

明 細 書

発明の名称：

はんだ合金、はんだボール、はんだプリフォーム、はんだ継手、および回路

技術分野

[0001] 本発明は、はんだ合金、はんだボール、はんだプリフォーム、はんだ継手、および回路に関する。

背景技術

[0002] 近年、電子機器は高集積化や軽薄短小が要求されている。電子機器に搭載される電子部品にも小型化、薄型化が要求されている。これらの要求を満足する半導体パッケージとしては、エリアアレイ型の表面実装型パッケージであるBGA（Ball Grid Array）が主流である。BGAは、パッケージの実装基板にはんだボールを等間隔で格子状に配列した外部電極端子を持つ。はんだボールは、電極に載置された後に実装基板ごとリフロー炉で加熱され、溶融することによりはんだバンプを形成する。

[0003] 電子機器の高集積化や軽薄短小化の更なる要求に対応するため、基板の両面に電子部品を接続することがある。基板の両面に電子部品を接続するためには、一方の面で1回目のリフローはんだ付けが行われた後、他方の面で2回目のリフローはんだ付けが行われる。また、電力半導体基板では、更にヒートシンクを接続するために3回目のリフローはんだ付けが行われる。このように、複数回のリフローはんだ付けを行う場合、1回目もしくは2回目のはんだ付けに用いられたはんだ合金は溶融と凝固が繰り返される。

[0004] ところで、従来のBGAでは $\text{Sn}-3.0\text{Ag}-0.5\text{Cu}$ で代表される $\text{Sn}-\text{Ag}-\text{Cu}$ 系はんだ合金が用いられてきた。しかし、このような複数回のリフローはんだ付けが行われると、はんだ継手を構成するはんだ合金と電極との接合界面にボイドが発生する。ボイドが成長することによりシェア強度や落下衝撃性が劣ってしまう。また、はんだ合金の溶融と凝固が繰り返

されることにより、はんだ合金の酸化が進行してしまい、濡れ性が劣化することがあった。

[0005] そこで、特許文献1には、複数回のリフローはんだ付けによるはんだ継手の信頼性の劣化を抑制する観点から、Cuを1～9%含有するとともに、種々の任意元素を含有するSn合金が開示されている。具体的には、Sn-Cu-Ni系はんだ合金、Sn-Cu-Ni-Ge系はんだ合金が開示されている。これらのはんだ合金は更にPなどを含有する。また、任意元素としてAgを含有してもよいことが開示されている。同文献では、ダイの傾き、ボイドの成長、および複数回のリフローはんだ付け後のシェア強度が評価されている。

[0006] 特許文献2には、はんだ合金の硬度の低下により耐落下衝撃性を向上させるため、Sn-Ag-Cu-Niはんだ合金が開示されている。同文献に記載の発明では、はんだ合金の変色を抑制する元素としてPとGeを含有することが記載されている。

[0007] 特許文献3には、接合性が良好で安価な5元系はんだ合金として、Sn-Ag-Cu-Ni-Geはんだ合金が開示されている。同文献に記載の発明では、ボイドの発生率や破断伸びについて評価されている。また、同文献には、ボイドの発生を低減するとともにCu₃Snの膜厚を薄くすることによって、破断伸びが向上することが記載されている。さらに、同文献には、Geの添加理由として酸化を抑制することが開示されている。

[0008] 特許文献4には、Agの含有量を低減しつつ接合強度を向上させるため、Sn-Ag-Cuはんだ合金に、所定量のLa、Ce、Pr、Nd、SmおよびYb、もしくは、Y、GdおよびDyの少なくとも1種を含有するはんだ合金が開示されている。同文献には、はんだ合金の凝固組織の結晶を微細化し、機械的な強度を向上させるため、NiやFeを更に含有してもよいことが開示されている。また、同文献には、La、Ce、Pr、Nd、SmおよびYb、もしくは、Y、GdおよびDy、およびNi、Feの酸化によるドロスの発生を抑制するため、非常に酸化しやすい元素としてP、Ga、お

よびGeを含有してもよいことが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：国際公開第2020/135932号公報

特許文献2：国際公開第2007/102588号公報

特許文献3：特開2008-93701号公報

特許文献4：特開2013-049073号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 特許文献1では、SnおよびCuを含有する合金組成について種々の評価が行われている。しかし、各評価項目に応じて構成元素が異なる合金組成で評価が行われている。例えば、ダイの傾きの評価では、2回目のリフローで溶融しないか、もしくは溶融しても高い粘度が維持されるような融点を示す構成元素を有するはんだ合金が用いられている。ボイドの成長、および複数回のリフローはんだ付け後のシェア強度も同様に、各々異なる構成元素のはんだ合金で評価が行われている。

[0011] このように、特許文献1に記載の発明では、種々の評価がなされているものの、SnとCu以外の構成元素は各評価項目に応じて異なる。このため、特許文献1に開示されている評価項目のすべてを満足する合金組成は開示されていない。また、前述のように、同文献にはAgを含有してもよいことが開示されている。しかし、Agを含有する合金組成は1組成も評価されていない。このため、特許文献1に記載の発明では、Agの添加効果は立証されていない。

[0012] 特許文献2および特許文献3に記載の発明では、両発明においてNiの含有量を低減し、接合界面の性状を改善することにより、耐落下衝撃性などの改善を図っている。特許文献4に記載の発明では、高価なレアメタルにより接合界面の微細化を図っている。

- [0013] このように、特許文献 1～4 では、いずれもはんだ継手の接合界面に関する検討が行われている。当然のことながら、はんだ継手の接合界面の性状を向上させることは、はんだ合金において重要な目的である。ただ、はんだ継手の負荷が大きくなったとしても、破断した箇所が接合界面である破壊モードであってはならない。はんだ継手において、物理的および電氣的な負荷は主として接合界面に加わるため、接合界面では強固に接合されていることが望まれる。
- [0014] このように、はんだ継手の極限状態での評価は、良好なはんだ継手が形成されていることを確認する上で重要な指標となる。しかしながら、破壊モードについては特許文献 1～4 では検討されていないため、良好な接合界面を備えるはんだ継手が形成されているかどうかは不明である。
- [0015] また、特許文献 1～4 で検討されている評価項目は、いずれもはんだ継手が形成された後のものである。はんだ継手が形成される前のはんだ合金の特性として、溶融はんだの優れた濡れ性も重要である。特許文献 1～4 では、濡れ性について言及されているものの、具体的な合金組成での評価は行われていない。
- [0016] 更に、BGA などの基板への接合は、はんだ継手が形成される前の形態として、はんだバンプの形状が適切である必要がある。はんだバンプが異形であると、はんだ付けの際に何等かの問題が発生する可能性が高いためである。しかしながら、はんだ継手を形成するためのはんだバンプの形状については、特許文献 1～4 では一切検討されていない。
- [0017] はんだバンプは、はんだボールが電極上で溶融した後に凝固し、電極と接合されることにより形成される。このため、表面は略楕円形を示すことが好ましいと考えられる。一方で、はんだバンプに孔が空いてしまい表面に凹凸が発生したり、針状の金属間化合物がはんだバンプの表面に突出したり、略楕円から大きくずれた異形状であることがある。このようなはんだバンプでは、電子部品と基板との接合不良や短絡が発生しやすい。近年では、電子部品の小型化、薄型化により、異形バンプによる接合不良は年々増加している

ことから、早急の改善が望まれている。

- [0018] そこで、本発明の課題は、濡れ性およびシエア強度に優れ、破壊モードが適正であり、複数回のリフロー後においても接合界面の金属間化合物の成長が抑制されるとともに優れた耐落下衝撃性を有し、更には、バンプの形状が適正であるはんだ合金、はんだボール、はんだプリフォーム、はんだ継手、および回路を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0019] 本発明者らは、特許文献2～4に開示されているはんだ合金について、本発明の課題を解決するために種々の合金組成の検討を行った。具体的には、特許文献2の実施例10の合金組成である、 Ge を含有しない $\text{Sn}-1.0\text{Ag}-1.0\text{Cu}-0.1\text{Ni}$ はんだ合金にて評価を行った。この結果、はんだバンプに異常が発生する知見が得られた。
- [0020] そこで、本発明者らは、 $\text{Sn}-1.0\text{Ag}-1.0\text{Cu}-0.1\text{Ni}$ はんだ合金に Ge を添加した $\text{Sn}-1.0\text{Ag}-1.0\text{Cu}-0.1\text{Ni}-0.02\text{Ge}$ はんだ合金について評価した。この結果、はんだバンプの異常が見られ、濡れ性が劣る知見が得られた。
- [0021] 次に、 Ni の含有量に着目して検討が行われた。特許文献2の段落0072および0139には、 Ni の含有量が0.07%を超えると、実用上問題ない程度において、リフロー前のはんだ合金を硬くするために耐落下衝撃性が劣ることが説明されている。一方で、同文献の段落0063には、 Ni は、 Cu の一部が Ni に置換された $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 金属間化合物と、隣接する Cu_3Sn 金属間化合物との間の歪を緩和する、ことが記載されている。これらを鑑みると、同文献で開示されている $\text{Sn}-\text{Ag}-\text{Cu}-\text{Ni}-\text{Ge}$ はんだ合金は、 Ni の含有量が0.07%に近い0.05%の合金組成のみ開示されていると推察される。
- [0022] また、特許文献3の図3および図4には、 Ni の含有量が0.05%を超えるとボイドの生成を抑制することができないことが開示されている。そして、同文献の図5には、 Ni を0.03%含有する合金組成は、 Ni を0.

0.7%含有する合金組成と比較して破断伸びが同程度であり、Niを0.05%を超えて含有する必要がないことが開示されている。

[0023] そこで、本発明者らは、これらの記載を鑑み、Sn-Ag-Cu-Ni-Geはんだ合金において、Niの含有量を0.05%に低減した合金組成の評価を行った。その結果、Niの含有量が0.07%の合金組成と同様に、シヤ強度が劣るとともに、はんだバンプに異常が発生する知見が得られた。

[0024] また、特許文献4には、Agの含有量を低減することが記載されているため、Agの含有量を0.05%にまで低減したSn-Ag-Cu-Ni-Geはんだ合金について評価が行われた。この結果、はんだバンプの異常は低減したものの、濡れ性とシヤ強度が劣る知見が得られた。

[0025] これらの知見を鑑みると、Sn-Ag-Cu-Ni-Geはんだ合金では、従来の合金組成と効果の傾向を鑑みたとしても、本発明の課題を解決することは困難であると考えられる。そこで、本発明者らは、本発明の課題に挙げられているすべての効果を同時に満足するSn-Ag-Cu-Ni-Geはんだ合金を得るため、従来とは異なる方向性として、Niの含有量を0.08%以上にまで増加する合金組成で検討することにした。また、Ag、Cu、およびGeの含有量も同時に詳細に調整する検討を行った。

[0026] なお、特許文献2の段落0072および0139に記載のように、特性が多少劣化したとしても、実用上問題ない程度の特性が示されることを鑑みると、本発明の課題に掲げられたすべての課題を必要以上に高い水準で達成する必要はないと考えられる。このため、実用上問題ない程度の効果が発揮されるように、上記検討が行われた。

[0027] その結果、Niの含有量を増加した上で、各構成元素が所定の範囲内である場合に、濡れ性およびシヤ強度に優れ、破壊モードが適正であり、複数回のリフロー後においても接合界面の金属間化合物の成長が抑制されるとともに優れた耐落下衝撃性を有し、更には、バンプの形状に異常が見られない知見が得られ、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。

[0028] (0) 質量%で、 $\text{Ag} : 0.10 \sim 3.00\%$ 、 $\text{Cu} : 0.80 \sim 6.00\%$ 、 $\text{Ni} : 0.08 \sim 0.60\%$ 、 $\text{Ge} : 0.0010 \sim 0.0150\%$ 、ならびに残部が Sn 及び不可避免的不純物からなることを特徴とするはんだ合金。

(1) 質量%で、 $\text{Ag} : 0.10 \sim 3.00\%$ 、 $\text{Cu} : 0.80 \sim 6.00\%$ 、 $\text{Ni} : 0.08 \sim 0.60\%$ 、 $\text{Ge} : 0.0010 \sim 0.0150\%$ 、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。

[0029] (2) 合金組成は、更に、 Bi 、 Sb 、 In 、 Zn 、 Ga 、 Mn 、 Cr 、 Co 、 Si 、 Ti 、および希土類の少なくとも1種を合計で0.1%以下含有する、上記(0)または(1)に記載のはんだ合金。

[0030] (3) 合金組成は、下記(1)式および(2)式を満たす、上記(0)～上記(2)のいずれか1項に記載のはんだ合金。

$$0.00043 \leq \text{Cu} \times \text{Ni} \times \text{Ge} \leq 0.00149 \quad (1)$$

$$0.09 \leq \text{Ag} \times \text{Cu} \times \text{Ni} \leq 0.11 \quad (2)$$

(1)式および(2)式中、 Ag 、 Cu 、 Ni 、および Ge は合金組成の含有量(質量%)を表す。

[0031] (4) 上記(0)～上記(3)のいずれか1項に記載のはんだ合金からなるはんだボール。

[0032] (5) 上記(0)～上記(3)のいずれか1項に記載のはんだ合金からなるはんだプリフォーム。

[0033] (6) 上記(0)～上記(3)のいずれか1項に記載のはんだ合金を有するはんだ継手。

[0034] (7) 上記(6)に記載のはんだ継手を有する回路。

図面の簡単な説明

[0035] [図1]図1は、実施例3のはんだ合金を用いて作製したはんだ継手における接合界面に形成された金属間化合物の表面SEM写真である。

[図2]図2は、比較例4のはんだ合金を用いて作製したはんだ継手における接合界面に形成された金属間化合物の表面SEM写真である。

発明を実施するための形態

[0036] 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。

[0037] 1. はんだ合金

(1) Ag : 0.10～3.00%

Agは、濡れ性の向上に寄与する。また、微細な Ag_3Sn の析出により、シア強度を向上させることができる。Agの含有量が0.10%未満であると、濡れ性が低下し、はんだ合金と電極との接合不良によりシア強度が低下する。Agの含有量の下限は0.10%以上であり、好ましくは0.50%以上であり、より好ましくは0.90%以上である。

[0038] 一方、Agの含有量が3.00%を超えると、粗大な Ag_3Sn の析出によりシア強度が低下し、複数回のリフローを経ると耐落下衝撃性が低下する。Agの含有量の上限は3.00%以下であり、好ましくは2.50%以下であり、より好ましくは2.00%以下であり、更に好ましくは1.50%以下であり、特に好ましくは1.10%以下であり、最も好ましくは1.00%以下である。

[0039] (2) Cu : 0.80～6.00%

Cuは、接合界面に析出する金属間化合物の成長を制御することにより、シア強度の向上に寄与する。また、後述するGeとともに薄くて脆い化合物が溶融はんだ表面に形成されるものの、溶融はんだの対流により容易に化合物が破壊され、溶融はんだの表面が清浄化されるため、溶融はんだの表面張力の向上によりはんだバンプの異形化が抑制される。さらに、Cuは、耐落下衝撃性および濡れ性が向上するとともに、破壊モードの適正化を図ることができる。

[0040] Cuの含有量が0.80%未満であると、接合界面における金属間化合物の成長を抑制する効果が発揮されず、シア強度が低下する。また、溶融は

んだ表面にGeとCuとの薄い化合物が形成されず、はんだバンプが異形になる。Cuの含有量の下限は0.80%以上であり、好ましくは0.95%以上である。

[0041] 一方、Cuの含有量が6.00%を超えると、液相線温度が過度に上昇するために濡れ性が劣化する。また、接合界面に粗大な金属間化合物が析出し、耐落下衝撃性、シヤ強度が劣り、破壊モードが不適切になる。さらに、溶融はんだ表面にGeとCuの厚い化合物が多量に析出するため、溶融はんだの表面張力が低下し、はんだバンプが異形になる。Cuの含有量の上限は6.00%以下であり、好ましくは5.00%以下であり、より好ましくは4.00%以下であり、更に好ましくは3.00%以下であり、更により好ましくは2.00%以下であり、特に好ましくは1.20%以下であり、最も好ましくは1.05%以下であり、1.00%以下であってもよい。

[0042] (3) Ni: 0.08~0.60%

Niは、Cuと同様に、シヤ強度の向上、はんだバンプの異形化の抑制に寄与する。さらに、Niは、耐落下衝撃性および濡れ性が向上するとともに、破壊モードの適正化を図ることができる。Niの含有量が0.08%未満であると、接合界面における金属間化合物の成長を抑制する効果が発揮されず、シヤ強度が低下する。また、溶融はんだ表面にGeとNiとの薄い化合物が形成されず、はんだバンプが異形になる。Niの含有量の下限は0.08%以上であり、好ましくは0.09%以上である。

[0043] 一方、Niの含有量が0.60%を超えると、Cuと同様に濡れ性が劣化し、また、接合界面に粗大な金属間化合物が析出し、耐落下衝撃性、シヤ強度が劣り、破壊モードが不適切になる。さらに、溶融はんだ表面にGeとNiとの化合物が多量に析出するため、はんだバンプが異形になる。Niの含有量の上限は0.60%以下であり、好ましくは0.50%以下であり、より好ましくは0.40%以下であり、更に好ましくは0.30%以下であり、更により好ましくは0.20%以下であり、特に好ましくは0.12%以下であり、最も好ましくは0.11%以下であり、0.10%以下であっ

てもよい。

[0044] (4) Ge : 0.0010~0.0150%

Geは、CuおよびNiと化合物を形成し、これらが溶融はんだの表面に移動するが、溶融はんだの対流によりこれらの化合物が破壊され、溶融はんだの表面の清浄化により、はんだバンプの異形化が抑制される。Geの含有量が0.0010%未満であると、溶融はんだ表面にCuおよびNiとの化合物が十分に析出されず、はんだバンプが異形になる。Geの含有量の下限は0.0010%以上であり、好ましくは0.0020%以上であり、より好ましくは0.0050%以上であり、さらに好ましくは0.0060%以上である。

[0045] 一方、Geの含有量が0.0150%を超えると、溶融はんだ表面にCuおよびNiとの化合物が厚くなり、凝固時にこれらの化合物がはんだ合金の表面に残存するため、はんだバンプが異形になる。これにともない、濡れ性も低下する。Geの含有量の上限は0.0150%以下であり、好ましくは0.0120%以下であり、より好ましくは0.0100%以下であり、特に好ましくは0.0080%以下である。

[0046] (5) Bi、Sb、In、Zn、Ga、Mn、Cr、Co、Si、Ti、および希土類の少なくとも1種を合計で0.1%以下

本発明に係るはんだ合金は、本発明の効果に影響が出ない範囲で、任意元素としてBi、Sb、In、Zn、Ga、Mn、Cr、Co、Si、Ti、および希土類の少なくとも1種を合計で0.1%以下の量で含有してもよい。本発明において、希土類元素とは、周期律表において第3族に属するSc、Yと原子番号57~71に該当するランタン族の15個の元素を合わせた17種の元素を表す。任意元素の含有量の上限は特に限定されないが、好ましくは0.1%以下であり、より好ましくは0.01%以下である。下限も特に限定されないが、好ましくは0.001%以上である。

[0047] (6) (1)式および(2)式

$$0.00043 \leq \text{Cu} \times \text{Ni} \times \text{Ge} \leq 0.00149 \quad (1)$$

$$0.09 \leq Ag \times Cu \times Ni \leq 0.11 \quad (2)$$

(1) 式および(2) 式中、Ag、Cu、Ni、およびGeは合金組成の含有量(質量%)を表す。

[0048] 本発明に係るはんだ合金は、(1) 式および(2) 式を満たすことが好ましい。これらの式を満たす場合、破壊モードがより適正化され、シェア強度が更に向上し、複数回のリフロー後であっても耐落下衝撃性が更に向上し、接合界面に析出する金属間化合物が微細になり、はんだバンプの異形化も抑制される。(1) 式は、はんだバンプの異形化を抑制する元素であるCu、NiおよびGeで構成される式である。Geの含有量はCuやNiの含有量より少ないが、GeはCuやNiと化合物を形成し、凝固過程における合金組織の挙動に大きく影響を及ぼすため、少量の添加で大きくはんだ合金の特性に寄与する。このため、Geに係数を乗ずることなく、各構成元素の含有量をそのまま式として表すことができる。

[0049] (2) 式は、濡れ性とシェア強度の向上に寄与する、Ag、Cu、およびNiで構成される式である。はんだ継手は接合界面で破断してはならないが、はんだ合金自体の強度が弱すぎてはならない。この点に関して、Agは析出強化型の元素であり、(2) 式を満たすことにより、破壊モードが不適切にならない程度において、はんだ合金自体の強度をある程度向上させることができる。また、CuおよびNiは、接合界面での微細な金属間化合物の形成と、液相線温度に寄与するため、Agとともにはんだ継手に関する特性全般に影響を及ぼす。

[0050] これらの式は、各構成元素が相互に依存することにより得られるものである。合金はすべての構成元素が組み合わせら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である。このように、各構成元素の最適な含有量に調整した上で、更に(1) 式および(2) 式を満たす本発明に係るはんだ合金は、各構成元素が相互に依存していることが十分に考慮された範囲に設定されている。したがって、各構成元素が上述の範囲内であるとともに、(1) 式および(2) 式を満たす合金組成は、複数回のはんだ付け後において

ても優れた耐落下衝撃性を示し、接合界面に析出する金属間化合物の粗大化が抑制される。また、これと同時に、濡れ性、シエア強度に優れ、破壊モードが適正であり、はんだバンプの異形化の抑制をも同時に高い水準で発揮することができる。

[0051] (1) 式の下限は好ましくは0.00043以上であり、より好ましくは0.00060以上であり、更に好ましくは0.00064以上であり、特に好ましくは0.00072以上であり、最も好ましくは0.00076以上である。(1) 式の上限は好ましくは0.00149以下であり、より好ましくは0.00120以下であり、更に好ましくは0.00100以下であり、更により好ましくは0.00096以下であり、特に好ましくは0.00088以下であり、最も好ましくは0.00086以下であり、0.00084以下、0.00080以下であってもよい。

[0052] (2) 式の下限は好ましくは0.09以上であり、より好ましくは0.095以上である。(2) 式の上限は好ましくは0.11以下であり、より好ましくは0.105以下であり、さらに好ましくは0.10以下である。

[0053] (7) 残部: S_n

本発明に係るはんだ合金の残部は S_n 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。本発明に係るはんだ合金は、残部が S_n 及び不可避免不純物からなるものであってもよい。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、Pは、熔融はんだの表面にCu、Ni、およびGeと化合物を形成し、濡れ性が劣るとともにバンプが変形するため、本発明に係るはんだ合金では含有しない方がよい。Feは、フラックスなどで除去し難い酸化膜を形成し、濡れ性が劣るとともにバンプが変形するため、本発明に係るはんだ合金では含有しない方がよい。Ceは、はんだ合金の融点が上昇し、酸化膜や化合物を形成するとともに、接合界面に粗大な金属間化合物を形成し、本発明の効果を発揮することができないため、本発明に係るはんだ合金では含有しない方がよい。

[0054] 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 bumps 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。

[0055] 3. はんだプリフォーム

本発明に係るはんだプリフォームの形状は、特に限定されるものではなく、板状、リング形状、円筒形状、リボン形状、スクエア形状、ディスク形状、ワッシャ形状、チップ形状、ワイヤ形状などの形態で使用する事ができる。はんだプリフォームは、融点のはんだ合金よりも高く、溶融はんだに濡れやすい高融点金属粒（たとえばNi粒やCu粒及び、NiやCuを主成分とする合金粉）を内部に含有してもよい。

[0056] 4. はんだ継手

本発明に係るはんだ継手は、少なくとも2つ以上の被接合部材の接合に好適に使用される。被接合部材とは、例えば、素子、基板、電子部品、プリント基板、絶縁基板、ヒートシンク、リードフレーム、電極端子等を用いる半導体及び、パワーモジュール、インバーター製品など、本発明に係るはんだ合金を用いて電氣的に接続されるものであれば特に限定されない。

[0057] 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。フローソルダ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°C 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合金組織を微細にすることができる。例えば $2 \sim 3^\circ\text{C}/\text{s}$ 以上の冷却速度ではんだ継手を冷却する。この他の接合条件は、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。

[0058] 5. 回路

本発明に係る回路は電気回路であり、上記で説明したはんだ継手を備えるため、優れた信頼性を必要とする車載電子回路、特に、ハイブリッド半導体

回路であることが好ましい。また、はんだ合金を含む本発明は、パワーモジュールに使用することもできる。

[0059] 6. その他

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ウェアを抑制することが可能となる。

実施例

[0060] 本発明を以下の実施例により説明するが、本発明が以下の実施例に限定されることはない。

本発明の効果を立証するため、表1に記載のはんだ合金を用いて、(1) 濡れ性、(2) シェア強度、(3) 破壊モード、(4) 落下衝撃、(5) I MC結晶粒径、および(6) 異形バンプの評価を行った。

[0061] (1) 濡れ性

下記表1および表2に記載のはんだ合金から、直径0.3mmのはんだボールを作製した。フラックス(千住金属工業株式会社製:WF-6317)を、基板(S/F:Cu-OSP)に塗布した後、得られたはんだボールを搭載した。次いで、リフロー装置(千住金属工業株式会社製:SNR-615)を用いてリフローはんだ付け(加熱温度:220℃以上、保持時間:40秒、ピーク温度245℃)を行った。リフロー後に、デジタルマイクロスコプ(株式会社キーエンス製:VHX-7000)を用いて、濡れ広がった平面形状の投影像を挟む2本の平行線の距離のうち、最大の長さである濡れ広がり長さを測定した。使用した基板材質は厚み1.2mmのガラスエポキシ基板(FR-4)である。濡れ広がり長さが、900 μ m以上である場合には「◎」とし、濡れ広がり長さが、800 μ m以上900 μ m未満である場合には「○」とし、濡れ広がり長さが、800 μ m未満である場合には「×」とした。本実施例では「○」および「◎」が実用上問題ない評価結果であった。

[0062] (2) シェア強度

下記表1および表2に記載のはんだ合金から、直径0.3mmのはんだボールを作製した。このはんだボールを、厚みが1.2mmであり電極の大きさが直径0.5mm(Cu-OSP)である基板に載置し、はんだ付けを行った。はんだ付けを行う個数は10個とした。はんだ付け条件は、フラックス(千住金属工業株式会社製:WF-6400)を電極上に塗布し、加熱温度:220℃以上、保持時間:40秒、ピーク温度245℃、冷却速度2℃/sのリフロープロファイルとし、リフロー装置(千住金属工業株式会社製:SNR-615)を用いてはんだ付けを行った。作製した基板を、せん断強度測定装置(Nordson Dage社製:SERIES4000HS)によりシェア速度1000mm/sの条件でシェア強度試験を行った。10個の平均接合強度が5.5N以上である場合には「◎」とし、4.6N以上5.5N未満である場合には「○」とし、4.6N未満である場合には「×」とした。本実施例では「○」および「◎」が実用上問題ない評価結果であった。

[0063] (3) 破壊モード

上記シェア強度試験後の試料をデジタルマイクロスコープ(株式会社キーエンス製:VHX-7000)を用いて、バルクもしくは接合界面で破壊されていることを観察した。10個すべてがはんだ合金(バルク)で破壊している場合には「◎」とし、10個のうち9個がはんだ合金(バルク)で破壊している場合には「○」とし、10個のうち8個以下がはんだ合金(バルク)で破壊している場合には「×」とした。本実施例では「○」および「◎」が実用上問題ない評価結果であった。

[0064] (4) 落下衝撃

下記表1および表2に記載のはんだ合金から、直径0.3mmのはんだボールを作製した。このはんだボールをサイズ12×12mmのOSP用のモジュール基板に千住金属工業株式会社製フラックスWF-6317を用いてはんだ付けを行い、各組成のはんだ合金を電極用として用いたOSPを作製

した。サイズが 30×120 mmであり、厚みが 0.8 mmであるガラスエポキシ基板（FR-4）に溶ダペーストで電極パターンに従い印刷して、作製したCSPを搭載して、加熱温度が 220°C 以上、保持時間が 40 秒、ピーク温度 245°C のリフロープロファイルとし、リフロー装置（千住金属工業株式会社製：SNR-615）を用いてはんだ付けを行い、評価基板を作製した。

[0065] 作製した評価基板について、次の条件で落下衝撃試験を実施した。試験方法は、評価基板を台座から 10 mm浮かせた位置に専用治具を用いて基板両端を固定させた。JEDEC規格に則り、加速度 1500 G の衝撃を繰り返し加え、初期抵抗値から 1.5 倍上昇した時点を破断とみなし、落下回数を記録した。破断回数が 210 回以上を「◎」とし、 150 回以上 209 回以下を「○」とし、 149 回以下を「×」とした。本実施例では「○」および「◎」が実用上問題ない評価結果であった。

[0066] (5) IMC結晶粒径

上記、破壊モード観察後の基板を、金属剥離剤を用いて、表面に残存しているはんだバルクの除去を行い、金属間化合物からなる結晶粒を露出させた。その後、走査電子顕微鏡（日本電子株式会社製：JSM-7000F）を用いて、露出した金属間化合物を 3000 倍で撮影した。その後、走査電子顕微鏡に付属されている画像解析ソフト（EMSIS GmbH社製：Scandium）を用いて、撮影した画像から各々の結晶粒の総面積を求め、結晶粒の個数で除することにより結晶粒の平均面積（ S ）を算出した。この平均面積（ S ）から、 $(4S/\pi)$ の平方根を求め、結晶粒径とした。IMCの粒径が $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下場合には「◎」と評価し、 $3\text{ }\mu\text{m}$ を超え $6\text{ }\mu\text{m}$ 以下の場合には「○」と評価し、 $6\text{ }\mu\text{m}$ を超えの場合には「×」と評価した。本実施例では「○」および「◎」が実用上問題ない評価結果であった。

[0067] (6) 異形バンパ

下記表1および表2に記載のはんだ合金から、直径 0.3 mmのはんだボールを作製した。このはんだボールを、厚みが 1.2 mmであり電極の大き

さが直径0.5 mm (Cu-OSP)である基板に載置し、にはんだ付けを行った。はんだ付けを行う個数は30個とした。はんだ付け条件は、フラックス(千住金属工業株式会社製:WF-6400)を電極上に塗布し、加熱温度:220℃以上、保持時間:40秒、ピーク温度245℃、冷却速度2℃/sのリフロープロファイルとし、リフロー装置(千住金属工業株式会社製:SNR-615)を用いてはんだ付けを行った。はんだ付け後、走査電子顕微鏡(日本電子株式会社製:JSM-7000F)を用いて観察を行った。30個中、異形バンプが0個の場合には「◎」とし、1個以上2個以下の場合には「○」とし、3個以上の場合には、「×」とした。本実施例では「○」および「◎」が実用上問題ない評価結果であった。

評価結果を表1および表2に示す。

[0068]

[表1]

	合金組成 (質量%)						(1)式	(2)式	濡れ性	破壊 モード	シア 強度 (Mpa)	落下 衝撃	IMC 結晶 粒径	異形 パンプ
	Sn	Ag	Cu	Ni	Ge	その他								
実施例1	Bal.	0.10	1.00	0.10	0.0080		0.00080	0.01	○	◎	○	◎	◎	◎
実施例2	Bal.	0.90	1.00	0.10	0.0080		0.00080	0.09	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例3	Bal.	1.00	1.00	0.10	0.0080		0.00080	0.10	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例4	Bal.	1.10	1.00	0.10	0.0080		0.00080	0.11	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例5	Bal.	2.00	1.00	0.10	0.0080		0.00080	0.20	◎	◎	◎	○	○	◎
実施例6	Bal.	3.00	1.00	0.10	0.0080		0.00080	0.30	◎	◎	○	○	○	◎
実施例7	Bal.	1.00	0.80	0.10	0.0080		0.00064	0.08	◎	◎	○	◎	◎	○
実施例8	Bal.	1.00	0.95	0.10	0.0080		0.00076	0.10	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例9	Bal.	1.00	1.05	0.10	0.0080		0.00084	0.11	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例10	Bal.	1.00	1.20	0.10	0.0080		0.00096	0.12	○	○	◎	○	○	○
実施例11	Bal.	1.00	2.00	0.10	0.0080		0.00160	0.20	○	○	○	○	○	○
実施例12	Bal.	1.00	3.00	0.10	0.0080		0.00240	0.30	○	○	○	○	○	○
実施例13	Bal.	1.00	4.00	0.10	0.0080		0.00320	0.40	○	○	○	○	○	○
実施例14	Bal.	1.00	5.00	0.10	0.0080		0.00400	0.50	○	○	○	○	○	○
実施例15	Bal.	1.00	6.00	0.10	0.0080		0.00480	0.60	○	○	○	○	○	○
実施例16	Bal.	1.00	1.00	0.08	0.0080		0.00064	0.08	◎	◎	○	◎	◎	○
実施例17	Bal.	1.00	1.00	0.09	0.0080		0.00072	0.09	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例18	Bal.	1.00	1.00	0.11	0.0080		0.00088	0.11	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例19	Bal.	1.00	1.00	0.12	0.0080		0.00096	0.12	◎	◎	◎	◎	○	○
実施例20	Bal.	1.00	1.00	0.20	0.0080		0.00160	0.20	○	○	○	○	○	○
実施例21	Bal.	1.00	1.00	0.30	0.0080		0.00240	0.30	○	○	○	○	○	○
実施例22	Bal.	1.00	1.00	0.40	0.0080		0.00320	0.40	○	○	○	○	○	○
実施例23	Bal.	1.00	1.00	0.50	0.0080		0.00400	0.50	○	○	○	○	○	○
実施例24	Bal.	1.00	1.00	0.60	0.0080		0.00480	0.60	○	○	○	○	○	○
実施例25	Bal.	1.00	1.00	0.10	0.0010		0.00010	0.10	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例26	Bal.	1.00	1.00	0.10	0.0060		0.00060	0.10	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例27	Bal.	1.00	1.00	0.10	0.0100		0.00100	0.10	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例28	Bal.	1.00	1.00	0.10	0.0150		0.00150	0.10	○	◎	◎	◎	◎	○
実施例29	Bal.	1.00	1.00	0.10	0.0080	Bi:0.01	0.00080	0.10	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例30	Bal.	1.00	1.00	0.10	0.0080	Sb:0.01	0.00080	0.10	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例31	Bal.	1.00	1.00	0.10	0.0080	In:0.01	0.00080	0.10	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[表2]

	合金組成(質量%)						(1)式	(2)式	濡れ性	破壊モード	シア強度(Mpa)	落下衝撃	JMC結晶粒径	異形バンプ
	Sn	Ag	Cu	Ni	Ge	その他								
実施例32	Bal.	1.00	1.00	0.10	0.0080	Zn:0.01	0.00080	0.10	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例33	Bal.	1.00	1.00	0.10	0.0080	Ga:0.01	0.00080	0.10	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例34	Bal.	1.00	1.00	0.10	0.0080	Mn:0.01	0.00080	0.10	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例35	Bal.	1.00	1.00	0.10	0.0080	Cr:0.01	0.00080	0.10	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例36	Bal.	1.00	1.00	0.10	0.0080	Co:0.01	0.00080	0.10	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例37	Bal.	1.00	1.00	0.10	0.0080	Si:0.01	0.00080	0.10	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例38	Bal.	1.00	1.00	0.10	0.0080	Ti:0.01	0.00080	0.10	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例39	Bal.	1.00	1.00	0.10	0.0080	RE:0.01	0.00080	0.10	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例40	Bal.	1.00	1.00	0.10	0.0080	Bi:0.001,Sb:0.001,In:0.001,Zn:0.001,Ga:0.001,Mn:0.001,Cr:0.001,Co:0.001,Si:0.001,Ti:0.001,RE:0.001	0.00080	0.10	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例1	Bal.	0.05	1.00	0.10	0.0080		0.00080	0.01	×	○	×	○	○	○
比較例2	Bal.	4.00	1.00	0.10	0.0080		0.00080	0.40	○	○	×	×	○	○
比較例3	Bal.	2.50	0.50	0.08	0.0010		0.00004	0.10	○	○	×	○	○	×
比較例4	Bal.	1.00	6.10	0.10	0.0080		0.00488	0.61	×	×	×	×	×	×
比較例5	Bal.	1.00	1.00	0.00	0.0100		0.00000	0.00	◎	×	×	○	○	○
比較例6	Bal.	1.00	0.80	0.05	0.0010		0.00004	0.04	○	○	×	○	○	×
比較例7	Bal.	1.20	0.50	0.07	0.0100		0.00035	0.04	○	○	×	○	○	×
比較例8	Bal.	1.00	1.00	0.70	0.0100		0.00700	0.70	×	×	×	×	×	×
比較例9	Bal.	1.00	1.00	0.10	—		—	0.10	○	◎	◎	◎	◎	×
比較例10	Bal.	1.00	1.00	0.10	0.0004		0.00004	0.10	○	◎	◎	◎	◎	×
比較例11	Bal.	1.00	1.00	0.10	0.0200		0.00200	0.10	×	◎	◎	◎	◎	×
比較例12	Bal.	1.00	1.00	0.10	0.0080	P:0.01	0.00080	0.10	×	◎	◎	◎	◎	×
比較例13	Bal.	1.00	1.00	0.10	0.0080	Fe:0.01	0.00080	0.10	×	◎	◎	◎	◎	×
比較例14	Bal.	1.00	3.00	0.50	0.0010	Ce:0.1	0.00150	1.50	×	×	×	×	×	×
比較例15	Bal.	1.00	3.00	0.50	0.0010	Ce:0.1,P:0.001	0.00150	1.50	×	×	×	×	×	×
比較例16	Bal.	1.00	3.00	0.50	0.0010	Ce:0.1,Ga:0.001	0.00150	1.50	×	×	×	×	×	×

*下線は本発明の範囲外であることを表す。

[0070] 表1および表2から明らかなように、実施例1～40はいずれもAg、Cu、Ni、およびGeの含有量が適切であるため、すべての評価項目で「○」もしくは「◎」であった。また、(1)式および(2)式を満たす実施例2～4、8、9、17、18、26、27、29～40は、はんだ継手としての評価項目である破壊モード、シア強度、落下衝撃、および異形バンプ

がいずれも「◎」であり、優れた効果を発揮することがわかった。

[0071] 一方、比較例 1 は、A g の含有量が少ないため、濡れ性およびシエア強度が劣った。比較例 2 は、A g の含有量が多いため、シエア強度および落下衝撃が劣った。比較例 3 は、C u の含有量が少ないため、シエア強度が劣り、異形バンプが多数発生した。比較例 4 は、C u の含有量が多いため、すべての評価が劣った。

[0072] 比較例 5 は、N i を含有しないため、破壊モードが不適切であり、シエア強度が劣った。比較例 6 および比較例 7 は、N i の含有量が少ないため、シエア強度が劣り、異形バンプが多数発生した。比較例 8 は、N i の含有量が多いため、すべての評価が劣った。比較例 9 および比較例 10 は、G e の含有量が少ないため、異形バンプが多数発生した。比較例 11 は、G e の含有量が多いため、濡れ性が劣り、異形バンプが多数発生した。比較例 12 および比較例 13 は、各々 P および F e を含有するため、濡れ性が劣り、異形バンプが多数発生した。比較例 14 ～ 16 は、C e を含有するため、すべての評価が劣った。

[0073] 図 1 は、実施例 3 のはんだ合金を用いて作製したはんだ継手における接合界面に形成された金属間化合物の表面 S E M 写真である。図 2 は、比較例 4 のはんだ合金を用いて作製したはんだ継手における接合界面に形成された金属間化合物の表面 S E M 写真である。図 1 および図 2 に示す粒子は I M C (金属間化合物) であり、上記「(5) I M C 結晶粒径」で撮影した S E M 写真の画像である。図 1 および図 2 から明らかなように、実施例 3 の I M C は比較例 4 の I M C より微細であった。また、実施例 3 の I M C は比較例 4 の I M C と比較して、結晶粒の形状が丸みを帯びており、I M C の表面の凹凸が小さかった。このため、実施例 3 は、破壊モードが適正であり、シエア強度が高く、優れた耐落下衝撃性を示した。これは、他の実施例でも同様であり、特に、実施例 2、4、8、9、17、18、26、27、29～40 では優れた結果を示した。

請求の範囲

- [請求項1] 質量%で、 $\text{Ag} : 0.10 \sim 3.00\%$ 、 $\text{Cu} : 0.80 \sim 6.00\%$ 、 $\text{Ni} : 0.08 \sim 0.60\%$ 、 $\text{Ge} : 0.0010 \sim 0.0150\%$ 、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。
- [請求項2] 前記合金組成は、更に、 Bi 、 Sb 、 In 、 Zn 、 Ga 、 Mn 、 Cr 、 Si 、 Ti 、および希土類の少なくとも1種を合計で 0.1% 以下含有する、請求項1に記載のはんだ合金。
- [請求項3] 前記合金組成は、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。
- $$0.00043 \leq \text{Cu} \times \text{Ni} \times \text{Ge} \leq 0.00149 \quad (1)$$
- $$0.09 \leq \text{Ag} \times \text{Cu} \times \text{Ni} \leq 0.11 \quad (2)$$
- 上記(1)式および(2)式中、 Ag 、 Cu 、 Ni 、および Ge は前記合金組成の含有量(質量%)を表す。
- [請求項4] 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プリフォーム。
- [請求項6] 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7] 請求項6に記載のはんだ継手を有する回路。