



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101258268 B

(45) 授权公告日 2010. 11. 10

(21) 申请号 200680032874. 9

B22F 1/02 (2006. 01)

(22) 申请日 2006. 08. 31

C25D 5/48 (2006. 01)

(30) 优先权数据

258826/2005 2005. 09. 07 JP

(56) 对比文件

JP 10046385 A, 1998. 02. 17, 全文.

JP 2004137574 A, 2004. 05. 13, 全文.

JP 2005206860 A, 2005. 08. 04, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 03. 07

审查员 张莉

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2006/317199 2006. 08. 31

(87) PCT申请的公布数据

W02007/029589 JA 2007. 03. 15

(73) 专利权人 日矿金属株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 大内高志 土田克之

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 段承恩 陈海红

(51) Int. Cl.

C23F 11/00 (2006. 01)

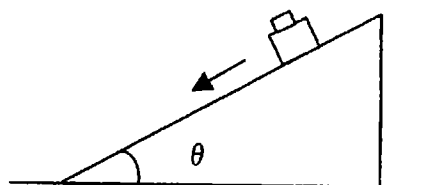
权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 1 页

(54) 发明名称

锡和锡合金的水系抗氧化剂

(57) 摘要

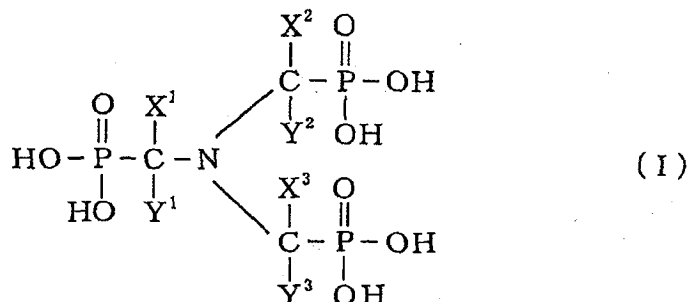
本发明的目的在于, 提供一种通过处理锡和锡合金, 加热或加湿时抗氧化性能优异, 显示良好的焊料润湿性的抗氧化剂。进一步的目的在于, 提供一种在外部负载增加时晶须特性和润滑性也优异的抗氧化剂。是一种锡和锡合金的水系抗氧化剂, 其特征在于, 其含有下述物质, 即: 一分子内具有 2 个以上的磷酸基、且分子内不含有酯键的化合物和 / 或其盐; 以及具有碳原子数 6 ~ 10 的烷基的磷酸酯。更优选抗氧化剂的 pH 为 5 以下, 还含有 0. 01 ~ 10g/L 的表面活性剂。



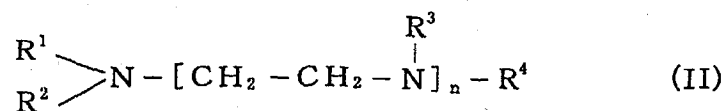
1. 一种锡和锡合金的水系抗氧化剂,其特征在于,含有:

一分子内具有2个以上的膦酸基、且分子内不含酯键的化合物和/或其盐;和具有碳原子数为6~10的烷基的磷酸酯,

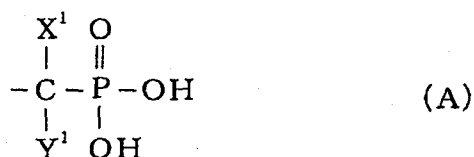
其中,上述一分子内具有2个以上的膦酸基、且分子内不含酯键的化合物和/或其盐为下式(I)、(II)或(III)所示的化合物,和/或其碱金属盐、铵盐、或其与胺化合物的盐,



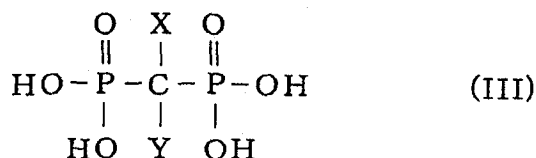
式(I)中, $\text{X}^1 \sim \text{X}^3$ 和 $\text{Y}^1 \sim \text{Y}^3$ 可以相同,也可以不同,分别表示氢原子或碳原子数为1~5的低级烷基;



式(II)中, R^1 、 R^2 和 R^4 可以相同,也可以不同,分别表示以下基团(A), R^3 表示以下基团(A)或碳原子数为1~5的低级烷基,n表示1~3的整数;



基团(A)中, X^1 和 Y^1 与通式(I)中的定义相同;



式(III)中,X表示氢原子或碳原子数为1~5的低级烷基,Y表示氢原子、碳原子数为1~5的低级烷基、羟基或氨基。

2. 根据权利要求1所述的锡和锡合金的水系抗氧化剂,其特征在于,上述水系抗氧化剂的pH为5以下。

3. 根据权利要求1或2所述的锡和锡合金的水系抗氧化剂,其特征在于,还含有0.01g/L~10g/L的表面活性剂。

4. 一种表面处理方法,其特征在于,使用权利要求1~3的任一项所述的水系抗氧化剂处理锡或锡合金的表面。

5. 一种电子部件,其特征在于,对电子部件的连接端子部的导体表面实施镀锡或锡合金,然后使用权利要求1~3的任一项所述的水系抗氧化剂进行表面处理。

6. 一种焊球或焊粉,其特征在于,使用了用权利要求1~3的任一项所述的水系抗氧化

剂进行表面处理的锡合金。

7. 一种球栅阵列封装,其特征在于,使用权利要求 6 所述的焊球作为电连接部件材料。

8. 一种组装品,其特征在于,在电子部件上配置权利要求 6 所述的焊球,使其与电路板连接。

9. 一种焊膏,其特征在于,使用了权利要求 6 所述的焊粉。

10. 一种组装品,其特征在于,使用了权利要求 9 所述的焊膏。

锡和锡合金的水系抗氧化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及锡和锡合金的水系抗氧化剂,以及使用该水系抗氧化剂的表面处理方法。进而,本发明涉及一种使用该水系抗氧化剂进行处理的电子部件、焊球、焊粉和使用该焊球的球栅阵列封装(ball grid array)、使用该焊粉的焊膏、使用这些的组装品。

背景技术

[0002] 软钎焊是使用熔点比较低的物质将物体彼此接合的技术,在现代产业中,广泛应用于电子仪器的接合、组装等中。通常使用的焊料是 Sn-Pb 合金,由于其共晶组成(63% Sn-其余为 Pb)的熔点较低为 183℃,所以该软钎焊在 220 ~ 230℃ 下进行,对电子部件或基板几乎没有热损伤。并且,Sn-Pb 合金具有下述优良特性,即不仅软钎焊性良好,而且软钎焊时马上凝固,软钎焊部位即使受到振动也难以引起开裂或剥离。

[0003] 一般的电子仪器由外框、基板等合成树脂与导体部分、框架等金属形成,废弃处理时,不能焚烧处理,几乎都被埋入地下。近年来逐渐呈现出的问题是,地面降雨有显示酸性的倾向(酸雨),被埋入地下的电子仪器的焊料溶出,污染地下水。为此,特别是在电子仪器产业界,向不含铅的焊料(无铅焊料)更替的发展快速。

[0004] 电子部件的外部接线端子,为了提高其焊料润湿性和耐腐蚀性,主要进行软钎焊(90% Sn-其余为 Pb),期望实现无铅化。作为无铅软钎焊的候补,纯 Sn、Sn-Ag(Cu) 系、Sn-Zn 系、Sn-Bi 系有很大区别,但各有长短,完全代替 Sn-Pb 合金还没有实现。

[0005] 镀纯锡从成本或电镀的操作性等综合来看,作为无铅镀认为是最好的。不过问题是,纯锡镀由于表面氧化或内部应力的原因,不仅容易产生晶须,而且经时的焊料润湿性容易变差,因而强烈希望得以改进。

[0006] Sn-Zn 系合金由于与以往的 Sn-Pb 系合金熔点相近,所以镀 Sn-Zn 系在不需要改变现有的设备和工序方面是有利的。另外,镀敷被膜的机械强度优异,成本方面也很好。不过,由于锌是活泼金属,易于氧化,Sn-Zn 系合金的焊料润湿性非常差,因而在现阶段被认为实用化的可能性是最低的。

[0007] 焊膏被用于在基板表面组装电子部件,近年来其使用量在增加。焊膏通常是以焊料合金粉末作为主体,加入含有粘结剂、活性剂、触变剂、表面活性剂、溶剂等的焊剂而成的产品。作为焊膏的无铅化,已研究了 Sn-Ag(Cu) 系合金、Sn-Zn 系合金、Sn-Bi 系合金,Sn-Zn 系合金如前面所述,由于共晶温度与以往的 Sn-Pb 系焊料的接近,所以认为是代替的有力候补。可是,由于如上所述的锌易于氧化,所以将 Sn-Zn 系合金作为焊粉使用的焊膏与焊剂中所含的活性剂发生氧化反应,焊料的润湿性和保存稳定性显著变差,另外,有在回流焊时需要惰性气体氛围的缺点。

[0008] 根据以往的技术可以认为,通过使用磷酸酯化合物进行表面处理,锡和锡合金的耐湿性和润滑性优异(参照专利文献 1、专利文献 2、专利文献 3)。在专利文献 1 中,例示出含有环氧乙烷,且作为亲油基含有碳原子数为 8 ~ 30 的烷基苯基的磷酸酯型表面活性剂。在这样结构的情况下,润滑性好,但环氧乙烷由于亲水性而吸湿,湿度增加时抗氧化功能不

足。在专利文献 2 中记载了优选含有碳原子数为 10 ~ 26 的饱和或不饱和烷基的磷酸酯。在专利文献 3 中记载了含有苯基或碳原子数为 5 以下的烷基的磷酸酯。此时,尽管湿度增加时抗氧化功能好,但不能获得足够的润滑性能。另外,在此三件专利文献中记载的磷酸酯系化合物加热时变色,抗氧化效果低。

[0009] 另外,根据 RoHS 指令,决定从 2006 年 7 月实施无铅化,不过目前的状况是伴随无铅化的若干问题尚未解决。JEITA 发起了无铅化焊料紧急完成项目(JEITA 无铅化紧急完成提倡报告书(JEITA 鉛フリー化完遂緊急提言報告書)),2005 年 3 月,社团法人电子情报技术产业协会,组装技术标准化委员会)。这些问题之一是晶须化问题。现已知,作为镀锡系液的改良或铜的扩散阻隔层,在镀锡系前进行镀镍等,由此可降低被覆膜的内部应力,大幅改善耐晶须性,但目前的现状是,如 FPC(软性印刷电路)或 FFC(软性扁平电缆)与连接件的嵌合部那样,在受到外部应力时,耐晶须性尚未解决。

[0010] 专利文献 1:特公平 5-22322 号公报

[0011] 专利文献 2:特开 2004-137574 号公报

[0012] 专利文献 3:特许第 3155139 号公报

发明内容

[0013] 本发明的目的在于,提供一种通过处理锡和锡合金,在加热或加湿时的抗氧化性能优异,显示良好的焊料润湿性的抗氧化剂。进一步的目的在于,提供一种受到外部荷重时晶须特性和润滑性也优异的抗氧化剂。

[0014] 本发明人对抑制锡和锡合金的表面氧化进行了深入研究,结果发现,通过以含有共计 0.01g/L 以上的 1 种或 2 种以上一分子内具有 2 个以上的磷酸基、且分子内不含有酯键的化合物和 / 或其盐的表面处理剂进行表面处理,可以赋予耐氧化性、改善焊料的润湿性,抑制晶须的生长(参照国际公开第 2005/085498A1 号文本)。不过尽管上述含有一分子内具有 2 个以上的磷酸基、且分子内不含有酯键的化合物的表面处理剂,加热时或加湿式时抗氧化性能、焊料润湿性、耐晶须性优异,但受到外部应力部分的耐晶须性、润滑性不足,在 FPC 或 FFC 与连接件的嵌合部分的使用上不能得到足够的特性。

[0015] 因此,进一步研究的结果发现:通过含有一分子内具有 2 个以上的磷酸基、且分子内不含酯键的化合物和 / 或其盐,与具有碳原子数 6 ~ 10 的烷基的磷酸酯的水系抗氧化剂,表面处理锡和锡合金,加热时或加湿时的抗氧化性能、焊料的润湿性、耐晶须性都很优异,同时受到外部应力部分的耐晶须性、润滑性能也很优异,即使在 FPC 或 FFC 与连接件的嵌合部分的镀锡或锡合金的表面上使用也很理想。

[0016] 即本发明如下:

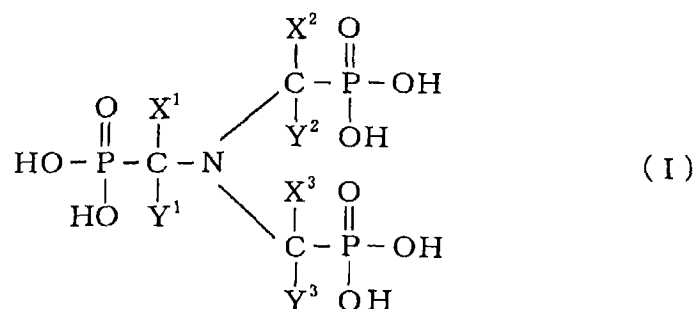
[0017] (1) 一种锡和锡合金的水系抗氧化剂,其特征在于,含有:在一个分子内具有 2 个以上的磷酸基、且分子内不含酯键的化合物和 / 或其盐;以及,具有碳原子数为 6 ~ 10 的烷基的磷酸酯。

[0018] (2) 如上述 (1) 所述的锡和锡合金的水系抗氧化剂,其特征在于,上述水系抗氧化剂的 pH 为 5 以下。

[0019] (3.) 如上述 (1) 或 (2) 所述的锡和锡合金的水系抗氧化剂,其特征在于,进一步含有 0.01g/L ~ 10g/L 的表面活性剂。

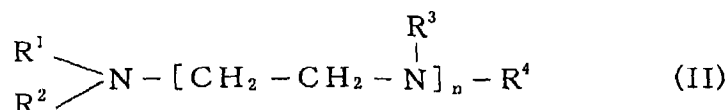
[0020] (4.) 如上述 (1) ~ (3) 中的任一项所述的锡和锡合金的水系抗氧化剂,其特征在在于,上述的在一个分子内具有 2 个以上的膦酸基、且分子内不含酯键的化合物和 / 或其盐,是用下述式 (I)、(II) 或 (III) 所示的化合物、和 / 或其碱金属盐、铵盐或胺化合物的盐。

[0021]



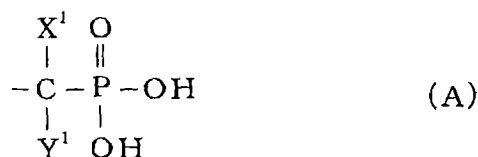
[0022] (式 (I) 中, $\text{X}^1 \sim \text{X}^3$ 、 $\text{Y}^1 \sim \text{Y}^3$ 分别表示相同或者不同的氢原子或碳原子数为 1 ~ 5 的低级烷基。)

[0023]



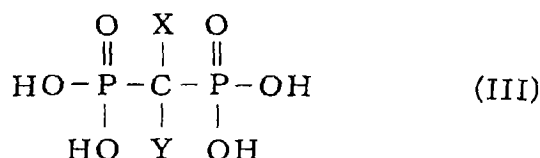
[0024] (式 (II) 中, R^1 、 R^2 和 R^4 分别表示相同或者不同的以下的基团 (A), R^3 表示以下的基团 (A) 或碳原子数为 1 ~ 5 的低级烷基, n 表示 1 ~ 3 的整数

[0025]



[0026] 基团 (A) 中, X^1 和 Y^1 与通式 (I) 中的定义相同。)

[0027]



[0028] (式 (III) 中, X 表示氢原子或碳原子数为 1 ~ 5 的低级烷基, Y 表示氢原子或碳原子数为 1 ~ 5 的低级烷基、羟基或氨基。)

[0029] (5) 一种表面处理方法,其特征在在于,使用如上述 (1) ~ (4) 中的任一项所述的水系抗氧化剂处理锡或锡合金的表面。

[0030] (6) 一种电子部件,其特征在在于,在电子部件的连接端子部的导体表面实施镀锡或锡合金后,使用如上述 (1) ~ (4) 中的任一项所述的水系抗氧化剂进行表面处理。

[0031] (7) 一种焊球或焊粉,其特征在在于,使用了用如上述 (1) ~ (4) 中的任一项所述的水系抗氧化剂进行表面处理的锡合金。

[0032] (8) 一种球栅阵列封装,其特征在在于,将如上述 (7) 所述的焊球用于电连接部件材料。

[0033] (9) 一种组装品,其特征在在于,在电子部件上配置如上述 (7) 所述的焊球,并将此连接到电路基板。

[0034] (10) 一种焊料膏,其特征在於,使用了如上述(7)所述的焊粉。

[0035] (11) 一种组装机,其特征在於,使用了如上述(10)所述的焊料膏。

[0036] 通过含有下述物质的本发明的水系抗氧化剂表面处理锡和锡合金,得到了加热或加湿时的抗氧化性能优异,显示了良好焊料润湿性,受到外部荷重时晶须特性和润滑性也很优异的锡或锡合金,其中所述物质为:一分子内具有 2 个以上的膦酸基、且分子内不含酯键的化合物和 / 或其盐,以及具有碳原子数 6 ~ 10 的烷基的磷酸酯,因此,本发明的水系抗氧化剂,作为 FPC 或 FFC 与连接件的嵌合部分的镀锡或锡合金部分的抗氧化剂是合适的。

附图说明

[0037] 图 1 是显示实施例中静摩擦系数的测定方法的示意图。

具体实施方式

[0038] 以下对本发明的抗氧化剂进行详细说明。

[0039] 作为用本发明的锡和锡合金的水系抗氧化剂处理的锡合金,从环境污染等问题考虑,更优选不含铅的锡合金。作为不含铅的 Sn 合金,可列举出在 Sn 中含有 Zn、Bi、Cu、In、Ag、Sb 中的任一种或两种以上的焊料合金等。

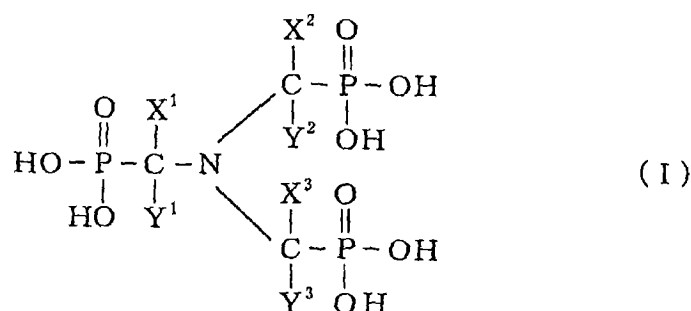
[0040] 本发明的抗氧化剂的组成,是将具有特定烷基的磷酸酯,和一分子内具有 2 个以上的膦酸基且分子内不含酯键的化合物作为有效成分的水系溶液。使一分子内具有 2 个以上膦酸基且分子内不含酯键的化合物、和具有烷基的磷酸酯溶解是困难的,为此需要选择后者的磷酸酯的酯部分的烷基的碳原子数。可以确认具有烷基的磷酸酯的烷基的碳原子数如果为 11 以上,则作为水溶液的溶解性低。另外,如果是碳原子数为 5 以下的烷基,尽管可溶解,但不能获得足够的润滑性能。因此发现,作为溶解性和润滑性的平衡,具有碳原子数 6 ~ 10 个的烷基的磷酸酯是优选的。另外,可以看出该特定的磷酸酯与一分子内具有 2 个以上的膦酸基且分子内不含酯键的化合物组合,在受到外部应力时也可有效抑制晶须。

[0041] 抗氧化剂中可以含有 1 种或 2 种以上的一分子内具有 2 个以上的膦酸基、且分子内不含酯键的化合物和 / 或其盐,优选含有的量合计为 0.01g/L 以上。如果不足 0.01g/L,则其效果小。反之,即使含量过多,特性也并没有变差,所以含量没有上限,但从成本的问题考虑,含量更优选为 0.01 ~ 500g/L,进一步优选 0.1 ~ 100g/L。

[0042] 另外,尽管尚不清楚详细机理,但现已判明,1 分子内具有 2 个以上膦酸基的化合物的一方比 1 分子内具有 1 个膦酸基的化合物耐氧化性能优异。一分子内膦酸基的数量从成本的问题考虑优选为 2 ~ 6 个。

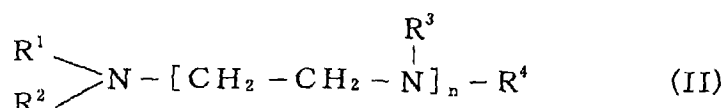
[0043] 作为一分子内具有 2 个以上膦酸基,且分子内不含有酯键的化合物和 / 或其盐,可以列举出例如,下述通式 (I)、(II)、(III) 所示的化合物,和 / 或其碱金属盐、铵盐、与胺化合物的盐。

[0044]



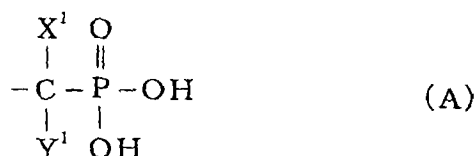
[0045] (式(I)中, $X^1 \sim X^3$ 、 $Y^1 \sim Y^3$ 可以相同,也可以不同,分别表示氢原子或碳原子数为 1~5 的低级烷基。)

[0046]



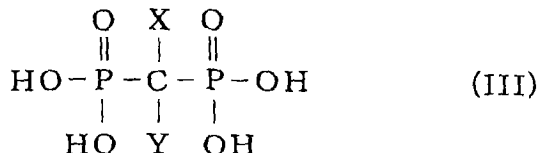
[0047] (式(II)中, R^1 、 R^2 和 R^4 可以相同,也可以不同,分别表示以下的基团(A), R^3 表示以下的基团(A)或碳原子数为 1~5 的低级烷基, n 表示 1~3 的整数)

[0048]



[0049] 基团(A)中, X^1 和 Y^1 与通式(I)中的定义相同。)

[0050]



[0051] (式(III)中, X 表示氢原子或碳原子数为 1~5 的低级烷基, Y 表示氢原子、碳原子数为 1~5 的低级烷基、羟基或氨基。)

[0052] 作为上述通式(I)所示的化合物,次氨基三亚甲基膦酸等由于工业上容易得到,所以特别优选。

[0053] 同样,作为上述通式(II)所示的化合物,特别优选乙二胺四亚甲基膦酸、二亚乙基三胺五亚甲基膦酸等,作为上述通式(III)所示的化合物,特别优选 1-羟基乙烷-1,1-二膦酸等。

[0054] 作为上述化合物的碱金属盐,优选钠盐、钾盐等,作为与胺化合物的盐,优选三乙胺盐、三乙醇胺盐等。

[0055] 作为具有碳原子数为 6~10 的烷基的磷酸酯,优选单烷基酯、二烷基酯,也可以是单烷基酯和二烷基酯的混合物。制备上以单烷基酯和二烷基酯的混合物获得时,不需要分离,可以直接使用混合物,在使用混合物时,可以是任何比例的混合物。作为上述磷酸酯,优选例如磷酸单己基酯、磷酸二己基酯、磷酸单 2-乙基己基酯、磷酸二(2-乙基己基)酯、磷酸单辛基酯、磷酸二辛基酯、磷酸单异癸基酯、磷酸二异癸基酯等。含量在抗氧化剂中优选为 0.01~100g/L,更优选 0.1~10g/L。如果含量不足 0.01g/L,则生成被覆膜不充分,如果超过 100g/L,则液体的稳定性显著降低。

[0056] 另外,抗氧化剂中的一分子内具有 2 个以上的膦酸基,且分子内不含酯键的化合物 (A),与具有碳原子数为 6 ~ 10 的烷基的膦酸酯 (B) 的比例,以重量比计,优选 A : B = 1 : 2 ~ 1 : 0.01,更优选 1 : 1 ~ 1 : 0.1。如果一分子内具有 2 个以上膦酸基,且分子内不含酯键的化合物 (A),与具有碳原子数为 6 ~ 10 的烷基的膦酸酯 (B) 的比 (A/B) 不足 1/2,则耐湿抗氧化性能降低,如果超过 100,则耐热抗氧化性能降低。

[0057] 本发明的抗氧化剂,可以将一分子内具有 2 个以上的膦酸基,且分子内不含酯键的化合物和 / 或其盐,以及具有碳原子数为 6 ~ 10 个烷基的磷酸酯溶解在水系溶剂中使用。作为水系溶剂,如果考虑溶解度和成本,则优选水,不过,除了水以外也可以含有醇类、二醇类、酮类等。

[0058] 另外发现,本发明的水系抗氧化剂通过调节 pH 到 5 以下,可使被处理表面的耐氧化性进一步提高。抗氧化剂的 pH 鉴于材料等的影响,更优选 pH 为 1 ~ 5。作为 pH 调节剂,可以使用通常容易得到的酸、碱。

[0059] 进而,通过在水系抗氧化剂中添加 0.01g/L 的表面活性剂,可使被处理表面的耐氧化性进一步提高。表面活性剂的添加量不足 0.01g/L,或超过 10g/L,即使添加也不能得到提高耐氧化性的效果。表面活性剂的添加量优选是 0.1 ~ 10g/L。

[0060] 作为表面活性剂,可以适当选择使用市售的阴离子系、阳离子系、非离子系和两性表面活性剂中的 1 种或 2 种以上。

[0061] 作为阴离子系表面活性剂,优选硫酸酯盐型、磺酸盐型、磷酸酯盐型、磺基琥珀酸酯型等,作为阳离子系表面活性剂,优选季铵盐型、胺盐型等,作为非离子系表面活性剂,优选高级醇环氧乙烷加成物、高级醇环氧丙烷加成物、烷基酚环氧乙烷加成物、聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段聚合物、乙二胺的聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段聚合物、高级脂肪族胺的环氧乙烷加成物、脂肪族酰胺的环氧乙烷加成物等,作为两性表面活性剂,优选氨基酸型、甜菜碱型等。

[0062] 在使 PH 为 5 以下的范围内使用时,优选适当选择阴离子系、非离子系中的 1 种或 2 种以上来使用。其中,在非离子系表面活性剂中,特别优选聚乙二醇型,可以特别优选使用高级醇环氧乙烷加成物、高级醇环氧丙烷加成物、烷基酚环氧乙烷加成物、聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段聚合物等,另外,作为阴离子系表面活性剂,特别优选硫酸酯盐型、磷酸酯盐型。

[0063] 另外,本发明的抗氧化剂,为了赋予所期望的性能,也可以含有不损害原来性质的范围的量的添加剂。作为添加剂,可以列举出防腐剂、pH 缓冲剂等,这些可以使用目前公知的物质。

[0064] 使用本发明的抗氧化剂对锡或锡合金进行表面处理,只要是在锡或锡合金表面形成被覆膜的方法即可,可以列举出例如,仅使锡或锡合金浸渍在抗氧化剂中的方法,使用淋涂器或气刀涂布器、刮刀涂布器 (blade coater)、棒涂器、刀式涂布器 (knife coater)、凹印涂布器、逆转涂布器、浇铸涂布器等装置涂布抗氧化剂的方法。

[0065] 进行表面处理时的抗氧化剂的温度,优选为 15 ~ 80℃,更优选 30 ~ 70℃。

[0066] 用本发明的抗氧化剂进行表面处理的锡或锡合金的形状可以是线状、板·带·片状、粒状、粉末状等任意形状,本发明的抗氧化剂可以处理电子部件、焊球、焊粉等。

[0067] 在对电子部件的连接端子部分的导体表面实施镀锡或锡合金后,使用本发明的抗氧化剂进行表面处理,由此可以得到耐氧化性优良、焊料润湿性、耐晶须性、润滑性良好的电子部件。此外,作为在本发明中的电子部件,也包含基板。

[0068] 使用本发明的抗氧化剂处理过的锡合金的焊球,耐氧化性优异,可以很好地用于作为电连接部件材料的球栅阵列封装,此外,可以将其配置在电子部件上与电路基板连接,很好地作为组装品使用。

[0069] 另外,使用本发明的抗氧化剂处理锡合金粉末,也可以向其中加入含有粘结剂、活性剂、触变剂、表面活性剂、溶剂等的焊剂作为焊膏而使用。此焊膏耐氧化性、耐晶须性优异。作为上述粘结剂、活性剂、触变剂、表面活性剂、溶剂可以使用目前公知的物质。

[0070] 实施例

[0071] 以下通过实施例对本发明进行说明,但本发明并不限于这些实施例。

[0072] 实施例 1 ~ 8 和比较例 1 ~ 8

[0073] 如表 1 所示,将一分子内具有 2 个以上的磷酸基、且分子内不含酯键的化合物或其盐,以及具有碳原子数为 6 ~ 10 个的烷基的磷酸酯作为有效成分,配制 8 种水溶液(实施例 1 ~ 8)。

[0074] 另外,作为比较例,如表 2 所示,与实施例同样地配制 6 种水溶液(比较例 1 ~ 6)。比较例 7 为了不进行抗氧化剂处理而没有调成抗氧化剂。另外,作为比较例 8,将实施例 2 溶液中的磷酸己基酯更改成磷酸油醇酯,但呈茶褐色悬浊,有效部分没有完全溶解。

[0075] 还有,表 1 和表 2 中的磷酸己基酯、磷酸 2- 乙基己基酯、磷酸异癸基酯、磷酸丁基酯均是磷酸单烷基酯和磷酸二烷基酯的混合物。

[0076] 表 1

[0077]

实施例	有效成分	pH
1	次氨基三亚甲基膦酸 :1g/L 磷酸己基酯 :0.5g/L	2
2	次氨基三亚甲基膦酸 :1g/L 磷酸己基酯 :0.5g/L 天然月桂醇环氧丙烷 12mol 加成物 :1g/L	2
3	二亚乙基三胺五亚甲基膦酸 :1g/L 磷酸己基酯 :0.5g/L	2
4	二亚乙基三胺五亚甲基膦酸 :1g/L 磷酸己基酯 :0.5g/L 天然月桂醇环氧丙烷 12mol 加成物 :1g/L	2
5	二亚乙基三胺五亚甲基膦酸 :1g/L 磷酸己基酯 :0.5g/L 壬基苯酚环氧乙烷 12mol 加成物 :1g/L	2

实施例	有效成分	pH
6	1- 羟基乙烷 -1,1- 二膦酸 :1g/L 磷酸 2- 乙基己基酯 :0.5g/L 天然月桂醇环氧丙烷 12mol 加成物 :1g/L	2
7	次氨基三亚甲基膦酸 :1g/L 磷酸异癸基酯 :0.5g/L 天然月桂醇环氧丙烷 12mol 加成物 :1g/L	2
8	次氨基三亚甲基膦酸钾盐 :1g/L 磷酸己基酯 :0.5g/L 天然月桂醇环氧丙烷 12mol 加成物 :1g/L	6

[0078] 表 2

[0079]

比较例	有效成分	pH
1	次氨基三亚甲基膦酸 :1g/L	2
2	次氨基三亚甲基膦酸 :1g/L 天然月桂醇环氧丙烷 12mol 加成物 :1g/L	2
3	次氨基三亚甲基膦酸 :1g/L 磷酸丁基酯 :0.5g/L 天然月桂醇环氧丙烷 12mol 加成物 :1g/L	2
4	二亚乙基三胺五亚甲基膦酸 :1g/L	2
5	二亚乙基三胺五亚甲基膦酸 :1g/L 天然月桂醇环氧丙烷 12mol 加成物 :1g/L	2
6	次氨基三亚甲基膦酸钾盐 :1g/L 天然月桂醇环氧丙烷 12mol 加成物 :1g/L	6
7	未处理	

[0080] 另一方面,对铜材 (C1020P, 10mm×25mm×0.2^tmm) 进行以下预处理。

[0081] 碱电解脱脂 (常温, 15A/dm², 处理约 30 秒左右) → 水洗 → 酸浸渍 (10% 硫酸, 常温, 5 秒) → 水洗 → 化学研磨 (CPB-40, 常温, 浸渍 1 分钟) → 水洗 → 酸浸渍 (10% 硫酸, 常温, 5 秒) → 水洗

[0082] 对该基材镀敷膜厚约 5 μm 的锡 (镀浴: ティンコート K (日鉱メタルプレーティング (株) 制造), 电镀条件: 阴极电流密度 2A/dm², 温度 20℃, 液体流动和阴极摆动电镀)

[0083] 将此进行镀锡后的基材 (以下称 Sn 基材) 在浴温 60℃ 下的上述抗氧化剂中浸渍

10 秒钟后,水洗并干燥,制成试验基板。

[0084] 对这些试验基板进行以下评价。表 3 和表 4 中示出试验结果。

[0085] 耐热氧化性

[0086] 将这些试验基板在保持 220℃的电炉中,在大气压氛围下进行 1 小时热处理,然后用弯月图 (meniscus graph) 法基于以下测定条件测定无铅焊料的焊料润湿性 (零交叉时间 (zero cross time))。

[0087] 装置:焊接检验器 SAT-2000 (レスカ制)

[0088] 焊料槽:锡:银:铜=96.5:3:0.5 (浴温 245℃)

[0089] 焊剂:NA-200 (タムラ化研制)

[0090] 浸渍深度:2mm

[0091] 浸渍速度:4mm/秒

[0092] 浸渍时间:5 秒

[0093] 评价基准如下:

[0094] ◎:零交叉时间不足 1 秒

[0095] ○:零交叉时间为 1 秒以上,小于 3 秒

[0096] △:零交叉时间为 3 秒以上,小于 5 秒

[0097] ×:零交叉时间为 5 秒以上

[0098] 耐湿氧化性

[0099] 对这些试验基板进行 PCT 处理 (在温度 105℃,湿度 100%的密闭釜内放置 16 小时)后,将无铅焊料的焊料润湿性 (零交叉时间)用弯月图法进行与耐热氧化性项相同的测定。

[0100] 评价基准如下:

[0101] ◎:零交叉时间不足 1 秒

[0102] ○:零交叉时间为 1 秒以上,小于 3 秒

[0103] △:零交叉时间为 3 秒以上,小于 5 秒

[0104] ×:零交叉时间为 5 秒以上

[0105] 耐晶须性

[0106] 将基板在温度 85℃,湿度 85%的恒温恒湿气氛下放置 24 小时,然后将基板充分干燥,之后用扫描电镜 (SEM) 观察表面,结果实施例、比较例都没有发现晶须产生。

[0107] 另外,还进行了球体荷重试验 (室温下在试样上施加 150g 的球体荷重,7 天后用显微镜观察晶须的生长长度)。

[0108] 评价基准如下:

[0109] ○:不足 10 μm

[0110] △:10 μm 以上,小于 20 μm

[0111] ×:20 μm 以上

[0112] 静摩擦系数

[0113] 通过静摩擦系数评价试验基板的表面润滑性。

[0114] 在如图 1 所示的试样上放置接触物,慢慢倾斜,根据滑落时的角度测定摩擦系数 (静摩擦系数 = $\tan \theta$)

[0115] 表 3

[0116]

实施例	耐热氧化性	耐湿氧化性	耐晶须性 (球体荷重试验)	静摩擦系数
1	○	◎	○	0.1
2	◎	◎	○	0.1
3	○	◎	○	0.1
4	◎	◎	○	0.1
5	◎	◎	○	0.1
6	◎	◎	○	0.1
7	◎	◎	○	0.1
8	○	○	○	0.1

[0117] 表 4

[0118]

比较例	耐热氧化性	耐湿氧化性	耐晶须性 (球体荷重试验)	静摩擦系数
1	○	○	×	0.3
2	◎	◎	△	0.3
3	◎	◎	△	0.2
4	○	○	×	0.3
5	◎	◎	△	0.3
6	△	○	×	0.3
7	×	×	×	0.3

[0119] 实施例 9 ~ 16 和比较例 9 ~ 15

[0120] 对于磷青铜带材 (18mm×100mm) 进行以下预处理。

[0121] 碱电解脱脂 (常温, 15A/dm², 处理 30 秒左右) → 水洗 → 酸浸渍 (10% 硫酸, 常温,

5 秒) → 水洗 → 化学研磨 (CPB-40, 常温, 浸渍 1 分钟) → 水洗 → 酸浸渍 (10% 硫酸, 常温, 5 秒) → 水洗

[0122] 对该基材进行镀敷约 5 μm 膜厚的锡 -9% 锌 (镀浴: 日鉍メタルプレーティング (株) 制造, 电镀条件: 阴极电流密度 3A/dm², 温度 35℃, pH4.0 液体流动和阴极摆动电镀)。

[0123] 将上述进行了镀 Sn-Zn 的基材 (下面称作 Sn-Zn 基材), 在 40℃ 浸渍到实施例 1 ~ 8 和比较例 1 ~ 6 调制的溶液中 1 分钟, 然后水洗, 用干燥器干燥, 从而制成试验基板 (实施例 9 ~ 16, 比较例 9 ~ 14)。另外, 将未处理的基材作为比较例 15 的试验基板。对这些试验基板进行与实施例 1 ~ 8 和比较例 1 ~ 7 同样的评价。试验结果示于表 5 和表 6 中。

[0124] 表 5

[0125]

实施例	溶液	耐热 氧化性	耐湿 氧化性	耐晶须性 (球体荷重试验)	静摩擦系数
9	实施例 1	○	○	○	0.2
10	实施例 2	○	○	○	0.2
11	实施例 3	○	○	○	0.2
12	实施例 4	○	○	○	0.2
13	实施例 5	○	○	○	0.2
14	实施例 6	○	○	○	0.2
15	实施例 7	○	○	○	0.2
16	实施例 8	○	△	○	0.2

[0126] 表 6

[0127]

实施例	溶液	耐热 氧化性	耐湿 氧化性	耐晶须性 (球体荷重试验)	静摩擦系数
9	比较例 1	△	△	×	0.4
10	比较例 2	○	○	△	0.4
11	比较例 3	○	○	△	0.4
12	比较例 4	△	△	×	0.4

实施例	溶液	耐热 氧化性	耐湿 氧化性	耐晶须性 (球体荷重试验)	静摩擦系数
13	比较例 5	○	○	△	0.4
14	比较例 6	×	△	×	0.4
15	未处理	×	×	×	0.4

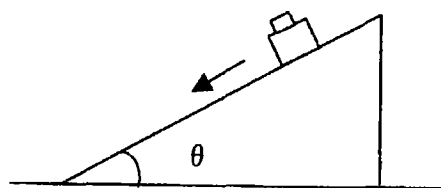


图 1