

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、はんだプリフォーム、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、パソコンなどの民生電子機器の高機能化により、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つれて電子部品に大電流が通電されるため、民生電子機器の基板に用いられるはんだ継手は高温に曝されることがある。また、ステップソルダリングにてはんだ付けが行われる場合にも、はんだ継手は150℃程度の高温に曝される。一方、民生電子機器が寒冷地で使用されることは、容易に想定される。

[0003] はんだ継手が過酷な環境下に曝される用途として、民生電子部品に加えて、車載電子機器もしくは産業電子機器が挙げられる。自動車はカーエレクトロニクス化が進み、ガソリン車からハイブリッド車を経て電気自動車に移行しつつある。これにともない、車載電子機器の基板は、用途の拡張によりエンジンルーム等の高温に曝される箇所に配置されることがある。一方、エンジン停止時には、寒冷地であれば-40℃以下という低温に曝されることがある。さらに、使用環境によっては、衝撃などの物理的な外力が電子機器に加わることがある。

[0004] また、産業電子機器は、作業者にとって作業が困難な場所などで使用される。このため、産業電子機器の基板は、車載電子機器の基板と同様に、寒暖差が激しい環境に曝されたり外力が電子機器に加わることが想定される。

[0005] ところで、基板と電子部品を接続する合金として $\text{Sn}-3\text{Ag}-0.5\text{Cu}$ はんだ合金が広く使用されている。はんだ合金の適用範囲は拡大しつつあ

るが、それに伴って、車載などの用途に代表されるように、過酷な環境で長期間使用しても、はんだ継手に破断や劣化が生じない高い接続信頼性が求められるようになってきている。

[0006] しかし、電子回路が上述のような寒暖差に曝されると、電子部品とプリント基板の熱膨張係数の違いにより、はんだ継手に応力が集中する。また、外力が電子機器に加わった場合、断面積が小さいはんだ継手に応力が集中する。このため、従来の $\text{Sn}-3\text{Ag}-0.5\text{Cu}$ はんだ合金を用いるとはんだ継手が破断する懸念があり、これを抑制するはんだ合金が求められている。

[0007] 例えば特許文献1には、ヒートサイクル環境下においてはんだ継手の亀裂進展を抑制するとともにボイドの発生を抑制するはんだ合金として、 $\text{Sn}-\text{Ag}-\text{Cu}-\text{Sb}-\text{Bi}-\text{Ni}$ はんだ合金に、任意元素として In や Co などを含有し得る合金組成が開示されている。

[0008] 特許文献2には、金属間化合物の組織が微細であり耐クラック性に優れ、ボイドおよび Cu 喰われが抑制されるとともに、ヒートサイクル後におけるクラックの進展が抑制されることにより耐久性に優れるはんだ合金として、 $\text{Sn}-\text{Ag}-\text{Cu}-\text{Bi}-\text{Ni}-\text{Co}$ 系はんだ合金に、任意元素として Sb 、 In などを含有し得る合金組成が開示されている。

[0009] 特許文献3には、濡れ性およびヒートサイクル後の接合耐久性の向上に優れるはんだ合金として、 $\text{Sn}-\text{Ag}-\text{Cu}-\text{Bi}-\text{Sb}-\text{In}-\text{Ni}$ 系はんだ合金に、任意元素として Co などを含有し得る合金組成が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2017-170464号公報

特許文献2：特開2014-037005号公報

特許文献3：特許第6060199号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] しかし、特許文献1～3に記載のはんだ合金は、前述のように、主としてヒートサイクル特性に着目した合金設計がなされている。電子機器がヒートサイクルに曝されると、基板と電子部品の熱膨張係数の違いからはんだ継手に応力が加わる。一方、振動が車載電子回路に加えられる場合、その応力の加わり方は、ヒートサイクル時に発生するプリント基板や電子部品の伸縮による応力とは異なると考えられる。このように、近年の電子機器の高機能化や用途の拡張による使用環境の劣悪化により、はんだ継手に種々の応力が加わったとしても、はんだ継手の破断が回避されるためには、はんだ合金自体の強度を向上させることが必要である。

[0012] また、はんだ継手の破断は、はんだ継手を構成するはんだ合金の破断の他に、はんだ合金の濡れ性が劣ることにより生じる接合界面での破断も挙げられる。このように、従来よりも信頼性が高いはんだ継手を形成するためには、公知の合金組成を再検討する必要がある。

[0013] 本発明の課題は、濡れ性に優れ、はんだ継手の破断が抑制されることにより高い信頼性を備えるはんだ合金、はんだボール、はんだプリフォーム、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

[0014] 本発明者らは、基板と電子部品の熱膨張係数の違いによりはんだ継に加わる応力について詳細に検討し、はんだ継に加わる応力が物性試験における絞り加工時の応力に近いことに着目した。熱膨張係数が大きく異なる場合、一方が大きく反れるため、はんだ継手を構成するはんだ合金の部分は絞られる。絞りが優れていれば大きな応力が加わってもはんだ継手の破断が抑制される。

[0015] また、基板と電子部品の熱膨張係数の違いにより生じる応力がはんだ継に加わったとしても、はんだ継手を構成するはんだ合金のひずみエネルギーが大きければ、はんだ継手の破断を抑制することができると考えられる。本発明におけるひずみエネルギーは、図1に示すように、ひずみエネルギーを

説明するための応力-ひずみ曲線において、変曲点以降の領域で表される。縦軸と横軸で囲まれている面積がひずみエネルギーに相当する。図1（b）に示すように、引張応力とひずみ量がともに大きければ、ひずみエネルギーが大きいことを表す。このように、ひずみエネルギーが増加するためには、高い引張強度とひずみ量が要求される。

[0016] また、はんだ継手が破断する原因として、電極とはんだ合金との接合界面での破断が考えられる。この破断を抑制するためには、はんだ合金の濡れ性を向上させる必要がある。はんだ合金の融点は合金組成とともに変動するが、融点が高い場合にはんだ合金が濡れ広がるようにするためには、はんだ付け温度を上げる必要がある。ただ、はんだ付け装置の設定温度を変えることは、基板に搭載される電子部品の耐熱性などの観点から容易ではない。このため、はんだ合金の濡れ性を向上させるためには、はんだ合金の融点を下げることがある。

[0017] 従来から耐ヒートサイクル性に着目して検討されてきた特許文献1～3に開示されている従来のSn-Ag-Cu-Sb-In-Ni-Biはんだ合金では、絞り、ひずみエネルギー、および濡れ性が考慮されていない。特許文献1の実施例23に開示されているAg：3.0質量%、Cu：0.7質量%、Bi：3.2質量%、In：3.0質量%、Sb：3.0質量%、Ni：0.03質量%、Co：0.008質量%、および残部がSnであるはんだ合金では、液相線温度が高く濡れ性が劣る知見が得られた。特許文献2の実施例40に開示されているAg：3.0質量%、Cu：0.5質量%、Sb：1.5質量%、In：4.3質量%、Ni：0.05質量%、Bi：0.5質量%、Co：0.005質量%、および残部がSnであるはんだ合金では、絞りが劣る知見が得られた。特許文献3の実施例54に開示されているAg：0.1質量%、Cu：0.7質量%、Sb：0.08質量%、In：2質量%、Ni：0.065質量%、Bi：4.5質量%、Co：0.003質量%、および残部がSnであるはんだ合金では、はんだ合金の合金組織が粗大である知見が得られた。

[0018] そこで、本発明者らは、耐ヒートサイクル性に優れるとされている従来の
はんだ合金であっても、濡れ性の向上、ひずみエネルギーの向上、高い絞り
および引張強度を同時に満足する合金組成について鋭意検討を行った。その
結果、 $\text{Sn}-\text{Ag}-\text{Cu}-\text{Sb}-\text{In}-\text{Ni}-\text{Bi}$ はんだ合金では、 Bi を
所定量含有する場合には、 In の含有量と Sb の含有量を低減することによ
り、微細な InSb が晶出して絞りの向上に寄与する知見が得られた。 Bi は
 Sn に固溶するため、含有量が所定の範囲内であれば引張強度の向上に寄
与する知見が得られた。また、 Ag と Ni は合金組織の微細化に寄与する知
見が得られた。 Ag は、微細な Ag_3Sn のネットワークを形成するために合
金組織の緻密化を促進すると推察される。また、 Ni は接合界面での合金組
織の微細化に寄与する知見が得られた。これに加えて、 Cu は、 Ag 、 Ni 、
 Bi 、 In 、および Sb が上記特性を満足する範囲内において、液相線温
度の上昇を抑制することができる知見が得られた。このように、本発明は、
各構成元素の含有量が所定の範囲内である場合に限り、上記効果を同時に発
揮することができる知見により、完成された。

[0019] 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。

(1) 質量%で、 Ag : 1.0 ~ 3.8 %、 Cu : 0.4 ~ 0.8 %、 Sb : 0.03 ~ 2.90 %、 In : 1.1 ~ 4.2 %、 Ni : 0.01 ~ 0.14 %、 Bi : 0.1 ~ 5.0 %、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。

[0020] (2) 更に、質量%で、 Co : 0.1 %以下を含有する、上記(1)に記載のはんだ合金。

[0021] (3) 更に、質量%で、 Zr 、 Fe 、 Ge 、 Ga 、 P 、 As 、 Pb 、 Zn 、 Mg 、 Cr 、 Ti 、 Mn 、 Mo 、 Pt 、 Pd 、 Au 、 Al 、および Si の少なくとも1種を合計で0.1 %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。

[0022] (4) 上記合金組成は下記(1)式~(4)式の少なくとも1式を満たす、上記(1)~上記(3)のいずれか1項に記載のはんだ合金。

$$113 \leq \text{Sn} / \text{Cu} \leq 165 \quad (1)$$

$$0.06 \leq \text{Ag} \times \text{Ni} \leq 0.19 \quad (2)$$

$$0.10 \leq \text{Bi} / (\text{In} + \text{Sb}) \leq 0.32 \quad (3)$$

$$0.432 \leq (\text{In} + \text{Sb}) / (\text{Ag} + \text{In} + \text{Bi}) \leq 0.999 \quad (4)$$

上記(1)式～(4)式中、Sn、Cu、Ag、Ni、Bi、In、およびSbは、各々合金組成の含有量(質量%)を表す。

[0023] (5) 上記(1)～上記(4)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。

[0024] (6) 上記(1)～上記(4)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。

[0025] (7) 上記(1)～上記(4)のいずれか1項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。

[0026] (8) 上記(1)～上記(4)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。

図面の簡単な説明

[0027] [図1] 図1は、ひずみエネルギーを説明するための応力-ひずみ曲線を示す図であり、図1(a)は、引張強度の軸とひずみの軸で囲まれている面積が小さいことを表す図であり、図1(b)は、引張強度の軸とひずみの軸で囲まれている面積が大きいことを表す図である。

[図2] 図2は、はんだ合金の断面SEM写真であり、図2(a)は実施例3であり、図2(b)は比較例3である。

[図3] 図3は、はんだ合金の断面SEM写真であり、図3(a)は実施例3であり、図3(b)は比較例13である。

発明を実施するための形態

[0028] 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。

[0029] 1. はんだ合金

(1) Ag : 1.0～3.8%

Agは、微細な Ag_3Sn のネットワークを形成し、はんだ合金の緻密化を促進することができる。Ag含有量が1.0%未満であると Ag_3Sn を晶出することができず、絞りが劣化する。また、 Ag_3Sn のネットワークを形成することができない。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%以上であり、さらに好ましくは2.5%以上であり、特に好ましくは3.0%以上である。一方、Ag含有量が3.8%を超えると、粗大な Ag_3Sn が晶出されるために合金組織が緻密にならず、絞りが低下する。Ag含有量の上限は3.8%以下であり、好ましくは3.4%以下である。

[0030] (2) Cu : 0.4 ~ 0.8 %

Cuは、液相線温度の上昇を抑えることにより溶融はんだの優れた濡れ性を維持することができる。Cu含有量が0.4%未満であるか又は0.8%を超える場合には、液相線温度が上昇してしまい、接合温度での流動性が低下することにより濡れ性が劣化する。Cu含有量の下限は0.4%以上であり、好ましくは0.5%以上であり、さらに好ましくは0.6%以上である。また、Cu含有量の上限は0.8%以下であり、好ましくは0.7%以下である。

[0031] (3) Sb : 0.03 ~ 2.90 %

Sbは、Inと同時に添加することにより微細なInSbを晶出させ、絞りを向上させることができる。Sb含有量が0.03%未満であると、InSbが晶出せず、絞りの向上効果が得られない。Sb含有量の下限は0.03%以上であり、好ましくは0.05%以上である。一方、Sb含有量が2.90%を超えると液相線温度が上昇して濡れ性が劣化する。Sb含有量の上限は2.90%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%以下である。

[0032] (4) In : 1.1 ~ 4.2 %

Inは、Sbと同時に添加することにより微細なInSbを晶出させ、絞りを向上させることができる。全体のIn含有量が1.1%未満であると、

l n S b が晶出せず、絞りの向上効果が得られない。l n 含有量の下限は 1 . 1 % 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、l n 含有量が 4 . 2 % を超えると A g と同時に添加することで粗大な l n S b 化合物が晶出するために絞りが劣化する。l n 含有量の上限は 4 . 2 % 以下であり、好ましくは 4 . 0 % 以下である。

[0033] (5) N i : 0 . 0 1 ~ 0 . 1 4 %

N i は、はんだ付け後に S n への C u の拡散を阻害し、接合界面に析出する金属間化合物の成長を抑制する。さらに、接合界面に析出する金属化合物の粗大化を抑制することにより、接合界面の強化を図ることができる。N i 含有量が 0 . 0 1 % 未満であると合金組織が十分に緻密にならず、ひずみエネルギーが向上しない。また、接合界面の強化を図ることができない。N i 含有量の下限は 0 . 0 1 % 以上であり、好ましくは 0 . 0 2 % 以上であり、より好ましくは 0 . 0 3 % 以上であり、更に好ましくは 0 . 0 4 % 以上である。一方、N i 含有量が 0 . 1 4 % を超えると液相線温度の上昇により濡れ性が低下する。N i 含有量の上限は 0 . 0 9 % 以下であり、好ましくは 0 . 0 6 % 以下であり、より好ましくは 0 . 0 5 % 以下である。

[0034] (6) B i : 0 . 1 ~ 5 . 0 %

B i は、B i は S n に固溶するために引張強度を向上させることができる。B i 含有量が 0 . 1 % 未満であると、引張強度が向上しない。B i 含有量の下限は 0 . 1 % 以上であり、好ましくは 0 . 5 % 以上である。一方、B i 含有量が 5 . 0 % を超えると B i が偏析するためにはんだ合金が脆化し、引張強度と絞りが劣化する。B i 含有量の上限は 5 . 0 % 以下であり、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、特に好ましくは 1 . 0 % 以下である。

[0035] (6) 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。

[0036] (7) Co: 0.100%以下

Coは、金属間化合物の成長を抑制し、合金組織を微細にする効果がある任意元素である。Co含有量の上限は、好ましくは0.100%以下であり、より好ましくは0.050%以下であり、さらに好ましくは0.010%以下である。Co含有量の下限は特に限定されないが、合金組織の微細化が図られる観点から、好ましくは0.001%以上であり、より好ましくは0.003%以上であり、更に好ましくは0.005%以上であり、更により好ましくは0.006%以上であり、特に好ましくは0.007%以上であり、最も好ましくは0.008%以上である。

[0037] (9) その他の任意元素

本発明に係るはんだ合金は、上記の他に、Zr、Fe、Ge、Ga、P、As、Pb、Zn、Mg、Cr、Ti、Mn、Mo、Pt、Pd、Au、Al、およびSi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。特にFeについては、接合界面に析出する金属間化合物の成長を抑制する効果があるため、本発明に係るはんだ合金に含有することで、Niの効果を更に向上させることができる。これらの元素が0.1%以下含有しても、粗大な化合物が析出することがなく、本発明の上記効果を発揮することができる。これらの元素の含有量の合計は、好ましくは0.1%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0.05%以下であり、特に好ましくは0.015%以下である。各々の元素の含有量については特に限定されるものではないが、好ましくは0.0003~0.02%である。これらの中で、FeはNiと同様に、はんだ付け後にSnへのCuの拡散を阻害し、接合界面に析出する金属間化合物の成長を抑制する。さらに、接合界面に析出する金属化合物の粗大化を抑制することにより、接合界面の強化を図ることができる。

[0038] (10) (1) 式~(4) 式

$$113 \leq \text{Sn} / \text{Cu} \leq 165 \quad (1)$$

$$0.06 \leq \text{Ag} \times \text{Ni} \leq 0.19 \quad (2)$$

$$0.10 \leq Bi / (In + Sb) \leq 0.32 \quad (3)$$

$$0.432 \leq (In + Sb) / (Ag + In + Bi) \leq 0.999 \quad (4)$$

上記(1)式～(4)式中、Sn、Cu、Ag、Ni、Bi、In、およびSbは、各々前記合金組成の含有量(質量%)を表す。

本発明に係るはんだ合金は(1)式～(4)式の少なくとも1式を満たすことが好ましい。すべての式を満たす合金組成は、特に優れた効果を発揮することができる。

[0039] Cuは液相線温度に大きく寄与する。このため、主成分であるSnとの割合が(1)式を満たすと、はんだ付けに適した濡れ性を示す液相線温度になる。(1)式の下限は、好ましくは113以上であり、より好ましくは123以上であり、特に好ましくは125以上である。(1)の上限は、好ましくは165以下であり、より好ましくは151以下であり、さらに好ましくは132以下である。

[0040] 本発明に係るはんだ合金において、Agは合金組織の緻密化に寄与し、Niは接合界面の均一緻密化に寄与する。いずれもSnとの化合物を晶出することができるため、各々の含有量がバランスよく配合されると、化合物の粗大化が抑制され、合金組織の緻密化が促進される。(2)式の下限は、好ましくは0.06以上であり、より好ましくは0.09以上であり、さらに好ましくは0.10以上である。(2)の上限は、好ましくは0.19以下であり、より好ましくは0.15以下である。

[0041] また、Bi、In、およびSbは本発明に係るはんだ合金の機械的特性に寄与する。Biは引張強度の向上に寄与し、InおよびSbは絞りの向上に寄与する。しかし、いずれかの元素の含有量が過剰、もしくは不足すると、前述のように、引張強度と絞りの両立を図ることができないことがある。よって、本発明に係るはんだ合金は、(3)式を満たすことが好ましい。(3)式の下限は、好ましくは0.10以上であり、より好ましくは0.14以上であり、さらに好ましくは0.16以上である。(3)式の上限は、好ましくは0.32以下であり、より好ましくは0.25以下であり、さらに好

ましくは0.200以下である。

- [0042] また、本発明に係るはんだ合金は、(4)式を満たすと、更に絞りの向上を図ることができる。このためには、添加により絞りが向上するInおよびSbの含有量の合計、並びに、含有量が多いと絞りが低下するAg、In、およびBiが、均衡を保つように含有されることが望ましい。(4)式の下限は、好ましくは0.432以上であり、より好ましくは0.433以上であり、さらに好ましくは0.442以上である。(4)式の上限は、好ましくは0.999以下であり、より好ましくは0.769以下であり、さらに好ましくは0.750以下である。

- [0043] 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。

- [0044] 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、熔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。

- [0045] 4. 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。

[0046] 5. 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。

[0047] 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。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。

実施例

[0048] 表１～３に示す合金組成からなるはんだ合金を調製し、評価１として液相線温度を測定し、評価２としてはんだ組織の緻密性を評価し、評価３として絞りを評価し、評価４として引張強度を評価し、評価５として接合界面の均一微細化を評価した。

[0049] ・評価１：液相線温度

表１の各はんだ合金を作製し、はんだ合金の液相線温度を測定した。液相線温度は、ＪＩＳＺ ３１９８－１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。液相線温度が２００～２１８℃の場合には「◎」と評価し、２１８℃超え２２０℃以下の場合には「○」と評価し、２２０℃を超える場合には「×」と評価し、２００℃を下回る場合にも「×」と評価した。

[0050] ・評価２：はんだ組織の緻密性

所定の金型に表１に示す合金組成からなるはんだ合金を鋳込み、得られたはんだ合金を樹脂でモールドして研磨し、はんだ合金が半分程度研磨された箇所をＦＥ－ＳＥＭにて１０００倍の倍率で撮影した。撮影した写真から断面観察及びＥＤＳによるマッピング組成分析によりＡｇ₃Ｓｎの緻密性および

l n S bの微細化を評価した。マッピング組成分析により各々の化合物を同定し、目視にて最大の結晶粒を選択した。その結晶粒について、間隔が最大となるように平行な2本の接線を引き、その間隔を最大結晶粒径とした。A g₃ S nの最大結晶粒径が5 μm以上10 μm以下である場合には「◎」とし、10 μmを超え15 μm以下である場合には「○」とし、5 μm未満である場合および15 μmを超える場合には「×」とした。また、l n S bの最大結晶粒径が5 μm以下である場合には「◎」とし、5 μmを超え10 μm以下である場合には「○」とし、10 μmを超える場合には「×」とした。なお、評価2では、A g₃ S nおよびl n S bがいずれも「◎」である場合には「◎」と評価し、いずれか一方が「◎」で他方が「○」である場合には「○」と評価し、いずれか一方が「×」である場合には「×」と評価した。

[0051] ・評価3、4：絞り、引張強度

絞り、および引張強度はJ I S Z 3 1 9 8 - 2に準じて測定された。表1に記載の各はんだ合金について、金型に鋳込み、ゲージ長が30 mm、直径8 mmの試験片が作製された。作製された試験片は、I n s t r o n社製のT y p e 5 9 6 6により、室温で、6 mm / m i nのストロークで引っ張られ、試験片が破断したときの強度が計測された。また、試験前の断面積S₀に対する試験片の破断部分の断面積S₁の割合から、絞りが計測された。引張強度が65 MPa以上の場合には「◎」と評価し、60 MPa以上65 MPa未満の場合には「○」と評価し、60 MPa未満の場合には「×」と評価した。絞りが50%以上である場合には「○」と評価し、50%未満の場合には「×」と評価した。

評価結果を表1～3に示す。

[0052] ・評価5：接合界面の均一微細化

表1に示す各はんだ合金から、φ0.6 mmのはんだボールを調製した。このはんだボールをCuパット上に搭載した後、245℃でリフローを行い、はんだバンプを作製した。はんだバンプとCuパットの接合界面の断面を撮影した断面SEM写真から、金属間化合物（IMC）の厚みを測定するこ

とにより接合界面の均一微細化を評価した。接合界面が均一で微細になっている場合には金属間化合物層が薄くなることから、評価5では、均一微細化の評価を金属間化合物の厚みで評価した。断面SEM写真を画像解析ソフト（西華産業株式会社製：Scandium）により解析し、金属間化合物層の厚みを計測した。金属間化合物の厚みが $1.5\mu\text{m}$ 以下であれば「◎」、 $1.5\mu\text{m}$ を超え $2.5\mu\text{m}$ 以下であれば「○」、 $2.5\mu\text{m}$ を超えであれば「×」と評価した。

評価結果を表1～3に示す。

[0053]

[表1]

	Sn	Ag	Cu	Sb	In	Ni	Bi	Co	その他	(1)式 Sn/Cu	(2)式 Ag×Ni	(3)式 Bi/(In+Sb)	(4)式 (In+Sb)/ (Ag+In+Bi)	評価1: 液相線 温度	評価2: はんだ 組成の ばらつき	評価3: 故障 発生	評価4: 引張 強度	評価5: 接合界面 の平均 微細化	総合 評価
実施例1	Ball	1.0	0.7	2.00	3.0	0.05	1.0			132	0.05	0.20	1.000	20	○	○	20	○	○
実施例2	Ball	2.0	0.7	2.00	3.0	0.05	1.0			130	0.10	0.20	0.833	20	○	○	20	○	○
実施例3	Ball	3.0	0.7	2.00	3.0	0.05	1.0			129	0.15	0.20	0.714	20	○	○	20	○	○
実施例4	Ball	3.8	0.7	2.00	3.0	0.05	1.0			128	0.19	0.20	0.641	20	○	○	20	○	○
実施例5	Ball	3.0	0.4	2.00	3.0	0.05	1.0			226	0.15	0.20	0.714	○	○	○	20	○	○
実施例6	Ball	3.0	0.5	2.00	3.0	0.05	1.0			181	0.15	0.20	0.714	○	○	○	20	○	○
実施例7	Ball	3.0	0.6	2.00	3.0	0.05	1.0			151	0.15	0.20	0.714	20	○	○	20	○	○
実施例8	Ball	3.0	0.8	2.00	3.0	0.05	1.0			113	0.15	0.20	0.714	20	○	○	20	○	○
実施例9	Ball	3.0	0.7	0.03	3.0	0.05	1.0			132	0.15	0.33	0.433	20	○	○	○	○	○
実施例10	Ball	3.0	0.7	0.05	3.0	0.05	1.0			132	0.15	0.33	0.436	20	○	○	○	○	○
実施例11	Ball	3.0	0.7	0.50	3.0	0.05	0.5			132	0.15	0.14	0.538	20	○	○	20	○	○
実施例12	Ball	3.0	0.7	1.00	3.0	0.05	1.0			130	0.15	0.25	0.571	20	○	○	20	○	○
実施例13	Ball	3.0	0.7	2.90	3.0	0.05	1.0			128	0.15	0.17	0.843	20	○	○	20	○	○
実施例14	Ball	3.0	0.7	2.00	1.1	0.05	1.0			132	0.15	0.32	0.608	20	○	○	20	○	○
実施例15	Ball	3.0	0.7	2.00	2.0	0.05	1.0			130	0.15	0.25	0.567	20	○	○	20	○	○
実施例16	Ball	3.0	0.7	2.00	4.0	0.05	1.0			128	0.15	0.17	0.750	20	○	○	20	○	○
実施例17	Ball	3.0	0.7	2.00	4.2	0.05	1.0			127	0.15	0.16	0.756	20	○	○	20	○	○
実施例18	Ball	3.0	0.7	2.00	3.0	0.01	1.0			129	0.03	0.20	0.714	20	○	○	○	○	○
実施例19	Ball	3.0	0.7	2.00	3.0	0.02	1.0			129	0.06	0.20	0.714	20	○	○	20	○	○
実施例20	Ball	3.0	0.7	2.00	3.0	0.03	1.0			129	0.09	0.20	0.714	20	○	○	20	○	○
実施例21	Ball	3.0	0.7	2.00	3.0	0.04	1.0			129	0.12	0.20	0.714	20	○	○	20	○	○
実施例22	Ball	3.0	0.7	2.00	3.0	0.06	1.0			129	0.18	0.20	0.714	20	○	○	20	○	○
実施例23	Ball	3.0	0.7	2.00	3.0	0.05	0.1			130	0.15	0.02	0.820	20	○	○	20	○	○
実施例24	Ball	3.0	0.7	2.00	3.0	0.05	0.5			130	0.15	0.10	0.769	20	○	○	20	○	○
実施例25	Ball	3.0	0.7	2.00	3.0	0.05	2.0			128	0.15	0.40	0.625	20	○	○	20	○	○
実施例26	Ball	3.0	0.7	2.00	3.0	0.05	3.0			126	0.15	0.60	0.556	20	○	○	20	○	○
実施例27	Ball	3.0	0.7	2.00	3.0	0.05	4.0			125	0.15	0.80	0.500	20	○	○	20	○	○

[0054]

[表2]

	Sn	Ag	Cu	Sb	In	Ni	Bi	Co	その他	(1)式 Sn/Cu	(2)式 Ag×Ni	(3)式 Bi/(In+Sb)	(4)式 (In+Sb)/ (Ag+In+Bi)	評価1: 液相線 温度	評価2: はんだ 組成の 適合性	評価3: 絞り 特性	評価4: 引張 強度	評価5: 接合部面 の均一 酸蝕化	総合 評価
実施例28	Bal.	3.0	0.7	2.00	3.0	0.05	5.0			123	0.15	1.00	0.455	2	2	○	○	2	○
実施例29	Bal.	3.0	0.7	2.00	3.0	0.05	1.0	0.010		129	0.15	0.20	0.714	2	2	○	2	2	○
実施例30	Bal.	3.0	0.7	2.00	3.0	0.05	1.0	0.100		129	0.15	0.20	0.714	2	2	○	2	2	○
実施例31	Bal.	3.4	0.7	0.05	3.0	0.03	0.5	0.010		132	0.10	0.16	0.442	2	2	○	2	2	○
実施例32	Bal.	3.0	0.7	2.00	4.0	0.05	1.0	0.001	Fe0.015	127	0.15	0.17	0.750	2	2	○	2	2	○
実施例33	Bal.	3.0	0.7	2.00	4.0	0.05	1.0	0.008	Fe0.015	127	0.15	0.17	0.750	2	2	○	2	2	○
実施例34	Bal.	3.0	0.7	2.00	4.0	0.05	1.0	0.010	Fe0.010	127	0.15	0.17	0.750	2	2	○	2	2	○
実施例35	Bal.	3.0	0.7	2.00	4.0	0.05	1.0	0.010	Fe0.015	127	0.15	0.17	0.750	2	2	○	2	2	○
実施例36	Bal.	3.0	0.7	2.00	4.0	0.05	1.0	0.001	Fe0.010	127	0.15	0.17	0.750	2	2	○	2	2	○
実施例37	Bal.	3.0	0.7	2.00	4.0	0.05	1.0	0.008	Fe0.010	127	0.15	0.17	0.750	2	2	○	2	2	○
実施例38	Bal.	3.0	0.7	2.00	4.0	0.05	1.0		Zn0.015	127	0.15	0.17	0.750	2	2	○	2	2	○
実施例39	Bal.	3.0	0.7	2.00	4.0	0.05	1.0		Fe0.015	127	0.15	0.17	0.750	2	2	○	2	2	○
実施例40	Bal.	3.0	0.7	2.00	4.0	0.05	1.0		Ge0.015	127	0.15	0.17	0.750	2	2	○	2	2	○
実施例41	Bal.	3.0	0.7	2.00	4.0	0.05	1.0		Ge0.015	127	0.15	0.17	0.750	2	2	○	2	2	○
実施例42	Bal.	3.0	0.7	2.00	4.0	0.05	1.0		P0.015	127	0.15	0.17	0.750	2	2	○	2	2	○
実施例43	Bal.	3.0	0.7	2.00	4.0	0.05	1.0		As0.015	127	0.15	0.17	0.750	2	2	○	2	2	○
実施例44	Bal.	3.0	0.7	2.00	4.0	0.05	1.0		Pb0.015	127	0.15	0.17	0.750	2	2	○	2	2	○
実施例45	Bal.	3.0	0.7	2.00	4.0	0.05	1.0		Zn0.015	127	0.15	0.17	0.750	2	2	○	2	2	○
実施例46	Bal.	3.0	0.7	2.00	4.0	0.05	1.0		Mg0.015	127	0.15	0.17	0.750	2	2	○	2	2	○
実施例47	Bal.	3.0	0.7	2.00	4.0	0.05	1.0		C0.015	127	0.15	0.17	0.750	2	2	○	2	2	○
実施例48	Bal.	3.0	0.7	2.00	4.0	0.05	1.0		Ti0.015	127	0.15	0.17	0.750	2	2	○	2	2	○
実施例49	Bal.	3.0	0.7	2.00	4.0	0.05	1.0		Mn0.015	127	0.15	0.17	0.750	2	2	○	2	2	○
実施例50	Bal.	3.0	0.7	2.00	4.0	0.05	1.0		Mo0.015	127	0.15	0.17	0.750	2	2	○	2	2	○
実施例51	Bal.	3.0	0.7	2.00	4.0	0.05	1.0		Pt0.015	127	0.15	0.17	0.750	2	2	○	2	2	○
実施例52	Bal.	3.0	0.7	2.00	4.0	0.05	1.0		Pd0.015	127	0.15	0.17	0.750	2	2	○	2	2	○
実施例53	Bal.	3.0	0.7	2.00	4.0	0.05	1.0		Au0.015	127	0.15	0.17	0.750	2	2	○	2	2	○
実施例54	Bal.	3.0	0.7	2.00	4.0	0.05	1.0		Al0.015	127	0.15	0.17	0.750	2	2	○	2	2	○

[0055]

[表3]

	Sn	Ag	Cu	Sb	In	Ni	Bi	Co	その他	(1)式 Sn/Cu	(2)式 Ag×Ni	(3)式 Bi/(In+Sb)	(4)式 (In+Sb)/ (Ag+In+Bi)	評価1: 冷却係 温度	評価2: はんだ 組成の 緻密性	評価3: 絞り	評価4: 引張 強度	評価5: 接合界面 の腐 蝕化	総合 評価
実施例55	Bal.	3.0	0.7	2.00	4.0	0.05	1.0		Sn0.015 Zr0.005,Fe0.005,Ga0.005,Ga0.0 05,P0.005,As0.005,Pb0.005,Zn0 005,Mg0.005,Cr0.005,Ti0.005,M n0.005,Mo0.005,Pt0.005,Pd0.00 5,Au0.005,AH0.005,Sh0.005	127	0.15	0.17	0.750	○	○	○	○	○	○
比較例1	Bal.	0.1	0.7	0.08	2.0	0.07	4.5	0.003		132	0.01	2.16	0.315	○	×	×	○	×	×
比較例2	Bal.	0.9	0.7	2.00	3.0	0.05	1.0			132	0.05	0.20	1.020	○	×	×	○	×	×
比較例3	Bal.	3.0	0.7	2.00	3.0	0.05	1.0			128	0.20	0.20	0.633	○	×	×	○	○	×
比較例4	Bal.	3.0	0.3	2.00	3.0	0.05	1.0			302	0.15	0.20	0.714	×	○	○	○	○	×
比較例5	Bal.	3.0	0.3	3.00	2.5	0.04	-	0.010		304	0.12	-	1.000	×	○	○	×	○	×
比較例6	Bal.	3.0	0.9	2.00	3.0	0.05	1.0			100	0.15	0.20	0.714	×	○	○	○	○	×
比較例7	Bal.	1.2	0.8	1.00	-0	-	2.5			104	-	1.25	0.426	×	○	○	○	×	×
比較例8	Bal.	3.0	0.5	-	4.0	0.05	1.5	0.005		182	0.15	0.38	0.471	○	○	×	○	○	×
比較例9	Bal.	3.0	0.7	0.02	3.0	0.05	1.0			132	0.15	0.33	0.431	○	○	×	○	○	×
比較例10	Bal.	3.0	0.7	3.00	3.0	0.03	3.2	0.008		124	0.09	0.53	0.652	×	○	○	○	○	×
比較例11	Bal.	1.0	0.7	1.50	1.0	0.05	1.0	0.030		135	0.05	0.40	0.833	○	○	×	○	×	×
比較例12	Bal.	3.0	0.5	1.50	4.3	0.05	0.5	0.005		180	0.15	0.09	0.744	○	×	×	○	○	×
比較例13	Bal.	3.0	0.7	2.00	3.0	0.005	1.0			129	0.02	0.20	0.714	○	○	○	○	×	×
比較例14	Bal.	3.0	0.5	1.00	4.0	0.15	0.5			182	0.45	0.10	0.667	×	○	○	○	○	×
比較例15	Bal.	3.4	0.7	2.50	1.1	0.07	-			132	0.24	-	0.800	○	○	○	×	○	×
比較例16	Bal.	3.0	0.7	2.00	3.0	0.05	0.05			130	0.15	0.01	0.826	○	○	×	×	○	×
比較例17	Bal.	3.0	0.7	2.00	3.0	0.05	5.5			123	0.15	1.10	0.435	○	○	×	×	○	×
比較例18	Bal.	3.0	0.7	3.00	3.0	-	6.0			120	-	1.00	0.500	○	○	×	×	×	×

*下線は本発明の範囲外であることを表す。

[0056] 表1～3から明らかなように、実施例1～56は構成元素がいずれも適正

であるため、液相線温度が所定の範囲内の温度を示した。また、はんだ合金の組織が緻密であり、優れた絞りおよび引張強度を示した。また、接合界面の組織が均一で微細になっていた。(1)式～(4)式を満たす実施例2～4、7、8、11～17、19～22、24、および29～56は、すべての評価項目において優れた結果を示すことが確認された。

[0057] 一方、比較例1～3は、Ag含有量が過剰もしくは不足しているために合金組織が緻密にならず、絞りが劣った。

比較例4～7は、Cu含有量が過剰もしくは不足しているために液相線温度が適正ではなかった。

比較例8および9は、Sb含有量が少ないために絞りが劣った。

[0058] 比較例10は、Sb含有量が多いために液相線温度が適正ではなかった。

比較例11および12は、In含有量が過剰もしくは不足しているために絞りが劣った。

比較例13は、Ni含有量が少ないために接合界面の均一緻密化を確認することができなかった。

比較例14は、Ni含有量が多いために液相線温度が適正ではなかった。

[0059] 比較例15および16は、Bi含有量が少ないために引張強度が劣った。

比較例17および18は、Bi含有量が多いために絞り及び引張強度が劣った。

[0060] これらの結果を、図を用いて説明する。図2は、はんだ合金の断面SEM写真であり、図2(a)は実施例3であり、図2(b)は比較例3である。図2から明らかなように、実施例3でははんだ組織が緻密であることを確認することができた。一方、比較例3は、 Ag_3Sn が $15\mu m$ より大きいため、いずれも結晶粒が粗大になっていることを確認することができた。このように、構成元素の含有量が適正である実施例では緻密な組織になり優れた効果が発揮されたが、構成元素の少なくとも1種の含有量が適正ではない比較例では緻密な組織にならず、効果が劣った。

[0061] 図3は、はんだ合金の断面SEM写真であり、図3(a)は実施例3であ

り、図 3（b）は比較例 1 3 である。実施例 3 では、接合界面に析出した金属間化合物が均一で微細であることがわかった。一方、比較例 1 3 は、接合界面の均一緻密化を確認することができなかった。

請求の範囲

- [請求項1] 質量%で、 $\text{Ag} : 1.0 \sim 3.8\%$ 、 $\text{Cu} : 0.4 \sim 0.8\%$ 、 $\text{Sb} : 0.03 \sim 2.90\%$ 、 $\text{In} : 1.1 \sim 4.2\%$ 、 $\text{Ni} : 0.01 \sim 0.14\%$ 、 $\text{Bi} : 0.1 \sim 5.0\%$ 、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] 更に、質量%で、 $\text{Co} : 0.1\%$ 以下を含有し、前記合金組成は下記(3)式を満たす、請求項1に記載のはんだ合金。
- $$0.10 \leq \text{Bi} / (\text{In} + \text{Sb}) \leq 0.32 \quad (3)$$
- 上記(3)式中、 Bi 、 In 、および Sb は、各々前記合金組成の含有量(質量%)を表す。
- [請求項3] 前記合金組成は下記(1)式、および(4)式の少なくとも1式を満たす、請求項1または2に記載のはんだ合金。
- $$113 \leq \text{Sn} / \text{Cu} \leq 165 \quad (1)$$
- $$0.432 \leq (\text{In} + \text{Sb}) / (\text{Ag} + \text{In} + \text{Bi}) \leq 0.999 \quad (4)$$
- 上記(1)式、および(4)式中、 Sn 、 Cu 、 Ag 、 Bi 、 In 、および Sb は、各々前記合金組成の含有量(質量%)を表す。
- [請求項4] 更に、質量%で、 Zr 、 Fe 、 Ge 、 Ga 、 P 、 As 、 Pb 、 Zn 、 Mg 、 Cr 、 Ti 、 Mn 、 Mo 、 Pt 、 Pd 、 Au 、 Al 、および Si の少なくとも1種を合計で 0.1% 以下を含有し、前記合金組成は下記(2)式を満たす、請求項1～3のいずれか1項に記載のはんだ合金。
- $$0.06 \leq \text{Ag} \times \text{Ni} \leq 0.19 \quad (2)$$
- 上記(2)式中、 Ag 、および Ni は、各々前記合金組成の含有量(質量%)を表す。
- [請求項5] 更に、質量%で、 $\text{Co} : 0.1\%$ 以下を含有し、 Zr 、 Fe 、 Ge 、 Ga 、 As 、 Pb 、 Zn 、 Mg 、 Cr 、 Ti 、 Mn 、 Mo 、 Pt 、 Pd 、 Au 、 Al 、および Si 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6] 更に、質量％で、前記合金組成は下記（3）式を満たす、請求項 5 に記載のはんだ合金。

$$0.10 \leq B_i / (I_n + S_b) \leq 0.32 \quad (3)$$

上記（3）式中、 B_i 、 I_n 、および S_b は、各々前記合金組成の含有量（質量％）を表す。

[請求項7] 前記合金組成は下記（2）式を満たす、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のはんだ合金。

$$0.06 \leq A_g \times N_i \leq 0.19 \quad (2)$$

上記（2）式中、 A_g 、および N_i は、各々前記合金組成の含有量（質量％）を表す。

[請求項8] 請求項 1～7 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。

[請求項9] 請求項 1～7 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。

[請求項10] 請求項 1～7 のいずれか 1 項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11] 請求項 1～7 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。