

(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2014-24109

(P2014-24109A)

(43) 公開日 平成26年2月6日(2014.2.6)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)
B 2 3 K 35/26 (2006.01) B 2 3 K 35/26 3 1 0 C
C 2 2 C 12/00 (2006.01) C 2 2 C 12/00

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2012-168200 (P2012-168200)	(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24年7月30日 (2012.7.30)	(74) 代理人	100083910 弁理士 山本 正緒
		(74) 代理人	100136825 弁理士 辻川 典範
		(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
		(72) 発明者	高森 雅人 東京都青梅市末広町1-6-1 住友金属 鉱山株式会社青梅事業所内

(54) 【発明の名称】 Bi-Sb系Pbフリーはんだ合金

(57) 【要約】

【課題】 265 を超える融点を持ち、実質的に270 程度のリフロー温度に耐え、優れた加工性を有する Bi-Sb系Pbフリーはんだ合金を提供する。

【解決手段】 Biを主成分とし、Sbを0.1質量%以上9.0質量%以下含有すると共に、Ag、Al、Zn、Sn、Cuの少なくとも1種を含有する Bi-Sb系Pbフリーはんだ合金である。Agを含有する場合その含有量は0.01質量%以上4.00質量%以下であり、以下同じく、Alの含有量は0.01質量%以上1.50質量%以下、Znの含有量は0.1質量%以上5.0質量%以下、Snの含有量は0.01質量%以上3.50質量%以下、Cuの含有量は0.01%以上2.00質量%以下である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

B i を主成分とし、S b を 0.1 質量%以上 9.0 質量%以下含有すると共に、A g、A l、Z n、S n、C u の少なくとも 1 種を含有する B i - S b 系 P b フリーはんだ合金であって、A g を含有する場合その含有量が 0.01 質量%以上 4.00 質量%以下、A l を含有する場合その含有量が 0.01 質量%以上 1.50 質量%以下、Z n を含有する場合その含有量が 0.1 質量%以上 5.0 質量%以下、S n を含有する場合その含有量が 0.01 質量%以上 3.50 質量%以下、C u を含有する場合その含有量が 0.01 質量%以上 2.00 質量%以下であることを特徴とする B i - S b 系 P b フリーはんだ合金。

【請求項2】

P を 0.500 質量%以下含有することを特徴とする、請求項1に記載の B i - S b 系 P b フリーはんだ合金。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高温用の P b フリーはんだ合金に関し、特に融点が高い B i - S b 系の P b フリーはんだ合金に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、環境に有害な化学物質に対する規制が益々厳しくなっており、この規制は半導体素子等を基板に接合する目的で使用されるはんだ材料に対しても例外ではない。はんだ材料には古くから P b が主成分として使われ続けてきたが、P b は既に R o h s 指令等で規制対象物質になっている。このため、P b を含まないはんだ、いわゆる P b フリーはんだの開発が盛んに行われている。

【0003】

半導体素子を基板に接合する際に使用するはんだは、その使用限界温度によって高温用（約 260 ~ 400 ）と中低温用（約 140 ~ 230 ）に大別され、そのうち中低温用はんだ材料に関しては S n を主成分とする P b フリーはんだが実用化されている。例えば、特許文献1には、S n を主成分とし、A g を 1.0 ~ 4.0 質量%、C u を 2.0 質量%以下、N i を 0.5 質量%以下、P を 0.2 質量%以下含有する P b フリーはんだ合金組成が記載されている。また、特許文献2には A g を 0.5 ~ 3.5 質量%、C u を 0.5 ~ 2.0 質量%含有し、残部が S n からなる合金組成の P b フリーはんだが記載されている。

【0004】

一方、高温用の P b フリーはんだ材料に関しても、さまざまな研究開発が行われており、例えば、特許文献3には、B i を 30 ~ 80 質量%含み、熔融温度が 350 ~ 500 の B i / A g ろう材が提案されている。また、特許文献4には、Z n を 0.4 質量%以上 13.5 質量%以下含有し、C u を 0.05 質量%以上 2.0 質量%以下含有し、P は 0.500 質量%を超えて含有しておらず、残部が不可避不純物を除いて B i からなることを特徴とする P b フリーはんだ合金が記載されている。

【0005】

更に、特許文献5には、孔を備える構造体と、孔の内壁に形成された内面電極と、孔に挿入されたリード線と、孔に充填されて内面電極とリード線とを固着させた鉛を含有しない半田とからなり、該半田は凝固時において体積収縮しない合金からなることを特徴とすることにより、内面電極と構造体の孔内壁との界面や構造体の内部にクラックが生ぜず、十分な内面電極強度を備え、且つ鉛を含まないため環境に優しい半田付け構造、並びに貫通型セラミックコンデンサについて記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

10

20

30

40

50

【特許文献1】特開1999-077366号

【特許文献2】特開平8-215880号

【特許文献3】特開2002-160089号

【特許文献4】特許第4807465号

【特許文献5】特開2007-181880号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

高温用のPbフリーはんだ材料に関しては、上記したように種々の機関で多くの研究開発が行われているものの、改良すべき点は依然残されている。即ち、一般的にプリント基板には熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂などの比較的耐熱温度の低い材料が多用されているため、半導体素子を直接搭載する場合には作業温度を400未満、望ましくは370以下にする必要がある。しかしながら、例えば特許文献3に記載されたBi/Ag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、接合されるプリント基板の耐熱温度を超えてしまうことになる。

10

【0008】

また、Biが主成分のはんだ合金では、はんだ合金との接合性を高めるため半導体素子搭載部にNiめっきが形成されている基板に半導体素子を接合する場合に、BiとNiの反応により接合特性が低下し、またBiの凝固時の膨張に起因する残留応力により接合特性が低下するという、Bi系はんだ合金に特有の問題がある。具体的には、Ni層がはんだ合金に含まれるBiと急激に反応してNiとBiの脆い合金を生成すると共に、Ni層に破壊や剥離が生じてBi中にNiが拡散するため、接合強度が著しく低下してしまう。Ni層上にAgやAuなどの層を設けることもあるが、この場合のAgやAuはNi層の酸化防止やはんだの濡れ性向上を目的としているため薄く、直ちにはんだ合金中に拡散してしまい、Ni拡散を抑制する効果はほとんどない。

20

【0009】

上記したBi系はんだ合金に特有の問題を解決する手段として、上記特許文献4には、ZnがBiよりも優先的にNi層と反応し合金化することを利用して、BiとNiとの反応やBi中へのNiの拡散を抑えることが記載されている。このBi-Zn系はんだ合金は実用に耐え得るものであるが、改良の余地も残されていると考えられる。例えば、Bi-Zn系はんだ合金では固相線温度が254.5であり、耐え得るリフロー温度は理論上では254、実質的にはリフロー温度よりもはんだ部の温度が低くなる場合が多いため255~265程度と推測される。

30

【0010】

しかし、半導体素子の接合条件はさまざまであり、場合によっては270程度を超えるリフロー温度に耐えること、即ち、Bi-Zn系はんだ合金が耐え得る温度よりも高いリフロー温度に耐えることが可能なはんだ材料へのニーズがある。また、基板のNi層が薄い若しくは接合時の加熱時間が短いなど比較的NiとBiの反応が進み難い場合や、半導体装置としての使用環境が緩い場合には、ある程度NiとBiの反応が進んでも実用に耐え得る信頼性を得ることができると考えられる。

40

【0011】

このように、融点がBi-Zn系はんだ合金で耐え得る温度よりも高いリフロー温度、例えば265を超えるリフロー温度に耐え且つNiとBiの反応を完全に抑制する必要がないようなはんだ材料のニーズがあるが、このような特性を満たす材料としてBi-Sb系はんだ合金が挙げられる。しかしながら、Bi-Sb系はんだ合金は、SbがBiと似たような性質を示すことから、Sbの添加によってBiの特性を著しく改善するには不十分である。

【0012】

特に問題になるのは、Bi-Sb系はんだ合金の加工性である。SbはBiと同様に非常に脆いため、Bi-Sb合金としても伸び率は1%以下である。このように小さな伸び

50

率では、はんだとして実際に使用される形状、例えばワイヤ形状に量産加工することは困難である。上記特許文献5には、このBi-Sb系はんだ合金も記載され、該合金の特徴として、Biの凝固時の膨張する性質を活かし、BiをSbと合金化することによりBi-Sb合金が凝固時に収縮しないようにして、内面電極と構造体の孔内壁との界面や構造体の内部にクラックが生ぜず、十分な内面電極強度を備えることができる点が述べられている。

【0013】

しかしながら、本発明者らの実験によれば、Bi-Sb系合金の伸び率は、Sb含有量が0.01質量、0.3質量%、1.2質量%、3.1質量%、4.7質量%及び6.5質量%の各Bi-Sb合金において、最大でも2.1%であり、ほとんどの合金は1%以下であった。従って、上記特許文献5に記載されたBi-Sb系はんだ合金では、凝固収縮を改善できても、量産できるような伸び率と優れた加工性は得られず、更には高い信頼性を得ることも難しいと考えられる。

10

【0014】

以上述べたように、Pbを含まない高温用のBi系はんだ合金を用いて半導体素子と基板を接合する場合に、例えばBi-Zn系はんだ合金よりも固相線温度が1でも高く、基板上のNiとはんだ合金のBiとの反応がNi層の厚みなど所定の条件下で許容できる程度であって、ワイヤ形状等に加工することが可能なはんだ材料が求められている。

【0015】

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、PbフリーのBi系はんだ合金において、265を超える液相線温度を持ち、実質的に270程度のリフロー温度に耐えることができ、NiとBiの反応やBi中へのNiの拡散を許容できる程度に抑えることができ、且つ優れた加工性を有するBi-Sb系Pbフリーはんだ合金を提供することを目的としている。

20

【課題を解決するための手段】

【0016】

上記目的を達成するため、本発明が提供するBi-Sb系Pbフリーはんだ合金は、Biを主成分とし、Sbを0.1質量%以上9.0質量%以下含有すると共に、Ag、Al、Zn、Sn、Cuの少なくとも1種を含有するBi-Sb系Pbフリーはんだ合金であって、Agを含有する場合その含有量が0.01質量%以上4.00質量%以下、Alを含有する場合その含有量が0.01質量%以上1.50質量%以下、Znを含有する場合その含有量が0.1質量%以上5.0質量%以下、Snを含有する場合その含有量が0.01質量%以上3.50質量%以下、Cuを含有する場合その含有量が0.01%以上2.00質量%以下であることを特徴とする。

30

【0017】

また、上記本発明によるBi-Sb系Pbフリーはんだ合金は、主成分のBi及び必須成分のSb、並びにAg、Al、Zn、Sn、Cuの少なくとも1種に加え、任意の成分としてPを0.500質量%以下含有することができる。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、高温用のBi系はんだ合金として、265を超える液相線温度を持ち、実質的に270程度のリフロー温度に耐え、実用的に問題のない信頼性を有すると共に、加工性に優れたBi-Sb系Pbフリーはんだ合金を提供することができる。また、本発明のBi-Sb系Pbフリーはんだ合金は、基板表面に形成されたNi層とはんだ合金中のBiとの反応やBi中へのNi拡散を抑制し、その反応や拡散がある程度進行したとしても、実用上問題が生じない接合性を確保することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】Ni層を有するCu基板上に接合されたはんだ合金について、Niの拡散状態をEPNAライン分析により測定する方法の説明図である。

50

【発明を実施するための形態】

【0020】

本発明のBi-Sb系Pbフリーはんだ合金は、Biを主成分とし、Sbを必須成分として含有すると共に、Ag、Al、Zn、Sn、Cuの少なくとも1種を含有し、これらの元素の含有量はAgが0.01質量%以上4.00質量%以下、Alが0.01質量%以上1.50質量%以下、Znが0.1質量%以上5.0質量%以下、Snが0.01質量%以上3.50質量%以下、及びCuが0.01%以上2.00質量%以下である。また、本発明のBi-Sb系Pbフリーはんだ合金は、必要に応じて、更にPを0.500質量%まで含有することができる。

【0021】

上記のように本発明のBi-Sb系Pbフリーはんだ合金は、Biを主成分とし、Sbを必須成分として含有することにより、液相線温度と固相線温度を270以上高めることができる。そして、Ag、Al、Zn、Sn、Cuの中から1種以上を選択して含有させることによって、加工性や応力緩和性など各種の特性を調整することができる。以下に、本発明のBi-Sb系Pbフリーはんだ合金に係する各元素について詳しく説明する。

【0022】

<Bi>

Biは本発明による高温用Pbフリーはんだ合金の主成分、即ち第1の元素をなしている。Biは5B族元素(N、P、As、Sb、Bi)に属し、その結晶構造は対称性の低い三方晶(菱面体晶)で非常に脆い金属であって、引張試験などを行うとその破面は脆性破面であることが容易に見て取れる。即ち、純Biは延性的な性質に乏しく、実験結果ではBiの伸び率は1.0%未満であった。

【0023】

また、Biは凝固時に膨張する特殊な金属であり、この凝固時の収縮率(-が膨張、+が収縮を意味する)は-3.2%~-3.4%である。この膨張により、はんだに残留応力が発生し、接合強度や信頼性を低下させる。また、BiはNiと容易に反応して脆い合金を生成し、接合性等を低下させるという問題を有している。

【0024】

反面、Biは融点が271であり、高温用はんだの使用条件である約260のリフロー温度を超えている。この利点を活かすために、次に述べるSbを含有させることによって、本発明によるBi-Sb系Pbフリーはんだ合金における基本の合金系となる。

【0025】

<Sb>

Sbは本発明による高温用Pbフリーはんだ合金の必須成分である第2の元素であり、Biの271という融点を更に上げる目的で含有させる。SbはBiと同じ5B族元素に属し、その結晶構造はBiと同じ三方晶である。このようにBiとSbは似通った元素であるため全率固溶する。そして、Sbの融点は631であり、Biより高いことから、BiにSbを含有させていくと単調増加で液相線温度と固相線温度が上がっていく。従って、Bi系はんだ合金の融点をBiの融点より高い領域で調整するために、Sbは最も適した金属である。更に、SbはNiの拡散を抑制する効果も有し、基板表面に形成されたNi層がはんだ接合時に極端に薄くなることを妨げる。

【0026】

本発明のはんだ合金におけるSbの含有量は、0.1質量%以上9.0質量%以下である。Sbの含有量が0.1質量%未満では、含有量が少なすぎるため、Biの融点を上げる効果を実質的に得ることができない。一方、Sbの含有量が9.0質量%を超えると、液相線温度と固相線温度の差が50以上となってしまい、はんだの溶け分かれ現象が発生する。はんだの溶け分かれ現象を極力抑え、更に良好な接合を実現するためには、Sb含有量を5.0質量%以下とすることが特に好ましい。

【0027】

このように、S bを添加含有させる効果は大きいのであるが、S bはB iと性質が似ているため、S bにB iの脆さを改善する効果を期待することはできない。そこで本発明の高温用P bフリーはんだ合金には、以下に述べる第3元素群(A g、A l、Z n、S n、C u)の中から選ばれた少なくとも1種の元素を含有させることが必須となるのである。

【0028】

< A g >

A gは上記第3元素群の元素の1つであり、B iと共晶合金を作るため、加工性や応力緩和性の向上させる目的で含有させる金属として非常に好ましい。ただし、A gはS bと金属間化合物を作るため、S bとA gの含有量が多すぎると、B i - S b系はんだ合金の脆さを改善する効果を得ることはできない。更に、B i - A gの共晶温度が262.5

10

【0029】

本発明のはんだ合金におけるA gの含有量は、0.01質量%以上4.00質量%以下である。A gの含有量が0.01質量%未満では、含有量が少なすぎるため、上記したA gを添加含有させる効果が実質的に現われない。一方、A gの含有量が4.00質量%を超えると、脆いS b - A g金属間化合物が多量に生成し、良好な接合性や信頼性が得られなかったり、融点が低めになったりするため好ましくない。

【0030】

< A l >

A lは上記第3元素群の元素の1つであり、柔らかい金属であって、B iにほとんど固溶せず、しかもB i - A l合金を形成して僅かな含有量で融点を急激に上昇させる。これらの効果を総合して判断すると、A lは少量含有させることが好ましい元素である。即ち、A lを少量含有させることにより、加工性が向上し、更に融点を上昇させることができる。加えて、後に述べるZ nが添加含有されると、Z n - A lの共晶合金を生成して更に加工性を向上させることができる。

20

【0031】

本発明のはんだ合金におけるA lの含有量は、0.01質量%以上1.50質量%以下である。この範囲であれば、望まれる融点、加工性や応力緩和性等が得られる。A l含有量が0.01質量%未満では、上記したA lを添加含有させる効果が実質的に現われない。一方、A lの含有量が1.50質量%を超えると、A lリッチ相の粒径が粗大化して脆化したり、液相線温度が高くなり過ぎたりするため好ましくない。

30

【0032】

< Z n >

Z nは上記第3元素群の元素の1つであり、A gと同じようにB iと共晶合金を作るため、加工性や応力緩和性を向上させる目的でB i - S b合金に含有させる金属として好ましい。ただし、Z nはS bと融点の高い金属間化合物($Z n_3 S b_2$)を生成するため、その含有量には配慮する必要がある。 $Z n_3 S b_2$ は融点が高いために、半導体素子と基板を接合する際に接合界面に生成し易い。つまり、温度が低い又は冷却時に一番早く冷える接合界面に、 $Z n_3 S b_2$ は生成し易いのである。そして、この $Z n_3 S b_2$ は一般的な金属間化合物と同様に脆く、応力緩和性に乏しいため、接合界面にクラックが入り易くなってしまふ。

40

【0033】

本発明のはんだ合金におけるZ nの含有量は、0.01質量%以上5.00質量%以下である。Z n含有量を上記範囲内とする理由は、5.00質量%を超えると、S b含有量にもよるが、上記した脆い金属間化合物 $Z n_3 S b_2$ が接合界面に多量に生成してしまうからである。また、Z n含有量が0.01質量%未満では、含有量が少な過ぎるため添加含有される効果が現われない。

【0034】

< S n >

50

S nは上記第3元素群の元素の1つであり、B iと共晶合金を作るため、加工性や応力緩和性を向上させる目的で含有させることが好ましいが、低融点相を生成させてしまうため多量に含有させることができない。ただし、他の添加元素との組み合わせによっては、3質量%以上含有させることができる。例えば、B i - S n合金では固相線温度が139であるが、A g - S n合金では固相線温度は700を超える。このような元素の組み合わせと含有量、そして実際の接合条件や使用環境によっては、S nを3質量%以上含有させることができる。

【0035】

本発明のはんだ合金におけるS nの含有量は、0.01質量%以上3.50質量%以下である。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添加含有される効果が現れない。逆に、含有量が3.50質量%を超えると、他の元素が含有されたとしても、高温といわれるリフロー温度に耐えることは実質的に困難である。

10

【0036】

< C u >

C uは上記第3元素群の元素の1つであり、A lと似通った効果を発揮する。即ち、C uは柔らかい金属であり、B iにほとんど固溶せず、加えてB i - C u合金においてA lの僅かな含有で融点を急激に上昇させる。これらの性質を有することから、少量のC uを添加含有させることで、加工性や応力緩和性の向上並びに融点上昇という効果を期待することができる。

【0037】

本発明のはんだ合金におけるC uの含有量は、0.01質量%以上2.00質量%以下である。この範囲の含有量であれば、C uやC u化合物の偏析もなく、所望の加工性や応力緩和性等を得ることができる。

20

【0038】

< P >

Pは必要に応じて含有してよい元素であり、Pの含有によって本発明のはんだ合金の濡れ性及び接合性を更に向上させることができる。Pの添加により濡れ性向上の効果が大きくなる理由は、Pは非常に還元性が強く、自ら酸化することによってはんだ合金表面の酸化を抑制することによる。

【0039】

更にPの添加は、接合時にポイドの発生を低減させる効果がある。即ち、上述したようにPは自らが酸化しやすいため、接合時にはんだの主成分であるB i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、濡れ性を確保することができるため、良好な接合が可能となり、ポイドが生成し難くなる。

30

【0040】

Pは非常に還元性が強いいため微量の添加でも濡れ性向上の効果を発揮するが、ある量以上添加しても濡れ性向上の効果は飽和して変わらず、逆に過剰な添加ではPの酸化物がはんだ表面に生成されたり、Pが脆弱な相を作って脆化したりする恐れがある。従って、Pの添加は微量の添加であることが好ましい。

【0041】

具体的には、本発明のはんだ合金におけるPの含有量は0.500質量%を上限とする。Pが上限値の0.500質量%を超えると、Pの酸化物がはんだ表面を覆い、逆に濡れ性を落とすことになる。更に、PはB iへの固溶量が非常に少ないため、含有量が多いと脆いP酸化物が偏析するなどして信頼性を低下させる。特にワイヤ形状に加工する場合には、断線の原因になりやすい。

40

【0042】

本発明による高温用のB i - S b系P bフリーはんだ合金は、半導体素子と基板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条件下で使用される場合であっても、実用上問題のない耐久性や信頼性を有する半導体素子接合体を提供することができる。しかも、基板の接合面にN i層がない場合は勿論、N i層が薄い場合やN

50

i 層上に A g 層を有する場合など、所定の条件下では N i と B i の反応や B i 中への N i の拡散を許容できる程度に抑えることができる。よって、この半導体素子接合体は、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、太陽電池などで使用される装置等に搭載することができる。

【実施例】

【0043】

原料として、それぞれ純度 99.9 質量%以上の B i、S b、A g、A l、Z n、S n、C u、及び純度 99.95 質量%以上の 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、粉碎等を行い、3 mm 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、高周波溶解炉用グラファイト製るつぼに投入した。

10

【0044】

原料の入ったるつぼを高周波溶解炉に入れ、酸化を抑制するために窒素ガスを原料 1 k g 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。特に P を添加した場合は P が酸化し易いため、窒素ガスの流量を原料 1 k g 当たり 1.2 リットル/分以上とした。原料の金属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、速やかにるつぼを取り出して、るつぼ内の溶湯をはんだ母合金の鑄型に流し込んだ。鑄型には、はんだ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。

20

【0045】

このようにして、各原料の混合比率を変えることにより試料 1 ~ 2 2 の各はんだ母合金を作製した。これら試料 1 ~ 2 2 の各はんだ母合金について、組成を I C P 発光分光分析器 (S H I M A Z U、S - 8 1 0 0) を用いて分析すると共に、液相線温度を示差走査熱量測定装置 (D S C) を用いて測定した。得られた分析結果並びに測定結果を下記表 1 に示す。

【0046】

【表 1】

試料	はんだ組成 (質量%)								液相線 温度
	Bi	Sb	Ag	Al	Zn	Sn	Cu	P	
1	残部	0.12	—	0.50	—	—	—	—	274°C
2	残部	4.6	—	0.52	—	—	—	—	291°C
3	残部	8.8	—	0.51	—	—	—	—	342°C
4	残部	2	0.03	—	—	—	—	—	288°C
5	残部	2	3.9	—	—	—	—	—	296°C
6	残部	2	—	0.03	—	—	—	—	292°C
7	残部	2	—	1.4	—	—	—	—	363°C
8	残部	2	—	—	0.20	—	—	—	287°C
9	残部	2	—	—	4.9	—	—	—	283°C
10	残部	2	—	—	—	0.02	—	—	282°C
11	残部	2	—	—	—	4.7	—	—	285°C
12	残部	2	—	—	—	—	0.02	—	291°C
13	残部	2	—	—	—	—	1.9	—	387°C
14	残部	2	—	0.51	—	—	—	0.492	295°C
15*	残部	12.5	—	0.50	—	—	—	—	354°C
16*	残部	2	7.4	—	—	—	—	—	347°C
17*	残部	2	—	1.7	—	—	—	—	382°C
18*	残部	2	—	—	15.4	—	—	—	396°C
19*	残部	2	—	—	—	5.8	—	—	278°C
20*	残部	2	—	—	—	—	2.3	—	472°C
21*	残部	2	—	0.51	—	—	—	1.045	293°C
22*	残部	2	—	—	—	—	—	—	290°C

(注) 表中の * を付した試料は比較例である。

【0047】

次に、上記表 1 に示す試料 1 ~ 22 の各はんだ母合金に対して、下記に示すワイヤ加工性の評価、濡れ性（接合性）の評価、EPMALIN 分析（Ni 拡散防止効果の評価）、及びヒートサイクル試験（信頼性の評価）を行った。尚、はんだの濡れ性等の評価は、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ワイヤに成形して評価した。

【0048】

<ワイヤ加工性の評価>

上記表 1 に示す試料 1 ~ 22 の各はんだ母合金を各々押出機にセットし、外径 0.75 mm のワイヤに加工した。具体的には、予め押出機をはんだ組成に適した温度に加熱しておき、各はんだ母合金をセットした。押出機出口から押し出されるワイヤ状のはんだは、まだ熱く酸化が進行し易いため、押出機出口は密閉構造とし、その内部に不活性ガスを流した。

【0049】

押出機は油圧で圧力を上げていき、はんだ母合金をワイヤ形状に押し出していった。ワイヤの押出速度はワイヤが切れたり変形したりしないように予め調整した速度とし、同時に自動巻取機を用いて同じ速度で巻き取るようにした。

【0050】

このようにして試料 1 ~ 22 の各はんだ母合金をワイヤ状に加工すると共に、得られたワイヤ形状のはんだを自動巻取機で 50 m を巻き取ったとき、1 度も断線しなかった場合を「○」、1 ~ 3 回断線した場合を「△」、4 回以上断線した場合を「×」として評価し

10

20

30

40

50

た。得られた結果を下記表 2 に示す。

【 0 0 5 1 】

< 濡れ性 (接合性) の評価 >

濡れ性 (接合性) 評価は、上記ワイヤ加工性の評価によって得られた試料 1 ~ 2 2 のワイヤ状の各はんだ合金を用いて行った。まず、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 1 2 リットル / 分の流量で流した。その後、ヒーター設定温度を 3 1 0 にして加熱した。

【 0 0 5 2 】

ヒーター温度が 3 1 0 で安定した後、基板表面上に Ni メッキ層 (層厚 : 4 . 0 μ m) 及びその上に Ag 蒸着層 (層厚 : 0 . 1 5 μ m) が形成された Cu 基板 (板厚 : 約 0 . 7 0 m m) をヒーター部にセッティングし、1 0 間秒加熱した。次に、はんだ合金を上記 Cu 基板の上に載せ、1 0 秒間加熱した。加熱が完了した後、Cu 基板をヒーター部から取り上げて、その横の窒素雰囲気が保たれている場所に一旦移して冷却した。十分に冷却した後、大気中に取り出して Cu 基板とはんだの接合部分を確認した。

10

【 0 0 5 3 】

上記濡れ性 (接合性) の評価については、Cu 基板とはんだの接合部分を確認し、Cu 基板とはんだが接合できなかった場合を「 x 」、接合できたが濡れ広がりが悪かった場合 (はんだが Cu 基板上に盛り上がった状態) を「 」 、接合でき良好に濡れ広がった場合 (はんだが Cu 基板に薄く広がった場合) を「 」 と評価した。得られた結果を下記表 2

20

【 0 0 5 4 】

< E P M A ライン分析 (Ni 拡散防止効果の評価) >

Cu 基板上に設けた Ni 層がはんだ合金中の Bi と反応して薄くなったり、Ni が Bi 中に拡散したりする問題が生じているか否かを確認するために、E P M A によるライン分析を行った。尚、この分析は、上記濡れ性の評価で得られた Cu 基板のうち、はんだ合金が接合された Cu 基板 (即ち、濡れ性の評価が 及び の試料) を用いて行った。

【 0 0 5 5 】

まず、上記濡れ性評価ではんだ合金が接合された Cu 基板を樹脂に埋め込み、研磨機を用いて粗い研磨紙から順に細かいものを用いて研磨し、最後にバフ研磨を行った。その後、E P M A (装置名 : S H I M A D Z U E P M A - 1 6 0 0) を用いてライン分析を行い、Ni の拡散状態等を調べた。測定方法は、はんだ合金が接合された Cu 基板の断面を横から見たとき、Cu 基板と Ni 層との接合面を原点 0 として、はんだ合金側を X 軸のプラス方向とした (図 1 参照) 。測定においては、任意に 5 箇所を測定して最も平均的なものを採用した。

30

【 0 0 5 6 】

上記 E P M A ライン分析による Ni 拡散防止効果の評価については、Ni が Bi と反応して Ni 層厚が 3 0 % 以上減少しているか、若しくは Ni が層状ではんだ中に拡散している場合を「 x 」、Ni 層の厚みが初期状態とほとんど変わらず、Ni がはんだ中に拡散していない場合を「 」 と評価した。得られた結果を下記表 2 に示す。

40

【 0 0 5 7 】

< 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。尚、この試験は、上記濡れ性評価と同様にして得られた Cu 基板のうち、はんだ合金が接合された Cu 基板 (即ち、濡れ性の評価が 及び の試料) を用いて行った。

【 0 0 5 8 】

まず、はんだ合金が接合された Cu 基板に対して、- 4 0 の冷却と + 1 2 5 の加熱を 1 サイクルとし、これを所定のサイクル数 (3 0 0 回及び 5 0 0 回) だけ繰り返した。その後、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、S E M (装置名 : H I T A C H I S - 4 8 0 0) により接合面の観察を行った。

50

【 0 0 5 9 】

上記ヒートサイクル試験による信頼性の評価は、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「○」と評価した。得られた結果を下記表 2 に示す。

【 0 0 6 0 】

【表 2】

試料	加工性	濡れ性	Ni 拡散評価	ヒートサイクル試験	
				300 回	500 回
1	○	○	○	○	○
2	○	○	○	○	○
3	○	○	○	○	○
4	○	○	○	○	○
5	○	○	○	○	○
6	○	○	○	○	○
7	○	○	○	○	○
8	○	○	○	○	○
9	○	○	○	○	○
10	○	○	○	○	○
11	○	○	○	○	○
12	○	○	○	○	○
13	○	○	○	○	○
14	○	○	○	○	○
15*	△	△	○	×	—
16*	○	△	×	×	—
17*	○	△	○	×	—
18*	×	×	—	—	—
19*	△	○	×	×	—
20*	△	△	×	×	—
21*	×	△	×	×	—
22*	×	△	×	×	—

(注) 表中の * を付した試料は比較例である。

【 0 0 6 1 】

上記表 2 から分かるように、本発明の実施例である試料 1 ~ 14 の各はんだ合金は、各評価項目において良好な特性を示している。即ち、ワイヤに加工しても切れることなく自動巻取ができ、良好な加工性を示した。また、濡れ性は非常に良好であり、特に P を添加した試料 14 は非常に濡れ広がり方が早く、はんだ合金が Cu 基板に接した瞬間に薄く濡れ広がった。しかも、はんだ合金中の Bi と基板表面に形成された Ni 層の反応や、Bi 中への Ni 拡散についてもほぼ防止することができ、実用上問題が生じない接合性を確保することができた。更に、信頼性に関するヒートサイクル試験及び大気中耐熱試験においても良好な結果が得られており、ヒートサイクル試験では 500 サイクル経過後も不良は現われなかった。

【 0 0 6 2 】

一方、本発明の要件を満たしていない比較例の試料 15 ~ 22 の各はんだ合金は、少なくとも上記いずれかの特性において好ましくない結果となった。即ち、母合金をワイヤに加工した際に少なくとも 1 回以上は断線し、濡れ性も試料 19 を除いて悪いものが多く、ヒートサイクル試験では 300 回までに比較例の全ての試料で不良が発生した。

【 図 1 】

