

(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
2019年3月21日(21.03.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/053866 A1

(51) 国際特許分類:
B23K 35/26 (2006.01) C22C 13/02 (2006.01)
C22C 13/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/033364

(22) 国際出願日: 2017年9月14日(14.09.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: 株式会社タムラ製作所 (TAMURA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1788511 東京都練馬区東大泉1丁目19番43号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 新井 正也 (ARAI Masaya); 〒3580032 埼玉県入間市狭山ヶ原16番地2 株式会社タムラ製作所 入間事業所内 Saitama (JP). 中野 健 (NAKANO Takeshi); 〒3580032 埼玉県入間市狭山ヶ原16番地2 株式会社タムラ製作所 入間事業所内 Saitama (JP). 堀 敦史 (HORI Atsushi); 〒3580032 埼玉県入間市狭山ヶ原16

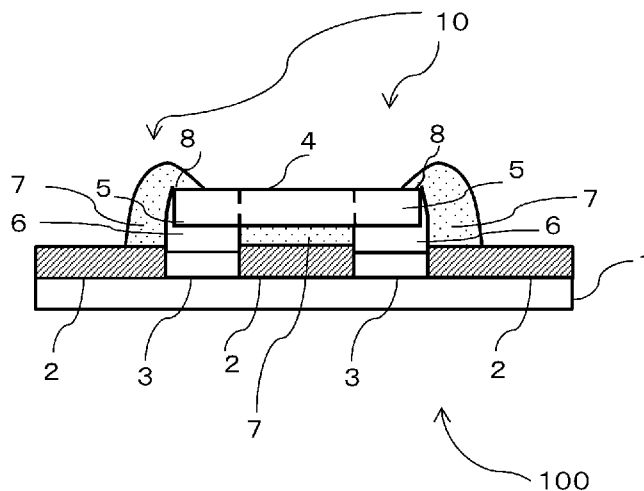
番地2 株式会社タムラ製作所 入間事業所内 Saitama (JP). 勝山 司 (KATSUYAMA Tsukasa); 〒3580032 埼玉県入間市狭山ヶ原16番地2 株式会社タムラ製作所 入間事業所内 Saitama (JP). 宗川 裕里加 (MUNEKAWA Yurika); 〒3580032 埼玉県入間市狭山ヶ原16番地2 株式会社タムラ製作所 入間事業所内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 太田 洋子 (OTA Yoko); 〒1020092 東京都千代田区隼町2-1-2 藤和半蔵門コープ502号 双京知的財産事務所 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

(54) Title: LEAD-FREE SOLDER ALLOY, ELECTRONIC CIRCUIT BOARD, AND ELECTRONIC CONTROL DEVICE

(54) 発明の名称: 鉛フリーはんだ合金、電子回路基板及び電子制御装置



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a lead-free solder alloy with which progression of cracking in solder joints can be suppressed even in a rugged environment with severe differences between hot and cold and with a vibration load and, even when soldering is performed using electronic components that do not have Ni/Pd/Au plating, progression of cracking in the vicinity of solder joints with electronic components can be suppressed; an electronic circuit board having solder joints formed using the lead-free solder alloy; and an electronic control device. To achieve this purpose, this led-free solder alloy is characterized by including 1 – 4% by weight Ag, 1% by weight or less Cu, 3 – 5% by weight Sb, and 0.01 – 0.25% by weight Ni, with the remaining portion being Sn.



WO 2019/053866 A1

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 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約 : 寒暖の差が激しく、振動が負荷されるような過酷な環境下においてもはんだ接合部の亀裂進展を抑制でき、且つNi/Pd/Auめっき等がなされていない電子部品を用いてもはんだ接合をした場合においても電子部品とはんだ接合部の界面付近における亀裂進展を抑制することのできる鉛フリーはんだ合金、並びに当該鉛フリーはんだ合金を用いて形成されるはんだ接合部を有する電子回路基板及び電子制御装置の提供をその目的とする。当該目的を達成すべく本発明の鉛フリーはんだ合金は、Agを1重量%以上4重量%以下と、Cuを1重量%以下と、Sbを3重量%以上5重量%以下と、Niを0.01重量%以上0.25重量%以下含み、残部がSnからなることを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：

鉛フリーはんだ合金、電子回路基板及び電子制御装置

技術分野

[0001] 本発明は、鉛フリーはんだ合金、並びに当該鉛フリーはんだ合金を用いて形成されるはんだ接合部を有する電子回路基板及び電子制御装置に関する。

背景技術

[0002] プリント配線板やシリコンウエハといった基板上に形成される電子回路に電子部品を接合する方法として、はんだ合金を用いたはんだ接合方法がある。以前はこのはんだ合金には鉛が使用されていた。しかし環境負荷の観点からR o H S 指令等によって鉛の使用が制限されたため、近年では鉛を含有しない、所謂鉛フリーはんだ合金によるはんだ接合方法が一般的になりつつある。

この鉛フリーはんだ合金としては、例えばSn-Cu系、Sn-Ag-Cu系、Sn-Bi系、Sn-Zn系はんだ合金等がよく知られている。その中でもテレビ、携帯電話等に使用される民生用電子機器や自動車に搭載される車載用電子機器には、Sn-3Ag-0.5Cuはんだ合金が多く使用されている。

鉛フリーはんだ合金は、鉛含有はんだ合金と比較してはんだ付性が多少劣る。しかしフラックスやはんだ付装置の改良によってこのはんだ付性の問題はカバーされている。そのため、例えば車載用電子回路基板であっても、自動車の車室内のように寒暖差はあるものの比較的穏やかな環境下に置かれるものにおいては、Sn-3Ag-0.5Cuはんだ合金を用いて形成したはんだ接合部でも大きな問題は生じていない。

[0003] しかし近年では、例えば電子制御装置に用いられる電子回路基板のように、エンジンコンパートメントへの配置、エンジンへの直載、モーターとの機電一体化されたものへの配置の検討及び実用化がなされている。これらは寒

暖差が特に激しく（例えば -30°C から 110°C 、 -40°C から 125°C 、 -40°C から 150°C といった寒暖差）、加えて振動負荷を受けるような過酷な環境下にある。このような寒暖差の非常に激しい環境下では、実装された電子部品と基板との線膨張係数の差によるはんだ接合部の熱変位とこれに伴う応力が発生し易い。

そしてこの寒暖差による塑性変形の繰り返しは、はんだ接合部に亀裂を引き起こし易い。更に、時間の経過と共にはんだ接合部に繰り返し与えられる応力は、発生した亀裂の先端付近に集中するため、当該亀裂ははんだ接合部の深部まで横断的に進展し易くなる。このように著しく進展した亀裂は、電子部品と基板上に形成された電子回路との電氣的接続の切断を引き起こしてしまう。特に激しい寒暖差に加え電子回路基板に振動が負荷される環境下にある場合は、上記亀裂及びその進展は更に発生し易い。

そのため、上述の過酷な環境下に置かれる車載用電子回路基板及び電子制御装置が増える中で、十分な亀裂進展抑制効果を発揮し得るSn-Ag-Cu系はんだ合金への要望は、今後ますます大きくなることが予想される。

[0004] また、車載用電子回路基板に搭載されるQFP (Quad Flat Package)、SOP (Small Outline Package) といった電子部品のリード部分には、従来、Ni/Pd/AuめっきやNi/Auめっきのされた部品が多用されていた。しかし近年の電子部品の低コスト化や基板のダウンサイジング化に伴い、リード部分をSnめっきに替えた電子部品や、Snめっきされた下面電極をもつ電子部品の検討及び実用化がなされている。

はんだ接合時において、Snめっきされた電子部品は、Snめっき及びはんだ接合部に含まれるSnとリード部分や前記下面電極に含まれるCuとの相互拡散を発生させ易い。この相互拡散により、はんだ接合部と前記リード部分や前記下面電極との界面付近の領域（以下、本明細書においては「界面付近」という。）にて、金属間化合物である Cu_3Sn 層が凸凹状に大きく成長する。前記 Cu_3Sn 層は元々硬くて脆い性質を有する上に、凸凹状に大き

く成長したCu₃Sn層は更に脆くなる。そのため、特に上述の過酷な環境下においては、前記界面付近ははんだ接合部と比較して亀裂が発生し易い。また発生した亀裂はこれを起点として一気に進展するため、電氣的短絡が生じ易い。

従って、今後は上述の過酷な環境下でNi/Pd/AuめっきやNi/Auめっきがなされていない電子部品を用いた場合であっても前記界面付近における亀裂進展抑制効果を発揮し得る鉛フリーはんだ合金への要望も大きくなることが予想される。

[0005] これまでもSn-Ag-Cu系はんだ合金にAgやBiといった元素を添加することによりはんだ接合部の強度とこれに伴う熱疲労特性を向上させ、これによりはんだ接合部の亀裂進展を抑制する方法はいくつか開示されている（特許文献1から特許文献7参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：日本特開平5-228685号公報
特許文献2：日本特開平9-326554号公報
特許文献3：日本特開2000-190090号公報
特許文献4：日本特開2000-349433号公報
特許文献5：日本特開2008-28413号公報
特許文献6：国際公開パンフレットWO2009/011341号
特許文献7：特開2012-81521号公報
- [0007] はんだ合金にBiを添加した場合、Biははんだ合金の原子配列の格子に入り込みSnと置換することで原子配列の格子を歪ませる。これによりSnマトリックスが強化され、合金強度が向上するため、Biの添加によるはんだ亀裂進展抑制の一定の向上は見込まれる。
- [0008] しかしBiの添加により高強度化した鉛フリーはんだ合金は延伸性が悪化し、脆性が強まるというデメリットがある。出願人がBiを添加した従来の鉛フリーはんだ合金を用いて基板とチップ抵抗部品とをはんだ接合し、これを

寒暖差の激しい環境下に置いたところ、チップ抵抗部品側にあるフィレット部分において、チップ抵抗部品の長手方向に対して約 45° の方向から亀裂が直線状に入り電氣的短絡が発生した。従って、特に寒暖の差の激しい環境下に置かれる車載用基板においては従来のようなBi等の添加による高強度化のみでは亀裂進展抑制効果は十分ではなく、高強度化に加え新たな亀裂進展抑制方法の出現が望まれる。

[0009] またNi/Pd/AuめっきやNi/Auめっきがなされていない電子部品を用いてはんだ接合をした場合、前記界面付近にて金属間化合物であるCu₃Sn層が凸凹状に大きく成長するため、この界面付近における亀裂進展の抑制は難しい。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は上記課題、具体的には以下の課題を解決できる鉛フリーはんだ合金、並びに当該鉛フリーはんだ合金を用いて形成されるはんだ接合部を有する電子回路基板及び電子制御装置の提供を目的とする。

- ・寒暖の差が激しく、振動が負荷されるような過酷な環境下においてもはんだ接合部の亀裂進展を抑制できる。

- ・Ni/Pd/AuめっきやNi/Auめっきがなされていない電子部品を用いてはんだ接合をした場合にも、前記界面付近での亀裂進展を抑制することができる。

課題を解決するための手段

[0011] (1) 本発明の鉛フリーはんだ合金は、Agを1重量%以上4重量%以下と、Cuを1重量%以下と、Sbを3重量%以上5重量%以下と、Niを0.01重量%以上0.25重量%以下含み、残部がSnからなることをその特徴とする。

[0012] (2) 上記(1)に記載の構成にあって、本発明の鉛フリーはんだ合金は更にCoを0.001重量%以上0.25重量%以下含むことをその特徴とする。

[0013] (3) 上記(1)または(2)の構成にあって、Sbの含有量は3.5重量%以上5重量%以下であることをその特徴とする。

[0014] (4) また本発明の他の構成として、本発明の鉛フリーはんだ合金は、Agを1重量%以上4重量%以下と、Cuを1重量%以下と、Sbを3重量%以上5重量%以下と、Niを0.01重量%以上0.25重量%以下と、Coを0.001重量%以上0.25重量%以下含み残部がSnからなり、AgとCuとSbとNiとCoのそれぞれの含有量(重量%)が下記式(A)から(D)の全てを満たすことをその特徴とする。

$$1.6 \leq \text{Ag含有量} + (\text{Cu含有量} / 0.5) \leq 5.4 \quad \dots (A)$$

$$0.73 \leq (\text{Ag含有量} / 4) + (\text{Sb含有量} / 5) \leq 2.10 \quad \dots (B)$$

$$1.1 \leq \text{Sb含有量} / \text{Cu含有量} \leq 11.9 \quad \dots (C)$$

$$0 < (\text{Ni含有量} / 0.25) + (\text{Co含有量} / 0.25) \leq 1.19 \quad \dots (D)$$

[0015] (5) 上記(1)から(4)のいずれか1に記載の構成にあって、本発明の鉛フリーはんだ合金は、更にInを6重量%以下含むことをその特徴とする。

[0016] (6) 上記(1)から(5)のいずれか1に記載の構成にあって、本発明の鉛フリーはんだ合金は、更にP、Ga及びGeの少なくとも1種を合計で0.001重量%以上0.05重量%以下含むことをその特徴とする。

[0017] (7) 上記(1)から(6)のいずれか1に記載の構成にあって、本発明の鉛フリーはんだ合金は、更にFe、Mn、Cr及びMoの少なくとも1種を合計で0.001重量%以上0.05重量%以下含むことをその特徴とする。

[0018] (8) 本発明の電子回路基板は、上記(1)から(7)のいずれか1に記載の鉛フリーはんだ合金を用いて形成されるはんだ接合部を有することをその特徴とする。

[0019] (9) 本発明の電子制御装置は、上記(8)に記載の電子回路基板を有する

ことをその特徴とする。

発明の効果

[0020] 本発明の鉛フリーはんだ合金、並びに当該鉛フリーはんだ合金を用いて形成されるはんだ接合部を有する電子回路基板及び電子制御装置は、以下の効果を有する。

・寒暖の差が激しく、振動が負荷されるような過酷な環境下においてもはんだ接合部の亀裂進展を抑制できる。

・Ni/Pd/AuめっきやNi/Auめっきがなされていない電子部品を用いてはんだ接合をした場合でも、前記界面付近の亀裂進展を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]本発明の一実施形態について、電子回路基板の一部を表した部分断面図。

[図2]本発明の比較例に係る試験基板において、チップ部品のフィレット部にボイドが発生した断面を表す電子顕微鏡写真。

[図3]本発明の実施例及び比較例に係る試験基板において、チップ部品の電極下の領域及びフィレットが形成されている領域を表す、X線透過装置を用いてチップ部品側から撮影した写真。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明の鉛フリーはんだ合金、並びに電子回路基板及び電子制御装置の一実施形態を詳述する。なお、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0023] (1) 鉛フリーはんだ合金

本実施形態の鉛フリーはんだ合金には、1重量%以上4重量%以下のAgを含有させることができる。Agを添加することにより、鉛フリーはんだ合金のSn粒界中にAg₃Sn化合物を析出させ、機械的強度を付与することができる。

但し、Agの含有量が1重量%未満の場合、Ag₃Sn化合物の析出が少な

く、鉛フリーはんだ合金の機械的強度及び耐熱衝撃性が低下するので好ましくない。またAgの含有量が4重量%を超えると、鉛フリーはんだ合金の延伸性が阻害され、これを用いて形成されるはんだ接合部が電子部品の電極剥離現象を引き起こす虞があるので好ましくない。

またAgの含有量を2重量%以上3.8重量%以下とすると、鉛フリーはんだ合金の強度と延伸性のバランスをより良好にできる。更に好ましいAgの含有量は2.5重量%以上3.8重量%以下である。

[0024] 本実施形態の鉛フリーはんだ合金には、1重量%以下のCuを含有させることができる。この範囲でCuを添加することで、電子回路のCuランドに対するCu喰われ防止効果を発揮することができる。またこの場合、Sn粒界中にCu₆Sn₅化合物が析出するため、鉛フリーはんだ合金の耐熱衝撃性を向上させることができる。

なお、Cuの含有量を0.5重量%から1重量%とすると良好なCu喰われ防止効果を発揮することができる。特にCuの含有量が0.7重量%以下の場合、Cuランドに対するCu喰われ防止効果を発揮することができる。またこの場合、溶融時の鉛フリーはんだ合金の粘度を良好な状態に保つことができ、リフロー時におけるボイドの発生を抑制し、形成するはんだ接合部の耐熱衝撃性を向上することができる。更にはこの場合、溶融した鉛フリーはんだ合金のSn結晶粒界に微細なCu₆Sn₅が分散するため、Snの結晶方位の変化が抑制され、はんだ接合形状（フィレット形状）の変形が抑制される。

なおCuの含有量が1重量%を超えると、はんだ接合部と電子部品及び電子回路基板との界面近傍にCu₆Sn₅化合物が析出し易くなり、接合信頼性やはんだ接合部の延伸性を阻害する虞があるため好ましくない。

[0025] 本実施形態の鉛フリーはんだ合金には、3重量%以上5重量%以下のSbを含有させることができる。この範囲でSbを添加することで、Sn-Ag-Cu系はんだ合金の延伸性を阻害することなくはんだ接合部の亀裂進展抑制効果を向上させることができる。Sbの含有量を3重量%以上5重量%以

下、更に好ましくは3.5重量%以上5重量%以下とすると、亀裂進展抑制効果を更に向上させることができる。

[0026] ここで、寒暖の差が激しい過酷な環境下に長時間曝されるという外部応力に耐えるには、鉛フリーはんだ合金の靱性（応力-歪曲線で囲まれた面積の大きさ）を高め、延伸性を良好にし、且つSnマトリックスに固溶する元素を添加して固溶強化をすることが有効であると考えられる。そして、十分な靱性及び延伸性を確保しつつ、鉛フリーはんだ合金の固溶強化を行うためにはSbが最適な元素となる。

即ち、実質的に母材（本明細書においては鉛フリーはんだ合金の主要な構成要素を指す。以下同じ。）をSnとする鉛フリーはんだ合金に上記範囲でSbを添加することで、Snの結晶格子の一部がSbに置換され、その結晶格子に歪みが発生する。そのため、このような鉛フリーはんだ合金を用いて形成されるはんだ接合部は、Sn結晶格子の一部のSb置換により前記結晶中の転移に必要なエネルギーが増大してその金属組織が強化される。更にこの場合、Sn粒界に微細なSnSb、 $\epsilon\text{-Ag}_3(\text{Sn}, \text{Sb})$ 化合物が析出することにより、Sn粒界のすべり変形を防止することではんだ接合部に発生する亀裂の進展を抑制し得る。

[0027] また、Sn-3Ag-0.5Cuはんだ合金に比べ、上記範囲でSbを添加した鉛フリーはんだ合金を用いて形成したはんだ接合部の組織は、寒暖の差が激しい過酷な環境下に長時間曝した後もSn結晶が微細な状態を確保しており、亀裂が進展しにくい構造であることを確認した。これはSn粒界に析出しているSnSb、 $\epsilon\text{-Ag}_3(\text{Sn}, \text{Sb})$ 化合物が寒暖の差が激しい過酷な環境下に長時間曝した後においてもはんだ接合部内に微細に分散しているため、Sn結晶の粗大化が抑制されているものと考えられる。即ち、上記範囲内でSbを添加した鉛フリーはんだ合金を用いたはんだ接合部は、高温状態ではSnマトリックス中へのSbの固溶が、低温状態ではSnSb、 $\epsilon\text{-Ag}_3(\text{Sn}, \text{Sb})$ 化合物の析出が起こるため、寒暖の差が激しい過酷な環境下に長時間曝された場合にも、高温下では固溶強化、低温下では析出

強化の工程が繰り返されることにより、優れた耐冷熱衝撃性を確保し得ると考えられる。

[0028] さらに、上記範囲でSbを添加した鉛フリーはんだ合金は、 $\text{Sn}-3\text{Ag}-0.5\text{Cu}$ はんだ合金に対して延伸性を低下させずにその強度を向上させることができる。そのためこの場合、外部応力に対する十分な靱性を確保でき、残留応力も緩和することができる。

ここで、延伸性の低いはんだ合金を用いて形成されたはんだ接合部を寒暖の差の激しい環境下に置いた場合、繰り返し発生する応力は当該はんだ接合部の電子部品側に蓄積し易くなる。そのためこの場合、深部亀裂は電子部品の電極近傍のはんだ接合部にて発生することが多い。この結果、この亀裂近傍の電子部品の電極に応力が集中してしまい、はんだ接合部が電子部品側の電極を剥離してしまう現象が生じ得る。しかし本実施形態のはんだ合金は上記範囲でSbを添加したことにより、Biといったはんだ合金の延伸性に影響を及ぼす元素を含有させてもそれ自体の延伸性が阻害され難く、よって上述のような過酷な環境下に長時間曝された場合であっても電子部品の電極剥離現象をも抑制することができる。

[0029] なおSbの含有量が3質量%未満の場合、Sn結晶格子の一部においてはSb置換により結晶中の転移に必要なエネルギーが増大しその金属組織を固溶強化することができるものの、 SnSb 、 $\epsilon\text{-Ag}_3(\text{Sn}, \text{Sb})$ 等の微細な化合物はSn粒界に十分に析出し得ない。そのためこのようなはんだ合金を用いて形成したはんだ接合部を寒暖差の激しい過酷な環境下に長時間曝すとSn結晶が肥大化して亀裂が進展しやすい構造体に変化してしまうため、はんだ接合部に十分な耐熱疲労特性を確保することは難しい。

[0030] またSbの含有量が5重量%を超えると、鉛フリーはんだ合金の溶融温度が上昇してしまい、高温下でSbが再固溶しなくなる。そのため、このような鉛フリーはんだ合金を用いて形成したはんだ接合部を寒暖の差が激しい過酷な環境下に長時間曝した場合、 SnSb 、 $\epsilon\text{-Ag}_3(\text{Sn}, \text{Sb})$ 化合物による析出強化のみが行われる。そのためこの場合、時間の経過と共にこれ

らの金属間化合物が粗大化し、Sn粒界のすべり変形の抑制効果が失効してしまう。またこの場合、鉛フリーはんだ合金の溶融温度の上昇により電子部品の耐熱温度も問題となるため、好ましくない。

[0031] 本実施形態における鉛フリーはんだ合金は、その構成により、Sbの含有量を3重量%以上5重量%以下としても、鉛フリーはんだ合金の溶融温度の過度な上昇を抑制し、また形成されるはんだ接合体に良好な強度を付与する。そのため、本実施形態の鉛フリーはんだ合金においては、Biをその必須元素とせずとも、形成されるはんだ接合部の亀裂進展抑制効果を十分に発揮することが可能となる。

[0032] 本実施形態の鉛フリーはんだ合金には、0.01重量%以上0.25重量%以下のNiを含有させることができる。本実施形態の鉛フリーはんだ合金の構成であれば、この範囲でNiを添加することにより、溶融した鉛フリーはんだ合金中に微細な(Cu, Ni)₆Sn₅が形成されて母材中に分散するため、はんだ接合部における亀裂の進展を抑制し、更にその耐熱疲労特性を向上させることができる。

また、本実施形態の鉛フリーはんだ合金は、Ni/Pd/AuめっきやNi/Auめっきがなされていない電子部品をはんだ接合する場合であっても、はんだ接合時にNiが前記界面付近に移動して微細な(Cu, Ni)₆Sn₅を形成するため、その界面付近におけるCu₃Sn層の成長を抑制することができ、前記界面付近の亀裂進展抑制効果を向上させることができる。

[0033] 但し、Niの含有量が0.01重量%未満であると、前記金属間化合物の改質効果が不十分となるため、前記界面付近の亀裂抑制効果は十分には得られ難い。またNiの含有量が0.25重量%を超えると、従来のSn-3Ag-0.5Cu合金に比べて過冷却が発生し難くなり、はんだ合金が凝固するタイミングが早くなってしまう。この場合、形成されるはんだ接合部のフィレットでは、はんだ合金の溶融中に外に抜け出ようとしたガスがその中に残ったまま凝固してしまい、フィレット中にガスによる穴(ボイド)が発生してしまうケースが確認される。このフィレット中のボイドは、特に-40

℃から140℃、-40℃から150℃といった寒暖差の激しい環境下においてははんだ接合部の耐熱疲労特性を低下させてしまう。

なお、上述の通りNiはフィレット中にボイドを発生し易いものであるが、本実施形態の鉛フリーはんだ合金の構成においては、Niと他の元素との含有量のバランスから、Niを0.25重量%以下含有させても上記ボイドの発生を抑制することができる。

[0034] またNiの含有量を0.01重量%以上0.15重量%以下とすると良好な前記界面付近の亀裂進展抑制効果及び耐熱疲労特性を向上しつつ、ボイド発生の抑制を向上させることができる。

[0035] 本実施形態の鉛フリーはんだ合金には、Niに加え0.001重量%以上0.25重量%以下のCoを含有させることができる。本実施形態の鉛フリーはんだ合金の構成であれば、この範囲でCoを添加することにより、Ni添加による上記効果を高めると共に溶融した鉛フリーはんだ合金中に微細な(Cu, Co)₃Sn₅が形成されて母材中に分散する。そのためこの場合、はんだ接合部のクリープ変形の抑制及び亀裂の進展を抑制しつつ、特に寒暖差の激しい環境下においてもはんだ接合部の耐熱疲労特性を向上させることができる。

また、本実施形態の鉛フリーはんだ合金は、Ni/Pd/AuめっきやNi/Auめっきがなされていない電子部品をはんだ接合する場合であっても、Ni添加による上記効果を高めると共に、Coがはんだ接合時に前記界面付近に移動して微細な(Cu, Co)₃Sn₅を形成する。そのためこの場合、前記界面付近におけるCu₃Sn層の成長を抑制することができ、前記界面付近の亀裂進展抑制効果を向上させることができる。

[0036] 但し、Coの含有量が0.001重量%未満であると、Coの添加による前記金属間化合物の改質効果が不十分となるため、前記界面付近の亀裂抑制効果が得られ難く、またCoの含有量が0.25重量%を超えると、従来のSn-3Ag-0.5Cu合金に比べて過冷却が発生し難くなり、はんだ合金が凝固するタイミングが早くなってしまう。この場合、形成されるはんだ

接合部のフィレットでは、はんだ合金の溶融中に外に抜け出ようとしたガスがその中に残ったまま凝固してしまい、フィレット中にガスによるボイドが発生してしまうケースが確認される。このフィレット中のボイドは、特に寒暖差の激しい環境下においてははんだ接合部の耐熱疲労特性を低下させてしまう。

なお、上述の通りCoはフィレット中にボイドを発生し易いものであるが、本実施形態の鉛フリーはんだ合金の構成においては、Coと他の元素との含有量のバランスから、Coを0.25重量%以下含有させても上記ボイドの発生を抑制することができる。

[0037] またCoの含有量を0.001重量%以上0.15重量%以下とすると良好な亀裂進展抑制効果及び耐熱疲労特性を向上しつつ、ボイド発生を抑制を向上させることができる。

[0038] ここで本実施形態の鉛フリーはんだ合金にNiとCoとを併用する場合、AgとCuとSbとNiとCoのそれぞれの含有量（重量%）は下記式（A）から（D）の全てを満たすことが好ましい。

$$1.6 \leq \text{Ag含有量} + (\text{Cu含有量} / 0.5) \leq 5.4 \quad \dots (A)$$

$$0.73 \leq (\text{Ag含有量} / 4) + (\text{Sb含有量} / 5) \leq 2.10 \quad \dots (B)$$

$$1.1 \leq \text{Sb含有量} / \text{Cu含有量} \leq 11.9 \quad \dots (C)$$

$$0 < (\text{Ni含有量} / 0.25) + (\text{Co含有量} / 0.25) \leq 1.19 \quad \dots (D)$$

AgとCuとSbとNiとCoの含有量を上記範囲内とすることで、Biを必須元素とせずとも、以下の効果のいずれもをバランスよく発揮させることができ、はんだ接合部の信頼性を一層向上させることができる。

- ・ はんだ接合部の延伸性阻害及び脆性増大の抑制
- ・ はんだ接合部の強度及び熱疲労特性の向上
- ・ フィレット中に発生するボイドの抑制
- ・ 寒暖の差が激しい過酷な環境下におけるはんだ接合部の亀裂進展抑制

・Ni/Pd/AuめっきやNi/Auめっきがなされていない電子部品のはんだ接合時における前記界面付近の亀裂進展抑制

[0039] また本実施形態の鉛フリーはんだ合金には、6重量%以下のInを含有させることができる。この範囲内でInを添加することにより、Sbの添加により上昇した鉛フリーはんだ合金の溶融温度を低下させると共に亀裂進展抑制効果を向上させることができる。即ち、InもSbと同様にSnマトリックス中へ固溶するため、鉛フリーはんだ合金を更に強化することができるだけでなく、AgSnIn、及びInSb化合物を形成しこれをSn粒界に析出させることでSn粒界のすべり変形を抑制する効果を奏する。

本発明のはんだ合金に添加するInの含有量が6重量%を超えると、鉛フリーはんだ合金の延伸性を阻害すると共に、寒暖の差が激しい過酷な環境下に長時間曝されている間に γ -InSn₄が形成され、鉛フリーはんだ合金が自己変形してしまうため好ましくない。

なお、Inのより好ましい含有量は、4重量%以下であり、1重量%から2重量%が特に好ましい。

[0040] また本実施形態の鉛フリーはんだ合金には、P、Ga及びGeの少なくとも1種を0.001重量%以上0.05重量%以下含有させることができる。この範囲内でP、Ga及びGeの少なくとも1種を添加することにより、鉛フリーはんだ合金の酸化を防止することができる。但し、これらの含有量が0.05重量%を超えると鉛フリーはんだ合金の溶融温度が上昇し、またははんだ接合部にボイドが発生し易くなるため好ましくない。

[0041] 更に本実施形態の鉛フリーはんだ合金には、Fe、Mn、Cr及びMoの少なくとも1種を0.001重量%以上0.05重量%以下含有させることができる。この範囲内でFe、Mn、Cr及びMoの少なくとも1種を添加することにより、鉛フリーはんだ合金の亀裂進展抑制効果を向上させることができる。但し、これらの含有量が0.05重量%を超えると鉛フリーはんだ合金の溶融温度が上昇し、またははんだ接合部にボイドが発生し易くなるため好ましくない。

[0042] なお、本実施形態の鉛フリーはんだ合金には、その効果を阻害しない範囲において、他の成分（元素）、例えばCd、Tl、Se、Au、Ti、Si、Al、Mg、Zn、Bi等を含有させることができる。また本実施形態の鉛フリーはんだ合金には、当然ながら不可避不純物も含まれるものである。

[0043] また本実施形態の鉛フリーはんだ合金は、その残部はSnからなることが好ましい。なお好ましいSnの含有量は、83.4重量%以上95.99重量%未満である。

[0044] 本実施形態のはんだ接合部の形成は、例えばフロー方法、はんだボールによる実装、ソルダペースト組成物を用いたリフロー方法等、はんだ接合部を形成できるものであればどのような方法を用いても良い。なおその中でも特にソルダペースト組成物を用いたリフロー方法が好ましく用いられる。

[0045] (2) ソルダペースト組成物

このようなソルダペースト組成物としては、例えば粉末状にした前記鉛フリーはんだ合金とフラックスとを混練しペースト状にすることにより作製される。

[0046] このようなフラックスとしては、例えば樹脂と、チキソ剤と、活性剤と、溶剤とを含むフラックスが用いられる。

[0047] 前記樹脂としては、例えばトール油ロジン、ガムロジン、ウッドロジン等のロジン、水添ロジン、重合ロジン、不均一化ロジン、アクリル酸変性ロジン、マレイン酸変性ロジン等のロジン誘導体を含むロジン系樹脂；アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸の各種エステル、メタクリル酸の各種エステル、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸のエステル、無水マレイン酸のエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、塩化ビニル、酢酸ビニル等の少なくとも1種のモノマーを重合してなるアクリル樹脂；エポキシ樹脂；フェノール樹脂等が挙げられる。これらは単独でまたは複数を組合せて用いることができる。

これらの中でもロジン系樹脂、その中でも特に酸変性されたロジンに水素

添加をした水添酸変性ロジンが好ましく用いられる。また水添酸変性ロジンとアクリル樹脂の併用も好ましい。

[0048] 前記樹脂の酸価は10mg KOH/g以上250mg KOH/g以下であることが好ましい。また前記樹脂の配合量はフラックス全量に対して10重量%以上90重量%以下であることが好ましい。

[0049] 前記チキソ剤としては、例えば水素添加ヒマシ油、脂肪酸アמיד類、オキシ脂肪酸類が挙げられる。これらは単独でまたは複数を組合せて使用することができる。前記チキソ剤の配合量は、フラックス全量に対して3重量%以上15重量%以下であることが好ましい。

[0050] 前記活性剤としては、例えば有機アミンのハロゲン化水素塩等のアミン塩（無機酸塩や有機酸塩）、有機酸、有機酸塩、有機アミン塩を配合することができる。更に具体的には、ジフェニルグアニジン臭化水素酸塩、シクロヘキシルアミン臭化水素酸塩、ジエチルアミン塩、酸塩、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸等が挙げられる。これらは単独でまたは複数を組合せて使用することができる。前記活性剤の配合量は、フラックス全量に対して5重量%以上15重量%以下であることが好ましい。

[0051] 前記溶剤としては、例えばイソプロピルアルコール、エタノール、アセトン、トルエン、キシレン、酢酸エチル、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、グリコールエーテル等を使用することができる。これらは単独でまたは複数を組合せて使用することができる。前記溶剤の配合量は、フラックス全量に対して20重量%以上40重量%以下であることが好ましい。

[0052] 前記フラックスには、鉛フリーはんだ合金の酸化を抑える目的で酸化防止剤を配合することができる。この酸化防止剤としては、例えばヒンダードフェノール系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤、ビスフェノール系酸化防止剤、ポリマー型酸化防止剤等が挙げられる。その中でも特にヒンダードフェノール系酸化防止剤が好ましく用いられる。これらは単独でまたは複数を組合せて使用することができる。前記酸化防止剤の配合量は特に限定されないが、一般的にはフラックス全量に対して0.5重量%以上5重量%程度以

下であることが好ましい。

[0053] 前記フラックスには、その他の樹脂、並びにハロゲン、つや消し剤、消泡剤及び無機フィラー等の添加剤を加えてもよい。

前記添加剤の配合量は、フラックス全量に対して10重量%以下であることが好ましい。またこれらの更に好ましい配合量はフラックス全量に対して5重量%以下である。

[0054] 前記鉛フリーはんだ合金の合金粉末とフラックスとの配合比率は、合金粉末：フラックスの比率で65：35から95：5であることが好ましい。より好ましい配合比率は85：15から93：7であり、特に好ましい配合比率は87：13から92：8である。

[0055] (3) 電子回路基板

本実施形態の電子回路基板の構成を図1を用いて説明する。本実施形態の電子回路基板100は、基板1と、絶縁層2と、電極部3と、電子部品4と、はんだ接合体10とを有する。はんだ接合体10は、はんだ接合部6とフラックス残渣7とを有し、電子部品4は、外部電極5と、端部8を有する。

基板1としては、プリント配線板、シリコンウエハ、セラミックパッケージ基板等、電子部品の搭載、実装に用いられるものであればこれらに限らず基板1として使用することができる。

電極部3は、はんだ接合部6を介して電子部品4の外部電極5と電氣的に接合している。

またはんだ接合部6は、本実施形態に係るはんだ合金を用いて形成されている。

[0056] このような構成を有する本実施形態の電子回路基板100は、はんだ接合部6が亀裂進展抑制効果を発揮する合金組成であるため、はんだ接合部6に亀裂が生じた場合であってもその亀裂の進展を抑制し得る。特に電子部品4にNi/Pd/AuめっきやNi/Auめっきがなされていない場合であっても、はんだ接合部6と電子部品4との界面付近における亀裂進展抑制効果をも発揮することができる。またこれにより電子部品4の電極剥離現象をも

抑制することができる。

[0057] このような電子回路基板100は、例えば以下のように作製される。

まず、所定のパターンとなるように形成された絶縁層2及び電極部3を備えた基板1上に、前記ソルダペースト組成物を上記パターンに従い印刷する。

次いで印刷後の基板1上に電子部品4を実装し、これを230℃から260℃の温度でリフローを行う。このリフローにより基板1上にはんだ接合部6及びフラックス残渣7を有するはんだ接合体10が形成されると共に、基板1と電子部品4とが電氣的接合された電子回路基板100が作製される。

[0058] またこのような電子回路基板100を組み込むことにより、本実施形態の電子制御装置が作製される。

実施例

[0059] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を詳述する。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0060] フラックスの作製

以下の各成分を混練し、実施例及び比較例に係るフラックスを得た。

水添酸変性ロジン（製品名：KE-604、荒川化学工業（株）製） 51重量%

硬化ひまし油 6重量%

ドデカン二酸 10重量%（製品名：SL-12、岡村製油（株）製）

マロン酸 1重量%

ジフェニルグアニジン臭化水素酸塩 2重量%

ヒンダードフェノール系酸化防止剤（製品名：イルガノックス245、BASFジャパン（株）製） 1重量%

ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル 29重量%

[0061] ソルダペースト組成物の作製

前記フラックス11.0重量%と、表1から表2に記載の各鉛フリーはんだ合金の粉末（粉末粒径20μmから38μm）89.0重量%とを混合し

、実施例1から実施例24及び比較例1から19に係る各ソルダペースト組成物を作製した。

[0062] [表1]

	Sn	Ag	Cu	In	Sb	Ni	Co	その他
実施例1	残部	3.0	0.5	—	3.0	0.03	—	—
実施例2	残部	3.0	0.5	—	3.5	0.03	—	—
実施例3	残部	3.0	0.5	—	4.0	0.03	—	—
実施例4	残部	3.0	0.5	—	5.0	0.03	—	—
実施例5	残部	1.0	0.5	—	3.0	0.03	—	—
実施例6	残部	1.0	0.5	—	5.0	0.03	—	—
実施例7	残部	4.0	0.5	—	3.0	0.03	—	—
実施例8	残部	4.0	0.5	—	5.0	0.03	—	—
実施例9	残部	3.0	1.0	—	3.0	0.03	—	—
実施例10	残部	3.0	1.0	—	5.0	0.03	—	—
実施例11	残部	3.0	0.7	—	4.0	0.01	—	—
実施例12	残部	3.0	0.7	—	4.0	0.25	—	—
実施例13	残部	3.0	0.7	—	4.0	0.03	0.001	—
実施例14	残部	3.0	0.7	—	4.0	0.03	0.008	—
実施例15	残部	3.0	0.7	—	4.0	0.03	0.25	—
実施例16	残部	3.0	0.5	3.0	4.0	0.03	0.008	—
実施例17	残部	3.0	0.5	6.0	4.0	0.03	0.008	—
実施例18	残部	3.0	0.5	—	4.0	0.03	0.008	0.05P
実施例19	残部	3.0	0.5	—	4.0	0.03	0.008	0.05Ge
実施例20	残部	3.0	0.5	—	4.0	0.03	0.008	0.05Ga
実施例21	残部	3.0	0.5	—	4.0	0.03	0.008	0.05Fe
実施例22	残部	3.0	0.5	—	4.0	0.03	0.008	0.05Mn
実施例23	残部	3.0	0.5	—	4.0	0.03	0.008	0.05Cr
実施例24	残部	3.0	0.5	—	4.0	0.03	0.008	0.05Mo

[0063]

[表2]

	Sn	Ag	Cu	In	Sb	Ni	Co	その他
比較例1	残部	3.0	0.5	—	0.5	0.03	—	—
比較例2	残部	3.0	0.5	—	6.0	0.03	—	—
比較例3	残部	0.5	0.5	—	3.0	0.03	—	—
比較例4	残部	0.5	0.5	—	5.0	0.03	—	—
比較例5	残部	4.5	0.5	—	3.0	0.03	—	—
比較例6	残部	4.5	0.5	—	5.0	0.03	—	—
比較例7	残部	3.0	1.5	—	3.0	0.03	—	—
比較例8	残部	3.0	1.5	—	5.0	0.03	—	—
比較例9	残部	3.0	0.5	—	4.0	—	—	—
比較例10	残部	3.0	0.5	—	4.0	0.3	—	—
比較例11	残部	3.0	0.5	—	4.0	0.03	0.3	—
比較例12	残部	3.0	0.5	6.5	4.0	0.03	0.008	—
比較例13	残部	3.0	0.5	—	4.0	0.03	0.008	0.1P
比較例14	残部	3.0	0.5	—	4.0	0.03	0.008	0.1Ge
比較例15	残部	3.0	0.5	—	4.0	0.03	0.008	0.1Ga
比較例16	残部	3.0	0.5	—	4.0	0.03	0.008	0.1Fe
比較例17	残部	3.0	0.5	—	4.0	0.03	0.008	0.1Mn
比較例18	残部	3.0	0.5	—	4.0	0.03	0.008	0.1Cr
比較例19	残部	3.0	0.5	—	4.0	0.03	0.008	0.1Mo

[0064] (1) はんだ亀裂試験 (−40℃から125℃)

・ 3. 2mm×1.6mmチップ部品 (チップA)

以下の用具を用意した。

・ 3. 2mm×1.6mmのサイズのチップ部品 (Ni/Snめっき)

・ 上記当該サイズのチップ部品を実装できるパターンを有するソルダレジスト及び前記チップ部品を接続する電極 (1.6mm×1.2mm) とを備えたガラスエポキシ基板

・ 上記パターンを有する厚さ150μmのメタルマスク

前記ガラスエポキシ基板上に前記メタルマスクを用いて各ソルダペースト組成物を印刷し、それぞれ前記チップ部品を搭載した。

その後、リフロー炉 (製品名: TNP-538EM、(株)タムラ製作所

製)を用いて前記各ガラスエポキシ基板を加熱してそれぞれに前記ガラスエポキシ基板と前記チップ部品とを電氣的に接合するはんだ接合部を形成し、前記チップ部品を実装した。この際のリフロー条件は、プリヒートを170℃から190℃で110秒間、ピーク温度を245℃とし、200℃以上の時間が65秒間、220℃以上の時間が45秒間、ピーク温度から200℃までの冷却速度を3℃から8℃/秒とし、酸素濃度は1500±500ppmに設定した。

次に、-40℃(30分間)から125℃(30分間)の条件に設定した冷熱衝撃試験装置(製品名:ES-76LMS、日立アプライアンス(株)製)を用い、冷熱衝撃サイクルを1,000、1,500、2,000、2,500、3,000サイクル繰り返す環境下に前記各ガラスエポキシ基板をそれぞれ曝した後これを取り出し、各試験基板を作製した。

次いで各試験基板の対象部分を切り出し、これをエポキシ樹脂(製品名:エポマウント(主剤及び硬化剤)、リファインテック(株)製)を用いて封止した。更に湿式研磨機(製品名:TegraPol-25、丸本ストルアス(株)、製)を用いて各試験基板に実装された前記チップ部品の中央断面が分かるような状態とし、形成されたはんだ接合部に発生した亀裂がはんだ接合部を完全に横断して破断に至っているか否かを走査電子顕微鏡(製品名:TM-1000、(株)日立ハイテクノロジーズ製)を用いて観察し、以下の基準にて評価した。その結果を表3及び表4に表す。なお、各冷熱衝撃サイクルにおける評価チップ数は10個とした。

◎:3,000サイクルまではんだ接合部を完全に横断する亀裂が発生しない

○:2,501から3,000サイクルの間ではんだ接合部を完全に横断する亀裂が発生

△:2,001から2,500サイクルの間ではんだ接合部を完全に横断する亀裂が発生

×:2,000サイクル以下ではんだ接合部を完全に横断する亀裂が発生

[0065] ・ 2. 0×1. 2 mmチップ部品 (チップB)

以下の用具を用いた以外は上記3. 2 mm×1. 6 mmチップ部品と同じ条件にて試験基板を作成し、且つ同じ方法にて評価した。その結果を表3及び表4に表す。

・ 2. 0×1. 2 mmのサイズのチップ部品 (Ni/Snめっき)

・ 上記サイズのチップ部品を実装できるパターンを有するソルダレジスト及び前記チップ部品を接続する電極 (1. 25 mm×1. 0 mm) とを備えたガラスエポキシ基板

[0066] (2) SnめっきSONにおけるはんだ亀裂試験

以下の用具を用意した。

・ 6 mm×5 mm×0. 8 t mmサイズの1. 3 mmピッチSON (Small Outline Non-leaded package) 部品 (端子数8ピン、製品名: STL60N3LLH5、STMicroelectronics社製)

・ 上記SON部品を実装できるパターンを有するソルダレジスト及び前記SON部品を接続する電極 (メーカー推奨設計に準拠) とを備えたガラスエポキシ基板

・ 上記パターンを有する厚さ150 μmのメタルマスク

前記ガラスエポキシ基板上に前記メタルマスクを用いて各ソルダペースト組成物を印刷し、それぞれに前記SON部品を搭載した。その後、冷熱衝撃サイクルを1, 000、2, 000、3, 000サイクル繰り返す環境下に各ガラスエポキシ基板を置く以外は上記はんだ亀裂試験(1)と同じ条件にて前記ガラスエポキシ基板に冷熱衝撃を与え、各試験基板を作製した。

次いで各試験基板の対象部分を切り出し、これをエポキシ樹脂 (製品名: エポマウント (主剤及び硬化剤)、リファインテック (株) 製) を用いて封止した。更に湿式研磨機 (製品名: TegraPol-25、丸本ストルアス (株) 製) を用いて各試験基板に実装された前記SON部品の中央断面が分かるような状態とし、はんだ接合部に発生した亀裂がはんだ接合部を完全

に横断して破断に至っているか否かについて走査電子顕微鏡（製品名：TM-1000、（株）日立ハイテクノロジーズ製）を用いて観察した。この観察に基づき、はんだ接合部については、はんだ母材（本明細書においてははんだ母材とは、はんだ接合部のうちSON部品の電極の界面及びその付近以外の部分を指す。以下同じ。なお表3及び表4においては単に「母材」と表記する。）に発生した亀裂と、はんだ接合部とSON部品の電極の界面（の金属間化合物）に発生した亀裂に分けて以下のように評価した。その結果を表3及び表4に表す。なお、各冷熱衝撃サイクルにおける評価SON数は20個とし、SON1個あたりゲート電極の1端子を観察し、合計20端子の断面を確認した。

[0067] ・はんだ母材に発生した亀裂

◎：3,000サイクルまではんだ母材を完全に横断する亀裂が発生しない

○：2,001から3,000サイクルの間ではんだ母材を完全に横断する亀裂が発生

△：1,001から2,000サイクルの間ではんだ母材を完全に横断する亀裂が発生

×：1,000サイクル以下ではんだ母材を完全に横断する亀裂が発生

[0068] ・はんだ接合部とSON部品の電極の界面に発生した亀裂

◎：3,000サイクルまで前記界面を完全に横断する亀裂が発生しない

○：2,001から3,000サイクルの間で前記界面を完全に横断する亀裂が発生

△：1,001から2,000サイクルの間で前記界面を完全に横断する亀裂が発生

×：1,000サイクル以下で前記界面を完全に横断する亀裂が発生

[0069] (3) はんだ亀裂試験（-40℃から150℃）

車載用基板等は寒暖差の非常に激しい過酷な環境下に置かれるため、これに用いられるはんだ合金は、このような環境下においても良好な亀裂進展抑

制効果を発揮することが求められる。そのため、本実施例に係るはんだ合金がこのようなより過酷な条件下においても当該効果を発揮し得るかどうかを明確にすべく、液槽式冷熱衝撃試験装置を用いて -40°C から 150°C の寒暖差におけるはんだ亀裂試験を行った。その条件は以下のとおりである。

はんだ接合部形成後の各ガラスエポキシ基板を -40°C （5分間）から 150°C （5分間）の条件に設定した液槽式冷熱衝撃試験装置（製品名：ETAC WINTECH LT80、楠本（株）製）を用いて冷熱衝撃サイクルを1,000、2,000、3,000サイクル繰り返す環境下に曝す以外は上記はんだ亀裂試験（1）と同じ条件にて、 $3.2 \times 1.6\text{mm}$ チップ部品搭載及び $2.0 \times 1.2\text{mm}$ チップ部品搭載の各試験基板を作製した。

次いで各試験基板の対象部分を切り出し、これをエポキシ樹脂（製品名：エポマウント（主剤及び硬化剤）、リファインテック（株）製）を用いて封止した。更に湿式研磨機（製品名：Tegra Pol-25、丸本ストルアス（株）、製）を用いて各試験基板に実装された前記チップ部品の中央断面が分かるような状態とし、形成されたはんだ接合部に発生した亀裂がはんだ接合部を完全に横断して破断に至っているか否かを走査電子顕微鏡（製品名：TM-1000、（株）日立ハイテクノロジーズ製）を用いて観察し、以下の基準にて評価した。その結果を表3及び表4に表す。なお、各冷熱衝撃サイクルにおける評価チップ数は10個とした。

◎：3,000サイクルまではんだ接合部を完全に横断する亀裂が発生しない

○：2,001から3,000サイクルの間ではんだ接合部を完全に横断する亀裂が発生

△：1,001から2,000サイクルの間ではんだ接合部を完全に横断する亀裂が発生

×：1,000サイクル以下ではんだ接合部を完全に横断する亀裂が発生

[0070] （4）ボイド試験

上記はんだ亀裂試験（１）と同じ条件にて、 2.0×1.2 mmチップ部品を搭載した（はんだ接合部を形成した）各試験基板を作製した。

次いで各試験基板の表面状態をX線透過装置（製品名：SMX-160E、（株）島津製作所製）で観察し、各試験基板中40箇所のランドにおいて、チップ部品の電極下の領域（図3の破線で囲った領域（a））に占めるボイドの面積率（ボイドの総面積の割合。以下同じ。）とフィレットが形成されている領域（図3の破線で囲った領域（b））に占めるボイドの面積率の平均値を求め、それぞれについて以下のように評価した。その結果を表3及び表4に表す。

◎：ボイドの面積率の平均値が3%以下であって、ボイド発生の抑制効果が極めて良好

○：ボイドの面積率の平均値が3%超5%以下であって、ボイド発生の抑制効果が良好

△：ボイドの面積率の平均値が5%超8%以下であって、ボイド発生の抑制効果が十分

×：ボイドの面積率の平均値が8%を超え、ボイド発生の抑制効果が不十分

[0071]

[表3]

	はんだ亀裂 (-40°C~125°C)		SnめっきSON亀裂		はんだ亀裂 (-40°C~150°C)		ポイド	
	チップA	チップB	母材	界面	チップA	チップB	電極下	フィレット
実施例1	△	○	○	○	△	△	○	△
実施例2	○	◎	○	○	△	△	○	△
実施例3	◎	◎	◎	○	△	○	○	△
実施例4	◎	◎	◎	○	△	○	○	△
実施例5	△	△	○	○	△	△	△	△
実施例6	△	○	○	○	△	△	△	△
実施例7	○	○	○	○	△	○	○	△
実施例8	◎	◎	◎	○	△	○	○	△
実施例9	○	○	○	○	△	△	△	△
実施例10	◎	◎	◎	○	△	○	△	△
実施例11	◎	◎	◎	○	△	○	○	△
実施例12	◎	◎	◎	◎	△	△	△	△
実施例13	◎	◎	◎	○	△	○	○	△
実施例14	◎	◎	◎	○	○	○	○	△
実施例15	◎	◎	◎	◎	△	△	△	△
実施例16	◎	◎	◎	○	○	◎	△	△
実施例17	◎	◎	◎	○	○	◎	△	△
実施例18	◎	◎	◎	○	○	○	○	△
実施例19	◎	◎	◎	○	○	○	○	△
実施例20	◎	◎	◎	○	○	○	○	△
実施例21	◎	◎	◎	○	○	○	△	△
実施例22	◎	◎	◎	○	○	○	○	△
実施例23	◎	◎	◎	○	○	○	△	△
実施例24	◎	◎	◎	○	○	○	△	△

[0072]

[表4]

	はんだ亀裂 (-40°C~125°C)		SnめっきSON亀裂		はんだ亀裂 (-40°C~150°C)		ボイド	
	チップA	チップB	母材	界面	チップA	チップB	電極下	フィレット
比較例1	×	△	△	○	×	×	○	○
比較例2	△	△	○	○	×	×	×	×
比較例3	×	△	△	○	×	×	×	×
比較例4	△	△	○	○	×	×	×	×
比較例5	△	△	○	○	×	×	×	△
比較例6	○	○	○	○	×	△	×	×
比較例7	△	△	○	○	×	×	×	×
比較例8	○	○	○	○	×	△	×	×
比較例9	◎	◎	◎	×	△	△	○	○
比較例10	△	○	○	◎	×	△	△	×
比較例11	△	○	○	◎	×	△	△	×
比較例12	△	△	○	○	×	△	×	△
比較例13	△	△	△	○	×	×	×	×
比較例14	△	△	△	○	×	×	×	×
比較例15	△	△	△	○	×	×	×	×
比較例16	△	△	△	○	×	×	×	×
比較例17	△	△	△	○	×	×	×	×
比較例18	△	△	△	○	×	×	×	×
比較例19	△	△	△	○	×	×	×	×

[0073] 以上に示す通り、実施例に係る鉛フリーはんだ合金を用いて形成したはんだ接合部は、寒暖の差が激しく振動が負荷されるような過酷な環境下にあっても、Biを必須元素とせずとも、そのチップのサイズを問わず、また電極にNi/Pd/AuめっきやNi/Auめっきがされているとしないとを問わず、はんだ接合部及び前記界面付近における亀裂進展抑制効果を発揮し得る。特に液槽式冷熱衝撃試験装置を用いて寒暖の差を-40°Cから150°Cとした非常に過酷な環境下においても、実施例のはんだ接合部は良好な亀裂抑制効果を奏することが分かる。

特にNiとCoとを併用した実施例13から実施例24においては、いずれの条件下にあっても良好なはんだ接合部及び前記界面付近の亀裂進展抑制

効果を発揮し得る。

また、例えば実施例12や実施例15のようにNiやCoを0.25重量%含有させた場合であっても、フィレットにおけるボイドの発生を抑制することができる。

従って、寒暖差が激しく且つこのようなはんだ接合部を有する電子回路基板は車載用電子回路基板といった高い信頼性の求められる電子回路基板にも好適に用いることができる。更にこのような電子回路基板は、より一層高い信頼性が要求される電子制御装置に好適に使用することができる。

符号の説明

- [0074]
- 1 基板
 - 2 絶縁層
 - 3 電極部
 - 4 電子部品
 - 5 外部電極
 - 6 はんだ接合部
 - 7 フラックス残渣
 - 8 端部
 - 10 はんだ接合体
 - 100 電子回路基板

請求の範囲

- [請求項1] Agを1重量%以上4重量%以下と、Cuを1重量%以下と、Sbを3重量%以上5重量%以下と、Niを0.01重量%以上0.25重量%以下含み、残部がSnからなることを特徴とする鉛フリーはんだ合金。
- [請求項2] 更にCoを0.001重量%以上0.25重量%以下含むことを特徴とする請求項1に記載の鉛フリーはんだ合金。
- [請求項3] Sbの含有量が3.5重量%以上5重量%以下であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の鉛フリーはんだ合金。
- [請求項4] Agを1重量%以上4重量%以下と、Cuを1重量%以下と、Sbを3重量%以上5重量%以下と、Niを0.01重量%以上0.25重量%以下と、Coを0.001重量%以上0.25重量%以下含み残部がSnからなり、
AgとCuとSbとNiとCoのそれぞれの含有量（重量%）が下記式（A）から（D）の全てを満たすことを特徴とする鉛フリーはんだ合金。

$$1.6 \leq \text{Ag含有量} + (\text{Cu含有量} / 0.5) \leq 5.4 \quad \dots (A)$$

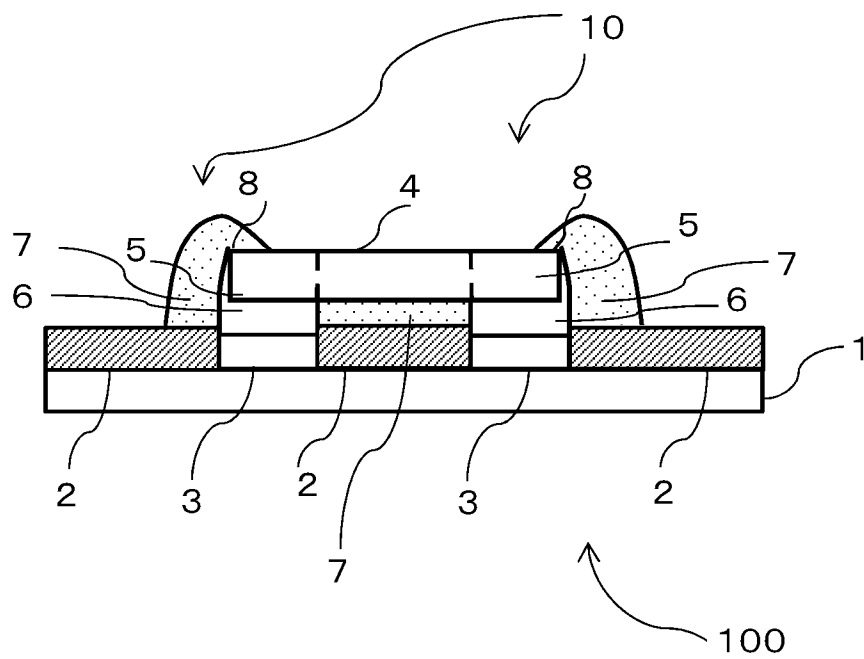
$$0.73 \leq (\text{Ag含有量} / 4) + (\text{Sb含有量} / 5) \leq 2.10 \quad \dots (B)$$

$$1.1 \leq \text{Sb含有量} / \text{Cu含有量} \leq 11.9 \quad \dots (C)$$

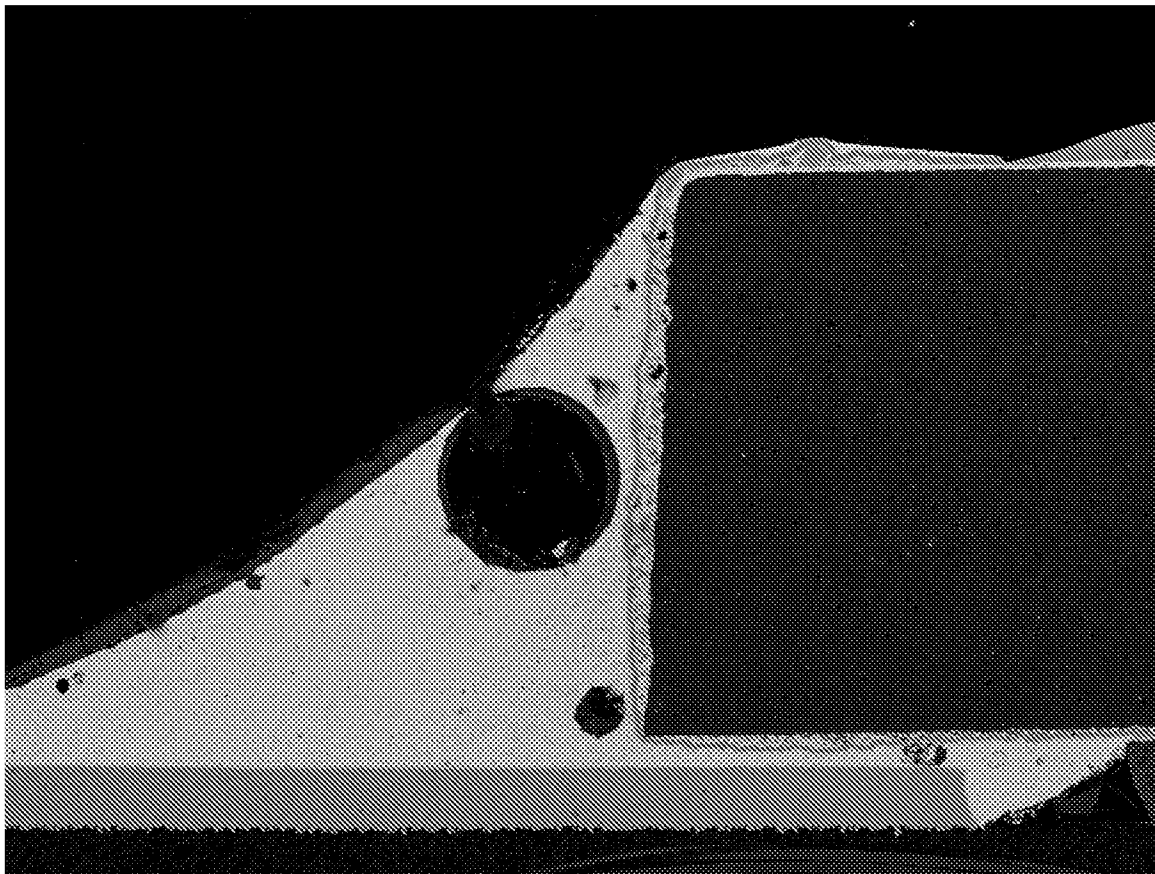
$$0 < (\text{Ni含有量} / 0.25) + (\text{Co含有量} / 0.25) \leq 1.19 \quad \dots (D)$$
- [請求項5] 更にInを6重量%以下含むことを特徴とする請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の鉛フリーはんだ合金。
- [請求項6] 更にP、Ga、及びGeの少なくとも1種を合計で0.001重量%以上0.05重量%以下含むことを特徴とする請求項1から請求項5のいずれか1項に記載の鉛フリーはんだ合金。

- [請求項7] 更にFe、Mn、Cr、及びMoの少なくとも1種を合計で0.001重量%以上0.05重量%以下含むことを特徴とする請求項1から請求項6のいずれか1項に記載の鉛フリーはんだ合金。
- [請求項8] 請求項1から請求項7のいずれか1項に記載の鉛フリーはんだ合金を用いて形成されるはんだ接合部を有することを特徴とする電子回路基板。
- [請求項9] 請求項8に記載の電子回路基板を有することを特徴とする電子制御装置。

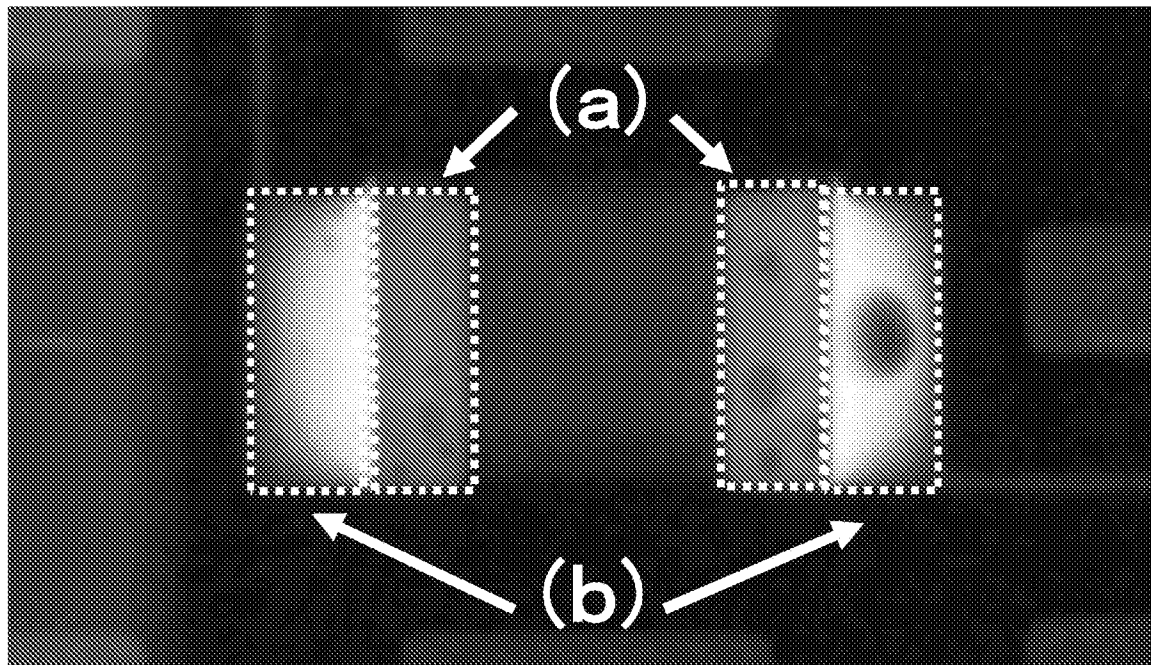
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/033364

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. B23K35/26 (2006.01) i, C22C13/00 (2006.01) i, C22C13/02 (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)

Int. Cl. B23K35/26, C22C13/00, C22C13/02

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2017
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2017
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2017

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	JP 2016-179498 A (TAMURA CORP.) 13 October 2016, paragraphs [0029]-[0056], [0060]-[0062], examples 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14-16, 20-23, 25, 27, 29, 80 & US 2016/0279741 A1, paragraphs [0038]-[0077], examples 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14-16, 20-23, 25, 27, 29, 80 & CN 106001978 A	1-9 5-9
X Y	WO 2014/163167 A1 (SENJU METAL INDUSTRY CO., LTD.) 09 October 2014, paragraphs [0028]-[0033], [0039], [0045], examples 1, 3, 7-8, 22, 29 & US 2016/0056570 A1, paragraphs [0041]-[0050], examples 1, 3, 7-8, 22, 29 & EP 2982469 A1 & KR 10-2015-0126385 A & CN 105142856 A	1-4, 7-9 5-9

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

* Special categories of cited documents:	"I" 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 04.12.2017	Date of mailing of the international search report 12.12.2017
---	--

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/JP2017/033364

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2015/152387 A1 (SENJU METAL INDUSTRY CO., LTD.) 08 October 2015, paragraph [0057], examples 7, 11 & US 2017/0014955 A1, examples 7, 11 & EP 3127652 A1 & CN 106163732 A	1, 6, 8-9
X	US 2016/0325384 A1 (INDIUM CORPORATION) 10 November 2016, fig. 2, alloy no. 21 WO 2016/179358 A1 & TW 201704491 A	5, 8-9
E, X	JP 2017-170465 A (TAMURA CORP.) 28 September 2017, claims 1-9 (Family: none)	1-9

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, C22C13/02(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, C22C13/02

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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	JP 2016-179498 A（株式会社タムラ製作所）2016.10.13, 段落0029-0056、0060-0062、 実施例2、4、6、8、10、12、14-16、20-23、 25、27、29、80 & US 2016/0279741 A1, Paragraphs0038-0077, Examples2, 4, 6, 8, 10, 12, 14-16, 20-23, 25, 27, 29, 80 & CN 106001978 A	1-9 5-9

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 04.12.2017	国際調査報告の発送日 12.12.2017
--------------------------	--------------------------

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 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	4K	3349
--	---	----	------

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
X Y	WO 2014/163167 A1 (千住金属工業株式会社) 2014. 10. 09, 段落 0028-0033、0039、0045、 実施例 1、3、7-8、22、29 & US 2016/0056570 A1, Paragraphs0041-0050, Examples1, 3, 7-8, 22, 29 & EP 2982469 A1 & KR 10-2015-0126385 A & CN 105142856 A	1-4, 7-9 5-9
X	WO 2015/152387 A1 (千住金属工業株式会社) 2015. 10. 08, 段落 0057、実施例 7、11 & US 2017/0014955 A1, Examples7, 11 & EP 3127652 A1 & CN 106163732 A	1, 6, 8-9
X	US 2016/0325384 A1 (INDIUM CORPORATION) 2016. 11. 10, FIG. 2 Alloy No. 21 & WO 2016/179358 A1 & TW 201704491 A	5, 8-9
E, X	JP 2017-170465 A (株式会社タムラ製作所) 2017. 09. 28, 請求項 1-9 (ファミリーなし)	1-9