

明 細 書

発明の名称：

はんだ合金、はんだボール、はんだペースト及びはんだ継手

技術分野

[0001] 本発明は、種々の電子機器に用いるはんだ合金、はんだボール、はんだペースト及びはんだ継手に関する。

背景技術

[0002] 近年、モバイル端末などの電子機器は高機能化が進み、基板に搭載される電子部品の性能が飛躍的に向上している。電子部品が高性能になるに連れて電子部品に大電流が通電されることから、電子機器の基板に用いられるはんだ継手は、ジュール熱により高温に曝される。一方、電子機器が寒冷地で使用される場合には、はんだ継手は、低温環境下に曝される。

[0003] はんだ継手を構成するはんだ合金として、 $\text{Sn}-3\text{Ag}-0.5\text{Cu}$ はんだ合金が広く使用されている。従来のように消費電力が少なく温度変化が小さい使用環境では、このはんだ合金を用いても大きな問題にはならなかった。しかし、近年では、はんだ合金の適用範囲が拡大するにつれて使用環境が厳しくなり、信頼性に問題が生じるようになった。前述のように、電子部品の高性能化により通電時の温度が上昇するにつれて、寒冷地の外気に曝される時の温度差は大きくなる。同様に、電子部品が寒冷地の外気に曝された後に室内で使用されると、はんだ継手の温度は、低温から高温へ急激に上昇する。

[0004] 電子機器が上述のような寒暖差に曝されると、電子部品を構成する電子部品と基板との熱膨張係数の違いにより、断面積が小さいはんだ継手に応力が集中する。また、電子機器がこのような環境下で外部から振動を加えられると、更にはんだ継手に負荷がかかる。そして、モバイル端末などの電子機器は、短くても数年間使用される。このように、はんだ継手を構成するはんだ合金には、過酷な環境で長期間使用してもはんだ継手に問題が発生しないよ

うに、高い信頼性が求められている。

[0005] 例えば特許文献1には、寒暖差や振動負荷のような過酷な環境下においてもはんだ継手の亀裂の進展を抑制し、また、所定のめっきがなされていない電極との接合界面付近における亀裂の進展も抑制することを目的とするはんだ合金が開示されている。特許文献2には、寒暖差や振動負荷のような過酷な環境下での亀裂の進展を抑制するとともに、スルーホールでのリフトオフ現象の発生を抑制することを目的とするはんだ合金が開示されている。これらの目的を達成するため、特許文献1および特許文献2には、 $\text{Sn}-\text{Ag}-\text{Cu}$ はんだ合金に Sb および Ni を添加した $\text{Sn}-\text{Ag}-\text{Cu}-\text{Sb}-\text{Ni}$ はんだ合金が開示されている。

[0006] 特許文献3には、特許文献1と同様に、寒暖差や振動負荷のような過酷な環境下においてもはんだ継手の亀裂の進展を抑制し、また所定のめっきがなされていない電子部品との接合界面付近における亀裂の進展も抑制することを目的とするはんだ合金が開示されている。特許文献4には、特許文献2と同様に、寒暖差や振動負荷のような過酷な環境下での亀裂の進展を抑制するとともに、スルーホールのリフトオフ現象の発生を抑制することを目的とするはんだ合金が開示されている。この目的を達成するため、特許文献3および特許文献4には、 $\text{Sn}-\text{Ag}-\text{Cu}$ はんだ合金に Sb 、 Bi および Ni を添加した $\text{Sn}-\text{Ag}-\text{Cu}-\text{Sb}-\text{Bi}-\text{Ni}$ はんだ合金が開示されている。

[0007] 特許文献5には、信頼性に優れるとともに音響品質に悪影響が出ることを防止することを目的とするはんだ合金が開示されている。この目的と達成するため、特許文献5には、 $\text{Sn}-\text{Ag}-\text{Cu}$ はんだ合金に Sb 、 Bi 、 Co 、および Fe を含有する $\text{Sn}-\text{Ag}-\text{Cu}-\text{Sb}-\text{Bi}-\text{Co}-\text{Fe}$ はんだ合金が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2017-170465号公報

特許文献2：特開2019-058950号公報

特許文献3：特許第6719443号公報

特許文献4：特許第6795630号公報

特許文献5：特許第6889387号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 特許文献1の段落0008には、Biの添加により高強度化したはんだ合金は延伸性が悪化し、脆性が強まるというデメリットがあることが記載されている。また、特許文献2の段落0010には、Biの濃度がはんだ合金の冷却時にフィレット内部のうち凝固し難いランドとの界面付近で高くなることが開示されている。そして、同段落には、Biの濃度の高い界面付近においては、より一層フィレットが凝固し難くなり、基板に垂直に働く収縮力が生じると、ランドからのフィレットの表面剥離は一層発生しやすくなることが記載されている。これらの観点から、特許文献1および特許文献2に記載のはんだ合金では、Biを含有しない方が好ましいことになる。
- [0010] そして、これらの文献に記載のはんだ合金は、Niを必須元素として所定量含有することにより、はんだ合金中および接合界面近傍に(Cu, Ni)₆Sn₅が形成され、亀裂の進展を抑制する、とされている。
- [0011] しかし、はんだ継手では時効処理と同様な環境下に曝されると、合金層が界面から遊離していく「遊離」(Spalling)という現象が発生する。この「遊離」は、相応の熱処理(温度・時間)をはんだ継手に付与させると、接合界面に形成されているIMC層を構成する金属間化合物がはんだバブル中に固相拡散する現象である。特許文献1～4に記載のはんだ合金のように、IMC層の微細化を促進するNiが含有されていると、「遊離」が生じやすくなる。
- [0012] 一般に、金属の熱伝導は、主として原子の振動の連鎖と伝導電子に基づくエネルギー伝達による伝熱現象であるが、伝導電子による寄与が大きい。このため、金属は熱の良導体である。しかし、「遊離」した金属間化合物の量

が多くなると、熱伝導率が比較的低い金属間化合物により伝導電子の動きや原子の振動の連鎖が局部的に妨げられてしまう。この結果、はんだ継手の熱伝導が劣化してしまう。このように、Niを含有するはんだ合金において金属間化合物の粒径が細くなるのが原因となって、「遊離」が生じやすくなり、はんだ継手の熱伝導率が低下すると推測される。

[0013] また、Biを含有するはんだ合金では、電子機器の駆動時の熱によりBiが偏析するため、部分的に共晶中にBi相が析出することが知られている。これは、Biの含有量が共晶組成となる58質量%より少ない場合であっても発生する現象である。このため、特許文献3～5に記載されているBiを含有するはんだ合金では、はんだ合金が脆くなり、落下衝撃によりはんだ継手が破断しやすくなる。

[0014] 特許文献1～5に記載のはんだ合金は、いずれもヒートサイクル試験後においても優れた効果が発揮されることが記載されている。この記載によれば、特許文献1～5に記載のはんだ合金は、熱膨張と熱収縮に起因する外部応力には耐え得ると思われる。しかしながら、ヒートサイクル試験による応力印加速度は、はんだ合金や基板の膨張速度や収縮速度に起因するため、落下衝撃のように瞬時に応力が加わる応力印加速度よりも遅い。従来技術モバイル端末などの電子機器では、落下することが避けられないため、急激に加わる外部応力にも耐え得るはんだ継手が要求されている。

[0015] 本発明の課題は、熱伝導率、耐落下衝撃性および耐ヒートサイクル性に優れるはんだ合金、はんだボール、はんだペースト及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

[0016] 本発明者らは、特許文献1および2に記載されている Sn-Ag-Cu-Sb-Ni はんだ合金について問題点を詳細に調査した。特許文献1および2には、Niの添加理由として、溶融したはんだ合金中に $(\text{Cu}, \text{Ni})_{53}\text{Sn}_{47}$ が形成されて母材中に分散するため、はんだバルク中における亀裂の進展が抑制されることが記載されている。また、同文献には、はんだ接合時にN

i が接合界面付近に移動して微細な $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ を形成するため、接合界面での Cu_3Sn 層の成長が抑制されることが記載されている。

[0017] このように、 $\text{Sn}-\text{Ag}-\text{Cu}-\text{Sb}-\text{Ni}$ はんだ合金の Ni は、はんだ合金の組織の微細化に寄与することがわかる。しかし、 $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ が母材中に分散するため、はんだ継手の熱伝導率はむしろ低下すると考えられる。

[0018] 特許文献3および4には、 Ni の添加理由として、特許文献1および2と同様に、溶融したはんだ合金中に $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ が形成されて母材中に分散することに加えて、 Co との相乗効果が記載されている。そして、 $(\text{Cu}, \text{Co})_6\text{Sn}_5$ が母材中に分散されて、亀裂の進展を抑制することも記載されているため、 Ni と Co を同時に含有する合金組成では、熱伝導率は更に低下すると思われる。特許文献3および4に開示されている $\text{Sn}-\text{Ag}-\text{Cu}-\text{Sb}-\text{Bi}-\text{Ni}$ は Bi を含有するため、 Bi による耐落下衝撃性の低下が懸念される。

[0019] これらを鑑み、本発明者らは、 $\text{Sn}-\text{Ag}-\text{Cu}-\text{Sb}-\text{Bi}-\text{Ni}$ はんだ合金から Ni および Bi を除外することを検討した。ただ、 $\text{Sn}-\text{Ag}-\text{Cu}-\text{Sb}$ はんだ合金では、 Ni を含有しないために熱伝導率は向上するものの、はんだ合金の組織は微細にならず、耐落下衝撃性、および耐ヒートサイクル性が劣化する。一方で、はんだ合金の組織が必要以上に微細になると、耐落下衝撃性、および耐ヒートサイクル性は向上するものの、金属間化合物が遊離するために熱伝導率が低下する。そこで、合金組織が適度に微細になるような元素について詳細な検討が行われた。

[0020] $\text{Sn}-\text{Ag}-\text{Cu}-\text{Sb}$ はんだ合金に Co を添加すると、前述のように熱伝導率が低下すると思われる。しかしながら、 Ni を含有しない場合には、熱伝導率は大きく低下しないものの、微細化が不十分であるために耐落下衝撃性が劣る知見が得られた。また、 $\text{Sn}-\text{Ag}-\text{Cu}-\text{Sb}$ はんだ合金に Fe を添加すると、遊離は抑制され、 Ni ほどではないものの Co よりも組織を微細にするために耐落下衝撃性は大きく低下しないが、ヒートサイクル

性が不十分である知見が得られた。ここで、特許文献5に開示されている $\text{Sn}-\text{Ag}-\text{Cu}-\text{Sb}-\text{Bi}-\text{Co}-\text{Fe}$ は Bi を含有する。これらのはんだ合金は、音響品質に優れた有用な発明である。しかしながら、音響製品は持ち運びが想定されてないため、落下衝撃を考慮する必要はなかった。

[0021] 本発明者らは、 $\text{Sn}-\text{Ag}-\text{Cu}-\text{Sb}$ はんだ合金において、合金組織が適度に微細になるものの、 Ni を添加した時のように、合金組織が必要以上に微細にならず、金属間化合物の遊離が抑制されるような元素とその含有量を検討した。その結果、 Co に加えて Fe を同時に含有するはんだ合金では、熱伝導率、耐ヒートサイクル性、および耐落下衝撃性に比較的優れる合金組成が存在する知見が得られた。ただ、 Co および Fe を添加しただけでは、実用上問題ない程度にこれらの効果が同時に発揮されるには至らない合金組成が存在する知見も得られた。一般に、合金はすべての構成元素が互いに寄与することから、1種の元素だけですべての優れた効果が同時に発揮されることは稀である。そこで、 Co および Fe の含有量に加えて、更に、 Ag 、 Cu 、および Sb の含有量も同時に詳細に調査した。

[0022] 従来では、前述のように、はんだ合金の組織を鑑みると、合金組織の微細化と遊離の抑制との間には相反する関係性がある。このため、熱伝導率、耐落下衝撃性、および耐ヒートサイクル性の3種類の効果を同時に満足するはんだ合金を提供することは困難であると考えられていた。特に、 Sn への添加元素の種類が多いはんだ合金では、種々の化合物が形成されることから熱伝導率が低いため、従来から熱伝導率に関してはほとんど検討がなされていなかった。しかし、本発明者らは、詳細な検討の結果、 Ag 、 Cu 、 Sb 、 Co 、および Fe の含有量が、各々所定の範囲内である場合に限り、熱伝導率、耐落下衝撃性および耐ヒートサイクル性が同時に向上する知見を得て、本発明は完成した。

これらの知見により得られた本発明は以下のとおりである。

[0023] (O) 質量%で、 Ag : 1.0~4.0%、 Cu : 0.10~1.00%、 Sb : 1.0~7.0%、 Co : 0.001~0.030%、 Fe : 0.

0.05～0.050%、および残部がSnからなることを特徴とするはんだ合金。

(1) 質量%で、Ag：1.0～4.0%、Cu：0.10～1.00%、Sb：1.0～7.0%、Co：0.001～0.030%、Fe：0.005～0.050%、および残部がSnからなる合金組成を有することを特徴とするはんだ合金。

[0024] (2) 更に、質量%で、P、Ge、Ga、およびMnの少なくとも1種を合計で0.1%以下を含有する、上記(1)に記載のはんだ合金。

[0025] (3) 更に、質量%で、In：6.0%以下を含有する、上記(1)または上記(2)に記載のはんだ合金。

[0026] (4) 合金組成は、In：0～4.0%を含有するとともに、下記(1)式および(2)式を満たす、上記(1)または上記(2)に記載のはんだ合金。

$$0.040 \leq Ag \times Cu \times Sb \times Co \leq 0.075 \quad (1)$$

$$1.6 \leq Ag \times Cu \times Sb \times Co / Fe \leq 5.7 \quad (2)$$

(1) 式および(2)式中、Ag、Cu、Sb、Co、およびFeは、合金組成の含有量(質量%)を表す。

[0027] (5) 上記(1)または上記(2)に記載のはんだ合金からなるはんだボール。

[0028] (6) 上記(3)に記載のはんだ合金からなるはんだボール。

[0029] (7) 上記(1)または上記(2)に記載のはんだ合金からなるはんだ粉末を有するはんだペースト。

[0030] (8) 上記(3)に記載のはんだ合金からなるはんだ粉末を有するはんだペースト。

[0031] (9) 上記(1)または上記(2)に記載のはんだ合金を有するはんだ継手。

[0032] (10) 請求項3に記載のはんだ合金を有するはんだ継手。

図面の簡単な説明

[0033] [図1]図1は、はんだ継手の断面SEM写真であり、図1(a)は比較例18のはんだ合金を用いたはんだ継手の断面SEM写真であり、図1(b)は実施例16のはんだ合金を用いたはんだ継手の断面SEM写真である。

[図2]図2は、はんだ継手の断面SEM写真であり、図2(a)は比較例18のはんだ合金を用いたはんだ継手の断面SEM写真であり、図2(b)は比較例18のはんだ合金を用いたはんだ継手における断面マッピング分析の結果を示す写真であり、図2(c)は実施例16のはんだ合金を用いたはんだ継手の断面SEM写真である。

発明を実施するための最良の形態

[0034] 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。

[0035] 1. はんだ合金

(1) Ag : 1.0 ~ 4.0 %

Agは、 Ag_3Sn のネットワークを形成し、耐ヒートサイクル性、耐落下衝撃性の向上に寄与する。また、Agは、溶融はんだの濡れ性の向上に寄与する。Agの含有量が1.0%未満であると、 Ag_3Sn の析出量が少ないため、耐ヒートサイクル性が低下する。Agの含有量の下限は1.0%以上であり、好ましくは2.0%以上であり、より好ましくは3.0%以上であり、更に好ましくは3.2%以上である。一方、Agの含有量が4.0%を超えると、粗大な Ag_3Sn の初晶が晶出してしまい、耐落下衝撃性が劣化する。熱伝導率が劣化することもある。Agの含有量の上限は4.0%以下であり、好ましくは3.8%以下であり、より好ましくは3.5%以下である。

[0036] (2) Cu : 0.10 ~ 1.00 %

Cuは、Snとの化合物をはんだバルク中及び接合界面近傍に形成する。このため、Cuの添加により、熱伝導率、耐ヒートサイクル性や耐落下衝撃性が向上する。また、溶融はんだの濡れ性も向上する。Cuの含有量が0.10%未満であると、 Cu_6Sn_5 などの析出量が少ないため、耐落下衝撃性が低下する。耐ヒートサイクル性が低下することもある。Cuの含有量の下

限は0.10%以上であり、好ましくは0.30%以上であり、より好ましくは0.50%以上である。一方、Cuの含有量が1.00%を超えると、接合界面に形成される金属間化合物が遊離してしまうため、熱伝導率が劣化する。耐落下衝撃性が劣化することもある。また、液相線温度が上昇してしまう。Cuの含有量の上限は1.00%以下であり、好ましくは0.80%以下であり、より好ましくは0.70%以下である。

[0037] (3) Sb : 1.0~7.0%

Sbは、Snに固溶するとともにSnSb化合物を析出するため、耐ヒートサイクル性の向上に寄与する。Sbの含有量が1.0%未満であると、SnSb化合物の析出量が少なく、耐ヒートサイクル性が向上しない。Sb含有量の下限は1.0%以上であり、好ましくは2.0%以上であり、より好ましくは3.0%以上である。一方、Sbの含有量が7.0%を超えるとSnSbの析出量が多すぎるために熱伝導率が低下する。Sb含有量の上限は7.0%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、更に好ましくは4.0%以下である。

[0038] (4) Co : 0.001~0.030%

Coは、Sn結晶粒が微細化し、耐落下衝撃性および耐ヒートサイクル性の向上に寄与する。Coの含有量が0.001%未満であると、Sn結晶粒が微細にならず、耐ヒートサイクル性が向上しない。また、液相線温度が上昇してしまう。Coの含有量の下限は0.001%であり、より好ましくは0.003質量%であり、更に好ましくは0.006%以上である。一方、Coの含有量が0.030%を超えると、化合物量が多くなりすぎ、更に粗大な化合物が生成され、組織が悪化してしまい、耐落下衝撃性が劣化する。Coの含有量の上限は0.030%以下であり、好ましくは0.010%以下であり、より好ましくは0.008%以下である。

[0039] (5) Fe : 0.005~0.050%

Feは、接合界面に析出する金属間化合物をある程度微細にするとともに、はんだバルクへの金属間化合物の遊離を抑制する。このため、Feの添加

により熱伝導率および耐落下衝撃性が向上する。Feの含有量が0.005%未満であると、接合界面に析出する金属間化合物を微細にすることができず、耐落下衝撃性が劣化する。また、金属間化合物の遊離が抑制されないため、熱伝導率が向上しない。Feの含有量の下限は0.005%以上であり、好ましくは0.010%以上であり、より好ましくは0.020%以上である。一方、Feの含有量が0.050%を超えると、金属間化合物が微細にならず、耐落下衝撃性が低下する。また、液相線温度が上昇する。Feの含有量の上限は0.050%以下であり、好ましくは0.040%以下であり、より好ましくは0.025%以下である。

[0040] (6) In : 6.0%以下

Inは、本発明に係るはんだ合金における前述の効果を阻害しない範囲内において含有されてもよい任意元素である。Inの含有量の上限は、好ましくは6.0%以下であり、より好ましくは5.0%以下である。下限は特に限定されないが、好ましくは0%超えであり、より好ましくは0.1%以上であり、更に好ましくは0.5%以上である。

[0041] (7) P、Ge、Ga、およびMnの少なくとも1種を合計で0.1%以下

P、Ge、Ga、およびMnは、はんだ合金の酸化抑制効果として含有されてもよい任意元素である。これらの元素は、合計で0.1%以下であることが好ましい。下限は特に限定されないが、合計で0.001%以上であればよい。また、これらの元素の含有量は、各々0.001~0.1%であることがより好ましく、0.001~0.050%であることが更に好ましい。

[0042] (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の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。

なお、本発明に係るはんだ合金では、NiおよびBiを含有しない方がよ

い。Niは、必要以上に合金組織を微細にするため、接合界面からはんだバ
ルク中に金属間化合物が遊離してしまい、熱伝導率が低下する。Biは、は
んだ合金中で濃化層を形成するため、耐落下衝撃性が低下し、また、リフト
オフの原因となる。

[0043] (9) (1) 式および (2) 式

$$0.040 \leq Ag \times Cu \times Sb \times Co \leq 0.075 \quad (1)$$

$$1.6 \leq Ag \times Cu \times Sb \times Co / Fe \leq 5.7 \quad (2)$$

上記 (1) 式および (2) 式中、Ag、Cu、Sb、Co、およびFeは
、合金組成の含有量（質量％）を表す。

(1) 式は、耐ヒートサイクル性を向上させる効果を備える元素に関する
式である。(1) 式の中で、Ag、Cu、およびSbの含有量はCoより多
いが、Coは含有量が少なくても耐ヒートサイクル性の向上に大きく寄与す
る。このため、Coの含有量の割合は、Ag、Cu、およびSbと比較して
10～100倍程度であるものの、はんだ合金の特性に寄与する度合いとし
ては同程度であると考えられる。したがって、本発明において耐ヒートサイ
クル特性を更に向上させるためには、(1) の構成元素を足しても意味がな
く、均衡がとれた含有量にすることが好ましい。

(1)、(2) の式の算出には、下記表1および2に示された合金組成の
実測値において、表記されている数値自体が用いられる。すなわち、(1)
、(2) 式の算出では、下記表1および2で示された実測値において、有効
数字の桁数より小さい桁をすべて0として取り扱う。例えば、Coの含有量
が実測値で「0.008」質量％であった場合、(1)、(2) 式の算出に
用いるCoの含有量は、0.0075～0.0084%の範囲を有するので
はなく、「0.008000・・・」として取り扱う。(1) 式は小数点第
三位まで算出し、(2) 式は小数点第一位まで算出する。

なお、本明細書に記載されている特許文献やその他の文献に具体的に開示
されている合金組成から(1)、(2) 式を算出する場合にも、同様にして
取り扱う。

- [0044] (2) 式は、耐衝撃性の向上に寄与する元素と熱伝導性の向上に寄与する元素との割合に関する式である。(2) 式も、(1) 式と同様に、含有量が比較的多い Ag、Cu、および Sb と、含有量が比較的少ない Co および Fe を含有するが、Co の含有量は比較的少ないに関わらず、合金組織の微細化に寄与するために耐衝撃性に大きく寄与する。Fe は、Co の含有量の範囲と同程度であるものの、Co よりも合金組織の微細化に寄与し、遊離の抑制にも寄与する。そして、Fe は、本発明に係るはんだ合金を構成する元素において、積極的に熱伝導率を向上することができる元素である。熱伝導率、耐ヒートサイクル性、および耐衝撃性のすべてを更に高い水準で発揮することができるようにするためには、(1) 式に加えて、熱伝導率と耐ヒートサイクル性が考慮された(2) 式を満たすことが望ましい。
- [0045] また、(1) 式および(2) 式は、In を含有する場合には4.0%以下であることが望ましい。In が0%である合金組成において、(1) 式および(2) 式を満たせば、上述の効果が発揮される。In はSn と化合物を形成することがあるため、In の含有量が4.0%以下であれば、形成された化合物による熱伝導率の低下が抑制され、(1) 式と(2) 式を満足した場合の効果がより発揮されやすい。
- [0046] 前述のように、合金はすべての構成元素が個々に機能するのではなく、すべての構成元素が全体として1つの物を成すことから、1種の元素だけですべての優れた効果が同時に発揮されることは稀である。このため、上述のように、各構成元素の最適な含有量の範囲内において、更に優れた特性を示すようにするためには、構成元素を全体的に検討する必要がある。本発明に係るはんだ合金では、耐ヒートサイクル性、熱伝導率、および耐衝撃性のすべてを同時に更に高い水準で満足するようためには、In の含有量が4.0%以下であるとともに、(1) 式および(2) 式を満足することが好ましい。
- [0047] (1) 式の下限は、好ましくは0.040以上であり、より好ましくは0.042以上であり、更に好ましくは0.043以上であり、更により好ましくは0.046以上であり、特に好ましくは0.047以上であり、最も

好ましくは0.050以上であり、0.055以上であってもよい。(1)式の上限は、好ましくは0.075以下であり、より好ましくは0.070以下であり、更に好ましくは0.069以下であり、更により好ましくは0.058以下であり、特に好ましくは0.056以下である。

(1)式は、好ましくは0.042~0.70であり、より好ましくは0.043~0.069であり、更に好ましくは0.046~0.058であり、特に好ましくは0.047~0.056である。

[0048] (2)式の下限は、好ましくは1.6以上であり、より好ましくは1.7以上であり、更に好ましくは1.8以上であり、更により好ましくは1.9以上であり、特に好ましくは2.0以上であり、最も好ましくは2.2以上であり、2.3以上であってもよい。(2)式の上限は、好ましくは5.7以下であり、より好ましくは5.6以下であり、更に好ましくは5.2以下であり、更により好ましくは3.7以下であり、特に好ましくは3.5以下であり、最も好ましくは2.7以下である。

(2)式は、好ましくは1.7~5.6であり、より好ましくは1.8~5.2であり、更に好ましくは1.9~3.7であり、特に好ましくは2.0~3.5であり、最も好ましくは2.2~2.7であり、2.3~2.7であってもよい。

[0049] ln の上限は、好ましくは4.0%以下であり、より好ましくは3.0%以下であり、更に好ましくは2.0%以下であり、最も好ましくは1.0%以下である。 ln の下限は、好ましくは0%以上であり、より好ましくは0.3%以上であり、更に好ましくは0.5%以上であり、最も好ましくは0.7%以上である。

[0050] 2. はんだボール

本発明に係るはんだ合金は、はんだボールとして使用することができる。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1~1000 μ mの範囲内が好ましい。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。

[0051] 3. はんだペースト

本発明に係るはんだ合金は、はんだペーストとして使用することができる。はんだペーストは、はんだ合金粉末を少量のフラックスと混合してペースト状にしたものである。本発明に係るはんだ合金は、リフローはんだ付け法によるプリント基板への電子部品の実装に、はんだペーストとして利用してもよい。はんだペーストに用いるフラックスは、水溶性フラックスと非水溶性フラックスのいずれでもよい。典型的にはロジンベースの非水溶性フラックスであるロジン系フラックスが用いられる。

[0052] 4. はんだ継手

本発明に係るはんだ継手は、電子部品とその基板（インターポーザ）との接続、或いは電子部品とプリント基板とを接合して接続する。すなわち、本発明に係るはんだ継手は電極の接続部をいい、一般的なはんだ付け条件を用いて形成することができる。

[0053] 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。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。

[0054] 本発明に係るはんだ合金は、その原材料として低 α 線材を使用することにより低 α 線合金を製造することができる。このような低 α 線合金は、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

[0055] 表1および表2に示す合金組成からなるはんだ合金を調製し、評価1として熱伝導率を測定し、評価2としてヒートサイクル試験後の抵抗値を測定し

、評価3として落下衝撃試験後の抵抗値を測定した。

[0056] ・評価1：熱伝導率の測定

表1および2の各はんだ合金を鋳造後、試験片形状として約 $\phi 10\text{ mm} \times 3\text{ mm}^2$ のサイズに加工し、JIS R 1611に準拠するレーザーフラッシュ法を使用して熱伝導率を測定した。測定装置は、株式会社リガク製のLF/TCM-8510B（商品名）を用いた。測定温度は、 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ であった。熱伝導率が 52 W/m/K 以上を「◎」と評価し、 50 W/m/K 以上 52 W/m/K 未満を「○」と評価し、 50 W/m/K 未満を「×」と評価した。

[0057] ・評価2：ヒートサイクル試験（TCT）後の抵抗値の測定

表1および2の各はんだ合金をアトマイズしてはんだ粉末を作製した。松脂、溶剤、活性剤、チキソ剤、有機酸等からなるはんだ付けフラックスと混和して、各はんだ合金のはんだペーストを作製した。はんだペーストは、厚さが 0.8 mm のプリント基板（材質：FR-4）に厚さが $100\text{ }\mu\text{m}$ のメタルマスクで印刷した後、15個のBGA部品をマウンターで実装して、最高温度 240°C 、保持時間60秒の条件でリフローはんだ付けをし、試験基板を作製した。

[0058] 各はんだ合金ではんだ付けした試験基板を低温 -40°C 、高温 $+125^\circ\text{C}$ 、保持時間10分の条件に設定したヒートサイクル試験装置に入れ、初期の抵抗値である $3 \sim 5\text{ }\Omega$ から少なくとも1個のBGA部品での抵抗値が $15\text{ }\Omega$ を超えた時点でのサイクル数を求めた。 750 サイクル以上を「◎」と評価し、 $700 \sim 749$ サイクルを「○」と評価し、 700 サイクル未満を「×」と評価した。

[0059] ・評価3：落下衝撃試験後の抵抗値の測定

表1および2の各はんだ合金をアトマイズしてはんだ粉末と作製した。松脂、溶剤、活性剤、チキソ剤、有機酸等からなるはんだ付けフラックスと混和して、各はんだ合金のはんだペーストを作製した。はんだペーストは、厚さが 0.8 mm のプリント基板（材質：FR-4）に厚さが $100\text{ }\mu\text{m}$ のメ

タルマスクで印刷した後、5個のLGA部品をマウンターで実装して、最高温度240℃、保持時間60秒の条件でリフローはんだ付けをし、試験基板を作製した。その後、LGA部品を切削して5個に個片化した。

[0060] 次に、個片化されたLGA部品が各々台座側に向くように、各基板の両端をボルトで台座に固定した。その状態でJEDEC規格に則って、加速度1500Gの衝撃を与えて耐衝撃性を評価した。この落下試験ではんだ継手に亀裂が進展している状況を、電気抵抗値が初期値から50%上昇するかどうかで確認した。亀裂進展についての判断は、電気抵抗値が、85回以上落下した後に初期値から50%上昇していない場合には「◎」と評価し、初期値から50%を超えた時の落下回数が80～84回である場合には「○」と評価し、初期値から50%を超えた時の落下回数が79回以下である場合には「×」と評価した。

評価結果を表1及び2に示す。

[0061]

[表1]

	合金組成(質量%)													(1)式	(2)式	熱伝導率	TCT	落下衝撃	総合評価
	Sn	Ag	Cu	Sb	Co	Fe	In	P	Ge	Ga	Mn	Bi	Ni						
実施例1	Bal.	1.0	0.6	3.0	0.008	0.025								0.014	0.6	◎	○	◎	○
実施例2	Bal.	2.0	0.6	3.0	0.008	0.025								0.029	1.2	◎	○	◎	○
実施例3	Bal.	3.0	0.6	3.0	0.008	0.025								0.043	1.7	◎	◎	◎	◎
実施例4	Bal.	3.2	0.6	3.0	0.008	0.025								0.046	1.8	◎	◎	◎	◎
実施例5	Bal.	3.5	0.6	3.0	0.008	0.025								0.050	2.0	◎	◎	◎	◎
実施例6	Bal.	3.5	0.7	3.5	0.008	0.025								0.069	2.7	◎	◎	◎	◎
実施例7	Bal.	3.8	0.6	3.0	0.008	0.025								0.055	2.2	◎	◎	◎	◎
実施例8	Bal.	4.0	0.6	3.0	0.008	0.025								0.058	2.3	◎	◎	◎	◎
実施例9	Bal.	3.9	0.1	3.0	0.008	0.025								0.009	0.4	◎	○	◎	○
実施例10	Bal.	3.9	0.3	3.0	0.008	0.025								0.028	1.1	◎	○	◎	○
実施例11	Bal.	3.9	0.5	3.0	0.008	0.025								0.047	1.9	◎	◎	◎	◎
実施例12	Bal.	3.9	0.8	3.0	0.008	0.025								0.075	3.0	◎	◎	◎	◎
実施例13	Bal.	3.9	1.0	3.0	0.008	0.025								0.094	3.7	◎	◎	○	○
実施例14	Bal.	3.9	0.6	1.0	0.008	0.025								0.019	0.7	◎	○	◎	○
実施例15	Bal.	3.9	0.6	2.0	0.008	0.025								0.037	1.5	◎	○	◎	○
実施例16	Bal.	3.9	0.6	3.0	0.008	0.025								0.056	2.2	◎	◎	◎	◎
実施例17	Bal.	3.9	0.7	4.0	0.008	0.025								0.087	3.5	◎	◎	○	○
実施例18	Bal.	3.9	0.6	5.0	0.008	0.025								0.094	3.7	○	◎	○	○
実施例19	Bal.	3.9	0.6	7.0	0.008	0.025								0.131	5.2	○	○	○	○
実施例20	Bal.	3.9	0.6	3.0	0.001	0.025								0.007	0.3	◎	○	◎	○
実施例21	Bal.	3.9	0.6	3.0	0.003	0.025								0.021	0.8	◎	○	◎	○
実施例22	Bal.	3.9	0.6	3.0	0.006	0.025								0.042	1.7	◎	◎	◎	◎
実施例23	Bal.	3.9	0.6	3.0	0.010	0.025								0.070	2.8	◎	◎	◎	◎
実施例24	Bal.	3.9	0.6	3.0	0.030	0.025								0.211	8.4	◎	◎	○	○
実施例25	Bal.	3.9	0.6	3.0	0.008	0.005								0.056	11.2	◎	◎	○	○
実施例26	Bal.	3.9	0.6	3.0	0.008	0.010								0.056	5.6	◎	◎	◎	◎
実施例27	Bal.	3.9	0.6	3.0	0.008	0.020								0.056	2.8	◎	◎	◎	◎
実施例28	Bal.	3.9	0.6	3.0	0.008	0.040								0.056	1.4	◎	◎	○	○
実施例29	Bal.	3.9	0.6	3.0	0.008	0.050								0.056	1.1	◎	◎	○	○
実施例30	Bal.	3.9	0.6	3.0	0.008	0.025	1.0							0.056	2.2	◎	◎	◎	◎
実施例31	Bal.	3.9	0.6	3.0	0.008	0.025	5.0							0.056	2.2	○	◎	◎	○
実施例32	Bal.	3.9	0.6	3.0	0.008	0.025		0.001						0.056	2.2	◎	◎	◎	◎
実施例33	Bal.	3.9	0.6	3.0	0.008	0.025		0.1						0.056	2.2	◎	◎	◎	◎
実施例34	Bal.	3.9	0.6	3.0	0.008	0.025			0.001					0.056	2.2	◎	◎	◎	◎
実施例35	Bal.	3.9	0.6	3.0	0.008	0.025			0.1					0.056	2.2	◎	◎	◎	◎
実施例36	Bal.	3.9	0.6	3.0	0.008	0.025				0.001				0.056	2.2	◎	◎	◎	◎
実施例37	Bal.	3.9	0.6	3.0	0.008	0.025				0.1				0.056	2.2	◎	◎	◎	◎
実施例38	Bal.	3.9	0.6	3.0	0.008	0.025					0.001			0.056	2.2	◎	◎	◎	◎
実施例39	Bal.	3.9	0.6	3.0	0.008	0.025					0.05			0.056	2.2	◎	◎	◎	◎

[0062]

[表2]

	合金組成(質量%)													(1)式	(2)式	熱伝導率	TCT	落下衝撃	総合評価
	Sn	Ag	Cu	Sb	Co	Fe	In	P	Ge	Ga	Mn	Bi	Ni						
実施例40	Bal.	3.9	0.6	3.0	0.008	0.025	1.0	0.001	0.001	0.001	0.001			0.056	2.2	◎	◎	◎	◎
実施例41	Bal.	3.5	0.7	3.5	0.008	0.005								0.069	13.7	◎	○	○	○
比較例1	Bal.	3.9	0.6	3.0	0	0								0.000	-	◎	×	×	×
比較例2	Bal.	3.4	0.7	3.0	0.008	0								0.057		◎	×	×	×
比較例3	Bal.	3.4	0.7	3.0	0	0.025								0.000		◎	×	○	×
比較例4	Bal.	0.5	0.7	3.5	0.008	0.025								0.010	0.4	○	×	○	×
比較例5	Bal.	4.5	0.7	3.5	0.008	0.025								0.088	3.5	○	○	×	×
比較例6	Bal.	3.5	0.06	3.5	0.008	0.025								0.006	0.2	○	○	×	×
比較例7	Bal.	3.5	1.3	3.5	0.008	0.025								0.127	5.1	×	○	○	×
比較例8	Bal.	3.5	0.7	0.8	0.008	0.025								0.016	0.6	○	×	○	×
比較例9	Bal.	3.5	0.7	8.0	0.008	0.025								0.157	6.3	×	○	○	×
比較例10	Bal.	3.5	0.7	3.5	0.0004	0.025								0.003	0.1	○	×	○	×
比較例11	Bal.	3.5	0.7	3.5	0.042	0.025								0.360	14.4	○	○	×	×
比較例12	Bal.	3.5	0.7	3.5	0.008	0.002								0.069	34.3	○	○	×	×
比較例13	Bal.	3.5	0.7	3.5	0.008	0.080								0.069	0.9	○	○	×	×
比較例14	Bal.	3.3	0.7	7.0	0.010	0.026						2.0		0.162	6.2	○	◎	×	×
比較例15	Bal.	3.0	0.5	4.0	0.008	0.050							0.03	0.048	1.0	×	◎	○	×
比較例16	Bal.	3.5	0.7	3.5	0.010	0.005				0.005			0.02	0.086	17.2	×	◎	○	×
比較例17	Bal.	3.0	0.7	3.5	0.008	0.050						0.7	0.03	0.059	1.2	×	◎	○	×
比較例18	Bal.	3.0	0.7	3.0	0.008	0.050						3.2	0.03	0.050	1.0	×	◎	×	×

* 下線は本発明の範囲外であることを表す。

- [0063] 表 1 および 2 から明らかなように、実施例 1 ～ 4 1 は構成元素の含有量がいずれも適正であるため、熱伝導率が高く、TCT および落下衝撃試験の回数が多い結果を示した。特に、(1) 式および (2) 式を満たす実施例 3 ～ 8、11、12、16、22、23、26、27、30、32～40 は、すべての評価で特に優れた結果を示すことが確認された。なお、実施例 31 は、In の含有量が 5 % であるため、熱伝導率が「○」であった。
- [0064] 一方、追加比較例 1 は、Co および Fe を含有しないため、TCT、および耐落下衝撃性が劣った。比較例 4 は、Ag の含有量が少ないために耐ヒートサイクル性が劣った。比較例 5 は、Ag の含有量が多いために耐落下衝撃性が劣った。比較例 6 は、Cu の含有量が少ないために耐落下衝撃性が劣った。比較例 7 は、Cu の含有量が多いために接合界面の金属間化合物がほとんどバルク中に遊離してしまい、熱伝導率が低下した。

- [0065] 比較例 8 は、S b の含有量が少ないために耐ヒートサイクル性が劣った。比較例 9 は、S b の含有量が多いために熱伝導率が劣った。比較例 10 は、C o の含有量が少ないために耐ヒートサイクル性が劣った。比較例 11 は、C o の含有量が多いために耐落下衝撃性が劣った。
- [0066] 比較例 12 および 13 は、F e の含有量が適正ではないために耐落下衝撃性が劣った。比較例 14 は、B i を含有するために落下衝撃性が劣った。比較例 15 ～ 17 は、N i を含有するために熱伝導率が劣った。また、比較例 18 は、B i を含有するために耐落下衝撃性も劣った。
- [0067] 遊離の有無について確認した結果を図 1 に示す。図 1 は、はんだ継手の断面 S E M 写真であり、図 1 (a) は比較例 18 のはんだ合金を用いたはんだ継手の断面 S E M 写真であり、図 1 (b) は実施例 16 のはんだ合金を用いたはんだ継手の断面 S E M 写真である。実施例及び比較例の各々に関して 5 個のサンプルを準備し、合金層と表面処理界面から 0 ～ 20 μ m の領域 (図 1 では「対象領域」として示している領域) における観察を行った。
- 実施例 16 および比較例 18 に示す各はんだ合金の粉末をアトマイズ法により作製した。この合金の粉末をロジン、溶剤、チキソ剤、有機酸等を含むフラックス (千住金属工業株式会社製「G L V」) と混和してはんだペーストを作製した。はんだペーストの合金粉末は 88 質量% とし、フラックスを 12 質量% としたこの溶ダペーストを 6 層のプリント基板 (F R - 4、C u - O S P) の C u ランドに 150 μ m のメタルマスクでペースト印刷した後、3216 のチップ抵抗器をマウンターで実装した。その後、最高温度 245 $^{\circ}$ C、保持時間 40 秒の加熱条件で熔融させてリフローを行い、試験基板を作製した。
- [0068] その後、試験基板を切り出して研磨を行い、断面の接合界面近傍を 1000 倍に拡大して、観察を行った。画像解析ソフトを用いて全体の面積と C u S n 系化合物の面積を算出した。画像解析ソフトとしては、S c a n d i u m を用いた。C u S n 系化合物の面積率は、算出した各面積の結果を用い、
(C u S n 系化合物の面積率) (%) = (C u S n 系化合物の面積) $\times$ 10

0 / (対象領域の面積) により算出された。

[0069] 図1 (b) から明らかなように、実施例16の対応領域ではCuSn系化合物率が0%であった。図1 (a) は比較例18における画像であるが、対応領域ではCuSnNi系化合物率が15~20%となった。このように、実施例では、化合物の遊離が発生していないことが明らかになった。その他の実施例も実施例16と同様の結果になった。

[0070] 図2は、はんだ継手の断面SEM写真であり、図2 (a) は比較例18のはんだ合金を用いたはんだ継手の断面SEM写真であり、図2 (b) は比較例18のはんだ合金を用いたはんだ継手における断面マッピング分析の結果を示す写真であり、図2 (c) は実施例16のはんだ合金を用いたはんだ継手の断面SEM写真である。

[0071] 図1と同様に試験基板を作成し、断面の接合界面近傍をFE-SEMにて350倍の倍率で撮影した。そして、その断面をSEMに付属されているEDSで定性分析を行い、Biを同定し、画像解析ソフト (EMSISS GmbH社製: Scandium) を用いてBiの面分析を測定した。図2 (a) および図2 (c) は断面SEM写真であるが、これらではBi濃化層の有無は確認し難い。一方、図2 (b) では、Bi濃化層が接合界面近傍に形成されるため、脆化により落下衝撃性が劣る原因であることがわかった。

産業上の利用可能性

[0072] 本発明に係るはんだは、パソコンなどの民生電子機器に利用することができるが、例えば、燃費向上のためにコンピュータで自動車を制御する電子回路であるECU (Engine Control Unit) などの車載電子回路にも使用して優れた効果を奏するものである。

請求の範囲

- [請求項1] 質量%で、A g : 1.0~4.0%、C u : 0.10~1.00%、S b : 1.0~7.0%、C o : 0.001~0.030%、F e : 0.005~0.050%、および残部がS nからなる合金組成を有することを特徴とするはんだ合金。
- [請求項2] 更に、質量%で、P、G e、G a、およびM nの少なくとも1種を合計で0.1%以下を含有する、請求項1に記載のはんだ合金。
- [請求項3] 更に、質量%で、I n : 6.0%以下を含有する、請求項1または2に記載のはんだ合金。
- [請求項4] 前記合金組成は、I n : 0~4.0%を含有するとともに、下記（1）式および（2）式を満たす、請求項1または2に記載のはんだ合金。
- $$0.040 \leq A g \times C u \times S b \times C o \leq 0.075 \quad (1)$$
- $$1.6 \leq A g \times C u \times S b \times C o / F e \leq 5.7 \quad (2)$$
- 上記（1）式および（2）式中、A g、C u、S b、C o、およびF eは、前記合金組成の含有量（質量%）を表す。
- [請求項5] 請求項1または2に記載のはんだ合金からなるはんだボール。
- [請求項6] 請求項3に記載のはんだ合金からなるはんだボール。
- [請求項7] 請求項1または2に記載のはんだ合金からなるはんだ粉末を有するはんだペースト。
- [請求項8] 請求項3に記載のはんだ合金からなるはんだ粉末を有するはんだペースト。
- [請求項9] 請求項1または2に記載のはんだ合金を有するはんだ継手。
- [請求項10] 請求項3に記載のはんだ合金を有するはんだ継手。