悪くなる傾向があるが、Pを添加することにより、Sn-Pb系のはんだ広がり率までは達しないまでも、明らかに改善された。

【図面の簡単な説明】

【0039】

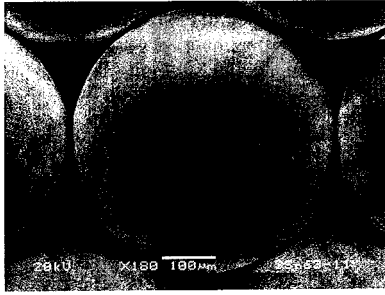
【図1】本発明に係る3.8Ag-1.3Cu-0.02Co-残Sn (原子%) から成る鉛フリーはんだボールの電子顕微鏡写真である。

40

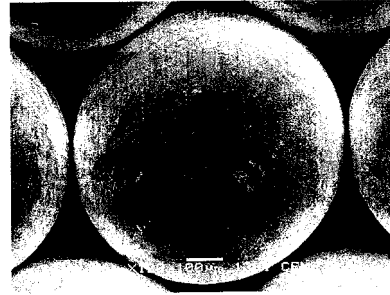
【図2】比較用の3.8Ag-1.3Cu-残Sn (原子%) から成る鉛フリーはんだボールの電子顕微鏡写真である。

【図3】慣用の25Pb-残Sn (原子%) から成る鉛含有はんだボールの電子顕微鏡写真である。

【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】

