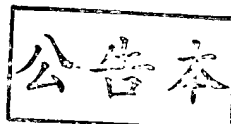


(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

發明專利說明書



(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：95132844

※ 申請日期：95.9.6

※IPC 分類：C23C 22/07
H01L 23/48

一、發明名稱：(中文/英文)

防止錫及錫合金氧化之水系防氧化劑

AQUEOUS ANTI-OXIDATION AGENT FOR TIN AND TIN ALLOY

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日礦金屬股份有限公司

NIPPON MINING & METALS CO., LTD.

代表人：(中文/英文)(簽章) 岡田昌德/OKADA, MASANORI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都港區虎之門二丁目 10 番 1 號

10-1, Toranomom 2-chome, Minato-ku, Tokyo, Japan

國 籍：(中文/英文) 日本國/JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 大內高志/OUCHI, TAKASHI

2. 土田克之/TSUCHIDA, KATSUYUKI

國 籍：(中文/英文) 1. 2. 日本國/JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本國 2005 年 9 月 7 日 特願 2005-258826 （主張優先權）

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種對於錫及錫合金之水系防氧化劑，以及使用該水系防氧化劑之表面處理方法。再者，本發明係關於使用該水系防氧化劑進行處理之電子零組件、錫鉛球、錫鉛粉末、及使用該錫鉛球之球柵陣列(ball gride array)、使用該錫鉛粉末之錫鉛膏、及使用該等之安裝品。

【先前技術】

錫鉛焊接(soldering)係使用融點較低的物質將物體相互接合的技術，於現代產業中，廣泛地使用於電子機器的接合、組裝等。一般所使用之錫鉛為 Sn-Pb 合金，由於其共晶組成(63%Sn-餘量 Pb)的融點低至 183℃，其錫鉛焊接可於 220 至 230℃進行，所以對於電子零組件或基板幾乎不會有熱損傷。此外，Sn-Pb 合金係於錫鉛焊接性良好之同時，於錫鉛焊接時迅速凝固，具有於錫鉛焊接部分即使施加振動亦難以產生破裂或剝離的優點。

一般而言，電子機器係由框架或基板等之合成樹脂與導體部或外殼等之金屬所形成，廢棄處理的情況係不燃燒處理，幾乎全掩埋於土壤中。近年來，降落到地上的雨有呈現酸性的傾向(酸性雨)，掩埋於土壤中之電子機器的錫鉛會溶出，汙染地下水而成為問題。為此，特別是於電子機器業中，正急速進行不含鉛之錫鉛(無鉛錫鉛; lead-free solder)的替代發展。

於電子零組件的外部導線端子，為了提升其錫鉛潤濕

性與耐蝕性，主要施行錫鉛鍍覆(90%Sn-餘量 Pb)，期望因應此的無鉛化。無鉛錫鉛鍍覆的候補者，大致可分為純 Sn、Sn-Ag(Cu)系、Sn-Zn 系、Sn-Bi 系，分別各有其優缺點，至今仍無法完全代替 Sn-Pb 合金者。

純 Sn 鍍覆，由於成本或鍍覆的作業性等，綜合來看，被認為最能作為無鉛鍍覆。然而，純 Sn 鍍覆會引起表面的氧化或內部應力，除了容易發生晶鬚外，會有經時的錫鉛潤濕性容易變差的問題，強烈期望能改善該等問題。

Sn-Zn 系合金，由於與以往之 Sn-Pb 系合金的融點接近，Sn-Zn 系鍍覆具有不需要改變目前的設備或步驟的優點。再者，鍍覆被膜的機械強度優異，成本方面亦優異。然而，因 Zn 為活性金屬而容易氧化，由於 Sn-Zn 系合金的錫鉛潤濕性非常差，咸信現階段實用化的可能性最低。

錫鉛膏(solder paste)係為了將電子零組件表面實裝於基板而使用的，近年來其使用量大增。一般而言，錫鉛膏是以錫鉛合金粉末為主體，添加含有黏著劑、活性劑、觸變劑(thixotropic agent)、界面活性劑、溶劑等之助鉛劑者。錫鉛劑的無鉛化，雖已有研究 Sn-Ag(Cu)系合金、Sn-Zn 系合金、Sn-Bi 系合金，但如前述者，Sn-Zn 系合金由於與以往的 Sn-Pb 系錫鉛的共晶溫度接近，被認為是代替的有力候補者。然而，如上述者，由於 Zn 容易氧化，使用 Sn-Zn 系合金作為錫鉛粉末之錫鉛膏是與含在助鉛劑之活性劑發生氧化反應，具有錫鉛潤濕性、保存安定性會顯著變差，且回焊(reflow)時必要有惰性氣體環境的缺點。

根據以往的技術，已確認經由使用磷酸酯化合物之表面處理，則錫及錫合金的耐濕性及潤滑性優異(參照專利文獻 1、專利文獻 2、專利文獻 3)。專利文獻 1 中揭示一種磷酸酯界面活性劑含有環氧乙烷，且含有作為親油基之碳數 8 至 30 之烷基苯基。當為此形式之結構時，潤滑性雖然優異，但是由於環氧乙烷為親水性會吸濕，加濕時的防氧化功能不充分。專利文獻 2 中，揭示較佳為含有碳數 10 至 26 之飽和或不飽和烷基之磷酸酯。專利文獻 3 中，揭示含有苯基或碳數 5 以下之烷基的磷酸酯。此時，加濕時之防氧化功能雖然優異，但是無法獲得充分的潤滑性能。再者，該 3 件專利文獻中所揭示之磷酸酯系化合物，加熱時的變色或防氧化的效果偏低。

再者，根據 RoHS 的命令，雖然自 2006 年 7 月開始實施無鉛化，然而呈現隨著無鉛化而有許多的問題未能解決的狀態，JEITA 開始無鉛錫鍍完成緊急計畫(project)(JEITA 無鉛化完成緊急提案報告書，2005 年 3 月，社團法人電子資訊技術產業協會，實裝技術標準化委員會)。該等問題之一者為晶鬚。雖然已知有藉由作為錫系鍍覆液的改良或在作為銅擴散阻障層(barrier layer)的錫系鍍覆前進行 Ni 鍍覆等、能減低被膜內部應力，且大幅改善耐晶鬚性，然而以 FPC(可撓性印刷電路板)或 FFC(可撓性平面電纜)與連接器嵌合部之方式施加相關之外部應力時的耐晶鬚性，仍處在無法解決的狀況。

專利文獻 1: 日本專利特公平 5-22322 號公報

專利文獻 2: 日本專利特開 2004-137574 號公報

專利文獻 3: 日本專利第 3155139 號公報

【發明內容】

發明欲解決之課題

本發明之目的係提供經由處理錫或錫合金，顯示加熱或加濕時的防氧化性能優異，及良好的錫銲潤濕性之防氧化劑。再者，本發明之目的係提供於施加外部載重時的晶鬚特性及潤滑性均優異之防氧化劑。

解決課題之手段

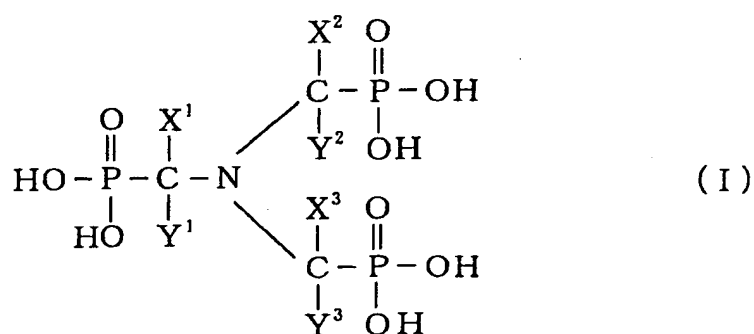
本發明者們對於錫及錫合金表面的氧化抑制，致力反覆研究的結果，發現以含有於一分子內具有 2 個以上的膦酸基，且分子內不含酯鍵的化合物及/或其鹽之 1 種或 2 種以上，且合計為 0.01g/L 以上之表面處理劑，進行表面處理，可賦予耐氧化性、改善潤濕性、抑制晶鬚的產生(參照國際專利公開案第 2005/085498A1 號公報)。然而，在含有上述於一分子內具有 2 個以上的膦酸基，且分子內不含酯鍵的化合物之表面處理劑，雖然於加熱時或加濕時的防氧化性能、錫銲潤濕性、耐晶鬚性為優異者，但施加外部應力部分的耐晶鬚性、潤滑性能卻不充分，於 FPC 或 FFC 與連接器之嵌合部份的使用上無法獲得充分的特性。

此處，再加以檢討的結果，發現經由以含有於一分子內具有 2 個以上的膦酸基且分子內不含酯鍵的化合物及/或其鹽，以及具有碳數 6 至 10 之烷基的磷酸酯之水系防氧化劑，表面處理錫及錫合金，於加熱時或加濕時的防氧化

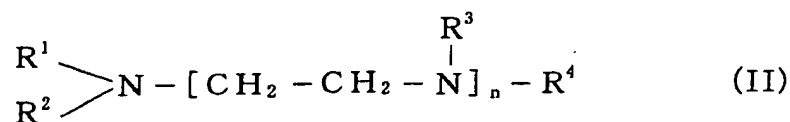
性能、錫銲潤濕性、耐晶鬚性皆優異，同時，施加外部應力部分之耐晶鬚性、潤滑性能亦優異，適合使用於 FPC 或 FFC 與連接器之嵌合部的錫或錫合金之鍍覆表面。

亦即本發明為下述者。

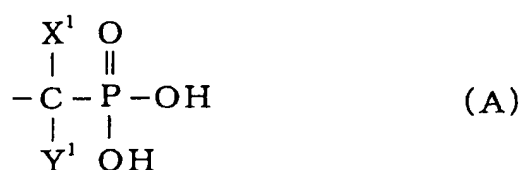
- (1) 一種錫及錫合金的水系防氧化劑，其特徵係含有於一分子內具有 2 個以上的膦酸基，且分子內不含酯鍵的化合物及/或其鹽，以及具有碳數 6 至 10 之烷基的磷酸酯。
- (2) 如上述(1)之錫及錫合金的水系防氧化劑，其中，該水系防氧化劑的 pH 為 5 以下。
- (3) 如上述(1)或(2)之錫及錫合金的水系防氧化劑，其中，復含有界面活性劑 0.01g/L 至 10g/L。
- (4) 如上述(1)至(3)中任一項之錫及錫合金的水系防氧化劑，其中，該於一分子內具有 2 個以上的膦酸基且分子內不含酯鍵的化合物及/或其鹽，為下述式(I)、(II)或(III)所示之化合物，及/或其鹼金屬鹽、銨鹽、或與胺化合物之鹽，



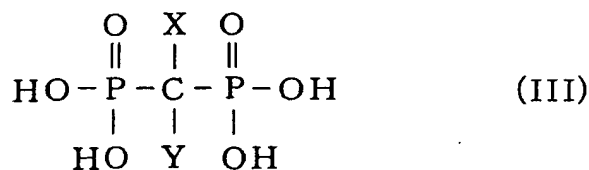
(式(I)中， X^1 至 X^3 及 Y^1 至 Y^3 是各自相同或亦可不同，表示氫原子、或碳數 1 至 5 之低級烷基)，



(式(II)中， R^1 、 R^2 及 R^4 是各自相同或亦可不同，表示以下之基團(A)， R^3 表示以下之基團(A)、或碳數1至5之低級烷基， n 表示1至3之整數，



基團(A)中， X^1 及 Y^1 是與上述式(I)之定義相同)，



(式(III)中， X 表示氫原子或碳數1至5之低級烷基， Y 表示氫原子、碳數1至5之低級烷基、羥基或胺基)。

- (5) 一種表面處理方法，其特徵係使用上述(1)至(4)中任一項之錫及錫合金的水系防氧化劑處理錫或錫合金的表面。
- (6) 一種電子部件，其特徵係於該電子部件的連續端子部的導體表面，施用錫或錫合金鍍覆後，使用上述(1)至(4)中任一項之錫及錫合金的水系防氧化劑，進行表面處理。
- (7) 一種錫鉛(solder)球或錫鉛粉末，其特徵係使用以上述

(1)至(4)中任一項的水系防氧化劑進行表面處理的錫合金。

(8) 一種球柵陣列，其特徵係使用上述(7)之錫鉛球作為電連接部件。

(9) 一種安裝品，其特徵係將上述(7)之錫鉛球配置於電子零組件，且將該零組件連接在電路基板上。

(10) 一種錫鉛膏，其特徵係使用上述(7)之錫鉛粉末。

(11) 一種安裝品，其特徵係使用上述(10)之錫鉛膏。

發明效果

經由使用含有於一分子內具有 2 個以上的膦酸基且分子內不含酯鍵的化合物及/或其鹽，以及具有碳數 6 至 10 之烷基的磷酸酯之本發明水系防氧化劑，表面處理錫或錫合金，成為加熱時或加濕時的防氧化性能優異、顯示優良的錫鉛潤濕性，於施加外部載重時的晶鬚特性及潤滑性皆優異之錫或錫合金。而且，本發明之水系防氧化劑適合作為 FPC 或 FFC 與連接器之嵌合部的錫或錫合金鍍覆部份之防氧化劑。

【實施方式】

以下詳細說明本發明之防氧化劑。

使用本發明之錫及錫合金之水系防氧化劑所處理之錫合金，由於環境汙染等問題以不含鉛之錫合金較佳。不含鉛之 Sn 合金，可列舉如 Sn 中含有 Zn、Bi、Cu、In、Ag、Sb 之任一者或二者以上之錫鉛合金等。

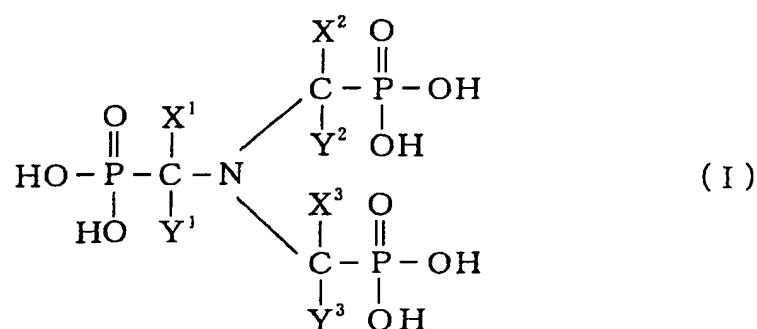
本發明之防氧化劑的組成為具有特定烷基之磷酸酯，

以及於一分子內具有 2 個以上膦酸基且分子內不含酯鍵之化合物作為有效成分之水系溶液。一分子內具有 2 個以上膦酸基且分子內不含酯鍵之化合物，以及具有烷基之磷酸酯是難以溶解的，為此，有必要選擇後者的磷酸酯的酯部分之烷基碳數。已確認具有烷基之磷酸酯的烷基碳數為 11 以上時，作為水溶液之溶解性低。而且，碳數 5 以下之烷基雖然會溶解，但是無法獲得充分的潤滑性能。因此由溶解性與潤滑性的平衡而言，發現具有碳數 6 至 10 之烷基的磷酸酯較佳。而且發現將該特定磷酸酯，與一分子內具有 2 個以上膦酸基且分子內不含酯鍵之化合物組合，於施加外部應力時的晶鬚抑制上亦為有效的。

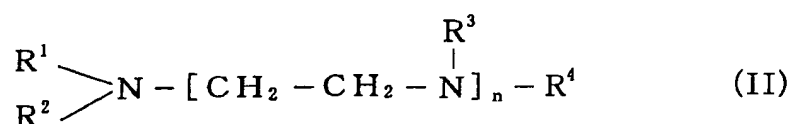
防氧化劑中，一分子內具有 2 個以上膦酸基且分子內不含酯鍵之化合物及/或其鹽，可含有 1 種或亦可含有 2 種以上，合計以含有 0.01g/L 以上為佳。未達 0.01g/L 時的效果小。而相反地，因為即使含有量過多時特性並未變差，所以含有量沒有上限，但從成本的問題而言，含有量以 0.01 至 500g/L 較佳，以 0.1 至 100g/L 更佳。

又，於一分子內具有 2 個以上膦酸基的化合物方面，相較於一分子內膦酸基為 1 個的化合物，雖詳細的機制不清楚，但確知耐氧化性能較優異。於一分子內的膦酸基的數目，由於成本問題，以 2 至 6 較佳。

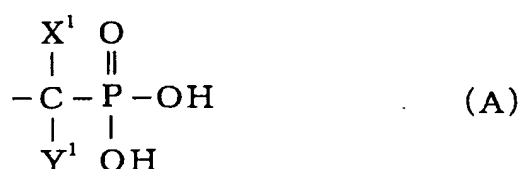
於一分子內具有 2 個以上之膦酸基且分子內不含酯鍵之化合物及/或其鹽，可列舉如下述一般式(I)、(II)、(III)所示化合物，及/或其鹼金屬鹽、銨鹽、與銨化合物的鹽。



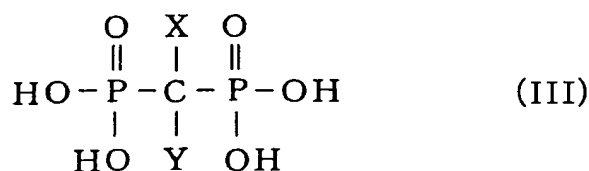
(式(I)中， X^1 至 X^3 及 Y^1 至 Y^3 係各自相同或亦可為不同，表示氫原子、或碳數 1 至 5 之低級烷基)，



(式(II)中， R^1 、 R^2 及 R^4 是各自相同或亦可為不同，表示以下之基團(A)， R^3 表示以下之基團(A)、或碳數 1 至 5 之低級烷基， n 表示 1 至 3 之整數，



基團(A)中， X^1 及 Y^1 是與上述式(I)之定義相同)，



(式(III)中， X 表示氫原子或碳數 1 至 5 之低級烷基， Y 表示氫原子、碳數 1 至 5 之低級烷基、羥基或胺基)。

上述一般式(I)所示化合物，氮川三亞甲基膦酸由於是

可自工業上取得，所以特佳。

同樣地，上述一般式(II)所示化合物，以乙二胺四亞甲基磷酸、二乙三胺五亞甲基磷酸等特佳，以及上述一般式(III)所示化合物以 1-羥基乙烷-1,1-二磷酸等特佳。

上述化合物之鹼金屬鹽，較佳為鈉鹽、鉀鹽等，與胺化合物之鹽，較佳為三乙胺鹽或三乙醇胺鹽等。

具有碳數 6 至 10 之烷基的磷酸酯，以單烷基酯、二烷基酯較佳，亦可為單烷基酯與二烷基酯之混合物。製造上獲得單烷基酯與二烷基酯之混合物時，不需要加以單離，混合物可直接使用，於混合物之情況，亦可為任何比例的混合物。上述磷酸酯，例如以磷酸單己酯、磷酸二己酯、磷酸單 2-乙基己酯、磷酸二 2-乙基己酯、磷酸單辛酯、磷酸二辛酯、磷酸單異癸酯、磷酸二異癸酯等較佳。於防氧化劑中含有量，較佳為 0.01 至 100g/L，更佳為 0.1 至 10g/L。含有量未達 0.01g/L 時，被膜生成不充分，含有量超過 100g/L 時，液安定性顯著降低。

再者，防氧化劑中，於一分子內具有 2 個以上的磷酸基且分子內不含酯鍵的化合物(A)，與具有碳數 6 至 10 之烷基的磷酸酯(B)的比例，以重量比而言，較佳為 A:B=1:2 至 1:0.01，更佳為 1:1 至 1:0.1。於一分子內具有 2 個以上的磷酸基且分子內不含酯鍵的化合物(A)，與具有碳數 6 至 10 之烷基的磷酸酯(B)的比例(A/B)未達 1/2 時，耐濕防氧化性能降低，超過 100 時，耐熱防氧化性能下降。

本發明之防氧化劑可將於一分子內具有 2 個以上的磷

酸基且分子內不含酯鍵的化合物及/或其鹽，與有碳數 6 至 10 之烷基的磷酸酯，使用水系溶媒加以溶解。水系溶媒，考慮到溶解度、成本時，較佳為水，但亦可含水，以及醇類、二醇類、酮類等。

又，本發明之水系防氧化劑，發現經由調整使 pH 為 5 以下，更能提昇被處理表面之耐氧化性。防氧化劑之 pH，有鑒於對材料等的影響，pH 更佳為 1 至 5。一般而言，pH 調整劑可使用容易取得之酸或鹼。

再者，於水系防氧化劑中藉由添加界面活性劑 0.01 至 10g/L，更能提升被處理表面的耐氧化性。界面活性劑之添加量即使未達 0.01g/L 或添加超過 10g/L 時，無法獲得耐氧化性的提升效果。界面活性劑的添加量，較佳為 0.1 至 10g/L。

界面活性劑可使用適當地選自市售之陰離子系、陽離子系、非離子系及兩性界面活性劑中之 1 種或 2 種以上。

陰離子系界面活性劑較佳為硫酸酯鹽型、磺酸鹽型、磷酸酯鹽型、磺琥珀酸酯型等；陽離子系界面活性劑較佳為四級銨鹽型、胺鹽型等；非離子型界面活性劑較佳為高級醇環氧乙烷加成物、高級醇環氧丙烷加成物、烷基苯酚環氧乙烷加成物、聚氧伸乙基聚氧伸丙基嵌段聚合物、乙二胺之聚氧伸乙基聚氧伸丙基嵌段聚合物、高級脂肪族胺之環氧乙烷加成物、脂肪族醯胺之環氧乙烷加成物等；兩性界面活性劑較佳為胺基酸型、內鹽型(betaine)。

於 pH 為 5 以下的範圍使用時，較佳為使用適當選擇

陰離子系、非離子系之 1 種或 2 種以上。其中，非離子系界面活性劑，特別以聚乙二醇型為佳，特別可以使用高級醇環氧乙烷加成物、高級醇環氧丙烷加成物、烷基苯酚環氧乙烷加成物、聚氧伸乙基聚氧伸丙基嵌段聚合物等。再者，陰離子系界面活性劑中特別以硫酸酯鹽型、磷酸酯鹽型為佳。

本發明之防氧化劑，於賦予所期望性能之目的下，亦可含有不損及原本性質之範圍量之添加劑。添加劑可列舉防腐劑、pH 緩衝劑等，可使用該等以往習知者。

使用本發明之防氧化劑表面處理錫或錫合金，只要於錫或錫合金的表面形成被膜的方法就可以，例如將錫或錫合金只浸漬於防氧化劑中的方法，可列舉將防氧化劑以淋塗、或氣刀刮塗、刮刀刮塗、棒塗布、刀塗布、凹版塗布、逆塗布、鑄模塗布等裝置之塗布方法。

表面處理時防氧化劑的溫度較佳為 15 至 80℃，更佳為 30 至 70℃。

使用本發明之防氧化劑進行表面處理之錫或錫合金的形狀，可為線狀、板、帶、箔狀、粒狀、粉末狀等任一種形狀，本發明之防氧化劑可處理電子零組件、錫銲球、錫銲粉末等。

使用本發明之防氧化劑，於電子零組件之連接端子部的導體表面施加錫或錫合金鍍覆後，經由表面處理，可成為耐氧化性優異、錫銲潤濕性、耐晶鬚性、潤滑性優量之電子零組件。又，本發明之電子零組件亦包含基板者。

使用經本發明防氧化劑處理之錫合金之錫鉛球，耐氧化性優異，可以良好地作為電連接構材之球柵陣列，或配置於電子零組件，將該零組件連接於電路基板之安裝品。

再者，錫合金粉末使用本發明防氧化劑經處理後，可於其中加入含有黏著劑、活性劑、觸變劑、界面活性劑、溶劑等之助焊劑而作為錫焊膏供使用。該錫焊膏為耐氧化性、耐晶鬚性優異。上述黏著劑、活性劑、觸變劑、界面活性劑、溶劑，可使用以往習知者。

● 實施例

其次雖然藉由實施例說明本發明，但本發明並不以該等實施例為限。

實施例 1 至 8 及比較例 1 至 8

如表 1 所示，以於一分子內具有 2 個以上的膦酸基且分子內不含酯鍵的化合物及/或其鹽，以及具有碳數 6 至 10 之烷基的磷酸酯作為有效成分，調配 8 種水溶液(實施例 1 至 8)。

再者，比較例係如表 2 所示之 6 種水溶液，與實施例同樣方式加以調整(比較例 1 至 6)。比較例 7 係為了作為未經防氧化劑處理而不調製防氧化劑。再者，比較例 8 係將實施例 2 溶液之磷酸己烷酯變更為磷酸油酸酯，呈茶褐色懸濁，有效成分無法完全溶解。

又，表 1 及表 2 中，磷酸己酯、磷酸 2-乙基己酯、磷酸異癸酯、磷酸丁酯，全為磷酸單烷酯與磷酸二烷酯之混合物。

[表 1]

實施例	有效成分	pH
1	氮川三亞甲基膦酸: 1g/L 磷酸己酯: 0.5g/L	2
2	氮川三亞甲基膦酸: 1g/L 磷酸己酯: 0.5g/L 天然月桂醇環氧丙烷 12 莫耳加成物: 1g/L	2
3	二乙三胺五亞甲基膦酸: 1g/L 磷酸己酯: 0.5g/L	2
4	二乙三胺五亞甲基膦酸: 1g/L 磷酸己酯: 0.5g/L 天然月桂醇環氧丙烷 12 莫耳加成物: 1g/L	2
5	二乙三胺五亞甲基膦酸: 1g/L 磷酸己酯: 0.5g/L 壬苯酚環氧乙烷 12 莫耳加成物: 1g/L	2
6	1-羥乙烷-1,1-二膦酸: 1g/L 磷酸 2-乙基己酯: 0.5g/L 天然月桂醇環氧丙烷 12 莫耳加成物: 1g/L	2
7	氮川三亞甲基膦酸: 1g/L 磷酸異癸酯: 0.5g/L 天然月桂醇環氧丙烷 12 莫耳加成物: 1g/L	2
8	氮川三亞甲基膦酸鉀鹽: 1g/L 磷酸己酯: 0.5g/L 天然月桂醇環氧丙烷 12 莫耳加成物: 1g/L	6

[表 2]

比較例	有效成分	pH
1	氮川三亞甲基膦酸: 1g/L	2
2	氮川三亞甲基膦酸: 1g/L 天然月桂醇環氧丙烷 12 莫耳加成物: 1g/L	2
3	氮川三亞甲基膦酸: 1g/L 磷酸丁酯: 0.5g/L 天然月桂醇環氧丙烷 12 莫耳加成物: 1g/L	2
4	二乙三胺五亞甲基膦酸: 1g/L	2
5	二乙三胺五亞甲基膦酸: 1g/L 天然月桂醇環氧丙烷 12 莫耳加成物: 1g/L	2
6	氮川三亞甲基膦酸鉀鹽: 1g/L 天然月桂醇環氧丙烷 12 莫耳加成物: 1g/L	6
7	未處理	

另外，對銅材(C1020P，10mm×25mm×0.2^tmm)，進行以下的前處理。

鹼電解脫脂(常溫，15A/dm²，約 30 秒左右的處理)→水洗→酸浸漬(10%硫酸，常溫，5 秒)→水洗→化學研磨(CPB-40，常溫，1 分鐘浸漬)→水洗→酸浸漬(10%硫酸，常溫，5 秒)→水洗

對該基材進行膜後約 5μm 的錫鍍覆(鍍覆浴：Tin coat K(日鑛 metal plating 公司製造)，鍍覆條件：陰極電流密度 2A/dm²，溫度 20℃，液流動及陰極振動鍍覆)。

該經施加錫鍍覆之基材(以下稱 Sn 基材)，於上述防氧化劑中，於浴溫 60℃浸漬 10 秒鐘後，經水洗、乾燥者作為試驗基板。

對該試驗基板，進行以下評估，試驗結果示於表 3 及

表 4。

耐熱氧化性

將該試驗基板於維持在 220℃之電氣爐中，於大氣環境下熱處理 1 小時後，根據以下測定條件，以弧面潤濕法(meniscograph)測定無鉛錫鉛之錫鉛潤濕性(過零時間(zero cross time))。

裝置：Solder checker SAT-2000(Rhesca 公司製造)

錫鉛槽：錫：銀：銅=96.5:3:0.5(浴溫 245℃)

助鉛劑：NA-200(Tamura 化研製造)

浸漬深度：2mm

浸漬速度：4mm/sec.

浸漬時間：5sec.

評估標準係如下述。

◎:過零時間未達 1 秒

○:過零時間 1 秒以上未達 3 秒

△:過零時間 3 秒以上未達 5 秒

×:過零時間 5 秒以上

耐濕氧化性

對於該試驗基板，施加 PCT 處理(於溫度 105℃、濕度 100%之密閉鍋內放置 16 小時)後，與耐熱氧化性同樣方式，以弧面潤濕法(meniscograph)測定無鉛錫鉛之錫鉛潤濕性(過零時間(zero cross time))。

評估標準係如下述。

◎:過零時間未達 1 秒

○:過零時間 1 秒以上未達 3 秒

△:過零時間 3 秒以上未達 5 秒

×:過零時間 5 秒以上

耐晶鬚性

將基板於溫度 85℃、濕度 85%的恆溫恆濕環境下，放置 24 小時。之後，將基板充分乾燥後，以掃描式電子顯微鏡(SEM)進行表面觀察，於實施例、比較例均未觀察到晶鬚的產生。

再者，亦施行球載重試驗(室溫下於樣品進行 150g 之球載重 7 日後，以顯微鏡觀察晶鬚的生產長度)。

評估標準係如下述。

○:未達 10 μ m

△: 10 μ m 以上未達 20 μ m

×:20 μ m 以上

靜摩擦係數

以靜摩擦係數評估試驗基板表面的潤滑性。

如第 1 圖所示之方式，於樣品上置放接觸元件，緩緩傾斜，以滑落角度測定摩擦係數(靜摩擦係數= $\tan \theta$)。

[表 3]

實施例	耐熱氧化性	耐濕氧化性	耐晶鬚性 (球載重試驗)	靜摩擦係數
1	○	◎	○	0.1
2	◎	◎	○	0.1
3	○	◎	○	0.1
4	◎	◎	○	0.1
5	◎	◎	○	0.1
6	◎	◎	○	0.1
7	◎	◎	○	0.1
8	○	○	○	0.1

[表 4]

實施例	耐熱氧化性	耐濕氧化性	耐晶鬚性 (球載重試驗)	靜摩擦係數
1	○	○	×	0.3
2	◎	◎	△	0.3
3	◎	◎	△	0.2
4	○	○	×	0.3
5	◎	◎	△	0.3
6	△	○	×	0.3
7	×	×	×	0.3

實施例 9 至 16 及比較例 9 至 15

對於磷青銅帶鋼材(hoop)(18mm×100mm)進行以下的前處理。

鹼電解脫脂(常溫，15A/dm²，約 30 秒左右的處理)→水洗→酸浸漬(10%硫酸，常溫，5 秒)→水洗→化學研磨(CPB-40，常溫，1 分鐘浸漬)→水洗→酸浸漬(10%硫酸，常溫，5 秒)→水洗

對該基材進行膜後約 5μm 的 Sn-9%Zn 鍍覆(鍍覆浴：

日礦 metal plating 公司製造，鍍覆條件：陰極電流密度 3A/dm^2 ，溫度 35°C ，pH 4.0，液流動及陰極振動鍍覆)。

對於實施例 1 至 8 及比較例 1 至 6 所調製之溶液，將經施行上述 Sn-Zn 鍍覆之基材(以下稱為 Sn-Zn 基材)，於 40°C 浸漬 1 分鐘後，經水洗、乾燥者作為試驗基板(實施例 9 至 16，比較例 9 至 14)。再者，未處理之基材作為比較例 15 之試驗基板。對於該等基板，進行與實施例 1 至 8 及比較例 1 至 7 同樣方式之評估。試驗結果示於表 5 及表 6。

[表 5]

實施例	溶液	耐熱氧化性	耐濕氧化性	耐晶鬚性 (球載重試驗)	靜摩擦係數
9	實施例 1	○	○	○	0.2
10	實施例 2	○	○	○	0.2
11	實施例 3	○	○	○	0.2
12	實施例 4	○	○	○	0.2
13	實施例 5	○	○	○	0.2
14	實施例 6	○	○	○	0.2
15	實施例 7	○	○	○	0.2
16	實施例 8	○	△	○	0.2

[表 6]

比較例	溶液	耐熱氧化性	耐濕氧化性	耐晶鬚性 (球載重試驗)	靜摩擦係數
9	比較例 1	△	△	×	0.4
10	比較例 2	○	○	△	0.4
11	比較例 3	○	○	△	0.4
12	比較例 4	△	△	×	0.4
13	比較例 5	○	○	△	0.4
14	比較例 6	×	△	×	0.4
15	未處理	×	×	×	0.4

【圖式簡單說明】

第 1 圖顯示實施例中測定靜摩擦係數方法之概略圖。

五、中文發明摘要：

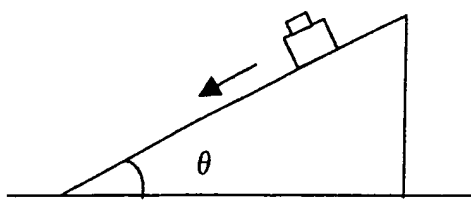
本發明之目的係提供一種經由處理錫或錫合金，顯示於加熱或加濕時的防氧化性能優異及良好的錫銲潤濕性的防氧化劑。再者，本發明之目的係提供於施加外部載重時的晶鬚特性及潤滑性均優異之防氧化劑。

本發明之錫及錫合金的水系防氧化劑，係含有於一分子內具有 2 個以上的膦酸基，分子內不含酯鍵的化合物，及/或其鹽，以及具有碳數 6 至 10 之烷基的磷酸酯。防氧化劑的 pH 為 5 以下，而以含有 0.01 至 10g/L 界面活性劑為更佳。

六、英文發明摘要：

This invention provides an anti-oxidation agent which exhibits an excellent oxidation preventing property when used in heating or wetting process, and a good soldering wettability when used in treating tin or tin alloy.

The aqueous anti-oxidation agent for tin or tin alloy according to the invention, comprises a compound having 2 or more phosphono in one molecule and no ester bond in a molecule, and/or salt thereof, and a phosphate having an alkyl with carbon number 6 to 10. The anti-oxidation agent has a pH below 5 and preferably further comprises 0.01 to 10g/L of surfactant.



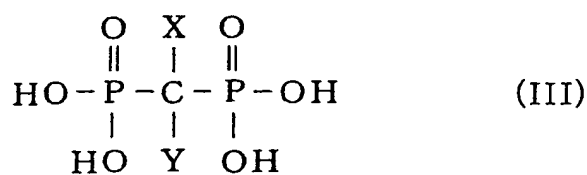
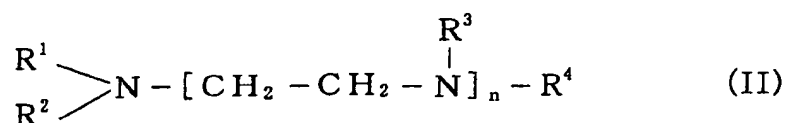
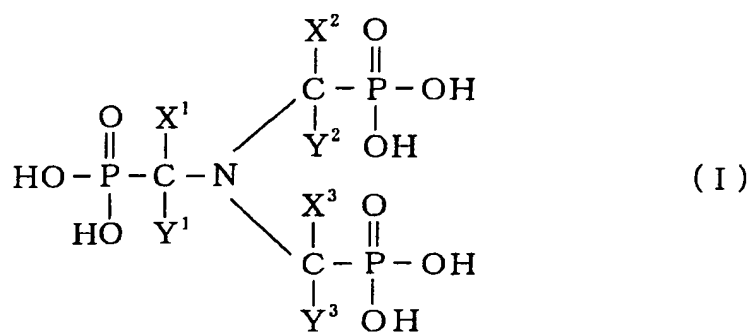
第 1 圖

七、指定代表圖：本案無代表圖

(一) 本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

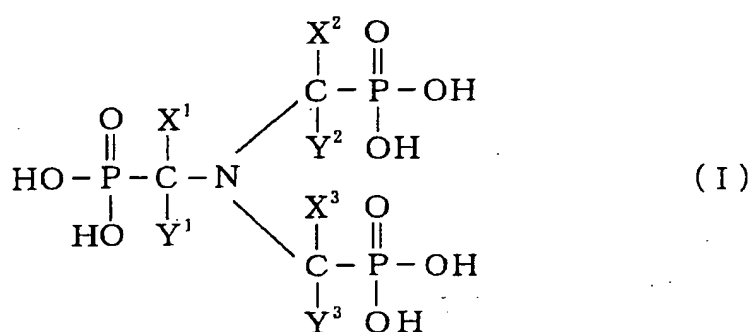
八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



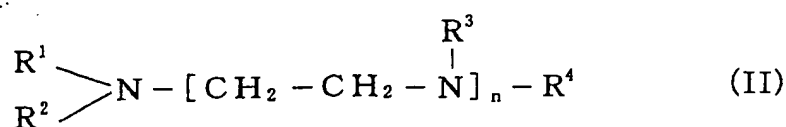
pp. 4-13 修正替換頁

十、申請專利範圍：

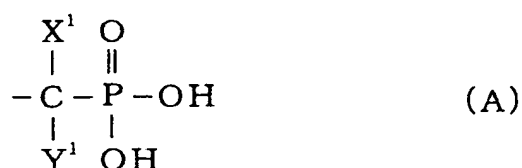
1. 一種錫及錫合金的水系防氧化劑，其特徵係含有於一分子內具有 2 個以上的磷酸基且分子內不含酯鍵的化合物及/或其鹽，以及具有碳數 6 至 10 之烷基的磷酸酯，其中，前述該於一分子內具有 2 個以上的磷酸基且分子內不含酯鍵的化合物及/或其鹽，為下述式 (I)、(II) 或 (III) 所示之化合物，及/或其鹼金屬鹽、銨鹽、或與胺化合物之鹽，



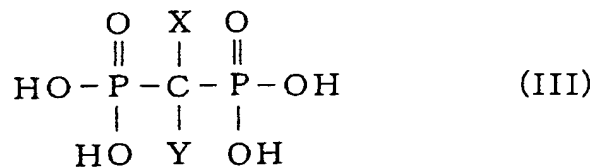
(式 (I) 中， X^1 至 X^3 及 Y^1 至 Y^3 是各自相同或亦可不同，表示氫原子、或碳數 1 至 5 之低級烷基)，



(式 (II) 中， R^1 、 R^2 及 R^4 是各自相同或亦可不同，表示以下之基團 (A)， R^3 表示以下之基團 (A)、或碳數 1 至 5 之低級烷基， n 表示 1 至 3 之整數，



基團(A)中， X^1 及 Y^1 是與上述式(I)之定義相同)，



(式(III)中，X 表示氫原子、或碳數 1 至 5 之低級烷基，Y 表示氫原子、碳數 1 至 5 之低級烷基、羥基、或胺基)。

2. 如申請專利範圍第 1 項之錫及錫合金的水系防氧化劑，其中，該水系防氧化劑的 pH 為 5 以下。
3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之錫及錫合金的水系防氧化劑，其中，復含有界面活性劑 0.01g/L 至 10g/L。
4. 一種表面處理方法，其特徵係使用如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任何一項之錫及錫合金的水系防氧化劑處理錫或錫合金的表面。
5. 一種電子零件，其特徵係於該電子零件的連接端子部的導體表面，施實錫或錫合金鍍覆後，使用如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任何一項之錫及錫合金的水系防氧化劑，進行表面處理，而具有藉由前述水系防氧化劑形成之抑制晶鬚產生的被膜。
6. 一種焊錫(solder)球或焊錫粉末，其特徵係使用以如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任何一項的水系防氧化劑進行表面處理之錫合金，並具有藉由前述水系防氧化劑形成之抑制晶鬚產生物被膜。
7. 一種球柵陣列，其特徵係使用如申請專利範圍第 6 項之焊錫球作為電連接零件。

PP 4月3日修正管換頁

8. 一種組裝品，其特徵係將如申請專利範圍第 6 項之焊錫球配置於電子零組件，且將該零組件連接在電路基板上。
9. 一種焊錫膏，其特徵係使用如申請專利範圍第 6 項之焊錫粉末。
10. 一種組裝品，其特徵係使用如申請專利範圍第 9 項之焊錫膏。