

(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
2014 年 2 月 6 日(06.02.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/021204 A1

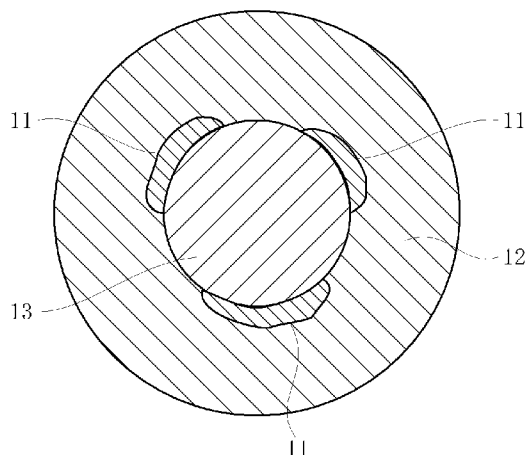
- (51) 国際特許分類:
B23K 35/22 (2006.01) B23K 35/30 (2006.01)
B23K 35/14 (2006.01) B23K 35/40 (2006.01)
B23K 35/363 (2006.01) C22C 5/06 (2006.01)
B22F 9/24 (2006.01) C22C 9/02 (2006.01)
B23K 35/26 (2006.01) C22C 13/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/070285
- (22) 国際出願日: 2013 年 7 月 26 日(26.07.2013)
- (25) 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 2012-171151 2012 年 8 月 1 日(01.08.2012) JP
特願 2013-149615 2013 年 7 月 18 日(18.07.2013) JP
- (71) 出願人: 三菱マテリアル株式会社(MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区大手町一丁目 3 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 植杉 隆二(UESUGI, Ryuji); 〒6691339 兵庫県三田市テクノパーク 1 2 - 6 三菱マテリアル株式会社三田工場内 Hyogo (JP). 宇野 浩規(UNO, Hironori); 〒6691339 兵庫県三田市テクノパーク 1 2 - 6 三菱マテリアル株式会社三田工場内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 須田 正義(SUDA, Masayoshi); 〒1700013 東京都豊島区東池袋一丁目 2 1 番 1 1 号オーク池袋ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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,

[続葉有]

(54) Title: SOLDER PASTE

(54) 発明の名称: ハンダペースト

10



(57) Abstract: This solder paste can be produced by mixing a flux which comprises a solvent, a rosin, a thixotropic agent and an activator with a solder powder which has a mean particle diameter of 0.1 to 5µm. The solder powder is composed of composite particles, each of which comprises: a core; a first covering layer which consists of a copper-tin intermetallic compound and which covers at least a part of the core; and a second covering layer which consists of tin and which covers all the exposed surfaces of the core and the first covering layer. The core has a single structure which consists of a silver-tin intermetallic compound. The activator contains, relative to 100 mass% of the flux, 0.3 to 0.6 mass% of a hydrohalic acid amine salt and 0.1 to 10 mass% of a compound other than hydrohalic acid amine salts, said compound being an amine, an organohalogen compound, an organic acid, an organic acid ammonium salt, an organic acid amine salt or the like.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2014/021204 A1



GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, 添付公開書類:

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).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

ハンダペーストは、溶剤、ロジン、チキソ剤及び活性剤を含有するフラックスと、平均粒径 0.1～5 μm のハンダ粉末とを混合して製造される。ハンダ粉末は、中心核と、中心核の少なくとも一部を被覆する銅と錫との金属間化合物からなる第 1 被覆層と、中心核及び第 1 被覆層の露出面全てを被覆する錫からなる第 2 被覆層とを有する複合粉末であり、中心核は、銀と錫との金属間化合物からなる単一構造である。活性剤は、フラックス全体量 100 質量% に対して、ハロゲン化水素酸アミン塩を 0.3～0.6 質量% と、ハロゲン化水素酸アミン塩以外のアミン、有機ハロゲン化合物、有機酸、有機酸アンモニウム塩、有機酸アミン塩等の化合物を 0.1～10 質量% とを含む。

明 細 書

発明の名称：ハンダペースト

技術分野

[0001] 本発明は、基板に電子部品を実装するときに用いられるハンダバンプを基板に形成するためのハンダペーストに関するものである。なお、本国際出願は、2012年8月1日出願した日本国特許出願第171151号（特願2012-171151）及び2013年7月18日出願した日本国特許出願第149615号（特願2013-149615）に基づく優先権を主張するものであり、特願2012-171151及び特願2013-149615の全内容を本国際出願に援用する。

背景技術

[0002] 従来、ソルダペースト用フラックスの活性剤として炭素数3～5のジカルボン酸及び炭素数15～20のジカルボン酸を含有するソルダペースト用フラックスが開示されている（特許文献1）。

[0003] このように構成されたソルダペースト用フラックスでは、皮はり（ソルダペースト表面が硬化して皮を張ったような状態になること）や、粘度変化等の経時変化を防止でき、かつ使用に際しては良好の塗布性及び印刷性を長時間持続し、更に高温プリヒートにも耐え得る。具体的には、フラックス中の炭素数3～5のジカルボン酸は、フラックスとハンダ粉末との混練の際、一部がハンダ粉末成分である金属と塩を作って、ハンダ粉末表面をコーティングし、これによりソルダペーストの粘度変化や皮はり等の経時変化を抑える。また上記フラックス中の炭素数15～20のジカルボン酸は、反応性が遅くフラックスとハンダ粉末混練の際に殆どハンダ粉末と反応せず、長時間にわたる塗布や印刷、或いは高温プリヒートにも影響を及ぼさないけれども、ソルダペーストが溶融する温度近傍ではその活性剤としての機能を果たし、良好なハンダ付け性を示す。

[0004] 一方、ハンダ金属粉末と、高融点有機樹脂と、チキソ剤と、活性剤と、有

機溶剤と、化学式（ $Y_1 - R_1 - Y_2$ ）で示される有機化合物を含有するハンダペーストが開示されている（特許文献2）。上記化学式（ $Y_1 - R_1 - Y_2$ ）において、 Y_1 は水素基（ $-H$ ）、メチル基（ $-CH_3$ ）、アミノ基（ $-NH_2$ ）又はカルボキシル基（ $-COOH$ ）のいずれかより選ばれる官能基であり、 Y_2 はカルボキシル基（ $-COOH$ ）又はカルボン酸エステル基（ $-COO-R_2$ （ R_2 ：炭素数1～10のアルキル基）のいずれかより選ばれる官能基であり、 R_1 は炭素数0以上30以下の飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基又は芳香族炭化水素基のいずれかより選ばれる。

[0005] このように構成されたハンダペーストは、ハンダ金属粉末の組成によらず、ハンダペーストの保管時や基板塗布後リフローまでの放置時間中に、皮はりやボソツキ、粘度変化等の経時変化を生じることがなく、使用に際しては良好な塗布性、印刷性及びハンダ付け性を有する。

[0006] しかし、上記従来の特許文献1に示されたソルダペースト又は従来の特許文献2に示されたハンダペーストでは、ハンダ粉末合金又はハンダ金属粉末として、通常、比較的粒径の大きいものが用いられるため、電子部品の小型化、高集積化に伴うハンダバンプのファインピッチ化に対応できないという問題点があった。

[0007] この点を解消するために、中心核と、この中心核を被包する被覆層と、この被覆層を被包する最外層とにより構成される構造を有し、その平均粒径が $5\mu m$ 以下であるハンダ粉末が開示されている（特許文献3）。

[0008] このハンダ粉末をフラックスと混合してハンダペーストを調製し、このハンダ用ペーストを基板等に印刷すると、ハンダペーストに含まれるハンダ粉末が平均粒径 $5\mu m$ 以下と微細な粉末であるので、ハンダペーストを基板等にファインピッチパターンで印刷できるとともに、錫単体によるハンダ粉末とフラックスとを混合したハンダペーストとほぼ同一か或いは低い温度で溶融する。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2003-260589号公報（請求項1～4、段落[0007]、[0010]、[0017]）

特許文献2：特開平10-43882号公報（請求項1～5、段落[0039]、[0040]）

特許文献3：特開2008-149366号公報（請求項1、段落[0009]、[0014]、[0015]）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかし、上記従来の特許文献3に記載されたハンダペーストでは、フラックス成分が最適化されていないため、ペーストの経時安定性が悪く、粒径の大きなハンダ粉末よりも短い時間でペーストが増粘し、使用に適さないペーストになるという不具合があった。

[0011] 本発明の目的は、ファインピッチ化に対応する微細なハンダ粉末を用いても、ハンダペーストの粘度を殆ど上昇させずに、このハンダペーストをファインピッチパターンで印刷できるとともに、印刷したハンダペースト中のハンダ粉末の溶融性を良好に保つことができる、ハンダペーストを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 3層構造又は4層構造を有する微細なハンダ粉末において、活性剤の種類及び量を最適化することなくハンダペーストを調製すると、ハンダペーストの保存安定性の低下、更に保存安定性が極端に悪い場合では連続印刷中に粘度変化による印刷性の低下という問題がある。そこで、上記ハンダペーストの活性剤の種類及び量を最適化することにより、ハンダペーストの保存安定性の向上を図るべく、本発明をなすに至った。

本発明の第1の観点は、溶剤、ロジン、チキソ剤及び活性剤を含有するフラックスと、平均粒径0.1～5 μ mのハンダ粉末とを混合したハンダペーストであって、ハンダ粉末が、中心核と、この中心核の少なくとも一部を被覆する銅と錫との金属間化合物からなる第1被覆層と、中心核及び第1被覆

層の露出面全てを被覆する錫からなる第2被覆層とを有する複合粉末であり、中心核が、銀と錫との金属間化合物からなる単一構造であるか、或いは銀と錫との金属間化合物からなる核内被覆層により銀が被覆された2重構造であり、活性剤が、フラックス全体量100質量%に対して、ハロゲン化水素酸アミン塩を0.3～0.6質量%と、ハロゲン化水素酸アミン塩以外のアミン、有機ハロゲン化合物、有機酸、有機酸アンモニウム塩及び有機酸アミン塩からなる群より選ばれた1種又は2種以上を0.1～10質量%の化合物とを含むことを特徴とする。

[0013] 本発明の第2の観点は、第1の観点に基づく発明であって、更にハロゲン化水素酸アミン塩が、臭化水素酸アミン塩又は塩化水素酸アミン塩のいずれかであることを特徴とする。

[0014] 本発明の第3の観点は、第1又は第2の観点に基づく発明であって、更に共軸二重円筒形回転粘度計により回転速度10rpmで24時間ペーストの粘度を連続測定したとき、測定開始から20分経過後に得られた粘度値に対して24時間経過後に得られた粘度値の増加割合が15%以下であることを特徴とする。

発明の効果

[0015] 本発明の第1の観点のハンダペーストでは、活性剤がハロゲン化水素酸アミン塩を0.3～0.6質量%の範囲内の所定割合だけ含むので、ファインピッチ化に対応する微細なハンダ粉末を用いても、ハンダペーストの粘度を殆ど上昇させることなく、ファインピッチパターンを印刷可能なハンダペーストを得ることができる。また活性剤がハロゲン化水素酸アミン塩以外のアミンや有機酸アミン塩等を0.1～10質量%の範囲内の所定割合だけ含み、上記アミンや有機酸アミン塩等はハロゲン化水素酸アミン塩より低活性であるので、ファインピッチ化に対応する微細なハンダ粉末を用いても、基板等に印刷したハンダペーストをリフロー炉で加熱したときに、ハンダペースト中のハンダ粉末が溶融して得られるハンダバンプの表面に黒色の溶け残ったハンダ粉末がなく、ハンダ粉末の溶融性を良好に保つことができる。なお

、ここでの活性とは、金属表面の酸化物を除去する能力の程度のことを指し、酸化物除去能力が高い場合を高活性、低い場合を低活性という。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明第1実施形態のハンダペースト中のハンダ粉末の断面模式図である。

[図2]そのハンダペーストの粘度を測定する共軸二重円筒形回転粘度計の断面構成図である。

[図3]本発明第2実施形態のハンダペースト中のハンダ粉末の断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0017] 次に本発明を実施するための形態を図面に基づいて説明する。

[0018] <第1の実施の形態>

ハンダペーストは、溶剤、ロジン、チキソ剤及び活性剤を含有するフラックスと、ハンダ粉末とを混合して製造される。図1に示すように、ハンダ粉末10は、中心核13と、この中心核13の一部を被覆する銅と錫との金属間化合物からなる第1被覆層11と、中心核13及び第1被覆層11の露出面全てを被覆する錫からなる第2被覆層12とを有する複合粉末である。また中心核13は、この実施の形態では、銀と錫との金属間化合物からなる単一構造である。ここで、第1被覆層11を構成する銅と錫との金属間化合物としては、 Cu_3Sn 又は Cu_6Sn_5 が挙げられ、中心核13を構成する銀と錫との金属間化合物としては、 Ag_3Sn 又は Ag_4Sn が挙げられる。

[0019] 上記ハンダ粉末の平均粒径は、 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ であることが好ましい。またハンダ粉末中の錫の含有割合は、ハンダ粉末全体量100質量%に対して、 $85 \sim 99.8$ 質量%であることが好ましい。ここで、ハンダ粉末の平均粒径を $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲内に限定したのは、 $0.1 \mu\text{m}$ 未満では室温で容易に酸化して酸化錫粉末となってしまうハンダ粉末として取扱うことが困難であり、 $5 \mu\text{m}$ を越えるとハンダ用ペーストを基板等にファインピッチパターンで印刷できず、微細な電子部品をハンダ用ペーストにより実装できな

いからである。このような不具合を確実に防止するため、ハンダ粉末の平均粒径を1～3.5 μm とすることがより好ましい。またハンダ粉末中の錫の含有割合を85～99.8質量%の範囲に限定したのは、85質量%未満では錫単体によるハンダ粉末より融点がかなり高くなってしまい、99.8質量%を越えるとハンダ合金の電極に対する濡れ性の低下が発生してしまうからである。このような不具合を確実に防止するため、ハンダ粉末中の錫の含有割合を89～99.8質量%とすることがより好ましい。なお、本明細書において、ハンダ粉末の平均粒径とは、レーザー回折散乱法を用いた粒度分布測定装置（堀場製作所社製、レーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置LA-950）にて測定した体積累積中位径(Median径、 D_{50})をいう。

[0020] 銀の含有割合はハンダ粉末全体量100質量%に対して2.5～4.5質量%であり、銅の含有割合はハンダ粉末全体量100質量%に対して0.3～0.7質量%であることが好ましい。銀及び銅の含有割合を上記範囲内に限定したのは、印刷したハンダペースト中のハンダ粉末が溶融して得られたハンダバンプの融点を低く抑えるためである。

[0021] 一方、フラックス中の溶剤は、フラックス全体量100質量%に対して30～90質量%、好ましくは40～70質量%含まれる。この溶剤としては、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、テトラエチレングリコール、2-エチルー1,3-ヘキサジオール、 α -テルピネオール等の沸点が180℃以上である有機溶剤が挙げられる。またフラックス中のロジン、フラックス全体量100質量%に対して30～65質量%、好ましくは35～60質量%含まれる。このロジンとしては、ガムロジン、水添ロジン、重合ロジン、エステルロジン等が挙げられる。更にフラックス中のチキソ剤は、フラックス全体量100質量%に対して1～20質量%、好ましくは3～10質量%の範囲内に設定される。このチキソ剤としては、硬化ひまし油、脂肪酸アミド、天然油脂、合成油脂、12-ヒドロキシステアリン酸、1,2,3,4-ジベンジリデン-D-ソルビトール

及びその誘導体等が挙げられる。ここで、溶剤の含有割合を30～90質量%の範囲内に限定したのは、30質量%未満ではハンダペーストの粘度が高くなり過ぎて良好な印刷を行うことができず、90質量%を越えるとハンダペーストの粘度が低くなり過ぎて良好な印刷を行うことができないからである。またロジンの含有割合を30～65質量%の範囲内に限定したのは、30質量%未満ではハンダペーストの粘度が低くなり過ぎて良好な印刷を行うことができず、更にハンダ粉末の未溶融によりハンダバンプを形成できず、65質量%を越えるとハンダペーストの粘度が高くなり過ぎて良好な印刷を行うことができないからである。更にチキソ剤の含有割合を1～20質量%の範囲内に限定したのは、1質量%未満ではハンダペーストの形状保持性が低くなり過ぎて印刷後のバンプ形状のダレにより隣のバンプと接触するブリッジが発生してしまい、20質量%を越えるとハンダペーストの粘度が経時変化し増粘してしまうからである。

[0022] フラックス中の活性剤は、ハロゲン化水素酸アミン塩をフラックス全体量100質量%に対して0.3～0.6質量%、好ましくは0.3～0.5質量%と、ハロゲン化水素酸アミン塩以外のアミン、有機ハロゲン化合物、有機酸、有機酸アンモニウム塩及び有機酸アミン塩からなる群より選ばれた1種又は2種以上の化合物をフラックス全体量100質量%に対して0.1～10質量%、好ましくは0.5～5質量%とを含む。ここで、ハロゲン化水素酸アミン塩の含有割合を0.3～0.6質量%の範囲内に限定したのは、0.3質量%未満ではハンダ粉末が溶融せずバンプを形成できず、0.6質量%を越えるとハンダペーストの粘度が経時変化し増粘してしまうからである。また、ハロゲン化水素酸アミン塩以外のアミンや有機酸アミン塩等の含有割合を0.1～10質量%の範囲内に限定したのは、0.1質量%未満ではハンダ粉末が溶融せずバンプを形成できず、10質量%を越えるとハンダペーストの粘度が経時変化し増粘してしまうからである。

[0023] 上記ハロゲン化水素酸アミン塩としては、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、3,4-ジヒドロキシベンジルアミン、

メチルジエタノールアミン、ジフェニルグアニジン、アミノプロパノール、ポリオキシエチレンオレイルアミン、ポリオキシエチレンラウレルアミン、ポリオキシエチレンステアリルアミン、メチルアミン、ジメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、*n*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、*n*-ヘキシルアミン、トリ-*n*-ヘキシルアミン、オクチルアミン、ドデシルアミン、ステアリルアミン、メトキシプロピルアミン、ジメチルヘキシルアミン、アリルアミン、ジアリルアミン、2-ブロモエチルアミン、1, 3-ジオートリグアニジン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、エチルヘキシルアミン、エトキシプロピルアミン、エチルヘキシルオキシプロピルアミン、ピリジン、4-ブロモピリジン、ピペリジン、2, 6-ジメチルピペリジン、ピペコリン、アニリン、ジメチルアミン、エチルアニリン、2, 4, 6-トリメチルアニリン、モルホリン、メチルモルホリン、エチルモルホリン、エチルナフチルアミン、3-アミノ-1-プロペン、シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、シクロヘキシルジメチルアミン、シクロヘキシルジエチレンアミン、シクロヘキシルメチルエチルアミン、シクロヘキシルジ-*n*-プロピルアミン、シクロヘキシルジイソプロピルアミン、シクロヘキシルジ-*n*-ブチルアミン、シクロヘキシルジイソブチルアミン、シクロヘキシルジペンチルアミン、シクロヘキシルジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン等のアミンの塩化水素酸塩又は臭化水素酸塩が挙げられる。

[0024] また、アミンとしては、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、3, 4-ジヒドロキシベンジルアミン、メチルジエタノールアミン、ジフェニルグアニジン、アミノプロパノール、ポリオキシエチレンオレイルアミン、ポリオキシエチレンラウレルアミン、ポリオキシエチレンステアリルアミン、メチルアミン、ジメチルアミン、エチルアミン、ジエ

チルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、トリー
イソプロピルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリー
n-プロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、tert-ブ
チルアミン、ジ-n-ブチルアミン、トリー-n-ブチルアミン、n-ヘキシ
ルアミン、トリー-n-ヘキシルアミン、オクチルアミン、ドデシルアミン、
ステアリルアミン、メトキシプロピルアミン、ジメチルヘキシルアミン、ア
リルアミン、ジアリルアミン、2-ブロモエチルアミン、1, 3-ジオー
トリグアニジン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピル
アミン、エチルヘキシルアミン、エトキシプロピルアミン、エチルヘキシル
オキシプロピルアミン、ピリジン、4-ブロモピリジン、ピペリジン、2,
6-ジメチルピペリジン、ピペコリン、アニリン、ジメチルアニリン、エチ
ルアニリン、2, 4, 6-トリメチルアニリン、モルホリン、メチルモルホ
リン、エチルモルホリン、エチルナフチルアミン、3-アミノ-1-プロペ
ン、シクロヘキシルアミン、ジシロヘキシルアミン、シクロヘキシルジメチ
ルアミン、シクロヘキシルジエチルアミン、シクロヘキシルメチルエチルア
ミン、シクロヘキシルジ-n-プロピルアミン、シクロヘキシルジイソプロ
ピルアミン、シクロヘキシルジ-n-ブチルアミン、シクロヘキシルジイソ
ブチルアミン、シクロヘキシルジペンチルアミン、シクロヘキシルジヘキシ
ルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン等が挙げられる。

[0025] また、有機ハロゲン化合物としては、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化ア
ルコール、ハロゲン化エステル、ハロゲン化カルボン酸、ハロゲン化ケトン
、ハロゲン化アミド、ハロゲン化エーテル等が挙げられる。ここで、ハロゲ
ン化アルキルの具体例としては、1-ブロモ-3-メチル-1-ブテン、1
、4-ジブロモブテン、1-ブロモ-1-プロペン、2, 3-ジブロモプロ
ペン、1, 1-ジブロモテトラクロロエタン、1, 2-ジブロモ-1-フェ
ニルエタン、1, 2-ジブロモスチレン、1, 2, 5, 6, 9, 10-ヘキ
サブロモシクロドデカン、2, 2-ビス[4-(2, 3-ジブロモプロピル
)-3, 5-ジブロモフェルニ]プロパン、 α , β -ジブロモエチルベンゼ

ン等が挙げられる。またハロゲン化アルコールの具体例としては、1-ブromo-2-プロパノール、3-ブromo-1-プロパノール、3-ブromo-1,2-プロパンジオール、1,3-ジブromo-2-プロパノール、1,4-ジブromo-2,3-ブタンジオール、2,3-ジブromo-1-プロパノール、1-ブromo-2-ブタノール、1,4-ジブromo-2-ブタノール、2,3-ジブromo-2-プロパノール、1,4-ジブromo-2-ブタンジオール、2,3-ジブromo-2-ブテン-1,4-ジオール、9,10,12,13,15,16-ヘキサブromostearylアルコール、9,10,12,13-テトラブromostearylアルコール等が挙げられる。

[0026] またハロゲン化エステルの具体例としては、ブromo酢酸エチル、 α -ブromoカプリル酸エチル、 α -ブromoプロピオン酸エチル、 β -ブromoプロピオン酸エチル、 α -ブromo酢酸エチル、9,10,12,13,15,16-ヘキサブromostearylリン酸メチルエステル、同エチルエステル、9,10,12,13-テトラブromostearylリン酸、同メチルエステル、同エチルエステル等が挙げられる。またハロゲン化カルボン酸の具体例としては、2,3-ジブromoコハク酸、2-ブromoコハク酸、2,2-ジブromoアジピン酸、9,10,12,13,15,16-ヘキサブromostearylリン酸、ビス(2,3-ジブromoプロピル)スクシネート、ビス(2,3-ジブromoプロピル)o-フタレート、ビス(2,3-ジブromoプロピル)p-フタレート、ビス(2,3-ジブromoプロピル)p-フタルアミド、トリス(2,3-ジブromoプロピル)トリメリテート、4-ブromoメチルベンジルステアレート、2,4-ビスブromoメチルベンジルステアレート、テトラ(2,3-ジブromoプロピル)ピロメリテート等が挙げられる。

[0027] またハロゲン化ケトンの具体例としては、2,4-ジブromoアセトフェノン等が挙げられる。またハロゲン化アミドの具体例としては、ビス(2,3-ジブromoプロピル)o-フタルアミド、トリス(2,3-ジブromoプロピル)トリメリトアミド、テトラ(2,3-ジブromoプロピル)ピロメリトアミド、ビス(2,3-ジブromoプロピル)タータミド、N,N'-ビス(2

， 3-ジブロモプロピル) スクシアミド、N，N，N'，N'-テトラ(2， 3-ジブロモプロピル) スクシアミド等が挙げられる。更にハロゲン化エーテルの具体例としては、トリメチロールプロパンビス(2， 3-ジブロモプロピル) エーテル、4-パルミトイルオキシベンジルブロマイド、4-ミリストイルオキシベンジルブロマイド、4-ラウロイルオキシベンジルブロマイド、4-ウンデカノイルオキシベンジルブロマイド等が挙げられる。

[0028] また、有機酸の具体例としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、ツベルクロステアリン酸、アラキジン酸、アラキドン酸、エイコサペンタエン酸、ベヘン酸、ドコサヘキサエン酸、リグノセリン酸、アゼライン酸、スベリン酸、セバシン酸、フタル酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸、サリチル酸、没食子酸、安息香酸、フタル酸、ケイ(桂)皮酸、メリト酸、シュウ酸、乳酸、酒石酸、マレイン酸、フマル酸、マロン酸、コハク酸、リンゴ酸、クエン酸、アコニット酸、グルタル酸、アジピン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2， 6-ナフタレンジカルボン酸等が挙げられる。

[0029] 更に、有機酸アンモニウム塩の具体例としては、アンモニアと上記有機酸との塩が挙げられ、有機酸アミン塩の具体例としては、上記アミンと上記有機酸との塩が挙げられる。

[0030] なお、上記フラックスには、粘度安定剤をフラックス全体量100質量%に対して0～10質量%含むことが好ましい。粘度安定剤としては、溶剤に溶解可能なポリフェノール類、リン酸系化合物、硫黄系化合物、トコフェロール、トコフェロールの誘導体、アスコルビン酸、アスコルビン酸の誘導体が挙げられる。ここで、粘度安定剤の含有割合を0～10質量%の範囲内に限定したのは、10質量%を越えると、ハンダペーストの溶融性低下が発生したり、又はハンダペーストの印刷性不良が発生したり、或いはハンダペースト印刷後のバンプの形成不良が発生してしまうからである。このような不

具合を確実に防止する観点から、1～8質量%の粘度安定剤を含むことが更に好ましい。

[0031] 続いて、ハンダ粉末の製造方法を説明する。但し、ここではシェル構造（コアシェル構造）を有するハンダ粒子の製造方法を説明するが、この製造方法に限定されるものではない。まず、溶媒に、中心核の金属間化合物を構成する金属元素、即ち銀を含む化合物及び錫を含む化合物と、第1被覆層の金属間化合物を構成する金属元素、即ち銅を含む化合物及び錫を含む化合物と、第2被覆層を構成する金属元素、即ち錫を含む化合物と、分散剤とをそれぞれ添加して混合することにより、溶解液を調製する。溶解液中における銀を含む化合物と、銅を含む化合物と、錫を含む化合物との含有割合は、ハンダ粉末の製造後に、各金属元素の含有割合が上記範囲になるように調整する。

[0032] また、上記溶解液としては、上記銀を含む化合物の代わりに銀粉末を用い、この銀粉末と分散剤を溶媒に添加して混合し銀粉末の分散液を調製し、これに上記銅を含む化合物と錫を含む化合物を直接添加して混合し溶解させることにより得られる、銀粉末の分散する溶解液を使用したり、或いは銅を含む化合物及び錫を含む化合物をそれぞれ溶媒に溶解させて2つの金属溶液を予め調製し、これらを上記銀粉末の分散液に添加して混合することにより得られる、銀粉末の分散する溶解液を使用することもできる。この場合に用いられる銀粉末と、銅を含む化合物と、錫を含む化合物との混合割合は、ハンダ粉末の製造後に、各金属元素の含有割合が上記範囲になるように調整する。

[0033] 溶解液の調製に用いられる銀化合物としては、硫酸銀(I)、塩化銀(I)、硝酸銀(I)等が挙げられる。上記銀化合物を用いずに、銀粉末を用いる場合には、平均粒径が0.1～2.0 μm であり、かつ還元反応による化学的手法で得られた銀粉末を用いるか或いはアトマイズ法のような物理的手法によって得られた銀粉末を用いることもできる。また、溶解液の調製に用いられる銅化合物としては、塩化銅(II)、硫酸銅(II)、酢酸銅等が挙げられ、錫化合物

としては、塩化錫(II)、硫酸錫(II)、酢酸錫(II)、シュウ酸錫(II)等が挙げられる。このうち銀を含む化合物、銅を含む化合物及び錫を含む化合物が溶解する溶解液を用いる場合には、銀化合物、銅化合物及び錫化合物として、いずれも硫酸塩の硫酸銀(II)、硫酸銅(II)及び硫酸錫(II)を用いることが特に好ましい。これは、銀化合物を使用する場合に銅及び錫の塩化物を用いると、塩化銀の粗大粒子が発生し、これを中心核として得られたハンダ粉末が目的とする平均粒径より大きくなる場合があるからである

[0034] 一方、銀粉末が分散する溶解液を用いる場合、銅化合物及び錫化合物として、いずれも硫酸塩である硫酸銀(II)及び硫酸錫(II)を用いるか、或いはいずれも塩酸塩である塩化銅(II)及び塩化錫(II)を用いることが特に好ましい。銀粉末が分散する溶解液を調製するために、硫酸塩のみならず、塩酸塩も好適に用いることができるのは、銀粉末の表面のみが塩化物となり、銀粉末の平均粒径があまり変化せず、これを中心核として得られるハンダ粉末は目的とする平均粒径になり易いからである。

[0035] 溶媒としては、水、アルコール、エーテル、ケトン、エステル等が挙げられる。また分散剤としては、セルロース系、ビニル系、多価アルコール等が挙げられ、その他にゼラチン、カゼイン等を用いることができる。調製した溶解液はpH調整する。pHは、生成したハンダ粉末の再溶解等を考慮して、0～2.0の範囲に調整することが好ましい。なお、溶媒に上記金属化合物をそれぞれ添加して溶解させた後、錯化剤を加えて、各金属元素を錯体化した後に、分散剤を添加してもよい。錯化剤を加えることでpHがアルカリ側でも金属イオンが沈殿せず、広い範囲での合成が可能となる。錯化剤としては、コハク酸、酒石酸、グリコール酸、乳酸、フタル酸、リンゴ酸、クエン酸、シュウ酸、エチレンジアミン四酢酸、イミノ二酢酸、ニトリロ三酢酸、又はこれらの塩等が挙げられる。

[0036] 次に、還元剤を溶解した水溶液を調製し、この水溶液のpHを、上記調製した溶解液と同程度に調整する。還元剤としては、テトラヒドロホウ酸ナトリウム、ジメチルアミンボラン等のホウ素水素化物、ヒドラジン等の窒素化

合物、3価のチタンイオンや2価のクロムイオン等の金属イオン等が挙げられる。

[0037] 次に、上記溶解液に還元剤水溶液を添加して混合することにより、溶解液中の各金属イオンが還元され、液中に金属粉末が分散した分散液が得られる。この還元反応では、上記銀を含む化合物、銅を含む化合物及び錫を含む化合物が溶解する溶解液を用いた場合、先ず錫及び銅よりも貴である銀（錫及び銅よりもイオン化傾向が低く安定である銀）が還元され、次いで錫よりも貴である銅（錫よりもイオン化傾向が低く安定である銅）が還元され、最後に錫が還元される。一方、銀粉末が分散する溶解液を用いた場合、先ず錫よりも貴である銅（錫よりもイオン化傾向が低く安定である銅）が還元されて銀粒子の表面に銅が析出し、次いで錫が還元される。これにより銀からなる中心核と、中心核の一部を被覆する銅からなる第1被覆層と、中心核及び第1被覆層の露出面全てを被覆する錫からなる第2被覆層とで構成された、平均粒径0.1～5 μm の金属粉末が形成される。溶解液と還元剤水溶液を混合する方法としては、容器内の溶解液に所定の点か速度で還元剤水溶液を滴下し、スターラ等で攪拌する方法や、所定の径を有する反応チューブを用い、この反応チューブ内に両液を所定の流量で注ぎ込み、混合させる方法等が挙げられる。

[0038] 次いで、この分散液を、デカンテーション等によって固液分離し、回収した固形分を水又はpHを0.5～2に調整した塩酸水溶液、硝酸水溶液、硫酸水溶液、或いはメタノール、エタノール、アセトン等で洗浄する。洗浄後は、再度固液分離して固形分を回収する。洗浄から固液分離までの工程を2～5回繰返すことが好ましい。

[0039] 次に、回収した固形分に、沸点が100℃以上である高沸点溶媒を加えて分散させ、不活性ガス雰囲気下、所定の温度で加熱してもよい。この加熱処理を施すことにより、上記還元反応で形成された金属粉末の銀からなる中心核と、中心核の一部を被覆する銅からなる第1被覆層と、錫からなる第2被覆層の一部とが反応して、銀と錫との金属間化合物からなる中心核と、銅と

錫との金属間化合物からなる第1被覆層が形成される。

[0040] 上記加熱処理は、140～180℃の温度で20分間～1時間行うことができる。処理温度又は保持時間が下限値未満では、中心核や第1被覆層に金属間化合物が形成されず、或いは中心核や第1被覆層が金属間化合物のみで構成されない場合がある。また処理温度が上限値を越えると、第2被覆層の錫が酸化されて溶融性が低下してしまう。なお、保持時間を上限値以上としてもその効果は変わらない。このような不具合を確実に防止するために、160℃で30分間行うことが特に好ましい。

[0041] 加熱後、再度上記洗浄から固液分離までの工程を2～5回繰返すことが好ましく、その後、回収した固形分を真空乾燥させることにより、本実施の形態のハンダ粉末を得ることができる。

[0042] このように製造されたハンダ粉末をフラックスに混合してハンダペーストを製造する方法を説明する。まず溶剤と、ロジンと、チキソ剤と、ハロゲン化水素酸アミン塩と、ハロゲン化水素酸アミン塩以外のアミン等と、粘度安定剤とを所定の割合で混合してフラックスを調製する。次にこのハンダペースト100質量%に対し、ハンダ粉末を70～95質量%、好ましくは80～90質量%の割合で混合してハンダペーストを製造する。ここで、ハンダペースト100質量%に対するハンダ粉末の混合割合を70～95質量%の範囲内に限定したのは、70質量%未満ではハンダペーストの粘度が低くなり過ぎて良好な印刷を行うことができず、95質量%を越えるとハンダペーストの粘度が高くなり過ぎて良好な印刷を行うことができないからである。

[0043] このように製造されたハンダペーストでは、活性剤がハロゲン化水素酸アミン塩を、フラックス全体量100質量%に対して、0.3～0.6質量%の範囲内の所定割合だけ含むので、ファインピッチ化に対応する微細なハンダ粉末を用いても、ハンダペーストの粘度を殆ど上昇させることなく、ファインピッチパターンを印刷可能なハンダペーストを得ることができる。ここで、ハンダペーストの粘度は、図2に示す共軸二重円筒形回転粘度計20（例えば、マルコム社製の自動粘度測定装置PCU-205）を用いて測定さ

れる。この粘度計20は、ハンダペースト21（非ニュートン流体）を貯留可能な有底外筒22と、この有底外筒22の内部中央に下端が有底外筒22の底壁22aから浮いた状態で固定された内筒23と、内筒23に回転可能に收容され外周面に螺旋突起24aが形成された円柱体24と、この円柱体24を回転軸25を介して駆動するモータ（図示せず）とを有する。この粘度計20では、モータにより円柱体24を10rpmで回転させることにより、有底外筒22内に貯留されたハンダペースト21が螺旋突起24aの動きに伴って内筒24に下端開口部から流入し、内筒24の内周面に沿って上昇し、内筒24の上端開口部から溢れ出て、内筒24の外周面に沿って下降し、ハンダペースト21が内筒24の内部及び外部を循環するように構成される。そして上記粘度計20では、モータにより円柱体24を10rpmの速度で回転させるとともに、円柱体24をハンダペースト21の粘性に抗して回転させるためのトルクを検出しており、このトルクをハンダペースト21の粘度に換算できるようになっている。この粘度計20により回転速度10rpmで24時間ハンダペーストの粘度を連続測定したとき、測定開始から20分経過後に得られた粘度値 S_1 に対して、24時間経過後に得られた粘度値 S_2 の増加割合 $[(S_2 - S_1) / S_1] \times 100\%$ が15%以下であることが好ましく、10%以下であることが更に好ましい。ここで、上記増加割合 $[(S_2 - S_1) / S_1] \times 100\%$ を15%以下に限定したのは、15%を越えるとハンダペーストをファインピッチパターンで印刷できないからである。

[0044] また活性剤がハロゲン化水素酸アミン塩以外のアミンや有機酸アミン塩等を、フラックス全体量100質量%に対して、0.1～10質量%の範囲内の所定割合だけ含み、上記アミンや有機酸アミン塩等はハロゲン化水素酸アミン塩より低活性であるので、ファインピッチ化に対応する微細なハンダ粉末を用いても、基板等に印刷したハンダペーストをリフロー炉で加熱したときに、ハンダペースト中のハンダ粉末が溶融して得られるハンダバンプの表面に黒色の溶け残ったハンダ粉末がなく、ハンダ粉末の溶融性を良好に保つことができるとともに、ハンダバンプのボイド特性も良好に保つことができ

る。ここで、ボイド率とは、複数のハンダバンプのうち最も大きなボイド（最大ボイド）を有するハンダバンプにおいて、最大ボイドの直径をそのハンダバンプの直径で除した値を百分率で表した値をいう。このボイド率が30%以下であるときが、ハンダバンプのボイド特性が良好に保たれた状態である。

[0045] <第2の実施の形態>

図3は本発明の第2の実施の形態を示す。図3において図1と同一符号は同一部品を示す。この実施の形態では、ハンダ粉末30の中心核33が、銀と錫との金属間化合物からなる核内被覆層33bにより銀33aの全てが被覆された2重構造である。即ち、ハンダ粉末30は、2重構造の中心核33と、この中心核33の一部を被覆する銅と錫との金属間化合物からなる第1被覆層11と、中心核33及び第1被覆層11の露出面全てを被覆する錫からなる第2被覆層12とを有する複合粉末である。ここで、核内被覆層33bを構成する銀と錫との金属間化合物としては、 Ag_3Sn 又は Ag_4Sn が挙げられる。上記以外は、第1の実施の形態のハンダ粉末と同一に構成される。またハンダペーストは、上記ハンダ粉末30を用いたこと以外は、第1の実施の形態のハンダペーストと同一に構成される。

[0046] 上記ハンダ粉末の製造方法を説明する。まず、第1の実施の形態と同様に、溶解液を調製した後に、この溶解液に還元剤水溶液を添加して混合することにより、溶解液中の各金属イオンが還元され、液中に金属粉末が分散した分散液が得られる。この分散液中には、第1の実施の形態と同様に、銀からなる中心核と、中心核の一部を被覆する銅からなる第1被覆層と、中心核及び第1被覆層の露出面全てを被覆する錫からなる第2被覆層とで構成された、平均粒径0.1～5 μm の金属粉末が形成される。次いで、第1の実施の形態と同様に、分散液を固液分離し、回収した固形分を洗浄した後、再度固液分離して固形分を回収し、洗浄から固液分離までの工程を2～5回繰返す。

[0047] 次に回収した固形分に、沸点が100℃以上である高沸点溶媒を加えて分

散させ、不活性ガス雰囲気下、所定の温度で加熱する。ここで、加熱処理は、第1の実施の形態と異なり、100～130℃の温度で20分間～1時間行う。処理温度又は保持時間が下限値未満では、中心核や第1被覆層に金属間化合物が形成されず、或いは第1被覆層が金属間化合物のみで構成されない場合がある。また処理温度が上限値を越えると、第2被覆層の錫が酸化されて溶融性が低下してしまう。なお、保持時間を上限値以上としてもその効果は変わらない。このうち120℃で30分間行うことが特に好ましい。更に、加熱後、再度上記洗浄から固液分離までの工程を2～5回繰返すことが好ましく、その後、回収した固形分を真空乾燥させることにより、本実施の形態のハンダ粉末を得ることができる。

[0048] このように製造されたハンダ粉末をフラックスに混合してハンダペーストを製造する方法は、第1の実施の形態と同様であるので、説明を省略する。また第1の実施の形態の方法で製造されたハンダペーストでは、活性剤がハロゲン化水素酸アミン塩を、フラックス全体量100質量%に対して、0.3～0.6質量%の範囲内の所定割合だけ含むので、第1の実施の形態と同様に、ファインピッチ化に対応する微細なハンダ粉末を用いても、ハンダペーストの粘度を殆ど上昇させることなく、ファインピッチパターンを印刷可能なハンダペーストを得ることができる。また活性剤がハロゲン化水素酸アミン塩以外のアミンや有機酸アミン塩等を、フラックス全体量100質量%に対して、0.1～10質量%の範囲内の所定割合だけ含み、上記アミンや有機酸アミン塩等はハロゲン化水素酸アミン塩より低活性であるので、第1の実施の形態と同様に、ファインピッチ化に対応する微細なハンダ粉末を用いても、基板等に印刷したハンダペーストをリフロー炉で加熱したときに、ハンダペースト中のハンダ粉末が溶融して得られるハンダバンプの表面に黒色の溶け残ったハンダ粉末がなく、ハンダ粉末の溶融性を良好に保つことができるとともに、ハンダバンプのボイド特性も良好に保つことができる。なお、上記第1及び第2の実施の形態では、第1被覆層が中心核の一部を被覆したが、第1被覆層が中心核の全てを被覆してもよい。

実施例

[0049] 次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

[0050] <実施例 1>

図 1 に示すように、先ず、銀と錫との金属間化合物からなる単一構造の中心核 1 3 と、この中心核 1 3 の一部を被覆する銅と錫との金属間化合物からなる第 1 被覆層 1 1 と、中心核 1 3 及び第 1 被覆層 1 1 の露出面全てを被覆する錫からなる第 2 被覆層 1 2 とを有する複合粉末であって、銀、銅及び錫をそれぞれ 3.0 質量%、0.5 質量%及び 96.5 質量%の割合で含む平均粒径 0.1 μm のハンダ粉末 1 0 (コアシェル構造) を作製した。次に 44.5 質量%のジエチレングリコールモノヘキシルエーテル (溶剤) と、 47.1 質量%の重合ロジン (ロジン) と、 3.0 質量%の硬化ひまし油 (チキソ剤) と、 0.4 質量%のジエチルアミン臭化水素酸塩 A 1 (活性剤 1 : ハロゲン化水素酸アミン塩) と、 3.0 質量%のステアリン酸ステアリルアミン塩 B 1 (活性剤 2 : 有機酸アミン塩) と、 2.0 質量%のポリフェノールの一種であるカテキン (粘度安定剤) とを混合してフラックスを調製した。更にハンダ粉末 88 質量%とフラックス 12 質量%とを混合してハンダペーストを製造した。この実施例 1 のハンダペーストを表 1 に示す。

[0051] <実施例 2 ~ 14 及び比較例 1 ~ 6>

実施例 2 ~ 14 及び比較例 1 ~ 6 のハンダペーストは、表 1 に示すように配合した。なお、表 1 に示した配合以外は、実施例 1 と同様にしてハンダペーストを製造した。

[0052] <比較試験 1 及び評価>

実施例 1 ~ 14 及び比較例 1 ~ 6 のハンダペーストについて、粘度安定性、溶融性及び初期印刷性をそれぞれ判定した。ハンダペーストの粘度安定性は、共軸二重円筒形回転粘度計 (マルコム社製の自動粘度測定装置 PCU-205) により、回転速度 10 rpm で 24 時間ペーストの粘度を連続測定し、測定開始から 20 分経過後に得られた第 1 粘度値と、24 時間経過後に得られた第 2 粘度値とを比較することにより判定した。ここで、測定温度は

25℃であった。そして、第1粘度値 ($\eta 1$) に対する第2粘度値 ($\eta 2$) の増加割合 $[(\eta 2 - \eta 1) / \eta 1] \times 100\%$ が15%以下であったとき、ハンダペーストの粘度安定性は良好であると判定し、上記増加割合が15%を越えたとき、ハンダペーストの粘度安定性は不良であると判定した。

[0053] また、ハンダペーストの溶融性は、ハンダペーストが印刷された基板を、熱対流式リフロー炉 (BTU社製のPyramax 75) に入れ、窒素雰囲気中にて所定の温度プロファイル (200℃に1分間保持した後に、240℃に20秒分間保持した。) でリフローした。このとき溶融し所定の形状のハンダバンプが形成された場合を良好と判断し、溶融せずに所定の形状のハンダバンプが形成できなかった場合を不良と判断した。ここで、所定の形状のハンダバンプとは、形状が球状のハンダバンプをいう。

[0054] 更に、ハンダペーストの初期印刷性は、先ずスクリーン印刷機に所定のパターンのメタルマスク (開口径: 75 μm 、ピッチ: 100 μm 、厚さ: 20 μm) を取付け、厚さ1.6 mmのガラスエポキシ基板 (レジスト開口径: 60 μm 、レジスト厚: 15 μm 、Cuパッド厚: 20 μm 、ピッチ: 100 μm) 上に、メタルスキージを用いて、スキージ接触角度70度、スキージ圧0.2 MPa、印刷速度50 mm/秒という条件で、ハンダペーストを印刷し、基板上にハンダバンプを形成した。そして、このハンダバンプを観察したとき、メタルマスクのパターン位置にハンダペーストが印刷されない現象 (ミッシング) や、ハンダペーストがメタルマスク開口部に十分に供給されていない現象 (充填不良) や、隣接した印刷パターンの形状が崩れて隣同士の印刷パターンが接触している現象 (ブリッジ) が観察される場合を不良と判断し、これらの現象が観察されなかった場合を良好と判断した。

[0055] ハンダペーストの粘度安定性、溶融性及び初期印刷性の判定結果を、ハンダ粉末の平均粒径、活性剤の種類及び含有割合とともに、表1に示す。なお、表1において、活性剤1はハロゲン化水素酸アミン塩であり、活性剤2はハロゲン化水素酸アミン以外のアミン、有機ハロゲン化合物、有機酸、有機酸アンモニウム塩、有機酸アミン塩等である。また、表1において、A1は

ジエチルアミン臭化水素酸塩であり、A 2 はジフェニルグアニジン臭化水素酸塩であり、A 3 はジエチルアミン塩化水素酸塩である。更に、表 1 において、B 1 はステアリン酸ステアリルアミン塩（有機酸アミン塩）であり、B 2 はステアリン酸アンモニウム塩（有機酸アンモニウム塩）であり、B 3 は 2, 3 -ジブロモ - 2 -ブテン - 1, 4 -ジオール（有機ハロゲン化合物）であり、B 4 はコハク酸（有機酸）であり、B 5 は 1 -ブロモ - 3 -メチル - 1 -ブテン（有機ハロゲン化合物）であり、B 6 はジフェニルグアニジン（アミン）である。

[0056]

[表1]

	ハンダ粉末 の平均粒径 (μm)	活性剤 1		活性剤 2		ハンダペーストの粘度				ハンダペースト の溶融性	ハンダペースト の初期印刷性
		種類	含有割合 (質量%)	種類	含有割合 (質量%)	第1粘度値 ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)	第2粘度値 ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)	増加割合 (%)	粘度 安定性		
実施例 1	0.1	A 1	0.4	B 1	2.0	350	390	11	良好	良好	良好
実施例 2	2.5	A 1	0.4	B 1	2.0	280	290	4	良好	良好	良好
実施例 3	2.5	A 2	0.4	B 1	2.0	282	291	3	良好	良好	良好
実施例 4	2.4	A 3	0.4	B 1	2.0	284	292	3	良好	良好	良好
実施例 5	2.6	A 1 A 2	0.2 0.2	B 1	2.0	290	298	3	良好	良好	良好
実施例 6	2.3	A 1	0.4	B 2	2.0	287	295	3	良好	良好	良好
実施例 7	2.4	A 1	0.4	B 3	2.0	281	289	3	良好	良好	良好
実施例 8	2.3	A 1	0.4	B 4	2.5	286	293	2	良好	良好	良好
実施例 9	2.6	A 1	0.4	B 5 B 6	1.5 1.0	285	291	2	良好	良好	良好
実施例10	5.0	A 1	0.4	B 1	2.0	219	219	0	良好	良好	良好
実施例11	2.4	A 1	0.3	B 1	2.0	278	283	2	良好	良好	良好
実施例12	2.5	A 1	0.6	B 1	2.0	284	301	6	良好	良好	良好
実施例13	2.4	A 1	0.4	B 1	0.1	281	289	3	良好	良好	良好
実施例14	2.2	A 1	0.4	B 1	10	284	305	7	良好	良好	良好
比較例 1	0.05	A 1	0.4	B 1	2.0	500	常粘度のため 測定不能	高粘度のため 測定不能	不良	不良	不良
比較例 2	5.2	A 1	0.4	B 1	2.0	210	210	0	良好	良好	不良
比較例 3	2.4	A 1	0.2	B 1	2.0	279	283	1	良好	不良	良好
比較例 4	2.3	A 1	0.7	B 1	2.0	289	351	21	不良	良好	良好
比較例 5	2.6	A 1	0.4	B 1	0.05	277	288	4	良好	不良	良好
比較例 6	2.5	A 1	0.4	B 1	11	283	328	16	不良	良好	良好

[0057] 表1から明らかなように、ハンダ粉末の平均粒径が $0.05\mu\text{m}$ と小さ過ぎる比較例1では、ハンダペーストの粘度安定性、溶融性及び初期印刷性のいずれも不良であり、ハンダ粉末の平均粒径が $5.2\mu\text{m}$ と大き過ぎる比較例2では、ハンダペーストの初期印刷性の不良であったのに対し、ハンダ粉末の平均粒径が $0.1\sim 5.0\mu\text{m}$ と適正な範囲である実施例1～14では、ハンダペーストの粘度安定性、溶融性及び初期印刷性のいずれも良好であ

った。また、活性剤 1 の含有割合が 0. 2 質量%と少な過ぎる比較例 3 では、ハンダペーストの溶融性が不良であり、活性剤 1 の含有割合が 0. 7 質量%と多過ぎる比較例 4 では、ハンダペーストの粘度安定性が不良であったのに対し、活性剤 1 の含有割合が 0. 3 ~ 0. 6 質量%と適正な範囲である実施例 1 ~ 1 4 では、ハンダペーストの粘度安定性、溶融性及び初期印刷性のいずれも良好であった。更に、活性剤 2 の含有割合が 0. 0 5 質量%と少な過ぎる比較例 5 では、ハンダペーストの溶融性が不良であり、活性剤 2 の含有割合が 1. 1 質量%と多過ぎる比較例 6 では、ハンダペーストの粘度安定性が不良であったのに対し、活性剤 2 の含有割合が 0. 1 ~ 1. 0 質量%と適正な範囲である実施例 1 ~ 1 4 では、ハンダペーストの粘度安定性、溶融性及び初期印刷性のいずれも良好であった。

[0058] <実施例 1 5 ~ 2 8>

図 3 に示すように、ハンダ粉末 3 0 の中心核 3 3 として、銀と錫との金属間化合物からなる核内被覆層 3 3 b により銀 3 3 a が被覆された 2 重構造のものをを用いたこと以外は、実施例 1 ~ 1 4 とそれぞれ同様にしてハンダペーストを作製した。これらのハンダペーストをそれぞれ実施例 1 5 ~ 2 8 とした。

[0059] <比較例 7 ~ 1 2>

ハンダ粉末の中心核として、銀と錫との金属間化合物からなる核内被覆層により銀が被覆された 2 重構造のものをを用いたこと以外は、比較例 1 ~ 6 とそれぞれ同様にしてハンダペーストを作製した。これらのハンダペーストをそれぞれ比較例 7 ~ 1 2 とした。

[0060] <比較試験 2 及び評価>

実施例 1 5 ~ 2 8 及び比較例 7 ~ 1 2 のハンダペーストについて、上記比較試験 1 と同様に、粘度安定性、溶融性及び初期印刷性をそれぞれ判定した。その結果を表 2 に示す。なお、表 2 中の活性剤 1、活性剤 2、A 1 ~ A 3 及び B 1 ~ B 6 は、表 1 中の活性剤 1、活性剤 2、A 1 ~ A 3 及び B 1 ~ B 6 とそれぞれ同一である。

[0061] [表2]

	ハンダ [®] 粉末 の平均粒径 (μm)	活性剤 1		活性剤 2		ハンダ [®] ペーストの粘度				ハンダ [®] ペースト の溶融性	ハンダ [®] ペースト の初期印刷性
		種類	含有割合 (質量%)	種類	含有割合 (質量%)	第1粘度値 (Pa $\cdot$ s)	第2粘度値 (Pa $\cdot$ s)	増加割合 (%)	粘度 安定性		
実施例15	0.1	A 1	0.4	B 1	2.0	352	394	12	良好	良好	良好
実施例16	2.3	A 1	0.4	B 1	2.0	283	291	3	良好	良好	良好
実施例17	2.4	A 2	0.4	B 1	2.0	281	290	3	良好	良好	良好
実施例18	2.5	A 3	0.4	B 1	2.0	281	293	4	良好	良好	良好
実施例19	2.4	A 1 A 2	0.2 0.2	B 1	2.0	293	301	3	良好	良好	良好
実施例20	2.3	A 1	0.4	B 2	2.0	288	294	2	良好	良好	良好
実施例21	2.5	A 1	0.4	B 3	2.0	285	291	2	良好	良好	良好
実施例22	2.4	A 1	0.4	B 4	2.5	281	290	3	良好	良好	良好
実施例23	2.5	A 1	0.4	B 5 B 6	1.5 1.0	280	290	4	良好	良好	良好
実施例24	5.0	A 1	0.4	B 1	2.0	217	220	1	良好	良好	良好
実施例25	2.3	A 1	0.3	B 1	2.0	276	284	3	良好	良好	良好
実施例26	2.6	A 1	0.6	B 1	2.0	281	298	6	良好	良好	良好
実施例27	2.3	A 1	0.4	B 1	0.1	283	291	3	良好	良好	良好
実施例28	2.4	A 1	0.4	B 1	10	283	302	7	良好	良好	良好
比較例 7	0.05	A 1	0.4	B 1	2.0	512	高粘度のため 測定不能	高粘度のため 測定不能	不良	不良	不良
比較例 8	5.1	A 1	0.4	B 1	2.0	208	211	1	良好	良好	不良
比較例 9	2.5	A 1	0.2	B 1	2.0	281	284	1	良好	不良	良好
比較例10	2.4	A 1	0.7	B 1	2.0	290	354	22	不良	良好	良好
比較例11	2.5	A 1	0.4	B 1	0.05	286	291	2	良好	不良	良好
比較例12	2.6	A 1	0.4	B 1	11	277	327	18	不良	良好	良好

[0062] 表2から明らかなように、ハンダ粉末の平均粒径が0.05 μm と小さ過ぎる比較例7では、ハンダペーストの粘度安定性、溶融性及び初期印刷性のいずれも不良であり、ハンダ粉末の平均粒径が5.1 μm と大き過ぎる比較例8では、ハンダペーストの初期印刷性の不良であったのに対し、ハンダ粉末の平均粒径が0.1～5.0 μm と適正な範囲である実施例15～28で

は、ハンダペーストの粘度安定性、溶融性及び初期印刷性のいずれも良好であった。また、活性剤 1 の含有割合が 0.2 質量%と少な過ぎる比較例 9 では、ハンダペーストの溶融性が不良であり、活性剤 1 の含有割合が 0.7 質量%と多過ぎる比較例 10 では、ハンダペーストの粘度安定性が不良であったのに対し、活性剤 1 の含有割合が 0.3～0.6 質量%と適正な範囲である実施例 15～28 では、ハンダペーストの粘度安定性、溶融性及び初期印刷性のいずれも良好であった。更に、活性剤 2 の含有割合が 0.05 質量%と少な過ぎる比較例 11 では、ハンダペーストの溶融性が不良であり、活性剤 2 の含有割合が 1.1 質量%と多過ぎる比較例 12 では、ハンダペーストの粘度安定性が不良であったのに対し、活性剤 2 の含有割合が 0.1～1.0 質量%と適正な範囲である実施例 15～28 では、ハンダペーストの粘度安定性、溶融性及び初期印刷性のいずれも良好であった。

産業上の利用可能性

[0063] 本発明のハンダペーストは、基板に電子部品を実装するときに用いられるハンダバンプを基板に形成するために利用できる。

請求の範囲

[請求項1] 溶剤、ロジン、チキソ剤及び活性剤を含有するフラックスと、平均粒径0.1～5 μm のハンダ粉末とを混合したハンダペーストであって、

前記ハンダ粉末が、中心核と、この中心核の少なくとも一部を被覆する銅と錫との金属間化合物からなる第1被覆層と、前記中心核及び前記第1被覆層の露出面全てを被覆する錫からなる第2被覆層とを有する複合粉末であり、

前記中心核が、銀と錫との金属間化合物からなる単一構造であるか、或いは銀と錫との金属間化合物からなる核内被覆層により銀が被覆された2重構造であり、

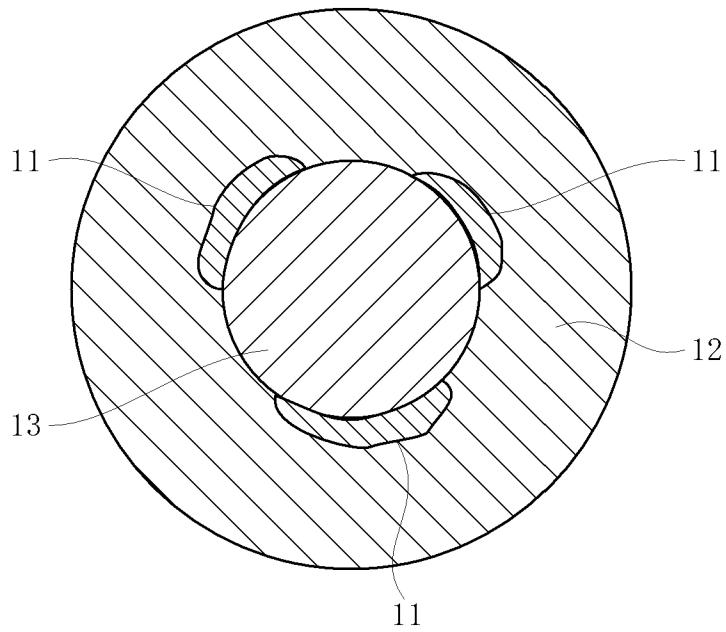
前記活性剤が、前記フラックス全体量100質量%に対して、ハロゲン化水素酸アミン塩を0.3～0.6質量%と、前記ハロゲン化水素酸アミン塩以外のアミン、有機ハロゲン化合物、有機酸、有機酸アンモニウム塩及び有機酸アミン塩からなる群より選ばれた1種又は2種以上の化合物を0.1～10質量%とを含む

ことを特徴とするハンダペースト。

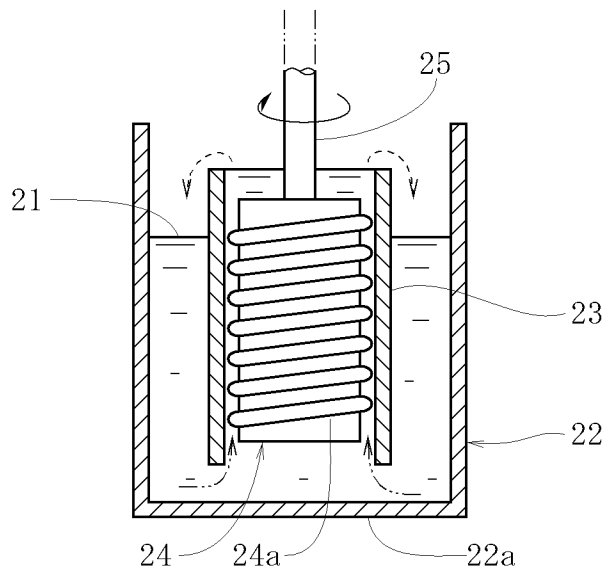
[請求項2] 前記ハロゲン化水素酸アミン塩が、臭化水素酸アミン塩又は塩化水素酸アミン塩のいずれかである請求項1記載のハンダペースト。

[請求項3] 共軸二重円筒形回転粘度計により回転速度10rpmで24時間ペーストの粘度を連続測定したとき、測定開始から20分経過後に得られた粘度値に対して24時間経過後に得られた粘度値の増加割合が15%以下である請求項1又は2記載のハンダペースト。

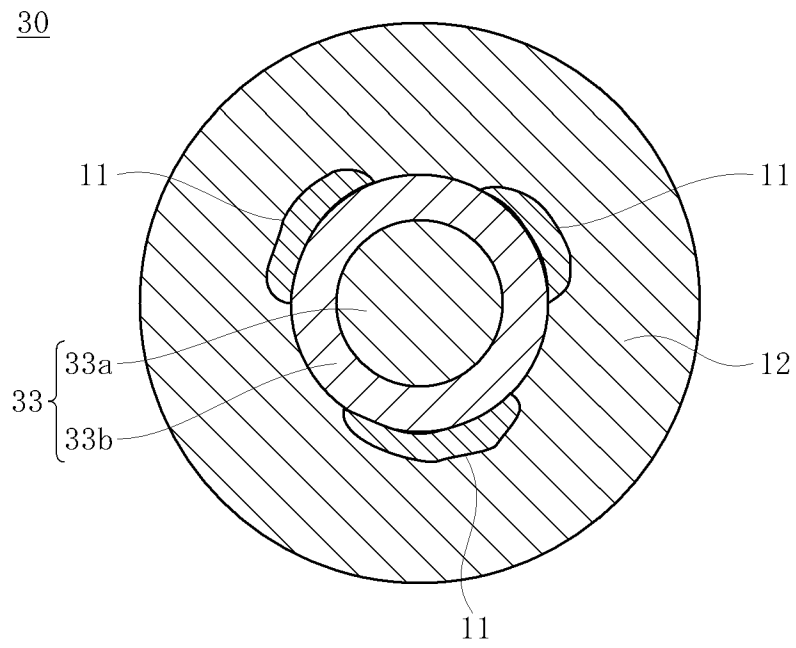
[図1]

10

[図2]

20

[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/070285

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B23K35/22(2006.01)i, B23K35/14(2006.01)i, B23K35/363(2006.01)i, B22F9/24(2006.01)n, B23K35/26(2006.01)n, B23K35/30(2006.01)n, B23K35/40(2006.01)n, C22C5/06(2006.01)n, C22C9/02(2006.01)n, C22C13/00(2006.01)n

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)

B23K35/22, B23K35/14, B23K35/363, B22F9/24, B23K35/26, B23K35/30, B23K35/40, C22C5/06, C22C9/02, C22C13/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
A	JP 2008-138266 A (Mitsubishi Materials Corp.), 19 June 2008 (19.06.2008), entire text (Family: none)	1-3
A	WO 2007/125861 A1 (Senju Metal Industry Co., Ltd.), 08 November 2007 (08.11.2007), entire text & JP 4826630 B & US 2009/0220812 A1 & EP 2017031 A1 & KR 10-2009-0007770 A & CN 101479073 A	1-3
A	JP 2008-62252 A (Denso Corp.), 21 March 2008 (21.03.2008), entire text & US 2008/0053572 A1	1-3

☒ 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
11 October, 2013 (11.10.13)

Date of mailing of the international search report
22 October, 2013 (22.10.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/070285

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/004531 A2 (Fuji Electric Holdings Co., Ltd.), 10 January 2008 (10.01.2008), entire text & JP 5142999 B & US 2012/0018048 A1 & EP 2047943 A2 & CN 101500744 A & KR 10-2009-0038887 A	1-3
A	WO 2011/151894 A1 (Senju Metal Industry Co., Ltd.), 08 December 2011 (08.12.2011), entire text & US 2013/0098506 A1 & EP 2578350 A & CN 103038019 A & KR 10-2013-0034030 A	1-3
P, A	WO 2013/031588 A1 (Mitsubishi Materials Corp.), 07 March 2013 (07.03.2013), entire text & JP 2013-52410 A	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B23K35/22(2006.01)i, B23K35/14(2006.01)i, B23K35/363(2006.01)i, B22F9/24(2006.01)n,
B23K35/26(2006.01)n, B23K35/30(2006.01)n, B23K35/40(2006.01)n, C22C5/06(2006.01)n,
C22C9/02(2006.01)n, C22C13/00(2006.01)n

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（I P C））

Int.Cl. B23K35/22, B23K35/14, B23K35/363, B22F9/24, B23K35/26, B23K35/30, B23K35/40, C22C5/06, C22C9/02,
C22C13/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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
A	JP 2008-138266 A（三菱マテリアル株式会社）2008.06.19, 文書全体（ファミリーなし）	1-3
A	WO 2007/125861 A1（千住金属工業株式会社）2007.11.08, 文書全体 & JP 4826630 B & US 2009/0220812 A1 & EP 2017031 A1 & KR 10-2009-0007770 A & CN 101479073 A	1-3
A	JP 2008-62252 A（株式会社デンソー）2008.03.21, 文書全体 & US 2008/0053572 A1	1-3

☒ 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

1 1 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 2 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

宮部 裕一

4 K

3 8 4 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2008/004531 A2 (富士電機ホールディングス株式会社) 2008.01.10, 文書全体 & JP 5142999 B & US 2012/0018048 A1 & EP 2047943 A2 & CN 101500744 A & KR 10-2009-0038887 A	1-3
A	WO 2011/151894 A1 (千住金属工業株式会社) 2011.12.08, 文書全体 & US 2013/0098506 A1 & EP 2578350 A & CN 103038019 A & KR 10-2013-0034030 A	1-3
P, A	WO 2013/031588 A1 (三菱マテリアル株式会社) 2013.03.07, 文書全体 & JP 2013-52410 A	1-3