

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第6540869号  
(P6540869)

(45) 発行日 令和1年7月10日(2019.7.10)

(24) 登録日 令和1年6月21日(2019.6.21)

(51) Int.Cl.	F 1
<b>B 2 3 K 35/22 (2006.01)</b>	B 2 3 K 35/22 3 1 0 C
<b>B 2 3 K 35/26 (2006.01)</b>	B 2 3 K 35/26 3 1 0 A
<b>C 2 2 C 13/00 (2006.01)</b>	B 2 3 K 35/26 3 1 0 C
<b>C 2 2 C 13/02 (2006.01)</b>	B 2 3 K 35/26 3 1 0 D
<b>C 2 2 C 12/00 (2006.01)</b>	C 2 2 C 13/00

請求項の数 10 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2018-184823 (P2018-184823)	(73) 特許権者	000199197 千住金属工業株式会社 東京都足立区千住橋戸町2 3 番地
(22) 出願日	平成30年9月28日 (2018.9.28)	(74) 代理人	100180426 弁理士 鷗物 英貴
審査請求日	平成30年9月28日 (2018.9.28)	(72) 発明者	林田 達 東京都足立区千住橋戸町2 3 番地 千住金属工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2018-70271 (P2018-70271)	(72) 発明者	吉川 俊策 東京都足立区千住橋戸町2 3 番地 千住金属工業株式会社内
(32) 優先日	平成30年3月30日 (2018.3.30)	(72) 発明者	斎藤 岳 東京都足立区千住橋戸町2 3 番地 千住金属工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
早期審査対象出願			
前置審査			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 はんだペースト

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

S n を 4 2 質量%以上含有するはんだ粉末、酸化ジルコニウム粉末、及びフラックスを有するはんだペーストであって、

前記酸化ジルコニウム粉末を前記はんだペーストの全質量に対して 0 . 0 5 ~ 2 0 . 0 質量%含有することを特徴とする、粘性の経時変化が抑制されたはんだペースト。

【請求項 2】

前記はんだ粉末の合金組成は、質量%で、A g : 0 % 超え 1 0 . 0 % 以下を含有する、請求項 1 に記載のはんだペースト。

【請求項 3】

前記はんだ粉末の合金組成は、質量%で、C u : 0 % 超え 1 0 . 0 % 以下を含有する、請求項 1 または 2 に記載のはんだペースト。

【請求項 4】

前記はんだ粉末の合金組成は、質量%で、B i : 0 % 超え 7 0 . 0 % 以下を含有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のはんだペースト。

【請求項 5】

前記はんだ粉末の合金組成は、質量%で、S b : 0 % 超え 2 0 . 0 % 以下を含有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のはんだペースト。

【請求項 6】

前記はんだ粉末の合金組成は、質量%で、N i : 0 % 超え 2 0 . 0 % 以下を含有する、

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のはんだペースト。

【請求項 7】

前記はんだ粉末の合金組成は、更に、質量%で、C o、M n、F e、G e、G a、A u、および P t の 1 種以上を合計で 0 % 超え 1 0 . 0 % 以下含有する、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のはんだペースト。

【請求項 8】

前記はんだ粉末の合金組成は、質量%で、A g : 3 . 2 ~ 3 . 8 %、C u : 0 . 6 ~ 0 . 8 %、S b : 2 ~ 5 %、N i : 0 . 0 1 ~ 0 . 2 %、B i : 1 . 5 ~ 5 . 5 %、残部 S n からなる、請求項 1 に記載のはんだペースト。

【請求項 9】

前記はんだ粉末の合金組成は、質量%で、C o : 0 . 0 1 ~ 0 . 1 % を含有する、請求項 8 に記載のはんだペースト。

【請求項 10】

前記酸化ジルコニウム粉末の粒径は 5 μ m 以下である、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のはんだペースト。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、長期間の保存が可能であるとともに容易な保存方法を実現することができるはんだペーストに関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、電子部品とプリント基板との接合にははんだペーストが用いられる。はんだペーストは、はんだ粉末と、ベース樹脂、活性剤、溶剤などのフラックスとで構成されている。フラックスに含有される活性剤は、はんだ粉末の表面に生じた酸化被膜を除去して濡れ性を確保するために高活性の活性剤が用いられている。

【0003】

しかし、高活性の活性剤ははんだペーストの保存時にはんだ粒子と経時的に反応するため、はんだペーストの粘度が上昇してしまう。はんだペーストは、メタルマスクを介してプリント基板の電極にスクリーン印刷などにより塗布されるため、その粘度が上昇すると、電極への印刷性能が著しく劣化する。ここで、近年では電子機器の小型化、高性能化が進むとともに電子機器に用いられる電子部品の小型化が要求されている。小型化された電子部品はプリント基板に高密度実装されるため、プリント基板の電極も微細化が求められている。はんだペーストの印刷性能が劣化すると微細な電極への印刷が困難になる。このため、はんだペーストの優れた保存安定性はより一層要求されている。

【0004】

特許文献 1 には、保存安定性を向上させるため、所定のベース樹脂と特定構造の臭素系活性剤成分を組み合わせたフラックスを有するはんだペーストが開示されている。所定のベース樹脂としては重合ロジンを含むベース樹脂を用い、特定構造の臭素系活性剤成分としては、ジオール類および四級炭素含有ジオールからなる臭素系活性剤が開示されている。同文献では、合金組成が S n - 3 A g - 0 . 5 C u であるはんだ粉末を用い、調整直後の粘度と、40 の恒温槽中で 24 時間保温した後の粘度とを測定し、はんだペーストの増粘率が評価されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2013 - 046929 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

10

20

30

40

50

特許文献 1 に記載の発明では、前述のように、所定のベース樹脂と特定構造の臭素系活性剤成分を組み合わせることにより保存安定性が向上するとされている。すなわち、同文献に記載の発明はフラックスの成分に着目している。しかし、フラックスの成分を変更すると接合後の残渣などの種々の問題が生じる場合があるため、フラックス成分の変更は種々の問題を引き起こす原因となり得る。

【 0 0 0 7 】

そこで、本発明の課題は、従来のフラックスを用い、粘性の経時変化を抑制することによって、長期間の保存を可能にするとともに容易な保存方法を実現することができるはんだペーストを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明者らは、上記課題を解決するため、従来のようにフラックスの成分に着目するのではなく、はんだペーストが増粘する原因を再調査することによって、従来とは別の手段による増粘抑制効果を発揮する手段について検討した。フラックスに含有される活性剤は反応性が高く、はんだペーストの保存時にはんだ粉末と経時的に反応するため、ペーストの増粘を招くことになる。そこで、さらに詳細に調査した結果、はんだ粉末は当初から酸化被膜で覆われているが、電極との濡れ性を重視するあまり、活性剤との酸塩基反応により酸化被膜が薄くなり有機酸 Sn 塩が多量に発生し粘度が上昇する知見が得られた。また、はんだ粉末のフラックス中での酸化還元反応によりはんだ粉末表面の SnO<sub>2</sub> 膜厚が薄くなりはんだペーストの粘度が上昇する知見が得られた。

【 0 0 0 9 】

これらの知見から、本発明者らは、上記のような酸化還元反応および酸塩基反応を同時に抑制することができれば、はんだペースト中に存在するはんだ粉末表面の酸化被膜の膜厚がフラックスへ投入した後でも維持されるとともに、有機酸 Sn 塩の生成を抑制することに着目した。すなわち、フラックスに投入する当初のはんだ粉末の表面状態がフラックス中で長期間維持されるように、フラックス中での種々の反応を抑制する必要があることに着目した。

【 0 0 1 0 】

そこで、本発明者らは、はんだ粉末と活性剤との反応を抑制するため、フラックス中で安定に存在する物質として金属酸化物に着目して鋭意検討を行った。種々の金属酸化物とその含有量を調整してはんだペーストの経時的な粘度変化を測定した。金属酸化物の中でも、酸化ジルコニウムは触媒作用があるために反応抑制剤としては用いられることがなかったが、予想外にも、酸化ジルコニウムの粉末を所定量添加するとはんだペーストの粘度上昇を抑制できる知見が得られて、本発明が完成した。

【 0 0 1 1 】

これらの知見により得られた本発明は次の通りである。

( 1 ) Sn を 4 2 質量%以上含有するはんだ粉末、酸化ジルコニウム粉末、及びフラックスを有するはんだペーストであって、酸化ジルコニウム粉末をはんだペーストの全質量に対して 0 . 0 5 ~ 2 0 . 0 質量%含有することを特徴とする、粘性の経時変化が抑制されたはんだペースト。

【 0 0 1 3 】

( 2 ) はんだ粉末の合金組成は、質量%で、Ag : 0 % 超え 1 0 . 0 % 以下を含有する、上記 ( 1 ) に記載のはんだペースト。

【 0 0 1 4 】

( 3 ) はんだ粉末の合金組成は、質量%で、Cu : 0 % 超え 1 0 . 0 % 以下を含有する、上記 ( 1 ) または上記 ( 2 ) に記載のはんだペースト。

【 0 0 1 5 】

( 4 ) はんだ粉末の合金組成は、質量%で、Bi : 0 % 超え 7 0 . 0 % 以下を含有する、上記 ( 1 ) ~ 上記 ( 3 ) のいずれか 1 項に記載のはんだペースト。

【 0 0 1 6 】

(5) はんだ粉末の合金組成は、質量%で、S b : 0 % 超え 2 0 . 0 % 以下を含有する、上記 ( 1 ) ~ 上記 ( 4 ) のいずれか 1 項に記載のはんだペースト。

【 0 0 1 7 】

(6) はんだ粉末の合金組成は、質量%で、N i : 0 % 超え 2 0 . 0 % 以下を含有する、上記 ( 1 ) ~ 上記 ( 5 ) のいずれか 1 項に記載のはんだペースト。

【 0 0 1 8 】

(7) はんだ粉末の合金組成は、更に、質量%で、C o、M n、F e、G e、G a、A u、および P t の 1 種以上を合計で 0 % 超え 1 0 . 0 % 以下含有する、上記 ( 1 ) ~ 上記 ( 6 ) のいずれか 1 項に記載のはんだペースト。

【 0 0 1 9 】

(8) はんだ粉末の合金組成は、質量%で、A g : 3 . 2 ~ 3 . 8 %、C u : 0 . 6 ~ 0 . 8 %、S b : 2 ~ 5 %、N i : 0 . 0 1 ~ 0 . 2 %、B i : 1 . 5 ~ 5 . 5 %、残部 S n からなる、上記 ( 1 ) に記載のはんだペースト。

【 0 0 2 0 】

(9) はんだ粉末の合金組成は、質量%で、C o : 0 . 0 1 ~ 0 . 1 % を含有する、上記 ( 8 ) に記載のはんだペースト。

【 0 0 2 1 】

( 1 0 ) 酸化ジルコニウム粉末の粒径は 5  $\mu$  m 以下である、上記 ( 1 ) ~ 上記 ( 9 ) のいずれか 1 項に記載のはんだペースト。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 2 】

【 図 1 】 図 1 は、はんだペーストの粘度の経時変化を示す図である。

【 図 2 】 図 2 は、はんだ粉末の表面酸化膜厚を測定した結果を示す図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 3 】

本発明を以下により詳しく説明する。本明細書において、はんだペーストを構成する各成分、ならびにはんだ合金組成に関する「%」は、特に指定しない限り「質量%」である。

【 0 0 2 4 】

#### 1 . はんだペースト

本発明に係るはんだペーストは、はんだ粉末と、酸化ジルコニウム粉末からなるはんだ組成物と、フラックスとを有するとともに、酸化ジルコニウム粉末をはんだペーストの全質量に対して 0 . 0 5 ~ 2 0 . 0 質量%含有し、粘性の経時変化が抑制されている。以下に、各成分について詳述する。

【 0 0 2 5 】

#### ( 1 ) 酸化ジルコニウム粉末

##### ( 1 - 1 ) 粘性の経時変化が抑制されている

本発明に係るはんだペーストは、酸化ジルコニウム粉末を含有するため、経時変化に伴うペーストの粘度上昇を抑制することができる。これは、酸化ジルコニウムを含有することにより、はんだ粉末表面の酸化膜厚がフラックス中に投入した後も維持するためと考えられる。詳細は不明であるが、以下のように推察される。通常、フラックスの活性成分は常温でもわずかに活性を有するため、はんだ粉末の表面酸化膜が還元により薄くなり、粉末同士が凝集する原因になっている。そこで、はんだペーストに酸化ジルコニウム粉末を所定量添加することで、フラックスの活性成分が酸化ジルコニウム粉末と優先的に反応し、はんだ粉末表面の酸化膜が凝集しない程度に維持されると推察される。

【 0 0 2 6 】

この知見は、はんだペーストの保管期間を延ばし、これに伴い保管方法を簡易にすることを目的として得られたものである。従来、酸化ジルコニウムは触媒作用を有することから、活性剤による増粘作用を抑制するためには含有してはならないと考えられていた。このため、酸化ジルコニウムによりこのような目的を達成する技術思想は従来では予想す

10

20

30

40

50

できなかったのである。上記知見により完成した本発明に係るはんだペーストは、特殊なフラックス成分を用いることなく粘性の経時変化を抑制することができる。

【0027】

本発明での粘性は、株式会社マルコム社製：PCU-205を用い、回転数：10rpm、25℃、大気中で測定した結果である。本発明では、はんだ粉末、酸化ジルコニウム、およびフラックスを混合した直後の粘度と、上記条件にて24時間連続で粘度を測定しつづけた後である24時間経過後の粘度との変化率が±30%以内であることを表す。

【0028】

(1-2) 酸化ジルコニウムの含有量：0.05～20.0%

このような作用効果を十分に発揮するためには、はんだペースト中の酸化ジルコニウム粉末の含有量を0.05～20.0%にする必要がある。0.05%未満では上記作用効果を発揮することができない。20.0%を超えると金属粉末の含有量を確保することができず、増粘防止効果を発揮することができない。酸化ジルコニウムの含有量は好ましくは0.05～10.0%であり、より好ましい含有量は0.1～3%である。

【0029】

(1-3) 粒径

はんだペースト中の酸化ジルコニウム粉末の粒径は5μm以下であることが好ましい。粒径が5μm以下であるとペーストの印刷性を維持することができる。下限は特に限定されないが0.5μm以上であればよい。

【0030】

本発明において、酸化ジルコニウムの粒径は、酸化ジルコニウム粉末のSEM写真を撮影し、視野内に存在する各粒子について画像解析により投影円相当径を求め、投影円相当径が0.1μm以上であるものの投影円相当径の平均値とする。

【0031】

(1-4) 形状

酸化ジルコニウムの形状は特に限定されないが、異形状であればフラックスとの接触面積が大きく増粘抑制効果がある。球形であると良好な流動性が得られるためにペーストとしての優れた印刷性が得られる。所望の特性に応じて適宜形状を選択すればよい。

【0032】

2. はんだ粉末

(2-1) 合金組成

本発明のはんだ粉末としては、例えば、Sn-Cuはんだ合金、Sn-Agはんだ合金、Sn-Sbはんだ合金、Sn-Biはんだ合金、Sn-Znはんだ合金、Sn-Pbはんだ合金、Sn-Inはんだ合金、Bi-Cuはんだ合金、Zn-Alはんだ合金、Bi-Agはんだ合金を用いることができる。また、これらのはんだ合金を組み合わせた合金組成を有していてもよい。本発明のはんだ粉末がAg、Cu、Bi、Sb、Niを含有する場合には、各々の含有量は以下の通りである。

【0033】

Agを含有する場合には、Ag含有量は0%を超え10.0%以下であることが好ましい。Ag含有量がこの範囲内であると、はんだ合金のぬれ性向上効果とはんだマトリックス中にAg<sub>3</sub>Snの金属間化合物のネットワーク状の化合物を析出させて、析出分散強化型の合金を作り、温度サイクル特性の向上を図る効果が発揮される。

【0034】

Cuを含有する場合には、Cu含有量は、Cu：0%を超え10.0%以下であることが好ましい。Cu含有量がこの範囲内であると、Cuランドに対するCu食われ防止効果とはんだマトリックス中に微細なCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>の化合物を析出させて温度サイクル特性を向上させる効果がある。

【0035】

Biを含有する場合には、Bi含有量は0%を超え70.0%以下であることが好ましい。Bi含有量がこの範囲内であると、温度サイクル特性を向上させることができる。Sb

10

20

30

40

50

は、SnSb金属間化合物を析出して析出分散強化型の合金を作るだけでなく、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てSnマトリックスを強化することで、温度サイクル特性を向上させる効果も有している。このときに、はんだ中にBiが入っていると、BiがSbと置き換わるので、さらに温度サイクル特性を向上させることができる。BiはSbより原子量が大きく、原子配列の格子を歪ませる効果が大きいからである。また、Biは、微細なSnSb金属間化合物の形成を妨げることがなく、析出分散強化型のはんだ合金が維持される。

【0036】

Sbを含有する場合には、Sb含有量は0%を超え20.0%以下であることが好ましい。Sb含有量がこの範囲内であると、Snマトリックス中にSbが分散する形態が現れ、さらに固溶強化の効果が現れる。さらに、はんだ接合部のシェア強度も高くなる。また、液相線温度の上昇が抑制され、SnSb金属間化合物の粗大化が抑えられ、はんだ中にクラックが伝播することを抑制することができる。さらに、液相線温度の上昇が抑えられているため、プリント基板の表面に配線されているCuがはんだ中に溶解せず、Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>等のSnCuの金属間化合物層が厚くならず、プリント基板とはんだ接合部が破壊され難い。

10

【0037】

Niを含有する場合には、Ni含有量は0%を超え20.0%以下であることが好ましい。Ni含有量がこの範囲内であると、はんだ付け界面付近に発生する金属間化合物層の金属間化合物を微細化して、クラックの発生を抑制するとともに、一旦発生したクラックの伝播を抑制する働きをし、接合界面からのクラックの発生や伝播の抑制も可能である。

20

【0038】

本発明のはんだ粉末の合金組成は、好ましくは、Ag:3.2~3.8%、Cu:0.6~0.8%、Sb:2~5%、Ni:0.01~0.2%、Bi:1.5~5.5%、残部Snからなる。この範囲であれば、上記効果を同時に発揮することができる。

【0039】

はんだ粉末に含有し得る任意元素として、Co、Mn、Fe、Al、Ge、Ga、P、Au、Pt、Zrの少なくともいずれか1種を合計で0%を超え10.0%以下含んでよい。これらを含んでもペーストが増粘することはない。Coを所定量含有すると、はんだ粉末の組織を微細にすることができる。Co含有量の下限は、好ましくは0.01%を超えであり、より好ましくは0.03%以上である。一方、はんだ粉末の融点上昇を抑えるため、Co含有量の上限は好ましくは0.1%以下であり、より好ましくは0.05%以下である。

30

【0040】

残部:Sn

本発明に係るはんだ粉末組成の残部はSnである。前述の元素の他に不可避的不純物を含有してもよい。不可避的不純物を含有する場合であっても、前述の効果に影響することはない。

【0041】

(2-2) はんだペーストに占めるはんだ粉末の含有量

40

本発明に係るはんだペーストは、はんだ粉末をはんだペーストの全質量に対して35~95%含有することが好ましい。この範囲であると他の成分が各々の添加効果を発揮するために十分な量になるため、はんだペーストが印刷性などの種々の特性を有することになる。

【0042】

(2-3) はんだ粉末に関するその他の性状

本発明のはんだ粉末は、JIS Z 3284-1:2014における粉末サイズの種類(表2)において記号1~8に該当するサイズ(粒度分布)を有していると、微細な部品へのはんだ付けが可能となる。粒子状はんだ材料のサイズは、記号4~8に該当するサイズであることがより好ましく、記号5~8に該当するサイズであることがより好ましい

50



- [ [ (メチル - 1 H - ベンゾトリアゾール - 1 - イル) メチル ] イミノ ] ビスエタノール、1 - ( 1 , 2 - ジカルボキシエチル ) ベンゾトリアゾール、1 - ( 2 , 3 - ジカルボキシプロピル ) ベンゾトリアゾール、1 - [ ( 2 - エチルヘキシルアミノ ) メチル ] ベンゾトリアゾール、2 , 6 - ビス [ ( 1 H - ベンゾトリアゾール - 1 - イル ) メチル ] - 4 - メチルフェノール、5 - メチルベンゾトリアゾール、5 - フェニルテトラゾール等が挙げられる。

【 0 0 4 6 】

アミンハロゲン化水素酸塩は、アミンとハロゲン化水素を反応させた化合物であり、アミンとしては、エチルアミン、エチレンジアミン、トリエチルアミン、メチルイミダゾール、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール等が挙げられ、ハロゲン化水素としては、塩素、臭素、ヨウ素の水素化物が挙げられる。

10

【 0 0 4 7 】

有機ハロゲン化合物としては、1 - ブロモ - 2 - ブタノール、1 - ブロモ - 2 - プロパノール、3 - ブロモ - 1 - プロパノール、3 - ブロモ - 1 , 2 - プロパンジオール、1 , 4 - ジブロモ - 2 - ブタノール、1 , 3 - ジブロモ - 2 - プロパノール、2 , 3 - ジブロモ - 1 - プロパノール、2 , 3 - ジブロモ - 1 , 4 - ブタンジオール、2 , 3 - ジブロモ - 2 - ブテン - 1 , 4 - ジオール等が挙げられる。

【 0 0 4 8 】

チキソ剤としては、ワックス系チキソ剤、アמיד系チキソ剤が挙げられる。ワックス系チキソ剤としては例えばヒマシ硬化油等が挙げられる。アמיד系チキソ剤としてはラウリン酸アמיד、パルミチン酸アמיד、ステアリン酸アמיד、ペヘン酸アמיד、ヒドロキシステアリン酸アמיד、飽和脂肪酸アמיד、オレイン酸アמיד、エルカ酸アמיד、不飽和脂肪酸アמיד、p - トルエンメタンアמיד、芳香族アמיד、メチレンビスステアリン酸アמיד、エチレンビスラウリン酸アמיד、エチレンビスヒドロキシステアリン酸アמיד、飽和脂肪酸ビスアמיד、メチレンビスオレイン酸アמיד、不飽和脂肪酸ビスアמיד、m - キシリレンビスステアリン酸アמיד、芳香族ビスアמיד、飽和脂肪酸ポリアמיד、不飽和脂肪酸ポリアמיד、芳香族ポリアמיד、置換アמיד、メチロールステアリン酸アמיד、メチロールアמיד、脂肪酸エステルアמיד等が挙げられる。

20

【 0 0 4 9 】

ベース剤としてはロジン、高分子樹脂、ポリエチレングリコール等が挙げられる。ロジンとしては、例えば、ガムロジン、ウッドロジン及びトール油ロジン等の原料ロジン、並びに該原料ロジンから得られる誘導体が挙げられる。該誘導体としては、例えば、精製ロジン、水添ロジン、不均化ロジン、重合ロジン及び , 不飽和カルボン酸変性物 ( アクリル化ロジン、マレイン化ロジン、フマル化ロジン等 )、並びに該重合ロジンの精製物、水素化物及び不均化物、並びに該 , 不飽和カルボン酸変性物の精製物、水素化物及び不均化物等が挙げられ、二種以上を使用することができる。また、ロジンに加えて、高分子樹脂として、アクリル樹脂、テルペン樹脂、変性テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、変性テルペンフェノール樹脂、スチレン樹脂、変性スチレン樹脂、キシレン樹脂、及び変性キシレン樹脂から選択される少なくとも一種以上の樹脂をさらに含むことができる。またロジンに代えて高分子樹脂のみを用いてもよい。変性テルペン樹脂としては、芳香族変性テルペン樹脂、水添テルペン樹脂、水添芳香族変性テルペン樹脂等を使用することができる。変性テルペンフェノール樹脂としては、水添テルペンフェノール樹脂等を使用することができる。変性スチレン樹脂としては、スチレンアクリル樹脂、スチレンマレイン酸樹脂等を使用することができる。変性キシレン樹脂としては、フェノール変性キシレン樹脂、アルキルフェノール変性キシレン樹脂、フェノール変性レゾール型キシレン樹脂、ポリオール変性キシレン樹脂、ポリオキシエチレン付加キシレン樹脂等が挙げられる。

30

40

【 0 0 5 0 】

溶剤としては、水、アルコール系溶剤、グリコールエーテル系溶剤、テルピネオール類等が挙げられる。アルコール系溶剤としてはイソプロピルアルコール、1 , 2 - ブタンジ

50



オール、イソボルニルシクロヘキサノール、2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオール、2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオール、2,3-ジメチル-2,3-ブタンジオール、1,1,1-トリス(ヒドロキシメチル)エタン、2-エチル-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール、2,2-オキシビス(メチレン)ビス(2-エチル-1,3-プロパンジオール)、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール、1,2,6-トリヒドロキシヘキサン、ビス[2,2,2-トリス(ヒドロキシメチル)エチル]エーテル、1-エチニル-1-シクロヘキサノール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、エリトリトール、トレイトール、グアヤコールグリセロールエーテル、3,6-ジメチル-4-オクチン-3,6-ジオール、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール等が挙げられる。グリコールエーテル系溶剤としては、ジエチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、2-メチルペンタン-2,4-ジオール、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ジブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。

10

## 【0051】

界面活性剤としては、ポリオキシアルキレンアセチレングリコール類、ポリオキシアルキレングリセリルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンエステル、ポリオキシアルキレンアルキルアミン、ポリオキシアルキレンアルキルアミド等が挙げられる。

20

## 【0052】

シランカップリング剤、着色剤としては、公知のものを適宜用いてよい。

## (2) フラックスの含有量

フラックスの含有量は、はんだペーストの全質量に対して5~60%であることが好ましい。この範囲であると、はんだ粉末に起因する増粘抑制効果が十分に発揮される。

## 【実施例】

## 【0053】

下記表1に示す材料を各質量部で混合し、フラックスを調合した。

## 【0054】

30

## 【表1】

材料		Flux A:	Flux B:	Flux C:	Flux D:
ロジン	酸変性水添ロジン	40	40	35	45
	重合ロジン				
有機酸	有機二塩基酸	2	2		
	高分子有機酸		18		
アミン	イミダゾール系促進剤	5		35	
ハロゲン	アミンハロゲン化水素酸塩	1			10
溶剤	グリコールエーテル系	47	35	30	43
チキソ剤	硬化ヒマシ油	5	5		2
合計(質量%)		100	100	100	100

40

## 【0055】

表1に示す各フラックスを用い、表2~6に示す上記フラックス、パウダー(はんだ粉末)、 $ZrO_2$ (酸化ジルコニウム粉末)を各質量部混合してソルダペーストを調合した

50

。

## 【 0 0 5 6 】

表 2 ~ 6 に示すパウダーの粒径は、J I S Z 3 2 8 4 - 1 : 2 0 1 4 における粉末サイズの分類 (表 2 ) において記号 4 を満たすサイズ (粒度分布) である。

## 【 0 0 5 7 】

表 2 ~ 6 に示す粘性は、株式会社マルコム社製 : P C U - 2 0 5 を用い、回転数 : 1 0 r p m、2 5、大気中で測定した。混合直後の粘度と、上記条件にて 2 4 時間連続で粘度を測定しつづけた後である 2 4 時間経過後の粘度との変化率が  $\pm 3 0 \%$  以内であれば粘性の経時変化が実用上問題ないレベルであるために「○」とした。 $\pm 3 0 \%$  の範囲に入らない場合には「×」とした。

10

## 【 0 0 5 8 】

表 2 ~ 6 中の各材料の詳細は以下のとおりである。

合金組成 A ; C u : 0 . 7 %、残部 : S n

合金組成 B ; A g : 3 . 0 %、C u : 0 . 5 %、残部 : S n

合金組成 C ; A g : 3 . 4 %、C u : 0 . 7 %、S b : 3 . 0 %、B i : 3 . 2 %、N i : 0 . 0 4 %、C o : 0 . 0 1 %、残部 : S n

合金組成 D ; A g : 3 . 5 %、残部 : S n

合金組成 E ; A g : 3 . 5 %、C u : 0 . 5 %、S b : 3 . 0 %、残部 : S n

合金組成 F ; A g : 3 . 0 %、C u : 0 . 5 %、G e : 0 . 0 3 %、残部 : S n

合金組成 G ; A g : 3 . 0 %、C u : 0 . 5 %、F e : 0 . 0 4 %、残部 : S n

20

合金組成 H ; A g : 3 . 0 %、C u : 0 . 5 %、C o : 0 . 0 8 %、残部 : S n

合金組成 I ; A g : 3 . 5 %、C u : 0 . 5 %、B i : 3 . 0 %、N i : 0 . 0 2 %、残部 : S n

合金組成 J ; S b : 5 . 0 %、残部 : S n

合金組成 K ; B i : 5 8 %、残部 : S n

合金組成 L ; I n : 5 2 %、残部 : S n

合金組成 M ; A l : 2 . 0 %、残部 : Z n

## 【 0 0 5 9 】

【 表 2 】

	比較例1	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	比較例2	比較例3
Flux	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11
Flux A											
組成A,粒径:記号4			89	89							
組成B,粒径:記号4							89				
組成C,粒径:記号4	89	89			89				89	89	89
ZrO <sub>2</sub>	30	20	5	1	1	0.1	0.05	0.05	0.05	0.01	0
合計(質量部)	130	120	105	101	101	100.1	100.05	100.05	100.05	100.01	100
粘性	-	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×

10

20

30

40

50

【 0 0 6 0 】  
【 表 3 】

	比較例4	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	比較例5	比較例6
Flux	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11
Flux B										
組成A,粒径:記号4			89	89		89				
組成B,粒径:記号4							89			
組成C,粒径:記号4	89	89			89			89	89	89
ZrO <sub>2</sub>	30	20	5	1	0.1	0.05	0.05	0.05	0.01	0
合計(質量部)	130	120	105	101	100.1	100.05	100.05	100.05	100.01	100
粘性	-	○	○	○	○	○	○	○	x	x

10

20

30

40

【 0 0 6 1 】

【 例 4 】

		実施例16	比較例7	比較例8
Flux	Flux C	11	11	11
パウダー	組成A,粒径:記号4			
	組成B,粒径:記号4			
	組成C,粒径:記号4	89	89	89
ZrO <sub>2</sub>	φ 1μm	0.05	0.01	0
合計(質量部)		100.05	100.01	100
粘性		○	×	×

10

20

【 0 0 6 2 】

【 例 5 】

		実施例17	比較例9	比較例10
Flux	Flux D	11	11	11
パウダー	組成A,粒径:記号4			
	組成B,粒径:記号4			
	組成C,粒径:記号4	89	89	89
ZrO <sub>2</sub>	φ 1μm	1	0.01	0
合計(質量部)		101	100.01	100
粘性		○	×	×

30

40

50

【 0 0 6 3 】  
【 表 6 】

	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
Flux	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11
Flux A										
組成D,粒径:記号4	89									
組成E,粒径:記号4		89								
組成F,粒径:記号4			89							
組成G,粒径:記号4				89						
組成H,粒径:記号4					89					
組成I,粒径:記号4						89				
組成J,粒径:記号4							89			
組成K,粒径:記号4								89		
組成L,粒径:記号4									89	
組成M,粒径:記号4										89
ZrO <sub>2</sub>	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	100.1	100.1	100.1	100.1	100.1	100.1	100.1	100.1	100.1	100.1
合計(質量部)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
粘性										

パウダー

10

20

30

40

50

## 【0064】

表2～6の実施例では、 $ZrO_2$ を適量含有するため、粘性の経時変化が抑制されていることがわかった。

## 【0065】

一方、 $ZrO_2$ が多すぎる比較例1および4は、ソルダペーストを形成することができず、粘性を測定することができなかった。 $ZrO_2$ が少なすぎる比較例2、5、7および9、 $ZrO_2$ を含有しない比較例3、6、8、10では、いずれも粘性の経時変化が見られた。ここで、上記表2～6の結果を、図を用いて詳述する。

## 【0066】

図1は、はんだペーストの粘度の経時変化を示す図である。図1中、「はんだペースト」は比較例3であり、「はんだペースト+0.1% $ZrO_2$ 」は実施例5である。図1から明らかなように、 $ZrO_2$ を含有する実施例5では、粘度がほとんど変化しないことがわかる。一方、 $ZrO_2$ を含有しない比較例3では、急激に粘度が上昇することがわかる。このような結果になった理由は粉末表面の酸化膜厚が薄くなり粉末が凝集すること起因すると推察されるため、粉末表面の酸化膜厚を測定した。

10

## 【0067】

図2は、はんだ粉末の表面酸化膜厚を測定した結果を示す図である。「はんだ粉末+1% $ZrO_2$ 」は実施例4であり、「はんだ粉末+0.1% $ZrO_2$ 」は実施例5であり、「はんだ粉末」は比較例3である。図2に示す酸化膜厚の測定は、アルバック・ファイ社製AES(型番:PHI-700)を用い、加速電圧を10kVとし、電流値を10Aとして測定した。得られた膜厚は $SiO_2$ 換算厚みである。また、酸化膜厚の測定粉末は、24時間連続で粘度を測定し続けた後である24時間後の粘性を測定した後のソルダペーストから粉末を抽出したものである。フラックスと混合する前のはんだ粉末の酸化膜厚は、10サンプルを測定した平均で3.4nmであった。

20

## 【0068】

図2から明らかなように、 $ZrO_2$ 含有量が増加するにつれて酸化膜厚の減少が抑えられていることがわかった。これは、フラックス中の活性成分が $ZrO_2$ と優先的に反応したためであると推測される。 $ZrO_2$ 含有量が1%の場合には、当初の膜厚を維持していることがわかった。 $ZrO_2$ 含有量が0.1%の場合には酸化膜厚が薄くなっているが、酸化膜厚が多く残存しているため、はんだ粉末の凝集が抑えられるため、図1に示すように増粘防止効果が発揮されることがわかった。一方、 $ZrO_2$ を含有しない場合には酸化膜厚が最も薄くなり、図1に示すように粘度が増加してしまう。

30

## 【要約】 (修正有)

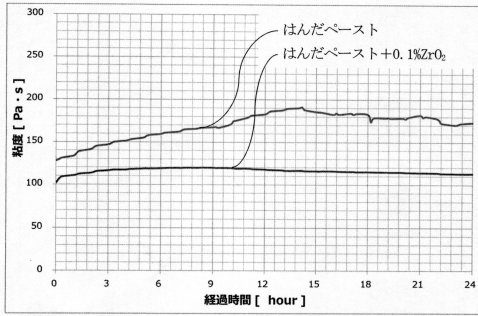
【課題】従来のフラックスを用い、粘性の経時変化を抑制することによって、長期間の保存を可能にするとともに容易な保存方法を実現することができるはんだペーストの提供。

【解決手段】本発明のはんだペーストは、はんだ粉末、酸化ジルコニウム粉末、及びフラックスを有し、はんだ粉末の合金組成は、Sn-Cu系、Sn-Ag系、Sn-Sb系、Sn-Bi系、Sn-Zn系、Sn-Pb系、Sn-In系、Bi-Cu系、Zn-Al系、Bi-Ag系であり、粘性の経時変化が抑制されたはんだペースト。

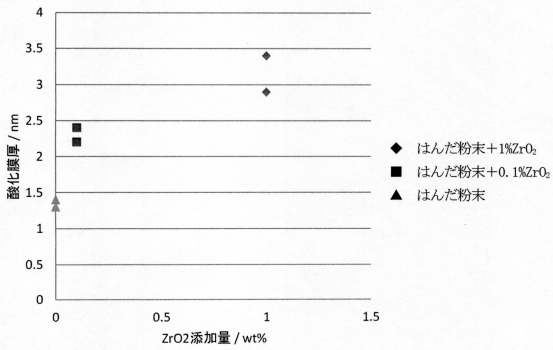
40

## 【選択図】図1

【 図 1 】



【 図 2 】





---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
C 2 2 C	18/04	(2006.01)	C 2 2 C	13/02	
C 2 2 C	28/00	(2006.01)	C 2 2 C	12/00	
B 2 3 K	35/363	(2006.01)	C 2 2 C	18/04	
			C 2 2 C	28/00	B
			B 2 3 K	35/363	E

(72)発明者 出井 寛大  
東京都足立区千住橋戸町23番地 千住金属工業株式会社内

審査官 川村 裕二

(56)参考文献 特開2017-073448(JP,A)  
特開平05-261586(JP,A)  
特開平10-180483(JP,A)  
特開2015-020182(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B 2 3 K 3 5 / 0 0 - 3 5 / 4 0