

(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6月22日(22.06.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/104562 A1

- (51) 国際特許分類:
B22F 1/02 (2006.01) B23K 35/26 (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01) B23K 35/30 (2006.01)
B23K 35/22 (2006.01) B23K 35/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/086694
- (22) 国際出願日: 2016年12月9日(09.12.2016)
- (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 2015-244270 2015年12月15日(15.12.2015) 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); 〒3110102 茨城県那珂市向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社中央研究所内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 須田 正義(SUDA, Masayoshi); 〒1710014 東京都豊島区池袋2-13-2 金子園ビル6階 Tokyo (JP).

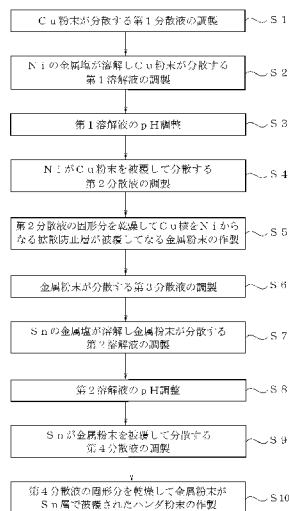
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SOLDER POWDER, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND METHOD FOR PREPARING SOLDER PASTE USING THIS POWDER

(54) 発明の名称: ハンダ粉末及びその製造方法並びにこの粉末を用いたハンダ用ペーストの調製方法



- S1 Prepare first dispersion in which Cu powder is dispersed
S2 Prepare first solution in which Ni metal salt is dissolved and Cu powder is dispersed
S3 Adjust pH of first solution
S4 Prepare second dispersion in which Cu powder is coated with Ni and dispersed
S5 Dry solids in second dispersion to produce metal powder in which Cu nuclei are coated with diffusion preventing layer made of Ni
S6 Prepare third dispersion in which metal powder is dispersed
S7 Prepare second solution in which Sn metal salt is dissolved and metal powder is dispersed
S8 Adjust pH of second solution
S9 Prepare fourth dispersion in which metal powder is coated with Sn and dispersed
S10 Dry solids in fourth dispersion to produce solder powder in which metal powder is coated with Sn layer

(57) Abstract: In the present invention, a nickel metal salt is added to and mixed with a dispersion of copper powder, and the metal salt is dissolved to obtain a first solution in which the copper powder is dispersed. After adjusting the pH of the solution, a first reducing agent is added and mixed so as to reduce the nickel ions, and a dispersion is obtained in which the precipitated nickel coats the copper powder and is dispersed. This solution is subjected to solid-liquid separation and the solids are dried to obtain a metal powder in which copper nuclei are coated with a diffusion preventing layer made of nickel. A tin metal salt is added to and mixed with a dispersion liquid of the metal powder, and the metal salt is dissolved to obtain a second solution in which the metal powder is dispersed. After adjusting the pH of the solution, a second reducing agent is added and mixed so as to reduce the tin ions, and a dispersion is obtained in which the precipitated tin coats the metal powder and is dispersed. This solution is subjected to solid-liquid separation and the solids are dried to obtain a solder powder in which the metal powder is coated with a tin layer.

(57) 要約: 銅粉末の分散液にニッケルの金属塩を添加混合し、この金属塩が溶解し銅粉末が分散する第1溶解液を得る。この溶解液をpH調整した後、第1還元剤を添加混合して、ニッケルイオンが還元され、析出したニッケルが銅粉末を被覆して分散する分散液を得る。この液を固液分離し、固形分を乾燥して銅核をニッケルからなる拡散防止層が被覆してなる金属粉末を得る。金属粉末の分散液に錫の金属塩を添加混合し、この金属塩が溶解し金属粉末が分散する第2溶解液を得る。この溶解液をpH調整した後、第2還元剤を添加混合して、錫イオンが還元され、析出した錫が金属粉末を被覆して分散する分散液を得る。この液を固液分離し、固形分を乾燥して金属粉末が錫層で被覆されたハンダ粉末を得る。

WO 2017/104562 A1

明 細 書

発明の名称：

ハンダ粉末及びその製造方法並びにこの粉末を用いたハンダ用ペーストの調製方法

技術分野

[0001] 本発明は、電子部品等の実装に用いられる、中心核が銅からなり、被覆層が錫層を含むハンダ粉末及びその製造方法並びにこの粉末を用いたハンダ用ペーストの調製方法に関する。なお、本国際出願は、2015年12月15日に出願した日本国特許出願第244270号（特願2015-244270）に基づく優先権を主張するものであり、特願2015-244270の全内容を本国際出願に援用する。

背景技術

[0002] 従来、中心核が銅からなり、被覆層が錫からなる、平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以下のハンダ粉末が開示されている（例えば、特許文献1参照。）。このハンダ粉末は、環境の面から鉛フリーであって、微細であるため、印刷性に優れる。また中心核を構成する金属元素を銅とすることにより、リフロー時に被覆層のみならず中心核が溶融してCu-Sn合金を形成するため、形成されるCu-Sn合金により、ハンダの機械的強度が向上する。

[0003] しかしながら、特許文献1に記載された中心核が銅からなり、被覆層が錫からなるハンダ粉末は、ハンダ粉末を製造後、長期間保管すると、銅の錫への拡散係数が錫の銅への拡散係数よりも大きいため、中心核の銅が被覆層の錫に拡散し、中心核と被覆層の間に Cu_3Sn 、 Cu_6Sn_5 等の融点の高い金属間化合物層を形成するか、又は中心核のすべての銅が被覆層の錫中に拡散し、被覆層全体が銅と錫との金属間化合物となるおそれがあった。

[0004] この点を解決するため、Cuボールで構成される核層と、この核層を被覆する錫を主成分としたはんだ層とを備え、Cuボールとはんだ層との間にNiで構成された拡散防止層が形成されたCu核ボールが開示されている（例

えば、特許文献2参照。）。この拡散防止層はCuボールを構成するCuがはんだ層に拡散することを防止する。この特許文献2には、Cuボールにはんだ層を形成する方法として、公知のバレルめっき等の電解めっき法、めっき槽に接続されたポンプがめっき槽中にめっき液に高速乱流を発生させ、めっき液の乱流によりCuボールにめっき被膜を形成する方法、めっき槽に振動板を設けて所定の周波数で振動させることによりめっき液が高速乱流攪拌され、めっき液の乱流によりCuボールにめっき被膜を形成する方法等が示され、CuボールにNiめっきを被覆した後、はんだ層を形成することが開示されている。

[0005] また特許文献2には、はんだ層がSnを40%以上含有し、Geを20ppm以上220ppm以下含有することが記載され、直径100 μ mのCuボールに膜厚（片側）2 μ mのNiめっきを被覆した後、膜厚（片側）18 μ mのSn-Ag-Cu-Geはんだめっき被膜を形成し、直径約140 μ mのCu核ボールが示される。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2008-138266号公報（請求項1、段落[0005]、段落[0014]）

特許文献2：特許第5652560号公報（請求項1、段落[0033]、段落[0035]、段落[0067]、段落[0068]）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献2に記載されているように、バレルめっき法等のNiめっきによりNiで構成された拡散防止層でCuボールを被覆する方法では、ボール同士の密着により凝集したボールを形成し易く、まためっき被膜の膜厚にばらつきが生じ易い不具合があった。また特許文献2に示されるCu核ボールのNiからなる拡散防止層はその厚さがCuボール（銅核）の

半径を 1 とするとき 0.02 の比率であるため、Cu の錫への拡散を防止することが困難である問題点があった。

[0008] 本発明の第 1 の目的は、粉末保管時に中心核の銅が錫層の錫に拡散せず、粉末同士が密着することなく、かつニッケルからなる拡散防止層の厚みのばらつきの小さいハンダ粉末を製造する方法及びこの粉末を用いたハンダ用ペーストを提供することにある。また本発明の第 2 の目的は、長期間保管したハンダ粉末を、保管前又は保管期間の短いハンダ粉末が溶融する温度で、リフローさせても、ハンダが十分に溶融しないことに起因した接合不良を生じないハンダ粉末及びその製造方法並びにこの粉末を用いたハンダ用ペーストの調製方法を提供することにある。更に本発明の第 3 の目的は、リフロー後、再溶融及び接合強度の低下が起こりにくく、特に高温雰囲気中に晒される電子部品等の実装に好適なハンダ粉末及びその製造方法並びにこの粉末を用いたハンダ用ペーストの調製方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の第 1 の観点は、図 1 に示すように、銅粉末が分散する第 1 分散液を調製する工程 S1 と、ニッケルの金属塩を銅粉末の第 1 分散液に添加混合してニッケルの金属塩が溶解し銅粉末が分散する第 1 溶解液を調製する工程 S2 と、第 1 溶解液の pH を調整する工程 S3 と、pH 調整した第 1 溶解液に第 1 還元剤を添加混合することにより、ニッケルイオンが還元され、析出したニッケルが銅粉末を被覆して分散する第 2 分散液を調製する工程 S4 と、第 2 分散液を固液分離し、固液分離した固形分を乾燥して銅核をニッケルからなる拡散防止層が被覆してなる金属粉末を作製する工程 S5 と、この金属粉末が分散する第 3 分散液を調製する工程 S6 と、錫の金属塩を金属粉末の第 3 分散液に添加混合して錫の金属塩が溶解し金属粉末が分散する第 2 溶解液を調製する工程 S7 と、第 2 溶解液の pH を調整する工程 S8 と、この pH 調整した第 2 溶解液に第 2 還元剤を添加混合することにより、錫イオンが還元され、析出した錫が金属粉末を被覆して分散する第 4 分散液を調製する工程 S9 と、第 4 分散液を固液分離し、固液分離した固形分を乾燥して金

属粉末が錫層で被覆されたハンダ粉末を作製する工程 S 1 0 とを含むハンダ粉末の製造方法である。

[0010] 本発明の第 2 の観点は、図 2 に示すように、銅核 1 1 をニッケルからなる拡散防止層 1 2 が被覆してなる金属粉末 1 3 が錫層 1 4 で被覆されたハンダ粉末 1 0 である。その特徴ある構成は、前記ハンダ粉末の平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下であり、前記ハンダ粉末の全体量 1 0 0 質量% に対し、銅の含有割合が 2 質量% 以上 7 0 質量% 以下であり、前記ニッケルからなる拡散防止層の厚さが前記銅核の半径を 1 とするときに 0. 0 4 以上 0. 5 1 以下の比率であることにある。

[0011] 本発明の第 3 の観点は、第 1 の観点の方法により製造されたハンダ粉末或いは第 2 の観点のハンダ粉末とハンダ用フラックスを混合してペースト化することによりハンダ用ペーストを調製する方法である。

[0012] 本発明の第 4 の観点は、第 3 の観点の方法により製造されたハンダ用ペーストを用いて電子部品を実装する方法である。

発明の効果

[0013] 本発明の第 1 の観点のハンダ粉末の製造方法は、ニッケルからなる拡散防止層を、銅粉末が分散する第 1 溶解液中のニッケルイオンを還元することにより、銅核の表面に形成し、また錫層を、銅核をニッケルからなる拡散防止層が被覆してなる金属粉末の表面に形成し、これによりハンダ粉末を製造する。この結果、特許文献 2 に記載されるバレルめっき法等の方法と異なり、ハンダ粉末の層構造は、個々の粉末でばらつきが小さく、粉末同士が密着することがなく、かつニッケルからなる拡散防止層の厚みのばらつきも小さい。

[0014] 図 2 に示すように、本発明の第 2 の観点のハンダ粉末 1 0 は、銅核 1 1 をニッケルからなる拡散防止層 1 2 が被覆してなる金属粉末 1 3 が錫層 1 4 で被覆され、ニッケルからなる拡散防止層 1 2 の厚さが銅核の半径を 1 とするときに 0. 0 4 以上 0. 5 1 以下の比率である。即ち、本発明のハンダ粉末 1 0 では、銅核 1 1 と錫層 1 4 の間に所定の厚さのニッケルからなる拡散防

止層 1 2 が介装されるので、従来の銅核とこれを被覆する錫層からなるハンダ粉末のハンダ特性を大幅に変えることなく、中心核の銅が錫層の錫に拡散することは勿論、錫層の錫が中心核の銅に拡散することを防止できる。この結果、長期間保管したハンダ粉末を、保管前又は保管期間の短いハンダ粉末が溶融する温度で、リフローさせても、ハンダが十分に溶融しないことに起因した接合不良を生じることがない優れた効果を奏する。また、リフロー後は、 Cu_3Sn 、 Cu_6Sn_5 、 Ni_3Sn 、 Ni_3Sn_2 、 Ni_3Sn_4 、 NiSn_3 、 $(\text{Ni}, \text{Cu})_3\text{Sn}_4$ 、 $(\text{Ni}, \text{Cu})_6\text{Sn}_5$ 等の融点の高い金属間化合物及び銅からなる接合層が形成されるため、リフロー後、再溶融及び接合強度の低下が起こりにくく、特に高温雰囲気に晒される電子部品等に好適に実装される。

[0015] 本発明の第3の観点の方法で調製されたハンダ用ペーストは、上記本発明のハンダ粉末を用いて得られる。そのため、このハンダ用ペーストは、リフロー時の溶融が速く、溶融性に優れる。

[0016] 本発明の第4の観点の電子部品を実装する方法では、上記本発明のハンダ用ペーストを用いるため、リフロー時にはハンダ用ペーストの溶融の速さ、優れた溶融性により、簡便に、かつ高い精度で実装することができる。この電子部品を実装した接合体は、リフロー時に被覆層のみならず中心核が溶融して Cu-Sn 合金又は Sn-Ni-Cu 合金を形成するため、形成される Cu-Sn 合金又は Sn-Ni-Cu 合金により、ハンダ接合後に高温雰囲気に晒されても、再溶融及び接合強度の低下が起こりにくい。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本実施形態のハンダ粉末の製造工程を示す図である。

[図2]本実施形態の銅核をニッケルからなる拡散防止層が被覆してなる金属粉末が錫層で被覆されたハンダ粉末の断面構造図である。

発明を実施するための形態

[0018] 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。

[0019] [ハンダ粉末の製造方法]

中心核の形成のために銅粉末を使用する。先ず、図1のステップS1及びS2に示すように、銅粉末と分散剤を溶媒に添加混合して銅粉末が分散する第1分散液を調製し、これにニッケルを含む化合物を添加混合して銅粉末が分散し、ニッケルを含む化合物が溶解した第1溶解液を調製する。この銅粉末は、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $27\mu\text{m}$ 以下の平均粒径を有することが好ましい。この下限値未満では、ハンダ粉末の平均粒径が $1\mu\text{m}$ 未満になり易く、比表面積が高くなり、粉末の表面酸化層の影響によりハンダの溶融性が低下する。また上限値を超えると、ハンダ粉末の平均粒径が $30\mu\text{m}$ を超え易くなる。 $30\mu\text{m}$ を越えると、バンプを形成する場合においてバンプのコプラナリティが低下するという不具合を生じ、また、パターン表面をハンダでコートする場合に塗布ムラが生じ、パターン全面を均一にコートできないという不具合を生じる。銅粉末の平均粒径は $2\sim 20\mu\text{m}$ であることが更に好ましい。この銅粉末は、還元反応による化学的手法で得られる他、アトマイズ法のような物理的手法によって得られる。なお、本明細書において、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] 第1溶解液中における銅粉末及びニッケル化合物の割合は、ハンダ粉末製造後に、各金属元素の含有割合が後述する範囲になるように調整する。ニッケル化合物としては、塩化ニッケル(II)、硫酸ニッケル(II)、硝酸ニッケル(II)等が挙げられる。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。

[0021] 図1のステップS3に示すように、調製した第1溶解液のpH調整を行う。pHは、生成したハンダ粉末の再溶解等を考慮して、 $0.1\sim 2.0$ の範囲に調整するのが好ましい。なお、溶媒に上記ニッケル化合物を添加して溶解させた後、錯化剤を加えて、ニッケルを錯体化した後に、分散剤を添加し

ても良い。錯化剤を加えることでpHがアルカリ側でもニッケルイオンが沈殿せず、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その塩等が挙げられる。

[0022] 次いで、還元剤を溶解した水溶液を調製し、この水溶液のpHを、第1溶解液と同程度に調整する。還元剤としては、ホスフィン酸ナトリウム等のリン酸系化合物、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、三価のチタンイオンや二価のクロムイオン等の金属イオン等が挙げられる。

[0023] 次に、図1のステップS4に示すように、上記ニッケルイオンを含む第1溶解液に還元剤水溶液を添加して混合することにより、第1溶解液中のニッケルイオンが還元され、析出したニッケルが銅粉末を被覆して分散する第2分散液を調製する。第1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添加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。

[0024] 次に、図1のステップS5に示すように、この第2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、好ましくは2～5回繰り返す。回収した固形分を真空乾燥させることにより、銅からなる中心核（銅核）と、この中心核を被覆するニッケル層（ニッケルからなる拡散防止層）で構成されたCu核Ni層付きの金属粉末を作製する。

[0025] 次に、図1のステップS6及びS7に示すように、上記金属粉末と分散剤を溶媒に添加混合してCu核Ni層付きの金属粉末が分散する第3分散液を調製し、これに錫を含む化合物を添加混合してCu核Ni層付きの金属粉末

が分散し、錫を含む化合物が溶解した第2溶解液を調製する。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。錫を含む化合物の添加割合は、ハンダ粉末製造後に、各金属元素の含有割合が後述する範囲になるように調整する。分散媒及び溶媒には、上述したのと同じ分散媒及び溶媒が用いられる。

[0026] 図1のステップS8に示すように、調製した第2溶解液のpH調整を行う。pHは、生成したハンダ粉末の再溶解等を考慮して、0.1～2.0の範囲に調整するのが好ましい。なお、溶媒に上記錫化合物を添加して溶解させた後、錯化剤を加えて、錫を錯体化した後に、分散剤を添加しても良い。錯化剤を加えることでpHがアルカリ側でも錫イオンが沈殿せず、広い範囲での合成が可能となる。錯化剤としては、上述したものと同じ錯化剤が用いられる。

[0027] 次に、図1のステップS9に示すように、上記錫イオンを含む第2溶解液に上述した還元剤と同じ還元剤を溶解した還元剤水溶液を上述した方法と同じ方法で添加混合することにより、第2溶解液中の錫イオンが還元され、析出した錫がCu核Ni層付きの金属粉末を被覆して分散する第4分散液を調製する。

[0028] 最後に、図1のステップS10に示すように、この第4分散液を、上述した方法と同じ方法で洗浄し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、好ましくは2～5回繰り返す。回収した固形分を真空乾燥させることにより、Cu核Ni層付きの金属粉末を錫層で被覆されたハンダ粉末を作製する。

[0029] [ハンダ粉末]

図2に示すように、上記方法で作製されたハンダ粉末10は、中心核の銅核11をニッケルからなる拡散防止層12が被覆してなる金属粉末13が錫層14で被覆される。このハンダ粉末は、このように、銅からなる中心核が、融点の低い錫層の被覆層で被覆された構造になっているため、リフロー時の溶融性に優れる。また、粉末を構成する一つの金属粒子内において、銅と

錫が含まれるため、リフロー時の溶融ムラや組成ズレが起こりにくく、高い接合強度が得られる。更に、ハンダ粉末が中心核と被覆層の間にニッケルからなる拡散防止層を有するため、銅の錫への拡散及び錫の銅への拡散を防止することができる。更に、リフロー後は、 Cu_3Sn 、 Cu_6Sn_5 、 Ni_3Sn 、 Ni_3Sn_2 、 Ni_3Sn_4 、 NiSn_3 、 $(\text{Ni}, \text{Cu})_3\text{Sn}_4$ 、 $(\text{Ni}, \text{Cu})_6\text{Sn}_5$ 等の融点の高い金属間化合物及び銅からなる接合層が形成されるため、リフロー後、再溶融及び接合強度の低下が起こりにくく、特に高温雰囲気中に晒される電子部品等に好適に実装される。

[0030] ニッケルからなる拡散防止層12は、その厚さが銅核の半径を1とするときに0.04以上0.51以下の比率である。好ましくは0.05以上0.20以下の比率である。0.04未満では銅又は錫の拡散を防止できなくなり、0.51を超えるとハンダ粉末の溶融性が低下する。

ここから

[0031] 上記方法で作製されたハンダ粉末10は、平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下である。ハンダ粉末の平均粒径を $1\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下に限定したのは、上述した理由による。

[0032] また、上記方法で作製されたハンダ粉末10は、粉末の全体量100質量%に対し、銅の含有割合が2質量%以上70質量%以下である。従来のハンダ粉末では、 Sn-Pb 系共晶ハンダ（組成比 $\text{Sn}:\text{Pb}=63:37$ 質量%）の代替として使用されるため、融点が近く、共晶組成が求められるという理由から、銅の割合を0.5～1.5質量%の割合で含有させている。一方、上記方法で作製されたハンダ粉末では、これより2質量%より多く含ませることにより、リフロー後に、 $880\sim600^\circ\text{C}$ 程度の高い凝固開始温度を有する Sn-Cu 合金又は $800\sim400^\circ\text{C}$ 程度の高い凝固開始温度を有する Sn-Ni-Cu 合金を形成する。なお、銅の含有割合が少なくても、リフロー後は、錫よりも凝固開始温度の高い Sn-Cu 合金又は Sn-Ni-Cu 合金を形成するが、銅をより多く含有させることで、凝固開始温度が更に上昇するのは、合金中に高い融点を有する金属間化合物の比率がより一

層高くなるという理由からである。これにより、このハンダ粉末を含むハンダ用ペーストのリフローによって形成されるハンダバンプでは、耐熱性が大幅に向上し、再溶融及び接合強度の低下を防止することができる。このため、特に高温雰囲気中に晒される電子部品等の実装に用いられる高温ハンダとして好適に用いることができる。銅の含有割合が2質量%未満では、凝固開始温度が低くなることから、リフロー後に形成されるハンダバンプにおいて十分な耐熱性が得られず、高温雰囲気での使用の際に再溶融が起こり、高温ハンダとして用いることができない。一方、70質量%を越えると凝固開始温度が高くなりすぎて、ハンダが十分に溶融しないため、接合不良が発生するという不具合が生じる。このうち、粉末の全体量100質量%に占める銅の含有割合は、10～60質量%とするのが好ましい。

[0033] また、ハンダ粉末中のニッケルの含有割合は、ハンダ粉末の全体量100質量%に対して1質量%以上15質量%未満、好ましくは2～10質量%である。この含有割合に応じて、前述したニッケルからなる拡散防止層の厚さが決められる。ニッケルの含有割合が1質量%未満では銅又は錫の拡散を防止することが困難であり、15質量%を超えるとハンダ粉末の溶融性が低下するという不具合を生じる。

[0034] 更に、ハンダ粉末中の錫の含有割合は、粉末中の上記銅及びニッケル以外の残部、即ちハンダ粉末の全体量100質量%に対して29質量%以上97質量%未満、好ましくは40～90質量%である。錫の含有割合が29質量%未満では、リフロー時においてハンダ粉末に必要とされる低融点を示さないからである。また、97質量%以上では、結果的に銅の含有割合が少なくなり、リフロー後に形成されるハンダバンプの耐熱性が低下する。即ち、高温雰囲気に実装後のハンダが晒されると実装後のハンダが再溶融するか、又はハンダの一部において液相が生じて、基板等との接合強度が低下するおそれがある。

[0035] [ハンダ用ペースト及びその調製方法]

上記方法で作製されたハンダ粉末は、ハンダ用フラックスと混合してペー

スト化して得られるハンダ用ペーストの材料として好適に用いられる。ハンダ用ペーストの調製は、ハンダ粉末とハンダ用フラックスとを所定の割合で混合してペースト化することにより行われる。ハンダ用ペーストの調製に用いられるハンダ用フラックスは、特に限定されないが、溶剤、ロジン、チキソ剤及び活性剤等の各成分を混合して調製されたフラックスを用いることができる。

[0036] 上記ハンダ用フラックスの調製に好適な溶剤としては、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-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、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。

[0037] また、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、N, N'-エチレンビス-1,2-ヒドロキシステアリルアミド、1,2-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。

[0038] また、活性剤としては、ハロゲン化水素酸アミン塩が好ましく、具体的には、トリエタノールアミン、ジフェニルグアニジン、エタノールアミン、ブチルアミン、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、ジエチルアミン、トリエチルアミン、メトキシプロピルアミン、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、ビスプロピルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ピペリジン、2,6-ジメチルピペリジン、アニリン、メチルアミン、エチルアミン、ブチルアミン、3-アミノ-1-プロペン、イソプロピルアミン、ジメチルヘキシルアミン、シクロヘキシ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。

[0039] ハンダ用フラックスは、上記各成分を所定の割合で混合することにより得られる。フラックス全体量 100 質量%中に占める溶剤の割合は 30～60 質量%、チキソ剤の割合は 1～10 質量%、活性剤の割合は 0.1～10 質量%とするのが好ましい。溶剤の割合が下限値未満では、フラックスの粘度が高くなりすぎるため、これを用いたハンダ用ペーストの粘度も応じて高くなり、ハンダの充填性低下や塗布ムラが多発する等、印刷性が低下する不具合を生じる場合がある。一方、上限値を越えるとフラックスの粘度が低くなりすぎるため、これを用いたハンダ用ペーストの粘度も応じて低くなることから、ハンダ粉末とフラックス成分が沈降分離する不具合を生じる場合がある。また、チキソ剤の割合が下限値未満では、ハンダ用ペーストの粘度が低くなりすぎるため、ハンダ粉末とフラックス成分が沈降分離するという不具合を生じる場合がある。一方、上限値を越えるとハンダ用ペーストの粘度が高くなりすぎるため、ハンダ充填性や塗布ムラ等の印刷性低下という不具合を生じる場合がある。また、活性剤の割合が下限値未満では、ハンダ粉末が溶融せず、十分な接合強度が得られないという不具合を生じる場合があり、一方、上限値を越えると保管中に活性剤がハンダ粉末と反応し易くなるため、ハンダ用ペーストの保存安定性が低下するという不具合を生じる場合がある。この他、ハンダ用フラックスには、粘度安定剤を添加しても良い。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、トコフェノール、トコフェノールの誘導体、アルコールビン酸、アルコールビン酸の誘導体等が挙げられる。粘度安定剤は、多すぎるとハンダ粉末の溶融性が低下する等の不具合が生じる場合があるため、10 質量%以下とするのが好ましい。

[0040] ハンダ用ペーストを調製する際のハンダ用フラックスの混合量は、調製後のペースト 100 質量%中に占める該フラックスの割合が 5～30 質量%になる量にするのが好ましい。下限値未満ではフラックス不足でペースト化が困難になり、一方、上限値を越えるとペースト中のフラックスの含有割合が多すぎて金属の含有割合が少なくなってしまう、ハンダ溶融時に所望のサイ

ズのハンダバンプを得るのが困難になるからである。

[0041] このハンダ用ペーストは、上記本発明のハンダ粉末を材料としているため、リフロー時の溶融が速く、溶融性に優れる一方、リフロー後は、溶融するハンダ粉末が融点の高い金属間化合物を形成し、耐熱性が上昇するため、熱による再溶融が起こりにくい。このため、本発明のハンダ用ペーストは、特に高温雰囲気中に晒される電子部品等の実装に好適に用いることができる。

[0042] [ハンダ用ペーストを用いた電子部品の実装方法と接合体]

上記方法で調製されたハンダ用ペーストを用いてシリコンチップ、LEDチップ等の電子部品を各種放熱基板、FR4 (Flame Retardant Type 4) 基板、コパール等の基板に実装するには、ピン転写法にて上記基板の所定位置にハンダ用ペーストを転写するか、又は印刷法により所定位置にハンダ用ペーストを印刷する。次いで、転写又は印刷されたペースト上に電子部品であるチップ素子を搭載する。この状態で、リフロー炉にて窒素雰囲気中、250～400℃の温度で、5～120分間保持して、ハンダ粉末をリフローする。場合によっては、チップと基板とを加圧しながら接合してもよい。これにより、チップ素子と基板とを接合させて接合体を得て、電子部品を基板に実装する。

実施例

[0043] 次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

[0044] <実施例1>

先ず、水50mLに硫酸ニッケル(II)を $4.35 \times 10^{-3} \text{mol}$ 、ホスフィン酸ナトリウムを $9.66 \times 10^{-4} \text{mol}$ 、クエン酸ナトリウムを $3.29 \times 10^{-4} \text{mol}$ を加え、スターラーを用いて回転速度300rpmにて5分間攪拌し、溶解液を調製した。この溶解液を硫酸にてpHを5.0に調整した後、分散剤としてポリビニルアルコール500（平均分子量が500のポリビニルアルコール）を0.2g加え、更に回転速度300rpmにて10分間攪拌した。次いで、この溶解液に、水50mLに分散剤としてポリビニルアルコール500（平均分子量が500のポリビニルアルコール）を0

、2 g 溶解し、かつ、平均粒径が $0.18\ \mu\text{m}$ の銅粉末3.40 gを分散させた分散液を添加し、回転速度500 rpmにて10分間攪拌し、銅粉末表面にニッケルを析出させたニッケル被覆銅粉末が分散する分散液を得た。この分散液を60分間静置して生成した粉末を沈降させた後、上澄み液を捨て、ここに水100 mLを加えて回転速度300 rpmにて10分間攪拌する操作を4回繰返し、洗浄を行った。最後にこれを真空乾燥機にて乾燥することにより、銅を中心核に、ニッケルを第1被覆層（拡散防止層）とする粉末を得た。

[0045] 引続き、水50 mLに上記粉末0.37 gを分散させて分散液を調製した。この分散液に硫酸錫（II） $2.56 \times 10^{-2}\text{mol}$ を加え、スターラーを用いて回転速度300 rpmにて5分間攪拌し、混合液を調製した。この混合液を硫酸にてpHを0.5に調整した後、分散剤としてポリビニルアルコール500（平均分子量が500のポリビニルアルコール）を0.5 g加え、更に回転速度300 rpmにて10分間攪拌した。次いで、この混合液にpHを0.5に調整した 1.58mol/L の2価クロムイオン水溶液50 mLを、添加速度50 mL/minにて加え、回転速度500 rpmにて10分間攪拌して錫イオンを還元することにより、ニッケル被覆銅粉末表面に錫を析出させた最外層が錫のニッケル被覆銅粉末が分散する分散液を得た。この分散液を60分間静置して生成した粉末を沈降させた後、上澄み液を捨て、ここに水100 mLを加えて回転速度300 rpmにて10分間攪拌する操作を4回繰返し、洗浄を行った。最後にこれを真空乾燥機にて乾燥することにより、平均粒径が $1.1\ \mu\text{m}$ であって、銅を中心核に、ニッケルを第1被覆層（拡散防止層）に、錫を第2被覆層（最外層）にそれぞれ形成したハンダ粉末を得た。

[0046] <実施例2～28、比較例1～55>

実施例2～28、比較例1～55においても、用いる銅粉末の粒径及び銅粉末の添加量、硫酸ニッケル（II）及び硫酸錫（II）の添加量、並びに他成分の割合を調整することにより、所定の銅中心核の半径、ニッケル拡散防止

層及び錫最外層の厚さ、更には所定の粒径のハンダ粉末に制御したこと以外は、実施例1と同様にしてハンダ粉末を得た。

[0047] <比較例56>

先ず、水50mLに硫酸ニッケル(II)を $4.35 \times 10^{-3} \text{mol}$ 、ホスフィン酸ナトリウムを $9.66 \times 10^{-4} \text{mol}$ 、クエン酸ナトリウムを $3.29 \times 10^{-4} \text{mol}$ を加え、スターラーを用いて回転速度300rpmにて5分間攪拌し、溶解液を調製した。この溶解液を硫酸にてpHを5.0に調整した後、分散剤としてポリビニルアルコール500（平均分子量が500のポリビニルアルコール）を0.2g加え、更に回転速度300rpmにて10分間攪拌した。次いで、この溶解液に、水50mLに分散剤としてポリビニルアルコール500（平均分子量が500のポリビニルアルコール）を0.2g溶解し、かつ、平均粒径が $0.18 \mu\text{m}$ の銅粉末3.40gを分散させた分散液を添加し、回転速度500rpmにて10分間攪拌し、銅粉末表面にニッケルを析出させたニッケル被覆銅粉末が分散する分散液を得た。この分散液を60分間静置して生成した粉末を沈降させた後、上澄み液を捨て、ここに水100mLを加えて回転速度300rpmにて10分間攪拌する操作を4回繰返し、洗浄を行った。最後にこれを真空乾燥機にて乾燥することにより、銅を中心核に、ニッケルを第1被覆層（拡散防止層）とする粉末を得た。

[0048] 引続き、(株)山本鍍金試験器製のミニバレル装置を使用して、上記銅を中心核にニッケルを拡散防止層とする粉末に錫めっきを行った。用いためっき液組成として、錫酸ナトリウム100g/L、水酸化ナトリウム10g/L及び酢酸ナトリウム15g/Lのめっき液150mLに粉末5.0gを分散させた液を使用した。更にめっき処理条件は、陽極に錫を、浴温を50℃、バレル回転速度19rpm、電圧0.8Vとした。錫めっき膜厚については、処理時間で調整し、この比較例では、0.3時間処理を行うことにより、ニッケル被覆銅粉末表面に錫を析出させた最外層が錫のニッケル被覆銅粉末が分散する分散液を得た。この分散液を60分間静置して生成した粉末を沈

降させた後、上澄み液を捨て、ここに水 100 mL を加えて回転速度 300 rpm にて 10 分間攪拌する操作を 4 回繰返し、洗浄を行った。最後にこれを真空乾燥機にて乾燥することにより、平均粒径が $3.3\ \mu\text{m}$ であって、銅を中心核に、ニッケルを第 1 被覆層（拡散防止層）に、錫を第 2 被覆層（最外層）にそれぞれ形成したハンダ粉末を得た。

[0049] <比較例 57～65>

比較例 57～65 においても、用いる銅粉末の粒径及び銅粉末の添加量、硫酸ニッケル（II）及び硫酸錫（II）の添加量、並びに他成分の割合及び処理条件を調整することにより、所定の銅中心核の半径、ニッケル拡散防止層及び錫最外層の厚さ、更には所定の粒径のハンダ粉末に制御したこと以外は、比較例 56 と同様にしてハンダ粉末を得た。

[0050] <比較試験及び評価>

実施例 1～28 及び比較例 1～65 で得られたハンダ粉末について、次に述べる方法により、ハンダ粉末の銅の含有割合[質量%]、平均粒径[μm]、銅からなる中心核の平均半径[μm]、ニッケルからなる拡散防止層の平均厚さ[μm]、錫からなる被覆層の平均厚さ[μm]を測定した。これらの結果を以下の表 1～表 5 に示す。また、これらのハンダ粉末を用いてハンダ用ペーストをそれぞれ調製し、リフロー時の最大保持温度を変えたときの接合強度を評価した。これらの結果を以下の表 6～表 10 に示す。なお、銅からなる中心核の平均半径と、ニッケルからなる拡散防止層の平均厚さと、錫からなる被覆層の平均厚さとの和をハンダ粉末の平均半径とした。

[0051]

[表1]

	ハンダ粉末		中心核 (Cu) の平均半径 [μ m]	拡散防止層 (Ni) の平均厚さ [μ m]	被覆層 (Sn) の平均厚さ [μ m]	ハンダ粉末 の平均半径 [μ m]	拡散防止層平均厚さ/ 中心核の平均半径
	平均粒径 [μ m]	Cu含有割合 [質量%]					
実施例1	1.1	10.2	0.18	0.09	0.24	0.5	0.50
実施例2	4.9	40.5	1.60	0.07	0.73	2.4	0.04
実施例3	5.2	69.9	2.16	0.09	0.25	2.5	0.04
実施例4	5.5	10.3	0.62	0.06	1.91	2.6	0.10
実施例5	4.8	40.6	1.67	0.17	0.57	2.4	0.10
実施例6	5.3	2.2	0.25	0.13	2.13	2.5	0.50
実施例7	5.1	10.5	0.88	0.44	1.18	2.5	0.50
実施例8	10.3	40.1	3.21	0.13	1.86	5.2	0.04
実施例9	10.1	69.6	4.33	0.17	0.60	5.1	0.04
実施例10	10.2	10.2	1.25	0.13	3.73	5.1	0.10
実施例11	9.8	40.5	3.33	0.34	1.44	5.1	0.10
実施例12	10.4	2.1	0.50	0.25	4.25	5.0	0.50
実施例13	10.6	10.4	1.76	0.88	2.56	5.2	0.50
実施例14	15.3	10.0	1.72	0.07	5.72	7.2	0.04
実施例15	15.8	40.7	4.82	0.19	2.59	7.6	0.04
実施例16	15.3	69.2	6.49	0.26	0.75	7.5	0.04
実施例17	15.7	10.1	1.87	0.19	5.64	7.7	0.10
実施例18	15.5	15.6	5.00	0.50	2.10	7.6	0.10
実施例19	14.7	2.3	0.75	0.38	6.28	7.4	0.50
実施例20	15.2	10.1	2.63	1.32	3.54	7.5	0.50
実施例21	29.2	10.5	3.44	0.14	11.62	15.2	0.04
実施例22	29.5	40.1	9.64	0.39	4.88	14.9	0.04
実施例23	29.4	69.2	12.98	0.52	1.60	15.1	0.04
実施例24	29.8	2.0	0.86	0.09	14.25	15.2	0.10

[0052]

[表2]

	ハンダ粉末		中心核 (Cu) の平均半径 [μ m]	拡散防止層 (Ni) の平均厚さ [μ m]	被覆層 (Sn) の平均厚さ [μ m]	ハンダ粉末 の平均半径 [μ m]	拡散防止層平均厚さ/ 中心核の平均半径
	平均粒径 [μ m]	Cu含有割合 [質量%]					
実施例25	29.6	10.6	3.74	0.38	10.98	15.1	0.10
実施例26	29.3	40.1	9.99	1.00	4.21	15.2	0.10
実施例27	29.4	2.2	1.50	0.75	12.55	14.8	0.50
実施例28	29.1	10.1	5.27	2.65	7.09	15.0	0.50
比較例1	1.3	10.2	0.19	0.12	0.19	0.5	0.67
比較例2	5.2	40.5	1.60	0.05	0.85	2.5	0.03
比較例3	5.7	69.3	2.16	0.07	0.37	2.6	0.03
比較例4	5.8	2.1	0.29	0.20	2.21	2.7	0.67
比較例5	5.1	10.5	0.93	0.62	0.95	2.5	0.67
比較例6	10.5	40.1	3.20	0.11	1.90	5.2	0.03
比較例7	10.3	70.2	4.32	0.15	0.64	5.1	0.03
比較例8	9.8	2.0	0.59	0.39	4.02	5.0	0.67
比較例9	9.7	10.3	1.86	1.24	1.80	4.9	0.67
比較例10	14.8	10.0	1.70	0.06	5.64	7.4	0.03
比較例11	14.5	40.2	4.80	0.16	2.34	7.3	0.03
比較例12	15.2	69.5	6.48	0.22	0.91	7.6	0.03
比較例13	15.7	2.2	0.88	0.59	6.03	7.5	0.67
比較例14	15.8	10.1	2.79	1.86	2.95	7.6	0.67
比較例15	29.2	10.4	3.40	0.11	11.59	15.1	0.03
比較例16	29.1	40.1	9.59	0.32	5.09	15.0	0.03
比較例17	29.5	69.6	12.95	0.43	1.81	15.2	0.03
比較例18	29.4	2.2	1.76	1.17	12.17	15.1	0.67
比較例19	29.1	10.0	5.58	3.71	5.51	14.8	0.67

[0053]

[表3]

	ハンダ粉末		中心核 (Cu) の平均半径 [μ m]	拡散防止層 (Ni) の平均厚さ [μ m]	被覆層 (Sn) の平均厚さ [μ m]	ハンダ粉末 の平均半径 [μ m]	拡散防止層平均厚さ/ 中心核の平均半径
	平均粒径 [μ m]	Cu含有割合 [質量%]					
比較例20	0.5	10.2	0.09	0.06	0.10	0.3	0.67
比較例21	5.5	10.1	0.57	0.02	2.02	2.6	0.03
比較例22	5.2	75.4	2.23	0.09	0.18	2.5	0.04
比較例23	4.8	1.5	0.19	0.10	2.21	2.4	0.50
比較例24	5.1	1.5	0.23	0.15	2.12	2.5	0.67
比較例25	10.3	75.3	4.46	0.15	0.49	5.1	0.03
比較例26	10.1	75.5	4.46	0.18	0.36	5.0	0.04
比較例27	9.7	1.5	0.38	0.19	4.22	4.8	0.50
比較例28	10.5	1.5	0.46	0.30	4.44	5.2	0.67
比較例29	14.8	75.1	6.69	0.22	0.49	7.4	0.03
比較例30	15.4	75.0	6.70	0.27	0.63	7.6	0.04
比較例31	15.8	1.5	0.58	0.29	6.83	7.7	0.50
比較例32	15.2	1.5	0.68	0.46	6.36	7.5	0.67
比較例33	29.5	75.2	13.37	0.45	1.38	15.2	0.03
比較例34	29.2	75.4	13.39	0.54	1.17	15.1	0.04
比較例35	28.9	1.5	0.65	0.07	14.08	14.8	0.10
比較例36	29.1	1.5	1.15	0.58	13.17	14.9	0.50
比較例37	30.0	1.5	1.37	0.91	12.72	15.0	0.67

[0054]

[表4]

	ハンダ粉末		中心核 (Cu) の平均半径 [μ m]	拡散防止層 (Ni) の平均厚さ [μ m]	被覆層 (Sn) の平均厚さ [μ m]	ハンダ粉末 の平均半径 [μ m]	拡散防止層平均厚さ/ 中心核の平均半径
	平均粒径 [μ m]	Cu含有割合 [質量%]					
比較例38	40.3	40.8	4.54	0.15	15.41	20.1	0.03
比較例39	39.9	40.5	12.79	0.43	6.69	19.9	0.03
比較例40	39.7	70.8	17.27	0.58	1.95	19.8	0.03
比較例41	40.4	75.4	17.83	0.60	1.78	20.2	0.03
比較例42	40.1	10.1	4.57	0.18	15.35	20.1	0.04
比較例43	40.2	40.2	12.85	0.52	6.53	19.9	0.04
比較例44	40.6	70.2	17.31	0.70	2.00	20.0	0.04
比較例45	40.3	75.3	17.86	0.72	1.43	20.0	0.04
比較例46	40.1	1.5	0.87	0.09	19.24	20.2	0.10
比較例47	40.4	2.1	1.15	0.12	18.83	20.1	0.10
比較例48	40.5	10.1	4.99	0.50	14.21	19.7	0.10
比較例49	40.7	40.4	13.32	1.34	5.24	19.9	0.10
比較例50	40.4	1.5	1.54	0.77	17.69	20.0	0.50
比較例51	40.6	2.3	2.00	1.00	17.20	20.2	0.50
比較例52	40.1	10.3	7.02	3.53	9.45	20.0	0.50
比較例53	40.3	1.5	1.83	1.22	17.06	20.1	0.67
比較例54	40.6	2.1	2.35	1.56	16.09	20.0	0.67
比較例55	40.4	10.3	7.44	4.95	7.51	19.9	0.67

[0055]

[表5]

	ハンダ粉末		中心核 (Cu) の平均半径 [μm]	拡散防止層 (Ni) の平均厚さ [μm]	被覆層 (Sn) の平均厚さ [μm]	ハンダ粉末 の平均半径 [μm]	拡散防止層平均厚さ/ 中心核の平均半径
	平均粒径 [μm]	Cu含有割合 [質量%]					
比較例56	3.3	10.3	0.17	0.09	0.24	0.5	0.50
比較例57	7.2	40.2	1.62	0.07	0.94	2.6	0.04
比較例58	13.5	40.5	3.22	0.13	1.97	5.3	0.04
比較例59	18.7	10.3	1.70	0.07	5.62	7.4	0.04
比較例60	19.4	40.5	4.82	0.19	2.69	7.7	0.04
比較例61	17.9	10.4	1.87	0.19	5.55	7.6	0.10
比較例62	18.8	15.8	5.01	0.51	2.01	7.5	0.10
比較例63	19.7	2.1	0.76	0.37	6.28	7.6	0.50
比較例64	19.5	10.6	2.63	1.31	3.75	7.7	0.50
比較例65	42.4	40.7	9.65	0.39	4.98	15.0	0.04

[0056] (1) ハンダ粉末の銅の含有割合の分析：誘導結合プラズマ発光分光分析（島津製作所社製 ICP発光分析装置：ICPS-7510）によりハンダ粉末の銅の含有割合の分析を行った。

[0057] (2) ハンダ粉末の平均粒径：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）にて粒径分布を測定し、その体積累積中位径（Median径、 D_{50} ）をハンダ粉末の平均粒径とした。

[0058] (3) 銅からなる中心核の半径、ニッケルからなる拡散防止層の厚さ及び錫からなる被覆層の厚さの測定：ハンダ粉末を熱硬化性エポキシ樹脂に埋め込み、ハンダ粉末の断面を乾式研磨した後、電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope、SEM）を用いて観察し、ハンダ粒子30個について、各々銅からなる中心核の半径、ニッケルからなる拡散防止層の厚さ及び錫からなる被覆層の厚さを測定し、各々の平均値を求めた。更に、上記測定から得られたニッケルからなる拡散防止層の厚さ及び銅からなる中心核の半径の平均値より厚さの平均値の比率（拡散防止層厚さ／中心核の半径）を算出した。

[0059] (4) ハンダ粉末の凝集性：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)にて粒径分布を測定し、得られた粒径分布プロファイルにおいて、所望の粒径の分布ピークの他に、それよりも大きい粒径側に分布ピークを有する2つ以上の粒径プロファイルを有する場合を凝集「有り」とし、そのようなピークが見られない場合を凝集「無し」とする方法により判断した。

[0060] (5) 接合強度：溶剤として50質量%のジエチレングリコールモノヘキシルエーテルと、ロジンとして46質量%の重合ロジン（軟化点95℃）と、活性剤としてシクロヘキシルアミン臭化水素酸塩1.0質量%と、チキソ剤として硬化ひまし油3.0質量%とを混合してフラックスを調製した。次に、このフラックスと、実施例1～28及び比較例1～65で得られたハンダ粉末とを、フラックスを88質量%、ハンダ粉末を12質量%の割合で混合してハンダ用ペーストをそれぞれ調製した。

[0061] 上記調製したペーストをピン転写法にて先端部の直径100 μ mのピンを用いて0.5mm厚のコバール（Fe-Ni-Co系合金）基板の所定位置に転写した。なお、コバール基板にはNiメッキ、更にその上にAuフラッシュメッキを行った。続いて、転写されたペースト上に0.9mm $\square$ のLEDチップを搭載した。更に、加圧用治具を用いて、LEDチップ及び基板とを1.0MPaの圧力で加圧しながら、赤外線加熱炉にて窒素雰囲気中、0.17時間、所定の最大保持温度でリフローし、LEDチップとコバール基板とを接合させることにより、接合サンプルを得た。なお、上記リフロー時の最大保持温度を250℃、300℃、350℃の異なる温度に設定し、実施例又は比較例ごとにそれぞれ3つずつ接合サンプルを得た。

[0062] 上記接合したコバール基板及びLEDチップとの接合強度について、JIS Z 3198-7に記されている鉛フリーハンダ試験方法—第7部の「チップ部品におけるハンダ接合のシエア強度測定方法」に準拠して、室温及び300℃で0日及び30日保管後の条件下で接合シエア強度をそれぞれ測定し、室温におけるシエア強度を100としたときの300℃での0日及び30日保管後の相対的シエア強度を求めた。表中、「優」は、相対的シエア

強度が90以上であった場合を示し、「良」は、90未満から80以上であった場合を示し、「可」は、80未満から70以上であった場合を示し、「不可」は、70未満であった場合を示す。

[0063] [表6]

	ハンダ粉末		拡散防止層平均厚さ/ 中心核の平均半径	ハンダ粉末 の凝集 有無	リフロー時の最大保持温度での接合強度評価					
	平均粒径 [μm]	Cu含有割合 [質量%]			ハンダ粉末室温0日保管後			ハンダ粉末室温30日保管後		
					250℃	300℃	350℃	250℃	300℃	350℃
実施例1	1.1	10.2	0.50	無し	良	可	可	良	可	可
実施例2	4.9	40.5	0.04	無し	良	優	優	良	良	良
実施例3	5.2	69.9	0.04	無し	可	良	優	可	良	良
実施例4	5.5	10.3	0.10	無し	優	優	良	優	優	良
実施例5	4.8	40.6	0.10	無し	良	良	優	良	良	優
実施例6	5.3	2.2	0.50	無し	良	良	可	良	良	可
実施例7	5.1	10.5	0.50	無し	優	優	良	優	優	良
実施例8	10.3	40.1	0.04	無し	良	優	優	良	良	良
実施例9	10.1	69.6	0.04	無し	可	良	優	可	良	良
実施例10	10.2	10.2	0.10	無し	優	優	良	優	優	良
実施例11	9.8	40.5	0.10	無し	良	優	優	良	良	優
実施例12	10.4	2.1	0.50	無し	良	良	可	良	良	可
実施例13	10.6	10.4	0.50	無し	優	優	良	優	優	良
実施例14	15.3	10.0	0.04	無し	優	優	良	良	良	良
実施例15	15.8	40.7	0.04	無し	良	優	優	良	良	良
実施例16	15.3	69.2	0.04	無し	可	良	優	可	良	良
実施例17	15.7	10.1	0.10	無し	良	良	優	良	良	優
実施例18	15.5	40.3	0.10	無し	良	優	優	良	優	優
実施例19	14.7	2.3	0.50	無し	良	可	可	良	可	可
実施例20	15.2	10.1	0.50	無し	優	優	良	優	優	良
実施例21	29.2	10.5	0.04	無し	優	優	良	良	良	良
実施例22	29.5	40.1	0.04	無し	良	優	優	良	良	良
実施例23	29.4	69.2	0.04	無し	可	良	優	可	良	良
実施例24	29.8	2.0	0.10	無し	良	可	可	良	可	可

[0064]

[表7]

	ハンダ粉末		拡散防止層平均厚さ/ 中心核の平均半径	ハンダ粉末 の凝集 有無	リフロー時の最大保持温度での接合強度評価					
	平均粒径 [μm]	Cu含有割合 [質量%]			ハンダ粉末室温0日保管後			ハンダ粉末室温30日保管後		
					250℃	300℃	350℃	250℃	300℃	350℃
実施例25	29.6	10.6	0.10	無し	良	良	優	良	良	優
実施例26	29.3	40.1	0.10	無し	良	優	優	良	優	優
実施例27	29.4	2.2	0.50	無し	良	可	可	良	可	可
実施例28	29.1	10.1	0.50	無し	優	優	良	優	優	良
比較例1	1.3	10.2	0.67	無し	溶融せず	溶融せず	溶融せず	溶融せず	溶融せず	溶融せず
比較例2	5.2	40.5	0.03	無し	良	優	優	可	可	可
比較例3	5.7	69.3	0.03	無し	可	良	優	可	可	可
比較例4	5.8	2.1	0.67	無し	可	可	可	可	可	可
比較例5	5.1	10.5	0.67	無し	可	可	可	可	可	可
比較例6	10.5	40.1	0.03	無し	良	優	優	可	可	可
比較例7	10.3	70.2	0.03	無し	可	良	優	可	可	可
比較例8	9.8	2.0	0.67	無し	可	可	可	可	可	可
比較例9	9.7	10.3	0.67	無し	可	可	可	可	可	可
比較例10	14.8	10.0	0.03	無し	良	優	良	可	可	可
比較例11	14.5	40.2	0.03	無し	良	優	優	可	可	可
比較例12	15.2	69.5	0.03	無し	可	良	優	可	可	可
比較例13	15.7	2.2	0.67	無し	可	可	可	可	可	可
比較例14	15.8	10.1	0.67	無し	可	可	可	可	可	可
比較例15	29.2	10.4	0.03	無し	可	良	可	可	可	可
比較例16	29.1	40.1	0.03	無し	可	良	良	可	可	可
比較例17	29.5	69.6	0.03	無し	可	可	良	可	可	可
比較例18	29.4	2.2	0.67	無し	可	可	可	可	可	可
比較例19	29.1	10.0	0.67	無し	可	可	可	可	可	可

[0065]

[表8]

	ハンダ粉末		拡散防止層平均厚さ/ 中心核の平均半径	ハンダ粉末 の凝集 有無	リフロー時の最大保持温度での接合強度評価					
	平均粒径 [μm]	Cu含有割合 [質量%]			ハンダ粉末室温0日保管後			ハンダ粉末室温30日保管後		
					250℃	300℃	350℃	250℃	300℃	350℃
比較例20	0.5	10.2	0.67	無し	熔融せず	熔融せず	熔融せず	熔融せず	熔融せず	熔融せず
比較例21	5.5	10.1	0.03	無し	不可	可	優	不可	不可	可
比較例22	5.2	75.4	0.04	無し	熔融せず	可	可	熔融せず	熔融せず	可
比較例23	4.8	1.5	0.50	無し	良	可	不可	良	可	不可
比較例24	5.1	1.5	0.67	無し	良	可	不可	良	可	不可
比較例25	10.3	75.3	0.03	無し	不可	良	優	不可	不可	可
比較例26	10.1	75.5	0.04	無し	熔融せず	可	可	熔融せず	熔融せず	可
比較例27	9.7	1.5	0.50	無し	良	可	不可	良	可	不可
比較例28	10.5	1.5	0.67	無し	良	可	不可	可	不可	不可
比較例29	14.8	75.1	0.03	無し	不可	良	優	不可	不可	可
比較例30	15.4	75.0	0.04	無し	熔融せず	可	可	熔融せず	熔融せず	可
比較例31	15.8	1.5	0.50	無し	良	可	不可	可	不可	不可
比較例32	15.2	1.5	0.67	無し	可	不可	不可	可	不可	不可
比較例33	29.5	75.2	0.03	無し	不可	可	良	不可	不可	可
比較例34	29.2	75.4	0.04	無し	熔融せず	可	可	熔融せず	熔融せず	可
比較例35	28.9	1.5	0.10	無し	良	可	不可	可	不可	不可
比較例36	29.1	1.5	0.50	無し	良	可	不可	可	不可	不可
比較例37	30.0	1.5	0.67	無し	可	不可	不可	可	不可	不可

[0066]

[表9]

	ハンダ粉末		拡散防止層平均厚さ/ 中心核の平均半径	ハンダ [*] 粉末 の凝集 有無	リフロー時の最大保持温度での接合強度評価					
	平均粒径 〔μm〕	Cu含有割合 〔質量%〕			ハンダ [*] 粉末室温0日保管後			ハンダ [*] 粉末室温30日保管後		
					250℃	300℃	350℃	250℃	300℃	350℃
比較例38	40.3	40.8	0.03	無し	不可	可	可	不可	不可	不可
比較例39	39.9	40.5	0.03	無し	不可	可	可	不可	不可	不可
比較例40	39.7	70.8	0.03	無し	不可	不可	可	不可	不可	不可
比較例41	40.4	75.4	0.03	無し	不可	不可	可	不可	不可	不可
比較例42	40.1	10.1	0.04	無し	不可	不可	可	不可	不可	可
比較例43	40.2	40.2	0.04	無し	不可	可	可	不可	可	可
比較例44	40.6	70.2	0.04	無し	不可	不可	可	不可	不可	可
比較例45	40.3	75.3	0.04	無し	不可	不可	可	不可	不可	可
比較例46	40.1	1.5	0.10	無し	不可	不可	可	不可	不可	可
比較例47	40.4	2.1	0.10	無し	不可	不可	可	不可	不可	可
比較例48	40.5	10.1	0.10	無し	不可	不可	可	不可	不可	可
比較例49	40.7	40.4	0.10	無し	不可	可	可	不可	可	可
比較例50	40.4	1.5	0.50	無し	不可	不可	可	不可	不可	可
比較例51	40.6	2.3	0.50	無し	不可	不可	可	不可	不可	可
比較例52	40.1	10.3	0.50	無し	不可	不可	可	不可	不可	可
比較例53	40.3	1.5	0.67	無し	不可	不可	不可	不可	不可	不可
比較例54	40.6	2.1	0.67	無し	不可	不可	可	不可	不可	不可
比較例55	40.4	10.3	0.67	無し	不可	不可	可	不可	不可	不可

[0067]

[表10]

	ハンダ粉末		拡散防止層平均厚さ/ 中心核の平均半径	ハンダ粉末 の凝集 有無	リフロー時の最大保持温度での接合強度評価					
	平均粒径 [μm]	Cu含有割合 [質量%]			ハンダ粉末室温0日保管後			ハンダ粉末室温30日保管後		
					250℃	300℃	350℃	250℃	300℃	350℃
比較例56	3.3	10.3	0.50	有り	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能
比較例57	7.2	40.2	0.04	有り	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能
比較例58	13.5	40.5	0.04	有り	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能
比較例59	18.7	10.3	0.04	有り	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能
比較例60	19.4	40.5	0.04	有り	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能
比較例61	17.9	10.4	0.10	有り	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能
比較例62	18.8	15.8	0.10	有り	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能
比較例63	19.7	2.1	0.50	有り	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能
比較例64	19.5	10.6	0.50	有り	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能
比較例65	42.4	40.7	0.04	有り	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能

[0068] 表6～表10から実施例1～28と比較例1～65とを比較すると次のことが分かった。

[0069] ハンダ粉末の平均粒径が0.5 μm の比較例では、粒径が小さすぎるため、粉末表面の酸化膜の影響で、ハンダ粉末を保管する前から、ハンダ粉末が溶融しなかった。ニッケルからなる拡散防止層の厚さが前記銅核の半径を1とするときに0.03の比較例では、拡散防止層の厚さが薄すぎるため、銅又は錫の拡散を防止できず、接合強度が不可となる場合があった。また、銅の含有量が75質量%程度の比較例では、銅の含有量が多すぎるため、凝固開始温度が高くなりすぎ、リフロー時にハンダが溶融しない場合があった。また、銅の含有量が1.5質量%程度の比較例では、銅の含有量が少なすぎ、凝固開始温度が低くなり、十分な耐熱性が得られなかったため、接合強度が不可となる場合があった。

[0070] ハンダ粉末の平均粒径が40 μm 程度の比較例では、粒径が大きすぎ、リフロー後において大きなボイド（空孔）を有した接合層となり緻密な接合層が得られなかったため、接合強度が不可となる場合があった。また拡散防止

層の厚さと中心核の半径の比率が0.04よりも小さい比較例では、拡散防止効果が小さいため、錫からなる被覆層へ銅が拡散することにより、ハンダ粉末の溶融性が低下し、不可となる場合があった。反対に拡散防止層の厚さと中心核の半径の比率が0.51を超えた比較例では、ニッケルの比率が高くなり過ぎ、ハンダ粉末の溶融性が低下したため、接合強度が不可となる場合があった。バレルめっきにより錫からなる被覆層を形成した比較例では、強固に凝集した粉末が大量に生成したため、レーザー回折散乱法を用いて得られたハンダ粉末の平均粒径とSEM観察により測定して得られたハンダ粉末の平均粒径との値において大きく異なる値が得られるとともに、良好な印刷膜が得られず、いずれのサンプルにおいても接合強度の測定ができなかった。

[0071] これに対して、ハンダ粉末の平均粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲内にあり、ハンダ粉末の全体量100質量%に対し、銅の含有割合が2質量%以上70質量%以下の範囲内にあり、ニッケルからなる拡散防止層の厚さが前記銅核の半径を1とするとときに0.04以上0.51以下の範囲内にある実施例1～28では、凝集した粉末が殆ど無く良好な印刷膜が得られると同時に、ハンダ粉末を保管前及び30日保管後の各 250°C 、 300°C 、 350°C のすべてのリフロー温度において接合強度が可、良又は優であった。

産業上の利用可能性

[0072] 本発明は、長期間保管することがあるハンダ粉末を製造することに好適に利用できる。また電子部品の実装、特に高温雰囲気中に晒される電子部品の実装に好適に利用できる。

請求の範囲

[請求項1]

銅粉末の第1分散液を調製する工程と、

ニッケルの金属塩を前記銅粉末の第1分散液に添加混合して前記ニッケルの金属塩が溶解し前記銅粉末が分散する第1溶解液を調製する工程と、

前記第1溶解液のpHを調整する工程と、

前記pH調整した第1溶解液に第1還元剤を添加混合することにより、ニッケルイオンが還元され、析出したニッケルが銅粉末を被覆して分散する第2分散液を調製する工程と、

前記第2分散液を固液分離し、前記固液分離した固形分を乾燥して銅核をニッケルからなる拡散防止層が被覆してなる金属粉末を作製する工程と、

前記金属粉末の第3分散液を調製する工程と、

錫の金属塩を前記金属粉末の第3分散液に添加混合して前記錫の金属塩が溶解し前記金属粉末が分散する第2溶解液を調製する工程と、

前記第2溶解液のpHを調整する工程と、

前記pH調整した第2溶解液に第2還元剤を添加混合することにより、錫イオンが還元され、析出した錫が前記金属粉末を被覆して分散する第4分散液を調製する工程と、

前記第4分散液を固液分離し、前記固液分離した固形分を乾燥して前記金属粉末が錫層で被覆されたハンダ粉末を作製する工程と

を含むハンダ粉末の製造方法。

[請求項2]

銅核をニッケルからなる拡散防止層が被覆してなる金属粉末が錫層で被覆されたハンダ粉末において、

前記ハンダ粉末の平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下であり、

前記ハンダ粉末の全体量100質量%に対し、銅の含有割合が2質量%以上70質量%以下であり、

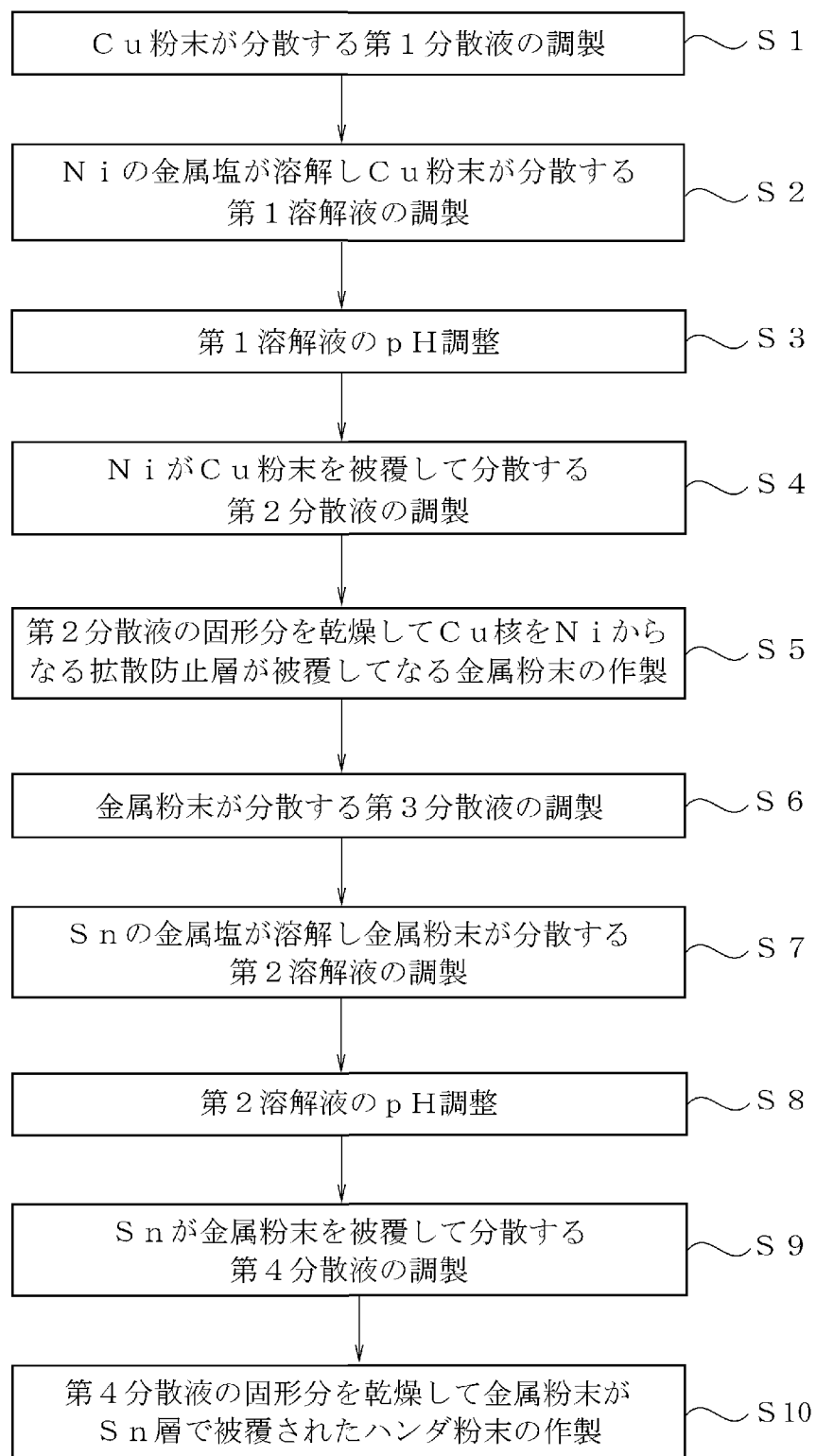
前記ニッケルからなる拡散防止層の厚さが前記銅核の半径を1とす

るときに 0.04 以上 0.51 以下の比率である
ことを特徴とするハンダ粉末。

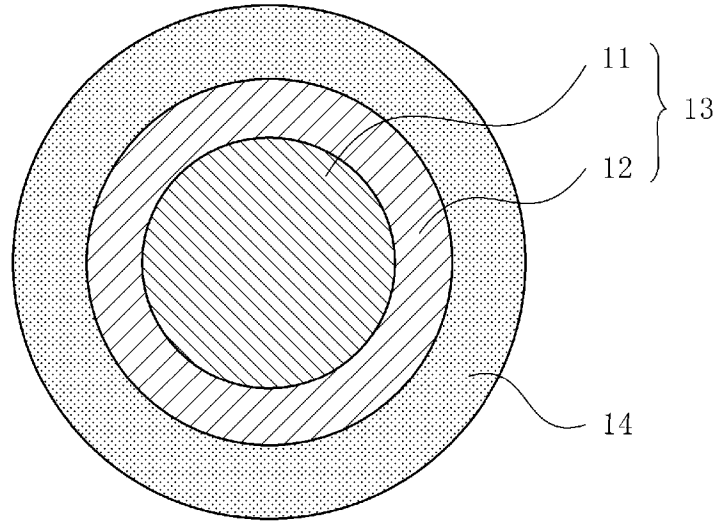
[請求項3] 請求項 1 記載の方法により製造されたハンダ粉末或いは請求項 2 記載のハンダ粉末とハンダ用フラックスを混合してペースト化することによりハンダ用ペーストを製造する方法。

[請求項4] 請求項 3 記載の方法により製造されたハンダ用ペーストを用いて電子部品を実装する方法。

[図1]



[図2]

10

- 10 ハンダ粉末
- 11 銅核
- 12 ニッケルからなる拡散防止層
- 13 金属粉末
- 14 錫層

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/086694

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F1/02(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B23K35/22(2006.01)i, B23K35/26(2006.01)i, B23K35/30(2006.01)i, B23K35/40(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)

B22F1/02, B22F1/00, B23K35/22, B23K35/26, B23K35/30, B23K35/40

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 2012-152782 A (Mitsubishi Materials Corp.), 16 August 2012 (16.08.2012), paragraphs [0020], [0025] to [0036] (Family: none)	1, 3-4 2
A	JP 50-138771 A (Senju Metal Industry Co., Ltd.), 05 November 1975 (05.11.1975), (Family: none)	1-4
A	WO 2013/141166 A1 (Neomax Materials Co., Ltd.), 26 September 2013 (26.09.2013), & KR 10-2013-0133097 A & CN 103703168 A & TW 201347891 A	1-4

☒ 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
28 February 2017 (28.02.17)

Date of mailing of the international search report
07 March 2017 (07.03.17)

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/JP2016/086694

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 2006-28630 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 02 February 2006 (02.02.2006), & US 2008/0090092 A1 & WO 2006/009097 A1 & EP 1795284 A1 & CA 2574173 A1 & CN 1988973 A & KR 10-2007-0033424 A	1-4
A	JP 2007-81141 A (Nippon Steel Materials Co., Ltd.), 29 March 2007 (29.03.2007), (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B22F1/02(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B23K35/22(2006.01)i, B23K35/26(2006.01)i, B23K35/30(2006.01)i, B23K35/40(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. B22F1/02, B22F1/00, B23K35/22, B23K35/26, B23K35/30, B23K35/40

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 2012-152782 A（三菱マテリアル株式会社）2012.08.16, 段落 0020, 0025-0036（ファミリーなし）	1, 3-4 2
A	JP 50-138771 A（千住金属工業株式会社）1975.11.05（ファミリー なし）	1-4
A	WO 2013/141166 A1（株式会社NEOMAXマテリアル）2013.09.26 & KR 10-2013-0133097 A & CN 103703168 A & TW 201347891 A	1-4

☑ 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

28.02.2017

国際調査報告の発送日

07.03.2017

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

4 K

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 2006-28630 A (三井金属鉱業株式会社) 2006.02.02 & US 2008/0090092 A1 & WO 2006/009097 A1 & EP 1795284 A1 & CA 2574173 A1 & CN 1988973 A & KR 10-2007-0033424 A	1-4
A	JP 2007-81141 A (新日鐵マテリアルズ株式会社) 2007.03.29 (ファ ミリーなし)	1-4