

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年1月22日 (22.01.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/011392 A1

- (51) 国際特許分類:
B23K 35/26 (2006.01) H05K 3/34 (2006.01)
C22C 13/00 (2006.01) 浜松市東区笠井新田町1915-1 Shizuoka (JP).
坂本 真志 (SAKAMOTO, Masashi) [JP/JP]; 〒5013762
岐阜県美濃市藍川20-7 Gifu (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/062932 (74) 代理人: 広瀬 章一 (HIROSE, Shoichi); 〒1030023 東京
都中央区日本橋本町4丁目4番2号東山ビル Tokyo
(JP).
- (22) 国際出願日: 2008年7月17日 (17.07.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE,
DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM,
KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2007-187457 2007年7月18日 (18.07.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 千住
金属工業株式会社 (SENJU METAL INDUSTRY CO.,
LTD.) [JP/JP]; 〒1208555 東京都足立区千住橋戸町
23番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 川又 勇司
(KAWAMATA, Yuji) [JP/JP]; 〒3213411 栃木県芳
賀郡市貝町刈生田100-3 Tochigi (JP). 上島
稔 (UESHIMA, Minoru) [JP/JP]; 〒2700021 千葉県
松戸市小金原3-9-12 Chiba (JP). 田村 豊武
(TAMURA, Tomu) [JP/JP]; 〒6660034 兵庫県川西
市寺畑2-4-4-102 Hyogo (JP). 松下 和裕
(MATSUSHITA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒4313105 静岡県
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: IN-CONTAINING LEAD-FREE SOLDER FOR ON-VEHICLE ELECTRONIC CIRCUIT

(54) 発明の名称: 車載電子回路用In入り鉛フリーはんだ

(57) Abstract: Disclosed is a lead-free solder alloy having high reliability, which can be used for soldering an on-vehicle electronic circuit. Specifically disclosed is a lead-free solder alloy containing 2.8-4% by mass of Ag, 3-5.5% by mass of In, 0.5-1.1% by mass of Cu, additionally if necessary, 0.5-3% by mass of Bi, and the balance of Sn. In this lead-free solder alloy, In is solid-solved in at least a part of the Sn matrix.

(57) 要約: 車載電子回路のはんだ付けに使用でき、高い信頼性を発揮する鉛フリーはんだ合金を提供する。
Ag: 2.8~4質量%、In: 3~5.5質量%、Cu: 0.5~1.1質量%、さらに、必要により、Bi: 0.5~3質量%を含有し、残部Snからなり、Inが少なくとも一部Snマトリックスに固溶されている。

WO 2009/011392 A1

明 細 書

車載電子回路用In入り鉛フリーはんだ

技術分野

[0001] 本発明は、温度変化の大きい過酷な条件で使用する鉛フリーはんだ、例えば自動車のエンジン近傍のように使用時と停止時に温度差が大きくなるような環境下で使用する車載電子回路用鉛フリーはんだおよびそれを使用した車載電子回路に関する。

背景技術

[0002] 鉛は人体に悪影響を及ぼすことから鉛入りはんだが規制されるようになってきており、Sn主成分の鉛フリーはんだが使用されている。現在、テレビ、ビデオ、携帯電話、パソコン等のいわゆる「民生用電子機器」に多く使用されている鉛フリーはんだは、Sn-3Ag-0.5Cuはんだである。この鉛フリーはんだは、はんだ付け性が従来のPb-Snはんだよりも多少劣るが、フラックスやはんだ付け装置の改良で問題なく使用されており、民生用電子機器の耐用年数期間中の通常の使用時に剥離するような問題は発生していない。

[0003] 民生用電子機器では、はんだ付け部の耐久試験としてヒートサイクル試験を採用している。民生用電子機器で多く採用しているヒートサイクル試験は、 $3.2 \times 1.6 \times 0.6$ (mm)の大きさのチップ抵抗部品をプリント基板にはんだ付けして、はんだ付け部を -40°C 、 $+85^{\circ}\text{C}$ の各高温および低温に30分間、保持する加熱・冷却の繰り返しを500サイクル行う。その後、はんだ継手部の通電状態の測定を行い、通電していれば合格という程度のものである。

[0004] ところで、自動車にもプリント基板に電子部品をはんだ付けした、つまり実装した電子回路(以下、車載電子回路という)が搭載されており、車載電子回路でもヒートサイクル試験を行っている。車載電子回路で採用されるヒートサイクル試験は、後述するが、民生用電子機器でのヒートサイクル試験では考えられないほど、非常に過酷な試験条件で行われる。

[0005] 従来においても耐ヒートサイクル性に優れた鉛フリーはんだは多数提案されていた。特許文献1ないし3参照。

しかしながら、車載電子回路のはんだ継手部に現在求められるようなヒートサイクル試験を行ったとき十分な耐ヒートサイクル性を示すものはなかった。

特許文献1:特開平5-228685号公報

特許文献2:特開平9-326554号公報

特許文献3:特開2000-349433号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] 実際、特許文献1ないし3の実施例に開示された具体的組成例について、今日民生用電子機器に求められている基準に基づいて、上述の -40°C から $+85^{\circ}\text{C}$ へのヒートサイクルを500サイクル行うヒートサイクル試験、および -55°C から $+150^{\circ}\text{C}$ へのヒートサイクルを1000サイクル行うヒートサイクル試験を行ったところ、いずれも満足する結果が得られなかった。
- [0007] 例えば、はんだの耐ヒートサイクル性に関しては、現在、バルクでの特性値、例えば、引張強度試験、クリープ試験、疲労試験では評価できない。はんだ継手部の耐ヒートサイクル性を評価するには、実際に部品を実装したプリント基板のヒートサイクル試験を行うことが必要であるといわれている。特に、車載電子回路のヒートサイクル試験は民生用電子機器でのヒートサイクル試験(-40°C ~ $+85^{\circ}\text{C}$ の加熱・冷却を500サイクル繰り返した後にはんだ継手部が通電するかどうかを測定)より厳しく、 -55°C ~ $+150^{\circ}\text{C}$ で、少なくとも1000サイクル、さらに好ましくは2000サイクルという非常に過酷なヒートサイクル試験において、所定の接合強度を有していることが求められる。しかし、従来の鉛フリーはんだでは、この基準を満足できるものはなかった。
- [0008] さらにまた上述のような特許文献1ないし3に開示されている従来の耐ヒートサイクル性を向上させた鉛フリーはんだには、温度変化の大きい環境下において使用すると、自己変形するものがあり、長期間経過するうちに、隣接した導体間でブリッジを発生させ、電子機器の誤作動の原因となることがあった。
- [0009] ところで、車載電子回路は、エンジン、パワーステアリング、ブレーキ等を電氣的に制御する機器に使用されており、自動車の走行にとって非常に重要な保安部品となっているため、長期間にわたって故障がなく安定した状態で稼働できるものでなけれ

ばならない。特に、エンジン制御用の車載電子回路は、エンジン近傍に設置されているものもあり、使用環境としては、かなり厳しい。実際、このような車載電子回路が設置されるエンジン近傍は、エンジンの回転時には100°C以上という高温となり、エンジンの回転を止めたときには外気温度、例えば北米やシベリヤなどの寒冷地であれば冬季に-30°C以下という低温になる。従って、車載電子回路はエンジンの運転とエンジン停止の繰り返しで-30°C以下~+100°C以上というヒートサイクルに曝される。

- [0010] 車載電子回路がそのように温度が大きく変化する環境(以下、ヒートサイクル環境という)に長期間置かれると、はんだとプリント基板がそれぞれ熱膨張・収縮を起こす。しかしながら金属のはんだと樹脂製のプリント基板(例:ガラスエポキシ基板)では熱膨張率が相違するため、両方にストレスがかかる。このとき樹脂製のプリント基板は伸縮するため問題はないが、金属製のはんだは長期間の膨張・収縮により金属疲労を起こして、長期間の経過後には、クラックが入って破断することがあった。
- [0011] つまり、金属疲労は長期間のストレスで起こるため、車載電子回路では、新車の使用開始直後暫くは問題がなくても、長期間にわたり走行すると、はんだ継手部のはんだが剥離してしまうことも考えられる。この原因は、はんだ付け部がヒートサイクル環境において、破断するほどでもないが接合強度が弱くなっているところに、車の走行時に路面から受ける大きな衝撃やエンジンから受ける連続した小さな振動を受けることである。
- [0012] 従って、車載電子回路に用いるはんだには、ヒートサイクル環境において、優れた耐ヒートサイクル性を示すものが要求されている。車載電子回路のはんだ付けにも、民生用電子機器にすでに用いられているSn-3Ag-0.5Cu合金の鉛フリーはんだを用いるのが望ましい。しかし、この鉛フリーはんだは過酷なヒートサイクル環境に対して十分な耐ヒートサイクル性を有していないため、自動車のように高温と低温との差が非常に大きい厳しいヒートサイクル環境では使用できない。
- [0013] 本発明にあつては、車載電子回路用として現状からは厳しいと考えられる-55°C、+150°Cの各温度に30分保持するヒートサイクルを基準にして、その1000サイクルに耐えられるはんだ合金の開発を目標とした。

[0014] ところで、車載電子回路に使用するはんだは、当然、はんだ付け性に優れているばかりでなく、はんだ付け時に電子部品やプリント基板に熱影響を与えない温度ではんだ付けできるものでなければならない。一般に、はんだ付け温度は、はんだの液相線+10~30°Cといわれており、はんだの液相線温度が高くなると、はんだ付け温度も高くせざるをえない。しかし、はんだ付け温度が高いと電子部品やプリント基板を熱損傷させたり、機能劣化させたりする。電子部品やプリント基板をリフローはんだ付けする場合、はんだ付け温度が250°C以下であれば電子部品やプリント基板を熱損傷させない。従って、250°C以下のはんだ付け温度が必要であるとすると、液相線温度は240°C以下、好ましくは235°C以下となる。

[0015] さらに車載電子回路に用いるはんだとしては、固相線温度が170°C以上、好ましくは180°C以上であることが望ましい。その理由は、はんだ継手部が置かれた環境が高温となったときに、その高い温度とはんだの固相線温度に近いほど、はんだの接合強度が弱くなるからである。つまり車載電子回路が設置される箇所がエンジンルーム内であるとエンジンルーム内は100°Cを超える高温となるからである。はんだの固相線温度はエンジンルームの温度よりも少なくとも90°C以上高い190°C以上がさらに好ましい。

[0016] また車載電子回路に用いるはんだとしては、ヒートサイクル環境において自己変形しないことも必要である。つまり、はんだが自己変形すると、はんだ継手部が隣接した導体に接触(ブリッジング)し、短絡事故を起こしてしまうからである。このときの自己変形は外部応力によるものでなく、組織の変態により起こる。

[0017] ここに、本発明の目的は、車載電子回路のはんだ付けに使用でき、高い信頼性を発揮する鉛フリーはんだおよびそれを使用した車載電子回路を提供することである。

より具体的には、本発明は、-55°Cおよび+150°Cの各温度に30分保持するヒートサイクル試験において、1000サイクル、好ましくは2000サイクル経過後もはんだ継手部にクラックの貫通が見られず、また、1000サイクル、好ましくは2000サイクル経過後もはんだ継手部に変形が見られない、優れた耐ヒートサイクル性を発揮する車載電子回路用の鉛フリーはんだ合金およびそれを使用した車載電子回路を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0018] 一般に、はんだのマトリックス中に金属間化合物が存在すると、耐ヒートサイクル性が向上するといわれている。本発明者が、金属間化合物が存在している鉛フリーはんだの耐ヒートサイクル性について鋭意研究を行った結果、金属間化合物が存在していても、その形状や大きさ、分布状況によって耐ヒートサイクル性が大きく左右されることが分かった。例えば、金属間化合物が針状結晶であると、クラックが発生した場合、その後、ヒートサイクル環境が続くと、この結晶があたかもコンクリート中の鉄筋の役目をしてクラックの進行を抑制する。しかしながら、この針状結晶が球状となって、しかもそれが数 μ m程度に粗大化すると、耐ヒートサイクル性向上に寄与しなくなる。
- [0019] またヒートサイクル環境において、はんだ付け部のはんだにクラックが発生すると、クラックの進行方向に存在している金属間化合物はクラックの応力により球状化するとともに粗大化することが分かった。このように粗大化した金属間化合物は、もはやクラックの進行を抑制できなくなる。
- [0020] ここで、Sn主成分の鉛フリーはんだにおいて、AgやCuを添加した場合にSnマトリックス中に形成される金属間化合物である Ag_3Sn や Cu_6Sn_5 の微細な針状結晶が粗大化して、粒状結晶になるメカニズムを簡単に説明する。
- [0021] Ag_3Sn や Cu_6Sn_5 は微細な結晶状態では、Snマトリックスとの界面面積が非常に大きく、界面エネルギーの総和が非常に高い状態となっている。一方で、自然現象では高エネルギー状態から低エネルギー状態に反応が進行するため、 Ag_3Sn や Cu_6Sn_5 とSnマトリックスとの界面面積が小さくなる。つまり金属間化合物は、微細な針状結晶から大きな球状結晶に変化する。このような金属間化合物の粗大化はヒートサイクル環境における高温時に起きやすい。この変化が進行すると、もはや金属間化合物による耐ヒートサイクル性の改善効果は期待できない。ちなみに、金属間化合物の粗大化は比較的応力が負荷されにくいフレット先端部では殆ど発生せず、応力が集中するチップ部品の底部のような接合部で顕著である。そしてクラックが発生した場合は、金属間化合物の球状化と粗大化がクラックの進行方向に沿って起こり、粗大化した金属間化合物はクラックの進行を止められなくなる。
- [0022] 本発明者は、従来の耐ヒートサイクル性に優れているといわれている鉛フリーはん

だでは車載電子回路用として、更なる高い信頼性を満足できないことから、実際に、各種はんだを用いて車載電子回路を実装したプリント基板にヒートサイクル試験を行い、ヒートサイクル試験後のはんだ継手部の接合強度を測定することにより各はんだの評価を行った。その結果、ヒートサイクル環境において接合強度の劣化抑制に効果のある合金組成を見出し、本発明を完成させた。

[0023] 本発明は、Inなどの固溶元素を含有するSn-Ag-Cu系合金である鉛フリーはんだである。本発明によれば、室温と高温とでそれらの固溶元素の固溶量が実質的に変化しないことから、ヒートサイクル環境において室温ばかりでなく高温でも固溶強化を維持でき、更に、固溶量がヒートサイクル環境に依存しないことから、温度及び温度履歴によって強度が影響を受けない合金組織が得られる。したがって、本発明によれば、ヒートサイクル環境下での強度劣化が抑制され、耐ヒートサイクル性が向上する。

[0024] ここに、本発明は次の通りである。

(1) Ag:2.8~4質量%、In:3~5.5質量%、Cu:0.5~1.1質量%、残部Snとなり、InがSnマトリックスに少なくとも一部固溶されていることを特徴とする、車載電子回路用鉛フリーはんだ。

(2) Ag:3~3.5質量%、In:4.5~5.5質量%、Cu:0.8~1.0質量%、残部Snからなることを特徴とする上記(1)記載の鉛フリーはんだ。

(3) Snの一部に代えて、さらに、Bi:0.5~3質量%を含有する、上記(1)記載の鉛フリーはんだ。

(4) Ag:2.8~3.5質量%、In:4.0~5.5質量%、Cu:0.8~1.0質量%、Bi:0.5~1.5質量%、残部Snからなることを特徴とする上記(2)記載の鉛フリーはんだ。

(5) Ag:2.8~3.5質量%、In:3.0~4.0質量%、Cu:0.8~1.0質量%、Bi:1.5~3質量%、残部Snからなることを特徴とする上記(2)記載の鉛フリーはんだ。

(6) Snの一部に代えて、さらに、Ni、FeおよびCoから成る群から選んだ少なくとも1種を合計で0.005~0.05質量%含有することを特徴とする、上記(1)ないし(5)のいずれかに記載の鉛フリーはんだ。

(7) Snの一部に代えて、さらに、PおよびGeの少なくとも1種を合計量で、0.0002

～0.02質量%含有することを特徴とする、上記(1)ないし(6)のいずれかに記載の鉛フリーはんだ。

(8)Snの一部に代えて、さらにZn:1質量%以下含有することを特徴とする、上記(1)ないし(7)のいずれかに記載の鉛フリーはんだ。

[0025] 本発明にかかるはんだ合金は、はんだを溶融させてフローはんだ付けに用いても、適宜フラックスを配合しソルダペーストとしてリフローはんだ付けに用いても、さらには、はんだ鋳ではんだ付けするヤニ入りはんだや、ペレット、リボン、ボールのようなプリフォームの形態で用いてもよく、特に制限はないが、好ましくは、ソルダペーストとして用いる。

[0026] 本発明にかかる車載電子回路は、前述のようにエンジン出力制御、ブレーキ制御などを電氣的に制御するいわゆる自動車電子制御装置のセントラルコンピュータに組み込まれる電子回路であり、具体的には、パワーモジュールやハイブリッド半導体電子回路が例示される。

発明の効果

[0027] 本発明の鉛フリーはんだは、耐ヒートサイクル性に優れた組成となっており、しかもヒートサイクル環境において、高温状態でも低温状態でも、Snマトリックス中にInなどが固溶していること、そして、Biを配合するときは、そのような作用効果に加えて、過飽和固溶体からのBiの微細析出物により、耐ヒートサイクル性をさらに発揮できるものである。

[0028] 本発明の鉛フリーはんだは、ヒートサイクル環境に長期間置かれて、微細な針状結晶の金属間化合物が粗大な球状結晶の金属間化合物となり、金属間化合物でのクラックの進行を抑制できなくなっても、Inの固溶体の存在によりクラックの進行が阻止できる。また、Biを配合するときは、それに加えて、Bi過飽和固溶体から析出するBiが分散することでマトリックス自体が良好な耐ヒートサイクル性を有するようになるため、長期間にわたって安定した信頼性を発揮できる。

[0029] さらに本発明の鉛フリーはんだは、過酷なヒートサイクル環境に置かれても、はんだが自己変形しないため、ブリッジを発生させない。

本発明の鉛フリーはんだは、Sn-Ag-Cu合金中に液相線温度を下げるInおよび

、必要によりBiが適量、即ち固相線温度を下げすぎない量だけ添加されているため、現在電子機器のはんだ付けに多用されているSn-3Ag-0.5Cuの鉛フリーはんだと同じ条件ではんだ付けができ、既存のはんだ付け装置を使用できるばかりでなく、電子部品に対する熱影響が少ないという特長を有している。

[0030] パワーモジュールやセラミックス基板や金属基板を使用したハイブリッド半導体回路は、その主要機能が入力電源の電圧や電流や周波数を変換する機能である。その入力電源は、高出力のリチウムイオン電池や、自動車や二輪車に使用される鉛蓄電池や、自動車や電車などのモータによる発電や送電線や、100Vから220Vの家庭用電源である。これらの入力電源を変換することでモータの駆動部を稼働させたり、自動車のヘッドライトのような大電力を必要とするヘッドライトを点灯させたり、さらに、モータ制動時に電磁コイルから発生する電気を変換し、リチウム電池や鉛蓄電池に充電したりする。そのため、回路内から発する熱量が多い。また、電子回路形成上必須の抵抗やコンデンサーなどのチップ部品も、3216サイズのような大型な部品が使用される。したがって、これらの電子回路では、プリント基板との接合部がヒートサイクルによって破壊され易い。

[0031] パワーモジュールは、その電子回路内にパワートランジスタを使用した回路で、電源回路などに用いられる。放熱板などが配置されることが多く、大電流が流れるので、その配線は太く、接合部の面積が広いのが特徴である。

[0032] ハイブリッド半導体回路は、混成集積回路とも言い、配線と抵抗やコンデンサなどを形成したセラミックス基板に半導体チップを付けたものである。このような電子回路は、一世代前の集積回路であるが、シリコンウエハを使用した集積回路は熱に弱いという欠点を有しているので、大電流が流れ、また熱に強いハイブリッド半導体回路は、車載用としてはまだ用いられている。このようなハイブリッド半導体回路では、使用されるチップ部品も大型のものが用いられる。

[0033] 本発明によれば、上述のようなパワーモジュールやハイブリッド半導体回路に最も適した車載電子回路が得られる。

本発明において、「耐ヒートサイクル性に優れている」とは、上述のヒートサイクル試験後にプリント基板上のチップ抵抗部品に、接合強度試験機で横から水平方向に力

を掛けてチップ抵抗部品を剥がし取り、そのときの強度が平均で20N(ニュートン)以上、最小値が15N以上であるとき、耐ヒートサイクル性に優れているとする。

- [0034] ここに、本発明におけるヒートサイクル試験は、プリント基板のはんだ付けパターン(1.6×1.2(mm))に鉛フリーのソルダペーストを150 μ mの厚さで印刷塗布し、3.2×1.6×0.6(mm)のチップ抵抗部品を載せて、ピーク温度が245°Cのリフロー炉ではんだ付けし、その後、該チップ抵抗部品が実装されたプリント基板を−55°C〜+150°Cにそれぞれ30分ずつ保持する操作を1サイクルとして、1000サイクルおよび2000サイクル行うことである。

発明を実施するための最良の形態

- [0035] 本発明におけるIn添加の意義は次の通りである。

本発明にかかるSn-Ag-Cu系合金は、 β -Snのデンドライト組織とSn-Ag-Cu共晶組織から形成され、Sn-Ag-Cu共晶組織には Ag_3Sn の微細な針状結晶が分散していて強度が高いが、 β -Snのデンドライト組織は純Snと同等の強度であり、機械的強度は非常に低い。Inは β -Sn中に固溶し、 β -Snのデンドライト組織自体の機械的特性を改善できる。Inは、また、 Ag_3Sn や Ag_2In などの針状の金属間化合物と共晶組織を形成する β -Sn自体にも固溶し、共晶組織自体の機械的特性も改善する。

- [0036] Sn-Ag-Cu合金へ添加したInはAgやCuと金属間化合物を形成しやすく、添加量が少ないと β -Snの固溶強化はなく、1質量%程度の添加では、AgやSnと金属間化合物を形成してしまい、 β -Sn中にほとんど固溶しない。それゆえ固溶強化作用を得るためにはInの添加量は最低でも3質量%とする。

- [0037] 一方、Inを6質量%超添加すると、150°Cの高温下では β -Snが γ -SnInに変態し、更に、ヒートサイクル環境では外部応力とは無関係にはんだ自体が勝手に変形してしまう。この現象は、はんだの体積が小さければ小さいほど顕著に発生する。そのため、ファインピッチ化の進む今日の実装の分野では、6質量%超のInを含む鉛フリーはんだではんだ付けを行うと、実装後の耐ヒートサイクル環境で電極間に残存した微細なはんだの粉末や微細な接合部のはんだが変形し、隣接する電極間がショートしてしまう。

- [0038] しかし、耐ヒートサイクル性を考慮してInの上限を5.5質量%とする。
したがって、本発明において、In添加量は5.5質量%以下であり、そのような含有量では150°Cにおいても、 β -Snが γ -SnInに変態することはなく、更に、 β -SnのデンドライトやSn-Ag-Cu共晶組織中の β -Snにも4質量%程度以下のInが固溶し、耐ヒートサイクル性を改善する。
- [0039] 本発明においてInの含有量は、3~5.5質量%であるが、好ましくは、4.5~5.5質量%であり、Biが配合されるときは、Bi含有量に応じて、4.0~5.5質量%、または、3.0~4.0質量%である。
- [0040] このように、本発明者の知見によると、SnとInで固溶体を形成させると、鉛フリーはんだの耐ヒートサイクル性が向上する。つまり、固溶体は、溶媒金属の結晶格子の間の安定位置に溶質原子が割り込んだり、溶媒と溶質の原子が共通の結晶格子点を相互に置換したりするが、本発明の場合、溶媒原子(Sn)と溶質原子(In)は、大きさが違うため歪みを起こして硬化し、耐ヒートサイクル性が向上する。
- [0041] さらに本発明者の知見によれば、Snマトリックス中に微細な金属間化合物が存在するとともにSnマトリックスにInが固溶して固溶体を形成するはんだ合金は、これらの相乗作用により、さらに耐ヒートサイクル性が向上する。
- [0042] Inが固溶したSnマトリックスは、車載電子回路が前述のようにヒートサイクル環境に曝されて、鉛フリーはんだ中の金属間化合物が大きく球状化することにより、金属間化合物によるクラック抑制の効果がなくなっても、Inの固溶強化作用により、クラックの進行を抑制することができる。
- [0043] 一方で、前述のように過剰にInが添加されると、 γ -SnInが形成され、ヒートサイクル環境ではんだが自己変形を生じるが、しかし、Inの添加量が少ないと固溶強化が期待できない。
- [0044] 従って、Sn主成分の鉛フリーはんだではんだ付けしたものをヒートサイクル環境に置いた場合、Snマトリックス中に金属間化合物が存在するとともに、Inが少なくとも一部固溶していると、それらの相乗効果により、初期のうちには優れた耐ヒートサイクル性を維持することができる。そしてヒートサイクル環境に長期間置かれると、微細針状結晶の金属間化合物も大きな球状結晶の金属間化合物となり、クラックの進行を阻

止できなくなるが、そのとき、はんだ付け部のはんだにクラックが発生したとしても、今度は、Inを固溶したマトリックスがクラックの進行を抑制するため、はんだ付け部が完全に剥離するまでの寿命が延びる。

[0045] このように、本発明にかかるSnマトリックス中にInを固溶させた鉛フリーはんだは、例えば -55°C 、 $+150^{\circ}\text{C}$ の各高温および低温にそれぞれ30分間曝し、これを1000サイクルまたは2000サイクル繰り返すという民生用電子機器では考えられない非常に過酷なヒートサイクル環境に置いても、Snマトリックス中にInが固溶しているため、優れた耐ヒートサイクル性を維持できる。

[0046] Agは、Snと金属間化合物 Ag_3Sn を形成して耐ヒートサイクル性向上に寄与する。またAgは、はんだ付け時にはんだ付け部に対する濡れ性を良好にするとともに、Snの液相線温度を低下させる効果がある。Agの添加量が2.8質量%よりも少ないと、耐ヒートサイクル性の向上には効果がなく、しかるに4質量%よりも多くなると、添加したほどの耐ヒートサイクル性や濡れ性の向上を期待できないばかりでなく、液相線温度が上昇し、はんだ付け性が低下する。更に、高価なAgの添加量が多くなることは経済的に好ましいものではない。

[0047] このように本発明においてAg含有量は2.8~4質量%とするが、好ましくは、3~3.5質量%である。Biを含有する場合、Ag含有量は、好ましくは、2.8~3.5質量%である。

[0048] ここで、Ag添加の意義について補足すれば、次の通りである。

Sn-Ag-Cu系合金やSn-Ag-Cu-In系合金ではAgの添加により Ag_3Sn 、 Ag_2In 、 AgIn_2 などの微細な針状の金属間化合物を形成し、はんだ合金の強度を改善する。更に、Agの添加によりSnの溶融温度は 20°C 程度低下でき、同様の添加量であればInよりも溶融温度を低下させる効果は高い。また、Sn-Ag-Cu系合金ではAg添加量が3質量%程度で溶融温度はほぼ共晶温度となる。一方で、合金組織に着目するとAgが3質量%でも共晶組織は全体の50%程度であり、大半が β -Snのデンドライト組織となる。合金の機械的特性をマイクロにみると、共晶組織では微細な Ag_3Sn により転位の移動が拘束され、変形に要する力が大きくなるが、一方で、 β -Snのデンドライト組織では転位の移動は純Snに同等であり、強度改善効果は望めない

- 。
- [0049] 特に、耐ヒートサイクル環境のように局所的にクラックが進行する場合には、強度の弱い部分をクラックが選択的に進行するため、 β -Snのデンドライト組織が多すぎると耐ヒートサイクル性が低下する。Ag添加量が少なすぎると β -Snのデンドライト組織が多くなり、耐ヒートサイクル性が維持できないばかりか、液相線温度の低下が期待できないため、Ag添加量は少なくとも2.8質量%以上とする。また、Agを過剰に添加すると β -Snのデンドライト組織はその添加量に応じて減少し、Cu量にも依存するが4質量%の添加でほぼ β -Snのデンドライト組織がすべて、Sn-Ag-Cuの共晶組織となる。しかしながら、Agを過剰に添加すると液相線温度が上昇するため、4質量%超の添加は好ましくなく、過剰なAgの添加は粗大な Ag_3Sn を形成する要因となり、信頼性を低下させる。
- [0050] Cuは、実装基板のCu回路や電子部品のCu電極の溶解を防止するために必要である。通常のはんだ付けでは接合部が複数回溶融し、修正工程では通常のはんだ付け温度より接合部の温度が高温となり、基板や部品のCuが溶解するというCu食われが起こる。特に、Sn主成分の鉛フリーはんだ合金ではCuの溶解が速く基板や部品のCuが浸食される。
- [0051] 一方、半導体素子やセラミック基板のNiめっきにおいて、めっき厚が薄い場合は、Sn主成分の鉛フリーはんだではんだ付けすると、Niの溶解が激しくNiめっき下地の金属が露出し、Niめっきバリア層の機能が失われる。特に、車載電子回路は、重要保安部品に設けられており、断線や部品性能の低下は完全に防ぐ必要があり、被はんだ付け部の電極のCu食われを防ぐことは重要である。
- [0052] 車載電子回路のCu食われを防ぐためにはCuは少なくとも0.5質量%添加する。しかしながら、Cuを1.1質量%を超えて添加すると液相線温度が 240°C を超えるため、はんだ付け温度を高くしなければならなくなり、電子部品やプリント基板をかえって熱損傷させてしまう。更に、Cuは耐ヒートサイクル試験における強度劣化を抑制する効果もある。特に、例えば、Biを添加せず、In添加量が4.5質量%より少ない場合は、Cuの添加量が0.8質量%より少ないと信頼性が車載電子回路の基準まで達成できないときもある。

- [0053] よって、本発明においてCu含有量は、0.5～1.1質量%とするが、好ましくは、0.8～1.0質量%である。このとき、Inは好ましくは4.5～5.5質量%となる。なお、Biが配合されると、Biの配合量に応じて、Inの好適範囲は変化する。
- [0054] すなわち、Sn-Ag-Cu共晶近傍合金ではAgの添加量が同じ場合でも、Cuの添加量により、 β -Snの存在率が大きく変化すると同時に、 Ag_3Sn 、 Cu_6Sn_5 、 β -Snが同時に晶出する共晶組織を形成し、更に、耐ヒートサイクル性が向上する。 β -Snのデンドライトの割合が低下することで、局所的に極端に強度の弱い部位が減少し、耐ヒートサイクル性が向上し、更に、 Ag_3Sn 、 Cu_6Sn_5 、 β -Snが同時に晶出する共晶組織が共晶組織自体の機械的特性を改善する。一方で、Cuの過剰な添加は液相線を高くするばかりでなく、共晶組織と関連のない粗大な Cu_6Sn_5 を形成し、信頼性を低下させる原因となる。
- [0055] しかるに、Cuの添加量が少ないと修正工程や複数回のリフローはんだ付けやフローはんだ付けの履歴を考慮した場合、基板や電極上のCuが食われ、ヒートサイクル環境や振動などではんだ接合部中のCu配線が断線することとなる。はんだ接合部の強度が高いことは重要であるが、車載電子回路の信頼性の評価には、最終製品が導通不良でないことが重要であり、Cuを含めた様々な電極の断線についても考慮しなければ、車載電子回路向けのはんだ合金としては不適當である。
- [0056] 本発明においても、Bi:0.5～3質量%、好ましくは0.5～1.5質量%、または1.5～3質量%含有してもよい。
- 本発明にかかるSn-Ag-Cu-In合金に、上記範囲のBiを添加することで、耐ヒートサイクル性が更に向上するとともに、比較的酸化しやすいIn入り鉛フリーはんだのはんだ付け性が向上し、更に、熔融温度も低下する。一方で、BiとInが共存すると熔融温度が低下することがあるため、Inの添加量に応じて、Biの添加量を調整する必要がある。Bi、Inが共存すると凝固偏析が生じやすく、125°Cや150°Cの高温での耐熱性を考慮すると少なくとも190°C以上の固相線を確保する必要がある。
- [0057] 本発明の好適態様によれば、In含有量が3.0～4.0質量%のとき、Biは1.5～3質量%であり、In含有量が4.0～5.5質量%のとき、Biは0.5～1.5質量%である。

[0058] 本発明では、耐ヒートサイクル性をさらに向上させるとともに、はんだ自体の機械的強度、銅食われの抑制などの特性を向上させる目的でNi、Fe、Coの1種以上を合計で0.005～0.05質量%添加することもできる。その範囲内であれば、単独であってもよい。これらの添加物は合計で0.005質量%よりも少ないと上記特性向上効果は現れず、しかるに0.05質量%よりも多くなると液相線温度が240°Cを超えてしまう。

[0059] さらに本発明では、はんだの酸化を防止して変色を抑制するために、P、Ge、Gaの1種以上を合計で0.0002～0.02質量%添加することもできる。その範囲内であれば、単独であってもよい。これらの添加量が合計で0.0002質量%よりも少ないと酸化防止の効果はなく、しかるに0.02質量%を超えて添加すると、はんだ付け性を阻害するようになる。

[0060] Znは酸化が激しい一方で、不活性雰囲気中では金属との反応性を高めてはんだ付け性を良好にすることができる。しかしながら、Znは、Sn-Ag-Cu-In合金に対して、過剰に添加すると液相線温度が上昇するため、その添加量は1質量%以下が好ましい。

実施例

[0061] 本例では、表1に示す各組成のはんだ合金を調製し、後述する要領でその特性を評価した。

本発明における実施例と比較例の鉛フリーはんだの組成を表1に示す。

[0062] [表1]

	組成 (質量%)						融点(℃) ※1		ヒートサイクル試験後の接合強度(N) ※2				はんだ変形 ※3	Cu食われ ※4	備考	
	Sn	In	Bi	Ag	Cu	その他	固相線温度	液相線温度	1000サイクル		2000サイクル					
									平均値	最低値	平均値	最低値				
実施例	1	残	3		3	0.5	207	214	30.2	23.9	18.4	12.8	なし	なし	1000サイクルまで	
	2	残	3	0.5	3	0.5	202	213	31.0	24.0	19.0	12.9	なし	なし	1000サイクルまで	
	3	残	3		3	0.8	207	220	37.2	31.2	23.6	18.0	なし	なし	1000サイクルまで	
	4	残	3	2	3	1	194	221	45.2	30.2	32.1	20.1	なし	なし	2000サイクルまで	
	5	残	3	3	3	1	190	219	48.0	33.1	32.4	22.1	なし	なし	2000サイクルまで	
	6	残	4		3	0.5	206	213	36.0	25.0	22.7	13.6	なし	なし	1000サイクルまで	
	7	残	4	0.5	3	0.5	202	212	35.0	25.0	22.0	13.6	なし	なし	1000サイクルまで	
	8	残	4		3	0.8	206	219	46.8	35.0	31.4	21.0	なし	なし	2000サイクルまで	
	9	残	4	2	3	1	191	217	49.6	35.0	33.7	21.0	なし	なし	2000サイクルまで	
	10	残	5.5		3	0.5	198	208	43.7	32.5	33.1	18.6	なし	なし	1000サイクルまで	
	11	残	5	0.5	3	0.5	202	209	40.0	31.2	30.5	19.6	なし	なし	1000サイクルまで	
	12	残	5		3	0.8	202	217	51.3	40.6	35.2	25.6	なし	なし	2000サイクルまで	
	13	残	5	1	3	1	199	216	54.0	41.3	37.6	26.2	なし	なし	2000サイクルまで	
	14	残	5		2.8	1	202	218	50.1	30.0	29.5	17.1	なし	なし	1000サイクルまで	
	15	残	5		3.5	0.8	202	218	52.1	31.2	34.2	25.3	なし	なし	2000サイクルまで	
	16	残	5		4	1	202	225	50.1	30.0	34.2	20.1	なし	なし	2000サイクルまで	
	17	残	4		2.8	0.8	202	227	48.5	26.3	25.1	17.5	なし	なし	1000サイクルまで	
	18	残	5		3	1	0.03Ni	202	220	48.0	38.5	32.4	23.9	なし	なし	2000サイクルまで
	19	残	5	0.5	3	1	0.01Co	202	217	40.8	35.8	30.1	21.6	なし	なし	2000サイクルまで
	20	残	5		3	1	0.005Fe	202	217	48.6	38.0	32.9	23.4	なし	なし	2000サイクルまで
	21	残	5	1	3	1	0.0002P	202	217	42.6	36.3	33.1	22.0	なし	なし	2000サイクルまで
	22	残	5		3	1	0.015P	202	217	43.2	37.4	31.1	23.0	なし	なし	2000サイクルまで
	23	残	5	0.5	3	1	0.005Ge	202	217	49.8	34.7	33.9	20.7	なし	なし	2000サイクルまで
	24	残	5		3	1	0.2Zn	202	217	45.0	35.9	30.2	21.7	なし	なし	2000サイクルまで
	25	残	5	1	3	1	0.05Zn	202	217	40.8	35.8	31.2	21.6	なし	なし	2000サイクルまで
比較例	1	残		3	0.5		217	220	18.2	13.7			なし	なし	耐ヒートサイクル性低	
	2	残		3	1		217	230	25.2	13.0			なし	なし	耐ヒートサイクル性低	
	3	残	4		2.5	0.5	206	216	31.2	17.5			なし	なし	耐ヒートサイクル性低	
	4	残	4		4.5	0.5	206	242	43.5	25.9			なし	なし	液相線高い	
	5	残	5		2.5	0.5	204	215	33.0	18.9			なし	なし	耐ヒートサイクル性低	
	6	残	1.5	3	3	0.2	192	214	31.5	16.9			なし	なし	耐ヒートサイクル性低	
	7	残	2		3	0	212	216	16.8	11.7			なし	あり	耐ヒートサイクル性低	
	8	残	2	3	3	0.2	184	212	30.8	15.6			なし	あり	耐ヒートサイクル性低	
	9	残	2	5	3	0.2	182	210	21.0	13.0			なし	あり	耐ヒートサイクル性低	
	10	残	3	1.5	3	0.2	198	212	26.6	16.9			なし	あり	耐ヒートサイクル性低	
	11	残	3	1	3.5		206	213	24.5	14.3			なし	あり	耐ヒートサイクル性低	
	12	残	3	2	3.5		195	211	27.3	19.5			なし	あり	耐ヒートサイクル性低	
	13	残	3	4	3.5		184	210	19.6	12.4			なし	あり	耐ヒートサイクル性低	
	14	残	3	6	3.5		170	205	17.5	9.8			なし	あり	耐ヒートサイクル性低	
	15	残	4	4.5	3.2		172	206	17.5	11.7			なし	あり	耐ヒートサイクル性低	
	16	残	4	4	3.5		175	208	20.3	10.4			なし	あり	耐ヒートサイクル性低	
	17	残	4.8		3.3		204	217	31.5	18.9			なし	あり	耐ヒートサイクル性低	
	18	残	5		3.5		203	216	30.8	18.2			なし	あり	耐ヒートサイクル性低	
	19	残	5	2	3.5		192	206	21.0	13.0			なし	あり	耐ヒートサイクル性低	
	20	残	5	4	3.5		178	205	17.5	9.8			なし	あり	耐ヒートサイクル性低	
	21	残	5	6	3.5		158	198	14.0	7.8			なし	あり	耐ヒートサイクル性低	
	22	残	5.8	2	3.5	0.05	190	206	20.3	9.8			なし	あり	耐ヒートサイクル性低	
	23	残	6		3.5		204	209	30.1	16.3			あり	あり	耐ヒートサイクル性低	
	24	残	6	3	3.5		180	205	18.2	9.8			あり	あり	耐ヒートサイクル性低	
	25	残	7	2	3	0.2	187	205	19.6	9.1			あり	あり	耐ヒートサイクル性低	
	26	残	8		3.5		196	207	30.1	18.2			あり	あり	耐ヒートサイクル性低	
	27	残	8.3	2	3		182	204	17.5	10.4			あり	あり	耐ヒートサイクル性低	

[0063] 本例においては、各はんだ合金の融点測定、ヒートサイクル試験、変形試験、Cu食われ試験をそれぞれ行った。それぞれの試験要領は以下に示す通りであった。

融点測定(*1):

示差走査熱量測定装置(DSC)により、固相線温度と液相線温度を測定した。示差熱走査熱量測定装置の昇温速度は5℃/min、サンプル量は15gであった。

[0064] はんだ付け時に電子部品やプリント基板への熱影響を考慮すると、液相線温度は230℃以下が好ましい。また高温時における接合強度を弱めないためには、固相線温度は190℃以上である。

ヒートサイクル試験(*2):

厚さが1.6mmで6層のプリント基板(ガラスエポキシ基板)に設けた、大きさ1.6×1.2(mm)のはんだ付けパターンに3.2×1.6×0.6(mm)のチップ抵抗部品をはんだ付けした。はんだ付けは、ソルダペーストをはんだ付けパターンに150 μ mの厚さで印刷塗布し、ピーク温度が245°Cのリフロー炉で加熱して行った。

[0065] 表1に示すはんだ合金から平均粒径 30 μ m のはんだ粉末を調製し、下記組成のフラックスと配合・混合することでソルダペーストとした。

このときのソルダーペーストおよびフラックスの組成は次の通りであった。

[0066] 粉末はんだ : 89質量%

フラックス : 11質量%

フラックス組成:

重合ロジン	55質量%
水素添加ヒマシ油	7質量%
ジフェニルグアニジン HBr	1質量%
ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル	37質量%

サイズが、1500mm×1400mm、厚さが1.6mmの6層FR-4のガラスエポキシ基板内に設けた、大きさ1.6×1.2(mm)のはんだ付けパターンに大きさが3.2×1.6×0.6(mm)のチップ抵抗部品をはんだ付けした。はんだ付けは、150 μ m厚のメタルマスクを用いて、ソルダペーストを電極部分に印刷後、ピーク温度が245°Cに設定したリフロー炉で加熱した。その後、該チップ抵抗部品が実装されたプリント基板を、-55°Cと+150°Cにそれぞれ30分ずつ保持する条件に設定したヒートサイクル槽に投入し、1000サイクルと2000サイクル繰り返すヒートサイクル環境に曝した実装基板を試験試料とした。該試験試料のチップ抵抗部品に対して、シエア強度試験装置でせん断速度5mm/minでチップ抵抗部品を剥がし取り、そのときの剥離強度(N:ニュートン)を測定した。試験試料数は各15~20個行った。結果を表1に示す。表1のデータは、15~20個の平均値及び最低値である。

[0067] ヒートサイクル試験では主にクラックの発生により接合強度は低下するが、クラックの進行が激しいほど接合強度は低くなる。このヒートサイクル試験ではクラックが完全に貫通すると、その強度は10N以下となる。1000サイクルのヒートサイクル試験では、

平均で30N以上、且つ最小値が20N以上の接合強度があれば、クラックが完全に接合部を貫通しておらず、信頼性の面では充分である。そしてさらに厳しい条件である2000サイクルにおいても平均で30N以上、且つ最小値が20N以上の接合強度があれば、さらに長期間信頼性を約束できるものとなる。

変形試験(*3)

各組成の合金を0.1~0.2mmの厚さに圧延後、約5×10(mm)の大きさに裁断し、銅板上に両端部を両面テープで固定して試験試料とする。該試験試料を-55℃~+150℃、保持時間30分間、1000サイクルのヒートサイクル試験にかけて、はんだの変形度合いを目視で観察する。はんだが変形しなかったり、表面に微細な凹凸が生じただけのものは「変形なし」、はんだ自体が曲がったり、全体が黒色化して原型をとどめなかったりしたものは「変形あり」とした。

Cu食われ(※4)

容量15Kgの小型噴流はんだ槽中に各合金を投入し、260℃で熔融状態にする。そして噴流はんだ槽の噴流口からの噴流高さが5mmになるように調整する。

[0068] 本試験で使用する試験試料は、銅配線の厚さが35 μmのFR4基板を適宜な大きさに裁断したものである。

試験方法は、試験試料の銅配線面にプリフラックスを塗布し、約60秒間予備加熱して試験試料の温度を約120℃にする。その後、該試験試料を噴流はんだ槽の噴流口から2mm上部に置いて、噴流している熔融はんだ中に3秒間浸漬する。この行程を繰り返し行い、試験試料の銅配線のサイズが半減するまでの浸漬回数を測定する。車載電子回路の信頼性を考慮すると、浸漬回数が4回以上でも半減しにくいものでなければならない。浸漬回数が4回で半減しないものを「なし」、3回以下で半減したものを「あり」とした。

[0069] 表1に示す結果からも分かるように、本発明の鉛フリーはんだは耐ヒートサイクル性に優れているばかりでなく、はんだの変形も起こらない。さらに本発明の鉛フリーはんだは、固相線温度が190℃以上であるため、本発明の鉛フリーはんだではんだ付けした車載電子回路を自動車のボンネット近傍に設置しても高温状態で容易に剥離しないものであり、さらに液相線温度が240℃以下であるため、はんだ付け時に電子部

品やプリント基板を熱損傷することもない。一方、耐ヒートサイクル性に優れているといわれている比較例の鉛フリーはんだでは、車載電子回路で要求される耐ヒートサイクル性を満足しなかったり、固相線温度や液相線温度が高すぎたり、低すぎたりするものであり、さらにはヒートサイクル環境においてはんだの変形を生じて、はんだ付け後にブリッジを発生させたりする恐れがあり、車載電子回路のはんだ付けには適していないものであった。

請求の範囲

- [1] Ag:2.8~4質量%、In:3~5.5質量%、Cu:0.5~1.1質量%、残部Snからなることを特徴とする、車載電子回路用鉛フリーはんだ。
- [2] Ag:3~3.5質量%、In:4.5~5.5質量%、Cu:0.8~1.0質量%、残部Snからなることを特徴とする請求項1記載の鉛フリーはんだ。
- [3] Snの一部に代えて、さらに、Bi:0.5~3質量%を含有する、請求項1記載の鉛フリーはんだ。
- [4] Ag:2.8~3.5質量%、In:4.0~5.5質量%、Cu:0.8~1.0質量%、Bi:0.5~1.5質量%、残部Snからなることを特徴とする請求項3記載の鉛フリーはんだ。
- [5] Ag:2.8~3.5質量%、In:3.0~4.0質量%、Cu:0.8~1.0質量%、Bi:1.5~3質量%、残部Snからなることを特徴とする請求項3記載の鉛フリーはんだ。
- [6] Snの一部に代えて、さらに、Ni、FeおよびCoから成る群から選んだ少なくとも1種を合計で0.005~0.05質量%含有することを特徴とする、請求項1ないし5のいずれかに記載の鉛フリーはんだ。
- [7] Snの一部に代えて、さらに、PおよびGeの少なくとも1種を合計量で、0.0002~0.02質量%含有することを特徴とする、請求項1ないし5のいずれかに記載の鉛フリーはんだ。
- [8] Snの一部に代えて、さらに、PおよびGeの少なくとも1種を合計量で、0.0002~0.02質量%含有することを特徴とする、請求項6記載の鉛フリーはんだ。
- [9] Snの一部に代えて、さらにZn:1質量%以下含有することを特徴とする、請求項1ないし5のいずれかに記載の鉛フリーはんだ。
- [10] Snの一部に代えて、さらにZn:1質量%以下含有することを特徴とする、請求項6記載の鉛フリーはんだ。
- [11] Snの一部に代えて、さらにZn:1質量%以下含有することを特徴とする、請求項7記載の鉛フリーはんだ。
- [12] Snの一部に代えて、さらにZn:1質量%以下含有することを特徴とする、請求項8記載の鉛フリーはんだ。
- [13] Ag:2.8~4質量%、In:3~5.5質量%、Cu:0.5~1.1質量%、残部Snからなる

はんだ継手部を備えたことを特徴とする、車載電子回路。

- [14] 前記はんだ継手部が、Ag:3~3.5質量%、In:4.5~5.5質量%、Cu:0.8~1.0質量%、残部Snからなることを特徴とする請求項13記載の車載電子回路。
- [15] 前記はんだ継手部が、Snの一部に代えて、さらに、Bi:0.5~3質量%を含有する、請求項13記載の車載電子回路。
- [16] 前記はんだ継手部が、Ag:2.8~3.5質量%、In:4.0~5.5質量%、Cu:0.8~1.0質量%、Bi:0.5~1.5質量%、残部Snからなることを特徴とする請求項15記載の車載電子回路。
- [17] 前記はんだ継手部が、Ag:2.8~3.5質量%、In:3.0~4.0質量%、Cu:0.8~1.0質量%、Bi:1.5~3質量%、残部Snからなることを特徴とする請求項15記載の車載電子回路。
- [18] 前記はんだ継手部が、Snの一部に代えて、さらに、Ni、FeおよびCoから成る群から選んだ少なくとも1種を合計で0.005~0.05質量%含有することを特徴とする、請求項13ないし17のいずれかに記載の車載電子回路。
- [19] 前記はんだ継手部が、Snの一部に代えて、さらに、PおよびGeの少なくとも1種を合計量で、0.0002~0.02質量%含有することを特徴とする、請求項13ないし17のいずれかに記載の車載電子回路。
- [20] 前記はんだ継手部が、Snの一部に代えて、さらにZn:1質量%以下含有することを特徴とする、請求項13ないし17のいずれかに記載の車載電子回路。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/062932

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B23K35/26(2006.01)i, C22C13/00(2006.01)i, H05K3/34(2006.01)i																				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																				
B. FIELDS SEARCHED																				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B23K35/26, C22C13/00, H05K3/34																				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched																				
<table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2008</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2008</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2008</td> </tr> </table>			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008										
Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008																	
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008																	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)																				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT																				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
X Y A	WO 97/09455 A1 (DAVID SARNOFF RESEARCH CENTER, INC.), 13 March, 1997 (13.03.97), Claims (Family: none)	1, 2, 13, 14 6-12, 18-20 3-5, 15-17																		
X Y A	WO 97/43456 A1 (NORTHWESTERN UNIVERSITY), 20 November, 1997 (20.11.97), Claims; examples 2, 5, 6 (Family: none)	3, 4, 15, 16 6-12, 18-20 1, 2, 5, 13, 14, 17																		
Y A	JP 2002-307187 A (Taiho Kogyo Co., Ltd.), 22 October, 2002 (22.10.02), Claims & US 6689488 B2 & EP 1231015 A1	6-12, 18-20 1-5, 13-17																		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.																				
<table border="0"> <tr> <td>* Special categories of cited documents:</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td></td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td></td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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)</td> <td></td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> <td>"&" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> <td></td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents:			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		"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	"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date		"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	"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)		"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	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		"&" document member of the same patent family	"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
* Special categories of cited documents:																				
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		"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																		
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date		"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																		
"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)		"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																		
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		"&" document member of the same patent family																		
"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 06 October, 2008 (06.10.08)	Date of mailing of the international search report 14 October, 2008 (14.10.08)																			
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer																			
Facsimile No.	Telephone No.																			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/062932

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2006-187788 A (Hitachi Cable, Ltd.), 20 July, 2006 (20.07.06), Claims (Family: none)	7-12, 19, 20 1-6, 13-18
Y A	JP 2003-39193 A (Quantum Chemical Technolgies (Singapore) PTE Ltd.), 12 February, 2003 (12.02.03), Claims (Family: none)	7-12, 19, 20 1-6, 13-18
Y A	JP 9-155586 A (Uchihashi Estec Co., Ltd.), 17 June, 1997 (17.06.97), Claims (Family: none)	7-12, 19, 20 1-6, 13-18
A	JP 2002-120085 A (H-Technologies Group, Inc.), 23 April, 2002 (23.04.02), Claims 1, 8; Par. Nos. [0022] to [0024] (Family: none)	1-20
A	JP 2003-94195 A (Senju Metal Industry Co., Ltd.), 02 April, 2003 (02.04.03), Claims & US 2003/0021718 A1 & EP 1273384 A1	1-20
A	JP 2002-336988 A (Kabushiki Kaisha Tokyo Daiichi Kosho), 26 November, 2002 (26.11.02), Claims (Family: none)	1-20
A	JP 11-221695 A (Nihon Superior Co., Ltd.), 17 August, 1999 (17.08.99), Claims (Family: none)	1-20
A	JP 2001-504760 A (Iowa State University Research Foudation, Inc.), 10 April, 2001 (10.04.01), Claims & WO 1998/034755 A1	1-20

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, H05K3/34(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, H05K3/34		
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 1971-2008年 日本国実用新案登録公報 1996-2008年 日本国登録実用新案公報 1994-2008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 請求の範囲の番号
X Y A	WO 97/09455 A1 (DAVID SARNOFF RESEARCH CENTER, INC.) 1997.03.13, Claims (ファミリーなし)	1, 2, 13, 14 6-12, 18-20 3-5, 15-17
X Y A	WO 97/43456 A1 (NORTHWESTERN UNIVERSITY) 1997.11.20, Claims, Example 2, Example 5, Example 6 (ファミリーなし)	3, 4, 15, 16 6-12, 18-20 1, 2, 5, 13, 14, 17
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 「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 06.10.2008	国際調査報告の発送日 14.10.2008	
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) 鈴木 毅 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	4K 9154

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 請求の範囲の番号
Y A	JP 2002-307187 A (大豊工業株式会社) 2002. 10. 22, 【特許請求の 範囲】 & US 6689488 B2 & EP 1231015 A1	6-12, 18-20 1-5, 13-17
Y A	JP 2006-187788 A (日立電線株式会社) 2006. 07. 20, 【特許請求の 範囲】 (ファミリーなし)	7-12, 19, 20 1-6, 13-18
Y A	JP 2003-39193 A (クウォンタム・ケミカル・テクノロジーズ (シン ガポール) ピーティーイー・リミテッド) 2003. 02. 12, 【特許請求 の範囲】 (ファミリーなし)	7-12, 19, 20 1-6, 13-18
Y A	JP 9-155586 A (内橋エステック株式会社) 1997. 06. 17, 【特許請求 の範囲】 (ファミリーなし)	7-12, 19, 20 1-6, 13-18
A	JP 2002-120085 A (エイチーテクノロジーズ・グループ、インコー ポレイテッド) 2002. 04. 23, 【請求項 1】, 【請求項 8】, 【0022】 - 【0024】 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2003-94195 A (千住金属工業株式会社) 2003. 04. 02, 【特許請求 の範囲】 & US 2003/0021718 A1 & EP 1273384 A1	1-20
A	JP 2002-336988 A (株式会社東京第一商興) 2002. 11. 26, 【特許請 求の範囲】 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 11-221695 A (株式会社日本スペリア社) 1999. 08. 17, 【特許請 求の範囲】 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2001-504760 A (アイオワ ステイト ユニヴァーシティ リサーチ ファウンデーション、インク。) 2001. 04. 10, 【特許請求の範囲】 & WO 1998/034755 A1	1-20