

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3386009号
(P3386009)

(45)発行日 平成15年3月10日(2003.3.10)

(24)登録日 平成15年1月10日(2003.1.10)

(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 3 1 0 C
C 2 2 C 12/00 13/02		C 2 2 C 12/00 13/02	
H 0 5 K 3/34	5 1 2	H 0 5 K 3/34	5 1 2 C

請求項の数 3 (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平11-180053

(22)出願日 平成11年6月25日(1999.6.25)

(65)公開番号 特開2000-79494(P2000-79494A)

(43)公開日 平成12年3月21日(2000.3.21)

審査請求日 平成13年4月12日(2001.4.12)

(31)優先権主張番号 特願平10-186534

(32)優先日 平成10年7月1日(1998.7.1)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(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

(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

(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

(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

(74)代理人 100088339
弁理士 篠部 正治

審査官 小川 武

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】ピスマスを30ないし58重量%、銀を5重量%以下(範囲下限値の零を含まず)、ゲルマニウムを0.1重量%以下(範囲下限値の零を含まず)含有し、残部はスズ及び不可避免的不純物からなることを特徴とする電子機器の金属接合用のはんだ合金。

【請求項2】ピスマスを30ないし58重量%、銀を5重量%以下(範囲下限値の零を含まず)、ニッケルを0.2重量%以下(範囲下限値の零を含まず)、銅を1重量%以下(範囲下限値の零を含まず)含有し、残部はスズ及び不可避免的不純物からなることを特徴とする電子機器の金属接合用のはんだ合金。

【請求項3】ピスマスを30ないし58重量%、銀を5重量%以下(範囲下限値の零を含まず)、ゲルマニウムを0.1重量%以下(範囲下限値の零を含まず)、ニッ

2

ケルを0.2重量%以下(範囲下限値の零を含まず)、銅を1重量%以下(範囲下限値の零を含まず)含有し、残部はスズ及び不可避免的不純物からなることを特徴とする電子機器の金属接合用のはんだ合金。

【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】電子機器等において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、また延性、熱疲労強度、耐食性に優れていることが要求される。また「はん

10

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、スズ-鉛Sn-Pb合金、スズ-銀Sn-Ag合金、スズ-アンチモンSn-Sb合金、スズ-ビスマスSn-Bi系合金等があげられる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】代表的なスズ-鉛Sn-Pb合金である63Sn-37Pb（共晶温度183）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。電子装置の「はんだ接合」を行なう場合には装置の構成上、接合温度の異なる複数種類の「はんだ合金」を複数回にわたり使用する必要がある、さらに半導体部品の信頼性を保証するためには半導体部品はピーク温度125付近までのヒートサイクル耐久性が必要である。

【0004】63Sn-37Pb合金（共晶温度183）に替わる代表的な鉛フリーはんだであるSn-Ag合金は共晶温度が221（3.5重量%銀）であり、またSn-Sb合金については溶融温度が232-245である。これは鉛フリー合金では溶融温度が高く、はんだづけ作業時に電子部品を過度に加熱し、損傷を与える場合がある。従って鉛フリーはんだとして溶融点がSn-Ag合金やSn-Sb合金より低く、且つ組み立て工程において接合温度の異なるはんだ付けを必要とするときにこれらの合金が溶融しないではんだ付けできる低溶融温度のはんだ合金が必要となる。

【0005】鉛フリーで且つ溶融温度の低い「はんだ合金」としてスズをベースとしてインジウムを添加したSn-In合金が検討されている。Sn-In合金は共晶点が118である。さらに他の鉛フリーの低温「はんだ合金」であるBi-In合金は共晶点が75である。上述した鉛フリーの低温「はんだ合金」は耐熱温度が低過ぎる。スズ-ビスマスSn-Bi系合金の一つであるSn7.5Bi2Ag0.5Cu合金は溶融温度が200-220で、接合温度として240-250を要し、このために電子部品を過度に加熱し損傷を与える場合が生じる。またSn7.5Bi2Ag0.5Cu合金のようにビスマスを数%含有するものは延性が低く、加工性や強度上の問題があり、さらに液相線/固相線の固液共存領域が広く部品によっては接合時にビスマスの濃度偏析を生じ、剥離を生じる場合（リフトオフ現象）もある。

【0006】図1は従来のスズ-ビスマスSn-Bi系合金につき伸び（%）のBi添加量（重量%）依存性を示す線図である。図中○はSn-Bi合金の示す特性点、△はSn-Bi-Ag合金の示す特性点、□はSn-Bi-Sb合金の示す特性点である。伸び測定におけるひずみ速度は0.2%/sである。Sn-Bi合金（○）の延性はBi添加量とともに増し、ピークを過ぎると共晶組成（Bi58重量%）に向けて漸減する。共晶組成における融点は139である。Bi30-50重量%の範囲ではSn-Bi合金の伸びは50-90%である。Sn-Ag合金（△）は伸びが20-30%であり、また鉛フリーのスズ-ビスマスSn-Bi系合金であるSn7.5Bi2Ag0.5Cu（溶融温度は約200）が伸び10%を示す

ことを考慮すると、Bi30-50%の範囲でのSn-Bi合金の伸びは十分に大きい。これはSn-Pb「はんだ合金」と同等レベルの延性である。Sn-Bi-Ag合金（△）の延性はBi30-58重量%の範囲でSn-Bi合金（○）よりも低下する傾向があるがまだ十分に大きいことがわかる。

【0007】SnにBiを30ないし58重量%添加したSn-Bi合金は上述のように延性が良好であるがさらに溶融温度が低いことも知られている。このようなBiを30ないし58重量%含むSn-Bi合金にさらにSb,AgまたはGeを加えると、得られたSn-Bi系合金の耐熱性（なかでもクリーブ特性）が向上する。しかしながらSb,AgまたはGeのうちSbとGeを添加する場合は濡れ性が悪く、AgとGeを添加する場合は耐熱性は改善されるが濡れ性は明確ではないという問題があった。

【0008】この発明は上述の点に鑑みてさなれその目的は、低融点で延性の良好なスズ-ビスマスSn-Bi合金を改良して、融点が低く延性が良好である上に耐熱性と濡れ性にも優れる鉛フリーの低融点「はんだ合金」を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上述の目的は第一の発明によれば、ビスマスを30ないし58重量%、銀を5重量%以下（範囲下限値の零を含まず）、ゲルマニウムを0.1重量%以下（範囲下限値の零を含まず）含有し、残部はスズ及び不可避免的不純物とすることにより達成される。第二の発明によれば、ビスマスを30ないし58重量%、銀を5重量%以下（範囲下限値の零を含まず）、ニッケルを0.2重量%以下（範囲下限値の零を含まず）、銅を1重量%以下（範囲下限値の零を含まず）含有し、残部はスズ及び不可避免的不純物とすることにより達成される。

【0010】第三の発明によれば、ビスマスを30ないし58重量%、銀を5重量%以下（範囲下限値の零を含まず）、ゲルマニウムを0.1重量%以下（範囲下限値の零を含まず）、ニッケルを0.2重量%以下（範囲下限値の零を含まず）、銅を1重量%以下（範囲下限値の零を含まず）含有し、残部はスズ及び不可避免的不純物とすることにより達成される。スズを主成分とし、ビスマスを30ないし58重量%含有するスズ-ビスマスSn-Bi合金は溶融温度が140ないし180近辺にあり、他の金属元素を添加したSn-Bi系合金は低融点の「はんだ合金」となる。

【0011】スズを主成分とし、ビスマスを30ないし58重量%含有するスズ-ビスマスSn-Bi系合金の延性はSn-Pb「はんだ合金」と同等レベルである。スズを主成分としビスマスを30ないし58重量%含有するスズ-ビスマスSn-Bi合金にAgとGe、AgとNiとCu、またはAgとGeとNiとCuを所定の割合で添加すると、溶融温度特性や延性に加えてさらに耐熱性と濡れ性の良好な「はんだ合金」が得られる。

【0012】

【発明の実施の形態】「はんだ合金」は、Sn、Bi、Ag、Ge、Ni、Cuの各原料を電気炉中で溶解して調製することができる。各原料は純度99.99重量%以上のものを使用した。「はんだ合金」成分のうちSnは主成分である。Biは30ないし58重量%以下、Agは5重量%以下、Geは0.3重量%以下、Niは0.2重量%以下、Cuは1重量%以下が添加される。合金組成はSnを主成分としてBi30ないし58重量%以下とAg5重量%以下とGe0.3重量%以下を含むもの、Snを主成分としてBi30ないし58重量%以下とAg5重量%以下とNi0.2重量%以下とCu1重量%以下を含むもの、さらにSnを主成分としてBi30ないし58重量%以下と

Ag5重量%以下とGe0.3重量%以下とNi0.2重量%以下とCu1重量%以下を含むものである。

【0013】実施例

引っ張り強度試験は直径3mmの試験片を用い、引っ張り速度0.2%/sで室温において実施した。また耐熱性を調べるために同形状の試験片を用い、負荷応力0.2kg/mm²でクリープの変形抵抗を測定した。濡れ性はメニスコグラフ法で評価した。一例としてSn22Bi合金系やSn43Bi合金系につき引っ張り強度、伸び、クリープ変形抵抗、濡れ力を測定した結果が表1に示される。

【0014】

【表1】

材 料 組 成	凝固開始/固相 (°C)	引張り強度 (kg/mm ²)	伸 び (%)	クリープ変形抵抗 (%/h)100°C	濡れ力 (mN) 230°C
Sn22Bi	202/138	8.3	38	2.2	
Sn22Bi2Ag0.2Ni	194/136	6.4	2.4		1.23
Sn43Bi	167/139	5.5	93	6.0	0.91
Sn43Bi1Ag	158/135	5.9	79		
Sn43Bi2Ag	160/136	6.0	84	5.4	1.08
Sn43Bi5Ag	159/138	6.2	79		
Sn43Bi2Ag0.05Ge	161/138	7.0	86	4.5	1.2
Sn43Bi2Ag0.1Ge	162/138	6.6	73	2.9	
Sn43Bi2Ag0.5Cu0.1Ni	160/138	7.5	70	4.5	0.99
Sn43Bi2Ag0.5Cu0.1Ni0.05Ge	159/138	6.7	58	4.2	1.21
Sn43Bi2Sb	182/141	5.9	87	4.3	0.76
Sn43Bi2Sb0.1Ni	175/140	6.2	2.9		
Sn58Bi	139	8.4	35	3.3	0.75
Sn58Bi2Ag	139	7.0	49	2.7	0.82
Sn58Bi2Ag0.05Ge	140/138	6.5	46	2.3	1.02
Sn58Bi2Ag0.5Cu0.1Ni	143/138	5.9	63	1.9	0.93
Sn58Bi2Ag0.5Cu0.1Ni0.05Ge	140/136	6.1	59	1.6	1.08

Sn43Bi合金に2重量%のAgを添加したSn43Bi2Ag合金はSn43Bi合金に比し引っ張り強度、耐熱性(クリープ変形抵抗)、濡れ性が改善されることがわかる。耐熱性の改善はクリープ変形抵抗が小さくなっていることからわかる。Sn43Bi2Ag合金にさらに0.05重量%Geを添加したSn43Bi2Ag0.05Ge合金は、Sn43Bi2Ag合金に比し、濡れ性が顕著に向上し、引っ張り強度、耐熱性(クリープ変形抵抗)はともにさらに改善される。

【0015】Sn43Bi2Ag合金にさらに0.5重量%Cuと0.1重量%Niを添加したSn43Bi2Ag0.5Cu0.1Ni合金は、Sn43Bi2Ag合金に比し、濡れ性は若干低下するが引っ張り強度、耐熱性(クリープ変形抵抗)はともにさらに改善される。Niを添加すると、Niが高融点で耐酸化性を有す

るために合金の耐熱性は高まると期待されるが、NiがBiと金属間化合物を形成すると考えられるために延性が激減する。Sn43Bi2Ag0.5Cu0.1Ni合金においてはNiと固溶体を形成するCuをNiとともに添加して延性の低下を抑制している。

【0016】Sn43Bi2Ag合金にさらに0.05重量%Geと0.5重量%Cuと0.1重量%Niを添加したSn43Bi2Ag0.05Ge0.5Cu0.1Ni合金は、Sn43Bi2Ag合金に比し、濡れ性が顕著に改善され、引っ張り強度、耐熱性(クリープ変形抵抗)はともにさらに改善される。Sn43Bi2Ag0.05Ge0.5Cu0.1Ni合金の濡れ性はSn43Bi2Ag0.05Ge合金と殆ど同等である。

【0017】次に、Sn58Bi2Ag0.5Cu0.1NiにGeを添加し

た場合の濡れ性について調べた結果を、図2に示す。メニスコグラフ法により、210にて、1mmの銅を用い、評価した。濡れ力は、Ge添加量として、0.3%まで明瞭に改善効果が認められ、0.3%を超えると、濡れ力は初期値よりむしろ低下した。これは、Geによる酸化膜が形成され過ぎ、銅との接合性が低下していることによると考えられる。

【0018】

【発明の効果】第一の発明によれば新規なSn-Bi系合金が、ビスマス 30 ないし 58 重量%、銀を 5 重量%以下（範囲下限値の零を含まず）、ゲルマニウムを 0.1 重量%以下（範囲下限値の零を含まず）含有し、残部はスズ及び不可避的不純物からなるので、延性に加えてさらに引っ張り強度、耐熱性、濡れ性に優れた鉛フリーの低融点はんだ合金が得られる。

【0019】また第二の発明によれば新規なSn-Bi系合金が、ビスマス 30 ないし 58 重量%、銀を 5 重量%以下（範囲下限値の零を含まず）、ニッケルを 0.2 重

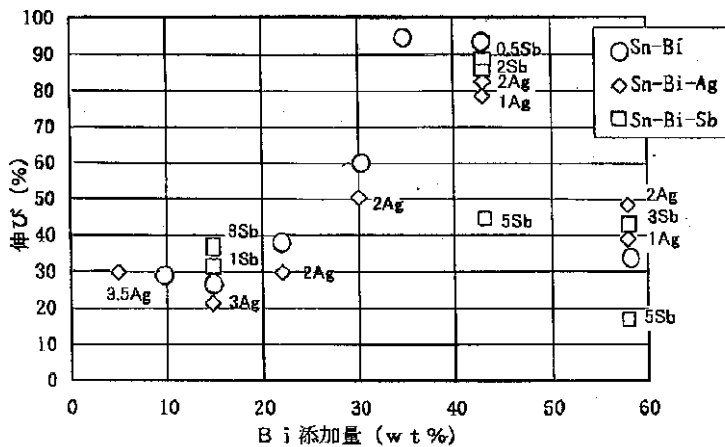
量%以下（範囲下限値の零を含まず）、銅を 1 重量%以下（範囲下限値の零を含まず）含有し、残部はスズ及び不可避的不純物からなるので、延性に加えてさらに引っ張り強度、耐熱性、濡れ性に優れた鉛フリーの低融点はんだ合金が得られる。さらに第三の発明によれば新規なSn-Bi系合金が、ビスマス 30 ないし 58 重量%、銀を 5 重量%以下（範囲下限値の零を含まず）、ゲルマニウムを 0.1 重量%以下（範囲下限値の零を含まず）、ニッケルを 0.2 重量%以下（範囲下限値の零を含まず）、銅を 1 重量%以下（範囲下限値の零を含まず）含有し、残部はスズ及び不可避的不純物からなるので、延性に加えてさらに引っ張り強度、耐熱性、濡れ性に優れた鉛フリーの低融点はんだ合金が得られる。

【図面の簡単な説明】

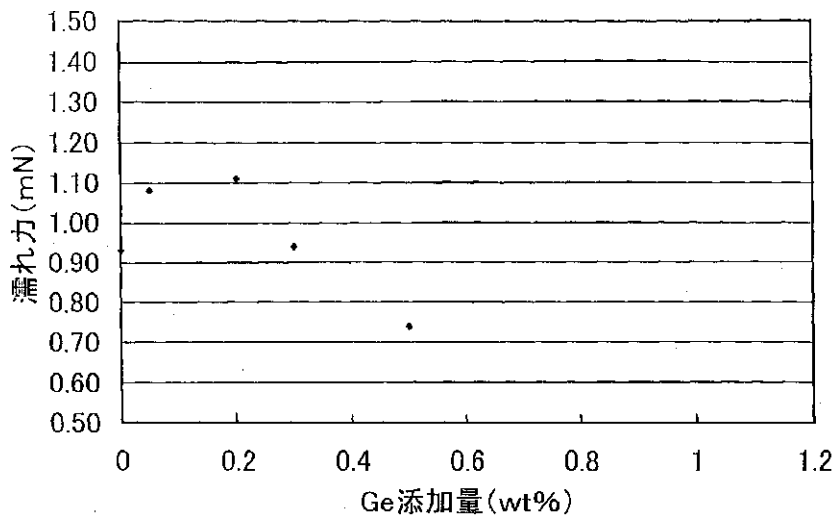
【図1】従来のスズ-ビスマスSn-Bi系合金につき伸び(%)のBi添加量(重量%)依存性を示す線図

【図2】Sn-Bi系合金の濡れ性に対するGe添加量(重量%)の効果を示す線図

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 平11 - 221693 (J P , A)
特開 平 8 - 252688 (J P , A)
特開 平11 - 58066 (J P , A)
特開 平10 - 286689 (J P , A)
特開 昭62 - 230493 (J P , A)
特公 昭39 - 10877 (J P , B 1)
国際公開97 / 12719 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B名)
B23K 35/26
C22C 12/00 - 13/02