(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5584909号
(P5584909)

(45)発行日　平成26年9月10日(2014.9.10)　(24)登録日　平成26年8月1日(2014.8.1)

(51)Int.Cl.		F I		
B23K 35/26	(2006.01)	B23K	35/26	310A
B23K 35/30	(2006.01)	B23K	35/30	310C
B23K 35/22	(2006.01)	B23K	35/22	310A
C22C 13/00	(2006.01)	C22C	13/00	
C22C 9/02	(2006.01)	C22C	9/02	

請求項の数 6　(全 15 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2009-266365 (P2009-266365)
(22)出願日　平成21年11月24日 (2009.11.24)
(65)公開番号　特開2010-149185 (P2010-149185A)
(43)公開日　平成22年7月8日 (2010.7.8)
審査請求日　平成24年11月20日 (2012.11.20)
(31)優先権主張番号　特願2008-304436 (P2008-304436)
(32)優先日　平成20年11月28日 (2008.11.28)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000143215
株式会社弘輝
東京都足立区千住旭町３２番１
(74)代理人　100074332
弁理士　藤本　昇
(74)代理人　100114432
弁理士　中谷　寛昭
(72)発明者　田中　軌人
静岡県富士市鮫島２番地の１　旭化成イーマテリアルズ株式会社内
(72)発明者　齊藤　貴範
静岡県富士市鮫島２番地の１　旭化成イーマテリアルズ株式会社内

審査官　塩▲崎▼　義晃

最終頁に続く

(54)【発明の名称】接続構造体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

鉛フリーはんだである導電領域中に成分としてＣｕを含む粒子を有する接続構造体であって、

Ｃｕ－Ｓｎ－Ｉｎを含む合金相が少なくとも該Ｃｕを含む粒子の界面に存在し、該Ｃｕを含む粒子の平均粒径が、２～２８μｍであり、且つ、粒度分布のピーク位置が、５～２５μｍであることを特徴とする接続構造体。

【請求項２】

前記導電領域は、Ｃｕ合金粒子１００質量部、及びＳｎ粒子又はＳｎ合金粒子３０～５０質量部からなる金属フィラーであって、該Ｃｕ合金粒子が、Ｃｕ及びＩｎ、並びにＡｇ、Ｓｎ、及びＢｉからなる群から選ばれる一種以上の金属を含み、かつ、該Ｃｕ合金粒子の平均粒径が、１０～３０μｍである金属フィラーの溶融接合により形成された請求項１に記載の接続構造体。

【請求項３】

前記Ｃｕ合金粒子は、Ａｇ５～１５質量％、Ｂｉ２～８質量％、Ｃｕ４９～８１質量％、Ｉｎ２～８質量％、及びＳｎ１０～２０質量％を含む、請求項２に記載の接続構造体。

【請求項４】

前記Ｃｕ合金粒子が、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）で発熱ピークとして観測される準安定合金相を２３０～３００℃に少なくとも１つと、吸熱ピークとして観測される融点を４８０～５３０℃に少なくとも１つ有する、請求項２又は３に記載の接続構造体。

【請求項５】
前記Ｃｕ合金粒子が、Ｃｕ－Ｓｎ合金相又はＣｕ－Ｉｎ合金相の結晶粒を含み、これらの合金相の界面にＡｇ又はＢｉが存在する、請求項２～４のいずれか一項に記載の接続構造体。
【請求項６】
前記導電領域は、前記金属フィラー及びフラックス成分を含有するはんだペーストをリフロー熱処理して得られる請求項２乃至５のいずれか一項に記載の接続構造体。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、電子機器の接続に用いられる接続構造体に関する。
【背景技術】
【０００２】
携帯電話に代表される電子機器の小型化、軽量化、高機能化の流れは目覚しく、これに追従して、高密度実装技術も急速な進歩を続けている。
部品を基板中に内蔵したり、複数のＬＳＩを1パッケージ化したり、限られた容積を有効利用するため、多様な実装技術が開発されている。一方、高密度化が進めば進むほど、基板内部やパッケージ内部に組み込まれた部品のはんだ接続部は、後工程で熱処理を受ける回数が多くなり、部品と封止樹脂の隙間で起こる、はんだ再溶融によるショート問題が顕在化してきている。
その為、基板内部やパッケージ内部に組み込まれた部品の接続において、後工程で複数回の熱処理を受けても、溶融しない鉛フリーはんだ材料の開発が望まれている。
【０００３】
本発明者等は、鉛フリーはんだのリフロー熱処理条件で溶融接合でき、接合後は、同じ熱処理条件では溶融しない鉛フリーはんだ材料を提案した（以下、特許文献１参照）。
鉛フリーはんだのリフロー熱処理条件とは、代表的なＳｎ－３．０Ａｇ－０．５Ｃｕ（融点２１７℃）で、はんだ接続する場合の一般的なリフロー熱処理条件であり、ピーク温度２４０～２６０℃の範囲のことである。
該はんだ材料の導電性フィラーは、Ｃｕ主成分の第１の金属粒子とリフロー熱処理において溶融する第２の金属粒子との混合体からなり、リフロー熱処理において、新たな安定合金相を形成することで、再度のリフロー熱処理においても、溶融しない特徴を有するものであった。
該はんだ材料では、リフロー熱処理において、第１の金属粒子と溶融した第２の金属粒子の熱拡散反応を促進させる観点から、接触面積を大きくする必要があり、平均粒径で６μｍ以下の微粒子が使用されている。
【０００４】
これに対し、平均粒径３０μｍのＣｕ粒子とＳｎ粒子の混合体を導電性フィラーとするはんだ材料が提案されている（以下、特許文献２参照）。
該はんだ材料は、熱処理により、Cu_6Sn_5を含むＣｕＳｎ化合物とＣｕ粒子を有する接続部により接続され、且つＣｕ粒子同士は、該ＣｕＳｎ化合物で連結されていることを特徴としている。
しかしながら、該はんだ材料において、Ｃｕ界面に形成されるCu_6Sn_5は、接続内部で粗大な晶出物として成長するため、接合強度等の機械的性質が劣化し易く、接続信頼性に問題があった。
また、Ｃｕ粒子は、酸化凝集し易く、吸湿するとより強固に凝集するので、保存安定性においても問題があった。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００５】
【特許文献１】国際公開第２００６／１０９５７３号パンフレット

【特許文献２】特許第３４１４３８８号
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
本発明は、上記問題を鑑みて成されたものであり、本発明が解決しようとする課題は、鉛フリーはんだのリフロー熱処理条件で溶融接合でき、接合後は、後工程で複数回の熱処理を受けても溶融しない接続信頼性の優れた鉛フリーはんだ接続構造体を提供することである。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討し、実験を重ねた結果、本発明を成すに至った。
［１］Ｃｕ合金粒子１００質量部、及びＳｎ粒子又はＳｎ合金粒子３０～５５０質量部からなる金属フィラーであって、該Ｃｕ合金粒子が、Ｃｕ及びＩｎ、並びにＡｇ、Ｓｎ、及びＢｉからなる群から選ばれる一種以上の金属を含み、かつ、該Ｃｕ合金粒子の平均粒径が、１０～３０μｍであることを特徴とする前記金属フィラー。
【０００８】
［２］前記Ｃｕ合金粒子は、Ａｇ５～１５質量％、Ｂｉ２～８質量％、Ｃｕ４９～８１質量％、Ｉｎ２～８質量％、及びＳｎ１０～２０質量％を含む、前記［１］に記載の金属フィラー。
【０００９】
［３］前記Ｃｕ合金粒子が、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）で発熱ピークとして観測される準安定合金相を２３０～３００℃に少なくとも１つと、吸熱ピークとして観測される融点を４８０～５３０℃に少なくとも１つ有する、前記［１］又は［２］に記載の金属フィラー。
【００１０】
［４］前記Ｃｕ合金粒子が、Ｃｕ－Ｓｎ合金相又はＣｕ－Ｉｎ合金相の結晶粒を含み、これらの合金相の界面にＡｇ又はＢｉが存在する、前記［１］～［３］のいずれかに記載の金属フィラー。
【００１１】
［５］前記［１］～［４］のいずれかに記載の金属フィラー、及びフラックス成分を含有するはんだペースト。
【００１２】
［６］前記［５］に記載のはんだペーストをリフロー熱処理して得られる接続構造体。
【００１３】
すなわち、本発明は、以下のとおりのものである：
［７］鉛フリーはんだである導電領域中に成分としてＣｕを含む粒子を有する接続構造体であって、Ｃｕ－Ｓｎ－Ｉｎを含む合金相が少なくとも該Ｃｕを含む粒子の界面に存在し、該Ｃｕを含む粒子の平均粒径が、２～２８μｍであり、且つ、粒度分布のピーク位置が、５～２５μｍであることを特徴とする接続構造体。
【発明の効果】
【００１４】
本発明の金属フィラー、及びそれを含むはんだペーストをリフロー熱処理して得られる接続構造体は、ボイドが少なく、後工程で複数回の鉛フリーはんだのリフロー熱処理を受けても、はんだ接続部が溶融しないので、接続信頼性に優れるという効果を有する。
【図面の簡単な説明】
【００１５】
【図１】実施例１で造粒分級したＣｕ合金粒子の示差走査熱量測定により得られたＤＳＣチャートである。

【図２】実施例１で造粒分級したＣｕ合金粒子の断面ＴＥＭ（透過型電子顕微鏡）像写真である。
【図３】実施例１で作製した接続部断面の反射電子像写真である。
【発明を実施するための形態】
【００１６】
本実施形態の金属フィラーは、Ｃｕ合金粒子１００質量部、及びＳｎ粒子又はＳｎ合金粒子３０～５５０質量部からなる金属フィラーであって、該Ｃｕ合金粒子が、Ｃｕ及びＩｎ、並びにＡｇ、Ｓｎ、及びＢｉからなる群から選ばれる一種以上の金属を含み、かつ、該Ｃｕ合金粒子の平均粒径が、１０～３０μｍであることを特徴とする。
【００１７】
金属フィラーの好適組成を例示すると、Ｓｎ粒子又はＳｎ合金粒子の混合比は、耐熱性の観点から、５５０質量部以下であり、一方、初期の接合状態が向上するという観点から、下限は、３０質量部以上である。
また、前記Ｃｕ合金粒子の成分比としては、Ｓｎ又はＳｎ合金粒子との熱拡散による合金化の観点から、Ｃｕ及びＩｎを含み、更にＡｇ、Ｓｎ、及びＢｉから成る群から選ばれる一種以上の金属を含む。前記Ｃｕ合金粒子は、具体的には、Ａｇ５～１５質量％、Ｂｉ２～８質量％、Ｃｕ４９～８１質量％、Ｉｎ２～８質量％、Ｓｎ１０～２０質量％を含むことが好ましい。
【００１８】
Ｃｕ合金粒子の粒子サイズは、平均粒径で１０～３０μｍの範囲である。平均粒径が１０μｍ以上であると、粒子の比表面積が小さくなるため、フラックスとの反応が少ないので、ペーストの寿命が長くなり、リフロー熱処理においては、フラックスによる還元（粒子酸化膜除去）で発生するガスも少なくなるので、接続内部にボイドが発生し難くなり、一方、ペースト特性の観点から上限は３０μｍ以下である。粒子サイズが大きくなると、粒子間の隙間が大きくなるので、粘着力が損なわれ易くなる。
【００１９】
Ｓｎ粒子又はＳｎ合金粒子の粒子サイズとしては、前記Ｃｕ合金粒子同様、フラックスとの反応性、ペースト特性の観点から、平均粒径で２～３０μｍの範囲が好ましく、更に好ましくは、５～３０μｍの範囲である。
【００２０】
Ｃｕ合金粒子、及びＳｎ粒子又はＳｎ合金粒子の粒度分布は、ペースト用途に応じて定めることができる。例えば、スクリーン印刷用途では、版抜け性を重視して、粒度分布はブロードにするのが好ましく、ディスペンス用途では、吐出流動性を重視して、粒度分布はシャープにするのが好ましい。
また、前記Ｃｕ合金粒子は、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）で発熱ピークとして観測される準安定合金相を２３０～３００℃に少なくとも１つと、吸熱ピークとして観測される融点を４８０～５３０℃に少なくとも１つ有していることが好ましい。示差走査熱量測定（ＤＳＣ）における発熱は、新たな合金相が形成される際に発生する潜熱の検出であり、合金粒子に準安定合金相が存在することを示す。
【００２１】
準安定合金相を有する合金粒子の製造法としては、急冷凝固法が好ましい。急冷凝固法による微粉末の製造法としては、水噴霧法、ガス噴霧法、遠心噴霧法等が挙げられ、粒子の酸素含有量を抑えることができる点から、ガス噴霧法、遠心噴霧法がより好ましい。
ガス噴霧法では、通常、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス等の不活性ガスを使用することができるが、ガス噴霧時の線速を高くし、冷却速度を速くするため、比重の軽いヘリウムガスを用いることが好ましい。冷却速度は、５００～５０００℃／秒の範囲であることが好ましい。遠心噴霧法では、回転ディスク上面に均一な溶融膜を形成する観点から、材質は、サイアロンであることが好ましく、ディスク回転速度は、６万～１２万ｒｐｍの範囲であることが好ましい。
【００２２】

また、前記Ｃｕ合金粒子は、Ｃｕ－Ｓｎ合金相、又はＣｕ－Ｉｎ合金相の結晶粒を含み、該合金相の界面にＡｇ又はＢｉが存在することが好ましい。内部にＣｕ－Ｓｎ合金相、Ｃｕ－Ｉｎ合金相等の反応性が高い準安定合金相を有することで、リフロー熱処理において、溶融したＳｎ粒子、若しくはＳｎ合金粒子との合金化を迅速に行うことができる。

【００２３】

本発明のはんだペーストは、金属フィラーとフラックス成分を含むことが好ましく、金属フィラーの含有率としては、ペースト特性の観点からはんだペースト１００質量％に対し、８４～９４質量％の範囲が好ましい。金属フィラーの含有率は、ペースト用途に応じて定めることができる。例えば、金属フィラーの含有率は、スクリーン印刷用途では、版抜け性を重視して、８７～９１質量％の範囲が好ましく、より好ましくは、８８～９０質量％の範囲であり、ディスペンス用途では、吐出流動性を重視して、８５～８９質量％の範囲が好ましく、より好ましくは、８６～８８質量％の範囲である。

【００２４】

前記フラックス成分は、変性ロジン、溶剤、活性剤、チクソ剤を含むことが好ましい。フラックスは、金属フィラーの表面処理に最適で、リフロー熱処理時に金属フィラーの酸化膜を除去し、金属の溶融、及び熱拡散による合金化を促進する。フラックスとしては、公知の材料を使用することができる。

【００２５】

前記はんだペーストにおいて、電子デバイス等の搭載部品電極と基板電極とを接続する場合、鉛フリーはんだのリフロー熱処理条件において、前記Ｓｎ粒子又はＳｎ合金粒子の融点以上の熱履歴が与えられると、該Ｓｎ粒子又はＳｎ合金粒子は溶融し、Ｃｕ合金粒子を介して搭載部品電極と基板電極とを接合する。これにより金属間の熱拡散反応が加速的に進み、該Ｓｎ粒子又はＳｎ合金粒子の融点よりも高融点の新たな安定合金相が形成され、Ｃｕ合金粒子を介して搭載部品電極と基板電極とを接続する接続構造体を形成する。

この新たな安定合金相の融点は、鉛フリーはんだのリフロー熱処理温度より高く、後工程で複数回の熱処理を受けても溶融しないので、はんだ再溶融によるショートを抑制することができる。

【００２６】

新たな安定合金相としては、接続信頼性の観点からＣｕ－Ｓｎ系が好ましく、より好ましくは、Ｃｕ－Ｓｎ－Ｎｉ系、Ｃｕ－Ｓｎ－Ｉｎ系である。

Ｃｕ－Ｓｎの２元系では、Cu_6Sn_5が、接続内部で粗大な晶出物として成長するため、接合強度等の機械的性質が劣化し易いという問題がある。しかしながら、合金相にＮｉ、Ｉｎ等が微量に存在すると、結晶粒を微細化するので、接続信頼性が改善される。合金相のＮｉ、Ｉｎ等の成分比は、安定した合金相を形成する観点から５質量％以下が好ましく、より好ましくは、３質量％以下である。また、接続信頼性の改善効果を発現するには、成分比０．０１％以上が好ましい。

【００２７】

また、はんだペーストによる接続方法としては、基板電極にペーストを塗布した後に搭載部品を載せてリフロー熱処理で接続する方法や、搭載部品電極又は基板電極にペーストを塗布、リフロー熱処理にてバンプ形成後、部品と基板を合せて、再度リフロー熱処理で接続する方法等が挙げられる。

【００２８】

また、本発明の接続構造体は、鉛フリーはんだである導電領域中に成分としてＣｕを含む粒子を有する接続構造体であって、Ｃｕ－Ｓｎ－Ｉｎを含む合金相が少なくとも該Ｃｕを含む粒子の界面に存在し、該Ｃｕを含む粒子の平均粒径が、２～２８μｍであり、且つ、粒度分布のピーク位置が、５～２５μｍであることを特徴とするものである。

【００２９】

鉛フリーはんだである導電領域とは導電性を有する領域であれば特に限定されない。例えば、鉛フリーはんだのリフロー熱処理において、金属フィラーの溶融接合により形成される金属部分である。

該Ｃｕを含む粒子とは、接続構造体の断面を出して、加速電圧１０ｋＶ、倍率２０００で、反射電子像を撮影した場合、最も濃く見える部分で、その粒径は、最長径と最短径の平均値であり、平均粒径は、３００個以上の粒子の粒径データの平均値で、粒度分布のピーク位置は、同データのピーク値である。

【実施例】

【００３０】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

［実施例１］

（１）Ｃｕ合金粒子の製造

Ｃｕ６．５ｋｇ（純度９９質量％以上）、Ｓｎ１．５ｋｇ（純度９９質量％以上）、Ａｇ１．０ｋｇ（純度９９質量％以上）、Ｂｉ０．５ｋｇ（純度９９質量％以上）、及びＩｎ０．５ｋｇ（純度９９質量％以上）を、黒鉛坩堝に入れ、９９体積％以上のヘリウム雰囲気で、高周波誘導加熱装置により１４００℃まで加熱、融解した。

次に、この溶融金属を坩堝の先端より、ヘリウムガス雰囲気の噴霧槽内に導入した後、坩堝先端付近に設けられたガスノズルから、ヘリウムガス（純度９９体積％以上、酸素濃度０．１体積％未満、圧力２．５ＭＰａ）を噴出してアトマイズを行い、Ｃｕ合金粒子を作製した。この時の冷却速度は、２６００℃／秒であった。

得られたＣｕ合金粒子を走査型電子顕微鏡（日立製作所：Ｓ－３４００Ｎ）で観察したところ球状であった。

【００３１】

このＣｕ合金粒子を気流式分級機（日清エンジニアリング：ＴＣ－１５Ｎ）用いて、２０μｍ設定で分級し、大粒子側を回収後、もう一度３０μｍ設定で分級し、小粒子側を回収した。回収した合金粒子をレーザー回折式粒子径分布測定装置（ＨＥＬＯＳ＆ＲＯＤＯＳ）で測定したところ平均粒径は、１５．１μｍであった。

次にＣｕ合金粒子を示差走査熱量計（島津製作所：ＤＳＣ－５０）で、窒素雰囲気下、昇温速度１０℃／分の条件で、４０～５８０℃の範囲において測定した。この結果得られたＤＳＣチャートを図１に示す。図１に示すように、５０２℃、５２１℃で吸熱ピークが検出され、複数の融点から、複数の合金相の存在を確認することができた。また、２５８℃、２８２℃では発熱ピークが検出され、準安定合金相の存在を確認した。

【００３２】

次に合金粒子を樹脂包埋後、ミクロトームで切断し、内部構造を観察した。この結果得られた断面ＴＥＭ（透過型電子顕微鏡）像を図２に示す。ＴＥＭ－ＥＤＸ（特性Ｘ線分析装置）により、合金構造を解析した結果、合金粒子は、Ｃｕ－Ｓｎ合金相、又はＣｕ－Ｉｎ合金相の結晶粒を含み、該合金相の界面にＡｇ又はＢｉが存在することを確認した。

【００３３】

（２）Ｓｎ粒子の製造

Ｓｎ１０．０ｋｇ（純度９９質量％以上）を黒鉛坩堝に入れ、９９体積％以上のヘリウム雰囲気で、高周波誘導加熱装置により１４００℃まで加熱、融解した。

次に、この溶融金属を坩堝の先端より、ヘリウムガス雰囲気の噴霧槽内に導入した後、坩堝先端付近に設けられたガスノズルから、ヘリウムガス（純度９９体積％以上、酸素濃度０．１体積％未満、圧力２．５ＭＰａ）を噴出してアトマイズを行い、Ｓｎ粒子を作製した。この時の冷却速度は、２６００℃／秒であった。

得られたＳｎ粒子を走査型電子顕微鏡（日立製作所：Ｓ－３４００Ｎ）で観察したところ球状であった。

【００３４】

このＳｎ粒子を気流式分級機（日清エンジニアリング：ＴＣ－１５Ｎ）用いて、５μｍ設定で分級し、大粒子側を回収後、もう一度４０μｍ設定で分級し、小粒子側を回収した。回収したＳｎ粒子をレーザー回折式粒子径分布測定装置（ＨＥＬＯＳ＆ＲＯＤＯＳ）で測定したところ平均粒径は、６．９μｍであった。

次にＳｎ粒子を示差走査熱量計（島津製作所：ＤＳＣ－５０）で、窒素雰囲気下、昇温

速度１０℃／分の条件で、４０～５８０℃の範囲において測定した。この結果、２４２℃で吸熱ピークを検出、融点２３２℃（融解開始温度：固相線温度）を有することを確認した。尚、特徴的な発熱ピークは、検出されなかった。

【００３５】

（３）はんだペーストの製造

前記Ｃｕ合金粒子とＳｎ粒子を重量比１００：８２で混合し、金属フィラーとした。次に金属フィラー８９．９質量％、ロジン系フラックス１０．１質量％を混合し、ソルダーソフナー（マルコム：ＳＰＳ－１）、脱泡混練機（松尾産業：ＳＮＢ－３５０）に順次かけてはんだペーストを作製した。このようにして得られたはんだペーストをスパイラル粘度計（マルコム：ＰＣＵ－２０５）で測定したところ、粘度１９４Ｐａ・ｓ、チクソ指数０．４６であった。

【００３６】

（４）接合強度の測定

次にはんだペーストをサイズ２５ｍｍ×２５ｍｍ、厚み０．２５ｍｍのＣｕ基板上に印刷塗布し、サイズ２ｍｍ×２ｍｍ、厚み０．５ｍｍのＣｕチップを搭載後、窒素雰囲気にて、ピーク温度２５０℃でリフロー熱処理してサンプルを作製した。熱処理装置は、リフローシミュレータ（マルコム：ＳＲＳ－１Ｃ）を使用した。温度プロファイルは、熱処理開始（常温）から１４０℃までを１．５℃／秒で昇温し、１４０℃から１７０℃までを１１０秒かけて徐々に昇温後、１７０℃から２５０℃までを２．０℃／秒で昇温し、ピーク温度２５０℃で１５秒間保持する条件を採用した。印刷パターン形成は、スクリーン印刷機（マイクロテック：ＭＴ－３２０ＴＶ）を用い、版は、メタル製で、スキージは、ウレタン製のものを用いた。マスク開口サイズは、２ｍｍ×３．５ｍｍで、厚みは、０．１ｍｍである。印刷条件は、速度５０ｍｍ／秒、印圧０．１ＭＰａ、スキージ圧０．２ＭＰａ、背圧０．１ＭＰａ、アタック角度２０°、クリアランス０ｍｍ、印刷回数１回とした。

【００３７】

次に常温（２５℃）で前記作製サンプルの剪断方向のチップ接合強度をプッシュ・プルゲージにより、押し速度１０ｍｍ／分で測定し、単位面積換算したところ９．６ＭＰａであった。更に前記作製サンプルをホットプレート上で２６０℃に加熱し、１分間保持した後、前記と同じ方法で剪断方向のチップ接合強度を測定したところ、２．３ＭＰａであり、２６０℃でも接合強度を保持できる耐熱性を確認した。結果を、以下の表１に示す。

【００３８】

（５）Ｃｕ－Ｓｎ－Ｉｎ合金相の確認

次に前記作製サンプルを樹脂包埋（ビューラー：エポシン）した後、研磨してＣｕチップセンター部の断面を出し、接続部を観察した。この結果得られた反射電子像を図３に示す。図３中、反射電子像の最も濃く見える部分（成分としてＣｕを含む粒子）の平均粒径を測定したところ１２．４μｍであり、粒度分布のピーク値は、１１．１μｍだった。

次に接続部のＣｕを含む粒子周辺界面の合金相をＴＥＭ－ＥＤＸ（特性Ｘ線分析装置）測定したところ、Ｉｎを１．３質量％有するＣｕ－Ｓｎ－Ｉｎ合金相が存在することを確認した。

【００３９】

［実施例２～７］

実施例１記載のＣｕ合金粒子とＳｎ粒子の混合比を変えた混合体を金属フィラーとして、実施例１と同様の方法で、ペースト化、リフロー熱処理した後、チップ接合強度、接続構造体のＣｕを含む粒子の平均粒径を測定したものを、以下の表１に、実施例２～７として示す。

尚、実施例２～７の全てにおいて、接続構造体のＣｕを含む粒子周辺界面に、Ｃｕ－Ｓｎ－Ｉｎ合金相が存在することを確認した。

【００４０】

［比較例１］

また、以下の表１に、比較例１として、代表的な鉛フリーはんだＳｎ－３．０Ａｇ－０

．５Ｃｕの結果を示す。

表１の結果から明らかなように、２６０℃に加熱した状態において、比較例１では、はんだ接続部が溶融するのに対し、実施例１～７では、０．２ＭＰａ以上の接合強度があり、接続状態を保持する十分な耐熱性があることが判る。

【００４１】

【表１】

	組成（重量比）		接合強度（MPa）		接続構造体のCuを含む粒子	
	Cu合金粒子	Sn粒子	常温	260℃	平均粒径	ピーク値
実施例2	100	533	25.1	0.2	11.8μm	11.8μm
実施例3	100	300	24.3	1.1	12.2μm	12.0μm
実施例4	100	186	20.6	1.6	12.1μm	11.8μm
実施例5	100	122	13.2	2.2	12.5μm	11.6μm
実施例1	100	82	9.6	2.3	12.4μm	11.1μm
実施例6	100	54	8.9	1.5	12.3μm	11.7μm
実施例7	100	33	7.5	1.9	12.1μm	11.5μm
比較例1	Sn-3.0Ag-0.5Cu		26.4	0		

【００４２】

［実施例８］

実施例１でガスアトマイズにより製造した分級前のＣｕ合金粒子を気流式分級機（日清エンジニアリング：ＴＣ－１５Ｎ）用いて、３０μｍ設定で分級し、大粒子側を回収後、もう一度４０μｍ設定で分級し、小粒子側を回収して得られた平均粒径２６．４μｍのＣｕ合金粒子を用いて、実施例１と同様にＳｎ粒子と混合、ペースト化、リフロー熱処理した後、チップ接合強度、接続構造体のＣｕを含む粒子の平均粒径を測定したところ、常温の剪断強度１１．８ＭＰａ、２６０℃の剪断強度２．１ＭＰａ、接続構造体のＣｕを含む粒子の平均粒径２３．５μｍの結果であった。

また、接続構造体のＣｕを含む粒子周辺界面に、Ｃｕ－Ｓｎ－Ｉｎ合金相が存在することも確認した。

【００４３】

［実施例９］

高耐熱エポキシ樹脂ガラス布からなるプリント基板のＣｕ電極上に実施例１で作製したはんだペーストを印刷塗布し、０６０３サイズ積層セラミックチップコンデンサー（以下、０６０３Ｃともいう。）と１００５サイズ積層セラミックチップコンデンサー（以下、１００５Ｃともいう。）を搭載後、前記熱処理方法にて、ピーク温度２５０℃でリフロー熱処理してサンプルを作製した。

次に前記作製サンプルをホットプレート上で８０℃に加熱し、搭載部品の高さまで、アンダーフィルを塗布後、オーブンに入れ、１７０℃で１時間硬化した。次にモールド樹脂を搭載部品の上部、及び周囲に塗布してオーブンに入れ、１５０℃で２時間硬化した後、１２５℃で２４時間ベーキングを行った。

【００４４】

次に６０℃６０％ＲＨで４０時間吸湿した後、窒素雰囲気にて、ピーク温度２６０℃のリフロー熱処理を１０回繰返し行った。熱処理装置は、リフローシミュレータ（マルコム：ＳＲＳ－１Ｃ）を使用した。温度プロファイルは、熱処理開始（常温）から１５０℃までを１．５℃／秒で昇温し、１５０℃から２１０℃までを１００秒かけて徐々に昇温後、２１０℃から２６０℃までを２．０℃／秒で昇温し、ピーク温度２６０℃で１５秒間保持する条件を採用した。

次に前記作製サンプルを樹脂溶解剤ダイナソルブ（ダイナロイ：７１１）に浸漬して、

超音波を掛け、搭載部品周囲の樹脂を除去した。
次に前記リフロー熱処理により、はんだが溶融して、部品と封止樹脂の隙間を濡れ広がった痕跡があるか観察したが、痕跡は見られず、２６０℃でも流動しない耐熱性を確認した。結果を以下の表２に示す。
【００４５】
［実施例１０、１１］
以下の表２に、実施例１０として、実施例４で作製したはんだペーストを実施例９と同様の方法で評価した結果を示す。
また、以下の表２に実施例１１として、実施例６で作製したはんだペーストを実施例９と同様の方法で評価した結果を示す。
【００４６】
［比較例２］
また、以下の表２に比較例２として、実施例９と同様の方法で評価した代表的な鉛フリーはんだＳｎ－３．０Ａｇ－０．５Ｃｕの結果を示す。
表２の結果から明らかなように、比較例２では、非常に高い確率で、はんだが溶融して部品と封止樹脂の隙間を濡れ広がった痕跡が確認され、部品がショートを起こし易い状況になることが判明した。発生は、小型の０６０３Ｃ部品で、より顕著であった。
【００４７】
【表２】

	はんだ溶融による濡れ広がりの痕跡			
	0603C		1005C	
	発生数/全数	発生率	発生数/全数	発生率
実施例9	0/166	0%	0/191	0%
実施例10	0/87	0%	0/45	0%
実施例11	0/87	0%	0/45	0%
比較例2	53/87	61%	15/45	33%

【００４８】
［実施例１２］
前記プリント基板のＣｕ電極上に実施例１で作製したはんだペーストを印刷塗布し、０６０３サイズチップ抵抗器（以下、０６０３Ｒともいう。）、０６０３Ｃ、１００５サイズチップ抵抗器（以下、１００５Ｒともいう。）、及び１００５Ｃの４種の部品を搭載後、前記熱処理方法にて、ピーク温度２５０℃でリフロー熱処理してサンプルを作製した。
【００４９】
次に前記作製サンプルを樹脂包埋（ビューラー：エポシン）した後、研磨して部品長手方向センター部の断面を出した。
尚、前記作製サンプルを実施例１と同様の方法で接続構造体のＣｕを含む粒子の平均粒径を求めたところ８．３μｍであり、粒度分布のピーク値は、７．４μｍであった。
次にはんだ接続部の画像を撮影し、画像処理ソフト（三谷商事：ウインルーフ）を用いて、はんだ接続部に含まれるボイドの割合を算出した。前記作業を各部品で１０点行い、平均値を算出したところ、ボイド率は、０６０３Ｒで３．６％、０６０３Ｃで６．０％、１００５Ｒで６．５％、１００５Ｃで６．４％と、何れも１０％以下で、ボイドが非常に少ないことが確認できた。結果を以下の表３に示す。
【００５０】
［実施例１３、１４］
以下の表３に実施例１３として、実施例４で作製したはんだペーストを実施例１２と同様の方法で評価した結果を示す。
また、以下表３に実施例１４として、実施例６で作製したはんだペーストを実施例１２

と同様の方法で評価した結果を示す。

【００５１】

［比較例３～６］

以下の表３に、比較例３として、実施例１でガスアトマイズにより製造した分級前のＣｕ合金粒子を気流式分級機（日清エンジニアリング：ＴＣ－１５Ｎ）用いて、１．６μｍ設定で分級し、大粒子側を回収後、もう一度１０μｍ設定で分級し、小粒子側を回収して得られた平均粒径２．７μｍのＣｕ合金粒子を用いて、実施例１と同様にＳｎ粒子と混合、ペースト化、実施例１２と同様の方法で評価した結果を示す。

【００５２】

また、比較例４として、実施例１でガスアトマイズにより製造した分級前のＣｕ合金粒子を気流式分級機（日清エンジニアリング：ＴＣ－１５Ｎ）用いて、４０μｍ設定で分級し、小粒子側を回収して得られた平均粒径４．４μｍのＣｕ合金粒子と、同じくガスアトマイズにより製造した分級前のＳｎ粒子を気流式分級機（日清エンジニアリング：ＴＣ－１５Ｎ）用いて、４０μｍ設定で分級し、小粒子側を回収して得られた平均粒径５．７μｍのＳｎ粒子とを、実施例１と同じ重量比で混合、ペースト化、実施例１２と同様の方法で評価した結果を示す。

【００５３】

また、比較例５として、比較例４で分級したＣｕ合金粒子とＳｎ粒子を、実施例４と同じ重量比で混合、ペースト化、実施例１２と同様の方法で評価した結果を示す。

また、比較例６として、Ｃｕ合金粒子の代わりに平均粒径１５．４μｍのＣｕ粒子（福田金属箔粉工業：Ｃｕ－ＨＷＱ　１５μｍ）を用いて、実施例１と同様にＳｎ粒子と混合、ペースト化、実施例１２と同様の方法で評価した結果を示す。

尚、比較例３で作製したはんだペーストを実施例１と同様の方法で接続構造体のＣｕを含む粒子の平均粒径を求めたところ０．８μｍであり、粒度分布のピーク値は、０．４μｍだった。

表３から明らかなように、同じ組成のＣｕ合金粒子でも、実施例１２の方が、比較例３、４に比較して、はんだ接続部に含まれるボイドが少なくなることを確認した。

【００５４】

【表３】

	n=10 ボイド率				n≧300 接続構造体のCuを含む粒子	
	0603R	0603C	1005R	1005C	平均粒径	ピーク値
実施例12	3.6%	6.0%	6.5%	6.4%	8.3μm	7.4μm
実施例13	5.3%	7.7%	7.0%	4.9%	9.1μm	9.3μm
実施例14	8.0%	5.1%	8.4%	7.9%	8.2μm	7.4μm
比較例3	24.5%	15.0%	22.6%	14.0%	0.8μm	0.4μm
比較例4	25.5%	18.6%	22.7%	17.1%	5.4μm	1.9μm
比較例5	16.8%	10.5%	16.5%	11.2%	5.7μm	3.7μm
比較例6	19.5%	14.1%	18.3%	17.5%		

【００５５】

［実施例１５］

前記プリント基板のＣｕ電極上に実施例１で作製したはんだペーストを印刷塗布し、１００５Ｒ部品を搭載後、前記熱処理方法にて、ピーク温度２５０℃でリフロー熱処理してサンプルを作製した。

次に前記作製サンプルの剪断方向の部品接合強度をプッシュ・プルゲージにより、押し速度１０ｍｍ／分で測定、３０点の平均値を接合強度とした。次に１５０℃のオーブンに入れ１０００時間放置した後、前記同様に部品接合強度を測定したところ、１００５Ｒ部

品の接合強度は、８．４Ｎから７．１Ｎに減少、減少率は１５．５％であった。結果を以下の表４に示す。

【００５６】

［実施例１６、１７］

以下の表４に実施例１６として、実施例４で作製したはんだペーストを実施例１５と同様の方法で評価した結果を示す。

また、以下の表４に実施例１７として、実施例６で作製したはんだペーストを実施例１５と同様の方法で評価した結果を示す。

【００５７】

［比較例７～９］

以下の表４に、比較例７として、実施例１５と同様の方法で評価した代表的な鉛フリーはんだＳｎ－３．０Ａｇ－０．５Ｃｕの結果を示す。

また、比較例８として、比較例３で作製したはんだペーストを実施例１５と同様の方法で評価した結果を示す。

また、比較例９として、比較例６で作製したはんだペーストを実施例１５と同様の方法で評価した結果を示す。

表４から明らかなように、１５０℃高温放置試験における接合強度低下（減少率）は、実施例１５～１７に比較して、比較例７～９で大きい結果となった。これは、Ｃｕ電極又はＣｕ粒子界面で成長するＣｕＳｎ化合物による影響と考えられる。これに対し、実施例１５～１７では、Ｃｕ－Ｓｎ－Ｉｎ合金相が存在しており、粗大晶出が抑制されたと考えられる。尚、比較例８に比べ実施例１５の方が、ボイドが少ない点から、初期の接合状態が良いと想定される。

【００５８】

【表４】

n=30

1005R	接合強度（N）		
	0h	1000h	減少率
実施例15	8.4	7.1	15.5%
実施例16	9.7	8.1	16.9%
実施例17	8.2	7.0	15.2%
比較例7	10.4	8.1	22.1%
比較例8	6.6	4.9	25.8%
比較例9	7.5	5.2	30.7%

【００５９】

［実施例１８］

前記プリント基板のＣｕ電極上に実施例１で作製したはんだペーストを印刷塗布し、０６０３Ｒ部品（ゼロオーム抵抗器）を直列回路になるよう８７個搭載後、前記熱処理方法にて、ピーク温度２５０℃でリフロー熱処理してサンプルを作製した。

次に前記作製サンプルの回路抵抗を４端子法で測定した後、－４０℃、１２５℃各３０分を１サイクルとする冷熱サイクル試験機に投入し、１０００サイクル後の回路抵抗を測定して、抵抗変化率を求めたところ０．２％であった。結果を以下の表５に示す。

【００６０】

［実施例１９、２０］

以下の表５に、実施例１９として、実施例４で作製したはんだペーストを実施例１８と同様の方法で評価した結果を示す。

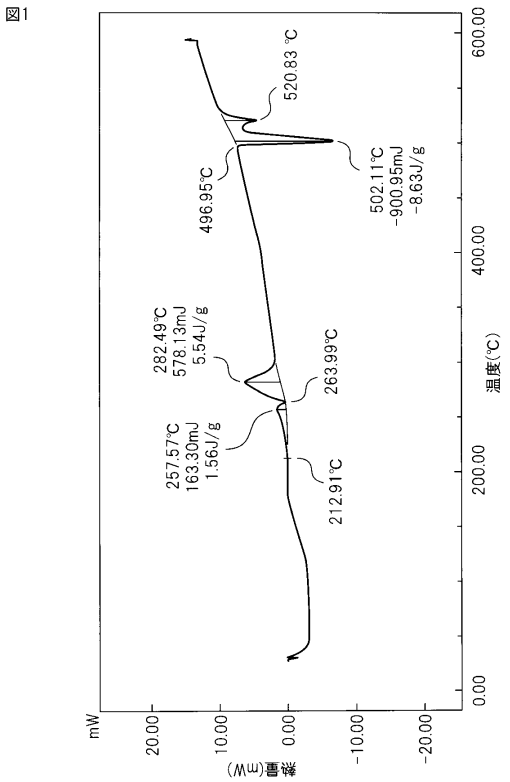
また、以下の表５に実施例２０として、実施例６で作製したはんだペーストを実施例１８と同様の方法で評価した結果を示す。

【００６１】
［比較例１０～１２］
以下の表５に、比較例１０として、実施例１８と同様の方法で評価した代表的な鉛フリーはんだＳｎ－３．０Ａｇ－０．５Ｃｕの結果を示す。
また、比較例１１として、比較例３で作製したはんだペーストを実施例１８と同様の方法で評価した結果を示す。
また、比較例１２として、比較例６で作製したはんだペーストを実施例１８と同様の方法で評価した結果を示す。
表５から明らかなように、冷熱サイクル試験における抵抗変化率は、実施例１８～２０に比較して、比較例１０～１２で大きい結果となった。これは、Ｃｕ電極又はＣｕ粒子界面で成長するＣｕＳｎ化合物による影響と考えられる。これに対し、実施例１８～２０では、Ｃｕ－Ｓｎ－Ｉｎ合金相が存在しており、粗大晶出が抑制されたと考えられる。尚、比較例１１に比べ実施例１８の方が、ボイドが少ない点から、初期の接合状態が良いと想定される。
【００６２】
【表５】

0603R	1000cycle後 抵抗変化率
実施例18	0.2%
実施例19	0.6%
実施例20	0.5%
比較例10	5.4%
比較例11	0.9%
比較例12	1.6%

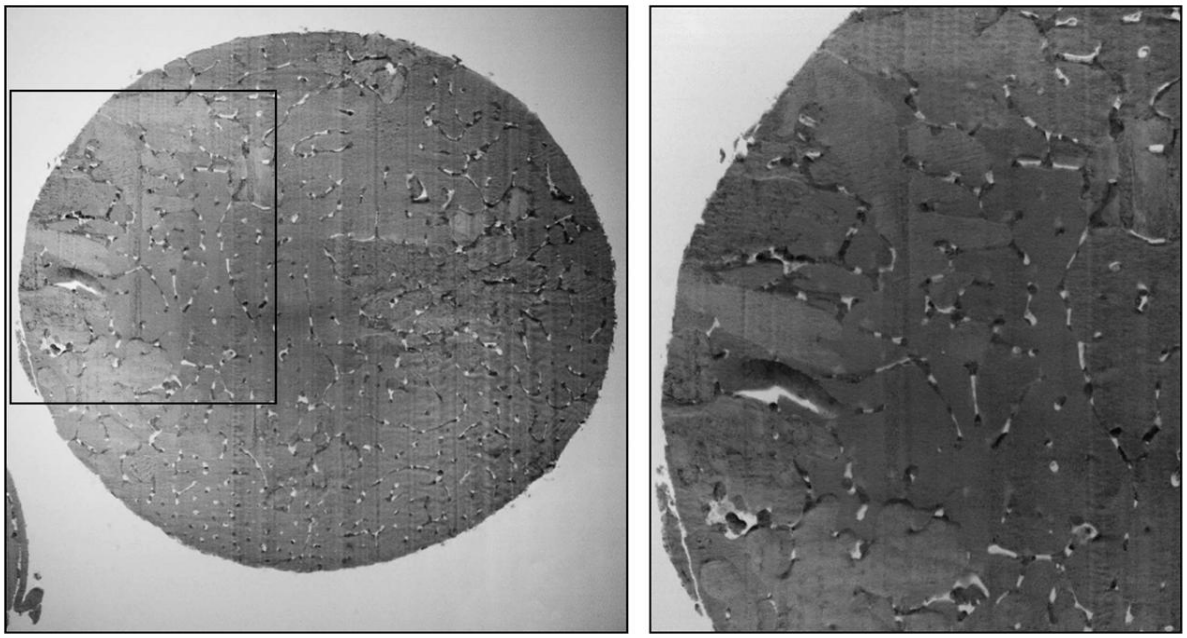
【産業上の利用可能性】
【００６３】
本発明に係る金属フィラー、はんだペースト、及び接続構造体は、後工程で複数回の熱処理を受ける部品内蔵基板やパッケージ等の電子デバイスのはんだ接続に好適に利用可能である。

【図１】


図1
520.83 ℃
502.11℃
-900.95mJ
-8.63J/g
496.95℃
282.49℃
578.13mJ
5.54J/g
263.99℃
257.57℃
163.30mJ
1.56J/g
212.91℃
600.00
400.00
200.00
0.00
温度(℃)
mW
20.00
10.00
0.00
-10.00
-20.00
熱量(mW)

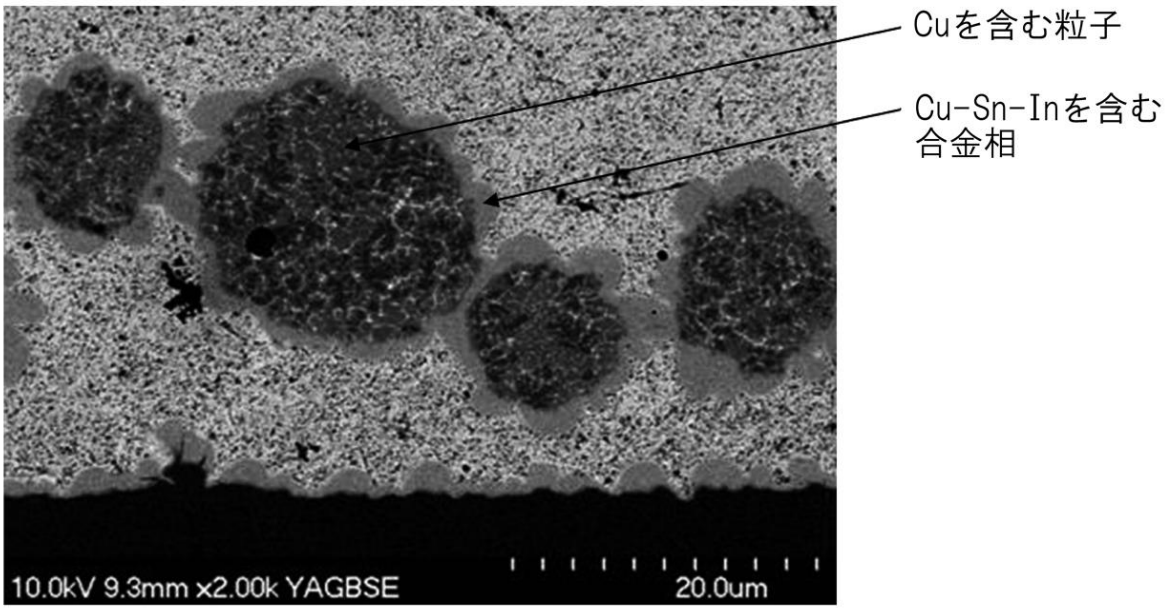
【図２】

図2



【図３】

図3



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C22C 9/00 (2006.01) C22C 9/00

(56)参考文献 国際公開第２００６／１０９５７３（WO，Ａ１）
特開２００８－１８３５８２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｂ２３Ｋ ３５／２２－３５／３０
Ｃ２２Ｃ ９／００
Ｃ２２Ｃ １３／００