

(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
2013年10月24日(24.10.2013)



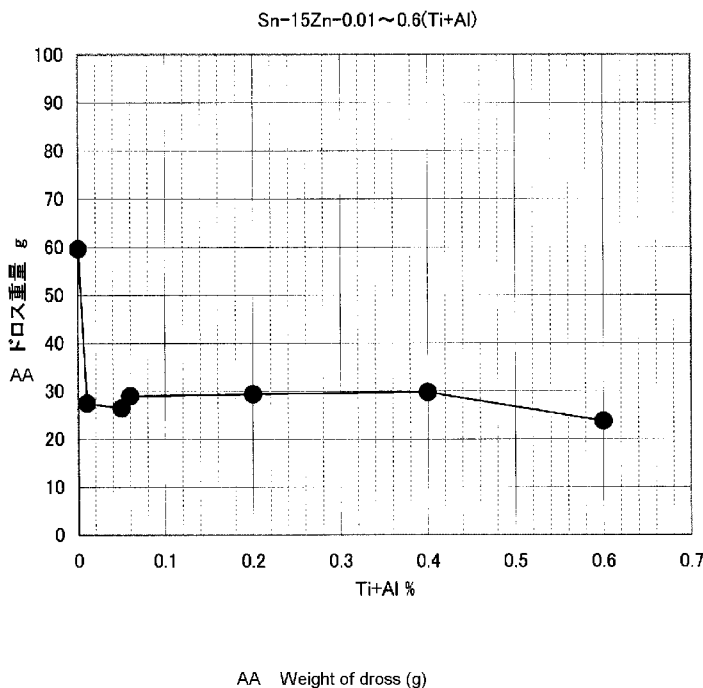
(10) 国際公開番号
WO 2013/157572 A1

- (51) 国際特許分類:
B23K 35/26 (2006.01) B23K 101/38 (2006.01)
B23K 1/19 (2006.01) B23K 103/10 (2006.01)
C22C 13/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/061385
- (22) 国際出願日: 2013年4月17日(17.04.2013)
- (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 2012-095000 2012年4月18日(18.04.2012) JP
- (71) 出願人: 千住金属工業株式会社 (SENJU METAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1208555 東京都足立区千住橋戸町2番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 野村 光(NOMURA Hikaru); 〒1208555 東京都足立区千住橋戸町2番地 千住金属工業株式会社内 Tokyo (JP). 吉川 俊策(YOSHIKAWA Shunsaku); 〒1208555 東京都足立区千住橋戸町2番地 千住金属工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 山口国際特許事務所 (YAMAGUCHI INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1130034 東京都文京区湯島3-14-7 高村ビル5F Tokyo (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, JP, 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

[続葉有]

(54) Title: SOLDER ALLOY

(54) 発明の名称: はんだ合金



(57) Abstract: Provided is an Sn-Zn-based solder alloy which is capable of reducing the amount of generated dross even when the solder alloy in a molten state is exposed to the atmosphere, suppressing color change or reoxidation of the molten solder alloy, and suppressing the occurrence of a chipping phenomenon of Al and Ni. The solder alloy has an alloy composition consisting of, in terms of mass%, 3-25% of Zn, 0.002-0.25% of Ti, 0.002-0.25% of Al and the balance being Sn so that an oxide film is formed preferentially to Zn on the surface of a solder bath to suppress the diffusion of Al and Ni in the solder alloy.

(57) 要約: 溶融はんだ合金が大気中に曝されてもドロスの発生量を低減し、溶融はんだ合金の変色や再酸化を抑制し、AlやNiの食われ現象を抑制することができるSn-Zn系はんだ合金を提供する。はんだ浴の表面にZnよりも優先的に酸化膜を形成し、AlやNiのはんだ合金中への拡散を抑制するため、質量%で、Zn: 3~25%、Ti: 0.002~0.25%、Al: 0.002~0.25%、および残部Snから成る合金組成を有する。

WO 2013/157572 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 國際調查報告 (條約第 21 條(3))

明 細 書

発明の名称： はんだ合金

技術分野

[0001] 本発明は、はんだ合金に関する。特に、はんだ付けを行う際に発生するドロスを抑制し、被接合物であるAlやNiめっき等の食われ現象を抑制することができるはんだ合金に関する。

背景技術

[0002] 従来、自動車のワイヤーハーネスに用いられる電線、電化製品等に用いられるモータの端子や回路の配線には導電材として銅が用いられてきた。近年、自動車や電化製品では軽量化が要求されており、これらに用いられているCu（比重：8.9）は、比重がCuの1/3程度であるAl（比重：2.7）に置き換えられようになってきた。

[0003] このようなAl電線、Al端子、Al配線など（以下、適宜上、「Al部材」と称する。）にはんだ付けを行う方法としては、ディップ方式やフロー方式などの溶融はんだ付け方法が挙げられる。ディップ方式では、Al電線の端部やAl端子を静止槽のはんだ浴に浸漬してはんだ付けを行う。フロー方式では、噴流槽の噴流はんだをAl配線に接触させることによってはんだ付けを行う。これらのはんだ付け方法では、静止槽や噴流槽の溶融はんだは大気に長時間曝されている。

[0004] ところで、従来より、Al部材にはんだ付けを行うためのはんだ合金としてSn-Znはんだ合金が使用されている。ZnはAlとの電極電位差が小さくガルバニック腐食を抑制することができるためである。Sn-Znはんだ合金としては、例えば、JIS Z 3281に規定されているように、作業性の観点から低融点を示すSn-9Zn、Sn-15Zn、Sn-20Znが挙げられる。

[0005] また、特許文献1には、Alなどの酸化被膜を有する難はんだ付け金属に直接はんだ付けを行うことができるはんだ合金として、TiおよびAlを含

有する Sn-Zn 系はんだ合金が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2000-326088号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかし、Sn-Zn はんだ合金は、Al に対して腐食を抑制することができものの、Zn が高活性であるために大気中の酸素と反応することから、ディップ方式やフロー方式で使用されるとはんだ浴の液面に多量のドロスが発生する。このドロスは、はんだ継手の外観を損ねる上、Al 部材の浸漬前に除去されなければならないために作業性が悪化する。また、ドロスが多量に発生するため、はんだ合金の消耗が激しくコストが嵩む。

[0008] 一方、特許文献1に開示されたはんだ合金はTiやAlを含有する。これらの元素は非常に酸化されやすい元素であり、ガラスやセラミックス等の酸化物の濡れ性を改善して接合強度を高めることを目的として添加された元素である。

[0009] しかし、酸化物のはんだ付けは、特許文献1の実施形態に記載されているように、超音波はんだごてでガラス板表面の異物を除去しつつはんだ付けを行うものである。特許文献1により開示されたはんだ合金は、Alに直接はんだ付けを行うものであるが、実質的にはAl表面の酸化被膜にはんだ付けを行うものであり、はんだ合金が溶融した状態で大気中に長時間曝されるような環境下で使用されるものではない。したがって、特許文献1でははんだ浴の液面に発生するドロスが問題になることはない。

[0010] また、特許文献1では酸化物との接合強度を高めるための検討がなされている。はんだ合金に用いられる元素は、酸化物表面の元素と相互拡散することがないため、接合の際に金属間化合物を形成しない。したがって、はんだ付けの際、酸化物に対して食われ現象が発生することもない。

[0011] ここで、ドロスが発生したとしても、ドロスを溶融はんだ合金の液面から除去すればAlの接合に使用することができるとも思われる。しかし、ドロスを除去した後Alを接合する前に、溶融はんだ合金の液面が変色したり酸化物が再発生すると、はんだ付けしたAlの外観が損なわれる。

[0012] さらに、Alなどは表面の酸化を抑制するためにNiめっきが施される場合が多く、Al部材を接合するためには表面を被覆するNiめっきの食われ現象をも抑制することが望まれている。

[0013] 本発明の課題は、溶融はんだ合金が大気中に曝されてもドロスの発生量を低減し、溶融はんだ合金の変色や再酸化を抑制し、AlやNiの食われ現象を抑制することができるSn-Zn系はんだ合金を提供することである。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明者らは、Sn-Zn系はんだ合金において、はんだ浴の酸化を抑制するため、Znの酸化よりも優先的にはんだ浴の液面に酸化膜を形成して大気中の酸素のはんだ浴中への侵入を抑制する元素を添加することにより、ドロスの発生量を低減することに着目して検討を行った。その結果、本発明者らは、酸化膜を形成しやすい元素として、AlおよびTiをSn-Znはんだ合金に添加することによって、はんだ浴の液面に瞬時に酸化膜を形成し、この酸化膜がはんだ浴中のZnの酸化を抑制してドロスの発生量を著しく低減するとの知見を得た。また、AlやNiの食われ現象を抑制するため、Alだけではなく、TiをもSn-Znはんだ合金に同時に添加することにより、予想外にも、Alのみ添加したはんだ合金やTiのみ添加したはんだ合金と比較して、食われ現象の抑制に優れるとの知見を得た。本発明者らは、これらの知見に加え、Sn-Zn-Ti-Alはんだ合金が、ドロスが除去された後に変色したり酸化物が再発生することを抑制するとの知見も得て本発明を完成した。

[0015] さらに、本発明者らは、Sn-Zn-Ti-Alはんだ合金にNiを添加することによって、特にNi食われ現象の抑制効果を高いレベルで発揮する知見を得た。

[0016] ここに、本発明は次の通りである。

(1) 質量%で、Zn : 3 ~ 25%、Ti : 0.002 ~ 0.25%、Al : 0.002 ~ 0.25%、および残部Snから成る合金組成を有するはんだ合金。

[0017] (2) 前記合金組成は、更に、質量%でNi : 0.005 ~ 0.3%を含有する、上記(1)に記載のはんだ合金。

[0018] (3) 前記合金組成を有するとともにAlの接合に用いる、上記(1)または上記(2)に記載のはんだ合金。

[0019] (4) 前記合金組成を有するとともにNiの接合に用いる、上記(1)または上記(2)に記載のはんだ合金。

[0020] (5) 質量比で、 $0.4 \leq Al / (Al + Ti) < 0.6$ である、上記(1) ~ 上記(4)のいずれか1つに記載のはんだ合金。

[0021] (6) 上記(1) ~ 上記(5)のいずれか1つに記載のはんだ合金からなるはんだ継手。

[0022] (7) 上記(1) ~ 上記(5)のいずれか1つに記載のはんだ合金を用いた接合方法。

図面の簡単な説明

[0023] [図1] ドロス発生装置の概略図である。

[図2] AlおよびNi食われ試験機の概略図である。

[図3] $Sn - 15Zn - (Ti) - (Al)$ はんだ合金のドロス重量を示すグラフである。

[図4] ドロス重量とTiおよびAlの合計量との関係を示すグラフである。

[図5] $Sn - 15Zn - (Ti) - (Al)$ はんだ合金のAl線断線時間を示すグラフである。

[図6] Al断線時間とAlおよびTiの合計量との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0024] 本発明を以下により詳しく説明する。本明細書において、はんだ合金組成に関する「%」は、特に指定しない限り「質量%」である。

[0025] 本発明に係る $S_n-Z_n-Ti-Al$ はんだ合金は、 Ti および Al の両元素を含有することによりドロスの発生量を低減することができる。はんだ合金中の Zn は高活性である。 Ti や Al を添加した場合、はんだ合金の表面には、 Zn と大気中の酸素との反応に優先して Ti や Al の酸化膜が形成される。この酸化膜は大気中の酸素とはんだ合金中の Zn との反応を結果的に抑制する。このため、本発明に係るはんだ合金は、溶融状態にあるはんだ合金が大気中に曝されてもドロスの発生量を低減することができる。

[0026] また、本発明に係る $S_n-Z_n-Ti-Al$ はんだ合金は Al の食われ現象を抑制することができる。一般に、食われ現象は、はんだ合金の元素と被接合物中の元素とが相互拡散することにより、被接合物中の元素がはんだ合金中に溶出して被接合物が浸食される現象である。 Al の食われ現象を抑制するため、 Al の S_n への拡散を防止する観点から、単に Al の含有量を増やすのではなく、 S_n への拡散係数が Al よりも高い Ti をはんだ合金に添加することにより、 Al のはんだ合金中への拡散を抑制し、 Al 食われ現象を低減することが可能となる。この現象は、はんだ浴の溶融温度が高いほど顕著に現れる。また、本発明に係る $S_n-Z_n-Ti-Al$ はんだ合金は Ni 食われ現象をも抑制することができる。 Ni の S_n への拡散を防止する観点から、単に Ni の含有量を増やすのではなく、 S_n への拡散係数が Ni よりも高い Ti をはんだ合金に添加することにより、 Ni のはんだ合金中への拡散を抑制し、 Ni 食われ現象を低減することが可能となる。

[0027] 本発明に係るはんだ合金の合金組成は以下の通りである。

Zn の含有量は 3～25% である。 Zn は Al へのはんだ付け性を向上させる。 Zn が 3% より少ないと、ガルバニック腐食を抑制することができない。 Zn が 25% より多いと、はんだ合金の融点が上がりすぎ、取扱い難く作業性が悪化する。 Zn の含有量は、好ましくは 4～23% であり、より好ましくは 5～20% であり、特に好ましくは 12～20% である。

[0028] Ti の含有量は 0.002～0.25% である。 Ti は、ドロスの発生量を抑制するとともに Al の食われ現象を抑制することができる。 Ti の含有

量が0.002%より少ないと、Alの食われ現象を抑制する効果が得られず、Tiを含有しないと、ドロスの発生量を抑制することもできない場合がある。Tiが0.25%より多いと、はんだ合金の融点が高まり、ドロスを除去しても酸化物が再発生してしまう。Tiの含有量は、各々、好ましくは0.002~0.23%であり、より好ましくは0.005~0.20%である。

[0029] Alの含有量は0.002~0.25%である。Alは、Tiと同様に、ドロスの発生量を低減し、Alの食われ現象を抑制する。Alの含有量が0.002%より少ないと、ドロスの発生量やAlの食われ現象を抑制する効果が得られない。また、はんだ浴中の溶融しているはんだ合金の表面が変色し、変色したはんだ合金を用いて形成したはんだ継手の外観が悪化する。さらに、ドロスを除去しても酸化物が再発生してしまう。Alが0.25%より多いと、はんだ合金の融点が高まり、ドロスを除去しても酸化物が再発生してしまう。Alの含有量は、好ましくは0.002~0.23%であり、より好ましくは0.005~0.20%である。

[0030] TiおよびAlの含有量の合計は好ましくは0.002~0.4%である。この範囲にあると、融点の上昇を抑え、ドロスの発生量を低減し、AlやNiの食われ現象を抑制し、外観の変色を抑え、ドロスを除去した後の酸化物の再発生をも抑制することができる。TiおよびAlの含有量の合計は、より好ましくは0.004~0.4%であり、特に好ましくは0.01~0.4%である。

[0031] また、TiおよびAlは、質量比で、 $0.4 \leq Al / (Al + Ti) < 0.6$ であることが好ましい。この条件を満たすと、特にAlの食われ現象を抑制することができる。Al線が太いほど表面積が低減するため、食われ現象の抑制効果は顕著に現れる。つまり、Al線が太い場合には、Al線が切断されるまでの時間を要するためにAlの浸食を防ぐことができる。上記比は、好ましくは、 $0.5 \leq Al / (Al + Ti) < 0.6$ である。上限値を0.6未満としたのは、Tiによる食われ現象の抑制効果を得るためである。

。

[0032] 本発明に係るはんだ合金はさらにNiを含有してもよい。Niは、Alの食われ現象を抑制するとともに、Al表面にNiめっきが施されている場合にNiの食われ現象をも抑制することができる。TiおよびAlの存在下でNiを添加することにより、Ni食われ現象をさらに抑制することができる。

。

[0033] 溶融しているはんだ合金中に固溶するNi量には限度がある。Niが予めはんだ合金に含有されていると、はんだ付け時にNiが固溶する量が低減する。また、TiはNiよりもSnへの拡散係数が高いため、Tiの添加によってもNiの固溶量が減少する。このため、Niを添加することによりNiの食われ現象を抑制することができる。このような観点から、Niの含有量は好ましくは0.005~0.3%であり、はんだ合金の融点の上昇を抑制する観点から、より好ましくは0.01~0.25%である。

[0034] 本発明に係るはんだ合金には、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がないことは言うまでもない。

[0035] 本発明に係るはんだ合金は溶融はんだ付け用として用いられる。溶融はんだ付けとしては、はんだ浴の液面を動かさない静止槽を用いる方法（ディップ方式）と、はんだ液面に波を立てる噴流槽を用いる方法（フロー方式）が挙げられる。

[0036] 本発明に係るはんだ合金は主にAlやNiとの接合に用いられるが、例えば、Cu材、Cu電極等、AlやNi以外の元素との接合に用いてもよい。

[0037] 本発明に係るはんだ合金は、棒はんだ、はんだボール、プリフォーム、ワイヤ等の形態で使用することもできる。特に、本発明に係るはんだボールは、典型的には直径0.01~1.0mm程度の球形のはんだである。はんだボールは、一般的なはんだボールの製造法により製造することができる。

[0038] 本発明に係るはんだ合金を用いた接合方法としては、例えば、はんだ浴にはんだ合金を溶融した後、端子にフラックスを塗布してはんだ浴にディップ

ングする、という常法に従って接合する方法が挙げられる。本発明に係るはんだ合金を用いることが本発明に係る接合方法に特殊な条件を課すものではない。このような接合を行う場合、はんだ浴中の溶融しているはんだ合金の温度は好ましくは400℃程度である。以上のように本発明に係るはんだ合金は、特に、溶融はんだ付けの用途に適している。

[0039] 本発明に係るはんだ合金は、本発明に係るはんだ合金と、トランスやコンデンサ、コイルなどの電子部品やモータ等の駆動部品の端子とを接続するために使用してもよい。すなわち、本発明に係るはんだ継手は、そのような端子とはんだとの接合部をいう。このように、本発明に係るはんだ継手は、前述のような一般的なはんだ付け条件を用いて形成することができる。

[0040] なお、本発明に係るはんだ合金は、高純度材または低 α 線材料を用いて製造することにより、低 α 線のはんだ合金となる。このはんだ合金がメモリ周辺などの端子間の接合に使用されると、ソフトエラーを防止することが可能となる。

実施例

[0041] 表1に示す合金組成からなるはんだ合金を用いて、A1線断線時間(秒)、およびドロス重量(g)の測定、溶融状態のはんだ合金の変色の評価、再酸化抑制評価およびNi線断線時間(秒)の測定を行った。各々の評価方法について以下に説明する。

[0042] (1) ドロス重量の測定

図1は、ドロス重量を測定するためのドロス発生装置1の概略図である。ヒータ11で加熱可能であり容積が150ccのはんだ槽12に、はんだ合金を1000g導入した。はんだ槽12に導入したはんだ合金の温度が温度センサ14で400℃となるように、はんだ合金を加熱・溶融してはんだ浴13とした。その後、ガス導入管15より、大気を150cc/minの条件で10分間はんだ浴13中に吹き込んだ。吹き込み終了後、はんだ浴13の表面に形成されたドロスを採取し、その重量を測定した。本実施例では、ドロス重量が30g以下を実用上問題ないものとした。なお、はんだ浴13の

合金組成は表 1 に示すとおりであり、各合金組成について上記の検討を行った。結果を同じく表 1 に示す。

[0043] (2) A I 線断線時間の測定

図 2 は、A I 線断線時間および N i 線断線時間を測定するために用いられる A I および N i 食われ試験機 2 の概略図である。直径 0.4 mm の A I 線 2 1 にフラックス（千住金属工業株式会社製：アルファラックス No. 2 A）を塗布した後、A I 線 2 1 の一端を固定柱 2 2 に固定し、他端を錘 2 3 に結び付けるとともに支柱 2 4 で支えた。図 1 と同様に、はんだ合金をはんだ槽 1 2 に装入した後 400℃ で溶融してはんだ浴 1 3 とし、浸漬治具 2 5 で A I 線 2 1 を上から下に押し、A I 線 2 1 をはんだ浴 1 3 の表面から 5 mm の深さまで浸漬した。浸漬してから A I 線 2 1 が断線する（錘 2 3 が落下する）までの時間を計測した。同様の試験を 5 回繰り返して A I 線が断線するまでの時間の平均値を求めた。本実施例では、A I 線断線時間が 50 秒以上を実用上問題ないものとした。なお、はんだ浴 1 3 の合金組成は表 1 に示すとおりであり、各合金組成について上記の検討を行った。結果を同じく表 1 に示す。

[0044] (3) 変色の評価

図 1 に示すはんだ槽 1 2 で、はんだ合金を 400℃ で溶融し、はんだ浴 1 3 の液面の変色の程度を目視にて観察した。本実施例では、変色が無い場合に実用上問題ないものとした。結果を表 1 に示す。

[0045] (4) 再酸化抑制評価

(1) でドロスを採取した後、はんだ浴 1 3 を 400℃ で 10 分間大気中で放置し、はんだ浴 1 3 の表面に再発生し得る酸化物の程度を目視にて観察した。評価は以下の基準で行った。本実施例では、◎が実用上問題ない程度である。結果を表 1 に示す。

◎：酸化物の再発生がほぼ認められない。

○：酸化物の再発生がわずかに認められた

×：酸化物の再発生が明らかに認められた。

[0046] [表1]

| | 合金組成 (%) | | | | | | Al/(Al+Ti) | AI線断線時間(秒) | ドロス重量 (g) | 変色 | 再酸化抑制評価 |
|-------|----------|----|--------|--------|------|--------|------------|------------|-----------|----|---------|
| | Sn | Zn | Ti | Al | Ni | | | | | | |
| 実施例1 | bal. | 5 | 0.03 | 0.03 | | | 0.5 | 99.46 | 27.53 | 無 | ◎ |
| 実施例2 | bal. | 15 | 0.005 | 0.005 | | | 0.5 | 60.64 | 27.44 | 無 | ◎ |
| 実施例3 | bal. | 15 | 0.03 | 0.02 | | | 0.4 | 62.76 | 26.45 | 無 | ◎ |
| 実施例4 | bal. | 15 | 0.03 | 0.03 | | | 0.5 | 62.66 | 28.98 | 無 | ◎ |
| 実施例5 | bal. | 15 | 0.1 | 0.1 | | | 0.5 | 68.73 | 29.35 | 無 | ◎ |
| 実施例6 | bal. | 15 | 0.2 | 0.2 | | | 0.5 | 71.85 | 29.79 | 無 | ◎ |
| 実施例7 | bal. | 20 | 0.03 | 0.03 | | | 0.5 | 61.85 | 24.48 | 無 | ◎ |
| 実施例8 | bal. | 15 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | | 0.5 | 59.33 | 25.08 | 無 | ◎ |
| 実施例9 | bal. | 15 | 0.03 | 0.03 | 0.1 | | 0.5 | 64.27 | 25.02 | 無 | ◎ |
| 実施例10 | bal. | 15 | 0.03 | 0.03 | 0.2 | | 0.5 | 67.3 | 26.37 | 無 | ◎ |
| 比較例1 | bal. | 5 | | | | | - | 49.83 | 56.05 | 有 | x |
| 比較例2 | bal. | 15 | | | | | - | 32.58 | 59.62 | 有 | x |
| 比較例3 | bal. | 20 | | | | | - | 31.42 | 83.06 | 有 | x |
| 比較例4 | bal. | 15 | 0.03 | | | | 0 | 40.50 | 39.59 | 有 | ○ |
| 比較例5 | bal. | 15 | | 0.03 | | | 1 | 38.78 | 29.43 | 無 | ◎ |
| 比較例6 | bal. | 15 | | | | 0.03 | - | 45.21 | 62.05 | 有 | x |
| 比較例7 | bal. | 15 | 0.0005 | 0.0005 | | 0.0005 | 0.5 | 33.21 | 57.66 | 有 | x |
| 比較例8 | bal. | 15 | 0.3 | 0.3 | | 0.3 | 0.5 | 84.47 | 23.78 | 無 | ○ |

[0047] 表1に示すように、実施例1～実施例10では、いずれの合金組成においても実用上問題ない結果を示した。

[0048] TiおよびAlを含有しない比較例1～比較例3は、ドロス重量が多く、はんだ浴の液面に変色が見られ、再酸化抑制評価が「×」であった。Alを含有しない比較例4は、変色が見られ、再酸化抑制評価が「○」であり実用上問題となる結果を示した。Tiを含有しない比較例5は、Al線断線時間が短い結果を示した。TiおよびAlを含有せず、Niのみ含有する比較例6は、ドロス重量が多く、変色が見られ、再酸化抑制評価が「×」であった。TiおよびAlの含有量が少ない比較例7は、Al線断線時間、ドロス重量、変色および再酸化抑制評価のすべてが実用上問題となる結果を示した。TiおよびAlの含有量が多い比較例8は、融点が高く、再酸化抑制評価が「○」であり実用上問題となる結果を示した。

[0049] 表1の結果をまとめて示す図3～図5に基づいて本発明の効果をさらに説明する。

図3は、Sn-15Zn-(Ti)-(Al)はんだ合金のドロス重量を示すグラフである。図3より、Sn-Znはんだ合金にAl(およびTi)を添加するとドロス重量を大幅に抑制することが明らかになった。

[0050] 図4は、ドロス重量とTiおよびAlの合計量との関係を示すグラフである。図4より、TiおよびAlの含有量が0.01%以上でドロス重量が急激に減少し、それ以降はドロス重量が同程度であることが明らかになった。また、Niを含有する実施例8～実施例10においても、Niを含有しない実施例1～実施例7と同程度のドロス重量を示した。

[0051] 図5は、Sn-15Zn-(Ti)-(Al)はんだ合金のAl線断線時間を示すグラフである。図5より、Sn-Znはんだ合金にTiまたはAlを添加するとAl線断線時間が長くなり、TiおよびAlを添加するとさらにAl線断線時間が長くなることが明らかになった。

[0052] 図6は、Al断線時間とAlおよびTiの合計量との関係を示すグラフである。図6より、TiおよびAlの含有量の増加とともにAl線断線時間も増加した。これは、TiおよびAlの含有量が増加し、Al食われ現象を抑制したためであると考えられる。また、Niを含有する実施例8～10にお

いても、Niを含有しない実施例1～実施例7と同程度のA1線断線時間を示した。

[0053] なお、図4および図6によれば、ドロス重量およびA1線断線時間に着目すると、Ti (0.3%) + Al (0.3%) = 0.6である比較例8が最も優れていることになる。しかし、表1に示すように、この合金組成は酸化物がわずかに再発生しているため、本実施形態で検討しているすべての評価項目を満足するものではなかった。

[0054] (5) Ni線断線時間の測定

本実施例では、Ni食われ現象の抑制効果を評価するため、直径0.1mmのNi線を用いた他は(2) A1線断線時間の測定と同様に、Ni線が断線するまでの時間の平均値を求めた。Ni線断線時間が240秒以上を実用上問題ないものとした。結果を表2に示す。

[0055]

[表2]

| | 合金組成 (%) | | | | | Ni線断線時間(秒) |
|------|----------|----|------|------|------|------------|
| | Sn | Zn | Ti | Al | Ni | |
| 実施例4 | bal. | 5 | 0.03 | 0.03 | | 248.72 |
| 実施例8 | bal. | 15 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 265.47 |
| 比較例2 | bal. | 15 | | | | 212.56 |

[0056] Niを含有しない実施例4およびNiを含有する実施例8では、いずれもNi線断線時間が240秒を越える結果を示した。特にNiを含有する実施例8では、Ni線断線時間が長く、Ni食われ現象をより一層抑制することが明らかになった。Ti、AlおよびNiを含有しない比較例2では、Ni線が直ぐに断線した。本発明に係るはんだ合金は、Niに対しても食われ現象を抑制できることがわかった。

[0057] 以上より、本発明に係るはんだ合金は、モータ等のアキシャル型電子部品の端子や回路の配線に用いられるAlを、溶融はんだではんだ付けを行うために好適に用いられるものである。溶融はんだではんだ付けを行うには、は

んだ槽のはんだ浴が大気に曝される。このような使用環境においても、本発明に係るはんだ合金は、ドロスの発生量を抑制することができ、AlやNiの食われ現象を抑制し、溶融時の変色がなく、ドロス除去後の再酸化も抑止することができる。つまり、電子部品のAl端子をはんだ浴にディッピングする場合や、回路のAl配線をフロー方式によりはんだ付けを行う場合のように、溶融はんだ合金が大気に曝される環境で使用する場合に特に有効である。

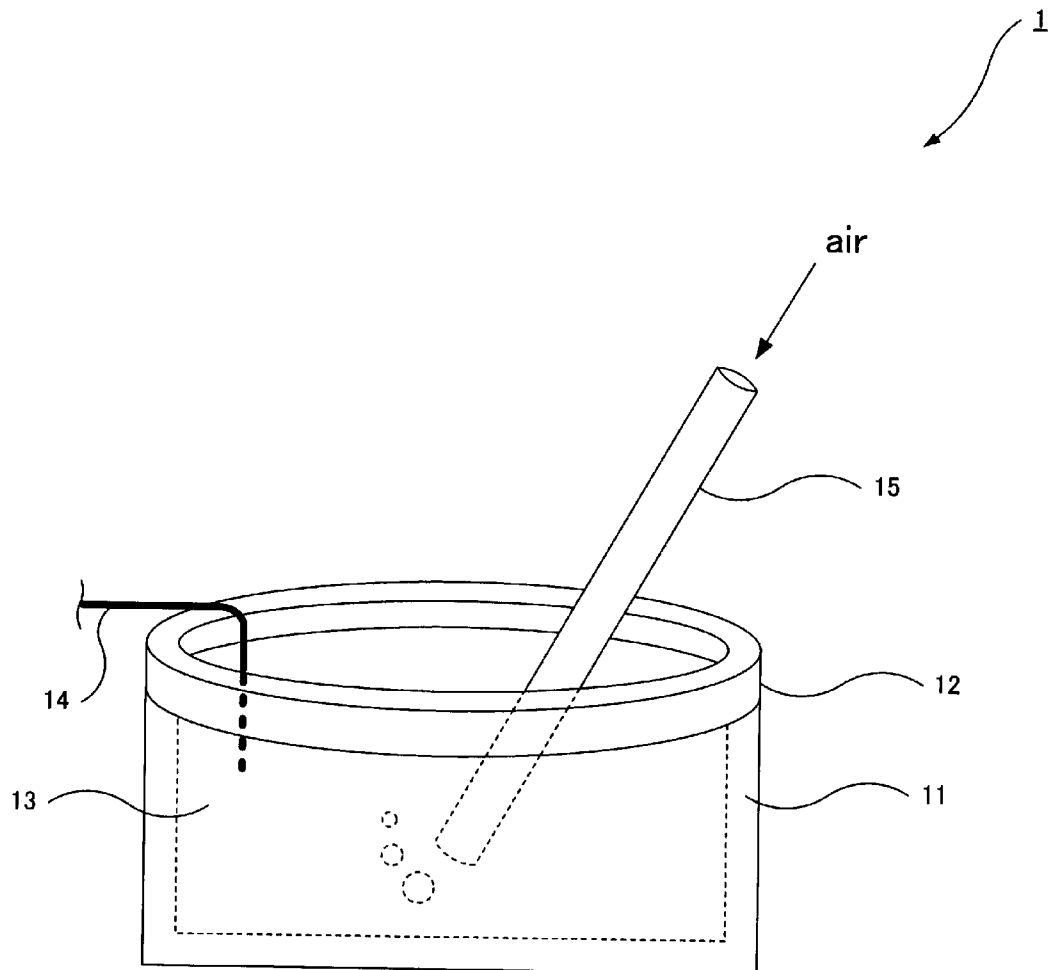
符号の説明

- [0058] 1 ドロス発生装置
2 Al食われ試験機

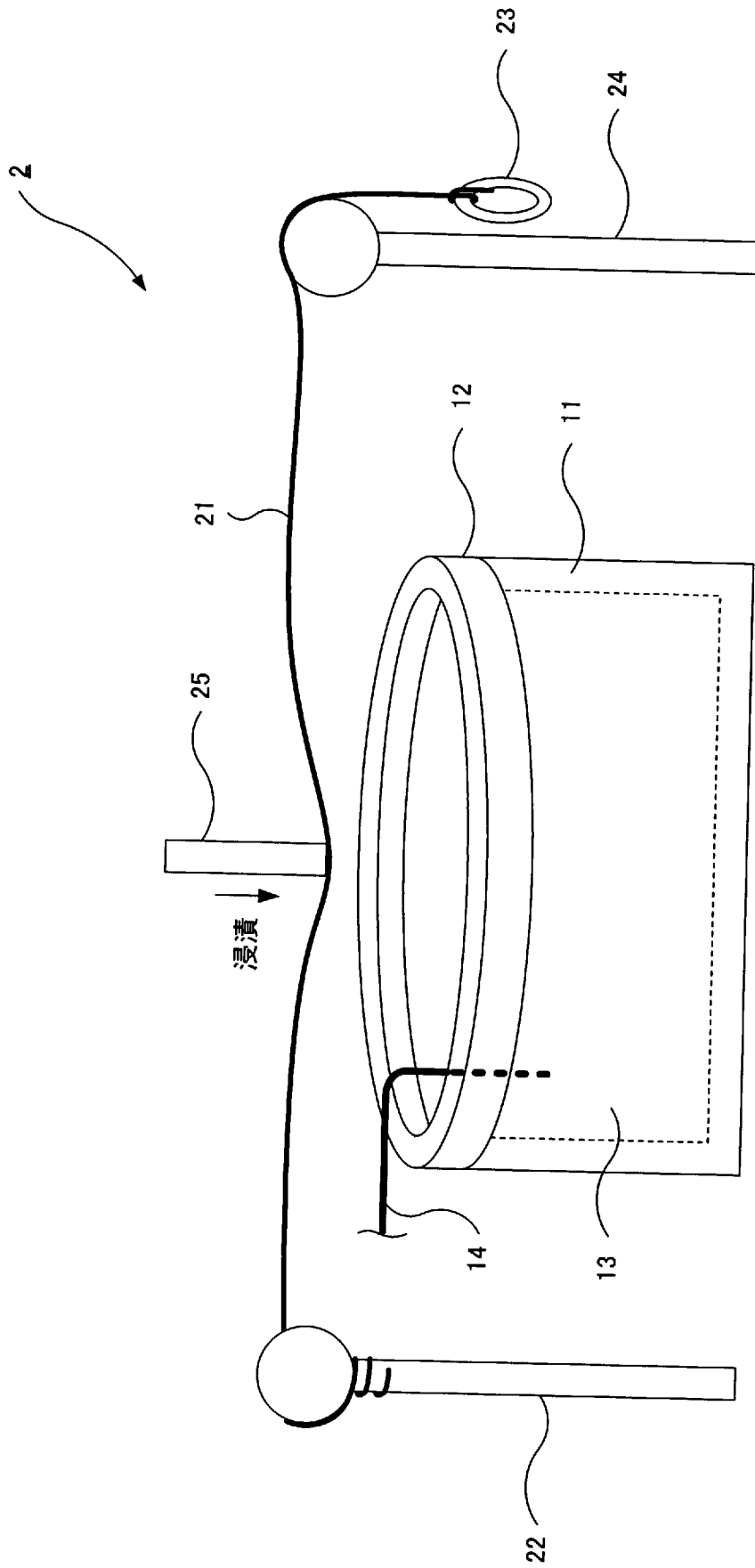
請求の範囲

- [請求項1] 質量%で、Zn：3～25%、Ti：0.002～0.25%、Al：0.002～0.25%、および残部Snから成る合金組成を有するはんだ合金。
- [請求項2] 前記合金組成は、更に、質量%でNi：0.005～0.3%を含有する、請求項1に記載のはんだ合金。
- [請求項3] 前記合金組成を有するとともにAlの接合に用いる、請求項1または2に記載のはんだ合金。
- [請求項4] 前記合金組成を有するとともにNiの接合に用いる、請求項1または2に記載のはんだ合金。
- [請求項5] 質量比で、 $0.4 \leq Al / (Al + Ti) < 0.6$ である、請求項1～4のいずれか1項に記載のはんだ合金。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載のはんだ合金からなるはんだ継手。
- [請求項7] 請求項1～5のいずれか1項に記載のはんだ合金を用いた接合方法。

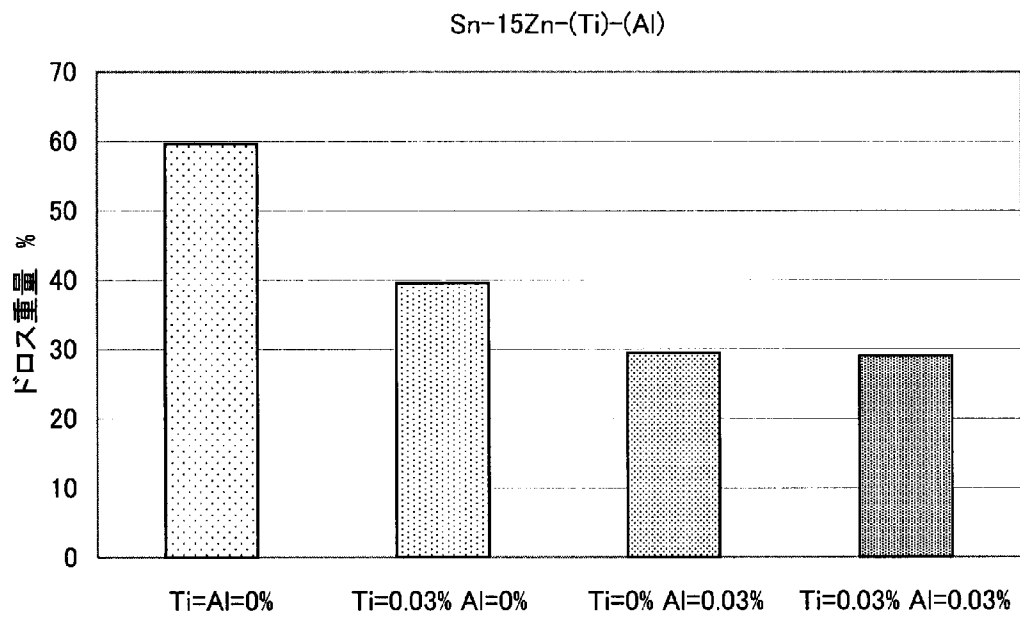
[図1]



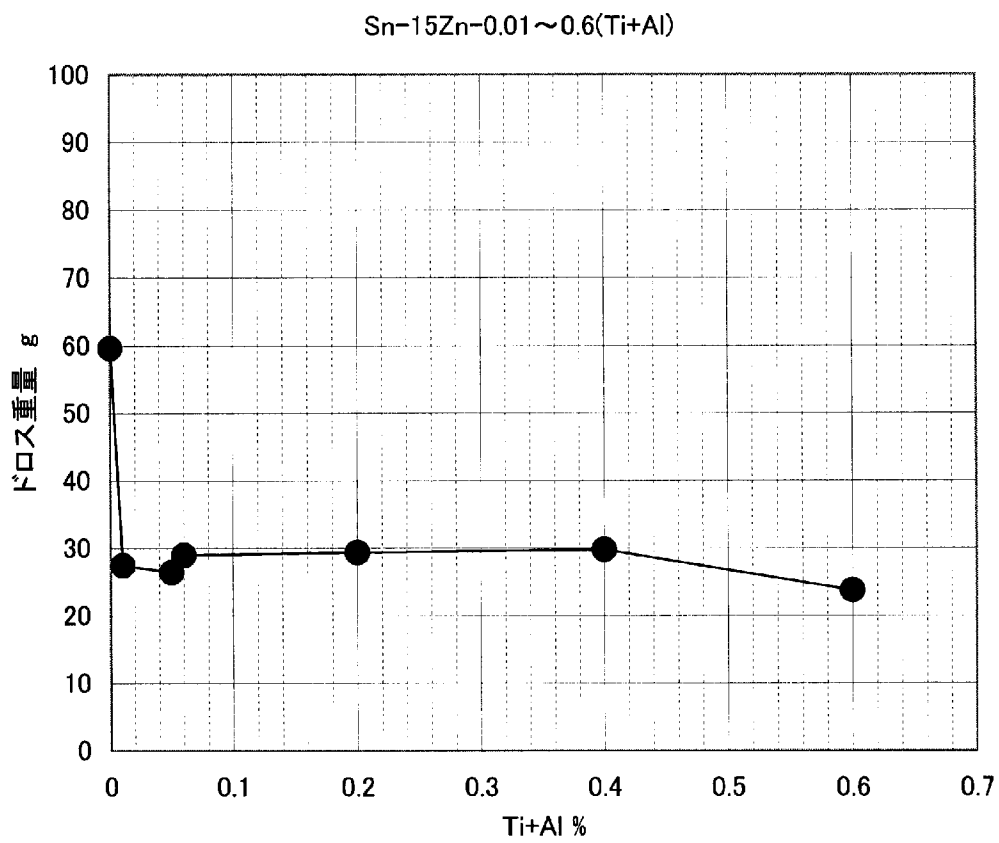
[図2]



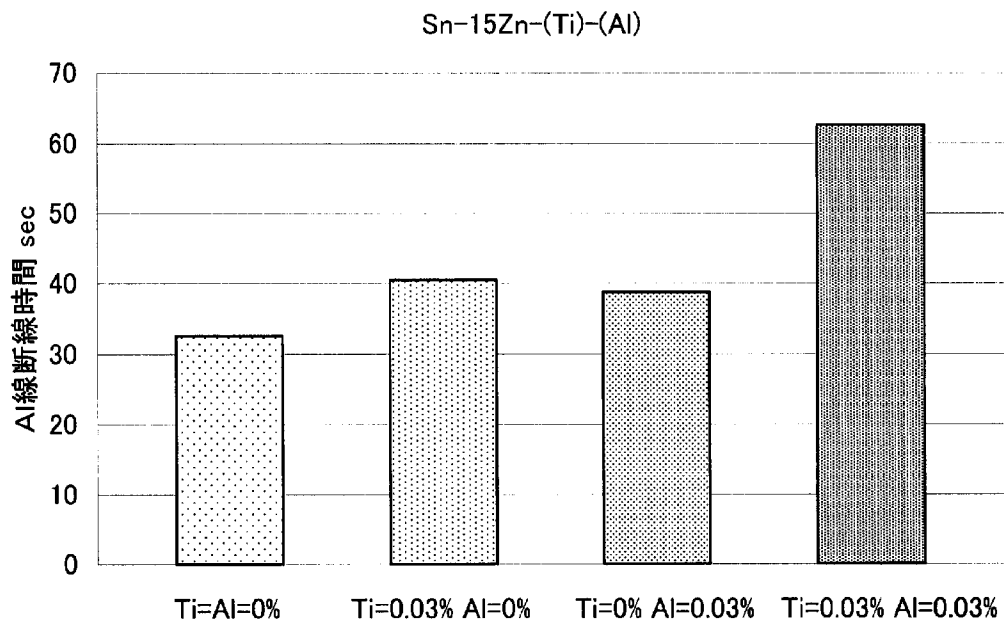
[図3]



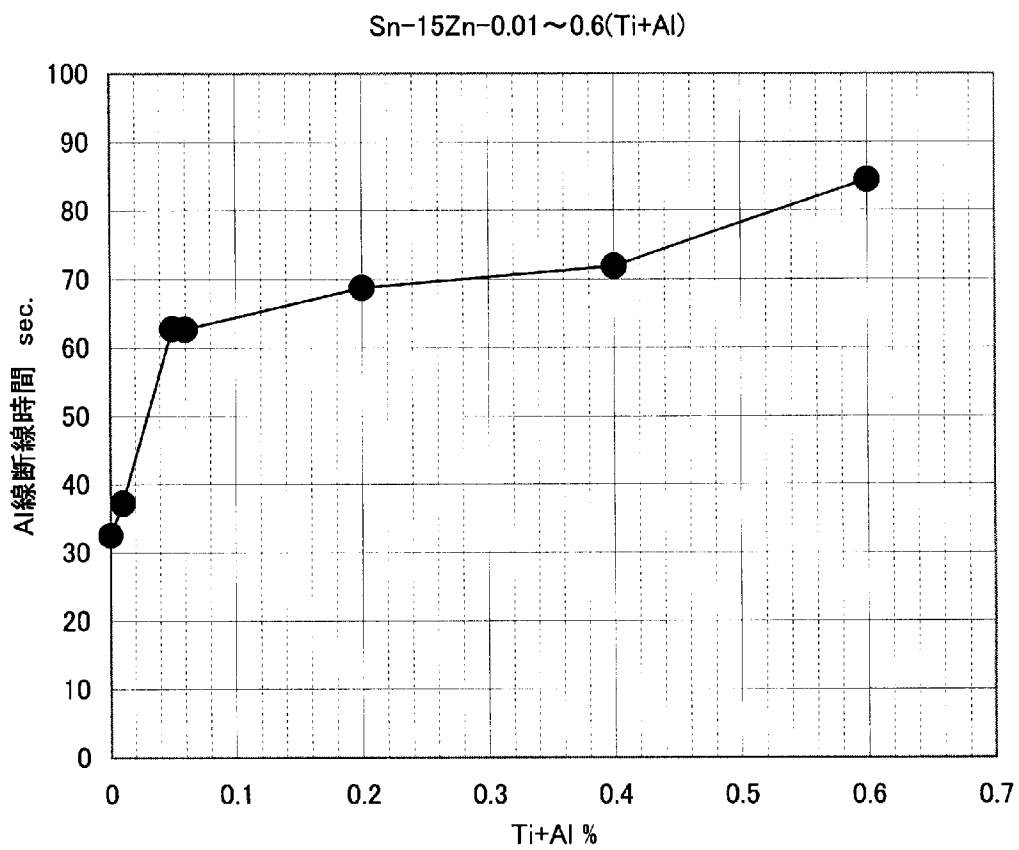
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/061385

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B23K35/26(2006.01)i, B23K1/19(2006.01)i, C22C13/00(2006.01)i, B23K101/38(2006.01)n, B23K103/10(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, B23K1/19, C22C13/00, B23K101/38, B23K103/10

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

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2013 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2013 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2013 |

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. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP 2006-167800 A (Nanojoin Kabushiki Kaisha), 29 June 2006 (29.06.2006), claims; paragraph [0018] (Family: none) | 1-7 |
| A | JP 2011-235294 A (Hitachi Metals, Ltd.), 24 November 2011 (24.11.2011), claims; paragraph [0018] (Family: none) | 1-7 |
| A | JP 2011-31253 A (Eishin Kogyo Kabushiki Kaisha), 17 February 2011 (17.02.2011), claims (Family: none) | 1-7 |

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
03 July, 2013 (03.07.13)

Date of mailing of the international search report
16 July, 2013 (16.07.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/061385

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 2000-15478 A (Toshiba Corp.), 18 January 2000 (18.01.2000), claim 4 (Family: none) | 1-7 |

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, B23K1/19(2006.01)i, C22C13/00(2006.01)i, B23K101/38(2006.01)n,
 B23K103/10(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, B23K1/19, C22C13/00, B23K101/38, B23K103/10

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 |
|-----------------|--|----------------|
| A | JP 2006-167800 A (ナノジョイン株式会社) 2006. 06. 29, 特許請求の範囲, [0018] (ファミリーなし) | 1-7 |
| A | JP 2011-235294 A (日立金属株式会社) 2011. 11. 24, 特許請求の範囲, [0018] (ファミリーなし) | 1-7 |
| A | JP 2011-31253 A (栄進工業株式会社) 2011. 02. 17, 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-7 |
| A | JP 2000-15478 A (株式会社東芝) 2000. 01. 18, 請求項 4 (ファミリーなし) | 1-7 |

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」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願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 03. 07. 2013 | 国際調査報告の発送日 16. 07. 2013 |
|----------------------------|----------------------------|

| | | | |
|---|--|-----|---------|
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官 (権限のある職員) 田口 裕健 電話番号 03-3581-1101 内線 3435 | 4 K | 4 6 6 3 |
|---|--|-----|---------|