

(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  
2017年9月28日(28.09.2017)



(10) 国際公開番号  
WO 2017/164194 A1

- (51) 国際特許分類:  
B23K 35/26 (2006.01) C22C 13/02 (2006.01)  
B23K 35/363 (2006.01) H05K 3/34 (2006.01)  
C22C 13/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/011284
- (22) 国際出願日: 2017年3月21日(21.03.2017)
- (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 2016-057712 2016年3月22日(22.03.2016) JP  
特願 2016-182809 2016年9月20日(20.09.2016) JP  
特願 2016-224592 2016年11月17日(17.11.2016) JP  
特願 2017-015245 2017年1月31日(31.01.2017) JP
- (71) 出願人: 株式会社タムラ製作所 (TAMURA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1788511 東京都練馬区東大泉1丁目19番43号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 新井 正也 (ARAI Masaya); 〒3580032 埼玉県入間市狭山ヶ原16番地2 株式会社タムラ製作所入間事業所内 Saitama (JP). 中野 健

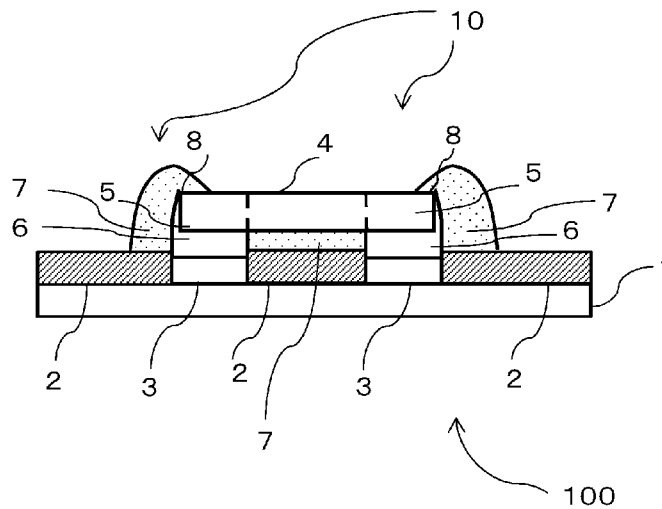
(NAKANO Takeshi); 〒3580032 埼玉県入間市狭山ヶ原16番地2 株式会社タムラ製作所入間事業所内 Saitama (JP). 堀 敦史 (HORI Atsushi); 〒3580032 埼玉県入間市狭山ヶ原16番地2 株式会社タムラ製作所入間事業所内 Saitama (JP). 勝山 司 (KATSUYAMA Tsukasa); 〒3580032 埼玉県入間市狭山ヶ原16番地2 株式会社タムラ製作所入間事業所内 Saitama (JP). 宗川 裕里加 (MUNEKAWA Yurika); 〒3580032 埼玉県入間市狭山ヶ原16番地2 株式会社タムラ製作所入間事業所内 Saitama (JP). 丸山 大輔 (MARUYAMA Daisuke); 〒3580032 埼玉県入間市狭山ヶ原16番地2 株式会社タムラ製作所入間事業所内 Saitama (JP).

- (74) 代理人: 太田 洋子 (OTA Yoko); 〒1020092 東京都千代田区隼町2-1-2 藤和半蔵門コープ502号 双京知的財産事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL,

[続葉有]

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

(54) 発明の名称: 鉛フリーはんだ合金、フラックス組成物、ソルダペースト組成物、電子回路基板および電子制御装置



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide the following: a lead-free solder alloy which can suppress development of cracks in soldered junctions even in harsh environments in which large temperature differences occur and the vibration is placed on load, for example, and which can suppress development of cracks close to interfaces even when using electronic components in which Ni/Pd/Au plating or the like is not carried out; a solder paste composition which can suppress the occurrence of voids in soldered junctions even if a solder alloy powder containing highly oxidizing alloy elements is used, which can further suppress development of cracks in soldered junctions, which can restrain the occurrence of solder balls and which can exhibit good printability; and a soldered junction and an electronic circuit board and electronic control device having same. In order to achieve this purpose, this lead-free solder alloy is characterized by containing 2-3.1 mass% of Ag, 1 mass% or less of Cu, 1-5 mass% of Sb, 3.1-4.5 mass% of Bi and 0.01-0.25 mass% of Ni, with the remainder comprising Sn.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2017/164194 A1



IN, IR, IS, 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.

ロシア (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).

(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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

寒暖の差が激しく振動が負荷されるような過酷な環境下においてもはんだ接合部の亀裂進展を抑制でき且つ Ni/Pd/Au めっき等がなされていない電子部品を用いても界面付近における亀裂進展を抑制することのできる鉛フリーはんだ合金、酸化性の高い合金元素を含むはんだ合金粉末を用いてもはんだ接合部のボイドの発生を抑制しはんだ接合部の亀裂進展を更に抑制且つはんだボールの発生を抑制しつつ良好な印刷性を発揮することのできるソルダペースト組成物並びにはんだ接合部とこれを有する電子回路基板および電子制御装置の提供をその目的とする。当該目的を達成すべく本発明の鉛フリーはんだ合金は Ag を 2 質量%以上 3.1 質量%以下と、Cu を 1 質量%以下と、Sb を 1 質量%以上 5 質量%以下と、Bi を 3.1 質量%以上 4.5 質量%以下と、Ni を 0.01 質量%以上 0.25 質量%以下含み、残部が Sn からなることをその特徴とする。

## 明 細 書

発明の名称：

鉛フリーはんだ合金、フラックス組成物、ソルダペースト組成物、電子回路基板および電子制御装置

### 技術分野

[0001] 本発明は、鉛フリーはんだ合金、フラックス組成物、ソルダペースト組成物、並びに当該鉛フリーはんだ合金およびソルダペースト組成物を用いて形成されるはんだ接合部を有する電子回路基板および電子制御装置に関する。

### 背景技術

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

[0003] この鉛フリーはんだ合金としては、例えばSn-Cu系、Sn-Ag-Cu系、Sn-Bi系、Sn-Zn系はんだ合金等がよく知られている。その中でもテレビ、携帯電話等に使用される民生用電子機器や自動車に搭載される車載用電子機器には、Sn-3Ag-0.5Cuはんだ合金が多く使用されている。

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

[0004] しかし近年では、例えば電子制御装置に用いられる電子回路基板のように

、エンジンコンパートメントやエンジン直載、またはモーターとの機電一体化といった寒暖差が特に激しく（例えば $-30^{\circ}\text{C}$ から $110^{\circ}\text{C}$ 、 $-40^{\circ}\text{C}$ から $125^{\circ}\text{C}$ 、 $-40^{\circ}\text{C}$ から $150^{\circ}\text{C}$ といった寒暖差）、加えて振動負荷を受けるような過酷な環境下での電子回路基板の配置の検討および実用化がなされている。

[0005] このような寒暖差の非常に激しい環境下では、実装された電子部品と基板との線膨張係数の差によるはんだ接合部の熱変位およびこれに伴う応力が発生し易い。そして寒暖差による塑性変形の繰り返しははんだ接合部に亀裂を引き起こし易く、更に時間の経過と共に繰り返し与えられる応力は上記亀裂の先端付近に集中するため、当該亀裂ははんだ接合部の深部まで横断的に進展し易くなる。このように著しく進展した亀裂は、電子部品と基板上に形成された電子回路との電氣的接続の切断を引き起こしてしまう。特に激しい寒暖差に加え電子回路基板に振動が負荷される環境下にあつては、上記亀裂およびその進展は更に発生し易い。

そのため、上述の過酷な環境下に置かれる車載用電子回路基板および電子制御装置が増える中で、十分な亀裂進展抑制効果を発揮し得るSn-Ag-Cu系はんだ合金やこれを用いたソルダペースト組成物への要望は、今後ますます大きくなることが予想される。

[0006] また、車載用電子回路基板に搭載されるQFP (Quad Flat Package)、SOP (Small Outline Package) といった電子部品のリード部分には、従来、Ni/Pd/AuめっきやNi/Auめっきのされた部品が多用されていた。しかし近年の電子部品の低コスト化や基板のダウンサイジング化に伴い、リード部分をSnめっきに替えた電子部品やSnめっきされた下面電極をもつ電子部品の検討および実用化がなされている。

はんだ接合時において、Snめっきされた電子部品は、Snめっきおよびはんだ接合部に含まれるSnとリード部分や前記下面電極に含まれるCuとの相互拡散を発生させ易い。この相互拡散により、はんだ接合部と前記リー

ド部分や前記下面電極との界面付近の領域（以下、本明細書においては「界面付近」という。）にて、金属間化合物である $Cu_3Sn$ 層が凸凹状に大きく成長する。前記 $Cu_3Sn$ 層は元々硬くて脆い性質を有する上に、凸凹状に大きく成長した $Cu_3Sn$ 層は更に脆くなる。そのため、特に上述の過酷な環境下においては、前記界面付近ははんだ接合部と比較して亀裂が発生し易く、また発生した亀裂はこれを起点として一気に進展するため、電氣的短絡が生じ易い。

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

[0007] これまでも $Sn-Ag-Cu$ 系はんだ合金に $Ag$ や $Bi$ といった元素を添加することによりはんだ接合部の強度とこれに伴う熱疲労特性を向上させ、これによりはんだ接合部の亀裂進展を抑制する方法はいくつか開示されている（特許文献1から特許文献7参照）。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0008] 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2000-190090号公報  
特許文献4：特開2000-349433号公報  
特許文献5：特開2008-28413号公報  
特許文献6：国際公開パンフレットWO2009/011341号  
特許文献7：特開2012-81521号公報

[0009] はんだ合金に $Bi$ を添加した場合、 $Bi$ ははんだ合金の原子配列の格子に入り込み $Sn$ と置換することで原子配列の格子を歪ませる。これにより $Sn$ マトリックスが強化されて合金強度が向上するため、 $Bi$ の添加によるはんだ亀裂進展特性の一定の向上は見込まれる。

[0010] しかしBiの添加により高強度化した鉛フリーはんだ合金は延伸性が悪化し、脆性が強まるというデメリットがある。出願人がBiを添加した従来の鉛フリーはんだ合金を用いて基板とチップ抵抗部品とをはんだ接合しこれを寒暖差の激しい環境下に置いたところ、チップ抵抗部品側にあるフィレット部分において、チップ抵抗部品の長手方向に対して約45°の方向から亀裂が直線状に入り電氣的短絡が発生した。従って、特に寒暖の差の激しい環境下に置かれる車載用基板においては従来のような高強度化のみでは亀裂進展抑制効果は十分ではなく、高強度化に加え新たな亀裂進展抑制方法の出現が望まれる。

[0011] また、Sn-3Ag-0.5Cu系はんだ合金は、従来のSn-Pb共晶はんだに比べて固相線温度・液相線温度が約40℃以上も高く、また粘性の高いCuも含有されている。そのため、特にソルダペースト組成物において、フラックス組成物が上記はんだ合金粉末の酸化膜を十分に除去できないと、はんだ接合中にボイドが発生し易くなり、且つ形成されたはんだ接合部にボイドが残留し易くなる虞がある。

特にSn-Ag-Cu系はんだ合金にBiやInおよびSbといった酸化性の高い元素を添加する場合、Sn-3Ag-0.5Cu系はんだ合金よりもその合金粉末の表面酸化膜を十分に除去し難い傾向にある。そのため特にソルダペースト組成物においては、使用するフラックス組成物の活性力が不十分であると、溶融した合金粉末の粘性が下がり難くなりはんだ接合部にボイドが残留し易く、合金粉末同士が凝集・融合し難くなりはんだボールが発生し易くなる。はんだボールは基板上に実装された電子部品の電極とソルダペースト組成物との未融合現象といったオープン不良やショートの原因となるため、特に高信頼性が要求される車載用電子回路基板においては、はんだボールの発生の抑制は重要な課題の一つである。

また例えばはんだ接合部のうち前記界面付近にボイドが発生すると、電子部品が左右対称ではない状態で（基板上の電極上部且つ電子部品の下面電極の下部に位置するはんだ接合部の厚みが均一ではない状態で）基板に接合さ

れ易くなる。このため、はんだ接合部のうち、その厚みのない（薄い）部分の接合寿命は一層短くなってしまふ。そしてこのようなはんだ接合部は、特に寒暖の差の激しい環境においてはその厚みのない部分から亀裂が入り易く、またその亀裂進展も起き易くなる。

更には、はんだ接合部のうちフィレット部にボイドが発生すると、フィレット部にボイドのないはんだ接合部と比較してボイドの体積分、亀裂経路が短くなるため、はんだ接合部を横断する亀裂が起き易くなる虞がある。

[0012] はんだボールの発生を抑制するために活性力の強い活性剤を配合することも考えられるが、このような活性剤は合金粉末とフラックス組成物との混合時から反応し易くなるため、プリヒート中またはリフローの途中でそのほとんどが揮発してしまう虞がある。このような事態を防ぐために当該活性剤を大量にフラックス組成物に配合することも考えられるが、このような大量の活性剤の配合はソルダペースト組成物の印刷性を阻害する虞がある。

[0013] また上述のように酸化性の高いはんだ合金粉末を用いたソルダペースト組成物は形成されたはんだ接合部にボイドが発生し易い傾向にある。このボイドは寒暖の差の激しい環境におけるはんだ接合部の亀裂進展に繋がるものであるため、電子回路基板の信頼性の低下を招く虞がある。

[0014] 更には、Ni/Pd/AuめっきやNi/Auめっきがなされていない電子部品を用いてはんだ接合をした場合、前記界面付近にて金属間化合物であるCu<sub>3</sub>Sn層が凸凹状に大きく成長するため、この界面付近における亀裂進展の抑制は難しいという問題もある。

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0015] 本発明は上記課題を解決するものであり、寒暖の差が激しく振動が負荷されるような過酷な環境下においてもはんだ接合部の亀裂進展を抑制でき且つNi/Pd/AuめっきやNi/Auめっきがなされていない電子部品を用いてはんだ接合をした場合においても前記界面付近における亀裂進展を抑制することのできる鉛フリーはんだ合金、酸化性の高い合金元素を含むはんだ

合金粉末を用いてもはんだ接合部のボイドの発生を一層抑制できることによりはんだ接合部の亀裂進展を更に抑制でき且つはんだボールの発生を抑制しつつ良好な印刷性を発揮することのできるソルダペースト組成物並びに当該鉛フリーはんだ合金およびソルダペースト組成物を用いて形成されるはんだ接合部を有する電子回路基板および電子制御装置を提供することをその目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0016] (1) 本発明の鉛フリーはんだ合金は、A gを2質量%以上3.1質量%以下と、C uを0質量%超1質量%以下と、S bを1質量%以上5質量%以下と、B iを3.1質量%以上4.5質量%以下と、N iを0.01質量%以上0.25質量%以下含み、残部がS nからなることをその特徴とする。

[0017] (2) 上記(1)に記載の構成にあつて、本発明の鉛フリーはんだ合金は更にC oを0.001質量%以上0.25質量%以下含むことをその特徴とする。

[0018] (3) 本発明の鉛フリーはんだ合金は、A gを2質量%以上3.1質量%以下と、C uを0質量%超1質量%以下と、S bを1質量%以上5質量%以下と、B iを3.1質量%以上4.5質量%以下と、N iを0.01質量%以上0.25質量%以下と、C oを0.001質量%以上0.25質量%以下含み残部がS nからなり、A gとC uとS bとB iとN iとC oのそれぞれの含有量(質量%)が下記式(A)から(D)の全てを満たすことをその特徴とする。

$$1.6 \leq \text{A g 含有量} + (\text{C u 含有量} / 0.5) \leq 5.9 \quad \dots \text{ A}$$

$$0.85 \leq (\text{A g 含有量} / 3) + (\text{B i 含有量} / 4.5) \leq 2.10$$

… B

$$3.6 \leq \text{A g 含有量} + \text{S b 含有量} \leq 8.9 \quad \dots \text{ C}$$

$$0 < (\text{N i 含有量} / 0.25) + (\text{C o 含有量} / 0.25) \leq 1.19$$

… D

[0019] (4) 上記(1)から(3)のいずれか1に記載の構成にあつて、本発明の

鉛フリーはんだ合金は、更にInを0質量%超6質量%以下含むことをその特徴とする。

[0020] (5) 上記(1)から(4)のいずれか1に記載の構成にあって、本発明の鉛フリーはんだ合金は、更にP、GaおよびGeの少なくとも1種を合計で0.001質量%以上0.05質量%以下含むことをその特徴とする。

[0021] (6) 上記(1)から(5)のいずれか1に記載の構成にあって、本発明の鉛フリーはんだ合金は、更にFe、Mn、CrおよびMoの少なくとも1種を合計で0.001質量%以上0.05質量%以下含むことをその特徴とする。

[0022] (7) 本発明のソルダペースト組成物は、上記(1)から(6)のいずれか1に記載の鉛フリーはんだ合金の粉末と、(A)ベース樹脂と、(B)活性剤と、(C)チキソ剤と、(D)溶剤とを含むフラックス組成物とを含むことをその特徴とする。

[0023] (8) 上記(7)に記載の構成にあって、前記フラックス組成物は、前記活性剤(B)の配合量がフラックス組成物全量に対して4.5質量%以上35質量%以下であり、前記活性剤(B)として、(B-1)炭素数が3から4の直鎖の飽和ジカルボン酸をフラックス組成物全量に対して0.5質量%以上3質量%以下、(B-2)炭素数が5から13のジカルボン酸をフラックス組成物全量に対して2質量%以上15質量%以下、および(B-3)炭素数が20から22のジカルボン酸をフラックス組成物全量に対して2質量%以上15質量%以下含むことをその特徴とする。

[0024] (9) 上記(8)に記載の構成にあって、前記炭素数が3から4の直鎖の飽和ジカルボン酸(B-1)はマロン酸およびコハク酸の少なくとも一方であり、前記炭素数が5から13のジカルボン酸(B-2)はグルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、2-メチルアゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、2,4-ジメチル-4-メトキシカルボニルウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸および2,4,6-トリメチル-4,6-ジメトキシカルボニルトリデカン二酸から選ばれる少なく

とも1種であり、前記炭素数が20から22のジカルボン酸(B-3)はエイコサ二酸、8-エチルオクタデカン二酸、8,13-ジメチル-8,12-エイコサジエン二酸および11-ビニル-8-オクタデセン二酸から選ばれる少なくとも1種であることをその特徴とする。

[0025] (10) 本発明の電子回路基板は、上記(1)から(6)のいずれか1に記載の鉛フリーはんだ合金を用いて形成されるはんだ接合部を有することをその特徴とする。

[0026] (11) 本発明の電子回路基板は、上記(7)から(9)のいずれか1に記載のソルダペースト組成物を用いて形成されるはんだ接合部を有することをその特徴とする。

[0027] (12) 本発明の電子制御装置は、上記(10)または(11)に記載の電子回路基板を有することをその特徴とする。

### 発明の効果

[0028] 本発明の鉛フリーはんだ合金は、寒暖の差が激しく振動が負荷されるような過酷な環境下においてもこれを用いて形成されたはんだ接合部の亀裂進展を抑制でき且つNi/Pd/AuめっきやNi/Auめっきがなされていない電子部品を用いてはんだ接合をした場合においても前記界面付近における亀裂進展を抑制することができ、また本発明のソルダペースト組成物は酸化性の高い合金元素を含むはんだ合金粉末を用いてもはんだ接合部のボイドの発生を一層抑制できることによりはんだ接合部の亀裂進展を更に抑制でき且つはんだボールの発生を抑制しつつ良好な印刷性を発揮することができる。

### 図面の簡単な説明

[0029] [図1]本発明の一実施形態に係り、電子回路基板の一部を表した部分断面図。

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

[図3]本発明の実施例および比較例においてボイド発生の有無を観察する「チップ部品の電極下の領域」および「フィレットが形成されている領域」を示すために一般的なチップ部品実装基板をX線透過装置を用いてチップ部品側

から撮影した写真。

[図4]本発明の実施例および比較例において計測したボイドの面積率を表したグラフ。

### 発明を実施するための形態

[0030] 以下、本発明の鉛フリーはんだ合金、ソルダペースト組成物並びに電子回路基板および電子制御装置の一実施形態を詳述する。なお、本発明が以下の実施形態に限定されるものではないことはもとよりである。

[0031] (1) 鉛フリーはんだ合金

本実施形態の鉛フリーはんだ合金には、1質量%以上3.1質量%以下のAgを含有させることができる。この範囲内でAgを添加することにより、鉛フリーはんだ合金のSn粒界中に $Ag_3Sn$ 化合物を析出させ、機械的強度を付与することができる。

但し、Agの含有量が1質量%未満の場合、 $Ag_3Sn$ 化合物の析出が少なく、鉛フリーはんだ合金の機械的強度および耐熱衝撃性が低下するので好ましくない。またAgを3.1質量%を超えて添加しても引っ張り強度は大幅には向上せず、飛躍的な耐熱疲労特性の向上には結びつかない。また高価なAgの含有量を増やすことは経済的に好ましくない。更にAgの含有量が4質量%を超える場合、鉛フリーはんだ合金の延伸性が阻害され、これを用いて形成されるはんだ接合部が電子部品の電極剥離現象を引き起こす虞があるので好ましくない。

またAgの含有量を2質量%以上3.1質量%以下とすると、鉛フリーはんだ合金の強度と延伸性のバランスをより良好にできる。更に好ましいAgの含有量は2.5質量%以上3.1質量%以下である。

[0032] 本実施形態の鉛フリーはんだ合金には、0質量%超1質量%以下のCuを含有させることができる。この範囲でCuを添加することで、電子回路のCuランドに対するCu食われ防止効果を発揮すると共に、Sn粒界中に $Cu_6Sn_5$ 化合物を析出させることにより鉛フリーはんだ合金の耐熱衝撃性を向上させることができる。

Cuの含有量を0.5質量%以上1質量%以下とすると良好なCu喰われ防止効果を発揮することができる。特にCuの含有量が0.7質量%以下の場合、Cuランドに対するCu喰われ防止効果を発揮することができると共に、溶融時の鉛フリーはんだ合金の粘度を良好な状態に保つことができ、リフロー時におけるボイドの発生をより抑制し、形成するはんだ接合部の耐熱衝撃性を向上することができる。更には、溶融した鉛フリーはんだ合金のSn結晶粒界に微細なCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>が分散することで、Snの結晶方位の変化を抑制し、はんだ接合形状（フィレット形状）の変形を抑制することができる。

なおCuの含有量が1質量%を超えると、はんだ接合部の電子部品および電子回路基板との界面近傍にCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>化合物が析出し易くなり、接合信頼性やはんだ接合部の延伸性を阻害する虞があるため好ましくない。

ここで一般的にSn、AgおよびCuを含有する鉛フリーはんだ合金を用いて形成されるはんだ接合部は、Sn粒子同士の界面に金属間化合物（例えばAg<sub>3</sub>Sn、Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>等）が分散し、はんだ接合部に引っ張りの力が加えられた場合であってもSn粒子同士が滑って変形するといった現象を防止し得る構造体となり、これにより所謂機械的特性を発現し得る。即ち、上記金属間化合物がSn粒子の滑り止めの役割を果たす。

従って前記鉛フリーはんだ合金の場合、AgとCuの含有量のバランスをAgを1質量%以上3.1質量%以下、Cuを0質量%超1質量%以下とし、Agの含有量をCuの含有量よりも同量以上とすることで、上記金属間化合物としてAg<sub>3</sub>Snが形成され易くなり、Cuの含有量が比較的少なくとも良好な機械的特性を発現し得る。つまり、Cuの含有量が1質量%以下であったとしても、その一部が金属間化合物になりつつもAg<sub>3</sub>Snの滑り止め効果に寄与することから、Ag<sub>3</sub>SnとCuの両方において良好な機械的特性を発揮し得ると考えられる。

[0033] 本実施形態の鉛フリーはんだ合金には、1質量%以上5質量%以下のSbを含有させることができる。この範囲でSbを添加することで、Sn-Ag

—Cu系はんだ合金の延伸性を阻害することなくはんだ接合部の亀裂進展抑制効果を向上させることができる。なお当該亀裂進展抑制効果をより向上させるために、Sbの含有量を2質量%以上4質量%以下とすることが好ましい。

[0034] ここで、寒暖の差が激しい過酷な環境下に長時間曝されるという外部応力に耐えるには、鉛フリーはんだ合金の靱性（応力-歪曲線で囲まれた面積の大きさ）を高め、延伸性を良好にし、且つSnマトリックスに固溶する元素を添加して固溶強化をすることが有効であると考えられる。そして、十分な靱性および延伸性を確保しつつ、鉛フリーはんだ合金の固溶強化を行うためにはSbが最適な元素となる。

即ち、実質的に母材（本明細書においては鉛フリーはんだ合金の主要な構成要素を指す。以下同じ。）をSnとする鉛フリーはんだ合金に上記範囲でSbを添加することで、Snの結晶格子の一部がSbに置換され、その結晶格子に歪みが発生する。そのため、このような鉛フリーはんだ合金を用いて形成されるはんだ接合部は、Sn結晶格子の一部のSb置換により前記結晶中の転移に必要なエネルギーが増大してその金属組織が強化される。更には、Sn粒界に微細なSnSb、 $\epsilon$ -Ag<sub>3</sub>(Sn, Sb)化合物が析出することにより、Sn粒界のすべり変形を防止することではんだ接合部に発生する亀裂の進展を抑制し得る。

[0035] また、Sn-3Ag-0.5Cuはんだ合金に比べ、上記範囲でSbを添加した鉛フリーはんだ合金を用いて形成したはんだ接合部の組織は、寒暖の差が激しい過酷な環境下に長時間曝した後もSn結晶が微細な状態を確保しており、亀裂が進展しにくい構造であることを確認した。これはSn粒界に析出しているSnSb、 $\epsilon$ -Ag<sub>3</sub>(Sn, Sb)化合物が寒暖の差が激しい過酷な環境下に長時間曝した後においてもはんだ接合部内に微細に分散しているため、Sn結晶の粗大化が抑制されているものと考えられる。即ち、上記範囲内でSbを添加した鉛フリーはんだ合金を用いたはんだ接合部は、高温状態ではSnマトリックス中へのSbの固溶が、低温状態ではSnSb、

$\epsilon - Ag_3(Sn, Sb)$  化合物の析出が起こるため、寒暖の差が激しい過酷な環境下に長時間曝された場合にも、高温下では固溶強化、低温下では析出強化の工程が繰り返されることにより、優れた耐冷熱衝撃性を確保し得ると考えられる。

[0036] さらに、上記範囲でSbを添加した鉛フリーはんだ合金は、 $Sn - 3Ag - 0.5Cu$ はんだ合金に対して延伸性を低下させずにその強度を向上させることができるため、外部応力に対する十分な靱性を確保でき、残留応力も緩和することができる。ここで、延伸性の低いはんだ合金を用いて形成されたはんだ接合部を寒暖の差の激しい環境下に置いた場合、繰り返し発生する応力は当該はんだ接合部の電子部品側に蓄積し易くなる。そのため、深部亀裂は電子部品の電極近傍のはんだ接合部にて発生することが多い。この結果、この亀裂近傍の電子部品の電極に応力が集中してしまい、はんだ接合部が電子部品側の電極を剥離してしまう現象が生じ得る。しかし本実施形態のはんだ合金は上記範囲でSbを添加したことにより、Biといったはんだ合金の延伸性に影響を及ぼす元素を含有させてもそれ自体の延伸性が阻害され難く、よって上述のような過酷な環境下に長時間曝された場合であっても電子部品の電極剥離現象をも抑制することができる。

[0037] 但し、Sbの含有量が5質量%を超えると、鉛フリーはんだ合金の熔融温度（固相線温度・液相線温度）が上昇してしまい、高温下でSbが再固溶しなくなる。そのため、寒暖の差が激しい過酷な環境下に長時間曝した場合、 $SnSb$ 、 $\epsilon - Ag_3(Sn, Sb)$  化合物による析出強化のみが行われるため、時間の経過と共にこれらの金属間化合物が粗大化し、Sn粒界のすべり変形の抑制効果が失効してしまう。またこの場合、鉛フリーはんだ合金の熔融温度の上昇により電子部品の耐熱温度も問題となるため、好ましくない。

[0038] 本実施形態の鉛フリーはんだ合金には、0.5質量%以上4.5質量%以下のBiを含有させることができる。本実施形態の鉛フリーはんだ合金の構成であれば、この範囲内でBiを添加することにより、鉛フリーはんだ合金の延伸性に影響を及ぼすことなく、その強度を向上させると共にSb添加に

より上昇した熔融温度を低下させることができる。即ち、BiもSbと同様にSnマトリックス中へ固溶するため、鉛フリーはんだ合金を更に強化することができる。但し、Biの含有量が4.5質量%を超えると鉛フリーはんだ合金の延伸性を低下させて脆性が強まるため、寒暖の差が激しい過酷な環境下に長時間曝された際、当該鉛フリーはんだ合金により形成されたはんだ接合部には深部亀裂が生じ易くなるため好ましくない。

またBiの含有量を2質量%以上4.5質量%以下とすると、はんだ接合部の強度をより向上させることができる。また後述するNiおよび/またはCoと併用する場合、Biの好ましい含有量は3.1質量%以上4.5質量%以下である。

[0039] 本実施形態の鉛フリーはんだ合金には、0.01質量%以上0.25質量%以下のNiを含有させることができる。本実施形態の鉛フリーはんだ合金の構成であれば、この範囲でNiを添加することにより、熔融した鉛フリーはんだ合金中に微細な(Cu, Ni)<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>が形成されて母材中に分散するため、はんだ接合部における亀裂の進展を抑制し、更にその耐熱疲労特性を向上させることができる。

また、本実施形態の鉛フリーはんだ合金は、Ni/Pd/AuめっきやNi/Auめっきがなされていない電子部品をはんだ接合する場合であっても、はんだ接合時にNiが前記界面付近に移動して微細な(Cu, Ni)<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>を形成するため、その界面付近におけるCu<sub>3</sub>Sn層の成長を抑制することができ、前記界面付近の亀裂進展抑制効果を向上させることができる。

[0040] 但し、Niの含有量が0.01質量%未満であると、前記金属間化合物の改質効果が不十分となるため、前記界面付近の亀裂抑制効果は十分には得られ難い。またNiの含有量が0.25質量%を超えると、従来のSn-3Ag-0.5Cu合金に比べて過冷却が発生し難くなり、はんだ合金が凝固するタイミングが早くなってしまう。そのため、形成されるはんだ接合部のフィレットでは、はんだ合金の熔融中に外に抜け出ようとしたガスがその中に

残ったまま凝固してしまい、フィレット中にガスによる穴（ボイド）が発生してしまうケースが確認される。このフィレット中のボイドは、本来は合金のあるべき部分が空洞になっていることとなるため、特に $-40^{\circ}\text{C}$ から $140^{\circ}\text{C}$ 、 $-40^{\circ}\text{C}$ から $150^{\circ}\text{C}$ といった寒暖差の激しい環境下においてはんだ接合部の耐熱疲労特性を低下させてしまうこととなり、ボイドを起因とした亀裂が発生し易くなる。

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

[0041] またNiの含有量を0.01質量%以上0.15質量%以下とすると良好な前記界面付近の亀裂進展抑制効果および耐熱疲労特性を向上しつつ、ボイド発生を抑制を向上させることができる。

[0042] 本実施形態の鉛フリーはんだ合金には、Niに加え0.001質量%以上0.25質量%以下のCoを含有させることができる。本実施形態の鉛フリーはんだ合金の構成であれば、この範囲でCoを添加することにより、Ni添加による上記効果を高めると共に溶融した鉛フリーはんだ合金中に微細な $(\text{Cu}, \text{Co})_3\text{Sn}_5$ が形成されて母材中に分散するため、はんだ接合部のクリープ変形の抑制および亀裂の進展を抑制しつつ、特に寒暖差の激しい環境下においてもはんだ接合部の耐熱疲労特性を向上させることができる。また、本実施形態の鉛フリーはんだ合金は、Ni/Pd/AuめっきやNi/Auめっきがなされていない電子部品をはんだ接合する場合であっても、Ni添加による上記効果を高めると共に、Coがはんだ接合時に前記界面付近に移動して微細な $(\text{Cu}, \text{Co})_3\text{Sn}_5$ を形成するため、その界面付近における $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 層の成長を抑制することができ、前記界面付近の亀裂進展抑制効果を向上させることができる。

[0043] 但し、Coの含有量が0.001質量%未満であると、前記金属間化合物の改質効果が不十分となるため、前記界面付近の亀裂抑制効果は十分には得

られ難い。またC oの含有量が0. 25質量%を超えると、従来のS n - 3 A g - 0. 5 C u合金に比べて過冷却が発生し難くなり、はんだ合金が凝固するタイミングが早くなってしまふ。そのため、形成されるはんだ接合部のフィレットでは、はんだ合金の溶融中に外に抜け出ようとしたガスがその中に残ったまま凝固してしまい、フィレット中にガスによるボイドが発生してしまうケースが確認される。このフィレット中のボイドは、本来は合金のあるべき部分が空洞になっていることとなるため、特に- 4 0℃から1 4 0℃、- 4 0℃から1 5 0℃といった寒暖差の激しい環境下においてははんだ接合部の耐熱疲労特性を低下させてしまうこととなり、ボイドを起因とした亀裂が発生し易くなる。

なお、上述の通りC oはフィレット中にボイドを発生し易いものであるが、本実施形態の鉛フリーはんだ合金の構成においては、C oと他の元素との含有量のバランスから、C oを0. 25質量%以下含有させても上記ボイドの発生を抑制することができる。

[0044] またC oの含有量を0. 001質量%以上0. 15質量%以下とすると良好な亀裂進展抑制効果および耐熱疲労特性を向上しつつ、ボイド発生を抑制を向上させることができる。

[0045] ここで本実施形態の鉛フリーはんだ合金にN iとC oとを併用する場合、A gとC uとS bとB iとN iとC oのそれぞれの含有量（質量%）は下記式（A）から（D）の全てを満たすことが好ましい。

$$1. 6 \leq A g \text{ 含有量} + (C u \text{ 含有量} / 0. 5) \leq 5. 9 \quad \dots A$$

$$0. 85 \leq (A g \text{ 含有量} / 3) + (B i \text{ 含有量} / 4. 5) \leq 2. 10$$

... B

$$3. 6 \leq A g \text{ 含有量} + S b \text{ 含有量} \leq 8. 9 \quad \dots C$$

$$0 < (N i \text{ 含有量} / 0. 25) + (C o \text{ 含有量} / 0. 25) \leq 1. 19$$

... D

A gとC uとS bとB iとN iとC oの含有量を上記範囲内とすることで、はんだ接合部の延伸性阻害および脆性増大の抑制、はんだ接合部の強度お

よび熱疲労特性の向上、フィレット中に発生するボイドの抑制、寒暖の差が激しい過酷な環境下におけるはんだ接合部の亀裂進展抑制、Ni/Pd/AuめっきやNi/Auめっきがなされていない電子部品のはんだ接合時における前記界面付近の亀裂進展抑制効果のいずれもバランスよく発揮させることができ、はんだ接合部の信頼性を一層向上させることができる。

[0046] また本実施形態の鉛フリーはんだ合金には、0質量%超6質量%以下のInを含有させることができる。この範囲内でInを添加することにより、Sbの添加により上昇した鉛フリーはんだ合金の溶融温度を低下させると共に亀裂進展抑制効果を向上させることができる。即ち、InもSbと同様にSnマトリックス中へ固溶するため、鉛フリーはんだ合金を更に強化することができるだけでなく、AgSnIn、およびInSb化合物を形成しこれをSn粒界に析出させることでSn粒界のすべり変形を抑制する効果を奏する。

本発明のはんだ合金に添加するInの含有量が6質量%を超えると、鉛フリーはんだ合金の延伸性を阻害すると共に、寒暖の差が激しい過酷な環境下に長時間曝されている間に $\gamma$ -InSn<sub>4</sub>が形成され、鉛フリーはんだ合金が自己変形してしまうため好ましくない。

なお、Inのより好ましい含有量は、0質量%超4質量%以下であり、1質量%以上2質量%以下が特に好ましい。

[0047] また本実施形態の鉛フリーはんだ合金には、P、GaおよびGeの少なくとも1種を合計で0.001質量%以上0.05質量%以下含有させることができる。この合計量の範囲内でP、GaおよびGeの少なくとも1種を添加することにより、鉛フリーはんだ合金の酸化を防止することができる。但し、これらの合計量が0.05質量%を超えると鉛フリーはんだ合金の溶融温度が上昇し、またはんだ接合部にボイドが発生し易くなるため好ましくない。

[0048] 更に本実施形態の鉛フリーはんだ合金には、Fe、Mn、CrおよびMoの少なくとも1種を合計で0.001質量%以上0.05質量%以下含有さ

せることができる。この合計量の範囲内でFe、Mn、CrおよびMoの少なくとも1種を添加することにより、鉛フリーはんだ合金の亀裂進展抑制効果を向上させることができる。但し、これらの合計量が0.05質量%を超えると鉛フリーはんだ合金の溶融温度が上昇し、またははんだ接合部にボイドが発生し易くなるため好ましくない。

[0049] なお、本実施形態の鉛フリーはんだ合金には、その効果を阻害しない範囲において、他の成分（元素）、例えばCd、Tl、Se、Au、Ti、Si、Al、Mg、Zn等を含有させることができる。また本実施形態の鉛フリーはんだ合金には、当然ながら不可避不純物も含まれるものである。

[0050] また本実施形態の鉛フリーはんだ合金は、その残部はSnからなることが好ましい。なお好ましいSnの含有量は、79.8質量%以上97.49質量%未満である。

[0051] 本実施形態のはんだ接合部の形成は、例えばフロー方法、はんだボールによる実装、ソルダペースト組成物を用いたリフロー方法等、はんだ接合部を形成できるものであればどのような方法を用いても良い。なおその中でも特にソルダペースト組成物を用いたリフロー方法が好ましく用いられる。

[0052] (2) ソルダペースト組成物

本実施形態のソルダペースト組成物は、例えば粉末状にした前記鉛フリーはんだ合金と(A)ベース樹脂と、(B)活性剤と、(C)チキソ剤と、(D)溶剤とを含むフラックス組成物とを混練しペースト状にすることにより作製される。

[0053] (A) ベース樹脂

前記ベース樹脂(A)としては、例えば(A-1)ロジン系樹脂および(A-2)合成樹脂の少なくとも一方を用いることが好ましい。

[0054] 前記ロジン系樹脂(A-1)としては、例えばトール油ロジン、ガムロジン、ウッドロジン等のロジン；ロジンを重合化、水添化、不均一化、アクリル化、マレイン化、エステル化若しくはフェノール付加反応等を行ったロジン誘導体；これらロジンまたはロジン誘導体と不飽和カルボン酸（アクリル

酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、フマル酸等) とをディールス・アルダー反応させて得られる変性ロジン樹脂等が挙げられる。これらの中でも特に変性ロジン樹脂が好ましく用いられ、アクリル酸を反応させて水素添加した水添アクリル酸変性ロジン樹脂が特に好ましく用いられる。なおこれらは1種単独でまたは複数種を混合して用いてもよい。

[0055] なお前記ロジン系樹脂(A-1)の酸価は140mg KOH/gから350mg KOH/gであることが好ましく、その質量平均分子量は200Mwから1,000Mwであることが好ましい。

[0056] 前記合成樹脂(A-2)としては、例えばアクリル樹脂、スチレン-マレイン酸樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、テルペン樹脂、ポリアルキレンカーボネートおよびカルボキシル基を有するロジン系樹脂とダイマー酸誘導体柔軟性アルコール化合物とを脱水縮合してなる誘導体化合物が挙げられる。なおこれらは1種単独でまたは複数種を混合して用いてもよい。これらの中でも特にアクリル樹脂が好ましく用いられる。

[0057] 前記アクリル樹脂は、例えば炭素数1から20のアルキル基を有する(メタ)アクリレート単重合、または当該アクリレートを主成分とするモノマーを共重合することにより得られる。このようなアクリル樹脂の中でも、特にメタクリル酸と炭素鎖が直鎖状である炭素数2から20の飽和アルキル基を2つ有するモノマーを含むモノマー類とを重合して得られるアクリル樹脂が好ましく用いられる。なお当該アクリル樹脂は、1種単独でまたは複数種を混合して用いてもよい。

[0058] 前記カルボキシル基を有するロジン系樹脂とダイマー酸誘導体柔軟性アルコール化合物とを脱水縮合してなる誘導体化合物(以下、「ロジン誘導体化合物」という。)について、先ずカルボキシル基を有するロジン系樹脂としては、例えばトール油ロジン、ガムロジン、ウッドロジン等のロジン;水添ロジン、重合ロジン、不均一化ロジン、アクリル酸変性ロジン、マレイン酸変性ロジン等のロジン誘導体等が挙げられ、これら以外にもカルボキシル基

を有するロジンであれば使用することができる。またこれらは1種単独でまたは複数種を混合して用いてもよい。

次に前記ダイマー酸誘導体柔軟性アルコール化合物としては、例えばダイマージオール、ポリエステルポリオール、ポリエステルダイマージオールのようなダイマー酸から誘導される化合物であって、その末端にアルコール基を有するもの等が挙げられ、例えばPRI POL 2033、PRI PLAST 3197、PRI PLAST 1838（以上、クローダジャパン（株）製）等を用いることができる。

前記ロジン誘導体化合物は、前記カルボキシル基を有するロジン系樹脂と前記ダイマー酸誘導体柔軟性アルコール化合物とを脱水縮合することにより得られる。この脱水縮合の方法としては一般的に用いられる方法を使用することができる。また、前記カルボキシル基を有するロジン系樹脂と前記ダイマー酸誘導体柔軟性アルコール化合物とを脱水縮合する際の好ましい質量比率は、それぞれ25：75から75：25である。

[0059] 前記合成樹脂（A-2）の酸価は10mg KOH/gから150mg KOH/gであることが好ましく、その質量平均分子量は1,000Mwから30,000Mwであることが好ましい。

[0060] また前記ベース樹脂（A）の配合量は、フラックス組成物全量に対して10質量%以上60質量%以下であることが好ましく、30質量%以上55質量%以下であることがより好ましい。またベース樹脂（A）の酸価は10mg KOH/g以上250mg KOH/g以下であることが好ましく、その質量平均分子量は300Mwから30,000Mwであることが好ましい。

[0061] 前記ロジン系樹脂（A-1）を単独で用いる場合、その配合量はフラックス組成物全量に対して20質量%以上60質量%以下であることが好ましく、30質量%以上55質量%以下であることが更に好ましい。ロジン系樹脂（A-1）の配合量をこの範囲とすることで、良好なはんだ付性とすることができる。

[0062] また前記合成樹脂（A-2）を単独で用いる場合、その配合量はフラック

ス組成物全量に対して10質量%以上60質量%以下であることが好ましく、15質量%以上50質量%以下であることがより好ましい。

[0063] 更に前記ロジン系樹脂(A-1)と前記合成樹脂(A-2)とを併用する場合、その配合比率は20:80から50:50であることが好ましく、25:75から40:60であることがより好ましい。

[0064] なお前記ベース樹脂(A)としては、ロジン系樹脂(A-1)単独、またはロジン系樹脂(A-1)および合成樹脂(A-2)としてアクリル樹脂の併用が好ましい。

[0065] (B) 活性剤

前記活性剤(B)としては、例えば有機アミンのハロゲン化水素塩等のアミン塩(無機酸塩や有機酸塩)、有機酸、有機酸塩、有機アミン塩等が挙げられる。具体的には、ジフェニルグアニジン臭化水素酸塩、シクロヘキシルアミン臭化水素酸塩、ジエチルアミン塩、ダイマー酸、レブリン酸、乳酸、アクリル酸、安息香酸、サリチル酸、アニス酸、クエン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、アントラニル酸、ピコリン酸および3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸等が挙げられる。前記活性剤(B)の配合量は、フラックス組成物全量に対して4.5質量%以上35質量%以下であることが好ましい。なお下記の活性剤(B-1)、(B-2)および(B-3)に挙げた活性剤を含め、前記活性剤(B)は1種単独または複数種を混合して用いてもよい。

[0066] 本実施形態のソルダペースト組成物においては、フラックス組成物に前記活性剤(B)として、(B-1)炭素数が3から4の直鎖の飽和ジカルボン酸をフラックス組成物全量に対して0.5質量%以上3質量%以下、(B-2)炭素数が5から13のジカルボン酸をフラックス組成物全量に対して2質量%以上15質量%以下、および(B-3)炭素数が20から22のジカルボン酸をフラックス組成物全量に対して2質量%以上15質量%以下配合させることが好ましい。これらの活性剤(B-1)、(B-2)および(B-3)の合計の配合量は、4.5質量%以上35質量%以下であることが好

ましく、4.5質量%以上20質量%以下であることがより好ましい。

[0067] 前記炭素数が3から4の直鎖の飽和ジカルボン酸(B-1)は、マロン酸およびコハク酸の少なくとも一方であることが好ましい。

また当該炭素数が3から4の直鎖の飽和ジカルボン酸(B-1)のより好ましい配合量は、フラックス組成物全量に対して0.5質量%から2質量%である。

[0068] 前記炭素数が5から13のジカルボン酸(B-2)における炭素鎖は直鎖であっても分鎖であってもいずれでもよいが、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、2-メチルアゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、2,4-ジメチル-4-メトキシカルボニルウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、および2,4,6-トリメチル-4,6-ジメトキシカルボニルトリデカン二酸から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。これらの中でも特にアジピン酸、スベリン酸、セバシン酸およびドデカン二酸が好ましく用いられる。

また前記炭素数が5から13のジカルボン酸(B-2)のより好ましい配合量は、フラックス組成物全量に対して3質量%から12質量%である。

[0069] 前記炭素数が20から22のジカルボン酸(B-3)における炭素鎖は直鎖であっても分鎖であってもいずれでもよいが、エイコサ二酸、8-エチルオクタデカン二酸、8,13-ジメチル-8,12-エイコサジエン二酸および11-ビニル-8-オクタデセン二酸から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

[0070] また前記炭素数が20から22のジカルボン酸(B-3)としては、常温で液状または半固体状であるものがより好ましく用いられる。なお本明細書において、常温とは5℃から35℃の範囲をいう。また半固体状とは液状と固体状との間に該当する状態をいい、その一部が流動性を有する状態および流動性はないが外力を与えると変形する状態を言う。このような前記炭素数が20から22のジカルボン酸(B-3)として特に8-エチルオクタデカン二酸が好ましく用いられる。

なお、前記炭素数が20から22のジカルボン酸（B-3）のより好ましい配合量は、フラックス組成物全量に対して3質量%から12質量%である。

[0071] 前記活性剤（B）に前記活性剤（B-1）、（B-2）および（B-3）のそれぞれの炭素数の範囲に該当するジカルボン酸を上記配合量により配合する場合、BiやInおよびSbといった酸化性の高い元素を添加した鉛フリーはんだ合金からなる合金粉末を使用した場合であっても十分にその酸化膜を除去することができるため、このようなソルダペースト組成物は合金粉末同士の凝集力の向上およびはんだ溶融時の粘性の低減を図れ、これにより電子部品脇に発生するはんだボールを低減でき、またははんだ接合部に発生するボイドを更に低減することができる。

[0072] 即ち、前記炭素数が3から4の直鎖の飽和ジカルボン酸（B-1）は、前記フラックス組成物と前記合金粉末とを混練する際に、その一部は前記合金粉末の表面をコーティングしてその表面酸化を抑制し得る。また前記炭素数が20から22のジカルボン酸（B-3）は反応性が遅いことから長時間に渡る基板へのソルダペースト組成物の印刷工程においても安定的であり且つリフロー加熱中においても揮発し難いことから、溶融した前記合金粉末の表面を被覆して還元作用により酸化を抑制することができる。

但し前記炭素数20から22のジカルボン酸（B-3）は活性力が低く、前記炭素数3から4の直鎖の飽和ジカルボン酸（B-1）との組み合わせのみでは合金粉末表面の酸化膜を十分に除去できない虞がある。そのため特にBiやInおよびSb等を多く含む前記鉛フリーはんだ合金からなる合金粉末を用いた場合、合金粉末への酸化作用が不十分となり易く、はんだボールやボイドの抑制効果を十分に発揮し難い虞がある。しかし前記フラックス組成物はプリヒート中から強力な活性力を発揮する炭素数が5から13のジカルボン酸（B-2）を上記範囲内で含有するため、フラックス残さの信頼性を確保しつつ、このような合金粉末を使用した場合であっても十分に酸化膜を除去することができるようになる。

そのため、本実施形態のソルダペースト組成物は、前記合金粉末同士の凝集力を向上し、且つはんだ溶融時の粘性を低減させることにより、電子部品脇に発生するはんだボールを抑制し、またはんだ接合部に発生するボイドを更に低減することができる。またこのような活性剤を組み合わせたフラックス組成物は良好な印刷性をも発揮することができる。

[0073] 上述の通り、本実施形態の鉛フリーはんだ合金は、鉛フリーはんだ合金自体が上記の組成および含有量のバランスにより、形成されるはんだ接合部への亀裂進展抑制と共に、ボイド発生を抑制することができる。そして更にフラックス組成物に前記活性剤（B-1）、（B-2）および（B-3）という特定の炭素数の範囲に該当するジカルボン酸を所定の配合量にて組み合わせて用いる場合、良好なはんだ合金への酸化還元作用を発揮し得る。そのためこの場合、BiやInおよびSbといった酸化性の高い元素を添加している本実施形態の鉛フリーはんだ合金において、その合金粉末の表面酸化膜をより十分に除去することができる。これにより、はんだ接合部へのボイドの残留をより一層抑制し得ると共にはんだ接合部の亀裂進展を更に抑制できる。またこのようなソルダペースト組成物は合金粉末同士が凝集・融合し難くなることによるはんだボールの発生を抑制し、且つ良好な印刷性を発揮することができる。

[0074] (C) チキソ剤

前記チキソ剤（C）としては、例えば水素添加ヒマシ油、脂肪酸アミド類、飽和脂肪酸ビスアミド類、オキシ脂肪酸、ジベンジリデンソルビトール類が挙げられる。これらは1種単独でまたは複数種を混合して用いてもよい。

前記チキソ剤（C）の配合量は、フラックス組成物全量に対して2質量%以上15質量%以下であることが好ましく、2質量%以上10質量%以下であることがより好ましい。

[0075] (D) 溶剤

前記溶剤（D）としては、例えばイソプロピルアルコール、エタノール、

アセトン、トルエン、キシレン、酢酸エチル、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ヘキシルジグリコール、(2-エチルヘキシル)ジグリコール、フェニルグリコール、ブチルカルビトール、オクタジオール、 $\alpha$ テルピネオール、 $\beta$ テルピネオール、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、トリメリット酸トリス(2-エチルヘキシル)、セバシン酸ビスイソプロピル等が挙げられる。これらは1種単独でまたは複数種を混合して用いてもよい。

前記溶剤(D)の配合量は、フラックス組成物全量に対して20質量%以上50質量%以下であることが好ましく、25質量%以上40質量%以下であることがより好ましい。

[0076] 前記フラックス組成物には、前記合金粉末の酸化を抑える目的で酸化防止剤を配合することができる。この酸化防止剤としては、例えばヒンダードフェノール系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤、ビスフェノール系酸化防止剤、ポリマー型酸化防止剤等が挙げられる。その中でも特にヒンダードフェノール系酸化防止剤が好ましく用いられる。これらは1種単独でまたは複数種を混合して用いてもよい。

前記酸化防止剤の配合量は特に限定されないが、一般的にはフラックス組成物全量に対して0.5質量%以上5質量%程度以下であることが好ましい。

[0077] 前記フラックス組成物には、必要に応じて添加剤を配合することができる。前記添加剤としては、例えば消泡剤、界面活性剤、つや消し剤および無機フィラー等が挙げられる。これらは単独でまたは複数種を混合して用いてもよい。

前記添加剤の配合量は、フラックス組成物全量に対して0.5質量%以上20質量%以下であることが好ましく、1質量%以上15質量%以下であることがより好ましい。

[0078] 本実施形態のソルダペースト組成物において、前記鉛フリーはんだ合金の粉末と前記フラックス組成物との配合比率は、はんだ合金粉末：フラックス

の比率で65 : 35から95 : 5であることが好ましい。より好ましい配合比率は85 : 15から93 : 7であり、特に好ましい配合比率は87 : 13から92 : 8である。

[0079] なお当該合金粉末の平均粒子径は1  $\mu\text{m}$ 以上40  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、5  $\mu\text{m}$ 以上35  $\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、10  $\mu\text{m}$ 以上30  $\mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。

[0080] (3) 電子回路基板

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

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

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

またはんだ接合部6は、本実施形態に係る鉛フリーはんだ合金を用いて形成されている。

[0081] このような構成を有する本実施形態の電子回路基板100は、はんだ接合部6が亀裂進展抑制効果を発揮する合金組成であるため、はんだ接合部6に亀裂が生じた場合であってもその亀裂の進展を抑制し得る。特に電子部品4にNi/Pd/AuめっきやNi/Auめっきがなされていない場合であっても、はんだ接合部6と電子部品4との界面付近における亀裂進展抑制効果をも発揮することができる。またこれにより電子部品4の電極剥離現象をも抑制することができる。またはんだ接合部6は、本実施形態の鉛フリーはんだ合金を使用しているため、ポイドの発生を抑制し得る。

[0082] このような電子回路基板100は、例えば以下のように作製される。

まず、所定のパターンとなるように形成された絶縁層2および電極部3を

備えた基板 1 上に、前記ソルダペースト組成物を上記パターンに従い印刷する。

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

[0083] なおはんだ接合体 10 が、フラックス組成物に前記活性剤 (B-1)、(B-2) および (B-3) という特定の炭素数の範囲に該当するジカルボン酸を所定の配合量にて組み合わせたソルダペースト組成物を用いる場合、本実施形態の鉛フリーはんだ合金の合金粉末の表面酸化膜をより十分に除去することができる。そのため、はんだ接合部へのボイドの残留をより一層抑制し得ると共にはんだ接合部の亀裂進展を一層抑制することができる。またこのようなソルダペースト組成物は合金粉末同士が凝集・融合し難くなることから、基板 1 上におけるはんだボールの発生を抑制することができ、一層高い信頼性を有する電子回路基板 100 を提供することができる。

[0084] またこのような電子回路基板 100 を組み込むことにより、本実施形態の電子制御装置が作製される。

## 実施例

[0085] 以下、実施例および比較例を挙げて本発明を詳述する。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0086] <実施例 1 から 33 および比較例 1 から 20>

フラックス組成物の作製

以下の各成分を混練し、実施例 1 から 33 および比較例 1 から 20 に係るフラックス組成物を得た。

・ベース樹脂 (A)

水添酸変性ロジン (製品名: KE-604、荒川化学工業 (株) 製) 5  
1 質量%

## ・ 活性剤 (B)

ドデカン二酸 10質量% (製品名: SL-12、岡村製油(株)製)

マロン酸 1質量%

ジフェニルグアニジン臭化水素酸塩 2質量%

## ・ チキソ剤 (C)

硬化ひまし油 6質量%

## ・ 溶剤 (D)

ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル 29質量%

## ・ 酸化防止剤

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

## [0087] ソルダペースト組成物の作製

前記フラックス組成物11.0質量%と、表1から表2に記載の各鉛フリーはんだ合金の粉末(粉末粒径20 $\mu$ mから38 $\mu$ m)89.0質量%とを混合し、実施例1から33および比較例1から20に係る各ソルダペースト組成物を作製した。

## [0088]

[表1]

	Sn	Ag	Cu	Bi	In	Sb	Ni	Co	その他
実施例1	残部	3.0	0.5	3.0	—	1.0	0.03	—	—
実施例2	残部	3.0	0.5	3.0	—	2.0	0.03	—	—
実施例3	残部	3.0	0.5	3.0	—	5.0	0.03	—	—
実施例4	残部	1.0	0.5	3.0	—	3.0	0.03	—	—
実施例5	残部	1.0	0.5	3.0	—	5.0	0.03	—	—
実施例6	残部	3.1	0.5	3.0	—	3.0	0.03	—	—
実施例7	残部	3.1	0.5	3.0	—	5.0	0.03	—	—
実施例8	残部	3.0	0.7	3.0	—	3.0	0.03	—	—
実施例9	残部	3.0	0.7	3.0	—	5.0	0.03	—	—
実施例10	残部	3.0	1.0	3.0	—	3.0	0.03	—	—
実施例11	残部	3.0	1.0	3.0	—	5.0	0.03	—	—
実施例12	残部	3.0	0.5	0.5	—	3.0	0.03	—	—
実施例13	残部	3.0	0.5	0.5	—	5.0	0.03	—	—
実施例14	残部	3.0	0.5	4.5	—	3.0	0.03	—	—
実施例15	残部	3.0	0.5	4.5	—	5.0	0.03	—	—
実施例16	残部	3.0	0.5	3.0	—	3.0	0.01	—	—
実施例17	残部	3.0	0.5	3.0	—	3.0	0.25	—	—
実施例18	残部	3.0	0.7	3.5	—	1.5	0.03	0.001	—
実施例19	残部	3.0	0.7	3.5	—	2.0	0.03	0.001	—
実施例20	残部	3.0	0.7	3.5	—	3.0	0.03	0.001	—
実施例21	残部	3.0	0.7	3.0	—	3.0	0.03	0.01	—
実施例22	残部	3.0	0.7	3.0	—	3.0	0.03	0.25	—
実施例23	残部	3.0	0.7	3.1	—	3.0	0.03	0.008	—
実施例24	残部	3.0	0.7	3.2	—	3.0	0.03	0.008	—
実施例25	残部	3.0	0.7	3.2	3.0	3.0	0.03	0.008	—
実施例26	残部	3.0	0.7	3.2	6.0	3.0	0.03	0.008	—
実施例27	残部	3.0	0.7	3.2	—	3.0	0.03	0.008	0.05P
実施例28	残部	3.0	0.7	3.2	—	3.0	0.03	0.008	0.05Ge
実施例29	残部	3.0	0.7	3.2	—	3.0	0.03	0.008	0.05Ga
実施例30	残部	3.0	0.7	3.2	—	3.0	0.03	0.008	0.05Fe
実施例31	残部	3.0	0.7	3.2	—	3.0	0.03	0.008	0.05Mn
実施例32	残部	3.0	0.7	3.2	—	3.0	0.03	0.008	0.05Cr
実施例33	残部	3.0	0.7	3.2	—	3.0	0.03	0.008	0.05Mo

[0089]

[表2]

	Sn	Ag	Cu	Bi	In	Sb	Ni	Co	その他
比較例1	残部	3.0	0.5	3.0	—	0.5	0.03	—	—
比較例2	残部	3.0	0.5	3.0	—	6.0	0.03	—	—
比較例3	残部	0.5	0.5	3.0	—	2.0	0.03	—	—
比較例4	残部	0.5	0.5	3.0	—	5.0	0.03	—	—
比較例5	残部	3.0	1.5	3.0	—	2.0	0.03	—	—
比較例6	残部	3.0	1.5	3.0	—	5.0	0.03	—	—
比較例7	残部	3.0	0.5	5.0	—	2.0	0.03	—	—
比較例8	残部	3.0	0.5	5.0	—	5.0	0.03	—	—
比較例9	残部	3.0	0.5	3.0	—	3.0	—	—	—
比較例10	残部	3.0	0.5	3.0	—	3.0	0.3	—	—
比較例11	残部	4.0	0.5	4.5	—	5.0	0.03	—	—
比較例12	残部	3.0	0.7	3.2	—	3.0	0.03	0.3	—
比較例13	残部	3.0	0.7	3.2	6.5	3.0	0.03	0.008	—
比較例14	残部	3.0	0.7	3.2	—	3.0	0.03	0.008	0.1P
比較例15	残部	3.0	0.7	3.2	—	3.0	0.03	0.008	0.1Ge
比較例16	残部	3.0	0.7	3.2	—	3.0	0.03	0.008	0.1Ga
比較例17	残部	3.0	0.7	3.2	—	3.0	0.03	0.008	0.1Fe
比較例18	残部	3.0	0.7	3.2	—	3.0	0.03	0.008	0.1Mn
比較例19	残部	3.0	0.7	3.2	—	3.0	0.03	0.008	0.1Cr
比較例20	残部	3.0	0.7	3.2	—	3.0	0.03	0.008	0.1Mo

[0090] (1) はんだ亀裂試験 (−40℃から125℃)

・ 3. 2mm×1.6mmチップ部品 (チップA)

3. 2mm×1.6mmのサイズのチップ部品 (Ni/Snめっき) と、当該サイズのチップ部品を実装できるパターンを有するソルダレジストおよび前記チップ部品を接続する電極 (1.6mm×1.2mm) とを備えたガラスエポキシ基板と、同パターンを有する厚さ150μmのメタルマスクを用意した。

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

その後、リフロー炉 (製品名: TNP-538EM、(株)タムラ製作所製) を用いて前記各ガラスエポキシ基板を加熱してそれぞれに前記ガラスエ

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

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

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

◎：3,000サイクルまではんだ接合部を完全に横断する亀裂が発生しない

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

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

×：2,000サイクル以下ではんだ接合部を完全に横断する亀裂が発生

[0091] ・ 2.0×1.2mmチップ部品（チップB）

2. 0 mm×1. 2 mmのサイズのチップ部品 (Ni/Snめっき) と、当該サイズのチップ部品を実装できるパターンを有するソルダレジストおよび前記チップ部品を接続する電極 (1. 25 mm×1. 0 mm) とを備えたガラスエポキシ基板を用いた以外は3. 2 mm×1. 6 mmチップ部品と同じ条件にて試験基板を作成し、且つ同じ方法にて評価した。その結果を表3および表4に表す。

[0092] (2) SnめっきSONにおけるはんだ亀裂試験

6 mm×5 mm×0. 8 t mmサイズの1. 3 mmピッチSON (Small Outline Non-leaded package) 部品 (端子数8ピン、製品名: STL60N3LLH5、STMicronics社製) と、当該SON部品を実装できるパターンを有するソルダレジストおよび前記SON部品を接続する電極 (メーカー推奨設計に準拠) とを備えたガラスエポキシ基板と、同パターンを有する厚さ150 μmのメタルマスクを用意した。

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

次いで各試験基板の対象部分を切り出し、これをエポキシ樹脂 (製品名: エポマウント (主剤および硬化剤)、リファインテック (株) 製) を用いて封止した。更に湿式研磨機 (製品名: TegraPol-25、丸本ストルアス (株) 製) を用いて各試験基板に実装された前記SON部品の中央断面が分かるような状態とし、はんだ接合部に発生した亀裂がはんだ接合部を完全に横断して破断に至っているか否かについて走査電子顕微鏡 (製品名: TM-1000、(株) 日立ハイテクノロジーズ製) を用いて観察した。この観察に基づき、はんだ接合部について、はんだ母材 (本明細書においてははんだ母材とは、はんだ接合部のうちSON部品の電極の界面およびその付近以

外の部分を指す。以下同じ。なお表3および表4においては単に「母材」と表記する。)に発生した亀裂と、はんだ接合部とSON部品の電極の界面(の金属間化合物)に発生した亀裂に分けて以下のように評価した。その結果を表3および表4に表す。なお、各冷熱衝撃サイクルにおける評価SON数は20個とし、SON1個あたりゲート電極の1端子を観察し、合計20端子の断面を確認した。

[0093] ・はんだ母材に発生した亀裂

◎：3,000サイクルまではんだ母材を完全に横断する亀裂が発生しない

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

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

×：1,000サイクル以下ではんだ母材を完全に横断する亀裂が発生

[0094] ・はんだ接合部とSON部品の電極の界面に発生した亀裂

◎：3,000サイクルまで前記界面を完全に横断する亀裂が発生しない

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

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

×：1,000サイクル以下で前記界面を完全に横断する亀裂が発生

[0095] (3) はんだ亀裂試験(−40℃から150℃)

車載用基板等は寒暖差の非常に激しい過酷な環境下に置かれるため、これに用いられるはんだ合金は、このような環境下においても良好な亀裂進展抑制効果を発揮することが求められる。そのため、本実施例に係るはんだ合金がこのようなより過酷な条件下においても当該効果を発揮し得るかどうかを明確にすべく、液槽式冷熱衝撃試験装置を用いて−40℃から150℃の寒暖差におけるはんだ亀裂試験を行った。その条件は以下のとおりである。

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

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

◎：3,000サイクルまではんだ接合部を完全に横断する亀裂が発生しない

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

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

×：1,000サイクル以下ではんだ接合部を完全に横断する亀裂が発生

#### [0096] (4) ボイド試験

$2.0\text{mm}\times 1.2\text{mm}$ のサイズのチップ部品（チップB：Ni/Snめっき）と、当該サイズのチップ部品を実装できるパターンを有するソルダレジストおよび前記チップ部品を接続する電極（ $1.25\text{mm}\times 1.0\text{mm}$ ）とを備えたガラスエポキシ基板と、同パターンを有する厚さ $150\mu\text{m}$ のメ

タルマスクを用意した。

前記ガラスエポキシ基板上に前記タルマスクを用いて各ソルダペースト組成物を印刷し、それぞれ前記チップ部品を搭載し、リフロー炉（製品名：TNP-538EM、（株）タムラ製作所製）を用いて前記各ガラスエポキシ基板を加熱してそれぞれに前記ガラスエポキシ基板と前記チップ部品とを電氣的に接合するはんだ接合部を形成し、前記チップ部品を搭載した各試験基板を作製した。なおリフロー条件は上記はんだ亀裂試験（1）と同じ条件にて行った。

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

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

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

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

×：ボイドの面積率の平均値が8%を超え、ボイド発生の抑制効果が不十分

[0097]

[表3]

	はんだ亀裂 (-40°C~125°C)		SnめっきSON亀裂		はんだ亀裂 (-40°C~150°C)		ボイド	
	チップA	チップB	母材	界面	チップA	チップB	電極下	フィレット
実施例1	○	◎	○	○	△	△	○	○
実施例2	○	◎	○	○	△	△	○	△
実施例3	◎	◎	◎	○	○	○	○	△
実施例4	○	○	○	○	△	△	△	△
実施例5	○	◎	○	○	△	△	△	△
実施例6	◎	◎	◎	○	△	△	○	△
実施例7	◎	◎	◎	○	○	○	○	△
実施例8	◎	◎	◎	○	△	△	○	△
実施例9	◎	◎	◎	○	○	○	○	△
実施例10	◎	◎	◎	○	△	○	△	△
実施例11	◎	◎	◎	○	○	○	△	△
実施例12	○	○	○	○	△	△	○	△
実施例13	◎	◎	◎	○	△	△	△	△
実施例14	◎	◎	◎	○	○	○	○	○
実施例15	◎	◎	◎	○	○	◎	○	○
実施例16	◎	◎	◎	△	△	△	○	△
実施例17	◎	◎	◎	◎	△	△	△	△
実施例18	○	◎	○	○	△	△	○	○
実施例19	◎	◎	◎	○	△	△	○	○
実施例20	◎	◎	◎	○	△	○	○	○
実施例21	◎	◎	◎	○	△	○	○	△
実施例22	◎	◎	◎	◎	△	○	△	△
実施例23	◎	◎	◎	○	△	○	○	○
実施例24	◎	◎	◎	○	○	○	○	○
実施例25	◎	◎	◎	◎	○	◎	△	○
実施例26	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	○
実施例27	◎	◎	◎	○	○	○	○	○
実施例28	◎	◎	◎	○	○	○	○	○
実施例29	◎	◎	◎	○	○	○	○	○
実施例30	◎	◎	◎	○	○	○	△	○
実施例31	◎	◎	◎	○	○	○	○	○
実施例32	◎	◎	◎	○	○	○	△	○
実施例33	◎	◎	◎	○	○	○	△	○

[0098] [表4]

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

[0099] 以上に示す通り、実施例1から33に係る鉛フリーはんだ合金を用いて形成したはんだ接合部は、寒暖の差が激しく振動が負荷されるような過酷な環境下にあっても、そのチップのサイズを問わず、また電極にNi/Pd/AuめっきやNi/Auめっきがされているとしないとを問わず、はんだ接合部および前記界面付近における亀裂進展抑制効果を発揮し得る。特に液槽式冷熱衝撃試験装置を用いて寒暖の差を-40°Cから150°Cとした非常に過酷な環境下においても、実施例のはんだ接合部は良好な亀裂抑制効果を奏することが分かる。

特にNiとCoとを併用した実施例16から実施例33においては、いず

れの条件下にあっても良好なはんだ接合部および前記界面付近の亀裂進展抑制効果を発揮し得る。

また、本実施例においては、酸化性の高いBi、Sb、Ni、Co等を一定以上含有させた場合であっても、良好なボイド抑制効果を発揮しつつ、亀裂進展抑制効果を向上することができる。なお例えば実施例17や実施例22のようにNiやCoを0.25質量%含有させた場合であっても、フィレットにおけるボイドの発生を抑制することができる。

更には、実施例15に係る鉛フリーはんだ合金は、酸化性の高いBiを4.5質量%及びSbを5質量%含有させた場合であっても、他の合金元素との組合せ及びこれらの含有バランスにより、亀裂進展抑制効果と共に良好なボイド抑制効果を発揮し得ることが分かる。一方、Biを4.5質量%及びSbを5質量%含有しAgの含有量が4質量%である比較例11に係る鉛フリーはんだ合金では、ボイド試験(4)の結果において、フィレットのボイドは×となっている。

従って、このようなはんだ接合部を有する電子回路基板は車載用電子回路基板といった寒暖差が激しく且つ高い信頼性の求められる電子回路基板にも好適に用いることができる。

更にこのような電子回路基板は、より一層高い信頼性が要求される電子制御装置に好適に使用することができる。

[0100] また上記フラックス組成物と、以下の2種のはんだ合金粉末(粉末粒径20 $\mu$ mから38 $\mu$ m)89重量%とを混合し、各ソルダペースト組成物(実施例34および比較例21)を作製した。

はんだ合金粉末

実施例34 : Sn-3.1Ag-0.7Cu-3.2Bi-3Sb-0.03Ni

比較例21 : Sn-3.4Ag-0.7Cu-3.2Bi-3Sb-0.03Ni

[0101] 上記ボイド試験(4)と同じ条件にて各試験基板を作製し、同じ条件にて

ボイドの面積率を計測した。その結果を表5に表す。なお、ボイドにはそれぞれn1、n2と番号を振っていき、各ランドでのボイドの面積率を表示している。また数値の単位は%である。また以下の結果をグラフ化したものを図4に示す。

[0102] [表5]

		(a)		(b)	
		実施例34	比較例21	実施例34	比較例21
ランド 番号	n1	2.8	4.5	5.8	8.6
	n2	3.5	6.1	5.3	8.0
	n3	0.0	2.1	4.0	9.7
	n4	3.1	3.5	5.3	8.5
	n5	4.0	3.9	4.3	9.6
	n6	3.8	4.2	4.4	5.8
	n7	3.2	3.7	4.0	7.2
	n8	5.3	3.0	4.5	8.4
	n9	2.7	2.8	4.0	9.5
	n10	2.1	4.2	4.3	8.6
	n11	3.4	3.6	3.6	9.1
	n12	0.0	3.6	5.1	6.7
	n13	3.4	1.7	5.3	8.0
	n14	3.9	3.8	5.2	7.9
	n15	3.9	6.3	4.3	7.5
	n16	2.4	2.6	3.7	7.3
	n17	3.7	5.1	3.7	7.0
	n18	2.1	4.3	4.7	9.8
	n19	4.6	5.4	4.1	9.1
	n20	3.4	2.4	5.9	8.4
平均		3.1	3.9	4.6	8.2
最大値		5.3	6.3	5.9	9.8
最小値		0.0	1.7	3.6	5.8
3 $\sigma$		3.9	3.7	2.1	3.3

[0103] 表5に表す通り、本実施例の鉛フリーはんだ合金は、所定の合金元素を所定の範囲内にて含有することにより、チップ部品の電極下の領域およびフィレットが形成されている領域のいずれにおいてもボイドの発生を抑制し得る

ことが明確にわかる。

[0104] <実施例35から46および比較例22から35>

・アクリル樹脂の合成

メタクリル酸10質量%、2-エチルヘキシルメタクリレート51質量%、ラウリルアクリレート39質量%を混合した溶液を作製した。

その後、攪拌機、還流管および窒素導入管とを備えた500mlの4つ口フラスコにジエチルヘキシルグリコール200gを仕込み、これを110℃に加熱した。次いで前記溶液300gにアゾ系ラジカル開始剤としてジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)(製品名:V-601、和光純薬(株)製)を0.2質量%から5質量%を加えてこれを溶解させた。

この溶液を前記4つ口フラスコに1.5時間かけて滴下し、当該4つ口フラスコ内にある成分を110℃で1時間攪拌した後に反応を終了させ、合成樹脂を得た。なお、合成樹脂の重量平均分子量は7,800Mw、酸価は40mgKOH/g、ガラス転移温度は-47℃であった。

[0105] 表6および表7に記載の各成分を混練し、実施例35から46および比較例22から35に係る各フラックス組成物を得た。なお、特に記載のない限り、表6および表7に配合量の単位は質量%である。

[0106]

[表6]

(A)	(A-1)	KE-604 ※1	実施例 35	実施例 51	実施例 51	実施例 37	実施例 51	実施例 38	実施例 51	実施例 39	実施例 40	実施例 41	実施例 51	実施例 42	実施例 43	実施例 44	実施例 45	実施例 46		
	(A-2)	アクリル樹脂																		
(B)	(B1)	マロン酸	1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
		コハク酸	1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	(B2)	グルタル酸		3																
		アジピン酸				3														
		スベリン酸	3				3								3		3		6	3
		セバシン酸									3									
		ドデカン二酸	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
		トリデカン二酸														6				
	(B3)	エイコサ二酸										6								
		8-エチルオクタデカン二酸	6	6	6	6	6	6	6	6	6					6	12	6	6	6
8,13-ジメチル-8,12- エイコサジエン二酸												6								
11-ビニル-8-オクタデセ ン二酸														6						
その他	2-プロモヘキササン酸	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	スリバックスZHH ※2	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
(D)	ジエチレングリコールモノヘキ シルエーテル	24.7	25.7	25.7	25.7	25.7	25.7	25.7	25.7	25.7	25.7	25.7	25.7	25.7	25.7	25.7	25.7	25.7	25.7	
	イルガノックス245 ※3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
酸化防止剤																				
添加剤																				
		1,2,3-ベンゾトリアゾール	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	

[0107]



※1 荒川化学工業（株）製 水添酸変性ロジン

※2 日本化成（株）製 ヘキサメチレンビスヒドロキシステアリン酸アマイド

※3 BASFジャパン（株）製 ヒンダードフェノール系酸化防止剤

[0108] ソルダペースト組成物の作製

前記フラックス組成物を11.2質量%と以下のはんだ合金の粉末88.8質量%とをそれぞれ混練し、実施例35から46および比較例22から35に係る各ソルダペースト組成物を作製した。

<実施例>

合金(a) : Sn-3Ag-0.7Cu-3.5Bi-3Sb-0.04Ni-0.01Coはんだ合金

合金(b) : Sn-3Ag-0.5Cu-4.5Bi-3Sb-0.03Niはんだ合金

合金(c) : Sn-3Ag-0.5Cu-3.0Bi-2Sb-0.03Niはんだ合金

合金(d) : Sn-3Ag-0.7Cu-3.2Bi-3Sb-0.03Ni-0.01Co-0.05Feはんだ合金

<比較例>

合金(a) : Sn-3Ag-0.7Cu-3.5Bi-3Sb-0.04Ni-0.01Coはんだ合金

合金(e) : Sn-0.5Ag-0.5Cu-3.0Bi-2Sb-0.04Niはんだ合金

※上記はんだ合金粉末の粒径はいずれも20μmから36μmである。

[0109] (5) ボイド試験

上記ボイド試験(4)と同じ条件にて各試験基板を作製し、同じ条件にて評価した。その結果を表8および表9に表す。

[0110] (6) はんだボール試験

リフロー条件のピーク温度を260℃、200℃以上の時間を70秒間、

220℃以上の時間を60秒間とする以外は上記ポイド試験（4）と同じ条件にて各試験基板を作製し、これらを各試験基板の表面状態をX線透過装置（製品名：SMX-160E、（株）島津製作所製）で観察し、チップ部品の周辺および下面に発生したはんだボール数をカウントし、以下のように評価した。その結果を表8および表9にそれぞれ表す。

◎：2.0mm×1.2mmチップ抵抗10個辺りに発生したボール数が0個

○：2.0mm×1.2mmチップ抵抗10個辺りに発生したボール数が0個を超え5個以下

△：2.0mm×1.2mmチップ抵抗10個辺りに発生したボール数が5個を超え10個以下

×：2.0mm×1.2mmチップ抵抗10個辺りに発生したボール数が10個を超える

[0111]（7）銅板腐食試験

JIS規格Z 3284（1994）に規定の条件に従い試験を行い、以下のように評価した。その結果を表8および表9にそれぞれ表す。

○：Cu板の変色なし

×：Cu板の変色あり

[0112]（8）印刷性試験

100ピン0.5mmピッチのBGAを実装できるパターンを有するソルダレジストと電極（直径0.25mm）を備えたガラスエポキシ基板と、同パターンを有する厚さ120μmのメタルマスクを用意した。

前記ガラスエポキシ基板上に前記メタルマスクを用いて各ソルダペースト組成物をそれぞれ6枚連続で印刷し、直径0.25mmにおける転写体積率を画像検査機（製品名：aspire2、（株）コーヨンテクノロジー製）を用いて以下の基準で評価した。その結果を表8および表9にそれぞれ表す。

◎：転写体積率35%以下の個数が0個

○：転写体積率35%以下の個数が0個を超え10個以下

△：転写体積率35%以下の個数が10個を超え50個以下

×：転写体積率35%以下の個数が50個を超える

[0113] (9) はんだ亀裂試験

3. 2mm×1.6mmのサイズのチップ部品と、当該サイズのチップ部品を実装できるパターンを有するソルダレジストおよび前記チップ部品を接続する電極(1.6mm×1.2mm)とを備えたガラスエポキシ基板と、同パターンを有する厚さ150μmのメタルマスクを用意した。

前記ガラスエポキシ基板上に前記メタルマスクを用いて各ソルダペースト組成物を印刷し、それぞれ前記チップ部品を搭載し、はんだ接合部を形成した。この際のリフロー条件は、プリヒートを170℃から190℃で110秒間、ピーク温度を245℃とし、200℃以上の時間が65秒間、220℃以上の時間が45秒間、ピーク温度から200℃までの冷却速度を3℃から8℃/秒とし、酸素濃度は1500±500ppmに設定した。

前記はんだ接合部形成後の各ガラスエポキシ基板を-40℃(5分間)から150℃(5分間)の条件に設定した液槽式冷熱衝撃試験装置(製品名:ETAC WINTECH LT80、楠本(株)製)を用いて冷熱衝撃サイクルを1,000、2,000、3,000サイクル繰り返す環境下に曝し、各試験基板を作製した。

次いで各試験基板の対象部分を切り出し、これをエポキシ樹脂(製品名:エポマウント(主剤および硬化剤)、リファインテック(株)製)を用いて封止した。更に湿式研磨機(製品名:TegraPol-25、丸本ストラス(株)製)を用いて各試験基板に実装された前記チップ部品の中央断面が分かるような状態とし、形成されたはんだ接合部に発生した亀裂がはんだ接合部を完全に横断して破断に至っているか否かを走査電子顕微鏡(製品名:TM-1000、(株)日立ハイテクノロジーズ製)を用いて観察し、以下の基準にて評価した。その結果を表8および表9に表す。なお、各冷熱衝撃サイクルにおける評価チップ数は10個とした。

◎：3,000サイクルまではんだ接合部を完全に横断する亀裂が発生しない

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

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

×：1,000サイクル以下ではんだ接合部を完全に横断する亀裂が発生

[0114]





[0116] 実施例35から46のソルダペースト組成物は、形成されるはんだ接合部へのボイド発生を抑制しまた良好な亀裂進展抑制効果を発揮し得る鉛フリーはんだ合金と併せ、フラックス組成物に前記活性剤（B-1）、（B-2）および（B-3）という特定の炭素数の範囲に該当するジカルボン酸を所定の配合量にて組み合わせて用いている。そのため良好なはんだ合金への酸化還元作用を發揮することができ、鉛フリーはんだ合金粉末の表面酸化膜をより十分に除去することができる。そのため、寒暖の差が激しく振動が負荷されるような過酷な環境下、特に過酷な条件である-40℃から150℃の寒暖差においても、はんだ接合部へのボイドの残留を更に抑制し得ると共にはんだ接合部の亀裂進展を一層抑制し得る。またこのようなソルダペースト組成物は、合金粉末同士が凝集・融合し難くなることによるはんだボールの発生を抑制し、且つ良好な印刷性を發揮することができることが分かる。

[0117] 以上、本発明の鉛フリーはんだ合金およびソルダペースト組成物は、車載用電子回路基板といった高い信頼性の求められる電子回路基板にも好適に用いることができる。更にこのような電子回路基板は、より高い信頼性が要求される電子制御装置に好適に使用することができる。

### 符号の説明

- [0118] 1 基板  
2 絶縁層  
3 電極部  
4 電子部品  
5 外部電極  
6 はんだ接合部  
7 フラックス残渣  
8 端部  
10 はんだ接合体  
100 電子回路基板

## 請求の範囲

[請求項1] Agを2質量%以上3.1質量%以下と、Cuを0質量%超1質量%以下と、Sbを1質量%以上5質量%以下と、Biを3.1質量%以上4.5質量%以下と、Niを0.01質量%以上0.25質量%以下含み、残部がSnからなることを特徴とする鉛フリーはんだ合金。

[請求項2] 更にCoを0.001質量%以上0.25質量%以下含むことを特徴とする請求項1に記載の鉛フリーはんだ合金。

[請求項3] Agを2質量%以上3.1質量%以下と、Cuを0質量%超1質量%以下と、Sbを1質量%以上5質量%以下と、Biを3.1質量%以上4.5質量%以下と、Niを0.01質量%以上0.25質量%以下と、Coを0.001質量%以上0.25質量%以下含み残部がSnからなり、

AgとCuとSbとBiとNiとCoのそれぞれの含有量（質量%）が下記式（A）から（D）の全てを満たすこと特徴とする鉛フリーはんだ合金。

$$1.6 \leq \text{Ag含有量} + (\text{Cu含有量} / 0.5) \leq 5.9 \quad \dots \text{A}$$

$$0.85 \leq (\text{Ag含有量} / 3) + (\text{Bi含有量} / 4.5) \leq 2.10 \quad \dots \text{B}$$

$$3.6 \leq \text{Ag含有量} + \text{Sb含有量} \leq 8.9 \quad \dots \text{C}$$

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

[請求項4] 更にInを0質量%超6質量%以下含むことを特徴とする請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の鉛フリーはんだ合金。

[請求項5] 更にP、GaおよびGeの少なくとも1種を合計で0.001質量%以上0.05質量%以下含むことを特徴とする請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の鉛フリーはんだ合金。

[請求項6] 更にFe、Mn、CrおよびMoの少なくとも1種を合計で0.0

0.1質量%以上0.05質量%以下含むことを特徴とする請求項1から請求項5のいずれか1項に記載の鉛フリーはんだ合金。

[請求項7] 請求項1から請求項6のいずれか1項に記載の鉛フリーはんだ合金の粉末と、(A)ベース樹脂と、(B)活性剤と、(C)チキソ剤と、(D)溶剤とを含むフラックス組成物とを含むことを特徴とするソルダペースト組成物。

[請求項8] 前記フラックス組成物は、前記活性剤(B)の配合量がフラックス組成物全量に対して4.5質量%以上35質量%以下であり、

前記活性剤(B)として、(B-1)炭素数が3から4の直鎖の飽和ジカルボン酸をフラックス組成物全量に対して0.5質量%以上3質量%以下、(B-2)炭素数が5から13のジカルボン酸をフラックス組成物全量に対して2質量%以上15質量%以下、および(B-3)炭素数が20から22のジカルボン酸をフラックス組成物全量に対して2質量%以上15質量%以下含むことを特徴とする請求項7に記載のソルダペースト組成物。

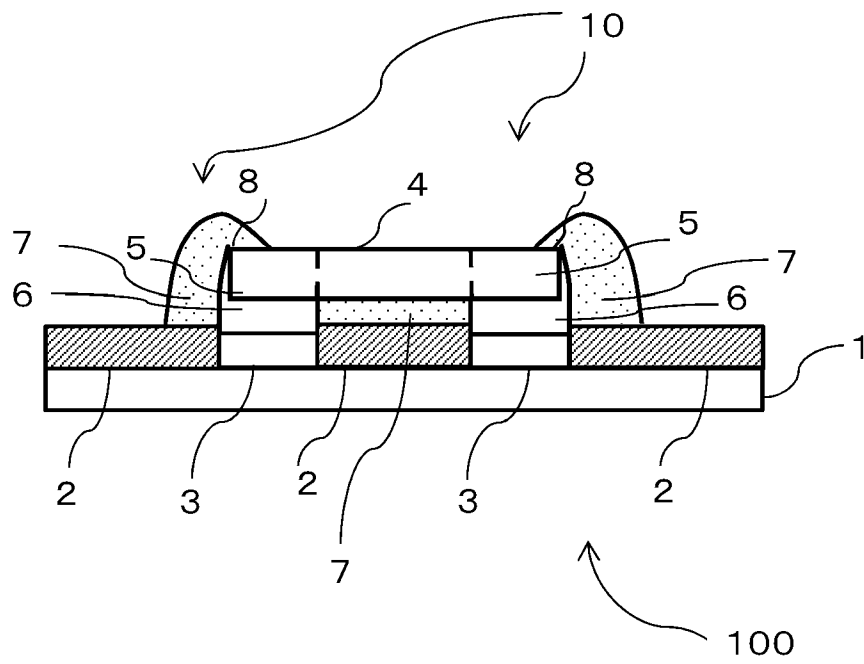
[請求項9] 前記炭素数が3から4の直鎖の飽和ジカルボン酸(B-1)はマロン酸およびコハク酸の少なくとも一方であり、

前記炭素数が5から13のジカルボン酸(B-2)はグルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、2-メチルアゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、2,4-ジメチル-4-メトキシカルボニルウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸および2,4,6-トリメチル-4,6-ジメトキシカルボニルトリデカン二酸から選ばれる少なくとも1種であり、

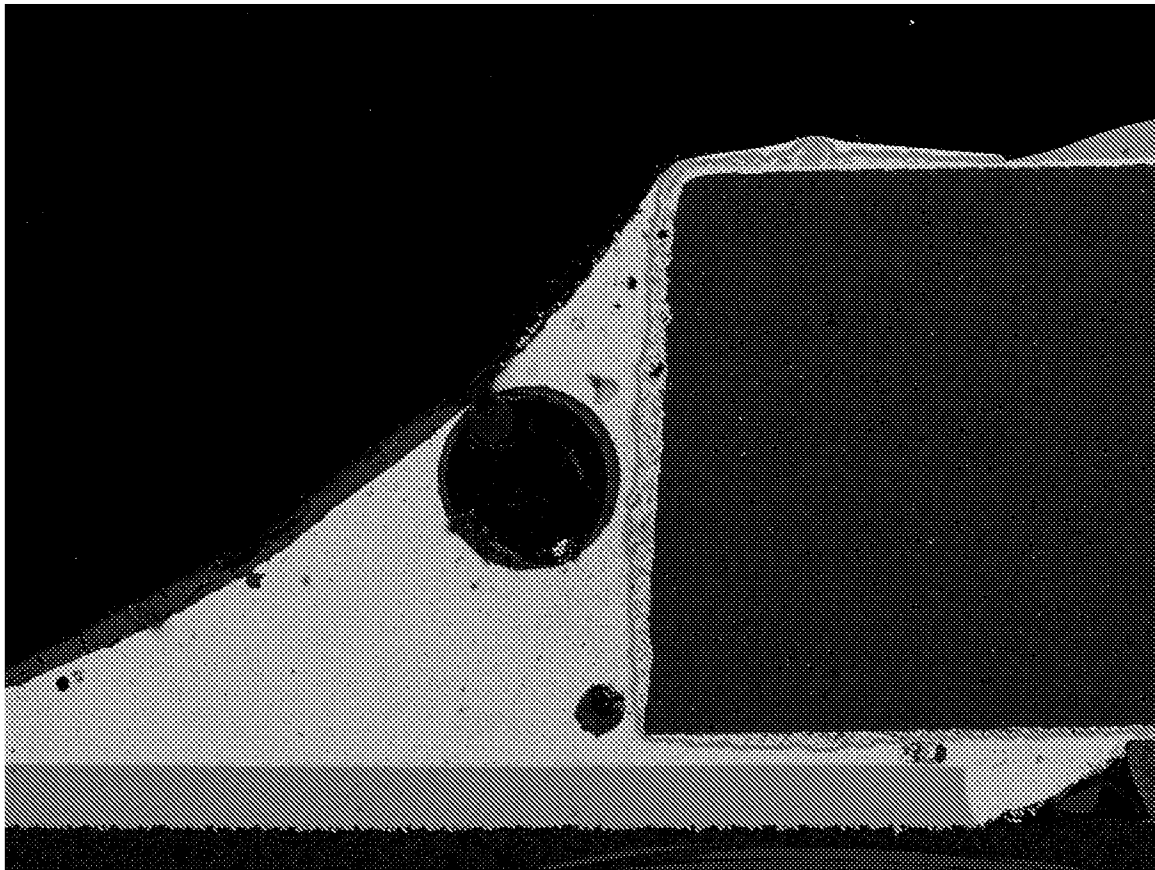
前記炭素数が20から22のジカルボン酸(B-3)はエイコサ二酸、8-エチルオクタデカン二酸、8,13-ジメチル-8,12-エイコサジエン二酸および11-ビニル-8-オクタデセン二酸から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項8に記載のソルダペースト組成物。

- [請求項10]           請求項1から請求項6のいずれか1項に記載の鉛フリーはんだ合金を用いて形成されるはんだ接合部を有することを特徴とする電子回路基板。
- [請求項11]           請求項7から請求項9のいずれか1項に記載のソルダペースト組成物を用いて形成されるはんだ接合部を有することを特徴とする電子回路基板。
- [請求項12]           請求項10または請求項11に記載の電子回路基板を有することを特徴とする電子制御装置。

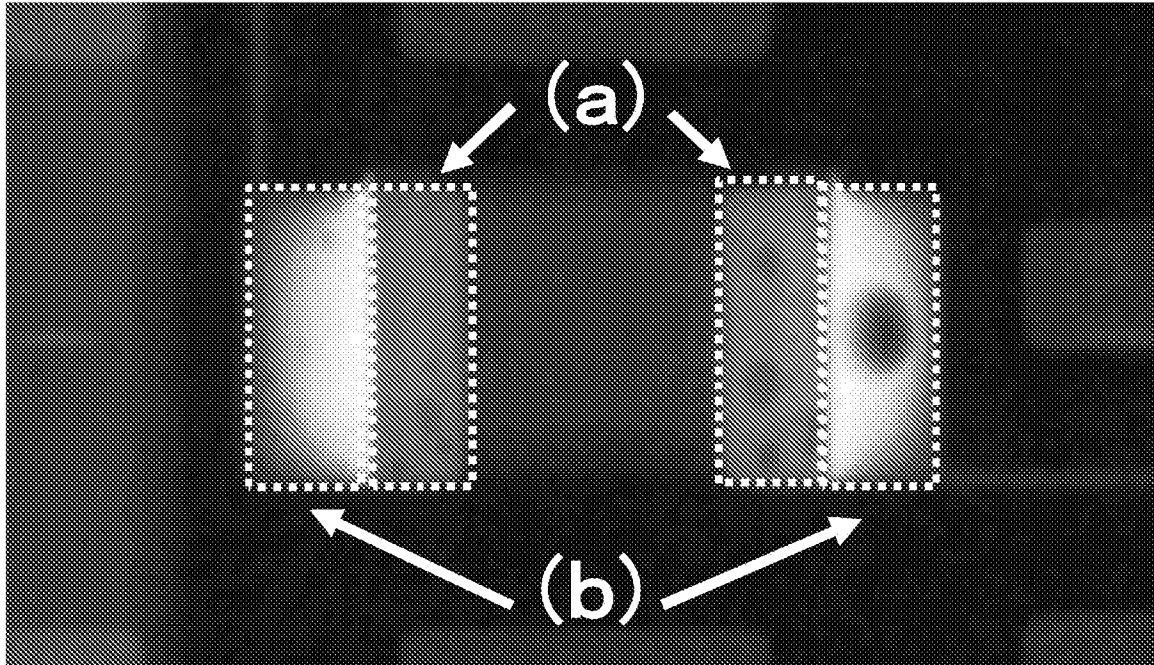
[図1]



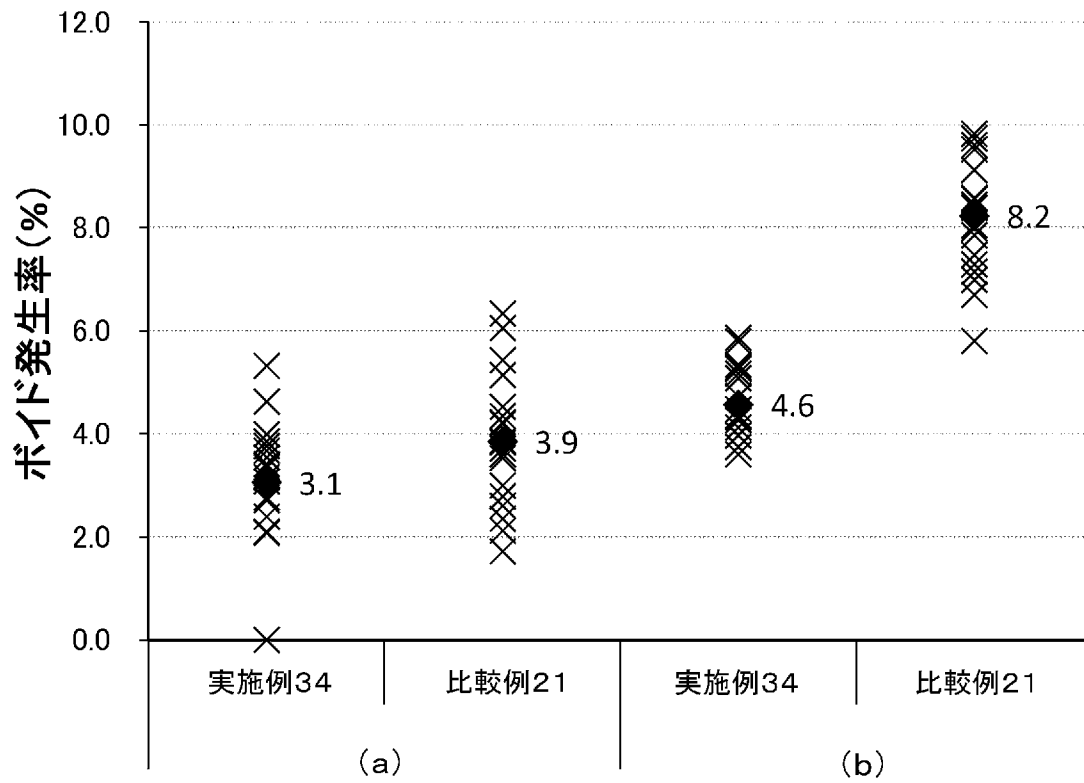
[図2]



[図3]



[図4]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2017/011284

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
*B23K35/26(2006.01)i, B23K35/363(2006.01)i, C22C13/00(2006.01)i, C22C13/02(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, B23K35/363, C22C13/00, C22C13/02, H05K3/34*

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2014-65065 A (Tamura Corp.), 17 April 2014 (17.04.2014), claims 1 to 7; paragraphs [0001], [0008] to [0012], [0026] to [0031], [0034] to [0035], [0040] (Family: none)	4-7, 10-12 1-3
X A	WO 2014/163167 A1 (Senju Metal Industry Co., Ltd.), 09 October 2014 (09.10.2014), claims 1 to 4, 6 to 9; paragraphs [0022] to [0034], [0037] & JP 2015-77601 A & US 2016/0056570 A1 claims 1, 3 to 4, 6 to 17, 19; paragraphs [0027] to [0051], [0055] & EP 2982469 A1 & KR 10-2015-0126385 A & CN 105142856 A & KR 10-2016-0148036 A	1-3, 6-7, 10-12 4-5, 8-9

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 13 June 2017 (13.06.17)	Date of mailing of the international search report 20 June 2017 (20.06.17)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/011284

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5324007 B1 (Harima Chemicals, Inc.), 23 October 2013 (23.10.2013), & US 2015/0136461 A1 & WO 2014/003006 A1 & WO 2014/002304 A1 & EP 2868424 A1 & TW 201410374 A & CN 104487203 A & KR 10-2015-0023498 A & KR 10-2016-0019977 A	1-12
A	JP 2014-54663 A (Tamura Corp.), 27 March 2014 (27.03.2014), paragraphs [0023], [0032]; table 1 (Family: none)	8-9
A	JP 2003-260589 A (Kabushiki Kaisha Tokyo Daiichi Shoko), 16 September 2003 (16.09.2003), paragraphs [0003] to [0009], [0012] to [0013] & US 2003/0168123 A1 paragraphs [0004] to [0013], [0024], [0027]	8-9
A	JP 2014-36985 A (Tamura Corp.), 27 February 2014 (27.02.2014), paragraphs [0020] to [0022], [0027]; table 1 & CN 103586602 A & KR 10-2014-0023220 A	8-9
P,X P,A	JP 6053248 B1 (Harima Chemicals, Inc.), 27 December 2016 (27.12.2016), claims 1 to 6; paragraphs [0017] to [0052], [0063]; table 1; examples 21 to 22, 24, 26, 29 to 31 & WO 2017/018167 A1	2-4,7,10-12 1,5-6,8-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B23K35/26(2006.01)i, B23K35/363(2006.01)i, C22C13/00(2006.01)i, C22C13/02(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, B23K35/363, C22C13/00, C22C13/02, 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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2014-65065 A (株式会社タムラ製作所) 2014.04.17, 請求項 1-7, 段落 0001, 0008-0012, 0026-0031, 0034-0035, 0040 (ファミリーなし)	4-7, 10-12 1-3
X A	WO 2014/163167 A1 (千住金属工業株式会社) 2014.10.09, 請求項 1-4, 6-9, 段落 0022-0034, 0037 & JP 2015-77601 A & US 2016/0056570 A1, 請求項 1, 3-4, 6-17, 19, 段落 0027-0051, 0055 & EP 2982469 A1 & KR 10-2015-0126385 A & CN 105142856 A & KR 10-2016-0148036 A	1-3, 6-7, 10-12 4-5, 8-9

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「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

13.06.2017

国際調査報告の発送日

20.06.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号 100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

川口 由紀子

4K

5798

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

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	JP 5324007 B1 (ハリマ化成株式会社) 2013. 10. 23 & US 2015/0136461 A1 & WO 2014/003006 A1 & WO 2014/002304 A1 & EP 2868424 A1 & TW 201410374 A & CN 104487203 A & KR 10-2015-0023498 A & KR 10-2016-0019977 A	1-12
A	JP 2014-54663 A (株式会社タムラ製作所) 2014. 03. 27 段落 0023, 0032, 表 1 (ファミリーなし)	8-9
A	JP 2003-260589 A (株式会社 東京第一商興) 2003. 09. 16, 段落 0003-0009, 0012-0013 & US 2003/0168123 A1, 段落 0004-0013, 0024, 0027	8-9
A	JP 2014-36985 A (株式会社タムラ製作所) 2014. 02. 27, 段落 0020-0022, 0027, 表 1 & CN 103586602 A & KR 10-2014-0023220 A	8-9
P, X P, A	JP 6053248 B1 (ハリマ化成株式会社) 2016. 12. 27, 請求項 1-6, 段落 0017-0052, 0063, 表 1, 実施例 21-22, 24, 26, 29-31 & WO 2017/018167 A1	2-4, 7, 10-12 1, 5-6, 8-9