

(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2013-123741

(P2013-123741A)

(43) 公開日 平成25年6月24日(2013.6.24)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)
B 2 3 K 35/28 (2006.01) B 2 3 K 35/28 3 1 0 D
C 2 2 C 18/04 (2006.01) C 2 2 C 18/04

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2011-274443 (P2011-274443)	(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23年12月15日(2011.12.15)	(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 鉱山株式会社機能性材料事業部青梅事業所 内
		(72) 発明者	高森 雅人 東京都青梅市末広町1-6-1 住友金属 鉱山株式会社機能性材料事業部青梅事業所 内

(54) 【発明の名称】 塑性変形性に優れたPbフリーはんだ合金

(57) 【要約】

【課題】 300~400 程度の融点を有し、濡れ性及び信頼性に優れ、特に加工性及び応力緩和性に優れた、Znを主成分とする高温用のPbフリーはんだ合金を提供する。

【解決手段】 伸び率が50%以上、引張強度が70MPa以上のPbフリーはんだ合金であって、Alを1.0質量%以上15.0質量%以下、好ましくは2.0質量%以上9.0質量%以下含有し、必要に応じてGe、Cu、Ag、Ni、及びPの内の少なくともいずれかを含有しており、残部が不可避免的に含まれる元素を除きZnからなる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

伸び率が 50% 以上、引張強度が 70 MPa 以上であり、Al を 1.0 質量% 以上 15.0 質量% 以下含有し、残部が不可避免的に含まれる元素を除き Zn からなることを特徴とする Zn を主成分とする Pb フリーはんだ合金。

【請求項 2】

Ge が 8.00 質量% を超えて含まれておらず、Cu が 3.00 質量% を超えて含まれておらず、Ag が 4.00 質量% を超えて含まれておらず、Ni が 0.80 質量% を超えて含まれておらず、P が 0.5000 質量% を超えて含まれていないことを特徴とする、請求項 1 に記載の Zn を主成分とする Pb フリーはんだ合金。

10

【請求項 3】

塑性変形を伴う加工法で製造されることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の Zn を主成分とする Pb フリーはんだ合金。

【請求項 4】

Al を 2.0 質量% 以上 9.0 質量% 以下含有し、Ge、Cu、Ag、Ni、及び P の内の少なくともいずれかを、Ge の場合は 0.01 質量% 以上 8.00 質量% 以下、Cu の場合は 0.01 質量% 以上 3.00 質量% 以下、Ag の場合は 0.10 質量% 以上 4.00 質量% 以下、Ni の場合は 0.01 質量% 以上 0.80 質量% 以下、P の場合は 0.0005 質量% 以上 0.5000 質量% 以下含有していることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の Zn を主成分とする Pb フリーはんだ合金。

20

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の Zn を主成分とする Pb フリーはんだ合金を使って接合されていることを特徴とする接合体。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の接合体が搭載されていることを特徴とする装置。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、Pb を含まないいわゆる Pb フリーはんだ合金に関し、特に、塑性変形性に優れ且つ高温用として好適な Zn を主成分とする Pb フリーはんだ合金に関する。

30

【背景技術】**【0002】**

パワーランジスタ用素子のダイボンディングを始めとして、各種電子部品の組立工程におけるはんだ付では高温はんだ付が行われており、300 ~ 400 程度の比較的高温の融点を有するはんだ合金（以下、「高温用はんだ合金」とも称する）が用いられている。このような高温用はんだ合金としては、Pb - 5 質量% Sn 合金に代表される Pb 系はんだ合金が従来から主に用いられている。

【0003】

しかし、近年では環境汚染に対する配慮から Pb の使用を制限する動きが強くなってきており、例えば RoHS 指令などでは Pb は規制対象物質になっている。こうした動きに対応して、電子部品などの組立の分野においても、Pb を含まない（無鉛）はんだ合金、即ち Pb フリーはんだ合金の提供が求められている。

40

【0004】

中低温用（約 140 ~ 230 ）のはんだ合金に関しては、Sn を主成分とする Pb フリーのはんだ合金が既に実用化されている。例えば、特許文献 1 には、Sn を主成分とし、Ag を 1.0 ~ 4.0 質量%、Cu を 2.0 質量% 以下、Ni を 0.5 質量% 以下、P を 0.2 質量% 以下含有する Pb フリーのはんだ合金が記載されている。また、特許文献 2 には、Ag を 0.5 ~ 3.5 質量%、Cu を 0.5 ~ 2.0 質量% 含有し、残部が Sn からなる Pb フリーのはんだ合金が記載されている。

【0005】

50

一方、高温用のはんだ合金に関しても、Pbフリーを実現するため、Bi系はんだ合金やZn系はんだ合金などがさまざまな機関で開発されている。例えばBi系はんだ合金では、特許文献3に、Biを30～80質量%含有し、熔融温度が350～500であるBi/Ag系のろう材が開示されている。また、特許文献4には、Biを含む共晶合金に2元共晶合金を加え、更に添加元素を加えることによって、液相線温度の調整とばらつき

【0006】

また、Zn系はんだ合金では、例えば特許文献5に、Znに融点を下げるべくAlが添加されたZn-Al合金を基本とし、これにGe又はMgを添加した高温用Zn系はんだ合金が記載されている。特許文献5には、更にSn又はInを添加することによって、より一層融点を下げる効果があることも記載されている。

【0007】

具体的には、特許文献5には、Alを1～9質量%、Geを0.05～1質量%含み、残部がZn及び不可避不純物からなるZn合金；Alを5～9質量%、Mgを0.01～0.5質量%含み、残部がZn及び不可避不純物からなるZn合金；Alを1～9質量%、Geを0.05～1質量%、Mgを0.01～0.5質量%含み、残部がZn及び不可避不純物からなるZn合金；Alを1～9質量%、Geを0.05～1質量%、Sn及び/又はInを0.1～25質量%含み、残部がZn及び不可避不純物からなるZn合金；Alを1～9質量%、Mgを0.01～0.5質量%、Sn及び/又はInを0.1～25質量%含み、残部がZn及び不可避不純物からなるZn合金；Alを1～9質量%、Geを0.05～1質量%、Mgを0.01～0.5質量%、Sn及び/又はInを0.1～25質量%含み、残部がZn及び不可避不純物からなるZn合金が記載されている。

【0008】

ところで、はんだには一般的に熱応力の緩和性が要求される。その理由は、例えば半導体チップをはんだで基板に接合して得られる接合体はさまざまな環境下で使用されるため、温度変化によって生じる基板と半導体チップの熱膨張・収縮による応力をはんだで吸収しなくてはならないからである。例えば、特許文献6には、熱応力の緩和性に優れた特性を示すはんだ材料として、17～30wt%Al-0～1.5wt%Cu-0～0.5wt%Mg-Zn系からなるZn-Al共析系合金接合材が記載されている。この接合材は、超塑性現象を利用して対象物を接合することを特徴とするものである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開1999-077366号公報

【特許文献2】特開平8-215880号公報

【特許文献3】特開2002-160089号公報

【特許文献4】特開2006-167790号公報

【特許文献5】特許第3850135号

【特許文献6】特開2009-113050号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

一般的な電子部品の基板材料には熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂などが多用されているため、はんだ接合時の作業温度は400未満が望ましく、370以下がより望ましい。しかしながら、特許文献3のBi/Ag系ろう材は、液相線温度が400～700と高いため、接合時の作業温度も400～700以上になると推測され、使用される基板材料が耐えうる温度を超えていると考えられる。また、特許文献4の方法は、液相線の温度調整のみで4元系以上の多元系はんだ合金になるうえ、Biの脆弱な機械的特性については効果的な改善がされていない。

【0011】

更に、特許文献5に開示されているZn系はんだ合金は、その組成の範囲内では合金の濡れ性が不十分である場合が多い。つまり、主成分であるZnは還元性が強いから自ら酸化されやすく、その結果、濡れ性が極めて悪くなるのが問題となっている。そしてAlはZnよりも還元性が強いから、例えば1重量%以上添加した場合、濡れ性を低下させてしまうことがある。

【0012】

また、これら酸化されたZnやAlに対しては、熱力学の平衡論的にはGeやSnが添加されていても還元することができず、濡れ性を向上させることはできないと考えられる。ただし、はんだ接合のように非常に短い時間で溶融、固化をする場合、金属反応は非平衡的な反応が支配的な場合も多く、必ずしも平衡論で全てが説明できるわけではない。

10

【0013】

特許文献5に開示されているZn系はんだ合金は、濡れ性の問題に加え、はんだ接合における更に重要な課題として、加工性や応力緩和性に対する課題もある。即ち、ZnとAlは共晶合金を作り、ある程度の柔軟性を持った柔らかい合金となる。しかし、接合温度が比較的高い(Zn-Al合金の共晶温度:381)ため、接合後、Siを主成分とする半導体素子やCuを主成分とする基板が常温まで冷却される際、温度差が大きいため、熱膨張による応力の影響を大きく受けてしまう。従って、中低温用のはんだに比較してより一層優れた応力緩和性が要求される。

【0014】

このように、Zn-Al系合金は、融点については300~400程度(Zn-Al共晶温度:381)と好ましい範囲にあるものの、加工性等の観点から必ずしも最適と言える合金ではない。更にZn-Al合金にMgなどが添加されると金属間化合物を生成して極めて硬くなり、良好な加工性や応力緩和性が得られない場合が生じ得る。例えばMgを5質量%以上含有した場合、加工の困難なワイヤ状やシート状などに加工することが実質的にできなくなる。

20

【0015】

更に特許文献6に記載のZn-Al共析系合金接合材は超塑性現象を利用しており、加工性や応力緩和性には優れると考えられるが、Alを17wt%以上含むため液相線温度が460を超えてしまい、半導体接合用はんだとしては接合温度が高すぎて使用できない。具体的に説明すると、はんだを用いて半導体素子や基板などを接合する場合、その接合面とはんだを十分に反応させて接合界面にはんだと接合面の合金を作る必要がある。このために接合温度ははんだの融点より50程度高くするのが一般的である。このことから、特許文献6のはんだを用いて半導体素子などを接合する場合の温度は500を超えることが予想され、半導体素子やその周辺部品の耐熱温度を超えてしまうので、半導体接合用はんだとしては接合温度が高すぎて使用できないと言えるのである。

30

【0016】

以上述べたように、高温用のPbフリーはんだ合金、特にZnを主成分とするPbフリーはんだ合金については、濡れ性等の諸特性とのバランスをとりながら、主として加工性、応力緩和性を改善することが大きな課題となっているが、未だこの課題は解決されていない。このように、従来Pb-5質量%Sn合金に代表されるPb系はんだ合金を代替できる高温用はんだ合金は未だ実用化されていないのが実状である。

40

【0017】

本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであり、各種電子部品の組立などで用いるのに好適な300~400程度の融点を有し、濡れ性及び信頼性に優れ、特に加工性及び応力緩和性に優れた、Pbを含まずにZnを主成分とする高温用のPbフリーZn-Al系はんだ合金を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0018】

上記目的を達成するため、本発明が提供するZnを主成分とするPbフリーはんだ合金は、伸び率が50%以上、引張強度が70MPa以上であり、Alを1.0質量%以上1

50

5.0質量%以下含有し、残部が不可避免的に含まれる元素を除きZnからなることを特徴としている。

【0019】

また、上記本発明のZnを主成分とするPbフリーはんだ合金は、Geが8.00質量%を超えて含まれておらず、Cuが3.00質量%を超えて含まれておらず、Agが4.00質量%を超えて含まれておらず、Niが0.80質量%を超えて含まれておらず、Pが0.5000質量%を超えて含まれていないのが好ましく、また、塑性変形を伴う製造方法によって製造されることが好ましい。これにより加工性や応力緩和性等において更に優れたはんだ合金となり得る。

【0020】

更に、上記本発明のZnを主成分とするPbフリーはんだ合金は、Alを2.0質量%以上9.0質量%以下含有し、Ge、Cu、Ag、Ni、及びPの内の少なくともいずれかを、Geの場合は0.01質量%以上8.00質量%以下、Cuの場合は0.01質量%以上3.00質量%以下、Agの場合は0.10質量%以上4.00質量%以下、Niの場合は0.01質量%以上0.80質量%以下、Pの場合は0.0005質量%以上0.500質量%以下含有していることが好ましい。

【発明の効果】

【0021】

本発明によれば、濡れ性、接合性及び信頼性等に優れていることに加えて、加工性や応力緩和性に特に優れ、300程度のリフロー温度にも十分耐え得るPbフリーはんだ合金を提供することができる。これにより、Pbフリーはんだ合金を用いてパワートランジスタ用素子のダイボンディングなど各種電子部品の組立工程における高温用はんだ付けを好適に行うことが可能となる。

【発明を実施するための形態】

【0022】

本発明によるZnを主成分とするPbフリーはんだ合金は、Pbを含んでおらず、所定の含有量のAlを含有し、残部が製造上、不可避免的に含まれる元素を除きZnからなり、伸び率が50%以上、引張強度が70MPa以上である。このPbフリーはんだ合金は塑性変形を伴う製造方法によって製造されることが好ましく、また、必要に応じてGe、Cu、Ag、Ni、及びPの内の少なくともいずれかを含んでいるのが好ましい。

【0023】

Znは融点が419と電子部品等の接合温度である300~400に対し高すぎるという欠点がある。このようなZnの欠点に対して、本発明においては、Alを含有させることにより融点をはんだとして使いやすい温度まで下げている。更に、はんだでの接合において、はんだの溶融後、冷却固化するときに共晶温度(381)を経て共析温度(277)以下に冷却される際、微細な結晶を形成させて、加工性及び応力緩和性を向上させている。

【0024】

このように、Alを含有することによって、Znとの共晶合金を形成させて融点を約400以下に下げると同時に、結晶を微細化させて加工性や応力緩和性を向上させるという効果を得ることができる。これら加工性と応力緩和性は、以下に説明するように、Alの添加に加えて更に種々の限定を加えることによって、より一層向上させることができる。

【0025】

即ち、はんだの製造方法を考慮することによって、十分な加工性や応力緩和性を得ることができる場合がある。具体的には、はんだの製造に際して、圧延などの塑性変形を伴う加工法で製造することで加工性等を高めることができる。これは、塑性変形により組織が微細化し、優れた加工性や応力緩和性が得られるからである。

【0026】

塑性変形させるにはプレス加工、引張加工、又は圧延加工など様々な加工方法があるが

10

20

30

40

50

、特に圧延加工は圧延速度、圧下率（加工材を圧延して薄くしていく際、厚みを薄くしていく割合）、圧延温度等、調整できるパラメーターが多く、結晶粒径や結晶構造等を制御し易く好ましい。圧延温度は高すぎると再結晶して結晶粒が大きくなり過ぎ、逆に低すぎると結晶が破壊されてしまう。以上を踏まえ、好ましい圧延温度は40～300、さらに好ましくは60～230程度である。このような温度範囲で圧延すれば、高い伸び率を示すだけでなく、バリやソリも発生しづらく、高い収率を得ることができる。

【0027】

また、Zn-Alの2元系合金の加工性や応力緩和性を更に改善したい場合や、融点、濡れ性、接合強度、そして信頼性等を目的に合わせて適宜調整したい場合など、更に使い易いはんだ材料とするためには、このZn-Al合金にGe、Cu、Ag、及びNiの内の少なくともいずれかを所定の範囲内で含有させることが有効である。また、特に濡れ性の観点においてはんだ合金の特性を改善したい場合は、Pを所定の範囲内で含有させることが有効である。

10

【0028】

即ち、Ge、Cu、Ag、及びNiの内の少なくともいずれかを少量含有させることにより、はんだが溶融した後、冷却固化時に先ずこれらの元素が析出し、それを核として結晶が形成される。その結果、結晶が微細化し、はんだの柔軟性が格段に向上する。一方、Pは還元性が高いので、はんだ合金等の酸化を抑制して濡れ性を向上させることができる。このような本発明のZnを主成分とするZn-Al系はんだ合金に添加される各元素について、以下に詳細に説明する。

20

【0029】

<Al>

Alは本発明のZnを主成分とするPbフリーはんだ合金において重要な役割を果たす必須元素であり、その含有量は、1.0質量%以上15.0質量%以下である。Alをこの範囲内で含有する合金は特に伸び率に優れ、Al以外の添加元素にも依存するが、概ね50%を超える伸び率を示す。Alの含有量が1.0質量%未満では、他の元素を添加したとしても融点の低下が不十分となるため、接合性が低下してしまい、共晶組成からかなり外れた組成となるため加工性向上が期待できない。

【0030】

一方、Alの含有量が15.0質量%を超えると、Zn-Al合金の液相線温度が高くなりすぎ、電子部品等の実際の接合温度では十分に溶融せず、ボイドの発生率が高くなりすぎたり接合部の合金化が不十分となったりするため、実用に耐えうる接合ができなくなる。更に、当然のことながら、Alの割合が多いため結晶粒が粗大化してしまい、必要とされる加工性を得ることが難しくなる。

30

【0031】

Alの含有量は、2.0質量%以上9.0質量%以下であると更に好ましい。なぜなら、Alの含有量がこの範囲内であれば、Zn-Al二元系合金の共晶点の組成（Zn=95質量%、Al=5質量%）に近くなって液相線温度が下がるうえ、結晶も微細化して加工性が向上し、使いやすいはんだにより一層近づくからである。

【0032】

Alを含有させる効果は、上記のように主に融点の調整、つまりはZn-Al合金として固相線温度の381まで融点を下げること、そして、共晶合金になるため金属が柔らかくなり、伸び率、加工性及び応力緩和性を向上させることにある。ただし、高温用はんだは中低温用はんだに比べて高い接合温度が要求されるため、温度差による熱応力に対し、より一層高い応力緩和性を求められる。そのため、以下に述べる各元素を適宜添加して、更に優れた材料としている。

40

【0033】

<Ge>

Geは本発明のZnを主成分とするPbフリーはんだ合金において、濡れ性に加え、加工性や応力緩和性を向上させたい場合に好適に添加される元素である。具体的に説明する

50

と、Zn-Al合金にGeを少量含有させると、比重の小さいGeははんだ溶融時に浮いてZnより優先的に酸化される。熱力学の平衡論においてはZnやAlの方が酸化されやすいのであるが、比重の関係からGeははんだの表面部に比較的多く存在するため、Geが酸化される割合が多くなり、よって、主成分のZnの酸化を抑制し、濡れ性が向上するのである。

【0034】

更に、Geの含有量が少ない場合は、はんだ合金が微結晶化する。具体的には、GeはZnやAlに比べて融点が高く（Znの融点：419、Alの融点：660、Geの融点：938）、本発明のはんだ合金が溶融後、冷却過程で固化する際、この融点の高いGeが最初に析出し、これが核となって結晶が成長するため、はんだ合金が微結晶化する。

10

【0035】

これにより、下記<Cu>において詳述するように、伸び率、加工性及び応力緩和性が向上する。一方、Geの含有量が比較的多い場合は共晶点の組成に近づき、伸び率、加工性及び応力緩和性が向上する。以上のようにGeを所定の範囲内で含有することにより、濡れ性、伸び率、応力緩和性等を向上させることが可能となる。

【0036】

Geの含有量は、具体的には0.01質量%以上8.00質量%以下が好ましい。この量が8.00質量%を超えると、結晶粒が大きく成長してしまったりして伸び率が低下する可能性が高い。一方、0.01質量%未満では含有量が少なすぎて上記の効果が現れない。

20

【0037】

<Cu>

Cuは、本発明のZnを主成分とするPbフリーはんだ合金において、伸び率、応力緩和性及び加工性の向上において重要な役割を担う元素である。CuはZnやAlに比べて融点が高く（Znの融点：419、Alの融点：660、Cuの融点：1084）、はんだ合金の溶融後の冷却過程で固化する際に融点の高いCuが先ず析出し、これが核となって結晶が形成される。そのため、はんだ合金の結晶が微細化する。この結晶の微細化によって、クラックが進展し難い柔らかいはんだとすることが可能となる。

30

【0038】

このような柔軟な性質を有するはんだ合金は、加工性や応力緩和性において非常に優れた性質を示す。即ち、ワイヤやシートなどに加工する際、はんだが柔らかいためクラックや欠けなどが発生し難く、硬いはんだ材料に比べてワイヤへの押出速度やシートへの圧延速度等、各種加工速度を速くできる。これにより生産性に優れる上、不良品が発生しにくくなるので、収率を高めることができる。

【0039】

更に、プリフォーム材等に加工する際にバリや反りが少なく加工しやすくなるので、単位量当りの品質検査コストも少なく済む。また、柔らかいはんだ合金は容易に変形し、半導体素子の接合時にはんだの反りなどが少なくなるため、実質的な接触面積を大きくとることができる。これにより、極めて高い接合性を得ることが可能になる。

40

【0040】

また、Cu自身も金属の中で非常に柔らかい金属であり、このCu自身の柔らかさがZn-Al合金中においても発揮される。そして、はんだ接合は非常に短時間で行われることから、非平衡的な現象が起こるため、Cu含有量がZnやAlより圧倒的に少なくても、はんだ組成や接合条件によってCuのリッチ相が生成される。

【0041】

Cu-Zn及びCu-Alの各2元系状態図から分かるように、CuはAl及びZnの固溶量が多いため、Cuリッチ相は多少ZnやAlを含有するが、この場合でもCu自身の柔軟性が維持され、かかるCuリッチ相において、はんだに加わる応力を吸収することができる。その結果、はんだ合金が更に柔らかくなる。

50

【0042】

そして、本発明のはんだ合金の柔軟な性質が最も顕著に現れるのが応力緩和性である。つまり、半導体素子を基板にはんだ接合して得られる電子部品等の接合体は、自動車や家電などの各種装置に搭載されるが、その使用時に接合体には電流が流れて発熱したり、あるいは外気温が変化したりなどにより膨張・収縮し、熱応力が加わる。例えば、Cuを主成分とする基板とSiを主成分とする半導体素子で組み立てられた電子部品では熱膨張率が5倍程度異なるため、繰り返し加わる熱応力も大きい。本発明のはんだ合金は、このような大きな熱応力を吸収する応力緩和性に優れ、厳しい環境下における電子部品の長期使用を可能にするものである。

【0043】

Cuの含有量は0.01質量%以上3.00質量%以下が好ましい。Cuの添加による効果は、上記の通りはんだ合金の微細化とCuリッチ相生成による加工性や柔軟性等の向上である。従って、微細化効果を優先させる場合、Cu含有量は微量でよく、その下限値は0.01質量%で十分である。一方、Cuリッチ相生成による効果を優先する場合、Cu含有量が多いほどよいが、限度を超えると液相線温度が高くなりすぎて良好な接合ができなくなるため、その上限値を3.00質量%としている。更に、Cu含有量が0.03質量%以上1.00質量%以下であれば、上記効果がより一層現れ易くなるためより好ましい。

10

【0044】

< Ag >

Agは、本発明のZnを主成分とするPbフリーはんだ合金の諸特性を目的に合わせて調整する際に適宜添加される元素であり、その添加による主な効果は濡れ性の向上にある。即ち、Agは基板や半導体素子のメタライズの最上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大きい。これはAgの酸化しづらい性質に起因するものである。また、Zn-Ag合金においてZnリッチ側でAg含有量を増やしていくと液相温度は単調に増加するため、Agは本発明のはんだ合金の融点に影響を与える。

20

【0045】

このように、Agは濡れ性向上の面からすると多い方がよいが、融点から考えれば少ない方がよい。従って、融点と濡れ性のバランスを考えてAgを含有させることになるが、Agが4.00質量%を超えて多くなると、Alを含有していても液相温度が高くなりすぎて良好な接合を得ることが難しくなるため、Agの含有量は4.0質量%以下とする。一方、0.10質量%未満では少なすぎてAg添加の効果が期待できない。

30

【0046】

< Ni >

Niは本発明のZnを主成分とするPbフリーはんだ合金において、伸び率、応力緩和性及び加工性の向上において重要な役割を担う元素である。NiはZnやAlに比較して融点が高く（Znの融点：419、Alの融点：660、Niの融点：1455）、本発明のはんだ合金が溶融後、冷却過程で固化する際、この融点の高いNiがまず析出し、これが核となって結晶が形成されるため、はんだ合金が微結晶化する。これによって、柔らかいはんだとすることが可能となる。これにより、上記< Cu >で述べたように、加工性や応力緩和性において非常に優れた性質を示す。

40

【0047】

Zn-Al系合金にこのような優れた特性を与えるNiの含有量は0.01質量%以上0.80質量%以下である。Niを含有させる目的は、前述したようにはんだ合金の微細化であるため、多量に含有させる必要はなく、逆に0.80質量%を超えて含有させるとNiが偏析したり液相温度が高くなったりして接合性、応力緩和性、そして信頼性などを低下させてしまう。ただし、0.01質量%未満では含有量が少なすぎて効果が現れない。

【0048】

< P >

50

Pは本発明のZnを主成分とするPbフリーはんだ合金の諸特性を目的に合わせて調整する際に適宜添加される元素であり、その添加による効果は濡れ性の向上にある。即ち、Pは還元性が強く、自ら酸化されることによりはんだ合金表面の酸化を抑制する。特に本発明では酸化されやすいZnが主成分であり、更にZnより酸化されやすいAlが含有されているため、濡れ性が不足する場合においてPの含有による濡れ性向上の役割は大きい。

【0049】

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、すでに述べたように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ZnやAl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ぎ、半導体素子や基板の接合面を還元して濡れ性を確保することができる。そしてこの接合の際、はんだ表面や半導体素子等の接合面表面の酸化物がなくなるため、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。

10

【0050】

尚、Pは、上記のごとくはんだ合金や基板等の接合面を還元して酸化物になると、気化して雰囲気ガスに流されるため、はんだや基板表面等に残らない。このため、Pの残渣が信頼性等に悪影響を及ぼす可能性はなく、この点からも優れた添加元素と言える。

【0051】

Pを含有する場合は、その含有量が0.0005質量%以上0.5000質量%以下であることが好ましい。これは、前述したようにPは非常に還元性が強いいため、微量を含有させれば濡れ性向上の効果が得られるからである。ただし、Pの含有量が0.0005重量%未満では含有量が少なすぎて効果が現われない。一方、0.500質量%を超えて含有しても、濡れ性向上の効果はあまり変わらず、過剰な含有によってPやP酸化物の気体が多量に発生してボイドの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たりして、はんだ接合部を脆化して信頼性を低下させる恐れがある。特にワイヤなどの形状に加工する場合、断線の原因になりやすいことが確認されている。

20

【0052】

以上説明したように、本発明のPbフリーはんだ合金を、半導体素子と基板との接合に使用することによって、ヒートサイクルが繰り返される環境などの過酷な条件下で使用される場合であっても、耐久性のある信頼性の高い接合体を提供することができる。よって、この接合体を、例えば、サイリスタやインバータなどのパワー半導体装置、自動車などに搭載される各種制御装置、太陽電池などの過酷な条件下で使用される装置に搭載することによって、それら各種装置の信頼性をより一層高めることができる。

30

【実施例】

【0053】

原料として、それぞれ純度99.9質量%以上のZn、Al、Ge、Cu、Ag、Ni、及びPを準備した。大きな薄片やパ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。

40

【0054】

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、原料を加熱溶融させた。金属が溶融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ぜた。十分溶融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鋳型に流し込んだ。鋳型は、はんだ母合金の製造の際に一般的に使用している形状と同様のものを使用した。

【0055】

このようにして、上記各原料の混合比率を変えることにより、試料1~24のZn-Al系はんだ母合金を作製した。得られた試料1~24の各はんだ母合金の組成をICP発

50

光分光分析器（SHIMADZU S-8100）を用いて分析した。得られたはんだ組成の分析結果を下記表 1 に示す。

【0056】

【表 1】

試料	はんだ組成 (質量%)						
	Zn	Al	Ge	Cu	Ag	Ni	P
1	残部	1.5	—	—	—	—	—
2	残部	7.2	—	—	—	—	—
3	残部	14.5	—	—	—	—	—
4	残部	1.4	—	—	—	—	—
5	残部	7.1	—	—	—	—	—
6	残部	14.7	—	—	—	—	—
7	残部	5.0	7.50	—	—	—	—
8	残部	5.1	—	2.83	—	—	—
9	残部	5.1	—	—	3.82	—	—
10	残部	5.2	—	—	—	0.72	—
11	残部	5.0	—	—	—	—	0.491
12	残部	5.0	—	1.57	—	0.03	—
13	残部	5.2	1.11	—	1.03	—	—
*14	残部	0.51	—	—	—	—	—
*15	残部	25.6	—	—	—	—	—
*16	残部	0.47	—	—	—	—	—
*17	残部	25.5	—	—	—	—	—
*18	残部	5.0	10.2	—	—	—	—
*19	残部	5.2	—	7.39	—	—	—
*20	残部	5.2	—	—	8.10	—	—
*21	残部	4.9	—	—	—	2.92	—
*22	残部	5.1	—	—	—	—	1.006
*23	残部	5.0	—	5.05	—	0.51	—
*24	残部	5.1	9.03	—	5.76	—	—

(注) 表中の*を付した試料は比較例である。

【0057】

次に、上記試料 1 ~ 24 の各はんだ母合金に対して、塑性変形を伴わない旋盤機か、又は塑性変形を伴う圧延機を用いて所定の厚さのシート状に加工し、下記の方法により引張試験機を用いて機械的特性（引張強度、伸び率）を測定した。更に、シート状に加工した各はんだ合金について、下記の方法により濡れ性（接合性）の評価及びヒートサイクル試験による信頼性の評価を行った。尚、はんだの濡れ性ないし接合性等の評価は、はんだ形状に依存しないためワイヤ、ボール、ペーストなどの形状で評価してもよいが、本実施例においてはシートの形状で評価した。

【0058】

< 機械的特性の評価 >

機械的特性を評価するため、上記の通り旋盤機又は圧延機を用いて試料 1 ~ 24 のはんだ母合金（厚さ 5 mm の板状インゴット）を各々厚さ 0.5 mm まで加工し、得られたシート状の試料 1 ~ 24 の Zn - Al 系はんだ合金を、スリッターで 3 mm の幅に加工し、長さを約 15 cm に切断した。このようにして機械的特性を測定するための試験片を作製した。得られた各試験片に対して目視にて傷やクラックの有無を確認した後、引張試験機

(テンシロン万能試験機)により引張強度及び伸び率を測定した。加工方法及び機械的特性の評価結果を下記表2に示す。

【0059】

<濡れ性(接合性)の評価>

上記のごとくシート状に加工した各はんだ合金を、濡れ性試験機(装置名:霧囲気制御式濡れ性試験機)を用いて評価した。即ち、濡れ性試験機のヒーター部に2重のカバーをして、ヒーター部の周囲4箇所から窒素を12リットル/分の流量で流しながら、ヒーター設定温度を各試料の融点より約10℃高い温度に設定して加熱した。設定したヒーター温度が安定した後、Cu基板(板厚:約0.70mm)をヒーター部にセッティングして25秒間加熱した。

10

【0060】

次に、各試料のはんだ合金をCu基板の上に載せ、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、その横の窒素霧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、大気中に取り出して接合部分を確認した。各試料のはんだ合金とCu基板との接合部分を目視で確認し、接合できなかった場合を「×」、接合できたが濡れ広がりが悪い場合(はんだが広がらなかった場合)を「○」、接合でき且つ濡れ広がりがよい場合(はんだが薄く濡れ広がった場合)を「△」と評価した。この評価結果を下記表2に示す。

【0061】

<ヒートサイクル試験>

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。尚、この試験は、上記した濡れ性の評価においてははんだ合金がCu基板に接合できた試料(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1個に対しては、-40℃の冷却と+150℃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300サイクルまで繰り返し、残る1個に対しては同様のヒートサイクル試験を500サイクルまで繰り返した。

20

【0062】

その後、300サイクル及び500サイクルのヒートサイクル試験を実施した各試料について、はんだ合金が接合されたCu基板を樹脂に埋め込み、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ていた場合を「×」、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。これらの評価結果を下記の表2に示す。

30

【0063】

【表 2】

試料	加工法	伸び率 (%)	引張強度 (MPa)	濡れ性	ヒートサイクル試験	
					300回	500回
1	旋盤加工	52	73	○	○	○
2	旋盤加工	55	75	○	○	○
3	旋盤加工	52	80	○	○	○
4	圧延加工	93	91	○	○	○
5	圧延加工	210	110	○	○	○
6	圧延加工	152	170	○	○	○
7	圧延加工	170	180	○	○	○
8	圧延加工	148	179	○	○	○
9	圧延加工	230	145	○	○	○
10	圧延加工	152	250	○	○	○
11	圧延加工	183	110	○	○	○
12	圧延加工	140	191	○	○	○
13	圧延加工	180	202	○	○	○
*14	旋盤加工	20	50	×	—	—
*15	旋盤加工	31	55	△	×	—
*16	圧延加工	30	60	×	—	—
*17	圧延加工	40	65	△	×	—
*18	圧延加工	37	60	△	×	—
*19	圧延加工	41	58	△	×	—
*20	圧延加工	45	60	○	×	—
*21	圧延加工	10	83	×	—	—
*22	圧延加工	5	80	△	×	—
*23	圧延加工	28	70	×	—	—
*24	圧延加工	30	67	×	—	—

(注) 表中の*を付した試料は比較例である。

【0064】

上記の表1～2から分かるように、本発明の要件を満たす試料1～13の各はんだ合金は、全ての評価項目において良好な特性を示している。即ち、50%以上の伸び率と70MPa以上の引張強度とを有しており、塑性変形性に優れていることが分かった。また、シート状に加工しても傷やクラックの発生がなく、濡れ性及び信頼性も非常に良好であった。

【0065】

上記のように非常に高い伸び率が得られた理由は、Zn-Al合金の特有の効果によるものと考えられ、特に試料7～13においては、Ge、Cu、Ag、Ni、及びPのうち1種類以上を含有したことより結晶の微細化がより一層促進され、これにより良好な効果が得られたものと考えられる。

【0066】

また、ヒートサイクル試験においても500回まで割れなどが発生せず、良好な接合性と信頼性を示したが、この理由も柔らかさ(伸び率)の増したはんだ合金が繰り返し加わる熱応力を吸収・緩和したことによるものと考えられる。尚、圧延加工で作製した試料4～13のはんだ合金は、旋盤加工で作製した試料1～3のはんだ合金に比べて伸び率が約2倍以上大きくなった。これは、圧延による塑性変形により組織が微細化したことによるものと考えられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 7 】

一方、本発明の要件を満たしていない試料 1 4 ~ 2 4 の各はんだ合金は、A l、G e、C u、A g、N i、及びPのうちのいずれかの含有量が適切でなかったため、好ましくない評価結果となった。具体的には、伸び率は5 0 %未満であり、引張強度も試料 2 1 ~ 2 4 を除いて7 0 M P a未満であった。濡れ性についても1 1個の試料中1 0個の試料が好ましくない結果となり、特にヒートサイクル試験では全ての試料（接合できなかった試料 1 4、1 6、2 1、2 3、及び2 4を除く）で3 0 0回までに不良が発生した。