(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
2020年5月22日(22.05.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/100614 A1

(51) 国際特許分類:
B23K 1/00 (2006.01)　*C22C 28/00* (2006.01)
B23K 1/19 (2006.01)　*B23K 35/26* (2006.01)
C22C 9/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2019/042814

(22) 国際出願日：　2019年10月31日(31.10.2019)

(25) 国際出願の言語：　日本語

(26) 国際公開の言語：　日本語

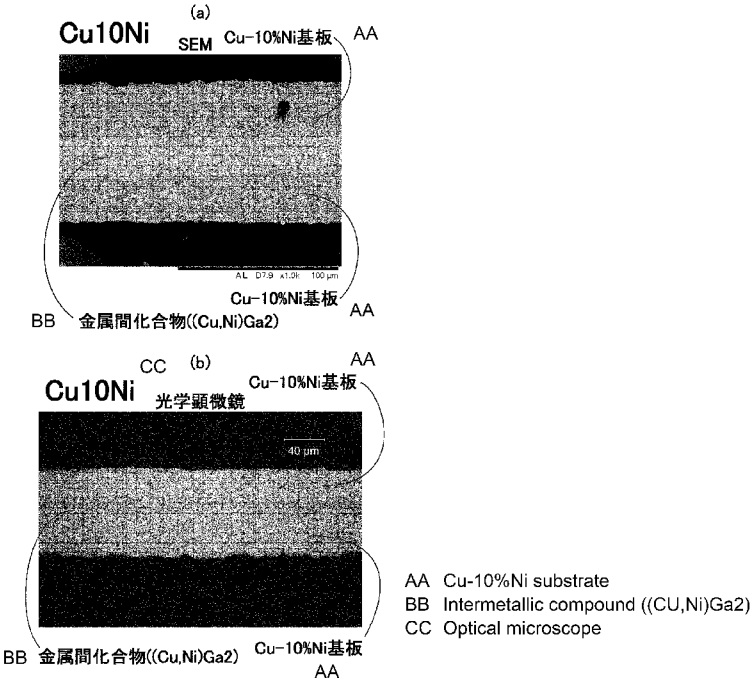
(30) 優先権データ：
特願 2018-215247　2018年11月16日(16.11.2018) JP
特願 2019-045284　2019年3月12日(12.03.2019) JP

(71) 出願人: 株式会社日本スペリア社 (**NIHON SUPERIOR CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5640063 大阪府吹田市江坂町１－１６－１５ Osaka (JP). ザ ユニバーシティ オブ クイーンズランド (**THE UNIVERSITY OF QUEENSLAND**) [AU/AU]; 4072 クイーンズランド州 ブリスベン セントルシア QLD (AU).

(72) 発明者: 野北 和宏 (**NOGITA Kazuhiro**); 4072 クイーンズランド州 ブリスベン セントルシア ジョックスロード４９ QLD (AU). マクドナルド, スチュアート デヴィッド (**MCDONALD Stuart David**); 4072 クイーンズランド州 ブリスベン セントルシア ジョックスロード４９ QLD (AU). リュウ, シーチャン (**LIU Shiqian**); 4072 クイーンズランド州 ブリスベン セントルシア ジョックスロード４９ QLD (AU). 西村 哲郎 (**NISHIMURA Tetsuro**); 〒5640063 大阪府吹

(54) **Title:** SOLDER JOINT PART AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称： はんだ接合部及びその製造方法



AA Cu-10%Ni substrate
BB Intermetallic compound ((CU,Ni)Ga2)
CC Optical microscope

(57) **Abstract:** The present invention relates to a solder joint part production method, wherein at least one metal substrate among a first metal substrate and a second metal substrate is an alloy in which the Ni content is 0 to less than 44% by weight and the Cu content exceeds 56% by weight, and the solder is a soldering alloy comprising Ga and unavoidable impurities or is a soldering alloy having a melting point of 30 ° C or lower and comprising Ga as the main component, the method comprises the step of coating the solder on the surface of the first metal substrate and then placing the second

WO 2020/100614 A1

[続葉有]

田市江坂町１－１６－１５ 株式会社日本スペリア社内 Osaka (JP). 西村 貴利(**NISHIMURA Takatoshi**); 〒1350042 東京都江東区木場２－７－１５ 第一びる別館４階 株式会社日本スペリア社内 Tokyo (JP). 赤岩 徹哉(**AKAIWA Tetsuya**); 〒5610894 大阪府豊中市勝部１－９－１５ 株式会社日本スペリア社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 柳野 隆生, 外 (**YANAGINO Takao** et al.); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原１－１５－１、ノスクマードビル Osaka (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, 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)）

metal substrate over the coated solder, and the step of heating at a temperature of 90 ° C or lower, under a rare gas atmosphere or under an ambient air atmosphere, or in a liquid, causing CuGa2 or (Cu,Ni)Ga2 to be generated between the first metal substrate and the second metal substrate and joining first and second metal materials. The present invention allows metal members on a substrate to be joined to one another even at 90 ° C or lower, and in addition, can provide a production method for a solder joint part having pliability so as not to be ruptured readily even on a deformable substrate such as a flexible substrate, and can provide a solder joint part obtained by the production method.

(57) 要約：本発明は、第１金属基材及び第２金属基材のうち少なくとも一方の金属基材が、Ｎｉ含量が０重量％以上、４４重量％未満、Ｃｕ含量が５６重量％超である合金であり、はんだが、Ｇａ及び不可避不純物からなるはんだ合金又はＧａを主成分とする融点が３０℃以下のはんだ合金であり、第１金属基材の表面に、はんだを塗布した後、塗布したはんだ上に第２金属基材を載せる工程、希ガス雰囲気下もしくは大気雰囲気下もしくは液体中で９０℃以下の温度に加熱して第１金属基材と第２金属基材の間にＣｕＧａ２もしくは（Ｃｕ、Ｎｉ）Ｇａ２を生成させて、第１及び第２金属材料を接合する工程を含む、はんだ接合部の製造方法に関する。本発明では、９０℃以下でも基板における金属部材同士の接合が可能であり、また、フレキシブル基板のような変形可能な基板でも破断し難い柔軟性も備えたはんだ接合部の製造方法、該製造方法で得られるはんだ接合部を提供することができる。

明　細　書

発明の名称 ： はんだ接合部及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、はんだ接合部及びその製造方法に関する。さらに詳しくは、低温でのはんだ付けを可能とするはんだ接合部及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 低温はんだは、低温でのプロセスが可能で、耐熱性の低い素材でできた基板を利用することができることから、注目が集まっている。

低温はんだとしては、例えば、Inが50～83原子％（35.4～72.8質量％）、残Biの範囲の組成を有する低温はんだ（特許文献１）、Inが48～52.5質量％、残部Biからなる鉛フリー低温はんだであって、固相線温度85℃以上、液相線温度110℃以下であり、該鉛フリー低温はんだの組織中に$BiIn_2$の金属間化合物が存在していることを特徴とする電子部品接合用鉛フリー低温はんだなどが知られている（特許文献２）。

[0003] しかしながら、前記低温はんだの液相線温度は、１００℃近辺、即ち９０～１１０℃になっているが、近年急速に注目が高まっているフレキシブル基板に用いるには、接合に必要な温度を低減することに加えて、基板が変形した際でも接合部が破断しないような柔軟性も必要であり、さらなる技術開発が必要とされていた。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００１－１９８６９２号公報

特許文献2：国際公開第２００７/０２１００６号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の目的は、９０℃以下でも基板における金属部材同士の接合が可能であり、また、フレキシブル基板のような変形可能な基板でも破断し難い柔

軟性も備えたはんだ接合部の製造方法、該製造方法で得られるはんだ接合部を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本件発明者らは、前記課題を解決すべく、フレキシブル基板上の電子回路の接合が可能な技術の検討を進めていたところ、基板に設ける金属基材として銅又は銅－ニッケル合金を採用し、かつ、接合材としてガリウム合金を採用することで、９０℃以下という低温で接合が可能となること、さらに金属部材同士の間に生成した金属間化合物が柔軟性を有することを見出して、本発明を完成させた。

[0007] 即ち、本発明の要旨は、

（１）第１金属基材と第２金属基材とをはんだにより接合するはんだ接合部の製造方法であって、

第１金属基材及び第２金属基材のうち少なくとも一方の金属基材が、Ｎｉ含量が０重量％以上、４４重量％未満、Ｃｕ含量が５６重量％超である合金であり、

はんだが、Ｇａ及び不可避不純物からなるはんだ合金又はＧａを主成分とする融点が３０℃以下のはんだ合金であり、

第１金属基材の表面に、はんだを塗布した後、塗布したはんだ上に第２金属基材を載せる工程、

希ガス雰囲気下もしくは大気雰囲気下もしくは液体中で９０℃以下の温度に加熱して第１金属基材と第２金属基材の間にＣｕＧａ２又は（Ｃｕ、Ｎｉ）Ｇａ２を生成させて、第１及び第２金属材料を接合する工程を含む、はんだ接合部の製造方法、

（２）第２金属基材の表面にもはんだを塗布し、第１金属基材のはんだ塗布面と第２金属基材のはんだ塗布面とを向かい合わせて接触させる工程を有する前記（１）に記載のはんだ接合部の製造方法、

（３）第１又は第２金属基材の表面に、はんだを直接載置する前記（１）または（２）に記載のはんだ接合部の製造方法、

（４）第１及び第２金属基材が、Ｎｉ含量が０重量％超、４４重量％未満、Ｃｕ含量が５６重量％超であるＣｕ－Ｎｉ合金である前記（１）～（３）の何れかに記載のはんだ接合部の製造方法、

（５）希ガスがアルゴンガスあるいは窒素ガスである前記（１）～（４）の何れか１項に記載のはんだ接合部の製造方法、

（６）前記液体が、温水または無機酸の水溶液である、前記（１）～（４）の何れか１項に記載のはんだ接合部の製造方法、

（７）第１及び第２金属基材のうち、一方が電子回路基板に形成されている配線であり、他方が電子部品の端子である、前記（１）～（６）の何れか１項に記載のはんだ接合部の製造方法、

（８）第１金属基材と第２金属基材がはんだ層を介して接合されているはんだ接合部であって、

第１金属基材及び第２金属基材のうち少なくとも一方の金属基材が、Ｎｉ含量が０重量％以上、４４重量％未満、Ｃｕ含量が５６重量％超である合金であり、

はんだ層が、Ｃｕ、Ｎｉ及びＧａの金属間化合物の連続相からなり、かつ、ＣｕＧａ２又は（Ｃｕ、Ｎｉ）Ｇａ２を含む、はんだ接合部、

に関する。

発明の効果

[0008] 本発明のはんだ接合方法によれば、９０℃以下の加熱温度でも接合を行うことができる。従って、接合時の温度による基材への負荷を低減させることに加えて、従来実施困難であった樹脂からなる基板を用いた電子回路の製造が可能になる。また、耐熱性の低い電子部品、例えば、ＬＥＤや圧力センサー等、さらには本発明では、液体状のはんだを用いることから、例えば、ディスペンサーやジェットプリンター等を用い、微細な箇所や３Ｄにも適用が可能である。

また、本発明のはんだ接合部は、変形した場合でも破断し難い柔軟性も備えているため、例えば、フレキシブル基板における電子回路などのマイクロ

エレクトロニクス分野に好適に使用することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]実施例１で作製したはんだ接合部の概略図を示す。なお、図１（ａ）は横方向からの断面図、図１（ｂ）は上方向から概略図を示す。

[図2]Ｃｕ基板におけるはんだ接合部のＳＥＭ（走査型電子顕微鏡）（図２（ａ））及び光学顕微鏡（図２（ｂ））での断面図を示す。

[図3]Ｃｕ－１％Ｎｉ基板におけるはんだ接合部のＳＥＭ（図３（ａ）、３（ｂ））での断面図を示す。

[図4]Ｃｕ－１０％Ｎｉ基板におけるはんだ接合部のＳＥＭ（図４（ａ））及び光学顕微鏡（図４（ｂ））での断面図を示す。

[図5]図５（ａ）は、試験例１におけるＣｕ基板上のＧａ－Ｃｕ　ＩＭＣ（金属間化合物）層のＳＥＭ像を示す。図５（ｂ）および（ｃ）は、Ｇａ－Ｃｕ　ＩＭＣ／Ｃｕ結合界面断面のエネルギー分散形Ｘ線分光器（ＥＤＳ）元素マッピングの結果を示す。

[図6]図６は、試験例２におけるＧａ－Ｃｕ　ＩＭＣ粉末のシンクロトロンＸＲＤパターンの指数付けされた結果を表す。

[図7]図７（ａ）は、試験例３における、１００℃での平均の熱膨張係数（ＣＴＥ）を示す。図７（ｂ）は、最大ＣＴＥのミスマッチ、および図７（ｃ）は、１００℃でのＣｕＧａ２、βＳｎおよび主要はんだＩＭＣのＣＴＥ異方性を示す。なお、βＳｎおよび主要なはんだＩＭＣのデータは公知のものである。

[図8]図８は、ナノインデンテーション測定を行った試料の位置を示すＳＥＭ像(ａ)及び各名のインデンテーション測定位置でのＣｕＧａ２のＥＢＳＤ（Electron Back Scatter Diffraction Patterns）Ｋｉｋｕｃｈｉパターン(ｂ)、（ｃ)を示す。

[図9]図９は、試験例４におけるＧａ－Ｃｕ　ＩＭＣのナノインデンテーション荷重 －変位曲線の結果を示す。

[図10]図１０（ａ）、１０（ｂ）は、試験例４におけるＣｕＧａ２、Ｃｕ、

Ｓｎ、および主要はんだＩＭＣの硬度（ａ）とヤング率（ｂ）を示す。なお、Ｃｕ、βＳｎ、および主要はんだＩＭＣのデータは、公知のものである。

[図11]図１１は、試験例６における３０℃で５～４０時間Ｇａと接触させた後の金属基板上のＩＭＣのトップビュー後方散乱電子（ＢＳＥ）画像を示し、図１１（ａ）はＣｕ基板および図１１（ｂ）はＣｕ－１０Ｎｉ基板での結果を示す。

[図12]図１２は、試験例６における断面サンプルの後方散乱電子（ＢＳＥ）画像を示し、図１２（ａ）は３０℃で５～４０時間Ｇａと接触した後のＣｕ基板上のＩＭＣおよび図１２（ｂ）はＣｕ－１０Ｎｉ基板上のＩＭＣを示す。

[図13]図１３（ａ）はＣｕ－１０Ｎｉ基板上のＩＭＣのＳＥＭ後方散乱画像を示し、図１３（ｂ）、１３（ｄ）、１３（ｄ）、１３（ｅ）、１３（ｆ）はそれぞれＥＤＳ元素マッピングの結果を示し、図１３（ｃ）はラインスキャンの結果を示す。

[図14]図１４（ａ）は、試験例６における７０時間の反応時間でのＧａ/Ｃｕ界面のＳＥＭ画像を示し、図中の長方形は図１４（ｂ）のＴＥＭ観察領域を示す。 図１４（ｃ）は、１４２時間の反応時間でのＧａ/Ｃｕ界面のＳＥＭ画像を示し、図中の長方形は図１４（ｄ）のＴＥＭ観察領域を示す。

[図15]図１５は、試験例６におけるＣｕ基板（下）とＣｕ－１０Ｎｉ基板（上）上のＧａ/基板ＩＭＣの２５℃のシンクロトロン透過ＸＲＤパターンを示す。

[図16]図１６（ａ）は、試験例６におけるＩＭＣ/Ｃｕ－１０Ｎｉカップルサンプルの後方散乱ＳＥＭ画像を示す。ＦＩＢサンプルは界面領域から得た。図１６（ｂ）はＦＩＢ装置の低倍率での透過明視野、赤丸は回折パターンの選択領域を示す。 図１６（ｃ）、１６（ｄ）は傾斜後のゾーン軸[100]および[001]にそれぞれFFTパターンがあるエリア１の高解像度ＨＡＡＤＦ画像を示す。図１６（ｅ）はエリア２の高解像度ＨＡＡＤＦ画像を示す。図１６（ｆ）はエリア２のＳＡＤＰとその強度を示す。

[図17]図１７は、試験例６におけるＧａ/Ｃｕ－１０Ｎｉ　ＩＭＣの２５℃シンクロトロンＸＲＤパターンインデックスの結果を示すグラフである。赤のスペクトルは公知のＣｕＧａ２モデル構造、黒と青のスペクトルは、それぞれＧａ/Ｃｕ－１０ＮｉとＧａ/Ｃｕ　ＩＭＣの実験パターンを示す。図の内部に２３°から２５°までの２θ範囲を拡大したパターンを示す。

[図18]図１８（ａ）、１８（ｂ）、１８（ｃ）は、試験例６において２５℃～２００℃で得られたＣｕＧａ２の格子定数を示す。なお、図１８（ａ）はａ軸、図１８（ｂ）はｃ軸、および図１８（ｃ）は単位胞体積を示す。

[図19]図１９は、試験例７において、実施例２、３で得られたはんだ接合部のサンプルのせん断強度の結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明のはんだ接合部の製造方法（以下、本発明の方法ともいう）は、

第１金属基材と第２金属基材とをはんだにより接合するはんだ接合部の製造方法であって、

第１金属基材及び第２金属基材のうち少なくとも一方の金属基材が、Ｎｉ含量が０重量％以上、４４重量％未満、Ｃｕ含量が５６重量％超である合金であり、

はんだが、Ｇａ及び不可避不純物からなるはんだ合金又はＧａを主成分とする融点が３０℃以下のはんだ合金であり、

第１金属基材の表面に、はんだを塗布した後、塗布したはんだ上に第２金属基材を載せる工程、

希ガス雰囲気下もしくは大気雰囲気下もしくは液体中で９０℃以下の温度に加熱して第１金属基材と第２金属基材の間にＣｕＧａ２又は（Ｃｕ、Ｎｉ）Ｇａ２を生成させて、第１及び第２金属材料を接合する工程を含む。

[0011] 前記第１金属基材及び第２金属基材とは、いずれも電子回路を構成する基材であり、両者は、はんだにより接合されることで電気的に接続される。具体的には、第１及び第２金属基材のうち、一方が電子回路基板に形成されている配線であり、他方が電子部品の端子であればよい。

本発明では、第１金属基材及び第２金属基材のうち少なくとも一方の金属基材が、Ｎｉ含量が０重量％以上、４４重量％未満、Ｃｕ含量が５６重量％超である合金である点に一つの特徴がある。

第１金属基材及び第２金属基材の少なくとも一方が、前記のように特定のＮｉ含量及びＣｕ含量に調整された合金からなることで、Ｇａ及び不可避不純物からなるはんだ合金又はＧａを主成分とする融点が３０℃以下のはんだ合金をはんだとして接合した場合に、第１金属基材及び／又は第２金属基材由来のＣｕとＧａ又はＣｕ、ＮｉとＧａとが金属間化合物を生成させて、第１金属基材及び第２金属基材を電気的に接合（はんだ付け）することができる。

また、第１金属基材及び第２金属基材のいずれもが前記のように特定のＮｉ含量及びＣｕ含量に調整された合金からなることで、第１金属基材及び第２金属基材由来のＣｕ、Ｎｉと、Ｇａが金属間化合物をより生成し易くなるため、好ましい。

なお、第１金属基材及び第２金属基材の両方が、Ｎｉ含量が４４重量％以上であると、はんだ層を横断する空隙が生じやすくなったり、針状のＣｕＧａ２又は（Ｃｕ,Ｎｉ）Ｇａ２が生成されたりして、接合強度が不足して、柔軟性が発揮できなくなる。

また、第１及び第２金属基材が、Ｎｉ含量が０重量％超、４４重量％未満、Ｃｕ含量が５６重量％超であるＣｕ－Ｎｉ合金である場合には、後述の実施例に記載のように、はんだ層中に空隙が少なくなることから、機械的特性及び電気伝導性がより優れたはんだ接合部を形成することができる。前記Ｎｉ含量として、下限は０．１重量％以上が好ましく、また上限は２０重量％以下が好ましい。

[0012] 本発明では、はんだが、Ｇａ及び不可避不純物からなるはんだ合金又はＧａを主成分とする融点が３０℃以下のはんだ合金である点にもう一つの特徴がある。

「はんだ」は、従来法では、鉛とスズを主成分とした合金を用いるのが一

般的であるが、本発明ではＧａを主成分とする合金を用い、かつ、第１金属基材及び／又は第２金属基材に前記のように特定のＮｉ含量及びＣｕ含量に調整された合金を用いることで、従来の低温はんだ付けにはないＣｕ、Ｎｉ、Ｇａを含む金属間化合物を接合部に生成させて、第１金属基材及び第２金属基材を電気的に接合（はんだ付け）することができる。

なお、前記はんだ合金の「融点」とは、固相線温度を意味する。

[0013] 前記Ｇａ及び不可避不純物からなるはんだ合金としては、実質的にＧａからなる合金が含まれる。

Ｇａ（ガリウム）は、融点が２９．８℃である金属であり、本発明で用いるはんだ合金はこのＧａを主成分としているため、９０℃以下、好ましくは５０℃以下、さらには３０～－１９℃という低温での接合を可能にしている。

前記不可避不純物の含有量としては、０．１重量％以下であればよい。

前記Ｇａを主成分とする融点が３０℃以下のはんだ合金としては、ＧａにＩｎ又はＳｎを加えた合金をいう。例えば、前記合金の例としては、Ｇａ含量が７８．６重量％、Ｉｎ含量が２１．４重量t％であり、融点が１５．３℃である合金、Ｇａ含量が７５．５重量％、Ｉｎ含量が２４．５重量％、融点約１５．５～３０℃である合金、ＧａとＩｎとＳｎの３成分組成のガリンスタン合金（Ｇａ含量６８．５重量％、Ｉｎ含量２１．５重量％、Ｓｎ含量１０重量％、融点－１９℃）が挙げられる。

[0014] 本発明の方法では、第１金属基材の表面に、前記はんだを塗布した後、塗布したはんだ上に第２金属基材を載せる。

第１金属基材の表面にはんだを塗布する方法としては、公知の方法であればよく、特に限定はない。例えば、はんだ付け用ノズルに前記はんだを装着し、加熱温度を低く設定して、溶液状になったはんだを、第１金属基板の表面にドロップして塗布すればよい。

前記のように塗布したはんだ上に第２金属基材を載せるが、はんだの状態としては、溶液状であればよく、例えば、３０℃以上の雰囲気下で第２金属

基材を載置すればよい。

[0015] また、本発明の方法では、第１金属基材と同様に、第２金属基材の表面にもはんだを塗布し、第１金属基材のはんだ塗布面と第２金属基材のはんだ塗布面とを向かい合わせて接触させてもよい。この場合、第２金属基材の所望の表面にはんだを塗布することができるため、より精密で確実なはんだ接合部の形成も可能になる。

[0016] また、前記はんだに含まれるＧａが、前記第１及び／又は第２金属基材に由来するＣｕ、Ｎｉと金属間化合物を生成し易くする観点から、前記第１及び／又は第２金属基材の表面にはフラックスを塗布せずにはんだを直接載置することができる。

[0017] 本発明の方法では、次いで、希ガス雰囲気下もしくは大気雰囲気下もしくは液体中で９０℃以下の温度に加熱して第１金属基材と第２金属基材の間にＣｕＧａ２又は（Ｃｕ、Ｎｉ）Ｇａ２を金属間化合物として生成させて、第１及び第２金属材料を接合する。

[0018] 前記希ガスとしては、アルゴンガス、窒素ガスなどが挙げられる。また、希ガス雰囲気の場合、酸素濃度は０．１ｐｐｍ未満の状態に調製されていることが好ましい。

[0019] 前記液体としては、温水または無機酸の水溶液が挙げられる。

本発明では、前記液体中であれば、温度が低く、しかも液体中なので温度制御もしやすく、希ガスを用いる場合のように、雰囲気制御（特に酸素濃度の管理）が難しくないという利点が挙げられる。

前記温水とは、室温以上から１００℃未満に加熱された水をいう。

前記無機酸としては、塩酸、酢酸、ギ酸などが挙げられる。

なお、無機酸の水溶液における無機酸の濃度については、はんだ接合部を過度に酸化しない条件であれば特に限定はないが、例えば、１０重量％以下であれば好ましい。

また、前記液体中とは、第１金属基材または第２金属基材ではんだを塗布する予定の表面が液体でぬれた状態になっていればよく、第１および第２金

属基材を液体中に浸漬された状態だけでなく、例えば、第１金属基材または第２金属基材のはんだを塗布する予定の表面に、滴下、吹き付け、塗布などによって液体を付着させてぬれた状態も含まれる。

また、無機酸を用いる場合には、第１金属基板および第２金属基材全体とはんだを水に浸し、接合する領域に局所的に無機酸を分配/注入することにより、無機酸を局所的に導入してもよい。

このように液体中で接合させたはんだ接合部は、金属基材の組成などにより一概にいえないが、希ガス雰囲気下もしくは大気雰囲気下で接合させたはんだ接合部に比べて接合強度が大きくなる傾向がある。

また、前記液体中で接合されたはんだ接合部は、液体から取り出した後、エタノール、温水などで洗浄することで、前記液体を除去することができる。

[0020] 前記加熱の温度としては、９０℃以下であればよいが、本発明の方法で使用するはんだは、Ｇａを用いる低融点の合金を使用していることから、５０℃以下、さらには３０℃～－１９℃のような低温でもよい。

また、液体中で加熱を行う場合、３０～４０℃であることが取扱い性を良くして効率よく製造を行う観点から好ましい。

[0021] 前記加熱の方法としては、第１金属基材及び第２金属基材の間のはんだを加熱できる方法であればよく、リフロー炉やホットプレートなどが挙げられるが、特に限定はない。

[0022] また、前記加熱を行う際には、第１金属基材及び第２金属基材の外側から圧力を加えてもよい。この場合の加圧としては、第１／第２金属基材及び基板の材料に基づいて適度な圧力となるようにして行えばよい。

[0023] また、前記加熱を行う時間としては、接合を行う面積、Ｃｕ－Ｎｉ金属のＮｉ濃度などにより適宜調整すればよく、特に限定はない。

なお、加熱後は、冷却を常温になるまで冷却すればよい。冷却方法としては、はんだ付けにおける公知の手法に基づいて行えばよく、特に限定はない。

[0024] 前記加熱により、第１金属基材及び第２金属基材に由来するＣｕ、Ｎｉとはんだに含まれるＧａとが反応して、Ｃｕ及びＧａの金属間化合物ＣｕＧａ２又はＣｕ、Ｎｉ及びＧａの金属間化合物（Ｃｕ、Ｎｉ）Ｇａ２が生成し、この金属間化合物を含むはんだ層で第１金属基材と第２金属基材とが接合したはんだ接合部が形成される。

[0025] 前記はんだ層としては、ＣｕＧａ２又は（Ｃｕ、Ｎｉ）Ｇａ２などの金属間化合物の連続相からなっており、この状態は、ＳＥＭや光学顕微鏡などで観察することで確認することができる。

なお、連続相の状態としては、金属間化合物が密に詰まった状態、金属間化合物の中に空隙がある状態が含まれる。

[0026] 前記ＣｕＧａ２及び（Ｃｕ、Ｎｉ）Ｇａ２は、金属間化合物の一種であり、本発明のはんだ接合部では、はんだ層にＣｕＧａ２及び（Ｃｕ、Ｎｉ）Ｇａ２が含まれていることで、接合強度だけでなく、柔軟性も有するため、例えば、はんだ接合部がフレキシブル基板上に形成されていた場合であっても、基板の変形によりはんだ接合部が破断することがなく、電気的な接続状態を維持することができる。

前記金属間化合物がはんだ層中の含まれることについては、ＳＥＭ及びＥＤＳなどを用いて確認することができる。

なお、前記（Ｃｕ、Ｎｉ）Ｇａ２としては、Ｇａ－Ｎｉ－Ｃｕ、Ｇａ４（Ｎｉ、Ｃｕ）、γ３－Ｃｕ９Ｇａ４（Ｃｕ７．１５Ｇａ５．８５）も含まれる。

[0027] 前記のような特徴を有する本発明のはんだ接合部は、通常の電子回路基板の製造に使用できるだけでなく、フレキシブル基板の製造にも好適に使用することができる。

さらに、本発明では、室温より低い融点を有するＧａを主成分とするはんだ合金を使用した場合には、室温以下の低温度ではんだ付けをしなければならない環境、例えば氷点下の環境で熱源を得られない場所（冬の野外や宇宙空間）でのはんだ付け修理、リワークも実施可能となる。

実施例

[0028]（実施例１）

Ｃｕを含む基板（厚み０．０３ｍｍ）として、Ｎｉ含量が０重量％（Ｃｕ基板）、１重量％（Ｃｕ－１％Ｎｉ基板）、１０重量％（Ｃｕ－１０％Ｎｉ基板）の３種類を用意した。

前記基板を幅１０ｍｍ、長さ３０ｍｍのサイズにカットし、Ｃｕ基板どうし、Ｃｕ－１％Ｎｉ基板どうし、Ｃｕ－１０％Ｎｉ基板どうしをそれぞれセットにした。

一方の基板上に一方端側の１０ｍｍの長さにわたって、３０℃に加温した液状のＧａ（Ｇａ含量１００重量％）をはんだとして塗布した。

次いで、前記液状のＧａ合金の上に、他方の基板の一方端側の１０ｍｍの部分を載せ、さらに２枚の基板の外側を図１（ａ）、図１（ｂ）に示すように、それぞれ２枚のガラス板で挟んで加圧した（加圧力はクリップで両端の二箇所を挟むことで得られた）。

次いで、二枚のＣｕ－Ｎｉ基板で挟んだ部材をアルゴンガス雰囲気下（酸素濃度０．１ｐｐｍ未満、水分値１．０ｐｐｍ未満）、３０℃で７日間放置して、はんだ接合部を得た。

得られたＣｕ－１％Ｎｉ基板のはんだ層中には（Ｃｕ、Ｎｉ）Ｇａ２が０．０３重量％、Ｃｕ－１０％Ｎｉ基板のはんだ層中には（Ｃｕ、Ｎｉ）Ｇａ２が０．３重量％含有されていることをＳＥＭ及びＥＤＳを用いて確認した。

[0029] 得られた３種のはんだ接合部をＳＥＭ及び光学顕微鏡で観察した。

Ｃｕ基板に接合したはんだ接合部のはんだ層は、図２（ａ）、図２（ｂ）に示すように、金属間化合物同士を横断するような空隙を多数含む連続相になっていた。

Ｃｕ－１％Ｎｉ基板に接合したはんだ接合部のはんだ層では、図３（ａ）、図３（ｂ）に示すように、空隙はあるものの金属間化合物が連続相になっていた。

Ｃｕ－１０％Ｎｉ基板に接合したはんだ接合部のはんだ層は、図４（ａ）、図４（ｂ）に示すように、空隙はほとんどない連続相となっていた。

また、前記の３種のはんだ接合部の柔軟性を確認するために、前記基板のはんだ接合部付近を手で折り曲げたりしたところ、Ｃｕ基板どうし、Ｃｕ－１％Ｎｉ基板及びＣｕ－１０％Ｎｉ基板全てにおいて剥離せず接合状態は維持された。

以上の結果から、Ｃｕ基板、Ｃｕ－１％Ｎｉ基板及びＣｕ－１０％Ｎｉ基板に接合したはんだ接合部のはんだ層では金属間化合物のＣｕＧａ２もしくは（Ｃｕ,Ｎｉ）Ｇａ２が形成されていることから、柔軟性も有しており基板が変形しても電気的な接続が維持されることがわかる。

また、Ｃｕ－１％Ｎｉ基板及びＣｕ－１０％Ｎｉ基板に接合したはんだ接合部のはんだ層では空隙が少ないことから、機械的特性に加えて、電気伝導性もより優れたはんだ接合部になっていることがわかる。

[0030]（試験例１：Ｃｕ基板上に形成された金属間化合物のＳＥＭ観察）

酸化を防ぐために、グローブボックス内でＡｒ雰囲気中（O_2＜０．１０ｐｐｍ、H_2O＜０．１０ｐｐｍ、圧力４．４０Ｍｂａｒ、２５～２６℃）でＧａ／Ｃｕ基板試料を以下の手順で調製した。

まず、Ｃｕ基板（純度９９．９％、３０×１０×３ｍｍ、０．８７５ｇ）は、酸化物および他の汚染物を除去するために市販の塩化亜鉛／塩酸ベースのフラックスで洗浄し、次いでエタノールですすいで調製した。

液体Ｇａは、ホットプレートを用いて固体Ｇａ（９９．９％、２０ｇ）を約４０℃で液体状態に加熱することによって調製した。

次に、ピペットを用いて液体Ｇａ合金（１．５ｇ）をそれぞれ別々のＣｕ基板上に滴下した。

次いで、グローブボックス内でＡｒ雰囲気中、２５℃で７２時間静置して、液体Ｇａ液滴とＣｕ基板との間の界面反応を進行させたところ、接触界面に金属間化合物（Ｇａ－Ｃｕ　ＩＭＣ）が形成された。この静置期間の後、Ｃｕ基板上にＧａ－Ｃｕ　ＩＭＣを残したまま、未反応Ｇａを除去するため

に１０重量％ＨＣｌ希溶液で洗浄した。

[0031] ＳＥＭを用いて前記Ｃｕ基板上のＧａ－Ｃｕ　ＩＭＣの状態を観察した。

具体的には、前記Ｇａ－Ｃｕ　ＩＭＣとＣｕ基板との反応界面を観察するために、エポキシ樹脂で試料を埋め込み、研磨した。次いで、断面微細構造をＳＥＭによって観察した。

なお、ＳＥＭには「Ｈｉｔａｃｈｉ　ＴＭ　３０３０　ＳＥＭ」を用いた。また、電子プローブマイクロ分析（ＥＰＭＡ）は「ＪＥＯＬ　ＪＸＡ－８２００」で実施した。

[0032] 図５（ａ）に示すように、ＳＥＭ像では、Ｃｕ基板は連続したＧａ－Ｃｕ　ＩＭＣの層（以下、ＩＭＣ層ともいう）で覆われており、不均一なＣｕ界面が見られた。

図５（ｂ）および図５（ｃ）は、Ｇａ－Ｃｕ　ＩＭＣ／Ｃｕ結合界面断面のＥＤＳ元素マッピングの結果を示す。

ＥＤＳ点分析の結果によると、Ｇａ－Ｃｕ　ＩＭＣは、Ｃｕ／Ｇａ原子比２／１のＣｕとＧａからなり、その構成成分が「ＣｕＧａ２」である可能性が最も高いことを示している。

[0033]（試験例２：Ｇａ－Ｃｕ　ＩＭＣ粉末のＸ線回折（ＸＲＤ）測定）

シンクロトロンＸ線回折によるＣｕＧａ２の格子定数の測定を、オーストラリアのシンクロトロンの粉末回折ビームラインで行った。

試験例１で作製した前記Ｃｕ基板上のＧａ－Ｃｕ　ＩＭＣを鋭利な刃物でかき取り、その粉末を集めて内径１００μｍ、壁厚１０μｍの石英キャピラリーに入れた。

次いで、試料粉末を充填した石英キャピラリーを回転式サンプルステージに置き、ゴニオメーターと整列させた。

１６ｋｅＶの単色入射ビームを用いて－１００℃～２００℃の温度範囲にわたって大気圧下で１０℃毎に測定を実施した。

シンクロトロンＸ線回折用の光学系は、標準ＬａＢ$_6$試料（ＮＩＳＴ６６０ｂ、ａ＝４．１５６８９Å、Ｐｍ　３μｍ、粒径２～４０μｍ）を室温で１

００μｍキャピラリー内で測定することによって較正した。

[0034] 図６に、２５℃で得られた純粋なＧａ－Ｃｕ ＩＭＣ粉末シンクロトロンＸＲＤパターンの指数付けされた結果を表す。相分析により、室温で調製された純ＧａとＣｕ基板との間に形成された唯一のＧａ－Ｃｕ ＩＭＣがＣｕＧａ２であることが示された。

[0035]（試験例３）

試験例２で用意したサンプルを用いてはんだ接合部に存在するＣｕＧａ２の平均の熱膨張係数（ＣＴＥ）、ＣＴＥ異方性（Ｅ１/Ｅ３）および最大ＣＴＥミスマッチ（Ｅ１－Ｅ３）を公知の手法に基づいて測定して、βＳｎおよび重要なＩＭＣ相と比較した結果を図７に示す。

なお、βＳｎおよび重要なＩＭＣ相のデータは、公知のものを用いた。

ＣｕＧａ２およびβＳｎは両方とも正方晶構造を有するが、ＣｕＧａ２は、ＣＴＥおよびミスマッチの著しく小さい異方性によって特徴付けられる。

また、Ｃｕ、Ａｕ、Ａｇ、ＮｉおよびＡｌを含む一般的に使用される基板材料の多くは立方晶系の結晶構造を有し、それらの弾性および熱特性において等方性を示すことが知られている。一方、結晶構造がほぼ等方性であるＣｕＧａ２は、鉛フリーはんだを用いた場合に形成されるＩＭＣであるβＳｎや他のＩＭＣよりもこれらの基板材料の熱膨張特性によく一致することから、ＣｕＧａ２/Ｃｕ接合部が、従来の鉛フリーはんだで作られた接合部よりも優れた熱機械的信頼性がある可能性があることがわかる。

[0036]（試験例４：ナノインデンテーション硬度）

ナノインデンテーション試験は、名目上の先端半径が１００ｎｍで、総夾角が１４２．３°の三面ベルコビッチ圧子を備えたTriboindenter（Hysitron Inc.、Minneapolis、MN）で実施した。

試験の前に、圧子は標準試料（石英）を用いて較正された。

押し込みの間、負荷、保持および取り出し時間は、すべての試験についてそれぞれ１０、１０および１５秒に保たれた。

荷重-変位（Ｐ－ｈ）曲線を記録した。

インデンテーションの痕跡の形態は、その場観察原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）を用いて特徴付けられた。

[0037] 接合部内の応力分布に応じて、ＩＭＣの硬さは使用中のはんだ接合部の信頼性に影響を与える要因の１つである。ナノインデンテーション法を用いて、図８（ａ）、８（ｂ）、８（ｃ）に示すように異なる方向におけるＣｕＧａ２の硬度を特徴付けた。図８（ｂ）および図８（ｃ）に示すように、それぞれ［００１］および［１００］ゾーン軸に沿ってインデントを行った。

[0038] ＣｕＧａ２とＣｕ６Ｓｎ５の代表的なナノインデンテーション荷重-変位曲線を図９に示す。Ｃｕの荷重-変位曲線も比較のために含まれている。

硬度（Ｈ）とヤング率（Ｅｒ）を図１０（ａ）、１０（ｂ）に示す。はんだ接合部に発生する他のＩＭＣと比較して、ＣｕＧａ２のヤング率と硬度はどちらも小さいため、このＩＭＣ相はより柔らかく柔軟性があることがわかる。

鉛フリーはんだを用いて形成されるＩＭＣ相は、通常脆いケースが多いが、前記ＣｕＧａ２からなるはんだ接合部では柔らかく柔軟性があるため、接合部が使用中に受ける可能性がある応力に対してある程度緩衝することができると考えられる。

したがって、ＩＭＣ相が接合体積の大部分を占める場合の集積回路層では、脆さの傾向が問題になるが、そのような状況でも、ＣｕＧａ２からなるはんだ接合部が形成されていると、大きな利点が得られる。

また、ＣｕＧａ２は、Ｃｕ６Ｓｎ５と比較してより小さい異方性を示し、弾性特性に関しても、ＣｕＧａ２は、従来のはんだ合金で作られた接合部に見られるＩＭＣよりも潜在的な利点を示した。

[0039] 試験例１～４の結果より、第１金属基材及び第２金属基材のうち少なくとも一方の金属基材が、Ｎｉ含量が０重量％以上、４４重量％未満、Ｃｕ含量が５６重量％超である合金であり、はんだが、Ｇａ及び不可避不純物からなるはんだ合金又はＧａを主成分とする融点が３０℃以下のはんだ合金である場合に、第１金属基材と第２金属基材の間に生成されるＩＭＣであるＣｕＧ

ａ２又は（Ｃｕ、Ｎｉ）Ｇａ２は、非常に小さなはんだ接合部の主要なＩＭＣとして好適であることがわかる。

したがって、Ｃｕとの界面でＩＭＣを形成するＧａおよびＧａ系合金は、Ｃｕ６Ｓｎ５およびＣｕ３Ｓｎ金属間化合物を形成する従来のはんだ合金に対する有望な代替物となり得る。

[0040] 試験例５

第１金属基材及び第２金属基材として、Ｃｕ-ｘＮｉ基板（ｘは０、２、６、１０、１４重量％に変えたもの、幅５ｍｍ、長さ２５ｍｍ、厚さ１ｍｍｍ）を用い、その長さ方向５ｍｍの部分同士をＧａを用い、４０℃で接合させて継手サンプル（接合面積：５×５ｍｍ）を得た（各サンプル１２個、合計６０個）。

次いで、得られた継手サンプルのうち、接合が成功した継手サンプルを抽出して引張り強度を測定した。

引張強度の測定には、島津製作所製ＡＧ-ＩＳテンシルテスター（ひずみ速度０．５ｍｍ／ｍｉｎ、最大荷重１０００Ｎ）を用いた。

得られた結果を表１に示す。

[0041] [表1]

x（重量%Ni）	試験したサンプル数	平均力（標準偏差）N	平均強度（MPa）
0	8	244（82）	9.8
2	12	302（93）	12.1
6	9	283（67）	11.3
10	11	309（85）	12.4
14	7	293（107）	11.7

[0042] 表１の結果より、Ｃｕ-ｘＮｉ基板（ｘ＝２、６、１０、１４）で製造された継手サンプルの引張強度は類似しており、１１．３～１２．４ＭＰａの範囲であった。一方、純Ｃｕで製造された継手サンプルの引張強度は９．８ＭＰａでわずかに低くなった。

上記で得られた継手サンプルの接合強度は、いずれも実施レベルで十分な

強度があることが示された。

なお、各サンプルとも標準偏差は非常に大きく、これは無制御の細孔形成による可能性があった。

[0043] 試験例６

ＧａとＣｕ基板またはＣｕ-１０Ｎｉ基板との間の界面で形成される金属間化合物（ＩＭＣ）について以下の手順で調べた。

酸化を防ぐために、グローブボックス（O_2＜０．１０ｐｐｍ、H_2O＜０．１０ｐｐｍ、圧力４．４０Ｍｂａｒ、２５-２６℃）でアルゴン雰囲気下でサンプルを作製した。

Ｃｕ箔およびＣｕ－１０重量％Ｎｉ箔（いずれも長さ３０×幅１０×厚み０．０３ｍｍ）を金属基板として使用した。

市販の塩化亜鉛/塩酸ベースのフラックスを使用して前記金属基板を洗浄した後、エタノールを使用して酸化物やその他の汚染物を除去してから、サンプルを作成した。

[0044] Ｇａ／基板（ＣｕまたはＣｕ-１０Ｎｉ）のサンプルは、Ｇａインゴット（９９．９％、２０ｇ）を約４０℃で液体状態に加熱することで調製した。

次に、液体Ｇａ（０．３ｇ）をトランスファーピペットで各基板に滴下した。

次に、液体Ｇａ滴と清浄なＣｕ基板との間の界面反応が進行するように、サンプルを３０±３℃のアニールオーブンに５～１４２時間保管した。

この反応の後、形成されたＩＭＣを基板に付着させたままで、２つのサンプルを１０重量％ＨＣｌ希釈溶液で洗浄して過剰なＧａを除去した。

[0045] 以下に実施した試験手法をまとめる。

ＩＭＣの微細構造は、日立ＴＭ３０３０マシンを使用したＳＥＭおよびＥＤＳにより、エッチングされた上面図とＩＭＣ/基板界面の断面の両方から観察した。

電子プローブ微量分析（ＥＰＭＡ）は、ＪＥＯＬ ＪＸＡ－８２００マシンで行った。

シンクロトロンＸ線回折（ＸＲＤ）は、オーストラリアのシンクロトロンの粉末回折ビームラインで、１５ｋｅＶの入射ビームを使用して行った。

ＸＲＤ観察は、キャピラリーを使用したＩＭＣ粉末と、透過モードを使用したＩＭＣ/基質の両方について行った。粉末サンプルを観察するために、基板上のＩＭＣを鋭利な刃で削り取り、粉末を収集して内径３００μｍの石英キャピラリーに入れた。次に、キャピラリーサンプルを回転式サンプルステージに置き、ゴニオメーターと位置合わせた。

測定は、６℃/ｍｉｎの加熱速度で２５℃から３００℃の温度範囲にわたって、大気圧下で２０℃ごとに実行した。

測定中の温度は、熱風送風機を使用して制御した。

シンクロトロンＸＲＤの光学システムは、標準のＬａＢ６サンプル（NIST660b、ａ＝４．１５６８９Å、Ｐｍ３ｍ、粒子サイズ2-４０μｍ）を室温で測定することにより較正した。

リートベルト解析は、TOPAS 4.2（Bruker-AXS、ドイツ）を使用して、標準のＬａＢ６サンプルとＩＭＣ粉末サンプルの両方で精密化を行った。

ＩＭＣ粉末の相同定は、無機結晶構造データベース（ＩＣＳＤ）の支援を受けて行った。シンクロトロン放射波長キャリブレーション、２θゼロ誤差、および機器構成機能は、標準サンプルパターンに基づいて修正した。

ＸＲＤパターンのピーク形状は、基本パラメーター（ＦＰ）アプローチを使用して記述し、バックグラウンド、サンプル変位補正、およびスケールファクターは各パターンに対して個別に調整した。

温度依存のｄ間隔と格子定数は、回折パターンを改良することで得た。

界面の微細構造解析に関するより詳細な検討は、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）によって行った。

集束イオンビーム（ＦＩＢ、FEI Scios）法を使用して、Ｓｉグリッド上に厚さ約１００ｎｍの薄膜サンプルを準備した。

ＴＥＭ観察の前に、試料表面に形成された損傷層は、電圧９００ｅＶのアルゴンイオンミリングによって除去した（Fischione Nano Mill Model 1040

）。

走査透過電子顕微鏡（STEM、JEM ARM200F）を２００ｋＶの加速電圧で操作した。

明視野（ＢＦ）および高角環状暗視野（ＨＡＡＤＦ）イメージングを行った。

画像ドリフトを抑制するために、複数の高速取得と画像の重ね合わせを行った。

原子分解能ＥＤＳマップは、２５６×２５６ピクセルのサイズで取得した。

選択領域電子回折パターン（ＳＡＤＰ）は、ＴＥＭモードで取得した。

[0046] 室温で５～４０時間Ｇａと接触させた後のＣｕおよびＣｕ－１０Ｎｉ基板上のＩＭＣの上面図の形態を、それぞれ図１１（ａ）および図１１（ｂ）に示す。

図１１（ａ）および図１１（ｂ）に示す結果より、高度にファセット化されたＩＭＣ粒子が、Ｃｕ基板、Ｃｕ－１０Ｎｉ基板の両方の基板で成長していた。Ｃｕ基板上のＩＭＣ粒子は、Ｃｕ－１０Ｎｉ基板上のＩＭＣ粒子よりも小さかった。

したがって、本発明の製造方法では、Ｃｕ基板中のＮｉの含有量に比例して、ＩＭＣ粒子のサイズをより大きくなるように調整することができることがわかる。

[0047] ＩＭＣ粒子サイズの違いは、図１２（ａ）および図１２（ｂ）に示されている断面観察からも明らかにすることができた。

また、図１２（ｂ）のＩＭＣ/Ｃｕ－１０Ｎｉ基板間に不均一な境界が形成された。

一方、元の液体Ｇａ/基板界面を示す比較的滑らかな線がＩＭＣ領域内に見つかった。

Ｇａ（３１）、Ｃｕ（２９）、およびＮｉ（２８）の原子番号が非常に近いため、後方散乱画像のＩＭＣ領域のコントラストは非常に低くなる。

図１３に示すように、ＥＤＳマッピングとラインスキャンではコントラストがより簡単に区別された。

ＩＭＣエリアは、主にＧａとＣｕを含むエリア１（Ａｒｅａ１）、およびエリア２（Ａｒｅａ２、元のインターフェースとＩＭＣ/基板インターフェースの間のエリア）として区別できた。（図１３（ｃ））。

ＩＭＣに関するより正確な組成情報を取得するために、ＥＰＭＡを使用した分析を採用し、その結果を表２にまとめた。

[0048] [表2]

	Ga (at.%)	Cu (at.%)	Ni (at.%)
Area 1	63.81±0.18	35.35±0.24	0.84±0.11
Area 2	77.69±1.25	10.60±1.42	11.71±1.00

[0049] 表２に示す結果より、エリア１のＩＭＣと、エリア２のＩＭＣとは、Ｃｕ，Ｎｉの比率が大きく相違していることから、異なる金属間化合物が形成されていることがわかる。

[0050] Ｇａ／Ｃｕ系で形成される主なＩＭＣはＣｕＧａ２であるが、ＣｕＧａ２とＣｕの間では、図１４（ａ）、１４（ｂ）、１４（ｃ）、１４（ｄ）に示すように、γ３－Ｃｕ９Ｇａ４（Ｃｕ７．１５Ｇａ５．８５）の薄い層が成長していた。

ただし、この実験でのこの層の厚さ（３０℃）は、ＣｕＧａ２粒子のサイズよりもはるかに小さくなっていた。

γ３-Ｃｕ９Ｇａ４層の厚さは、液体Ｇａが７０時間および１４２時間Ｃｕと接触した後、厚さと比較して、約０．１μｍ（図１４（ｂ））および約０．２５μｍ（図１４（ｄ））であった。

ＣｕＧａ２粒子については、それぞれ約１０μｍ（図１４（ａ））および約３０μｍ（図１４（ｃ））であった。

[0051] 図１５は、Ｃｕ基板上のＩＭＣを通る透過ＸＲＤパターンを示す。

ＣｕとＣｕＧａ２のみが検出された。

したがって、大部分の金属間化合物の成長は、Ｇａ/Ｃｕ系のＣｕＧａ２で

あることがわかった。なお、上記の金属間での反応は、

Ｇａ ＋ Ｃｕ →ＣｕＧａ２

の反応式に基づくものであることがわかる。

[0052] 図１３に示すように、エリア２の厚さは、エリア１のＣｕＧａ２の厚さと比較して無視できないものである。

これは、図１５に示すように、Ｃｕ－１０Ｃｕ基板上のＩＭＣを介した透過ＸＲＤ分析でもサポートされている。この図では、ＣｕとＣｕＧａ２以外の余分なピーク（赤い四角）が検出された。

[0053] 図１６（ａ）に示すように、エリア１、エリア２および基板を含むＩＭＣ/Ｃｕ－１０Ｎｉ界面からのＴＥＭサンプルをＦＩＢで作成した。図１６（ｂ）のＦＩＢラメラのＢＦ画像は、ＩＭＣエリア１、ＩＭＣエリア２、およびＣｕ－１０Ｎｉ基板領域を明確に示している。

図１６（ｂ）のエリア１に見られるように、ＣｕＧａ２粒子はマイクロメートルスケールでフレーク状の形態を示した。

傾斜後のエリア1の高解像度ＨＡＡＤＦ画像と対応する高速フーリエ変換（ＦＦＴ）パターンを図１６（ｃ）および（ｄ）に示す。

粒子は同じ方向にあり、ＣｕＧａ２のゾーン軸[１００]と[００１]はそれぞれ入射電子ビーム方向に沿って整列している。

FFTパターンに示すように、超格子反射があった。

ＩＭＣエリア２では、図１６（ｅ）に示すように、粒子はナノスケールであった。

ＳＡＤＰは、図１６（ｂ）の赤い円で示された場所で撮影された。

この多結晶領域のＳＡＤＰとその回折強度を図１６（ｆ）に示す。

表２に示すように、ＥＰＭＡの結果によると、エリア２には１１．７１ａｔ％のＮｉが含まれている。この３成分系で形成される可能性のあるＣｕ－ＧａおよびＧａ－Ｎｉ ＩＭＣ相がいくつか考えられ、上記のＧａの濃度は、報告されているＧａ４Ｎｉ（Ｇａ３．６２Ｎｉ０．９７）相に近かった。 ＳＡＤＰの回転平均強度、ＸＲＤ結果、ＥＰＭＡ分析を考慮すると、Ｇａ４（

Ｎｉ、Ｃｕ）は有望な相である可能性がある。

Ｇａ/Ｃｕ－１０Ｎｉの反応式は次のとおりであった。

Ｇａ＋Ｃｕ－１０Ｎｉ→ＣｕＧａ２＋Ｇａ－Ｎｉ－Ｃｕ

[0054] 図１７は、２５℃で得られたＧａ / Ｃｕ－１０Ｎｉ ＩＭＣ粉末シンクロトロンＸＲＤパターンのインデックス結果を示す。

分析により、ＣｕＧａ２が室温でスクラッチ法によってＣｕ－１０Ｎｉ基板から収集された唯一のＩＭＣであることが示された。Ｇａ/Ｃｕ ＩＭＣ粉末も観察された。 拡大されたインサートでは、Ｇａ/ＣｕシステムのＣｕＧａ２と比較して、Ｇａ/Ｃｕ－１０ＮｉシステムのＣｕＧａ２のピークがシフトしていることが明らかであった。 これは、Ｎｉドーピングによる結晶格子パラメーターの違いを示していた。

[0055] また、２５℃の２θ範囲０～８０°でのＣｕＧａ２の完全なパターンRietveld精密化を行ったところ、精密化によって得られた格子定数の精度は、精密化および測定されたプロファイルが、拡大されたインサートに示されているピークの大きさでのみ変化するという事実によって明確に反映できた。

表３は、２５℃で得られた結晶学的パラメーターと加重プロファイルＲファクターＲｗｐをまとめたものであり、室温で形成されたＣｕＧａ２は、空間群Ｐ４/ｍｍｍの正方晶構造を持っていることがわかる。また、Ｃｕ基板で形成されたＣｕＧａ２と比較して、Ｃｕ－１０Ｎｉ基板で形成されたＣｕＧａ２ではａ軸とｃ軸の両方が小さかった。

[0056] [表3]

基板	相	ピアソン記号	スペースグループ	セルパラメータ（Å）	T（℃）	ボリューム（Å^3）	R_{wp}
Cu	CuGa2	tP3	P4/mmm	a＝2.8303 c＝5.8298	25	46.702	5.787
Cu-10Ni	CuGa2	tP3	P4/mmm	a＝2.8295 c＝5.8244	25	46.631	7.999

[0057] 図１８（ａ）、図（ｂ）、図（ｃ）に加熱中のＧａ/Ｃｕ－１０Ｎｉ反応か

らのＣｕＧａ２のパターンの比較を示す。おれらのパターンの比較から、Ｃｕ－１０Ｎｉ基板で形成されたＣｕＧａ２は２５℃～３００℃の温度範囲にわたって安定していた。

また、Ｃｕ基板で形成されたＣｕＧａ２は、温度が２６０℃から３００℃に上昇すると、γ３－Ｃｕ９Ｇａ４とＧａを形成する反応を起こした。

したがって、Ｃｕ基板中にＮｉが含有されている場合には、形成されるＩＭＣは高温にさらされても状態が維持されたものであることがわかる。

[0058]（実施例２）

以下の手順で、ＨＣｌ水溶液を用いたはんだ接合を行った。

1）Ｇａインゴットと５％ＨＣｌ水溶液を、水浴を使用して３５～４０℃に加熱した。

Ｇａインゴットは溶解して液体Ｇａとなった。

2）各Ｃｕ-ｘＮｉシート（ｘ=0、２、６、１０、１４％、長さ２５ｍｍ、幅５ｍｍ、厚み１ｍｍ）上に永久マーカーを使用して線を引き、端部から５ｍｍの領域（５ｍｍ×５ｍｍ）を接合領域として区別した。

3）Ｃｕ－ｘＮｉシートを５％ＨＣｌ水溶液に浸漬した。

4）第１のＣｕ－ｘＮｉシートに液体Ｇａを滴下して、５×５ｍｍの接合領域を濡らした後、余分なＧａをピペットで吸い戻し、第１のＣｕ－ｘＮｉシートの表面に付着したＧａの薄い層を残した。なお、Ｇａは、永久マーカーで作成された線を超えて、または第１のＣｕ－ｘＮｉシートの端を超えて、自然に濡れなかった。

上記のプロセスを第２のＣｕ－ｘＮｉシートで繰り返し、第１および第２のＣｕ－ｘＮｉシートをＨＣｌ溶液に浸したままにした。

5）第１および第２のＣｕ－ｘＮｉシート基板をＨＣｌ溶液中に浸漬している間に、ピンセットを用いて、２枚のＣｕ－ｘＮｉシートのＧａが塗布された領域どうしを向かい合わせに結合することにより、はんだ接合部（Ｃｕ－ｘＮｉ／Ｇａ／Ｃｕ－ｘＮｉ）を得た。

6）はんだ接合部をＨＣｌ溶液から取り出し、室温のエタノールですすいだ。

エタノールが気化して、温度が下がると、はんだ接合部のＧａはすぐに固化した。

7）はんだ接合部においてＩＭＣの成長を促すために、はんだ接合部のサンプルを３０±３℃のアニーリングオーブンに7日間入れた。また、ステーショナリークリップを使用して、焼きなまし中にはんだ接合部に圧力をかけた。

[0059]（実施例３）

以下の手順で、アルゴン雰囲気下ではんだ接合を行った。

1）Ｇａインゴットと５％ＨＣｌ水溶液を、水浴を使用して３５～４０℃に加熱した。

Ｇａインゴットは溶解して液体Ｇａとなった。

2）各Ｃｕ－ｘＮｉシート（ｘ=0、２、６、１０、１４％、長さ２５ｍｍ、幅５ｍｍ、厚み１ｍｍ）上に永久マーカーを使用して線を引き、端部から５ｍｍの領域（５ｍｍ×５ｍｍ）を接合領域として区別した。

3）Ｃｕ－ｘＮｉシートをＢａｋｅｒ社のフラックス（市販の塩化亜鉛/塩酸ベースのフラックス）に入れ、エタノールで洗浄して酸化物やその他の汚染物を除去した。

4）液体Ｇａおよび洗浄済みＣｕ－ｘＮｉシートをアルゴン充填グローブボックス（Ｏ２＜０．１ｐｐｍ、Ｈ２Ｏ＜１ｐｐｍ、２７－３０℃）に移した。

5）液体Ｇａを第１のＣｕ－ｘＮｉシートに滴下して塗布し、５ｍｍ×５ｍｍの接合領域を濡らした後、余分な液体Ｇａをピペットで吸い戻し、第１のＣｕ－ｘＮｉシートの表面に付着したＧａの薄い層を残した。

６）ピンセットを用いて、第１のＣｕ－ｘＮｉシートのＧａが塗布された領域に第２の塗布領域を向かい合わせに結合することにより、はんだ接合部（Ｃｕ－ｘＮｉ／Ｇａ／Ｃｕ－ｘＮｉ）を得た。

7）得られたはんだ接合部をグローブボックスから取り出した。

8）ＩＭＣの成長を考慮して、はんだ接合部を３０±３℃のアニーリングオーブンに７日間入れた。また、ステーショナリークリップを使用して、焼きなまし中にジョイントに圧力をかけた。

[0060] （試験例７）

実施例２、３で得られたはんだ接合部のサンプルのせん断強度をインストロン５５８４引張試験機、１０ｋＮロードセルを用いて測定した。

試験条件は、以下のとおり。

ひずみ速度：０．５ｍｍ/ｍｉｎ、最大荷重：１０００Ｎ、接着面積：５×５ｍｍ

[0061] 得られた試験結果を表４および図１９に示す。

表４および図１９の結果より、Ｃｕ、Ｃｕ－２Ｎｉ、Ｃｕ－６Ｎｉの金属基材同士を用いたはんだ接合部については、ＨＣｌ法を使用した場合のせん断強度が、グローブボックス法を使用して得られたものよりも高くなっていた。

また、Ｃｕ－１０Ｎｉ、Ｃｕ－１４Ｎｉの金属基材同士を用いたはんだ接合部では、ＨＣｌ法、グローブボックス法いずれもせん断強度は実施品として合格レベルのものであった。なお、表中、「Force」はフォース、「Stdev」は標準偏差、「Strength」は強度を示す。

[0062] [表4]

x, wt% Ni	Glovebox method				Immersion in HCl			
	Force, N	Stdev, N	Strength, MPa	Stdev, MPa	Force, N	Stdev, N	Strength, MPa	Stdev, MPa
Cu	243.41	56.01	9.74	2.24	298.82	114.49	11.95	4.58
Cu-2Ni	238.27	72.67	9.53	2.91	344.28	69.77	13.56	2.97
Cu-6Ni	273.91	72.84	10.96	2.91	355.03	38.21	14.20	1.53
Cu-10Ni	261.25	64.51	10.45	2.58	224.32	86.40	8.97	3.46
Cu-14Ni	196.86	48.92	7.87	1.96	71.93	25.84	2.88	1.03

[0063] また、実施例２、３で得られたはんだ接合部の微細構造を、日立３０３０

走査型電子顕微鏡を使用して観察した。その際に、ＥＤＳメソッドを使用して、未湿潤のＣｕ基板領域を確認したところ、実施例２で得られたはんだ接合部の微細構造では、実施例３のグローブボックス法を使用した場合よりも、未湿潤領域は小さくなる傾向があることがわかった。

請求の範囲

[請求項1] 第１金属基材と第２金属基材とをはんだにより接合するはんだ接合部の製造方法であって、

第１金属基材及び第２金属基材のうち少なくとも一方の金属基材が、Ｎｉ含量が０重量％以上、４４重量％未満、Ｃｕ含量が５６重量％超である合金であり、

はんだが、Ｇａ及び不可避不純物からなるはんだ合金又はＧａを主成分とする融点が３０℃以下のはんだ合金であり、

第１金属基材の表面に、はんだを塗布した後、塗布したはんだ上に第２金属基材を載せる工程、

希ガス雰囲気下もしくは大気雰囲気下もしくは液体中で、９０℃以下の温度に加熱して第１金属基材と第２金属基材の間にＣｕＧａ２又は（Ｃｕ、Ｎｉ）Ｇａ２を生成させて、第１及び第２金属材料を接合する工程を含む、はんだ接合部の製造方法。

[請求項2] 第２金属基材の表面にもはんだを塗布し、第１金属基材のはんだ塗布面と第２金属基材のはんだ塗布面とを向かい合わせて接触させる工程を有する請求項１に記載のはんだ接合部の製造方法。

[請求項3] 第１又は第２金属基材の表面に、はんだを直接載置する請求項１または２に記載のはんだ接合部の製造方法。

[請求項4] 第１及び第２金属基材が、Ｎｉ含量が０重量％超、４４重量％未満、Ｃｕ含量が５６重量％超であるＣｕ－Ｎｉ合金である請求項１～３の何れかに記載のはんだ接合部の製造方法。

[請求項5] 希ガスがアルゴンガスあるいは窒素ガスである請求項１～４の何れか１項に記載のはんだ接合部の製造方法。

[請求項6] 前記液体が、温水または無機酸の水溶液である、請求項１～４の何れか１項に記載のはんだ接合部の製造方法。

[請求項7] 第１及び第２金属基材のうち、一方が電子回路基板に形成されている配線であり、他方が電子部品の端子である、請求項１～５の何れか

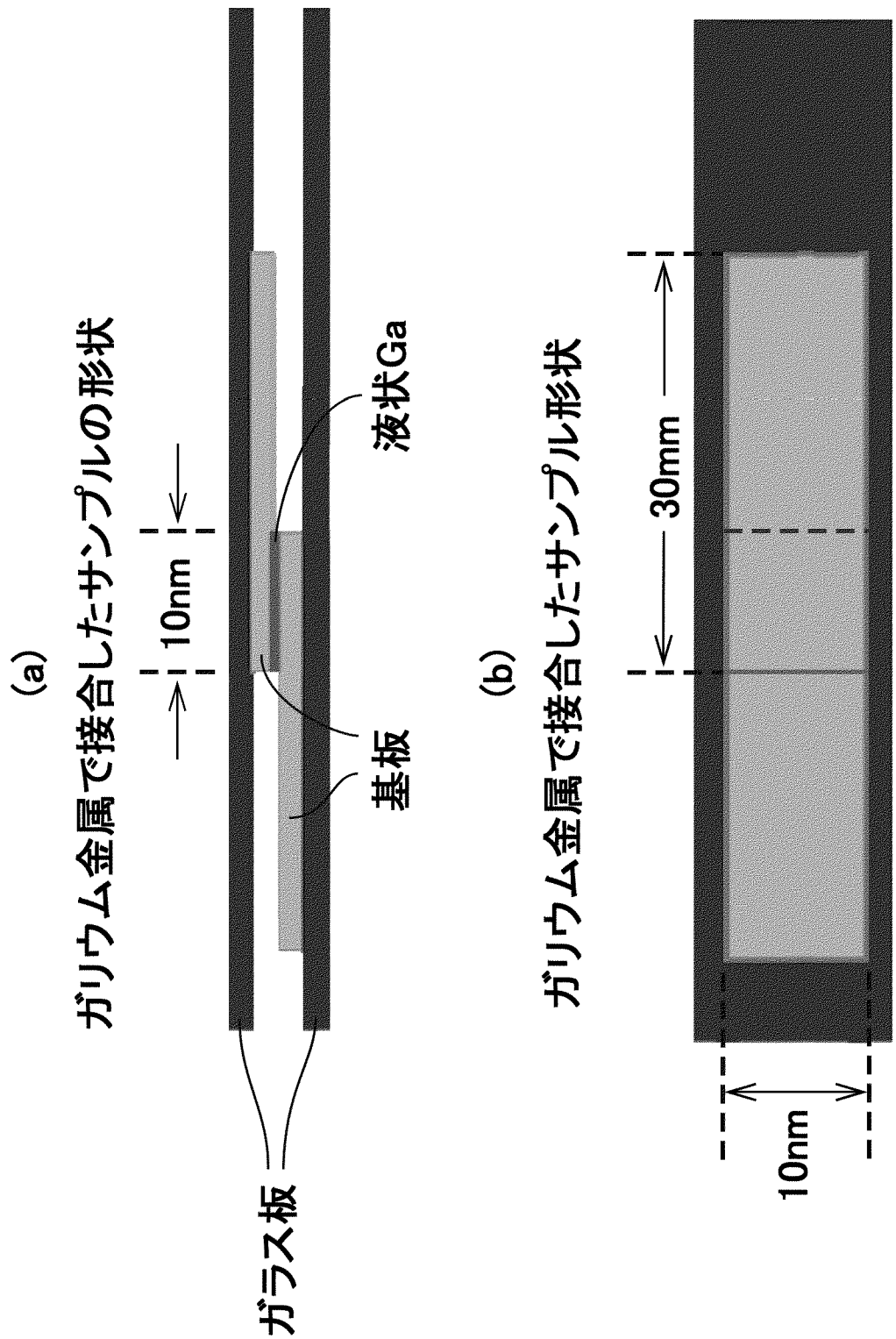
１項に記載のはんだ接合部の製造方法。

[請求項8] 第１金属基材と第２金属基材がはんだ層を介して接合されているはんだ接合部であって、

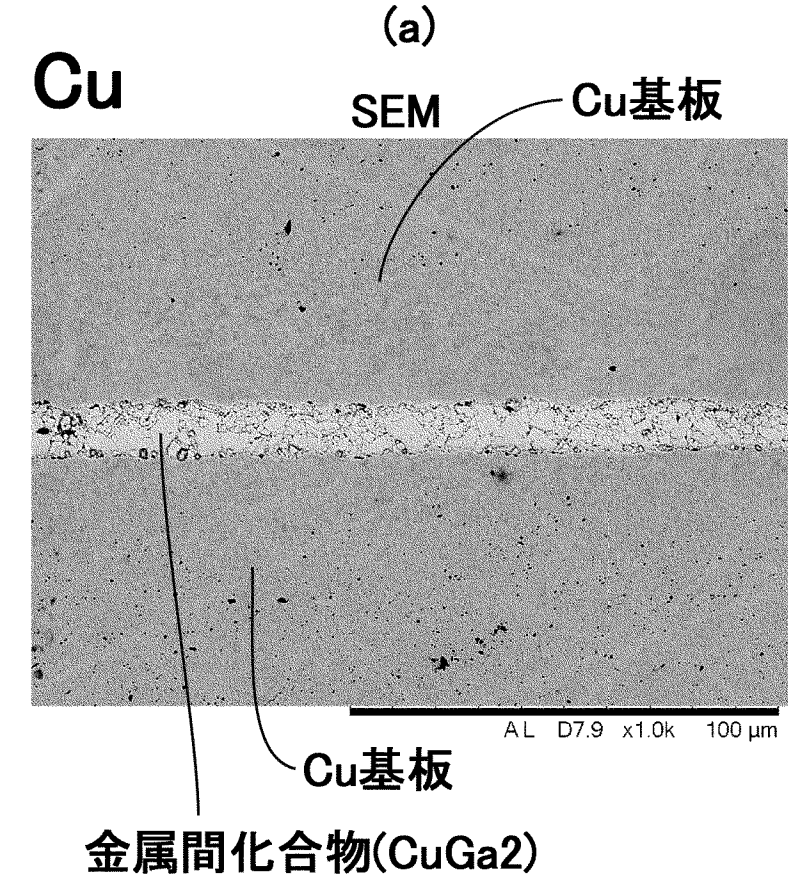
第１金属基材及び第２金属基材のうち少なくとも一方の金属基材が、Ｎｉ含量が０重量％以上、４４重量％未満、Ｃｕ含量が５６重量％超である合金であり、

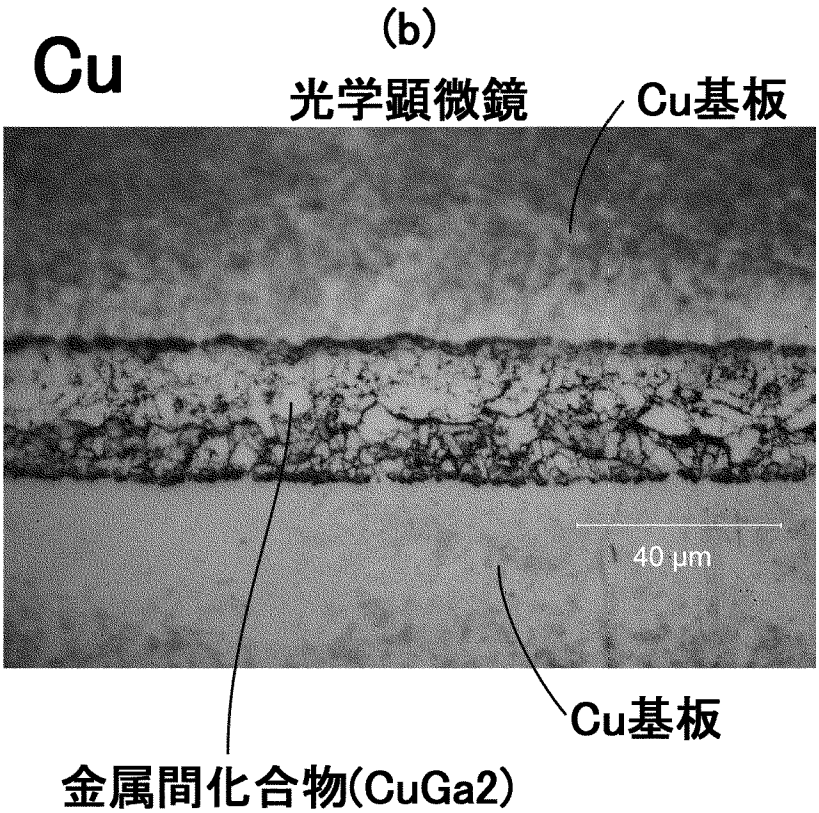
はんだ層が、Ｃｕ、Ｎｉ及びＧａの金属間化合物の連続相からなり、かつ、ＣｕＧａ２又は（Ｃｕ、Ｎｉ）Ｇａ２を含む、はんだ接合部。

[図1]

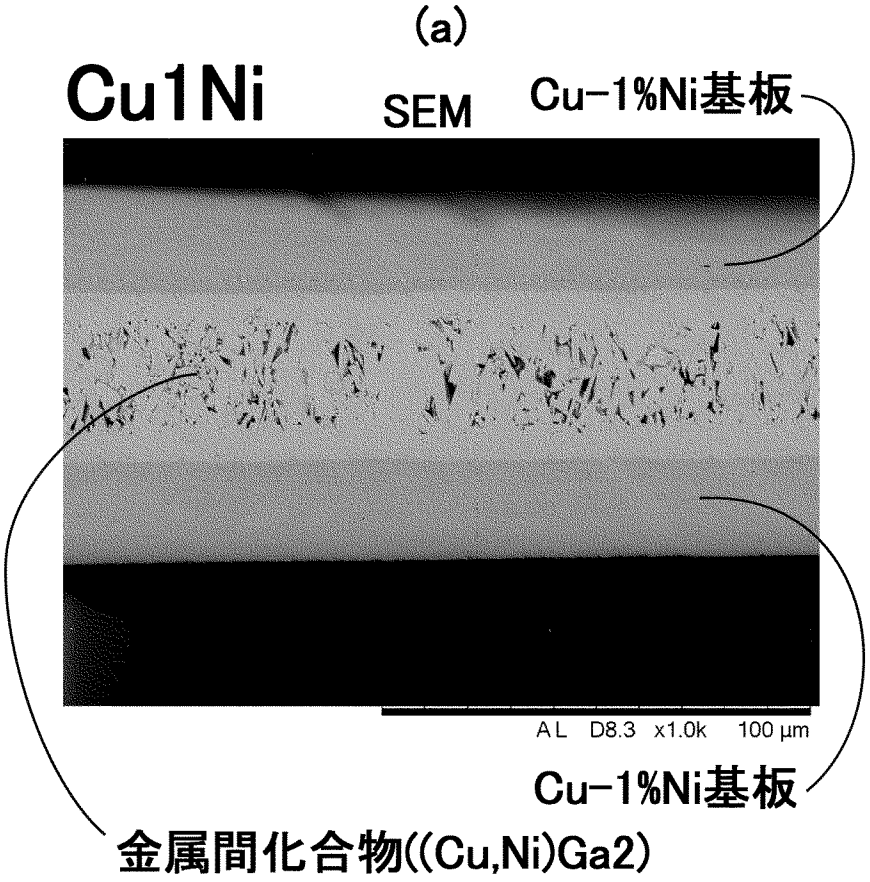

(a)
ガリウム金属で接合したサンプルの形状
10nm
液状Ga
基板
ガラス板
(b)
ガリウム金属で接合したサンプル形状
30mm
10nm

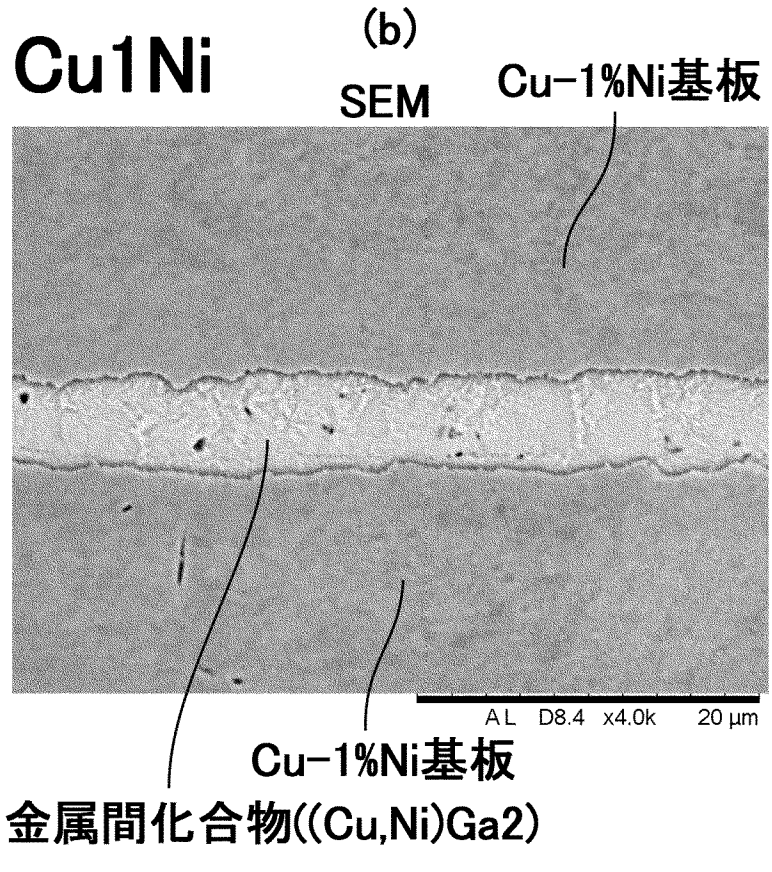
[図2]


(a)
Cu
SEM
Cu基板
AL D7.9 x1.0k 100 µm
Cu基板
金属間化合物(CuGa2)

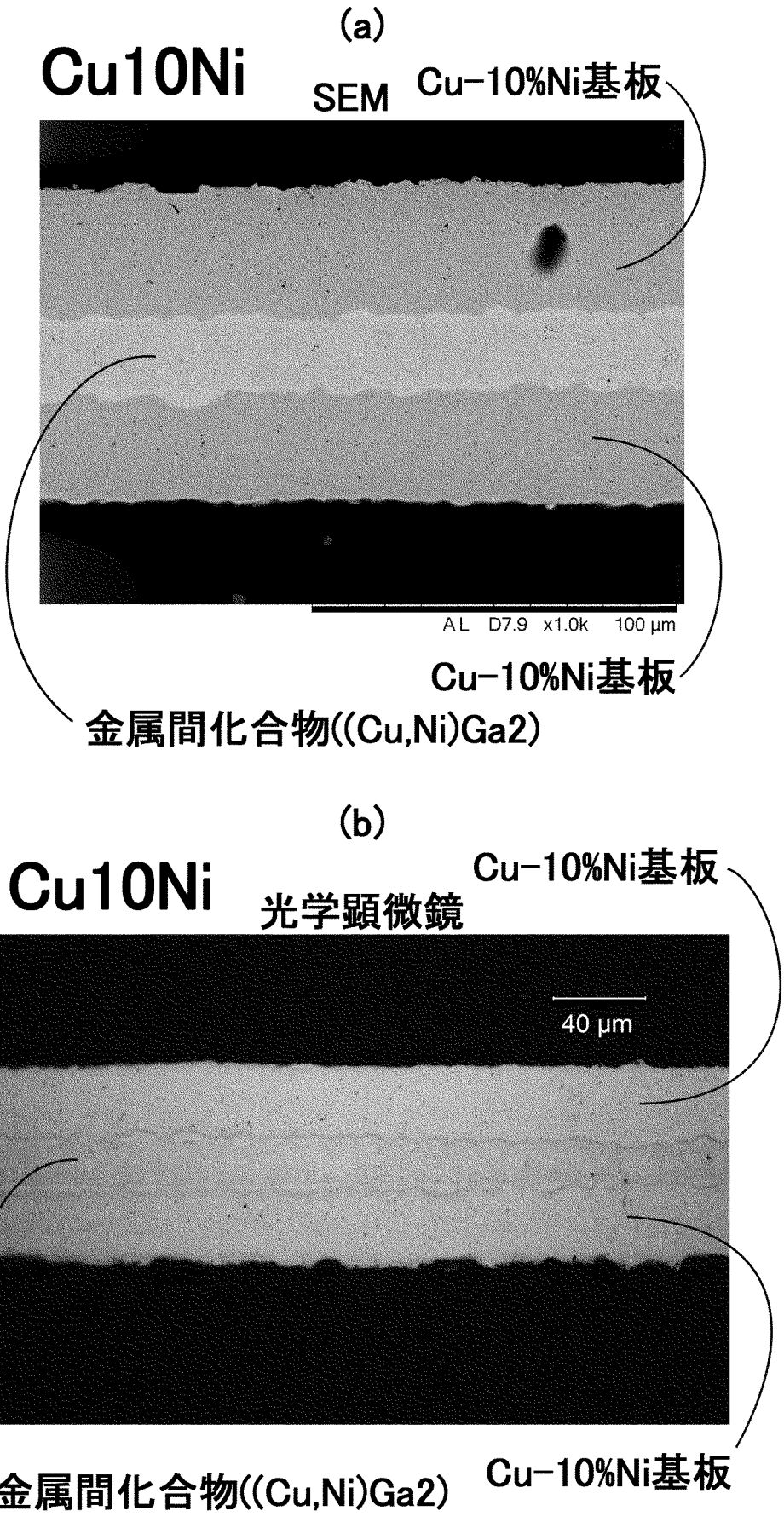

(b)
Cu
光学顕微鏡
Cu基板
40 µm
Cu基板
金属間化合物(CuGa2)

[図3]

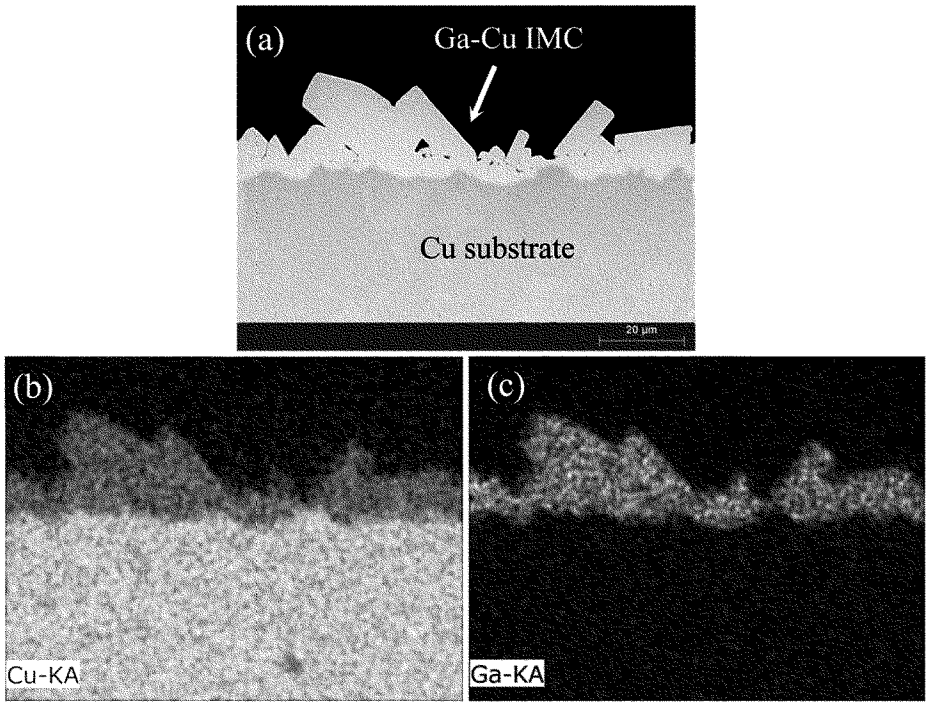

(a)
Cu1Ni
SEM
Cu-1%Ni基板
AL D8.3 x1.0k 100 μm
Cu-1%Ni基板
金属間化合物((Cu,Ni)Ga2)


(b)
Cu1Ni
SEM
Cu-1%Ni基板
AL D8.4 x4.0k 20 μm
Cu-1%Ni基板
金属間化合物((Cu,Ni)Ga2)

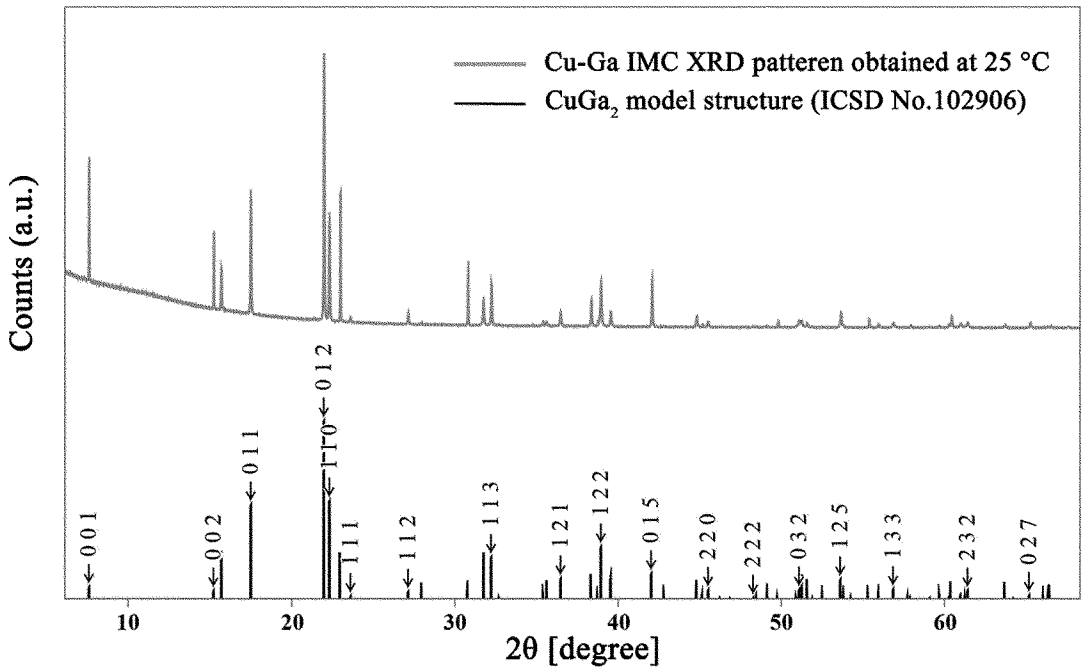
[図4]


(a)
Cu10Ni
SEM
Cu-10%Ni基板
AL D7.9 x1.0k 100 µm
Cu-10%Ni基板
金属間化合物((Cu,Ni)Ga2)
(b)
Cu10Ni
光学顕微鏡
Cu-10%Ni基板
40 µm
金属間化合物((Cu,Ni)Ga2)
Cu-10%Ni基板

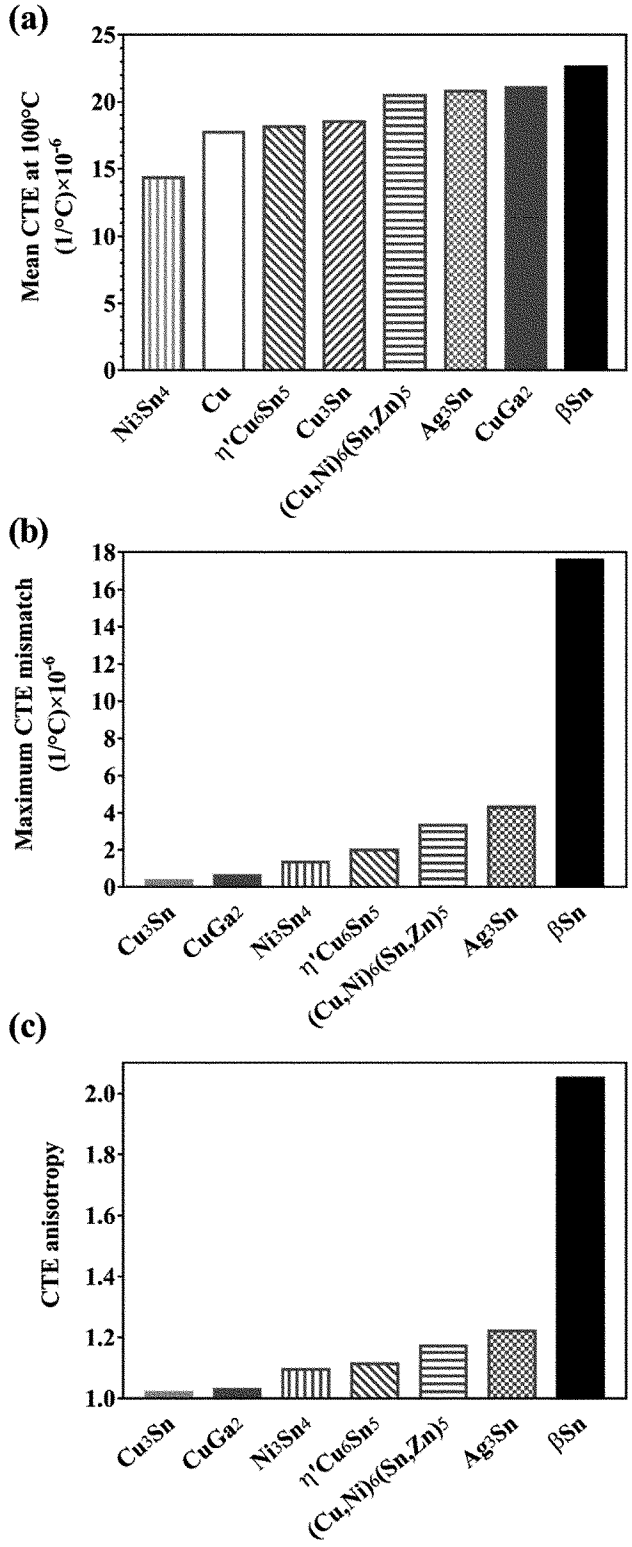
[図5]


(a)
Ga-Cu IMC
Cu substrate
20 μm
(b)
Cu-KA
(c)
Ga-KA

[図6]

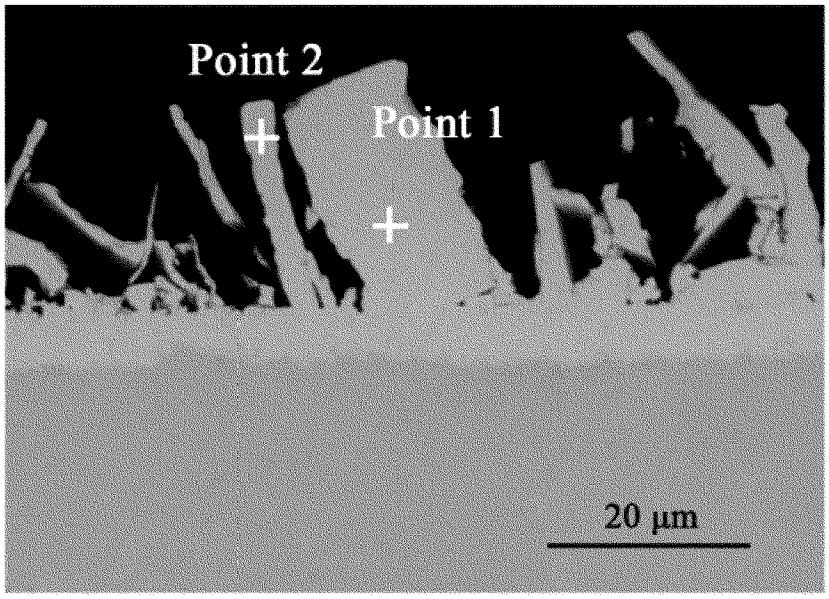

Cu-Ga IMC XRD patteren obtained at 25 °C
CuGa2 model structure (ICSD No.102906)
Counts (a.u.)
001
002
011
110
012
111
112
113
121
122
015
220
222
032
125
133
232
027
10
20
30
40
50
60
2θ [degree]

[図7]

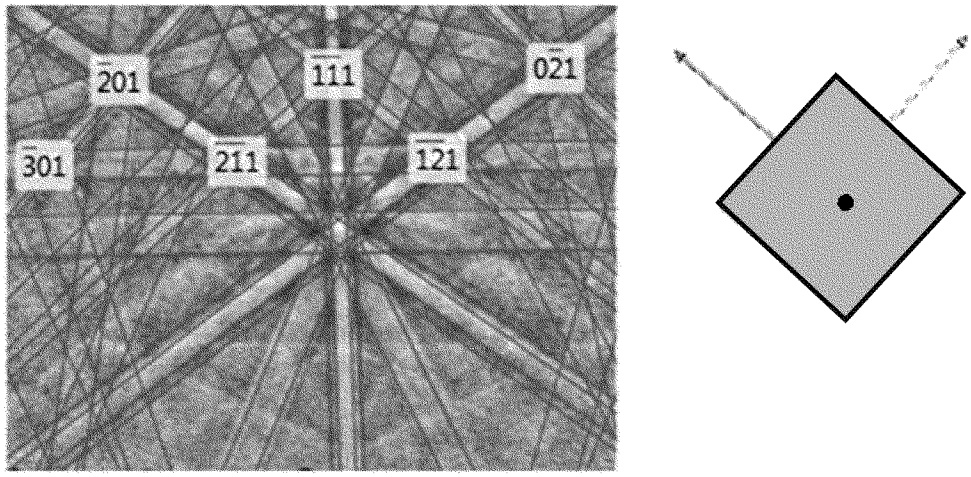

(a)
Mean CTE at 100°C (1/°C)×10⁻⁶
25
20
15
10
5
0
Ni3Sn4
Cu
η'Cu6Sn5
Cu3Sn
(Cu,Ni)6(Sn,Zn)5
Ag3Sn
CuGa2
βSn
(b)
Maximum CTE mismatch (1/°C)×10⁻⁶
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
Cu3Sn
CuGa2
Ni3Sn4
η'Cu6Sn5
(Cu,Ni)6(Sn,Zn)5
Ag3Sn
βSn
(c)
CTE anisotropy
2.0
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
Cu3Sn
CuGa2
Ni3Sn4
η'Cu6Sn5
(Cu,Ni)6(Sn,Zn)5
Ag3Sn
βSn

[図8]

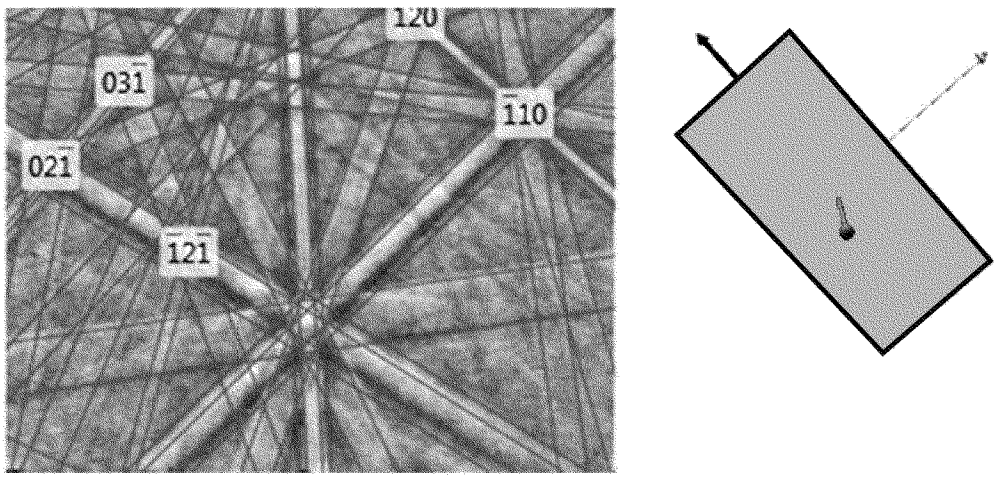
(a)



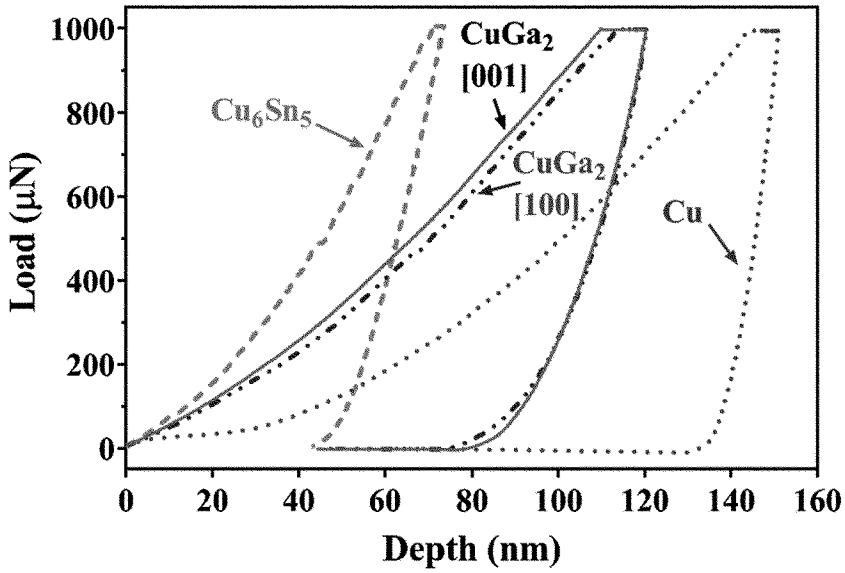
(b) Point 1: Projection along [001]



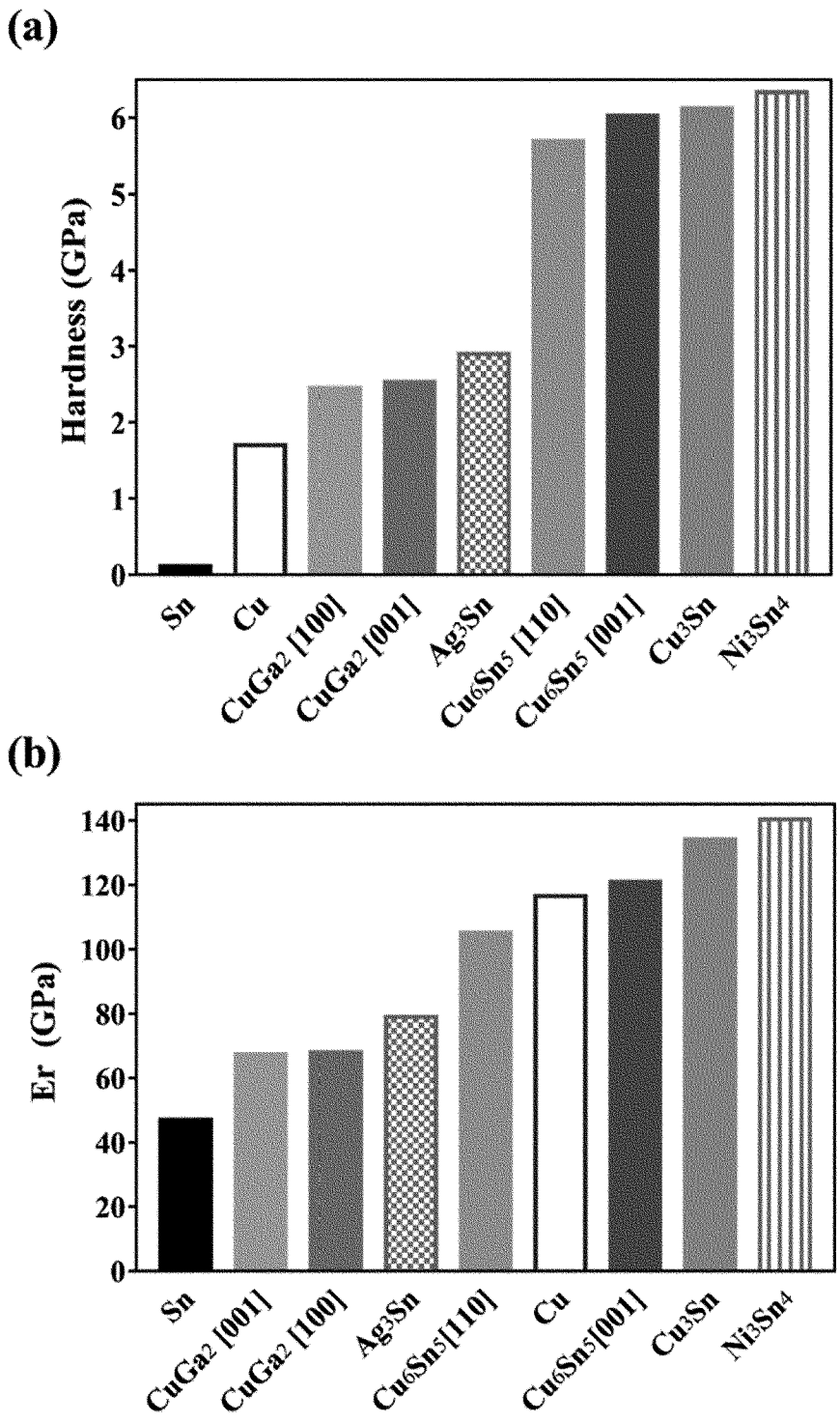
(c) Point 2: Projection along [100]



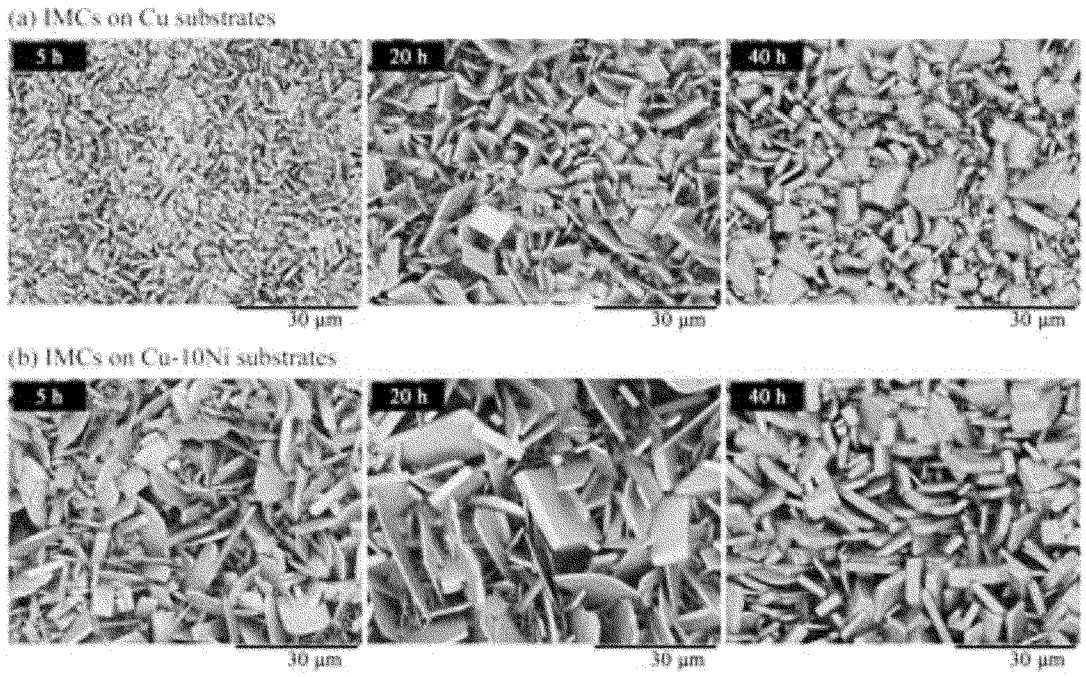
[図9]


1000
800
600
400
200
0
Load (μN)
0
20
40
60
80
100
120
140
160
Depth (nm)
Cu6Sn5
CuGa2
[001]
CuGa2
[100]
Cu

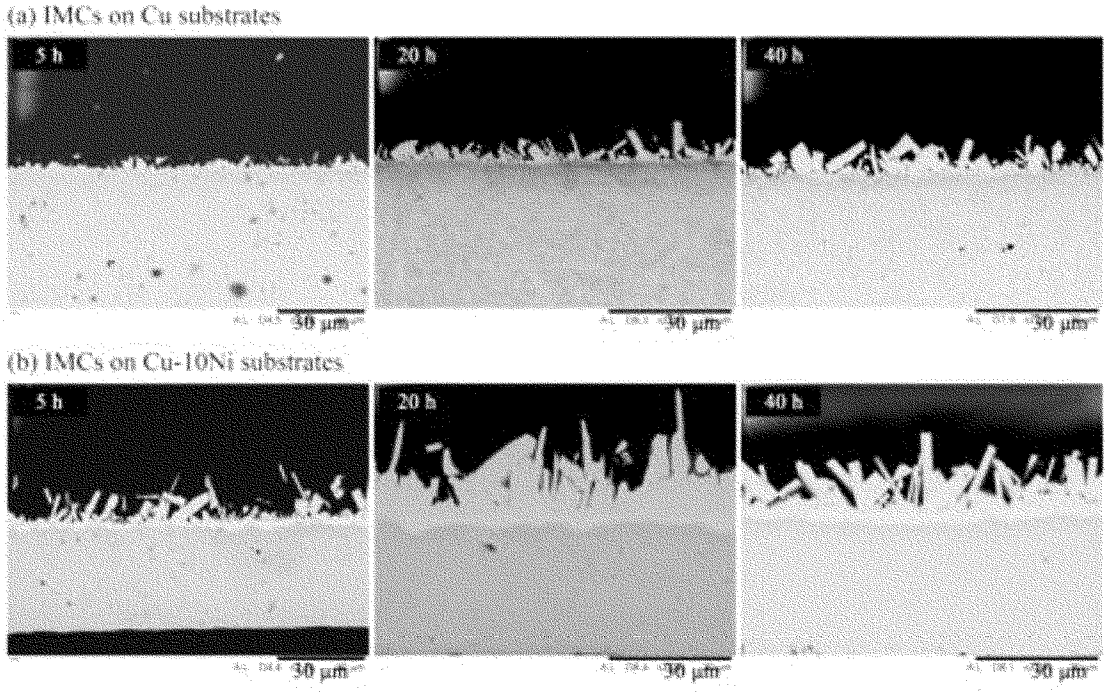
[図10]


(a)
Hardness (GPa)
0
1
2
3
4
5
6
Sn
Cu
CuGa2 [100]
CuGa2 [001]
Ag3Sn
Cu6Sn5 [110]
Cu6Sn5 [001]
Cu3Sn
Ni3Sn4
(b)
Er (GPa)
0
20
40
60
80
100
120
140
Sn
CuGa2 [001]
CuGa2 [100]
Ag3Sn
Cu6Sn5[110]
Cu
Cu6Sn5[001]
Cu3Sn
Ni3Sn4

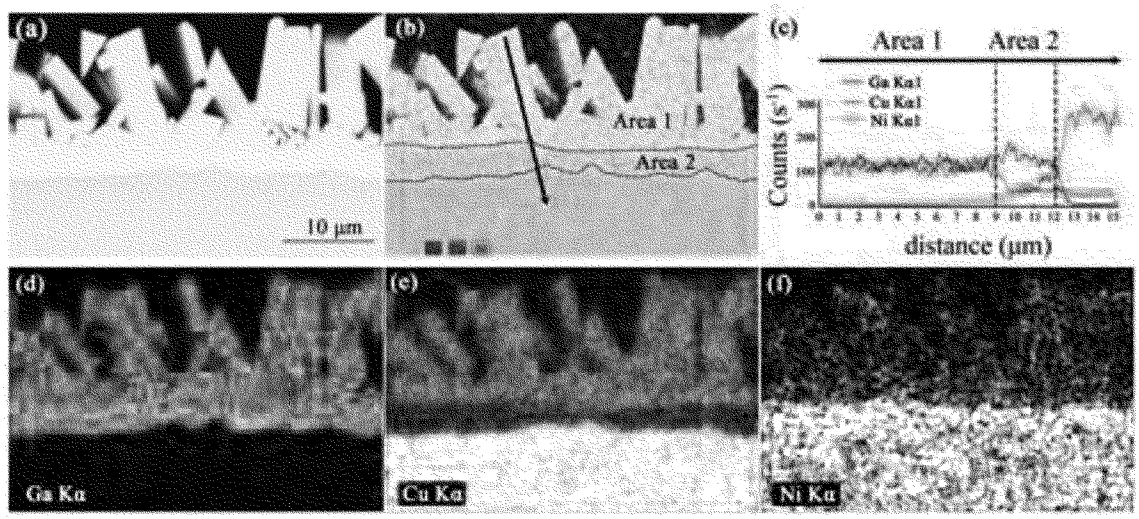
[図11]


(a) IMCs on Cu substrates
5 h
20 h
40 h
30 μm
30 μm
30 μm
(b) IMCs on Cu-10Ni substrates
5 h
20 h
40 h
30 μm
30 μm
30 μm

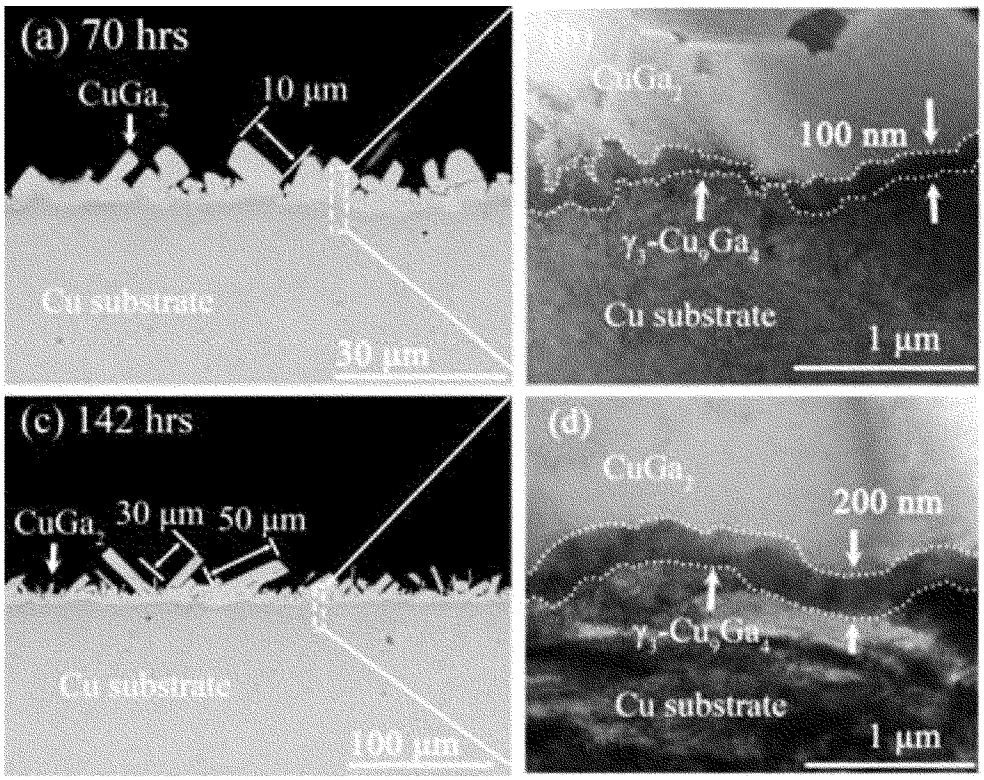
[図12]


(a) IMCs on Cu substrates
5 h
20 h
40 h
30 μm
30 μm
30 μm
(b) IMCs on Cu-10Ni substrates
5 h
20 h
40 h
30 μm
30 μm
30 μm

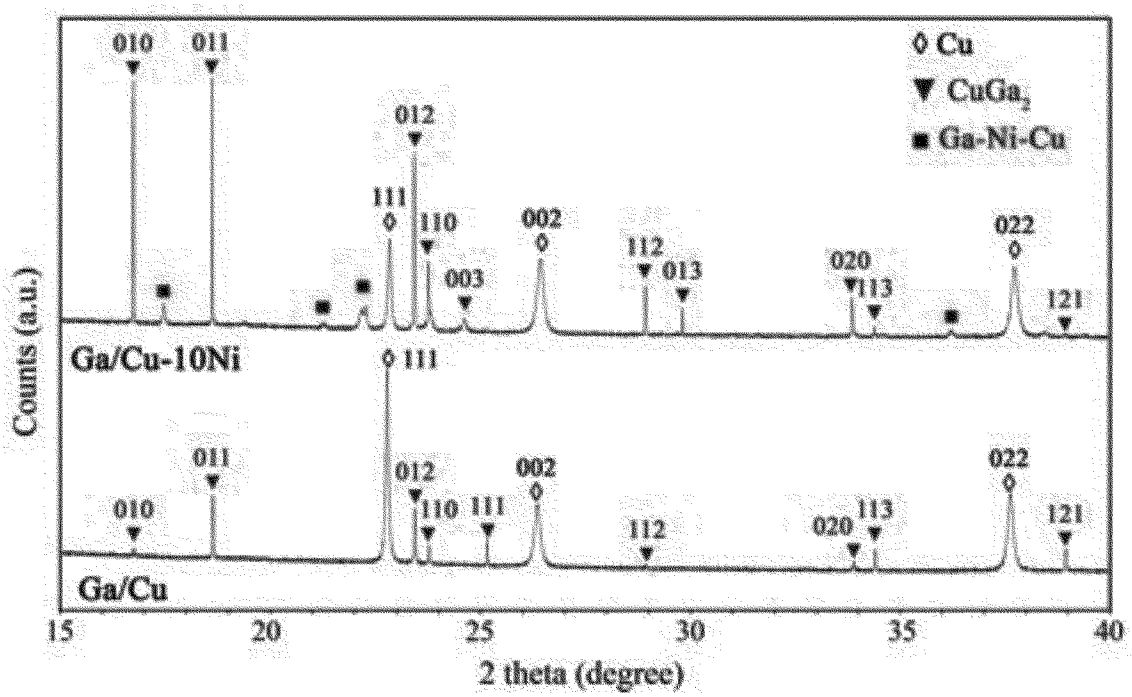
[図13]


(a)
10 μm
(b)
Area 1
Area 2
(c)
Area 1
Area 2
Ga Kα1
Cu Kα1
Ni Kα1
Counts (s⁻¹)
distance (μm)
(d)
Ga Kα
(e)
Cu Kα
(f)
Ni Kα

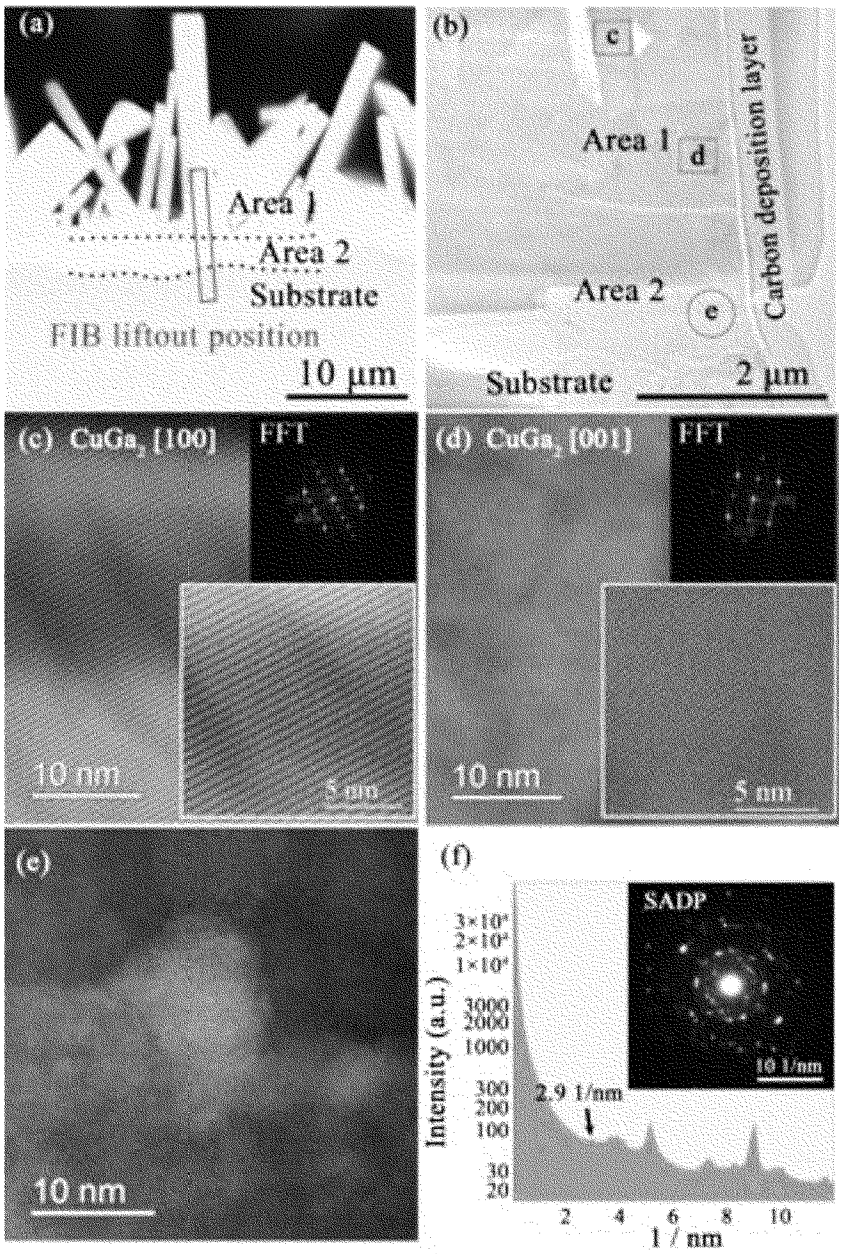
[図14]


(a) 70 hrs
CuGa2
10 μm
Cu substrate
30 μm
(b)
CuGa2
100 nm
γ3-Cu9Ga4
Cu substrate
1 μm
(c) 142 hrs
CuGa2
30 μm
50 μm
Cu substrate
100 μm
(d)
CuGa2
200 nm
γ3-Cu9Ga4
Cu substrate
1 μm

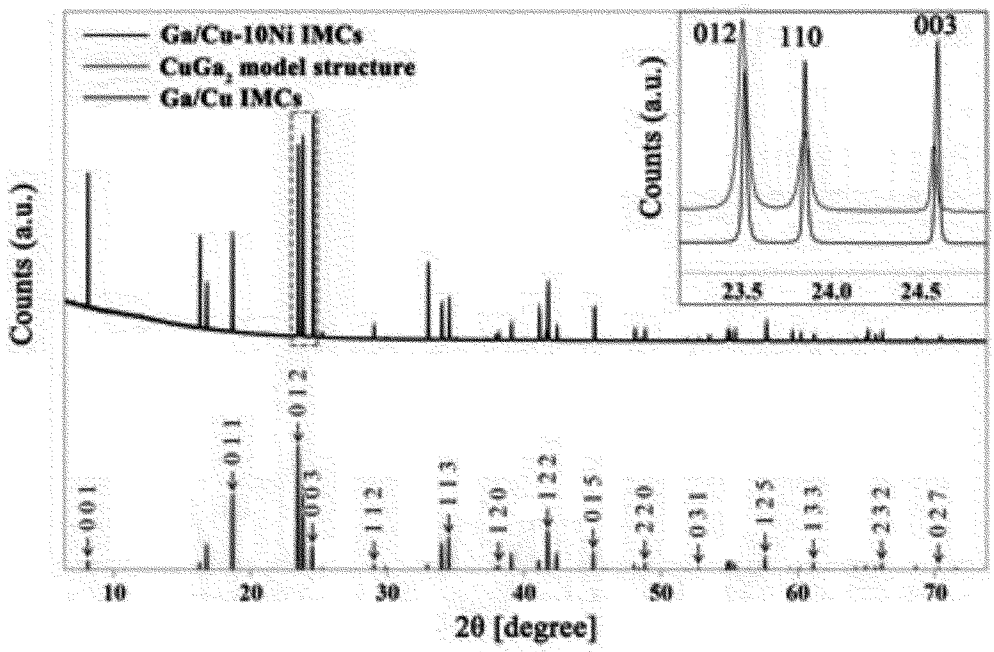
[図15]


Cu
CuGa2
Ga-Ni-Cu
010
011
012
111
110
003
002
112
013
020
113
022
121
Ga/Cu-10Ni
Ga/Cu
Counts (a.u.)
15
20
25
30
35
40
2 theta (degree)

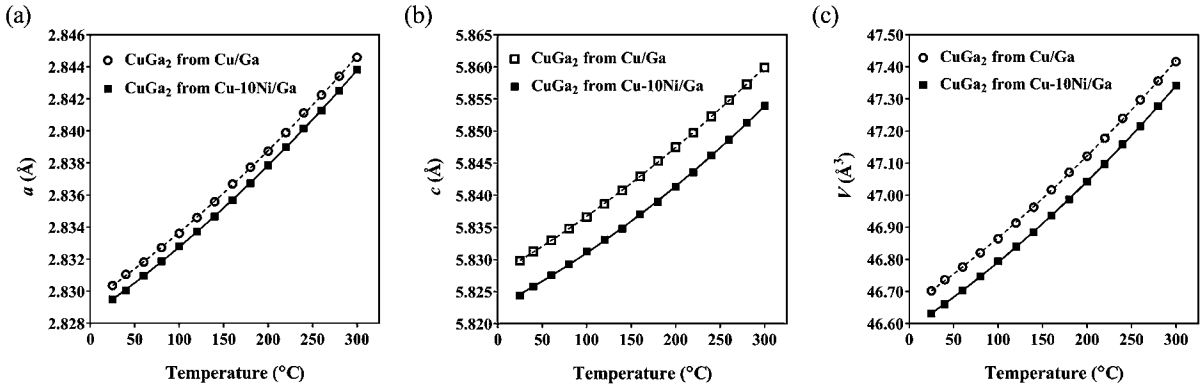
[図16]


(a)
Area 1
Area 2
Substrate
FIB liftout position
10 μm
(b)
c
Area 1
d
Area 2
e
Carbon deposition layer
Substrate
2 μm
(c) CuGa2 [100]
FFT
10 nm
5 nm
(d) CuGa2 [001]
FFT
10 nm
5 nm
(e)
10 nm
(f)
SADP
10 1/nm
2.9 1/nm
Intensity (a.u.)
3×10⁴
2×10⁴
1×10⁴
3000
2000
1000
300
200
100
30
20
2
4
6
8
10
1 / nm

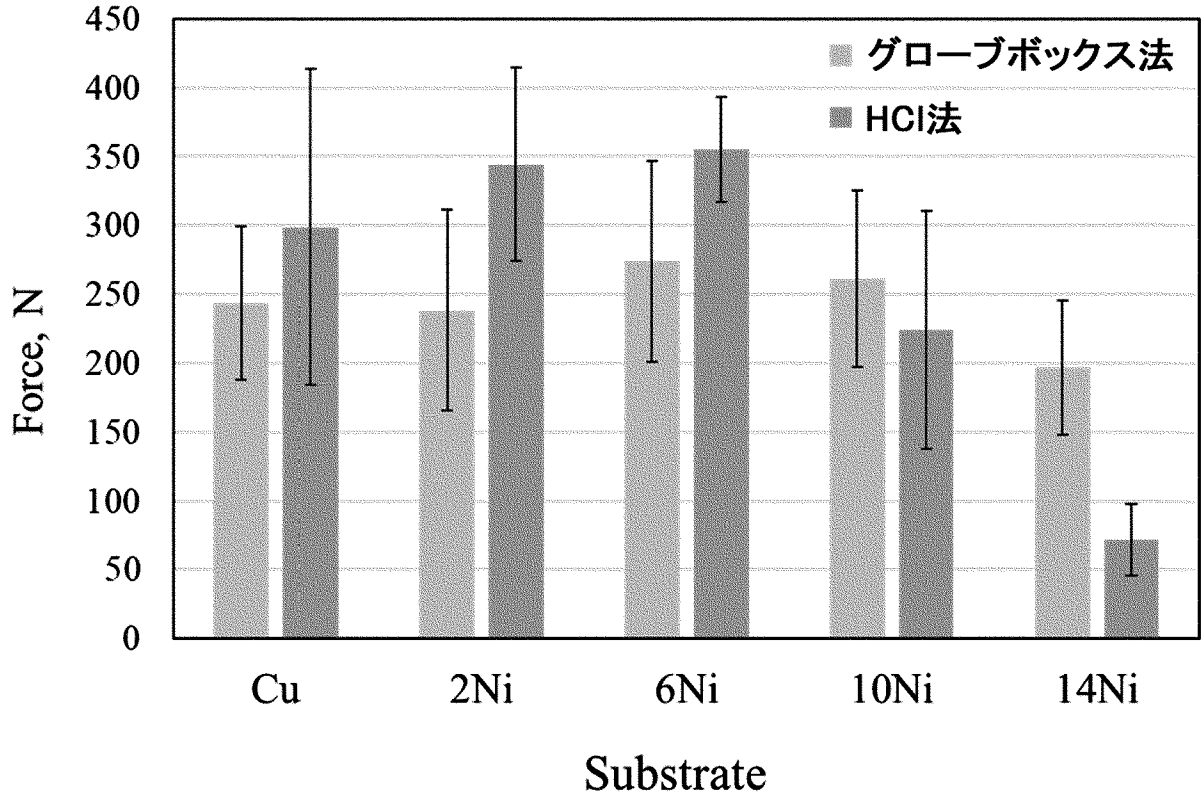
[図17]

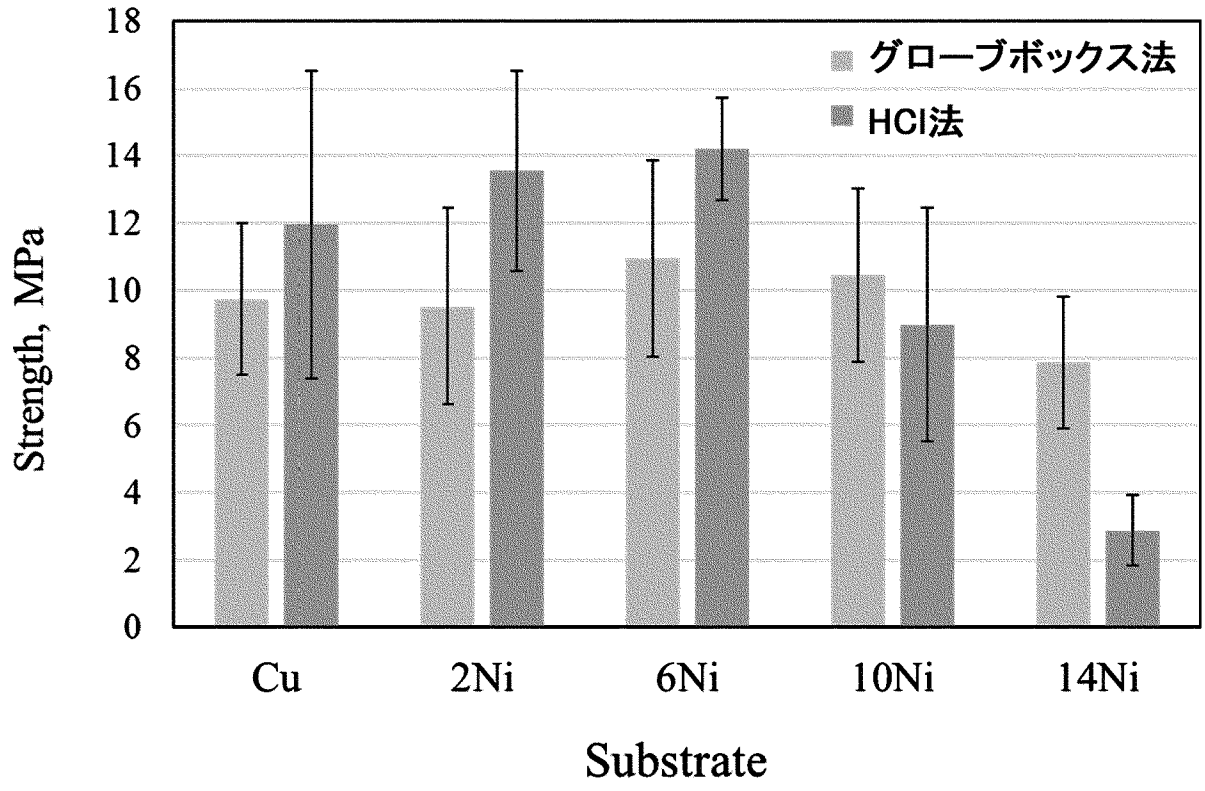

Ga/Cu-10Ni IMCs
CuGa2 model structure
Ga/Cu IMCs
Counts (a.u.)
012
110
003
23.5
24.0
24.5
001
011
012
003
112
113
120
122
015
220
031
125
133
232
027
10
20
30
40
50
60
70
2θ [degree]

[図18]


(a)
CuGa2 from Cu/Ga
CuGa2 from Cu-10Ni/Ga
a (Å)
Temperature (°C)
(b)
CuGa2 from Cu/Ga
CuGa2 from Cu-10Ni/Ga
c (Å)
Temperature (°C)
(c)
CuGa2 from Cu/Ga
CuGa2 from Cu-10Ni/Ga
V (Å3)
Temperature (°C)

[図19]


450
400
350
300
250
200
150
100
50
0
Force, N
グローブボックス法
HCl法
Cu
2Ni
6Ni
10Ni
14Ni
Substrate


18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
Strength, MPa
グローブボックス法
HCl法
Cu
2Ni
6Ni
10Ni
14Ni
Substrate

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/042814

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B23K 1/00(2006.01)i; B23K 1/19(2006.01)i; C22C 9/06(2006.01)i; C22C 28/00(2006.01)i; B23K 35/26(2006.01)i
FI: B23K1/00 310B; C22C9/06; B23K1/19 K; B23K35/26 310Z; C22C28/00 B

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)
B23K1/00; B23K1/19; C22C9/06; C22C28/00; B23K35/26

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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.
Y	LIU, Shiqian et al., "Ga-Based Alloys in Microelectronic Interconnects: A Review", Materials, 08 August 2018, vol. 11(8), 1384, pp. 1-20, in particular, abstract, p. 10, line 17 to p. 11, line 12, p. 12, line 20 to p. 13, line 12, p. 14, lines 4-25, table 5, fig. 10	1-8
Y	JP 2007-179922 A (NIKKO FUJI ELECTRONICS CO., LTD.) 12.07.2007 (2007-07-12) paragraphs [0002]-[0003], [0025]	1-8
Y	JP 2016-50324 A (JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION) 11.04.2016 (2016-04-11) paragraphs [0002]-[0005], [0049], [0055]	1-8

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

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

Date of the actual completion of the international search 15 January 2020 (15.01.2020)	Date of mailing of the international search report 28 January 2020 (28.01.2020)
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/JP2019/042814

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2016/0366760 A1 (INDUSTRY FOUNDATION OF CHONNAM NATIONAL UNIVERSITY) 15.12.2016 (2016-12-15) paragraph [0015]	6
Y	US 9704964 B1 (THE UNITED STATES OF AMERICA AS REPRESENTED BY THE SECRETARY OF THE NAVY) 11.07.2017 (2017-07-11) column 6, line 48 to column 6, line 58	6
A	JP 2016-51810 A (NIHON SUPERIOR CO., LTD.) 11.04.2016 (2016-04-11)	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2019/042814

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2007-179922 A	12 Jul. 2007	(Family: none)	
JP 2016-50324 A	11 Apr. 2016	CN 105392297 A KR 10-2016-0026758 A TW 201618619 A	
US 2016/0366760 A1	15 Dec. 2016	(Family: none)	
US 9704964 B1	11 Jul. 2017	(Family: none)	
JP 2016-51810 A	11 Apr. 2016	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2019/042814

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B23K 1/00(2006.01)i; B23K 1/19(2006.01)i; C22C 9/06(2006.01)i; C22C 28/00(2006.01)i; B23K 35/26(2006.01)i
FI: B23K1/00 310B; C22C9/06; B23K1/19 K; B23K35/26 310Z; C22C28/00 B

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））

B23K1/00; B23K1/19; C22C9/06; C22C28/00; B23K35/26

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	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０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
Y	LIU, Shiqian et al., Ga-Based Alloys in Microelectronic Interconnects: A Review, Materials, 2018.08.08, vol. 11(8), 1384, pp. 1-20 特にAbstract, p.10第17行－p.11第12行, p.12第20行－p.13第12行, p.14第4行－第25行, Table 5, Fig. 10	1-8
Y	JP 2007-179922 A (日鉱富士電子株式会社) 12.07.2007 (2007-07-12) 段落［０００２］－［０００３］、［００２５］	1-8
Y	JP 2016-50324 A (ＪＸ金属株式会社) 11.04.2016 (2016-04-11) 段落［０００２］－［０００５］、［００４９］、［００５５］	1-8
Y	US 2016/0366760 A1 (INDUSTRY FOUNDATION OF CHONNAM NATIONAL UNIVERSITY) 15.12.2016 (2016-12-15) 段落［００１５］	6
Y	US 9704964 B1 (THE UNITED STATES OF AMERICA AS REPRESENTED BY THE SECRETARY OF THE NAVY) 11.07.2017 (2017-07-11) 第６欄第４８行－同欄第５８行	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
“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
“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
“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）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“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
“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
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
15.01.2020	28.01.2020

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
藤田　和英 3P 1775
電話番号 03-3581-1101 内線 3324

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
A	JP 2016-51810 A (株式会社日本スペリア社) 11.04.2016 (2016-04-11) 段落［００１３］	1-8

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2019/042814

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2007-179922 A	12.07.2007	（ファミリーなし）	
JP 2016-50324 A	11.04.2016	CN 105392297 A	
		KR 10-2016-0026758 A	
		TW 201618619 A	
US 2016/0366760 A1	15.12.2016	（ファミリーなし）	
US 9704964 B1	11.07.2017	（ファミリーなし）	
JP 2016-51810 A	11.04.2016	（ファミリーなし）	