

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6536306号
(P6536306)

(45) 発行日 令和1年7月3日(2019.7.3)

(24) 登録日 令和1年6月14日(2019.6.14)

(51) Int.Cl.	F 1
B 23 K 35/26	(2006.01) B 23 K 35/26 310 A
C 22 C 13/00	(2006.01) C 22 C 13/00
C 22 C 13/02	(2006.01) C 22 C 13/02
H 05 K 3/34	(2006.01) H 05 K 3/34 512 C

請求項の数 8 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2015-178438 (P2015-178438)	(73) 特許権者	000199197 千住金属工業株式会社 東京都足立区千住橋戸町23番地
(22) 出願日	平成27年9月10日 (2015.9.10)	(74) 代理人	100080159 弁理士 渡辺 望穂
(62) 分割の表示	特願2015-510145 (P2015-510145) の分割	(74) 代理人	100090217 弁理士 三和 晴子
原出願日	平成26年4月3日 (2014.4.3)	(74) 代理人	100152984 弁理士 伊東 秀明
(65) 公開番号	特開2016-47555 (P2016-47555A)	(74) 代理人	100148080 弁理士 三橋 史生
(43) 公開日	平成28年4月7日 (2016.4.7)	(72) 発明者	吉川 俊策 東京都足立区千住橋戸町23番地 千住金属工業株式会社内
審査請求日	平成29年3月13日 (2017.3.13)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】鉛フリーはんだ合金と車載電子回路

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A g : 1 ~ 4 質量 % (但し、1.0 ~ 1.2 質量 % と 3.2 ~ 3.8 質量 % を除く)、
C u : 0.6 ~ 0.8 質量 %、S b : 1 ~ 5 質量 %、N i : 0.01 ~ 0.2 質量 %、B i : 1.5 ~ 5.5 質量 %、残部 S n からなることを特徴とする鉛フリーはんだ合金。

【請求項 2】

さらに、C o : 0.001 ~ 0.1 質量 % 含有することを特徴とする請求項 1 に記載の鉛フリーはんだ合金。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の鉛フリーはんだ合金であって、温度サイクル試験の 3000 サイクル後の初期値に対するシェア強度残存率が 30 % 以上であることを特徴とする鉛フリーはんだ合金。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の鉛フリーはんだ合金であって、C u - O S P 処理を施した基板と接合されることを特徴とする鉛フリーはんだ合金。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の鉛フリーはんだ合金からなるはんだ接合部を有する車載電子回路。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の鉛フリーはんだ合金からなるはんだ接合部を有する E

10

20

C U 電子回路。

【請求項 7】

請求項 5 に記載の電子回路を備えた車載電子回路装置。

【請求項 8】

請求項 6 に記載の E C U 電子回路を備えた E C U 電子回路装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、温度サイクル特性に優れ、衝突などの衝撃に強い鉛フリーはんだ合金と、車載電子回路装置とに関する。

10

【背景技術】

【0 0 0 2】

自動車には、プリント回路基板（以降プリント基板という）に半導体やチップ抵抗部品などの電子部品をはんだ付けした電子回路（以下、車載電子回路という）が搭載されている。車載電子回路は、エンジン、パワーステアリング、ブレーキ等を電気的に制御する装置に使用されており、そのような装置は自動車の走行にとって非常に重要な保安部品となっている。特に、燃費向上のためにコンピューターで自動車の走行、特にエンジンの作動を制御する電子回路を備えた、E C U (E n g i n e C o n t r o l U n i t) と呼ばれる車載電子回路装置は、長期間に渡って故障がなく安定した状態で稼働できるものでなければならない。この E C U は、一般的にエンジン近傍に設置されているものが多く、使用環境としては、かなり厳しい。本明細書では、この車載電子回路装置を単に「 E C U 」ともいい、「 E C U 電子回路装置」ともいう。

20

【0 0 0 3】

このような車載電子回路が設置されるエンジン近傍は、エンジンの回転時には 125 以上という非常な高温となる。一方、エンジンの回転を止めたときには外気温度、例えば北米やシベリヤなどの寒冷地であれば冬季に -40 以下という低温になる。従って、車載電子回路は エンジンの運転とエンジンの停止の繰り返しで -40 以下 ~ +125 以上というヒートサイクルに曝される。

【0 0 0 4】

車載電子回路がそのように温度が大きく変化する環境に長期間置かれると、電子部品とプリント基板がそれぞれ熱膨張・収縮を起こす。しかしながら、主にセラミックスでできている電子部品の線熱膨張係数とガラスエポキシ基板できているプリント基板の線熱膨張係数の差が大きいため、上記環境下での使用中に一定の熱変位が電子部品とプリント基板とを接合しているはんだ付け部（以下、「はんだ接合部」という。）に起こり、はんだ接合部にはそのような温度変化によって繰り返し応力（ストレス）が加わる。すると、そのようなストレスで、最終的にははんだ接合部の接合界面等が破断してしまう。電子回路では、はんだ接合部が完全破断しないまでも 99 % 以下のクラック率でもはんだ接合部にクラックが入ることによって、電気的には導通しているとしても、回路の抵抗値が上昇して、誤動作することも考えられる。はんだ接合部にクラックが発生して、車載電子回路装置、特に E C U が誤動作を起こすことは、避けなければならない。このように、車載電子回路装置、特に E C U にとって温度サイクル特性が特に重要であり、それに使用されるはんだ接合部、つまりはんだ合金も考えられる限りの厳しい温度条件でも使用できることが要求される。

30

【0 0 0 5】

この使用条件の厳しい、車載電子回路装置、特に E C U 用のはんだとして、A g : 2.8 ~ 4 質量 % 、B i : 1.5 ~ 6 質量 % 、C u : 0.8 ~ 1.2 質量 % 、N i 、F e および C o からなる群から選んだ少なくとも 1 種を合計量で 0.005 ~ 0.05 質量 % 、残部 S n からなることを特徴とする車載用鉛フリーはんだ（ WO 2009 / 011341 A 、特許文献 1 ）等が開示されている。

40

【0 0 0 6】

50

また、単なるはんだ合金組成として、主成分としてのSn(錫)に加えて、10重量%またはそれ未満のAg(銀)、10重量%またはそれ未満のBi(ビスマス)、10重量%またはそれ未満のSb(アンチモン)および3重量%またはそれ未満のCu(銅)を含んでなる合金を含んでなり、合金がさらに、1.0重量%またはそれ未満のNi(ニッケル)を含んでなるはんだ物質(特開2006-524572号公報、特許文献2)も開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】WO2009/011341A

10

【特許文献2】特開2006-524572号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

ハイブリッド自動車や電気自動車の普及に見られるように、自動車に於けるメカ部品から電子部品への移行は進んでおり、それに伴いサイズの余裕があった自動車用の電子回路でも小型化が求められている。そのため、従来はリフローソルダーリングの後、フローソルダーリングではんだ付けされていた車載電子回路が、近年は両面ともソルダペーストで面実装する両面リフローはんだ付けされることが当然となっている。これは車載電子回路の高密度化をもたらし、これまで見られなかったクラックモードの不具合が現れるようになつた。

20

【0009】

ところで、特許文献1の発明は厳しい環境での寿命が長いはんだ合金を開示したものであったが、自動車は輸送手段として用いられるものであるので、一箇所に静置されることは少なく、道路等で使用される事が多い。このような道路で使用されるときは、悪路により車載電子回路装置には常時振動が加わり、また縁石への乗り上げや前の車との衝突など、車載電子回路装置は外部からの力が加わる事が多く発生する。車の衝突でも大事故であれば、車載電子回路装置ごと交換する事が多いが、単なる接触事故では車の外装の交換だけで済まされることが多く、車載電子回路装置には、厳しい環境に耐えられるだけでなく、外部からの加わる力にも耐えられなければならない。

30

【0010】

特に、最近の自動車は、電気自動車やハイブリッド自動車の普及など、電子化が進み、車載電子回路装置も小型化、高密度化が進んできた。そのため、車載電子回路のはんだ接合部のはんだ量も減少し、例えば、3216サイズのチップ部品では、はんだ接合部のはんだ量が片側で標準1.32mgであるのに対し、車載電子回路用では片側で0.28mg未満という微細なはんだ量しかない。そのため、従来の電子回路では図1のようにチップ部品側面にはんだフィレット部分が突き出しているが、車載電子回路のはんだ接合部では図2のようにチップ部品側面にはんだフィレットがほとんどない。よって、車載電子回路のはんだ接合部では、図2のようにほぼ一直線にクラックが伝播するという新たなクラックモードが生じ、誤動作をもたらすことが問題となってきた。

40

【0011】

本発明が解決しようとする課題は、低温が-40、高温が125というような厳しい温度サイクル特性に長期間耐えられるだけでなく、縁石への乗り上げや前の車との衝突などで発生する外部からの力に対しても長期間に耐える事が可能なはんだ合金およびそのはんだ合金を使用した車載電子回路装置を開発することである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは、長期間の温度サイクル後の外部からの力に耐えるには、Sn相に固溶する元素を添加して固溶強化型の合金を作ることが有効なこと、固溶析出強化型の合金を作るにはSbが最適な元素であること、さらにSnマトリックス中のSbの添加は微細なS

50

n S b 金属間化合物が形成され、析出分散強化の効果も現すことを見い出し、本発明を完成させた。

【0013】

本発明は、A g が 1 ~ 4 質量%、C u が 0.6 ~ 0.8 質量%、S b が 1 ~ 5 質量%、N i が 0.01 ~ 0.2 質量%、残部が S n の鉛フリーはんだ合金である。さらに、B i を 1.5 ~ 5.5 質量%を添加しても良い。さらに、C o およびF e から選択された元素を少なくとも 1 種を合計で 0.001 ~ 0.1 質量% 添加しても良い。

【0014】

ここに、本発明にかかる合金の冶金学的組織上の特徴は、はんだ合金が S n マトリックス中に S b が固溶している組織からなり、該組織は、例えば 125 の高温では S b が安定して固溶した状態を呈するが、温度低下に伴って、S n マトリックスに対して S b が、徐々に、過飽和状態で固溶するようになり、そして、例えば -40 という低温では、S n S b 金属間化合物として S b が析出する組織である。

【0015】

さらに本発明は、上述のはんだ合金を使ってはんだ付けを行って得た車載電子回路およびそのような電子回路を備えた車載電子回路装置である。

ここに、「車載」または「車載用」というのは、自動車に搭載されるということであり、具体的には、過酷な使用環境、すなわち、-40 から 125 という温度環境に繰り返し曝されて使用されても所定の特性を確保でき、自動車に搭載可能であるということである。より具体的には、そのような温度環境下でも 3000 サイクルのヒートサイクル試験に耐え得て、その条件下でも外部からの力を評価するシェア試験に対して耐性を有するということである。

【0016】

本発明のはんだ合金が、温度サイクルに曝された後も微細な S b の析出物を作り、化合物の粗大化といった組織劣化が生じない理由は次のように考えられる。

リフローはんだ付けで接合する車載用はんだ合金は、低温は冷寒地、高温はエンジンルームを模式して、-40 ~ +125 の温度サイクル試験が課せられる。本発明のはんだ合金では、添加した S b が、例えば 125 という高温状態で S n マトリックス中に再固溶し、例えば -40 という低温状態で S n S b 金属間化合物が析出するという工程が繰り返されることによって、S n S b 金属間化合物の粗大化が止まり、温度サイクル試験を実施する中で、一度粗大化した S n S b 金属化合物も高温側で S n マトリックス中に再溶解するので、微細な S n S b 金属間化合物が形成され、析出分散強化型のはんだ合金が維持される。

【0017】

ところが、S b の量を、5 質量%を超えて、例えば 8 質量% 添加すると、温度サイクル試験の初期での S n S b 化合物の粒径が大きく微細にならず、また、液相線温度が上昇するので、はんだ合金に添加した S b が高温側でも再溶解せずに元の S n S b の結晶粒のままである。したがって、上述のような温度サイクル下での使用を繰り返えしても微細な S n S b 金属間化合物が形成することはない。

【0018】

さらに、S b の量を 5 質量%を超えて添加すると、はんだ合金の液相線温度が上昇してしまうので、リフロー加熱の温度を上昇させないとはんだ付けすることができない。このように、リフロー条件を上昇させるとプリント基板の表面に配線させている C u がはんだ中に溶融して、C u₆S n₅ 等の S n C u の金属間化合物層がプリント基板とのはんだ付け部に厚く形成され易くなり、プリント基板とはんだ接合部が破壊され易くなる。

【0019】

本発明において、はんだ合金中に添加した S b は、はんだ合金の S n マトリックス中に S n S b という化合物の形で微細な析出物となり、-40 ~ +125 の温度サイクルを 3000 サイクル近く繰り返しても、S n マトリックス中で S n S b 金属間化合物の微細析出物の状態を維持することができる。このことにより、セラミックス等の電子部品とは

10

20

30

40

50

はんだ接合部の界面に発生し易いクラックを $S_{n}S_b$ の析出物が邪魔する。

【0020】

本発明によれば、上述の温度サイクル試験経過後であっても、 S_n マトリックス中の $S_{n}S_b$ 金属間化合物の粒子径は、試験開始前の粒径の $S_{n}S_b$ 金属間化合物の粒子と同じ0.6 μm 以下であり、粗大化が抑制された粒径となる。したがって、はんだ中に部分的にクラックが入っても、微細な $S_{n}S_b$ 金属間化合物がそのようなクラックの伝播を阻害することで、クラックがはんだの内部に広がることを抑制できる。

【発明の効果】

【0021】

本発明にかかるはんだ合金は、-40から+125の温度サイクル試験を3000サイクル近く繰り返しても、微量なはんだ量のはんだ接合部にもクラックが発生せず、また、クラックが発生した場合においても、クラックがはんだ中を伝播することを抑制した、優れた温度サイクル特性を発揮できる。

本発明にかかるはんだ合金を、微少なはんだ量で、はんだフィレットがほとんどなく薄いはんだ接合部を有する車載電子回路のはんだ付けに用いることで、-40から+125

の温度サイクルに曝される使用環境下で使用しても、はんだ接合部にクラックが発生せず、例えクラックが発生したとしても、はんだ中を伝播することが抑制されるため、信頼性の高い車載電子回路および車載電子回路装置を得ることができる。

また、本発明のはんだ合金は、接合界面で発生するクラックも抑制されており、特にECU装置のはんだ付けに適した特性を有している。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】従来の電子回路のはんだ接合部周辺の模式図である。

【図2】本願の車載電子回路のはんだ接合部周辺の模式図である。

【図3】本発明のはんだ合金（実施例5）の温度サイクル試験における3000サイクル後の $S_{n}S_b$ 金属間化合物の状態を撮った電子顕微鏡写真である。

【図4】比較例のはんだ合金（比較例4）の温度サイクル試験における3000サイクル後の $S_{n}S_b$ 金属間化合物の状態を撮った電子顕微鏡写真である。

【図5】クラック率の算出方法を示した模式図である。

【図6】表2より、 S_b 含有量（Bi無し）に対して、クラック発生率とシェア強度残存率をプロットしたグラフである。

【図7】表2より、Bi含有量に対して、クラック発生率をプロットしたグラフである。

【図8】表2より、Bi含有量に対して、シェア強度残存率をプロットしたグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0023】

本発明のはんだ合金に添加される S_b が1質量%未満では、 S_b 量が少なすぎて S_n マトリックス中に S_b が分散する形態が現れず、さらに固溶強化の効果も現れない。さらに、はんだ接合部のシェア強度も低くなる。また、 S_b が5質量%を超えるような S_b の添加では、液相線温度が上昇するので、炎天下のエンジン稼働時等に現れる125を超す高温時に S_b が再溶融しないので、 $S_{n}S_b$ 金属間化合物の粗大化が進み、はんだ中にクラックが伝播することを抑制することができない。さらに、液相線温度が上がると実装時の温度ピークが上るので、プリント基板の表面に配線されているCuがはんだ中に溶融して、 $Cu_6S_{n}5$ 等の S_nCu の金属間化合物層がプリント基板とのはんだ付け部に厚く形成され易くなり、プリント基板とはんだ接合部が破壊され易くなる。

したがって、本発明の S_b の量は1～5質量%であり、好ましくは3～5質量%である。後述するBiが配合される場合には、 S_b の量は3超～5%が好ましい。

【0024】

本発明のはんだ合金では、はんだ中におけるクラックの発生と伝播を抑制すると共に、セラミック部品とはんだ接合部のはんだ接合界面でのクラックの発生も抑制している。例

10

20

30

40

50

えば、Cuランドにはんだ付けするとCu₆Sn₅の金属間化合物がCuランドとの接合界面に発生するが、本発明のはんだ合金はNiを0.01～0.2質量%含有しており、この含有しているNiは、はんだ付け時にはんだ付け界面部分に移動して、Cu₆Sn₅ではなく(CuNi)₆Sn₅が発生して、界面の(CuNi)₆Sn₅の金属間化合物層のNi濃度が高くなる。これにより、はんだ付け界面にCu₆Sn₅よりも微細で、粒径が揃った(CuNi)₆Sn₅の金属間化合物層が形成される。微細な(CuNi)₆Sn₅の金属間化合物層は、界面から伝播するクラックを抑制する効果を有する。これは、Cu₆Sn₅のような大きな粒径がある金属間化合物層では、発生したクラックが大きな粒径に沿って伝播するので、クラックの進展が早い。ところが粒径が微細なときは、発生したクラックの応力が多く粒径方向に分散するので、クラックの進展を遅くすることができる。

【0025】

このように、本発明のはんだ合金では、Niを添加することで、はんだ付け界面付近に発生する金属間化合物層の金属間化合物を微細化して、クラックの発生を抑制するとともに、一旦発生したクラックの伝播を抑制する働きをしている。そのため、本発明のはんだ合金は接合界面からのクラックの発生や伝播の抑制も可能である。

Niの量が0.01質量%未満では、はんだ付け界面のNiの量が少ないため、はんだ接合部界面の改質効果が不十分であるためクラック抑止効果がなく、Niの量が0.2質量%を超えると、液相線温度が上昇するため、本発明に添加したSbの再溶融が発生せず、微細なSnSb金属間化合物の粒径維持の効果を阻害してしまう。

したがって、本発明のNiの量は、0.01～0.2質量%が好ましく、より好ましくは0.02～0.1質量%である。さらに好ましくは、0.02～0.08%である。

【0026】

本発明に添加されているAgは、はんだのぬれ性向上効果とはんだマトリックス中にAg₃Snの金属間化合物のネットワーク状の化合物を析出させて、析出分散強化型の合金を作り、温度サイクル特性の向上を図る効果が発揮される。

本発明のはんだ合金で、Agの含有量が1質量%未満では、はんだのぬれ性の向上効果が発揮されず、Ag₃Snの析出量が少なくなり、金属間化合物のネットワークが強固とはならない。また、Agの量が4質量%よりも多くなると、はんだの液相線温度が上昇して、本発明にしたがって添加したSbの再溶融が起らず、SnSb金属間化合物の微細化の効果を阻害してしまう。

したがって、本発明に添加するAgの量は、1～4質量%が好ましい。より好ましくは、Agの量が3.2～3.8質量%である。

【0027】

本発明のはんだ合金に添加されているCuは、Cuランドに対するCu食われ防止効果とはんだマトリックス中に微細なCu₆Sn₅の化合物を析出させて温度サイクル特性を向上させる効果がある。

本発明のはんだ合金のCuが0.6質量%未満では、Cuランドに対するCu食われ防止が現れず、Cuが0.8質量%を超えて添加するとCu₆Sn₅の金属間化合物が接合界面にも多く析出するので、振動等でのクラックの成長が早くなってしまう。

【0028】

本発明のはんだ合金では、Biを添加することで、さらに温度サイクル特性を向上させることができる。本発明で添加したSbは、SnSb金属間化合物を析出して析出分散強化型の合金を作るだけでなく、原子配列の格子に入り込み、Snと置換することで原子配列の格子を歪ませてSnマトリックスを強化することで、温度サイクル特性を向上させる効果も有している。このときに、はんだ中にBiが入っていると、BiがSbと置き換わるので、さらに温度サイクル特性を向上させることができる。BiはSbより原子量が大きく、原子配列の格子を歪ませる効果が大きいからである。また、Biは、微細なSnSb金属間化合物の形成を妨げることがなく、析出分散強化型のはんだ合金が維持される。

本発明のはんだ合金に添加するBiの量が、1.5質量%未満ではSbとの置換が起き

10

20

30

40

50

難く、微細な SnSb 金属間化合物の量が少なくなるため、温度サイクル向上効果が現れない、また、 Bi の量が 5.5 質量%を超えて添加するとはんだ合金自体の延性が低くなつて堅く硬く、もろくなるので、振動等でのクラックの成長が早くなってしまう。

本発明のはんだ合金に添加する Bi の量は、1.5 ~ 5.5 質量%が好ましく、より好ましいのは、3 ~ 5 質量%のときである。さらに好ましくは、3.2 ~ 5.0 質量%である。

【0029】

さらに、本発明のはんだ合金では、 Co または Fe 、またはその両方を添加することで、本発明の Ni の効果を高めることができる。特に、 Co は優れた効果を現す。

本発明のはんだ合金に添加する Co と Fe の量は、合計量で、0.001 質量%未満では接合界面に析出して界面クラックの成長を防止する効果が現れず、0.1 質量%を超えて添加されると界面に析出する金属間化合物層が厚くなり、振動等でのクラックの成長が早くなってしまう。

本発明に添加する Co または Fe 、その両方を添加する量は、0.001 ~ 0.1 質量%が好ましい。

【0030】

本発明にかかるはんだ合金は、これまでの説明からも明らかなように、ヒートサイクル性に優れており、はんだ中のクラックの発生や伝播が抑制されるから、絶えず振動を受けている状態で使用される自動車用、つまり車載用として使用されても、クラックの成長や進展が促進されることはない。したがって、そのような特に顕著な特性を備えていることから、本発明にかかるはんだ合金は、自動車に搭載する電子回路のはんだ付けに特に適していることがわかる。

【0031】

ここに、本明細書でいう「ヒートサイクル性にすぐれている」とは、後述する実施例でも示すように -40 以下 +125 以上というヒートサイクル試験を行っても、300 サイクル後のクラック発生率が 90% 以下であり、同じく、300 サイクル後のシェア強度残存率が、30% 以上を言う。

【0032】

このような特性は、上記ヒートサイクル試験のような非常に過酷な条件で使用されても、車載電子回路が破断しない、つまり使用不能あるいは誤動作をもたらさないことを意味しており、特に ECU 用のはんだ付けに用いられるはんだ合金としては信頼性の高いはんだ合金である。さらに、本発明のはんだ合金は、温度サイクル経過後のシェア強度残存率に優れている。つまり、長期間使用しても衝突や振動等の外部から加わる外力に対してシェア強度等の外力に対する耐性が低下しない。

このように、本発明にかかるはんだ合金は、より特定的には、車載電子回路のはんだ付けに用いられ、あるいは、ECU 電子回路のはんだ付けに用いられて優れたヒートサイクル性を発揮するはんだ合金である。

【0033】

「電子回路」とは、それぞれが機能を持っている複数の電子部品の電子工学的な組み合わせによって、全体として目的とする機能を発揮させる系（システム）である。

ここにそのような電子回路を構成する電子部品としては、チップ抵抗部品、多連抵抗部品、QFP、QFN、パワートランジスタ、ダイオード、コンデンサなどが例示される。これらの電子部品を組み込んだ電子回路は基板上に設けられ、電子回路装置を構成するのである。

【0034】

本発明において、そのような電子回路装置を構成する基板、例えばプリント配線基板は特に制限されない。またその材質も特に制限されないが、耐熱性プラスチック基板（例：高 Tg 低 CTE である FR-4）が例示される。プリント配線基板は Cu ランド表面をアミンやイミダゾール等の有機物（OSP: Organic Surface Protection）で処理したプリント回路基板が好ましい。

10

20

30

40

50

【0035】

本発明に係る鉛フリーはんだの形状は、微細なはんだ部の接合に用いられるので、リフローはんだ付けに用いられ、ソルダペーストとして使用させるのが通常であるが、ボール状、ペレットもしくはワッシャーなどの形状のはんだプリフォームとして用いられても良い。

【実施例1】

【0036】

表1では、表1の各はんだ合金について、液相線温度、温度サイクル試験の初期値と1500サイクル後のSnSb粒径、クラック率を測定を以下の方法で測定した。

【0037】

(はんだの溶融試験)

表1の各はんだ合金を作製して、はんだの溶融温度を測定した。測定方法は、固相線温度はJIS Z 3198-1に準じて行った。液相線温度は、JIS Z 3198-1を採用せずに、JIS Z 3198-1の固相線温度の測定方法と同様のDSCによる方法で実施した。

結果を表1の液相線温度に示す。

【0038】

(温度サイクル試験)

表1のはんだ合金をアトマイズしてはんだ粉末とした。松脂、溶剤、活性剤、チキソ剤、有機酸等からなるはんだ付けフラックスと混和して、各はんだ合金のソルダペーストを作製した。ソルダペーストは、6層のプリント基板（材質：FR-4）に150μmのメタルマスクで印刷した後、3216のチップ抵抗器をマウンターで実装して、最高温度235、保持時間40秒の条件でリフローはんだ付けをし、試験基板を作製した。

各はんだ合金ではんだ付けした試験基板を低温-40、高温+125、保持時間30分の条件に設定した温度サイクル試験装置に入れ、初期値、1500サイクル後に各条件で温度サイクル試験装置から取り出し、3500倍の電子顕微鏡で観察して、はんだ合金のSnマトリックス中のSnSb金属間化合物の粒子の平均粒径を測定した。

結果を表1のクラック率とSnSb粒径に示す。

ここで、表1中の1はSnSb金属間化合物が見えず測定ができなかったことを示し、2ははんだの液相線温度が高く、リフロー条件の235でははんだ付けできなかったことを示す。

【0039】

(クラック率)

クラック発生率は、クラックが想定クラック長さに対して、クラックが生じた領域がどの程度かの指標となる。SnSbの粒径測定後に、150倍の電子顕微鏡を用いて、クラックの状態を観察して、クラックの全長を想定し、クラック率を測定した。

$$\text{クラック率（%）} = \frac{\text{クラック長さの総和}}{\text{想定線クラック全長}} \times 100$$

ここに、「想定線クラック全長」とは、完全破断のクラック長さをいう。

クラック率は、図5に示した複数のクラック7の長さの合計を、クラック予想進展経路8の長さで割った率である。

結果は、表1に記載する。

【0040】

10

20

30

40

【表1】

	はんだ組成(質量%)						液相線温度	SnSb粒径(μm)	
	Sn	Ag	Cu	Ni	Sb	Bi		初期	1500cyc
実施例1	残	1	0.5	0.01	5	—	227	0.5	0.6
実施例2	残	3.4	0.7	0.04	1	—	221	0.4	0.6
実施例3	残	3.4	0.7	0.04	5	—	227	0.4	0.6
実施例4	残	3.4	0.7	0.04	4	4	221	0.5	0.5
実施例5	残	3.4	0.7	0.04	5	4	223	0.4	0.5
実施例6	残	3.4	0.7	0.04	2	5	217	0.5	0.6
実施例7	残	4	1	0.2	5	—	227	0.4	0.6
比較例1	残	3.4	0.7	0.04	0.1	—	219	※1	※1
比較例2	残	3.4	0.7	0.04	8	—	245	※2	※2
比較例3	残	0.3	0.3	0.4	0.2	1	231	※1	※1
比較例4	残	3	1	0.04	10	—	257	※2	※2

【0041】

表1からは、温度サイクル試験の1500サイクル後も、SnSbの結晶粒が粗大化せずに、初期値と変わらないままの状態で維持されていることがわかる。

【0042】

図3に、実施例5のはんだ合金について、3500倍の電子顕微鏡で撮った、温度サイクル試験における3000サイクル後のSnSb金属間化合物7の状態を示す。実施例5のSnSb金属間化合物は微細であり、はんだ中に万遍なく散在している。そのため、クラックが入っても、SnSb金属間化合物にクラックが入るのを阻害する。

【0043】

図4に比較例4のはんだ合金について、3500倍の電子顕微鏡で撮った、温度サイクル試験における3000サイクル後のSnSb金属間化合物7の状態を示す。比較例のSnSb金属間化合物は肥大しており、SnSb金属間化合物の中のクラックの発生を抑制できない。

【実施例2】

【0044】

次に、表2では、表2の各はんだ合金について、温度サイクル試験での3000サイクル後のクラック発生率とシェア強度残存率を測定した。クラック発生率の測定方法は、表1と同じだが、サイクル数は3000サイクルとした。シェア強度残存率の測定方法は以下の通りである。

【0045】

(シェア強度残存率)

シェア強度残存率は、初期状態のはんだ付け部のシェア強度に対して温度サイクル試験にどの程度の強度が維持されているかの指標となる。

シェア強度試験は、継手強度試験機STR-1000を用いて、室温下で、試験速度6mm/min、試験高さは50μmの条件で行った。

結果はまとめて表2に示す。

【0046】

10

20

30

40

【表2】

	はんだ組成(質量%)								3000cycクラック 発生率平均 [%]	3000cycシリヤ 強度残存率 [%]
	Sn	Ag	Cu	Ni	Sb	Bi	Co	Fe		
実施例1	残	1.0	0.5	0.01	5.0	—	—	—	79.0	25.0
実施例2	残	3.4	0.7	0.04	1.0	—	—	—	87.0	40.0
実施例3	残	3.4	0.7	0.04	5.0	—	—	—	72.0	31.8
実施例5	残	3.4	0.7	0.04	5.0	4.0	—	—	59.0	54.5
実施例4	残	3.4	0.7	0.04	4.0	4.0	—	—	63.0	60.0
実施例6	残	3.4	0.7	0.04	2.0	5.0	—	—	78.0	49.0
実施例7	残	4.0	1.0	0.2	5.0	—	—	—	74.0	31.0
実施例8	残	1.0	0.6	0.01	5.0	—	—	—	85.0	30.0
実施例9	残	3.4	0.7	0.04	1.0	1.5	—	—	86.0	33.6
実施例10	残	3.4	0.7	0.04	1.0	3.0	—	—	84.0	41.6
実施例11	残	3.4	0.7	0.04	1.0	3.2	—	—	84.0	43.6
実施例12	残	3.4	0.7	0.04	1.0	3.5	—	—	82.0	41.6
実施例13	残	3.4	0.7	0.04	1.0	5.0	—	—	80.0	39.2
実施例14	残	3.4	0.7	0.04	1.0	5.5	—	—	82.0	36.6
実施例15	残	3.4	0.7	0.04	2.0	—	—	—	85.0	41.7
実施例16	残	3.4	0.7	0.04	2.0	1.5	—	—	84.0	48.0
実施例17	残	3.4	0.7	0.04	2.0	2.5	—	—	82.0	50.0
実施例18	残	3.4	0.7	0.04	2.0	3.0	—	—	82.0	49.5
実施例19	残	3.4	0.7	0.04	2.0	3.2	—	—	82.0	49.3
実施例20	残	3.4	0.7	0.04	2.0	3.5	—	—	80.0	49.1
実施例21	残	3.4	0.7	0.04	2.0	5.5	—	—	80.0	47.0
実施例22	残	3.4	0.7	0.04	3.0	—	—	—	82.0	38.0
実施例23	残	3.4	0.7	0.04	3.0	1.5	—	—	78.0	55.0
実施例24	残	3.4	0.7	0.04	3.0	3.0	—	—	70.0	63.0
実施例25	残	3.4	0.7	0.04	3.0	3.2	—	—	65.0	65.0
実施例26	残	3.4	0.7	0.04	3.0	3.5	—	—	68.0	63.0
実施例27	残	3.4	0.7	0.04	3.0	5.0	—	—	73.0	60.6
実施例28	残	3.4	0.7	0.04	3.0	5.5	—	—	75.0	58.0
実施例29	残	3.4	0.7	0.04	4.0	—	—	—	78.0	35.0
実施例30	残	3.4	0.7	0.04	4.0	1.5	—	—	74.0	45.0
実施例31	残	3.4	0.7	0.04	4.0	2.5	—	—	73.0	53.0
実施例32	残	3.4	0.7	0.04	4.0	3.0	—	—	66.0	54.0
実施例33	残	3.4	0.7	0.04	4.0	3.2	—	—	61.0	55.0
実施例34	残	3.4	0.7	0.04	4.0	3.5	—	—	64.0	58.0
実施例35	残	3.4	0.7	0.04	4.0	5.0	—	—	69.0	55.0
実施例36	残	3.4	0.7	0.04	4.0	5.5	—	—	71.0	48.0
実施例37	残	3.4	0.7	0.04	5.0	1.5	—	—	65.5	45.0
実施例38	残	3.4	0.7	0.04	5.0	2.0	—	—	65.0	50.0
実施例39	残	3.4	0.7	0.04	5.0	3.0	—	—	54.0	51.0
実施例40	残	3.4	0.7	0.04	5.0	3.2	—	—	49.0	52.0
実施例41	残	3.4	0.7	0.04	5.0	3.5	—	—	52.0	53.0
実施例42	残	3.4	0.7	0.04	5.0	5.0	—	—	57.0	57.5
実施例43	残	3.4	0.7	0.04	5.0	5.5	—	—	59.0	54.9
実施例44	残	3.4	0.7	0.04	3.0	3.2	0.001	—	65.0	65.0
実施例45	残	3.4	0.7	0.04	3.0	3.2	0.01	—	58.0	72.0
実施例46	残	3.4	0.7	0.04	3.0	3.2	0.05	—	60.0	70.0
比較例5	残	3.4	0.7	0.04	5.0	7.0	—	—	65.0	45.9
比較例6	残	0.9	0.4	0.009	0.9	—	—	—	100.0	8.0
比較例7	残	3.4	0.7	0.04	—	—	—	—	100.0	1.6
比較例8	残	3.4	0.7	0.04	—	1.5	—	—	96.0	13.6
比較例9	残	3.4	0.7	0.04	—	3.0	—	—	94.0	21.6
比較例10	残	3.4	0.7	0.04	—	3.2	—	—	94.0	23.6
比較例11	残	3.4	0.7	0.04	—	3.5	—	—	92.0	21.6
比較例12	残	3.4	0.7	0.04	—	5.0	—	—	90.0	19.2
比較例13	残	3.4	0.7	0.04	—	5.5	—	—	92.0	16.6
比較例14	残	3.4	0.7	0.04	—	7.0	—	—	99.0	7.6
比較例15	残	3.4	0.7	0.04	0.5	—	—	—	97.0	13.0
比較例16	残	3.4	0.7	0.04	1.0	7.0	—	—	89.0	27.6
比較例17	残	3.4	0.7	0.04	2.0	7.0	—	—	87.0	38.0
比較例18	残	3.4	0.7	0.04	3.0	7.0	—	—	81.0	49.0
比較例19	残	3.4	0.7	0.04	4.0	7.0	—	—	77.0	39.0
比較例20	残	3.4	0.7	0.04	7.0	—	—	—	97.0	3.0
比較例21	残	3.4	0.7	0.04	7.0	1.5	—	—	93.0	20.0
比較例22	残	3.4	0.7	0.04	7.0	3.0	—	—	90.0	28.0
比較例23	残	3.4	0.7	0.04	7.0	3.2	—	—	89.0	29.0
比較例24	残	3.4	0.7	0.04	7.0	3.5	—	—	89.0	28.0
比較例25	残	3.4	0.7	0.04	7.0	5.0	—	—	90.0	25.6
比較例26	残	3.4	0.7	0.04	7.0	5.5	—	—	90.0	23.0
比較例27	残	3.4	0.7	0.04	7.0	7.0	—	—	96.0	14.0
比較例28	残	3.4	0.7	0.04	1.0	—	0.15	—	94.0	25.0
比較例29	残	4.1	1.1	0.3	8.0	—	—	—	※2	1.0

表2より、Sn - Ag - Cu - Ni - Sb系のはんだ合金について、Sb含有量に対して、クラック発生率とシェア強度残存率をプロットしたグラフを図6に示す。Sb量が本発明の範囲内である1.0~5.0%の時に、クラック発生率は90%以下で、且つ、シェア強度残存率は30%以上であり、本発明のはんだ合金によって、温度サイクル特性に優れ、衝突などの衝撃に強いはんだ合金が得られる。

【0048】

表2より、Sn - Ag - Cu - Ni - Sb - Bi系のはんだ合金に対して、Bi含有量に対して、Sb量別に、クラック発生率をプロットしたグラフを図7に示す。Bi量が本発明の範囲内である1.5~5.5%で、且つ、Sb量が1~5%の時に、クラック発生率が90%以下となり、温度サイクル特性に優れ、クラック発生を抑制することができる

10

【0049】

表2より、Sn - Ag - Cu - Ni - Sb - Bi系のはんだ合金に対して、Bi含有量に対して、Sb量別に、シェア強度残存率をプロットしたグラフを図8に示す。Bi量が本発明の範囲内である1.5~5.5%で、且つ、Sb量が1~5%の時に、シェア強度残存率が30%以上となり、衝突などの衝撃に強く、クラック発生を抑制することができる。

【0050】

結論として、本願発明のはんだ合金は、-40~+125の自動車のECU基板に必要な過酷な温度条件でも、SnSbの結晶粒が粗大化せずに、初期値と変わらないままの状態で維持されており、その結果としてはんだ中から発生するクラックの発生も、他のはんだ合金に比較して少なくすることができる。

20

【産業上の利用可能性】

【0051】

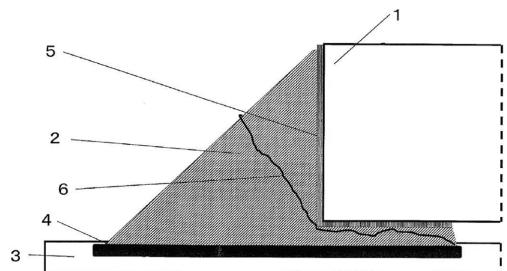
本発明に係る鉛フリーはんだ合金は、リフローソルダーリングだけでなく、フローソルダーリングの形状であるインゴット状、棒状、線状のはんだや、マニュアルソルダーリングの形状である脂入りはんだなどとしても良い。

【符号の説明】

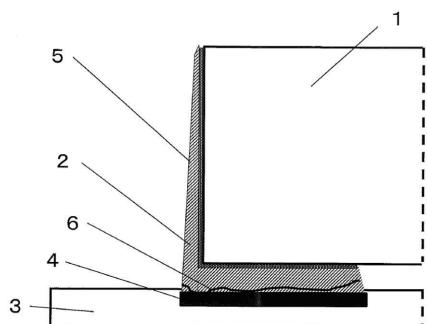
【0052】

- | | | |
|---|------------|----|
| 1 | チップ部品 | 30 |
| 2 | はんだ合金 | |
| 3 | 基板 | |
| 4 | Cuランド | |
| 5 | 金属間化合物層 | |
| 6 | クラック進展経路 | |
| 7 | SnSb金属間化合物 | |
| 8 | クラック予想進展経路 | |

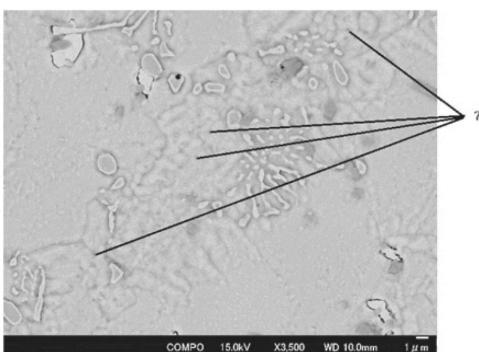
【図1】



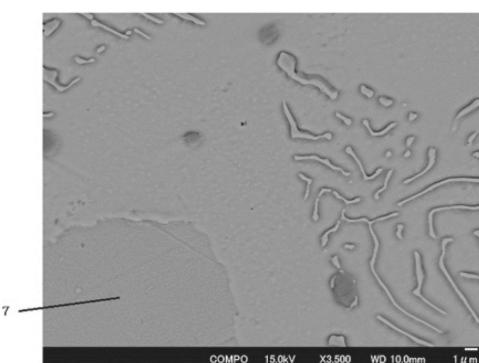
【図2】



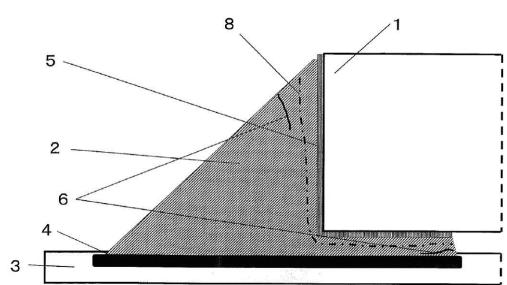
【図3】



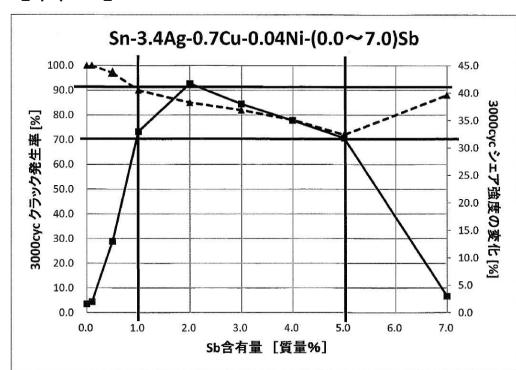
【図4】



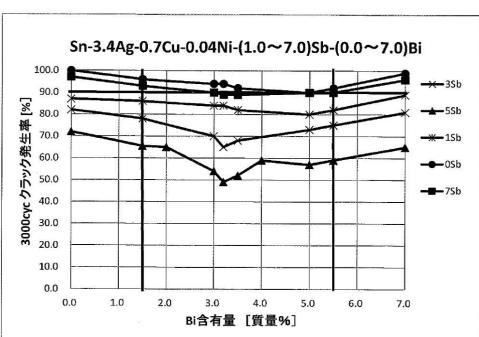
【図5】



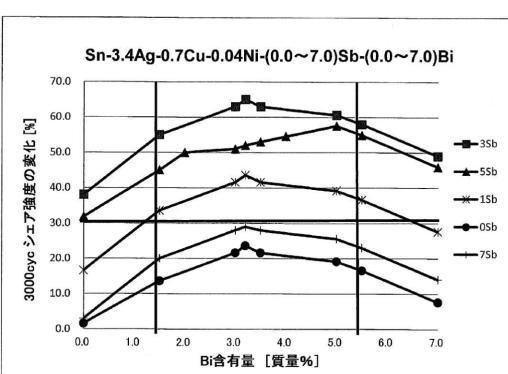
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 平井 尚子

東京都足立区千住橋戸町23番地 千住金属工業株式会社内

(72)発明者 立花 賢

東京都足立区千住橋戸町23番地 千住金属工業株式会社内

(72)発明者 立花 芳恵

東京都足立区千住橋戸町23番地 千住金属工業株式会社内

審査官 相澤 啓祐

(56)参考文献 国際公開第2011/151894 (WO, A1)

特開2014-027122 (JP, A)

特開平10-286689 (JP, A)

特開平11-058066 (JP, A)

特開2014-028391 (JP, A)

特表2006-524572 (JP, A)

国際公開第2014/002283 (WO, A1)

特開2007-237252 (JP, A)

特開2005-340275 (JP, A)

国際公開第2014/013847 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B23K 35/00 - 35/40

C22C 13/00 - 13/02