

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-165751

(P2016-165751A)

(43) 公開日 平成28年9月15日(2016.9.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B 2 3 K 35/26 (2006.01)</b>	B 2 3 K 35/26 3 1 0 D	5 E 3 1 9
<b>C 2 2 C 28/00 (2006.01)</b>	C 2 2 C 28/00 B	
<b>H 0 5 K 3/34 (2006.01)</b>	H 0 5 K 3/34 5 1 2 C	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2015-47751 (P2015-47751)	(71) 出願人	000183303 住友金属鉱山株式会社 東京都港区新橋5丁目11番3号
(22) 出願日	平成27年3月10日 (2015.3.10)	(74) 代理人	100136825 弁理士 辻川 典範
		(74) 代理人	100083910 弁理士 山本 正緒
		(72) 発明者	井関 隆士 東京都青梅市末広町1-6-1 住友金属 鉱山株式会社 青梅事業所内
		Fターム(参考)	5E319 BB10 CC22 GG03

(54) 【発明の名称】 PbフリーIn系はんだ合金

(57) 【要約】

【課題】 諸特性の経時変化が少ないため保管性がよいことに加えて品質バラツキが小さく、且つ濡れ広がり性、接合性、及び信頼性等に優れたIn系はんだ合金を提供する。

【解決手段】 Inを主成分とするPbフリーIn系はんだ合金であって、Sn及びAgの内の少なくとも一方を含有し、Snを含有する場合はその含有量が0.01質量%以上11.0質量%以下であり、Agを含有する場合はその含有量が0.01質量%以上21.0質量%以下であって、残部がIn及び不可避免的不純物からなり、JISZ8727のL\*a\*b\*表示系で表した該はんだ合金の表面の色はL\*が78.5以上99.5以下、a\*が-11.0以上10.0以下、b\*が-9.5以上10.5以下である。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

I n を主成分とする P b フリー I n 系はんだ合金であって、S n 及び A g の内の少なくとも一方を含有し、S n を含有する場合はその含有量が 0.01 質量%以上 11.0 質量%以下であり、A g を含有する場合はその含有量が 0.01 質量%以上 21.0 質量%以下であって、残部が I n 及び不可避的不純物からなり、J I S Z 8 7 2 7 の L \* a \* b \* 表示系で表した該はんだ合金の表面の色は L \* が 78.5 以上 99.5 以下、a \* が -11.0 以上 10.0 以下、b \* が -9.5 以上 10.5 以下であることを特徴とする P b フリー I n 系はんだ合金。

## 【請求項 2】

C u 及び Z n の内の少なくとも一方を更に含有し、C u を含有する場合はその含有量が 0.01 質量%以上 0.90 質量%以下であり、Z n を含有する場合はその含有量が 0.01 質量%以上 3.00 質量%以下であることを特徴とする、請求項 1 に記載の P b フリー I n 系はんだ合金。

## 【請求項 3】

P を更に含有し、その含有量が 0.500 質量%以下であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の P b フリー I n 系はんだ合金。

## 【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の P b フリー I n 系はんだ合金を用いて接合された電子部品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、P b を含まない、いわゆる P b フリーはんだ合金に関し、特に諸特性の経時変化が少ないため保管性がよい上に品質のパラツキが小さく、且つ濡れ広がり性、接合性、及び信頼性等に優れた P b フリー I n 系はんだ合金に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

はんだ合金は、一般的にシートやワイヤなどのはんだ接合時に適した形状に加工する際の加工性のほか、伸び率、引張強度、及びシエア強度などの機械的特性、更には濡れ性や信頼性など、諸特性をバランスよく具えていることが望まれる。これら諸特性が具体的にどの程度求められるかについては、はんだの接合条件やはんだが使われる最終製品の使用環境などによって大きく異なる。

## 【0003】

例えば、コンピューターや通信機器などに使用される S i チップ等の半導体デバイスを接合するはんだは、優れた応力緩和性が要求される。その理由は、例えば  $100\text{ mm}^2$  以上の接合面積を持つような大きなチップが使用されたり、チップに流れる電流が頻繁に断続して加熱と冷却による熱応力が激しく加わったりするためである。また、自動車や太陽電池のような苛酷な環境で使用される装置用の半導体デバイスは、はんだに加わる応力が非常に大きいうえ、加熱と冷却が頻繁に繰り返される。S i チップと基板の主成分である C u は熱膨張率に約 5 倍の開きがあるため、加熱と冷却の繰り返しで生じる応力は非常に大きなものとなり、チップサイズが大きくなる程この応力は大きくなる。

## 【0004】

このような条件下においてもはんだ接合が高い信頼性を確保するためには、はんだにかかる大きな応力を緩和できる柔らかいはんだを選定することが好ましい。そのような柔らかいはんだの代表例として I n 系はんだを挙げることができるが、I n の柔軟な性質を活かすためには良好に接合できることが必須条件となる。即ち、良好な濡れ性が得られな

10

20

30

40

50

れば接合強度が低下し、また接合部にボイドが発生して放熱性も低下するため、Inの柔軟な性質を活かした高い信頼性を確保することができなくなる。しかし、Inだけでは十分な濡れ性は得られず、更に悪いことにInだけでは柔らかすぎてシート形状に加工できない等の問題もある。例えば、Inを薄いシート状に加工しようとする、圧延ロールに貼り付いたり、部分的に撓んでしまったり、均一な厚さにならなったりするという問題がある。

#### 【0005】

上記したように非常に柔らかく応力緩和性に優れたInの特性を発揮させるため、Inは種々の元素と合金化したIn系合金として様々な用途のはんだ若しくはロウ材として使用されている。例えば特許文献1には、Pb、Sn、及びInの内の何れか1種の主要元素に対し、0.001~10wt%のZn、0.001~10wt%のSbを添加したことを特徴とする半導体素子用のはんだバンプ形成材料が開示されている。

10

#### 【0006】

特許文献2には、Pb、Sn、及びInの内の何れか1種の主要元素に対し、0.001~1wt%のCuと、0.001~1wt%のNiとを添加したことを特徴とする半導体素子用のはんだバンプ形成材料が開示されている。特許文献3には、はんだ接合部中及び/又ははんだ接合界面にNiAs型結晶構造を有する金属間化合物を形成し、更にCuの含有量が0.1~2重量%、Niの含有量が0.01~0.1重量%、残部がInからなるか、又はInとSnとからなることを特徴とする、In-Cu-Ni及び/又はSn-In-Cu-Niからなる鉛フリーはんだ合金組成及び当該鉛フリーはんだ合金が開示されている。

20

#### 【0007】

特許文献4には、金属接合用低温ロウ材として、2.5~10重量%のCu、0.5~2.0重量%のP、及び残部がInの組成を有するロウ材、35重量%以下のAg、2.5~10重量%のCu、0.5~2.0重量%のP、及び残部がInの組成を有するロウ材、65~75重量%のSb、及び25~35重量%のInの組成を有するロウ材、並びに50~60重量%のAg、及び40~50重量%のSbの組成を有するロウ材が開示されている。そして、これらのロウ材は薄いステンレス鋼からなる二重壁容器の鋼板用などに好適で、低酸化ポテンシャル雰囲気中においてフラックス無しでロウ付けできると記載されている。

30

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0008】

【特許文献1】特開平05-251451号公報

【特許文献2】特開平05-251452号公報

【特許文献3】特開2011-005542号公報

【特許文献4】特開平07-223089号公報

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0009】

上記したようにIn系はんだは優れた応力緩和性を有するが、近年の技術進歩に伴い、コンピューターや通信機器などに使用するIn系はんだにはより一層高い信頼性が求められるようになってきている。例えば通信の技術分野で使用する電子デバイスでは、少ない数のチップに機能を集約化したり、チップサイズを大きくして高機能化することが行われており、その結果、各電子デバイスにはより一層高い信頼性が求められている。そのため、そこに使用されるIn系はんだにも応力緩和性に加えて濡れ性及び接合性に優れた高い信頼性を有するはんだ合金が求められている。

40

#### 【0010】

しかし、上記特許文献1に記載のはんだバンプ形成材料は、Al固溶体とAl-Sb金属間化合物を形成して接合強度を向上させ、更に高温・高湿環境下における局部電池反応

50

を小さくすることによって耐久性を向上させるものであり、母材そのものの柔軟性を向上させることを企図したものではない。そのため、高温・高湿環境下という環境下では優れた性能を発揮すると推測されるが、加熱冷却の繰り返しによって熱応力が頻繁に加わる厳しい環境下において十分耐え得る性能を発揮することは難しいと考えられる。つまり、一般的に脆いとされる金属間化合物が接合界面にあることに加え、元々Sbは結晶構造が三方晶で脆い元素であることから、繰り返し加わる熱応力を緩和する機能は乏しく、熱応力が頻繁に加わる厳しい環境下では高い信頼性が得られにくい。

#### 【0011】

上記特許文献2に記載のはんだパンプ形成材料は、ワイヤの細線化と、ボール切断位置の改善を目的としており、In系はんだの中では応力緩和性や信頼性について特段優れたものではないと推測される。即ち、添加元素のNiは主要元素のInと例えば $InNi_3$ 、 $InNi_2$ 、 $In_9Ni_{13}$ などの多くの金属間化合物を生成するため、Niを含有させることで合金が脆化してしまう。そのため、このようなIn系はんだ合金は、特段高い信頼性を有するとは考え難い。

10

#### 【0012】

上記特許文献3に記載のPbフリーはんだ合金は、Niの添加により生成した(Cu, Ni)<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>組成からなる金属間化合物が、無添加のCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>組成からなる金属間化合物の構造に比べて微細化された構造を有することを利用して高い信頼性を得るものである。即ち、必須元素のNiを添加してはんだの結晶構造を微細化することにより高い信頼性を得るものである。しかし、この結晶の微細化によって伸び率が更に向上すると、容易に弾性変形や塑性変形が生ずるのでともとも柔らかくて加工し難いInがより一層加工し難くなり、ワイヤ形状などはんだを工業的に製造することが困難になると考えられる。

20

#### 【0013】

上記特許文献4のロウ材は、ステンレス鋼板のロウ付けを目的としているため敢えて接合温度を上げており、Inの融点の低さ(融点156.6)を活かしておらず、Siチップなどの半導体素子接合用としては適していない。即ち、接合温度が高いと設備費が高価になり、消費電力も多くなる。更に、接合温度が400を超えると、各部品の耐熱性にも考慮しなければならなくなる等の不都合が生じることになる。

#### 【0014】

本発明は上記した従来のIn系はんだ合金に関する問題点に鑑みてなされたものであり、諸特性の経時変化が少ないため保管性がよいことに加えて品質のバラツキが小さく、且つ濡れ広がり性、接合性、及び信頼性等に優れたIn系はんだ合金、並びに該はんだ合金を用いて接合した電子部品実装基板及び該基板を搭載した半導体装置を提供することを目的としている。

30

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0015】

上記目的を達成するため、本発明に係るPbフリーIn系はんだ合金は、Inを主成分とするPbフリーIn系はんだ合金であって、Sn及びAgの内の少なくとも一方を含有し、Snを含有する場合はその含有量が0.01質量%以上11.0質量%以下であり、Agを含有する場合はその含有量が0.01質量%以上21.0質量%以下であって、残部がIn及び不可避免的不純物からなり、JIS Z 8727のL\*a\*b\*表示系で表した該はんだ合金の表面の色はL\*が78.5以上99.5以下、a\*が-11.0以上10.0以下、b\*が-9.5以上10.5以下であることを特徴とする。

40

#### 【0016】

上記本発明に係るPbフリーIn系はんだ合金は、Cu及びZnの内の少なくとも一方を更に含有してもよく、Cuを含有する場合はその含有量が0.01質量%以上0.90質量%以下であり、Znを含有する場合はその含有量が0.01質量%以上3.00質量%以下であることを特徴とする。

#### 【発明の効果】

50

## 【0017】

本発明によれば、諸特性の経時変化が少ないため保管性がよいことに加えて品質のバラツキが小さく、且つ濡れ広がり性、接合性、信頼性等に優れるPbフリーIn系はんだ合金を提供することができる。このPbフリーIn系はんだ合金を用いて電子部品等を基板に接合することによって、大きな熱応力等がかかるような厳しい環境下においても高い信頼性を有する半導体装置を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0018】

【図1】Niめっき層を有するCu基板にはんだ合金を接合してなる接合体の側面図である。

10

【図2】はんだ合金の濡れ広がり性を示す縦横比を算出するための長径X1、短径X2を示した模式的な平面図である。

【図3】Niめっき層を有するCu基板の上にはんだ合金を用いてSiチップを接合してなる接合体の側面図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0019】

本発明によるInを主成分とするPbフリーIn系はんだ合金は、製造上不可避免的に含まれる元素（不可避不純物）のほか、Sn及びAgの内の少なくとも一方を含有しており、色の三属性である明度、色相、及び彩度を規定するJIS Z 8727のL\*a\*b\*表示系で表した該はんだ合金の表面の色は、L\*が78.5以上99.5以下、a\*が-11.0以上10.0以下、b\*が-9.5以上10.5以下である。また、上記した本発明のPbフリーIn系はんだ合金は、Cu及びZnの内の少なくとも一方を更に含有してもよく、Pを更に含有してもよい。

20

## 【0020】

はんだ接合の際の優れた濡れ性や接合性を確保するためには、はんだ合金の表面特性が非常に重要であり、また、係る特性が経時変化しないことも重要である。Inは特段、酸化されにくい元素ではないため、どうしても酸化等が進行し、保管期間が長くなるに従って濡れ性や接合性が低下してしまう。Inは非常に柔らかい元素であって応力緩和性に優れているものの、このように表面酸化等が進んでしまうと十分な接合ができず、その優れた応力緩和性等の特徴を活かすことができなくなってしまう。

30

## 【0021】

このような状況の下、本発明者は鋭意検討を行った結果、色の三属性を表わすL\*、a\*及びb\*ではんだ合金の表面の色を限定することによりはんだ合金の表面特性を高い精度で管理できることを見出した。即ち、はんだ合金の表面をJIS Z 8727のL\*a\*b\*表示系で限定することにより品質のバラツキを抑えると共に優れた保管性を確保することが可能になる上、はんだ合金の濡れ性及び接合性を高めることが可能になって、結果的に接合信頼性の高いIn系はんだ合金を提供できることを見出した。

## 【0022】

しかし、Inだけでは柔らかすぎるため、はんだ接合時に採用される形状に加工することが困難である。例えばシート状に圧延加工しようとする、Inが圧延ロールに貼り付いたり、部分的に撓んでしまったり、Inの厚さが均一にならなかつたりする。そこで、本発明者は更に検討を進めたところ、後述するように各種元素を含有させることで十分な応力緩和性を有しながら接合時に採用される形状に容易に加工でき、更に濡れ性にも優れたIn系はんだ合金にできることを見出した。以下、上記した本発明に係るPbフリーIn系はんだ合金の表面を限定するL\*、a\*及びb\*、並びに該はんだ合金に含有される必須の元素、及び必要に応じて含有させる任意の元素について詳細に説明する。

40

## 【0023】

<L\*、a\*、b\*>

一般的に、はんだの濡れ性や接合性をバラツキなく安定させるためには、その表面状態を常に一定にすることが望ましい。通常、はんだ合金の表面は酸化物層が形成されていた

50

り、僅かではあるが不純物が付着したりしている。このような不可避免的に存在する酸化物層や不純物の状態を明確に把握することができれば、品質管理上好ましい。例えば、オージェ分析などではんだ表面付近の酸化物層や炭素量、はんだ成分など測定することができるが、かかる分析装置を製造ラインなどに組み入れるにはコストがかかり過ぎて現実的ではない。従って、はんだ表面状態を簡易的に把握できる方法があれば、はんだ合金の品質を高いレベルで一定に保つうえで重要なことである。

#### 【0024】

本発明者は上記したはんだ表面状態の把握方法について鋭意検討を行った結果、はんだ合金表面の色を制御することにより、濡れ性や接合性に大きく影響を及ぼすはんだ合金表面の状態を簡易的に把握、管理できることを見出した。具体的には、本発明が対象とする In系はんだ合金では、その表面の色を色の三属性である明度、色相、及び彩度を表わす JIS Z 8729 で定義される  $L^* a^* b^*$  表示系で表したときに、 $L^*$  が 78.5 以上 99.5 以下、 $a^*$  が -11.0 以上 10.0 以下、 $b^*$  が -9.5 以上 10.5 以下のものに限定している。これにより、はんだ合金表面層に存在し得る濡れ性や接合性に悪影響を及ぼす不純物等の量を許容範囲以下に抑えることができ、はんだ表面状態がはんだ接合にとって良好な状態に維持されたはんだ合金を安定的に確保できる。その結果、濡れ広がりや被接合体との合金生成を均一にできる上、ポイド形成を少なくでき、よって高い接合信頼性を安定的に得ることが可能になる。

10

#### 【0025】

本発明の In系はんだ合金はこのように品質を高いレベルで安定的に維持できるため、結果的に収率や生産性が高くなってコストを抑えることができ、さらには表面が清浄な状態にあるはんだ合金だけを提供できるので、酸化や腐食が進行しにくい保管性及び耐食性に優れたはんだ合金を提供することができる。In系はんだ合金において  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  が上記の範囲を外れてしまうと、はんだ表面の酸化物層が厚かったり、不純物が許容範囲を超えて存在したりすることになり、その結果として濡れ性や接合性が悪くなって、信頼性を損なうおそれがあるので好ましくない。

20

#### 【0026】

< In >

In は、本発明の Pbフリー In系はんだ合金において、主成分をなす必須の元素である。In は実用的に使用できる元素のうちで最も柔らかく、その柔らかさに起因する非常に優れた応力緩和性のため、熱応力等の応力を十分に吸収することができ、チップ接合体の信頼性を格段に向上させることができる。更に、In は融点が 156 であり、比較的低い温度で溶融することもはんだ付けにおいて有利である。即ち、低い温度でチップを接合できるため、設備費や電気代等を低く抑えることができる。

30

#### 【0027】

しかし、In は柔らかすぎるため、In 単体では一般的なはんだ形状である例えばシート状に加工できなかつたり、あるいは濡れ性が必ずしも十分でなかつたりする。そのため、本発明の In系はんだ合金においては、使用上の十分な応力緩和性を保持したまま加工性を上げ且つ濡れ性を改善するために、以下に説明する各元素を含有させている。下記の各元素を適宜含有させることによって、In に適度な硬さが加えられ、シート状等の様々な形状に良好に加工できるようになり、加えて濡れ性も向上する。

40

#### 【0028】

< Sn >

Sn は、本発明の Pbフリー In系はんだ合金において、Sn 及び後述する Ag の内の少なくとも一方の含有が必要であるとの条件の下で含有される元素である。即ち、Sn は Ag と似たような効果を発揮するため、Sn と Ag のうちの何れか一方又は両方が含有されればよい。Sn は一般的には柔らかい金属であるが、In に比較すれば硬い。そのため、In に適量の Sn を含有させることにより硬さを調整することができ、加工性を改善することができる。更に、熱力学的に Sn は In よりも酸化され難く、基板の母材である Cu との反応性にも優れるため、Sn を含有させることによって濡れ性を向上させることが

50

できる。

【0029】

S nを含有する場合、その含有量は0.01質量%以上11.00質量%以下とする。S nの含有量が0.01質量%未満では含有量が少な過ぎるため、その添加による効果が実質的に現われない。一方、11.00質量%を超えてしまうと相が生成され、I n固溶体との2相の領域に入ってしまう。また、この2相領域はS n含有量(又はI n含有量)に対して狭い領域であり、組織制御が非常に困難になってしまう。当然、相は金属間化合物であり、非常に硬くて脆いため、はんだ合金が硬くなり過ぎて、必要とする応力緩和性が得られなくなる。尚、S nの具体的な含有量は、個々のはんだ合金の仕様に合わせて上記範囲内で適宜定めればよいが、0.2質量%以上6.0質量%以下の範囲においてS nの効果がより一層現われやすいため特に好ましい。

10

【0030】

< A g >

A gは前述したように、本発明のI n系はんだ合金において、S n及びA gの内の少なくとも一方の含有が必要であるとの条件の下で含有される元素である。A gを含有させることによって得られる効果は大きく2つある。まず、第一の効果は濡れ性の向上である。A gはチップや基板等の最表面のメタライズ層に用いられることから分かるように濡れ性を向上させる効果が非常に大きい。つまり、濡れ性低下の主要因はチップ等の最外層の接合面に酸化膜が形成されるためであるが、A gは非常に酸化されにくく、当然、I nより酸化されにくい。従って、濡れ性を低下させるような厚い酸化膜が出来にくいのである。さらに各種元素と合金化し易いため、濡れ性向上には最適な元素である。

20

【0031】

第二の効果ははんだの加工性を調整できることである。即ち、A gはI nと共晶合金を作るため(共晶点の組成: A g = 3.0 wt %)、結晶が微細化する。一般に結晶が微細化するとはんだは柔らかくなるが、A gとI nの合金の場合はI n固溶体とA g I n<sub>2</sub>金属間化合物の共晶合金であるため、硬さを付与することができる。具体的なA gの含有量は、濡れ性に加えて、加工性、応力緩和性等のバランスを考慮しながら適宜調整すればよいのであるが、本発明のI n系はんだにA gを含有させる場合は0.01質量%以上21.00質量%以下がその許容範囲である。

【0032】

この量が0.01質量%以下では含有量が少な過ぎて上記したA gの添加による効果が実質的に現われない。一方、21.00質量%を超えると液相線温度が400 を超えてしまう上、固相線温度と液相線温度との差が250 とあまりにも大きくなり過ぎて溶け分かれ現象を起こしてしまう。以上のように、A gはS nよりも大きな効果を発揮するが、A gは高価な金属であるため、コストと効果のバランスを考慮して具体的なS n及び/又はA gの含有量を定めればよい。

30

【0033】

< C u >

C uは、本発明のP bフリーI n系はんだ合金において、C u及び後述するZ nの内の少なくとも一方が含有されることが好ましいとの条件の下で含有される元素である。C uははんだ合金に必要とされる加工性、濡れ性、及び応力緩和性の程度と、はんだ合金のコストとを考慮して必要に応じて添加される元素である。C uをI n系はんだ合金に含有させることによって期待できる効果は、S nやA gの場合と似ている。即ち、C uはI nよりも酸化され難いため、はんだ溶融時にはんだ表面付近に存在することによってはんだの酸化を抑制し、濡れ性を向上させることができる。

40

【0034】

しかし、C uの場合、I nとの2元系状態図から分るように、含有させられる量が少ない。具体的には、C u含有量の上限值は0.90質量%であり、この値を超えるとC uの増加に伴い液相線が急峻に立ち上がり、液相線温度が高くなり過ぎる上、液相線温度と固相線温度との差が大きくなり過ぎるため、はんだ溶融時に溶け別れ現象が起きてしまう。

50

溶け別れが発生すると、接合強度が著しく低下してしまい、高い信頼性を得ることはできない。一方、Cu含有量の下限值は0.01質量%であり、この値未満では含有量が少なすぎるため、Cuを含有させた効果が得られない。

【0035】

<Zn>

Znは前述したように、本発明のPbフリーIn系はんだ合金において、Zn及び上記したCuの内の少なくとも一方が含有されることが好ましいとの条件の下で含有される元素である。Znを含有させることによって期待できる効果は、濡れ性や加工性の向上である。

【0036】

まず、濡れ性の向上について述べると、Sn、Ag及びCuは、それらの金属自体が熱力学的に酸化され難いため、はんだ表面の酸化を抑制するが、Znはその逆である。即ち、ZnはInよりも酸化され易いため、Zn自体がInよりも優先的に酸化されて薄い酸化膜を形成することにより、濡れ性を向上させることができる。つまり、Zn自身が酸化されることによってはんだ母相の酸化が抑制されるため、酸化膜が厚くならないのである。

【0037】

次に、Znを含有することによる加工性の向上について述べると、ZnとInは共晶合金（共晶点の組成：Zn = 2.2質量%）を形成する。一般的には共晶合金が作られると結晶が微細化して柔らかくなるため、柔らかいInでは更に柔らかくなって加工性を低下させかねない。ところが、Zn自体がInよりも硬いため、Znの添加ははんだの柔らかさ（加工性）を微調整するのに適している。

【0038】

上記した作用を持つZnの具体的な含有量は、はんだ合金に要求される加工性、濡れ性、及び応力緩和性のバランスを考えながら適宜決めればよいが、本発明のIn系はんだ合金の場合は0.01質量%以上3.00質量%以下が好ましい。Zn含有量が0.01質量%未満では、含有量が少なすぎるためZnの含有による効果が現われない。逆にZn含有量が3.00質量%を超えると、共晶点の組成を超えてしまい、液相線温度と固相線温度の差が広がって溶け別れが発生したり結晶粒が粗大化したりして加工性の制御が難しくなってしまう。

【0039】

<P>

Pは、本発明のPbフリーIn系はんだ合金において必要に応じて添加される任意元素であり、その期待される効果は濡れ性の向上である。Pは還元性が強く、自ら酸化されることによってはんだ合金表面の酸化を抑制する。よってはんだ合金の濡れ性が十分に確保できない場合は、濡れ性向上のためにPを含有させる意義は特に大きい。

【0040】

また、Pの含有により、接合時にボイドの発生を低減させる効果も得られる。即ち、既に述べたようにPは自らが酸化されやすいため、接合時にはんだ合金の主成分であるInよりも優先的に酸化が進む。その結果、はんだ母相の酸化を防ぐと共に、電子部品等の接合面を還元して濡れ性を確保することができる。これにより、はんだや接合面表面の酸化物がなくなるため、接合の際に酸化膜によって形成される隙間（ボイド）が発生しにくくなり、接合性や信頼性等を向上させることができる。

【0041】

尚、Pは、はんだ合金や基板を還元して自らは酸化物になり、気化して雰囲気ガスに流されるため、はんだや基板等にほとんど残らない。このため、Pの残渣が信頼性等に悪影響を及ぼす可能性が低く、この点からも優れた元素と言える。Pを含有する場合の含有量は、0.500質量%以下である。上記のごとくPは非常に還元性が強いため、極めて微量でも濡れ性向上の効果が得られる。ただし、0.500質量%を超えて含有しても、濡れ性向上の効果は殆ど変わらないうえ、過剰な含有によってPやP酸化物の気体が多量に

10

20

30

40

50

発生してボイド発生率を上げてしまったり、Pが脆弱な相を形成して偏析し、はんだ接合部を脆化して信頼性を低下させたりする恐れがある。特にワイヤ形状などに加工する場合には、断線の原因になりやすいことが確認されている。

【実施例】

【0042】

原料として、それぞれ純度99.99質量%以上のIn、Sn、Ag、Cu、Zn及びPを準備した。大きな薄片やバルク状の原料については、溶解後の合金においてサンプリング場所による組成のバラツキがなく、均一になるように留意しながら、切断及び粉碎などにより3mm以下の大きさに細かくした。次に、これら原料から所定量を秤量して、高周波溶解炉用のグラファイト製坩堝に入れた。

10

【0043】

上記各原料の入った坩堝を高周波溶解炉に入れ、酸化を抑制するために窒素を原料1kg当たり0.7リットル/分以上の流量で流した。この状態で溶解炉の電源を入れ、原料を加熱溶解させた。原料が溶解しはじめたら混合棒でよく攪拌し、局所的な組成のばらつきが起きないように均一に混合した。十分溶解したことを確認した後、高周波電源を切り、速やかに坩堝を取り出し、坩堝内の溶湯をはんだ母合金の鑄型に流し込んだ。鑄型は、鑄造後に圧延、プレスを行うことを考慮し、幅45mm×厚さ5mm×長さ200mmものを用い、各試料の長さが150±5mmとなるように製造した。

【0044】

このようにして、上記した原料の混合比率が異なる試料1～42のPbフリーIn系はんだ母合金を作製した。これら試料1～42のはんだ母合金の組成を各々ICP発光分光分析器(SHIMADZU S-8100)を用いて組成分析した。その分析結果を後述するL\*、a\*、b\*の測定結果と共に下記表1に示す。

20

【0045】

【表 1】

試料	はんだ組成(質量%)						色		
	In	Sn	Ag	Cu	Zn	P	L*	a*	b*
1	99.8	0.2	0	0	0	0	93.5	-0.7	0.6
2	97.3	2.7	0	0	0	0	93.6	-0.7	0.6
3	94.7	5.3	0	0	0	0	93.5	-0.8	0.5
4	91.9	8.1	0	0	0	0	93.5	-0.7	0.7
5	89.3	10.7	0	0	0	0	93.6	-0.7	0.6
6	99.7	0	0.3	0	0	0	93.5	-0.7	0.7
7	94.4	0	5.6	0	0	0	93.7	-0.8	0.6
8	89.6	0	10.4	0	0	0	93.5	-0.7	0.6
9	84.1	0	15.9	0	0	0	93.5	-0.7	0.5
10	79.4	0	20.6	0	0	0	93.5	-0.7	0.6
11	96.9	0	3.0	0.1	0	0	93.6	-0.8	0.6
12	96.2	0	3.0	0.8	0	0	93.4	-0.8	0.7
13	96.9	0	3.0	0	0.1	0	93.5	-0.7	0.6
14	94.0	0	3.1	0	2.9	0	93.5	-0.7	0.5
15	97.0	0	3.0	0	0	0.012	93.7	-0.8	0.5
16	96.5	0	3.0	0	0	0.487	93.6	-0.7	0.6
17	91.6	5.2	3.2	0	0	0	93.5	-0.7	0.6
18	94.1	5.4	0	0.5	0	0	93.6	-0.8	0.5
19	93.5	5.3	0	0	1.2	0	93.5	-0.7	0.7
20	94.7	5.2	0	0	0	0.053	93.7	-0.8	0.6
21	91.3	5.1	3.2	0.4	0	0	93.6	-0.7	0.6
22	90.5	5.3	3.1	0	1.1	0	93.5	-0.8	0.7
23	97.0	0	3.0	0	0	0	78.8	-0.8	0.6
24	96.9	0	3.1	0	0	0	93.8	-0.7	0.5
25	96.9	0	3.1	0	0	0	99.2	-0.7	0.6
26	97.0	0	3.0	0	0	0	93.5	-10.8	0.6
27	97.0	0	3.0	0	0	0	93.5	-0.5	0.5
28	97.0	0	3.0	0	0	0	93.7	9.7	0.7
29	96.9	0	3.1	0	0	0	93.6	-0.7	-9.2
30	97.0	0	3.0	0	0	0	93.5	-0.7	0.4
31	97.0	0	3.0	0	0	0	93.4	-0.7	10.2
*32	85.7	14.3	0	0	0	0	93.5	-0.8	0.6
*33	76.5	0	23.5	0	0	0	93.5	-0.8	0.7
*34	97.4	0	0	2.6	0	0	93.6	-0.7	0.5
*35	95.8	0	0	0	4.2	0	93.7	-0.7	0.5
*36	99.0	0	0	0	0	1.025	93.5	-0.8	0.6
*37	97.0	0	3.0	0	0	0	77.7	-0.7	0.6
*38	96.9	0	3.1	0	0	0	99.8	-0.8	0.7
*39	97.0	0	3.0	0	0	0	93.5	-12.9	0.5
*40	97.0	0	3.0	0	0	0	93.5	11.6	0.6
*41	96.9	0	3.1	0	0	0	93.4	-0.7	-11.2
*42	97.0	0	3.0	0	0	0	93.6	-0.8	12.3

(注) 表中の\*を付した試料は比較例である。

## 【 0 0 4 6 】

次に、これら試料 1 ~ 42 の Pbフリー-In系はんだ母合金の各々に対して、下記のごとく圧延機でシート状に加工した後、プレス機で打抜くことにより直径 5.0 mm の円板

10

20

30

40

50

形状の打抜き品（以下、5 mm品）と、25.0 mm × 25.0 mmの四角形状の打抜き品（以下、25 mm品）とを製造した。そして、これら2種類の打抜き品に対して分光色測計を用いて $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ を測定した。さらに5 mm品については基板と接合して濡れ広がり性を評価した。一方、25 mm品については、基板とチップの接合体を作り、接合性、保管性、及び信頼性を評価した。以下、上記した打抜き品の製造方法、及びそれらを用いた各種評価方法について詳述する。

#### 【0047】

<打抜き品の製造方法>

上記表1に示す試料1～42のはんだ母合金（厚さ5 mmの板状インゴット）の各々を、圧延機を用いて厚さ100 μmまで圧延した。In系はんだ合金は非常に柔らかいため、注意しながら圧延した。具体的には、試料がロールに貼り付かないように必要に応じて潤滑油を適量かけながら圧延した。このようにロールとシート及びシートとシートの間に油膜を作ることによって、ロールとシート又はシート同士が貼り付くことを抑えることができた。また、送り速度が速すぎるとシート同士が貼り付きやすくなったり、張力がかかりすぎて切れてしまったりし、逆に送り速度が遅すぎると撓みが発生して巻きずれを起こしたり、均一な厚みのシートが得られなかったりするため、これらに十分に配慮しながら試料の送り速度を調整した。

10

#### 【0048】

得られた各シートをプレス機に導入して打抜き品に加工した。具体的にはシートをプレス機にセットした後、潤滑油を供給しながら打抜いていき、得られた打抜き品を有機溶剤の入った容器に回収していった。このようにして各試料に対して5 mm品及び25 mm品の2種類の打抜き品を作製した。その後、打抜き品を有機溶剤を用いて洗浄し、真空乾燥機で真空引きしながら2時間乾燥し、評価用の試料を得た。

20

#### 【0049】

< $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ の測定>

上記にて得た試料1～42の打抜き品に対して、分光色測計（コニカミノルタオプティクス株式会社製、型式：CM-5）を用いて $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ を測定した。この測定に際して先ず標準光源によって装置の校正を行った。その後、各試料の打抜き品を測定台に載せ、蓋を閉じて自動で測定を行った。測定は全反射と乱反射を含めた測定とした（本装置においてSCIモード）。各試料の測定結果は上記表1に示した。

30

#### 【0050】

<濡れ広がり性の評価（縦横比の測定）>

濡れ性試験機（装置名：雰囲気制御式濡れ性試験機）を起動し、加熱するヒーター部分に2重のカバーをしてヒーター部の周囲4箇所から窒素ガスを12 L/分の流量で流した。その後、ヒーター設定温度を各試料の融点より50 高い温度にして加熱した。ヒーター温度が設定値で安定したのを確認した後、Niめっき（膜厚：3.0 μm）されたCu基板（板厚：0.3 mm）をヒーター部にセッティングして25秒加熱し、次に5 mm品のはんだ試料をCu基板上に載せて25秒加熱した。加熱が完了した後、Cu基板をヒーター部から取り上げ、その横の窒素雰囲気が保たれている場所に一旦設置して冷却した。十分に冷却した後、大気中に取り出した。

40

#### 【0051】

このようにして図1に示すようなCu基板1のNiめっき層2にはんだ合金3が接合された接合体を得た。各接合体に対して濡れ広がったはんだ合金3の縦横比を求めた。具体的には、図2に示す最大のはんだ濡れ広がり長さである長径（ $X_1$ ）、及び最小のはんだ濡れ広がり長さである短径（ $X_2$ ）を測定し、下記計算式1により縦横比を算出した。

[計算式1]

縦横比 = 長径 ÷ 短径

#### 【0052】

上記計算式1の縦横比が1に近いほど基板上に円形状に濡れ広がっており、濡れ広がり性がよいと判断できる。1より大きくなるに従い、濡れ広がり形状が円形からずれていき

50

、溶融はんだの移動距離にバラつきがでて反応が不均一になったり合金層の厚みや成分バラつきが大きくなったりして均一で良好な接合ができなくなってしまう。さらにある方向に多くのはんだが流れるように広がってはんだ量が過剰な箇所とはんだが無い箇所ができ、接合不良が生じたり場合によっては接合できなくなったりしてしまう。

#### 【0053】

<ポイド率の測定（接合性の評価）>

接合性の評価には上記の 25 mm品を用いて行った。まず、ダイボンダー（ウウエストボンド社製、MODEL：7327C）を起動し、加熱するヒーター部分にカバーをしてヒーター部の周囲から窒素を流した（窒素流量：合計8L/分）。その後、ヒーター設定温度を融点より50 高い温度にして加熱した。ヒーター温度が設定値で安定したのを確認した後、Niめっき（膜厚：3.0 μm）されたCu基板（板厚：0.3 mm）をヒーター部にセッティングして25秒加熱した。次に 25 mm品のはんだ試料をCu基板の上に載せて25秒加熱し、その直後にSiチップを載せて3秒間スクラブした。スクラブが終了した後はCu基板をヒーター部から取り上げてその横の窒素雰囲気は保たれている場所に一旦設置して冷却した。十分に冷却した後、Siチップ接合体を大気中に取り出した。

10

#### 【0054】

このようにして図3に示すようなCu基板1のNiめっき層2上にはんだ合金3を介してSiチップ4が接合された接合体を得た。この接合体に対してX線透過装置（株式会社東芝製 TOSMICRON-6125）を用いてポイド率を測定した。具体的にはSiチップ4の上方から接合体の接合面に対して垂直にX線を透過し、得られたX線画像から以下の計算式2を用いてポイド率を算出した。

20

[計算式2]

ポイド率 = ポイド面積 ÷ (ポイド面積 + はんだとCu基板の接合面積) × 100 (%)

#### 【0055】

<保管性の評価>

はんだ試料を長期間保管した時に、はんだ表面の表面状態が腐食や酸化により変化すると濡れ性や接合性が低下して良好な接合ができなくなってしまう。さらに、はんだ表面の表面状態が経時変化するとはんだ接合時の接合状態にバラつきを生じてしまう。従って、はんだ表面が環境によって変化しないことが良好な接合を得るために重要なことである。この保管性を評価するため、高温恒湿下での試験を行った。

30

#### 【0056】

即ち、各試料の 25 mm品を恒温恒湿槽（ヤマト科学株式会社製、型式：IW242）に入れ、85 及び85% RHの条件で1000時間保持した。試料1の恒温恒湿試験前の酸化膜厚の厚さを100として、各試料の恒温恒湿試験前後の酸化膜厚を相対評価した。酸化膜厚の定義は、はんだ合金表面付近の最高酸化濃度を100%として、はんだ表面から深さ方向に酸素濃度を測定していったときに酸素濃度が50%まで減少したときのはんだ表面からの深さ（距離）とした。はんだ合金表面付近の酸化物層の厚さは界放射型オージェ電子分光装置（ULVAC-PHI製、型式：SAM-4300）により行った。

40

#### 【0057】

<ヒートサイクル試験（信頼性の評価）>

はんだ接合の信頼性を評価するためにヒートサイクル試験を行った。この試験は、上記した接合性の評価においてはんだ合金がCu基板に良好に接合できた試料（濡れ性の評価が又は の試料）を各々2個ずつ用いて行った。即ち、各試料のはんだ合金が接合されたCu基板2個のうちの1個に対しては、-55 の冷却と+125 の加熱を1サイクルとするヒートサイクル試験を途中確認のため500サイクルまで繰り返した。残る1個に対しては、同様のヒートサイクル試験を1000サイクルまで繰り返した。

#### 【0058】

上記500サイクル及び1000サイクルのヒートサイクル試験の完了後、はんだ合金

50

が接合されたCu基板を各々樹脂に埋め込んで断面研磨を行い、SEM（装置名：HITACHI S-4800）により接合面の観察を行った。この観察の結果、接合面に剥がれが生じるか又ははんだにクラックが入った場合を「×」、そのような不良がなく、初期状態と同様の接合面を保っていた場合を「○」とした。得られた信頼性の評価結果を、上記した縦横比の測定結果、Siチップ接合体のポイド率、及び酸化膜厚の相対評価結果と共に下記表2に示す。

【0059】

【表 2】

試料	濡れ広がり性 (縦横比)	接合性 (ポイド率%)	保管性(膜厚相対評価)		信頼性(ヒートサイクル)	
			0 時間	1000 時間	300 回	500 回
1	1.00	0.0	100	100	○	○
2	1.02	0.0	100	101	○	○
3	1.01	0.1	99	101	○	○
4	1.01	0.0	100	100	○	○
5	1.01	0.0	99	100	○	○
6	1.01	0.0	100	101	○	○
7	1.02	0.1	100	100	○	○
8	1.01	0.0	98	101	○	○
9	1.00	0.1	99	101	○	○
10	1.01	0.0	100	101	○	○
11	1.02	0.0	100	100	○	○
12	1.00	0.0	98	99	○	○
13	1.02	0.0	100	101	○	○
14	1.01	0.0	100	100	○	○
15	1.01	0.0	98	98	○	○
16	1.02	0.1	100	101	○	○
17	1.01	0.0	100	100	○	○
18	1.02	0.0	100	101	○	○
19	1.01	0.1	99	199	○	○
20	1.00	0.0	100	101	○	○
21	1.00	0.0	98	99	○	○
22	1.01	0.1	100	101	○	○
23	1.02	0.0	99	101	○	○
24	1.00	0.0	99	99	○	○
25	1.01	0.1	100	100	○	○
26	1.00	0.0	98	99	○	○
27	1.00	0.0	100	100	○	○
28	1.02	0.0	100	100	○	○
29	1.01	0.0	99	101	○	○
30	1.02	0.0	98	100	○	○
31	1.01	0.0	100	101	○	○
*32	1.10	5.0	321	422	×	—
*33	1.13	6.3	376	528	×	—
*34	1.17	7.6	354	486	×	—
*35	1.12	5.1	376	591	×	—
*36	1.15	6.9	341	496	×	—
*37	1.12	7.6	387	465	×	—
*38	1.18	6.2	394	519	×	—
*39	1.19	6.8	327	402	×	—
*40	1.14	7.4	365	575	×	—
*41	1.15	5.3	338	539	×	—
*42	1.16	6.8	327	451	×	—

(注) 表中の\*を付した試料は比較例である。

## 【 0 0 6 0 】

上記表 2 から分るように、本発明の要件を満たす試料 1 ~ 31 のはんだ合金は、いずれも濡れ広がり性、接合性、保管性、及び信頼性の全ての評価項目において良好な特性を示

10

20

30

40

50

している。即ち、濡れ広がり性の評価では、縦横比 1.02 以下の均一な濡れ広がりが見られ、接合性評価ではボイド率 0.1% 以下の非常に優れた接合性を示した。さらに保管性の評価では試験前後で酸化膜厚にほとんど変化がないのはんだ合金表面は変化が生じにくい非常に優れた保管性を具備していることを示し、信頼性評価では 1000 サイクルまでに不良が一切発生しなかった。このように優れた結果が得られた理由は、試料 1 ~ 31 のはんだ合金は L \* a \* b \* 表示系で表した表面の色が本発明において規定する適正な範囲内にあり、且つはんだ合金組成も本発明が規定する適切な範囲内にあることによるものと考えられる。

【0061】

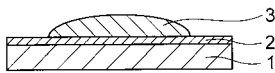
一方、比較例としての試料 32 ~ 42 のはんだ合金は、L \* a \* b \* 表示系で表した表面の色が本発明において規定する適切な範囲にないか、あるいは Sn、Ag、Cu、Zn、及び P のうちの何れかの含有量が本発明の要件を満たしていなかったため、各種評価で好ましくない結果となった。即ち、濡れ広がり性評価では全ての試料が 1.1 以上であり、接合性の評価ではボイド率が 5% 以上であり、保管性の評価では試験前の酸化膜厚が試料 1 の試験前に対して相对比较で 3 倍以上あり、さらに試験後で 4 倍以上に厚くなっている。そして、信頼性評価では 500 サイクルまでに不良が発生した。

【符号の説明】

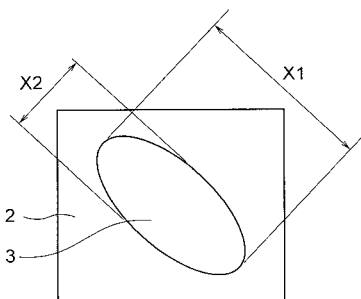
【0062】

- 1 Cu 基板
- 2 Ni めっき層
- 3 はんだ合金
- 4 Si チップ

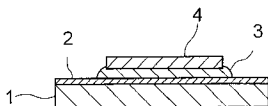
【図 1】



【図 2】



【図 3】



10

20