

(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2016-106033

(P2016-106033A)

(43) 公開日 平成28年6月16日(2016.6.16)

(5) 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 A
C 2 2 C 13/00 (2006.01)	C 2 2 C 13/00	5 E 3 1 9
B 2 3 K 1/00 (2006.01)	B 2 3 K 1/00	3 3 0 E
H 0 5 K 3/34 (2006.01)	H 0 5 K 3/34	5 1 2 C
B 2 3 K 101/42 (2006.01)	B 2 3 K 101:42	

審査請求 有 請求項の数 1 〇 L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2016-3762 (P2016-3762)
 (22) 出願日 平成28年1月12日 (2016.1.12)
 (62) 分割の表示 特願2009-538190 (P2009-538190) の分割
 原出願日 平成20年10月20日 (2008.10.20)
 (31) 優先権主張番号 特願2007-272810 (P2007-272810)
 (32) 優先日 平成19年10月19日 (2007.10.19)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 592025786
 株式会社日本スぺリア社
 大阪府吹田市江坂町1丁目16番15号
 (74) 代理人 100095647
 弁理士 濱田 俊明
 (72) 発明者 西村 哲郎
 大阪府吹田市江坂町1丁目16番15号
 株式会社日本スぺリア社内
 Fターム(参考) 5E319 BB01 CC22 GG20

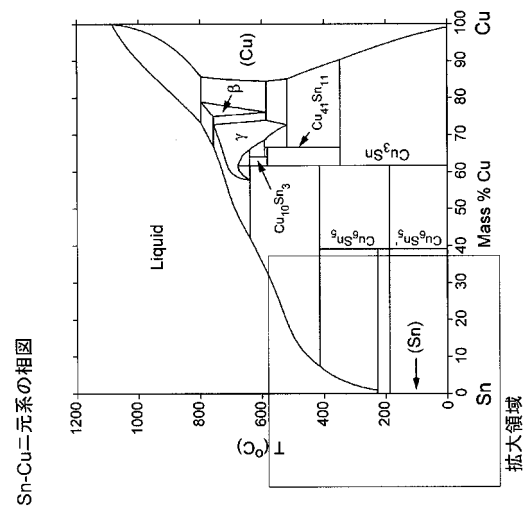
(54) 【発明の名称】 はんだ継手

(57) 【要約】

【課題】クラックの発生を抑制したはんだ継手を提供する。

【解決手段】Cu 0.01~7.6質量%、Ni 0.001~6質量%、残部Snからなる合金を用いたはんだ継手であって、前記はんだ継手は凝固時にCuとNiの組成比が5:1の置換率であると共に、9原子量%のNiを含む六方晶結晶構造の(Cu,Ni)₆Sn₅金属間化合物を有するはんだ継手である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

Cu 0.01 ~ 7.6 質量%、Ni 0.001 ~ 6 質量%、残部 Sn からなる合金を用いたはんだ継手であって、前記はんだ継手は凝固時に Cu と Ni の組成比が 5 : 1 の置換率であると共に、9 原子量%の Ni を含む六方晶結晶構造の (Cu, Ni)₆Sn₅ 金属間化合物を有するはんだ継手。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、はんだ接合物を構成した場合に、接合界面にひびや割れが発生しにくいのはんだ継手に関するものである。

10

【背景技術】

【0002】

プリント基板に電子部品などを実装する場合には、従来からはんだが用いられる。そして、現在でははんだ合金として Pb の使用が回避される方向が顕著であるので、Pb を用いないいわゆる Pb フリーはんだに移行しつつある。そして、現在のところ Pb フリーはんだ合金としては錫銀銅系と、錫銅系という2種類の組成が主流となっている。

【0003】

Pb フリーはんだは、材料の入手容易性、コスト、製品の信頼性などを考慮すると、基本的には Sn を主要金属とし、これに対して添加金属を選択するものが主流であるが、発明者は Sn - Cu を基礎とするいわゆる錫銅系はんだを開発する。

20

【0004】

【特許文献1】特開平10-107420号公報

【特許文献2】WO99/48639

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上記先行技術のうち、特許文献1ははんだ継手の素材となる Sn - 0.7% Cu を組成とする錫銅系のはんだ合金であり、特許文献2は Sn - Cu - Ni を組成とする錫銅系のはんだ合金であるが、特許文献2は本発明者の開発に係るものである。

30

【0006】

ところで、はんだに求められる物性としては、はんだ付け作業時にはぬれ性や溶融はんだの流動性が、凝固した後ははんだ継手として強度、電気特性など多種にわたる特性が求められる。しかしながら、一般に現在求められている特性を満足したはんだ合金であっても、接合物を構成した時点でプリント基板とはんだ継手の接合部界面付近にクラックといわれる細かいひびや割れが発生することがある。そして、クラックが発生した継手は、接合強度が低下する原因や、接合面積が小さくなるので電気抵抗が増大し、発熱発火が生じる原因になり、致命的な欠陥となるという問題がある。

【0007】

発明者は、このようなクラックがはんだ接合物、あるいは継手部にとって致命的な欠陥になることに着目し、さらに、このような現象ははんだ合金の凝固時のメカニズムが一要因の可能性があるとの想定のもとに実験を繰り返し、クラックの発生を減らすことができるはんだ継手を追及し、本発明組成によって上記課題を解決したものである。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明では、上述した課題を解決するために、Cu 0.01 ~ 7.6 質量%、Ni 0.001 ~ 6 質量%、残部 Sn からなる合金を用いたはんだ継手であって、前記はんだ継手は凝固時に Cu と Ni の組成比が 5 : 1 の置換率であると共に、9 原子量%の Ni を含む六方晶結晶構造の (Cu, Ni)₆Sn₅ 金属間化合物を有するはんだ継手を採用する。

【0009】

50

Cuの下限値は、好ましくは0.1質量%、さらに好ましくは0.2質量%に特定した。また、Cuの上限値は、好ましくは7質量%、さらに好ましくは0.92質量%に特定した。

【0010】

なお、はんだ継手を形成するプロセスとしては、はんだごてによるはんだ付け、リフローはんだ付けと、ディップないしはフローはんだ付けが一般的である。そして、リフローの場合にはプリント基板などの接合物表面から金属が溶出する量は極めて限られているので、はんだ組成そのものが継手組成であることが可能である。一方、フローはんだ付けの場合には接合物表面が溶融はんだに曝露されるので、食われ現象が生じ、使用するはんだ合金組成と結果物であるはんだ継手の組成は食われの対象となる金属が幾分リッチになる可能性がある。しかしながら、溶融はんだの組成が当初組成を維持している限りにおいて、成分の変化はやはりわずかであり、当初のはんだ合金組成から大きく外れるものではなく、誤差の範囲である。従って、請求項に記載した発明において、特定した組成のはんだ合金を用いて製造したはんだ継手と、特定した組成を有するはんだ継手には組成上において大きく異なるところはない。また、本発明の対象となるはんだ継手の製造は、上記記載したプロセスに限定するものではなく、一般的な継手の製造方法によって得られたはんだ継手は全て対象とする。

10

【0011】

好適なはんだ継手を得るための、温度プロセスとしては、はんだ付け直後から凝固が安定するまでの工程において徐冷を行なうことが好ましい。冷却速度が速い急冷を行なった場合には、継ぎ手にかかる歪みははんだ自体よりも被接合体の構造による熱歪みに大きく左右される。そして、熱歪みがどこかの部位で限界を超えたとき、そこにクラックが発生することになる。通常、はんだ合金やプリント基板表面の金属箔、およびリード線などの金属は速く冷えますが樹脂からなるプリント基板は熱伝導性が低いため冷却が遅れる。そして、プリント基板の基材に使用する樹脂は熱膨張係数が大きく、耐熱性を増すためにガラス転移温度(TG)も高くなっているため、熱歪みはむしろ大きくなっていると考えられる。したがって、金属と樹脂の耐熱歪みの差によるクラックを回避するために、これらの間の差が大きく影響しないように徐冷を行なうことが好ましい。実質的には、リフローやフローなどはんだ付け方法は異なるが、冷却速度は2~5 /秒ぐらいの速度が好ましい。

20

30

【0012】

本発明の、Sn-Cu-Ni合金に関しての作用を以下説明する。図1はSn-Cu二元状態図であるが、SnとCuの金属間化合物であるCu₆Sn₅は、銅濃度が約39.1質量%以下の場合には、固相線温度よりも低い変態温度である187を境として、それよりも低温度側では斜方晶であるCu₆Sn₅が出現し、固相線温度である227までの高温度側においては六方晶であるCu₆Sn₅が出現することが知られている。そして、このような状態であるから、凝固時には温度降下に伴って六方晶から斜方晶へと固相変態することになる。図2は図1の状態図の要部を拡大した図である。また、六方晶という結晶構造はいわゆるクローズドパックと呼ばれ、結晶の体積が一番小さくまとまっている。この関係において六方晶から斜方晶へと固相変態が生じると、変態時に体積変化が起こることになるが、溶融はんだが凝固する場合には温度降下によって析出したCu₆Sn₅の金属間化合物にも固相変態が生じることが避けられない。そうすると、Sn系合金をはんだとして用いた場合には上記現象に起因して凝固後のはんだ継手にはクラックが生じる可能性がある。また、接合部にクラックが視覚的に確認されない場合であっても、接合部には固相変態時の歪応力が内包されているので、軽度の衝撃などの外部応力を契機としてこの歪応力が発散し、クラックの出現につながるおそれがある。

40

【0013】

一方、Sn-Cuに対してNiを添加すると、NiはCu₆Sn₅相のCuと一部置換し、(Cu, Ni)₆Sn₅を形成することが知られている。そして、実験によると、金属間化合物である(Cu, Ni)₆Sn₅中のNi濃度が約9at%の場合には、金属間化

50

化合物の結晶構造は六方晶であり、常温であっても変態温度以上で生じる六方晶結晶構造の $(Cu, Ni)_6Sn_5$ を確認することができた。これは、Niが Cu_6Sn_5 のうちのCuの一部と置換することにより、六方晶としての結晶構造の安定化に寄与したためである。図3はNiが合金中に存在する場合の金属間化合物の結晶構造を示したもので、観察の対象とした試料は $Sn - 0.7Cu - 0.05Ni$ 合金を約300 程度に均一に溶解させた後に凝固させたもの、観察対象構造は、 $(Cu, Ni)_6Sn_5$ 金属間化合物の結晶格子像であり、電子線解析図形および任意5箇所から元素分析を行なった。解析に用いた装置は、電界放出透過型電子顕微鏡（フィリップス社製FEG-TEM）、加速電圧を200keVで測定した。測定手法は、高倍率結晶格子観察（倍率：64万倍）、640mmのカメラ長の電子線解析図形、ナノプローブによるエネルギー分散型元素分析（EDS）によった。図3に明らかなように、Niが存在する場合には、 $(Cu, Ni)_6Sn_5$ 結晶構造は六方晶であることが明らかであり、結晶内のNi濃度は平均9at%であった。なお、表1に、採取した5箇所の金属間化合物自体の元素分析を示す。

【0014】

【表1】

試料2の金属間化合物の元素分析結果(六方晶の η - Cu_6Sn_5)

at%	1	2	3	4	5	Av.	SD
Ni	8.30	8.96	9.05	8.86	6.29	8.79	1.06
Cu	43.90	52.31	42.27	46.05	45.61	46.13	3.42
Sn	47.79	38.72	48.54	45.09	48.02	45.03	3.67
Ni/Cu	0.19	0.17	0.21	0.19	0.14	0.19	0.03
(Cu,Ni)/Sn	1.09	1.58	1.06	1.22	1.08	1.22	20

【0015】

このような知見において、発明者は $Sn - Cu$ に対してNiを適量添加すれば、金属間化合物である $(Cu, Ni)_6Sn_5$ 相が凝固過程で温度降下しても六方晶で結晶構造が安定することを確認し、Niを添加しない場合における Cu_6Sn_5 の六方晶から斜方晶への固相変態を抑制、あるいは回避できることを実現した。これによって、固相変態時におけるクラックの発生を抑制し、又は接合部に歪応力が内包することを回避した。

【0016】

請求項における添加元素の量としては、Cuについては状態図において固相変態が生じる最大限が約39.1質量%であるが、7.6質量%以上では、液相から Cu_3Sn 相を経て Cu_6Sn_5 相が形成される、いわゆる包晶反応を示す。そのため、はんだ合金としての利用目的を考慮した場合、包晶反応を経ないで Cu_6Sn_5 相が液相から直接凝固するCuの含有量7.6質量%を上限とした。また、下限については、図1の相図を参照し、固相線温度と並行して変態温度を持つ範囲の下限まで理論的に発明者の知見が適用されることになるので、0.01質量%に決定した。

さらに、発明者はCuの上限値として7質量%を設定した。これは、はんだ付けには融点の一つの重要な事項になるので、高温はんだとして一般的に約400 前後まで温度を上昇させるため、 $Sn - Cu$ 系において400 で Cu_6Sn_5 を析出するCuの含有量に相当する量である。また、さらなるCuの上限値の限定として0.92質量%を設定したが、0.92質量%については、最近知られたところである $Sn - Cu - Ni$ 三元系の状態図における $Sn - Cu$ の共晶点を考慮した。

Cuの下限値については、発明者はさらに0.1質量%、及び0.2質量%を設定した。これは、 $Sn - Cu$ 系の無鉛はんだ合金における接合強度などにおいてCuを添加する実質的な効果を考慮したものである。

【0017】

Niの添加量としては、上限の最大値を6質量%としたが、これは、CuとNiの置換

率がほぼ5 : 1であり、かつ、Sn - Cu系において固相変態が生じるCuの最大限が上述したように約39.1質量%であることを考慮した。また、下限値の最小値を0.001質量%としたが、これはNi濃度が約9at%の場合に六方晶が維持される効果を発揮することが知見によって確認されたため、Cuの下限値に対応したことによる。さらなるNiの上限値について、0.3質量%、及び0.1質量%としたが、この限定についてもNiの効果的濃度である9at%を考慮して、Cuの段階的上限値に対応したものである。一方、下限値についても0.01質量%及び0.03質量%としたが、Cuの段階的下限値に対応したものである。

【0018】

なお、本発明では、Cu₆Sn₅金属間化合物に対してCuと一部置換する添加金属を採用することを主目的とするものであるが、請求項10に記載した金属以外のAg、Sb、Biのような別途金属を不純物レベルで含むことを排除するものではない。

【発明の効果】

【0019】

本発明は、これらの組成のはんだ継手を得ることによって、Sn - Cu合金において、Cu₆Sn₅金属間化合物が凝固時に固相変態することを抑制、あるいは回避することができ、固層変態に起因した体積変化がなくなることにより、凝固時のひびや割れを回避することができるばかりではなく、仮に凝固時にクラックが生じていない接合部であっても、歪応力を内包することを抑制できるので、経時変化による突然の割れの発生や、不用意な衝撃によって歪が発散することによる割れを防止することができ、信頼性の高いはんだ接合部を提供することができる。

【0020】

なお、本発明による無鉛はんだ合金を市場に提供する際の形態は、棒はんだに限らず、はんだペースト、ボールはんだ、はんだ箔、はんだワイヤなど、考えられる全ての形態が適用可能である。また、はんだ付けについては先に記載したように、一般的に適用されるはんだ付け方法で得られたはんだ継手は全て対象とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】Sn - Cu二元相図

【図2】図1の二元相図の要部拡大図

【図3】(Cu, Ni)₆Sn₅金属間化合物の結晶構造を示す写真

【図4】Sn - Cuはんだと、Niを添加したはんだのそれぞれを用いた継手のカットサンプルの断面の拡大写真

【図5】図4の写真をさらに拡大した状態を示す写真

【図6】実施例2のリフロー条件の温度プロファイルを示したグラフ

【図7】実施例2における金属間化合物に発生したクラックの測定例を示す写真

【図8】実施例2における金属間化合物の断面、およびSnとの界面のSEM写真

【図9】実施例3における衝撃試験の結果を示すグラフ

【図10】実施例4における測定結果を示すグラフ

【図11】実施例4における測定結果を示すグラフ

【図12】実施例4における測定結果を示すグラフ

【図13】実施例4における測定結果を示すグラフ

【図14】実施例4における測定結果を示すグラフ

【図15】実施例4における測定結果を示すグラフ

【図16】同、実施例4における金属間化合物の断面を示す写真

【図17】同、実施例4における金属間化合物の断面を示す写真

【図18】同、実施例4における金属間化合物の断面を示す写真

【図19】同、実施例4における金属間化合物の断面を示す写真

【図20】同、実施例4における金属間化合物の断面を示す写真

【図21】同、実施例4における金属間化合物の断面を示す写真

10

20

30

40

50

【実施例 1】

【0022】

発明者は、錫銅系の無鉛はんだとして広く知られている $\text{Sn} - 0.7\text{Cu}$ (数値は質量%) と、これに対して 0.05 質量% の Ni を添加したはんだ合金の 2 種類を用いてボールはんだを製造し、これを通常の用法に従ってリフローしてはんだ継手を得た。図 4 はそれぞれのはんだ接合部 (継手部) のカットサンプルの断面を電子顕微鏡で確認したものであり、 10 ミクロンスケールで観察している。ここで、写真の下層はプリント基板上に存在する Cu 箔、上層がはんだである。この写真からも明らかのように、左側写真の Ni を添加したはんだ接合したものでは、接合部にはクラックは一切確認されなかった。一方、右側写真に示した $\text{Sn} - 0.7\text{Cu}$ 合金で接合したサンプルでは、 Cu 箔との界面だけではなく、接合部からはなれた場所にある金属間化合物中にもクラックが確認された。これらは接合部表面から確認することはできなかったが、接合部内にこのようなクラックが存在する場合には、接合強度の低下が生じる。

10

【0023】

さらに発明者は、より精度の高い確認のため、 5 ミクロンスケールで図 4 のカットサンプルを確認して図 5 を得た。より高倍率における確認では、 $\text{Sn} - 0.7\text{Cu}$ はんだ接合部の顕著な割れが確認されたのみであり、 Ni を添加したはんだ接合部では小さいクラックであっても確認することはできなかった。

【実施例 2】

【0024】

次に、ボールはんだについてより詳細に効果を確認するための実験を行なった。試料は先の実施例 1 と同じ組成を用いている。ボールはんだの製造は、公知のボールはんだ製造手法により、直径約 $500 \mu\text{m}$ に調整した。そして、これを一枚の OSP 基板上に上記 2 種類のボールはんだ試料を載せ、図 6 に示す温度プロファイルに従って 2 回リフローを行なってはんだ接合試料 (継手試料) を得た。なお、図 6 には示されていないが、はんだ付け完了後の冷却については $2 \sim 5$ / 秒の徐冷にて試料を得た。続いて、出現した金属間化合物中に発生しているクラックの数および長さを測定した。即ち、はんだ接合部 (継手部)、あるいははんだ接合界面に発生するクラックの数および長さを比較することによって、接合強度を対比した。測定方法としては、試料をシリコン樹脂に埋没させ、金属間化合物の断面観察用の試料を作成し、断面の SEM 観察および EDS による元素分析を行なった。測定機器は、日本電子製の走査型電子顕微鏡 ($\text{JSM} - 6460\text{LA}$) を用い、加速電圧 20kV 、後方散乱像モードによって測定した。また、金属間化合物中のクラックの測定と、金属間化合物の厚さの測定は、日本電子製画像解析ソフト (Analy sis Station : 商品名) により、一例として示す図 7 のように行なった。図中、 SC ははんだとは、 $\text{Sn} - \text{Cu}$ はんだを示し、 IMC とは、凝固によって発生した金属間化合物を示すもので、成長している金属間化合物中に白線を描写した部分がクラックの発生箇所、およびその長さを示している。なお、図 8 は 2 種類の試料における断面 SEM 写真と、金属間化合物の表面 SEM 写真であるが、 Ni が添加された試料は $\text{Sn} - \text{Cu}$ の試料よりも金属間化合物が細かく均一であることを確認することができる。これは、 $\text{Sn} - \text{Cu}$ の場合の金属間化合物は Cu_6Sn_5 であるが、 Ni が添加された場合の金属間化合物は Cu が Ni に置換することによって $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ となり、個別の結晶が細分化することによる。

30

40

【0025】

【表 2】

【BGAボール試料を用い、はんだ接合した試料のIMC層単位長さ当たりのクラック数及びクラック総長さ】

1. IMC層単位長さ当たりのクラック数及びクラック総長さ

試料No.	クラック数 (単位:個)	クラック長 (単位:μm)	IMC層単位長さ当たりの クラック数	IMC層単位長さ当たりの クラック総長さ
SC	72.33	97.86	0.31	0.42
SCN	40.67	42.27	0.16	0.16

2. 「SC」の測定値を「100」とした場合の「SCN100C」の測定値

試料No.	クラック数 (単位:個)	クラック長 (単位:μm)	IMC層単位長さ当たりの クラック数 (単位:%)	IMC層単位長さ当たりの クラック総長さ (単位:%)
SC	100.0	100.0	100.0	100.0
SCN	56.2	43.2	51.6	38.1

【合金組成】 SC=Sn-0.7Cu (mass%)
SCN=Sn-0.7Cu-0.05Ni (mass%)

【0026】

表2に、上記実施例2の結果を示すが、上段の表は2種類の試料におけるクラックの実数と総長を示したものの、下段の表はNiを添加しないSn-Cu試料の結果を100として、Ni添加試料の実数を百分率で示したものである。これによると、Sn-0.7Cuの試料に比べて、0.05質量%のNiを添加した試料はクラックの発生、およびその長さが約2分の1に抑制されたことが確認された。数値の根拠は、次の通りである。

金属間化合物層単位長さ当たりのクラック数 = 測定クラック数 / 金属間化合物長

金属間化合物層単位長さ当たりのクラック総長 = 測定クラック長総計 / 金属間化合物長

【実施例3】

【0027】

次に、実施例2と同じ組成の試料を用い、同様にリフローにて接合試料(継手試料)を作成し、接合部に対して衝撃試験を行なった。クラックが多く発生している接合部は、衝撃吸収能が低いという一般的な知見に基づいた確認を行なうことを目的としたものである。用いたプリント基板は1.6mm厚のFR-4材で、ランド径を0.42mmに設定して試料を得た。衝撃測定に用いた機器は、ハイスピードボンドテスター(dage社製4000HS)であり、プル速度を1、10、100、200(mm/sec)の4条件にて結果を測定した。表3にその実測値を、図9はこの結果を比較グラフとして表現した。グラフにおいて、三角のプロットはSn-Cu試料、四角のプロットはこれにNiを添加した試料を示している。

【0028】

【表3】

【BGAボール試料を用い、はんだ接合した試料のプル試験における吸収エネルギー量の測定値】

1. BGA試料のプル試験における吸収エネルギー量測定値

試料No.	プル速度 (mm/sec)	1	10	100	200
	SC		1.19	1.92	0.89
SCN		1.06	1.70	2.11	1.96

(単位:mJ)

【0029】

上記衝撃試験でも明らかのように、Niを添加した試料は10mm/secまでのプル速度ではSn-Cu試料とほとんど差がないが、これを超える大きいエネルギーが加えられた場合には耐性が高い。

【実施例4】

【0030】

10

20

30

40

50

さらに、発明者は、リフローによるはんだ付けだけでなく、フローはんだ付けにおいても本発明が目的とする効果を発揮することを確認するために、ディップによって試料を作成し、実施例2で説明したと同様の確認試験を行なった。表4にその結果を示す。

【0031】

【表4】

[本実験で用いた合金組成及びディップによるはんだ接合した試料のIMC層単位長さ当りのクラック数及びクラック総長さの測定値]

[IMC層単位長さ当りのクラック数及びクラック総長さ]

[合金組成]

試料 No.	成分 (mass%)			クラック数 (単位:個)	クラック長 (単位:μm)	IMC層単位長さ当りの クラック数	IMC層単位長さ当りの クラック総長さ
	Sn	Cu	Ni				
1	99.99	0.01	0	17.5	18.64	0.03	0.04
2	99.98	0.01	0.01	8.5	13.78	0.02	0.03
3	99.96	0.01	0.03	1	1.21	0	0
4	99.89	0.01	0.1	4	5.1	0.01	0.01
5	99.69	0.01	0.3	1.5	4.09	0	0.01
6	93.99	0.01	6	2	4.24	0	0.01
7	99.9	0.1	0	28	33.49	0.05	0.06
8	99.89	0.1	0.01	12	23.88	0.02	0.05
9	99.87	0.1	0.03	3	5.68	0.01	0.01
10	99.8	0.2	0	5.5	10.12	0.01	0.02
11	99.799	0.2	0.001	1.5	1.65	0	0
12	99.79	0.2	0.01	2	2.92	0	0.01
13	99.77	0.2	0.03	1	2.96	0	0.01
14	99.7	0.2	0.1	0.5	1.39	0	0
15	99.08	0.92	0	26	36.89	0.05	0.07
16	99.079	0.92	0.001	17	32.37	0.03	0.06
17	99.07	0.92	0.01	1	1.29	0	0
18	99.05	0.92	0.03	4	8.48	0.01	0.02
19	98.98	0.92	0.1	6.5	9.78	0.01	0.02
20	97	3	0	130	202.21	0.58	0.91
21	96.95	3	0.05	60	59.56	0.29	0.29
22	96.9	3	0.1	75	98.92	0.35	0.46
23	96.7	3	0.3	87	111.98	0.42	0.54
24	93	7	0	87	136.26	0.42	0.67
25	92.95	7	0.05	23	55.87	0.12	0.28
26	92.9	7	0.1	49	79.86	0.22	0.37
27	92.7	7	0.3	58	98.77	0.27	0.46
28	92.4	7.6	0	25.5	48.78	0.05	0.09
29	92.39	7.6	0.01	13.5	19.61	0.03	0.04
30	92.38	7.6	0.02	0	0	0	0
31	92.37	7.6	0.03	0.5	2.29	0	0
32	92.3	7.6	0.1	0	0	0	0
33	92.1	7.6	0.3	0	0	0	0
34	86.4	7.6	6	0.5	1.2	0	0

10

20

30

40

【0032】

表4に示した試料は、Snに対してCuが0.01質量%、0.1質量%、0.2質量%、0.92質量%、3質量%、7質量%、および7.6質量%の7通りに調整し、さらに、それぞれのCuの調整に対して、Ni添加なし、0.001質量%、0.01質量%、0.03質量%、0.05質量%、0.1質量%、0.3質量%、および6質量%の8通りから適宜選択した添加量にて、合計34種類を作成した。なお、ディップの手法は一般的な手法を用いている。そして、このようにして調整した34種類の試料を、エポキシ

50

樹脂に埋没させて断面観察用試料を作成し、実施例 2 と同様の機材を用いてクラック実数、およびクラック長を測定した。

【 0 0 3 3 】

表 5 は、表 4 の測定実数値を C u の添加量に応じて 7 種類のグループにし、それぞれ N i を添加しない場合のクラック出現を 1 0 0 として、クラック数、およびクラック総長を百分率で示したものである。この比較は、表 2 と同様である。

【 0 0 3 4 】

【表 5】

〔本実験で用いた合金組成及びディップによるはんだ接合した試料の I M C 層単位長さ当たりのクラック数及びクラック総長さの測定値〕
 (〔Ni〕=0 を 100 として I M C 層単位長さ当たりのクラック数及びクラック総長さを示した表)

10

試料No.	〔合金組成〕			〔I M C 層単位長さ当たりのクラック数及びクラック総長さ〕	
	成分 (mass%)			I M C 層単位長さ当たりの クラック数 (単位:%)	I M C 層単位長さ当たりの クラック総長さ (単位:%)
Sn	Cu	Ni			
1	99.99	0.01	0	100.0	100.0
2	99.98	0.01	0.01	66.7	75.0
3	99.96	0.01	0.03	0.0	0.0
4	99.89	0.01	0.1	33.3	25.0
5	99.69	0.01	0.3	0.0	25.0
6	93.99	0.01	6	0.0	25.0
7	99.9	0.1	0	100.0	100.0
8	99.89	0.1	0.01	40.0	83.3
9	99.87	0.1	0.03	20.0	16.7
10	99.8	0.2	0	100.0	100.0
11	99.799	0.2	0.001	0.0	0.0
12	99.79	0.2	0.01	0.0	50.0
13	99.77	0.2	0.03	0.0	50.0
14	99.7	0.2	0.1	0.0	0.0
15	99.08	0.92	0	100.0	100.0
16	99.079	0.92	0.001	60.0	85.7
17	99.07	0.92	0.01	0.0	0.0
18	99.05	0.92	0.03	0.0	0.0
19	98.98	0.92	0.1	20.0	28.6
20	97	3	0	100.0	100.0
21	96.95	3	0.05	50.0	31.9
22	96.9	3	0.1	60.3	50.5
23	96.7	3	0.3	72.4	59.3
24	93	7	0	100.0	100.0
25	92.95	7	0.05	28.6	41.8
26	92.9	7	0.1	52.4	55.2
27	92.7	7	0.3	64.3	68.7
28	92.4	7.6	0	100.0	100.0
29	92.39	7.6	0.01	60.0	44.4
30	92.38	7.6	0.02	0.0	0.0
31	92.37	7.6	0.03	0.0	0.0
32	92.3	7.6	0.1	0.0	0.0
33	92.1	7.6	0.3	0.0	0.0
34	86.4	7.6	6	0.0	0.0

20

30

40

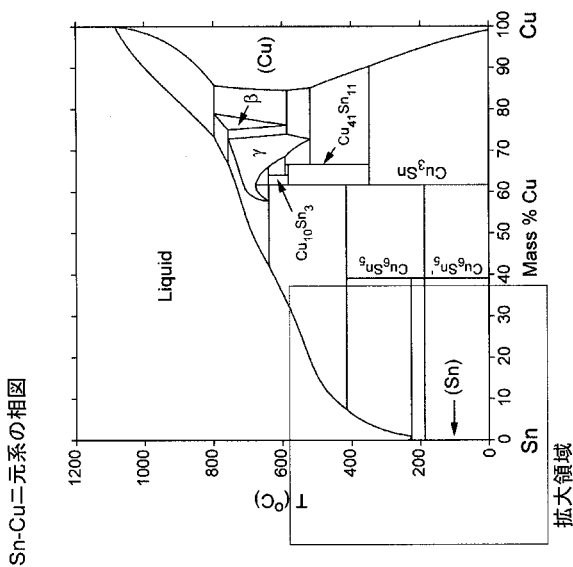
【 0 0 3 5 】

図 1 0 ~ 1 5 は、表 5 の結果中の 7 質量 % C u の場合を除いた試料に関する測定結果を視覚的に理解しやすいようにグラフとしたものである。7 質量 % C u の場合のグラフ化を省略したことについては、技術的意味はない。これらのグラフから容易に理解できるように、S n - C u 組成に比較すると、N i を添加した試料は全て、クラックの実数も総長も飛躍的に減少する。特に、C u 添加量が 0 . 2 質量 %、および 0 . 9 2 質量 % の場合に N i の添加量を 0 . 0 0 1 質量 % とした試料を実験しているが (図 1 2 、 図 1 3)、この場

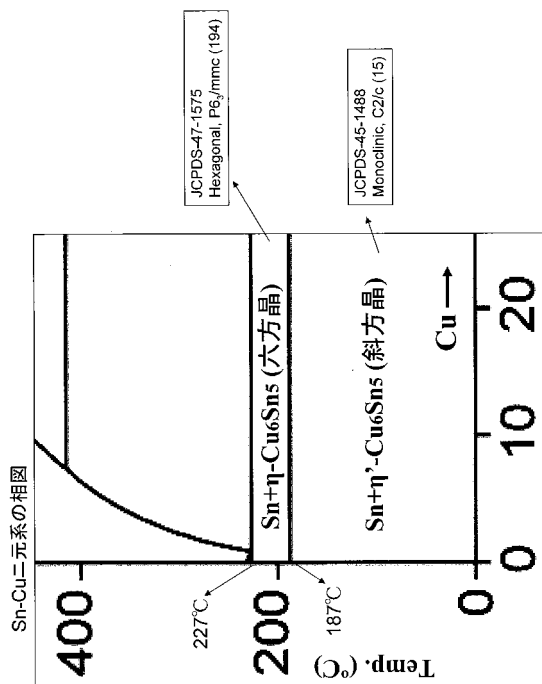
50

合でもいずれもNiを添加しない試料と比較すると大幅にクラック実数および総長が減少しており、0.001質量%というNiの添加においても十分に効果を発揮していることを確認した。一方、Niの添加量を6質量%とした試料(試料No.6と30)については、図10と図15の右側方向に出現するが、グラフの関係で表現を省略している。しかしながら、表4、および表5から明らかなように、試料No.30ではクラックそのものを確認できず、No.6についても極めて小さいクラックのみしか確認しなかったことから、Niの添加量0.3質量%を超えて6質量%までの範囲においても、その他の試料とほぼ同様の結果を呈すると判断することができる。図16~21は、実施例4で得られた試料のうち、11種類の試料の断面SEM写真を示したものであり、Cuの5種類の添加量に対して、Niを添加した試料と添加していない試料を目視によって対比することができる。これらの写真からも明らかなように、Niを添加した試料はCu₆Sn₅のような針状結晶物の成長がほとんど見られず、クラックの発生も確認されなかった。なお、各図に示した試料番号は表4の試料番号に対応している。

【 図 1 】

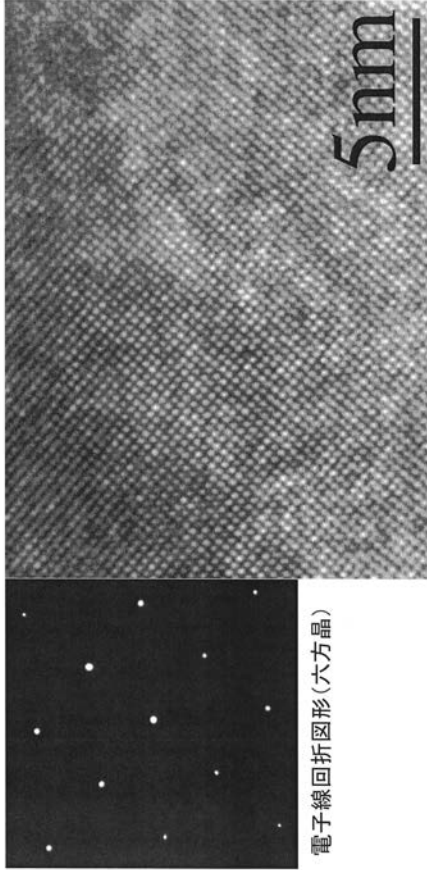


【 図 2 】



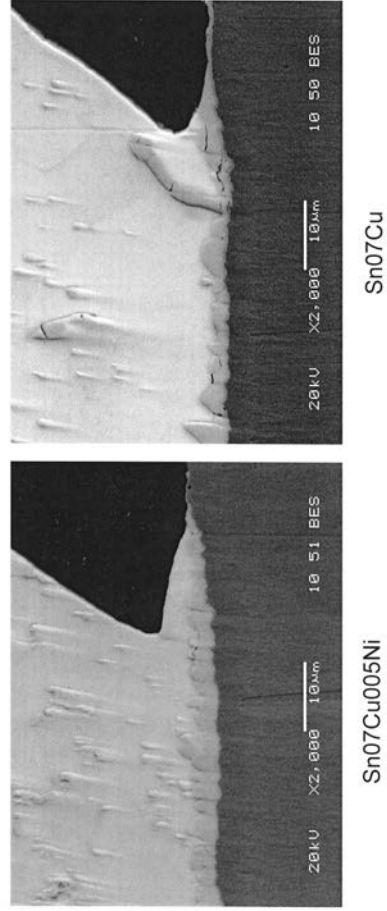
【 図 3 】

Sn-0.7Cu-0.05Niに発生した金属間化合物の結晶格子像および電子線回折図形
(六方晶の η -(Cu,Ni)₆Sn₅ Ni濃度は 9 at%)

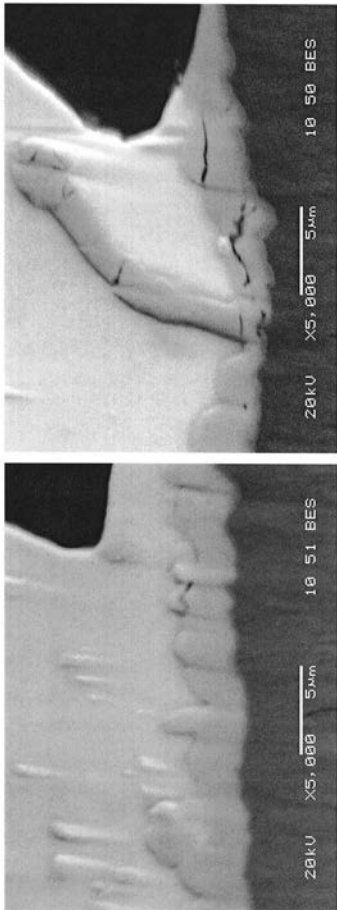


透過型電子顕微鏡による結晶格子像

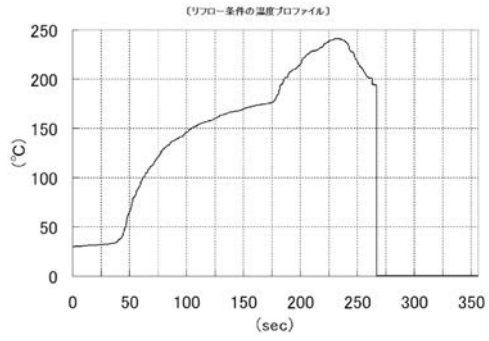
【 図 4 】



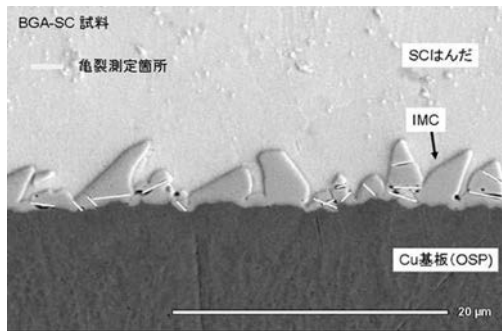
【 図 5 】



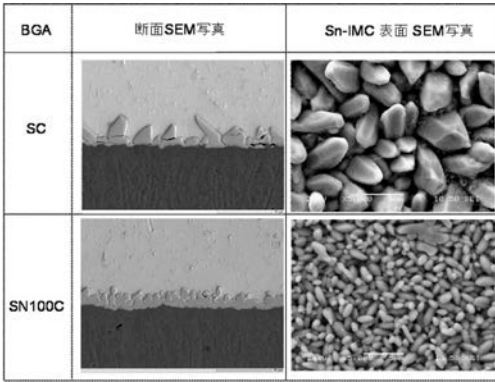
【 図 6 】



【 図 7 】

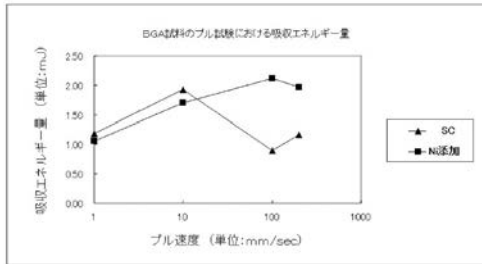


【 図 8 】



【 図 9 】

【BGAボール試料を用いたはんだ被合試料のプル試験における吸収エネルギー量を示すグラフ】

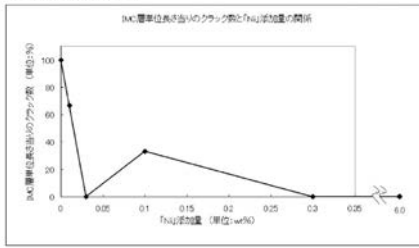


【 図 1 0 】

【本実験で用いた合金組成及びディップによるはんだ被合した試料のIMC層単位長さ当たりのクラック数及びクラック総長と「Ni」添加量との関係を示すグラフ】

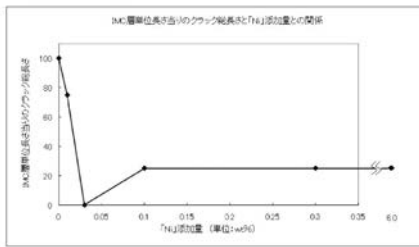
【IMC層単位長さ当たりのクラック数と「Ni」添加量との関係】

1. 「Cu」濃度0.01 (wt%) の測定値



【IMC層単位長さ当たりのクラック総長と「Ni」添加量との関係】

1. 「Cu」濃度0.01 (wt%) の測定値



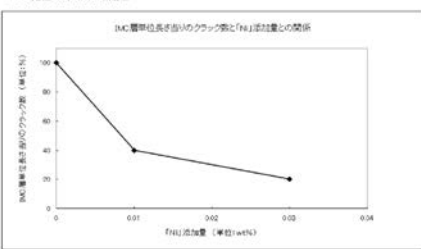
* 各「Ni」添加量での測定値は、「Ni」添加量が0.01の測定値を100%としてNiにて表示した。

【 図 1 1 】

【本実験で用いた合金組成及びディップによるはんだ被合した試料のIMC層単位長さ当たりのクラック数及びクラック総長と「Ni」添加量との関係を示すグラフ】

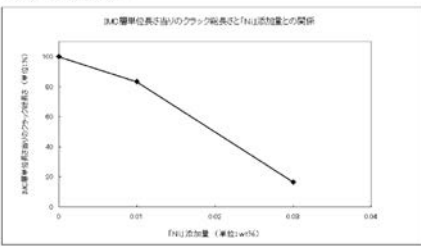
【IMC層単位長さ当たりのクラック数と「Ni」添加量との関係】

2. 「Cu」濃度0.1 (wt%) の測定値



【IMC層単位長さ当たりのクラック総長と「Ni」添加量との関係】

2. 「Cu」濃度0.1 (wt%) の測定値



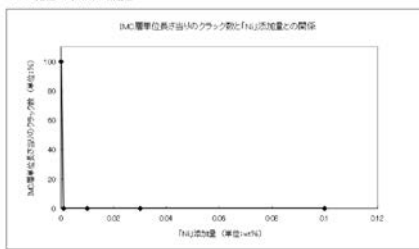
* 各「Ni」添加量での測定値は、「Ni」添加量が0.01の測定値を100%としてNiにて表示した。

【 図 1 2 】

【本実験で用いた合金組成及びディップによるはんだ被合した試料のIMC層単位長さ当たりのクラック数及びクラック総長と「Ni」添加量との関係を示すグラフ】

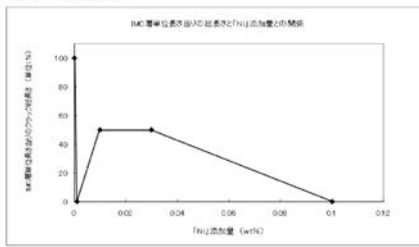
【IMC層単位長さ当たりのクラック数と「Ni」添加量との関係】

3. 「Cu」濃度0.2 (wt%) の測定値



【IMC層単位長さ当たりのクラック総長と「Ni」添加量との関係】

3. 「Cu」濃度0.2 (wt%) の測定値



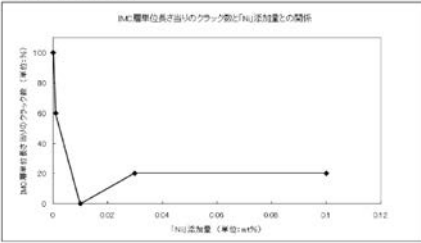
* 各「Ni」添加量での測定値は、「Ni」添加量が0.01の測定値を100%としてNiにて表示した。

【図 13】

【本実験で用いた合金組成及びディップによるぼんだ酸化した試料のBMC層単位長さ当たりのクラック数及びクラック総長さとの関係を示すグラフ】

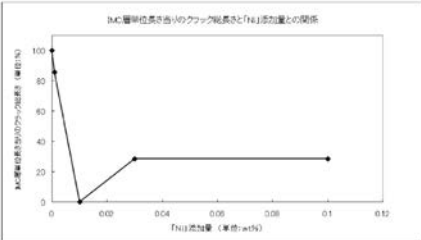
【BMC層単位長さ当たりのクラック数と「Ni」添加量との関係】

4. Fou 濃度 0.92 (wt%) の測定値



【BMC層単位長さ当たりのクラック総長さとの関係】

4. Fou 濃度 0.92 (wt%) の測定値



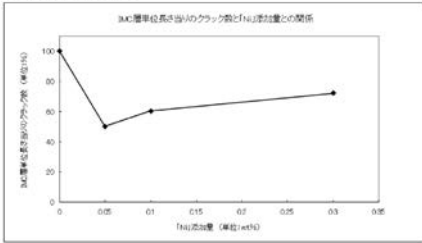
* 各「Ni」添加量での測定値は、「Ni」添加量がFouの測定値を100%として%にて表した。

【図 14】

【本実験で用いた合金組成及びディップによるぼんだ酸化した試料のBMC層単位長さ当たりのクラック数及びクラック総長さとの関係を示すグラフ】

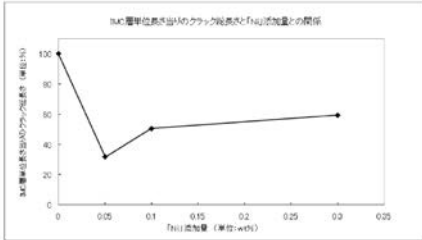
【BMC層単位長さ当たりのクラック数と「Ni」添加量との関係】

5. Fou 濃度 0.0 (wt%) の測定値



【BMC層単位長さ当たりのクラック総長さとの関係】

5. Fou 濃度 0.0 (wt%) の測定値



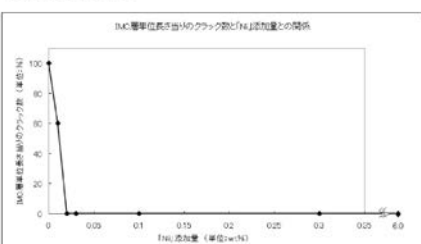
* 各「Ni」添加量での測定値は、「Ni」添加量がFouの測定値を100%として%にて表した。

【図 15】

【本実験で用いた合金組成及びディップによるぼんだ酸化した試料のBMC層単位長さ当たりのクラック数及びクラック総長さとの関係を示すグラフ】

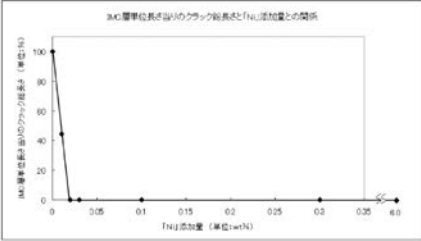
【BMC層単位長さ当たりのクラック数と「Ni」添加量との関係】

6. Fou 濃度 7.6 (wt%) の測定値



【BMC層単位長さ当たりのクラック総長さとの関係】

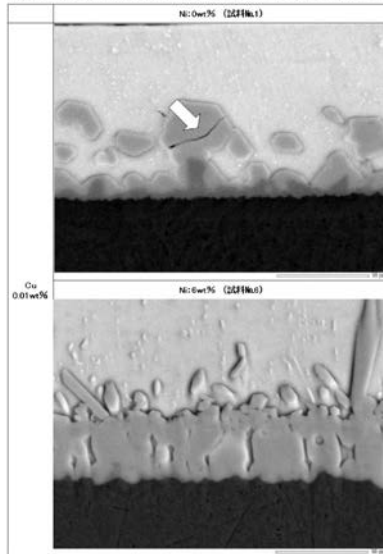
6. Fou 濃度 7.6 (wt%) の測定値



* 各「Ni」添加量での測定値は、「Ni」添加量がFouの測定値を100%として%にて表した。

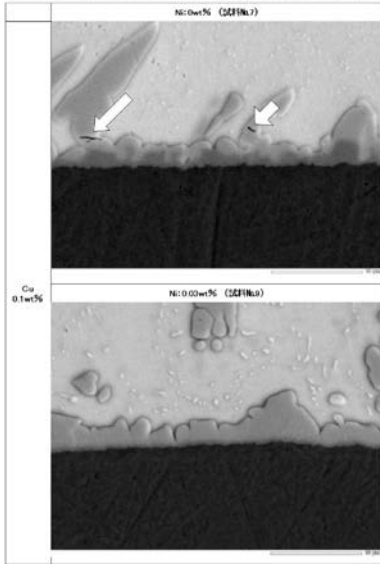
【図 16】

【本実験で用いた合金組成における「Ni」添加の有無による各試料のBMC層のクラック状態を写した写真】



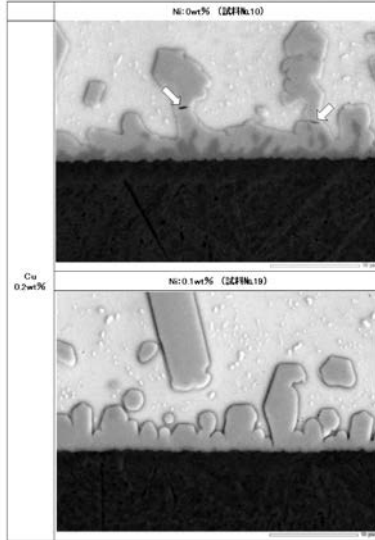
【 図 17 】

【本実験で用いた合金組成における「Ni」添加の有無による各試料のIMC層のクラック状態を写した写真】



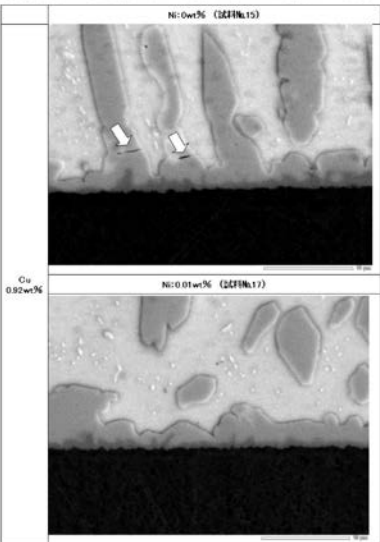
【 図 18 】

【本実験で用いた合金組成における「Ni」添加の有無による各試料のIMC層のクラック状態を写した写真】



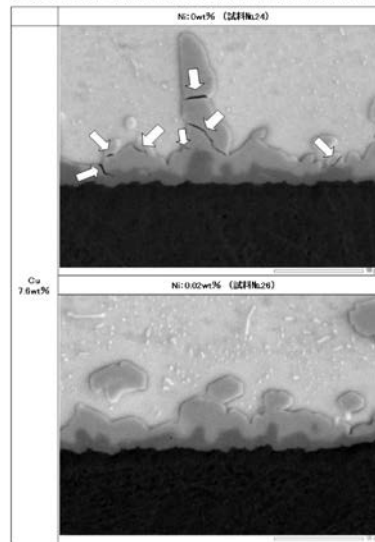
【 図 19 】

【本実験で用いた合金組成における「Ni」添加の有無による各試料のIMC層のクラック状態を写した写真】



【 図 20 】

【本実験で用いた合金組成における「Ni」添加の有無による各試料のIMC層のクラック状態を写した写真】



【 図 2 1 】

【本実験で用いた合金組成における「Ni」添加の有無による各試料のIMC層のクラック状態を写した写真】

