(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9月7日(07.09.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/159664 A1

(51) 国際特許分類:
B23K 35/26 (2006.01)　*B23K 35/22* (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01)　*C22C 13/00* (2006.01)
B22F 1/02 (2006.01)　*C22C 13/02* (2006.01)
B23K 35/14 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2018/007466

(22) 国際出願日：　2018年2月28日(28.02.2018)

(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 2017-037088　2017年2月28日(28.02.2017)　JP

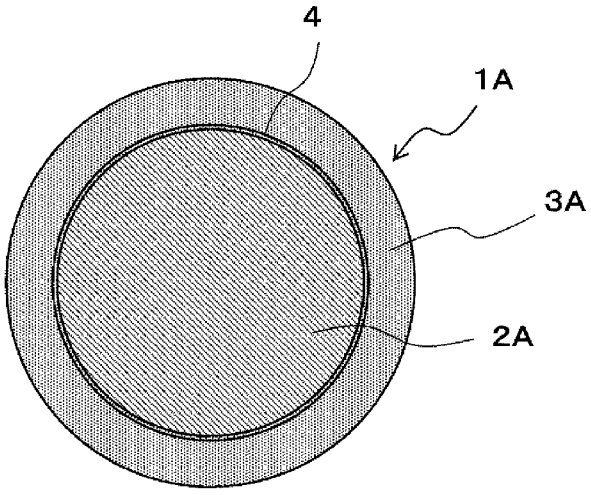
(71) 出願人:千住金属工業株式会社(**SENJU METAL INDUSTRY CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1208555 東京都足立区千住橋戸町２３番地 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 西野　友朗 (**NISHINO Tomoaki**); 〒1208555 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 Tokyo (JP). 服部 貴洋(**HATTORI Takahiro**); 〒1208555 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 Tokyo (JP). 川▲崎▼ 浩由(**KAWASAKI Hiroyoshi**); 〒1208555 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 Tokyo (JP). 六本木 貴弘(**ROPPONGI Takahiro**); 〒1208555 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 Tokyo (JP). 相馬 大輔(**SOMA Daisuke**); 〒1208555 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 Tokyo (JP). 佐藤 勇(**SATO Isamu**); 〒1208555 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 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人山口国際特許事務所 (**YAMAGUCHI INTERNATIONAL PATENT FIRM**); 〒1100005 東京都台東区上野３－３－８ ワイゼムビル２Ｆ Ａ号室 Tokyo (JP).

(54) **Title:** SOLDER MATERIAL, SOLDER PASTE, FOAM SOLDER AND SOLDER JOINT

(54) 発明の名称： はんだ材料、はんだペースト、フォームはんだ及びはんだ継手



(57) **Abstract:** Provided is a solder material which is capable of suppressing the occurrence of electromigration. This solder material is a core ball 1A which comprises a spherical core 2A that is configured from Cu or a Cu alloy, and a solder layer 3A that covers the core 2A, and wherein the solder layer 3A has a Cu content of from 0.1% by mass to 3.0% by mass (inclusive), a Bi content of from 0.5% by mass to 5.0% by mass (inclusive), an Ag content of from 0% by mass to 4.5% by mass (inclusive) and an Ni content of from 0% by mass to 0.1% by mass (inclusive), with the balance being made up of Sn.

WO 2018/159664 A1

［続葉有］

(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, 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, 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:

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：エレクトロマイグレーションの発生を抑制することができるはんだ材料を提供する。はんだ材料は、ＣｕまたはＣｕ合金で構成される球状の核２Ａと、核２Ａを被覆するはんだ層３Ａを備え、はんだ層３Ａは、Ｃｕの含有量が０．１質量％以上３．０質量％以下、Ｂｉの含有量が０．５質量％以上５．０質量％以下、Ａｇの含有量が０質量％以上４．５質量％以下、Ｎｉの含有量が０質量％以上０．１質量％以下、Ｓｎが残部である核ボール１Ａである。

明　細　書

発明の名称 ：

はんだ材料、はんだペースト、フォームはんだ及びはんだ継手

技術分野

[0001] 本発明は、金属の核がはんだ合金で被覆されたはんだ材料、このはんだ材料を使用したはんだペースト、フォームはんだ及びはんだ継手に関する。

背景技術

[0002] 近年、小型情報機器の発達により、搭載される電子部品では急速な小型化が進行している。電子部品は、小型化の要求により接続端子の狭小化や実装面積の縮小化に対応するため、裏面に電極が設置されたボールグリッドアレイ（以下、「ＢＧＡ」と称する）が適用されている。

[0003] ＢＧＡを適用した電子部品には、例えば半導体パッケージがある。半導体パッケージでは、電極を有する半導体チップが樹脂で封止されている。半導体チップの電極には、はんだバンプが形成されている。このはんだバンプは、はんだボールを半導体チップの電極に接合することによって形成されている。ＢＧＡを適用した半導体パッケージは、各はんだバンプがプリント基板の導電性ランドに接触するように、プリント基板上に置かれ、加熱により溶融したはんだバンプとランドとが接合することにより、プリント基板に搭載される。

[0004] 接続端子の狭小化や実装面積の縮小化により、はんだによる接合部の微細化が進み、接合部での電流密度が上昇している。接合部での電流密度の上昇により、はんだによる接合部でのエレクトロマイグレーションの発生が懸念される。

[0005] 直径が２０～８０μｍの銅球表面に１．０～５．０μｍのＮｉ層を有する銅コアを、Ｓｎ－Ａｇ－Ｃｕ組成のはんだ合金の層で被覆した銅コアはんだボールと称すはんだ材料を作成する技術が提案されている（例えば、特許文献１参照）。銅コアはんだボールのように、金属の核（コア）をはんだ層で

被覆したはんだ材料は、同一組成のはんだ合金で構成され、金属のコアを有さないはんだボールと称すはんだ材料に比べて、エレクトロマイグレーション現象を抑制できるという点が知られている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２０１０－１０３５０１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかし、前述の通り、接合部の微細化に伴いエレクトロマイグレーション発生の可能性が高まってきている為、特許文献１に記載されたＳｎ－Ａｇ－Ｃｕ組成からなるはんだ層を有する銅コアはんだボールよりも更にエレクトロマイグレーションを抑制できるはんだ材料が求められている。

[0008] 本発明は、このような課題を解決するためなされたもので、従来のはんだ材料よりも更にエレクトロマイグレーションの発生を抑制することができるはんだ材料、このはんだ材料を使用したはんだペースト、フォームはんだ及びはんだ継手を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、金属の核と、核を被覆するはんだ層を備えるはんだ材料のはんだ層に対してＢｉを一定量添加し、接合部の温度上昇を抑制することで、従来のはんだボールや金属の核を有するはんだ材料よりも格段にエレクトロマイグレーションの発生を抑制することができることを知見した。

[0010] そこで、本発明は次の通りである。

（１）金属の核と、核を被覆するはんだ層を備え、はんだ層は、

Ｃｕの含有量が０．１質量％以上３．０質量％以下、

Ｂｉの含有量が０．５質量％以上５．０質量％以下、

Ａｇの含有量が０質量％以上４．５質量％以下、

Ｎｉの含有量が０質量％以上０．１質量％以下、

Ｓｎが残部であるはんだ材料。

[0011] （２）金属の核と、核を被覆するはんだ層を備え、はんだ層は、

Ｃｕの含有量が０．１質量％以上３．０質量％以下、

Ｂｉの含有量が１．０質量％超５．０質量％以下、

Ｎｉの含有量が０質量％以上０．１質量％以下、

Ａｇを含まず、Ｓｎが残部であるはんだ材料。

[0012] （３）Ａｇの含有量が１．５質量％超４．５質量％以下である上記（１）に記載のはんだ材料。

（４）核は、Ｃｕ、Ｎｉ、Ａｇ、Ａｕ、Ａｌ、Ｍｏ、Ｍｇ、Ｚｎ、Ｃｏの金属単体、あるいは合金で構成される上記（１）～（３）のいずれかに記載のはんだ材料。

[0013] （５）核は、球状の核ボールである上記（１）～（４）のいずれかに記載のはんだ材料。

[0014] （６）核は、カラム状の核カラムである上記（１）～（４）のいずれかに記載のはんだ材料。

[0015] （７）Ｎｉ及びＣｏから選択される１元素以上からなる層で被覆された核が、はんだ層で被覆される上記（１）～（６）のいずれかに記載のはんだ材料。

[0016] （８）上記（１）～（７）のいずれかに記載のはんだ材料を使用したはんだペースト。

[0017] （９）上記（１）～（７）のいずれかに記載のはんだ材料を使用したフォームはんだ。

[0018] （１０）上記（１）～（７）のいずれかに記載のはんだ材料を使用したはんだ継手。

発明の効果

[0019] 本発明では、接合部で発生した熱、接合部に伝達された熱が、金属の核で放熱されるので、接合部の温度上昇が抑制され、金属元素が移動しにくい状態が保たれる。従って、Ｂｉの含有によるエレクトロマイグレーションの抑

制効果を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]本実施の形態の核ボールの模式的な構造を示す断面図である。

[図2]核ボールで形成したはんだバンプの一例を示す構成図である。

[図3]本実施の形態のＣｕ核カラムの模式的な構造を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0021] 本実施の形態のはんだ材料は、金属の核と、この核を蓋うはんだ層で構成される。核が球体である場合、はんだ材料は、核ボールと称される。以下の実施の形態は、核ボールについて説明する。

[0022] 図１は、本実施の形態の核ボールの模式的な構造を示す断面図である。本実施の形態の核ボール１Ａは、球状の核２Ａと、核２Ａを被覆するはんだ層３Ａで構成される。

[0023] 核２Ａは、Ｃｕ単体の組成とすることもできるし、Ｃｕを主成分とする合金組成とすることもできる。核２Ａを合金により構成する場合、Ｃｕの含有量は５０質量％以上である。また、核２Ａとしては、Ｓｎ系はんだ合金であるはんだ層３Ａよりも電気伝導性が良ければよいので、Ｃｕ以外にも、Ｎｉ、Ａｇ、Ａｕ、Ａｌ、Ｍｏ、Ｍｇ、Ｚｎ、Ｃｏの金属単体や合金により構成しても良い。

[0024] 核２Ａは、スタンドオフ高さを制御する観点から真球度が０．９５以上であることが好ましい。真球度は、より好ましくは０．９９０以上である。本発明において、真球度とは真球からのずれを表す。真球度は、例えば、最小二乗中心法（ＬＳＣ法）、最小領域中心法（ＭＺＣ法）、最大内接中心法（ＭＩＣ法）、最小外接中心法（ＭＣＣ法）など種々の方法で求められる。詳しくは、真球度とは、５００個の各核２Ａの直径を長径で割った際に算出される算術平均値であり、値が上限である１．００に近いほど真球に近いことを表す。本発明での長径の長さ、および直径の長さとは、ミツトヨ社製のウルトラクイックビジョン、ＵＬＴＲＡ　ＱＶ３５０－ＰＲＯ測定装置によって測定された長さをいう。

[0025] 本発明を構成する核２Ａの直径は１～１０００μｍであることが好ましい。この範囲にあると、球状の核２Ａを安定して製造でき、また、端子間が狭ピッチである場合の接続短絡を抑制することができる。

[0026] はんだ層３Ａは、Ｓｎ－Ａｇ－Ｃｕ－Ｂｉ系のはんだ合金、または、Ｓｎ－Ｃｕ－Ｂｉ系のはんだ合金で構成される。核ボール１Ａは、核２Ａの表面にはんだめっきを行うことではんだ層３Ａが形成される。

[0027] Ｂｉの含有量については、０．５質量％以上５．０質量％以下である。Ｂｉの含有量が０．５質量％未満だと十分なエレクトロマイグレーションの抑制効果がでない。またＢｉの含有量が５．０質量％を超えてもエレクトロマイグレーションの抑制効果が低下してしまう。Ｂｉの含有量について、好ましくは１．０質量％超５．０質量％以下、より好ましくは１．５質量％以上３．０質量％以下である。

[0028] Ｃｕの含有量については、０．１質量％以上３．０質量％以下である。Ｃｕの含有量が０．１質量％未満だと溶融温度が十分に下がらず、接合材を基板に接合する際に高温での加熱が必要になることで、基板に熱ダメージを与えてしまう恐れがある。さらに濡れ性も十分でなく、接合の際にはんだが濡れ広がらない。またＣｕの含有量が３．０質量％を超えてしまうと、溶融温度が上昇し、さらに濡れ性も低下してしまう。Ｃｕの含有量について、好ましくは０．３質量％以上１．５質量％以下である。

[0029] Ａｇの含有量については、０質量％以上４．５質量％以下であり、任意添加元素である。Ａｇを０質量％超４．５質量％以下で添加するとＡｇを添加していない合金よりも更にエレクトロマイグレーションの抑制効果が向上する。Ａｇの含有量が４．５質量％を超えると機械的強度が低下してしまう。Ｓｎ－Ａｇ－Ｃｕ－Ｂｉ系のはんだ合金である場合、Ａｇの含有量について、好ましくは０．１質量％以上４．５質量％以下、より好ましくは１．５質量％超４．５質量％以下である。

[0030] Ｎｉの含有量については、０質量％以上０．１質量％以下であり、任意添加元素である。Ｎｉを０質量％超０．１質量％以下で添加するとＮｉを添加

していない合金よりも濡れ性が向上する。Ｎｉの含有量が０．１質量％を超えると溶融温度が上昇し、さらに濡れ性も低下してしまう。Ｎｉを添加する場合、Ｎｉの含有量について、好ましくは０．０２質量％以上０．０８質量％以下である。

[0031] 核ボール１Ａの直径は３～２０００μｍであることが好ましい。

[0032] 核ボール１Ａは、核２Ａとはんだ層３Ａとの間に、拡散防止層４が設けられていても良い。拡散防止層４は、Ｎｉ及びＣｏ等から選択される１元素以上で構成され、核２Ａを構成するＣｕがはんだ層３Ａに拡散することを防止する。

[0033] Ｂｉを含有したはんだ合金では、エレクトロマイグレーションの発生が抑制される。核２Ａの表面に、Ｂｉを含有する組成のはんだ合金ではんだ層３Ａが形成された核ボール１Ａでは、Ｂｉによるエレクトロマイグレーションの抑制効果が、核２Ａにより維持される。

[0034] 図２は、核ボールで形成したはんだバンプの一例を示す構成図である。はんだバンプ５Ａは、基板６Ａの電極６０Ａと、半導体パッケージ７Ａの電極７０Ａが、はんだ合金３０Ａで接合される。図１に示す核ボール１Ａを利用したはんだバンプ５Ａでは、基板６Ａにはんだ合金３０Ａで接合された半導体パッケージ７Ａの重量がはんだバンプ５Ａに加わっても、はんだ合金３０Ａの融点では溶融しない核２Ａにより半導体パッケージ７Ａを支えることができる。従って、半導体パッケージ７Ａの自重によりはんだバンプ５Ａが潰れることが抑制される。

[0035] その理由を検証すると、ＢｉはＳｎと比較して電気抵抗が大きいので、Ｂｉを含有したはんだバンプに電流が流れると、Ｂｉを含有しないはんだバンプと比較して、はんだバンプの温度が上昇する。はんだバンプの微細化により電流密度が増加すると、温度上昇が顕著になる。また、半導体パッケージ等で発生した熱がはんだバンプに伝達されることでも、はんだバンプの温度が上昇する。はんだバンプの温度が上昇することで、金属原子が移動し易い状態となり、エレクトロマイグレーションが発生すると考えられる。

[0036] これに対し、本実施の形態の核ボール１Ａでは、Ｓｎに比較して熱伝導性の高いＣｕの核２Ａではんだ層３Ａが被覆される。このような核ボール１Ａで形成されたはんだバンプ５Ａは、基板６Ａと半導体パッケージ７Ａを接合したはんだ合金３０Ａの内部に核２Ａが入っている。これにより、はんだバンプ５Ａで発生した熱、半導体パッケージ７Ａ等から伝達された熱が、Ｃｕの核２Ａで放熱されるので、はんだバンプ５Ａの温度上昇が抑制され、金属元素が移動しにくい状態が保たれる。従って、Ｂｉの含有によるエレクトロマイグレーションの抑制効果が維持される。

[0037] また、ＣｕはＳｎと比較して電気伝導性が高い。はんだボールにより形成されるはんだバンプでは、はんだバンプの表面の電流密度が高くなるが、核ボール１Ａにより形成されたはんだバンプ５Ａでは、はんだバンプ５Ａの表面の電流密度より、核２Ａの電流密度の方が高くなる。従って、はんだバンプ５Ａにおける電流密度の増加が抑制され、エレクトロマイグレーションの発生が抑制される。

[0038] 更に、核２Ａの表面に、Ｂｉを含有する組成のはんだ合金ではんだ層３Ａが形成された本実施の形態の核ボール１Ａで形成されたはんだバンプ５Ａでは、落下等の衝撃に対する強度、及び、ヒートサイクルと称される温度変化による伸縮に対する強度とも、必要とされる所定の強度を得ることができる。

[0039] 本発明に係るはんだ材料の適用例について説明すると、はんだ材料は、はんだ粉末と、核ボール１Ａと、フラックスが混練されたはんだペーストに用いられる。ここで、核ボール１Ａがはんだペーストに用いられるような場合、「核ボール」は「核パウダ」と称されてもよい。

[0040] 「核パウダ」は、上述の特性を個々の核ボール１Ａが備えた、多数の核ボール１Ａの集合体である。例えば、はんだペースト中の粉末として配合されるなど、単一の核ボールとは使用形態において区別される。同様に、はんだバンプの形成に用いられる場合にも、集合体として通常扱われるため、そのよう形態で使用される「核パウダ」は単一の核ボールとは区別される。「核

ボール」が「核パウダ」と称される形態で使用されるような場合、一般的に、核ボールの直径は１～３００μｍである。

[0041] また、本発明に係るはんだ材料は、核ボール１Ａがはんだ中に分散しているフォームはんだに用いられる。はんだペースト及びフォームはんだでは、例えば、組成がＳｎ－３Ａｇ－０．５Ｃｕ（各数値は質量％）であるはんだ合金が使用される。なお、本発明はこのはんだ合金に限定するものではない。更に、本発明に係るはんだ材料は、電子部品のはんだ継手に用いられる。また、本発明に係るはんだ材料は、柱状のＣｕを核としたカラム、ピラーやペレットの形態に応用されてもよい。

[0042] 図３は、本実施の形態のＣｕ核カラムの模式的な構造を示す断面図である。上述した例では、はんだ材料として球状の核ボール１Ａを用いた場合について説明したが、これに限定されることはない。例えば、はんだ材料として円柱状のＣｕ核カラム１Ｂを用いることもできる。なお、Ｃｕ核カラム１Ｂの構成や材料等については上述したＣｕ核ボール１Ａと共通するため、以下では異なる部分についてのみ説明する。

[0043] 本発明に係るＣｕ核カラム１Ｂは、所定の大きさを有して半導体パッケージとプリント基板との間で間隔を確保する核の一例であるＣｕカラム２Ｂと、Ｃｕカラム２Ｂを被覆する被覆層の一例であるはんだ層３Ｂとを備えている。なお、本例では、Ｃｕカラム２Ｂを円柱状に構成したが、これに限定されることはなく、例えば四角柱であっても良い。

[0044] Ｃｕカラム２Ｂは、線径（直径）Ｄ２が２０～１０００μｍであり、長さＬ２が２０～１００００μｍであることが好ましい。

[0045] はんだ層３Ｂの厚さは、特に制限されないが、例えば１００μｍ（片側）以下であれば十分である。一般には２０～５０μｍであれば良い。

[0046] Ｃｕ核カラム１Ｂは線径（直径）Ｄ１が２２～２０００μｍであり、長さＬ１が２２～２００００μｍであることが好ましい。

実施例

[0047] 以下の表１に示す組成で実施例の核ボール、比較例の核ボールとはんだボ

ールを作成し、大電流印加時のエレクトロマイグレーション（ＥＭ）に対する耐性を測定するエレクトロマイグレーション試験を行った。表１における組成率は質量％である。

[0048] 実施例１～実施例１３、比較例１～比較例７では、直径が３００μｍの核ボールを作成した。比較例８～比較例１１では、直径が３００μｍのはんだボールを作成した。核ボールは、直径が２５０μｍのＣｕの核に、膜厚が片側で２μｍの拡散防止層をＮｉで形成し、直径が３００μｍとなるようにはんだ層を形成した。はんだ層は、公知のめっき法により行った。

[0049] 公知のめっき法としては、バレルめっき等の電解めっき法、めっき槽に接続されたポンプがめっき槽中にめっき液に高速乱流を発生させ、めっき液の乱流により球状の核にめっき被膜を形成する方法、めっき槽に振動板を設けて所定の周波数で振動させることによりめっき液が高速乱流攪拌され、めっき液の乱流により球状の核にめっき被膜を形成する方法等がある。

[0050] エレクトロマイグレーション試験は、表１に示す各実施例の核ボールと、比較例の核ボール及びはんだボールを使用して、直径０．２４ｍｍのＣｕ電極を有するサイズ１３ｍｍ×１３ｍｍのパッケージ基板上に水溶性フラックスを用いてリフローはんだ付けをし、パッケージを作製した。その後、サイズ３０ｍｍ×１２０ｍｍ、厚み１．５ｍｍのガラスエポキシ基板（ＦＲ－４）にソルダペーストを印刷して、上記で作製したパッケージを搭載して、２２０℃以上の温度域で４０秒間保持し、ピーク温度を２４５℃とする条件でリフローを行いサンプルを作製した。

[0051] エレクトロマイグレーション試験に使用する半導体パッケージ基板には、膜厚が１５μｍのレジスト膜を形成し、レジスト膜に開口径が２４０μｍの開口部を形成して、リフロー炉で実施例あるいは比較例の核ボールあるいははんだボールを接合した。

[0052] このように核ボールあるいははんだボールが接合された半導体パッケージ基板を、プリント配線板に実装した。プリント配線板には、はんだ合金の組成がＳｎ－３．０Ａｇ－０．５Ｃｕであるソルダペーストを、厚さを１００

μｍ、径を２４０μｍとして印刷し、実施例または比較例の核ボールあるいははんだボールが接合された半導体パッケージ基板を、リフロー炉でプリント配線板に接続した。リフロー条件としては、大気でピーク温度を２４５℃とし、予備加熱を１４０～１６０℃で７０秒、本加熱を２２０℃以上で４０秒行った。

[0053] ＥＭ試験は上記にて作製したサンプルをコンパクト可変スイッチング電源（菊水電子工業株式会社製：ＰＡＫ３５－１０Ａ）に接続し、１５０℃に保持したシリコンオイルバス中で電流密度１２ｋＡ／ｃｍ２となるように電流を流す。電流印加中は連続的にサンプルの電気抵抗を測定し、初期抵抗値から２０％上昇時を試験終了とし、試験時間を記録した。ＥＭ試験の結果、試験時間が８００時間を超えたものについて、エレクトロマイグレーションの評価（ＥＭ評価）を満たすものとした。

[0054]

[表1]

	タイプ	合金組成					EM評価
		Sn	Ag	Cu	Bi	Ni	
実施例1	Cu核ボール	残	3.00	0.8	0.5	—	1288
実施例2	Cu核ボール	残	3.00	0.8	1.5	—	1331
実施例3	Cu核ボール	残	4.50	0.8	1.5	—	1388
実施例4	Cu核ボール	残	3.00	0.8	3	0.1	1411
実施例5	Cu核ボール	残	3.00	0.8	3	0.02	1347
実施例6	Cu核ボール	残	3.00	0.8	5	—	855
実施例7	Cu核ボール	残	0.10	0.8	1.5	—	879
実施例8	Cu核ボール	残	3.50	0.8	1.5	—	1350
実施例9	Cu核ボール	残	3.00	0.1	1.5	—	1319
実施例10	Cu核ボール	残	3.00	3	1.5	—	1365
実施例11	Cu核ボール	残	—	0.75	0.5	—	825
実施例12	Cu核ボール	残	—	0.75	3	—	937
実施例13	Cu核ボール	残	—	0.75	5	—	805
比較例1	Cu核ボール	残	3.00	0.5	—	—	785
比較例2	Cu核ボール	残	3.00	0.8	—	—	790
比較例3	Cu核ボール	残	—	0.75	—	—	627
比較例4	Cu核ボール	残	3.00	0.8	0.2	—	796
比較例5	Cu核ボール	残	3.00	0.8	10	—	228
比較例6	Cu核ボール	残	—	0.75	0.2	—	682
比較例7	Cu核ボール	残	—	0.75	10	—	144
比較例8	はんだボール	残	3.00	0.8	3	0.02	62
比較例9	はんだボール	残	3.00	0.8	0.5	—	79
比較例10	はんだボール	残	3.00	0.5	—	—	93
比較例11	はんだボール	残	—	0.75	—	—	60

[0055] Ｂｉの含有量が０．５質量％以上５．０質量％以下であるＳｎ－Ａｇ－Ｃｕ－Ｂｉ系のはんだ合金によるはんだ層を有した実施例１～実施例１０のＣｕ核ボール、Ｂｉの含有量が０．５質量％以上５．０質量％以下であるＳｎ－Ｃｕ－Ｂｉ系のはんだ合金によるはんだ層を有した実施例１１～実施例１３のＣｕ核ボールでは、ＥＭ評価の試験時間が８００時間を超えた。

[0056] Ｂｉの含有量が１．５質量％である実施例２のＣｕ核ボールでは、ＥＭ評価の試験時間が１３００時間を超えた。Ｂｉの含有量が５．０質量％以上でＥＭ評価の試験時間が減少する傾向にあるが、Ｂｉの含有量が５．０質量％である実施例６のＣｕ核ボールでも、ＥＭ評価の試験時間が８００時間を超

えた。

[0057] これに対し、Ｂｉを含有しないＳｎ－Ａｇ－Ｃｕ系のはんだ合金によるはんだ層を有した比較例１、比較例２のＣｕ核ボール、Ｂｉを含有しないＳｎ－Ｃｕ系のはんだ合金によるはんだ層を有した比較例３のＣｕ核ボールでは、ＥＭ評価の試験時間が８００時間未満であった。

[0058] また、Ｓｎ－Ａｇ－Ｃｕ－Ｂｉ系のはんだ合金によるはんだ層を有したＣｕ核ボールであっても、Ｂｉの含有量が０．２質量％の比較例４、Ｂｉの含有量が１０．０質量％の比較例５では、ＥＭ評価の試験時間が８００時間未満であった。このように、Ｓｎ－Ａｇ－Ｃｕ－Ｂｉ系のはんだ合金によるはんだ層を有したＣｕ核ボールであっても、Ｂｉの含有量が０．５質量％未満、または、５．０質量％超であると、ＥＭ評価の試験時間が８００時間未満であり、ＥＭに対する所望の耐性が得られなかった。

[0059] 更に、Ｓｎ－Ｃｕ－Ｂｉ系のはんだ合金によるはんだ層を有したＣｕ核ボールであっても、Ｂｉの含有量が０．２質量％の比較例６、Ｂｉの含有量が１０．０質量％の比較例７では、ＥＭ評価の試験時間が８００時間未満であった。このように、Ｓｎ－Ｃｕ－Ｂｉ系のはんだ合金によるはんだ層を有したＣｕ核ボールであっても、Ｂｉの含有量が０．５質量％未満、または、５．０質量％超であると、ＥＭ評価の試験時間が８００時間未満であり、ＥＭに対する所望の耐性が得られなかった。

[0060] Ｂｉの含有量が３．０質量％、Ｎｉの含有量が０．０２質量％であるＳｎ－Ａｇ－Ｃｕ－Ｂｉ－Ｎｉ系のはんだ合金による比較例８のはんだボールでは、はんだ合金の組成が実施例５と同じであっても、ＥＭ評価の試験時間が８００時間を大幅に下回った。

[0061] Ｂｉの含有量が０．５質量％であるＳｎ－Ａｇ－Ｃｕ－Ｂｉ系のはんだ合金による比較例９のはんだボールでは、はんだ合金の組成が実施例１と同じであっても、ＥＭ評価の試験時間が８００時間を大幅に下回った。

[0062] Ｂｉを含有しないＳｎ－Ａｇ－Ｃｕ系のはんだ合金による比較例１０のはんだボール、Ｂｉを含有しないＳｎ－Ｃｕ系のはんだ合金による比較例１１

のはんだボールでも、ＥＭ評価の試験時間が８００時間を大幅に下回った。

[0063] 以上のことから、金属の核を被覆するはんだ層が、Ｓｎ－Ａｇ－Ｃｕ－Ｂｉ系のはんだ合金、または、Ｓｎ－Ｃｕ－Ｂｉ系のはんだ合金で構成されるはんだ材料において、Ｂｉの含有量を０．５質量％以上５．０質量％以下とすることで、エレクトロマイグレーションの抑制効果が得られることが判った。また、Ｂｉの好ましい含有量は、１．５質量％以上３．０質量％以下であることが判った。

[0064] なお、Ｃｕの含有量を０．１質量％以上３．０質量％以下とすることで、エレクトロマイグレーションの抑制効果が阻害されないことが判った。また、Ａｇの含有量を０質量％超４．５質量％以下とすることで、Ａｇを含有しないはんだ合金よりもエレクトロマイグレーションの抑制効果が得られることが判った。Ａｇの含有量を４．５質量％とした実施例３では、ＥＭ評価の試験時間が１３００時間を超えた。更に、Ｎｉの含有量を０質量％超０．１質量％以下含有しても、エレクトロマイグレーションの抑制効果が得られることが判った。Ｎｉの含有量を０．１質量％とした実施例４では、ＥＭ評価の試験時間が１４００時間を超えた。

符号の説明

[0065] １Ａ・・・核ボール、２Ａ・・・核、３Ａ・・・はんだ層、３０Ａ・・・はんだ合金、４・・・拡散防止層、５Ａ・・・はんだバンプ、６Ａ・・・基板、６０Ａ・・・電極、７Ａ・・・半導体パッケージ、７０Ａ・・・電極

請求の範囲

[請求項1] 金属の核と、

前記核を被覆するはんだ層を備え、

前記はんだ層は、

Ｃｕの含有量が０．１質量％以上３．０質量％以下、

Ｂｉの含有量が０．５質量％以上５．０質量％以下、

Ａｇの含有量が０質量％以上４．５質量％以下、

Ｎｉの含有量が０質量％以上０．１質量％以下、

Ｓｎが残部である

ことを特徴とするはんだ材料。

[請求項2] 金属の核と、

前記核を被覆するはんだ層を備え、

前記はんだ層は、

Ｃｕの含有量が０．１質量％以上３．０質量％以下、

Ｂｉの含有量が１．０質量％超５．０質量％以下、

Ｎｉの含有量が０質量％以上０．１質量％以下、

Ａｇを含まず、Ｓｎが残部である

ことを特徴とするはんだ材料。

[請求項3] Ａｇの含有量が１．５質量％超４．５質量％以下である

ことを特徴とする請求項１に記載のはんだ材料。

[請求項4] 前記核は、Ｃｕ、Ｎｉ、Ａｇ、Ａｕ、Ａｌ、Ｍｏ、Ｍｇ、Ｚｎ、Ｃｏの金属単体、あるいは合金で構成される

ことを特徴とする請求項１～請求項３の何れか１項に記載のはんだ材料。

[請求項5] 前記核は、球状の核ボールである

ことを特徴とする請求項１～請求項４の何れか１項に記載のはんだ材料。

[請求項6] 前記核は、カラム状の核カラムである

ことを特徴とする請求項１～請求項４の何れか１項に記載のはんだ材料。

[請求項7] Ｎｉ及びＣｏから選択される１元素以上からなる層で被覆された前記核が、前記はんだ層で被覆される

ことを特徴とする請求項１～請求項６のいずれか１項に記載のはんだ材料。

[請求項8] 請求項１～７のいずれか１項に記載のはんだ材料を使用した

ことを特徴とするはんだペースト。

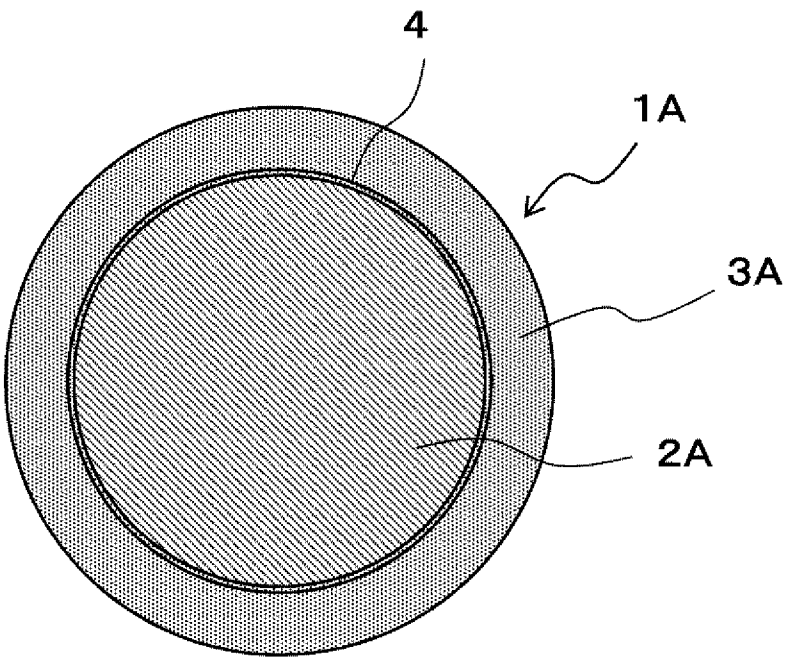
[請求項9] 請求項１～７のいずれか１項に記載のはんだ材料を使用した

ことを特徴とするフォームはんだ。

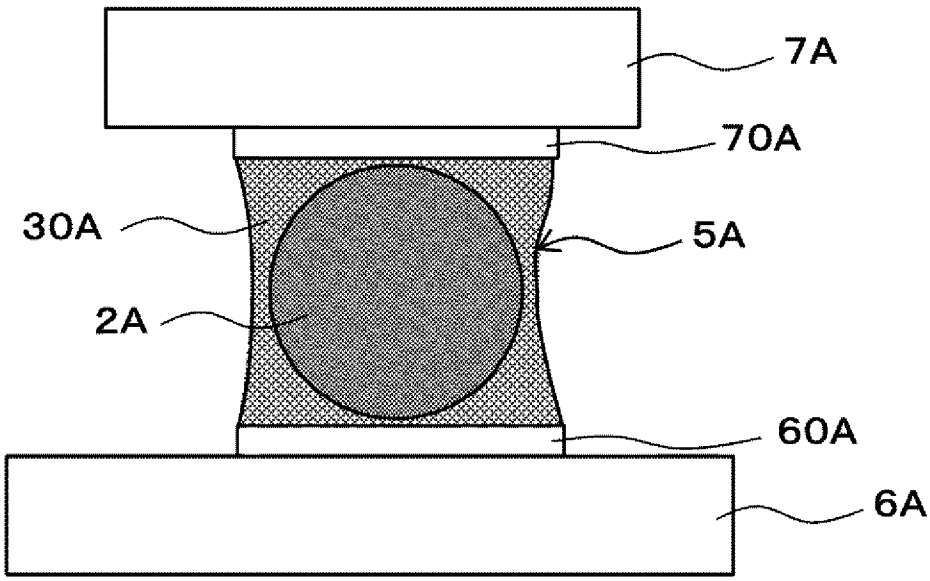
[請求項10] 請求項１～７のいずれか１項に記載のはんだ材料を使用した

ことを特徴とするはんだ継手。

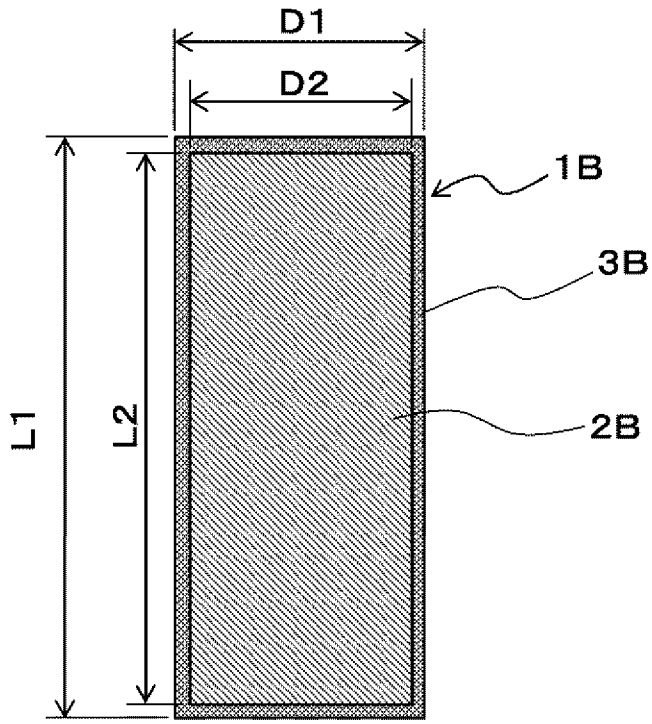
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/007466

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. B23K35/26(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B22F1/02(2006.01)i, B23K35/14(2006.01)i, B23K35/22(2006.01)i, C22C13/00(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. B23K35/26, B22F1/00, B22F1/02, B23K35/14, B23K35/22, C22C13/00, C22C13/02

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.
Y	JP 2007-75856 A (NIPPON STEEL MATERIALS CO., LTD.) 29 March 2007, claims 1, 3, 5, 8, 14, paragraphs [0006], [0049] (Family: none)	1-10
Y	JP 2001-225188 A (KAWAKATSU, Ichiro) 21 August 2001, paragraphs [0008], [0010] (Family: none)	1, 4-10

☒ 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	Date of mailing of the international search report
22 March 2018 (22.03.2018)	03 April 2018 (03.04.2018)

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/007466

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2009/131178 A1 (SENJU METAL INDUSTRY CO., LTD.) 29 October 2009, paragraphs [0024]-[0028], [0036] & US 2011/0204121 A1, paragraphs [0027]-[0031], table 1 & EP 2275224 A1 & CN 102066043 A & KR 10-2011-0038615 A	1, 4-10
Y	JP 2014-97532 A (ACCURUS SCIENTIFIC CO., LTD.) 29 May 2014, tables 1-4 & US 2014/0134042 A1, tables 1-4 & TW 201417933 A & CN 103801852 A	1-2, 4-10
Y	WO 2015/037279 A1 (SENJU METAL INDUSTRY CO., LTD.) 19 March 2015, tables 1-5 & US 2016/0214212 A1, tables 1-5 & EP 3040152 A1 & CN 105189027 A & KR 10-2016-0053838 A	1, 3-10
Y	WO 2016/071971 A1 (SENJU METAL INDUSTRY CO., LTD.) 12 May 2016, paragraphs [0077]-[0080] & US 2017/0312860 A1, paragraphs [0103]-[0107] & EP 3216553 A1 & CN 107073656 A & KR 10-2017-0095841 A	6-10
A	WO 2012/115268 A1 (SENJU METAL INDUSTRY CO., LTD.) 30 August 2012 & US 2014/0112710 A1 & EP 2679334 A1 & KR 10-2013-0118993 A & CN 103501959 A	1-10
P, X	JP 6217836 B1 (SENJU METAL INDUSTRY CO., LTD.) 25 October	1, 3-8, 10
P, Y	2017, paragraphs [0030]-[0042], [0056] (Family: none)	1-2, 4-10
P, Y	JP 2017-94351 A (NIHON SUPERIOR CO., LTD.) 01 June 2017, paragraphs [0008], [0018], [0020] (Family: none)	1-2, 4-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／００７４６６

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, B22F1/00(2006.01)i, B22F1/02(2006.01)i, B23K35/14(2006.01)i, B23K35/22(2006.01)i, C22C13/00(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.　B23K35/26, B22F1/00, B22F1/02, B23K35/14, B23K35/22, C22C13/00, C22C13/02

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
Y	JP 2007-75856 A (新日鉄マテリアルズ株式会社) 2007.03.29, 請求項１、３、５、８、１４、段落０００６、００４９ (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 2001-225188 A (川勝一郎) 2001.08.21, 段落０００８、００１０ (ファミリーなし)	1,4-10

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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２２．０３．２０１８	０３．０４．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｋ　３３４９
川村　裕二
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
Y	WO 2009/131178 A1（千住金属工業株式会社）2009.10.29, 段落００２４－００２８、００３６ & US 2011/0204121 A1, Paragraphs0027-0031, Table1 & EP 2275224 A1 & CN 102066043 A & KR 10-2011-0038615 A	1,4-10
Y	JP 2014-97532 A（恒碩科技股▲ふん▼有限公司）2014.05.29, 表１－４ & US 2014/0134042 A1, Tables1-4 & TW 201417933 A & CN 103801852 A	1-2,4-10
Y	WO 2015/037279 A1（千住金属工業株式会社）2015.03.19, 表１－５ & US 2016/0214212 A1, Tables1-5 & EP 3040152 A1 & CN 105189027 A & KR 10-2016-0053838 A	1,3-10
Y	WO 2016/071971 A1（千住金属工業株式会社）2016.05.12, 段落００７７－００８０ & US 2017/0312860 A1, Paragraphs0103-0107 & EP 3216553 A1 & CN 107073656 A & KR 10-2017-0095841 A	6-10
A	WO 2012/115268 A1（千住金属工業株式会社）2012.08.30, & US 2014/0112710 A1 & EP 2679334 A1 & KR 10-2013-0118993 A & CN 103501959 A	1-10
P,X P,Y	JP 6217836 B1（千住金属工業株式会社）2017.10.25, 段落００３０－００４２、００５６（ファミリーなし）	1,3-8,10 1-2,4-10
P,Y	JP 2017-94351 A（株式会社日本スペリア社）2017.06.01, 段落０００８、００１８、００２０（ファミリーなし）	1-2,4-10