

明 細 書

発明の名称：

はんだ合金、ソルダペースト、はんだボール、ソルダプリフォーム、はんだ継手、車載電子回路、ECU電子回路、車載電子回路装置、及びECU電子回路装置

技術分野

[0001] 本発明は、はんだ合金、ソルダペースト、はんだボール、ソルダプリフォーム、はんだ継手、車載電子回路、ECU電子回路、車載電子回路装置、及びECU電子回路装置に関する。

背景技術

[0002] 自動車には、プリント基板に電子部品をはんだ付けした電子回路（以下、車載電子回路という。）が搭載されている。車載電子回路は、エンジン、パワーステアリング、ブレーキ等を電氣的に制御する機器に使用されており、自動車の走行にとって非常に重要な保安部品となっている。特に、燃費向上のためにコンピューターで車を制御する電子回路のECU（Engine Control Unit）と呼ばれる車載電子回路は、長期間に渡って故障がなく安定した状態で稼働できるものでなければならない。このECUは、一般的にエンジン近傍に設置されているものが多く、使用環境としては、かなり厳しい条件となっている。

[0003] このような車載電子回路が設置されるエンジン近傍は、エンジンの回転時には非常に高温となる。一方、エンジンの回転を止めたときには外気温度、例えば北米やシベリヤ等の寒冷地であれば冬季に氷点下の環境に曝される。従って、車載電子回路はエンジンの運転とエンジン停止の繰り返しが想定されるため、厳しい温度変化に対応しなければならない。

[0004] 車載電子回路がそのように温度が大きく変化する環境に長期間置かれると、電子部品とプリント基板がそれぞれ熱膨張・収縮を起こす。しかしながら、電子部品の線熱膨張係数とプリント基板の線熱膨張係数の差が大きいため

、上記環境下での使用中に一定の熱変位が電子部品とプリント基板とを接合しているはんだ付け部（以下、「はんだ継手」という。）に起こるため、温度変化によって繰り返し応力が加わる。すると、はんだ継手にストレスがかかり、最終的にははんだ接合部の接合界面等が破断してしまう。電子回路では、はんだ継手が完全破断しないまでも99%以下のクラック率ではんだ接合部にクラックが入ることによって、電氣的に導通していたとしても、回路の抵抗値が上昇して、誤動作することもあると考えられる。はんだ継手にクラックが発生して、車載電子回路、特にECUが誤動作を起こすことは、人命に関わる重大な自動車事故につながりかねない。このように、車載電子回路、特にECUにとってヒートサイクル特性が特に重要であり、考えられる限りの厳しい温度条件が要求される。

- [0005] このような厳しい温度条件に耐えうるはんだ合金として、特許文献1には、Ag：1～4質量%、Cu：0.6～0.8質量%、Sb：1～5質量%、Ni：0.01～0.2質量%、残部Snからなる鉛フリーはんだ合金等が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：WO2014/163167

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 一方、はんだ接合部では時効処理によって合金層が界面から遊離していく「遊離」（Spalling）という現象が確認されている。この「遊離」という現象は相応の熱処理（温度・時間）を接合部に付与させると、元々形成していたIMC層（Intermetallic Compound層；金属間化合物層）がはんだバルク中に遊離していくというものである。特許文献1のようにはんだ合金にNiが含有されていると「遊離」が生じやすくなる。電流は電子の流れであるため、このような金属間化合物の「遊離」の量が多くなると、電子の動きが局

部的に妨げられてしまうことで音響品質に悪影響を与えてしまう（ノイズが発生してしまう）。なお、発明者らによって、合金がNiを含有する場合には合金の粒径が細くなることを確認できている。このように金属間化合物の粒径が細くなるのが原因となって、「遊離」が生じやすくなると推測される。

[0008] 本発明は、従来よりも高いヒートサイクル特性を達成しつつ、継手再溶融時や高温負荷時等に化合物の合金中への遊離を抑制等することによって音響品質に悪影響が出ることを防止できるはんだ合金等を提供する。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明のはんだ合金は、

Ag : 3.1 ~ 4.0 質量%、Cu : 0.6 ~ 0.8 質量%、Bi : 1.5 ~ 5.5 質量%、Sb : 1.0 ~ 6.0 質量%、Co : 0.001 ~ 0.030 質量%、Fe : 0.02 ~ 0.05 質量%、残部Snからなってもよい。

[0010] 本発明のはんだ合金は、

さらにAsを0.002 ~ 0.250 質量%含有してもよい。

[0011] 本発明のはんだ合金において、

Feの質量%の値とCoの質量%の3倍の値との和が0.03 ~ 0.10 となってもよい。

[0012] 本発明のはんだ合金は、

さらにZrを0.004 ~ 0.250 質量%含有してもよい。

[0013] 本発明によれば、上記のいずれかのはんだ合金からなるはんだ粉末とフラックスとを有するソルダペーストが提供される。

[0014] 本発明によれば、上記のいずれかのはんだ合金からなるはんだボール及びソルダプリフォームが提供される。

[0015] 本発明によれば、上記のいずれかのはんだ合金を有するはんだ継手、車載電子回路及びECU電子回路が提供される。

[0016] 本発明によれば、上記車載電子回路を備えた車載電子回路装置が提供され

る。

[0017] 本発明によれば、上記E C U電子回路を備えたE C U電子回路装置が提供される。

[0018] 本発明のようにA g : 3. 1 ~ 4. 0 質量%、C u : 0. 6 ~ 0. 8 質量%、B i : 1. 5 ~ 5. 5 質量%、S b : 1. 0 ~ 6. 0 質量%、C o : 0. 0 0 1 ~ 0. 0 3 0 質量%、F e : 0. 0 2 ~ 0. 0 5 質量%、残部S n かなる、はんだ合金を採用することで、高いヒートサイクル特性を維持しつつ、継手再溶融時や高温負荷時等に化合物の合金中への遊離を抑制等することによって音響品質に悪影響が出ることを防止したはんだ合金等を得ることができる。また、さらにA s を0. 0 0 4 ~ 0. 2 5 0 質量%で含有するはんだ合金を採用することで、ボイドの発生を抑制し、音響品質を向上させたはんだ合金等を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1] 図1 は実施例1 における断面観察の結果を示した画像である。

[図2] 図2 は比較例1 2 における断面観察の結果を示した画像である。

[図3] 図3 は実施例1 4 における加熱X線装置による観察結果を示した画像である。

[図4] 図4 は実施例1 における加熱X線装置による観察結果を示した画像である。

[図5] 図5 はクラック率の算出方法を示した模式図である。

[図6] 図6 はN i を含有するはんだ合金で発生しうる「遊離」(Spalling) を説明するための概念図である。

発明を実施するための形態

[0020] 1. はんだ合金

本実施の形態のはんだ合金は典型的には鉛フリーはんだ合金である。以下、本実施の形態のはんだ合金に含まれる元素について説明する。

[0021] (1) A g : 3. 1 ~ 4. 0 質量%

A g は、はんだ合金のぬれ性向上効果とはんだマトリックス中にA g₃S n

の金属間化合物のネットワーク状の化合物を析出させて、ヒートサイクル特性の向上を図ることができる。なお、本実施の形態における「ヒートサイクル特性」とはTCT（Thermal Cycling Test；ヒートサイクル試験）での特性を意味している。

[0022] Ag含有量が4質量%超過の場合には、はんだ合金の液相線温度が高くなるという問題が生じ得る。このように液相線温度が上昇すると、Sbの再固溶が発生せず、SnSbの微細化の効果を阻害してしまう問題が生じ得る。他方、Ag含有量が3質量%以下の場合には、合金中の Ag_3Sn 化合物の分散現象が生じず、ネットワークが分子の移動（音の伝導）を阻害するという問題が生じ得る。Ag含有量を3.1～4.0質量%とすることで、僅かに過共晶とし、 Ag_3Sn を生成しつつもネットワークを形成しない量としている。Ag含有量の下限値は好ましくは3.3質量%である。Ag含有量の上限値は好ましくは3.5質量%である。

[0023] (2) Cu：0.6～0.8質量%

Cuは、Cuランドに対するCu食われ防止するとともに、はんだ合金の融点を下げることができる。

[0024] Cu含有量が0.8質量%を超える場合には、はんだ合金の液相線温度が高くなるという問題が生じ得る。他方、Cu含有量が0.6質量%未満の場合には、合金層の形成が進む（はんだにCuが入っていることで電極のCuやNiの拡散が抑制される）ので、組織が悪化してしまうという問題が生じ得る。Cu含有量の下限値は好ましくは0.65質量%である。Cu含有量の上限値は好ましくは0.75質量%である。

[0025] (3) Bi：1.5～5.5質量%及びSb：1.0～6.0質量%

Sbは、ヒートサイクル試験において、150℃ではSnに固溶した状態を呈し、温度低下に伴ってSnマトリックス中のSbが徐々に過飽和状態で固溶するようになり、-55℃ではSnSb金属間化合物として析出する組織を形成する。これにより、はんだ合金は優れたヒートサイクル特性を示すことができる。

[0026] S b が 1.0 質量%未満の場合には、ヒートサイクル特性で十分な効果が発現しないという問題が生じ得る。他方、S b が 6.0 質量%超過の場合には、化合物量が多くなり、更に粗大な化合物が生成され、組織が悪化してしまうという問題が生じ得る。

[0027] B i によって、さらにヒートサイクル特性を向上させることができる。S b は、S n S b の金属間化合物を析出して析出分散強化型の合金を作るだけでなく、S n の結晶格子に入り込み、S n と置換することでS n の結晶格子を歪ませて、ヒートサイクル特性を向上させる効果も有している。このときに、はんだ合金がB i を含有すると、S b より原子量が多く結晶格子を歪ませる効果が大きいB i がS b と置き換わるので、さらにヒートサイクル特性を向上させることができる。また、B i は、微細なS n S b 化合物の形成を妨げることがなく、析出分散強化型のはんだ合金が維持される。

[0028] B i の含有量が5.5 質量%超過となると、はんだ合金自体の延性が低くなって硬くかつもろくなるので、ヒートサイクル特性が悪化するという問題が生じ得る。他方、B i 含有量が1.5 質量%未満の場合には、S b との置換が起き難くヒートサイクル向上効果が生じ難くなり、微細なS n S b 金属間化合物の量が少なくなるため、ヒートサイクル向上効果が現れないという問題が生じ得る。B i 含有量の下限値は好ましくは2.0 質量%であり、より好ましく2.8 質量%である。B i 含有量の上限値は好ましくは5.2 質量%である。

[0029] S b 含有量の下限値は好ましくは2.0 質量%であり、より好ましくは2.8 %である。S b 含有量の上限値は好ましくは5.2 質量%である。なお、S b 含有量が4.0 質量%超過となる場合には、高いヒートサイクル耐性を実現できる点で、さらにより好ましい。

[0030] (4) C o : 0.001 ~ 0.030 質量%

C o を含有することで、S n 結晶粒が微細化し、ヒートサイクル特性が向上する。ただし、C o が0.030 質量%より多く含まれると、化合物量が多くなりすぎてしまい、更に粗大な化合物が生成され、組織が悪化してしま

うという問題が生じ得る。他方、C o が 0.001 質量%未満しか含まれないと、ヒートサイクル特性について十分な向上効果が発現しないという問題が生じ得る。C o 含有量の下限値は好ましくは 0.004 質量%であり、より好ましくは 0.006 質量%である。C o 含有量の上限値は好ましくは 0.020 質量%であり、より好ましくは 0.010 質量%である。

[0031] (5) F e : 0.02 ~ 0.05 質量%

F e を含有することで、S n 結晶粒が微細化し、ヒートサイクル特性が向上する。F e が 0.05 質量%より多く含まれると、化合物量が多くなりすぎてしまい、更に粗大な化合物が生成され、組織が悪化してしまうという問題が生じ得る。他方、F e が 0.02 質量%未満しか含まれないと、ヒートサイクル特性の十分な向上効果が発現しないという問題が生じ得る。F e 含有量の下限値は好ましくは 0.023 質量%である。F e 含有量の上限値は好ましくは 0.040 質量%であり、より好ましくは 0.030 質量%である。なお、発明者らが確認したところ、N i の代わりに F e を入れることで、ヒートサイクル特性を向上させることができ、機械的信頼性を確保することができた。N i を用いた場合には「遊離」が生じやすいが、N i を用いず F e を用いた場合には「遊離」が生じ難くなる。このことは、後述するとおり実施例 1 における対応領域での C u S n 系化合物率が 0.0%となったのに対して、比較例 12 における対応領域での C u S n N i 系化合物率が 8.7%となったことによっても確認されている。そして、このように「遊離」自体を抑制することで音響品質の経時劣化を防止でき、電気回路としての品質を確保することができる。なお、図 6 は N i を含有する場合に「遊離」が発生する態様を示した図であり、合金層がそのまま遊離する態様と合金層が分散して遊離する態様を示している。図 6 では、一例として、基板 30 上に C u ランド 20 が設けられ、当該 C u ランド 20 にはんだ合金 10 が設けられている態様となっている。

[0032] (6) A s : 0.002 ~ 0.250 質量%

A s をはんだ合金が含有する態様を採用した場合には増粘抑制効果を得る

ことができる。含有されるAs含有量の下限は、Asを含有する効果が十分に発揮するようにするため、0.002質量%にすることが有益である。一方、Asが0.250質量%を超えると濡れ性が劣ることがあるので、As含有量の上限値は0.250質量%にすることが有益である。また、0.002～0.250質量%のAsを含有させることでボイドの発生を抑制でき、ヒートサイクル特性が低下することを防止できる。そして、このようにボイドの発生を抑制することで、電子の流れが阻害される要因を抑制し、音響品質が悪化することも防止できる。

[0033] (7) Zr: 0.004～0.250%

Zrをはんだ合金が含有する態様を採用した場合には増粘抑制効果を得ることができる。含有されるZr含有量の下限は、Zrを含有する効果が十分に発揮するようにするため、0.004質量%にすることが有益である。一方、Zrが0.250質量%を超えると濡れ性が劣ることがあるので、Zr含有量の上限値は0.250質量%にすることが有益である。また、0.004～0.250質量%のZrを含有させることでボイドの発生を抑制でき、ヒートサイクル特性が低下することを防止できる。そして、このようにボイドの発生を抑制することで、電子の流れが阻害される要因を抑制し、音響品質が悪化することも防止できる。

[0034] (8) 残部: Sn

本発明に係るはんだ合金の残部はSnである。本願における「・・・残部Snからなる、はんだ合金」という用語では、「・・・」で列記されている元素の他に不可避免の不純物を含有してもよい。また、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。

[0035] 2. ソルダペースト

本発明に係るソルダペーストはフラックスとはんだ粉末を含む。

(1) フラックスの成分

はんだペーストに使用されるフラックスは、有機酸、アミン、アミンハロゲン化水素酸塩、有機ハロゲン化合物、チキソ剤、ロジン、溶剤、界面活性

剤、高分子化合物、シランカップリング剤、着色剤の何れか、または2つ以上の組み合わせで構成される。

[0036] 有機酸としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ダイマー酸、プロピオン酸、2, 2-ビスヒドロキシメチルプロピオン酸、酒石酸、リンゴ酸、グリコール酸、ジグリコール酸、チオグリコール酸、ジチオグリコール酸、ステアリン酸、1, 2-ヒドロキシステアリン酸、パルミチン酸、オレイン酸等が挙げられる。

[0037] アミンとしては、エチルアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、2-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウムトリメリテイト、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテイト、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')]]-エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾリル-(1')]]-エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1')]]-エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')]]-エチル-s-トリアジンイソシアヌル酸付加物、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2, 3-ジヒドロ-1H-ピロロ[1, 2-a]ベンズイミダゾール、1-ドデシル-2-メチル-3-ベンジルイミダゾリウムクロライド、2-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン、2, 4-ジアミノ-

6-ビニル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-ビニル-s-トリアジンイソシアヌル酸付加物、2, 4-ジアミノ-6-メタクリロイルオキシエチル-s-トリアジン、エポキシイミダゾールアダクト、2-メチルベンゾイミダゾール、2-オクチルベンゾイミダゾール、2-ペンチルベンゾイミダゾール、2-(1-エチルペンチル)ベンゾイミダゾール、2-ノニルベンゾイミダゾール、2-(4-チアゾリル)ベンゾイミダゾール、ベンゾイミダゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-tert-オクチルフェノール]、6-(2-ベンゾトリアゾリル)-4-tert-オクチル-6'-tert-ブチル-4'-メチル-2, 2'-メチレンビスフェノール、1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、1-[N, N-ビス(2-エチルヘキシル)アミノメチル]ベンゾトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、1-[N, N-ビス(2-エチルヘキシル)アミノメチル]メチルベンゾトリアゾール、2, 2'-[[(メチル-1H-ベンゾトリアゾール-1-イル)メチル]イミノ]ビスエタノール、1-(1', 2'-ジカルボキシエチル)ベンゾトリアゾール、1-(2, 3-ジカルボキシプロピル)ベンゾトリアゾール、1-[(2-エチルヘキシルアミノ)メチル]ベンゾトリアゾール、2, 6-ビス[(1H-ベンゾトリアゾール-1-イル)メチル]-4-メチルフェノール、5-メチルベンゾトリアゾール、5-フェニルテトラゾール等が挙げられる。

[0038] アミンハロゲン化水素酸塩は、アミンとハロゲン化水素を反応させた化合物であり、アミンとしては、エチルアミン、エチレンジアミン、トリエチルアミン、ジフェニルグアニジン、ジトリルグアニジン、メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等が挙げられ、ハロゲン化水素とし

ては、塩素、臭素、ヨウ素の水素化物が挙げられる。アミンハロゲン化水素酸塩としては、アミン3フッ化ホウ素錯塩やアミンテトラフルオロホウ酸塩が挙げられる。アミン3フッ化ホウ素錯塩の具体例では、例えばピペリジン3フッ化ホウ素錯塩、アミンテトラフルオロホウ酸塩の具体例としては、例えばシクロヘキシルアミンテトラフルオロホウ酸塩、ジシクロヘキシルアミンテトラフルオロホウ酸塩が挙げられる。

[0039] 有機ハロゲン化合物としては、*trans*-2, 3-ジブromo-2-ブテン-1, 4-ジオール、トリアリルイソシアヌレート6臭化物、1-ブromo-2-ブタノール、1-ブromo-2-プロパノール、3-ブromo-1-プロパノール、3-ブromo-1, 2-プロパンジオール、1, 4-ジブromo-2-ブタノール、1, 3-ジブromo-2-プロパノール、2, 3-ジブromo-1-プロパノール、2, 3-ジブromo-1, 4-ブタンジオール、2, 3-ジブromo-2-ブテン-1, 4-ジオール等が挙げられる。

[0040] チキソ剤としては、ワックス系チキソ剤、アマイド系チキソ剤、ソルビトール系チキソ剤等が挙げられる。ワックス系チキソ剤としては例えばヒマシ硬化油等が挙げられる。アマイド系チキソ剤としては、モノアマイド系チキソ剤、ビスアマイド系チキソ剤、ポリアマイド系チキソ剤が挙げられ、具体的には、ラウリン酸アマイド、パルミチン酸アマイド、ステアリン酸アマイド、ベヘン酸アマイド、ヒドロキシステアリン酸アマイド、飽和脂肪酸アマイド、オレイン酸アマイド、エルカ酸アマイド、不飽和脂肪酸アマイド、p-ートルエンメタンアマイド、芳香族アマイド、メチレンビスステアリン酸アマイド、エチレンビスラウリン酸アマイド、エチレンビスヒドロキシステアリン酸アマイド、飽和脂肪酸ビスアマイド、メチレンビスオレイン酸アマイド、不飽和脂肪酸ビスアマイド、m-キシリレンビスステアリン酸アマイド、芳香族ビスアマイド、飽和脂肪酸ポリアマイド、不飽和脂肪酸ポリアマイド、芳香族ポリアマイド、置換アマイド、メチロールステアリン酸アマイド、メチロールアマイド、脂肪酸エステルアマイド等が挙げられる。ソルビトール系チキソ剤としては、ジベンジリデン-D-ソルビトール、ビス(4-

メチルベンジリデン) -D-ソルビトール等が挙げられる。

[0041] 界面活性剤としては、ノニオン系界面活性剤、弱カチオン系界面活性剤が挙げられる。

[0042] ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシアルキレングリコール類、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル類、ポリオキシアルキレンエステル類、ポリオキシアルキレンアセチレングリコール類、ポリオキシアルキレンアルキルアミド類、例えばポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール共重合体、脂肪族アルコールポリオキシエチレン付加体、芳香族アルコールポリオキシエチレン付加体、多価アルコールポリオキシエチレン付加体、ポリオキシアルキレングリセリルエーテル等が挙げられる。

[0043] 弱カチオン系界面活性剤としては、脂肪族アミンポリオキシアルキレン付加体類、芳香族アミンポリオキシアルキレン付加体類、末端ジアミンポリアルキレングリコール類、例えば脂肪族アミンポリオキシエチレン付加体、芳香族アミンポリオキシエチレン付加体、多価アミンポリオキシエチレン付加体末端ジアミンポリエチレングリコール、末端ジアミンポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール共重合体等が挙げられる。

[0044] ロジンとしては、例えば、ガムロジン、ウッドロジン及びトール油ロジン等の原料ロジン、並びに該原料ロジンから得られる誘導体が挙げられる。該誘導体としては、例えば、精製ロジン、水添ロジン、不均化ロジン、重合ロジン及び α , β 不飽和カルボン酸変性物（アクリル化ロジン、マレイン化ロジン、フマル化ロジン等）、並びに該重合ロジンの精製物、水素化物及び不均化物、並びに該 α , β 不飽和カルボン酸変性物の精製物、水素化物及び不均化物等が挙げられ、二種以上を使用することができる。また、ロジン系樹脂に加えて、テルペン樹脂、変性テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、変性テルペンフェノール樹脂、スチレン樹脂、変性スチレン樹脂、キシレン樹脂、及び変性キシレン樹脂から選択される少なくとも一種以上の樹脂をさらに含むことができる。変性テルペン樹脂としては、芳香族変性テルペン樹

脂、水添テルペン樹脂、水添芳香族変性テルペン樹脂等を使用することができる。変性テルペンフェノール樹脂としては、水添テルペンフェノール樹脂等を使用することができる。変性スチレン樹脂としては、スチレンアクリル樹脂、スチレンマレイン酸樹脂等を使用することができる。変性キシレン樹脂としては、フェノール変性キシレン樹脂、アルキルフェノール変性キシレン樹脂、フェノール変性レゾール型キシレン樹脂、ポリオール変性キシレン樹脂、ポリオキシエチレン付加キシレン樹脂等が挙げられる。

[0045] 溶剤としては、水、アルコール系溶剤、グリコールエーテル系溶剤、テルピネオール類等が挙げられる。アルコール系溶剤としてはイソプロピルアルコール、1, 2-ブタンジオール、イソボルニルシクロヘキサノール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジオール、2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオール、2, 3-ジメチル-2, 3-ブタンジオール、1, 1, 1-トリス(ヒドロキシメチル)エタン、2-エチル-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2'-オキシビス(メチレン)ビス(2-エチル-1, 3-プロパンジオール)、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)-1, 3-プロパンジオール、1, 2, 6-トリヒドロキシヘキサン、ビス[2, 2, 2-トリス(ヒドロキシメチル)エチル]エーテル、1-エチニル-1-シクロヘキサノール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、エリトリトール、トレイトール、グアヤコールグリセロールエーテル、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール等が挙げられる。グリコールエーテル系溶剤としては、ジエチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、2-メチルペンタン-2, 4-ジオール、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。

[0046] (2) フラックスの含有量

フラックスの含有量は、はんだペーストの全質量に対して5～95質量%であることが好ましく、5～15質量%であることがより好ましい。この範囲であると、はんだ粉末に起因する増粘抑制効果が十分に発揮される。

[0047] (3) はんだ粉末

本発明に係るソルダペーストで用いるはんだ粉末は、球状粉末であることが好ましい。球状粉末であることによりはんだ合金の流動性が向上する。

[0048] また、はんだ合金が球状粉末である場合、JIS Z 3284-1:2014における粉末サイズの分類(表2)において記号1～8に該当するサイズ(粒度分布)を有していると、微細な部品へのはんだ付けが可能となる。粒子状はんだ材料のサイズは、記号4～8に該当するサイズであることがより好ましく、記号5～8に該当するサイズであることがより好ましい。

[0049] (4) はんだペーストの製造方法

本発明に係るはんだペーストは、当業界で一般的な方法により製造される。まず、はんだ粉末の製造は、溶融させたはんだ材料を滴下して粒子を得る滴下法や遠心噴霧する噴霧法、バルクのはんだ材料を粉砕する方法等、公知の方法を採用することができる。滴下法や噴霧法において、滴下や噴霧は、粒子状とするために不活性雰囲気や溶媒中で行うことが好ましい。そして、上記各成分を加熱混合してフラックスを調製し、フラックス中に上記はんだ粉末を導入し、攪拌、混合して製造することができる。

[0050] 3. 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。はんだボールとして使用する場合は、本発明に係るはんだ合金を、当業界で一般的な方法である滴下法を用いてはんだボールを製造することができる。また、はんだボールを、フラックスを塗布した1つの電極上にはんだボールを1つ搭載して接合する等、当業界で一般的な方法で加工することによりはんだ継手を製造することができる。はんだボールの粒径は、好ましくは1 μ m以上であり、より好ましくは10 μ m以上であり、さらに好ましくは20

μm 以上であり、特に好ましくは $30\mu\text{m}$ 以上である。はんだボールの粒径の上限は好ましくは $3000\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $1000\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $800\mu\text{m}$ 以下であり、特に好ましくは $600\mu\text{m}$ 以下である。

[0051] 4. ソルダブリフォーム

本発明に係るはんだ合金は、ブリフォームとして使用することができる。ブリフォームの形状としては、ワッシャ、リング、ペレット、ディスク、リボン、ワイヤー等が挙げられる。

[0052] 5. はんだ継手

本発明に係るはんだ合金は、ICチップ等のPKG (Package) の電極とPCB (printed circuit board) 等の基板の電極とを接合してはんだ継手を形成することができる。本発明に係るはんだ継手は、電極及びはんだ接合部で構成される。はんだ接合部とは、主にはんだ合金で形成されている部分を示す。

[0053] 6. 車載電子回路、ECU電子回路、車載電子回路装置、ECU電子回路装置

本発明に係るはんだ合金は、これまでの説明からも明らかなように、ヒートサイクル性に優れており、はんだ合金中のクラックの発生や伝播が抑制される。このため、絶えず振動を受けている状態で使用される自動車用、つまり車載用として使用されても、クラックの成長や進展が促進されることはない。したがって、そのような特に顕著な特性を備えていることから、本発明に係るはんだ合金は、自動車に搭載する電子回路のはんだ付けに特に適していることがわかる。

[0054] 本明細書でいう「ヒートサイクル性に優れている」とは、後述する実施例でも示すように -55°C 以下 $+150^{\circ}\text{C}$ 以上というヒートサイクル試験を行っても、 3000 サイクル後のクラック発生率が 90% 未満であり、同じく、 3000 サイクル後のシェア強度残存率が 60% 以上を言う。

[0055] このような特性は、上記ヒートサイクル試験のような非常に過酷な条件で

使用されても、車載電子回路が破断しない、つまり使用不能あるいは誤動作をもたらさないことを意味している。さらに、本発明に係るはんだ合金は、ヒートサイクル経過後のシエラ強度残存率に優れている。つまり、長期間使用しても衝突や振動等の外部から加わる外力に対してシエラ強度等の外力に対する耐性が低下しない。

[0056] このように、本発明に係るはんだ合金は、より特定的には、車載電子回路のはんだ付けに用いられ、あるいは、E C U電子回路のはんだ付けに用いられて優れたヒートサイクル性を発揮する。

[0057] 「電子回路」とは、それぞれが機能を持っている複数の電子部品の電子工学的な組み合わせによって、全体として目的とする機能を発揮させる系（システム）である。

[0058] そのような電子回路を構成する電子部品としては、チップ抵抗部品、多連抵抗部品、Q F P、Q F N、パワートランジスタ、ダイオード、コンデンサ等が例示される。これらの電子部品を組み込んだ電子回路は基板上に設けられ、電子回路装置を構成するのである。

[0059] 本発明において、そのような電子回路装置を構成する基板、例えばプリント配線基板は特に制限されない。またその材質も特に制限されないが、耐熱性プラスチック基板（例：高T g低C T EであるF R - 4）が例示される。プリント配線基板はC uランド表面をアミンやイミダゾール等の有機物（O S P : O r g a n i c S u r f a c e P r o t e c t i o n）で処理したプリント回路基板が好ましい。

[0060] 7. はんだ合金の形成方法

本発明に係るはんだ合金の製造方法に限定はなく、原料金属を溶融混合することにより製造することができる。

[0061] 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

[0062] 1. 音響品質

バルク中への金属間化合物の遊離 (Spalling) は局所的に電子の流れ (電流密度) の不均一化を引き起こし、音響品質に対して悪影響がある。金属間化合物は複数回による実装 (複数回、はんだを熔融し凝固する工程) や、時効により生成量が増加する。従来から用いられている Ni は接合界面を微細化させる効果が知られているが、当該効果は遊離を促すため、音響品質を低下させる。

[0063] 後述する表 1 及び表 2 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。当該合金の粉末を松脂、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「GLV」) と混和して、ペースト化し、ソルダペーストを作製した。当該ソルダペーストを 6 層のプリント基板 (FR-4、Cu-OSP) の Cu ランド (Cu 表面に Ni 層及び Au 層がこの順番で積層されている) に $150\mu\text{m}$ 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。その後で、最高温度 245°C で保持時間 40 秒の条件で熔融させて凝固させる工程 (リフロー) を 5 回繰り返し行って、試験基板を作製した。

[0064] その後、基板を切り出し、研磨し、断面観察を行った。この際、フィレット部の接合界面を 3000 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 CuSn 系化合物面積を算出した。画像解析ソフトとしては Scandium を用いた。CuSn 系化合物の面積率 (%) = CuSn 系化合物の面積 $\times 100$ / 全体の面積として算出した。

[0065] より具体的には、実施例及び比較例の各々に関して 5 つのサンプルを準備し、合金層と表面処理界面から $5 \sim 15\mu\text{m}$ の領域 (図 1 及び図 2 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。接合界面から遊離した CuSn 系化合物の面積率の平均値 (5 つのサンプルの平均値) が 1 % 未満の場合には「○」 (良好) とし、CuSn 系化合物の面積率の平均値 (5 つのサンプルの平均値) が 1 % 以上の場合には「×」 (不良) とした。図

1 は実施例 1 における画像であるが、対応領域では Cu S n 系化合物率が 0 . 0 % であった。図 2 は比較例 1 2 における画像であるが、対応領域では Cu S n N i 系化合物率が 8 . 7 % となった。

[0066] 2. ヒートサイクル試験 (T C T)

(1 - 1) クラック信頼性 (クラック率)

従来技術のように N i と C o を同時添加することで S n 結晶粒が微細化し、ヒートサイクル特性が向上する。本実施の形態でははんだ合金が N i を含有しないことからこの効果が薄れてしまうが、発明者らが鋭意研究したところ、F e を加えることにより接合界面に寄与することなく (すなわち音響品質を低下させることなく)、S n 結晶粒微細化効果が得られることを見出した。

[0067] 上記「1 音響品質」で述べたのと同じ方法で、ソルダペーストを作製した。当該ソルダペーストを 6 層のプリント基板 (FR-4、Cu-OSP) に 1 5 0 μ m のメタルマスクでペースト印刷した後、3 2 1 6 のチップ抵抗器をマウンターで実装した。その後で、最高温度 2 4 5 °C で保持時間 4 0 秒の条件でリフローし、はんだ付けを行って試験基板を作製した。

[0068] 各はんだ合金ではんだ付けした試験基板を低温 - 5 5 °C、高温 + 1 5 0 °C、保持時間 1 5 分の条件に設定したヒートサイクル試験機に入れ、3 0 0 0 サイクル後に各条件でヒートサイクル試験機から取り出し、3 0 0 0 倍に拡大してクラックの状態を観察し、クラックの全長を想定し、クラック率を測定した。

[0069] クラック率 (%) = (クラック長さの総和) × 1 0 0 / (想定線クラック全長)

ここに、「想定線クラック全長」とは、完全破断のクラック長さをいう。クラック率は、図 5 に示した複数のクラック L 2 の長さの合計を、クラック予想進展経路 L 1 の長さで割った率である。実施例及び比較例の各々に関して 5 つのサンプルを準備し、クラック率の平均値を算出した。クラック率の平均値が 9 0 % 未満である場合にはクラック信頼性があり「良好」と判断し

、クラック率の平均値が90%以上の場合にはクラック信頼性がなく「不良」と判断した。図5では、基板30上にCuランド20が設けられ、当該Cuランド20にはんだ合金10を介して電子部品40が設けられている状態を示している。また、図5の符号15は金属間化合物層を示している。

[0070] (1-2) シェア強度信頼性 (シェア強度残存率)

シェア強度信頼性は、ヒートサイクル試験前である初期状態のはんだ継手のシェア強度に対してヒートサイクル試験にどの程度の強度が維持されているかの指標となる。

[0071] シェア強度試験は、上記3000サイクル後の各サンプル（実施例及び比較例の各々に対する5つのサンプル）に対して、継手強度試験機STR-5100を用いて、25℃で、試験速度6mm/min、試験高さは50μmの条件で行った。シェア強度残存率(%)は、(ヒートサイクル試験後のシェア強度)×100/(初期のシェア強度)で求めた。本実施例においては、シェア強度残存率の平均値が60%以上である場合にシェア強度信頼性があり「良好」とし、60%未満である場合にはシェア強度信頼性が高くないことから「良好」ではないものとした。

[0072] クラック率の平均値が90%以上であり、かつシェア強度残存率が60%未満である場合には下記表1及び表2において「×」として示し、クラック率の平均値が90%未満であり、かつシェア強度残存率が60%以上である場合には下記表1及び表2において「◎」として示した。クラック率の平均値が90%未満であるが、シェア強度残存率が60%未満である場合には下記表1及び表2において「○」として示した。なお、Feの質量%の値とCoの質量%の3倍の値との和($Fe + 3 \times Co$)が0.03~0.10となる場合に、シェア強度残存率が60%以上となることを確認できた。

[0073] 3. ボイド

ボイドによる空隙部はヒートサイクル特性の低下のみならず、電子の流れが物理的に不可能となるため、音響品質に悪影響を及ぼす。Asを微量添加することではんだ材の経時変化が抑制され、連続スキージ後の増粘を防止で

きる。このように増粘を防ぐことでボイド抑制に繋がることを確認できた。

[0074] 上記「1 音響品質」で述べたのと同じ方法で、ソルダペーストを作製した。当該ソルダペーストを厚みが1.6mmからなる片面プリント基板（FR-4、Cu-OSP）に150μmのメタルマスクでペースト印刷した後、Snでめっきされている電極部が5mm×5mmからなり、全体が平面視において8mm×8mmからなるQFNをマウンターで実装した。その後で、最高温度245℃で保持時間40秒の条件でリフローし、はんだ付けを行って試験基板を作製した。

[0075] ボイド率の測定は、加熱X線装置（TUX-3200）を用いて行った。

[0076] ボイド率（％）＝（ボイド面積）×100／（全面積）（本実施例では5mm×5mm）

実施例1及び14の各々に関して5つのサンプルを準備し、ボイド率の平均値を算出した。ボイド率の平均値が5％以下の場合には、ボイド率が低いと判断し、表1では「◎」で示している。ボイド率の平均値が5％超過の場合には、ボイド率が低くはないと判断し、表1では「○」で示している。図3は実施例14における画像であるが、ボイド率が低くなっている。図4は実施例1における画像であるが、実施例14と比較してボイド率が高くなっている。なお、図3及び図4の点線は8mm×8mmからなるQFNの外形を示しており、黒色で示されている画像は5mm×5mmからなる電極部に対応する箇所になっている。

[0077] 下記表1で示すとおり、Ag：3.1～4.0質量％、Cu：0.6～0.8質量％、Bi：1.5～5.5質量％、Sb：1.0～6.0質量％、Co：0.001～0.030質量％、Fe：0.02～0.05質量％、残部Sn、又はAg：3.1～4.0質量％、Cu：0.6～0.8質量％、Bi：1.5～5.5質量％、Sb：1.0～6.0質量％、Co：0.001～0.030質量％、Fe：0.02～0.05質量％、As：0.004～0.250質量％、残部Snという要件を満たすはんだ合金によれば、音響品質が「○」となり、かつヒートサイクル試験（TCT）の結果が

「◎」又は「○」となることを確認できた。

[0078] [表1]

	はんだ組成 (質量%)										式	組織 (音)	TCT	ボイド
	Sn	Ag	Cu	Bi	Sb	Co	Fe	As	Ni					
実施例1	残	3.4	0.7	3.2	3	0.008	0.025	-	-	0.049	○	◎	○	
実施例2	残	3.1	0.7	3.9	3.2	0.006	0.028	-	-	0.046	○	◎	-	
実施例3	残	4.0	0.8	2.9	3	0.01	0.03	-	-	0.060	○	◎	-	
実施例4	残	3.5	0.6	4.2	5	0.008	0.025	-	-	0.049	○	◎	-	
実施例5	残	3.4	0.6	3	3.6	0.01	0.024	-	-	0.054	○	◎	-	
実施例6	残	3.3	0.7	1.5	4.2	0.01	0.026	-	-	0.056	○	◎	-	
実施例7	残	3.3	0.7	5.5	2.8	0.006	0.026	-	-	0.044	○	◎	-	
実施例8	残	3.5	0.7	4.8	1.0	0.008	0.025	-	-	0.049	○	◎	-	
実施例9	残	3.5	0.7	2.8	6.0	0.01	0.028	-	-	0.059	○	◎	-	
実施例10	残	3.4	0.6	2.8	3	0.001	0.025	-	-	0.028	○	○	-	
実施例11	残	3.3	0.7	3.4	2.8	0.03	0.027	-	-	0.117	○	○	-	
実施例12	残	3.4	0.7	4	3.2	0.01	0.02	-	-	0.050	○	◎	-	
実施例13	残	3.3	0.8	3.6	3.2	0.01	0.05	-	-	0.060	○	◎	-	
実施例14	残	3.5	0.7	3.8	2.8	0.008	0.026	0.004	-	0.050	○	◎	◎	
実施例15	残	3.5	0.7	3.4	2.8	0.002	0.02	-	-	0.026	○	○	-	

[0079] また、Feの質量%の値とCoの質量%の3倍の値との和 (Fe + 3 × Co) (表1及び表2では「式」として示している。) が0.03~0.1となる態様では、ヒートサイクル試験 (TCT) の結果が「◎」となり、さらに良好であることを確認できた。

[0080] 下記表2で示すとおり、Ag : 3.1~4.0質量%、Cu : 0.6~0.8質量%、Bi : 1.5~5.5質量%、Sb : 1.0~6.0質量%、Co : 0.001~0.030質量%、Fe : 0.02~0.05質量%、残部Sn、及びAg : 3.1~4.0質量%、Cu : 0.6~0.8質量%、Bi : 1.5~5.5質量%、Sb : 1.0~6.0質量%、Co : 0.001~0.030質量%、Fe : 0.02~0.05質量%、As : 0.004~0.25質量%、残部Snという要件を満たさないはんだ合金の場合には、音響品質が「×」になるか、又はヒートサイクル試験 (TCT) の結果が「×」になることを確認できた。

[0081] [表2]

	はんだ組成 (質量%)									式	組織 (音)	TCT
	Sn	Ag	Cu	Bi	Sb	Co	Fe	As	Ni			
比較例1	残	3.0	0.7	3.2	3	0.008	0.024	-	-	0.048	X	-
比較例2	残	3.4	0.5	5	1	0.009	0.025	-	-	0.049	X	-
比較例3	残	3.4	0.7	1.0	3	0.008	0.026	-	-	0.050	○	X
比較例4	残	3.5	0.7	6.0	5	0.01	0.024	-	-	0.054	○	X
比較例5	残	3.4	0.6	2	0.5	0.008	0.024	-	-	0.048	○	X
比較例6	残	3.3	0.7	2	7.0	0.01	0.026	-	-	0.056	X	-
比較例7	残	3.4	0.8	2	2	0.0	0.025	-	-	0.025	○	X
比較例8	残	3.6	0.7	3.2	3	0.2	0.026	-	-	0.626	X	-
比較例9	残	3.4	0.7	2	2	0.008	0.0	-	-	0.024	○	X
比較例10	残	3.3	0.8	3.2	3	0.01	0.2	-	-	0.230	X	-
比較例11	残	3.4	0.7	5	6	0.02	0.025	-	0.01	0.085	X	-
比較例12	残	3	0.7	3.2	3	0.008	0.1	-	0.03	0.124	X	-
比較例13	残	3.8	0.7	3	1.4	-	-	-	0.03	-	X	-

[0082] より具体的には、A gが3.1質量%未満となる場合、C uが0.6質量%未満となる場合、S bが6質量%超過となる場合、C oが0.03質量%超過となる場合又はF eが0.05質量%超過となる場合には、音響品質が「×」となることを確認できた（比較例1、2、6、8及び10）。また「N i」を含有する場合には、いずれの態様でも、音響品質が「×」となり、不良であることを確認できた（比較例11～13）。

[0083] また、B iが1.5質量%未満となる場合、B iが5.5質量%超過となる場合、S bが1.0質量%未満となる場合又はC oが0.001質量%未満となる場合、F eが0.02質量%未満となる場合には、ヒートサイクル試験（TCT）の結果が「×」となり、不良であることを確認できた（比較例3～5、7及び9）。

符号の説明

[0084]	10	はんだ合金
	15	金属間化合物層
	20	Cuランド
	30	基板
	40	電子部品
	L1	クラック予想進展経路
	L2	クラック進展経路