

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5849422号
(P5849422)

(45) 発行日 平成28年1月27日(2016.1.27)

(24) 登録日 平成27年12月11日(2015.12.11)

(51) Int. Cl.			F I		
B 2 3 K	35/14	(2006.01)	B 2 3 K	35/14	Z
C 2 2 C	19/03	(2006.01)	B 2 3 K	35/14	A
B 2 3 K	35/26	(2006.01)	C 2 2 C	19/03	G
B 2 3 K	35/30	(2006.01)	B 2 3 K	35/26	3 1 O A
C 2 2 C	13/00	(2006.01)	B 2 3 K	35/30	3 1 O D

請求項の数 6 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-76514 (P2011-76514)	(73) 特許権者	000003067 T D K株式会社 東京都港区芝浦三丁目9番1号
(22) 出願日	平成23年3月30日(2011.3.30)	(74) 代理人	100088155 弁理士 長谷川 芳樹
(65) 公開番号	特開2012-91223 (P2012-91223A)	(74) 代理人	100113435 弁理士 黒木 義樹
(43) 公開日	平成24年5月17日(2012.5.17)	(74) 代理人	100124062 弁理士 三上 敬史
審査請求日	平成25年12月9日(2013.12.9)	(74) 代理人	100145012 弁理士 石坂 泰紀
(31) 優先権主張番号	特願2010-222281 (P2010-222281)	(72) 発明者	安井 勉 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 T D K株式会社内
(32) 優先日	平成22年9月30日(2010.9.30)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 P bフリーはんだ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

S n - A g系合金またはS n - C u系合金であって、S nが90質量%以上含まれる第1金属粒子と、

N i - F e合金として、N i - 10質量% F e合金またはN i - 20質量% F e合金からなるコア粒子の表面が、S nまたはS nと金属間化合物を作る金属を主成分とする少なくとも1つの被覆層で覆われた第2金属粒子と、

を含み、

前記被覆層のうち、前記コア粒子の表面と接する層の厚みは0.5 μ m以上2 μ m以下であり、前記被覆層が複数層の場合、前記コア粒子の表面と接する層以外の層の総厚みは0.05 μ m以上5 μ m以下であることを特徴とするP bフリーはんだ。

【請求項2】

最内の前記被覆層はC uを主成分とする請求項1に記載のP bフリーはんだ。

【請求項3】

最外の前記被覆層はS nを主成分とする請求項1に記載のP bフリーはんだ。

【請求項4】

S nを主成分とする前記被覆層は、前記コア粒子の表面と接しない請求項1に記載のP bフリーはんだ。

【請求項5】

前記コア粒子の平均粒子径は、10 μ m以上30 μ m以下である請求項1から4のいずれ

れか 1 項に記載の P b フリーはんだ。

【請求項 6】

請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の P b フリーはんだの全質量に対して、前記 N i - F e 合金の割合は 1 0 質量 % 以上 3 0 質量 % 以下である P b フリーはんだ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、P b を含まない P b フリーはんだに関する。

【背景技術】

【0002】

電子回路モジュール部品は、複数の電子部品をはんだによって基板に実装して、ひとまとまりの機能を持った電子部品としたものである。このような電子部品を電子機器の基板に実装する場合、電子回路モジュール部品の端子電極と電子機器の基板の端子電極とはんだで接合する。従来は、電子部品及び電子回路モジュール部品の接合に S n P b 系材料のはんだが使用されてきたが、環境問題を背景として P b フリー化が進み、自動車関連や特殊な場合を除いて P b フリーはんだが使用されている。

10

【0003】

はんだを用いて電子回路モジュール部品を基板に実装する際に、はんだを溶融させるためにリフローが必要になる。このリフローの際に、電子回路モジュール部品内の電子部品と基板とを接合しているはんだが溶融して飛散したり、はんだが移動したりすることがある。これを回避するため、電子回路モジュール部品を基板に実装する際のリフロー温度で溶融しないはんだを用いて電子回路モジュール部品内の電子部品と基板とを接合する必要がある。例えば、特許文献 1 には、A g を 1 0 ~ 2 5 質量 %、C u を 5 ~ 1 0 質量 %、残部は S n 及び不可避免的不純物からなる粉末はんだ材料が記載されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2 0 0 7 - 2 6 8 5 6 9 号公報 (0 0 1 3)

【特許文献 2】特開平 5 - 1 5 4 6 8 7 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 5 - 3 1 9 4 7 0 号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献 1 のはんだは、強度及び耐熱性に優れるため、当該はんだを用いることにより端子電極同士の接合強度が向上するとともに、接合の耐熱性も向上する。しかし、近年の電子回路モジュール部品は、電子部品の端子電極と基板の端子電極との接合に、さらなる強度及び耐熱性が求められている。また、はんだによる接合において、端子電極同士を確実に接合して両者の接合の信頼性を向上させるためには、溶融したはんだと端子電極とのぬれ性がよいことが求められる。本発明は、P b フリーはんだが溶融後固化した後における強度及び耐熱性を向上させるとともに、溶融した P b フリーはんだと端子電極とのぬれ性を改善することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0006】

上述した課題を解決し、目的を達成するために、本発明者らは P b フリーはんだについて鋭意研究を重ねた結果、少なくとも S n を含む第 1 金属材料と、少なくとも N i - F e 合金を含む第 2 金属材料とを組み合わせることにより、端子電極同士の接合強度及び耐熱性が向上することを見出した。しかし、N i - F e 合金は、接合強度及び耐熱性の向上に効果はあるが、ぬれ性を低下させることが判明した。本発明者らは、この点について研究した結果、溶融したはんだ中に存在する N i - F e 合金は、第 1 金属材料への拡散速度が大きいことが原因であることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成されたも

50

のである。

【0007】

上述した課題を解決し、目的を達成するために、本発明は、Snを主成分とする第1金属粒子と、Ni-Fe合金を主成分とするコア粒子の表面が、SnまたはSnと合金を作る金属を主成分とする少なくとも1つの被覆層で覆われた第2金属粒子と、を含むことを特徴とするPbフリーはんだである。

【0008】

このPbフリーはんだは、最初に溶融したときには、被覆層がSn相に拡散して金属間化合物を作る。このため、Pbフリーはんだが溶融している間においては、NiのSn相への拡散及び両者の反応が抑制される。その結果、Pbフリーはんだは、溶融中におけるぬれ性の低下が抑制される。このようなPbフリーはんだを用いて電子部品の端子電極と回路基板の端子電極とを接合すると、溶融したPbフリーはんだが端子電極にフィレットを形成するので、端子電極同士を確実に接合して両者の接合の信頼性を向上させることができる。

10

【0009】

また、このようなPbフリーはんだを用いて電子部品の端子電極と回路基板の端子電極とを接合すると、前記Pbフリーはんだが溶融した後、硬化して得られる接合金属の組織は、Ni-Fe合金を含む第1金属相と、Sn合金を主成分とした第1金属相の周りを囲む第2金属相と、Snを主成分とする第3金属相とが現れる。そして、接合金属は、Sn相にNi-Fe合金の異相が現れることによって強化されるとともに、融点が上昇するので、接合強度及び耐熱性が向上する。

20

【0010】

本発明の望ましい態様として、前記コア粒子の表面と接する前記被覆層は、厚みが0.05 μ m以上5 μ m以下であることが好ましい。コア粒子の表面に設けられる被覆層の厚みを前記の範囲とすることで、Pbフリーはんだが溶融したときのぬれ性を確保しつつ、溶融したPbフリーはんだが硬化して得られる接合金属の耐熱性を向上させることができる。また、Sn単層のような場合は、厚みが0.05 μ m以上2 μ m以下であることが好ましい。

【0011】

本発明の望ましい態様として、前記第2金属粒子は、前記被覆層を複数有することが好ましい。第2金属粒子が複数の被覆層を有することにより、それぞれの被覆層に異なる特性を与え、接合強度と耐熱性とぬれ性とをバランスよく向上させることができる。

30

【0012】

本発明の望ましい態様として、最内の前記被覆層以外の被覆層の総厚みは0.05 μ m以上5 μ m以下であることが好ましい。このようにすれば、Pbフリーはんだが溶融したときのぬれ性を確保しつつ、溶融したPbフリーはんだが硬化して得られる接合金属の耐熱性を向上させることができる。

【0013】

本発明の望ましい態様として、最内の前記被覆層はCuを主成分とすることが好ましい。このようにすることで、溶融中のPbフリーはんだは、コア粒子の表面にCuとSnとの合金の層が形成されて、NiとSn相との反応が抑制される。その結果、得られた接合金属は、Sn相にNi-Fe合金を分散させた組織を有することになるので、接合強度及び耐熱性が向上する。

40

【0014】

本発明の望ましい態様として、最外の前記被覆層はSnを主成分とすることが好ましい。このように、Snを主成分とする被覆層を最外とすることで、当該被覆層よりも内側の被覆層の酸化を抑制できる。

【0015】

本発明の望ましい態様として、Snを主成分とする前記被覆層は、前記コア粒子の表面と接しないことが好ましい。このようにすれば、Pbフリーはんだが溶融したときにおい

50

て、溶融したSnとコア粒子との接触を抑制できるので、Sn相にNi-Fe合金が分散した組織を有する接合金属を得ることができる。

【0016】

本発明の望ましい態様として、前記コア粒子の平均粒子径は、10 μ m以上30 μ m以下であることが好ましい。このような範囲のコア粒子を用いれば、接合金属の接合強度及び耐熱性を向上させることができる。

【0017】

本発明の望ましい態様として、前記Pbフリーはんだの全質量に対して、前記Ni-Fe合金の割合は10質量%以上30質量%以下であることが好ましい。Pbフリーはんだ中におけるNi-Fe合金の添加割合を上述の範囲とすることで、Pbフリーはんだの十分なぬれ性を確保した上で、接合強度及び耐熱性を向上させることができる。

10

【発明の効果】

【0018】

本発明は、Pbフリーはんだが溶融後固化した後における強度及び耐熱性を向上させるとともに、溶融したPbフリーはんだと端子電極とのぬれ性を改善することができる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1-1】図1-1は、電子回路モジュール部品の断面図である。

【図1-2】図1-2は、電子部品と基板との接続部を示す拡大図である。

【図2】図2は、電子回路モジュール部品を電子機器等の基板に取り付けた状態を示す側面図である。

20

【図3】図3は、本実施形態に係るPbフリーはんだの概念図である。

【図4】図4は、本実施形態に係るPbフリーはんだが有する第2金属粒子の拡大図である。

【図5】図5は、本実施形態に係るPbフリーはんだが有する第2金属粒子の他の例を示す拡大図である。

【図6】図6は、本実施形態に係るPbフリーはんだが最初に溶融した後、硬化した状態の組織を示す模式図である。

【図7】図7は、図6に示す組織が有する第1金属相及び第2金属相の模式図である。

【図8】図8は、第1金属粒子と被覆層を有さない第2金属粒子とを組み合わせたPbフリーはんだの概念図である。

30

【図9-1】図9-1は、リフローの過程を示す模式図である。

【図9-2】図9-2は、リフローの過程を示す模式図である。

【図9-3】図9-3は、リフローの過程を示す模式図である。

【図10】図10は、リフロー時における温度の時間に対する変化の一例を示す模式図である。

【図11-1】図11-1は、本実施形態に係るPbフリーはんだを用いた場合におけるリフローの過程を示す模式図である。

【図11-2】図11-2は、本実施形態に係るPbフリーはんだを用いた場合におけるリフローの過程を示す模式図である。

40

【図11-3】図11-3は、本実施形態に係るPbフリーはんだを用いた場合におけるリフローの過程を示す模式図である。

【図12】図12は、Pbフリーはんだのぬれ性を評価する際の説明図である。

【図13】図13は、Pbフリーはんだが溶融して硬化して得られた接合金属の接合強度を評価する際の説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明を実施するための形態（実施形態）につき、図面を参照しつつ詳細に説明する。なお、下記の実施形態は、本発明を限定するものではない。また、下記の実施形態で開示された構成要素には、当業者が容易に想定できるもの、実質的に同一のもの、いわ

50

ゆる均等の範囲のものが含まれる。さらに、下記実施形態の構成要素は、適宜組み合わせることが可能である。

【0021】

図1-1は、電子回路モジュール部品の断面図である。図1-2は、電子部品と基板との接続部を示す拡大図である。図2は、電子回路モジュール部品を電子機器等の基板に取り付けた状態を示す側面図である。図1-1に示すように、電子回路モジュール部品1は、複数の電子部品2を回路基板3に実装して、ひとまとまりの機能を持つ電子部品としたものである。電子部品2は、回路基板3の表面に実装されていてもよいし、回路基板3の内部に実装されていてもよい。本実施形態において、電子回路モジュール部品1が有する電子部品2としては、例えば、コイルやコンデンサ、あるいは抵抗等の受動素子があるが、ダイオードやトランジスタ等の能動素子やIC(Integral Circuit)等も電子部品2として回路基板3の表面や回路基板3の内部に実装されていてもよい。また、電子部品2は、これらに限定されるものではない。

10

【0022】

図1-1に示すように、電子回路モジュール部品1は、電子部品2が実装される回路基板3と、電子部品2を覆う絶縁樹脂4と、絶縁樹脂4の表面を被覆するシールド層5と、を含む。なお、電子回路モジュール部品1は、シールド層5を有していなくてもよい。図1-2に示すように、電子部品2の端子電極2Tと回路基板3の端子電極3Tとは、接合金属10によって接合される。接合金属10は、本実施形態に係るPbフリーはんだが熔融した後、硬化した金属である。このような構造により、電子部品2が回路基板3に実装される。このように、接合金属10は、電子部品2の端子電極2Tと回路基板3の端子電極3Tという二部材を接合するものである。

20

【0023】

図1-1に示すように、電子回路モジュール部品1は、回路基板3の表面に実装された電子部品2が絶縁樹脂4で覆われる。電子回路モジュール部品1は、電子部品2が実装される側の回路基板3の表面(部品実装面という)も同時に絶縁樹脂4で覆われる。このように、電子回路モジュール部品1は、絶縁樹脂4で複数の電子部品2及び部品実装面を覆うことで、回路基板3及び複数の電子部品2を一体化するとともに、強度が確保される。

【0024】

電子回路モジュール部品1は、複数の電子部品2を覆った絶縁樹脂4の表面に、シールド層5を有する。本実施形態において、シールド層5は導電材料(導電性を有する材料であり、本実施形態では金属)で構成されている。本実施形態では、シールド層5は単数の導電材料であってもよいし、複数の導電材料の層であってもよい。シールド層5は、絶縁樹脂4の表面を被覆することにより、絶縁樹脂4の内部に封入された電子部品2を電子回路モジュール部品1の外部からの高周波ノイズや電磁波等から遮蔽したり、電子部品2から放射される高周波ノイズ等を遮蔽したりする。このように、シールド層5は、電磁気シールドとして機能する。本実施形態において、シールド層5は、絶縁樹脂4の表面全体を被覆している。しかし、シールド層5は、電磁気シールドとして必要な機能を発揮できるように絶縁樹脂4を被覆すればよく、必ずしも絶縁樹脂4の表面全体を被覆する必要はない。したがって、シールド層5は、絶縁樹脂4の表面の少なくとも一部を被覆していればよい。

30

40

【0025】

電子回路モジュール部品1は、例えば、次のような手順で製造される。

(1)回路基板3の端子電極に本実施形態に係るPbフリーはんだを含むはんだペーストを印刷する。

(2)実装装置(マウンタ)を用いて電子部品2を回路基板3に載置する。

(3)電子部品2が搭載された回路基板3をリフロー炉に入れて前記はんだペーストを加熱することにより、前記はんだペーストに含まれる本実施形態に係るPbフリーはんだが熔融し、硬化する。そして、硬化後のPbフリーはんだ、すなわち接合金属10が、電子部品2の端子電極2Tと回路基板3の端子電極3Tとを接合する。

50

(4) 電子部品 2 及び回路基板 3 の表面に付着したフラックスを洗浄する。

(5) 絶縁樹脂 4 で電子部品 2 及び回路基板 3 を覆う。

【0026】

電子回路モジュール部品 1 の回路基板 3 は、部品実装面の反対側に、端子電極（モジュール端子電極）7 を有する。モジュール端子電極 7 は、電子回路モジュール部品 1 が備える電子部品 2 の端子電極 2 T と電氣的に接続されるとともに、図 2 に示す、電子回路モジュール部品 1 が取り付けられる基板（例えば、電子機器の基板であり、以下、装置基板という）8 の端子電極（装置基板端子電極）9 とはんだ 20 によって接合される。このような構造により、電子回路モジュール部品 1 は、電子部品 2 と装置基板 8 との間で電気信号や電力をやり取りする。

10

【0027】

図 2 に示す装置基板 8 は、電子回路モジュール部品 1 が実装される基板であり、例えば、電子機器（車載電子機器、携帯電子機器等）に搭載される。装置基板 8 に電子回路モジュール部品 1 を実装する場合、例えば、装置基板端子電極 9 にはんだ 20 を含むはんだペーストを印刷し、実装装置を用いて電子回路モジュール部品 1 を装置基板 8 に搭載する。そして、電子回路モジュール部品 1 が搭載された装置基板 8 をリフロー炉に入れて前記はんだペーストを加熱することにより、前記はんだペーストのはんだ 20 が溶融し、その後硬化することによりモジュール端子電極 7 と装置基板端子電極 9 とが接合される。その後、電子回路モジュール部品 1 や装置基板 8 の表面に付着したフラックスを洗浄する。

【0028】

20

現在多く使用されている Pb フリーはんだの溶融温度は約 220 であるが、リフローにおける最高温度は 240 ~ 260 程度である。電子回路モジュール部品 1 が有する電子部品 2 を回路基板 3 に実装する際に用いられるはんだは、上述したように、電子回路モジュール部品 1 が装置基板 8 へ実装される際にリフローされる。このため、前記リフローにおける温度で溶融しないはんだ（高温はんだ）が使用される。

【0029】

Pb を使用するはんだには、溶融温度が 300 程度のはんだが存在する。しかし、現在のところ、Pb フリーはんだでは溶融温度が 260 以上かつ適切な特性を有するものは存在しない。このため、Pb フリーはんだを用いる場合、電子回路モジュール部品 1 が有する電子部品 2 の接合に用いるはんだと、電子回路モジュール部品 1 を装置基板 8 へ実装する際に用いるはんだとは、両者の溶融温度差が少ないものを使用せざるを得ない。

30

【0030】

電子回路モジュール部品 1 が有する電子部品 2 の接合に用いるはんだがリフロー時に再溶融すると、当該はんだの移動や、はんだフラッシュ（はんだの飛散）といった不具合が発生する。その結果、短絡や電子部品 2 の端子電極 2 T と回路基板 3 の端子電極 3 T との接触不良を招くおそれがある。このため、電子回路モジュール部品 1 の電子部品 2 を接合するはんだには、電子回路モジュール部品 1 を実装する際のリフロー時において再溶融しないもの、又は再溶融がはんだの移動やはんだフラッシュを招かない程度であるものを使用することが望まれている。溶融温度の高いはんだの代替として導電性接着材（Ag ペースト等）もあるが、機械的な強度が低く、電気抵抗も高く、コストも高い等の課題があり、Pb を用いたはんだの代替とはなっていない。本実施形態に係る Pb フリーはんだは、電子回路モジュール部品 1 が有する電子部品 2 の接合に用いられるものであって、上述したような要求を満たすものである。

40

【0031】

図 3 は、本実施形態に係る Pb フリーはんだの概念図である。図 4 は、本実施形態に係る Pb フリーはんだが有する第 2 金属粒子の拡大図である。本実施形態に係る Pb フリーはんだ 6 は、使用前（最初に溶融する前）において、Sn を主成分とする第 1 金属粒子 6 A と、Ni - Fe 合金を主成分とする第 2 金属粒子 6 B と、を含む。主成分とは、物質を構成している成分のうち、最も多く含まれている成分である（以下同様）。本実施形態において、Pb フリーはんだ 6 は、第 1 金属粒子 6 A と第 2 金属粒子 6 B との他にフラック

50

スPEを含み、第1金属粒子6Aと第2金属粒子6BとがフラックスPEに混合され、分散された状態のはんだペーストである。Pbフリーはんだ6は、少なくとも第1金属粒子6Aと第2金属粒子6Bとを含んでいればよく、フラックスPEは必ずしも必要ではない。

【0032】

図4に示すように、第2金属粒子6Bは、Ni-Fe合金を主成分とする粒子(コア粒子)6BCの表面が、Snと合金を作る金属を主成分とする少なくとも1つの被覆層6BSで覆われている。被覆層6BSに含まれる、Snと合金を作る金属は、例えば、Cu、Ni、Au、Ag、Pd、Bi等がある。本実施形態では、Cuを用いている。図4中の符号Rcは、コア粒子6BCの直径を示し、符号Rsは、被覆層6BSの厚みを示す。

10

【0033】

図5は、本実施形態に係るPbフリーはんだが有する第2金属粒子の他の例を示す拡大図である。図5に示すように、第2金属粒子6Bは、複数(本実施形態では2つ)のそれぞれ異なる種類の被覆層6BSa、6BSbを有していてもよい。被覆層6BSa、6BSbの数は2つに限定されるものではなく、3つ又は4つ又はそれ以上であってもよい。第2金属粒子6Bが複数の被覆層を有することにより、それぞれの被覆層に異なる特性を与え、接合強度と耐熱性とぬれ性とをバランスよく向上させることができる。図5中の符号Rsa、Rsbは、それぞれ被覆層6BSa、6BSbの厚みを示す。また、図5中の符号Rsは、第2金属粒子6Bが有する被覆層の総厚みを示す。図5に示す例では、総厚みRsは、被覆層6BSaの厚みRsaと被覆層6BSbの厚みRsbとの和($Rsa + Rsb$)になる。

20

【0034】

Pbフリーはんだ6はPbを含まないため、Snを主成分とする第1金属粒子6AもPbを含まない。本実施形態において、第2金属粒子6Bは、Ni-Fe合金を主成分としているが、他の成分を含んでいてもよい。このため、第2金属粒子6Bは、Ni-Fe合金を必須とし、この他にCo(コバルト)、Mo(モリブデン)、Cu(銅)、Cr(クロム)のうち少なくとも一つを含んでいてもよい。

【0035】

本実施形態において、第1金属粒子6Aとしては、Snを基材としたPbフリーはんだを用いる。より具体的には、第1金属粒子6Aとして、Sn-Ag(銀)系やSn-Cu(銅)系(Snが90質量%以上)のはんだ(Pbフリーはんだ)を用いる。例えば、第1金属粒子6Aとしては、Sn-3.5%Ag(錫-銀共晶はんだ、融点221)又はSn-3%Ag-0.5%Cu(錫-銀-銅はんだ、融点217~219)又はSn-0.75%Cu(錫-銅共晶はんだ、融点227)を用いることができる。本実施形態において第1金属粒子6Aに用いるSnを基材としたPbフリーはんだは、Snが90質量%以上である。このようなはんだは、リフロー後における組織はSn相が大半を占めるので、一度溶融して硬化した後に複数回リフローをするとSn相が再溶融する。

30

【0036】

本実施形態では、Pbフリーはんだ6が初めて溶融して硬化した後の組織を、Sn相にNi-Fe合金を分散させた組織とする。図1に示す電子回路モジュール部品1の接合金属10は、このような組織となる。Sn相にNi-Fe合金を分散させた組織は、Snが大半を占める組織と比較して強度が高くなる。このため、Pbフリーはんだ6を用いて、図1に示す電子部品2の端子電極2Tと回路基板3の端子電極3Tとを接合した場合には、両者の接合強度が向上する。また、Sn相にNi-Fe合金を分散させた組織は、Snが大半を占める組織と比較して耐熱性が高くなる。このため、接合金属10は、例えば、再度のリフロー等によって加熱された場合でも、自身の再溶融が抑制される。さらに、接合金属10に含まれるNiはSnと合金を作りやすいので、再度のリフロー時に接合金属10が加熱されると、NiがSn相に拡散してSnと合金を作る。その結果、加熱後の接合金属10は、Ni-Sn相を有する組織となり、加熱前と比較して融点が高くなる。このため、加熱された接合金属10は、さらに耐熱性が向上するので、再度のリフロー等に

40

50

よって加熱された場合でも、自身の再溶解をさらに抑制できる。また、Ni - Fe合金を主成分とする相（後述する第1金属相）は、Sn相に比べ硬い組織である。硬度の異なる組織が混在する接合金属10の組織は、より硬い相のNi - Fe合金を主成分とする相によるくさび効果が得られるために接合強度及び耐熱性が増加する。また、Ni - Fe合金を主成分とする相の周りに当該相よりも小さい第2の金属相（後述する第2金属相）を配置することにより、第2の金属相が硬度の異なる組織を接合する役割を果たすことができるとともに、クラックの伝播を抑制する効果もあり、接合強度及び耐熱性の向上に効果がある。

【0037】

NiはSn相への拡散速度が大きいいため、第1金属粒子6Aと、Ni - Fe合金の金属粒子とを組み合わせたPbフリーはんだを用いると、当該Pbフリーはんだが最初に溶解したときにNiがSn相へ拡散して金属間化合物が生成される結果、溶解したPbフリーはんだの粘度が上昇して端子電極に対するぬれ性が低下することがある。その結果、リフロー時において、電子部品2のセルフアライメント機能の低下等の不具合が発生するおそれがある。

10

【0038】

本実施形態において、図3に示すPbフリーはんだ6は、Ni - Fe合金のコア粒子6BCの表面に被覆層6BSを設けている。被覆層6BSは、Snと合金を作る金属なので、Pbフリーはんだ6が最初に溶解したときには、被覆層6BSがSn相に拡散して金属間化合物を作る。このため、Pbフリーはんだ6が溶解している間においては、NiのSn相への拡散及び両者の反応が抑制される。その結果、Pbフリーはんだ6は、溶解中におけるぬれ性の低下が抑制されるので、リフロー時においては、電子部品2のセルフアライメント機能の低下等の不具合が抑制される。このため、電子回路モジュール部品1の歩留まりは向上するとともに、不良率は低下する。

20

【0039】

本実施形態において、Pbフリーはんだ6は、第1金属粒子6A及び第2金属粒子6Bに加え、第3金属粒子を含んでもよい。この場合、第3金属粒子は、第2金属粒子6Bと同様に、Ni - Fe合金を主成分とする粒子（コア粒子）の表面が、Sn又はSnと合金を作る金属を主成分とする少なくとも1つの被覆層で覆われている。そして、第3金属粒子のコア粒子の平均粒子径は、第2金属粒子6Bのコア粒子6BCの平均粒子径よりも小さい。このようにすることで、Pbフリーはんだ6が溶解したときに、平均粒子径の大きい第2金属粒子6Bのコア粒子6BCは回路基板の端子電極近傍に沈降して、接合金属の耐熱性及び接合強度を向上させる。

30

【0040】

同時に、平均粒子径の小さい第3金属粒子のコア粒子は、第2金属粒子のコア粒子6BCよりも回路基板の端子電極から離れた電子回路の端子電極側まで分布して、接合金属10の耐熱性及び接合強度を保持しつつ、溶解したPbフリーはんだ6のぬれ性を向上させ、電子回路のセルフアライメント機能を発揮させる。その結果、接合金属10の接合強度及び耐熱性を向上させることができると同時に、Pbフリーはんだ6のぬれ性を向上させて電子回路のセルフアライメント機能を発揮させることができる。次に、接合金属10の組織を説明する。

40

【0041】

図1に示す電子回路モジュール部品1は、Pbフリーはんだ6を用いた電子回路モジュール部品の製造方法により製造できる。まず、Pbフリーはんだ6、すなわち、Snを主成分とする第1金属粒子6Aと、Ni - Fe合金を主成分とするコア粒子6BCの表面が、Snと合金を作る金属を主成分とする少なくとも1つの被覆層6BSで覆われた第2金属粒子6Bと、を含むPbフリーはんだ6を、電子部品2の端子電極2Tと電子部品2が搭載される回路基板3の端子電極3Tとの間に設ける。次に、Pbフリーはんだ6を溶解させる。このような手順により、電子回路モジュール部品1が製造される。

【0042】

50

図6は、本実施形態に係るPbフリーはんだが最初に溶融した後、硬化した状態の組織を示す模式図である。図7は、図6に示す組織が有する第1金属相及び第2金属相の模式図である。図7の符号Raは、第1金属相11の代表寸法であり、符号Rbは、第2金属相12の代表寸法である。図1-1、図1-2に示す接合金属10は、Pbフリーはんだ6が最初に溶融した後、硬化することにより得られる。接合金属10の断面をEPMA (Electron Probe Micro Analyzer) により分析すると、図6に示すような組織が観察された。すなわち、接合金属10は、図1に示す電子部品2の端子電極2Tと回路基板3の端子電極3Tとの間に介在し、かつNi-Fe合金を主成分とする第1金属相11と、Sn合金を主成分とするとともに第1金属相11を囲む第2金属相12と、Snを主成分とする第3金属相13とを有する。そして、図7に示すように、接合金属10は、第1金属相11の代表寸法Raが、第2金属相の代表寸法Rbよりも大きい。本実施形態において、接合金属10は、AgとSnとを含むAg-Sn相14 (Ag₃Sn)と、Fe相15とを有するが、これらを必ずしも有していなくてもよい。Ag-Sn相14は、Pbフリーはんだ6の第1金属粒子6AとしてAgを含むPbフリーはんだを用いた場合に、接合金属10の組織に現れる。

【0043】

このように、接合金属10は、その組織中にNi-Fe合金を含む第1金属相11が現れ、かつSn合金を主成分とする第2金属相12が第1金属相11の周りを囲んでいる。第2金属相12は、CuとSnとの合金、より具体的にはCu₆Sn₅を含む複数の金属粒子で構成されている。接合金属10は、このような組織を有することにより、接合強度及び耐熱性が向上する。また、接合金属10の組織は、第2金属相12が第1金属相11の周りを囲んでいる。この構造は、Pbフリーはんだ6の第2金属粒子6Bの被覆層6BSに含まれる、Snと合金を作る金属(本実施形態ではCu)が、溶融したPbフリーはんだ6のSnと反応してSnとの化合物が作られた結果、得られたと考えられる。本実施形態において、第2金属相12はCu及びSnを含むが、さらにNiを含んでいてもよい。すなわち、第2金属相12は、CuとSnとNiとの合金であってもよい。

【0044】

第2金属相12は、接合金属10の全体積に対して、0.7体積%以上10体積%以下である。第2金属相12は、主に第1金属相11の周りに現れるが、第2金属相12の割合が前記範囲であれば、第1金属相11の周りの全体を第2金属相12で囲むことができる。その結果、Pbフリーはんだ6の溶融中において、第1金属相11に含まれるNiのSn相への拡散を抑制できるので、ぬれ性の低下を抑制できる。Fe相15は、接合金属10中の全体積に対して、0.2体積%以上2体積%以下である。第3金属相13は、Snを90質量%以上含み、かつ断面が楕円形状であり、等価直径は10μmから20μmである。等価直径は、第3金属相13の面積をA、周囲長をCとしたとき、 $4 \times A / C$ である。第3金属相13の代表寸法は、前記等価直径である。第3金属相13の代表寸法は、第2金属相12の代表寸法よりも大きい。また、第3金属相13は、接合金属10の全体積に対して、53体積%以上65体積%以下であることが好ましい。この範囲であれば、溶融したPbフリーはんだ6のぬれ性及び接合金属10の接合強度を向上させることができる。

【0045】

接合金属10は、第2金属相12、第3金属相13及びFe相15を除いた残部が第1金属相11及びAg-Sn相14となる。接合金属10中における第2金属相12、第3金属相13等の体積割合(体積%)は、接合金属10の断面の画像から求める。すなわち、接合金属10の断面の所定面積中に占める、第2金属相12、第3金属相13等の面積の割合を求め、これをそれぞれの体積割合とする。

【0046】

次に、第1金属相11の代表寸法Raと第2金属相12の代表寸法Rbとが、接合強度及びぬれ性に与える影響を説明する。ここで、第1金属相11は断面形状が略円形であるため、代表寸法Raは、第1金属相11の直径(等価直径)を用いる。第2金属相12は

10

20

30

40

50

、第1金属相11の周りを囲む複数の金属粒子なので、当該粒子の断面形状が略円形として識別できる場合には、代表寸法Rbは、前記粒子の直径（等価直径）を用いる。この場合、複数（例えば10個）の前記粒子の直径を平均した値を用いることが好ましい。第2金属相12の粒子の断面形状が略円形として識別できず、第2金属相12の断面形状が一つの層としてしか認識できない場合、代表寸法Rbは、前記層の厚みを用いる。

【0047】

第2金属相12の代表寸法Rbは0.2μm以上5μm以下が好ましい。Rbがこの範囲であれば、熔融したPbフリーはんだ6のSn相へのNiの拡散を適度に抑制して、接合金属10の組織中にNi-Fe合金の第1金属相11を残すことができるので、接合金属10の接合強度を向上させることができる。次に、第1金属相11の代表寸法Raは3μm以上25μm以下が好ましい。Raがこの範囲であれば、接合金属10の接合強度を向上させることができる。また、第1金属相11の代表寸法Raは、第2金属相12の代表寸法Rbよりも大きいことが好ましい。このようにすれば、熔融したPbフリーはんだ6のぬれ性及び接合金属10の接合強度を向上させることができる。この場合、RaはRbの5倍以上であることがより好ましい。このようにすれば、前記ぬれ性及び前記接合強度をより向上させることができる。

10

【0048】

次に、図3に示すPbフリーはんだ6に含まれる第1金属粒子6A及び第2金属粒子6Bについて詳細に説明する。第1金属粒子6Aの平均粒子径は特に規定するものではないが、本実施形態においては、第1金属粒子6Aの平均粒子径（D50、以下同様）を30μm程度、より具体的には25μmから36μmの範囲としている。これは、チップ型電子部品の寸法が0603M（0.6mm×0.3mm）を実装する際におけるはんだペーストの印刷に対応できる大きさである。

20

【0049】

さらに小さいチップ型電子部品又はより大きいチップ型電子部品を実装する場合は、前記範囲に対して第1金属粒子6Aの平均粒子径を小さくしたり、大きくしたりすることが好ましい。例えば、0603Mよりも小さいチップ型電子部品に対しては、第1金属粒子6Aの平均粒子径を15μmから25μm（平均粒子径20μm程度）の範囲としたり、0603Mよりも大きいチップ型電子部品に対しては、第1金属粒子6Aの平均粒子径を25μmから45μm（平均粒子径35μm程度）の範囲としたりすることができる。なお、第1金属粒子6Aの平均粒子径が小さくなるにしたがって第1金属粒子6Aの表面積は大きくなる。その結果、第1金属粒子6Aは酸化しやすくなる傾向があるので、はんだペーストの印刷が可能な範囲で、第1金属粒子6Aの平均粒子径をできる限り大きくすることが好ましい。

30

【0050】

次に、Pbフリーはんだ6に含まれる第2金属粒子6Bの被覆層6BSが接合強度、耐熱性及びぬれ性に与える影響を説明する。図4、図5に示すコア粒子6BCの表面と接する被覆層6BS、6BSaは、厚みRs、Rsaが0.05μm以上2μm以下であることが好ましい。コア粒子6BCの表面に設けられる被覆層6BS、6BSaの厚みRs、Rsaを前記範囲とすることで、Pbフリーはんだ6が熔融したときのぬれ性を確保しつつ、接合金属10の耐熱性を向上、すなわち、再度のリフローにおける溶融（再溶融）を抑制できる。

40

【0051】

図5に示すように、第2金属粒子6Bが複数の被覆層6BSa、6BSbを有する場合、最内の被覆層6BSa、すなわち、コア粒子6BCの表面と接する被覆層6BSa以外の被覆層6BSbのすべての厚み（図5に示す例ではRsb）は0.05μm以上5μm以下であることが好ましい。このようにすれば、Pbフリーはんだ6が熔融したときのぬれ性を確保しつつ、接合金属10の耐熱性を向上、すなわち、再度のリフローにおける溶融（再溶融）を抑制できる。

【0052】

50

また、第2金属粒子6Bが複数の被覆層6BSa、6BSbを有する場合、最内の被覆層6BSaはCuを主成分とすることが好ましい。このようにすることで、溶融中のPbフリーはんだ6は、コア粒子6BCの表面にCuとSnとの合金、より具体的にはCu₆Sn₅の層が形成されて、NiとSn相との反応が抑制される。その結果、接合金属10は、Sn相にNi-Fe合金を分散させた組織を有することになるので、接合強度及び耐熱性が向上する。第2金属粒子6Bが複数の被覆層6BSa、6BSbを有する場合、最外の被覆層(図5に示す例では被覆層6BSb)は、Snを主成分とすることが好ましい。このようにすると、Pbフリーはんだ6が溶融したときには、第1金属粒子6AからのSnと第2金属粒子6Bとのなじみが向上するので、接合金属10のSn相にNi-Fe合金が分散しやすくなる。

10

【0053】

また、Snを主成分とする被覆層がコア粒子6BCと接していると、Pbフリーはんだ6が溶融したときには、第1金属粒子6AからのSnと第2金属粒子6Bの被覆層6BSとが溶融することにより、溶融したSnとコア粒子6BCとが接することになる。NiがSnに拡散する速度は速いため、溶融したSnとコア粒子6BCとが接すると、コア粒子6BC中のNiがSnに拡散して反応する結果、接合金属10のSn相にNi-Fe合金が分散した組織が形成されないことがある。このため、Snを主成分とする被覆層は、コア粒子6BCの表面と接しないことが好ましい。このようにすれば、Sn相にNi-Fe合金が分散した組織を有する接合金属10を得ることができる。また、Snを主成分とする被覆層を最外とすることで、当該被覆層よりも内側の被覆層の酸化を抑制できる。その結果、Pbフリーはんだ6が溶融したときのぬれ性を確保しつつ、Sn相へNi-Fe合金を均一に分散させることができるので、接合金属10の耐熱性及び接合強度を向上させることができる。

20

【0054】

次に、第2金属粒子6Bのコア粒子6BCについて説明する。上述したように、コア粒子6BCは、Ni-Fe合金を主成分とする。コア粒子6BCの平均粒子径(D50、以下同様)が大きくなるにしたがって、Pbフリーはんだ6が溶融して硬化した後における融点の上昇が小さくなる傾向がある。このため、再度のリフローにおける不具合の発生が予想される。また、コア粒子6BCの平均粒子径が小さくなると、接合強度が低下する傾向がある。本実施形態において、コア粒子6BCの平均粒子径は、10μm以上30μm以下が好ましい。このような範囲のコア粒子6BCを用いれば、接合金属10の接合強度及び耐熱性を向上させることができる。

30

【0055】

次に、Pbフリーはんだ6の全質量(第1金属粒子6Aの質量と第2金属粒子6Bの質量との和)に対するNi-Fe合金の割合(添加割合)の影響を説明する。Pbフリーはんだ6は、第1金属粒子6Aと被覆層6BSを有さない第2金属粒子6Bとを組み合わせた場合、Ni-Fe合金の添加割合が小さくなると、接合金属10の接合強度及び耐熱性が向上しないおそれがある。このため、本実施形態では、Ni-Fe合金の添加割合を5質量%以上とし、接合強度及び耐熱性を確保する。

【0056】

また、Ni-Fe合金の添加割合が大きくなるほど、溶融時におけるぬれ性は低下する。そして、Ni-Fe合金の添加割合が35質量%を越えるとぬれ性が低下して、リフロー時における電子部品2のセルフアライメント効果が低下するおそれがある。このぬれ性の低下について簡単に説明する。

40

【0057】

図8は、第1金属粒子と被覆層を有さない第2金属粒子とを組み合わせたPbフリーはんだの概念図である。図9-1~図9-3は、リフローの過程を示す模式図である。図10は、リフロー時における温度の時間に対する変化の一例を示す模式図である。図8に示すPbフリーはんだ106は、Snを主成分とする第1金属粒子106AとNi-Fe合金を主成分とする第2金属粒子106Bとを組み合わせ、これらとフラックスPEとを混

50

ぜ合わせたものである。図9-1に示すように、第1金属粒子106Aと第2金属粒子106Bとを有するPbフリーはんだ106を、電子部品2の端子電極2Tと回路基板3の端子電極3Tとの間に設けた上で加熱する。すると、図9-2に示すように、加熱の進行とともにPbフリーはんだ106が溶融して溶融金属106Lとなった後、硬化することにより、図9-3に示すように電子部品2の端子電極2Tと回路基板3の端子電極3Tとが接合される。

【0058】

リフロー時の温度変化は、例えば、図10に示すように、時間が t_1 、 t_2 、 t_3 、 t_4 、 t_5 と変化するにしたがって、温度（リフロー炉内の温度）は、1から2、3、4、5、4と変化する。温度4は、Pbフリーはんだが溶融を開始する温度であり、温度5はリフロー時の最高温度である。時間 t_4 において温度が4になると、Pbフリーはんだ106は溶融して、図9-2に示す溶融金属106Lとなる。溶融金属106Lは、電子部品2の端子電極2Tへ広がっていきこうとする。このとき、Pbフリーはんだ106中の第2金属粒子106Bは、溶融したSnと表面が接する。第2金属粒子106Bは、Ni-Fe合金を主成分とするため、溶融したSnと接すると、NiがSnに拡散して合金を作る。NiがSnと合金を作り始めると、溶融金属106Lの粘度が上昇する。NiのSnへの拡散速度は速いため、溶融金属106Lが端子電極2Tへ広がる前に、溶融金属106Lの粘度上昇が始まってしまう。

【0059】

その結果、溶融金属106Lの端子電極2Tへのぬれ広がりが少なくなる（ぬれ性の低下）。そして、溶融金属106Lが硬化すると、図9-3に示すように、電子部品2の端子電極2Tに対して、接合金属110によるフィレットFの形成が不十分となる。また、溶融金属106Lに内在したガスHは溶融金属106Lの外へ抜けにくくなるので、図9-3に示すように、溶融金属106Lが硬化して得られた接合金属110にポイドHaが形成されてしまう。さらに、溶融金属106Lのぬれ性が低下することにより、電子部品2のセルフアライメント機能が低下してしまう。

【0060】

図11-1～図11-3は、本実施形態に係るPbフリーはんだを用いた場合におけるリフローの過程を示す模式図である。図11-1に示すように、Snを主成分とする第1金属粒子6AとNi-Fe合金を主成分とするコア粒子の表面に被覆層を有する第2金属粒子6Bとを有するPbフリーはんだ6を、電子部品2の端子電極2Tと回路基板3の端子電極3Tとの間に設けた上で加熱する。すると、図11-2に示すように、加熱の進行とともにPbフリーはんだ6が溶融して溶融金属6Lとなった後、硬化することにより、図11-3に示すように電子部品2の端子電極2Tと回路基板3の端子電極3Tとが接合される。

【0061】

図11-2に示す溶融金属6Lは、電子部品2の端子電極2Tへ広がっていきこうとする。このとき、Pbフリーはんだ6中の第2金属粒子6Bは、Snと合金を作る金属を主成分とした被覆層6BSが、溶融したSnと接する。このため、第2金属粒子6Bは、NiのSnへの拡散が抑制されるので、溶融金属6Lの粘度上昇が抑制されて、溶融金属6Lは端子電極2Tへ広がっていく。このように、Pbフリーはんだ6は、第2金属粒子6Bが有する被覆層6BSによって、溶融したときにおけるぬれ性の低下が抑制される。その結果、溶融金属6Lが硬化すると、図11-3に示すように、電子部品2の端子電極2Tに対して、接合金属10によるフィレットFが形成される。また、溶融金属6Lに内在したガスHは、溶融金属6Lの粘度上昇が抑制される結果、溶融金属6Lの外へ抜けるので、図11-3に示すように、溶融金属6Lが硬化して得られた接合金属10には、ポイドがほとんど形成されない。さらに、溶融金属6Lのぬれ性の低下が抑制されるので、電子部品2のセルフアライメント機能が維持される。

【0062】

これらの作用により、Pbフリーはんだ6を用いて電子部品2を回路基板3に実装した

場合には、電子部品 2 の端子電極 2 T と回路基板 3 の端子電極 3 T とが接合金属 1 0 によって確実に接合されるので、信頼性が向上する。また、リフローの過程において、電子部品 2 のセルフアライメント機能が発揮されるので、回路基板 3 に実装された電子部品 2 の位置精度も向上する。

【 0 0 6 3 】

このように、P b フリーはんだ 6 は、コア粒子 6 B C の表面を被覆層 6 B S で覆うので、N i - F e 合金の添加割合が大きくなっても、熔融時におけるぬれ性の低下が抑制される。このため、接合金属 1 0 の接合強度及び耐熱性を向上させるために、N i - F e 合金の添加割合を 3 0 質量%程度に増加させても、P b フリーはんだ 6 は十分なぬれ性が確保される。したがって、本実施形態では、P b フリーはんだ 6 において、N i - F e 合金の添加割合を 5 質量%以上 3 0 質量%以下とし、P b フリーはんだ 6 の十分なぬれ性を確保した上で、接合強度及び耐熱性を向上させる。

10

【 0 0 6 4 】

この P b フリーはんだ 6 を用いて回路基板 3 に電子部品 2 を実装する場合は、上述したように適切なセルフアライメント効果が得られる。このため、電子部品 2 の位置決めができる。また、接合金属 1 0 も、接合強度及び耐熱性も向上する。このため、P b フリーはんだ 6 を用いて製造された電子回路モジュール部品 1 を再度リフローした場合でも、接合金属 1 0 の熔融は抑制される。その結果、電子回路モジュール部品 1 内におけるはんだフラッシュやはんだの移動が発生するおそれを低減できる。そして、P b フリーはんだ 6 を用いた電子回路モジュール部品 1 は、電子部品 2 の端子電極 2 T と回路基板 3 の端子電極 3 T との接合不良等が発生するおそれを低減できるので、歩留及び信頼性が向上する。このように、P b フリーはんだ 6 は、電子回路モジュール部品 1 に搭載される電子部品 2 の実装に好適である。

20

【 0 0 6 5 】

また、P b フリーはんだ 6 は、一旦熔融して硬化した後は融点が上昇するため、耐熱性が要求される部分の接合等にも有効である。この場合、P b フリーはんだ 6 が最初に熔融するときの温度は、S n 系 (S n を基材とするはんだであり、例えば、S n - 3 . 5 % A g はんだ等) のはんだと同等 (2 2 0 程度) なので、接合時における作業性は、S n 系のはんだを用いた場合と同等である。

【 0 0 6 6 】

第 2 金属粒子 6 B のコア粒子 6 B C に含まれる酸素量をパラメータとして、P b フリーはんだ 6 を熔融させた。その結果、コア粒子 6 B C に含まれる酸素の割合が 1 . 5 質量%を超えると、コア粒子 6 B C の表面および / または被覆層 6 B S の表面に酸化膜が形成され、P b フリーはんだ 6 の熔融時に、P b フリーはんだ 6 から第 2 金属粒子 6 B が分離してしまった。このため、コア粒子 6 B C に含まれる酸素は、1 . 5 質量%以下とすることが好ましい。分離を防ぐためには、酸素量はより少ないことが好ましく、この範囲とすることによって、接合金属 1 0 に N i - F e の第 1 金属相 1 1 を存在させて、接合強度及び耐熱性を向上させることができる。

30

【 0 0 6 7 】

第 2 金属粒子 6 B に占める F e の割合は、8 質量%以上あれば熔融後硬化した P b フリーはんだ 6 の融点の上昇が認められる。前記割合が 5 質量%以上であれば、熔融後硬化した P b フリーはんだ 6 の融点は、最初の熔融温度よりも高くなる。一方、1 6 質量%を超えると、コストアップや、偏析、流動性の劣化といった恐れが出てくる一方で、添加量増分ほどには熔融温度上昇の効果は見込めない。したがって、第 2 金属粒子 6 B に占める F e の割合は、5 質量%以上 1 6 質量%以下が好ましく、8 質量%以上 1 6 質量%以下がより好ましい。

40

【 0 0 6 8 】

第 2 金属粒子 6 B のコア粒子 6 B C の粉末は、例えば、水アトマイズ法、ガスアトマイズ法等の金属粉末製造方法によって作製される。その後、めっきやスパッタリング等によりコア粒子 6 B C の表面に被覆層 6 B S を形成する。第 2 金属粒子 6 B の表面が酸化した

50

状態で第1金属粒子6Aと組み合わせられ、Pbフリーはんだ6とされた場合、Pbフリーはんだ6が溶融した状態においては、酸化膜の影響により第2金属粒子6Bの粉末が、硬化したPbフリーはんだ6の表面に集まってしまう。その結果、第1金属粒子6AからのSn相と第2金属粒子6Bの被覆層6BSからのSnと合金を作る金属との反応が促進されず、Sn相にNi-Fe合金を分散させた組織の接合金属10が得られないおそれが高くなる。

【0069】

したがって、第2金属粒子6Bの製造過程において第2金属粒子6Bが酸化した場合、例えば、水素雰囲気中でこれを還元してから、第1金属粒子6Aと組み合わせる。このようにすることで、Pbフリーはんだ6は、最初の溶融中において、第1金属粒子6Aから10のSn相と第2金属粒子6Bの被覆層6BSからのSnと合金を作る金属との反応が促進される。その結果、Sn相にNi-Fe合金を分散させた組織の接合金属10が得られるので、接合金属10の接合強度及び耐熱性が向上する。

【0070】

コア粒子6BCを作製した後、例えば真空蒸着法、電気めっき法、無電解めっき法、バレルスパッタ法などによって、コア粒子6BCの表面に被覆層6BSを形成する。被覆層6BSを多層とする場合には、これらの方法を組み合わせて行ってもよい。例えば、電気めっき法は以下のようにして行われる。

【0071】

(Cu被覆層の形成) 所定の平均粒子径を有するNi-Feコア粒子に、めっきに先立ち脱塩処理を行う。次いで有機添加剤等を含む硫酸銅めっき浴槽中で、不溶性アノード電極を用い、Ni-Feコア粒子をカソードとして、電気めっきによりCu被覆層の形成をおこなう。Ni-Feコア粒子を、絶縁体の攪拌用ボールとともに絶縁体のケースに収容する。ケースは、めっき浴に対して不溶性であり、めっき液が置換できる構造(例えばかご)である。ケースを振動させることによって収容したNi-Feコア粒子を攪拌し、めっき液のエアバブリングを行いながら、Ni-Feコア粒子へまんべんなく被覆層が形成されるようにして電気めっきを行う。

【0072】

(Sn被覆層の形成) CuとSnとの2層の被覆層を形成させるには、Cu被覆が形成されたNi-Fe粒子に対して錫めっきを行えばよい。上述した電気めっき法において、硫酸銅めっき浴槽に変えて錫めっき浴槽を用いることにより、Snの被覆層が形成される。

【0073】

(評価例)

本実施形態に係るPbフリーはんだ6及び比較例に係るPbフリーはんだについて、溶融したPbフリーはんだのぬれ性、溶融後硬化して得られた接合金属の接合強度及び耐熱性を評価した。

【0074】

図12は、Pbフリーはんだのぬれ性を評価する際の説明図である。溶融したPbフリーはんだのぬれ性は、電子部品2の端子電極2Tと回路基板3の端子電極3TとをPbフリーはんだで接合した際におけるフィレットFの高さ(ぬれ上がり高さ)hfで評価した。なお、本評価で使用した電子部品2は、寸法が2012Mである。溶融したPbフリーはんだのぬれ性が高い場合、前記Pbフリーはんだは電子部品2の端子電極2Tに広がりやすくなる。このため、フィレットFのぬれ上がり高さhfが大きい程、Pbフリーはんだのぬれ性は高いと判断できる。

【0075】

ぬれ上がり高さhfは、回路基板3の端子電極3Tの表面から電子部品2の端子電極2TとフィレットFとの境界(ぬれ上がり端部)までの距離である。回路基板3の端子電極3Tからぬれ上がり端部までの距離を測定することが難しい場合、回路基板3の表面3PからフィレットFのぬれ上がり端部までの距離を測定して端子電極3Tの厚みttを減算

10

20

30

40

50

してぬれ上がり高さ h_f を求めてもよい。ぬれ性は、ぬれ上がり高さ h_f が電子部品 2 の端子電極 2 T の高さ h_c の 70% 以上を、50% 以上 70% 未満を、30% 以上 50% 未満を、30% 未満を x とした。

【0076】

図 13 は、Pb フリーはんだが溶融して硬化して得られた接合金属の接合強度を評価する際の説明図である。接合金属の強度は、シェア（せん断）試験により評価した。シェア（せん断）試験では、溶融後硬化した Pb フリーはんだに対してせん断応力を負荷した。シェア試験は、図 13 に示すように、基板 70 の電極 71 に Pb フリーはんだと電子部品 2（寸法は 0.603 M）とを乗せて溶融させ、電極 71 の表面で電子部品 2 と接合している試験片（硬化した Pb フリーはんだ）72 を対象とした。試験片 72 を有する基板 70 は、試験装置のテーブル 73 に取り付けられる。この状態で、テーブル 73 がシェアツール 74 に向かって移動する。このとき、テーブル 73 は、電子部品 2 の長手方向と直交する方向に移動するので、シェアツール 74 は、電子部品 2 の長手方向と直交する方向から電子部品 2 に衝突する。そして、試験片 72 がシェアツール 74 で破壊されるときに破断の様子を観察し、これによって接合強度を評価した。シェア試験には、ハイスピードボンダテスター（Dage 社、Dage-4000 HS）を用いた。試験速度 V は 0.1 mm/sec とした。接合強度は、強度試験の破壊箇所を判断した。図 13 において、硬化した試験片 72 内で破壊せずに基板 70 又は電子部品 2 で破壊した場合には試験片 72 の強度は十分が高いとして、電極 71 と基板 70 との界面で破壊した場合には試験片 72 の強度は高いとして、電子部品 2 の端子電極 2 T との界面近傍で破壊した場合には、接合部のはんだ組織で破壊した場合には試験片 72 の強度が十分高くないとして x とした。

【0077】

耐熱性は、最初に溶融した Pb フリーはんだが硬化して得られた接合金属を加熱することにより評価した。耐熱性は、接合金属をリフロー時の温度（240 ~ 260）で加熱した際の吸熱量に基づいて評価した。吸熱量は、熱流束示差走査熱量計（（株）島津製作所 DSC-50）を用いて測定した。吸熱量の絶対値が 0 J/g であれば接合金属は溶融しない。吸熱量があると、接合金属は溶融することになるが、吸熱量の絶対値が 2.5 J/g から 3.5 J/g の範囲であれば、接合金属が溶融したとしても、再度のリフロー時において、電子回路部品モジュールの絶縁樹脂にクラックが発生したり、はんだフラッシュその他の欠陥が発生したりすることはない。このため、耐熱性は、吸熱量の絶対値が 2.5 J/g よりも小さい場合には接合金属が溶融しない（）、吸熱量の絶対値が 2.5 J/g 以上 3.5 J/g 以下である場合には接合金属の溶融が少ない（）、吸熱量の絶対値が 3.5 J/g よりも大きい場合には接合金属が溶融した（ x ）と判定した。

【0078】

まず、図 7 に示す接合金属 10 の第 1 金属相 11 の代表寸法 R_a 及び第 2 金属相 12 の代表寸法 R_b についての評価を説明する。評価結果を表 1、表 2 に示す。ぬれ性が以下である場合、又はぬれ性と接合強度との少なくとも一方が x である場合、総合評価は x とした。ぬれ性及び接合強度がである場合、総合評価はとした。ぬれ性が、又は接合強度が以上である場合、総合評価はとした。総合評価は以上を許容とした。

【0079】

表 1 は、接合金属 10 の組織における第 1 金属相 11 の代表寸法 R_a 、第 2 金属相 12 の代表寸法 R_b 、代表寸法比率（ R_a / R_b ）及び第 3 金属相 13 の比率（体積%）を変化させた場合の結果である。表 1 の結果は、図 3 に示す第 1 金属粒子 6 A と第 2 金属粒子 6 B とを含む Pb フリーはんだ 6 において、第 1 金属粒子 6 A 及び第 2 金属粒子 6 B の成分、比率及び第 2 金属粒子 6 B の被覆層 6 B S の材料及び寸法を変更することにより得た。表 2 は、表 1 における Pb フリーはんだ 6 の第 1 金属粒子 6 A の組成及び平均粒子径（ D_{50} ）を示し、表 3 は、表 1 における Pb フリーはんだ 6 の第 2 金属粒子 6 B の組成及び平均粒子径（ D_{50} ）を示している。表 4 は、表 1 における Pb フリーはんだ 6 の被覆層 6 B S を示している。表 2 の符号、表 3 の符号、表 4 の番号は、それぞれ表 1 における第 1 金属粒子の符号、第 2 金属粒子の符号、被覆処理の番号に対応する。本実施形態では

、総合評価が を基準とし、 以上を可とした。

【 0 0 8 0 】

【表 1】

表1

Pbフリーはんだ				組織				評価項目			
試料No.	第1金属粒子 (はんだ材料)	第2金属粒子 (質量%)	被覆層	第1金属相 代表寸法Ra (μm)	第2金属相 代表寸法Rb (μm)	代表寸法比率 Ra/Rb	第3金属相 (Vol%)	耐熱性	ぬれ性	接合強度	総合評価
1	A	a:10	1	15	0.2	75.0	60	○	○	○	○
2	A	c:10	2	25	5	5.0	52	○	○	○	○
3	A	a:10	3	15	1	15.0	55	◎	◎	◎	◎
4	B	a:10	4	16	3	5.3	55	◎	◎	◎	◎
5	C	c:15	5	25	10	2.5	50	○	△	△	△
6	B	b:8	6	3	0.5	6.0	70	○	△	○	○
7	C	c:12	1	25	2	12.5	53	◎	◎	◎	◎
8	A	d:8	7	10	1.5	6.7	65	◎	◎	◎	◎
9	B	a:12	8	21	1	21.0	55	◎	◎	◎	◎
10	C	c:18	4	40	3	13.3	45	◎	△	△	△
11	C	b:10	8	5	5	1.0	68	○	○	○	○
12	C	c:18	1	25	0.3	83.3	40	○	△	△	△
13	B	a:5	5	25	1	25.0	70	△	◎	○	△
14	B	a:10	無し	12	無し	-	63	△	x	△	x
15	C	e:3	無し	無し	1	無し	-	x	○	○	x
16	C	f:10	無し	無し	無し	無し	80	x	△	△	x

10

【 0 0 8 1 】

【表 2】

表2

第1金属粒子 (はんだ材料)		
符号	組成	平均粒子径 (μm)
A	Sn-3Ag-0.5Cu	15~30
B	Sn-3.5Ag	
C	Sn-0.75Cu	
D	Sn-58Bi	

20

【 0 0 8 2 】

【表 3】

表3

第2金属粒子		
符号	組成	平均粒子径 (μm)
a	Ni-10Fe	10~20
b	Ni-10Fe	3~5
c	Ni-10Fe	30~50
d	Ni-20Fe	10~20
e	Cu	10~20
f	Ni+Fe	10~20

30

【 0 0 8 3 】

【表 4】

表4

番号	被覆層の種類				被覆層の厚み(μm)			
	第1層	第2層	第3層	第4層	第1層	第2層	第3層	第4層
1	Cu	Sn	-	-	0.2	0.3	-	-
2	Cu	-	-	-	1	-	-	-
3	Cu	Sn	-	-	0.5	2	-	-
4	Cu	Sn	-	-	1	5	-	-
5	Cu	Sn	-	-	3	1	-	-
6	Cu	Pd	Sn	-	0.1	0.1	0.3	-
7	Cu	Sn	-	-	0.5	0.05	-	-
8	Cu(粒付着)				0.1(粒子サイズ)が $1\mu\text{m}$ 程度の厚みで付着している			

40

【 0 0 8 4 】

50

表1の結果から、 $R_b > R_a$ であり、かつ1 代表寸法比率 (R_a / R_b) > 75 である場合(試料No. 1~4、6~9、11)に、接合金属10の耐熱性及び接合強度及び溶融したPbフリーはんだ6のぬれ性に優れることが分かった。なお、表1には記載していないが、第2金属相12の代表寸法 R_b が $2\mu m$ で第1金属相11の代表寸法 R_a が $1\mu m \sim 2\mu m$ である場合、ぬれ性は Δ であるが接合強度は \times であり、総合評価は \times であった。

【0085】

第2金属相12の代表寸法が $0.2\mu m$ 以上 $5\mu m$ 以下であれば(試料No. 1~4、6~9、11)、接合金属10の耐熱性及び接合強度及び溶融したPbフリーはんだ6のぬれ性に優れることが分かった。また、第1金属相11の代表寸法が $3\mu m$ 以上 $25\mu m$ 以下であれば、(試料No. 1~4、6~9、11)、接合金属10の耐熱性及び接合強度及び溶融したPbフリーはんだ6のぬれ性に優れることが分かった。試料No. 5は、第1金属相11の代表寸法が上記範囲であるが、接合金属10に占める第3金属相13の割合が低いため、総合評価が低下したと考えられる。

【0086】

Pbフリーはんだ6の第2金属粒子6Bに被覆層6BSがない場合(試料No. 14、15、16)、接合金属10には第1金属相11と第2金属相12との少なくとも一方が存在しない。この場合、耐熱性、ぬれ性、接合強度の少なくとも一つが低下し、総合評価は \times であった。これらの試料で接合強度及び耐熱性が低下するのは、接合金属10の組織に第1金属相11及び第1金属相11の周りを囲む第1金属相11よりも代表寸法の小さい第2金属相12が現れないからであると考えられる。

【0087】

Pbフリーはんだ6は、第2金属粒子6Bが被覆層6BSを有している場合、被覆層6BSを有していない場合と比較して、接合金属10の耐熱性、ぬれ性、接合強度は高くなる(試料No. 1~13)。表1に示す評価結果の範囲では、被覆層6BSは少なくとも1層存在すればよい。また、被覆層6Sの最外層は、SnであってもCuであってもよい(例えば、試料No. 3、4、7、8、9)。表1に示す評価結果の範囲では、被覆層5BSの総厚みは、 $0.5\mu m$ 以上 $6\mu m$ 以下であれば、耐熱性、ぬれ性、接合強度は高くなることが分かった。

【0088】

次に、図6に示す接合金属10に占める第3金属相13の割合が与える影響を説明する。表1の結果から、第3金属相13は、接合金属10の全体積に対して、52体積%以上70体積%未満である場合(試料No. 1~4、6~9、11)に、接合金属10の接合強度及び耐熱性及びPbフリーはんだ6のぬれ性に優れることが分かった。試料No. 14は、第3金属相13が上述した範囲であるが、第2金属相12が存在しないため、耐熱性、接合強度、ぬれ性に劣ったと考えられる。また、試料No. 13は、1 代表寸法比率 (R_a / R_b) > 75 であるが、Pbフリーはんだ6の第2金属粒子6Bの割合が低いため、接合金属10中における第1金属相11の割合が低下したことが、総合評価が低くなった原因であると考えられる。次に、図3に示すPbフリーはんだ6の評価について説明する。

【0089】

図3に示すPbフリーはんだ6のコア粒子6BCの組成及び寸法、被覆層6BSの材料及び寸法を変化させて、溶融したPbフリーはんだ6のぬれ性及び得られた接合金属10の耐熱性を評価した。評価結果を表5に示す。また、コア粒子6BCの組成及び寸法の詳細を表6に示す。表6中のコア粒子A、C、Dは、表5中のコア粒子A、C、Dに対応する。コア粒子6BCの径(粒子径)は平均粒子径(D_{50})であり、被覆層6BSを設ける前に計測した。コア粒子6BCの平均粒子径(D_{50})は、レーザー回折式粒度分布測定装置((株)島津製作所製 S A L D - 2 2 0 0)を用いて測定した。耐熱性が Δ かつぬれ性が Δ の場合、総合評価は Δ とした。耐熱性が Δ かつぬれ性が Δ の場合、総合評価は Δ とした。耐熱性が Δ 以下かつぬれ性が Δ 以上の場合、総合評価は Δ とした。耐熱性が

10

20

30

40

50

以下かつぬれ性が 以下の場合、総合評価は×とした。総合評価は 以上を許容とした。
なお、試料No. 50は、第2金属粒子が被覆層を有さないものである。

【0090】

【表5】

表5

試料No.	コア粒子	被覆層の種類				被覆層の厚み(μm)				評価項目			
		第1層	第2層	第3層	第4層	第1層	第2層	第3層	第4層	耐熱性	ぬれ性	接合強度	総合評価
17	A	Cu	—	—	—	0.5	—	—	—	○	○	○	○
18	A	Cu	Sn	—	—	0.2	0.3	—	—	○	◎	◎	◎
19	A	Cu	Sn	—	—	0.3	0.2	—	—	○	◎	◎	◎
20	A	Cu	Pd	Sn	—	0.1	0.1	0.3	—	○	◎	◎	◎
21	A	Cu	Pd	Sn	Au	0.5	0.5	0.5	0.5	○	◎	◎	◎
22	A	Ag	—	—	—	0.5	—	—	—	○	△	○	○
23	A	Ag	Sn	—	—	0.2	0.3	—	—	○	◎	◎	◎
24	A	Ag	Pd	Sn	—	0.1	0.1	0.3	—	○	◎	◎	◎
25	A	Pd	—	—	—	0.5	—	—	—	○	○	○	○
26	A	Pd	Sn	—	—	0.2	0.3	—	—	○	◎	◎	◎
27	A	Pd	Ag	Sn	—	0.1	0.1	0.3	—	○	◎	◎	◎
28	A	Au	—	—	—	0.5	—	—	—	○	△	○	○
29	A	Cu	—	—	—	0.05	—	—	—	○	○	△	○
30	A	Cu	—	—	—	1	—	—	—	○	○	○	○
31	A	Cu	—	—	—	2	—	—	—	○	◎	◎	◎
32	A	Cu	—	—	—	3	—	—	—	△	△	○	△
33	A	Cu	—	—	—	0.2	—	—	—	○	○	△	◎
34	A	Sn	—	—	—	0.5	—	—	—	○	○	○	○
35	A	Sn	—	—	—	2	—	—	—	○	△	○	△
36	A	Mo	—	—	—	0.5	—	—	—	○	△	△	△
37	A	Cu	Sn	—	—	0.5	0.05	—	—	○	○	○	○
38	D	Cu	Sn	—	—	0.2	0.3	—	—	○	◎	○	○
39	A	Cu	Sn	—	—	0.5	2	—	—	○	◎	◎	◎
40	A	Cu	Sn	—	—	0.5	3	—	—	○	◎	◎	◎
41	A	Cu	Sn	—	—	0.5	5	—	—	△	○	○	△
42	A	Cu	Sn	—	—	0.01	0.1	—	—	○	△	△	△
43	C	Cu	Pd	Sn	—	0.1	0.1	0.5	—	○	◎	○	○
44	F	Cu	—	—	—	0.5	—	—	—	○	○	○	○
45	G	Cu	—	—	—	0.5	—	—	—	○	○	○	○
46	E	Cu	—	—	—	0.5	—	—	—	△	○	○	△
47	H	Cu	—	—	—	0.5	—	—	—	○	○	○	△
48	I	Cu	—	—	—	0.5	—	—	—	△	○	△	△
49	B	Cu	—	—	—	0.1	—	—	—	○	△	×	×
50	A	—	—	—	—	—	—	—	—	△	×	×	×

10

20

【0091】

【表6】

表6

コア粒子	粒子径(μm)	Niに対するFeの割合(質量%)	全体に対するNi-Fe合金の割合(質量%)
A	10~20	10	15
B	3	10	15
C	20	10	15
D	10~20	10	30
E	10~20	10	5
F	10~20	10	10
G	30	10	15
H	50	10	15
I	10~20	10	35

30

40

【0092】

試料No. 29、30、31等の総合評価から、コア粒子6BCの表面と接する被覆層6BS、すなわち、第1層の厚みは、0.05μm以上2μm以下であることが好ましい。コア粒子6BCの表面に設けられる被覆層の厚みを前記範囲とすることで、Pbフリーはんだ6が溶融したときのぬれ性を確保しつつ、耐熱性を向上させることができる。試料No. 18~21、37~40の総合評価から、第2金属粒子6Bが複数の被覆層を有する場合、最内の被覆層以外、すなわち、第2層よりも外側の被覆層の総厚みは0.05μm以上5μm以下であることが好ましい。このようにすれば、Pbフリーはんだ6が溶融

50

したときのぬれ性を確保しつつ耐熱性を向上させることができる。

【0093】

試料No. 17～21、37～40、43の総合評価から、第2金属粒子6Bが複数の被覆層を有する場合、最内の被覆層(第1層)は、Cuを主成分とすることが好ましい。このようにすることで、ぬれ性及び耐熱性が向上する。また、試料No. 18～20、23、24～27、37～40の総合評価から、第2金属粒子6Bが複数の被覆層を有する場合、最外の被覆層(第2層)は、Snを主成分とすることが好ましい。このようにすると、Pbフリーはんだ6が溶融したときには、第1金属粒子6AからのSnと第2金属粒子6Bとのなじみが向上するので、接合金属10のSn相にNi-Fe合金が分散しやすくなる。また、試料No. 18、19、23、26と、試料No. 34、35とを比較すると、Snを主成分とする被覆層がコア粒子6BCの表面と接しない方(試料No. 18、19、23、26)が総合評価は高い。このことから、Snを主成分とする被覆層は、コア粒子6BCの表面と接しない方が好ましい。このようにすれば、Sn相にNi-Fe合金が分散した組織を有する接合金属10を得ることができるので、Pbフリーはんだ6のぬれ性を確保しつつ、接合金属10の耐熱性を向上させることができる。

10

【0094】

試料No. 45、18～21等の結果から、コア粒子6BCの平均粒子径は、10μm以上30μm以下であることが好ましい。このような範囲のコア粒子6BCを用いれば、接合金属10の接合強度及び耐熱性を向上させることができる。また、試料No. 44、38、18～21等の結果から、Pbフリーはんだ6の全質量に対して、Ni-Fe合金の割合は10質量%以上30質量%以下が好ましい。このような範囲であれば、接合金属10の接合強度及び耐熱性を向上させ、Pbフリーはんだ6のぬれ性も確保できる。

20

【産業上の利用可能性】

【0095】

以上のように、本発明に係るPbフリーはんだは、Pbフリーはんだが初めて溶融してから硬化した後に得られる接合金属の接合強度及び耐熱性を向上させることに有用である。

【符号の説明】

【0096】

- 1 電子回路モジュール部品
- 2 電子部品
- 2T、3T 端子電極
- 3 回路基板
- 3P 表面
- 4 絶縁樹脂
- 5 シールド層
- 6BC コア粒子
- 6、106 Pbフリーはんだ
- 6A、106A 第1金属粒子
- 6B、106B 第2金属粒子
- 6BS、6BSa、6BSb 被覆層
- 6L、106L 溶融金属
- 7 モジュール端子電極
- 8 装置基板
- 9 装置基板端子電極
- 10 接合金属
- 11 第1金属相
- 12 第2金属層
- 13 第3金属相
- 14 Ag-Sn相

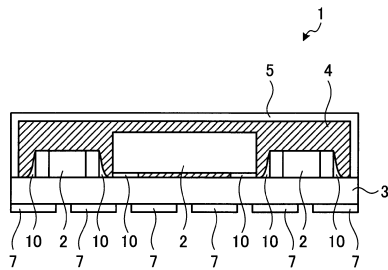
30

40

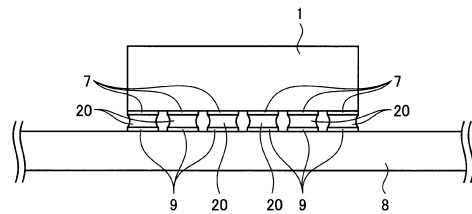
50

- 1 5 Fe相
- 7 0 基板
- 7 1 電極
- 7 2 試験片
- 7 3 テーブル
- 7 4 シェアツール

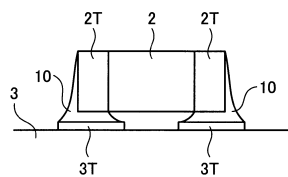
【図1-1】



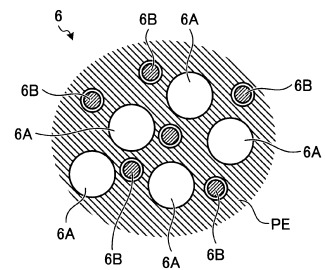
【図2】



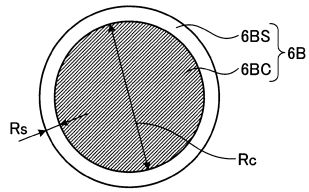
【図1-2】



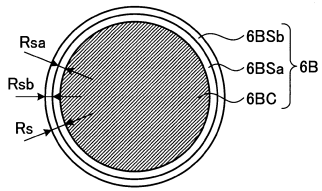
【図3】



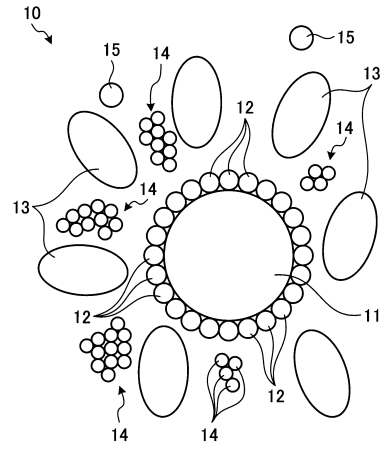
【 図 4 】



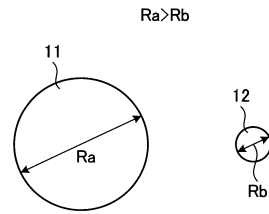
【 図 5 】



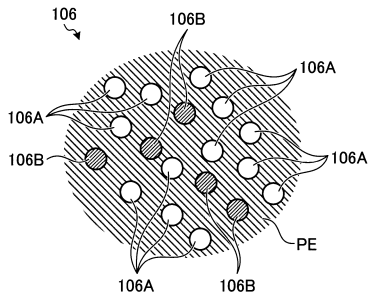
【 図 6 】



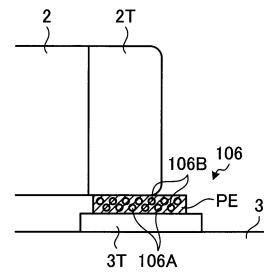
【 図 7 】



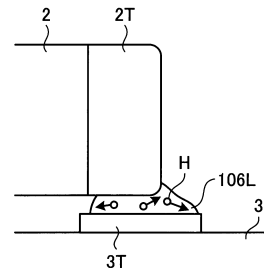
【 図 8 】



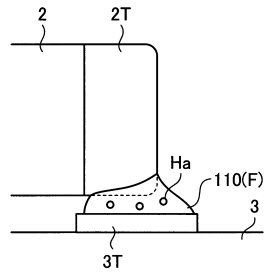
【 図 9 - 1 】



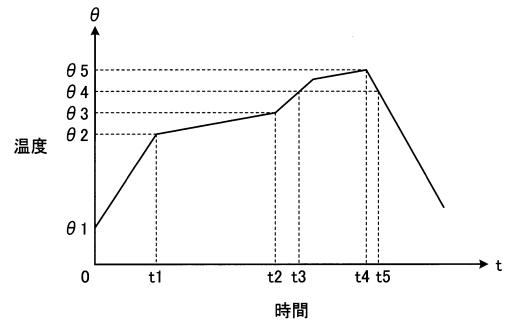
【 図 9 - 2 】



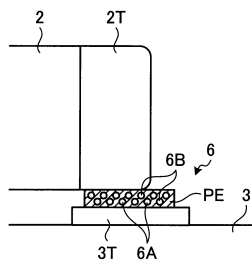
【図9-3】



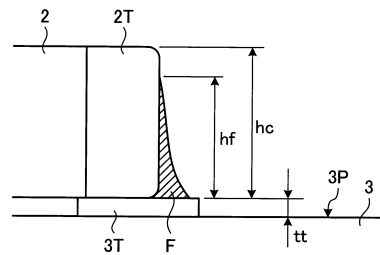
【図10】



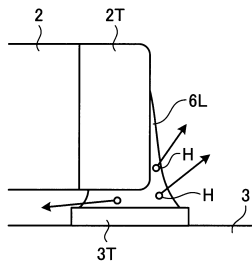
【図11-1】



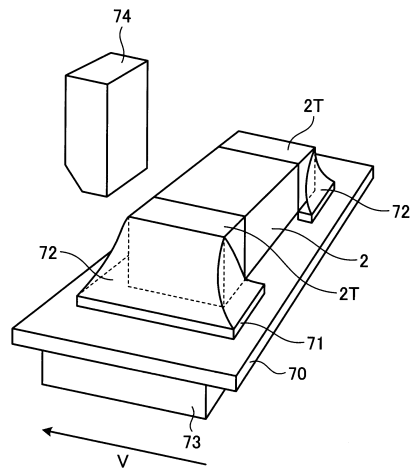
【図12】



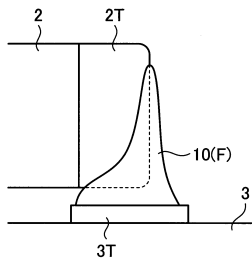
【図11-2】



【図13】



【図11-3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 2 2 C 13/00

(72)発明者 阿部 寿之
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内
(72)発明者 川畑 賢一
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内
(72)発明者 北村 智子
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内

審査官 田口 裕健

(56)参考文献 特開2002-120086(JP,A)
特開2004-349487(JP,A)
国際公開第2003/021664(WO,A1)
特開2003-260587(JP,A)
特開2004-095907(JP,A)
特開2006-263774(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
B 2 3 K 3 5 / 1 4、3 5 / 2 6
C 2 2 C 1 3 / 0 0、1 9 / 0 3