

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3262113号
(P3262113)

(45) 発行日 平成14年3月4日(2002.3.4)

(24) 登録日 平成13年12月21日(2001.12.21)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I |
|---------------------------|-------|-----------------------|
| B 2 3 K 35/26 | 3 1 0 | B 2 3 K 35/26 3 1 0 A |
| C 2 2 C 13/02 | | C 2 2 C 13/02 |
| H 0 5 K 3/34 | 5 1 2 | H 0 5 K 3/34 5 1 2 C |
| // B 2 3 K 101:36 | | B 2 3 K 101:36 |

請求項の数1(全 4 頁)

| | | | |
|--------------|------------------------------|-----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2000-805(P2000-805) | (73) 特許権者 | 000005234 富士電機株式会社 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 |
| (22) 出願日 | 平成12年1月6日(2000.1.6) | (72) 発明者 | 山下 満男 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式 会社内 |
| (65) 公開番号 | 特開2000-280090(P2000-280090A) | (72) 発明者 | 多田 慎司 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式 会社内 |
| (43) 公開日 | 平成12年10月10日(2000.10.10) | (72) 発明者 | 塩川 国夫 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式 会社内 |
| 審査請求日 | 平成12年2月8日(2000.2.8) | (74) 代理人 | 100088339 弁理士 篠部 正治 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平11-22403 | 審査官 | 小川 進 |
| (32) 優先日 | 平成11年1月29日(1999.1.29) | | |
| (33) 優先権主張国 | 日本 (J P) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 はんだ合金

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】スズを主成分とし、ビスマス $21\text{wt}\%$ 以下、銀を $4\text{wt}\%$ 以下、銅を $2\text{wt}\%$ 以下(0を含む)、ニッケルを $0.2\text{wt}\%$ 以下、ゲルマニウムを $0.1\text{wt}\%$ 以下含有することを特徴とするはんだ合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は主に電子機器の金属接合において使用されるはんだ合金に係り、特に鉛を含有しないで公害がなく環境に優しいはんだ合金に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子機器においてははんだ接合を行う際には、はんだ合金は所望の接合温度を有するとともに接合時のぬれ性が良好であること、また熱疲労強度、延

2

性、耐熱性に優れていることが要求される。またははんだ合金は環境上の配慮から鉛を含有しないことが望まれる。従来のはんだ合金としては、Sn-Pb合金、Sn-Ag合金、Sn-Sb合金、Sn-Bi合金が挙げられる。

40 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 代表的なSn-Pb合金である63Sn-37Pb(63wt%Sn-37wt%Pb)を意味し、共晶温度183(を有する)は鉛を含有するので鉛公害を引き起こし環境に優しいものではない。63Sn-37Pb はんだに代わる鉛フリーはんだ合金としては、Sn-Ag合金(Sn-3.5Ag,共晶温度221),Sn-Sb合金(Sn-9Sb,包晶温度246)がある。これらの合金は、63Sn-37Pb共晶はんだに比較して、溶融点が高く電子部品によっては接合時に耐熱性が問題となるためにこれら溶融点よりも低いはんだ合金が望まれている。溶融点を下げる方法として、SnにBiまた

50

3

はInが添加される。42Sn-58Bi 合金は共晶温度139 を有し、52Sn-48In 合金は共晶温度117 を有する。

【0004】溶融点が低く且つ鉛フリーの合金としてSn-7.5Bi-2.0Ag-0.5Cuの組成を有するSn-Bi 系合金が特開平8-206874号公報やScripta Materialia, Vol.38, No.9, pp1333-1340, 1998に記載されている。しかしながら鉛フリーのSnベース合金は Sn-Pb合金に比較して、Snが酸化しやすいためにぬれ性が悪く接合性が低い。さらに鉛フリーのSnベースはんだ合金の溶融点を下げる添加元素であるBiやInは、Snに比較して一層酸化しやすいため、上述のSn-Bi 系合金やSn-In 合金は接合性が不安定であるという問題があった。またBiを添加した場合には、硬く脆くなる傾向があるために熱疲労強度が低くなることも課題として挙げられる。

【0005】この発明は上述の点に鑑みてなされ、その目的は従来のSn-Bi 系合金のぬれ性を改良してSn-Ag 合金の共晶点221 よりも溶融点が低く且つ接合性の良好な鉛フリーの新規なSn-Bi 系合金を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上述の目的は、スズを主成分とし、ピスマスを21wt% 以下、銀を4wt%以下、銅を2wt%以下(0を含む)、ニッケルを0.2wt%以下含有することにより達成される。

【0007】また、スズを主成分とし、ピスマスを21wt% 以下、銀を4wt%以下、銅を2wt%以下(0を含む)、ゲルマニウムを0.1wt%以下含有することにより達成される。

【0008】さらに最も好適な組成として、この発明によれば、スズを主成分とし、ピスマスを21wt% 以下、銀を4wt%以下、銅を2wt%以下(0を含む)、ニッケルを0.2wt%以下、ゲルマニウムを0.1wt%以下含有することにより達成される。

【0009】SnにAgを添加すると合金の耐熱性、疲労強度、ぬれ性が向上する。Agは結晶粒界に高濃度に存在し、結晶粒界の移動を抑えるため合金の熱疲労強度が向上する。Sn-Ag 合金は、Ag添加量が3.5wt%のときに共晶点221 を有するので、Agの添加量が3.5wt%を越えると液相温度が高くなり、接合温度をぬれ性確保のためにも高くする必要がある。また Ag 添加量が3.5wt%を越えても強度的にはほぼ同レベルである。従ってAg添加量の適切な量は4wt%以下である。

【0010】Cuを添加すると、ぬれ性を損なうことなく合金の強度と耐熱性が向上する。接合金属がCuの場合には、接合金属からCuがはんだ合金へ溶出することを抑制する効果がある。Cuを3wt%以上添加すると、液相温度が急激に上昇する。本発明では、CuSn金属間化合物が過剰に形成されて疲労強度が低下することを防ぐためにもCuの添加量は2 wt% 以下とした。

【0011】Biを添加すると、Snベース合金の溶融点が

4

下がる。前述したように Sn-Bi系はBi添加量が58wt% の共晶組成のときに共晶点139 を有する。Sn-Bi 二元系の状態図が示すようにSn-Bi 合金はBi添加量が21wt% 以上の組成において温度139 で溶融が始まる。Bi添加量が21wt% 以下の組成範囲では、液相温度、固相温度ともに低下する。

【0012】図1はSn-Bi 二元系の状態図である。Niを添加すると、Niの溶融温度が高いために合金の熱的安定性が増す。また Sn-Ag系合金にNiを添加した場合には、本発明者らの実験により熱疲労強度が向上することが明らかとなった。従って、Sn-Bi-Ag 系合金にNiを添加した場合には、本発明者らの実験結果により、熱疲労強度の向上が期待される。また、後述するように、本発明者らの実験結果により、ぬれ性が向上することが明らかとなった。

【0013】Geを添加すると、はんだ溶融時に Sn に優先してGeの薄い酸化膜を形成し、Snなどはんだ成分の酸化が抑制される。添加量が多過ぎるとGeによる酸化皮膜が厚くなりすぎて接合性に悪影響がでる。また、後述するように、NiとGeの両方を添加することにより、その相乗効果により、ぬれ性がさらに向上する。さらに、両方を添加することにより、クリープ変形抵抗が大きくなり、耐熱性がさらに向上することが明らかとなった。

【0014】

【発明の実施の形態】はんだ合金は、Sn,Bi,Ag,Cu,Ni,Ge の各原料を電気炉中で溶解して作製した。各原料は純度99.99% 以上のもを使用した。Snを主成分とし、Biを21wt% 以下、Agを4wt%以下、Cuを2wt%以下、Niを0.2wt%以下含有するSn-Bi 合金、またはSnを主成分とし、Biを21wt% 以下、Agを4wt%以下、Cuを2wt%以下、Niを0.2wt%以下、Geを0.1wt%以下含有する合金が作製される。

【0015】得られたSn-Bi 系はんだ合金の引っ張り試験を直径3mm の試験片を用いて室温において実施した。ぬれ性はメニスコグラフ法により、Bi量を2wt%を含有する合金については270 で、Bi量が7.5~21wt%含有する合金については250 で測定した。

【0016】

【実施例】実施例として、はんだ組成Sn-2.0AgにBiを2~21wt% 添加した合金(7.5wt%添加した合金の溶融点が212 , 21wt% 添加した合金の溶融点が185)へ Cu を0.5wt%添加し、さらにNi,Ge をそれぞれ 0.1wt%, 0.05wt%添加して、Sn-2.0Bi-2.0Ag-0.5Cu-0.1Ni合金, Sn-2.0Bi-2.0Ag-0.5Cu-0.1Ni-0.05Ge合金, Sn-7.5Bi-2.0Ag-0.5Cu-0.1Ni合金, Sn-7.5Bi-2.0Ag-0.5Cu-0.05Ge合金, またはSn-7.5Bi-2.0Ag-0.5Cu-0.1Ni-0.05Ge 合金,Sn-21Bi-2.0Ag-0.5Cu-0.1Ni合金, Sn-21Bi-2.0Ag-0.5Cu-0.1Ni-0.05Ge合金を作製した。得られたSn-Bi 系合金の引っ張り強さ、伸び(延性)、ぬれ力を測定した。比較およびNi添加の効果をもより把握するため、Sn-2.0Bi-2.0Ag合金, Sn-2.0Bi-2.0Ag-0.07Ni合金, Sn-2.0Bi-2.0Ag-0.1Ni合金, Sn-7.5Bi-2.0Ag合金, Sn-7.5Bi-2.0Ag-0.5Cu合金, Sn-

5

7.5Bi-2.0Ag-0.1Ni合金, Sn-21Bi-2.0Ag合金, Sn-21Bi-2.0Ag-0.5Cu合金を作製し、同様にして特性を評価した。

6

【0017】結果が表1に示される。

【表1】

| wt(%) | | | | | | 引張り強さ (kg/mm ²) | 伸び (%) | ぬれ力 (mN) |
|-------|----|-----|------|------|----|--------------------------------|-----------|-------------|
| Bi | Ag | Cu | Ni | Ge | Sn | | | |
| 2 | 2 | — | — | — | 残 | 6.25 | 23.0 | 1.87 |
| 2 | 2 | — | 0.07 | — | 残 | 6.20 | 25.6 | 1.89 |
| 2 | 2 | — | 0.1 | — | 残 | 6.19 | 26.7 | 1.89 |
| 2 | 2 | 0.5 | 0.1 | — | 残 | 7.33 | 26.0 | 1.92 |
| 2 | 2 | 0.5 | 0.1 | 0.05 | 残 | 6.91 | 17.8 | 1.97 |
| 7.5 | 2 | — | — | — | 残 | 9.57 | 14.4 | 1.70 |
| 7.5 | 2 | 0.5 | — | — | 残 | 10.06 | 18.9 | 1.74 |
| 7.5 | 2 | — | 0.1 | — | 残 | 8.61 | 6.3 | 1.74 |
| 7.5 | 2 | 0.5 | 0.1 | — | 残 | 10.12 | 9.4 | 1.78 |
| 7.5 | 2 | 0.5 | — | 0.05 | 残 | 9.73 | 13.7 | 1.80 |
| 7.5 | 2 | 0.5 | 0.1 | 0.05 | 残 | 9.27 | 6.5 | 1.83 |
| 21 | 2 | — | — | — | 残 | 8.6 | 26.9 | 1.54 |
| 21 | 2 | 0.5 | — | — | 残 | 10.51 | 22.4 | 1.57 |
| 21 | 2 | 0.5 | 0.1 | — | 残 | 9.77 | 26.8 | 1.59 |
| 21 | 2 | 0.5 | 0.1 | 0.05 | 残 | 9.65 | 26.8 | 1.62 |

Sn-2.0Bi-2.0Ag合金にNi, Cu, さらにGeを添加すると、ぬれ性がSn-2.0Bi-2.0Ag合金より良くなる。Sn-7.5Bi-2.0Ag合金にCuまたはNiを添加するとぬれ性がSn-7.5Bi-2.0Ag合金より良くなる。Sn-7.5Bi-2.0Ag-0.5Cu合金にNi, またはGeを添加するとぬれ性がさらに向上する。NiとGeの両者を添加するとぬれ性は両者の効果によりNiとGeを単独に添加した場合よりもさらに向上する。

【0018】さらにSn-21Bi-2.0Ag-0.5Cu-0.1Ni合金, またはSn-21Bi-2.0Ag-0.5Cu-0.1Ni-0.05Ge合金はSn-21Bi-2.0Ag合金またはSn-21Bi-2.0Ag-0.5Cu合金に比較してぬれ性が向上している。

【0019】Sn-7.5Bi-2.0Ag合金系では、Sn-2.0Bi-2.0Ag合金系、Sn-21Bi-2.0Ag合金系に比較して、伸びが低い。Sn-7.5Bi-2.0Ag合金にCuを0.5wt%添加したSn-7.5Bi-2.0Ag-0.5Cu合金は、引張り強さ、伸びともに増加する。Sn-7.5Bi-2.0Ag合金にNiを0.1wt%添加したSn-7.5Bi-2.0Ag-0.1Ni合金は、引張り強さ、伸びともに低下する。しかしCuとNiの両者をそれぞれ0.5wt%, 0.1wt%添加したSn-7.5Bi-2.0Ag-0.5Cu-0.1Ni合金の伸びは、Sn-7.5

Bi-2.0Ag-0.1Ni合金より大きく、伸びの低下量が減少する。NiはBiと金属間化合物を作りやすいために伸びの低下が起こるが、CuをNiとともに添加すると、CuとNiが固溶体を形成することにより金属間化合物の生成が防止され、伸びの低下が減少したものと推定される。従ってSn-7.5Bi-2.0Ag-0.5Cu-0.1Ni合金は、引張り強さ、伸び、ぬれ力ともに良好なSn-Bi系合金である。

【0020】GeはSnの酸化を抑制するが同様な効果を有するリンに比し溶融面上での酸化による消費が少なく、安定したSnの酸化抑制作用がある。はんだ合金粉末をクリームはんだ用に使用する際に、Geは表面に薄い酸化皮膜を作り、表面張力による球形の粒作製や粒の耐酸化安定性に効果を発揮する。また、Sn-2Bi-2Agに、0.1 wt%Niを、さらに、0.5wt%Cuを、さらに0.05 wt%Geを添加したそれぞれの場合のクリープ変形特性を、3 mm 試験片を用い、125℃, 1kg/mm²で調べた。クリープひずみ速度で整理した結果を表2に示す。

【表2】

| (wt%) | | | | | | | クリープひずみ速度 (%/hr) |
|-------|----|-----|-----|------|----|------|---------------------|
| Bi | Ag | Cu | Ni | Ge | Sn | | |
| 2 | 2 | — | — | — | 残 | 1.13 | |
| 2 | 2 | — | 0.1 | — | 残 | 0.93 | |
| 2 | 2 | 0.5 | 0.1 | — | 残 | 0.80 | |
| 2 | 2 | 0.5 | 0.1 | 0.05 | 残 | 0.73 | |

それぞれ添加するほど、クリープひずみ速度は小さくなっており、クリープ変形抵抗が大きくなり耐熱性にすぐれることがわかる。

【0021】SnAgCu系合金の共晶組成として、Sn4.7wt%Ag1.7wt%Cu、Sn3.5wt%Ag0.7wt%Cuなどが知られている。上述のSn-7.5Bi-2.0Ag-0.5Cu-0.1Ni-0.05Ge合金はCu添加量が0.5wt%であるが、前述した三元系の共晶合金の組

成を考慮すると、Cu添加量が2.0wt%まで増大してもSn-7.5Bi-2.0Ag-0.5Cu-0.1Ni-0.05Ge合金の持つ効果が維持される。NiのSnに対する固溶限界量は明確ではないが、Sn-Niの共晶点として、0.15wt%Ni(231.2℃)、0.18wt%Ni(232℃)が報告されており(Constitution of Binary Alloys, Second Edition, Max Hansen and Kurt Anderko, McGRAW-HILL Book Company参照)、さらにNiのC

50

7

uに対する固溶を考えると、Ni添加量が0.2wt%まで増えてもSn-7.5Bi-2.0Ag-0.5Cu-0.1Ni-0.05Ge 合金の持つ効果が維持される。Bi添加量が21wt% 以下ではSn-Bi 系合金は凝固に際してSnを初晶として晶出するので、Sn-7.5Bi-2.0Ag-0.5Cu-0.1Ni-0.05Ge 合金の持つ効果はそのまま維持される。

【 0 0 2 2 】

【発明の効果】この発明によればスズを主成分とし、ビ

8

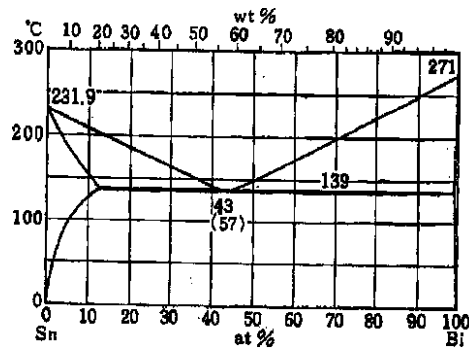
スマスを21wt% 以下、銀を4wt%以下、銅を2wt%以下、ニッケルを0.2wt%以下、ゲルマニウムを0.1wt%以下含有するので、Sn-Ag 合金の共晶点221 ?よりも溶融点が低く且つぬれ性が良好で接合性、さらに、耐熱性についても優れる鉛フリーの新規なSn-Bi系合金が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 Sn-Bi 二元系状態図

1

【図 1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 平10 - 34376 (J P , A)
 特開 平10 - 230384 (J P , A)
 特開 平11 - 77366 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)

30

B23K 35/26 310
 C22C 13/02
 H05K 3/34 512