

(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2012-183576

(P2012-183576A)

(43) 公開日 平成24年9月27日(2012.9.27)

(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	
B 2 3 K 35/22 (2006.01)	B 2 3 K 35/22	3 1 0 A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2011-50099 (P2011-50099)	(71) 出願人	000183303 住友金属鉱山株式会社
(22) 出願日	平成23年3月8日 (2011.3.8)		東京都港区新橋5丁目11番3号
		(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

(54) 【発明の名称】 Pbフリーはんだペースト

(57) 【要約】

【課題】 電子部品と基板との接合に必要な強度を有し、かつ濡れ性および加工性に優れた高温用のPbフリーはんだペーストを提供する。

【解決手段】 はんだ合金とフラックスとを含んだはんだペーストであって、該はんだ合金はその合計を100質量%としたとき、Snを0.2質量%以上1.5質量%未満含有するとともに、Znを0.03質量%以上7.00質量%以下および/またはAlを0.03質量%以上0.70質量%以下含有し、残部が不可避免的に含まれる不純物を除いてBiからなる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

はんだ合金とフラックスとを含んだはんだペーストであって、該はんだ合金はその合計を 100 質量%としたとき、Sn を 0.2 質量%以上 1.5 質量%未満含有するとともに、Zn を 0.03 質量%以上 7.00 質量%以下および / または Al を 0.03 質量%以上 0.70 質量%以下含有し、残部が不可避免的に含まれる不純物を除いて Bi からなることを特徴とする Pbフリーはんだペースト。

【請求項 2】

前記フラックスがロジンを含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の Pbフリーはんだペースト。

10

【請求項 3】

前記はんだ合金の Sn、Zn および Al の合計の含有量が 8 質量%を越えないことを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の Pbフリーはんだペースト。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、鉛 (Pb) を含まない Pbフリーはんだペーストに関し、特に高温用に用いられる Pbフリーはんだペーストに関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、環境に有害な化学物質に対する規制がますます厳しくなっており、この規制は電子部品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 Pb が主成分として使われ続けてきたが、すでに RoHS 指令などで規制対象物質になっている。このため、Pb を含まないはんだ (Pbフリーはんだ) の開発が盛んに行われている。

20

【0003】

電子部品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、それらのうち、中低温用はんだに関しては Sn を主成分とするもので Pbフリーが実用化されている。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フリーはんだ合金組成が記載されている。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 からなる合金組成の Pbフリーはんだが記載されている。

30

【0004】

一方、高温用の Pbフリーはんだ材料に関しては、様々な機関で開発が行われている。例えば特許文献 3 には、Bi を 30 ~ 80 質量%含み、熔融温度が 350 ~ 500 の Bi / Ag 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、さらに添加元素を加えたはんだ合金が開示されており、このはんだ合金は、4 元系以上の多元系はんだではあるものの、液相線温度の調整とばらつきの減少が可能となることが示されている。

40

【0005】

さらに特許文献 5 には、Bi に Cu - Al - Mn、Cu、または Ni を添加したはんだ合金が開示されており、これらはんだ合金は、Cu 層を表面に備えたパワー半導体モジュールや絶縁体基板に使用した場合、はんだとの接合界面において不要な反応生成物が形成されにくくなるため、クラックなどの不具合の発生を抑制できると記載されている。

【0006】

また、特許文献 6 には、はんだ組成物 100 質量%のうち、94.5 質量%以上の Bi からなる第 1 金属元素と、2.5 質量%の Ag からなる第 2 金属元素と、Sn : 0.1 ~ 0.5 質量%、Cu : 0.1 ~ 0.3 質量%、In : 0.1 ~ 0.5 質量%、Sb : 0.1 ~ 3.

50

0 質量%、および Zn : 0.1 ~ 3.0 質量% よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種を合計 0.1 ~ 3.0 質量% 含む第 3 金属元素とからなるはんだ組成物が示されている。

【0007】

また、特許文献 7 には、副成分として Ag、Cu、Zn および Sb のうちの少なくとも 1 種を含有する Bi 基合金に、0.3 ~ 0.5 質量% の Ni を含有する Pb フリーはんだ組成物が開示されており、この Pb フリーはんだは、固相線温度が 250 以上であり、液相線温度が 300 以下であることが記載されている。さらに特許文献 8 には Bi を含む 2 元合金が開示されており、この 2 元合金は、はんだ付け構造体内部において、クラックの発生を抑える効果を有していることが記載されている。

【0008】

さらに特許文献 9 には、270 以上の溶融温度を有し、0.2 ~ 0.8 質量% の Cu と 0.2 ~ 0.02 質量% の Ge とを含んだ Bi 合金に関して記載されており、特許文献 10 には、少なくとも 262.5 の固相線温度を有し、2 ~ 18 質量% の Ag と 98 ~ 82 質量% の Bi を含む Bi 合金に関して記載されている。また、特許文献 11 には、260 以上の固相線温度を有し、Bi を少なくとも 80 質量% 含有する Bi 合金に関して記載されている。

【0009】

また、特許文献 12 には、金属合金粉末としての Bi を 30 重量% 以上含む Bi - Sn 系ソルダペーストにおいて、接合後に高い接合強度が得られるとともに、接合対象物が Au を含む場合においても空隙が発生しないソルダペースト、およびそのソルダペーストを用いて接合された接合物品について述べられており、例えば、Bi が 30 ~ 98 重量%、Al、Mn のいずれか一方が 0.01 ~ 0.5 重量%、残部が Sn からなるソルダペーストが記載されている。

【0010】

また、特許文献 13 にはビスマスまたはビスマスを主成分とする合金からなり、固相線温度が 250 以上かつ液相線温度が 370 以下であるはんだ粉末と、このはんだ粉末の固相線温度以上の温度において溶融するものであって、はんだ付け後に残留してはんだの強度を補うように作用する熱可塑性樹脂と、フラックスとを含有するソルダペーストについて記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【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】特開 2007 - 281412 号公報

【特許文献 6】特許第 3671815 号

【特許文献 7】特開 2004 - 025232 号公報

【特許文献 8】特開 2007 - 181880 号公報

【特許文献 9】特開 2007 - 313526 号公報

【特許文献 10】特表 2004 - 533327 号公報

【特許文献 11】特表 2004 - 528992 号公報

【特許文献 12】特開 2008 - 284583 号公報

【特許文献 13】特開 2005 - 297011 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

高温用の Pb フリーはんだ材料に関しては、上記のようにさまざまな機関で開発されているものの、未だ実用化の面で十分に満足できる特性を有するはんだ材料は見つかって

10

20

30

40

50

いないのが実情である。

【0013】

すなわち、一般的に電子部品や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、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に開示されているBi/Agろう材では、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、接合される電子部品や基板の耐熱温度を超えてしまうことになる。

【0014】

また、高温用はんだに一般的に求められる特性としては、高い固相線温度、適度な液相線温度、低温と高温のヒートサイクルに対する高耐久性、良好な熱応力緩和特性、良好な濡れ広がり性などが挙げられるが、はんだ合金の主成分がBiの場合は、これらの諸特性に加えて、Bi系はんだに特有の問題を解決する必要がある。

10

【0015】

すなわち、Bi系はんだは脆弱な機械的特性を有しているという問題があり、加えて、はんだとの接合性を高めるために電子部品の表面にNi層が設けられている場合、このNi層がはんだに含まれるBiと急激に反応してNiとBiとの脆い合金を生成する上、Ni層に破壊や剥離が生じてBi中に拡散し、接合強度を著しく低下させることがある。Ni層の上にはAgやAuなどの層が設けられることもあるが、この場合のAgやAuはNi層の酸化防止や濡れ性向上を目的としているため、すぐ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

【0016】

このように、Bi系はんだはNi拡散の問題を有しているが、特許文献4にはかかる問題を解決する手段が示されていない。また、Bi系はんだの脆弱な機械的特性に対して改善をはかることについても、何ら示されていない。同様に、特許文献6~11のいずれにおいても、Bi中へのNi拡散の防止対策に対しては何も触れられていない。

【0017】

特許文献5においては、はんだとの接合表面がCu層ではなくNi層である場合が比較例としてとりあげられており、BiにCu-Al-Mn、Cu、またはNiを添加したはんだ合金では接合界面に多量のBi₃Niが形成され、その周囲には多数の空隙が観察されると記載されている。また、このBi₃Niは非常に脆い性質を有し、過酷な条件のヒートサイクルに対して信頼性が得られにくいことが確認できたとも記載されている。

30

【0018】

特許文献12には、前述したように、Biが30~98重量%、Al、Mnのいずれか一方が0.01~0.5重量%、残部がSnからなるソルダペーストが記載されている。しかし、このようにBiやSnの組成範囲が広い場合、全ての範囲において液相温度、固相温度、濡れ性や応力緩和性が必要最低限以上になるとは考えにくい。例えば、Biを95%、残部が上記元素からなるはんだを使用して、電子部品等を接合した場合、はんだが非常に脆くなってクラックが入り易くなり、本発明者の実験では-50/125のヒートサイクル試験を行った場合、200回でクラックが入ったことを確認している。そして、この原因はSnと電子部品のNi層の反応がヒートサイクル試験中に進行し、脆いはんだからSnが抜けていき、さらに脆いBi単体に近づいたためであることを突き止めている。

40

【0019】

特許文献13には、ビスマスまたはビスマスを主成分とする合金からなり、固相線温度が250以上かつ液相線温度が370以下であるはんだ粉末を含んだソルダペーストについて記載されているが、特許文献13に記載されているCu、Ag、SbはNi拡散を抑制する効果はなく、この点において実用性に乏しい材料であると考えられる。さらにZnの添加量については固相線温度が250以上かつ液相線温度が370以下になる範囲として0.01~0.1重量%程度との記載があるが、Zn添加量が0.2重量%以

50

下ではNi拡散を抑制する効果は不十分であり、十分な信頼性を得ることができないことを本発明者らは確認している。

【0020】

さらにBi系はんだの場合、濡れ性と加工性が問題になりやすい。すなわち、BiはCuにほとんど固溶せず、Cu面などに接合できないため、非常に悪い濡れ性を示す。また、Biは前述したように非常に脆く、その伸び率は1%以下であるため、そのままではワイヤ等に加工できない。例えば、外径0.2mm程度の細いワイヤを製造する際、使用する材料は加工性に優れたものであることが要求される。しかしながら、特許文献3~11には、これら濡れ性や加工性の問題を克服するための解決策に関して詳しい記述はない。

【0021】

以上述べたように、Biを主成分とするPbフリーはんだにおいては、機械的特性の改善をはかることに加えて、電子部品に設けられたNi層のBi系はんだ中への拡散を防ぐことを考慮しなければならない。さらに、濡れ性を大きく改善することも必要となる。Biを主成分とするPbフリーはんだでは、これらの課題を解決できなければ電子部品と基板との接合に必要な強度と耐久性が得られず、実質的にはんだとして使用することはできない。

【0022】

すなわち、本発明は、実質的に固相温度が260℃以上で高温用として使用できるBi系はんだ合金において、Bi系はんだに特有の課題である脆弱な機械的特性、濡れ性、そしてBi中へのNi拡散といった問題を解決できるはんだペースト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】

【0023】

上記目的を達成するため、本発明が提供するはんだペーストは、はんだ合金とフラックスとを含んだはんだペーストであって、該はんだ合金はその合計を100質量%としたとき、Snを0.2質量%以上1.5質量%未満含有するとともに、Znを0.03質量%以上7.00質量%以下および/またはAlを0.03質量%以上0.70質量%以下含有し、残部が不可避免的に含まれる不純物を除いてBiからなることを特徴としている。

【0024】

上記した本発明のはんだペーストには、ロジンを含んだフラックスを使用することができる。また、上記した本発明のはんだペーストでは、はんだ合金のSn、ZnおよびAlの合計の含有量が8質量%を超えないようにすることが好ましい。

【発明の効果】

【0025】

本発明によれば、電子部品と基板との接合に必要な強度を有し、かつ濡れ性および加工性に優れた高温用のPbフリーはんだ合金を提供することができる。すなわち、主成分としてのBiに必須元素としてSnを添加するとともに、ZnおよびAlの内の少なくとも1種を添加し、得られたはんだ合金をフラックスと混合してペースト化することにより、濡れ性および加工性の問題を解決できるとともに実質的にリフロー温度260℃以上の耐熱温度を有し、かつ電子部品等が有するNi層とはんだ合金中のBiとの反応や、Bi系はんだ中へのNi拡散を抑えることが可能なBi系はんだペーストを提供することができる。このように、本発明のはんだペーストを使用することにより高温でのPbフリーのはんだ付けの信頼性を著しく高めることができる。

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】EPMAライン分析において、Ni膜を有するCu基板上に各試料のはんだ合金が接合されている様子を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0027】

一般に、高温用のPbフリーはんだ合金は、約260℃のリフロー温度に耐える必要が

10

20

30

40

50

ある。さらにBi系はんだの場合は、BiとNiとの反応やBi中へのNi拡散を抑えなければならない。これが不十分であると、電子部品等に一般的に設けられているNi層はんだに含まれるBiと反応し、脆いBi-Ni合金を生成するとともにBi中にNiが拡散して接合部を脆化させるおそれがある。その結果、接合強度が低下し、このはんだ合金で接合されている電子基板を備えた装置の信頼性が損なわれてしまう。

【0028】

そこでNiとの反応性について様々な元素を調べた結果、SnがBiよりも優先的にNi層と反応し、合金化することを見出した。また、BiにSnのみを添加した2元系合金の場合は、Bi単体に比較すれば加工性は格段に向上するものの、シートやワイヤなどの加工性の高い形状でしようとする場合、加工性が不足する場合が多いことを確認した。

10

【0029】

さらに、Ni拡散抑制や加工性を向上させるためには、このBi-Sn合金をベースとし、各種元素を添加することが有効であるという知見を得た。具体的には、はんだの信頼性、すなわち、強度およびヒートサイクルに対する耐久性などを向上させるためにはZnおよびAlの内の少なくとも1種を添加することが非常に有効であることが確認できた。

【0030】

一方、ZnやAlの含有量が多くなってくると濡れ性が低下してくる。この原因はZnやAlは非常に還元性が強い元素であり、これらの元素の含有量が多くなると、接合時にはんだ表面に強固な酸化膜が形成され、これにより濡れ性が低下する。とくに、電子部品等の接合時の酸素濃度が数1000ppm以上と高い場合や、接合温度が380を超るような場合などは、電子部品やはんだ表面の酸化が進行し易く、これがZnやAlの還元性の強さとの相乗効果によって接合性を劇的に低下させてしまう。

20

【0031】

このような状況下であっても高い濡れ性を確保するためには、はんだ表面で酸化膜等が形成するのを制御することが望ましく、その方策として、はんだペーストという形態をとることが有効であることを見出した。すなわち、はんだをペースト化することにより、それに含まれるフラックスによって酸化膜を還元除去でき、さらに酸化の進行を防ぐことができる。

【0032】

さらに大きな利点としては、すでに述べたようにBi-Sn系合金のような脆い合金を、加工しづらいワイヤやシートなどの形状にする必要がなく、加工が容易な粉末状でよい点を挙げることができる。以下、これら特徴的な効果を有する本発明のPbフリーはんだペーストに含まれている元素、必要に応じて含まれる元素およびフラックスに関して説明を行う。

30

【0033】

<Bi>

Biは本発明の高温用Pbフリーはんだ合金の主成分である。BiはVa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り、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。つまり純Biは延性的な性質に乏しい金属であり、本発明者の実験ではBi単体のワイヤの伸び率は1%以下であった。

40

【0034】

このようなBiの脆さを克服するため、後述する各種元素が添加され、さらにフラックスと混合してペースト化している。添加する元素の種類や量は、Biが有する脆さ等の諸特性のうち、どの特性をどの程度改善するかによって異なる。したがって、添加する元素の種類やその含有量に応じて、はんだ合金中のBiの含有量は必然的に変化する。なお、Va族元素の中からBiを選定した理由は、Va族元素はBiを除き、半金属、非金属に分類され、Biよりもさらに脆いためである。また、Biは融点が271であり、高温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からである。

50

【0035】

< Sn >

Snは本発明の高温用のPbフリーはんだペーストの必須の元素である。Snを添加することによって得られる主な効果は、加工性の向上と、NiとBiとの間で生じる反応抑制・Ni拡散の抑制効果である。まず、加工性向上の効果について述べる。Biは非常に脆い元素であるため、Biと共晶合金を生成するSnを添加することにより加工性が向上する。

【0036】

しかし、BiとSnだけでは必ずしも十分な加工性が得られるとは言いがたい。つまり、ワイヤやシートなどの比較的加工性が難しい形状に加工しようとする、条件によっては切れたりクラックが入ったりしてしまうことがある。このような加工性上の問題が出る場合を考慮して、後述するようにZnやAlを添加したり、フラックスと混合してペースト化している。

10

【0037】

次にNiとBiの反応抑制・Ni拡散抑制について述べる。Snは、NiとBiの反応を抑制できる数少ない元素である。すなわち、電子部品と基板をはんだで接合する際、BiはNi層と過剰に反応して脆いBi-Ni合金を生成するなどの問題を引き起こすが、はんだ中にSnが存在するとBiより先にNi層と反応し、Ni層とBiとの間にSnのバリア層を生成する。これによってBiとNiの反応を抑制でき、強固な結合、高い信頼性を得ることができる。

20

【0038】

Snの好適な含有量は、0.2質量%以上1.5質量%未満である。Snの含有量が0.2質量%未満だと条件によっては十分なバリア層を形成できない。例えば、はんだの厚みが30μm以下でありNi層の厚みが3μm以上である場合は、Snの含有量が0.2質量%未満では不足が生じ、十分な信頼性が得られにくくなることを本発明者は実験で確認している。

【0039】

一方、Sn含有量の上限值は、下限値を明確にすることに比べてさらに難しい。その理由は、電子部品等の接合条件が多様であることに加え、Bi-Sn合金の特徴として、固相温度が139℃であることが挙げられる。つまり、リフロー温度の約260℃よりかなり低い固相温度を有するのである。固相温度がリフロー温度より低くてもはんだとして使用することは可能であるが、その使用はリフロー時に生成される液相の割合で制限される。

30

【0040】

本発明者の実験では、比較的厳しい接合条件（酸素濃度：1000ppm以上、接合温度：380℃、リフロー温度：270℃）で実験した結果、少なくともSnの含有量が1.5質量%未満であれば、リフロー時に電子部品が動くことなく、リフローに耐えうることを確認した。このため、Sn含有量の上限を1.5質量%未満とした。

【0041】

< Zn >

Znは本発明の高温用Pbフリーはんだ合金において、ZnおよびAlの内の少なくとも一方が添加されるという条件の下で添加される元素である。BiにZnやAlを添加することによって、脆さを克服することができる上、Znの場合、Bi中にZnが固溶して加工性が改善される。ZnはBiと共晶合金を生成するため、加工性を向上させることができる。さらに共晶点を越えて添加することにより脆いBi相が相対的に減り、加工性をより一層向上させることができる。

40

【0042】

また、Znの添加により、Snと同様に、BiとNiの反応の抑制や、Bi系はんだ中へのNiの拡散の抑制が可能になるという重要な効果も得られる。このような効果が得られる理由は、ZnにおいてもSnと同様のメカニズムであり、ZnがNiとの反応におい

50

てBiよりも反応性が高く、Ni層の上面に薄いZn-Ni層を作り、これがバリアとなってNiとBiの反応を抑えることによる。その結果、脆いBi-Ni合金が生成されず、さらにはNiがBi中に拡散することもなく、強固な接合性を実現することができる。

【0043】

このような優れた効果を発揮するZnの好適な含有量は、Snの含有量、Ni層の厚さ、リフロー温度やリフロー時間等に左右されるものの、概ね0.03質量%以上7.00質量%以下である。この含有量が0.03質量%未満では、Snが添加されていても非常に厳しい耐環境試験における信頼性において十分な結果が得られないことがある。例えば、200を超え高温放置試験などでははんだ中のSnとNi層の反応が進行してはんだ中のSnが減少し、純Biに近づいて信頼性が低下してしまう。

10

【0044】

一方、この含有量が7.00質量%以下においては少なくとも本発明のはんだが高い信頼性を有することを確認しており、上限値を7.00質量%以下とした。なお、耐環境条件が比較的緩い場合はこのZnの含有量が7.00質量%を超えても使用できるものと考えられる。

【0045】

<A1>

A1は、前述したように、ZnおよびA1の内の少なくとも一方が添加されるという条件の下で添加される元素であり、加工性や濡れ性をより一層向上させたい場合に好適に添加される。A1の添加で濡れ性が向上する理由は、A1は還元性が強いいため自ら酸化し、少量の添加ではんだ母相の酸化を抑制することができるからである。一方、A1の添加で加工性が向上する理由は、Znとともに添加される場合において働く以下の2つメカニズムによる。

20

【0046】

第1のメカニズムは、A1の添加によりZnとA1との金属間化合物が形成され、このZn-A1金属間化合物がBi中に微細に分散し、母合金を微結晶化するとともにフィラー的な役割を担う。これにより、はんだ合金の強度および加工性を向上させる。つまり、組織の微細化とフィラーとしての効果によってBiの脆性を改善するものである。

【0047】

第2のメカニズムは、ZnとA1とが合金化し、とくにZn-A1共晶組成付近で微細化して加工性を向上させるものである。このように、A1の添加による加工性の向上は、2つの異なるメカニズムにより効果が発揮されるのである。A1を添加する場合の好適な含有量は、0.03質量%以上0.70質量%以下である。この量が0.03質量%未満では少なすぎて添加の意味をなさない。一方、0.70質量%を超えると融点が高くなりすぎたりA1の偏析が生じたりする。さらには、Zn-A1の共晶組成からずれて、加工性の向上の効果を奏しなくなる。

30

【0048】

ただし、ZnとA1を両方とも添加する場合、次に述べる現象を考慮しなければならない。すなわち、Sn、ZnおよびA1が全て添加された場合、これらの元素で構成される合金が部分的に電池的な作用を起こし、腐食を生じることがある。この腐食は、混合量や保管条件によっては数日で脆くぼろぼろの状態になることもある。本発明においてはBiが主成分であり、Sn、ZnおよびA1の合計の含有量が10質量%未満であるため、前述の脆化現象は顕著には起きないが、組成バラツキなどがあった場合、はんだの脆化現象が起こる可能性を否定できず、好ましくはSn、ZnおよびA1の合計の含有量が8質量%を超えないようにする。

40

【0049】

<フラックス>

本発明のはんだペーストに使用するフラックスの種類はとくに限定がなく、例えば、樹脂系、無機塩化物系、有機ハロゲン化物系などを用いてよい。ここでは最も一般的なフラックスである、ペース材にロジンを使用してこれに活性剤および溶剤を添加したものに

50

いて述べる。

【0050】

このフラックスは、フラックス全量を100質量%とした場合、ベース材であるロジンが20～30質量%、活性剤が0.2～1質量%、溶剤が70～80質量%程度となるように配合するのが好ましく、これにより良好な濡れ性および接合性を有するはんだペーストを得ることができる。ベース材としてのロジンには、例えばウッドレジンロジン、ガムロジン、トル油ロジンなどの天然の未変性なロジンを使用してもよいし、ロジンエステル、水素添加ロジン、ロジン変性樹脂、重合ロジンなどの変性ロジンを使用してもよい。

【0051】

溶剤には、アセトン、アミルベンゼン、n-アミンアルコール、ベンゼン、四塩化炭素、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルエチルケトン、トルエン、テレピン油、キシレン、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルなどを使用することができる。

【0052】

活性剤には、アニリン塩酸塩、ヒドラジン塩酸塩、臭化セチルピリジン、フェニルヒドラジン塩酸塩、テトラクロルナフタレン、メチルヒドラジン塩酸塩、メチルアミン塩酸塩、エチルアミン塩酸塩、ジエチルアミン塩酸塩、ブチルアミン塩酸塩、ジフェニルグアニジンHBrなどを使用することができる。

【0053】

これらの溶剤および活性剤の中から目的に合った物質を選択し、それらの添加量を適宜調整することによって好適なフラックスが得られる。例えば、はんだ合金や基板等の接合面の酸化膜が強固である場合は、ロジンや活性剤を多めに添加し、溶剤で粘性や流動性を調整するのが好ましい。

【0054】

上記したはんだ合金とフラックスとを混合することによって得られるはんだペーストは、フラックスの作用によって非常に優れた濡れ性を備えている上、はんだ合金については加工に困難を伴うシート形状等に加工する必要がなく、加工しやすい粉末状で 사용할ことができる。さらに、上記した合金組成とすることでNiとBiの反応を抑制することができる。

【0055】

そして、本発明の高温用Pbフリーはんだペーストを、電子部品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電子基板を提供することができる。よって、この電子基板を、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。

【実施例】

【0056】

まず、原料として、それぞれ純度99.99質量%以上のBi、Sn、Zn、およびAlを準備した。とくに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生じないように、切断、粉碎等により3mm以下の大きさに細かくした。高周波溶解炉用グラファイトるつぼに、これら原料から所定量を秤量して入れた。

【0057】

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を原料1kg当たり0.7L/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。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ぜた。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。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 8 】

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 ~ 17 のはんだ母合金を製作した。これら試料 1 ~ 17 のはんだ母合金の組成を、ICP 発光分光分析器 (SHIMADZU S-8100) を用いて分析した結果を下記の表 1 に示す。

【 0 0 5 9 】

【表 1】

試料	はんだ組成(質量%)			
	Bi	Sn	Zn	Al
1	残部	0.39	0.51	—
2	残部	0.82	0.50	—
3	残部	1.4	0.50	—
4	残部	1.0	0.11	—
5	残部	1.0	3.5	—
6	残部	1.0	6.8	—
7	残部	1.0	—	0.11
8	残部	1.0	—	0.30
9	残部	1.0	—	0.62
10	残部	1.0	0.20	0.21
*11	残部	0.06	0.21	—
*12	残部	3.1	0.21	—
*13	残部	0.23	0.01	—
*14	残部	1.4	15.2	—
*15	残部	0.22	—	0.01
*16	残部	1.0	—	2.6
*17	残部	1.5	6.5	1.4

(注) 表中の*を付した試料は比較例である。

【 0 0 6 0 】

(はんだ合金粉の製造)

ペースト用はんだ合金粉の製造方法はとくに限定されないが、アトマイズ法により製造するのが一般的である。アトマイズ法は気相中、液相中どちらで行ってもよく、目的とするはんだ粉の粒径や粒度分布等を考慮し選定すればよい。本実施例では、生産性が高く、比較的細かい粉末の製造ができる気相中アトマイズ法によりはんだ合金の粉末を製作した。

【 0 0 6 1 】

具体的には、気相中アトマイズ装置(日新技研株式会社製)を用いて、高周波溶解式によって気相中アトマイズを行った。まず、上記した試料 1 ~ 17 のはんだ母合金を、それぞれ別々に高周波溶解するつぼに投入し、蓋をして密閉した後、窒素フローし、実質的に酸素が無い状態にした。試料排出口や回収容器部分も同様に窒素フローして酸素が無い状態にした。

【 0 0 6 2 】

この状態で高周波電源のスイッチを入れ、はんだ母合金を 350 以上に加熱し、合金が十分溶融した状態で溶融したはんだ母合金に窒素で圧力を加え、アトマイズした。このようにして作製されたはんだ微粉を容器に回収し、この容器中で十分に冷却してから大気中に取り出した。十分に冷却してから取り出す理由は、高温状態で取り出すと発火したり、はんだ微粉が酸化して濡れ性等の効果を下げってしまうからである。

【 0 0 6 3 】

(はんだペーストの製造)

次に、はんだ母合金の試料からそれぞれ作製したはんだ微粉をそれぞれフラックスと混合し、はんだペーストを作製した。フラックスには、ベース材としてロジンを、活性剤としてジエチルアミン塩酸塩 ($(C_2H_5)_2NH \cdot HCl$) を、溶剤としてエチルアルコールを用いた。それぞれの含有量はフラックスを100質量%として、ロジンが23質量%、ジエチルアミン塩酸塩が0.3質量%、残部をエチルアルコールとした。このフラックスと上記はんだ微粉とをフラックス9.2質量%、はんだ微粉90.8質量%の割合で調合し、小型ブレンダーを用いて混合してはんだペーストとした。

【0064】

このようにして、上記表1に示す試料1～17のはんだ母合金からそれぞれ試料1～17のはんだペーストを作製した。そして、これら試料1～17のはんだペーストの各々に対して、下記に示す濡れ性（接合性）評価、EPMAライン分析（Ni拡散防止効果の評価）、ヒートサイクル試験を行った。

10

【0065】

< 濡れ性（接合性）評価 >

濡れ性（接合性）評価は、上記はんだペーストを用いて行った。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、加熱されるヒーター部分に2重のカバーをしてヒーター部の周囲4箇所から窒素を流した（窒素流量：各12L/分）。その後、ヒーター設定温度を340にして加熱した。

【0066】

ヒーター温度が340で安定した後、Ni膜（膜厚：約2.5 μm ）を形成させたCu基板（板厚：約0.70mm）をヒーター部にセッティングし、25秒加熱した。次に、はんだペーストを上記Cu基板の上に載せ、25秒加熱した。25秒経過後、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。

20

【0067】

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。はんだが薄く濡れ広がり、金属の偏析等が見られなかった場合を「○」、はんだに凸凹した金属の偏析が見られた場合を「△」、大きな偏析が生じて2相に分かれてしまっている場合を「×」とした。なお、濡れ広がっても偏析がある場合を「△」と評価した理由は、偏析があると接合部に気泡が取り込まれ易くなってポイド発生率が高くなるからである。つまり、はんだと基板の境界に接合できていない部分が多く生じるからである。

30

【0068】

< EPMAライン分析（Ni拡散防止効果の評価） >

Cu基板に設けたNi膜が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接合部断面のEPMAによるライン分析を行った。なお、この分析は、上記濡れ性評価と同様にして得たはんだ合金が接合されたCu基板を用いて行った。

【0069】

まず、濡れ性評価と同様にして得た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、EPMA（装置名：SHIMADZU EPMA-1600）を用いてライン分析を行い、Niの拡散状態等を調べた。

40

【0070】

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のCu基板とNi膜の接合面を原点Oとしてはんだ側を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。Ni膜が反応してNi膜厚が10%以上減少していたり、Niが層状ではんだ中に拡散している場合を「×」、Ni膜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。

【0071】

50

< 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。なお、この試験は、上記濡れ性評価と同様にして得たはんだ合金が接合されたCu基板を用いて行った。まず、はんだ合金が接合されたCu基板に対して、-50の冷却と150の加熱を1サイクルとして、これを所定のサイクル繰り返した。

【0072】

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、SEM（装置名：HITACHI S-4800）により接合面の観察を行った。接合面に剥がれが生じていたり、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。上記の評価および試験の結果を表2に示す。

10

【0073】

【表2】

試料	濡れ性	Ni 拡散性	ヒートサイクル試験 (回)	
			300	500
1	○	○	○	○
2	○	○	○	○
3	○	○	○	○
4	○	○	○	○
5	○	○	○	○
6	○	○	○	○
7	○	○	○	○
8	○	○	○	○
9	○	○	○	○
10	○	○	○	○
*11	○	×	×	—
*12	○	○	×	—
*13	○	×	×	—
*14	×	○	×	—
*15	○	×	×	—
*16	×	○	×	—
*17	△	○	×	—

20

30

(注) 表中の*を付した試料は比較例である。

【0074】

上記表2から分かるように、本発明の要件を満たしている試料1~10のはんだペーストは、全ての評価項目において良好な特性を示した。つまり、濡れ性評価では偏析することなく薄く良好に広がり、EPMAライン分析ではBi中へのNiの拡散は生じておらず、ヒートサイクル試験では500サイクル経過しても不良が発生しなかった。

40

【0075】

一方、本発明の要件を満たしていない比較例の試料11~17のはんだペーストは、少なくともいずれかの特性において好ましくない結果となった。具体的には、濡れ性評価においては、試料14、16および17ははんだに偏析が確認され、とくに試料14および16でははんだ合金が2相に分かれてしまっていて評価は「×」であった。

【0076】

Ni拡散評価においては、試料11、13および15において、Ni層が薄くなり、Ni層がBi中に拡散しており評価が「×」であった。また、ヒートサイクル試験では全ての比較例の試料11~17において300サイクルまでに不良が発生した。とくにSn、

50

ZnおよびAlをそれぞれ1質量%以上含有する試料17は劣化が非常に激しく、ヒートサイクル300回においてははんだがくずれている状態であった。

【図1】

