

明 細 書

発明の名称：

鉛フリーかつアンチモンフリーのはんだ合金、はんだボール、Ball Grid Arrayおよびはんだ継手

技術分野

[0001] 本発明は、高い引張強度を有するとともに、Ni食われおよび接合界面のボイドの発生を抑制する鉛フリーかつアンチモンフリーのはんだ合金、はんだボール、およびはんだ継手に関する。

背景技術

[0002] 近年、電子機器は、高集積化、大容量化、高速化が要求されている。例えばQFP (Quad Flat Package) などの半導体パッケージが用いられており、半導体チップレベルでの高集積化、高機能化が図られている。QFPの製造では、シリコンウエハから切り出されたシリコンチップをリードフレームにダイボンディングするパッケージングプロセスが採用されている。

[0003] BGA (Ball Grid Array) のような微小電極を接合して得られるQFPでは、シリコンチップとリードフレームがはんだ合金でダイボンディングによってはんだ継手が形成される。シリコンチップには、はんだとの濡れ性を改善して密着強度を向上させるため、例えば最外層にNi層を備えるバックメタルが形成されている。ただ、最外層のNi層は溶融はんだと接するとNi層が溶融はんだ中に溶融してNi食われが発生する。ここで、バックメタルには、通常、Niがシリコンチップへ拡散することを抑制するため、Tiなどのバリア層が形成されている。Ni食われが進行してTi層が露出すると、はんだ合金のTiへのぬれ性が非常に悪いため、バックメタルが溶融はんだを濡れはじいてしまう。また、Ni層がわずかに残存したとしても、Ni原子が溶融はんだ中へ拡散するとともにTiがNi中へほとんど拡散しない。このため、バリア層であるTi層とNi層との界面に原

子レベルでボイドが増加してしまい、わずかに残ったNi層とTi層との界面の密着強度は極端に低下する。この結果、ダイボンディング後の接合部は耐衝撃性や耐ヒートサイクル性に劣ることがある。このように、バックメタルのNi層を残存させることはダイボンディングでは極めて重要である。

[0004] また、BGAのような微小電極では、はんだボールを用いてはんだバンプが形成される。はんだボールを用いる場合には、粘着性のフラックスを微小電極に塗布し、フラックスが塗布された電極上にはんだボールを載置する。その後、リフロー炉で加熱してはんだボールが溶融し、溶融はんだが微小電極と濡れることにより、微小電極にはんだバンプが形成される。このように、はんだボールを用いる場合には、電極との濡れ性が求められている。

[0005] ところで、従来からSn-Ag-Cuはんだ合金が広く用いられており、はんだボールの形態で使用される他、ダイボンディングにも使用されている。ただ、このはんだ合金を用いた場合には、近年の種々の要求の中で、耐ヒートサイクル性、耐衝撃性、耐変色性を改善する必要があることがある。そこで、従来から広く使用されてきたSn-Ag-Cuはんだ合金に関して、これらの特性を改善するために種々の検討がなされている。

[0006] 例えば特許文献1には、Sn-Ag-Cuはんだ合金にCoやNiを任意元素として含有するとともにGeなどを選択的必須元素として含有するはんだ合金が開示されている。このはんだ合金は、CoやNiを含有する場合には耐ヒートサイクル性を示し、Geを含有する場合には耐衝撃性や耐変色性を示すことが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特許第4144415号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 上述のように、特許文献1に開示されたはんだ合金は、耐衝撃性、耐変色

性、および耐ヒートサイクル性の3種の効果を同時に発揮することができる優れた合金である。ただ、合金設計においては更なる改善の余地があったと考えられる。

[0009] はんだ合金は、各元素に固有の添加意義が存在するものの、すべての構成元素が組み合わされた一体のものであり、各構成元素が相互に影響を及ぼすため、構成元素が全体としてバランスよく含有される必要がある。特許文献1に記載のはんだ合金は、各構成元素の含有量の各々が個別に最適化されており、特許文献1の出願時において特許文献1に記載されている効果が得られるためには十分であると考えられる。ただ、同様の構成元素を有するはんだ合金において近年の要求に対応できるように別の特性を向上させたい場合、各構成元素の含有量を個々に最適化した上で、更に、構成元素をバランスよく含有する必要がある。

[0010] 特許文献1に記載の発明では、BGAのような微小電極にはんだボールを載置する場合を想定した合金設計が行われている。加えて、接合面積が広いダイボンディングとして用いられる場合であっても外部応力による破断を無視することはできないため、はんだ合金自体の強度の向上が求められる。また、ダイボンディングのように接合面積が広いはんだ付けを行う場合には、Ni食われやNiの拡散を抑制することに加えて、接合界面でのボイドの発生をも抑制することが要求される。

[0011] このように、近年の電子機器の高集積化、大容量化、高速化により、BGAだけでなくQFPで採用されているダイボンディングにも適用できるはんだ合金が求められるようになっている。

[0012] 本発明の課題は、引張強度が高く、Ni食われを抑制するとともに接合界面のボイドの発生を抑制することができるはんだ合金、はんだボール、Ball Grid Arrayおよびはんだ継手を提供することである。

課題を解決するための手段

[0013] はんだ合金は2種以上の元素で構成されており、各々単独の効果がはんだ合金全体の特性に影響を及ぼすこともあるが、前述のように、すべての構成

元素で一体物になるため各構成元素が相互に関係している。本発明者らは、特許文献 1 に記載のはんだ合金と同じ構成元素であっても B G A に限らず Q F P にも対応可能なように、引張強度が高く、N i 食われやボイドの発生が抑制されるような合金設計を行うことに着目した。具体的には、本発明者らは、各構成元素の添加意義を再検討した上で、引張強度が高く、N i 食われやボイドの発生を抑制するために、各構成元素のバランスを考慮して詳細に組成探索を行った。

[0014] また、従来から P b は基板に使用された後に埋め立てられると、酸性雨により P b が溶出して地下水に流れ込むことがある。そして、地下水から家畜や人に蓄積されることにより人体に影響することがある。このため、R o H S 指令により P b は規制対象物質に指定されている。さらに、近年、P b だけでなく、S n 系はんだ合金のヒートサイクル性を向上させることがある S b についても、環境および健康上の理由から使用を避ける声要求が高まりつつあるため、鉛フリーかつアンチモンフリーで所望の特性が得られるよう検討した。

[0015] まずは、S n - A g - C u はんだ合金で N i 食われを抑制するための検討を行った。本発明者らは、N i 含有量の増加により液相線温度が急激に上昇すれば、N i 食われが抑制されると考えた。つまり、本発明者らは、バックメタルの N i 層に食われが発生した場合であっても、その食われを最小限に留めるような合金設計を試みた。具体的には、熔融はんだの N i 含有量がわずかに増加しただけで急激に液相線温度が上がるように、N i 含有量、液相線温度の上昇開始温度及び上昇率、との関係を詳細に調査した。その結果、C o 含有量が所定の範囲内では、N i がわずかに増加した場合に液相線温度が上昇し始めるとともに急激に上昇する知見が得られた。このため、本発明者らは、C o と N i との含有比が N i 食われを抑制するために必要であることに着目した。

[0016] ここで、本発明者らは、ダイボンディング時の N i 食われを抑制することに留まらず、N i めっきが施された C u 電極にはんだバンプを形成する場合

においてもN i 食われが抑制されるため、さらに十分にN i 食われが抑制されるように鋭意検討を行った。

[0017] N i 食われを十分に抑制する手段として、接合界面でN i の拡散を抑制することが挙げられる。N i の拡散を抑制するためには、はんだ合金へのN i の移動が阻害されるようにすればよい。ここで、接合界面には(C u、N i)₆S n₅が形成されるため、この化合物の結晶構造が歪むことにより、化合物中でのN i の移動が抑制され、はんだ合金へのN i の移動が阻害される。本発明者らは、はんだ合金の表面に濃化しやすく、且つN i に固溶して化合物の結晶構造が歪む元素として、G eに着目して鋭意検討を行った。G eが所定量である場合には、化合物中のN i に固溶して化合物の結晶構造が歪み、N i の拡散が抑制される知見が得られた。

[0018] 次に、接合界面でのボイドの発生を抑制するため、本発明者らはG eの含有量に着目した。G eは、大気中の酸素を取り込み酸化ゲルマニウムを形成することが知られている。酸化ゲルマニウムは溶融はんだの表面に硬く脆い酸化膜として形成されるが、この酸化膜は、溶融はんだ自体の対流や、チップを溶融はんだ上に載置する際に溶融はんだに加えられる外圧によっても容易に破壊されるため、溶融はんだの対流を阻害することがない。

[0019] このため、G eを含有するはんだ合金は、N i 食われを抑制することができるに加えて接合界面に発生したボイドを外部に排出することが可能になる。そして、S n-A g-C u-N i-C o-G eはんだ合金において、N i 食われとボイドの発生を更に高いレベルで抑制するためには、C o、N i、およびG eがバランスよく配合される必要がある。

[0020] また、A gの添加により結晶粒界にA g₃S nが析出してはんだ合金の強度が向上するため、A g含有量のバランスも考慮する必要がある。

[0021] そこで、本発明者らは、S n-A g-C u-N i-C o-G eはんだ合金において、C oとN iの含有比、G e含有量およびA g含有量の総合的なバランスを考慮して詳細に検討した結果、高い引張強度を示すとともにN i 食われ及びボイドの発生を抑制する知見により本発明は完成された。

[0022] さらに、従来では凝固偏析によりはんだ合金を脆化させると考えられていたBiを、敢えて適量添加することでBGAに用いられるはんだボールの形態に最適な機械的特性が得られることも知見した。これに加えて、BiはSnに固溶するため、 $(Cu, Ni)_6Sn_5$ の結晶構造に加えてはんだ合金中のSnマトリックスをも歪ませ、Geと共存することによりNi食われが更に抑制され、Niめっきが施されている微細なCu電極にも十分に使用できることから、はんだボールとして好適に使用できる知見も得られた。

[0023] これらの知見により得られた本発明は次の通りである。

(1) 質量%で、Ag: 1.0~4.0%、Cu: 0.1~1.0%、Ni: 0.005~0.3%、Co: 0.003~0.1%、Ge: 0.001~0.015%、および残部がSnからなる合金組成を有し、前記合金組成は下記(1)式を満たすことを特徴とする鉛フリーかつアンチモンフリーのはんだ合金。

$$0.00030 < (Ni/Co) \times (1/Ag) \times Ge < 0.05 \quad (1)$$

上記(1)式中、Ni、Co、AgおよびGeは各々合金組成の含有量(質量%)を表す。

[0024] (2) 質量%で、Ag: 1.0~4.0%、Cu: 0.1~1.0%、Ni: 0.005~0.3%、Co: 0.005~0.1%、Ge: 0.001~0.015%、Bi: 0.1~9.0%、および残部がSnからなる合金組成を有し、合金組成は下記(1)式を満たすことを特徴とする鉛フリーかつアンチモンフリーのはんだ合金。

$$0.00030 < (Ni/Co) \times (1/Ag) \times Ge < 0.05 \quad (1)$$

上記(1)式中、Ni、Co、AgおよびGeは各々合金組成の含有量(質量%)を表す。

[0025] (3) Biの含有量が1.0~5.0%である、上記(2)に記載の鉛フリーかつアンチモンフリーのはんだ合金。

(4) Biの含有量が2.0~4.0%である、上記(2)に記載の鉛フリーかつアンチモンフリーのはんだ合金。

(5) 合金組成は、更に質量%で、Mn、Pd、Au、Pt、Cr、V、Mo、およびNbからなる群から選択される1種以上を、各々0.01%を上限として含有する、上記(1)～上記(4)のいずれか1項に記載の鉛フリーかつアンチモンフリーのはんだ合金。

(6) Agの含有量が1.5～3.5%である、上記(1)～上記(5)のいずれか1項に記載の鉛フリーかつアンチモンフリーのはんだ合金。

(7) Agの含有量が2.0～3.0%である、上記(1)～上記(5)のいずれか1項に記載の鉛フリーかつアンチモンフリーのはんだ合金。

[0026] (8) 液相線温度と固相線温度との差である ΔT が250℃以下である、上記(1)～上記(7)のいずれか1項に記載の鉛フリーかつアンチモンフリーのはんだ合金。

[0027] (9) 液相線温度と固相線温度との差である ΔT が120℃以下である、上記(1)～上記(7)のいずれか1項に記載の鉛フリーかつアンチモンフリーのはんだ合金。

[0028] (10) 液相線温度と固相線温度との差である ΔT が100℃以下である、上記(1)～上記(7)のいずれか1項に記載の鉛フリーかつアンチモンフリーのはんだ合金。

(11) 合金組成は下記(2)式を満たす、上記(1)～上記(10)のいずれか1項に記載の鉛フリーかつアンチモンフリーのはんだ合金。

$$0.00150 \leq (Ni/Co) \times (1/Ag) \times Ge \leq 0.00833 \quad (2)$$

上記(2)式中、Ni、Co、AgおよびGeは各々合金組成の含有量(質量%)を表す。

[0029] (12) 上記(1)～上記(11)のいずれか1項に記載の鉛フリーかつアンチモンフリーのはんだ合金を有するはんだボール。

(13) 平均粒径が1～1000 μm である、上記(12)に記載のはんだボール。

(14) 真球度が0.95以上である、上記(12)または上記(13)

に記載のはんだボール。

(15) 真球度が0.99以上である、請求項12または13に記載のはんだボール。

(16) 上記(12)～上記(15)のいずれか1項に記載のはんだボールを用いて形成されたBall Grid Array。

(17) 上記(1)～上記(11)のいずれか1項に記載の鉛フリーかつアンチモンフリーのはんだ合金を有するはんだ継手。

(18) 合金組成は、更に質量%で、Feを、0.01%を上限として含有する、上記(2)～上記(4)のいずれか1項に記載の鉛フリーかつアンチモンフリーのはんだ合金。

(19) Agの含有量が1.5～3.5%である、上記(18)に記載の鉛フリーかつアンチモンフリーのはんだ合金。

(20) Agの含有量が2.0～3.0%である、上記(18)に記載の鉛フリーかつアンチモンフリーのはんだ合金。

(21) 液相線温度と固相線温度との差である ΔT が250℃以下である、上記(18)～上記(20)のいずれか1項に記載の鉛フリーかつアンチモンフリーのはんだ合金。

(22) 液相線温度と固相線温度との差である ΔT が120℃以下である、上記(18)～上記(20)のいずれか1項に記載の鉛フリーかつアンチモンフリーのはんだ合金。

(23) 液相線温度と固相線温度との差である ΔT が100℃以下である、上記(18)～上記(20)のいずれか1項に記載の鉛フリーかつアンチモンフリーのはんだ合金。

(24) 合金組成は下記(2)式を満たす、上記(18)～上記(23)のいずれか1項に記載の鉛フリーかつアンチモンフリーのはんだ合金。

$$0.00150 \leq (Ni/Co) \times (1/Ag) \times Ge \leq 0.00833$$

(2)

上記(2)式中、Ni、Co、AgおよびGeは各々合金組成の含有量（

質量%)を表す。

(25) 上記(18)～上記(24)のいずれか1項に記載の鉛フリーかつアンチモンフリーのはんだ合金を有するはんだボール。

(26) 平均粒径が $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ である、上記(25)に記載のはんだボール。

(27) 真球度が0.95以上である、上記(25)または上記(26)に記載のはんだボール。

(28) 真球度が0.99以上である、上記(25)または上記(26)に記載のはんだボール。

(29) 上記(25)～上記(28)のいずれか1項に記載のはんだボールを用いて形成されたBall Grid Array。

(30) 上記(18)～上記(24)のいずれか1項に記載の鉛フリーかつアンチモンフリーのはんだ合金を有するはんだ継手。

発明を実施するための形態

[0030] 本発明を以下により詳しく説明する。本明細書において、はんだ合金組成に関する「%」は、特に指定しない限り「質量%」である。

[0031] 1. 合金組成

(1) Ag : 1.0～4.0%

Agは結晶粒界で微細な Ag_3Sn を析出させることによりはんだ合金の強度を向上させる元素である。Ag含有量が1.0%未満であるとAgの添加効果が十分に発揮されない。Ag含有量の下限は1.0%以上であり、好ましくは1.5%以上であり、より好ましくは2.0%以上である。一方、Ag含有量が多すぎると、粗大な Ag_3Sn が析出してしまい、強度が劣化する。Ag含有量の上限は4.0%以下であり、好ましくは3.5%以下であり、より好ましくは3.0%以下であり、さらに好ましくは2.8%以下であり、特に好ましくは2.5%以下であり、最も好ましくは2.4%以下である。

[0032] (2) Cu : 0.1～1.0%

Cuは、Cu食われを抑制するとともにCu₆Sn₅による析出強化を図ることができる元素である。Cu含有量が0.1%未満であると、Cu₆Sn₅の析出量が少なく脆いSnNi化合物が析出するためにはんだ合金自体が脆くなる。Cu含有量の下限は0.1%以上であり、好ましくは0.2%以上であり、より好ましくは0.3%以上であり、さらに好ましくは0.4%以上であり、特に好ましくは0.5%以上である。一方、Cu含有量が1.0%を超えるとのはんだ合金の液相線温度が高く熔融し難い。Cu含有量の上限は1.0%以下であり、好ましくは0.9%以下であり、より好ましくは0.8%以下であり、さらに好ましくは0.7%以下である。

[0033] (3) Ni: 0.005~0.3%

Niは、Cuと同様にはんだ合金の液相線温度を制御するとともにNi食われを抑制することができる元素である。Ni含有量が0.005%未満であるとNiの添加効果が発揮され難い。Ni含有量の下限は0.005%以上であり、好ましくは0.01%以上であり、より好ましくは0.02%以上であり、さらに好ましくは0.03%以上であり、特に好ましくは0.04%以上であり、最も好ましくは0.05%以上である。一方、Ni含有量が0.3%を超えるとのはんだ合金の液相線温度が高く熔融し難い。Ni含有量の上限は0.3%以下であり、好ましくは0.2%以下であり、より好ましくは0.09%以下であり、さらに好ましくは0.08%以下であり、特に好ましくは0.07%以下であり、最も好ましくは0.06%以下である。

[0034] (4) Co: 0.0030~0.1%

Coははんだ合金の液相線温度を制御するとともにはんだ合金の組織の微細化に寄与する元素である。Ni存在下においてCoが共存すると、Ni含有量が少量でも液相線温度が向上してNi食われを抑制することができる。Co含有量が0.0030%未満であるとCoの添加効果が発揮され難い。Co含有量の下限は0.0030%以上であり、好ましくは0.0050%以上であり、より好ましくは0.0070%以上であり、さらに好ましくは

0.0080%以上である。一方、Co含有量が0.1%を超えとはんだ合金の液相線温度が高く溶融し難い。Co含有量の上限は0.1%以下であり、好ましくは0.09%以下であり、より好ましくは0.08%以下であり、さらに好ましくは0.05%以下であり、さらにより好ましくは0.04%以下であり、特に好ましくは0.03%以下であり、最も好ましくは0.02%以下であり、取り分け好ましくは0.01%以下である。

[0035] (5) Ge: 0.001~0.015%

Geは、硬くて脆い酸化ゲルマニウムを形成するために強固な酸化錫の形成を阻害し、濡れ性を改善することができる元素である。Geを含有しない場合には、酸化錫が溶融はんだの表面に形成される。酸化錫は強固であり破壊し難いため、溶融はんだが酸化錫の内部で対流し、接合界面に発生したボイドが外部に排除され難い。一方、はんだ合金中に添加されたGeは、雰囲気中のOと反応し、溶融はんだの表面に硬くて脆い酸化膜を形成する。この酸化膜は脆いために溶融はんだ自体の対流や、チップを載置した際にチップから加わる外力により容易に破壊される。このため、接合界面に発生したボイドは溶融はんだの対流に伴い外部に排除される。

[0036] また、Geは、接合界面に形成される $(Cu, Ni)_6Sn_5$ のNiに固溶してNi食われを抑制することができる元素である。接合界面には $(Cu, Ni)_6Sn_5$ が形成されるため、Geがこの化合物の結晶構造を歪ませることにより、化合物中でのNiの移動が抑制され、はんだ合金へのNiの移動が阻害される。Geを含有しない場合には、 $(Cu, Ni)_6Sn_5$ の結晶構造が整列された状態で維持されるため、接合界面のNiがはんだ合金中に拡散してしまい、Ni食われが発生する。

[0037] Ge含有量が0.001%未満であると酸化錫が生成されるとともに $(Cu, Ni)_6Sn_5$ の結晶構造が歪まず上記の効果が発揮し難い。Ge含有量の下限は0.001%以上であり、好ましくは0.002%以上であり、より好ましくは0.003%以上である。一方、Ge含有量が多すぎると液相線温度が高く溶融し難い。Ge含有量の上限は0.015%以下であり、好

ましくは0.01%以下であり、より好ましくは0.008%以下であり、さらに好ましくは0.007%以下であり、特に好ましくは0.006%以下であり、最も好ましくは0.005%以下である。

[0038] (6) Bi: 0.1~9.0%

Biは、一定量添加することでBGAとして用いられるはんだボールの形態に最適な機械的特性を得ることができるため、本発明に係るはんだ合金において必須の元素としてもよい。一定量のBiは、固溶強化により機械的特性を改善する。また、耐クリープ性や濡れ性も改善できる。また、Biは、Snに固溶するため(Cu、Ni)₆Sn₅の結晶構造を歪ませ、Geと共存することにより更にNi食われを抑制することができる。Biを含有する場合におけるBi含有量の下限は0.1%以上であり、好ましくはBiは0.5%以上であり、より好ましくは1.0%以上であり、さらに好ましくは2.0%以上であり、特に好ましくは3.0%以上である。

[0039] 一方、Biが過剰に添加されると、耐落下性が悪化するおそれがある。また、液相線温度はほとんど変化しないなかで固相線温度が低下するため、液相線温度と固相線温度の差ΔTが広くなってしまう。ΔTが広くなりすぎると凝固時に偏析が生じてしまい、機械的強度等の機械的特性の低下に繋がってしまう。そのため、Biを含有する場合におけるBi含有量の上限は9.0%以下であり、好ましくは6.0%以下であり、より好ましくは5.0%以下であり、さらに好ましくは4.0%以下である。

[0040] (7) Mn、Pd、Au、Pt、Cr、Fe、V、Mo、およびNbからなる群から選択される1種以上を、各々0.01%を上限として含有する

本発明に係るはんだ合金は、Mn、Pd、Au、Pt、Cr、Fe、V、Mo、Nbから1種以上を、任意元素として、各々0.01%を上限として含有することができる。これらの元素は機械的特性を改善することができる。

[0041] (8) 残部: Sn

本発明に係るはんだ合金の残部はSnである。前述の元素の他に不可避免的

不純物を含有してもよい。不可避免の不純物を含有する場合であっても、前述の効果に影響することはない。不可避免の不純物の具体例としては、A sやC dが挙げられる。また、本発明は鉛フリーかつアンチモンフリーではあるが、不可避免の不純物としてのP bやS bの含有を除外するものではない。I nを含むと濡れ性が悪化するので含有しない方がよい。また、M nははんだ合金の製造時に酸化してしまいはんだ合金を製造することが難しいため、含有しなくてもよい。

[0042] (9) (1) 式、(2) 式

本発明は、下記(1) 式を満たす。

$$0.00030 < (Ni / Co) \times (1 / Ag) \times Ge < 0.05 \quad (1)$$

上記(1) 式中、N i、P、A gおよびC oは各々合金組成の含有量(質量%)を表す。

[0043] 本発明のはんだ合金は、(1) 式を満たすことによって、N i、C o、A g、およびG e含有量のバランスが最適化されているため、高い引張強度を示すとともに、N i食われ及びボイドを抑制することができる。

本発明に係るS n-A g-C u-N i-C o-G eはんだ合金、及びS n-A g-C u-N i-C o-G e-B iはんだ合金において、高い引張強度、ならびにN i食われ及びボイドの発生の抑制を両立するためには、N i、C o、A g、およびG e含有量のバランスを考慮する必要がある。

[0044] より詳細には、N i食われに関しては、溶融はんだ中のN i含有量がわずかに増加しただけで液相線温度が急激に上昇すればN i層からのN iの溶出を抑制することができる。C oとN iが共存する場合、N i含有量がわずかに増加すると液相線温度が急激に増加する。この現象を利用すれば、N i層のN iが溶融はんだにわずかに溶出したとしても、N i食われを最小限に留めることが可能となる。このため、液相線温度の制御という観点から、本発明に係るはんだ合金では両者の含有比を詳細に規定しなければならない。

[0045] また、ボイドに関しては、溶融はんだの表面に形成される酸化膜の性質に着目し、溶融はんだの対流によるボイドの排出機能が発揮される必要がある

。このボイド排出機能を維持するためには、そもそも溶融はんだの表面に形成される強固な酸化錫を形成させないことが考えられるが、通常のはんだ付けは大気中で行われるため、酸化膜の形成自体を抑制することは困難である。Snを主成分とするはんだ合金は、溶融時に溶融はんだの表面に強固な酸化錫の膜が形成されてしまい、溶融はんだが対流したとしても酸化錫の膜が接合界面に発生するボイドの排出を阻害する。これに対し、Geを含有するはんだ合金では酸化ゲルマニウムの膜が溶融はんだの表面に形成されるが、酸化ゲルマニウムの膜は薄くて脆く、且つ硬いために溶融はんだの対流自体で破壊されるため、溶融はんだの対流によるボイド排出機能が維持される。この結果、ボイドの生成が抑制される。

[0046] さらに、Geは、接合界面に形成される $(Cu, Ni)_6Sn_5$ のNiに固溶し、この化合物中でのNiの移動が抑制され、はんだ合金へのNiの移動が阻害される。この結果、Ni食われも抑制される。

[0047] これに加えて、本発明では、はんだ合金の強度を向上させる必要がある。Agの添加による Ag_3Sn の生成でははんだ合金の強度が向上するとともに、Coによる合金組織の微細化によってもはんだ合金の強度が向上する。一方が多すぎると液相線温度が上昇し、例えば240℃程度で溶融せず、はんだ継手を形成することができない。一方が少なすぎるとはんだ合金の強度が得られない。これに加えて、本発明に係るはんだ合金の Ag_3Sn の析出量は、Ag含有量が上記範囲であることに加えて、合金の性質上これらの元素のバランスにより直接的又は間接的に依存することがある。なお、本発明に係るはんだ合金では、 Cu_6Sn_5 による析出強化が Ag_3Sn による強度向上ほど寄与しないため、(1)式でCuを考慮しなくてもよい。

[0048] 以上より、本発明に係るはんだ合金は、高い引張強度、Ni食われの抑制、およびボイドの発生の抑制、の3者を両立するため、(1)式を満たす必要がある。Sn-Ag-Cu-Ni-Co-Geはんだ合金に加えてSn-Ag-Cu-Ni-Co-Ge-Biはんだ合金であっても(1)式を満たさない場合には、上記効果の少なくともいずれかの効果が発揮されない。

[0049] (1) 式の下限は0.00030を超えであり、好ましくは0.00042以上、0.00063以上、0.00074以上、0.00150以上、0.00167以上、0.00208以上、0.00250以上である。

[0050] 一方、(1) 式の上限は0.05未満であり、好ましくは0.01667以下、0.01500以下、0.01333以下、0.01167以下、0.01042以下、0.01000以下、0.00833以下、0.00667以下、0.0050以下、0.00389以下、0.00333以下、0.00292以下である。

[0051] (1) 式の効果を十分に発揮するため、(1) 式は好ましくは下記(2)式である。

$$0.00150 \leq (Ni/Co) \times (1/Ag) \times Ge \leq 0.00833$$

(2)

上記(2)式中、Ni、Ge、AgおよびCoは各々前記合金組成の含有量(質量%)を表す。

[0052] (10) はんだ合金の液相線温度、固相線温度、 ΔT

本発明に係るはんだ合金は、液相線温度がSn-Ag-Cuはんだ合金よりも高くても固相の析出状態が異なるために溶融はんだの流動性の劣化が抑制され、溶融はんだの対流によりボイドを外部に排出することができる点で好ましい。本発明において液相線温度は、好ましくは350℃以下であり、より好ましくは290℃以下であり、さらに好ましくは270℃以下であり、特に好ましくは250℃以下であり、最も好ましくは240℃以下である。液相線温度が240℃以下であれば、従来から広く使用されているSn-Ag-Cuはんだ合金と同等の240℃程度の加熱温度ではんだ付けを行うことができる点で好ましい。

[0053] 本発明に係るはんだ合金の固相線温度は特に限定されず、液相線温度と固相線温度との温度差である ΔT が大きくなりすぎないようにするため、150℃以上であればよい。

[0054] また、 ΔT が所定の範囲内であれば固液共存領域が狭くなり、凝固時の合

金組織の偏析などを抑制することができる点で好ましい。 ΔT の範囲は好ましくは 250°C 以下、より好ましくは 120°C 以下、更に好ましくは 100°C 以下である。

[0055] 3. はんだボール

本発明に係る鉛フリーかつアンチモンフリーのはんだ合金は、Biを適量添加することでBGAに用いられるはんだボールの形態に最適である。はんだボールの真球度は0.90以上が好ましく、0.95以上がより好ましく、0.99以上が最も好ましい。真球度は、例えば、最小二乗中心法(LSC法)、最小領域中心法(MZC法)、最大内接中心法(MIC法)、最小外接中心法(MCC法)など種々の方法で求められる。本発明において、はんだボールの真球度は、最小領域中心法(MZC法)を用いるCNC画像測定システム(ミットヨ社製のウルトラクイックビジョンULTRA QV350-PRO測定装置)を使用して測定する。本発明において、真球度とは真球からのずれを表し、例えば500個の各ボールの直径を長径で割った際に算出される算術平均値であり、値が上限である1.00に近いほど真球に近いことを表す。

[0056] 本発明に係るはんだボールは、BGA(ボールグリッドアレイ)などの半導体パッケージの電極や基板のバンプ形成に用いられる。本発明に係るはんだボールの直径は $1\sim 1000\mu\text{m}$ の範囲内が好ましく、より好ましくは、 $50\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ である。はんだボールは、一般的なはんだボールの製造法により製造することができる。本発明での直径とは、ミットヨ社製のウルトラクイックビジョン、ULTRA QV350-PRO測定装置によって測定された直径をいう。

[0057] 4. はんだ継手

本発明に係るはんだ継手は、半導体パッケージにおけるICチップとその基板(インターポーザ)との接続、或いは半導体パッケージとプリント配線板との接続に使用するのに適している。ここで、「はんだ継手」とはICチップと基板との接続部をいい、電極の接続部やダイと基板との接続部を含む

。

[0058] 5. その他

本発明に係るはんだ合金を用いた接合方法は、例えばリフロー法を用いて常法に従って行えばよい。加熱温度はチップの耐熱性やはんだ合金の液相線温度に応じて適宜調整してもよい。チップの熱的損傷を低く抑える観点から240℃程度であることが好ましい。フローソルダーリングを行う場合ははんだ合金の溶融温度は概ね液相線温度から20℃程度高い温度でよい。また、本発明に係るはんだ合金を用いて接合する場合には、凝固時の冷却速度を考慮した方がさらに組織を微細にすることができる。例えば2～3℃/s以上の冷却速度ではんだ継手を冷却する。その他の接合条件は、はんだ合金の合金組成に応じて適宜調整することができる。

[0059] 本発明に係るはんだ合金は、その原材料として低 α 線量材を使用することにより低 α 線量合金を製造することができる。このような低 α 線量合金は、メモリ周辺のはんだバンプの形成に用いられるとソフトエラーを抑制することが可能となる。

実施例

[0060] 表1～9に示す合金組成からなるはんだ合金について、液相線温度および固相線温度から得られる ΔT 、Ni食われ、ボイドの有無を以下のように評価した。また、引張強度も評価した。

[0061] (1) ΔT (K)

表1～9の各はんだ合金を作製して、はんだの溶融温度を測定した。測定方法は、固相線温度はJIS Z3198-1に準じて行った。液相線温度は、JIS Z3198-1を採用せずに、JIS Z3198-1の固相線温度の測定方法と同様のDSCによる方法で実施した。測定した液相線温度と固相線温度の差である ΔT (K)を求め、 ΔT (K)が100K未満を「◎◎」、100～120Kを「◎」、120K超え250K以下を「○」、250K超を「×」とした。

[0062] (2) Ni食われ

板厚が $250\mu\text{m}$ であり表1～9に示す合金組成からなるプリフォームをCu製リードフレームに搭載した。その後、 $5\text{mm}\times 5\text{mm}\times 200\mu\text{m}^{\dagger}$ のシリコンチップの基板接合面側にバックメタルを備えるICチップをはんだ合金上に搭載した。バックメタルは、バリア層として $0.05\mu\text{m}$ のTi層、 $0.20\mu\text{m}$ のNi層を順次積層したものである。搭載の向きは、このバックメタルを備えるICチップにおいて、Ni層がはんだ合金と当接するような向きとした。はんだ合金およびICチップを搭載した基板を、ピーク温度が 240°C となるようにリフロー炉で加熱し、ダイボンディングを行った。

[0063] そして、得られたリードフレームの断面について、SEMのモニター上で30000倍に拡大し、任意の10か所について、Ni層の膜厚の平均値を算出した。膜厚の平均値が当初の膜厚に対して40%以上である場合には「◎」、20%以上である場合には「○」、10%未満である場合には「×」とした。

[0064] (3) ボイド

上記(2)で作製したリードフレームの断面について、X線観察装置を用いてはんだ接合部の透過画像を撮影した。そして、はんだ継手界面に発生しているボイドの面積率を算出した。ボイド面積率の平均値が10%以下を良い(○)、10%超え25%以下をやや悪い(△)、25%超えを悪い(×)とした。

[0065]

[表1]

	合金組成 (質量%)						(1)式	$\Delta T(K)$	Ni食われ	ポット
	Sn	Ag	Cu	Ni	Co	Ge				
実施例1	Bal.	3.0	0.4	0.01	0.01	0.005	0.00167	◎◎	○	○
実施例2	Bal.	3.0	0.4	0.03	0.01	0.005	0.00500	◎◎	○	○
実施例3	Bal.	3.0	0.5	0.04	0.01	0.005	0.00667	◎◎	○	○
実施例4	Bal.	2.4	0.4	0.05	0.01	0.005	0.01042	◎◎	○	○
実施例5	Bal.	3.0	0.4	0.06	0.01	0.005	0.01000	◎◎	○	○
実施例6	Bal.	3.0	0.5	0.08	0.01	0.005	0.01333	◎◎	○	○
実施例7	Bal.	3.0	0.5	0.01	0.04	0.005	0.00042	◎◎	○	○
実施例8	Bal.	3.0	0.5	0.02	0.04	0.005	0.00083	◎◎	○	○
実施例9	Bal.	3.0	0.4	0.03	0.02	0.005	0.00250	◎◎	○	○
実施例10	Bal.	3.0	0.5	0.03	0.02	0.003	0.00150	◎◎	○	○
実施例11	Bal.	3.0	0.5	0.04	0.01	0.003	0.00400	◎◎	○	○
実施例12	Bal.	3.0	0.5	0.05	0.01	0.003	0.00500	◎◎	○	○
実施例13	Bal.	3.0	0.5	0.04	0.02	0.005	0.00333	◎◎	○	○
実施例14	Bal.	3.0	0.4	0.05	0.02	0.005	0.00417	◎◎	○	○
実施例15	Bal.	3.0	0.5	0.07	0.03	0.005	0.00389	◎◎	○	○
実施例16	Bal.	2.8	0.5	0.07	0.03	0.005	0.00417	◎◎	○	○
実施例17	Bal.	3.0	0.4	0.03	0.08	0.005	0.00063	◎◎	○	○
実施例18	Bal.	3.0	0.4	0.04	0.09	0.005	0.00074	◎◎	○	○
実施例19	Bal.	3.0	0.5	0.05	0.05	0.005	0.00167	◎	○	○
実施例20	Bal.	3.0	0.7	0.03	0.01	0.005	0.00500	◎◎	○	○
実施例21	Bal.	3.0	0.7	0.05	0.01	0.005	0.00833	◎◎	○	○
実施例22	Bal.	3.0	0.7	0.09	0.01	0.005	0.01500	◎◎	○	○
実施例23	Bal.	3.0	0.7	0.03	0.03	0.005	0.00167	◎◎	○	○
実施例24	Bal.	3.0	0.7	0.05	0.04	0.005	0.00208	◎◎	○	○
実施例25	Bal.	3.0	0.7	0.07	0.03	0.005	0.00389	◎◎	○	○
実施例26	Bal.	1.0	0.7	0.07	0.03	0.005	0.01167	◎◎	○	○
実施例27	Bal.	3.0	0.1	0.07	0.03	0.005	0.00389	◎	○	○
実施例28	Bal.	4.0	0.5	0.07	0.03	0.005	0.00292	◎	○	○
実施例29	Bal.	3.0	0.5	0.05	0.005	0.005	0.01667	◎◎	○	○
実施例30	Bal.	3.0	0.4	0.01	0.01	0.015	0.00500	◎◎	○	○
実施例31	Bal.	3.0	1.0	0.04	0.01	0.003	0.00400	◎◎	○	○
比較例1	Bal.	1.0	0.5	0.05	0.01	0.015	<u>0.07500</u>	◎◎	○	×
比較例2	Bal.	3.0	0.5	0.005	0.01	0.001	<u>0.00017</u>	◎◎	×	○
比較例3	Bal.	3.0	0.5	0.05	<u>0.2</u>	0.003	0.00025	×	-	-
比較例4	Bal.	<u>0.1</u>	0.5	0.01	0.02	0.003	0.01500	◎◎	○	○
比較例5	Bal.	<u>5.0</u>	0.5	0.03	0.02	0.003	0.00090	◎◎	○	○
比較例6	Bal.	3.0	0.5	<u>0.001</u>	0.02	0.015	0.00025	◎◎	×	○
比較例7	Bal.	3.0	0.5	<u>1.0</u>	0.1	0.003	0.01000	×	-	-

下線は本発明の範囲外であることを示す。

[0066]

[表2]

	合金組成 (質量%)							(I) 式	$\Delta T(K)$	Ni食われ	不付
	Sn	Ag	Cu	Ni	Co	Ge	Bi				
実施例32	Bal.	3.0	0.4	0.01	0.01	0.005	0.1	0.00167	◎◎	○	○
実施例33	Bal.	3.0	0.4	0.03	0.01	0.005	0.1	0.00500	◎◎	○	○
実施例34	Bal.	3.0	0.5	0.04	0.01	0.005	0.1	0.00667	◎◎	○	○
実施例35	Bal.	3.0	0.4	0.05	0.01	0.005	0.1	0.00833	◎◎	○	○
実施例36	Bal.	3.0	0.5	0.08	0.01	0.005	0.1	0.01333	◎◎	○	○
実施例37	Bal.	3.0	0.5	0.01	0.04	0.005	0.1	0.00042	◎◎	○	○
実施例38	Bal.	3.0	0.4	0.03	0.02	0.005	0.1	0.00250	◎◎	○	○
実施例39	Bal.	3.0	0.5	0.03	0.02	0.003	0.1	0.00150	◎◎	○	○
実施例40	Bal.	3.0	0.5	0.05	0.01	0.003	0.1	0.00500	◎◎	○	○
実施例41	Bal.	3.0	0.5	0.04	0.02	0.005	0.1	0.00333	◎◎	○	○
実施例42	Bal.	3.0	0.4	0.05	0.02	0.005	0.1	0.00417	◎◎	○	○
実施例43	Bal.	3.0	0.5	0.07	0.03	0.005	0.1	0.00389	◎◎	○	○
実施例44	Bal.	3.0	0.4	0.04	0.09	0.005	0.1	0.00074	◎◎	○	○
実施例45	Bal.	3.0	0.5	0.05	0.05	0.005	0.1	0.00167	◎	○	○
実施例46	Bal.	3.0	0.7	0.03	0.01	0.005	0.1	0.00500	◎◎	○	○
実施例47	Bal.	3.0	0.7	0.09	0.01	0.005	0.1	0.01500	◎◎	○	○
実施例48	Bal.	3.0	0.7	0.03	0.03	0.005	0.1	0.00167	◎◎	○	○
実施例49	Bal.	3.0	0.7	0.05	0.04	0.005	0.1	0.00208	◎◎	○	○
実施例50	Bal.	3.0	0.7	0.07	0.03	0.005	0.1	0.00389	◎◎	○	○
実施例51	Bal.	1.0	0.7	0.07	0.03	0.005	0.1	0.01167	◎	○	○
実施例52	Bal.	3.0	0.1	0.07	0.03	0.005	0.1	0.00389	◎	○	○
実施例53	Bal.	4.0	0.5	0.07	0.03	0.005	0.1	0.00292	◎	○	○
実施例54	Bal.	3.0	0.5	0.05	0.005	0.005	0.1	0.01667	◎◎	○	○
実施例55	Bal.	3.0	0.4	0.01	0.01	0.015	0.1	0.00500	◎◎	○	○
実施例56	Bal.	3.0	1.0	0.04	0.01	0.003	0.1	0.00400	◎◎	○	○
比較例8	Bal.	1.0	0.5	0.05	0.01	0.015	0.1	<u>0.07500</u>	◎◎	○	×
比較例9	Bal.	3.0	0.5	0.005	0.01	0.001	0.1	<u>0.00017</u>	◎◎	×	○
比較例10	Bal.	3.0	0.5	0.05	<u>0.2</u>	0.003	0.1	0.00025	×	-	-
比較例11	Bal.	<u>0.1</u>	0.5	0.01	0.02	0.003	0.1	0.01500	◎◎	○	○
比較例12	Bal.	<u>5.0</u>	0.5	0.03	0.02	0.003	0.1	0.00090	◎◎	○	○
比較例13	Bal.	3.0	0.5	<u>0.001</u>	0.02	0.015	0.1	0.00025	◎◎	×	○
比較例14	Bal.	3.0	0.5	<u>1.0</u>	0.1	0.003	0.1	0.01000	×	-	-

下線は本発明の範囲外であることを示す。

[0067]

[表3]

	合金組成 (質量%)							(I)式	$\Delta T(K)$	Ni食われ	お'付'
	Sn	Ag	Cu	Ni	Co	Ge	Bi				
実施例57	Bal.	3.0	0.4	0.01	0.01	0.005	0.5	0.00167	◎◎	○	○
実施例58	Bal.	3.0	0.5	0.04	0.01	0.005	0.5	0.00667	◎◎	○	○
実施例59	Bal.	3.0	0.4	0.06	0.01	0.005	0.5	0.01000	◎◎	○	○
実施例60	Bal.	3.0	0.5	0.01	0.04	0.005	0.5	0.00042	◎◎	○	○
実施例61	Bal.	3.0	0.4	0.03	0.02	0.005	0.5	0.00250	◎◎	○	○
実施例62	Bal.	3.0	0.5	0.04	0.01	0.003	0.5	0.00400	◎◎	○	○
実施例63	Bal.	3.0	0.5	0.04	0.02	0.005	0.5	0.00333	◎◎	○	○
実施例64	Bal.	3.0	0.5	0.07	0.03	0.005	0.5	0.00389	◎◎	○	○
実施例65	Bal.	3.0	0.4	0.03	0.08	0.005	0.5	0.00063	◎◎	○	○
実施例66	Bal.	3.0	0.5	0.05	0.05	0.005	0.5	0.00167	◎	○	○
実施例67	Bal.	3.0	0.7	0.05	0.01	0.005	0.5	0.00833	◎◎	○	○
実施例68	Bal.	3.0	0.7	0.03	0.03	0.005	0.5	0.00167	◎◎	○	○
実施例69	Bal.	3.0	0.7	0.07	0.03	0.005	0.5	0.00389	◎◎	○	○
実施例70	Bal.	3.0	0.1	0.07	0.03	0.005	0.5	0.00389	◎	○	○
実施例71	Bal.	3.0	0.5	0.05	0.005	0.005	0.5	0.01667	◎◎	○	○
実施例72	Bal.	3.0	1.0	0.04	0.01	0.003	0.5	0.00400	◎◎	○	○

下線は本発明の範囲外であることを示す。

[0068] [表4]

	合金組成 (質量%)							(I)式	$\Delta T(K)$	Ni食われ	お'付'
	Sn	Ag	Cu	Ni	Co	Ge	Bi				
実施例73	Bal.	3.0	0.4	0.03	0.01	0.005	1.0	0.00500	◎◎	○	○
実施例74	Bal.	3.0	0.4	0.05	0.01	0.005	1.0	0.00833	◎◎	○	○
実施例75	Bal.	3.0	0.5	0.08	0.01	0.005	1.0	0.01333	◎◎	○	○
実施例76	Bal.	3.0	0.5	0.02	0.04	0.005	1.0	0.00083	◎◎	○	○
実施例77	Bal.	3.0	0.5	0.03	0.02	0.003	1.0	0.00150	◎◎	○	○
実施例78	Bal.	3.0	0.5	0.05	0.01	0.003	1.0	0.00500	◎◎	○	○
実施例79	Bal.	3.0	0.4	0.05	0.02	0.005	1.0	0.00417	◎◎	○	○
実施例80	Bal.	3.0	0.5	0.07	0.03	0.005	1.0	0.00389	◎◎	○	○
実施例81	Bal.	3.0	0.4	0.04	0.09	0.005	1.0	0.00074	◎◎	○	○
実施例82	Bal.	3.0	0.7	0.03	0.01	0.005	1.0	0.00500	◎◎	○	○
実施例83	Bal.	3.0	0.7	0.09	0.01	0.005	1.0	0.01500	◎◎	○	○
実施例84	Bal.	3.0	0.7	0.05	0.04	0.006	1.0	0.00250	◎◎	○	○
実施例85	Bal.	1.0	0.7	0.07	0.03	0.005	1.0	0.01167	◎	○	○
実施例86	Bal.	4.0	0.5	0.07	0.03	0.005	1.0	0.00292	◎	○	○
実施例87	Bal.	3.0	0.4	0.01	0.01	0.015	1.0	0.00500	◎◎	○	○

下線は本発明の範囲外であることを示す。

[0069]

[表5]

	合金組成 (質量%)							(I)式	$\Delta T(K)$	Ni食われ	ボイド
	Sn	Ag	Cu	Ni	Co	Ge	Bi				
実施例88	Bal.	3.0	0.4	0.01	0.01	0.005	2.0	0.00167	◎◎	○	○
実施例89	Bal.	3.0	0.4	0.03	0.01	0.005	2.0	0.00500	◎◎	○	○
実施例90	Bal.	3.0	0.4	0.05	0.01	0.005	2.0	0.00833	◎◎	○	○
実施例91	Bal.	3.0	0.4	0.06	0.01	0.005	2.0	0.01000	◎◎	○	○
実施例92	Bal.	2.5	0.8	0.08	0.008	0.008	2.0	0.03200	◎◎	○	○
実施例93	Bal.	3.0	0.5	0.01	0.04	0.005	2.0	0.00042	◎◎	○	○
実施例94	Bal.	3.0	0.5	0.02	0.04	0.005	2.0	0.00083	◎◎	○	○
実施例95	Bal.	3.0	0.5	0.03	0.02	0.003	2.0	0.00150	◎◎	○	○
実施例96	Bal.	3.0	0.5	0.04	0.01	0.003	2.0	0.00400	◎◎	○	○
実施例97	Bal.	3.0	0.5	0.04	0.02	0.005	2.0	0.00333	◎◎	○	○
実施例98	Bal.	3.0	0.4	0.05	0.02	0.005	2.0	0.00417	◎◎	○	○
実施例99	Bal.	3.0	0.5	0.07	0.03	0.005	2.0	0.00389	◎◎	○	○
実施例100	Bal.	3.0	0.4	0.03	0.08	0.005	2.0	0.00063	◎◎	○	○
実施例101	Bal.	3.0	0.5	0.05	0.05	0.005	2.0	0.00167	○	○	○
実施例102	Bal.	3.0	0.7	0.03	0.01	0.005	2.0	0.00500	◎◎	○	○
実施例103	Bal.	3.0	0.7	0.09	0.01	0.005	2.0	0.01500	◎◎	○	○
実施例104	Bal.	3.0	0.7	0.03	0.03	0.005	2.0	0.00167	◎◎	○	○
実施例105	Bal.	3.0	0.7	0.07	0.03	0.005	2.0	0.00389	◎	○	○
実施例106	Bal.	1.0	0.7	0.07	0.03	0.005	2.0	0.01167	◎	○	○
実施例107	Bal.	4.0	0.5	0.07	0.03	0.005	2.0	0.00292	◎	○	○
実施例108	Bal.	3.0	0.5	0.05	0.005	0.005	2.0	0.01667	◎◎	○	○
実施例109	Bal.	3.0	1.0	0.04	0.01	0.003	2.0	0.00400	◎◎	○	○
比較例15	Bal.	1.0	0.5	0.05	0.01	0.015	2.0	<u>0.07500</u>	◎◎	○	×
比較例16	Bal.	3.0	0.5	0.005	0.01	0.001	2.0	<u>0.00017</u>	◎◎	×	○

下線は本発明の範囲外であることを示す。

[0070]

[表6]

	合金組成 (質量%)							(1)式	$\Delta T(K)$	Ni食われ	ボイド
	Sn	Ag	Cu	Ni	Co	Ge	Bi				
実施例110	Bal.	3.0	0.4	0.01	0.01	0.005	3.0	0.00167	◎◎	○	○
実施例111	Bal.	3.0	0.4	0.03	0.01	0.005	3.0	0.00500	◎◎	○	○
実施例112	Bal.	3.0	0.5	0.04	0.01	0.005	3.0	0.00667	◎◎	○	○
実施例113	Bal.	3.0	0.4	0.06	0.01	0.005	3.0	0.01000	◎◎	○	○
実施例114	Bal.	3.0	0.5	0.08	0.01	0.005	3.0	0.01333	◎◎	○	○
実施例115	Bal.	3.0	0.5	0.01	0.04	0.005	3.0	0.00042	◎◎	○	○
実施例116	Bal.	3.0	0.4	0.03	0.02	0.005	3.0	0.00250	◎◎	○	○
実施例117	Bal.	3.0	0.5	0.03	0.02	0.003	3.0	0.00150	◎◎	○	○
実施例118	Bal.	3.0	0.5	0.04	0.01	0.003	3.0	0.00400	◎◎	○	○
実施例119	Bal.	3.0	0.5	0.04	0.02	0.005	3.0	0.00333	◎◎	○	○
実施例120	Bal.	3.0	0.4	0.05	0.02	0.005	3.0	0.00417	◎◎	○	○
実施例121	Bal.	3.0	0.5	0.07	0.03	0.005	3.0	0.00389	◎◎	○	○
実施例122	Bal.	3.0	0.4	0.03	0.08	0.005	3.0	0.00063	◎◎	○	○
実施例123	Bal.	3.0	0.4	0.04	0.09	0.005	3.0	0.00074	◎◎	○	○
実施例124	Bal.	3.0	0.5	0.05	0.05	0.005	3.0	0.00167	○	○	○
実施例125	Bal.	3.0	0.7	0.05	0.01	0.005	3.0	0.00833	◎◎	○	○
実施例126	Bal.	2.5	0.7	0.09	0.01	0.005	3.0	0.01800	◎◎	○	○
実施例127	Bal.	3.0	0.7	0.03	0.03	0.005	3.0	0.00167	◎◎	○	○
実施例128	Bal.	3.0	0.7	0.07	0.03	0.005	3.0	0.00389	◎	○	○
実施例129	Bal.	1.0	0.7	0.07	0.03	0.005	3.0	0.01167	◎	○	○
実施例130	Bal.	3.0	0.1	0.07	0.03	0.005	3.0	0.00389	○	○	○
実施例131	Bal.	3.0	0.5	0.05	0.005	0.005	3.0	0.01667	◎◎	○	○
実施例132	Bal.	3.0	0.4	0.01	0.01	0.015	3.0	0.00500	◎◎	○	○
実施例133	Bal.	3.0	1.0	0.04	0.01	0.003	3.0	0.00400	◎◎	○	○
比較例17	Bal.	1.0	0.5	0.05	0.01	0.015	3.0	<u>0.07500</u>	◎◎	○	×
比較例18	Bal.	3.0	0.5	0.005	0.01	0.001	3.0	<u>0.00017</u>	◎◎	×	○

下線は本発明の範囲外であることを示す。

[0071]

[表7]

	合金組成 (質量%)							(t)式 任意元素	ΔT(K)	Ni食われ	その他
	Sn	Ag	Cu	Ni	Co	Ge	Bi				
実施例134	Bal.	3.0	0.4	0.01	0.01	0.005	4.0		0.00167	◎◎	○
実施例135	Bal.	2.0	0.4	0.03	0.01	0.005	4.0		0.00750	◎◎	○
実施例136	Bal.	3.0	0.5	0.04	0.01	0.005	4.0		0.00667	◎◎	○
実施例137	Bal.	3.0	0.4	0.05	0.01	0.005	4.0		0.00833	◎◎	○
実施例138	Bal.	3.0	0.5	0.08	0.01	0.005	4.0		0.01333	◎◎	○
実施例139	Bal.	3.0	0.5	0.01	0.04	0.005	4.0		0.00042	◎◎	○
実施例140	Bal.	3.0	0.5	0.02	0.04	0.005	4.0		0.00083	◎◎	○
実施例141	Bal.	3.0	0.4	0.03	0.02	0.005	4.0		0.00250	◎◎	○
実施例142	Bal.	3.0	0.5	0.04	0.01	0.003	4.0		0.00400	◎◎	○
実施例143	Bal.	3.0	0.5	0.05	0.01	0.003	4.0		0.00500	◎◎	○
実施例144	Bal.	3.0	0.5	0.04	0.02	0.005	4.0		0.00333	◎◎	○
実施例145	Bal.	3.0	0.4	0.05	0.02	0.005	4.0		0.00417	◎◎	○
実施例146	Bal.	3.0	0.5	0.07	0.03	0.005	4.0		0.00389	◎◎	○
実施例147	Bal.	3.0	0.4	0.03	0.08	0.005	4.0		0.00063	◎◎	○
実施例148	Bal.	3.0	0.4	0.04	0.09	0.005	4.0		0.00074	◎◎	○
実施例149	Bal.	3.0	0.5	0.05	0.05	0.005	4.0		0.00167	○	○
実施例150	Bal.	3.0	0.7	0.05	0.01	0.005	4.0		0.00833	◎◎	○
実施例151	Bal.	3.0	0.7	0.09	0.01	0.005	4.0		0.01500	◎◎	○
実施例152	Bal.	3.0	0.8	0.03	0.03	0.005	4.0		0.00167	◎◎	○
実施例153	Bal.	3.0	0.7	0.05	0.04	0.005	4.0		0.00208	◎◎	○
実施例154	Bal.	1.0	0.7	0.07	0.03	0.005	4.0		0.01167	○	○
実施例155	Bal.	3.0	0.1	0.07	0.03	0.005	4.0		0.00389	○	○
実施例156	Bal.	4.0	0.5	0.07	0.03	0.005	4.0		0.00292	○	○
実施例157	Bal.	3.0	0.5	0.05	0.005	0.005	4.0		0.01667	◎◎	○
実施例158	Bal.	3.0	1.0	0.04	0.01	0.003	4.0		0.00400	◎◎	○
実施例159	Bal.	3.0	0.4	0.01	0.01	0.005	2.0	Mn:0.01	0.00167	◎◎	○
実施例160	Bal.	3.0	0.4	0.01	0.01	0.005	2.0	Pd:0.01	0.00167	◎◎	○
実施例161	Bal.	3.0	0.4	0.01	0.01	0.005	2.0	Au:0.01	0.00167	◎◎	○
実施例162	Bal.	3.0	0.4	0.01	0.01	0.005	2.0	Cr:0.01	0.00167	◎◎	○
実施例163	Bal.	3.0	0.4	0.01	0.01	0.005	2.0	Fe:0.01	0.00167	◎◎	○
実施例164	Bal.	3.0	0.4	0.01	0.01	0.005	2.0	V:0.01	0.00167	◎◎	○
実施例165	Bal.	3.0	0.4	0.01	0.01	0.005	2.0	Mo:0.01	0.00167	◎◎	○
実施例166	Bal.	3.0	0.4	0.01	0.01	0.005	2.0	Nb:0.01	0.00167	◎◎	○
比較例19	Bal.	1.0	0.5	0.05	0.01	0.015	4.0		0.07500	◎◎	×
比較例20	Bal.	3.0	0.5	0.005	0.01	0.001	4.0		0.00017	◎◎	×

下線は本発明の範囲外であることを示す。

[0072]

[表8]

	合金組成 (質量%)							(I)式	$\Delta T(K)$	Ni食われ	ボイド
	Sn	Ag	Cu	Ni	Co	Ge	Bi				
実施例167	Bal.	3.0	0.4	0.03	0.01	0.005	6.0	0.00500	③③	○	○
実施例168	Bal.	3.0	0.4	0.05	0.01	0.005	6.0	0.00833	③③	○	○
実施例169	Bal.	3.0	0.5	0.08	0.01	0.005	6.0	0.01333	③③	○	○
実施例170	Bal.	3.0	0.5	0.02	0.04	0.005	6.0	0.00083	③③	○	○
実施例171	Bal.	3.0	0.5	0.03	0.02	0.003	6.0	0.00150	③③	○	○
実施例172	Bal.	3.0	0.5	0.05	0.01	0.003	6.0	0.00500	③③	○	○
実施例173	Bal.	3.0	0.4	0.05	0.02	0.005	6.0	0.00417	③③	○	○
実施例174	Bal.	3.0	0.5	0.07	0.03	0.005	6.0	0.00389	③③	○	○
実施例175	Bal.	3.0	0.4	0.04	0.09	0.005	6.0	0.00074	③③	○	○
実施例176	Bal.	3.0	0.7	0.03	0.01	0.005	6.0	0.00500	③③	○	○
実施例177	Bal.	3.0	0.7	0.09	0.01	0.005	6.0	0.01500	③	○	○
実施例178	Bal.	3.0	0.7	0.05	0.04	0.005	6.0	0.00208	③③	○	○
実施例179	Bal.	1.0	0.7	0.07	0.03	0.005	6.0	0.01167	○	○	○
実施例180	Bal.	4.0	0.5	0.07	0.03	0.005	6.0	0.00292	○	○	○
実施例181	Bal.	3.0	0.4	0.01	0.01	0.015	6.0	0.00500	③③	○	○

下線は本発明の範囲外であることを示す。

[0073]

[表9]

	合金組成 (質量%)							(1)式	$\Delta T(K)$	Ni食われ	ポイド
	Sn	Ag	Cu	Ni	Co	Ge	Bi				
実施例182	Bal.	3.0	0.4	0.01	0.01	0.005	9.0	0.00167	◎◎	○	○
実施例183	Bal.	3.0	0.4	0.03	0.01	0.005	9.0	0.00500	◎◎	○	○
実施例184	Bal.	3.0	0.5	0.04	0.01	0.005	9.0	0.00667	◎◎	○	○
実施例185	Bal.	3.0	0.4	0.05	0.01	0.005	9.0	0.00833	◎◎	○	○
実施例186	Bal.	3.0	0.5	0.08	0.01	0.005	9.0	0.01333	◎◎	○	○
実施例187	Bal.	3.0	0.5	0.01	0.04	0.005	9.0	0.00042	◎◎	○	○
実施例188	Bal.	3.0	0.4	0.03	0.02	0.005	9.0	0.00250	◎◎	○	○
実施例189	Bal.	3.0	0.5	0.03	0.02	0.003	9.0	0.00150	◎◎	○	○
実施例190	Bal.	3.0	0.5	0.05	0.01	0.003	9.0	0.00500	◎◎	○	○
実施例191	Bal.	3.0	0.5	0.04	0.02	0.005	9.0	0.00333	◎◎	○	○
実施例192	Bal.	3.0	0.4	0.05	0.02	0.005	9.0	0.00417	◎◎	○	○
実施例193	Bal.	3.0	0.5	0.07	0.03	0.005	9.0	0.00389	◎◎	○	○
実施例194	Bal.	3.0	0.4	0.04	0.09	0.005	9.0	0.00074	◎	○	○
実施例195	Bal.	3.0	0.7	0.03	0.01	0.005	9.0	0.00500	◎◎	○	○
実施例196	Bal.	3.0	0.7	0.2	0.01	0.0025	9.0	0.01667	◎◎	○	○
実施例197	Bal.	3.0	0.7	0.03	0.03	0.005	9.0	0.00167	◎◎	○	○
実施例198	Bal.	3.0	0.7	0.05	0.04	0.005	9.0	0.00208	◎	○	○
実施例199	Bal.	3.0	0.7	0.07	0.03	0.005	9.0	0.00389	○	○	○
実施例200	Bal.	3.0	0.7	0.3	0.04	0.003	9.0	0.00750	○	○	○
実施例201	Bal.	3.0	0.1	0.07	0.03	0.005	9.0	0.00389	○	○	○
実施例202	Bal.	4.0	0.5	0.07	0.03	0.005	9.0	0.00292	○	○	○
実施例203	Bal.	3.0	1.0	0.04	0.01	0.003	9.0	0.00400	◎	○	○
比較例21	Bal.	1.0	0.5	0.05	0.01	0.015	9.0	<u>0.07500</u>	◎◎	○	×
比較例22	Bal.	3.0	0.5	0.005	0.01	0.001	9.0	<u>0.00017</u>	◎◎	×	○
比較例23	Bal.	3.0	0.5	0.05	<u>0.2</u>	0.003	9.0	0.00025	×	-	-
比較例24	Bal.	<u>0.1</u>	0.5	0.01	0.02	0.003	9.0	0.01500	◎◎	○	○
比較例25	Bal.	<u>5.0</u>	0.5	0.03	0.02	0.003	9.0	0.00090	◎◎	○	○
比較例26	Bal.	3.0	0.5	<u>0.001</u>	0.02	0.015	9.0	0.00025	◎◎	×	○
比較例27	Bal.	3.0	0.5	<u>1.0</u>	0.1	0.003	9.0	0.01000	×	-	-

下線は本発明の範囲外であることを示す。

[0074] 表1～9に示すように、実施例1～203では、いずれの合金組成においても各構成元素の含有量および(1)式を満たすため、Ni食われおよび接合界面でのポイドが見られなかった。また、比較例1～27と比較して高い引張強度を示すことも確認した。

[0075] 一方、比較例1、8、15、17、19、および21は(1)式の上限を超えるためにAg、Co、Ge、およびNiの含有量のバランスが悪く、ポイドが発生した。比較例2、9、16、18、20、22および27は(1)式の下限未満であるためにAg、Co、Ge、およびNiの含有量のバラ

ンスが悪く、Ni食われが劣った。

- [0076] 比較例3、10、および23はCo含有量が多いために液相線温度が高くなり、 ΔT の評価が×となった。液相線温度は500℃以上となり、はんだ継手を形成することができなかったためにその他の評価は行わなかった。比較例4、11、および24はAg含有量が少ないため、 Ag_3Sn の析出量が少なく、実施例1～203と比較して引張強度が低いことを確認した。比較例5、12、および25はAg含有量が多すぎるために粗大な Ag_3Sn が析出してしまい、実施例1～203と比較して引張強度が低いことを確認した。
- [0077] 比較例6、13、および26はNi含有量が少ないためにNi食われを抑制することができなかった。比較例7、14、および27はNi含有量が多すぎるために液相線温度が高くなり、はんだ継手を形成することができなかったために評価を行わなかった。
- [0078] 以上より、本実施例のはんだ合金は、 ΔT が小さく、引張強度が高く、Ni食われを抑制するとともに接合界面のボイドの発生を抑制することができるため、高品質のダイボンディングを行うことができる。