

(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

(43) 国際公開日  
2018年10月4日(04.10.2018)



(10) 国際公開番号

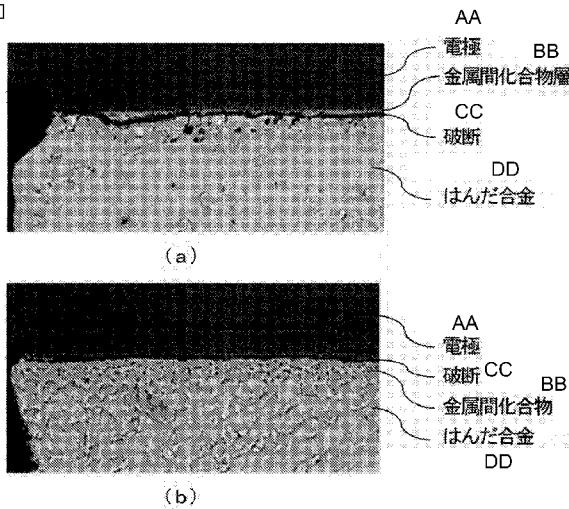
WO 2018/181873 A1

- (51) 国際特許分類:  
B23K 35/26 (2006.01) C22C 13/02 (2006.01)  
B23K 35/22 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/013555
- (22) 国際出願日: 2018年3月30日(30.03.2018)
- (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 2017-073270 2017年3月31日(31.03.2017) JP
- (71) 出願人: 千住金属工業株式会社(SENJU METAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1208555 東京都足立区千住橋戸町2 3 番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 泉田 尚子(IZUMITA Naoko); 〒1208555 東京都足立区千住橋戸町2 3 番地 千住金属工業株式会社内 Tokyo (JP). 吉川 俊策(YOSHIKAWA Shunsaku); 〒1208555 東京都足立区千住橋戸町2 3 番地 千住金属工業株式会社内 Tokyo (JP). 立花 芳恵(TACHIBANA Yoshie); 〒1208555 東京都足立区千住橋戸町2 3 番地 千住金属工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 劔物 英貴(KENMOTSU Hidetaka); 〒1760012 東京都練馬区豊玉北6-11-3 長田ビル3階302号室 Tokyo (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,

(54) Title: SOLDER ALLOY, SOLDER PASTE, AND SOLDER JOINT

(54) 発明の名称: はんだ合金、ソルダペースト及びはんだ継手

[図1]



AA Electrode  
 BB Intermetallic compound layer  
 CC Fracture  
 DD Solder alloy

(57) Abstract: Provided are a solder alloy, a solder paste, and a solder joint which provide high reliability in that the solder alloy has a high tension strength and that excellent vibration resistance is achieved at a joint part between a printed-circuit board and an electronic component. The solder alloy comprises, by mass%, 1-4% of Ag, 0.5-0.8% of Cu, more than 4.8% but not more than 5.5% of Bi, more than 1.5% but not more than 5.5% of Sb, not less than 0.01% but less than 0.1% of Ni, and more than 0.001% but not more than 0.1% of Co, with the remainder being Sn.



WO 2018/181873 A1

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,  
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, 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))
- 補正された請求の範囲 (条約第19条(1))

---

(57) 要約: はんだ合金の引張強度が高く、プリント基板と電子部品の接合部の優れた耐振動性を有することによって、高い信頼性を備えるはんだ合金、ソルダペースト及びはんだ継手を提供する。はんだ合金は、質量%で、A g : 1 ~ 4 %、C u : 0 . 5 ~ 0 . 8 %、B i : 4 . 8 % 超え 5 . 5 % 以下、S b : 1 . 5 % 超え 5 . 5 % 以下、N i : 0 . 0 1 % 以上 0 . 1 % 未満、C o : 0 . 0 0 1 % 超え 0 . 1 % 以下、および残部がS nからなる。

## 明 細 書

発明の名称： はんだ合金、ソルダペースト及びはんだ継手

### 技術分野

[0001] 本発明は、強度が高く、接合部の耐振動性に優れるはんだ合金、ソルダペースト及びはんだ継手に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、自動車はカーエレクトロニクス化が進み、ガソリン車からハイブリッド車や電気自動車に移行しつつある。ハイブリッド車や電気自動車は、プリント基板に電子部品がはんだ付けされた車載電子回路を搭載している。車載電子回路は、振動環境が比較的緩い車室内に配置されていたが、用途の拡張によりエンジンルームやトランスミッションのオイル室内、さらには機械装置上に直接搭載されるようになってきた。

[0003] このように、車載電子回路は、搭載領域の拡大により、寒暖差、衝撃、振動などの種々の外的な負荷を受ける箇所に搭載されるようになった。例えば、エンジンルームに搭載された車載電子回路は、エンジン動作時には125℃以上という高温に曝されることがある。一方、エンジン停止時には、寒冷地であれば-40℃以下という低温に曝される。車載電子回路がこのような寒暖差に曝されると、電子部品とプリント基板の熱膨張係数の違いにより接合部に応力が集中する。このため、従来のSn-3Ag-0.5Cuはんだ合金を用いると接合部が破断するおそれがあり、寒暖差が激しい環境下においても接合部の破断を抑制するはんだ合金が検討されている。

[0004] 例えば特許文献1～5には、Sn-Ag-Cu-Bi-Sb-Ni-Co系はんだ合金が開示されている。特許文献1に記載の発明では、Sbが1.5%以下、もしくはSbが3.0%以上、かつBiが2.7%以下の合金組成において、ボイド発生の有無、Cu喰われ、ヒートサイクル試験によるはんだ寿命が評価されている。特許文献2に記載の発明では、Niが0.1%以上、もしくはNiが0.04%、且つBiが3.2%の合金組成について

、ヒートサイクル試験前後での耐衝撃性が評価されている。特許文献3に記載の発明では、Biが3.2%以下、もしくはBiが3.5%、且つCoが0.001%の合金組成について、ヒートサイクル後におけるはんだ継手の亀裂やボイドの有無が評価されている。特許文献4に記載の発明では、Biが3.2%以下の合金組成について、ヒートサイクル後におけるはんだ継手のクラック発生率が評価されている。特許文献5に記載の発明では、Biが4.8%以下の合金組成について、ヒートサイクル後におけるフィレット部の亀裂の有無が評価されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

- [0005] 特許文献1：特許第5349703号公報
- 特許文献2：特許第5723056号公報
- 特許文献3：特許第6047254号公報
- 特許文献4：国際公開第2014/163167号
- 特許文献5：特許第6053248号公報

#### 発明の概要

##### 発明が解決しようとする課題

- [0006] このように、特許文献1～5に記載の発明は、主にエンジンルーム等の寒暖差が大きい環境に曝される車載電子回路用はんだ合金に関して評価されている。しかし、車載電子回路の搭載領域が拡張するにつれて、ヒートサイクル特性の他に、耐衝撃性や耐振動性も向上させる必要が生じており、これらの特性に着目した検討も必要である。上記文献の中で、特許文献2に記載の発明は耐衝撃性が評価されているが、評価方法としては、1mの高さから5回落下させて落下衝撃性を評価したことのみが記載されている。
- [0007] ここで、自動車にはサスペンションが搭載されているため、舗装道路や砂利道を走行しただけでは1mから落下したような衝撃が自動車に加わる状況は想定し難い。このため、特許文献2に記載の落下衝撃性の評価は、自動車

が衝突した場合を想定しているとも思われる。この場合、落下衝撃性を評価する際には、少なくとも、基板の面落下、角落下などを規定し、落下床面の材質も規定しなければならない。しかし、特許文献2には、前述のように、落下の高さと落下の回数しか規定されてなく、その評価自体が曖昧であると言わざるを得ず、どのような衝突を想定したものか不明である。上記評価で問題ないと判断された合金組成であっても、基板の面落下や角落下、もしくは落下床面の材質によっては問題が生じることがある。このため、少なくともある程度定まった評価基準の下で合金設計を行う必要がある

また、通常の走行時に車体に伝わる振動は、衝突時の衝撃と比較して、1回の衝撃により加わる荷重が小さく、かつ荷重が加わる回数が多い。したがって、実情に近い評価条件で耐振動性の評価を行いながら、上記特許文献1～5に開示されている合金組成から改良を加える必要がある。

[0008] さらに、特許文献1～5では、前述のように、主としてヒートサイクル特性に着目した合金設計がなされている。ヒートサイクルに曝された車載電子回路は、プリント基板と電子部品の熱膨張係数の違いから接合部に応力が加えられる。一方、振動が車載電子回路に加えられる場合、その応力はヒートサイクル時に発生するプリント基板や電子部品の伸縮による応力とは異なり、外的衝撃に近い応力であると考えられる。つまり、ヒートサイクル試験と振動試験は接合部への負荷の挙動が異なるため、基板の搭載領域の拡張に対応するには、それに適した合金設計が必要になる。

[0009] これに加えて、車載電子回路の接合部が車載電子回路の搭載領域によらず破断を回避するためには、接合部を形成するはんだ合金自体の強度を向上させることも必要である。この観点からしても、公知の合金組成を再検討する必要がある。

[0010] 本発明の課題は、はんだ合金の引張強度が高く、プリント基板と電子部品の接合部の優れた耐振動性を有することによって、高い信頼性を備えるはんだ合金、ソルダペースト及びはんだ継手を提供することである。

**課題を解決するための手段**

- [0011] 本発明者らは、まず、上記のように振動による負荷が接合部に加えられた場合を想定し、従来の $\text{Sn}-3\text{Ag}-0.5\text{Cu}$ はんだ合金で接合された接合部の破壊モードを調査した。このはんだ合金では、電極とはんだ合金の界面で破断していることがわかった。
- [0012] そこで、本発明者らは、このような破壊モードを回避するため、 $\text{Sn}-\text{Ag}-\text{Cu}-\text{Bi}-\text{Sb}-\text{Ni}-\text{Co}$ 系はんだ合金において、 $\text{Ni}$ 含有量および $\text{Co}$ 含有量に着目してこれらの元素の含有量を詳細に調査した。この結果、これらが所定の範囲内において上記破壊モードは見られなかったが、金属間化合物層近傍ではんだ合金中における破壊モードに遷移することがわかった。つまり、 $\text{Ni}$ 含有量および $\text{Co}$ 含有量を調整した合金組成では、破壊モードの遷移により耐振動性の向上に繋がることがわかった。
- [0013] さらに本発明者らは、はんだ合金中でのクラックの伸展を抑制するために、はんだ合金自体の強度を向上させる必要があることに着目した。ここで、特許文献1～5には、 $\text{Sn}-\text{Ag}-\text{Cu}-\text{Bi}-\text{Sb}-\text{Ni}-\text{Co}$ 系はんだ合金の実施例にて、 $\text{Sb}$ や $\text{Bi}$ 含有量を低く抑えた合金組成のみが開示されている。しかし、近年、車載電子回路の搭載領域は拡大している為、従来よりも高いはんだ合金の引張強度が求められるようになってきた。
- [0014] そこで、本発明者らは、 $\text{Ag}$ および $\text{Cu}$ を所定量含有した組成において、 $\text{Ni}$ 含有量および $\text{Co}$ 含有量を細かく調整した上で、はんだ合金自体の強度を向上させるため、 $\text{Sb}$ 含有量および $\text{Bi}$ 含有量を増加させて合金設計を行った。その結果、金属間化合物層近傍ではんだ合金中におけるクラックが抑制され耐振動性が向上するとともに、はんだ合金の引張強度が向上する知見が得られた。
- [0015] 上記の検討により、本発明者らは、基板の搭載領域の拡張に十分に対応できるはんだ合金が得られたが、さらに信頼性を向上させるために検討を行った。単に引張強度を向上させるために $\text{Sb}$ および $\text{Bi}$ の含有量を増加しただけでは、 $\text{Ni}$ および $\text{Co}$ の含有量が相対的に少なくなるために耐振動性の向上が見られないことが想定される。そこで、引張強度と耐振動性のバランス

を考慮してさらに詳細に調査した結果、プリント基板の電極とはんだ合金の界面での破断を抑制するNiおよびCoの含有量と、はんだ合金中のクラック伸展を抑制するBiおよびSbの含有量、およびそれらのバランスを調整することによってはんだ合金の引張強度および耐振動性が向上し、さらに高い信頼性を示す知見が得られた。

[0016] これらの知見により得られた本発明は次の通りである。

(1) 質量%で、Ag : 1~4%、Cu : 0.5~0.8%、Bi : 4.8%超え5.5%以下、Sb : 1.5%超え5.5%以下、Ni : 0.01%以上0.1%未満、Co : 0.001%超え0.1%以下、および残部がSnからなる合金組成を有することを特徴とするはんだ合金。

[0017] (2) 合金組成は、下記(1)式~(3)式を満たす、上記(1)に記載のはんだ合金。

[0018]  $0.020\% \leq Ni + Co \leq 0.105\%$  (1)

$9.1\% \leq Sb + Bi \leq 10.4\%$  (2)

$4.05 \times 10^{-3} \leq (Ni + Co) / (Bi + Sb) \leq 1.00 \times 10^{-2}$   
(3)

(1)式~(3)式中、Ni、Co、Bi、およびSbは、各々ははんだ合金中での含有量(質量%)を表す。

[0019] (3)上記(1)または上記(2)に記載のはんだ合金を有することを特徴とするソルダペースト。

[0020] (4)上記(1)または上記(2)に記載のはんだ合金を有することを特徴とするはんだ継手。

### 図面の簡単な説明

[0021] [図1]図1は、はんだ継手の断面SEM写真を示し、図1(a)は実施例1の合金組成で形成したはんだ継手の断面SEM写真であり、図1(b)は比較例6の合金組成で形成したはんだ継手の断面SEM写真である。

[図2]図2は、(3)式とTS×振動回数との関係を示すグラフである。

### 発明を実施するための形態

[0022] 本発明を以下により詳しく説明する。本明細書において、はんだ合金組成に関する「%」は、特に指定しない限り「質量%」である。

[0023] 1. はんだ合金

(1) Ag : 1 ~ 4 %

Agは、はんだの濡れ性を向上させ、また、はんだマトリックス中に $Ag_3Sn$ 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、析出強化型の合金を作り、はんだ合金の引張強度を向上させる。Ag含有量が1%未満では、はんだの濡れ性が向上しない。Ag含有量の下限は、好ましくは2.0%以上であり、より好ましくは3.3%以上である。

[0024] 一方、Ag含有量が4%を超えると、初晶として晶出する粗大な $Ag_3Sn$ 金属間化合物により耐振動性が劣る。また、液相線温度も上昇する。Ag含有量の上限は、好ましくは3.7%以下であり、より好ましくは3.5%以下である。

[0025] (2) Cu : 0.5 ~ 0.8 %

Cuは、はんだ合金の引張強度を改善する。Cu含有量が0.5%未満では、引張強度が向上しない。Cuの下限は、好ましくは0.6%以上であり、より好ましくは0.65%以上である。

[0026] 一方、Cu含有量が0.8%を超えると、初晶として晶出する粗大な $Cu_6Sn_5$ 金属間化合物により耐振動性が劣る。また、液相線温度も上昇する。Cuの上限は、好ましくは0.75%以下である。

[0027] (3) Bi : 4.8%超え5.5%以下

Biは、はんだ合金の引張強度を向上させることで、耐振動性を向上させるために必要な元素である。また、Biを含有しても、後述する微細な $Sn-Sb$ 金属間化合物の形成が妨げられず、析出強化型のはんだ合金が維持される。Bi含有量が4.8%以下であると上記効果を十分に発揮することができない。Bi含有量の下限は、好ましくは4.9%以上である。

[0028] 一方、Bi含有量が5.5%を超えると、はんだ合金の延性が低減して硬くなり、耐振動性が劣化する。Bi含有量の上限は好ましくは5.3%以下

であり、より好ましくは5.2%以下である。

[0029] (4) Sb : 1.5%超え5.5%以下

Sbは、Snマトリックス中に侵入する固溶強化型の元素であるとともに、Snへの固溶限を超えた分が微細なSnSb金属間化合物を形成する析出分散強化型の元素であり、はんだ合金の引張強度を向上させることで、耐振動性を向上させるために必要な元素である。Sb含有量が1.5%以下であるとSnSb金属間化合物の析出が不十分となり上記効果を発揮することができない。Sb含有量の下限は、好ましくは1.6%以上であり、より好ましくは3.0%以上であり、さらに好ましくは4.8%以上である。

[0030] 一方、Sb含有量が5.5%を超えるとはんだ合金が硬くなり、耐振動性が劣化するおそれがある。Sb含有量の上限は、好ましくは5.3%以下であり、より好ましくは5.2%以下である。

[0031] (5) Ni : 0.01%以上0.1%未満

Niは、電極とはんだ合金との接合界面付近に析出する金属間化合物中に均一に分散し、金属間化合物層が改質し、電極とはんだ合金との接合界面での破断を抑制する。これにより、破壊モードが金属間化合物層近傍ではんだ合金中における破壊モードに遷移する。Ni含有量が0.01%未満であると上記効果を発揮することができない。Ni含有量の下限は、好ましくは0.02%以上であり、より好ましくは0.03%以上である。

[0032] 一方、Ni含有量が0.1%以上であるとはんだ合金の融点が高くなり、はんだ接合時の温度設定を変更しなければならない。Ni含有量の上限は、好ましくは0.09%以下であり、より好ましくは0.05%以下である。

[0033] (6) Co : 0.001%超え0.1%以下

Coは、前述のNiの効果を高めるために必要な元素である。Co含有量が0.001%以下であると上記効果を発揮することができない。Co含有量の下限は、好ましくは0.002%以上であり、より好ましくは0.004%以上である。

[0034] 一方、Co含有量が0.1%を超えるとはんだ合金の融点が高くなり、は

んだ接合時の温度設定を変更しなければならない。Co含有量の上限は、好ましくは0.05%以下であり、より好ましくは0.012%以下である。

$$[0035] \quad (7) \quad 0.020\% \leq Ni + Co \leq 0.105\% \quad (1)$$

本発明のはんだ合金では、はんだ継手の破壊モードとして好ましくない態様である電極との接合界面での破断を抑制する必要がある。この効果が十分に発揮されるため、NiおよびCoの合計量の下限は、好ましくは0.020%以上であり、より好ましくは0.042%以上である。

[0036] 上限は、融点の上昇を抑えて従来のリフロー条件ではんだ継手の形成を行うことができるようにするため、好ましくは0.105%以下であり、より好ましくは0.098%以下であり、さらに好ましくは0.09%以下であり、特に好ましくは0.050%以下である。

[0037] 上記(1)式中、NiおよびCoは、各々はんだ合金中での含有量(質量%)を表す。

$$(8) \quad 9.1\% \leq Sb + Bi \leq 10.4\% \quad (2)$$

本発明のはんだ合金は、SbおよびBiの合計量を増加させることではんだ合金中のクラック伸展が抑制され、はんだ合金の引張強度が向上し、より耐振動性が向上する。この効果を十分に発揮させるため、SbおよびBiの合計量の下限は、好ましくは9.1%以上であり、より好ましくは9.6%以上であり、さらに好ましくは9.7%以上であり、特に好ましくは9.8%超えである。

[0038] 上限は、はんだ合金が硬くなりすぎることなくはんだ合金中のクラック伸展を抑制する観点から、好ましくは10.4%以下であり、より好ましくは10.0%以下である。

[0039] 上記(2)式中、BiおよびSbは、各々はんだ合金中での含有量(質量%)を表す。

$$(9) \quad 4.05 \times 10^{-3} \leq (Ni + Co) / (Bi + Sb) \leq 1.00 \times 10^{-2} \quad (3)$$

本発明のはんだ合金では、基板の搭載領域の拡張にさらに十分に対応する

観点から、引張強度と耐振動性のバランスを保つことが好ましい。BiおよびSbの含有量が増加しすぎないと、BiおよびSbの含有量に対して相対的にNiおよびCoの含有量が少なくならず、はんだ合金の引張強度が高くなりすぎない。これに対して、NiおよびCo含有量が適量であると、電極とはんだ合金との界面での破壊は抑制され、はんだ合金の融点の上昇が抑えられ、問題なくはんだ付けを行うことができ、耐振動性の劣化が抑制される。このように、はんだ合金の融点の上昇を抑えた上で、プリント基板とはんだ合金との界面での破断を抑制するNiおよびCoの含有量の合計と、引張強度を向上させてはんだ合金中のクラック伸展を抑制するBiおよびSbの含有量の合計とのバランスを調整することによって、さらに高い信頼性が得られると考えられる。

[0040] このためには、上記(1)式および(2)式に加えて、さらに(3)式を満たすことが望ましい。

[0041] 上記(3)式を満たすことの効果が発揮するためには、(3)式の下限は、好ましくは $4.05 \times 10^{-3}$ 以上であり、より好ましくは $4.20 \times 10^{-3}$ 以上である。また、(3)式の上限は、好ましくは $1.00 \times 10^{-2}$ 以下であり、より好ましくは $9.8 \times 10^{-3}$ 以下であり、特に好ましくは $9.0 \times 10^{-3}$ 以下であり、最も好ましくは $5.5 \times 10^{-3}$ 以下である。

[0042] 上記(3)式中、Ni、Co、Bi、およびSbは、各々はんだ合金中の含有量(質量%)を表す。

[0043] (10) 残部：Sn

本発明に係るはんだ合金の残部はSnであり、前述の元素の他に不可避免の不純物を含有してもよい。不可避免の不純物を含有する場合であっても前述の効果に影響することはない。

[0044] 2. ソルダペースト

本発明のソルダペーストは、上述の合金組成を有するはんだ粉末とフラックスとの混合物である。本発明において使用するフラックスは、常法によりはんだ付けが可能であれば特に制限されない。したがって、一般的に用いら

れるロジン、有機酸、活性剤、そして溶剤を適宜配合したものを使用すればよい。本発明において金属粉末成分とフラックス成分との配合割合は特に制限されないが、好ましくは、金属粉末成分：80～90質量%、フラックス成分：10～20質量%である。

[0045] 3. はんだ継手

本発明に係るはんだ継手は、半導体パッケージにおけるICチップとその基板（インターポーザ）との接続、或いは半導体パッケージとプリント配線板との接続に使用するのに適している。ここで、「はんだ継手」とは電極の接合部をいう。

[0046] 4. その他

本発明に係るはんだ合金の製造方法は常法に従って行えばよい。

[0047] 本発明に係るはんだ合金を用いた接合方法は、例えばリフロー法を用いて常法に従って行えばよい。また、本発明に係るはんだ合金を用いて接合する場合には、凝固時の冷却速度を考慮した方がさらに組織を微細にすることができる。例えば2～3℃/s以上の冷却速度ではんだ継手を冷却する。この他の接合条件は、はんだ合金の合金組成に応じて適宜調整することができる。

[0048] また本発明に係る鉛フリーはんだの形状は、ソルダペーストだけでなく、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や線はんだ、やに入りはんだとして用いられても良い。

[0049] 本発明に係るはんだ合金は、その原材料として低 $\alpha$ 線材を使用することにより低 $\alpha$ 線合金を製造することができる。このような低 $\alpha$ 線合金は、メモリ周辺のはんだバンプの形成に用いられるとソフトエラーを抑制することが可能となる。

## 実施例

[0050] 表1に示す合金組成からなるはんだ合金を用いてプリント基板と電子部品を接合し、耐振動性を評価した。また、表1に示す合金組成からなるはんだ合金の引張強度を評価した。各々の評価方法について以下に説明する。

## [0051] 1. 耐振動性

## (1) ソルダペーストの作製

平均粒径が $20\mu\text{m}$ である表1に記載のはんだ合金組成を有するはんだ合金粉末を、公知のペースト状ロジン系フラックスと混合して、ソルダペーストを作製した。フラックス含有量は、ソルダペースト全体の質量に対して12質量%となるように調整した。

## [0052] (2) はんだ継手の形成

下記基板に下記メタルマスクを用いて上記ソルダペーストを印刷し、下記LGAを印刷後の基板に3個搭載した。その後、下記リフロー条件にてはんだ付けを行い、はんだ継手を形成した。

## [0053] ・ L G A

パッケージ外径：12.90mm×12.90mm

表面処理：電解Ni/Au

総電極数：345ピン

電極ピッチ（電極センター間）：0.5mmピッチ

ソルダーレジスト開口部： $\phi 0.23\text{mm}$

電解Ni/Auランド径： $\phi 0.25\text{mm}$

## ・ 基板

実装基板：132mm×77mm

基板表面処理：Cu-OSP

使用基材：FR-4

層構成：両面基板

線膨張係数：基板厚：1.0mm

ソルダーレジスト開口部： $\phi 0.40\text{mm}$

電解Ni/Auランド径： $\phi 0.28\text{mm}$

## ・ メタルマスク

マスク厚さ： $120\mu\text{m}$

開口径： $\phi 0.28\text{mm}$

・リフロー条件

プレヒート温度：130～170℃

プレヒート時間：100秒

プレヒート温度から溶融温度までの昇温速度：1.6℃/秒

溶融時間（220℃以上の温度）：35秒

ピーク温度：243℃

ピーク温度から150℃までの冷却速度：2.4℃/秒

(3) 振動試験

振動試験には、下記構成のエミック株式会社製振動試験装置を用いた。

- [0054] 低温恒温槽：VC-082BAFX(32)P3T  
CUBE型治具(200mm×200mm)：JSA-150-085  
CUBE型治具に付設の加速度ピックアップ：731-B型  
プリチャージアンプ：504-E-2  
基板に付設の加速度ピックアップ：710-D型  
LGAを搭載した基板をCUBE型治具の上面に固定し、固定された基板に加速度ピックアップ(710-D型)を取り付けた。
- [0055] 上記振動試験装置は、プリチャージアンプを用い、基板の加速度ピックアップからの信号を測定しながら、CUBE型治具の加速度ピックアップからの信号が所定値を示すように制御する。この制御によって、所望の加速度と共振周波数を得ることができる。
- [0056] 本実施例では、CUBE型治具を20G(共振周波数：166.32Hz)の加速度で加振することによって、基板を223G(共振周波数：166.32Hz)の加速度で加振した。各LGAの抵抗値が初期値から20%上昇した時の振動回数を計測した。本実施例では、振動回数が30万回以上である場合、実用上問題ないレベルであると判断した。
- [0057] 2. 引張強度

引張強度をJISZ3198-2に準じて測定した。表1に記載の各はんだ合金を金型に鋳込み、ゲージ長が30mm、直径8mmの試験片を作製し

た。作製した試験片を、Instron社製のType5966により、室温で、6mm/minのストロークで引張り、試験片が破断したときの強度を計測した。本実施例では、引張強度が80MPa以上120MPa以下である場合、実用上問題ないレベルであると判断した。結果を表1に示す。

[0058] [表1]

	はんだ組成 (質量%)										Sb+Bi	Ni+Co	(Ni+Co)/(Sb+Bi)	振動回数 (cycle)	引張強度 (@RT) (MPa)	振動回数 × 引張強度 (MPa*cycle)
	Sn	Ag	Cu	Sb	Bi	Ni	Co									
実施例1	残	3.4	0.7	5.0	5.0	0.04	0.008	10.0	0.048	4.800E-03	1.2E+06	107	1.31E+08			
実施例2	残	3.4	0.5	5.0	5.0	0.04	0.008	10.0	0.048	4.800E-03	1.2E+06	103	1.22E+08			
実施例3	残	3.4	0.7	1.6	5.0	0.04	0.008	6.6	0.048	7.273E-03	1.0E+06	93	9.62E+07			
実施例4	残	3.4	0.7	5.5	5.0	0.04	0.008	10.5	0.048	4.571E-03	9.2E+05	108	9.97E+07			
実施例5	残	3.4	0.7	5.0	4.9	0.04	0.008	9.9	0.048	4.848E-03	1.2E+06	103	1.26E+08			
実施例6	残	3.4	0.7	5.0	5.5	0.04	0.008	10.5	0.048	4.571E-03	3.7E+05	109	4.04E+07			
実施例7	残	3.4	0.7	5.0	5.0	0.01	0.008	10.0	0.018	1.800E-03	6.5E+05	114	7.36E+07			
実施例8	残	3.4	0.7	5.0	5.0	0.09	0.008	10.0	0.098	9.800E-03	3.8E+05	107	4.12E+07			
実施例9	残	3.4	0.7	5.0	5.0	0.04	0.002	10.0	0.042	4.200E-03	1.2E+06	107	1.25E+08			
実施例10	残	3.4	0.7	5.0	5.0	0.04	0.05	10.0	0.09	9.000E-03	7.2E+05	112	8.07E+07			
比較例1	残	3.5	0.7	5.0	5.0	0.1	0.005	10.0	0.105	1.050E-02	8.7E+04	107	9.29E+06			
比較例2	残	3.4	0.7	2.0	1.5	0.04	0.008	3.5	0.048	1.371E-02	2.9E+05	78	2.24E+07			
比較例3	残	3.4	0.7	5.0	5.0	0	0.008	10.0	0.008	8.000E-04	1.6E+05	115	1.79E+07			
比較例4	残	3.4	0.7	5.0	5.0	0.04	0	10.0	0.040	4.000E-03	2.3E+05	106	2.50E+07			
比較例5	残	3.4	0.7	7.0	7.0	0.04	0.008	14.0	0.048	3.429E-03	3.7E+04	123	4.54E+06			
比較例6	残	3.0	0.5	0	0	0	0	0.0	0.000	-	7.5E+03	53	3.97E+05			

下線は本発明の範囲外であることを表す。

- [0059] 表1に示すように、実施例1では、いずれも引張強度が80MPaを超え、振動回数も30万サイクルを超える結果が得られた。
- [0060] 一方、比較例1では、Ni含有量が多く、融点が上昇したために上記リフロー条件でははんだ接合が不十分であり、振動回数が劣った。比較例2は、Bi含有量が少なく、引張強度および振動回数が劣った。
- [0061] 比較例3は、Niを含有しないためにはんだ合金と電極との界面で破断し、振動回数が劣った。比較例4は、Coを含有しないためにはんだ合金と電極との界面で破断し、振動回数が劣った。比較例5は、SbおよびBi含有量が多く高い引張強度を示し、振動回数が劣った。比較例6では、NiおよびCoを含有しないためにはんだ合金と電極との界面で破断し、振動回数が劣った。また、SbおよびBiを含有しないためにはんだ合金の引張強度も劣った。
- [0062] 表1の結果から本発明の効果を明確にするため、図1および2を用いてさらに説明する。
- [0063] 図1は、はんだ継手の断面SEM写真を示し、図1(a)は実施例1の合金組成で形成したはんだ継手の断面SEM写真であり、図1(b)は比較例6の合金組成で形成したはんだ継手の断面SEM写真である。なお、図1(a)では断面が破断するまで振動試験を続け、その後に断面のSEM写真を撮影したものである。NiおよびCoを所定量含有する実施例1では、金属間化合物層近傍ではんだ合金中で破断しているのに対して、NiおよびCoを含有しない比較例6では、電極とはんだ合金の界面で破断していることがわかる。このように、NiおよびCoを所定量含有することによって、破壊モードが遷移することがわかった。
- [0064] 図2は、(3)式と引張強度×振動回数との関係を示すグラフである。図2では、表1から(1)式および(2)式を満たす合金組成を抽出した。図2より、実施例は(3)式の範囲内でいずれも引張強度×振動回数が $4.0 \times 10^7$ 以上の値を示すため、引張強度と振動回数とのバランスがよく優れた信頼性を示すことがわかった。特に、式(1)～(3)を満たす実施例1、

2、5および9では、引張強度×振動回数が $1.2 \times 10^8$ 以上の値を示すため、優れた引張強度と振動回数とのバランスを有し、高い信頼性を有することがわかった。

[0065] 以上より、本発明に係るはんだ合金は、引張強度が高く、耐振動性に優れるため、車載電子回路など、振動が伝わるような箇所に用いられる回路に好適に使用することができる。

### 請求の範囲

- [請求項1] 質量%で、A g : 1 ~ 4 %、C u : 0 . 5 ~ 0 . 8 %、B i : 4 . 8 % 超え 5 . 5 % 以下、S b : 1 . 5 % 超え 5 . 5 % 以下、N i : 0 . 0 1 % 以上 0 . 1 % 未満、C o : 0 . 0 0 1 % 超え 0 . 1 % 以下、および残部がS n からなる合金組成を有することを特徴とするはんだ合金。
- [請求項2] 前記合金組成は、下記(1)式~(3)式を満たす、請求項1に記載のはんだ合金。
- $$0.020\% \leq N i + C o \leq 0.105\% \quad (1)$$
- $$9.1\% \leq S b + B i \leq 10.4\% \quad (2)$$
- $$4.05 \times 10^{-3} \leq (N i + C o) / (B i + S b) \leq 1.00 \times 10^{-2} \quad (3)$$
- 上記(1)式~(3)式中、N i、C o、B i、およびS bは、各々前記はんだ合金中での含有量(質量%)を表す。
- [請求項3] 請求項1または2に記載のはんだ合金を有することを特徴とするソルダペースト。
- [請求項4] 請求項1または2に記載のはんだ合金を有することを特徴とするはんだ継手。

補正された請求の範囲  
[2018年6月25日(25.06.2018)国際事務局受理]

[請求項 1][補正後] 質量%で、Ag:1~4%、Cu:0.5~0.8%、Bi:4.8%超え5.5%以下、Sb:1.5%超え5.5%以下、Ni:0.01%以上0.1%未満、Co:0.001%超え0.1%以下、および残部がSnからなる合金組成を有し、前記合金組成は、下記(1)式~(3)式を満たすことを特徴とするはんだ合金。

$$0.020\% \leq Ni + Co \leq 0.105\% \quad (1)$$

$$9.1\% \leq Sb + Bi \leq 10.4\% \quad (2)$$

$$4.05 \times 10^{-3} \leq (Ni + Co) / (Bi + Sb) \leq 1.00 \times 10^{-2} \quad (3)$$

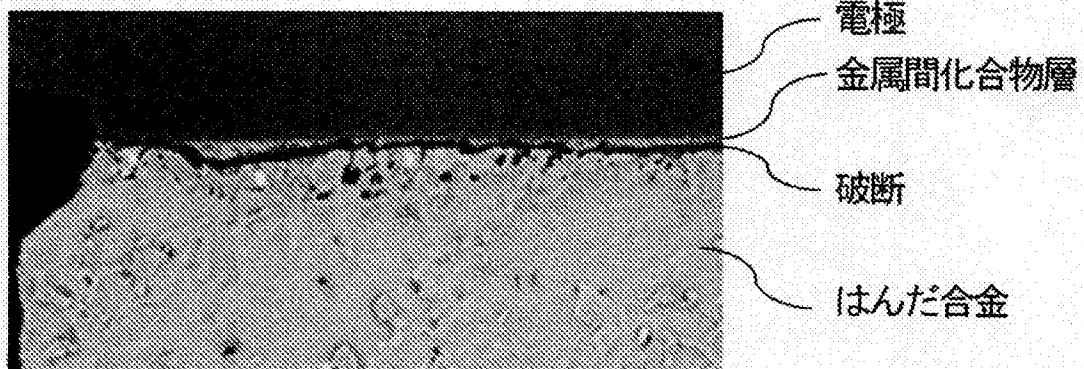
上記(1)式~(3)式中、Ni、Co、Bi、およびSbは、各々前記はんだ合金中での含有量(質量%)を表す。

[請求項 2][削除]

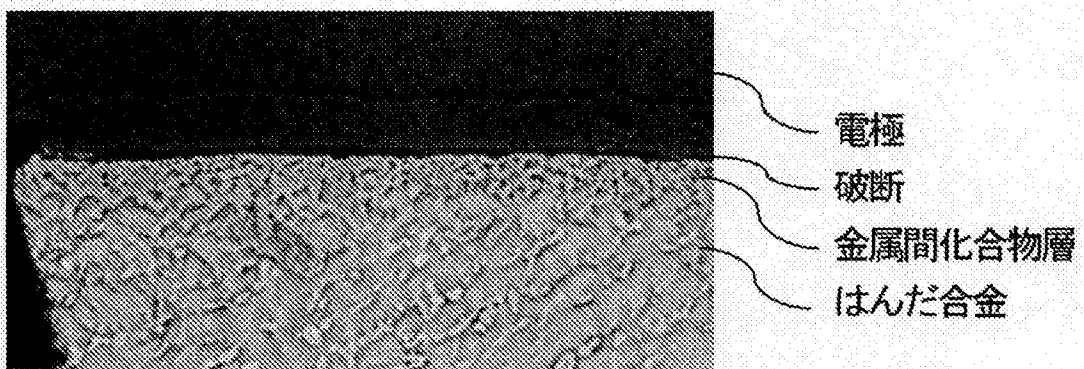
[請求項 3][補正後] 請求項1に記載のはんだ合金を有することを特徴とするソルダペースト。

[請求項 4][補正後] 請求項1に記載のはんだ合金を有することを特徴とするはんだ継手。

[図1]

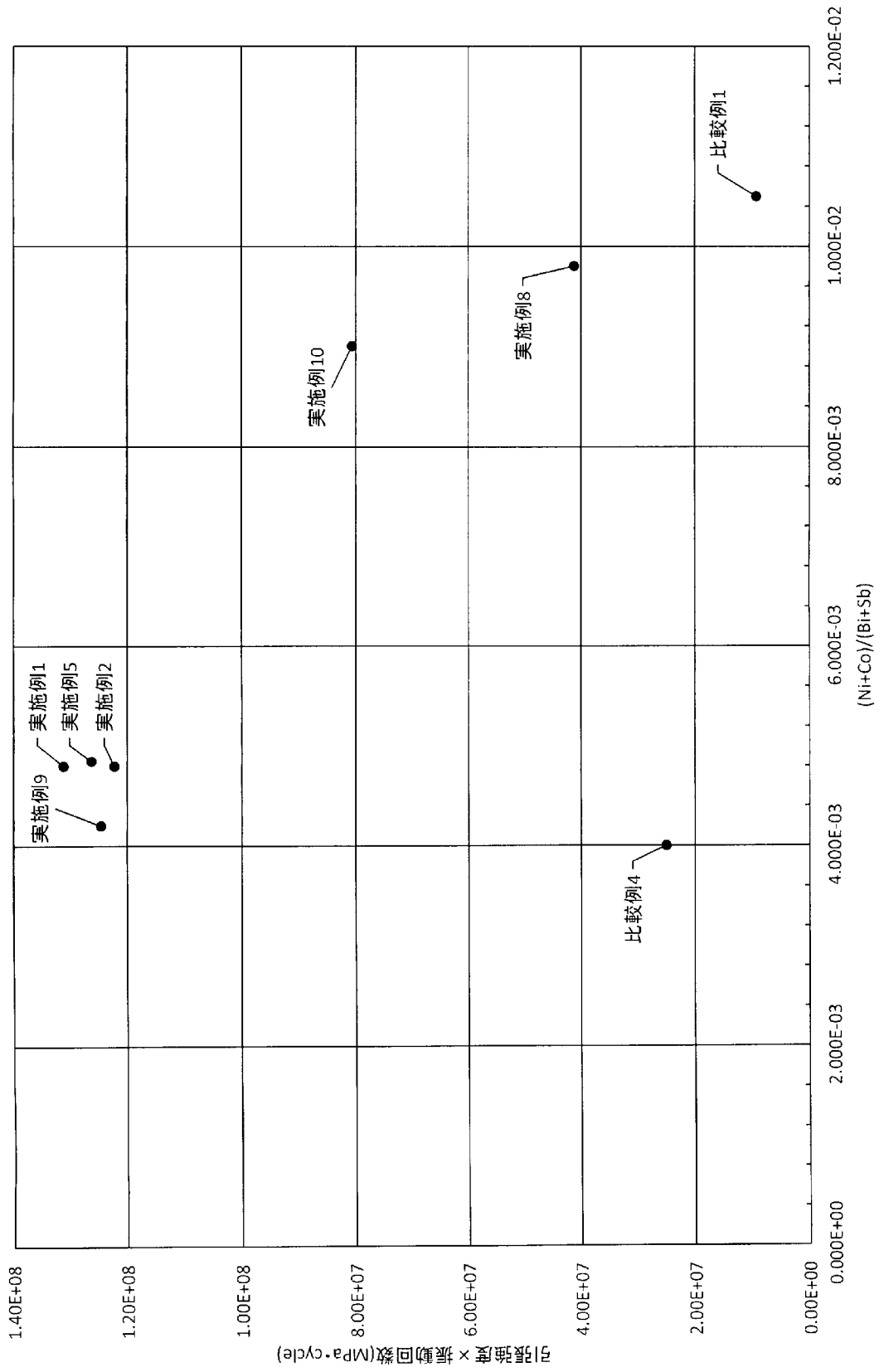


(a)



(b)

[図2]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2018/013555

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int. Cl. B23K35/26(2006.01) i, B23K35/22(2006.01) i, C22C13/02(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)

Int. Cl. B23K35/00-35/40, C22C13/00-13/02

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996  
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018  
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2018  
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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.
X A	WO 2014/163167 A1 (SENJU METAL INDUSTRY CO., LTD.) 09 October 2014, claims, paragraphs [0022]-[0029], [0035]-[0042], table 1, example 6 & US 2016/0056570 A1, claims, paragraphs [0027]-[0044], [0052]-[0065], table 1, example 6 & EP 2982469 A1 & KR 10-2015-0126385 A & CN 105142856 A & MX 2015013942 A & BR 112015025125 A2 & MY 158373 A & PH 12015502283 A1	1, 3-4 2
A	WO 2016/098358 A1 (HARIMA CHEMICALS, INC.) 23 June 2016, & US 2017/0355043 A1 & EP 3235587 A1 & CA 2969633 A1 & CN 107000130 A & KR 10-2017-0094198 A & TW 201632289 A & MY 164343 A	1-4

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

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 "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)  
 "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  
 "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  
 "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  
 "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  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 01.06.2018	Date of mailing of the international search report 12.06.2018
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP2018/013555

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2017/018167 A1 (HARIMA CHEMICALS, INC.) 02 February 2017, & CA 2992401 A1 & CN 107848078 A & KR 10-2018-0032558 A & TW 201711785 A	1-4
A	WO 2015/166945 A1 (NIHON SUPERIOR CO., LTD.) 05 November 2015, & US 2016/0368102 A1 & EP 3138658 A1 & CN 105339131 A & CA 2946994 A1 & AU 2015254179 A1 & KR 10-2016-0147996 A & MX 2016014012 A & SG 11201608933S A & BR 112016024855 A2 & PH 12016502152 A1	1-4
A	JP 2015-20182 A (HARIMA CHEMICALS, INC.) 02 February 2015, (Family: none)	1-4
A	WO 2016/179358 A1 (INDIUM CORPORATION) 10 November 2016, & US 2016/0325384 A1 & KR 10-2018-0006928 A	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. B23K35/26(2006.01)i, B23K35/22(2006.01)i, C22C13/02(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. B23K35/00-35/40, C22C13/00-13/02

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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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
X A	WO 2014/163167 A1（千住金属工業株式会社）2014.10.09, 請求の範囲、段落0022-0029、0035-0042、表1の実施例6 & US 2016/0056570 A1, claims, paragraphs 0027-0044, 0052-0065, TABLE 1 Example 6 & EP 2982469 A1 & KR 10-2015-0126385 A & CN 105142856 A & MX 2015013942 A & BR 112015025125 A2 & MY 158373 A & PH 12015502283 A1	1, 3-4 2

C欄の続きにも文献が列挙されている。

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日  
 01.06.2018

国際調査報告の発送日  
 12.06.2018

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） 静野 朋季	4K	5276
電話番号 03-3581-1101 内線 3435		

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	WO 2016/098358 A1 (ハリマ化成株式会社) 2016.06.23 & US 2017/0355043 A1 & EP 3235587 A1 & CA 2969633 A1 & CN 107000130 A & KR 10-2017-0094198 A & TW 201632289 A & MY 164343 A	1-4
A	WO 2017/018167 A1 (ハリマ化成株式会社) 2017.02.02 & CA 2992401 A1 & CN 107848078 A & KR 10-2018-0032558 A & TW 201711785 A	1-4
A	WO 2015/166945 A1 (株式会社日本スペリア社) 2015.11.05 & US 2016/0368102 A1 & EP 3138658 A1 & CN 105339131 A & CA 2946994 A1 & AU 2015254179 A1 & KR 10-2016-0147996 A & MX 2016014012 A & SG 11201608933S A & BR 112016024855 A2 & PH 12016502152 A1	1-4
A	JP 2015-20182 A (ハリマ化成株式会社) 2015.02.02 (ファミリーなし)	1-4
A	WO 2016/179358 A1 (INDIUM CORPORATION) 2016.11.10 & US 2016/0325384 A1 & KR 10-2018-0006928 A	1-4