(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5012028号
(P5012028)

(45)発行日　平成24年8月29日(2012.8.29)　(24)登録日　平成24年6月15日(2012.6.15)

(51)Int.Cl.		F I		
B23K 35/363	(2006.01)	B23K	35/363	C
B23K 35/22	(2006.01)	B23K	35/363	E
H05K 3/34	(2006.01)	B23K	35/22	310A
B23K 35/26	(2006.01)	H05K	3/34	503Z
C22C 13/00	(2006.01)	B23K	35/26	310A

請求項の数 12　(全 23 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2006-550794 (P2006-550794)
(86)(22)出願日　平成17年12月27日 (2005.12.27)
(86)国際出願番号　PCT/JP2005/023890
(87)国際公開番号　WO2006/070797
(87)国際公開日　平成18年7月6日 (2006.7.6)
審査請求日　平成20年10月1日 (2008.10.1)
(31)優先権主張番号　特願2004-380624 (P2004-380624)
(32)優先日　平成16年12月28日 (2004.12.28)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願2005-141909 (P2005-141909)
(32)優先日　平成17年5月13日 (2005.5.13)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000168414
荒川化学工業株式会社
大阪府大阪市中央区平野町１丁目３番７号
(74)代理人　100098464
弁理士　河村　洌
(74)代理人　100149630
弁理士　藤森　洋介
(74)代理人　100154449
弁理士　谷　征史
(72)発明者　石賀　史男
大阪市鶴見区鶴見１丁目１番９号　荒川化学工業株式会社　研究所内
(72)発明者　千葉　安雄
大阪市鶴見区鶴見１丁目１番９号　荒川化学工業株式会社　研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】鉛フリーハンダ用フラックスおよびソルダーペースト

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ベース樹脂（Ａ）として、樹脂酸類の多価アルコールエステル（ａ１）を６～５５重量％含有する鉛フリーハンダ用フラックスであって、

前記エステル（ａ１）が、分子量３００以下の成分の含有量（重量％）と軟化点（Ｋ）との比（重量％／Ｋ）が０．００４以下となるように調製されたものである鉛フリーハンダ用フラックス。

【請求項２】

前記エステル（ａ１）をなす樹脂酸類が、α，β－不飽和カルボン酸類と樹脂酸類のディールス・アルダー付加物である請求項１記載の鉛フリーハンダ用フラックス。

【請求項３】

ベース樹脂（Ａ）として、さらに樹脂酸類（ａ２）を含む請求項１または２記載の鉛フリーハンダ用フラックス。

【請求項４】

前記樹脂酸類（ａ２）が、分子量３００以下の成分の含有量（重量％）と軟化点（Ｋ）との比（重量％／Ｋ）が０．００４以下となるように調製されたものである請求項３記載の鉛フリーハンダ用フラックス。

【請求項５】

前記樹脂酸類（ａ２）が、重合ロジン類および／またはα，β－不飽和カルボン酸類と樹脂酸類のディールス・アルダー付加物を含む請求項３または４記載の鉛フリーハンダ用

フラックス。
【請求項６】
前記エステル（ａ１）と前記樹脂酸類（ａ２）との合計固形分重量が１０～６０重量％である請求項３～５のいずれかに記載の鉛フリーハンダ用フラックス。
【請求項７】
前記エステル（ａ１）と前記樹脂酸類（ａ２）との合計固形分重量に占める該エステル（ａ１）の固形分重量が６０～８８重量％である請求項３～６のいずれかに記載の鉛フリーハンダ用フラックス。
【請求項８】
さらに、活性剤（Ｂ）、添加剤（Ｃ）および溶剤（Ｄ）を含有する請求項１～７のいずれかに記載の鉛フリーハンダ用フラックス。
【請求項９】
前記多価アルコールが、２価以上のアルコールである請求項１～８のいずれかに記載の鉛フリーハンダ用フラックス。
【請求項１０】
前記多価アルコールが、３価アルコールおよび／または４価アルコールである請求項１～８のいずれかに記載の鉛フリーハンダ用フラックス。
【請求項１１】
前記多価アルコールが、グリセリン、および／またはペンタエリスリトールである請求項１～８のいずれかに記載の鉛フリーハンダ用フラックス。
【請求項１２】
請求項１～１１のいずれかに記載の鉛フリーハンダ用フラックスと鉛フリーハンダ粉末を含有してなるソルダーペースト。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、鉛フリーハンダ用フラックス（以下、単にフラックスと略すことがある）、および該フラックスを含有するソルダーペーストに関する。
【背景技術】
【０００２】
回路基板上の導線パターンにコンデンサ等の電子部品を表面実装するには、一般にはハンダ付けが行われる。ハンダ付け時には種々の特性が要求される。例えば、「ハンダボール」形成の抑制が重要となる。ここに、ハンダボールとは、導線パターン上に印刷されたソルダーペーストが、リフロー加熱溶融時に過度にダレ広がり、ダレの周縁付近で、ボール状の微細なハンダが出現する現象をいう。ハンダボールの量が多くなると、ブリッジや短絡が生じやすくなり、実装基板の信頼性が著しく損なわれる。
【０００３】
ところで、鉛が環境や人体を汚染するとの理由から、近年ハンダは、従来主流の鉛共晶ハンダから鉛を含有しないハンダ（いわゆる鉛フリーハンダ）へと置換されつつある。これに伴い、リフロー炉の最高加熱温度が４０～５０℃も上昇したことから、ハンダ接合部の内部において、マイクロメーターレベルの気泡欠陥（以下、「気泡ボイド」という）が発生するという問題が新たに生じている。該気泡ボイドは、特にフリップチップ（ＦＣ）実装基板におけるバンプ接合部内部で発生しやすい。気泡ボイドの数が多い、あるいはその直径が大きいと、当該バンプ接合部の強度や、バンプ－金属層間の密着力が低下してしまい、実装基板の信頼性が著しく損なわれる。
【０００４】
また、Ｓｎ－Ａｇ系に代表される鉛フリーハンダは、溶融状態でベース基板（特に、銅系の金属基板やセラミックス基板）と濡れにくい。そのため、ハンダ接合界面（特に、ダイレクトボンディング接合界面）において、ミリメートルオーダーレベルの空隙（以下、「空隙ボイド」という）が生ずることがある。該空隙ボイドによっても実装基板の信頼性

は損なわれる。

【０００５】

このように、鉛フリーハンダを使用する際には「ハンダボール」、「気泡ボイド」、「空隙ボイド」等の各種問題を解決しなければならない。

【０００６】

従来、「ハンダボール」の問題を解決するためには、例えば、フラックスのベース樹脂として樹脂酸類の多価アルコールエステル化物を特定量用いる技術が知られている。（例えば、特許第３５１３５１３号公報（特開平７－１８５８８２号公報）、特許第３３４５１３８号公報（特開平７－１１８２号公報）、特許第２５６１４５２号公報（特開平５－３３７６８８号公報）および特開２００２－３６１４８３号公報等を参照）。しかし、これらの技術では、特に前記「気泡ボイド」の問題を十分には解決できない。

【０００７】

また、「気泡ボイド」の問題を解決するためには、例えば、フラックスのベース樹脂として特定の軟化点と酸価を有する樹脂酸類を用いる技術が知られている。（例えば、特開２００３－２６４３６７号公報、特開平９－１０９８８号公報等を参照。）しかし、その効果は十分でない。

【０００８】

また、「空隙ボイド」の問題を解決するためには、フラックスの材料である活性剤の種類を選択して対処するのが一般的である。（例えば、特開平１０－１７８２６１号公報等を参照。）しかし、その効果は十分でない。また、製品設計の自由度が低くなる傾向にあるという問題もある。

【発明の開示】

【０００９】

本発明は、ハンダボールが生じにくいなど、通常のハンダ付け特性を損なうことなく、しかも「気泡ボイド」や「空隙ボイド」（以下、両者を単に「ボイド」と総称することがある）の発生量を低減することができる、鉛フリーハンダ用のフラックスを提供することを主な目的とする。

【００１０】

さらに、当該フラックスを用いてなる、ボイドの発生量を著しく低減することができるソルダーペーストを提供することを目的とする。

【００１１】

本発明者らは、「気泡ボイド」の発生は、次の理由によるものと考えた。すなわち、（１）リフロー炉の温度が鉛フリーハンダへの移行により格段に上昇したこと、それにより（２）ハンダ接合部内において、フラックスのベース樹脂成分である樹脂酸類が分解してガスが発生したこと、に起因するものと推測した。なお、該ガスは主に、樹脂酸の３級カルボキシル基が脱離してなる、揮発性の環状化合物であると考えられる。

【００１２】

また、「空隙ボイド」の発生は、フラックスのベース樹脂成分である樹脂酸類に多量に含まれている低分子量の物質が、溶融ハンダとベース基板（セラミックス等）との接合界面に残溜することに起因するものと推測した。

【００１３】

上記着眼に基づき本発明者らは、「気泡ボイド」については、前記ガス発生の抑制に着目し、樹脂酸類に多価アルコールを反応させてなる熱安定性に優れたエステル組成物を特定量、ベース樹脂として含有するフラックスにより解決できることを見いだした。

【００１４】

また、「空隙ボイド」については、前記低分子量の物質に着目し、ベース樹脂として用いるエステル組成物や樹脂酸類として、“その軟化点（Ｋ）との関係において、分子量３００以下の成分の含有量（重量％）を予め特定量以下となるまで除去してなるエステル組成物”や、“その軟化点（Ｋ）との関係において、分子量３００以下の成分の含有量（重量％）を予め特定量以下となるまで除去してなる樹脂酸類”を含有するフラックスにより

解決できることを見いだした。（なお、以下、該“分子量３００以下の成分”のことを、単に“低沸分”ということがある。）

【００１５】

すなわち本発明は、ベース樹脂（Ａ）として、樹脂酸類の多価アルコールエステル（ａ１）を６～５５重量％含有する鉛フリーハンダ用フラックスに関する。

【００１６】

前記エステル（ａ１）は、分子量３００以下の成分の含有量（重量％）と軟化点（Ｋ）との比（重量％／Ｋ）が０．００４以下となるように調製されたものであることが好ましい。

【００１７】

前記エステル（ａ１）をなす樹脂酸類は、α，β－不飽和カルボン酸類と樹脂酸類のディールス・アルダー付加物であることが好ましい。

【００１８】

ベース樹脂（Ａ）としては、さらに樹脂酸類（ａ２）を含むことが好ましい。

【００１９】

前記樹脂酸類（ａ２）は、分子量３００以下の成分の含有量（重量％）と軟化点（Ｋ）との比（重量％／Ｋ）が０．００４以下となるように調製されたものであることが好ましい。

【００２０】

前記樹脂酸類（ａ２）は、重合ロジン類および／またはα，β－不飽和カルボン酸類と樹脂酸類のディールス・アルダー付加物を含むことが好ましい。

【００２１】

前記エステル（ａ１）と前記樹脂酸類（ａ２）との合計固形分重量は、１０～６０重量％であることが好ましい。

【００２２】

前記エステル（ａ１）と前記樹脂酸類（ａ２）との合計固形分重量に占める該エステル（ａ１）の固形分重量は、６０～８８重量％であることが好ましい。

【００２３】

本発明の鉛フリーハンダ用フラックスは、さらに、活性剤（Ｂ）、添加剤（Ｃ）および溶剤（Ｄ）を含有することが好ましい。

【００２４】

前記多価アルコールは、２価以上のアルコールであることが好ましい。

【００２５】

前記多価アルコールは、３価アルコールおよび／または４価アルコールであることが好ましい。

【００２６】

前記多価アルコールは、グリセリンおよび／またはペンタエリスリトールであることが好ましい。

【００２７】

また、本発明は、前記鉛フリーハンダ用フラックスと鉛フリーハンダ粉末を含有してなるソルダーペーストにも関する。

【発明を実施するための最良の形態】

【００２８】

本発明にかかわるフラックスは、ベース樹脂（Ａ）として、樹脂酸類に多価アルコールをエステル化反応させてなるエステル（ａ１）を必須成分とする。

【００２９】

エステル（ａ１）を構成する樹脂酸類としては、例えば、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン等の各種公知の天然ロジン類や、該天然ロジン類の各種誘導体を例示できる。なお、該天然ロジン類と該誘導体は、それぞれ単独で、あるいは組み合わせて使用することができる。

【００３０】
該天然ロジン類は、アビエチン酸、レボピマル酸、ネオアビエチン酸、パラストリン酸、ピマル酸、イソピマル酸、サンダラコピマル酸、デヒドロアビエチン酸等の各種樹脂酸を主たる構成成分とする。
【００３１】
また、該天然ロジン類は、酸価が通常１６０～１９０ｍｇＫＯＨ／ｇ、好ましくは１７０～１８０ｍｇＫＯＨ／ｇ程度（ＪＩＳ－Ｋ５９０２に準ずる。以下、単位を略す。）、軟化点が通常３４０～４５０Ｋ程度、好ましくは３４５～３８３Ｋ程度である。（軟化点は、ＪＩＳ－Ｋ５９０３に準じて測定した値（℃）を絶対温度（Ｋ）に変換したものである。以下、同様。）
【００３２】
該誘導体としては、例えば、前記天然ロジン類の不均化物、水添物、脱水素化物、ホルミル化物、重合物（重合ロジン類）や、α，β－不飽和カルボン酸類と樹脂酸類とのディールス・アルダー付加物（以下、“ディールス・アルダー付加物”という）などを例示できる。
【００３３】
また、該誘導体は、酸価が通常１４０～４００程度、好ましくは１４５～３８０程度である。また、軟化点が通常３４０～４８０Ｋ程度、好ましくは３７３～４４３Ｋ程度である。
【００３４】
前記重合ロジン類は、２量化された前記樹脂酸を３０～８０重量％程度含有し、酸価が通常１００～３００程度、好ましくは１４０～１７０程度、また軟化点が通常３６３～４５０Ｋ程度、好ましくは３７３～４４０Ｋ程度の組成物である。重合ロジン類は、例えば「ＣＰ－Ｎｏ．１４０（武平県林産化工社製）」、「ＴＸ２９５（アリゾナケミカル社製）」等の市販品として入手できる。
【００３５】
前記ディールス・アルダー付加物は、樹脂酸類に含まれる前記樹脂酸にα，β－不飽和カルボン酸類をディールス・アルダー付加してなる化合物を含む組成物である。
【００３６】
該α，β－不飽和カルボン酸類としては、各種公知のものを例示できる。例えば、アクリル酸、メタアクリル酸等のα，β－不飽和モノカルボン酸類；クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、ムコン酸、シトラコン酸等のα，β－不飽和ジカルボン酸類；これらの中和塩を例示できる。
【００３７】
当該中和塩としては、アンモニア、炭酸アンモニウム、モノエチルアミン、モノブチルアミン、ジメチルアミン、ジブチルアミン、トリメチルアミン、ジエチルアミン等の有機塩や、カルシウム、ナトリウム、カリウムなどの金属塩を例示できる。本発明のフラックスが電子材料用であることを考慮すると、当該中和塩としては該有機塩が好ましい。
【００３８】
該ディールス・アルダー付加物は、通常酸価が２０～４００程度、好ましくは１００～３８０程度、特に好ましくは２００～３６０であり、また軟化点が通常３６３～４５３Ｋ程度、好ましくは３７３～４４３Ｋ程度、特に好ましくは３８３～４３３Ｋの組成物である。
【００３９】
該ディールス・アルダー付加物は、例えば、「パインクリスタルシリーズ」、「ＫＥシリーズ」、「マルキードシリーズ」等の市販品（いずれも荒川化学工業（株）製）として入手できる。
【００４０】
エステル（ａ１）は、前記樹脂酸類に多価アルコールを反応させてなる組成物であり、熱安定性に優れるエステル化合物を含有する。

【００４１】
エステル（ａ１）を構成する多価アルコールとしては、各種公知のものを使用することができる。例えば、２価アルコールとして、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、１，２－ジヒドロキシプロパン、１，３－ジヒドロキシプロパン、１，２－ジヒドロキシブタン、１，３－ジヒドロキシブタン、２，３－ジヒドロキシブタン、ネオペンチルグリコール、１，４－ビス－ヒドロキシメチル－シクロヘキサン、１，６－ヘキサンジオール、オクテングリコール、ポリエチレングリコール等の２価脂肪族アルコール；２，２－ビス（４－ヒドロキシジフェニル）メタン、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３－ｔ－ブチルフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジメチルフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジブロモ）プロパン、４，４－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ヘプタン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン等のビスフェノール類や、４，４’－ジヒドロキシビフェニル、３，３’，５，５’－テトラメチル－４，４’－ビフェニル等のビフェノール類、４，４’－イソプロピリデンジフェノール（ビスフェノールＡ）、ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルホン（ビスフェノールＳ）、ビス（４－ヒドロキシフェニル）エーテル、ビス（４－ヒドロキシフェニル）ケトン、４，４’－ジヒドロキシビフェニルなどの２価芳香族アルコール；当該２価芳香族アルコールに対応する２価脂環族アルコール等を例示できる。これらは１種を単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。また、３価アルコールとして、例えばグリセリン、グリセロール、１，２，３－プロパントリオール、１，２，４－ブタントリオール、３－メチルペンタン－１，３，５－トリオール、１，２，６－ヘキサントリオール、１，３，５－トリス（２－ヒドロキシエチル）シアヌル酸等の３価脂肪族アルコールを例示できる。これらは１種を単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。また、４価アルコールとしは、ジグリセリン、ペンタエリスリトール等の４価脂肪族アルコールを例示できる。これらは１種を単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。なお、５価以上のアルコールとして、例えばジペンタエリスリトールを用いることができる。

【００４２】
多価アルコールの中でも、ボイド抑制（特に、前記「気泡ボイド」）という観点より、前記２価アルコールが好ましい。特に、前記３価アルコールおよび／または４価アルコールが好ましい。具体的には、前記グリセリンおよび／またはペンタエリスリトールが好ましい。

【００４３】
エステル（ａ１）としては、樹脂酸類として前記付加物を用い、また多価アルコールとしてグリセリンおよび／またはペンタエリスリトールを用いたエステルが好ましい。当該エステルは、樹脂酸類と比べて結晶化しにくいため、これをベース樹脂とするフラックスを用いれば、経時的に増粘等がないなど、品質管理上有利なソルダーペーストが得られるからである。

【００４４】
エステル（ａ１）の製造方法は特に限定されず、各種公知の手段を利用できる。具体的には、例えば、前記樹脂酸類と前記多価アルコールを反応容器へ仕込み、系内を１５０～３００℃程度に加熱し、生成する水を系外に除去しながら、後述する所定の物性になるところで反応を完了させることにより得ることができる。反応は、通常は大気圧下で行う。

【００４５】
また、反応は、窒素や希ガス等の不活性ガス気流下で行うのが好ましい。前記樹脂酸類と前記多価アルコールの仕込み割合は、樹脂酸類と多価アルコールの当量比（ＣＯＯＨ（ｅｑ）：ＯＨ（ｅｑ））が１：１．５～１：０．７程度となる範囲である。なお、エステル反応には、エステル化触媒を用いることができる。具体的には、例えば酢酸、パラトルエンスルホン酸等の酸触媒；水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のア

ルカリ金属水酸化物；水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属水酸化物；酸化カルシウム、酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属酸化物；などを例示できる。これらは１種を単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。また、エステル（ａ１）の原料である樹脂酸類は、後述する各種精製法により、予め処理したものであってもよい。

【００４６】

こうして得られるエステル（ａ１）は、通常９８～９０重量％程度、好ましくは９５～９２重量％のエステル化合物を含有する組成物である。また酸価は、通常０．１～５０程度、好ましくは０．１～２５程度、特に好ましくは１～２０である。また軟化点は通常３４３～４５３Ｋ程度、好ましくは３５３～４４３Ｋ程度、特に好ましくは３６３～４３３Ｋである。また水酸基価は通常０～６０程度、好ましくは１～４０程度である。

【００４７】

また、エステル（ａ１）における前記エステル化合物の含有量（重量％）は、例えばガスクロマトグラフィー等の公知手段により測定して決定できる。ただし、当該含有量を実質的に決定できるものであれば、他のＧＰＣ装置やカラムを用いてもよい。より簡便には、エステル（ａ１）が有する酸価を、原料として用いる樹脂酸類の酸価で割ることにより決定することができる。

【００４８】

前述したように、本発明においては、ボイド形成の要因の一つに前記低沸分が考えられる。

【００４９】

そこで、本発明では、前記エステル（ａ１）を、後に例示するような各種精製手段で処理し、処理後のエステル（ａ１）における低沸分の含有量（重量％）と、処理後のエステル（ａ１）の軟化点（Ｋ）との比（重量％／Ｋ）が０．００４以下、好ましくは０．００２以下、さらに好ましくは０．００１以下、特に好ましくは、０．０００１以下、最も好ましくは、実質的に０となるように調製したもの（以下、エステル（ａ１’）という）をベース樹脂（Ａ）として用いることで、ボイドの発生量を好ましく低減することができる。なお、精製処理に要する時間や製品コストと、ボイド抑制の効果のバランスを考慮して、該比（重量％／Ｋ）は０．０００００１以上、好ましくは０．００００１以上であればよい。

【００５０】

ここに低沸分とは、各種反応の際に生じた前記揮発性の環状化合物や、反応系に残存する触媒類、未反応物、不純物等をいう。これらは沸点や融点が低いので、エステル（ａ１）中に多量に存在していると、ボイドが発生しやすくなる傾向にある。

【００５１】

本発明では、前記比の値を逸脱しない限り、該低沸分の含有量（重量％）と該軟化点（Ｋ）の数値は特に限定されない。例えば、処理後のエステル（ａ１）の軟化点（Ｋ）が３７３Ｋの場合には、低沸分の含有量が１．５重量％以下、好ましくは０．４重量％以下であればよい。また、例えば、処理後のエステル（ａ１）の軟化点（Ｋ）が４３３Ｋの場合には、低沸分の含有量が１．７重量％以下、好ましくは０．８重量％以下であればよい。

【００５２】

該比（重量％／Ｋ）をこのような範囲にすることでボイド抑制の効果が得られる理由は定かではない。おそらく、エステル（ａ１）の軟化点が高いと、ソルダーペースト内で前記低沸分が運動しにくくなるため、軟化点（Ｋ）との関係において該低沸分の含有量が相対的に多くても、ボイド抑制の効果が得られると考えられる。一方、エステル（ａ１）の軟化点が低いとソルダーペースト内で前記低沸分が運動しやすくなるため、軟化点（Ｋ）との関係において該低沸分の含有量を相対的に少なくすることで、ボイド抑制の効果が得られると考えられる。

【００５３】

なお、本発明では、前記エステル（ａ１）と該エステル（ａ１’）を併用することがで

きる。

【００５４】

精製手段としては、例えば（１）加熱・減圧による減圧蒸留法、（２）加熱・常圧または減圧下で加熱した水蒸気を系内に吹き込む水蒸気蒸留法、（３）低沸分好適に溶解できるような溶媒を用いる溶媒抽出法といった、各種公知の手段を例示することができる。これらの手段は、適宜組み合わせることができる。

【００５５】

前記（１）減圧蒸留の場合には、例えば通常２００～３００℃程度の温度、０．０１～３ｋＰａ程度の圧力で行えばよい。処理時間は温度・圧力により異なるが、前記比の値が０．００４以下となるまでの時間であれば特に制限されない。具体的な条件は、例えば２７０℃、０．５ｋＰａで１時間程度である。なお該減圧蒸留として分子蒸留膜を用いた分子蒸留法によれば、さらに精製の効果を高めることができる。

【００５６】

前記（２）水蒸気蒸留法の場合には、例えば通常２００～３００℃程度の温度、常圧下で、０．１～１ＭＰａ程度に加圧した水蒸気を系に吹き込むことにより行えばよい。処理時間は温度・圧力、および水蒸気の吹き込み条件によって異なるが、前記比の値が０．００４以下となるまでの時間であれば特に制限されない。具体的な条件としては、例えば２７０℃、常圧下、０．１ＭＰａ程度の水蒸気を系内に２時間程度吹き込めばよい。

【００５７】

前記（３）溶媒抽出法の場合には、例えば前記エステル（ａ１）を粉砕し、前記低沸分を好適に溶解する溶媒にて抽出すればよい。溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素や、メタノール、エタノール等のアルコール等を例示できる。

【００５８】

なお、エステル（ａ１）は通常広い軟化点範囲を有しているため、軟化点が高いと蒸留系の粘度が大きくなり、低沸分は蒸留によっては系外に排出されにくくなる。一方、軟化点が低いと蒸留系の粘度も小さくなり、低沸分は蒸留により系外に排出されやすくなる。よって、蒸留時間はエステル（ａ１）の軟化点により定まる。

【００５９】

エステル（ａ１）における低沸分の含有量（重量％）は、通常ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によるピーク面積の比から決定することができる。具体的には、低沸分のピーク面積総和を、前記エステル（ａ１）のピーク面積の総和で除することにより決定することができる。ＧＰＣの測定条件は前記同様である。

【００６０】

こうして得られるエステル（ａ１’）は、通常９８～９０重量％程度、好ましくは９５～９２重量％程度のエステル化合物を含有する組成物であり、酸価が通常０．１～５０程度、好ましくは０．１～２５程度、特に好ましくは０．５～２０であり、また軟化点が通常３４３～４５３Ｋ程度、好ましくは３４８～４４８Ｋ程度、特に好ましくは３５３～４４３Ｋであり、また水酸基価が通常０～６０程度、好ましくは１～４５程度である。なお、エステル（ａ１’）における該エステル化合物の含有量（重量％）は、前記エステル（ａ１）と同様にして求めることができる。

【００６１】

エステル（ａ１）、（ａ１’）は、さらに各種公知の水素添加処理、不均化処理、脱水素化処理、酸化防止剤添加処理等に供することができる。かかる場合には、フラックスの耐熱性や色調が向上するので好ましい。

【００６２】

本発明のフラックスは、前記ボイド（特に「気泡ボイド」）の発生を低減させる目的から、エステル（ａ１）および／または（ａ１’）を通常６～５５重量％程度含有することを特徴とする。その量が６重量％未満であるとボイドの低減が困難であり、またその量が５５重量％を超えるとハンダボール等の通常のハンダ特性が損なわれる傾向にある。

【００６３】

かかる理由より該含有量は、好ましくは９～４５重量％程度、さらに好ましくは１８～４０重量％であるのがよい。

【００６４】

ベース樹脂（Ａ）として用いる樹脂酸類（ａ２）としては、前述したエステル（ａ１）の原料である樹脂酸類と同じものを用いることができる。当該樹脂酸類（ａ２）は、主に、その活性カルボキシル基の作用により鉛フリーハンダ粉の表面を清浄化する（酸化被膜を除去する）という重要な役目をになう。

【００６５】

当該樹脂酸類（ａ２）としては、前記重合ロジン類および／または前記ディールス・アルダー付加物を含むものであることが好ましい。これらは軟化点が比較的高温域にあるため、フラックスの耐酸化性、熱安定性を向上できるからである。

【００６６】

本発明では、樹脂酸類（ａ２）を、前述した各種精製手段で処理し、処理後の樹脂酸類（ａ２）における低沸分の含有量（重量％）と、処理後の樹脂酸類（ａ２）の軟化点（Ｋ）との比（重量％／Ｋ）が０．００４程度以下、好ましくは０．００２程度以下、さらに好ましくは０．００１以下、特に好ましくは０．０００１以下、最も好ましくは実質的に０となるように調製したもの（以下、樹脂酸類（ａ２’）という）をベース樹脂（Ａ）として用いることで、ボイドの発生量を好ましく低減できるようになる。なお精製処理に要する時間や製品コストと、ボイド抑制の効果のバランスを考慮して該比（重量％／Ｋ）は０．０００００１以上、好ましくは０．００００１以上であればよい。

【００６７】

該低沸分は、前記したものと同様である。該低沸分が処理後の樹脂酸類（ａ２）中に多量に存在していると、ボイドが発生しやすくなる傾向にある。

【００６８】

本発明では当該比の値を逸脱しない限り、該低沸分の含有量（重量％）と該軟化点（Ｋ）の数値は特に限定されない。

【００６９】

該比（重量％／Ｋ）をこのような範囲にすることでボイド抑制の効果が得られる理由は定かではない。おそらく、樹脂酸類（ａ２）の軟化点が高いとソルダーペースト内で前記低沸分が運動しにくくなるため、軟化点（Ｋ）との関係において低沸分の含有量が相対的に多くてもボイド抑制の効果が得られると考えられる。一方、樹脂酸類（ａ２）の軟化点が低いとソルダーペースト内で前記低沸分が運動しやすくなるため、軟化点（Ｋ）との関係において低沸分の含有量が相対的に少なくすることでボイド抑制の効果が得られると考えられる。

【００７０】

精製手段は、前記（１）～（３）の手段を利用することができ、これらは組み合わせることができる。

【００７１】

なお、樹脂酸類（ａ２）は通常広い軟化点範囲を有しているため、軟化点が高いと蒸留系の粘度が大きくなり、低沸分の成分は蒸留によっては系外に排出されにくくなる。一方、軟化点が低いと蒸留系の粘度も小さくなり、低沸分の成分蒸留により系外に排出されやすくなる。よって、蒸留時間は樹脂酸類（ａ２）の軟化点により定まる。

【００７２】

こうして得られる樹脂酸類（ａ２’）は、前記天然ロジン類を精製したものであれば、酸価が通常１６０～１９０程度、好ましくは１７０～１８０程度であり、軟化点が通常３４０～４５０Ｋ程度である。また、前記天然ロジン類の各種誘導体を精製したものであれば、酸価が通常１４０～４００程度、軟化点が通常３４０～４８０Ｋ程度である。

【００７３】

なお、樹脂酸類（ａ２）と樹脂酸類（ａ２’）は併用することができる。

【００７４】

樹脂酸類（ａ２）、（ａ２’）は、さらに、各種公知の水素添加処理、不均化（脱水素化）処理、酸化防止剤添加処理等に供してもよい。かかる場合には、フラックスの耐熱性や色調が向上するので好ましい。

【００７５】

本発明では、ベース樹脂（Ａ）として次のものを併用することができる。具体的には、例えば、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂（ナイロン樹脂）、ポリエステル樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリオレフイン樹脂、フッ素系樹脂またはＡＢＳ樹脂等の合成樹脂；イソプレンゴム、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、ブタジエンゴム（ＢＲ）、クロロプレンゴムまたはナイロンゴム等の合成ゴム；ナイロン系エラストマ、ポリエステル系エラストマ等のエラストマ；前記樹脂酸類とモノアルコール（例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、ブチルアルコール等）から得られる通常液状のエステルなどを例示できる。これらは１種を単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。これらは、ベース樹脂（Ａ）の合計固形分重量に対し、通常０～２０重量％程度の範囲で用いればよい。

【００７６】

本発明のフラックスにおいて、前記エステル（ａ１）（好ましくは（ａ１’））と樹脂酸類（ａ２）（好ましくは樹脂酸類（ａ２’））を併用する場合には、ボイド抑制の観点より、両者の合計固形分重量が、通常１０～６０重量％程度、好ましくは６～４０重量％程度、さらに好ましくは６～３０重量％であるのがよい。

【００７７】

この場合において、前記エステル（ａ１）（好ましくはエステル（ａ１’））と前記樹脂酸類（ａ２）（好ましくは樹脂酸類（ａ２’））との合計固形分量に占める該エステル（ａ１）（好ましくはエステル（ａ１’））の固形分重量は、ボイド抑制の観点より、通常６０～８８重量％程度、好ましくは７０～８５重量％程度、さらに好ましくは７３～８２重量％である。

【００７８】

活性剤（Ｂ）としては、フラックスに用いることができる溶剤であれば特に限定なく使用することができる。具体的には、リフロー処理のプリヒートで活性化する有機酸系化合物や有機アミン系化合物として、例えば、例えばコハク酸、安息香酸、アジピン酸、アビエチン酸、グルタル酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ギ酸、アゼライン酸、トリブチルアミン、ジオクチルアミンまたはジブチルアミン等を例示できる。また、リフロー処理のメインヒートで活性化するハロゲン化物として、例えば、エチルアミン塩酸塩、メチルアミン塩酸塩、エチルアミン臭素酸塩、ジエチルアミン臭素酸塩、メチルアミン臭素酸塩、プロペンジオール塩酸塩、アリルアミン塩酸塩、３－アミノ－１－プロペン塩酸塩、Ｎ－（３－アミノプロピル）メタクリルアミド塩酸塩、Ｏ－アニシジン塩酸塩、ｎ－ブチルアミン塩酸塩、Ｐ－アミノフェノール塩酸塩またはｔｒａｎｓ－２，３－ジブロモ－２－ブテン－１，４－ジオール等を例示できる。また、リフロー処理のプリヒートからメインヒートまで活性力を示す化合物として、例えば、第４級アンモニウム、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライドまたはテトラブチルアンモニウムブロマイド等を例示できる。これらの活性剤（Ｂ）は、１種を単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。フラックスにおける活性剤（Ｂ）の含有量は、通常０．１～１０重量％程度、好ましくは０．１～５重量％程度、さらに好ましくは０．１～３重量％である。含有量を０．１～１０重量％程度とすることで、ハンダ付け特性が良好となり、またソルダーペーストの保存安定性や電気絶縁性が向上する傾向がある。

【００７９】

添加剤（Ｃ）としては、各種公知の酸化防止剤、チキソトロピック剤、ボソツキ（バサツキ）あるいは皮張り防止剤を用いることができる。酸化防止剤としては、例えば２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール、パラ－ｔｅｒｔ－アミルフェノール、２，２’－メチレンビス（４－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）等を例示できる。チキソト

ロピック剤としては、例えばひまし油、硬化ひまし油、蜜ロウ、カルナバワックス、ステアリン酸アミド、ヒドロキシステアリン酸エチレンビスアミド等を例示できる。ボソツキ（バサツキ）あるいは皮張り防止剤としては、３－メチル－１－ブチン－３－オール、３－メチル－１－ペンチン－３－オール、３，５－ジメチル－１－ヘキシン－３－オール、２，５－ジメチル－３－ヘキシン－２，５－ジオール、２，４，７，９－テトラメチル－５－デシン－４，７－ジオールおよび３，６－ジメチル－４－オクチン－３，６－ジオール等のアセチレンアルコール系化合物（特開２０００－２６３２８１号公報参照）を例示できる。なお、「ボソツキ（あるいはバサツキ）」や「皮張り」とは、鉛フリーハンダ粉末が活性剤等と反応することによりソルダーペーストの粘度が変化したり、ソルダーペーストの表面が皮を張ったように硬くなったり、ソルダーペーストの粘性が低下したりするような現象をいう。これらの添加剤（Ｃ）は、１種を単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。フラックスにおける添加剤（Ｃ）の含有量は、通常０．１～１０重量％程度、好ましくは０．１～５重量％程度、さらに好ましくは０．１～２重量％である。なお、添加剤（Ｃ）としてチキソトロピック剤を用いる場合には、フラックスにおける含有量を通常３～２０重量％程度、好ましくは４～１０重量％とするのがよい。含有量を３～２０重量％程度とすることで、印刷時におけるダレやにじみ、かすれなどの発生を抑制することができる。また、添加剤（Ｃ）としてアセチレンアルコール系化合物を用いる場合には、フラックスにおける含有量を通常０．１～５重量％程度、好ましくは０．５～３重量％とするのがよい。含有量を０．１～５重量％程度とすることで、前記ボソツキ、皮張りの抑制効果が十分となる傾向がある。なお、５重量％を超えると、さらなる効果は認められず、むしろハンダ付け特性が低下する傾向がある。

【００８０】

溶剤（Ｄ）としては、フラックスに用いうる各種公知の溶剤を特に限定なく用いることができる。具体的には、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、ヘキシルグリコール、オクタンジオール、エチルヘキシルグリコール、ベンジルアルコール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール－２－（２－ｎ－ブトキシエトキシ）エタノール、テルピネオール等のアルコール類；安息香酸ブチル、アジピン酸ジエエチル、２－（２－ｎ－ブトキシエトキシ）エチルアセテート等のエステル類；ドデカン、テトラデセン等の炭化水素類；Ｎ－メチル－２－ピロリドン等のピロリドン類を例示できる。これらの溶剤（Ｄ）は、１種を単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。なお、鉛フリーハンダの溶融温度は前記したように非常に高いので、これらの中でも１５０～３００℃程度、好ましくは２２０～２８０℃程度の範囲に沸点を有するものが好ましい。フラックスにおける溶剤（Ｄ）の含有量は、通常２０～８５重量％程度、好ましくは２５～８５重量％程度、さらに好ましくは３０～８０重量％である。含有量を２０～８５重量％程度とすることで、ソルダーペーストの高粘度化に伴うローリング不良による印刷性の低下や、ソルダーペーストの低粘度化に伴う印刷時のダレやにじみの発生を抑制しやすくなる。

【００８１】

本発明のフラックスは、ベース樹脂（Ａ）、活性剤（Ｂ）、添加剤（Ｃ）、溶剤（Ｄ）を公知手段で混錬することにより得ることができる。その際の条件（温度、圧力等）は特に限定されない。混錬手段としては、例えばプラネタリーミル等を用いうる。

【００８２】

本発明のソルダーペーストは、前記フラックスと各種公知の鉛フリーハンダ粉末とを、プラネタリーミル等の公知混合手段で混錬してなるクリーム状の組成物である。

【００８３】

鉛フリーハンダ粉末としては、Ｓｎハンダ粉、Ｓｎ－Ａｇ系ハンダ粉、Ｓｎ－Ｃｕ系ハンダ粉、Ｓｎ－Ｚｎ系ハンダ粉、Ｓｎ－Ｓｂ系ハンダ粉を例示できる。具体的には、Ｓｎ－Ａｇハンダ粉、Ｓｎ－Ａｇ－Ｃｕハンダ粉、Ｓｎ－Ａｇ－Ｂｉハンダ粉、Ｓｎ－Ａｇ－Ｃｕ－Ｂｉハンダ粉、Ｓｎ－Ａｇ－Ｃｕ－Ｉｎハンダ粉、Ｓｎ－Ａｇ－Ｃｕ－Ｓハンダ粉、およびＳｎ－Ａｇ－Ｃｕ－Ｎｉ－Ｇｅハンダ粉等を例示できる。なお、本発明のフラッ

クスは鉛フリーハンダ用途を意図したものであるが、状況に応じて従来の鉛共晶ハンダ用途に供してもよい。鉛共晶ハンダ粉としては、Ｓｎ－Ｐｂ系ハンダ粉、Ｓｎ－Ｐｂ－Ａｇ系ハンダ粉、Ｓｎ－Ｐｂ－Ｂｉ系ハンダ粉、Ｉｎ－Ｐｂ系ハンダ粉、Ｐｂ－Ａｇ系ハンダ粉等を例示できる。

【００８４】

また、フラックスと鉛フリーハンダ粉末の固形分重量比は、通常は前者：後者が５：９５～２０：８０程度、好ましくは９：９１～２０：８０となるようにすればよい。鉛共晶ハンダ粉末の場合でも同様である。こうすることで、良好な粘性が得られる傾向がある。

【００８５】

なお、かかる範囲内である限り、さらに前記添加剤（Ｃ）や溶剤（Ｄ）、その他の添加物を任意に用いることができる。

【００８６】

実施例

以下、実施例を通じて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【００８７】

（エステル（ａ１’）および樹脂酸類（ａ２’）の調製）

調製例１

撹拌装置、分水器、窒素導入管を備えた反応装置に、市販重合ロジンエステル（商品名「ペンセルＤ－１６０」：荒川化学工業（株）製、重合ロジンとペンタエリスリトールとのエステル；酸価１３、水酸基価４０、軟化点４２８Ｋ、分子量３００以下の成分の含有量が３．０重量％、分子量３００以下の成分の含有量（重量％）／軟化点（Ｋ）の値が０．００７）（以下、エステル（ａ１－１）とする）を仕込み、２８０℃でこれを溶融した。次いで０．５ｋＰａで１時間減圧蒸留することにより、酸価１３、水酸基価４１、軟化点が４４２Ｋ、分子量３００以下の成分の含有量が１．７重量％、分子量３００以下の成分の含有量（重量％）／軟化点（Ｋ）の値が０．００３８であるエステル（ａ１’－１）を得た。なお、該分子量３００以下の成分の含有量はＧＰＣ分析（装置：東ソー（株）製、商品名：「ＨＬＣ－８１２０」、カラム：東ソー（株）製、「ＴＳＫｇｅｌＳｕｐｅｒＨＭ－Ｌ」を３本）により決定した。これらの性状を表１に示す。なお、調製例２以降も同様の測定方法を用いて分析を行った。

【００８８】

調製例２

調製例１において、前記市販重合ロジンエステルを市販不均化ロジンエステル（商品名「スーパーエステルＴ－１２５」：荒川化学工業（株）製、不均化ロジンとペンタエリスリトールのエステル）（以下、エステル（ａ１－２）とする）に変えた以外は同様の条件で減圧蒸留して、エステル（ａ１’－２）を得た。性状等を表１に示す。

【００８９】

調製例３

調製例２において減圧蒸留時間を２時間とした以外は同様にして、エステル（ａ１’－３）を得た。性状等を表１に示す。

【００９０】

調製例４

調製例２において減圧蒸留時間を３時間とした以外は同様にして、エステル（ａ１’－４）を得た。性状等を表１に示す。

【００９１】

調製例５

調製例４において、前記市販不均化ロジンエステルを市販ロジンエステル（商品名「ペンセルＡＤ」：荒川化学工業（株）製、ロジンとペンタエリスリトールとのエステル）（以下、エステル（ａ１－５）とする）に変えた以外は同様にして、エステル（ａ１’－５）を得た。性状等を表１に示す。

【００９２】
調製例６
調製例１において、前記市販重合ロジンエステルを市販ロジンエステル（商品名「パインクリスタルＫＥ－１００」：荒川化学工業（株）製、不均化ロジンとグリセリンのエステル）（以下、エステル（ａ１－６）とする）に変えた以外は同様にして、エステル（ａ１’－６）を得た。性状等を表１に示す。
【００９３】
調製例７
調製例１において、前記市販重合ロジンエステルをロジンエステル（不均化ロジンとグリセリンのエステル）（以下、エステル（ａ１－７）とする）に変えた以外は同様にして、エステル（ａ１’－７）を得た。性状等を表１に示す。
【００９４】
調製例８
調製例１において、前記市販重合ロジンエステルを市販ロジンエステル（商品名「エステルガムＲＥ」：荒川化学工業（株）製、不均化ロジンとグリセリンのエステル）（以下、エステル（ａ１－８）とする。）に変えた以外は同様にして、エステル（ａ１’－８）を得た。性状等を表１に示す。
【００９５】
調製例９
調製例１において、前記市販重合ロジンエステルをロジンエステル（アクリル酸付加淡色ロジン（商品名「ＫＥ－６０４」：荒川化学工業（株）製）とグリセリンのエステル）（以下、エステル（ａ１－９）とする。）に変えた以外は同様にして、エステル（ａ１’－９）を得た。性状等を表１に示す。
【００９６】
調製例１０
調製例１と同様の反応装置に前記市販中国重合ロジン（以下、樹脂酸類（ａ２－１）とする）１００部を仕込み、同一の条件で減圧蒸留して樹脂酸類（ａ２’－１）を得た。性状等を表１に示す。
【００９７】
調製例１１
調製例１と同様の反応装置に、市販のディールス・アルダー付加物（商品名「ＫＥ－６０４」：アクリル酸付加淡色ロジン：荒川化学工業（株）製）（以下、樹脂酸類（ａ２－２）とする）１００部を仕込み、同一の条件で減圧蒸留を行い樹脂酸類（ａ２’－２）を得た。性状等を表１に示す。
【００９８】
参照例１～９
表１に記載のエステルまたは樹脂酸類をそのまま用いた。
【００９９】

【表１】

表　1

	名称	製品名	エステル化合物の構成		AV	OHV	(重量%)	(K)	(重量%/K)
			樹脂酸類	多価アルコール					
調製例１	(a1'-1)	ペンセルD-160	重合ロジン	ペンタエリスリトール	13	41	1.7	442	0.0038
調製例２	(a1'-2)	スーパーエステルT-125	不均化ロジン	ペンタエリスリトール	18	10	1.5	396	0.0038
調製例３	(a1'-3)	スーパーエステルT-125	不均化ロジン	ペンタエリスリトール	17	10	1.0	398	0.0025
調製例４	(a1'-4)	スーパーエステルT-125	不均化ロジン	ペンタエリスリトール	16	10	0.6	400	0.0015
調製例５	(a1'-5)	ペンセルAD	ロジン	ペンタエリスリトール	12	34	0.4	381	0.0010
調製例６	(a1'-6)	KE-100	不均化ロジン	グリセリン	7	6	0.7	380	0.0018
調製例７	(a1'-7)	—	不均化ロジン	グリセリン	0.9	10	0.8	378	0.0021
調製例８	(a1'-8)	エステルガムRE	不均化ロジン	グリセリン	6	27	0.3	374	0.0008
調製例９	(a1'-9)	—	アクリル酸付加淡色ロジン	グリセリン	3.5	22	1.2	416	0.00288
調製例10	(a2'-1)	—	重合ロジン	—	149	—	0.8	420	0.0019
調製例11	(a2'-2)	KE-604	アクリル酸付加淡色ロジン	—	230	—	0.7	408	0.0017
参照例１	(a1-1)	ペンセルD-160	重合ロジン	ペンタエリスリトール	13	40	3.0	428	0.0070
参照例２	(a1-2)	スーパーエステルT-125	不均化ロジン	ペンタエリスリトール	15	10	1.9	393	0.0048
参照例３	(a1-5)	ペンセルAD	ロジン	ペンタエリスリトール	14	35	3.5	353	0.0099
参照例４	(a1-6)	KE-100	不均化ロジン	グリセリン	8	6	1.7	374	0.0045
参照例５	(a1-7)	—	不均化ロジン	グリセリン	0.3	8.5	1.8	375	0.0048
参照例６	(a1-8)	エステルガムRE	不均化ロジン	グリセリン	5.6	35	1.7	367	0.0046
参照例７	(a1-9)	—	アクリル酸付加ロジン	グリセリン	4.5	27	3.5	416	0.00841
参照例８	(a2-1)	—	重合ロジン	—	142	—	4.0	413	0.0097
参照例９	(a2-2)	KE-604	アクリル酸付加淡色ロジン	—	238	—	1.9	401	0.0047

【０１００】

表中、「ＡＶ」は酸価、「ＯＨＶ」は水酸基価（いずれも単位はｍｇＫＯＨ／ｇ）を表す。また、「（重量％）」は分子量３００以下の成分の含有量を、「（Ｋ）」は樹脂軟化点を表す。

【０１０１】

実施例１～２５および比較例１～４（気泡ボイド、ハンダボールの評価）

（ソルダーペーストの調製）

表２～６に示す原料配合でフラックスを調製した。次いで、得られたフラックスにＳｎ

－Ａｇ－Ｃｕ系ハンダ金属粉（Ｓｎ９６．５重量％、Ａｇ３重量％、Ｃｕ０．５重量％；商品名「Ｓｎ９６．５／Ａｇ３／Ｃｕ０．５」、三井金属鉱業（株）製）を加え（フラックス：ハンダ金属粉＝１：９の重量比）、プラネタリーミルで１時間混練し、ソルダーペーストを調製した。

【０１０２】

（ハンダ付け（バンプ接合））

バンプ形成用試験基板（２２０μｍピッチのハンダ付けランドを有する基板）に上記で得られたソルダーペーストを印刷し、窒素リフローによりハンダ付けを行い、これを試験片とした。印刷条件は下記の通りである。バンプ径は約１００μｍである。

【０１０３】

＜印刷条件＞

メタルマスク：厚さ７０μｍのレーザー加工品

メタルスキージ速度：２０ｍｍ／秒

版離れ速度：０．１ｍｍ／秒

【０１０４】

＜リフロープロファイル＞

プリヒート：１５０～１６０℃で９０秒

リフロー時のピーク温度：２３５℃

リフロー条件：２２０℃以上、約３０秒

【０１０５】

（気泡ボイドの観察）

得られた試験片にＸ線を照射し、ハンダバンプ内で発生した気泡ボイドを視覚化した。接合部数３７８個について、バンプ径（１００μｍ）に対するボイドの直径（μｍ）の平均値（％）を求めた。

【０１０６】

なお、気泡ボイドの評価は以下の基準による。

◎　：平均値１０％以下

○　：平均値１０％を超えて１５％以下

○△：平均値１５％を超えて２０％以下

△　：平均値２０％を超えて２５％以下

△×：平均値２５％を超えて３０％以下

×　：平均値３０％より大

【０１０７】

各表において、記号の傍らに付した「＋」は各評価の下限および上限の中間値より小さいことを意味し、「－」は該中間値より大きいことを意味する。

【０１０８】

（ハンダボールの観察）

なお、前記気泡ボイド観察用に作成した試験片について、顕微鏡（製品名「ＶＨ－８０００」、（株）キーエンス製）を用いて２００倍の拡大倍率でハンダバンプ周辺のハンダボール出現状況を確認した。そして、ハンダバンプ（接合部）周辺に発生しているハンダボールの数を目視により計数し、ハンダバンプ１個当たりの計数値の平均値を求め、下記基準により評価した。

○　：０個

○△：１～３個

△　：３～５個

△×：６～９個

×　：１０個以上

【０１０９】

【表２】

表　２

フラックス成分		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
ベース樹脂(A)	エステル(a1-6)	9.9	21.2	35.7	34.8	53.5	34.8	9.9
	(残部※1)	(0.4)	(0.8)	(1.4)	(1.4)	(2.1)	(1.4)	(0.4)
	樹脂酸類(a2-1)	5.1	11.1	9.3	18.2	5.1	0	0
	樹脂酸類(a2-2)	0	0	0	0	0	18.2	5.1
	その他※2	0	0	0	0	0	0	0
活性剤(B)	アジピン酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	ジエチルアミン臭化水素銀	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
添加剤(C) (チキソトロピック剤)	硬化ひまし油	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
溶剤(D)	ヘキシルカルビトール	74.6	56.9	43.6	35.6	29.3	35.6	74.6
気泡ボイド		◎	○	○△	△	△	△	◎
ハンダボール		△×	○	○	○	○△	○	△×

【０１１０】

表中、※１「（残部）」とは未反応物（樹脂酸等を含む）をいう。また※２「その他」としては、中国製ＷＷロジン（酸価１６８ｍｇＫＯＨ／ｇ程度、軟化点７４℃程度）を用いた。なお、エステル（ａ１－６）の上段の数字は、エステル化合物自体（純分）の値である。下記表についても同様である。

【０１１１】

【表３】

表　３

ﾌﾗｯｸｽ成分		比較例１	比較例２	比較例３	比較例４
ﾍﾞｰｽ樹脂(A)	ｴｽﾃﾙ(a1-1)(残部※1)	0	0	3.0	60
		－	－	(0.1)	(2.3)
	樹脂酸類(a2-1)	46.8	15.6	11.1	5.1
	樹脂酸類(a2-2)	0	0	0	0
	その他※2	0	31.2	0	0
活性剤(B)	ｱｼﾞﾋﾟﾝ酸	1.0	1.0	1.0	1.0
	ｼﾞｴﾁﾙｱﾐﾝ臭化水素銀	1.0	1.0	1.0	1.0
添加剤(C)(ﾁｷｿﾄﾛﾋﾟｯｸ剤)	硬化ひまし油	8.0	8.0	8.0	8.0
溶剤(D)	ﾍｷｼﾙｶﾙﾋﾞﾄｰﾙ	43.2	43.2	75.8	22.6
気泡ボイド		×	×	△×	△×
ハンダボール		△	△	×	×

【０１１２】

【表４】

表　4

ﾜﾗｯｸｽ成分		実施例 4	実施例 8	実施例 9	実施例 6	実施例 10	実施例 11
ﾍﾞｰｽ樹脂(A)	ｴｽﾃﾙ(a1)またはｴｽﾃﾙ(a1')	(a1-6)	(a1'-6)	(a1'-6)	(a1-6)	(a1'-6)	(a1'-6)
		36.2	36.2	36.2	36.2	36.2	36.2
	樹脂酸類(a2)または樹脂酸類(a2')	(a2-1)	(a2-1)	(a2'-1)	(a2-2)	(a2-2)	(a2'-2)
		18.2	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2
活性剤(B)	ｱｼﾞﾋﾟﾝ酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	ｼﾞｴﾁﾙｱﾐﾝ臭化水素銀	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
添加剤(C)(ﾁｷｿﾄﾛﾋﾟｯｸ剤)	硬化ひまし油	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
溶剤(D)	ﾍｷｼﾙｶﾙﾋﾞﾄｰﾙ	35.6	35.6	35.6	35.6	35.6	35.6
気泡ボイド		△	△+	○△	△	△+	○△
ハンダボール		○	○	○	○	○	○

【０１１３】

【表５】

表　5

フラックス成分			実施例 4	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17
ベース樹脂(A)	エステル(a1)		(a1-6)	(a1-1)	(a1-2)	(a1-5)	(a1-7)	(a1-8)	(a1-9)
			36.2	36.2	36.2	36.2	36.2	36.2	36.2
	樹脂酸類(a2)		(a2-1)	(a2-1)	(a2-1)	(a2-1)	(a2-1)	(a2-1)	(a2-1)
			18.2	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2
活性剤(B)	アジピン酸		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	ジエチルアミン臭化水素銀		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
添加剤(C) (チキソトロピック剤)	硬化ひまし油		8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
溶剤(D)	ヘキシルカルビトール		35.6	35.6	35.6	35.6	35.6	35.6	35.6
気泡ボイド			△	△−	△−	△	△	△	△+
ハンダボール			○	○	○	○	○	○	○

【０１１４】

【表６】

表　6

フラックス成分		実施例 7	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
ベース樹脂(A)	エステル(a1')	(a1'-6)	(a1'-1)	(a1'-2)	(a1'-3)	(a1'-4)	(a1'-5)	(a1'-7)	(a1'-8)	(a1'-9)
		36.2	36.2	36.2	36.2	36.2	36.2	36.2	36.2	36.2
	樹脂酸類(a2)	(a2-1)	(a2-1)	(a2-1)	(a2-1)	(a2-1)	(a2-1)	(a2-1)	(a2-1)	(a2-1)
		18.2	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2	18.2
活性剤(B)	ｱｼﾞﾋﾟﾝ酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	ｼﾞｴﾁﾙｱﾐﾝ臭化水素銀	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
添加剤(C) (チキソトロピック剤)	硬化ひまし油	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
溶剤(D)	ヘキシルカルビトール	35.6	35.6	35.6	35.6	35.6	35.6	35.6	35.6	35.6
気泡ボイド		△+	△+	△+	△+	△+	△+	△+	△+	○
ハンダボール		○	○	○	○	○	○	○	○	○

【０１１５】
実施例２６～３０（空隙ボイドの評価）
（ソルダーペーストの調製）
　フラックスは、表７に示す原料の配合で調製したものを用いた。また、ハンダ金属粉や混連機械については前記同様である。
【０１１６】
（ハンダ付け（ダイレクトボンディング））

ダイレクトボンディング用銅基板（２０ｍｍ×３０ｍｍの銅泊を表面に有するセラミックス板）に、スクリーンマスクおよび印刷用スキージを用い、前記ソルダーペーストを厚さ０．１５ｍｍとなるようにスクリーン印刷し、試験片とした。印刷条件は下記の通りである。

【０１１７】

＜リフロープロファイル（空隙ボイド観察用）＞

プリヒート：１６０～１８０℃で８０秒

リフロー時のピーク温度：２４０℃、２２０℃以上、約３０秒

【０１１８】

（空隙ボイドの観察）

得られた試験片にＸ線を照射し、ハンダ接合界面に発生した空隙ボイドを視覚化した。平面電極の面積（mm^2）に対する当該空隙ボイドの面積（mm^2）の比率（％）を求めた。なお、評価は以下の基準による。

○：５％以下

△：５％を超えて１０％以下

【０１１９】

【表７】

表　7

フラックス成分		実施例 26	実施例 27	実施例 28	実施例 29	実施例 30
ベース樹脂(A)	エステル(a1)またはエステル(a1')	(a1-6) 36.2	(a1'-6) 36.2	(a1'-6) 36.2	(a1-6) 36.2	(a1'-6) 36.2
	樹脂酸類(a2)または樹脂酸類(a2')	(a2-1) 18.2	(a2-1) 18.2	(a2'-1) 18.2	(a2-2) 18.2	(a2-2) 18.2
活性剤(B)	アジピン酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	ジエチルアミン臭化水素銀	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
添加剤(C)(チキソトロピック剤)	硬化ひまし油	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
溶剤(D)	ヘキシルカルビトール	35.6	35.6	35.6	35.6	35.6
空隙ボイド		△	○	○	△	○

【産業上の利用可能性】

【０１２０】

本発明によれば、ハンダボール等の通常のハンダ付け特性を損なうことなく、特に前記気泡ボイドや空隙ボイドの発生量を低減することができる鉛フリーハンダ用フラックスを提供できる。また、本発明にかかわるフラックスを用いたソルダーペーストはかかるボイドの発生がほとんどなく、現行の表面実装に好適に用いることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. FI
C22C 13/00

(72)発明者 梶田 和成
大阪市鶴見区鶴見１丁目１番９号 荒川化学工業株式会社 研究所内

審査官 長谷山 健

(56)参考文献 特開平０７－１８５８８２（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－１２００９０（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－００１１８２（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－０３９５８４（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－２３０３８９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B23K 35/363
B23K 35/22
H05K 3/34
B23K 35/26
C22C 13/00