

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(10) 国際公開番号

WO 2014/203425 A1

(43) 国際公開日

2014年12月24日(24.12.2014)

WIPO | PCT

- (51) 国際特許分類:
B23K 35/28 (2006.01) C22C 18/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/083448
- (22) 国際出願日: 2013年12月13日(13.12.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-129243 2013年6月20日(20.06.2013) JP
- (71) 出願人: 三菱電機株式会社(MITSUBISHI ELECTRIC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008310 東京都千代田区丸の内二丁目7番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山▲崎▼ 浩次(YAMAZAKI Koji); 〒1008310 東京都千代田区丸の内二丁目7番3号 三菱電機株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大岩 増雄, 外(OIWA Masuo et al.); 〒6610033 兵庫県尼崎市南武庫之荘3丁目3番5号 Hyogo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ZN-BASED LEAD-FREE SOLDER AND SEMICONDUCTOR POWER MODULE

(54) 発明の名称: Zn系鉛フリーはんだおよび半導体パワーモジュール

[図3]

		Al [wt%]	Ge [wt%]	Ga [wt%]	Sb [wt%]	Cr [wt%]	融点 [°C]	融点 評価	初期 接合性	低融 点相	ヒート サイクル性	総合 評価
AA	実施例1	0.25	1	5	0.5	0.05	350	○	○	○	○	○
AA	実施例2	0.25	1	5	0.5	0.2	347	○	○	○	○	○
AA	実施例3	0.25	1	5	2	0.05	346	○	○	○	○	○
AA	実施例4	0.25	1	5	2	0.2	343	○	○	○	○	○
AA	実施例5	0.25	1	10	0.5	0.05	335	○	○	○	○	○
AA	実施例6	0.25	1	10	0.5	0.2	332	○	○	○	○	○
AA	実施例7	0.25	1	10	2	0.05	331	○	○	○	○	○
AA	実施例8	0.25	1	10	2	0.2	328	○	○	○	○	○
AA	実施例9	0.25	5.8	5	0.5	0.05	334	○	○	○	○	○
AA	実施例10	0.25	5.8	5	0.5	0.2	331	○	○	○	○	○
AA	実施例11	0.25	5.8	5	2	0.05	330	○	○	○	○	○
AA	実施例12	0.25	5.8	5	2	0.2	327	○	○	○	○	○
AA	実施例13	0.25	5.8	10	0.5	0.05	319	○	○	○	○	○
AA	実施例14	0.25	5.8	10	0.5	0.2	316	○	○	○	○	○
AA	実施例15	0.25	5.8	10	2	0.05	315	○	○	○	○	○
AA	実施例16	0.25	5.8	10	2	0.2	312	○	○	○	○	○

AA... EXAMPLE
BB... MELTING POINT [°C]
CC... MELTING POINT EVALUATION
DD... INITIAL BONDABILITY
EE... LOW MELTING POINT PHASE
FF... HEAT CYCLE CHARACTERISTICS
GG... COMPREHENSIVE EVALUATION

(57) Abstract: To obtain a Zn-based lead-free solder which has a practical melting point range of 300-350°C. A Zn-based lead-free solder which contains 0.05-0.2 wt% of Cr, 0.25-1.0 wt% of Al, 0.5-2.0 wt% of Sb, 1.0-5.8 wt% of Ge and 5-10 wt% of Ga; or a Zn-based lead-free solder which contains 0.05-0.2 wt% of Cr, 0.25-1.0 wt% of Al, 0.5-2.0 wt% of Sb, 1.0-5.8 wt% of Ge and 10-20 wt% of In.

(57) 要約: 実用的な融点の範囲が300~350°CであるZn系鉛フリーはんだを得ること。0.05~0.2wt%のCrと、0.25~1.0wt%のAlと、0.5~2.0wt%のSbと、1.0~5.8wt%のGeと、5~10wt%のGaとを含んでなるZn系鉛フリーはんだ。または、0.05~0.2wt%のCrと、0.25~1.0wt%のAlと、0.5~2.0wt%のSbと、1.0~5.8wt%のGeと、10~20wt%のInとを含んでなるZn系鉛フリーはんだ。

WO 2014/203425 A1

明 細 書

発明の名称：

Zn系鉛フリーはんだおよび半導体パワーモジュール

技術分野

[0001] 本発明は、基板と半導体部品の接合に好適に使用されるZn系鉛フリーはんだ、および、このZn系鉛フリーはんだを使って作成された半導体パワーモジュールに関する。

背景技術

[0002] 半導体装置の信頼性に対する要求は、近年、ますます高度になってきている。特に、熱膨張係数差の大きい半導体素子と回路基板との接合部に対して信頼性の向上が強く求められている。半導体素子はシリコン(Si)やガリウム砒素(GaAs)を基板としたものが多い。動作温度の範囲は100℃～125℃である。これらを電子回路の電極に接合するはんだ材料として、Siデバイスでは95Pb-5Snはんだ(質量%)、ガリウム砒素デバイスでは80Au-20Snはんだ(質量%)などが使われている。はんだ材料には、繰り返し熱応力に対する耐クラック性、組み立てる際の多段階はんだ接合に対応するための融点適合性、さらにはデバイスの汚染耐性などが要求される。繰り返し熱応力は、半導体素子と回路基板との熱膨張の差に起因する。

[0003] しかしながら、有害な鉛(Pb)を大量に含有する95Pb-5Snはんだは環境負荷低減の観点から使用削減が進行している。また80Au-20Snはんだは貴金属高騰や埋蔵量の点から代替材が強く望まれている。一方、省エネルギーの観点から次世代デバイスとしてシリコンカーバイド(SiC)や窒化ガリウム(GaN)を基板としたデバイスの開発が盛んに行われている。これらは、ロス低減の観点からその動作温度は175℃以上とされており、将来的には300℃になるとも言われている。

[0004] 上記要求に答えるには、融点が高く、しかも耐熱性に優れた高温はんだ材

が必要になる。このようなはんだとして、溶融温度が300℃前後のPbベースのはんだがこれまで使用されてきた。例えば、Pb-10Snはんだ（固相線温度268℃、液相線温度302℃）、Pb-5Snはんだ（固相線温度307℃、液相線温度313℃）、Pb-2Ag-8Snはんだ（固相線温度275℃、液相線温度346℃）、Pb-5Agはんだ（固相線温度304℃、液相線温度365℃）などが知られている。

[0005] これらはいずれもPbを主成分とするPb系はんだである。最近では、環境保護の観点から、はんだ付け技術全般において、Pb系はんだに代えて、鉛フリーはんだを用いることが求められている。当然、半導体装置に使用されてきた前述のようなPb-Sn系高温はんだについても、鉛フリーはんだの使用が検討されている。これまでに、種々の鉛フリーはんだが提案されてきているが、そのほとんどは、Snを主成分にするSn系はんだである。

[0006] 例えば、固相線温度（共晶温度）が221℃のSn-Ag系はんだにおいて、Agを増やしていくと液相線温度は上がるが、固相線温度はほとんど上昇しない。固相線温度が260℃以上の高温はんだは見つかっていないようである。固相線温度227℃のSn-Sb系はんだでは、固相線温度を高くするために、Sbを極端に増やした場合、液相線温度も極端に上昇する。しかし、これらに他の元素を添加してもそのような特性が変わることはない。したがって、実用に適した300℃でも溶融しないSn系鉛フリーはんだは、存在しないと考えられている。

[0007] 今までの高温はんだを使用しない接合技術として、Snの代わりにZnを主成分とするZn系はんだが検討されてきた。例えば特許文献1では、Znに1～10重量%のAlを配合した基本組成に、濡れ性を改善する添加成分であるGa（0.001～1重量%）、In（0.1～10重量%）、Ge（0.001～10重量%）、Si（0.1～10重量%）、及びSn（0.1～10重量%）の中から選ばれる1種又は2種以上が配合されている。更に、はんだ接合部の酸化を抑制する効果を有するMn及び、又はTiを0.0001～1重量%を加えて配合しているZn系鉛フリーはんだが開示さ

れている。

- [0008] 特許文献2では、Alを3.0～7.0質量%含有し、Pを0.005～0.500質量%含有し、更にMg及びGeの少なくとも1種を含有する、Znを主成分とする鉛フリーはんだが開示されている。ここで、Mgの場合は0.3～4.0質量%、Geの場合は0.3～3.0質量%である。また、Alを1.0～9.0質量%含有し、Pを0.002～0.800質量%含有し、残部がZnから成ることを特徴とするZnを主成分とする鉛フリーはんだが開示されている。ただし、残部には、製造上、不可避な元素が含まれる。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特開2012-183558号公報
特許文献2：特開2012-121053号公報

非特許文献

- [0010] 非特許文献1：松永俊宏、外3名、“パワーモジュールの信頼性評価・接合技術、[online]、平成17年5月号、三菱電機技報19(447)、インターネット<URL : <http://www.mitsubishielectric.co.jp/giho/0507/0507106.pdf>>

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] 一般的な半導体素子と基板との接合部を想定してみる。半導体素子の表面にはワイヤボンディングによる配線を実施するために、通常はボンディングパッドと呼ばれる電極が存在する。その周辺は絶縁を有する必要がある、半導体素子の表面には、適度な絶縁性を有し、耐熱性の高いポリイミド膜などの保護樹脂膜が保護膜として形成されている。このポリイミドからなる保護膜は、分解温度が500℃以上と非常に高耐熱である。ポリイミド膜と素子との密着性はそれ程高くなく、350℃では、ポリイミド膜の剥離が生じる。

[0012] 特許文献1、2で示されているZn系はんだでは、融点が350℃を越える組成が知られている。融点が350℃を越える組成のZn系はんだを使用した場合、接合時の温度で、ポリイミド膜が剥離する。Zn系はんだの融点が高いため、半導体素子を基板に接合できたとしても、その半導体素子は隣りあうワイヤ同士の絶縁性が保たれていない。半導体素子の動作温度は300℃程度になるため、動作時にZn系はんだが溶融したり、ポリイミド膜が容易に剥がれてはいけない。以上の観点から、融点が300～350℃のZn系鉛フリーはんだの開発が望まれている。

課題を解決するための手段

[0013] 本願に係る第1のZn系鉛フリーはんだは、0.05～0.2wt%のCrと、0.25～1.0wt%のAlと、0.5～2.0wt%のSbと、1.0～5.8wt%のGeと、5～10wt%のGaとを含んでなるものである。

[0014] 本願に係る第2のZn系鉛フリーはんだは、0.05～0.2wt%のCrと、0.25～1.0wt%のAlと、0.5～2.0wt%のSbと、1.0～5.8wt%のGeと、10～20wt%のInとを含んでなるものである。

[0015] 本願に係る第3のZn系鉛フリーはんだは、0.05～0.2wt%のCrと、0.25～1.0wt%のAlと、0.6～1.2wt%のMnと、1.0～5.8wt%のGeと、5～10wt%のGaとを含んでなるものである。

[0016] 本願に係る第4のZn系鉛フリーはんだは、0.05～0.2wt%のCrと、0.25～1.0wt%のAlと、0.6～1.2wt%のMnと、1.0～5.8wt%のGeと、10～20wt%のInとを含んでなるものである。

[0017] 本願に係る半導体パワーモジュールは、基板に第1ないし第4のZn系鉛フリーはんだのうちいずれか1つで接合されている電力用半導体素子と、電力用半導体素子の主面に形成されたボンディングパッドと、電力用半導体素

子の主面を被覆する樹脂膜と、ボンディングパッドに接続されたボンディングワイヤとを備えているものである。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、実用的な融点の範囲が300～350℃であるZn系鉛フリーはんだを得ることが可能になる。また、基板と電力用半導体素子との温度耐性が高い半導体パワーモジュールを得ることが可能になる。

図面の簡単な説明

- [0019] [図1]本発明の実施の形態で用いる半導体パワーモジュールの模擬図である。
[図2]本発明で検討したZn系鉛フリーはんだの添加元素の特性を表している図である。
[図3]実施例1～16の検討結果を表している図である。
[図4]実施例17～32の検討結果を表している図である。
[図5]比較例1～16の検討結果を表している図である。

発明を実施するための形態

- [0020] 本発明に係る半導体パワーモジュール100の接合部を図1に示す。基板1にはDBC (Direct Bonded Copper) 基板などを使用する。基板1と電力用半導体素子3は本願に係るZn系鉛フリーはんだ2で接合されている。電力用半導体素子3の表面にはボンディングパッド（あるいは電極）6が形成されている。ボンディングパッド6の周辺には、適度な絶縁性を有し、耐熱性の高い樹脂膜4が形成されている。ボンディングパッド6にはボンディングワイヤ5が接続されている。本願に係るZn系鉛フリーはんだはリード端子の接合にも使用できる。
- [0021] 樹脂膜4にはポリイミド樹脂、フェノール系樹脂、ポリベンゾオキサゾール (PBO: Poly-Phenylene-Benzobisoxazole) 系樹脂、シリコン系樹脂などを使用する。ポリイミド膜は、分解温度が500℃以上と、非常に高耐熱であるが、ポリイミド膜と電力用半導体素子3の間の密着性はそれ程高くない。半導体パワーモジュール100の動作温度が350℃以上になると、ポリイミド膜は剥離する。

- [0022] 電力用半導体素子3は、珪素（Si）によって形成したものの他、珪素に比べてバンドギャップが大きいワイドバンドギャップ半導体によって形成したのも好適に使用することができる。ワイドバンドギャップ半導体としては、炭化珪素（SiC）、窒化ガリウム系材料またはダイヤモンドなどがある。ワイドバンドギャップ半導体を用いた場合、許容電流密度が高く、電力損失も低いため、電力用半導体素子3を用いた装置の小型化が可能となる。
- [0023] 図2にZnと共晶点を有する元素の特性を示す。亜鉛自体の融点は420℃であるため、Zn系鉛フリーはんだを作成するには、Znと共晶点を有する元素、あるいは低融点元素を適量添加する。この中で、融点を300～350℃にするのに最も効果的な添加元素は、3wt%で共晶点364℃を示すMgである。ただし、Mgを添加するとはんだが硬く脆くなり、また酸化し易くなる。実質0.1wt%の添加量でも、はんだの初期接合性とヒートサイクル性が大きく低下する。そのため、Mgは融点低下には非常に効果的ではあるが、実質添加しないことにした。
- [0024] Zn系はんだの融点を低下させる他の元素として、Alは、6wt%で共晶点を有する。AlはMgほどではないが、Znよりも酸化し易い材料であるため、Alを添加すると、はんだは初期接合性が低下する。しかし、Alは比較的軟らかい材料であるので、はんだは満足のいくヒートサイクル性を示す。そこで、Alは初期接合性を低下させない程度に添加量を抑えることにする。特許文献1では、Alを1～10wt%も添加している。このような添加量では初期接合性が大きく低下するため、Alの添加量は実質1wt%よりも少なくする。
- [0025] 特許文献2では、Alを3.0～7.0wt%、Mgを0.3～4.0wt%添加している。このような添加量では初期接合性とヒートサイクル性が大きく低下するため、Alの添加量は実質1wt%未満にする。Mgは添加しない事が望ましいので、本発明の実施の形態2では、ZnにMgを添加していない。Alの添加量を抑制し、他の添加元素を調整することで、Znを主成分とするZn系はんだの融点を300～350℃の範囲に収めることを

目指す。さらに、ヒートサイクル性と初期接合性を指標に、はんだ組成の適正化を行うことにする。

[0026] 所定のはんだを作製するため、原料として、それぞれ純度99.9質量%以上のZn、Al、Ge、Mn、Sb、Cr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。

[0027] 各原料の入った坩堝は高周波溶解炉に入れ、酸化を抑制するために窒素雰囲気下で、装置内で加熱溶融させた（窒素流量：0.5 l/min）。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鑄型に流し込んだ。鑄型は、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。

[0028] 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、Zn系はんだ母合金を48種類作製した。得られた各はんだ母合金について、ドリルで切粉が採取され、発光分析による定量分析を行った。その結果、各はんだが狙い値通り添加元素を含有していることを確認した。また外観チェックによりZn系はんだ母合金にポイド、引け巣、極端なひび割れ（表面欠陥）、変色がないことを確認した。

[0029] 次に上記鑄型サンプルについて、ほぼ中央部から数十mg程度を取り出し、示差走査熱量分析装置（DSC：Differential Scanning Calorimetry）を用いて、各はんだの実質的な融点として、固相線温度を測定した。融点分析は、サンプルを先ず1回熱をかけて接合し、そのあと加熱しても溶融しないかどうかの確認のため、2回熱をかけておこなった。測定温度プロファイルは、15℃を測定開始点として、10℃/minで昇温をおこない、400℃まで上げた。その後、5℃/minで冷却した。1回だけの走査であると、内

部に残存する不純物、表面付着物の影響で、事実とは異なるピークが発生する事がある。このように2回行うほうが、実際のプロファイルに則した温度状態であるため、好ましい。この測定は、1回接合した後、再溶融するかどうかの評価も含んでいる。

[0030] 上記条件で、各はんだ母合金について固相線温度を測定した結果を図3～5の融点欄に示した（実施例1～32、比較例1～16）。Zn系はんだの融点が300～350℃の範囲に収まっていれば、融点評価を○とし、それ以外の場合は融点評価を×とした。また、固相線温度の測定中に、添加しているGaの融点（30℃）近傍、あるいはZnとの共晶点近傍に明確なピークが見られことがあった。ピークが見られた場合、実際の接合後においても、低融点相が存在していると考えられる。図3～5の低融点相の欄に、低融点のピークが見られた場合は×、低融点のピークが見られない場合は○としている。

[0031] 次に、各はんだ母合金を圧延して、厚さ0.3mmの成形はんだ（大きさ：20mm×20mm）を作製した。さらに、厚さ1.2mmのDBC（Direct Bonded Copper）基板と厚さ0.25mmのSiC素子とを、水素還元雰囲気中で、サンプルの温度350℃で接合した（10min）。ここで、DBC基板は図1における基板1に、SiC素子は図1における電力用半導体素子3に対応する。DBC基板（熱膨張係数 α ：10ppm）の構成は、Cu基板：Si₃N₄絶縁基板：Cu基板＝0.4mm：0.32：0.4mmとした。SiC素子（熱膨張係数 α ：4ppm；大きさ：20mm×20mm）は、最表面にAuをメタライズしている。各組成ごとに、5サンプル作製した。接合後、超音波探傷装置（SAT：Scanning Acoustic Tomograph）観察により、ボイド率（白色箇所）を算出した。ボイド率が全て20%以下であった場合、初期接合性を○、1つでも20%よりも高かった場合、初期接合性を×とした。

[0032] 次に、ヒートサイクル性を評価するため、より実際の動作を模擬することにした。DBC基板とSiC素子との接合サンプルに、上限温度を300℃

、下限温度を100℃とし、1サイクル15sec、サイクル数30kのヒートサイクル処理をおこなった。なお、このような短時間でのヒートサイクル装置は市販されておらず、当社独自の装置を用いて実施した（非特許文献1参照）。ヒートサイクル後、サンプルのSAT観察により、クラックの進展度合いを調査した。SAT像では、クラックの箇所も白色になるため、初期接合状態で観察したSAT像から算出した白色箇所（初期ボイド）の割合から、ヒートサイクル後のSAT像から算出した白色箇所（初期ボイド+クラック）を引いて、クラックの進展度合いを算出した。

[0033] その差分が全体接合部の50%未満であった場合、図のヒートサイクル性の欄を○、50%よりも大きい場合、×とした。Znの熱伝導率が約120W/m・Kなのに対し、これまで汎用的に使用されてきたSn-3Ag-0.5Cuはんだは60W/m・K程度、Pb-5Snはんだは35W/m・Kである。今回、ヒートサイクル性の閾値を50%としたのは、おおよそ接合部に半分クラックが進展しなければ、Zn系はんだの熱伝導率が良いという優位性を生かす事が可能と判断したからである。

[0034] 以上の結果、融点評価、低融点相の有無、初期接合性、ヒートサイクル性で一つでも×が付いた場合、総合評価を×とし、全て一定の基準を満たす場合、総合評価を○として、図の総合評価の欄に記載した。実施例1～32は、総合評価が○である。比較例1～16は、総合評価が×である。その結果、主成分のZnに、Geを1.0～5.8wt%含み、Crを0.05～0.2wt%含み、Alを0.25～1.0wt%含み、Gaを5～10wt%含み、Sbを0.5～2.0wt%含む事で、良好な結果が得られた。次にそれぞれの組成について、上記のような添加量に規定した理由を以下に示す。

[0035] Al (0.25～1.0wt%)

理由：Znとの共晶点は6wt%である。Alは酸化し易いため、極力減らす必要がある。Alの添加量が1wt%程度であれば、酸化も抑制され、また共晶に近づくため、低融点化される。Alが0.25wt%よりも小さい

場合、融点低下効果が得られず、350°Cを超える事は図の各組成の融点測定の結果から容易に推測できる。一方、Alが1wt%よりも大きい場合（比較例1、比較例2）、酸化の影響で、初期接合時のボイド率が20%を超えるので、良好な接合状態が得られない。よって、Alの添加量は、0.25～1.0wt%が良い。

[0036] Ge (1.0～5.8wt%)

理由：Znとの共晶点は5.8wt%なので、1wt%よりも小さいと、融点低下効果が小さく、350°Cを超える事が図の各組成の融点測定の結果から容易に推測できる。一方、Geが5.8wt%よりも大きい場合、共晶点以上となるため、高融点になる。また極端に粗大な析出物が増えるため、硬く脆くなり、ヒートサイクルでの劣化が著しく加速して、クラック進展が50%を超える（比較例3～比較例6）。よって、Geの添加量は1.0～5.8wt%が良い。

[0037] Ga (5～10wt%)

理由：Ga自体が低融点であるため、5wt%以上添加すると適度に融点が下がる。Gaが5wt%よりも少ない場合、融点低下効果が得られず、350°Cを超える事は図の各組成の融点測定の結果から容易に推測できる。一方、Gaが10wt%よりも大きい場合（比較例7、比較例8）、過剰な添加により、融点が300°Cよりも低くなる。またGa単独およびZnと共晶の低融点相がDSC測定結果から見られたので好ましくない。よって、Gaの添加量は、5～10wt%が良い。ここで、Gaの添加量は、小数点以下一桁を四捨五入した値を示している。

[0038] Sb (0.5～2.0wt%)

理由：Znとの共晶点は2wt%なので、上記のAl、Ge、Gaと比べると小さいが、10°Cほど融点低下効果がある。Sbが0.5wt%よりも小さい場合（比較例9、比較例10）、低融点効果が得られない。また、DSC結果では、Ga単独およびGaZn共晶の低融点相が見られるので好ましくない。一方、Sbが2wt%よりも大きい場合（比較例11、比較例12

）、低融点相の形成は抑制されるが、過剰な添加により、極端に粗大な析出物が増えた。はんだ母合金は硬く脆くなり、ヒートサイクルでの劣化が著しく加速して、クラック進展が50%を超えた。Sbを適量添加する事で、このように低融点相が抑制されるメカニズムについては、詳細は明らかではないが、おそらく、SbとGaが高融点の合金相（SbGaなど）を形成し、低融点相形成を抑制していると考えられる。よって、Sbの添加量は0.5~2.0wt%が良い。

[0039] Cr (0.05~0.2wt%)

理由：Znとの共晶点は0.2wt%であり、5℃ほど融点低下効果がある。Crが0.05wt%よりも小さい場合（比較例13、比較例14）、ヒートサイクル性で良好な結果が得られない。これは、ZnにCrを適量添加すると、Zn-Crの共晶組織が非常に微細であるため、伸びが改善され、微細分散効果により、熱歪みが加わっても、クラックが進展しづらいためと考えられる。このようにCrは、ヒートサイクル性に著しい改善効果を発揮する。一方、Crが0.2wt%よりも大きい場合（比較例15、比較例16）、過剰な添加により、極端に粗大な析出物が増えるため、硬く脆くなる。ヒートサイクルでの劣化は著しく加速し、クラック進展が50%を超えた。よって、Crの添加量は0.05~0.2wt%が良い。

[0040] 本願に係るZn系鉛フリーはんだには、Al、Ge、Ga、Sb、Cr以外の添加元素として、融点を低下させる事が可能なIn、Sn、Bi、Mn、P、V、Siを添加しても良い。特に、上記Sbと同様の効果を示す添加元素として、Mnが挙げられる。具体的には、Mnを0.6wt%以上添加すると一部高融点の合金相となり、Ga添加による低融点相が形成されるのを抑制する。Mnを1.2wt%よりも多く添加すると、Ga相抑制効果とともに、過剰なMnが析出し、硬く脆くなる。よって、Mnは0.6~1.2wt%が良い。

[0041] また、上記Gaと同様の効果を示す添加元素として、Inが挙げられる。具体的には、Inが10wt%よりも小さい場合、融点低下効果が得られず

、融点は350℃を超える。一方、Inが20wt%よりも大きい場合、過剰な添加により、融点が300℃未満となった。またIn単独およびInZn共晶の低融点相がDSC測定結果から見られたので好ましくない。よって、Inの添加量は、10～20wt%が良い。いずれの場合も、本願に係るZn系鉛フリーはんだは実質300～350℃の融点を有する。ここで、Inの添加量は、小数点以下一桁を四捨五入した値を示している。

[0042] 本願に係るZn系鉛フリーはんだは、融点低下に効果的ではあるが、酸化し易く、少量の添加で硬く脆くなり易いMgを添加していない。また、Crの添加で、Zn組織が微細化し、ヒートサイクル性が向上している。また、Alを添加すると融点が下がるが、酸化し易いので、Alの添加量を1wt%以下にする事で、初期接合性を満足している。また、Gaを添加することで融点が低下するが、一部はGa単独またはZnと共晶の低融点相が形成される。これを抑制するために、SbあるいはMnを添加し、一部Gaと合金相を形成し、Ga添加による低融点相が形成されるのを抑制する事が可能となった。

[0043] 電力用半導体素子にSiCを用いた場合、電力用半導体素子はその特徴を生かすべくSiの時と比較してより高温で動作させることになる。SiCデバイスを搭載する電力用半導体青内においては、電力用半導体素子としてより高い信頼性が求められるため、高信頼の電力用半導体装置を実現するという本発明のメリットはより効果的なものとなる。

[0044] なお、本発明は、その発明の範囲内において、実施の形態を適宜、変形、省略することが可能である。

符号の説明

[0045] 1 基板、2 Zn系鉛フリーはんだ、3 電力用半導体素子、
4 樹脂膜、5 ボンディングワイヤ、6 ボンディングパッド、
100 半導体パワーモジュール。

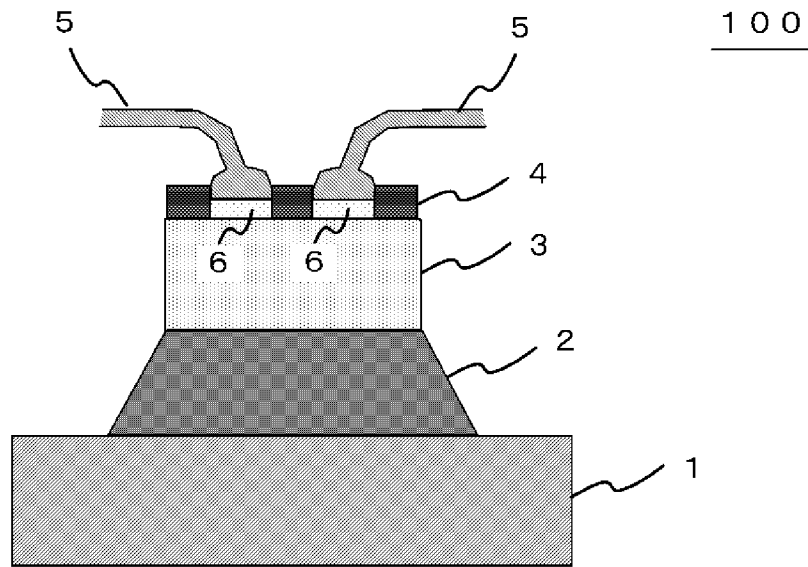
請求の範囲

- [請求項1] 0.05~0.2wt%のCrと、
0.25~1.0wt%のAlと、
0.5~2.0wt%のSbと、
1.0~5.8wt%のGeと、
5~10wt%のGaとを含んでなるZn系鉛フリーはんだ。
- [請求項2] 0.05~0.2wt%のCrと、
0.25~1.0wt%のAlと、
0.5~2.0wt%のSbと、
1.0~5.8wt%のGeと、
10~20wt%のInとを含んでなるZn系鉛フリーはんだ。
- [請求項3] 0.05~0.2wt%のCrと、
0.25~1.0wt%のAlと、
0.6~1.2wt%のMnと、
1.0~5.8wt%のGeと、
5~10wt%のGaとを含んでなるZn系鉛フリーはんだ。
- [請求項4] 0.05~0.2wt%のCrと、
0.25~1.0wt%のAlと、
0.6~1.2wt%のMnと、
1.0~5.8wt%のGeと、
10~20wt%のInとを含んでなるZn系鉛フリーはんだ。
- [請求項5] Sn、Bi、P、V、Siのうち少なくとも1種類以上の金属が添加されていることを特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載のZn系鉛フリーはんだ。
- [請求項6] 基板に請求項1から5のいずれか1項に記載のZn系鉛フリーはんだで接合されている電力用半導体素子と、
前記電力用半導体素子の主面に形成されたボンディングパッドと、
前記電力用半導体素子の主面を被覆する樹脂膜と、

前記ボンディングパッドに接続されたボンディングワイヤとを備えている半導体パワーモジュール。

[図1]

図 1



[図2]

図 2

添加元素	添加物 融点[°C]	添加量 [wt%]	共晶点 [°C]	融点差 @Zn[°C]
Ga	29.8	96.36	24.67	395
In	156.6	96.2	143.5	276
Sn	232	8.8	198.5	221
Mg	650	3	364	56
Al	660	6	381	39
Ge	938.3	5.8	394	26
Mn	124.6	1.2	410	10
Sb	630.8	2	411	9
Cr	1857	0.2	415	5
Bi	271	1.9	416	4
P	-	0.31	416	4
V	1855	0.15	417.3	2
Si	1414	0.019	419.33	0

[図3]

	Al [wt%]	Ge [wt%]	Ca [wt%]	Sb [wt%]	Cr [wt%]	融点 [°C]	融点 評価	初期 接合性	低融 点相	ヒート サイクル性	総合 評価
実施例1	0.25	1	5	0.5	0.05	350	○	○	○	○	○
実施例2	0.25	1	5	0.5	0.2	347	○	○	○	○	○
実施例3	0.25	1	5	2	0.05	346	○	○	○	○	○
実施例4	0.25	1	5	2	0.2	343	○	○	○	○	○
実施例5	0.25	1	10	0.5	0.05	335	○	○	○	○	○
実施例6	0.25	1	10	0.5	0.2	332	○	○	○	○	○
実施例7	0.25	1	10	2	0.05	331	○	○	○	○	○
実施例8	0.25	1	10	2	0.2	328	○	○	○	○	○
実施例9	0.25	5.8	5	0.5	0.05	334	○	○	○	○	○
実施例10	0.25	5.8	5	0.5	0.2	331	○	○	○	○	○
実施例11	0.25	5.8	5	2	0.05	330	○	○	○	○	○
実施例12	0.25	5.8	5	2	0.2	327	○	○	○	○	○
実施例13	0.25	5.8	10	0.5	0.05	319	○	○	○	○	○
実施例14	0.25	5.8	10	0.5	0.2	316	○	○	○	○	○
実施例15	0.25	5.8	10	2	0.05	315	○	○	○	○	○
実施例16	0.25	5.8	10	2	0.2	312	○	○	○	○	○

図3

[図4]

	Al [wt%]	Ge [wt%]	Ga [wt%]	Sb [wt%]	Cr [wt%]	融点 [°C]	融点 評価	初期 接合性	低融 点相	ヒート サイクル性	総合 評価
実施例17	1	1	5	0.5	0.05	338	○	○	○	○	○
実施例18	1	1	5	0.5	0.2	335	○	○	○	○	○
実施例19	1	1	5	2	0.05	334	○	○	○	○	○
実施例20	1	1	5	2	0.2	331	○	○	○	○	○
実施例21	1	1	10	0.5	0.05	323	○	○	○	○	○
実施例22	1	1	10	0.5	0.2	320	○	○	○	○	○
実施例23	1	1	10	2	0.05	319	○	○	○	○	○
実施例24	1	1	10	2	0.2	316	○	○	○	○	○
実施例25	1	5.8	5	0.5	0.05	322	○	○	○	○	○
実施例26	1	5.8	5	0.5	0.2	319	○	○	○	○	○
実施例27	1	5.8	5	2	0.05	318	○	○	○	○	○
実施例28	1	5.8	5	2	0.2	315	○	○	○	○	○
実施例29	1	5.8	10	0.5	0.05	307	○	○	○	○	○
実施例30	1	5.8	10	0.5	0.2	304	○	○	○	○	○
実施例31	1	5.8	10	2	0.05	303	○	○	○	○	○
実施例32	1	5.8	10	2	0.2	300	○	○	○	○	○

図4

[図5]

	Al [wt%]	Ge [wt%]	Ga [wt%]	Sb [wt%]	Cr [wt%]	融点 [°C]	融点 評価	初期 接合性	低融 点相	ヒート サイクル性	総合 評価
比較例1	1.2	1	5	0.5	0.05	333	○	×	○	○	×
比較例2	1.2	5.8	10	2	0.2	295	×	×	○	○	×
比較例3	0.25	6.2	5	0.5	0.05	340	○	○	○	○	×
比較例4	0.25	6.2	10	2	0.2	318	○	○	○	○	×
比較例5	1	6.2	5	0.5	0.05	328	○	○	○	○	×
比較例6	1	6.2	10	2	0.2	306	○	○	○	○	×
比較例7	0.25	1	12	0.5	0.05	325	○	○	×	○	×
比較例8	1	5.8	12	2	0.2	290	×	○	×	○	×
比較例9	0.25	1	5	0.3	0.05	353	×	○	×	○	×
比較例10	0.25	5.8	5	0.3	0.05	337	○	○	×	○	×
比較例11	1	1	10	2.5	0.2	320	○	○	○	×	×
比較例12	1	5.8	10	2.5	0.2	304	○	○	○	×	×
比較例13	0.25	1	5	0.5	0.02	351	×	○	○	×	×
比較例14	0.25	1	5	0.5	0.25	348	○	○	○	×	×
比較例15	1	5.8	10	2	0.02	305	○	○	○	×	×
比較例16	1	5.8	10	2	0.25	302	○	○	○	×	×

図5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/083448

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B23K35/28(2006.01)i, C22C18/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B23K35/28, C22C18/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-183558 A (Nihon Superior Co., Ltd.), 27 September 2012 (27.09.2012), claims; paragraphs [0006] to [0009] (Family: none)	1-6
A	JP 11-172353 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 29 June 1999 (29.06.1999), claims; paragraphs [0005] to [0016] (Family: none)	1-6
A	JP 11-288955 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 19 October 1999 (19.10.1999), claims; paragraphs [0005] to [0011] (Family: none)	1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 28 February, 2014 (28.02.14)	Date of mailing of the international search report 11 March, 2014 (11.03.14)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/083448

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-96389 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 11 April 1995 (11.04.1995), claims; paragraphs [0003] to [0005] (Family: none)	1-6
A	JP 45-37656 B1 (Senju Metal Industry Co., Ltd.), 28 November 1970 (28.11.1970), page 2, right column, line 5 to page 2, right column, line 20 (Family: none)	1-6
A	JP 2006-255762 A (Uchihashi Estec Co., Ltd.), 28 September 2006 (28.09.2006), claim 5; paragraph [0018] (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B23K35/28(2006.01)i, C22C18/00(2006.01)i										
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B23K35/28, C22C18/00										
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2014年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2014年	日本国実用新案登録公報	1996-2014年	日本国登録実用新案公報	1994-2014年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2014年									
日本国実用新案登録公報	1996-2014年									
日本国登録実用新案公報	1994-2014年									
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)										
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
A	JP 2012-183558 A (株式会社日本スペリア社) 2012. 09. 27, 特許請求の範囲, 段落【0006】～【0009】 (ファミリーなし)	1-6								
A	JP 11-172353 A (住友金属鉱山株式会社) 1999. 06. 29, 特許請求の範囲, 段落【0005】～【0016】 (ファミリーなし)	1-6								
A	JP 11-288955 A (住友金属鉱山株式会社) 1999. 10. 19, 特許請求の範囲, 段落【0005】～【0011】 (ファミリーなし)	1-6								
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。										
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献										
国際調査を完了した日 28. 02. 2014	国際調査報告の発送日 11. 03. 2014									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 宮部 裕一 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	4 K 3840								

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 7-96389 A (古河電気工業株式会社) 1995. 04. 11, 特許請求の範囲, 段落【0003】～【0005】 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 45-37656 B1 (千住金属工業株式会社) 1970. 11. 28, 第2頁右欄第5行～第2頁右欄第20行 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2006-255762 A (内橋エステック株式会社) 2006. 09. 28, 請求項5, 段落【0018】 (ファミリーなし)	1-6