

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2014年1月3日(03.01.2014)(10) 国際公開番号
WO 2014/002303 A1

- (51) 国際特許分類:
B23K 35/26 (2006.01) *H05K 3/34* (2006.01)
B23K 1/00 (2006.01) *B23K 35/22* (2006.01)
C22C 13/00 (2006.01) *B23K 35/363* (2006.01)
C22C 13/02 (2006.01) *B23K 101/42* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/079847
- (22) 国際出願日: 2012年11月16日(16.11.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 特願 2012-147197 2012年6月29日(29.06.2012) JP
- (71) 出願人: ハリマ化成株式会社(HARIMA CHEMICALS, INCORPORATED) [JP/JP]; 〒6750019 兵庫県加古川市野口町水足671番地の4 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 今村 陽司(IMAMURA, Yoji); 〒6750019 兵庫県加古川市野口町水足671番地の4 ハリマ化成株式会社内 Hyogo (JP). 池田 一輝(IKEDA, Kazuki); 〒6750019 兵庫県加古川市野口町水足671番地の4 ハリマ化成株式会社内 Hyogo (JP). 朴 錦玉(PIAO, JinYu); 〒6750019 兵庫県加古川市野口町水足671番地の4 ハリマ化成株式会社内 Hyogo (JP). 竹本 正(TAKEMOTO, Tadashi); 〒3002635 茨城県つくば市東光台5丁目9-3 ハリマ化成株式会社筑波研究所内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 岡本 寛之(OKAMOTO, Hiroyuki); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原4丁目5番36号 セントラル新大阪ビル3F いくみ特許事務所内 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 國際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SOLDER ALLOY, SOLDER PASTE, AND ELECTRONIC CIRCUIT BOARD

(54) 発明の名称: はんだ合金、ソルダペーストおよび電子回路基板

(57) Abstract: This solder alloy is a tin-silver-copper-based solder alloy, contains tin, silver, copper, nickel, antimony, bismuth, and indium, essentially does not contain magnesium, and with respect to the total quantity of solder alloy, has a silver content of 0.05-0.2 mass% exclusive and an antimony content of at least 0.01 mass% and less than 2.5 mass%.

(57) 要約: はんだ合金は、スズ-銀-銅系のはんだ合金であり、スズ、銀、銅、ニッケル、アンチモン、ビスマスおよびインジウムを含有し、かつ、ゲルマニウムを実質的に含有せず、はんだ合金の総量に対して、銀の含有割合が、0.05質量%を超過し0.2質量%未満であり、アンチモンの含有割合が、0.01質量%以上2.5質量%未満である。

明細書

発明の名称：はんだ合金、ソルダペーストおよび電子回路基板 技術分野

[0001] 本発明は、はんだ合金、ソルダペーストおよび電子回路基板に関し、詳しくは、スズー銀ー銅系のはんだ合金、そのはんだ合金を含有するソルダペースト、および、そのソルダペーストを用いて得られる電子回路基板に関する。

背景技術

[0002] 一般的に、電気・電子機器などにおける金属接合では、ソルダペーストを用いたはんだ接合が採用されており、このようなソルダペーストには、従来、鉛を含有するはんだ合金が用いられる。

[0003] しかしながら、近年、環境負荷の観点から、鉛の使用を抑制することが要求されており、そのため、鉛を含有しないはんだ合金（鉛フリーはんだ合金）の開発が進められている。

[0004] このような鉛フリーはんだ合金としては、例えば、スズー銅系合金、スズー銀ー銅系合金、スズービスマス系合金、スズー亜鉛系合金などがよく知られているが、とりわけ、スズー銀ー銅系合金は、強度などに優れるため、広く用いられている。

[0005] 一方、スズー銀ー銅系合金に含有される銀は、非常に高価であるため、コスト化の観点から、銀の含有量を低減することが要求されている。しかし、単純に銀の含有量を低減するだけでは、耐疲労性（とりわけ、耐冷熱疲労性）に劣り、接続不良などを惹起する場合がある。

[0006] さらに、このようなスズー銀ー銅系合金としては、強度および伸び性をバランスよく備えるとともに、適度な融点を備えることが要求されている。

[0007] このような要求に応えるため、銀の含有量が低減されたスズー銀ー銅系合金として、具体的には、例えば、銀が0.05～2.0質量%、銅が1.0質量%以下、アンチモンが3.0質量%以下、ビスマスが2.0質量%以下

、インジウムが4.0質量%以下、ニッケルが0.2質量%以下、ゲルマニウムが0.1質量%以下、コバルトが0.5質量%以下の割合で含有され、残部が錫からなる低銀はんだ合金が、提案されている（例えば、下記特許文献1参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特許第4787384号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 一方、このようなはんだ合金としては、さらに、濡れ性の向上や、ボイド（空隙）の抑制などが要求されている。しかしながら、上記の特許文献1に記載の低銀はんだ合金は、濡れ性が十分ではない場合や、ボイド（空隙）の抑制が不十分になる場合がある。

[0010] 本発明の目的は、銀の含有量を低減し、低コスト化を図るとともに、優れた濡れ性を確保することができ、さらに、ボイド（空隙）の発生を抑制することができるはんだ合金、そのはんだ合金を含有するソルダペースト、および、そのソルダペーストを用いて得られる電子回路基板を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明のはんだ合金は、スズ—銀—銅系のはんだ合金であって、スズ、銀、銅、ニッケル、アンチモン、ビスマスおよびインジウムを含有し、かつ、ゲルマニウムを実質的に含有せず、前記はんだ合金の総量に対して、前記銀の含有割合が、0.05質量%を超過し0.2質量%未満であり、前記アンチモンの含有割合が、0.01質量%以上2.5質量%未満であることを特徴としている。

[0012] また、本発明のはんだ合金では、前記はんだ合金の総量に対して、前記ビスマスの含有割合が、0.1質量%以上3.1質量%以下であることが好適

である。

- [0013] また、本発明のはんだ合金では、前記アンチモンの含有量に対する、前記ビスマスの含有量の質量比（Bi／Sb）が、5以上45以下であることが好適である。
- [0014] また、本発明のはんだ合金では、前記はんだ合金の総量に対して、前記インジウムの含有割合が、0.01質量%以上1質量%以下であることが好適である。
- [0015] また、本発明のはんだ合金では、前記アンチモンの含有量に対する、前記インジウムの含有量の質量比（In／Sb）が、0.5以上15以下であることが好適である。
- [0016] また、本発明のはんだ合金では、前記ビスマスの含有量に対する、前記インジウムの含有量の質量比（In／Bi）が、0.004以上0.6以下であることが好適である。
- [0017] また、本発明のはんだ合金では、前記はんだ合金の総量に対して、前記銅の含有割合が、0.1質量%以上1質量%以下であり、前記ニッケルの含有割合が、0.01質量%以上0.2質量%以下であり、前記ニッケルの含有量に対する、前記銅の含有量の質量比（Cu／Ni）が、12.5未満であることが好適である。
- [0018] また、本発明のはんだ合金は、さらに、コバルトを含有し、前記はんだ合金の総量に対して、前記コバルトの含有割合が、0.001質量%以上0.005質量%以下であることが好適である。
- [0019] また、本発明のソルダペーストは、上記のはんだ合金からなるはんだ粉末と、フラックスとを含有することを特徴としている。
- [0020] また、本発明の電子回路基板は、上記のソルダペーストによるはんだ付部を備えることを特徴としている。

発明の効果

- [0021] 本発明のはんだ合金は、銀の含有割合が、0.05質量%を超過し0.2質量%未満と低く、低成本化を図ることができる。

- [0022] また、本発明のはんだ合金は、スズ、銀、銅、ニッケル、アンチモン、ビスマスおよびインジウムを含有する一方、酸化しやすいゲルマニウムを実質的に含有しておらず、かつ、アンチモンの含有割合が0.01質量%以上2.5質量%未満ある。そのため、はんだ合金中に酸化物が形成されるのを抑制することができ、これにより、ボイド（空隙）の発生を抑制することができ、さらに、はんだの接合部における耐疲労性（とりわけ、耐冷熱疲労性）を付与することができ、はんだの濡れ性を確保することもできる。
- [0023] そして、本発明のソルダペーストは、本発明のはんだ合金を含有するので、低コスト化を図れるとともに、優れた濡れ性を確保することができ、さらに、ボイド（空隙）の発生を抑制することができる。
- [0024] また、本発明の電子回路基板は、はんだ付において、本発明のソルダペーストが用いられるので、低コスト化を図れるとともに、優れた接続信頼性を確保することができる。

発明の実施形態

- [0025] 本発明のはんだ合金は、スズ—銀—銅系のはんだ合金であって、ゲルマニウムを実質的に含有することなく、必須成分として、スズ、銀、銅、ニッケル、アンチモン、ビスマスおよびインジウムを含有している。
- [0026] なお、ゲルマニウムを実質的に含有しないとは、積極的にゲルマニウムを配合しないことであり、不可避的に混入する不純物としてのゲルマニウムの含有を許容するものである。
- [0027] このようなはんだ合金において、スズの含有割合は、後述する各成分の残余の割合であって、各成分の配合量に応じて、適宜設定される。
- [0028] 銀の含有割合は、はんだ合金の総量に対して、0.05質量%を超過、好ましくは、0.08質量%以上であり、0.2質量%未満、好ましくは、0.18質量%以下である。
- [0029] 本発明のはんだ合金は、銀の含有割合を上記範囲に設定しているので、低コスト化を図ることができ。また、他の金属の含有割合を後述する範囲に設定していることから、はんだ合金における銀の含有割合が上記のように少

なく設定されていても、優れた接合強度、濡れ性、耐衝撃性および耐疲労性を確保することができる。さらに、銀の含有割合を上記のように少なく設定することで、後述する銅による効果（耐侵食性）を有効に発現させることができる。

- [0030] 銀の含有割合が上記下限以下である場合には、接合強度が劣ったり、後述する銅による効果（耐侵食性）の発現を阻害する。一方、銀の含有割合が上記上限以上である場合には、はんだ合金のコスト削減の効果が小さくなる。また、後述するコバルトが配合される場合において、そのコバルトによる効果（耐衝撃性、耐疲労性）の発現を阻害する。
- [0031] 銅の含有割合は、はんだ合金の総量に対して、例えば、0.1質量%以上、好ましくは、0.3質量%以上、より好ましくは、0.5質量%以上であり、例えば、1.5質量%以下、好ましくは、1質量%以下、より好ましくは、0.8質量%以下である。
- [0032] 銅の含有割合が上記範囲であれば、優れた耐侵食性および接合強度を確保することができる。
- [0033] 一方、銅の含有割合が上記下限未満である場合には、耐侵食性に劣る場合がある。また、銅の含有割合が上記上限を超過する場合には、耐疲労性（とりわけ、耐冷熱疲労性）に劣る場合や、接合強度に劣る場合がある。
- [0034] ニッケルの含有割合は、はんだ合金の総量に対して、例えば、0.01質量%以上、好ましくは、0.03質量%以上であり、例えば、1質量%以下、好ましくは、0.2質量%以下、より好ましくは、0.1質量%以下である。
- [0035] ニッケルの含有割合が上記範囲であれば、結晶組織を微細化させることができ、強度および耐疲労性（とりわけ、耐冷熱疲労性）の向上を図ることができる。
- [0036] 一方、ニッケルの含有割合が上記下限未満である場合には、強度および耐疲労性（とりわけ、耐冷熱疲労性）に劣る場合がある。また、ニッケルの含有割合が上記上限を超過する場合にも、強度および耐疲労性（とりわけ、耐

冷熱疲労性)に劣る場合がある。

- [0037] また、ニッケルの含有量に対する、銅の含有量の質量比（Cu/Ni）は、例えば、25未満、好ましくは、12.5未満、より好ましくは、12以下、通常、5以上である。
- [0038] ニッケルと銅との質量比（Cu/Ni）が上記範囲であれば、優れた接合強度を確保することができる。
- [0039] 一方、ニッケルと銅との質量比（Cu/Ni）が上記下限未満である場合には、接合強度に劣る場合がある。また、ニッケルと銅との質量比（Cu/Ni）が上記上限以上である場合にも、接合強度に劣る場合がある。
- [0040] アンチモンの含有割合は、はんだ合金の総量に対して、0.01質量%以上、好ましくは、0.06質量%以上であり、2.5質量%未満、好ましくは、1.5質量%以下、より好ましくは、0.6質量%以下である。
- [0041] アンチモンの含有割合が上記範囲であれば、優れた耐熱性および接合強度を確保することができ、さらに、アンチモンがスズ中に固溶することにより、はんだ合金の強度を高め、耐疲労性（とりわけ、耐冷熱疲労性）の向上を図ることができる。また、後述するようにソルダペーストにおいて用いる場合に、優れたはんだ濡れ性および耐疲労性を確保することができ、さらに、ボイドの発生を抑制することができる。
- [0042] 一方、アンチモンの含有割合が上記下限未満である場合には、接合強度および耐疲労性（とりわけ、耐冷熱疲労性）に劣り、ボイドが発生しやすくなる。また、アンチモンの含有割合が上記上限以上である場合には、濡れ性、接合強度および耐疲労性（とりわけ、耐冷熱疲労性）に劣り、さらには、ボイドが発生しやすくなるという不具合がある。
- [0043] ビスマスの含有割合は、はんだ合金の総量に対して、例えば、0.01質量%以上、好ましくは、0.1質量%以上、より好ましくは、0.2質量%以上、とりわけ好ましくは、1質量%以上であり、例えば、4質量%以下、好ましくは、3.5質量%以下、より好ましくは、3.1質量%以下、さらに好ましくは、2.8質量%以下である。

- [0044] ビスマスの含有割合が上記範囲であれば、優れた接合強度および融点を確保することができる。
- [0045] 一方、ビスマスの含有割合が上記下限未満である場合には、接合強度に劣り、また、融点が高くなりすぎる場合がある。また、ビスマスの含有割合が上記上限を超過する場合には、接合強度が低下する場合がある。
- [0046] また、アンチモンの含有割合とビスマスの含有割合との合計は、はんだ合金の総量に対して、例えば、0.1質量%以上、好ましくは、0.4質量%以上、より好ましくは、1質量%以上であり、例えば、4.2質量%以下、好ましくは、3.1質量%以下、より好ましくは、2.7質量%以下である。
- [0047] アンチモンの含有割合とビスマスの含有割合との合計が上記範囲であれば、優れた接合強度を確保することができる。
- [0048] 一方、アンチモンの含有割合とビスマスの含有割合との合計が上記下限未満である場合には、接合強度に劣る場合がある。また、アンチモンの含有割合とビスマスの含有割合との合計が上記上限を超過する場合には、接合強度が低下する場合がある。
- [0049] また、アンチモンの含有量に対する、ビスマスの含有量の質量比（Bi/Sb）は、例えば、1以上、好ましくは、5以上、より好ましくは、10以上であり、例えば、300以下、好ましくは、60以下、より好ましくは、45以下、とりわけ好ましくは、35以下である。
- [0050] アンチモンとビスマスとの質量比（Bi/Sb）が上記範囲であれば、優れた接合強度を確保することができる。
- [0051] 一方、アンチモンとビスマスとの質量比（Bi/Sb）が上記下限未満である場合には、接合強度および濡れ性に劣る場合や、ボイドが発生しやすくなる場合がある。また、アンチモンとビスマスとの質量比（Bi/Sb）が上記上限を超過する場合にも、接合強度に劣る場合がある。
- [0052] インジウムの含有割合は、はんだ合金の総量に対して、例えば、0.005質量%以上、好ましくは、0.01質量%以上、より好ましくは、0.1

質量%以上であり、例えば、2質量%以下、好ましくは、1質量%以下、より好ましくは、0.8質量%以下である。

[0053] インジウムの含有割合が上記範囲であれば、優れた接合強度を確保することができる。

[0054] 一方、インジウムの含有割合が上記下限未満である場合には、接合強度に劣る場合がある。また、インジウムの含有割合が上記上限を超過する場合には、濡れ性に劣る場合や、ボイドが発生しやすくなる場合がある。

[0055] また、アンチモンの含有量に対する、インジウムの含有量の質量比（In/Sb）は、例えば、0.01以上、好ましくは、0.05以上、より好ましくは、0.1以上、さらに好ましくは、0.5以上、とりわけ好ましくは、1以上であり、例えば、100以下、好ましくは、25以下、より好ましくは、15以下、とりわけ好ましくは、12以下である。

[0056] アンチモンとインジウムとの質量比（In/Sb）が上記範囲であれば、優れた接合強度および濡れ性を確保することができ、ボイドの発生を抑制することができる。

[0057] 一方、アンチモンとインジウムとの質量比（In/Sb）が上記下限未満である場合には、接合強度や濡れ性に劣る場合や、ボイドが発生しやすくなる場合がある。また、アンチモンとインジウムとの質量比（In/Sb）が上記上限を超過する場合にも、接合強度や濡れ性に劣る場合や、ボイドが発生しやすくなる場合がある。

[0058] また、ビスマスの含有量に対する、インジウムの含有量の質量比（In/Bi）は、例えば、0.002以上、好ましくは、0.004以上、より好ましくは、0.1以上であり、例えば、5以下、好ましくは、1以下、より好ましくは、0.6以下である。

[0059] ビスマスとインジウムとの質量比（In/Bi）が上記範囲であれば、優れた接合強度および濡れ性を確保することができ、ボイドの発生を抑制することができる。

[0060] 一方、ビスマスとインジウムとの質量比（In/Bi）が上記下限未満で

ある場合には、接合強度や濡れ性に劣る場合や、ボイドが発生しやすくなる場合がある。また、ビスマスとインジウムとの質量比（In/Bi）が上記上限を超過する場合にも、接合強度や濡れ性に劣る場合や、ボイドが発生しやすくなる場合がある。

[0061] また、本発明のはんだ合金は、任意成分として、さらに、コバルトを含有することができる。

[0062] はんだ合金がコバルトを含有すると、はんだ合金から得られるソルダペーストにおいて、はんだ付界面に形成される金属間化合物層（例えば、Sn—Cu、Sn—Co、Sn—Cu—Coなど）が、厚くなり、熱の負荷や、熱変化による負荷によっても成長し難くなる場合がある。また、コバルトが、はんだ中に分散析出することにより、はんだを強化できる場合がある。その結果、はんだ合金がコバルトを含有する場合には、優れた耐疲労性および接合強度を確保できる場合がある。

[0063] コバルトの含有割合は、はんだ合金の総量に対して、例えば、0.001質量%以上、好ましくは、0.002質量%以上であり、例えば、0.01質量%以下、好ましくは、0.005質量%以下、より好ましくは、0.004質量%以下である。

[0064] コバルトの含有割合が上記範囲であれば、接合強度の向上を図ることができる。

[0065] 一方、コバルトの含有割合が上記下限未満である場合には、耐疲労性に劣り、接合強度の向上を図ることができない場合がある。また、コバルトの含有割合が上記上限を超過する場合には、金属間化合物層が厚くなり、また、硬度が高くなつて韌性が低下するため、耐疲労性に劣り、接合強度の向上を図ことができない場合がある。

[0066] そして、このようなはんだ合金は、上記した各金属成分を溶融炉において溶融させ、均一化するなど、公知の方法で合金化することにより得ができる。

[0067] 金属成分としては、特に制限されないが、均一に溶解させる観点から、好

ましくは、粉末状の金属が用いられる。

- [0068] 金属の粉末の平均粒子径は、特に制限されないが、レーザ回折法による粒子径・粒度分布測定装置を用いた測定で、例えば、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ である。
- [0069] なお、はんだ合金の製造に用いられる金属の粉末は、本発明の優れた効果を阻害しない範囲において、微量の不純物（不可避不純物）を含有することができる。
- [0070] そして、このようにして得られるはんだ合金の、DSC法（測定条件：昇温速度 $0.5^\circ\text{C}/\text{分}$ ）により測定される融点は、例えば、 200°C 以上、好ましくは、 220°C 以上であり、例えば、 250°C 以下、好ましくは、 240°C 以下である。
- [0071] はんだ合金の融点が上記範囲であれば、ソルダペーストに用いた場合に、簡易かつ作業性よく金属接合することができる。
- [0072] そして、本発明のはんだ合金は、銀の含有割合が、 0.05質量\% を超過し 0.2質量\% 未満と低く、低成本化を図ることができる。
- [0073] また、本発明のはんだ合金は、スズ、銀、銅、ニッケル、アンチモン、ビスマスおよびインジウムを含有する一方、酸化しやすいゲルマニウムを実質的に含有しておらず、かつ、アンチモンの含有割合が 0.01質量\% 以上 2.5質量\% 未満ある。そのため、はんだ合金中に酸化物が形成されるのを抑制することができ、これにより、ボイド（空隙）の発生を抑制することができ、さらに、はんだの接合部における耐疲労性（とりわけ、耐冷熱疲労性）を付与することができ、はんだの濡れ性を確保することもできる。
- [0074] すなわち、アンチモンの含有割合が 0.01質量\% 未満、または、 2.5質量\% 以上である場合には、たとえゲルマニウムを実質的に含有していないとも、濡れ性に劣る場合や、ボイドが発生しやすくなる場合がある。
- [0075] しかしながら、アンチモンの含有割合が 0.01質量\% 以上 2.5質量\% 未満であれば、ゲルマニウムを実質的に含有していない場合に、とりわけ優れた濡れ性を確保することができ、さらに、ボイド（空隙）の発生を抑制することができる。

- [0076] そのため、このようなはんだ合金は、好ましくは、ソルダペースト（ソルダペースト接合材）に含有される。
- [0077] 具体的には、本発明のソルダペーストは、上記したはんだ合金と、フラックスとを含有している。
- [0078] ソルダペーストにおいて、はんだ合金は、好ましくは、粉末として含有される。
- [0079] 粉末形状としては、特に制限されず、例えば、実質的に完全な球状、例えば、扁平なブロック状、例えば、針状などが挙げられ、また、不定形であってもよい。粉末形状は、ソルダペーストに要求される性能（例えば、チクソトロピー、耐サギング性など）に応じて、適宜設定される。
- [0080] はんだ合金の粉末の平均粒子径（球状の場合）、または、平均長手方向長さ（球状でない場合）は、レーザ回折法による粒子径・粒度分布測定装置を用いた測定で、例えば、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ である。
- [0081] フラックスとしては、特に制限されず、公知のはんだフラックスを用いることができる。
- [0082] 具体的には、フラックスは、例えば、ベース樹脂（ロジン、アクリル樹脂など）、活性剤（例えば、エチルアミン、プロピルアミンなどアミンのハロゲン化水素酸塩、例えば、乳酸、クエン酸、安息香酸などの有機カルボン酸など）、チクソトロピー剤（硬化ひまし油、蜜ロウ、カルナバワックスなど）などを主成分とし、また、フラックスを液状にして使用する場合には、さらに有機溶剤を含有することができる。
- [0083] そして、ソルダペーストは、上記したはんだ合金からなる粉末と、上記したフラックスとを、公知の方法で混合することにより得ることができる。
- [0084] はんだ合金（粉末）と、フラックスとの配合割合は、はんだ合金：フラックス（質量比）として、例えば、 $70 : 30 \sim 90 : 10$ である。
- [0085] そして、本発明のソルダペーストは、本発明のはんだ合金を含有するので、低コスト化を図れるとともに、優れた濡れ性を確保することができ、さらに、ボイド（空隙）の発生を抑制することができる。

- [0086] また、本発明は、上記のソルダペーストによるはんだ付部を備える電子回路基板を含んでいる。
- [0087] すなわち、上記のソルダペーストは、例えば、電気・電子機器などの電子回路基板の電極と、電子部品とのはんだ付（金属接合）において、好適に用いられる。
- [0088] 電子部品としては、特に制限されず、例えば、抵抗器、ダイオード、コンデンサ、トランジスタなどの公知の電子部品が挙げられる。
- [0089] そして、このような電子回路基板は、そのはんだ付において、上記のソルダペーストが用いられるので、低コスト化を図れるとともに、優れた接続信頼性を確保することができる。
- [0090] なお、本発明のはんだ合金の使用方法は、上記ソルダペーストに限定されず、例えば、やに入りはんだ接合材の製造に用いることもできる。具体的には、例えば、公知の方法（例えば、押出成形など）により、上記のフラックスをコアとして、上記したはんだ合金を線状に成形することにより、やに入りはんだ接合材を得ることもできる。

- [0091] そして、このようなやに入りはんだ接合材も、ソルダペーストと同様、例えば、電気・電子機器などの電子回路基板のはんだ付（金属接合）において、好適に用いられる。

実施例

- [0092] 次に、本発明を、実施例および比較例に基づいて説明するが、本発明は、下記の実施例によって限定されるものではない。

- [0093] 実施例 1～4 1 および比較例 1～7

・はんだ合金の調製

表 1～3 に記載の各金属の粉末を、表 1～3 に記載の配合割合でそれぞれ混合し、得られた金属混合物を溶解炉にて溶解および均一化させて、はんだ合金を調製した。各実施例および各比較例の配合処方におけるスズ (S n) の配合割合は、表 1～3 に記載の各金属（銀 (A g)、銅 (C u)、ビスマス (B i)、アンチモン (S b)、ニッケル (N i)、インジウム (I n)

、コバルト（C o）およびゲルマニウム（G e）の配合割合（質量%）を差し引いた残部である。

- [0094] 実施例1のはんだ合金は、A g、C u、B i、S b、N iおよびI nの各金属を表1に示す割合で配合して、残部をS nとしたものである。実施例2では、実施例1の処方に対して、さらにC oを配合した。
- [0095] 実施例3～8は、実施例1の処方に対して、B iの配合割合を変えた処方の例である。
- [0096] 実施例9および10は、実施例4の処方に対して、S bの配合割合およびB iとS bとの配合量の質量比B i／S bの値を変えた処方の例である。
- [0097] 実施例11～16は、実施例1の処方に対して、I nの配合割合を変えた処方の例である。
- [0098] 実施例17および18は、実施例1の処方に対して、S bおよびI nの配合割合と、I nとS bとの配合量の質量比I n／S bの値とを変えた処方の例である。
- [0099] 実施例19および20は、実施例1の処方に対して、B iおよびI nの配合割合と、I nとB iとの配合量の質量比I n／B iの値とを変えた処方の例である。
- [0100] 実施例21は、実施例1の処方に対して、C uの配合割合を変えた処方の例である。
- [0101] 実施例22～36は、実施例4～7、9～10、12～15、および17～21の処方に対して、さらにC oを配合した処方の例である。
- [0102] 実施例37～39および比較例3および4は、実施例1の処方に対して、S bの配合割合を変えた処方の例である。
- [0103] 実施例40～41および比較例5のはんだ合金は、実施例1の処方に対して、A gの配合割合を変えた処方の例である。
- [0104] 比較例1のはんだ合金は、実施例1の処方に対して、さらにG eを配合した処方の例である。
- [0105] 比較例2のはんだ合金は、実施例1の処方に対して、I nを配合しなかつ

た処方の例である。

[0106] 比較例6のはんだ合金は、S n – A g – C u系はんだの標準的組成である、S n 9 6 . 5 – A g 3 . 0 – C u 0 . 5で表わされる処方の例である。

[0107] 比較例7のはんだ合金は、比較例6の処方に対して、A gの配合割合を変えた処方の例である。

[0108] · ソルダペーストの調製

得られたはんだ合金を、粒径が25~38μmとなるように粉末化し、得られたはんだ合金の粉末と、公知のフラックスとを混合して、ソルダペーストを得た。

[0109] · ソルダペーストの評価

得られたソルダペーストをチップ部品搭載用のプリント基板に印刷して、リフロー法によりチップ部品を実装した。実装時のソルダペーストの印刷条件、チップ部品のサイズ等については、後述する「接合強度・接合耐久性」、「はんだぬれ性」および「ボイド発生」の各評価に応じて適宜設定した。

[0110]

[表1]

No.	配 合 处 方 (質量%)							Bi/Sb (質量 比)	In/Sb (質量 比)	In/Bi (質量 比)	Cu/Ni (質量比)
	Sn	Ag	Cu	Bi	Sb	Ni	In				
実施例1 残部	0.1	0.7	2.0	0.08	0.065	0.5	—	—	25	6.25	0.25
実施例2 残部	0.1	0.7	2.0	0.08	0.065	0.5	0.003	—	25	6.25	0.25
実施例3 残部	0.1	0.7	3.2	0.08	0.065	0.5	—	—	40	6.25	0.156
実施例4 残部	0.1	0.7	3.0	0.08	0.065	0.5	—	—	37.5	6.25	0.167
実施例5 残部	0.1	0.7	2.5	0.08	0.065	0.5	—	—	31.25	6.25	0.2
実施例6 残部	0.1	0.7	1.5	0.08	0.065	0.5	—	—	18.75	6.25	0.333
実施例7 残部	0.1	0.7	0.5	0.08	0.065	0.5	—	—	6.25	6.25	1
実施例8 残部	0.1	0.7	0.1	0.08	0.065	0.5	—	—	1.25	6.25	5
実施例9 残部	0.1	0.7	3.0	0.01	0.065	0.5	—	—	300	50	0.167
実施例10 残部	0.1	0.7	3.0	1.5	0.065	0.5	—	—	2	0.333	0.167
実施例11 残部	0.1	0.7	2.0	0.08	0.065	1.5	—	—	25	18.75	0.75
実施例12 残部	0.1	0.7	2.0	0.08	0.065	1.0	—	—	25	12.5	0.5
実施例13 残部	0.1	0.7	2.0	0.08	0.065	0.7	—	—	25	8.75	0.35
実施例14 残部	0.1	0.7	2.0	0.08	0.065	0.3	—	—	25	3.75	0.15
実施例15 残部	0.1	0.7	2.0	0.08	0.065	0.01	—	—	25	0.125	0.005
実施例16 残部	0.1	0.7	2.0	0.08	0.065	0.005	—	—	25	0.063	0.0025
実施例17 残部	0.1	0.7	2.0	0.05	0.065	1.0	—	—	40	20	0.5
実施例18 残部	0.1	0.7	2.0	0.8	0.065	0.01	—	—	2.5	0.013	0.005
実施例19 残部	0.1	0.7	0.5	0.08	0.065	1.0	—	—	6.25	12.5	2
実施例20 残部	0.1	0.7	3.0	0.08	0.065	0.3	—	—	37.5	3.75	0.1
実施例21 残部	0.1	1.5	2.0	0.08	0.065	0.5	—	—	25	6.25	0.25

表1

[0111]

[表2]

No.	配 合 处 方 (質量%)							Bi/Sb (質量 比)	In/Sb (質量 比)	In/Bi (質量 比)	Cu/Ni (質量 比)
	Sn	Ag	Cu	Bi	Sb	Ni	In				
実施例22 残部	0.1	0.7	3.0	0.08	0.065	0.5	0.003	—	37.5	6.25	0.167
実施例23 残部	0.1	0.7	2.5	0.08	0.065	0.5	0.003	—	31.25	6.25	0.2
実施例24 残部	0.1	0.7	1.5	0.08	0.065	0.5	0.003	—	18.75	6.25	0.333
実施例25 残部	0.1	0.7	0.5	0.08	0.065	0.5	0.003	—	6.25	6.25	1
実施例26 残部	0.1	0.7	3.0	0.01	0.065	0.5	0.003	—	300	50	0.167
実施例27 残部	0.1	0.7	3.0	1.5	0.065	0.5	0.003	—	2	0.333	0.167
実施例28 残部	0.1	0.7	2.0	0.08	0.065	1.0	0.003	—	25	12.5	0.5
実施例29 残部	0.1	0.7	2.0	0.08	0.065	0.7	0.003	—	25	8.75	0.35
実施例30 残部	0.1	0.7	2.0	0.08	0.065	0.3	0.003	—	25	3.75	0.15
実施例31 残部	0.1	0.7	2.0	0.08	0.065	0.01	0.003	—	25	0.125	0.005
実施例32 残部	0.1	0.7	2.0	0.05	0.065	1.0	0.003	—	40	20	0.5
実施例33 残部	0.1	0.7	2.0	0.8	0.065	0.01	0.003	—	2.5	0.013	0.005
実施例34 残部	0.1	0.7	0.5	0.08	0.065	1.0	0.003	—	6.25	12.5	2
実施例35 残部	0.1	0.7	3.0	0.08	0.065	0.3	0.003	—	37.5	3.75	0.1
実施例36 残部	0.1	1.5	2.0	0.08	0.065	0.5	0.003	—	25	6.25	0.25
実施例37 残部	0.1	0.7	2.0	0.06	0.065	0.5	—	—	33.3	8.333	0.25
実施例38 残部	0.1	0.7	2.0	0.6	0.065	0.5	—	—	3.33	0.833	0.25
実施例39 残部	0.1	0.7	2.0	2.4	0.065	0.5	—	—	0.833	0.208	0.25
実施例40 残部	0.08	0.7	2.0	0.08	0.065	0.5	—	—	25	6.25	0.25
実施例41 残部	0.18	0.7	2.0	0.08	0.065	0.5	—	—	4	1	0.25

[0112]

[表3]

No.	配 合 处 方 (質量%)						Bi/Sb (質量 比)	In/Sb (質量 比)	In/Bi (質量 比)	Cu/Ni (質量 比)		
	Sn	Ag	Cu	Bi	Sb	Ni						
比較例1 残部	0.1	0.7	2.0	0.08	0.065	0.5	—	0.01	25	6.25	0.25	10.77
比較例2 残部	0.1	0.7	2.0	0.08	0.065	—	—	—	25	—	—	10.77
比較例3 残部	0.1	0.7	2.0	3.00	0.065	0.5	—	—	0.667	0.167	0.25	10.77
比較例4 残部	0.1	0.7	2.0	0.008	0.065	0.5	—	—	250	62.5	0.25	10.77
比較例5 残部	0.001	0.7	2.0	0.08	0.065	0.5	—	—	25	6.25	0.25	10.77
比較例6 残部	3.0	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例7 残部	0.1	0.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

平衡

各実施例および各比較例において得られたソルダペーストを、下記に従って評価した。その結果を、表4および表5に示す。

<接合強度>

・初期接合強度

各実施例および各比較例において得られたソルダペーストを、チップ部品搭載用プリント基板に印刷して、リフロー法によりチップ部品を実装した。ソルダペーストの印刷膜厚は、厚さ $150\text{ }\mu\text{m}$ のメタルマスクを用いて調整した。ソルダペーストの印刷後、 3216 サイズ($32\text{ mm}\times 16\text{ mm}$)のチップ部品を上記プリント基板の所定位置に搭載してリフローした。リフローのピーク温度は 240°C とした。

- [0113] チップ部品が実装されたプリント基板を試験基板として、チップ部品の接合強度を、ボンドテスター(DAGE社製)を用いて測定した。測定時のチップ部品のせん断速度は $100\text{ }\mu\text{m}/\text{秒}$ に設定し、接合強度は試験基板の総数30における平均値とした。
- [0114] 初期接合強度は、比較例6のソルダペースト(はんだ合金の組成がSn96.5-Ag3.0-Cu0.5(以下、「SAC305」という)であるもの)を用いたときのチップ部品の接合強度を基準として、下記の基準により相対的に評価した。
- [0115] A+： 比較例6の初期接合強度に対して30%以上大きい値を示し、初期接合強度が極めて良好であった。
- [0116] A： 比較例6の初期接合強度に対して10%以上大きい値を示し、初期接合強度が良好であった。
- [0117] B： 比較例6の初期接合強度との差が±5%未満であった。
- [0118] C： 比較例6の初期接合強度に対して5%以上小さい値を示し、初期接合強度が不十分であった。
- ・接合耐久性(耐冷熱疲労性)

初期接合強度の測定に用いたものと同様の試験基板を、冷熱サイクル試験に供した。冷熱サイクル試験では、試験基板を冷熱サイクル槽に設置した後

、 -40°C の環境下で30分間保持し、次いで 125°C の環境下で30分間保持するという一連の操作を1500サイクル繰り返した。1500サイクル経過後（耐久試験後）のチップ部品の接合強度は、初期接合強度の場合と同様にして測定し、試験基板の総数30枚における平均値を求めた。

[0119] 接合耐久性（耐冷熱疲労性）は、比較例6のソルダペーストを用いて冷熱サイクル試験に供したときの1500サイクル経過後のチップ部品の接合強度を基準として、下記の基準により相対的に評価した。

[0120] A+： 比較例6の接合強度（耐久試験後）に対して30%以上大きい値を示し、耐冷熱疲労性が極めて良好であった。

[0121] A： 比較例6の接合強度（耐久試験後）に対して10%以上大きい値を示し、耐冷熱疲労性が良好であった。

[0122] B： 比較例6の接合強度（耐久試験後）との差が $\pm 5\%$ 未満であった。

[0123] C： 比較例6の接合強度（耐久試験後）に対して5%以上小さい値を示し、耐冷熱疲労性が不十分であった。

<はんだの濡れ性>

各実施例および各比較例において得られたソルダペーストを、チップ部品搭載用プリント基板に印刷した後、リフロー法によるチップ部品実装時と同等の条件でプリント基板を加熱して、ソルダペースト中のはんだ合金を溶解させた。プリント基板には、0603サイズ（ $6\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ ）のチップ部品の実装を対象とするものを用いた。ソルダペーストの印刷膜厚は、厚さ $120\text{ }\mu\text{m}$ のメタルマスクを用いて調整した。リフローのピーク温度は 240°C とした。

[0124] プリント基板を冷却後、プリント基板上のはんだの溶融状態を光学顕微鏡で観察して、はんだの溶融性（いわゆる「はんだの濡れ性」）を下記の基準により評価した。ソルダペーストの印刷箇所は、1つのプリント基板に合計20ヶ所であって、はんだのぬれ性は、プリント基板中の全印刷箇所を観察して評価した。

- [0125] A : はんだは完全に溶融しており、はんだの濡れ性が良好であった。
- [0126] B : はんだ合金の溶け残りであるはんだ粒が若干観察された。
- [0127] C : はんだ合金の溶け残りが顕著であって、はんだのぬれ性が不十分であった。

<ボイド発生の抑制効果>

各実施例および各比較例において得られたソルダペーストを、チップ部品搭載用プリント基板に印刷した後、リフロー法によるチップ部品実装時と同等の条件でプリント基板を加熱して、ソルダペースト中のはんだ合金を溶解させた。プリント基板には、2125サイズ（21mm×25mm）のチップ部品の実装を対象とするものを用いた。ソルダペーストの印刷膜厚は、厚さ120μmのメタルマスクを用いて調整した。リフローのピーク温度は240°Cとした。

- [0128] プリント基板を冷却後、プリント基板上のはんだの表面状態をX線写真で観察して、はんだが形成されている領域に占めるボイドの総面積の割合（ボイドの面積率）を測定した。ボイドの発生状況は、プリント基板中の合計30ヶ所のランドにおけるボイドの面積率の平均値を求めて、下記の基準により評価した。
- [0129] A+ : ボイドの面積率の平均値が1%以下であって、ボイド発生の抑制効果が極めて良好であった。
- [0130] A : ボイドの面積率の平均値が1%を超過し、3%以下であって、ボイド発生の抑制効果が良好であった。
- [0131] B : ボイドの面積率の平均値が3%を超過し、5%以下であった。
- [0132] C : ボイドの面積率の平均値が5%を超過し、ボイド発生の抑制効果が不十分であった。

<総合評価>

・評点の算出および総合判定

上記「初期接合強度」、「接合耐久性」、「濡れ性」および「ボイド発生」の各評価について、評価“A+”を4点、評価“A”を3点、評価“B”

を2点、および評価“C”を1点として、評点の合計を算出した。次いで、評点の合計に基づいて、各実施例および各比較例のソルダペーストを下記の基準により総合的に評価した。

- [0133] A+ : 極めて良好（評点14点以上）
A : 良好（評点12～13点。但し、評価“B”以下の項目を有しない場合）
A- : 概ね良好（評点11点以上。評価“B”の項目を有するが、評価“C”の項目を有しない場合）
B : 実用上許容（評点8～10点。評価“B”の項目を有するが、評価“C”の項目を有しない場合）
C : 不良（1つでも評価“C”の項目を有する場合）

[0134]

[表4]

表4

No.	評価					
	初期接合強度	接合耐久性	濡れ性	ボイド発生状況	評点合計	総合判定
実施例1	A+	A+	A+	A+	15	A+
実施例2	A+	A+	A+	A+	15	A+
実施例3	A	B	A	A	11	A-
実施例4	A	A	A	A	12	A
実施例5	A	A	A	A	12	A
実施例6	A	A	A	A	12	A
実施例7	A	A	A	A	12	A
実施例8	B	B	A	A	10	B
実施例9	B	B	A	A	10	B
実施例10	A	A	B	B	10	B
実施例11	A	A	B	B	10	B
実施例12	A	A	A	A	12	A
実施例13	A+	A+	A+	A+	15	A+
実施例14	A+	A+	A+	A+	15	A+
実施例15	A	A	A	A	12	A
実施例16	A	B	A	A	11	A-
実施例17	A	A	A	B	11	A-
実施例18	A	A	B	B	10	B
実施例19	A	B	A	B	10	B
実施例20	A	B	A	A	11	A-
実施例21	A	B	A	A	11	A-

[0135]

[表5]

表5

No.	評価					
	初期接合強度	接合耐久性	濡れ性	ボイド発生状況	評点合計	総合判定
実施例22	A	A	A	A	12	A
実施例23	A	A	A	A	12	A
実施例24	A	A	A	A	12	A
実施例25	A	A	A	A	12	A
実施例26	B	B	A	A	10	B
実施例27	A	A	B	B	10	B
実施例28	A	A	A	A	12	A
実施例29	A+	A+	A+	A+	15	A+
実施例30	A+	A+	A+	A+	15	A+
実施例31	A	A	A	A	12	A
実施例32	A	A	A	B	11	A-
実施例33	A	A	B	B	10	B
実施例34	A	B	A	B	10	B
実施例35	A	B	A	A	11	A-
実施例36	A	B	A	A	11	A-
実施例37	A+	A+	A+	A	15	A+
実施例38	A+	A+	A+	A	15	A+
実施例39	A+	A+	A	A	14	A+
実施例40	A+	A+	A+	A	15	A+
実施例41	A+	A+	A+	A	15	A+
比較例1	A	A	C	C	8	C
比較例2	C	C	A	A	8	C
比較例3	A	A	C	C	8	C
比較例4	A	A	C	C	8	C
比較例5	C	C	A	A	8	C
比較例6	B	C	A	A	9	C
比較例7	C	C	A	A	8	C

<電子回路基板の製造>

上述した各実施例および各比較例では、ソルダペーストの評価として、3216サイズ（32mm×16mm）、0603サイズ（6mm×3mm）および、2125サイズ（21mm×25mm）の各種サイズのチップ部品を実装して、はんだ付部の接合強度等を評価した。また、上述の評価結果

より明らかなように、上述の各実施例のソルダペーストを用いることにより、「初期接合強度」、「接合耐久性」、「はんだのぬれ性」および「ボイド発生の抑制効果」のいずれについても良好な結果が得られた。

[0136] すなわち、上述の各実施例のソルダペーストを用いることにより、各種サイズのチップ部品に対応し、チップ部品の接続信頼性に優れた電子回路基板を製造することができた。

[0137] なお、上記発明は、本発明の例示の実施形態として提供したが、これは單なる例示にすぎず、限定的に解釈してはならない。当該技術分野の当業者によって明らかな本発明の変形例は、後記特許請求の範囲に含まれるものである。

産業上の利用可能性

[0138] 本発明のはんだ合金およびソルダペーストは、電気・電子機器などに用いられる電子回路基板において、利用される。

請求の範囲

- [請求項1] スズー銀ー銅系のはんだ合金であって、
スズ、銀、銅、ニッケル、アンチモン、ビスマスおよびインジウム
を含有し、かつ、ゲルマニウムを実質的に含有せず、
前記はんだ合金の総量に対して、
前記銀の含有割合が、0.05質量%を超過し0.2質量%未満で
あり、
前記アンチモンの含有割合が、0.01質量%以上2.5質量%未
満であることを特徴とする、はんだ合金。
- [請求項2] 前記はんだ合金の総量に対して、
前記ビスマスの含有割合が、0.1質量%以上3.1質量%以下で
ある、請求項1に記載のはんだ合金。
- [請求項3] 前記アンチモンの含有量に対する、前記ビスマスの含有量の質量比
(Bi/Sb)が、5以上45以下である、請求項1に記載のはんだ
合金。
- [請求項4] 前記はんだ合金の総量に対して、
前記インジウムの含有割合が、0.01質量%以上1質量%以下で
ある、請求項1に記載のはんだ合金。
- [請求項5] 前記アンチモンの含有量に対する、前記インジウムの含有量の質量
比(Indium/Bismuth)が、0.5以上15以下である、請求項1に記載の
はんだ合金。
- [請求項6] 前記ビスマスの含有量に対する、前記インジウムの含有量の質量比
(Indium/Bismuth)が、0.004以上0.6以下である、請求項1に記
載のはんだ合金。
- [請求項7] 前記はんだ合金の総量に対して、
前記銅の含有割合が、0.1質量%以上1質量%以下であり、
前記ニッケルの含有割合が、0.01質量%以上0.2質量%以下
であり、

前記ニッケルの含有量に対する、前記銅の含有量の質量比（C u / N i）が、12.5未満である、請求項1に記載のはんだ合金。

[請求項8] さらに、コバルトを含有し、

前記はんだ合金の総量に対して、前記コバルトの含有割合が、0.001質量%以上0.005質量%以下である、請求項1に記載のはんだ合金。

[請求項9] はんだ合金からなるはんだ粉末と、フラックスとを含有し、

前記はんだ合金は、

スズー銀ー銅系のはんだ合金であって、

スズ、銀、銅、ニッケル、アンチモン、ビスマスおよびインジウムを含有し、かつ、ゲルマニウムを実質的に含有せず、

前記はんだ合金の総量に対して、

前記銀の含有割合が、0.05質量%を超過し0.2質量%未満であり、

前記アンチモンの含有割合が、0.01質量%以上2.5質量%未満である

することを特徴とする、ソルダペースト。

[請求項10] ソルダペーストによるはんだ付部を備え、

前記ソルダペーストは、はんだ合金からなるはんだ粉末と、フラックスとを含有し、

前記はんだ合金は、

スズー銀ー銅系のはんだ合金であって、

スズ、銀、銅、ニッケル、アンチモン、ビスマスおよびインジウムを含有し、かつ、ゲルマニウムを実質的に含有せず、

前記はんだ合金の総量に対して、

前記銀の含有割合が、0.05質量%を超過し0.2質量%未満であり、

前記アンチモンの含有割合が、0.01質量%以上2.5質量%未

満である

ことを特徴とする、電子回路基板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/079847

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B23K35/26(2006.01)i, B23K1/00(2006.01)i, C22C13/00(2006.01)i, C22C13/02(2006.01)i, H05K3/34(2006.01)i, B23K35/22(2006.01)n, B23K35/363(2006.01)n, B23K101/42(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B23K35/26, B23K1/00, C22C13/00, C22C13/02, H05K3/34, B23K35/22, B23K35/363, B23K101/42

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

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2013</i>
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2013</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2013</i>

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	<i>JP 4787384 B1 (Harima Chemicals, Inc.), 05 October 2011 (05.10.2011), claims; table 1 & WO 2012/056753 A1 & EP 2468450 A1 & TW 201217543 A1 & US 2012/0175020 A1 & CN 102574251 A & MX 2011011353 A</i>	<i>1,2,4,8-10 3,5-7</i>
A	<i>JP 2004-261863 A (Senju Metal Industry Co., Ltd.), 24 September 2004 (24.09.2004), claims; table 1 & US 2004/0262779 A1 & EP 1468777 A1</i>	<i>1-10</i>

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
30 January, 2013 (30.01.13)

Date of mailing of the international search report
12 February, 2013 (12.02.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/079847

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 2004-141910 A (Senju Metal Industry Co., Ltd.), 20 May 2004 (20.05.2004), claims; table 1 (Family: none)	1-10
A	JP 2004-188453 A (Harima Chemicals, Inc.), 08 July 2004 (08.07.2004), claims; tables 1 to 4 (Family: none)	1-10
A	JP 2005-254298 A (Nippon Steel Corp.), 22 September 2005 (22.09.2005), claims; table 4 (Family: none)	1-10

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, B23K1/00(2006.01)i, C22C13/00(2006.01)i, C22C13/02(2006.01)i, H05K3/34(2006.01)i, B23K35/22(2006.01)n, B23K35/363(2006.01)n, B23K101/42(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.Cl. B23K35/26, B23K1/00, C22C13/00, C22C13/02, H05K3/34, B23K35/22, B23K35/363, B23K101/42

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	1971-2013年
日本国実用新案登録公報	1996-2013年
日本国登録実用新案公報	1994-2013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 4787384 B1 (ハリマ化成株式会社) 2011.10.05, 特許請求の範囲, 表1 & WO 2012/056753 A1 & US 2012/0175020 A1 & EP 2468450 A1 & CN 102574251 A & TW 201217543 A1 & MX 2011011353 A	1, 2, 4, 8-10 3, 5-7
A	JP 2004-261863 A (千住金属工業株式会社) 2004.09.24, 特許請求の範囲, 表1 & US 2004/0262779 A1 & EP 1468777 A1	1-10

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」国際出願目前で、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 30.01.2013	国際調査報告の発送日 12.02.2013
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許序審査官(権限のある職員) 田口 裕健 電話番号 03-3581-1101 内線 3435 4K 4663

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 2004-141910 A (千住金属工業株式会社) 2004.05.20, 特許請求の範囲, 表1 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2004-188453 A (ハリマ化成株式会社) 2004.07.08, 特許請求の範囲, 表1-4 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2005-254298 A (新日本製鐵株式会社) 2005.09.22, 特許請求の範囲, 表4 (ファミリーなし)	1-10