

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3649384号

(P3649384)

(45) 発行日 平成17年5月18日(2005.5.18)

(24) 登録日 平成17年2月25日(2005.2.25)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

B 2 2 F 9/08

B 2 2 F 9/08

S

B 2 2 F 1/00

B 2 2 F 1/00

R

B 2 3 K 35/26

B 2 3 K 35/26

3 1 O A

B 2 3 K 35/40

B 2 3 K 35/40

3 4 O F

C 2 2 C 13/00

C 2 2 C 13/00

請求項の数 4 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-200599 (P2000-200599)

(22) 出願日 平成12年7月3日(2000.7.3)

(65) 公開番号 特開2002-20807 (P2002-20807A)

(43) 公開日 平成14年1月23日(2002.1.23)

審査請求日 平成15年9月16日(2003.9.16)

前置審査

(73) 特許権者 000005083

日立金属株式会社

東京都港区芝浦一丁目2番1号

(72) 発明者 久保井 健

島根県安来市安来町2107番地2 日立

金属株式会社冶金研究所内

(72) 発明者 佐藤 光司

島根県安来市安来町2107番地2 日立

金属株式会社冶金研究所内

審査官 米田 健志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 はんだボールおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガス雰囲気中で凝固させたはんだボールであって、球の中心を含む断面で観察した際に、最も大きい1個のデンドライトの面積率が20%以上であるはんだボールの、前記面積率が80%以下であることを特徴とするはんだボール。

【請求項2】

S nの融点を降下させる元素1種または2種以上を、合計で0.5~60質量%含有し、残部が実質的にS nからなる請求項1に記載のはんだボール。

【請求項3】

2~6質量% Agを含有し、さらに0.1~2.0質量% Cuと0.1~10.0% Biの1種または2種を含有し、残部が実質的にS nからなる請求項1に記載のはんだボール。

【請求項4】

るつぼ内の溶湯に圧力と振動を付与して前記るつぼの底部に設けたオリフィスから溶湯を押し出し、前記オリフィスから滴下した溶湯をガス雰囲気中で球状に急凝固させ、球の中心を含む断面で観察した際に、最も大きい1個のデンドライトの面積率が20%以上であるはんだボールの、前記面積率を80%以下とするはんだボールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

10

20

本発明は、半導体装置などにおけるマイクロソルダリング用はんだボールにおいて、特に真球度が高く、搬送性に優れているはんだボールとその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体デバイス実装技術のBGA（ボール・グリッド・アレイ）は広く用いられている。BGAは、キャリアにパンプを設けてはんだパットを形成し、最終的に基板との接合を行うためには、キャリア上のアレイ当り、数百、多くの場合数千ものはんだボールを、精度高くしかも同一平面に取付けられ、このはんだボールには真球に近い精度と平滑な表面と10ミクロン以内の寸法精度が要求される。

このように用いられるはんだボールの製造方法としては、油中造球法が一般的である。この方法は、微細に切断したはんだを油中で加熱溶解し、次いで冷却して得るものである。しかし、この方法では、微細なはんだ片を製造する工程や洗浄工程が必須であり、不経済である。

10

【0003】

最近、この方法に代わるより経済的な方法として、るつぼ内の溶湯に圧力と振動を付与して前記るつぼの低部に設けたオリフィスから溶湯を押し出し、前記オリフィスから滴下した溶湯を急冷凝固させて、はんだボールを製造する方法が、米国特許第5,266,098号に開示され、均一液滴法と呼ばれている。この方法は、装置の際上部にピエゾ素子などを用いた振動装置が設置される。その下に上記溶湯を保持する炉があり、炉の下にはオリフィスと呼ぶ穴があいている。オリフィスの外には、このオリフィスから押し出された溶湯の分断と凝固雰囲気を制御する回収チャンバーがあり、このチャンバーの底ではんだボールを回収する構造になっている。

20

【0004】

炉と回収チャンバーは、雰囲気制御と減圧や加圧ができるようになっている。炉の圧力を回収チャンバーより高くすることによって、オリフィスより溶湯を噴出させる。この溶湯をジェットと呼ぶ。

ピエゾ素子などで発生させた振動をステンレスやセラミック製の棒等を用いて、炉の中で溶湯にこの振動を付加する。振動が付加されたジェットには、一定の間隔で流量の大小があり、このために一定間隔で切断され、均一な体積の液滴となる。

さらに、均一の体積の液滴は、自身の表面張力によって球状になる。その後、凝固させることによって、均一に球状化したはんだボールを得る。

30

また、ジェットの周辺に電極を設置し、ジェットとこの電極の間に電位差を持たせる。これによって、切断された液滴を同符号に帯電させ、各液滴が反発して、凝固中の接触による形状や粒径の不良を防止している。この方法は、真円度と寸法精度の良いはんだボールを、高い生産性で製造することを可能にする。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者が種々の組成のはんだボールを、均一液滴法によって製造したところ、はんだボールの表面形状の凹凸に差異が生じた。はんだボールにおいて、表面形状は非常に重要である。その主な理由は以下の2つある。

40

【0006】

第一の理由は、はんだボールをBGAパッケージに実装する装置では、はんだボールを連続的に供給するために停滞することなく転がることが求められるからである。もし、転がりが悪いと、装置の途中ではんだボールの供給が止まるので、この供給部分の調整などが頻繁に必要となり、生産効率を著しく低下させる。

第二の理由は、はんだボールをBGAパッケージに高精度で並べる方法として、BGAパッケージに合わせて高精度に配置したノズル部分を真空に引き、この部分にはんだボールを吸着させ、所定の位置に配列する方法がある。この際に、はんだボールの表面の凸凹がはげしいと吸着できず、はんだボールが置かれない端子ができ、BGAパッケージそのものが不良となるからである。

50

## 【0007】

本発明の目的は、はんだボールに要求される高い真球度と寸法精度を合せ持ちながら、平滑な表面形状を有するはんだボールとその製造方法を提供することである。

## 【0008】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は上述した表面形状（凹凸）について、鋭意検討した表面形状が平滑なはんだボールには特別な金属組織を有していることを知見し、本発明に到達した。

即ち本発明は、ガス雰囲気中で凝固させたはんだボールであって、球の中心を含む断面で観察した際に、最も大きい1個のデンドライトの面積率が20%以上であるはんだボールの、前記面積率が80%以下であるはんだボールである。

10

好ましくは、Snの融点を降下させる元素1種または2種以上を、合計で0.5～6.0質量%含有し、残部が実質的にSnからなるはんだボールまたは、2～6質量%Agを含有し、さらに0.1～2.0質量%Cuと0.1～10.0%Biの1種または2種を含有し、残部が実質的にSnからなるはんだボールである。

## 【0009】

また、本発明の製造方法としては、るつぼ内の溶湯に圧力と振動を付与して前記るつぼの底部に設けたオリフィスから溶湯を押し出し、前記オリフィスから滴下した溶湯をガス雰囲気中で球状に急冷凝固させ、球の中心を含む断面で観察した際に、最も大きい1個のデンドライトの面積率が20%以上であるはんだボールの、前記面積率を80%以下とするはんだボールの製造方法である。

20

## 【0010】

## 【発明の実施の形態】

本発明の最も重要な特徴は、球の中心を含む断面で観察した際に、最も大きい1個のデンドライトの面積率が20%以上であるはんだボールの、前記面積率が80%以下であることを特徴とするはんだボールである。以下に詳しく本発明を説明する。

本発明者は球状に凝固した1mm以下の直径のはんだボール表面形状と断面の金属組織との関係について詳細に検討した。その結果、はんだボールの最終凝固部分と考えられるデンドライトの先端付近の形状が、他の部分と比較して凸凹が大きいことを見出した。

## 【0011】

一方、凝固方向などからデンドライトが最初に形成されたと推定される部分の表面は十分に平滑であったし、コロニーのみが形成された凝固組織を有するはんだボールの表面も平滑であった。さらに詳細に観察をすると、単結晶、あるいは殆どの部分を1個の結晶が占めている単結晶に近いミクロ組織を有するはんだボールでは、特に最終凝固と考えられる部分、例えばデンドライトの先端で、凸凹な形状となることがわかった。

30

## 【0012】

一方、2つ以上の結晶が存在するか、あるいはそれに近いと考えられるミクロ組織を有するはんだボールでは、表面形状が比較的平滑になる凝固を始めた部分が広くなることを見出した。さらに、このような組織でデンドライトの先端がぶつかりあっている場合は、表面形状が平滑に改善されることを見出した。すなわち、1個の結晶が全体積の大部分を占めるようなミクロ組織は、1つのデンドライトが非常に大きく成長し、表面形状の平滑な凝固開始の部分が狭く、表面形状が凸凹している凝固の最終部分が広くなる。

40

## 【0013】

次に、このデンドライトの大きさについて球の中心を含む断面にて検討した。図1に示した模式図を用いて説明すると、図1(a)のように、1つのデンドライトが大きい凝固組織では、図の上部になる最終凝固部で表面形状が凸凹になり、図の下部になる凝固開始部で表面形状が平滑な部分が少なく、この場合、最も大きな1個のデンドライトの面積率は何れも80%を超えるものとなっており、デンドライトの先端が球の表面に突出して、表面の平滑性が失われる。

## 【0014】

一方、図1(b)では、図の上部と下部からほぼ均等な大きさのデンドライトが成長し

50

た場合を示しており、この場合は、凝固開始部分が増加し、表面形状が平滑な部分が広くなり、かつ最終凝固部の表面形状が凸凹の部分も狭くなると考えらる。この場合の、最も大きな1個のデンドライトの面積率は何れも80%以下であり、前記の面積率が20%以上であったとしても、球の表面へのデンドライト先端の突出は抑制され、表面の平滑性が確保される。また、図1(c)に示したように、デンドライトがなく、コロニーのみから凝固組織となる場合も、表面形状は平滑になる。

つまり、球の中心を含む平面、すなわち断面積が最も広くなる断面で、ミクロ組織を観察して最も広い面積を占めている1個のデンドライトの面積が、全面積の80%以下であれば、前記の面積率が20%以上であったとしても、表面形状が凸凹にならず、平滑性を確保できるため、本発明では最も広い面積を占めている1個のデンドライトの面積を20

10

#### 【0015】

次に、上述の最も広い面積を占めている1個のデンドライトの面積が80%とすることができる化学組成について、検討を行った。

広く知られているように、純Snの融点232以上に融点が高くなると、BGAパッケージの耐熱などの問題が生じるだけでなく、本発明者の検討によれば、デンドライトが80%を超えて過剰に成長して、表面の平滑性を損ない易いことを知見した。

そこで、本発明者は、純Snの融点を下げる元素と、Snを主成分としながら、融点が232未満に調整できる種々の元素について、表面形状に与える影響について検討した。

#### 【0016】

20

上述のSnの融点を降下させる元素1種または2種以上を合計で0.5質量%~60質量%含有し残部がSnからなる組成にすることによって、球の中心を含む断面で観察した際に、最も大きい1個のデンドライトの面積率が80%以下の凝固組織に制御できる。また、60%を超えて含有すると、はんだとして必要とされる機械的強度を得ることや接合温度の調整が困難になる。

好ましくは、Snの融点を降下させる元素を、合計で2.0質量%以上含有させることであり、これにより冷却方法などの製造条件への依存が低減され、顕著に表面形状を平滑にすることが可能になる。

このSnの融点を降下させる元素には、例えば、Ag、Cu、Bi、Pb、Zn、Se、Ge、P、S、B、C、Al、Au、Ni、In、Mn、Co等が挙げられる。

30

#### 【0017】

この他に、表面の形状を平滑にする効果のあるものとしてSbを適量添加することができるが、SbはSnの融点を高める作用があるため、Snの融点が232を超えない範囲内で添加することができる。この場合は、例えばAg等のSnの融点を降下させる作用を有する他の元素と複合添加することが望ましい。

#### 【0018】

本発明において、環境への問題が指摘されているPbを含まない化学組成のはんだボールとする場合は、Snの融点を降下させる元素として、特に2~6質量%Agを含有し、さらに0.1~2.0質量%Cuと0.1~10.0%Biの1種または2種を含有させることによって、球の中心を含む断面で観察した際に、最も大きい1個のデンドライトの面積率が80%以下の凝固組織に容易に製造できると同時に、実装時のリフロー温度の制御が容易になる。

40

ここで規定した各元素の規定理由を説明する。

#### 【0019】

まず、AgはSnに2~6質量%の範囲でAgを含有させると、液滴を常温ガス雰囲気中で冷却する生産性が高い冷却方法でも、はんだボールの凝固組織は、共晶組織あるいはこれに近い組織となり、複数のデンドライトあるいは複数のコロニーが存在する組織となり、デンドライトが存在しても、1個のデンドライトが面積率80%以下にする作用を有する元素であるが、2質量%未満あるいは6質量%を越えるAgの含有は、好ましい凝固組織に制御することが簡単ではなくなり、冷却方法や液滴の温度などを高精度で制御する

50

ことが必要になるため、2～6質量%の範囲に規定した。好ましくは1.9～3.6%の範囲内である。

#### 【0020】

次に、Cuを0.1～2.0質量%とBiを0.1～10.0質量%を1種または2種を添加すると、急冷した凝固組織が共晶組織あるいはこれに近い組織になるだけでなく、Sn-Agの2元系の場合よりデンドライトあるいはコロニーの数が増加して、デンドライトが存在しても、表面の平滑性を高める。これは、CuやBiの添加により、凝固時に核生成が容易になったためと考えている。この効果は、0.1～2.0質量%Cu、0.1～10.0質量%Biの範囲でこの効果が得られる。

なお、このメカニズムについては明確に解明出来ていないが、これら元素を添加することにより融点などが変化することと相関があると考えている。 10

好ましいCuとBiの範囲は、Cuは0.4～0.8%、Biは1.9～3.6%の範囲であり、この範囲に調整すれば溶接温度を低くしたり、はんだ接合強度を高めたりする効果も得られるため、特に好ましいからである。

#### 【0021】

また、Nなどの不可避免的に含まれる元素も、含有量が増加すると核生成が促進され、デンドライトの数が増加し表面形状を平滑する効果があると考えられる。よって、半田に必要とされる環境への影響、強度、信頼性、濡れ性などが損なわれない範囲で、添加元素として含まれることが好ましい。例えば、PbフリーのSn-Ag-Cu系のはんだボールでは、Pbを含まないことが環境問題への対応から求められるが、環境への影響が少ない 20  
と考えられる数10ppm程度のPbの含有は、表面形状を平滑にする効果を有する。

#### 【0022】

次に、上述したはんだボールの製造方法について説明する。

具体的には、るつぼ内の溶湯に圧力と振動を付与して前記るつぼの低部に設けたオリフィスから溶湯を押し出し、前記オリフィスから滴下した溶湯を球状に急冷凝固させる均一液滴法によって、上述したはんだボールを製造する方法である。本発明の均一液滴法では、溶湯を急冷凝固させて製造するために、凝固組織が直接に表面形状に影響を及ぼす。

製造方法で重要な点は、オリフィスから滴下した液滴を特別に急冷凝固させることである。これによって、上述してきたような最も大きい1個のデンドライトの面積率を80%以下にし、組織中にデンドライトが存在したとしても、表面形状が平滑なはんだボールを 30  
製造することができる。

#### 【0023】

急冷の方法としては、液滴を、窒素、アルゴン、水素などの不活性ガス、還元ガスあるいはこれらの混合ガス雰囲気、好ましくは0.11MPa以上の気圧で凝固させる。あるいはさらに急冷を行いたい場合には、液体窒素や液体アルゴンなど、0以下の安定な液体を用いて凝固させることによって、均一液滴法の利点である、高い真円度と寸法精度の良いはんだボールを、高い生産性で製造できる上に、更に、平滑な表面形態をも付与するに十分な効果を得ることができる。

#### 【0024】

##### 【実施例】

本発明の実施例について説明する。

実施例として示すはんだボールは、本発明の液滴法を用い、るつぼ内の溶湯に圧力と振動を付与して前記るつぼの底部に設けたオリフィスから溶湯を押し出し、オリフィスから滴下した溶湯を窒素ガス雰囲気中で0.15MPaで球状に急冷凝固させて直径600μmのはんだボールを製造した。

次いで、得られたはんだボールを、ボールの中心を含む断面観察に供し、デンドライトの面積率を測定した。面積率の測定方法は、球の中心を含む断面もしくはこれに近い断面になるように鏡面研磨を行い、2質量%HCl+5質量%HNO<sub>3</sub>+メタノールの混酸で腐食を行い、断面の直径が590～610μmであるもののみを20個無作為に選択して、光学顕微鏡でミクロ組織を観察し画像解析により測定した。そして、この表1には20個 50

の中で1個のデンドライトで最も高い面積率であった値を示している。また、デンドライトがなく、コロニーのみであったものは「なし」として示した。

【0025】

表面形状は、傾斜をつけた板の上ではんだボールを転がす試験(転がし試験)をおこなった。転がり試験の結果から基準をつくり、傾斜を転がっている最中に斜面上で止まるものが全体の0.1%以上見られたものを転がりの悪かったものとして×、斜面上を転がっている最中に斜面上で止まるものが0.1%未満であったものを、良品として、斜面上を転がっている最中に斜面上で止まるものが0.1%未満であったが、斜め方向へ転がったものは、形状が少し凸凹しているものとして示している。

なお、No. 2 ~ No. 15のPb含有量は、20ppm程度であった。

【0026】

【表1】

No	化学組成 (質量%)						面積率 (%)	表面形状	備考
	Sn	Pb	Ag	Cu	Bi	Ge			
1	Bal.	37.1	-	-	-	-	なし	○	参考
2	Bal.	-	-	0.4	-	-	82	×	比較
3	Bal.	-	-	0.5	-	-	79	△	本発明
4	Bal.	-	-	2.0	-	-	59	○	本発明
5	Bal.	-	0.3	-	-	-	84	×	比較
6	Bal.	-	1.9	-	-	-	66	△	本発明
7	Bal.	-	3.5	-	-	-	55	○	本発明
8	Bal.	-	5.5	-	-	-	なし	○	参考
9	Bal.	-	2.1	0.5	-	-	49	○	本発明
10	Bal.	-	3.4	0.7	-	-	29	○	本発明
11	Bal.	-	4.5	0.3	-	-	なし	○	参考
12	Bal.	-	2.0	-	3.0	-	31	○	本発明
13	Bal.	-	3.1	0.5	2.1	-	28	○	本発明
14	Bal.	-	5.9	1.9	10.0	-	20	○	本発明
15	Bal.	-	3.6	-	-	0.001	51	○	本発明

【0027】

表1の結果について説明する。本発明の参考であるNo. 1は、現在もっとも一般的に使用されているはんだ組成であるが、はんだボールの凝固組織は、コロニーのみからなっており、表面形状は平滑であった。

No. 2は、SnにCuが0.4質量%含有した組成であり、最大のデンドライトの面積率が82%になっており、表面形状も非常に凸凹であり、転がりも著しく悪かった。

No. 3は、SnにCuが0.5質量%含有した組成になると、最大のデンドライトの面積率が79%となり、表面形状も平滑に改善され、転がりは良くなる。

【0028】

No. 4は、SnにCuが2.0質量%含有した組成であり、最大のデンドライトの面積率が59%となり、表面形状は著しく平滑に改善される。

No. 2から4を比較すると分かるように、Cu含有量が増加するに従って、最大のデンドライトの面積率が減少し、表面形状が平滑になる。特に、本発明である0.5質量%以上Cuを含有したNo. 3は、0.5質量%未満であるNo. 2と比較して、表面形状も平滑に改善される。

10

20

30

40

50

## 【0029】

No. 5は、SnにAgが0.3質量%含有した組成であり、最大のデンドライトの面積率が84%になり、表面形状は凸凹している。このはんだボールを走査式電子顕微鏡で観察した写真を、図2、3に示す。図2ではデンドライトの最終凝固の先端が突出したために、明らかに表面形状が凸凹していることがわかる。一方、図3は、凝固が開始した部分であるために、平滑になっている。このように、No.5のはんだボールでは、平滑な面もあるが、多くの表面では、デンドライト先端が突出し、凸凹な形状になっている。

## 【0030】

No.6は、SnにAgが1.9質量%含有した組成であり、最大のデンドライトの面積率が66%になり、表面形状も平滑になる。

No.7は、SnにAgが3.5質量%含有した組成であり、最大のデンドライトの面積率が55%になり、表面形状は平滑になる。このはんだボールを走査式電子顕微鏡で観察した写真を、図4、5に示す。これら図から、明らかに表面形状が、No.5と比較して、平滑であることがわかる。また、図5は2個の結晶からなっていると考えられる。

## 【0031】

No.8は、SnにAgが5.5質量%含有した組成であり、コロニーのみが形成されており、表面形状は非常に平滑である。

No.5から8を比較すると、Cuの含有を変えた場合と同様であり、Ag含有量が増加するに従って、最大のデンドライトの面積率が減少し、さらに本発明の参考であるNo.8ではコロニーのみが形成され、表面形状が改善される。

No.9からNo.15は、SnにAg、Cu、Bi、Geを合計で2.0質量%以上含有し、最大のデンドライトの面積率が20%以上のものであっても、それは60%未満になり、表面形状が平滑なはんだボールである。

なお、本発明のはんだボールは、寸法精度が590~610 $\mu$ mの範囲にあるものが製造した全てのボールの92%であり、円相当径を最大径で割って定義した真球度について、20個のボールを測定した結果、0.998以上であった。

## 【0032】

## 【発明の効果】

本発明によれば、球の中心を含む断面で観察した際に、最も大きい1個のデンドライトの面積率が20%以上のはんだボールであっても、高い真球度と、寸法精度を併せ持ち、更に表面形状が平滑なはんだボールを得られることができるため、BGAパッケージに実装する際の不良率の低減に寄与して、生産性の向上や合格率の向上させる。よって、本発明のはんだボールおよびその製造方法は、工業的に非常に重要なものである。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 はんだボールの断面金属組織の模式図である。

【図2】 比較例としてのはんだボールの顕微鏡写真である。

【図3】 比較例としてのはんだボールの顕微鏡写真である。

【図4】 本発明のはんだボールの顕微鏡写真である。

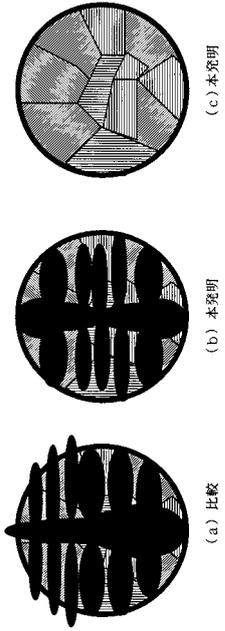
【図5】 本発明のはんだボールの顕微鏡写真である。

10

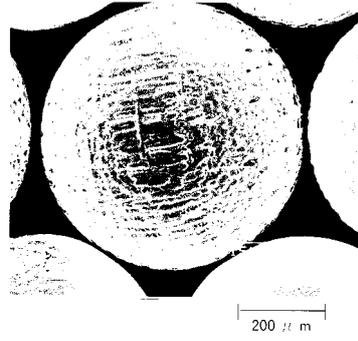
20

30

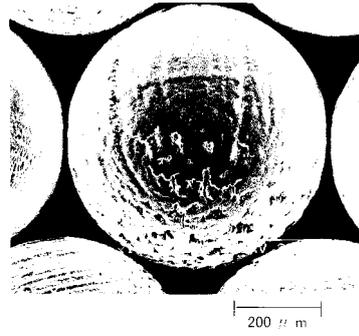
【 図 1 】



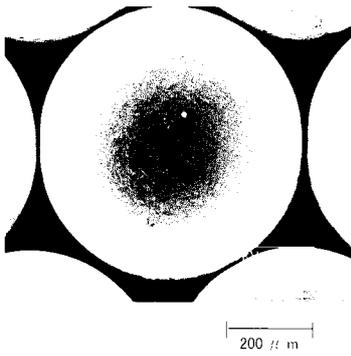
【 図 2 】



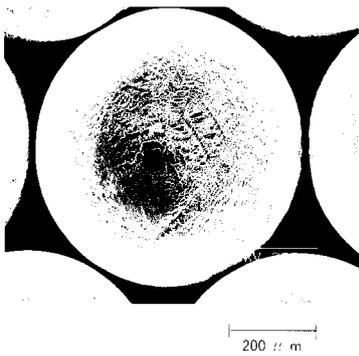
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



---

フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>7</sup> F I  
C 2 2 C 13/02 C 2 2 C 13/02

(56) 参考文献 特開平 1 1 - 2 0 7 4 9 3 ( J P , A )  
特開平 0 9 - 1 8 1 1 2 5 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 1 4 4 2 1 6 ( J P , A )

(58) 調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, D B 名)  
B22F 9/00~9/30