

(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
2016年5月19日(19.05.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/076353 A1

- (51) 国際特許分類:
B23K 35/26 (2006.01) C22C 13/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/081728
- (22) 国際出願日: 2015年11月11日(11.11.2015)
- (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 2014-230609 2014年11月13日(13.11.2014) JP
- (71) 出願人: 三菱マテリアル株式会社 (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区大手町一丁目3番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 石川 雅之 (ISHIKAWA Masayuki); 〒6691339 兵庫県三田市テクノパーク12-6 三菱マテリアル株式会社 三田工場内 Hyogo (JP). 山本 佳史 (YAMAMOTO Yoshifumi); 〒6691339 兵庫県三田市テクノパーク12-6 三菱マテリアル株式会社 三田工場内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 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, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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))



WO 2016/076353 A1

(54) Title: Au-Sn ALLOY SOLDER PASTE, METHOD FOR MANUFACTURING Au-Sn ALLOY SOLDER LAYER, AND Au-Sn ALLOY SOLDER LAYER

(54) 発明の名称: Au-Sn合金はんだペースト、Au-Sn合金はんだ層の製造方法、及びAu-Sn合金はんだ層

(57) Abstract: This Au-Sn alloy solder paste includes an Au-Sn alloy powder that includes Sn at a level within a range of 61-70 mass%, with the remainder being Au and unavoidable impurities, and a flux. The oxygen concentration in the Au-Sn alloy powder is within the range of 50-1,800 mass ppm.

(57) 要約: 本発明のAu-Sn合金はんだペーストは、Snを61質量%以上70質量%以下の範囲で含み、残部がAu及び不可避不純物よりなるAu-Sn合金粉末と、フラックスと、を含み、前記Au-Sn合金粉末における酸素濃度が、50質量ppm以上1800質量ppm以下の範囲内とされている。

明 細 書

発明の名称：

Au-Sn合金はんだペースト、Au-Sn合金はんだ層の製造方法、及びAu-Sn合金はんだ層

技術分野

[0001] 本発明は、例えば基材と被接合体とを接合する際に用いられるAu-Sn合金はんだペースト、このAu-Sn合金はんだペーストを用いたAu-Sn合金はんだ層の製造方法、及び、Au-Sn合金はんだ層に関する。

本願は、2014年11月13日に、日本に出願された特願2014-230609号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 一般に、LED装置等の半導体装置においては、回路基板（基材）と半導体素子（被接合体）とを接合する際に各種はんだペーストが用いられている。

上述の半導体装置等に用いられるはんだペーストとして、例えば、特許文献1には、Snを90質量%含有するAu-90質量%Sn合金はんだが開示されている。また、特許文献2には、Snを20質量%含有するAu-20質量%Sn合金はんだが開示されている。

[0003] 特許文献1に記載されたAu-90質量%Sn合金はんだにおいては、図1のAu-Sn二元状態図に示されるように、融点（共晶温度）が217℃と低いため、使用時の発熱や使用環境の温度上昇等によって、形成されたはんだ層が溶融してしまうおそれがあった。すなわち、十分な耐熱性を有するはんだ層を得ることができなかった。

また、特許文献2に記載されたAu-20質量%Sn合金はんだにおいては、図1のAu-Sn二元状態図に示されるように、融点（共晶温度）が278℃とされていることからAu-90質量%Sn合金はんだよりも耐熱性に優れている。しかし、Au-20質量%Sn合金はんだは、Au-90質

量% Sn合金はんだよりも高価なAuを多く含有しているため、製造コストが大幅に上昇してしまうといった問題があった。

[0004] そこで、特許文献3においては、Au-20質量% Sn合金はんだ粉末とAu-90質量% Snはんだ合金粉末とを混合し、AuとSnとの合計100質量部に対して、Snを55~70質量部含むAu-Sn合金はんだペーストが開示されている。

このAu-Sn合金はんだペーストは、はんだ接合時において、まず共晶温度が低いAu-90質量% Snはんだ合金粉末が溶融して被接合体である半導体素子や回路基板を濡らし、その後、溶融したAu-90質量% Snはんだ合金とAu-20質量% Snはんだ合金とが拡散することにより、これらが混合した組成のAu-Snはんだ合金層が形成される。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2008-137017号公報

特許文献2：特開2006-007288号公報

特許文献3：特開2011-167761号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ところで、特許文献3に記載されたAu-Sn合金はんだペーストにおいては、Au-20質量% Sn合金はんだ粉末とAu-90質量% Snはんだ合金粉末を混合し、溶融したAu-90質量% Snはんだ合金とAu-20質量% Snはんだ合金とを拡散させている。そのため、溶融後に形成されるAu-Sn合金はんだ層の組成にばらつきが生じる可能性が高いことがわかった。

また、2種の合金組成の粉末を製造する工程、つまり、アトマイズ工程及び分級工程が必要で、その後、粉末同士を混合する工程も必要であるため、スループットも悪いという課題も有していた。

ここで、特許文献3に記載された組成のAu-Sn合金粉末を用いて、Au-Sn合金はんだペーストを製造することが考えられる。

[0007] しかしながら、Au-Sn合金粉末においては、Sn含有量が多くなると、粉末同士が凝集しやくすくなり、分級後のAu-Sn合金粉末の歩留りが低下してしまうといった問題が生じることが明確になった。また、凝集したAu-Sn合金粉末が存在する状態でペースト化した場合には、凝集したAu-Sn合金粉末がフラックスと十分に接触することができず、溶融不良や印刷不良が発生するおそれがあった。これは、Sn含有量が多いAu-Sn合金粉末においては、金属表面が酸化されていないと、表面の活性が非常に高く不安定な状態となり、粉末同士が凝集することで安定な状態になろうとするためであると推測される。

[0008] この発明は、前述した事情に鑑みてなされたものであって、溶融性に優れ、かつ、比較的低温条件での接合でも十分な耐熱性を有するはんだ層を形成可能なAu-Sn合金はんだペースト、このAu-Sn合金はんだペーストを用いたAu-Sn合金はんだ層の製造方法、及びAu-Sn合金はんだ層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] 上記課題を解決するために、本発明の一態様であるAu-Sn合金はんだペーストは、Snを61質量%以上70質量%以下の範囲で含み、残部がAu及び不可避不純物よりなるAu-Sn合金粉末と、フラックスとを含み、前記Au-Sn合金粉末における酸素濃度が、50質量ppm以上1800質量ppm以下の範囲内とされていることを特徴としている。

[0010] 前記Au-Sn合金はんだペーストによれば、Snを61質量%以上70質量%以下の範囲で含み、残部がAu及び不可避不純物よりなる組成のAu-Sn合金粉末を有しているので、図1に示すAu-Sn二元状態図によれば、このAu-Sn合金粉末の固相線温度が252℃となる。このため、比較的低温条件でも接合を行うことが可能となる。また、液相線温度が300℃程度となることから、形成されたはんだ合金層の耐熱性を確保することが

できる。

[0011] さらに、前記Au-Sn合金粉末における酸素濃度が50質量ppm以上とされているので、前記Au-Sn合金粉末の表面に酸化膜が形成され、前記Au-Sn合金粉末の凝集を抑制することが可能となる。これにより、分級後のAu-Sn合金粉末の歩留りを向上させることができる。また、Au-Sn合金はんだペーストの溶融不良や印刷不良の発生を抑制することが可能となる。

さらに、前記Au-Sn合金粉末における酸素濃度を、1800質量ppm以下に制限していることから、フラックスと混合した場合に溶融性に悪影響を与えない。

[0012] ここで、本発明の一態様であるAu-Sn合金はんだペーストにおいては、前記Au-Sn合金粉末の平均粒径が1 μ m以上25 μ m以下の範囲内とされていることが好ましい。

この場合、Au-Sn合金粉末の平均粒径が1 μ m以上25 μ m以下の範囲内とされているので、Au-Sn合金はんだペーストを、印刷機を用いて微小な領域に印刷不良を生じることなく印刷でき、また、溶融処理する際には、Au-Sn合金粉末を確実に溶融させることができるため、溶融不良の発生を抑制することができる。

[0013] また、本発明の一態様であるAu-Sn合金はんだペーストにおいては、前記フラックスの含有量が、ペースト全体の5質量%以上40質量%以下の範囲内であることが好ましい。

この場合、前記フラックスの含有量が、ペースト全体の5質量%以上40質量%以下の範囲内とされているので、Au-Sn合金はんだペーストの印刷性が良好になるとともに、溶融処理時におけるAu-Sn合金粉末の凝集不足を抑制することが可能となる。

[0014] 本発明の一態様であるAu-Sn合金はんだ層の製造方法は、基材の表面に、上述のAu-Sn合金はんだペーストを配設し、このAu-Sn合金はんだペーストを加熱して溶融することを特徴としている。

この構成のAu-Sn合金はんだ層の製造方法によれば、上述のAu-Sn合金はんだペーストを加熱して溶融しているため、液相線温度が300℃程度となり、耐熱性に優れたAu-Sn合金はんだ層を得ることができる。

[0015] ここで、本発明の一態様であるAu-Sn合金はんだ層の製造方法においては、表面にAu膜が形成された前記基材を準備し、このAu膜の上に、前記Au-Sn合金はんだペーストを配設し、前記Au-Sn合金はんだペーストを構成するAu-Sn合金の固相線温度+30℃以上液相線温度以下の温度に加熱して溶融するが好ましい。

[0016] 上述のAu-Sn合金はんだペーストを、前記Au-Sn合金はんだペーストを構成するAu-Sn合金の固相線温度+30℃以上液相線温度以下の温度に加熱すると、Au-Sn合金はんだペーストの一部が溶融してシャーベット状となって液相のAu-Snが濡れ広がって薄膜相が形成される。また、薄膜相が形成されるとともに、この薄膜相の中央部には、液相として濡れ広がった薄膜相の残りの組成域が厚膜相として形成されていることが判明した。この濡れ広がった薄膜相はSnを主成分としたSn-Au相であることが分かった。また、中央部の厚膜相は、液相のSn-Au相よりも相対的にAuの含有量が高くなった高Au含有相が形成されていることが判明した。つまり、形成されたAu-Sn合金はんだ層の中央部は、更なる高温化している（固相線温度及び液相線温度が上昇している）ことがわかる。

また、濡れ広がったSn-Au相（薄膜相）は基材の表面に形成されたAu膜と反応することで固相線温度及び液相線温度が上昇し、加熱温度で保持した状態で凝固する。よって、凝固後に形成されるAu-Sn合金はんだ層は、固相線温度及び液相線温度が上昇しており、耐熱性に特に優れる。

[0017] ここで、接合時の実使用温度では、通常、はんだの溶融終了温度（液相線温度、共晶合金においては共晶温度）に対し30度から50度高い温度でリフローされる。そのため、特許文献2に記載されたAu-20質量%Sn合金はんだにおいては、融点（共晶温度）が278℃とされていることから、実温度として308℃から328℃でリフローされ、被搭載物、例えばLE

D素子の種類によっては耐熱限界温度に近い温度でリフローされ、被搭載物に熱的に損傷を与えるリスクがあった。

これに対して、本発明の一態様であるAu-Sn合金はんだ層の製造方法においては、Au-Sn合金粉末の固相線温度が252℃とされ、液相線温度は300℃程度となる。特許文献1、2、3では全て共晶合金粉末ペーストを用いているが、本発明では共晶合金ではなく、固相線温度と液相線温度が50℃ほど差異がある合金を用いている。上記合金を用いた種々評価の結果において、通常の実装リフロー温度のMAX温度として設定する溶融終了温度（液相線温度）+30～50℃を用いずとも溶融開始温度である固相線温度+30～50℃、つまり、固相線温度252℃+30℃である282℃から固相線温度252℃+50℃である302℃で十分溶融し、接合できることが明確になった。つまり、特許文献2のAu-20質量%Snはんだ合金を用いる場合と比較して、被搭載物の熱的ダメージを低減することができる。

[0018] 本発明の一態様であるAu-Sn合金はんだ層は、上述のAu-Sn合金はんだ層の製造方法により得られたことを特徴としている。

リフロー後、一旦形成されたこの構成のAu-Sn合金はんだ層は、固相線温度及び液相線温度が比較的高く、耐熱性に優れている。よって、高温となる使用状況下においても良好に使用することが可能となる。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、溶融性に優れ、かつ、比較的低温条件での接合でも十分な耐熱性を有するはんだ層を形成可能なAu-Sn合金はんだペースト、このAu-Sn合金はんだペーストを用いたAu-Sn合金はんだ層の製造方法、及びAu-Sn合金はんだ層を提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1] Au-Sn二元状態図である。

[図2] 本実施形態であるAu-Sn合金はんだ層の製造方法の説明図である。

[図3] 本発明のAu-Sn合金はんだ層の観察写真である。

発明を実施するための形態

[0021] 以下に、本発明の一実施形態であるAu-Sn合金はんだペースト20、および、Au-Sn合金はんだ層30の製造方法、Au-Sn合金はんだ層30について説明する。

本実施形態であるAu-Sn合金はんだペースト20は、例えばLED素子（被接合材）と回路基板（基材）と接合する際に用いられる。

[0022] 本実施形態であるAu-Sn合金はんだペースト20は、Snを61質量%以上70質量%以下の範囲で含み、残部がAu及び不可避不純物よりなるAu-Sn合金粉末と、フラックスと、を含み、Au-Sn合金粉末における酸素濃度が、50質量ppm以上1800質量ppm以下の範囲内とされている。

[0023] また、本実施形態では、Au-Sn合金粉末の平均粒径が1 μ m以上25 μ m以下の範囲内とされている。

さらに、本実施形態においては、フラックスの含有量が、ペースト全体の5質量%以上40質量%以下の範囲内とされている。

以下に、Au-Sn合金粉末の組成、Au-Sn合金粉末における酸素濃度、Au-Sn合金粉末の平均粒径、フラックスの含有量を、上述のように規定した理由について説明する。

[0024] (Au-Sn合金粉末の組成)

Au-Sn合金粉末におけるSn含有量が61質量%未満の場合には、図1のAu-Sn二元状態図によれば固相線温度が309 $^{\circ}$ Cの δ 相が生じることになり、低温での溶融が困難となり、被搭載物の熱的損傷が懸念される。一方、Au-Sn合金粉末におけるSn含有量が70質量%を超えると、固相線温度が217 $^{\circ}$ Cまで低下してしまい、形成されたAu-Sn合金はんだ層30の耐熱性を確保できなくなるおそれがある。

以上のことから、本実施形態では、Au-Sn合金粉末におけるSn含有量を、61質量%以上70質量%以下の範囲内に設定している。上記Au-Sn合金粉末におけるSn含有量は、65質量%以上70質量%以下とする

ことが好ましいが、これに限定されることはない。

[0025] (Au-Sn合金粉末の酸素濃度)

Au-Sn合金粉末においては、Sn含有量が高くなると、粉末同士が凝集しやすくなる。これは、金属表面が酸化されていない状態では、表面の活性が非常に高く不安定な状態となるため、粉末同士が凝集することで安定な状態になろうとすることに起因するものと推測される。

ここで、Au-Sn合金粉末における酸素濃度が50質量ppm未満の場合には、Au-Sn合金粉末の表面に酸化膜を形成することができず、粉末の凝集を抑制することができないおそれがある。一方、Au-Sn合金粉末における酸素濃度が1800質量ppmを超えた場合には、溶融性が阻害されるおそれがある。

以上のことから、本実施形態では、Au-Sn合金粉末における酸素濃度を、50質量ppm以上1800質量ppm以下の範囲内に設定している。上記Au-Sn合金粉末における酸素濃度は、50質量ppm以上400質量ppm以下とすることが好ましいが、これに限定されることはない。

[0026] (Au-Sn合金粉末の平均粒径)

Au-Sn合金粉末の平均粒径が1 μ m未満の場合には、Au-Sn合金はんだペースト20を加熱した際に溶融不良が発生するおそれがある。一方、Au-Sn合金粉末の平均粒径が25 μ mを超える場合には、Au-Sn合金はんだペースト20の印刷性が低下するとともに、フラックスとAu-Sn合金粉末とが分離して溶融不良が発生するおそれがある。

以上のことから、本実施形態では、Au-Sn合金粉末の平均粒径を、1 μ m以上25 μ m以下の範囲内に設定している。上記Au-Sn合金粉末の平均粒径は、3 μ m以上15 μ m以下とすることが好ましいが、これに限定されることはない。

[0027] (フラックスの含有量)

Au-Sn合金はんだペースト20において、フラックスの含有量がペースト全体の5質量%未満の場合には、Au-Sn合金はんだペースト20の

粘度が高くなりすぎて、印刷性が大きく低下するおそれがある。一方、フラックスの含有量がペースト全体の40質量%を超える場合には、Au-Sn合金はんだペースト20を印刷する際に印刷ダレが発生しやすくなるとともに、溶融時にAu-Sn合金粉末の凝集不足が発生するおそれがある。

以上のことから、本実施形態では、フラックスの含有量を、ペースト全体の5質量%以上40質量%以下の範囲内に設定している。上記フラックスの含有量を、ペースト全体の6質量%以上25質量%以下とすることが好ましいが、これに限定されることはない。

ここで、フラックスとしては、例えば、一般的なフラックス（例えば、ロジン、活性剤、溶剤、増粘剤等を含むフラックス）を用いることができる。また、Au-Sn合金はんだペースト20の濡れ性の観点から、例えば、弱活性（RMA）タイプのフラックスや活性（RA）タイプのフラックス等を用いることが好ましい。

[0028] 次に、本実施形態であるAu-Sn合金はんだペースト20の製造方法について簡単に説明する。

始めに、Snを61質量%以上70質量%以下の範囲で含み、残部がAu及び不可避不純物よりなるAu-Sn合金粉末を準備する。

[0029] 上述の組成となるように溶融原料を秤量して溶解することにより、Au-Sn合金溶湯を得る。このAu-Sn合金溶湯を所定温度（例えば、700～800℃）に保持して機械攪拌する。

機械攪拌としては、例えば、プロペラ攪拌が好ましい。また、機械攪拌と電磁攪拌のような電氣的攪拌を併用してもよい。機械攪拌としてプロペラ攪拌を用いる場合、プロペラの回転速度は、例えば、60～100rpmとすることができる。この場合の攪拌時間は、例えば、3～10分の範囲内とすることができる。

[0030] 次に、Au-Sn合金溶湯を用いてガスアトマイズ法により、上述のAu-Sn合金粉末を製造する。具体的には、上述のAu-Sn合金溶湯を加圧（例えば、300～800kPa）しながら、小径ノズル（口径1～2mm

) から導出し、このAu-Sn合金溶湯にアトマイズガスを噴霧することで形成される。

噴霧の条件としては、例えば、噴霧圧力を5000~8000kPa、ノズルギャップを0.3mm以下とすることができる。

[0031] また、本実施形態においては、上述のアトマイズガスとして不活性ガスと酸素とを含有した混合ガスを用いることにより、製造されるAu-Sn合金粉末中の酸素濃度を制御している。すなわち、本実施形態では、製造されるAu-Sn合金粉末の酸素濃度が50質量ppm以上1800質量ppm以下の範囲内となるように、アトマイズガス中の酸素濃度を調整しているのである。

なお、同じ酸素濃度のガスを用いた場合、粒径の大きい粉末を作製すると、粉末の比表面積が小さいため、必然的に粉末中の酸素濃度は低くなる。一方で、粒径の小さい粉末を作製した場合は、比表面積が大きくなるため、酸素濃度は高くなる。このため、目標とする粉末の粒径と酸素濃度に応じて、ガス中の酸素濃度を調整する必要がある。

[0032] そして、上述のガスアトマイズ法によって得られたAu-Sn合金粉末を分級することにより、平均粒径が1 μ m以上25 μ m以下の範囲内とされたAu-Sn合金粉末が製造される。

[0033] 次に、このAu-Sn合金粉末と、フラックスと、を所定の混合比で混合することにより、本実施形態であるAu-Sn合金はんだペースト20が製造される。なお、このときの混合方法としては、遊星攪拌法や機械攪拌法を適用することができる。

[0034] 次に、本実施形態に係るAu-Sn合金はんだ層30の製造方法、及び、Au-Sn合金はんだ層30について説明する。

本実施形態であるAu-Sn合金はんだ層30は、図2に示すように、Au膜12を形成した基材11の上に、本実施形態であるAu-Sn合金はんだペースト20を印刷し、このAu-Sn合金はんだペースト20を構成するAu-Sn合金の固相線温度+30 $^{\circ}$ C以上液相線温度以下の温度に加熱し

て溶融することによって製造される。

なお、Au膜12としては、膜厚を0.01 μ m以上0.1 μ m以下の範囲内とすることが好ましい。また、Au膜12は、めっき等によって成膜することができる。

[0035] ここで、Au膜12上に印刷されたAu-Sn合金はんだペースト20においては、Snを61質量%以上70質量%以下の範囲で含み、残部がAu及び不可避不純物よりなるAu-Sn合金粉末を含有している。そのため、図1に示すAu-Sn二元状態図によれば、固相線温度が252 $^{\circ}$ Cとなり、液相線温度が300 $^{\circ}$ C程度となる。本実施形態では、接合時のリフローにおけるMAX温度が、この固相線温度以上液相線温度以下、好ましくは固相線温度+30 $^{\circ}$ C以上液相線温度以下の範囲内とされる。

[0036] 上述の温度に加熱されると、印刷されたAu-Sn合金はんだペースト20の一部が溶融し、シャーベット状となって液相のAu-Snが濡れ広がる。これにより、図2に示すように、Snを主成分とする薄膜相31と、液相のAu-Sn成分が抜けることによってAuの含有量が高くなった厚膜相32と、が形成される。

そして、濡れ広がって形成されたSnを主成分とする薄膜相31においては、基材11の表面に形成されたAu膜12と反応することで固相線温度及び液相線温度が上昇し、加熱温度で保持した状態で凝固する。また、液相のAu-Sn成分が抜けることによって相対的にAuの含有量が高くなった厚膜相32も固相線温度及び液相線温度が上昇する。

なお、Au膜12は、印刷されたAu-Sn合金はんだペースト20の面積よりも大きくされており、液相のAu-Snが濡れ広がって形成された薄膜相31がAu膜12と十分に反応するように構成されている。

[0037] 上述のようにして、中心部にAuの含有量が高くなった厚膜相32が形成され、その周囲にSnを主成分とする薄膜相31が形成された構造のAu-Sn合金はんだ層30が形成される。

ここで、図2に示すAu-Sn合金はんだ層30においては、厚膜相32

及び薄膜相 3 1 の固相線温度及び液相線温度が上昇していることから、耐熱性が大きく向上する。

[0038] 以上のような構成とされた本実施形態である Au-Sn 合金はんだペーストによれば、Sn を 6 1 質量%以上 7 0 質量%以下の範囲で含み、残部が Au 及び不可避不純物よりなる組成の Au-Sn 合金粉末を有しているので、図 1 の Au-Sn 二元状態図によれば、固相線温度が 2 5 2 °C となり、比較的低温条件でも接合を行うことが可能となる。また、図 1 の Au-Sn 二元状態図によれば、液相線温度が約 3 0 0 °C 程度となることから、形成されたはんだ合金層の耐熱性を確保することができる。

[0039] また、本実施形態においては、Au-Sn 合金粉末における酸素濃度が 5 0 質量 ppm 以上とされているので、Au-Sn 合金粉末の表面に酸化膜が形成され、Au-Sn 合金粉末の凝集を抑制することが可能となる。これにより、分級後の Au-Sn 合金粉末の歩留りを向上させることができる。また、Au-Sn 合金はんだペーストの溶融不良や印刷不良の発生を抑制することができる。

さらに、本実施形態においては、Au-Sn 合金粉末における酸素濃度を、1 8 0 0 質量 ppm 以下に制限していることから、フラックスと混合した場合に溶融性に悪影響を与えない。

[0040] また、本実施形態では、Au-Sn 合金粉末の平均粒径が 1 μm 以上 2 5 μm 以下の範囲内とされているので、Au-Sn 合金はんだペーストを印刷後に溶融処理する際に、Au-Sn 合金粉末を確実に溶融することができるとともに、Au-Sn 合金はんだペーストの印刷不良や溶融不良の発生を抑制することができる。

さらに、本実施形態では、フラックスの含有量が、ペースト全体の 5 質量%以上 4 0 質量%以下の範囲内とされているので、Au-Sn 合金はんだペーストの印刷性が良好になるとともに、溶融処理時における Au-Sn 合金粉末の凝集不足を抑制することが可能となる。

[0041] さらに、本実施形態である Au-Sn 合金はんだ層の製造方法においては

、Au膜12を形成した基材11の上に、本実施形態であるAu-Sn合金はんだペースト20を印刷し、このAu-Sn合金はんだペースト20を構成するAu-Sn合金の固相線温度以上液相線温度以下の温度で加熱しているので、濡れ広がった薄膜相31がAu膜12と反応して固相線温度及び液相線温度が上昇するとともに、厚膜相32においても固相線温度及び液相線温度が上昇することから、耐熱性に優れたAu-Sn合金はんだ層30を形成することが可能となる。

[0042] また、本実施形態では、Au-Sn合金粉末を製造する際に用いられるアトマイズガスとして不活性ガスと酸素とを含有した混合ガスを用いており、このアトマイズガス中の酸素含有量を調整しているので、製造されるAu-Sn合金粉末中の酸素濃度を50質量ppm以上1800質量ppm以下の範囲内となるように制御することが可能となる。

[0043] 以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明はこれに限定されることはなく、その発明の技術的思想を逸脱しない範囲で適宜変更可能である。

例えば、本実施形態では、LED素子等の半導体素子と回路基板とを接合する際に用いるものとして説明したが、これに限定されることはなく、他の部材を接合する際に使用してもよい。

[0044] また、本実施形態では、Au膜が形成された基材上に印刷されたAu-Sn合金はんだペーストを、Au-Sn合金はんだペーストを構成するAu-Sn合金の固相線温度以上液相線温度以下の温度で加熱するものとして説明したが、これに限定されることはなく、基材上に上述のAu-Sn合金はんだペーストを印刷し、通常の液相線温度を超えるリフロー時のMAX温度（例えば、液相線温度+30~50℃）に加熱してAu-Sn合金はんだ層を形成してもよい。種々ある被搭載物の中でも耐熱性の観点で熱的損傷が懸念されるものについては、固相線温度以上液相線温度以下のリフローMAX温度を適用でき、耐熱性が高い被搭載物の接合時には、通常のリフローMAX温度である液相線温度+30~50℃を適用できる。

[0045] さらに、本実施形態では、基材の上にAu-Sn合金はんだペーストを印刷法によって配設するものとして説明したが、これに限定されることはなく、ディスペンス法やピン転写法等によってAu-Sn合金はんだペーストを配設してもよい。

また、本実施形態では、Au膜をめっきによって形成するものとして説明したが、これに限定されることはなく、蒸着等の他の手段によってAu膜を成膜してもよい。

実施例

[0046] 以下に、本発明の有効性を確認するために行った確認実験の結果について説明する。

[0047] 表1に示す組成のAu-Sn合金粉末を、上述の実施形態で記載した方法によって製造した。

具体的には、表1に示す組成となるように溶解原料を秤量し、溶解することでAu-Sn合金溶湯を形成し、このAu-Sn合金を700℃に加熱してプロペラ攪拌によって攪拌した。このAu-Sn合金溶湯を500kPaで加圧しながら、噴射圧力が6000kPaの条件で、口径1.5mmの小径ノズルから導出するとともに、導出されたAu-Sn合金溶湯に対して、アトマイズガス(ArとO₂)を噴射することで、Au-Sn合金粉末を作製した。

[0048] このとき、アトマイズガス中の酸素含有量を調整することで、表1に示すように、Au-Sn合金粉末の酸素濃度を制御した。なお、Au-Sn合金粉末の酸素濃度は、不活性ガス溶融-赤外線吸収法によって測定した。

また、得られたAu-Sn合金粉末を風力分級することにより、Au-Sn合金粉末の平均粒径を表1に示すように調整した。なお、Au-Sn合金粉末の粒径は、レーザ回折法によって測定した。

[0049] ここで、得られたAu-Sn合金粉末の固相線温度及び液相線温度を、示差走査熱量測定(DSC)によって測定した結果を表1に示す。

加熱時の最高温度は、K熱電対を用いて測定した。

得られたAu-Sn合金粉末と、フラックス（RAタイプ）をフラックス比率10重量%で、遊星攪拌法によって混合することにより、Au-Sn合金はんだペーストを作製した。

[0050] Cuからなる2mm角の基材の上に、めっき法によってNi膜を形成し、さらにその上にAu膜を成膜した。このとき、Au膜の厚さを0.05 μ mとした。

このAu膜の上に、上述のAu-Sn合金はんだペーストを厚み20 μ m、600 μ m径に印刷するとともに1mm角のLED素子を積層し、表1に示す温度に加熱して溶融することで、Au-Sn合金はんだ層を形成するとともにLED素子を接合した。

[0051] 上述のAu-Sn合金はんだペースト、及び、Au-Sn合金はんだ層について、Au-Sn合金粉末の凝集の有無、リフロー後の溶融性、LED素子の熱損傷性の懸念の有無、LED素子の接合部の耐熱性について評価した。

Au-Sn合金粉末の凝集については、ペースト化時のダマの有無を目視で確認した。

リフロー後の溶融性は、実体顕微鏡（20倍）で観察し、粉末の溶け残りが生じたものは「不良」、生じなかったものは「合格」とした。

LED素子の熱損傷性については、実装リフロー温度（加熱時の最高温度）として330 $^{\circ}$ C以上必要なものは熱損傷の生じる可能性が高いため「C」とし、300 $^{\circ}$ Cを超え330 $^{\circ}$ C未満のものは、「B」とし、300 $^{\circ}$ C以下のものは「A」とした。

LED素子の接合部の耐熱性については、LED素子を接合後、再度、MAX温度300 $^{\circ}$ Cでリフローした際の再溶融の有無をリフローシミュレーター（マルコム製ビデオ観察システム）にて観察した。再溶融の有無は、LED素子の動き、合金部の観察により判断した。

評価結果を表2に示す。

[0052]

[表1]

	Au-Sn合金粉末							加熱時の 最高温度 (°C)
	組成(質量%)		平均粒径 (μm)	酸素濃度 (質量ppm)	固相線温度 (°C)	液相線温度 (°C)		
	Sn	Au						
本 発 明 例	1	62	残部	11	350	251	305	285
	2	68	残部	11	380	250	300	285
	3	70	残部	11	400	250	300	285
	4	68	残部	11	380	251	300	300
	5	62	残部	11	350	251	305	300
	6	68	残部	25	60	250	300	285
	7	68	残部	1	1700	250	300	300
	8	68	残部	11	380	251	300	320
比 較 例	1	58	残部	11	300	310	323	340
	2	73	残部	11	420	218	282	248
	3	68	残部	11	380	251	300	260
	4	68	残部	11	380	251	300	275
	5	68	残部	25	30	250	300	285
	6	68	残部	1	2200	250	300	285

[0053]

[表2]

		評価			
		粉末凝集の有無	溶解性	LED素子の熱損傷性の懸念の有無	LED素子の※接合部の耐熱性
本発明例	1	なし	合格	A	なし
	2	なし	合格	A	なし
	3	なし	合格	A	なし
	4	なし	合格	A	なし
	5	なし	合格	A	なし
	6	なし	合格	A	なし
	7	なし	合格	A	なし
	8	なし	合格	B	なし
比較例	1	なし	合格	C	なし
	2	なし	合格	A	あり
	3	なし	不良	A	なし
	4	なし	不良	A	なし
	5	あり	不良	A	なし
	6	なし	不良	A	なし

※300℃での再溶解の有無

[0054] 比較例1においては、Au-Sn合金粉末におけるSn含有量を58質量%と本発明の範囲よりも少なくした。DSCを用いた固相線温度の測定で310℃と高くなっており、接合温度を340℃以上とする必要があった。LED素子が熱的損傷を受ける懸念がある。

比較例2においては、Au-Sn合金粉末におけるSn含有量を73質量%と本発明の範囲よりも多くした。DSCを用いた固相線温度の測定で218℃と低くなっており、リフローにおけるMAX温度は固相線温度+30℃の248℃で実施したが、LED素子の接合部の耐熱性評価において、30

0℃のリフローで再溶融してしまい、形成されたAu-Sn合金はんだ層の耐熱性が不足していると判断した。

[0055] 比較例3、比較例4においては、加熱時のMAX温度が固相線温度+9℃、固相線温度+24℃で、固相線温度+30℃以上の本発明の範囲よりも低くなっていたので、リフロー後の粉末に溶け残りが発生し、溶融性不良が発生した。

[0056] 比較例5においては、Au-Sn合金粉末の酸素濃度を30質量ppmと本発明の範囲よりも少なくしたので、ペースト化した際にダマの発生が確認でき、粉末同士の凝集を抑制することができなかった。このため、リフロー後の粉末に溶け残りが発生し、溶融性不良が発生した。

比較例6においては、Au-Sn合金粉末の酸素濃度を2200質量ppmと本発明の範囲よりも多くしたので、リフロー後の粉末に溶け残りが発生し、溶融性不良が発生した。

[0057] これに対して、本発明例のAu-Sn合金はんだペースト及びAu-Sn合金はんだ層においては、粉末同士の凝集が抑制され、リフロー後の溶融性に優れており、LED素子の熱損傷性の懸念もなく、LED素子の接合部の耐熱性を有しており、LED素子を確実に接合することができた。

また、Au膜上に印刷したAu-Sn合金はんだペーストを、固相線温度以上液相線温度以下の温度で加熱した本発明例1～7においては、形成されたAu-Sn合金はんだ層において液相線温度が上昇しており、300℃においても溶融が認められず、高い耐熱性を有していることが確認された。また、本発明例2と同じ材料、同じ手順で、ペーストの印刷径のみを変更して形成したAu-Sn合金はんだ層の観察写真を図3に示す。濡れ広がったSnを主成分とする薄膜相31と、この中央部に形成された相対的にAuの含有量の高い厚膜相32と、を有するAu-Sn合金はんだ層30が形成されていることが確認された。

[0058] 以上の確認実験の結果から、本発明例によれば、溶融性に優れ、かつ、比較的低温条件での接合でも十分な耐熱性を有するはんだ層を形成可能なAu

— Sn合金はんだペースト、及び、Au—Sn合金はんだ層を提供可能であることが確認された。

産業上の利用可能性

[0059] 本発明によれば、溶融性に優れ、かつ、比較的低温条件での接合でも十分な耐熱性を有するはんだ層を形成可能なAu—Sn合金はんだペースト、このAu—Sn合金はんだペーストを用いたAu—Sn合金はんだ層の製造方法、及びAu—Sn合金はんだ層を提供することができる。前記Au—Sn合金はんだペーストを用いたAu—Sn合金はんだ層の製造方法によれば、被搭載物の熱的ダメージを低減することができる。

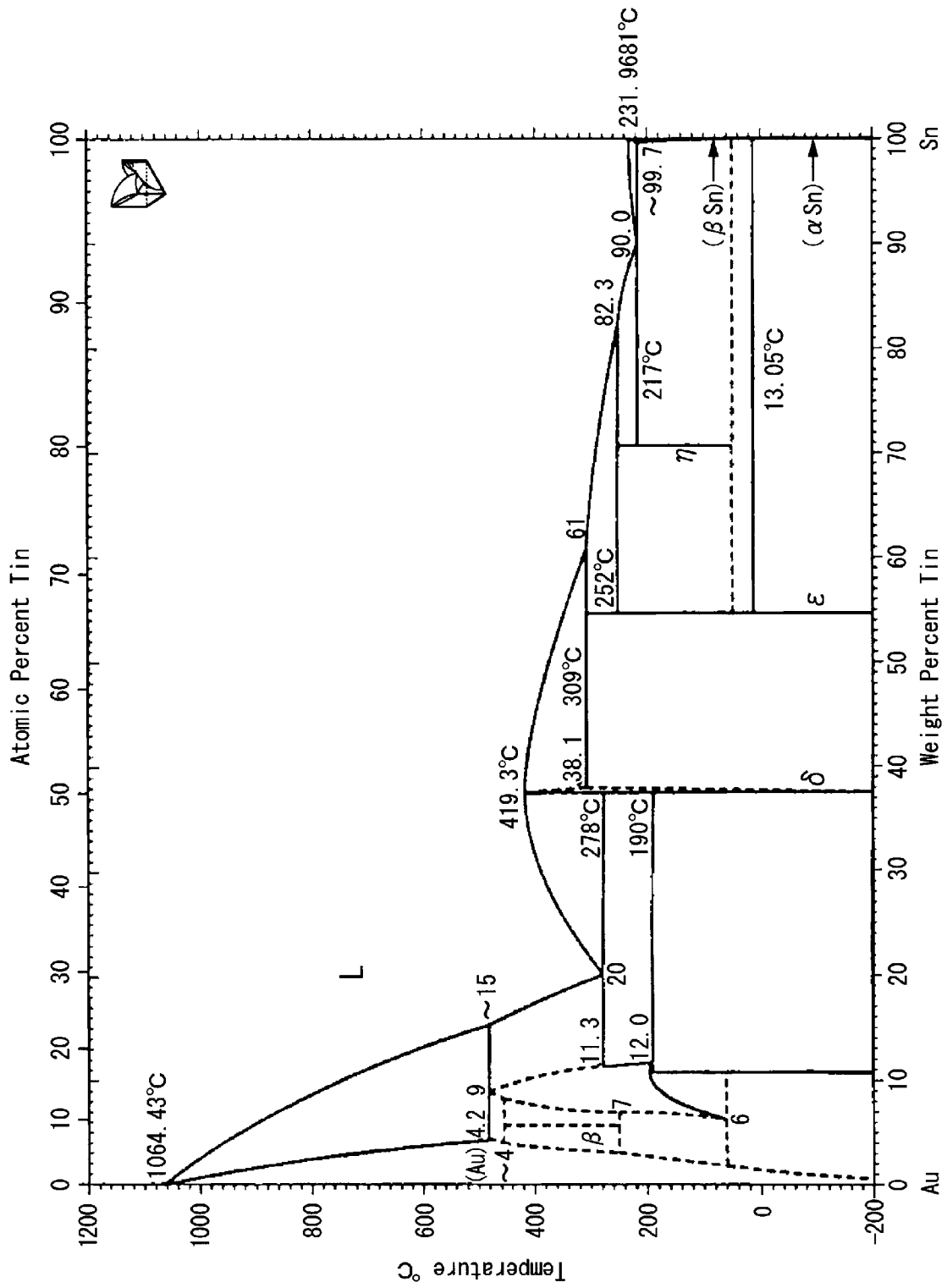
符号の説明

[0060] 20 Au—Sn合金はんだペースト
30 Au—Sn合金はんだ層

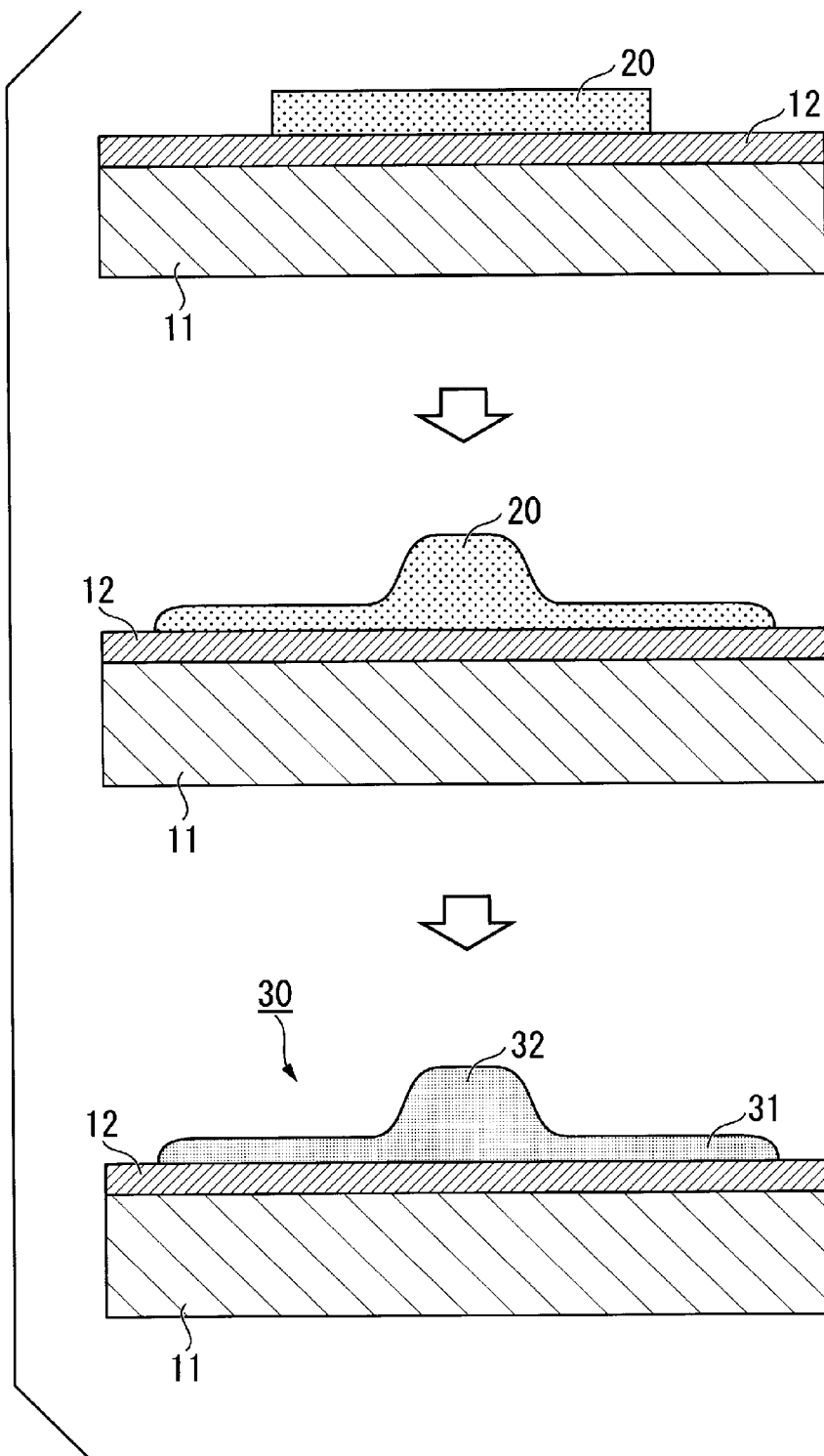
請求の範囲

- [請求項1] Snを61質量%以上70質量%以下の範囲で含み、残部がAu及び不可避不純物よりなるAu-Sn合金粉末と、フラックスと、を含み、
- 前記Au-Sn合金粉末における酸素濃度が、50質量ppm以上1800質量ppm以下の範囲内とされているAu-Sn合金はんだペースト。
- [請求項2] 前記Au-Sn合金粉末の平均粒径が1 μ m以上25 μ m以下の範囲内とされている請求項1に記載のAu-Sn合金はんだペースト。
- [請求項3] 前記フラックスの含有量が、ペースト全体の5質量%以上40質量%以下の範囲内である請求項1又は請求項2に記載のAu-Sn合金はんだペースト。
- [請求項4] 基材の表面に、請求項1から請求項3のいずれか一項に記載されたAu-Sn合金はんだペーストを配設し、このAu-Sn合金はんだ層を加熱して溶融するAu-Sn合金はんだ層の製造方法。
- [請求項5] 表面にAu膜が形成された前記基材を準備し、このAu膜の上に、前記Au-Sn合金はんだペーストを配設し、前記Au-Sn合金はんだペーストを構成するAu-Sn合金の固相線温度+30 $^{\circ}$ C以上液相線温度以下の温度に加熱して溶融する請求項4に記載のAu-Sn合金はんだ層の製造方法。
- [請求項6] 請求項4又は請求項5に記載のAu-Sn合金はんだ層の製造方法により得られたAu-Sn合金はんだ層。

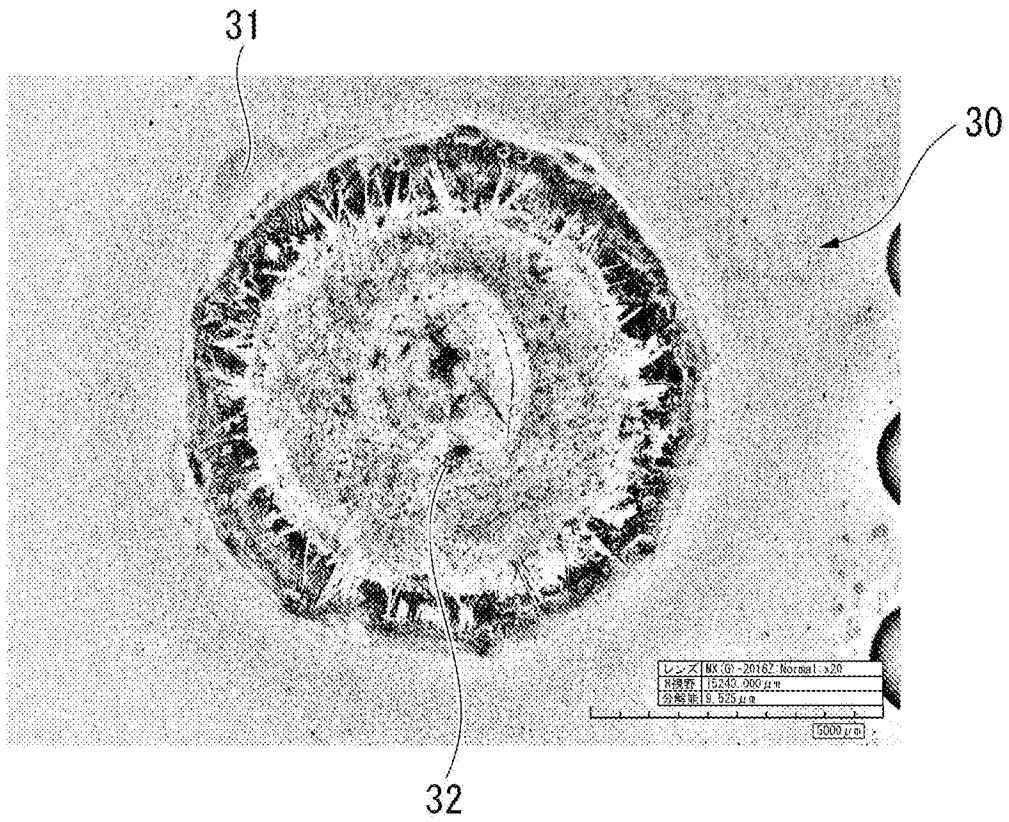
[1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/081728

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B23K35/26(2006.01) i, C22C13/00(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)
B23K35/26, C22C13/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 Y A	JP 2004-031697 A (Kyocera Corp.), 29 January 2004 (29.01.2004), paragraphs [0022] to [0026], [0043] to [0050], [0059] (Family: none)	1-3 4, 6 5
Y	JP 2008-010545 A (Mitsubishi Materials Corp.), 17 January 2008 (17.01.2008), paragraph [0005] (Family: none)	4, 6
A	JP 2011-167761 A (Mitsubishi Materials Corp.), 01 September 2011 (01.09.2011), entire text (Family: none)	1-6

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

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

Date of the actual completion of the international search 28 January 2016 (28.01.16)	Date of mailing of the international search report 09 February 2016 (09.02.16)
---	---

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/JP2015/081728

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-080393 A (Toshiba Corp.), 10 April 2008 (10.04.2008), entire text (Family: none)	1-6

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, C22C13/00(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, C22C13/00

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 Y A	JP 2004-031697 A（京セラ株式会社）2004.01.29, 段落0022-0026、0043-0050、0059 （ファミリーなし）	1-3 4,6 5
Y	JP 2008-010545 A（三菱マテリアル株式会社）2008.01.17, 段落0005（ファミリーなし）	4,6
A	JP 2011-167761 A（三菱マテリアル株式会社）2011.09.01, 全文 （ファミリーなし）	1-6

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

28.01.2016

国際調査報告の発送日

09.02.2016

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）

川村 裕二

4K

3349

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	JP 2008-080393 A (株式会社東芝) 2008.04.10, 全文 (ファミリーなし)	1-6