



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년11월10일
(11) 등록번호 10-2600306
(24) 등록일자 2023년11월06일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B23K 35/26 (2006.01) C22C 13/02 (2006.01)
C22C 28/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B23K 35/262 (2013.01)
C22C 13/02 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7018118
- (22) 출원일자(국제) 2018년11월21일
심사청구일자 2021년09월13일
- (85) 번역문제출일자 2020년06월23일
- (65) 공개번호 10-2020-0088451
- (43) 공개일자 2020년07월22일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2018/042943
- (87) 국제공개번호 WO 2019/103025
국제공개일자 2019년05월31일
- (30) 우선권주장
JP-P-2017-225677 2017년11월24일 일본(JP)
(뒷면에 계속)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2002224881 A*
KR101551613 B1*
US20160271738 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
센주긴조쿠고교 가부시킴가이사
일본국 도쿄도 아다치구 센주하시도초 23반치
- (72) 발명자
가와사키 히로요시
일본 1208555 도쿄도 아다치구 센주하시도초 23반치
센주긴조쿠고교 가부시킴가이사 내
스도 히로키
일본 1208555 도쿄도 아다치구 센주하시도초 23반치
센주긴조쿠고교 가부시킴가이사 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
장수길, 정철환, 박봉훈

전체 청구항 수 : 총 13 항

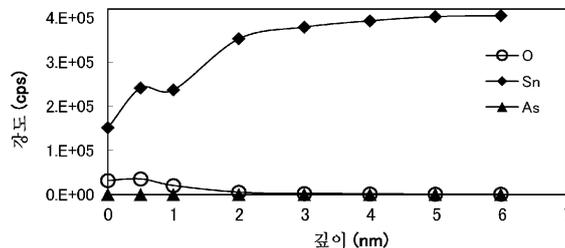
심사관 : 나만호

(54) 발명의 명칭 **멤납 재료, 솔더 페이스트 및 납땜 이음**

(57) 요약

본 발명은, 변색이 적고, 습윤성도 양호하고, 사이클 특성 등의 신뢰성이 높고, 솔더 페이스트로 한 때의 경시에 의한 점도 상승이 작은 멤납 재료를 제공하는 것을 목적으로 한다. 본원 발명의 멤납 재료는, Sn 또는 Sn계 합금과, 40-320질량ppm의 As를 포함하고, As 농화층을 갖는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



- | | |
|---|---|
| <p>(52) CPC특허분류
 C22C 28/00 (2013.01)</p> <p>(72) 발명자
 롭폰기 다카히로
 일본 1208555 도쿄도 아다치쿠 센주하시도초 23반
 치 센주긴조쿠고교 가부시키키가이샤 내
 오카다 히로시
 일본 1208555 도쿄도 아다치쿠 센주하시도초 23반
 치 센주긴조쿠고교 가부시키키가이샤 내
 소마 다이스케
 일본 1208555 도쿄도 아다치쿠 센주하시도초 23반
 치 센주긴조쿠고교 가부시키키가이샤 내
 아카가와 다카시
 일본 1208555 도쿄도 아다치쿠 센주하시도초 23반
 치 센주긴조쿠고교 가부시키키가이샤 내
 다카하시 히로시
 일본 1208555 도쿄도 아다치쿠 센주하시도초 23반
 치 센주긴조쿠고교 가부시키키가이샤 내
 가와나고 히로시
 일본 1208555 도쿄도 아다치쿠 센주하시도초 23반
 치 센주긴조쿠고교 가부시키키가이샤 내
 요코타 사토시
 일본 1208555 도쿄도 아다치쿠 센주하시도초 23반
 치 센주긴조쿠고교 가부시키키가이샤 내
 무네가타 오사무
 일본 1208555 도쿄도 아다치쿠 센주하시도초 23반
 치 센주긴조쿠고교 가부시키키가이샤 내</p> | <p>(30) 우선권주장
 JP-P-2018-136676 2018년07월20일 일본(JP)
 JP-P-2018-136678 2018년07월20일 일본(JP)
 JP-P-2018-136761 2018년07월20일 일본(JP)
 JP-P-2018-136766 2018년07월20일 일본(JP)</p> |
|---|---|
-

명세서

청구범위

청구항 1

Sn 또는 Sn계 합금과, 40~320질량ppm의 As를 포함하고, As 농화층을 갖는, 땀납 재료로서,
 상기 As 농화층은 땀납 재료의 표면층의 일부 또는 전부에 존재하고,
 상기 As 농화층의 존재는 이하의 판정 기준에 의해 확인되는, 땀납 재료.

(판정 기준)

5.0mm×5.0mm의 크기의 샘플에 있어서, 임의의 700 μ m×300 μ m의 에어리어를 선정하고, 이온 스퍼터링을 병용한 XPS 분석을 행한다. 샘플 1개에 대하여 1개의 에어리어를 선정하고, 3개의 샘플에 대하여 각각 1회씩, 합계 3회의 분석을 행한다. 전체 3회의 분석 모두에 있어서 S1과 S2의 대소 관계가 일치하는 경우, As 농화층이 형성되어 있다고 판단한다.

여기서,

S1: XPS 분석의 차트에 있어서, SiO₂ 환산의 깊이가 0~2×D1(nm)인 영역에 있어서의 As의 검출 강도의 적분값

S2: XPS 분석의 차트에 있어서, SiO₂ 환산의 깊이가 2×D1~4×D1(nm)인 영역에 있어서의 As의 검출 강도의 적분값

D1: XPS 분석의 차트에 있어서, 0 원자의 검출 강도가 최대로 되는 SiO₂ 환산의 깊이(Do·max(nm))보다 깊은 부분에 있어서, 0 원자의 검출 강도가 최대 검출 강도(Do·max에 있어서의 강도)의 1/2의 강도로 되는 최초의 SiO₂ 환산의 깊이(nm).

청구항 2

제1항에 있어서, 20질량ppm~3질량%의 Bi를 더 포함하는, 땀납 재료.

청구항 3

제1항에 있어서, 20질량ppm~0.5질량%의 Sb을 더 포함하는, 땀납 재료.

청구항 4

제1항에 있어서, 20질량ppm~0.7질량%의 Pb을 더 포함하는, 땀납 재료.

청구항 5

제1항에 있어서, 0~3000질량ppm의 Sb, 0~10000질량ppm의 Bi 및 0~5100질량ppm의 Pb을 더 포함하는(단, Bi 및 Pb의 함유량이 동시에 0질량ppm으로 되는 경우는 없음), 땀납 재료.

청구항 6

제5항에 있어서, As, Sb, Bi 및 Pb의 함유량이, 하기 식(1) 및 식(2)를 만족시키는, 땀납 재료.

$$275 \leq 2As + Sb + Bi + Pb \quad (1)$$

$$0.01 \leq (2As + Sb) / (Bi + Pb) \leq 10.00 \quad (2)$$

단, 식(1) 및 식(2) 중, As, Sb, Bi 및 Pb은, 각각의 땀납 재료 중의 함유량(질량ppm)을 나타낸다.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 Sn 또는 Sn계 합금이, 0.005~40질량%의 Ag 및/또는 0.001~

10질량%의 Cu를 포함하는 Sn계 합금인, 땀납 재료.

청구항 8

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 Sn 또는 Sn계 합금이, 0~4질량%의 Ag, 0~1질량%의 Cu, 0~52질량%의 In, 0~0.15질량%의 Ni 및 0~0.015질량%의 Co를 포함하고, 잔부가 Sn인, 땀납 재료.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 땀납 재료의 형태가 분말인, 땀납 재료.

청구항 10

제9항에 기재된 땀납 재료 및 플럭스를 포함하는, 솔더 페이스트.

청구항 11

제10항에 있어서, 산화지르코늄 분말을 더 포함하는, 솔더 페이스트.

청구항 12

제11항에 있어서, 솔더 페이스트 전체의 질량에 대한 산화지르코늄 분말의 함유량이 0.05~20.0질량%인, 솔더 페이스트.

청구항 13

제1항에 있어서, 납땀 이음인, 땀납 재료.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 땀납 재료, 솔더 페이스트 및 납땀 이음에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 프린트 기판에 대한 전자 부품의 실장이라는, 전자 기기에 있어서의 전자 부품의 고정과 전기적 접속은, 비용면 및 신뢰성의 면에서 가장 유리한 납땀에 의해 일반적으로 행해지고 있다.

[0003] 땀납 재료는 일반적으로 Sn을 주성분으로 하는바, 제조 시나 제조 후에 Sn과 공기 중의 산소가 반응하여, 표면에 Sn 산화물에 의한 막이 형성되고, 황색의 변색을 야기하는 경우가 있다.

[0004] 변색을 억제한 땀납으로서, Sn의 함유량이 40% 이상의 합금으로 이루어지는 금속 재료 또는 Sn의 함유량이 100%인 금속 재료로 이루어지는 땀납층과, 상기 땀납층의 표면을 피복하는 피복층을 구비한 직경이 1~1000 μ m인 구체이고, 상기 피복층은, 상기 땀납층의 외측에 SnO막이 형성되고, 상기 SnO막의 외측에 SnO₂막이 형성되고, 상기 피복층의 두께는, 0nm보다 크고 4.5nm 이하인 땀납 재료가 제안되어 있다(특허문헌 1). 특허문헌 1의 땀납에 있어서는, SnO₂막을 형성함으로써, 땀납 표면의 황색 변화를 억제하고 있다.

[0005] 그러나, 특허문헌 1의 땀납에 있어서는, SnO₂막을 형성하기 위해, 고에너지 상태의 플라즈마 조사 등이 필요해, 제조 공정이 복잡해져 버린다.

[0006] 땀납 재료의 변색을 개선하는 다른 방법으로서, 땀납 재료에, P, Ge, Ga 등의 원소를 첨가하는 것이 알려져 있다. 이들 원소는, Sn보다도 산화물의 표준 생성 자유 에너지가 작아, 매우 산화되기 쉽다. 따라서, 용융 땀납으로부터 땀납 분말이나 땀납 볼 등의 땀납 재료를 형성할 때에, Sn이 아니라 P, Ge, Ga 등의 원소가 산화되고 표면에 농화되어, 땀납 표면의 황색 변화를 억제할 수 있다. 그러나, 일반적으로 땀납 재료에는, 용융된 때에 전자 부품의 금속 위를 피쳐 가는 성질(습윤성)이 요구되는데, P, Ge, Ga 등의 원소를 첨가한 경우에는, 땀납 재료의 습윤성이 저하되어 버린다. 땀납 재료의 습윤성이 나쁘면 솔더링 불량 발생의 원인으로 된다.

[0007] 또한, 솔더링 중에서도, 전자 기기의 기판에 대한 전자 부품의 접합·조립에 있어서는, 솔더 페이스트를 사용한 솔더링이 비용면 및 신뢰성의 면에서 유리해, 가장 통상적으로 행해지고 있다. 솔더 페이스트는, 땀납 재료(땀

납 분말)와, 로진, 활성제, 톱소트로픽제, 용제 등의 뱀납 재료 이외의 성분을 포함하는 플럭스를 혼련하여 페이스트상으로 한 혼합물이다.

- [0008] 솔더 페이스트의 기관에 대한 도포는, 예를 들어 메탈 마스크를 사용한 스크린 인쇄에 의해 행해진다. 그 때문에, 솔더 페이스트의 인쇄성을 확보하기 위해, 솔더 페이스트의 점도는 적당할 필요가 있다. 그러나, 일반적으로, 솔더 페이스트는, 보존 안정성이 떨어져, 경시에 의해 솔더 페이스트의 점도가 상승해 버리는 경우가 있다.
- [0009] 또한, 솔더 페이스트를 구성하는 뱀납 재료에 있어서는, 액상선 온도(T_L)와 고상선 온도(T_S)의 차($\Delta T=T_L-T_S$)가 커지면, 전자 기기의 기관에 도포 후, 응고할 때에 뱀납 재료의 조직이 불균일해지기 쉬워, 장래적인 신뢰성을 저하시키는 원인으로 된다.
- [0010] Bi를 함유하는 뱀납 재료로서, 예를 들어, Ag: 2.8~4.2중량%, Cu: 0.4~0.6중량%, Bi를 50~1000ppm 함유하고, 잔부가 Sn 및 불가피 불순물로 이루어지는 성분 조성을 갖고 있는 범프용 뱀납 합금 분말이 제안되어 있다 (특허문헌 2).
- [0011] Sb를 함유하는 뱀납 재료로서, 예를 들어, Ag: 2.8~4.2중량%, Cu: 0.4~0.6중량%, Sb를 50~3000ppm 함유하고, 잔부가 Sn 및 불가피 불순물로 이루어지는 성분 조성을 갖고 있는 범프용 뱀납 합금 분말이 제안되어 있다 (특허문헌 3).
- [0012] Pb를 함유하는 뱀납 재료로서, 예를 들어, Ag: 2.8~4.2중량%, Cu: 0.4~0.6중량%, Pb를 50~5000ppm 함유하고, 잔부가 Sn 및 불가피 불순물로 이루어지는 성분 조성을 갖고 있는 범프용 뱀납 합금 분말이 제안되어 있다 (특허문헌 4).
- [0013] 그러나, 특허문헌 2~4에 기재된 뱀납 재료는, 모두, 범프 형성 시에 발생하는 돌기를 억제하는 것을 과제로 하고 있고, 변색이나 솔더 페이스트로 한 때의 경시에 의한 점도 상승의 문제를 개선하는 것은 아니다.
- [0014] 이상과 같이, 변색이나, 페이스트로 한 때의 경시에 의한 점도 상승의 문제가 억제되고, 또한 습윤성 및 신뢰성도 우수한 뱀납 재료가 요망되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0015] (특허문헌 0001) 일본 특허 제5807733호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2013-237089호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2013-237091호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 제2013-237088호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0016] 본 발명은, 변색이나, 페이스트로 한 때의 경시에 의한 점도 상승이 작고, 습윤성 및 신뢰성이 우수한 뱀납 재료를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0017] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 연구한 결과, 표면층에 As 농화층을 갖는 뱀납 재료는, 변색이나, 페이스트로 한 때의 점도의 경시 변화가 적고, 또한 As를 함유하는 뱀납 재료는 통상은 습윤성이 낮아지는 경향이 있음에도, 표면에 As 농화층이 형성되어 있으면, 그러한 습윤성의 저하도 없는 것을 알아내고, 이러한 재료를 사용하면 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0018] 즉, 본 발명의 구체적 양태는 이하와 같다.
- [0019] 또한, 본 명세서에 있어서, 「~」를 사용하여 수치 범위를 나타낼 때는, 그 범위는 양단의 수치를 포함하는 것으로 한다. 또한, 각 원소의 함유량은, 예를 들어 JIS Z 3910에 준거하여 ICP-AES로 분석함으로써 측정할 수

있다.

- [0020] [1]
- [0021] Sn 또는 Sn계 합금과, 40~320질량ppm의 As를 포함하고, As 농화층을 갖는 뱀납 재료.
- [0022] [2]
- [0023] 또한, 20질량ppm~3질량%의 Bi를 포함하는, 상기 [1]에 기재된 뱀납 재료.
- [0024] [3]
- [0025] 또한, 20질량ppm~0.5질량%의 Sb을 포함하는, 상기 [1]에 기재된 뱀납 재료.
- [0026] [4]
- [0027] 또한, 20질량ppm~0.7질량%의 Pb을 포함하는, 상기 [1]에 기재된 뱀납 재료.
- [0028] [5]
- [0029] 또한, 0~3000질량ppm의 Sb, 0~10000질량ppm의 Bi 및 0~5100질량ppm의 Pb을 포함하는(단, Bi 및 Pb의 함유량이 동시에 0질량ppm로 되는 경우는 없음), 상기 [1]에 기재된 뱀납 재료.
- [0030] [6]
- [0031] As, Sb, Bi 및 Pb의 함유량이, 하기 식(1) 및 식(2)를 만족시키는, 상기 [5]에 기재된 뱀납 재료.
- [0032] $275 \leq 2As + Sb + Bi + Pb$ (1)
- [0033] $0.01 \leq (2As + Sb) / (Bi + Pb) \leq 10.00$ (2)
- [0034] 단, 식(1) 및 식(2) 중, As, Sb, Bi 및 Pb은, 각각의 뱀납 재료 중의 함유량(질량ppm)을 나타낸다.
- [0035] [7]
- [0036] 상기 Sn 또는 Sn계 합금이, 0.005~40질량%의 Ag 및/또는 0.001~10질량%의 Cu를 포함하는 Sn계 합금인, 상기 [1] 내지 [6] 중 어느 한 항에 기재된 뱀납 재료.
- [0037] [8]
- [0038] 상기 Sn 또는 Sn계 합금이, 0~4질량%의 Ag, 0~1질량%의 Cu, 0~52질량%의 In, 0~0.15질량%의 Ni 및 0~0.015질량%의 Co를 포함하고, 잔부가 Sn인 상기 [1] 내지 [7] 중 어느 한 항에 기재된 뱀납 재료.
- [0039] [9]
- [0040] 상기 뱀납 재료의 형태가 분말인, 상기 [1] 내지 [8] 중 어느 한 항에 기재된 뱀납 재료.
- [0041] [10]
- [0042] 상기 [9]에 기재된 뱀납 재료 및 플럭스를 포함하는 솔더 페이스트.
- [0043] [11]
- [0044] 산화지르코늄 분말을 더 포함하는 상기 [10]에 기재된 솔더 페이스트.
- [0045] [12]
- [0046] 솔더 페이스트 전체의 질량에 대한 산화지르코늄 분말의 함유량이 0.05~20.0질량%인, 상기 [11]에 기재된 솔더 페이스트.
- [0047] [13]
- [0048] 납땜 이음인, 상기 [1] 내지 [8] 중 어느 한 항에 기재된 뱀납 재료.

발명의 효과

[0049] 본 발명에 따르면, 변색이 적고, 습윤성도 양호하며, 사이클 특성 등의 신뢰성이 높고, 솔더 페이스트로 한 때의 경시에 의한 점도 상승이 작은 뱀납 재료를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0050] 도 1은 뿔납 재료 표면의 XPS 분석의 차트의 일례이다.
- 도 2는 뿔납 재료 표면의 XPS 분석의 차트의 일례이다.
- 도 3은 뿔납 재료 표면의 XPS 분석의 차트의 일례이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0051] 이하, 본 발명을 실시하기 위한 형태(이하, 「본 실시 형태」라고 함)에 대하여 설명한다.
- [0052] 단, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니고, 그 요지를 일탈하지 않는 범위에서 다양한 변형이 가능하다.
- [0053] 본 실시 형태에 있어서, 뿔납 재료는, 적어도, Sn 또는 Sn계 합금과, 40~320질량ppm의 As를 포함한다.
- [0054] 여기서, Sn의 순도는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 순도가 3N(99.9% 이상), 4N(99.99% 이상), 5N(99.999% 이상)인 것 등의 당업계에서 일반적인 것을 사용할 수 있다.
- [0055] 또한, Sn계 합금으로서는, Sn-Ag 합금, Sn-Cu 합금, Sn-Ag-Cu 합금, Sn-Ag-Cu-Ni-Co 합금, Sn-In 합금, 상기 합금 조성에 Ag, Cu, In, Ni, Co, Ge, P, Fe, Zn, Al, Ga 등을 더 첨가한 합금을 들 수 있다. Sn계 합금 중의 Sn의 함유량에 한정은 없지만, 예를 들어 40질량% 초과로 할 수 있다.
- [0056] 또한, Sn 및 Sn계 합금은, 불가피 불순물을 포함하고 있어도 된다.
- [0057] 본 실시 형태에 있어서 Sn계 합금은, 뿔납 습윤성, 용점, 기타의 뿔납 재료로서의 물성의 관점에서, 0.005~40질량%의 Ag 및/또는 0.001~10질량%의 Cu를 포함하고, 잔부가 Sn인 것이 바람직하다.
- [0058] 이 경우, ΔT의 관점에서는, 뿔납 재료 전체의 질량에 대한 Ag의 함유량은, 4질량% 이하가 바람직하다. Ag의 함유량이 3.8질량%를 초과하면 ΔT가 대폭으로 증대되는 경향이 있다. 뿔납 재료 전체의 질량에 대한 Ag의 함유량은, 0.1~3.8질량%가 보다 바람직하고, 0.5~3.5질량%가 가장 바람직하다.
- [0059] 또한, ΔT의 관점에서는, 뿔납 재료 전체의 질량에 대한 Cu의 함유량은, 1.0질량% 이하가 바람직하다. Cu의 함유량이 0.9질량%를 초과하면 ΔT가 대폭으로 증대되는 경향이 있다. 뿔납 재료 전체의 질량에 대한 Cu의 함유량은, 0.05~0.9질량%가 보다 바람직하고, 0.1~0.7질량%가 가장 바람직하다.
- [0060] 또한, 상기한 Ag 및 Cu의 함유량의 바람직한 수치 범위는 각각 독립된 것이며, Ag 및 Cu의 함유량은 각각 독립적으로 결정할 수 있다.
- [0061] 혹은, Sn계 합금은, 0~4질량%의 Ag, 0~1질량%의 Cu, 0~52질량%의 In, 0~0.15질량%의 Ni 및 0~0.015질량%의 Co를 포함하고, 잔부가 Sn인 것도 바람직하다. 이 경우, 뿔납 재료 전체의 질량에 대한 Ag의 함유량은, 0~4질량%가 바람직하고, 1~4질량%가 보다 바람직하고, 1~3질량%가 가장 바람직하다. 뿔납 재료 전체의 질량에 대한 Cu의 함유량은, 0~1질량%가 바람직하고, 0.3~0.75질량%가 보다 바람직하고, 0.5~0.7질량%가 가장 바람직하다.
- [0062] 뿔납 재료 전체의 질량에 대한 In의 함유량은, 0~52질량%가 바람직하고, 0~10질량% 또는 40~52질량%가 보다 바람직하다.
- [0063] 상기한 각 원소의 함유량의 바람직한 수치 범위는 각각 독립된 것이며, 또는 각 원소의 함유량은 각각 독립적으로 결정할 수 있다.
- [0064] 본 실시 형태에 있어서, 뿔납 재료 전체의 질량에 대한 As의 함유량은, 40~320질량ppm(0.0040~0.0320질량%)이다.
- [0065] 바람직한 As의 함유량은, 뿔납 재료의 조성에 따라 다르고, 뿔납 재료가 Sn 또는 Sn계 합금과 As만으로 이루어질 때는, As의 함유량은 70~320질량ppm인 것이 보다 바람직하고, 70~200질량ppm인 것이 더욱 바람직하다.
- [0066] 또한, 뿔납 재료가, Bi, Sb 및 Pb으로부터 선택되는 1종 이상의 원소를 포함하는 경우에는, As의 함유량은, 40~250질량ppm인 것이 바람직하고, 50~150질량ppm인 것이 보다 바람직하고, 50~100질량ppm인 것이 더욱 바람직하다.
- [0067] 단, 어느 것의 경우도, As의 함유량이 40질량ppm 미만이면, As 농화층을 형성하는 것이 매우 어려워진다.

- [0068] As는, 땀납 재료 전체의 질량에 대한 함유량이 40~320질량ppm이라는 조건을 만족시키고, 땀납 재료 중에 As 농화층이 존재하면, 그 일부 또는 전부가 Sn이나 Sn계 합금과 함께 합금(금속간 화합물이나 고용체 등)을 구성해도 되고, Sn계 합금과는 별도로, 예를 들어 As 단체나 산화물로서, 존재해도 된다.
- [0069] 본 실시 형태에 있어서, 땀납 재료는, Sn 또는 Sn계 합금과 40~320질량ppm의 As만으로 이루어져 있어도 되지만, Bi, Sb 및 Pb으로부터 선택되는 1종 이상의 원소를 포함하는 것도 바람직하다.
- [0070] Bi를 함유하는 경우, 땀납 재료 전체의 질량에 대한 Bi의 함유량은, 20질량ppm~3질량%(0.002~3질량%)인 것이 바람직하다. Bi가 충분히 존재하면 점도 상승이 억제되는 경향이 있는 것이 판명되었다. 그 이유는 명확하지 않지만, Bi는 Sn에 비해 귀(貴)한 금속이고, 그 때문에, Sn-Bi 합금은 Sn보다도 이온화되기 어렵고, 플럭스에 대한 이온 상태(염)로서의 용출이 일어나기 어려워지기 때문이라고 생각된다. 단, 메커니즘은 이것에만 의하지는 않는다. 한편, Bi의 함유량이 너무 크면 액상선 온도(T_L)와 고상선 온도(T_S)의 차($\Delta T=T_L-T_S$)가 커져, 사이클 특성 등의 신뢰성을 저하시킬 우려가 있다. 이러한 관점에서, 땀납 재료 전체의 질량에 대한 Bi의 함유량은, 0.005~2.5질량%인 것이 보다 바람직하고, 0.01~1질량%인 것이 더욱 바람직하다.
- [0071] Bi는, 땀납 재료 전체의 질량에 대한 함유량이 20질량ppm~3질량%라는 조건을 만족시키고 있으면, 전부가 Sn이나 Sn계 합금과 함께 합금(금속간 화합물이나 고용체 등)을 구성해도 되고, 그 일부가 Sn계 합금과는 별도로 존재해도 된다.
- [0072] Sb를 함유하는 경우, 땀납 재료 전체의 질량에 대한 Sb의 함유량은, 20질량ppm~0.5질량%(0.002~0.5질량%)인 것이 바람직하다. Sb가 충분히 존재하면 점도 상승이 억제되는 경향이 있는 것이 판명되었다. 그 이유는 명확하지 않지만, Sb는 Sn에 비해 귀한 금속이고, 그 때문에, Sn-Sb 합금은 Sn보다도 이온화되기 어렵고, 플럭스에 대한 이온 상태(염)로서의 용출이 일어나기 어려워지기 때문이라고 생각된다. 단, 메커니즘은 이것에만 의하지는 않는다. 한편, Sb의 함유량이 너무 크면 습윤성을 악화시킬 우려가 있다. 이러한 관점에서, 땀납 재료 전체의 질량에 대한 Sb의 함유량은, 0.005~0.3질량%인 것이 보다 바람직하고, 0.01~0.1질량%인 것이 더욱 바람직하다.
- [0073] Sb는, 땀납 재료 전체의 질량에 대한 함유량이 20질량ppm~0.5질량%라는 조건을 만족시키고 있으면, 전부가 Sn이나 Sn계 합금과 함께 합금(금속간 화합물이나 고용체 등)을 구성해도 되고, 그 일부가 Sn계 합금과는 별도로 존재해도 된다.
- [0074] Pb를 함유하는 경우, 땀납 재료 전체의 질량에 대한 Pb의 함유량은, 20질량ppm~0.7질량%(0.002~0.7질량%)인 것이 바람직하다. Pb이 충분히 존재하면 점도 상승이 억제되는 경향이 있는 것이 판명되었다. 그 이유는 명확하지 않지만, Pb은 Sn에 비해 귀한 금속이고, 그 때문에, Sn-Pb 합금은 Sn보다도 이온화되기 어렵고, 플럭스에 대한 이온 상태(염)로서의 용출이 일어나기 어려워지기 때문이라고 생각된다. 단, 메커니즘은 이것에만 의하지는 않는다. 한편, Pb의 함유량이 너무 크면 액상선 온도(T_L)와 고상선 온도(T_S)의 차($\Delta T=T_L-T_S$)가 커져, 사이클 특성 등의 신뢰성을 저하시킬 우려가 있다. 이러한 관점에서, 땀납 재료 전체의 질량에 대한 Pb의 함유량은, 0.005~0.7질량%인 것이 보다 바람직하고, 0.01~0.5질량%인 것이 더욱 바람직하다.
- [0075] Pb은, 땀납 재료 전체의 질량에 대한 함유량이 20질량ppm~0.7질량%라는 조건을 만족시키고 있으면, 전부가 Sn이나 Sn계 합금과 함께 합금(금속간 화합물이나 고용체 등)을 구성해도 되고, 그 일부가 Sn계 합금과는 별도로 존재해도 된다.
- [0076] 또한, Bi, Sb 및 Pb 중 2종 이상의 원소를 포함하는 경우에는, 땀납 재료 전체의 질량에 대한 Sb의 함유량은 0~3000질량ppm, Bi의 함유량은 0~10000질량ppm, Pb의 함유량은 0~5100질량ppm인 것이 바람직하다.
- [0077] Sb, Bi또는 Pb이 충분히 존재하면 점도 상승이 억제되는 경향이 있는 것이 판명되었다. 그 이유는 명확하지 않지만, 이들 원소는 Sn에 비해 귀한 금속이고, 그 때문에, Sn-Sb/Bi/Pb 합금은 Sn보다도 이온화되기 어렵고, 플럭스에 대한 이온 상태(염)로서의 용출이 일어나기 어려워지기 때문이라고 생각된다. 단, 메커니즘은 이것에만 의하지는 않는다. 특히, Bi 및 Pb은, 땀납 재료가 As를 포함하는 경우에 일어나는 습윤성의 저하를 억제하는 경향도 있다.
- [0078] 한편, Sb, Bi 및 Pb의 함유량이 너무 크면, 고상선 온도가 저하되어, 액상선 온도(T_L)와 고상선 온도(T_S)의 차($\Delta T=T_L-T_S$)가 커져, 용융 땀납의 응고 과정에 있어서, Bi나 Pb의 함유량이 적은 고용점의 결정상이 먼저 석출되고, 그 후, Bi나 Pb의 농도가 높은 저용점의 결정상이 편석되기 때문에, 땀납 재료의 기계적 강도 등이 열화

되어, 사이클 특성 등의 신뢰성을 저하시킬 우려가 있다. 특히, Bi 농도가 높은 결정상은 단단해서 취화되기 때문에, 뿔납 재료 중에서 편석되면 신뢰성이 현저하게 저하될 우려가 있다.

- [0079] 이상의 관점에서, Bi, Sb 및 Pb 중 2종 이상의 원소를 포함하는 경우의 Sb, Bi 및 Pb의 함유량의 바람직한 범위는 이하와 같다.
- [0080] Sb 함유량의 하한은, 바람직하게는 25질량ppm 이상이고, 보다 바람직하게는 50질량ppm 이상이고, 더욱 바람직하게는 100질량ppm 이상이고, 특히 바람직하게는 300질량ppm 이상이다. 또한, Sb 함유량의 상한은, 바람직하게는 1150질량ppm 이하이고, 보다 바람직하게는 500질량ppm 이하이다.
- [0081] Bi 함유량의 하한은, 바람직하게는 25질량ppm 이상이고, 보다 바람직하게는 50질량ppm 이상이고, 더욱 바람직하게는 75질량ppm 이상이고, 특히 바람직하게는 100질량ppm 이상이고, 가장 바람직하게는 250질량ppm 이상이다. 또한, Bi 함유량의 상한은, 바람직하게는 1000질량ppm 이하이고, 보다 바람직하게는 600질량ppm 이하이고, 더욱 바람직하게는 500질량ppm 이하이다.
- [0082] Pb 함유량의 하한은, 바람직하게는 25질량ppm 이상이고, 보다 바람직하게는 50질량ppm 이상이고, 더욱 바람직하게는 75질량ppm 이상이고, 특히 바람직하게는 100질량ppm 이상이고, 가장 바람직하게는 250질량ppm 이상이다. 또한, Pb 함유량의 상한은, 바람직하게는 5000질량ppm 이하이고, 보다 바람직하게는 1000질량ppm 이하이고, 더욱 바람직하게는 850질량ppm 이하이고, 특히 바람직하게는 500질량ppm 이하이다.
- [0083] Sb, Bi 및 Pb은, 뿔납 재료 전체의 질량에 대한 함유량이 상술한 조건을 만족시키고 있으면, 전부가 Sn이나 Sn계 합금과 함께 합금(금속간 화합물이나 고용체 등)을 구성해도 되고, 그 일부가 Sn계 합금과는 별도로 존재해도 된다.
- [0084] 본 실시 형태의 뿔납 재료가, Bi, Sb 및 Pb 중 2종 이상의 원소를 포함하는 경우, As, Sb, Bi 및 Pb의 함유량은, 하기 (1)식을 만족시키는 것이 바람직하다.
- [0085] $275 \leq 2As + Sb + Bi + Pb$ (1)
- [0086] 상기 (1)식 중, As, Sb, Bi 및 Pb은, 각각의 뿔납 재료 중의 함유량(질량ppm)을 나타낸다.
- [0087] As, Sb, Bi 및 Pb은, 모두 페이스트로 한 때의 점도 상승을 억제하는 효과(증점 억제 효과)를 나타내는 원소이므로, 증점 억제의 관점에서는, 이것들의 합계가 275ppm 이상인 것이 바람직하다. (1)식 중, As 함유량을 2배로 한 것은, As가 Sb이나 Bi나 Pb과 비교하여 증점 억제 효과가 높기 때문이다.
- [0088] $2As + Sb + Bi + Pb$ 은, 바람직하게는 350 이상이고, 보다 바람직하게는 1200 이상이다. 한편, $2As + Sb + Bi + Pb$ 에 상한은 없지만, ΔT 를 적합한 범위로 하는 관점에서, 18600 이하이고, 바람직하게는 10200 이하이고, 더욱 바람직하게는 5300 이하이고, 특히 바람직하게는 3800 이하이다.
- [0089] 상기 바람직한 양태 중에서 상한 및 하한을 적절히 선택한 것이, 하기 (1a) 식 및 (1b)식이다.
- [0090] $275 \leq 2As + Sb + Bi + Pb \leq 18600$ (1a)
- [0091] $275 \leq 2As + Sb + Bi + Pb \leq 5300$ (1b)
- [0092] 상기 (1a) 및 (1b)식 중, As, Sb, Bi 및 Pb은, 각각의 뿔납 재료 중의 함유량(질량ppm)을 나타낸다.
- [0093] 본 실시 형태에 있어서, As, Sb, Bi 및 Pb의 함유량은, 하기 (2)식을 만족시키는 것이 바람직하다.
- [0094] $0.01 \leq (2As + Sb) / (Bi + Pb) \leq 10.00$ (2)
- [0095] 상기 (2)식 중, As, Sb, Bi 및 Pb은, 각각의 뿔납 재료 중의 함유량(질량ppm)을 나타낸다.
- [0096] 일반적으로, As 및 Sb의 함유량이 많으면 뿔납 재료의 습윤성이 열화되는 경향이 있다. 한편, Bi 및 Pb은, As를 함유하는 것에 의한 습윤성의 열화를 억제하는 경향이 있다. 따라서, Bi 및 Pb의 어느 것을 함유하는 것이 바람직하다. 무엇보다, Bi 및 Pb의 함유량이 너무 많으면 ΔT 가 상승해 버리기 때문에, 엄밀한 관리가 필요하다. 특히, Bi 및 Pb을 동시에 함유하는 합금 조성에서는, ΔT 가 퍼지기 쉽고, Bi 및 Pb의 함유량을 증가시켜 과도하게 습윤성을 향상시키려고 하면 ΔT 가 퍼져 버린다. 한편, As나 Sb의 함유량을 증가시켜 증점 억제 효과를 향상시키려고 하면 습윤성이 열화되어 버린다. 그러나, As 및 Sb의 그룹과, Bi 및 Pb의 그룹으로 나누고, 양 그룹의 합계 함유량이 식(2)의 관계를 만족시키도록 하면, As 및 Sb의 그룹과 Bi 및 Pb 그룹의 함유량 사이의 밸런스가 적절해져, 증점 억제 효과, ΔT 의 협착화 및 습윤성 모두를 동시에 만족시킬 수 있다.

- [0097] $(2As+Sb)/(Bi+Pb)$ 이 0.01 미만이면, Bi 및 Pb의 함유량의 합계가 As 및 Pb의 함유량의 합계와 비교하여 상대적으로 많아지기 때문에, ΔT 가 퍼져 버린다. $(2As+Sb)/(Bi+Pb)$ 은 0.01 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.02 이상이고, 더욱 바람직하게는 0.41 이상이고, 또한 바람직하게는 0.90 이상이고, 특히 바람직하게는 1.00 이상이고, 가장 바람직하게는 1.40 이상이다. 한편, $(2As+Sb)/(Bi+Pb)$ 이 10.00을 초과하면, As 및 Sb의 함유량의 합계가 Bi 및 Pb의 함유량의 합계보다 상대적으로 많아지기 때문에, 습윤성이 열화되어 버린다. $(2As+Sb)/(Bi+Pb)$ 은 10.00 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5.33 이하이고, 더욱 바람직하게는 4.50 이하이고, 또한 바람직하게는 2.67 이하이고, 특히 바람직하게는 4.18 이하이고, 가장 바람직하게는 2.30 이하이다.
- [0098] 또한, (2)식의 분모는 「Bi+Pb」이므로, 식(2)가 만족되는 경우에는, Bi 및 Pb 중 적어도 1종이 반드시 함유되게 된다. 전술한 바와 같이, Bi 및 Pb은 As를 함유하는 것에 의한 습윤성의 열화를 억제하는 경향이 있으므로, 적어도 어느 한쪽을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0099] 상기 바람직한 양태 중에서 상한 및 하한을 적절히 선택한 것이, 하기 (2a)식이다.
- [0100] $0.31 \leq (2As+Sb)/(Bi+Pb) \leq 10.00$ (2a)
- [0101] 상기 (2a)식 중, As, Sb, Bi 및 Pb은, 각각의 땀납 재료 중의 함유량(질량ppm)을 나타낸다.
- [0102] 또한, 본 실시 형태의 땀납 재료가, Bi, Sb 및 Pb 중 2종 이상의 원소를 포함하는 경우, As, Sb, Bi 및 Pb의 함유량은, 상술한 식(1) 및 식(2)의 적어도 한쪽을 만족시키고 있는 것이 바람직하고, 양쪽을 만족시키고 있는 것이 보다 바람직하다.
- [0103] 본 실시 형태에 있어서는, 땀납 재료는, 그 적어도 일부에 As 농화층을 갖는다. 여기서, As 농화층이란, As 농도가, 땀납 재료 중의 평균 As 농도(땀납 재료 전체의 질량에 대한 As의 함유량)보다 높게 되어 있는 영역을 말하고, 구체적으로는 후술하는 판정 기준에 의해 존재를 확인할 수 있다.
- [0104] As 농화층은, 땀납 재료의 표면층의 적어도 일부에 존재하는 것이 바람직하고, 표면 전체를 덮고 있는 것이 바람직하다.
- [0105] (판정 기준)
- [0106] 5.0mm×5.0mm의 크기의 샘플(땀납 재료가 판상이 아닌 경우에는, 5.0mm×5.0mm의 범위에 땀납 재료(땀납 분말, 땀납 볼 등)를 간극 없이 채워서 깎 것)를 준비하고, 그 중에서 임의의 700 μ m×300 μ m의 에어리어를 선정하고, 이온 스퍼터링을 병용한 XPS 분석을 행한다. 샘플 1개에 대하여 1개의 에어리어를 선정하고, 3개의 샘플에 대하여 각각 1회씩, 합계 3회의 분석을 행한다. 전 3회의 분석 모두에 있어서 후술하는 S1과 S2의 대소 관계가 일치하는 경우(As 농화층이 표면층에 존재하는 경우는, 전 3회의 분석 모두에 있어서 S1>S2로 되는 경우), As 농화층이 형성되어 있다고 판단한다.
- [0107] 여기서, S1, S2 및 D1의 정의는 이하와 같다.
- [0108] S1: 상술한 샘플에 대하여 행한 XPS 분석의 차트에 있어서, SiO₂ 환산의 깊이가 0~2×D1(nm)인 영역에 있어서의 As의 검출 강도의 적분값
- [0109] S2: 상술한 샘플에 대하여 행한 XPS 분석의 차트에 있어서, SiO₂ 환산의 깊이가 2×D1~4×D1(nm)인 영역에 있어서의 As의 검출 강도의 적분값
- [0110] D1: 상술한 샘플에 대하여 행한 XPS 분석의 차트에 있어서, 0 원자의 검출 강도가 최대로 되는 SiO₂ 환산의 깊이(Do·max(nm))보다 깊은 부분에 있어서, 0 원자의 검출 강도가 최대 검출 강도(Do·max에 있어서의 강도)의 1/2의 강도로 되는 최초의 SiO₂ 환산의 깊이(nm)(도 3 참조).
- [0111] 단, 본 판정 기준에 있어서의 XPS 분석의 상세한 조건은, 후술하는 「(1) As 농화층의 유무의 평가」의 기재에 따른다.
- [0112] 또한, 본 판정 기준에 있어서는, D1을 정의할 수 있는, 즉, XPS 분석 차트에 있어서, 0 원자의 검출 강도가 최댓값을 취한다는 것을 전제로 하고 있고, D1을 정의할 수 없는 경우(0 원자의 검출 강도가 항상 일정 등인 경우)에는, As 농화층은 존재하지 않다고 판단하는 것으로 한다.
- [0113] As 농화층이 존재하면, 변색, 습윤성, 슬더 페이스트로 한 때의 점도 상승의 문제를 해결할 수 있는 이유는 명

확하지 않지만, 점도 상승은 Sn이나 Sn 산화물과 솔더 페이스트(플럭스)에 포함되는 활성제 등의 각종 첨가제 사이에서 발생하는 반응에 의해, 염이 형성되거나, 땀납 재료가 응집하는 것 등에 의해 야기된다고 생각되는바, 땀납 재료의 표면에 As 농화층이 존재하면, 땀납 합금과 플럭스 사이에 As 농화층이 개재되게 되어, 상술한 바와 같은 반응이 일어나기 어려워지기 때문이라고 생각된다. 단, 메커니즘은 이것에만 의하지는 않는다.

- [0114] 본 실시 형태에 있어서, As 농화층의 두께(SiO₂ 환산)에 한정은 없지만, 0.5~8.0nm가 바람직하고, 0.5~4.0nm가 보다 바람직하고, 0.5~2.0nm가 가장 바람직하다. 여기서, As 농화층의 두께란, 2×D1을 말한다.
- [0115] As 농화층의 두께가 상기한 범위이면, 습윤성에 악영향을 미치는 일 없이, 변색과 솔더 페이스트로 한 때의 경시에 의한 점도 상승을 충분히 억제할 수 있다.
- [0116] 본 실시 형태의 땀납 재료는, 땀납 재료 전체의 질량에 대한 As의 함유량이 상기 범위 내이고, 땀납 재료에 As 농화층이 포함됨으로써, 변색이나 솔더 페이스트로 한 때의 경시에 의한 점도 상승이 억제되고, 또한 습윤성이나 신뢰성도 우수하다.
- [0117] 본 실시 형태에 있어서, 땀납 재료의 L*a*b* 표색계에 있어서의 황색도 b*는, 0~10.0인 것이 바람직하고, 3.0~5.7인 것이 보다 바람직하고, 3.0~5.0인 것이 가장 바람직하다. 땀납 재료의 L*a*b* 표색계에 있어서의 황색도 b*가 상기 범위 내이면, 황색도가 낮고, 땀납이 금속 광택을 갖기 때문에, 땀납의 화상 인식의 자동 처리시에, 땀납이 정확하게 검출된다.
- [0118] 황색도 b*는, 예를 들어 CM-3500d2600d형 분광 측색계(코니카 미놀타사제)를 사용하여, D65 광원, 10도 시야에 있어서, JIS Z 8722 「색의 측정 방법-반사 및 투과 물체색」에 준하여 분광 투과율을 측정하고, 색차값(L*, a*, b*)으로부터 구할 수 있다.
- [0119] 본 실시 형태의 땀납 재료의 제조 방법에 한정은 없고, 원료 금속을 용융 혼합함으로써 제조할 수 있다.
- [0120] 땀납 재료 중에 As 농화층을 형성하는 방법에도 한정은 없다. As 농화층의 형성 방법의 일례로서는, 땀납 재료를 산화 분위기(공기나 산소 분위기) 중에서 가열하는 것을 들 수 있다. 가열 온도에 한정은 없지만, 예를 들어 40~200℃로 할 수 있고, 50~80℃여도 된다. 가열 시간에도 한정은 없고, 예를 들어 수분~수일간, 바람직하게는 수분~수시간으로 할 수 있다. 충분한 양의 As 농화층을 형성하기 위해서는, 가열 시간은 10분 이상, 나아가 20분 이상으로 하는 것이 바람직하다.
- [0121] 본 실시 형태에 있어서, 땀납 재료의 형태에 특별히 한정되지 않고, 막대 땀납과 같은 막대상이어도 되고, 와이어상이어도 되고, 땀납 볼이나 땀납 분말 등의 입자상이어도 된다.
- [0122] 땀납 재료가 입자상이면 땀납 재료의 유동성이 향상된다.
- [0123] 입자상의 땀납 재료의 제조 방법에 한정은 없고, 용융시킨 땀납 재료를 적하하여 입자를 얻는 적하법이나 원심분무하는 분무법, 벌크의 땀납 재료를 분쇄하는 방법 등, 공지의 방법을 채용할 수 있다. 적하법이나 분무법에 있어서, 적하나 분무는, 입자상으로 하기 위해 불활성 분위기나 용매 중에서 행하는 것이 바람직하다.
- [0124] 땀납 재료가 분말인 경우, JIS Z 3284-1:2004에 있어서의 분말 사이즈의 분류(표 2)에 있어서 기호 1 내지 8에 해당하는 사이즈(입도 분포)를 갖고 있으면, 미세한 부품에 대한 솔더링이 가능해진다. 입자상 땀납 재료의 사이즈는, 기호 4 내지 8에 해당하는 사이즈인 것이 보다 바람직하고, 기호 5 내지 8에 해당하는 사이즈인 것이 보다 바람직하다.
- [0125] 또한, 땀납 재료가 볼인 경우, 평균 구경은 1~1000 μ m가 바람직하고, 1~300 μ m가 보다 바람직하고, 1~120 μ m가 가장 바람직하다. 상기 범위 내이면, 미세한 부품에 대한 솔더링이 가능해진다.
- [0126] 땀납 재료가 볼인 경우, 진구도는 0.90 이상이 바람직하고, 0.95 이상이 보다 바람직하고, 0.99 이상이 가장 바람직하다.
- [0127] 여기서, 땀납 볼의 평균 구경 및 진구도는, 최소 영역 중심법(MZC법)을 사용하는 CNC 화상 측정 시스템(예를 들어, 미츠토요사제의 울트라 퀵비전 ULTRA QV350-PRO 측정 장치)을 사용하여 측정할 수 있다. 구체적으로는, 「입경」은, 상기 화상 측정 시스템을 사용하여 촬영된 입자의 외접 직사각형 중, 면적이 최소인 것의 긴 직경과 짧은 직경의 평균값을 말하고, 「평균 입경」이란 상기 화상 측정 시스템을 사용하여 촬영된 화상으로부터 임의로 추출한 500개의 입자에 대하여 측정된 입경의 평균값을 말한다. 또한, 진구도란 진구로부터의 어긋남을 나타내고, 상기 화상 측정 시스템을 사용하여 촬영된 화상으로부터 임의로 추출한 500개의 각 볼에 대하여, 그 입경을 그 면적 최소 외접 직사각형의 긴 직경으로 나눈 값의 산술 평균값이고, 이 값이 상한인 1.00에 가까울수

록 진구에 가까운 것을 나타낸다.

- [0128] 본 실시 형태에 있어서, 뿔납 재료의 사용 형태는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 유지 등과 혼합하여 수지 플럭스 코어드 솔더로 해도 되고, 뿔납 재료가 분말상인 경우에는, 로진계 수지, 활성제, 용제 등을 포함하는 플럭스와 혼합하여 솔더 페이스트로서 사용하거나, 뿔납 볼로서 사용할 수 있지만, 본 실시 형태의 뿔납 재료는, 솔더 페이스트로 한 경우의 경시적인 점도 상승이 작으므로, 특히 솔더 페이스트로서 사용하는 데 적합하다.
- [0129] 본 실시 형태에 있어서, 솔더 페이스트는, 본 실시 형태의 뿔납 분말과 플럭스를 포함한다.
- [0130] 여기서, 「플럭스」란, 솔더 페이스트에 있어서의 뿔납 분말 이외의 성분 전체를 말하고, 뿔납 분말과 플럭스의 질량비(뿔납 분말: 플럭스)에 한정은 없고, 용도에 따라 적절히 설정할 수 있다.
- [0131] 본 실시 형태에 있어서, 플럭스의 조성에 한정은 없고, 예를 들어 수지 성분; 용제; 활성제, 텍소제, pH 조정제, 산화 방지제, 착색제, 소포제 등의 각종 첨가제 등을 임의의 비율로 포함할 수 있다. 수지, 용제, 각종 첨가제에 대해서도 한정은 없고, 솔더 페이스트에 있어서 일반적으로 사용되고 있는 것을 사용할 수 있다. 활성제에 대해서는, 바람직한 구체예로서는 유기산, 아민, 할로젠(유기 할로젠 화합물, 아민 할로겐화수소산염) 등을 들 수 있다.
- [0132] 본 실시 형태에 있어서, 솔더 페이스트는, 산화지르코늄 분말을 더 포함할 수 있다. 솔더 페이스트 전체의 질량에 대한 산화지르코늄 분말의 함유량은, 0.05~20.0질량%가 바람직하고, 0.05~10.0질량%가 보다 바람직하고, 0.1~3질량%가 가장 바람직하다.
- [0133] 산화지르코늄 분말의 함유량이 상기 범위 내이면, 플럭스에 포함되는 활성제가 산화지르코늄 분말과 우선적으로 반응하여, 뿔납 분말 표면의 Sn이나 Sn 산화물과의 반응이 일어나기 어려워짐으로써 경시 변화에 의한 점도 상승을 더욱 억제하는 효과가 발휘된다.
- [0134] 솔더 페이스트에 첨가하는 산화지르코늄 분말의 입경의 상한에 한정은 없지만, 5 μ m 이하인 것이 바람직하다. 입경이 5 μ m 이하이면 페이스트의 인쇄성을 유지할 수 있다. 또한, 하한도 특별히 한정되지는 않지만, 0.5 μ m 이상인 것이 바람직하다. 상기 입경은, 산화지르코늄 분말의 SEM 사진을 촬영하여, 시야 내에 존재하는 각 입자에 대하여 화상 해석에 의해 투영 원 상당 직경을 구한 때의, 투영 원 상당 직경이 0.1 μ m 이상인 것의 투영 원 상당 직경의 평균값으로 한다.
- [0135] 산화지르코늄 입자의 형상은 특별히 한정되지 않지만, 이형상이라면 플럭스와의 접촉 면적이 커서 증점 억제 효과가 있다. 구형이라면 양호한 유동성이 얻어지기 때문에 페이스트로서의 우수한 인쇄성이 얻어진다. 원하는 특성에 따라 적절히 형상을 선택하면 된다.
- [0136] 본 실시 형태에 있어서, 솔더 페이스트는, 본 실시 형태의 뿔납 재료(뿔납 분말)와 플럭스를 공지의 방법에 의해 혼련함으로써 제조할 수 있다.
- [0137] 본 실시 형태에 있어서의 솔더 페이스트는, 예를 들어 전자 기기에 있어서의 미세 구조의 회로 기판에 사용할 수 있고, 구체적으로는, 메탈 마스크를 사용한 인쇄법, 디스펜서를 사용한 토출법, 또는 전사 편에 의한 전사법 등에 의해, 납땜부에 도포하여, 리플로우를 행할 수 있다.
- [0138] 본 실시 형태에 있어서, 뿔납 재료는, 2개 또는 그 이상의 각종 부재를 접합하는 조인트(접합 부분)로서 사용할 수 있다. 접합 부재에 한정은 없고, 예를 들어 전자 기기 부재의 조인트로서도 유용하다.
- [0139] 납땜 이음 전체의 질량에 대한 As의 함유량이 상기 범위 내이고, 납땜 이음에 As 농화층이 포함되는 경우에는, 변색이 없어 신뢰성이 우수한 납땜 이음으로 된다.
- [0140] 본 실시 형태에 있어서, 납땜 이음은, 예를 들어 본 실시 형태의 뿔납 재료로 이루어지는 뿔납 볼이나 본 실시 형태의 솔더 페이스트를, 접합 예정 부분에 배치 또는 도포하고, 가열하는 등의, 당업계에서 일반적인 방법으로 제조할 수 있다.
- [0141] 이하, 본 발명에 대하여 실시예에 더 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 실시예에 기재된 내용에 한정되는 것은 아니다.
- [0142] 실시예
- [0143] (평가)

- [0144] 실시예, 비교예 각각의 뿔납 재료에 대하여, 이하의 (1) As 농화층의 유무의 평가, (2) 증점 억제제의 평가, (3) 뿔납 습윤성의 평가, (4) 신뢰성의 평가, (5) 황색 변화의 억제제의 평가 중 3 내지 4개의 평가를 행하였다.
- [0145] (1) As 농화층의 유무의 평가
- [0146] As 농화층의 유무는, XPS(X선 광전 분광법: X-ray Photoelectron Spectroscopy)에 의한 깊이 방향 분석을 사용하여 이하와 같이 평가했다.
- [0147] (분석 조건)
- [0148] · 분석 장치: 미소 영역 X선 광전자 분광 분석 장치(클레이 토스 · 어널리디컬사제 AXIS Nova)
- [0149] · 분석 조건: X선원 AlK α 선, X선 총 전압 15kV, X선 총 전류값 10mA, 분석 에어리어 700 μ m \times 300 μ m
- [0150] · 스퍼터 조건: 이온종 Ar⁺, 가속 전압 2kV, 스퍼터링 레이트 0.5nm/min(SiO₂ 환산)
- [0151] · 샘플: 카본 테이프를 붙인 스테이지 상에 뿔납 재료(실시예 및 비교예에 있어서의 뿔납 분말)를 간극 없이 평탄하게 채워서 깎 것을 3개 준비하여, 샘플로 했다. 단, 샘플의 크기는 5.0mm \times 5.0mm로 했다.
- [0152] (평가 수순)
- [0153] 5.0mm \times 5.0mm의 크기의 샘플 중에서 임의의 700 μ m \times 300 μ m의 에어리어를 선정하고, 이온 스퍼터링을 행하면서 Sn, O 및 As의 각 원자에 대하여 XPS 분석을 행하여, XPS 분석의 차트를 얻었다. 샘플 1개에 대하여 1개의 에어리어를 선정하고, 3개의 샘플에 대하여 각각 1회씩, 합계 3회의 분석을 행하였다.
- [0154] XPS 분석에 의해 얻어진 차트의 일례를 도 1 내지 도 3에 도시한다. 도 1 내지 도 3은, 동일한 샘플에 대하여 종축의 검출 강도(cps)의 스케일을 변경한 것이고, 횡축은 스퍼터 시간으로부터 산출한 SiO₂ 환산의 깊이(nm)이다. XPS 분석의 차트에 있어서는, 종축은, 검출 강도(cps)이고, 횡축은, 스퍼터 시간(min) 또는 스퍼터 시간으로부터 SiO₂ 표준 시료의 스퍼터 에칭 레이트를 사용하여 산출한 SiO₂ 환산의 깊이(nm)의 어느 것으로부터 선택할 수 있지만, 도 1 내지 도 3에 있어서는, XPS 분석의 차트에 있어서의 횡축을, 스퍼터 시간으로부터 SiO₂ 표준 시료의 스퍼터 에칭 레이트를 사용하여 산출한 SiO₂ 환산의 깊이(nm)로 했다.
- [0155] 그리고, 각 샘플의 XPS 분석의 차트에 있어서, O 원자의 검출 강도가 최대로 된 SiO₂ 환산의 깊이를 Do \cdot max(nm)로 했다(도 2 참조). 그리고, Do \cdot max보다 깊은 부분에 있어서, O 원자의 검출 강도가, 최대 검출 강도(Do \cdot max에 있어서의 강도)의 1/2의 강도로 되는 최초의 SiO₂ 환산의 깊이를 D1(nm)로 했다.
- [0156] 이어서, 각 샘플의 XPS 분석의 차트에 있어서, 최표면으로부터 깊이 2 \times D1까지의 영역(SiO₂ 환산의 깊이가 0 \sim 2 \times D1(nm)인 영역)에 있어서의 As의 검출 강도의 적분값(S1)과, 깊이 2 \times D1로부터 2 \times D1만큼 더 깊은 부분까지의 영역(SiO₂ 환산의 깊이가 2 \times D1 \sim 4 \times D1(nm)인 영역)에 있어서의 As의 검출 강도의 적분값(S2)(도 3 참조)을 구하고, 그 비교를 행하였다.
- [0157] 그리고, 이하의 기준에 기초하여 평가를 행하였다.
- [0158] · 전 3회의 측정의 모두에 있어서 S1>S2로 된다
- [0159] : As 농화층이 형성되어 있다(○)
- [0160] · 전 3회의 측정 중 2회 이하의 횡수에서 S1>S2로 된다
- [0161] : As 농화층이 형성되어 있지 않다(×)
- [0162] (2) 증점 억제제의 평가
- [0163] 이하의 표 1에 나타내는 조성의 각 재료를 가열 교반한 후, 냉각함으로써 플럭스를 조제했다. 조제한 플럭스, 그리고 실시예, 비교예 각각의 뿔납 분말을, 플럭스와 뿔납 분말의 질량비(플럭스:뿔납 분말)가 11:89로 되도록 혼련하여 솔더 페이스트를 제조했다.

표 1

플럭스 재료	배합비 (질량%)
로진	42
글리콜계 용제	35
티소제	8
유기산	10
아민	2
할로겐	3
합계	100

[0164]

[0165]

얻어진 솔더 페이스트에 대하여, JIS Z 3284-3의 「4.2 점도 특성 시험」에 기재된 방법에 따라, 회전 점도계(PCU-205, 가부시키가이샤 마루코무제)를 사용하여, 회전수: 10rpm, 측정 온도: 25℃에서, 점도를 12시간 계속해서 측정했다. 그리고, 초기 점도(교반 30분 후의 점도)와 12시간 후의 점도를 비교하여, 이하의 기준에 기초하여 증점 억제 효과의 평가를 행하였다.

[0166]

12시간 후의 점도 ≤ 초기 점도 × 1.2: 경시에 의한 점도 상승이 작고 양호(○)

[0167]

12시간 후의 점도 > 초기 점도 × 1.2: 경시에 의한 점도 상승이 크고 불량(×)

[0168]

(3) 땀납 습윤성의 평가

[0169]

상기한 「(2) 증점 억제의 평가」와 마찬가지로 하여, 실시예 및 비교예 각각의 땀납 분말을 사용하여 솔더 페이스트를 제조했다.

[0170]

얻어진 솔더 페이스트를, Cu판 상에 개구 직경 6.5mm, 개구수 4개, 마스크 두께 0.2mm의 메탈 마스크를 사용하여 인쇄하고, 리플로우로에 있어서, N₂ 분위기 하에서, 승온 속도 1℃/sec로 25℃로부터 260℃까지 가열한 후, 실온(25℃)까지 공랭하여, 4개의 땀납 범프를 형성했다. 광학 현미경(배율: 100배)을 사용하여, 얻어진 땀납 범프의 외관을 관찰하고, 이하의 기준에 기초하여 평가를 행하였다.

[0171]

4개의 땀납 범프 모두에 있어서 완전히 용융되지 않은 땀납 입자가 관찰되지 않았다.

[0172]

: 땀납 습윤성이 양호(○)

[0173]

4개의 땀납 범프 중 1개 이상에 있어서 완전히 용융되지 않은 땀납 입자가 관찰되었다.

[0174]

: 땀납 습윤성이 불량(×)

[0175]

(4) 신뢰성의 평가

[0176]

실시예, 비교예 각각의 땀납 분말에 대하여, 시차 주사 열량계(EXSTAR DSC7020, SII·나노테크놀로지 가부시키가이샤제)를 사용하여, 승온 속도: 5℃/분(180℃~250℃), 강온 속도: -3℃/분(250℃~150℃), 캐리어 가스: N₂의 측정 조건에서 DSC 측정을 행하여, 액상선 온도(T_L) 및 고상선 온도(T_S)를 측정했다. 그리고, 액상선 온도(T_L)와 고상선 온도(T_S)의 차(ΔT=T_L-T_S)를 산출하고, 이하의 기준에 기초하여 평가를 행하였다.

[0177]

ΔT가 10℃ 이내: 신뢰성이 우수하다(○)

[0178]

ΔT가 10℃ 초과: 신뢰성이 떨어진다(×)

[0179]

땀납 분말의 액상선 온도(T_L)와 고상선 온도(T_S)의 차(ΔT=T_L-T_S)가 큰 경우, 당해 땀납 분말을 포함하는 솔더 페이스트를 전자 기기의 기판에 도포 후, 응고할 때에, 땀납 분말의 표면에 융점이 높은 조직이 석출되기 쉽다. 땀납 분말의 표면에 융점이 높은 조직이 석출되면, 그 후, 땀납 분말의 내측을 향해 융점이 낮은 조직이 축차 석출되어, 땀납 분말의 조직이 불균일해지기 쉬워, 사이클성 등의 신뢰성을 저하시키는 원인이 된다.

[0180]

(5) 황색 변화의 억제의 평가

[0181]

공기 분위기의 항온조를 200℃로 가열하고, 실시예 1 내지 44, 비교예 1 내지 40의 땀납 볼(구경 0.3mm)을 항온조 중에서 2시간 가열했다. L*a*b* 표색계에 있어서의 황색도 b*에 대하여, 가열 전 및 가열 후의 땀납 볼 측정을 행하여, 가열 후의 b*로부터 가열 전의 b*를 뺀 증가량(Δb*)을 산출했다. 단, 실시예 38 내지 44 및 비

교예 35 내지 40의 Sn-In계 뱀납에 대해서는, 용점이 200℃ 이하이기 때문에, 100℃로 가열한 항온조 중에서 20 일간 가열하여 동일한 측정 및 산출을 행하였다.

- [0182] 황색도 b*는, CM-3500d2600d형 분광 측색계(코니카 미놀타사제)를 사용하여, D65 광원, 10도 시야에 있어서, JIS Z 8722 「색의 측정 방법-반사 및 투과 물체색」에 준하여 분광 투과율을 측정하고, 색채값(L*, a*, b*)으로부터 구했다. 또한, 색채값(L*, a*, b*)은, JIS Z 8729 「색의 표시 방법-색채값 L*a*b* 표색계 및 L*U*V* 표색계」에 규정되어 있는 바와 같다.
- [0183] 각 금속 조성의 뱀납 볼에 있어서, As를 첨가하지 않은 비교예 1, 7, 13, 19, 25, 27, 33 또는 35의 뱀납 볼 Δb*(Δb*(기준))와의 비교를 행하고, 이하의 기준에 기초하여 평가를 행하였다.
- [0184] Δb*의 값이 Δb*(기준)의 50% 이하이다: ○○(매우 양호)
- [0185] Δb*의 값이 Δb*(기준)의 50%를 초과하고 70% 이하이다: ○(양호)
- [0186] Δb*의 값이 Δb*(기준)의 70%보다 크다: ×(불가)
- [0187] I. Sn-As계
- [0188] (실시에 1 내지 7, 비교예 1 내지 6)
- [0189] Sn 및 As를, 이것들의 함유량이 이하의 표 2에 나타내는 바와 같이 되도록 칭량하고, 용융 혼합하여 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 6의 뱀납용 금속 재료를 조합했다. 조합한 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 6의 뱀납용 금속 재료로부터 적하법에 의해 뱀납 볼(구경 0.3mm)을 제조했다. 얻어진 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 6의 뱀납 볼을, 공기 중에 있어서 건조 장치를 사용하여 60℃에서 30분간 가열하고, As를 뱀납 볼 표면에 흡착시켰다.
- [0190] 또한, 이하의 표 중 각 성분의 함유량은, 뱀납용 금속 재료 전체의 질량에 대한 각 성분의 질량%를 나타내고, Sn 이외의 원소에 대해서는 배합 시에 실제로 계량한 양이고, Sn에 대해서는 합계가 100질량%로 되도록 잔부로서 배합한 양을 의미한다. 또한, 이하의 표 2 내지 표 7에 있어서, 각 뱀납용 금속 재료에 사용한 Sn은, 3N재이고 불가피 불순물을 포함하는 것이다.
- [0191] 그리고, 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 6 각각의 뱀납 볼에 대하여, 상기와 같이, (1) As 농화층의 유무의 평가, (5) 황색 변화의 억제 평가 및 (3) 뱀납 습윤성의 평가를 행하였다. 평가 결과를 이하의 표에 나타낸다.

표 2

		실시예						
		1	2	3	4	5	6	7
원소	Sn (wt.%)	99.9960	99.9930	99.9900	99.9850	99.9800	99.9700	99.9680
	As (wt.%)	0.0040	0.0070	0.0100	0.0150	0.0200	0.0300	0.0320
합계 (wt.%)		100	100	100	100	100	100	100
평가	As 농화층의 유무	○	○	○	○	○	○	○
	황색 변화의 억제	○	○○	○○	○○	○○	○○	○○
	뱀납 습윤성	○○	○○	○○	○○	○○	○	○
	종합 평가	○	○	○	○	○	○	○

		비교예					
		1	2	3	4	5	6
원소	Sn (wt.%)	100	99.9999	99.9990	99.9980	99.9975	99.9500
	As (wt.%)	0	0.0001	0.0010	0.0020	0.0025	0.0500
합계 (wt.%)		100	100	100	100	100	100
평가	As 농화층의 유무	-	×	×	×	×	○
	황색 변화의 억제	×	×	×	×	×	○
	뱀납 습윤성	○○	○○	○○	○○	○○	×
	종합 평가	×	×	×	×	×	×

* 표 중의 「-」는 평가를 행하지 않은 것을 의미한다.

- [0192]
- [0193] 상기 표의 결과로부터, Sn을 포함하는 뱀납에 관하여, As의 함유량이 40~320질량ppm(0.0040~0.0320질량%)인 실시예 1 내지 7에 있어서는, As 농화층이 형성되어 있고, 황색 변화의 억제 및 뱀납 습윤성의 어느 것에 있어

서도 매우 양호 또는 양호했다. 특히, As의 함유량이 70~200질량ppm(0.0070~0.0200질량%)인 실시예 2 내지 5에 있어서는, 황색 변화의 억제 및 땀납 습윤성 모두 매우 양호했다.

[0194] 한편, As를 포함하지 않는 비교예 1에 있어서는, 땀납 습윤성은 매우 양호하기는 하지만, 황색 변화를 억제할 수 없었다. 또한, As의 함유량이 40질량ppm(0.0040질량%) 미만인 비교예 2 내지 5에 있어서는, 땀납 습윤성은 매우 양호하기는 하지만, As 농화층이 형성되어 있지 않아, 황색 변화를 억제할 수 없었다. 또한, As의 함유량이 320질량ppm(0.0320질량%)을 초과하는 비교예 6에 있어서는, As 농화층이 형성되어 있고, 황색 변화의 억제는 양호하기는 하지만, 충분한 땀납 습윤성이 얻어지지 않았다.

[0195] (실시예 8 내지 14, 비교예 7 내지 12)

[0196] 이하의 표에 나타내는 조성으로 한 것 이외는 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 6과 마찬가지로 하여, 실시예 8 내지 14 및 비교예 7 내지 12의 땀납 볼을 제조했다.

[0197] 그리고, 실시예 8 내지 14 및 비교예 7 내지 12 각각의 땀납 볼에 대하여, 상기와 같이, (1) As 농화층의 유무의 평가, (5) 황색 변화의 억제의 평가 및 (3) 땀납 습윤성의 평가를 행하였다. 평가 결과를 이하의 표에 나타낸다.

표 3

		실시예							
		8	9	10	11	12	13	14	
원소	Sn (wt.%)	96.4960	96.4930	96.4900	96.4850	96.4800	96.4700	96.4680	
	As (wt.%)	0.0040	0.0070	0.0100	0.0150	0.0200	0.0300	0.0320	
	Ag (wt.%)	3	3	3	3	3	3	3	
	Cu (wt.%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
합계 (wt.%)		100	100	100	100	100	100	100	
평가	As 농화층의 유무	○	○	○	○	○	○	○	
	황색 변화의 억제	○	○○	○○	○○	○○	○○	○○	
	땀납 습윤성	○○	○○	○○	○○	○○	○	○	
	종합 평가	○	○	○	○	○	○	○	

		비교예					
		7	8	9	10	11	12
원소	Sn (wt.%)	96.5	96.4999	96.4990	96.4980	96.4975	96.4500
	As (wt.%)	0	0.0001	0.0010	0.0020	0.0025	0.0500
	Ag (wt.%)	3	3	3	3	3	3
	Cu (wt.%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
합계 (wt.%)		100	100	100	100	100	100
평가	As 농화층의 유무	-	x	x	x	x	○
	황색 변화의 억제	x	x	x	x	x	○○
	땀납 습윤성	○○	○○	○○	○○	○○	x
	종합 평가	x	x	x	x	x	x

* 표 중의 「-」는 평가를 행하지 않은 것을 의미한다.

[0198]

[0199] 상기 표 3의 결과로부터, Sn-Ag-Cu 합금(Ag의 함유량: 3질량%, Cu의 함유량: 0.5질량%)을 포함하는 땀납에 관해서도, As의 함유량이 40~320질량ppm(0.0040~0.0320질량%)인 실시예 8 내지 14에 있어서는, 실시예 1 내지 7과 마찬가지로, As 농화층이 형성되어 있고, 황색 변화의 억제 및 땀납 습윤성의 어느 것에 있어서도 매우 양호 또는 양호했다. 특히, As의 함유량이 70 내지 200질량ppm(0.0070~0.0200질량%)인 실시예 9 내지 12에 있어서는, 황색 변화의 억제 및 땀납 습윤성 모두 매우 양호했다.

[0200] 한편, Sn-Ag-Cu 합금(Ag의 함유량: 3질량%, Cu의 함유량: 0.5질량%)을 포함하는 땀납에 관해서도, As를 포함하지 않는 비교예 7에 있어서는, 비교예 1과 마찬가지로, 땀납 습윤성은 매우 양호하기는 하지만, 황색 변화를 억제할 수 없었다. 또한, As의 함유량이 40질량ppm(0.0040질량%) 미만인 비교예 8 내지 11에 있어서는, 비교예 2 내지 5와 마찬가지로, 땀납 습윤성은 매우 양호하기는 하지만, As 농화층이 형성되어 있지 않아, 황색 변화를 억제할 수 없었다. 또한, As의 함유량이 320질량ppm(0.0320질량%)을 초과하는 비교예 12에 있어서는, As 농화층이 형성되어 있고, 황색 변화의 억제는 매우 양호하기는 하지만, 충분한 땀납 습윤성이 얻어지지 않았다.

[0201] (실시예 15 내지 21, 비교예 13 내지 18)

[0202] 이하의 표에 나타내는 조성으로 한 것 이외는 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 6과 마찬가지로 하여, 실시예

15 내지 21 및 비교예 13 내지 18의 땀납 볼을 제조했다.

[0203] 그리고, 실시예 15 내지 21 및 비교예 13 내지 18 각각의 땀납 볼에 대하여, 상기와 같이, (1) As 농화층의 유무의 평가, (5) 황색 변화의 억제 평가 및 (3) 땀납 습윤성의 평가를 행하였다. 평가 결과를 이하의 표에 나타낸다.

표 4

		실시예						
		15	16	17	18	19	20	21
원소	Sn (wt.%)	98.4960	98.4930	98.4900	98.4850	98.4800	98.4700	98.4660
	As (wt.%)	0.0040	0.0070	0.0100	0.0150	0.0200	0.0300	0.0320
	Ag (wt.%)	1	1	1	1	1	1	1
	Cu (wt.%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
합계 (wt.%)		100	100	100	100	100	100	100
평가	As 농화층의 유무	○	○	○	○	○	○	○
	황색 변화의 억제	○	○○	○○	○○	○○	○○	○○
	땀납 습윤성	○○	○○	○○	○○	○○	○	○
	종합 평가	○	○	○	○	○	○	○

		비교예					
		13	14	15	16	17	18
원소	Sn (wt.%)	98.5	98.4999	98.4990	98.4980	98.4975	98.4500
	As (wt.%)	0	0.0001	0.0010	0.0020	0.0025	0.0500
	Ag (wt.%)	1	1	1	1	1	1
	Cu (wt.%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
합계 (wt.%)		100	100	100	100	100	100
평가	As 농화층의 유무	-	×	×	×	×	○
	황색 변화의 억제	×	×	×	×	×	○○
	땀납 습윤성	○○	○○	○○	○○	○○	×
	종합 평가	×	×	×	×	×	×

* 표 중의 「-」는 평가를 행하지 않은 것을 의미한다.

[0204]

[0205] 상기 표의 결과로부터, Sn-Ag-Cu 합금(Ag의 함유량: 1질량%, Cu의 함유량: 0.5질량%)을 포함하는 땀납에 관해서도, As의 함유량이 40~320질량ppm(0.0040~0.0320질량%)인 실시예 15 내지 21에 있어서는, 실시예 1 내지 7과 마찬가지로, As 농화층이 형성되어 있고, 황색 변화의 억제 및 땀납 습윤성의 어느 것에 있어서는 매우 양호 또는 양호했다. 특히, As의 함유량이 70~200질량ppm(0.0070~0.0200질량%)인 실시예 16 내지 19에 있어서는, 황색 변화의 억제 및 땀납 습윤성 모두 매우 양호했다.

[0206] 한편, Sn-Ag-Cu 합금(Ag의 함유량: 1질량%, Cu의 함유량: 0.5질량%)을 포함하는 땀납에 관해서도, As를 포함하지 않는 비교예 13에 있어서는, 비교예 1과 마찬가지로, 땀납 습윤성은 매우 양호하기는 하지만, 황색 변화를 억제할 수 없었다. 또한, As의 함유량이 40질량ppm(0.0040질량%) 미만인 비교예 14 내지 17에 있어서는, 비교예 2 내지 5와 마찬가지로, 땀납 습윤성은 매우 양호하기는 하지만, As 농화층이 형성되어 있지 않아, 황색 변화를 억제할 수 없었다. 또한, As의 함유량이 320질량ppm(0.0320질량%)을 초과하는 비교예 18에 있어서는, As 농화층이 형성되어 있고, 황색 변화의 억제는 매우 양호하기는 하지만, 충분한 땀납 습윤성이 얻어지지 않았다.

[0207] (실시예 22 내지 29, 비교예 19 내지 26)

[0208] 이하의 표에 나타내는 조성으로 한 것 이외는 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 6과 마찬가지로 하여, 실시예 22 내지 29 및 비교예 19 내지 26의 땀납 볼을 제조했다.

[0209] 그리고, 실시예 22 내지 29 및 비교예 19 내지 26 각각의 땀납 볼에 대하여, 상기와 같이, (1) As 농화층의 유무의 평가, (5) 황색 변화의 억제의 평가 및 (3) 땀납 습윤성의 평가를 행하였다. 평가 결과를 이하의 표에 나타낸다.

표 5

		실시에							
		22	23	24	25	26	27	28	29
원소	Sn (wt.%)	95.4960	95.4930	95.4900	95.4850	95.4800	95.4700	95.4680	94.9850
	As (wt.%)	0.0040	0.0070	0.0100	0.0150	0.0200	0.0300	0.0320	0.0150
	Ag (wt.%)	4	4	4	4	4	4	4	4
	Cu (wt.%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1
합계 (wt.%)		100	100	100	100	100	100	100	100
평가	As 농화층의 유무	○	○	○	○	○	○	○	○
	황색 변화의 억제	○	○○	○○	○○	○○	○○	○○	○○
	땀납 습윤성	○○	○○	○○	○○	○○	○	○	○○
	종합 평가	○	○	○	○	○	○	○	○

		비교예							
		19	20	21	22	23	24	25	26
원소	Sn (wt.%)	95.5	95.4999	95.4990	95.4980	95.4975	95.4500	95.0000	94.9500
	As (wt.%)	0	0.0001	0.0010	0.0020	0.0025	0.0500	0	0.0500
	Ag (wt.%)	4	4	4	4	4	4	4	4
	Cu (wt.%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1	1
합계 (wt.%)		100	100	100	100	100	100	100	100
평가	As 농화층의 유무	-	x	x	x	x	○	-	○
	황색 변화의 억제	x	x	x	x	x	○○	x	○○
	땀납 습윤성	○○	○○	○○	○○	○○	x	○○	x
	종합 평가	x	x	x	x	x	x	x	x

* 표 중의 「-」는 평가를 행하지 않은 것을 의미한다.

[0210]

[0211]

상기 표의 결과로부터, Sn-Ag-Cu 합금(Ag의 함유량: 4질량%, Cu의 함유량: 0.5질량%)을 포함하는 땀납에 관해서도, As의 함유량이 40~320질량ppm(0.0040~0.0320질량%)인 실시예 22 내지 28에 있어서는, 실시예 1 내지 7과 마찬가지로, As 농화층이 형성되어 있고, 황색 변화의 억제 및 땀납 습윤성의 어느 것에 있어서도 매우 양호 또는 양호했다. 특히, As의 함유량이 70~200질량ppm(0.0070~0.0200질량%)인 실시예 23 내지 26에 있어서는, 황색 변화의 억제 및 땀납 습윤성 모두 매우 양호했다.

[0212]

또한, Ag의 함유량을 4질량%, Cu의 함유량을 1질량%로 변경한 Sn-Ag-Cu 합금을 포함하는 땀납에 관해서도, As의 함유량이 40~320질량ppm(0.0040~0.0320질량%)인 실시예 29에 있어서, 실시예 22 내지 28과 마찬가지로 양호한 평가 결과가 얻어졌다. 실시예 29에 대해서는, 실시예 23 내지 26과 마찬가지로, 황색 변화의 억제 및 땀납 습윤성 모두 매우 양호했다.

[0213]

한편, Sn-Ag-Cu 합금(Ag의 함유량: 4질량%, Cu의 함유량: 0.5질량%)을 포함하는 땀납에 관해서도, As를 포함하지 않는 비교예 19에 있어서는, 비교예 1과 마찬가지로, 땀납 습윤성은 매우 양호하기는 하지만, 황색 변화를 억제할 수 없었다. 또한, As의 함유량이 40질량ppm(0.0040질량%) 미만인 비교예 20 내지 23에 있어서는, 비교예 2 내지 5와 마찬가지로, 땀납 습윤성은 매우 양호하기는 하지만, As 농화층이 형성되어 있지 않아, 황색 변화를 억제할 수 없었다. 또한, As의 함유량이 320질량ppm(0.0320질량%)을 초과하는 비교예 24에 있어서는, As 농화층이 형성되어 있고, 황색 변화의 억제는 매우 양호하기는 하지만, 충분한 땀납 습윤성이 얻어지지 않았다.

[0214]

또한, Ag의 함유량을 4질량%, Cu의 함유량을 1질량%로 변경한 Sn-Ag-Cu 합금을 포함하는 땀납에 관해서도, As를 포함하지 않는 비교예 25에 있어서는 비교예 19와 마찬가지로, As의 함유량이 320질량ppm(0.0320질량%)을 초과하는 비교예 26에 있어서는 비교예 23과 마찬가지로, 불충분한 평가 결과로 되었다.

[0215]

(실시예 30 내지 37, 비교예 27 내지 34)

[0216]

이하의 표에 나타내는 조성으로 한 것 이외는 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 6과 마찬가지로 하여, 실시예 30 내지 37 및 비교예 27 내지 34의 땀납 볼을 제조했다.

[0217]

그리고, 실시예 30 내지 37 및 비교예 27 내지 34 각각의 땀납 볼에 대하여, 상기와 같이, (1) As 농화층의 유무의 평가, (5) 황색 변화의 억제의 평가 및 (3) 땀납 습윤성의 평가를 행하였다. 평가 결과를 이하의 표에 나타낸다.

표 6

		실시예							
		30	31	32	33	34	35	36	37
원소	Sn (wt.%)	96.4960	96.4930	96.4900	96.4850	96.4800	96.4700	96.4680	96.4850
	As (wt.%)	0.0040	0.0070	0.0100	0.0150	0.0200	0.0300	0.0320	0.0150
	Ag (wt.%)	3	3	3	3	3	3	3	3
	Cu (wt.%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	Ni (wt.%)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.15
	Co (wt.%)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.015
합계 (wt.%)		100	100	100	100	100	100	100	100
평가	As 농화층의 유무	○	○	○	○	○	○	○	○
	황색 변화의 억제	○	○○	○○	○○	○○	○○	○○	○○
	땀납 습윤성	○○	○○	○○	○○	○○	○	○	○○
	종합 평가	○	○	○	○	○	○	○	○

		비교예							
		27	28	29	30	31	32	33	34
원소	Sn (wt.%)	96.5000	96.4999	96.4990	96.4980	96.4975	96.4500	96.5000	96.4500
	As (wt.%)	0	0.0001	0.0010	0.0020	0.0025	0.0500	0	0.0500
	Ag (wt.%)	3	3	3	3	3	3	3	3
	Cu (wt.%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	Ni (wt.%)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.15	0.15
	Co (wt.%)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.015	0.015
합계 (wt.%)		100	100	100	100	100	100	100	100
평가	As 농화층의 유무	-	x	x	x	x	○	-	○
	황색 변화의 억제	x	x	x	x	x	○○	x	○○
	땀납 습윤성	○○	○○	○○	○○	○○	x	○○	x
	종합 평가	x	x	x	x	x	x	x	x

* 표 중의 「-」는 평가를 행하지 않은 것을 의미한다.

[0218]

[0219]

상기 표의 결과로부터, Sn-Ag-Cu-Ni-Co 합금(Ag의 함유량: 3질량%, Cu의 함유량: 0.5질량%, Ni의 함유량: 0.05질량%, Co의 함유량: 0.01질량%)을 포함하는 땀납에 관해서도, As의 함유량이 40~320질량ppm(0.0040~0.0320질량%)인 실시예 30 내지 36에 있어서는, 실시예 1 내지 7과 마찬가지로, As 농화층이 형성되어 있고, 황색 변화의 억제 및 땀납 습윤성의 어느 것에 있어서도 매우 양호 또는 양호했다. 특히, As의 함유량이 70~200질량ppm(0.0070~0.0200질량%)인 실시예 31 내지 34에 있어서는, 황색 변화의 억제 및 땀납 습윤성 모두 매우 양호했다.

[0220]

또한, Ni의 함유량을 0.15질량%, Co의 함유량을 0.015질량%로 변경한 Sn-Ag-Cu-Ni-Co 합금을 포함하는 땀납에 관해서도, As의 함유량이 40~320질량ppm(0.0040~0.0320질량%)인 실시예 37에 있어서, 실시예 30 내지 36과 마찬가지로 양호한 평가 결과가 얻어졌다. 실시예 37에 대해서는, 실시예 31 내지 34와 마찬가지로, 황색 변화의 억제 및 땀납 습윤성 모두 매우 양호했다.

[0221]

한편, Sn-Ag-Cu-Ni-Co 합금(Ag의 함유량: 3질량%, Cu의 함유량: 0.5질량%, Ni의 함유량: 0.05질량%, Co의 함유량: 0.01질량%)을 포함하는 땀납에 관해서도, As를 포함하지 않는 비교예 27에 있어서는, 비교예 1과 마찬가지로, 땀납 습윤성은 매우 양호하기는 하지만, 황색 변화를 억제할 수 없었다. 또한, As의 함유량이 40질량ppm(0.0040질량%) 미만인 비교예 28 내지 31에 있어서는, 비교예 2 내지 5와 마찬가지로, 땀납 습윤성은 매우 양호하기는 하지만, As 농화층이 형성되어 있지 않아, 황색 변화를 억제할 수 없었다. 또한, As의 함유량이 320질량ppm(0.0320질량%)을 초과하는 비교예 32에 있어서는, As 농화층이 형성되어 있고, 황색 변화의 억제는 매우 양호하기는 하지만, 충분한 땀납 습윤성이 얻어지지 않았다.

[0222]

또한, Ni의 함유량을 0.15질량%, Co의 함유량을 0.015질량%로 변경한 Sn-Ag-Cu-Ni-Co 합금을 포함하는 땀납에 관해서도, As를 포함하지 않는 비교예 33에 있어서는 비교예 27과 마찬가지로, As의 함유량이 320질량ppm(0.0320질량%)을 초과하는 비교예 34에 있어서는 비교예 32와 마찬가지로, 불충분한 평가 결과로 되었다.

[0223]

(실시예 38 내지 44, 비교예 35 내지 40)

[0224]

이하의 표에 나타내는 조성으로 한 것 이외는 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 6과 마찬가지로 하여, 실시예 38 내지 44 및 비교예 35 내지 40의 땀납 볼을 제조했다.

[0225]

그리고, 실시예 38 내지 44 및 비교예 35 내지 40 각각의 땀납 볼에 대하여, 상기와 같이, (1) As 농화층의 유무의 평가, (5) 황색 변화의 억제의 평가 및 (3) 땀납 습윤성의 평가를 행하였다. 평가 결과를 이하의 표에 나

타낸다.

표 7

		실시에						
		38	39	40	41	42	43	44
원소	Sn (wt.%)	47.9960	47.9930	47.9900	47.9850	47.9800	47.9700	47.9680
	As (wt.%)	0.0040	0.0070	0.0100	0.0150	0.0200	0.0300	0.0320
	In (wt.%)	52	52	52	52	52	52	52
합계 (wt.%)		100	100	100	100	100	100	100
평가	As 농화층의 유무	○	○	○	○	○	○	○
	황색 변화의 억제	○	○○	○○	○○	○○	○○	○○
	땀납 습윤성	○○	○○	○○	○○	○○	○	○
	종합 평가	○	○	○	○	○	○	○

		비교예					
		35	36	37	38	39	40
원소	Sn (wt.%)	48	47.9999	47.9990	47.9980	47.9975	47.9500
	As (wt.%)	0	0.0001	0.0010	0.0020	0.0025	0.0500
	In (wt.%)	52	52	52	52	52	52
합계 (wt.%)		100	100	100	100	100	100
평가	As 농화층의 유무	-	×	×	×	×	○
	황색 변화의 억제	×	×	×	×	×	○○
	땀납 습윤성	○○	○○	○○	○○	○○	×
	종합 평가	×	×	×	×	×	×

* 표 중의 「-」는 평가를 행하지 않은 것을 의미한다.

[0226]

[0227]

상기 표의 결과로부터, Sn-In 합금을 포함하는 땀납에 관해서도, As의 함유량이 40~320질량ppm(0.0040~0.0320 질량%)인 실시예 38 내지 44에 있어서는, 실시예 1 내지 7과 마찬가지로, As 농화층이 형성되어 있고, 황색 변화의 억제 및 땀납 습윤성의 어느 것에 있어서도 매우 양호 또는 양호했다. 특히, As의 함유량이 70~200질량 ppm(0.0070~0.0200질량%)인 실시예 39 내지 42에 있어서는, 황색 변화의 억제 및 땀납 습윤성 모두 매우 양호했다.

[0228]

한편, Sn-In 합금을 포함하는 땀납에 관해서도, As를 포함하지 않는 비교예 35에 있어서는, 비교예 1과 마찬가지로, 땀납 습윤성은 매우 양호하기는 하지만, 황색 변화를 억제할 수 없었다. 또한, As의 함유량이 40질량 ppm(0.0040질량%) 미만인 비교예 36 내지 39에 있어서는, 비교예 2 내지 5와 마찬가지로, 땀납 습윤성은 매우 양호하기는 하지만, As 농화층이 형성되어 있지 않아, 황색 변화를 억제할 수 없었다. 또한, As의 함유량이 320질량ppm(0.0320질량%)을 초과하는 비교예 40에 있어서는, As 농화층이 형성되어 있고, 황색 변화의 억제는 매우 양호하기는 하지만, 충분한 땀납 습윤성이 얻어지지 않았다.

[0229]

또한, 실시예 1 내지 44의 땀납 볼을, 당업계에서 일반적인 방법으로 가공함으로써 납땀 이음을 제조할 수 있다. As의 함유량이 40~320질량ppm(0.0040~0.0320질량%)이고, As 농화층이 형성되어 있고, 황색 변화의 억제 및 땀납 습윤성 모두 우수한 결과가 얻어져 있는 실시예 1 내지 44의 땀납 볼은, 가열해도 변색되기 어렵기 때문에, 이러한 땀납 볼로부터 얻어지는 납땀 이음도 또한 변색되기 어렵다.

[0230]

II. Sn-As-Bi 계

[0231]

(실시예 II-A1 내지 A35, 비교예 II-A1 내지 A12)

[0232]

Sn, As 및 Bi를, As 및 Bi의 함유량이 이하의 표 IIA에 나타내는 바와 같이 되고, Sn이 그 잔부(Sn, As 및 Bi의 합계가 100질량%로 되는 잔부)로 되도록 칭량하고, 용융 혼합하고, Ar 분위기 중에서 원심 분무함으로써 분말(평균 입경 21 μ m, JIS Z3284-1:2004의 분말 사이즈 분류(표 2)의 5에 해당)을 조제했다. 얻어진 분말을 공기 중에 있어서 건조 장치를 사용하여 60℃에서 30분간 가열하여, 실시예, 비교예의 땀납 분말을 얻었다. 단, 비교예 II-A1 내지 A6에 대해서는, 가열 처리는 실시하지 않고, 원심 분무로 얻어진 분말을 그대로 땀납 분말로 했다.

[0233]

또한, 이하의 표 중, As의 함유량은 땀납 재료 전체의 질량에 대한 질량ppm, Bi의 함유량은, 땀납 재료 전체의 질량에 대한 질량%이다.

[0254] Sn, As, Bi, Ag 및 Cu를, Cu의 함유량이 0.5질량%, Ag의 함유량이 2.0질량%, As 및 Bi의 함유량이 이하의 표 IID에 나타내는 바와 같이 되고, Sn이 그 잔부(Sn, As, Bi, Ag 및 Cu의 합계가 100질량%로 되는 잔부)로 되도록 청량하고, 용융 혼합하고, Ar 분위기 중에서 원심 분무함으로써 분말(평균 입경 21 μ m, 분말 사이즈 분류의 5)을 조제했다. 얻어진 분말을 공기 중에 있어서 건조 장치를 사용하여 60℃에서 30분간 가열하여, 실시예, 비교예의 맴납 분말을 얻었다. 단, 비교예 II-D1 내지 D6에 대해서는, 가열 처리는 실시하지 않고, 원심 분무로 얻어진 분말을 그대로 맴납 분말로 했다.

[0255] 또한, 이하의 표 중, As의 함유량은, 맴납 재료 전체의 질량에 대한 질량ppm, Bi, Ag 및 Cu의 함유량은, 맴납 재료 전체의 질량에 대한 질량%이다.

[0256] 또한, Sn으로서는, 불가피 불순물을 포함하는 3N재를 사용했다.

[0257] 실시예 및 비교예 각각의 맴납 분말에 대한, (1) As 농화층의 유무의 평가, (2) 증점 억제제의 평가, (3) 맴납 습윤성의 평가, (4) 신뢰성의 평가의 평가 결과를 이하의 표에 나타낸다.

표 14

표 IID-1 Ag, 2%, Cu 0.5%첨가

		비교예 II-D1	비교예 II-D2	비교예 II-D3	비교예 II-D4	비교예 II-D5	비교예 II-D6	실시예 II-D7	실시예 II-D8	비교예 II-D9	실시예 II-D10	실시예 II-D11	실시예 II-D12	실시예 II-D13	실시예 II-D14	비교예 II-D15	실시예 II-D16	실시예 II-D17								
조성	As (질량ppm)	0	10	20	25	25	40	40	40	40	50	60	70	80	90	100	100	100	100							
	Bi (질량%)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.010	1.000	5.000	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.002	0.005	0.010	0.050	1.000	5.000	0.002	0.005			
	Ag (질량%)	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	
	Cu (질량%)	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	
평가	As 농화층의 유무	x	x	x	x	x	x	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	
	증점 억제제의 평가	x	x	x	x	x	x	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	
	맴납 습윤성의 평가	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
	신뢰성 ($\Delta T < 10^\circ\text{C}$)의 평가	o	o	o	o	o	o	o	o	x	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	x	o	o
	종합 평가	x	x	x	x	x	x	o	o	x	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	x	o	o

[0258]

표 15

표 IID-2 Ag, 2%, Cu 0.5%첨가

		실시예 II-D17	실시예 II-D18	실시예 II-D19	실시예 II-D20	실시예 II-D21	비교예 II-D22	실시예 II-D23	실시예 II-D24	실시예 II-D25	실시예 II-D26	실시예 II-D27	실시예 II-D28	비교예 II-D29	실시예 II-D30	실시예 II-D31	실시예 II-D32	실시예 II-D33	실시예 II-D34	비교예 II-D35	비교예 II-D36				
조성	As (질량ppm)	150	150	150	150	150	150	200	200	200	200	200	200	200	250	250	250	250	250	250	250	250	500		
	Bi (질량%)	0.010	0.050	0.100	0.500	1.000	5.000	0.002	0.005	0.010	0.050	0.100	0.500	1.000	5.000	0.002	0.005	0.010	0.050	0.100	0.500	1.000	5.000	0.000	
	Ag (질량%)	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
	Cu (질량%)	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
평가	As 농화층의 유무	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
	증점 억제제의 평가	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
	맴납 습윤성의 평가	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	x
	신뢰성 ($\Delta T < 10^\circ\text{C}$)의 평가	o	o	o	o	o	x	o	o	o	o	o	o	o	x	o	o	o	o	o	o	o	o	x	o
	종합 평가	o	o	o	o	o	x	o	o	o	o	o	o	o	x	o	o	o	o	o	o	o	o	x	o

[0259]

[0260] (실시예 II-E1 내지 E35, 비교예 II-E1 내지 E12)

[0261] Sn, As, Bi, Ag 및 Cu를, Cu의 함유량이 0.5질량%, Ag의 함유량이 3.0질량%, As 및 Bi의 함유량이 이하의 표 IIE에 나타내는 바와 같이 되고, Sn이 그 잔부(Sn, As, Bi, Ag 및 Cu의 합계가 100질량%로 되는 잔부)로 되도록 청량하고, 용융 혼합하고, Ar 분위기 중에서 원심 분무함으로써 분말(평균 입경 21 μ m, 분말 사이즈 분류의 5)을 조제했다. 얻어진 분말을 공기 중에 있어서 건조 장치를 사용하여 60℃에서 30분간 가열하여, 실시예, 비교예의 맴납 분말을 얻었다. 단, 비교예 II-E1 내지 E6에 대해서는, 가열 처리는 실시하지 않고, 원심 분무로 얻어진 분말을 그대로 맴납 분말로 했다.

[0262] 또한, 이하의 표 중, As의 함유량은, 맴납 재료 전체의 질량에 대한 질량ppm, Bi, Ag 및 Cu의 함유량은, 맴납 재료 전체의 질량에 대한 질량%이다.

[0263] 또한, Sn으로서는, 불가피 불순물을 포함하는 3N재를 사용했다.

[0264] 실시예 및 비교예 각각의 맴납 분말에 대한, (1) As 농화층의 유무의 평가, (2) 증점 억제제의 평가, (3) 맴납 습윤성의 평가, (4) 신뢰성의 평가의 평가 결과를 이하의 표에 나타낸다.

표 19

표 19-2 Ag 3.5%, Cu 0.5%첨가

	실시예 -F17	실시예 -F18	실시예 -F19	실시예 -F20	실시예 -F21	비교예 -F9	실시예 -F22	실시예 -F23	실시예 -F24	실시예 -F25	실시예 -F26	실시예 -F27	실시예 -F28	비교예 -F10	실시예 -F29	실시예 -F30	실시예 -F31	실시예 -F32	실시예 -F33	실시예 -F34	실시예 -F35	비교예 -F11	비교예 -F12	
As (질량ppm)	150	150	150	150	150	150	200	200	200	200	200	200	200	200	250	250	250	250	250	250	250	250	250	300
Sn (질량%)	0.010	0.050	0.100	0.500	1.000	5.000	0.002	0.005	0.010	0.050	0.100	0.500	1.000	5.000	0.002	0.005	0.010	0.050	0.100	0.500	1.000	5.000	0.000	
Ag (질량%)	3.500	3.500	3.500	3.500	3.500	3.500	3.500	3.500	3.500	3.500	3.500	3.500	3.500	3.500	3.500	3.500	3.500	3.500	3.500	3.500	3.500	3.500	3.500	3.500
Cu (질량%)	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
As 농화층의 유무	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
증점 억제제의 평가	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
땀납 습윤성의 평가	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
신뢰성 (ΔT<10℃)의 평가	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○	×
총합 평가	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○	×

[0273]

[0274] III. Sn-As-Sb계

[0275] (실시예 III-A1 내지 A32, 비교예 III-A1 내지 A12)

[0276] Sn, As 및 Sb을, As 및 Sb의 함유량이 이하의 표 IIIA에 나타내는 바와 같이 되고, Sn이 그 잔부(Sn, As 및 Sb의 합계가 100질량%로 되는 잔부)로 되도록 칭량하고, 용융 혼합하고, Ar 분위기 중에서 원심 분무함으로써 분말(평균 입경 21μm, JIS Z3284-1:2004의 분말 사이즈 분류(표 2)의 5에 해당)을 조제했다. 얻어진 분말을 공기 중에 있어서 건조 장치를 사용하여 60℃에서 30분간 가열하여, 실시예, 비교예의 땀납 분말을 얻었다. 단, 비교예 III-A1 내지 A6에 대해서는, 가열 처리는 실시하지 않고, 원심 분무로 얻어진 분말을 그대로 땀납 분말로 했다.

[0277] 또한, 이하의 표 중, As의 함유량은 땀납 재료 전체의 질량에 대한 질량ppm, Sb의 함유량은, 땀납 재료 전체의 질량에 대한 질량%이다.

[0278] 또한, Sn으로서는, 불가피 불순물을 포함하는 3N재를 사용했다.

[0279] 실시예 및 비교예 각각의 땀납 분말에 대한, (1) As 농화층의 유무의 평가, (2) 증점 억제제의 평가, (3) 땀납 습윤성의 평가를 이하의 표에 나타낸다.

[0292] 또한, Sn으로서는, 불가피 불순물을 포함하는 3N재를 사용했다.

[0293] 실시예 III-C1에서 얻어진 뿔납 분말에 대하여, Sn, As, Sb, Ag 및 Cu의 함유량을 JIS Z 3910에 준거하여 ICP-AES에서 분석한바, 투입량과 일치하는 것을 확인할 수 있었다.

[0294] 실시예 및 비교예 각각의 뿔납 분말에 대한, (1) As 농화층의 유무의 평가, (2) 증점 억제제의 평가, (3) 뿔납 습윤성의 평가를 이하의 표에 나타낸다.

표 24

표 IIIc Ag 1%, Cu 0.5% 평가

조성	비교예 III-C1		비교예 III-C2		비교예 III-C3		비교예 III-C4		비교예 III-C5		비교예 III-C6		실시예 III-C1		실시예 III-C2		실시예 III-C3		비교예 III-C7		실시예 III-C4		실시예 III-C5		실시예 III-C6		실시예 III-C7		실시예 III-C8		실시예 III-C9		실시예 III-C10		실시예 III-C11		실시예 III-C12		실시예 III-C13	
	As(질량 ppm)	Sn(질량 %)	As(질량 %)	Sn(질량 %)	As(질량 %)	Sn(질량 %)	As(질량 %)	Sn(질량 %)																																
As(질량 ppm)	0	0.000	10	0.000	20	0.000	25	0.000	25	0.002	40	0.000	40	0.010	40	0.100	40	0.500	40	1.000	40	0.010	50	0.010	60	0.010	70	0.010	80	0.010	90	0.002	100	0.005	100	0.010	100	0.050	100	0.100
Sn(질량 %)	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000		
Cu(질량 %)	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500		
As 농화층의 유무	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O		
증점 억제제의 평가	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O		
뿔납 습윤성의 평가	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O		
총합 평가	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O		

[0295]

재료 전체의 질량에 대한 질량%이다.

[0351] 또한, Sn으로서는, 불가피 불순물을 포함하는 3N재를 사용했다.

[0352] 실시예 및 비교예 각각의 뱀납 분말에 대한, (1) As 농화층의 유무의 평가, (2) 증점 억제제의 평가, (3) 뱀납 습윤성의 평가, (4) 신뢰성의 평가의 평가 결과를 이하의 표에 나타낸다.

표 40

표 40 As 3N, Cu 0.5%용기

원소	비교예(1)- E1	비교예(1)- E2	비교예(1)- E3	비교예(1)- E4	비교예(1)- E5	비교예(1)- E6	비교예(1)- E7	비교예(1)- E8	비교예(1)- E9	비교예(1)- E10	비교예(1)- E11	비교예(1)- E12	비교예(1)- E13	비교예(1)- E14	비교예(1)- E15
As(중량%)	0	10	20	25	25	40	40	40	40	50	60	70	80	90	100
Cu(중량%)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	5.000	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010
As(중량%)	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000
Cu(중량%)	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
As 농화층의 유무	X	X	X	X	X	X	O	O	O	O	O	O	O	O	O
증점 억제제의 평가	X	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
뱀납 습윤성의 평가	X	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
신뢰성 (S/N)의 평가	X	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
종합 평가	X	X	X	X	X	X	X	O	O	O	O	O	O	O	O

[0353]

[0365] 또한, Sn으로서는, 불가피 불순물을 포함하는 3N재를 사용했다.

[0366] 실시예 및 비교예 각각의 땀납 분말에 대한, (1) As 농화층의 유무의 평가, (2) 증점 억제제의 평가, (3) 땀납 습윤성의 평가, (4) 신뢰성의 평가의 평가 결과를 이하의 표에 나타낸다.

표 44

	합금 조성(질량ppm)				식(1) 2As+Sb+Bi+Pb	식(2) (2As+Sb)/(Bi+Pb)	평가 항목				
	As	Sb	Bi	Pb			As 농화층의 유무	증점 억제	신뢰성(ΔT)	땀납 습윤성	총합 평가
실시예 V-A1	100	25	25	25	275	4.50	○	○	○	○	○
실시예 V-A2	100	50	25	0	275	10.00	○	○	○	○	○
실시예 V-A3	100	0	75	0	275	2.67	○	○	○	○	○
실시예 V-A4	100	0	0	75	275	2.67	○	○	○	○	○
실시예 V-A5	100	50	50	50	350	2.50	○	○	○	○	○
실시예 V-A6	50	100	100	50	350	1.33	○	○	○	○	○
실시예 V-A7	250	0	300	300	1100	0.83	○	○	○	○	○
실시예 V-A8	200	300	250	250	1200	1.40	○	○	○	○	○
실시예 V-A9	100	500	250	250	1200	1.40	○	○	○	○	○
실시예 V-A10	200	50	600	850	1900	0.31	○	○	○	○	○
실시예 V-A11	200	500	500	500	1900	0.90	○	○	○	○	○
실시예 V-A12	200	500	1000	0	1900	0.90	○	○	○	○	○
실시예 V-A13	200	500	0	1000	1900	0.90	○	○	○	○	○
실시예 V-A14	40	500	350	1000	1930	0.43	○	○	○	○	○
실시예 V-A15	100	3000	300	300	3800	5.33	○	○	○	○	○
실시예 V-A16	100	0	0	5100	5300	0.04	○	○	○	○	○
실시예 V-A17	100	0	10000	0	10200	0.02	○	○	○	○	○
실시예 V-A18	100	0	10000	5000	15200	0.01	○	○	○	○	○
비교예 V-A1	0	100	100	100	300	0.50	×	×	○	○	×
비교예 V-A2	40	0	0	0	80	=	○	×	○	○	×
비교예 V-A3	40	20	0	0	100	=	×	×	○	○	×
비교예 V-A4	40	0	20	0	100	=	×	×	○	○	×
비교예 V-A5	40	0	0	20	100	=	×	×	○	○	×
비교예 V-A6	10	20	0	0	40	=	×	×	○	○	×
비교예 V-A7	10	0	20	0	40	1.00	×	×	○	○	×
비교예 V-A8	10	0	0	20	40	1.00	×	×	○	○	×
비교예 V-A9	20	20	0	0	60	=	×	×	○	○	×
비교예 V-A10	20	0	20	0	60	2.00	×	×	○	○	×
비교예 V-A11	20	0	0	20	60	2.00	×	×	○	○	×
비교예 V-A12	25	20	0	0	70	=	×	×	○	○	×
비교예 V-A13	25	0	20	0	70	2.50	×	×	○	○	×
비교예 V-A14	25	0	0	20	70	2.50	×	×	○	○	×
비교예 V-A15	300	500	50	50	1200	11.00	○	○	○	×	×
비교예 V-A16	350	1150	25	25	1900	37.00	○	○	○	×	×
비교예 V-A17	800	800	100	100	2600	12.00	○	○	○	×	×
비교예 V-A18	800	3500	100	100	5300	25.50	○	○	○	×	×
비교예 V-A19	100	10000	1	0	10201	10200.00	○	○	○	×	×
비교예 V-A20	100	100	50000	0	50300	0.01	○	○	×	○	×
비교예 V-A21	100	100	0	50000	50300	0.01	○	○	×	○	×
비교예 V-A22	300	3000	0	0	3600	=	○	○	○	×	×
비교예 V-A23	250	5100	0	0	5600	=	○	○	○	×	×
비교예 V-A24	100	0	100	25000	25300	0.01	○	○	×	○	×

[0367]

[0368] (실시예 V-B1 내지 B18, 비교예 V-B1 내지 B24)

[0369] Sn, Cu, As, Sb, Bi 및 Pb을, Cu의 함유량이 0.7질량%, As, Sb, Bi 및 Pb의 함유량이 이하의 표 VB에 나타내는 바와 같이 되고, Sn이 그 잔부(Sn, Cu, As, Sb, Bi 및 Pb의 합계가 100질량%로 되는 잔부)로 되도록 칭량하고, 용융 혼합하고, Ar 분위기 중에서 원심 분무함으로써 분말(평균 입경 21μm, 분말 사이즈 분류의 4에 해당)을 조제했다. 얻어진 분말을 공기 중에 있어서 건조 장치를 사용하여 60℃에서 30분간 가열하여, 실시예, 비교예의 땀납 분말을 얻었다. 또한, 비교예 V-B3 내지 B14에 대해서는, 해당 가열 처리는 실시하지 않고, 원심 분무로 얻어진 분말을 그대로 땀납 분말로 했다.

[0370] 또한, Sn으로서는, 불가피 불순물을 포함하는 3N재를 사용했다.

[0371] 실시예 및 비교예 각각의 땀납 분말에 대한, (1) As 농화층의 유무의 평가, (2) 증점 억제제의 평가, (3) 땀납 습윤성의 평가, (4) 신뢰성의 평가의 평가 결과를 이하의 표에 나타낸다.

표 45

	합금 조성 (As, Bi, Pb:질량ppm, Cu:질량%)					(1)식	(2)식	평가 항목				
	Cu	As	Sb	Bi	Pb	식(1) $2As+Sb+Bi+Pb$	식(2) $(2As+Sb)/(Bi+Pb)$	As 농화중의 유무	증점 억제	신뢰성 (ΔT)	땀납 습윤성	총합 평가
실시에 V-B1	0.7	100	25	25	25	275	4.50	○	○	○	○	○
실시에 V-B2	0.7	100	50	25	0	275	10.00	○	○	○	○	○
실시에 V-B3	0.7	100	0	75	0	275	2.67	○	○	○	○	○
실시에 V-B4	0.7	100	0	0	75	275	2.67	○	○	○	○	○
실시에 V-B5	0.7	100	50	50	50	350	2.50	○	○	○	○	○
실시에 V-B6	0.7	50	100	100	50	350	1.33	○	○	○	○	○
실시에 V-B7	0.7	250	0	300	300	1200	1.00	○	○	○	○	○
실시에 V-B8	0.7	200	300	250	250	1200	1.40	○	○	○	○	○
실시에 V-B9	0.7	100	500	250	250	1200	1.40	○	○	○	○	○
실시에 V-B10	0.7	200	50	600	850	1900	0.31	○	○	○	○	○
실시에 V-B11	0.7	200	500	500	500	1900	0.90	○	○	○	○	○
실시에 V-B12	0.7	200	500	1000	0	1900	0.90	○	○	○	○	○
실시에 V-B13	0.7	200	500	0	1000	1900	0.90	○	○	○	○	○
실시에 V-B14	0.7	40	500	350	1000	1900	0.41	○	○	○	○	○
실시에 V-B15	0.7	100	3000	300	300	3800	5.33	○	○	○	○	○
실시에 V-B16	0.7	100	0	0	5100	5300	0.04	○	○	○	○	○
실시에 V-B17	0.7	100	0	10000	0	10200	0.02	○	○	○	○	○
실시에 V-B18	0.7	100	0	10000	5000	15200	0.01	○	○	○	○	○
비교예 V-B1	0.7	0	100	100	100	300	0.50	×	×	○	○	×
비교예 V-B2	0.7	40	0	0	0	80	=	○	×	○	○	×
비교예 V-B3	0.7	40	20	0	0	100	=	×	×	○	○	×
비교예 V-B4	0.7	40	0	20	0	100	=	×	×	○	○	×
비교예 V-B5	0.7	40	0	0	20	100	=	×	×	○	○	×
비교예 V-B6	0.7	10	20	0	0	40	=	×	×	○	○	×
비교예 V-B7	0.7	10	0	20	0	40	1.00	×	×	○	○	×
비교예 V-B8	0.7	10	0	0	20	40	1.00	×	×	○	○	×
비교예 V-B9	0.7	20	20	0	0	60	=	×	×	○	○	×
비교예 V-B10	0.7	20	0	20	0	60	2.00	×	×	○	○	×
비교예 V-B11	0.7	20	0	0	20	60	2.00	×	×	○	○	×
비교예 V-B12	0.7	25	20	0	0	70	=	×	×	○	○	×
비교예 V-B13	0.7	25	0	20	0	70	2.50	×	×	○	○	×
비교예 V-B14	0.7	25	0	0	20	70	2.50	×	×	○	○	×
비교예 V-B15	0.7	300	500	50	50	1200	11.00	○	○	○	×	×
비교예 V-B16	0.7	350	1150	25	25	1900	37.00	○	○	○	×	×
비교예 V-B17	0.7	800	800	100	100	2600	12.00	○	○	○	×	×
비교예 V-B18	0.7	800	3500	100	100	5300	25.50	○	○	○	×	×
비교예 V-B19	0.7	100	10000	1	0	10201	10200.00	○	○	○	×	×
비교예 V-B20	0.7	100	100	50000	0	50300	0.01	○	○	×	○	×
비교예 V-B21	0.7	100	100	0	50000	50300	0.01	○	○	×	○	×
비교예 V-B22	0.7	300	3000	0	0	3600	=	○	○	○	×	×
비교예 V-B23	0.7	250	5100	0	0	5600	=	○	○	○	×	×
비교예 V-B24	0.7	100	0	100	25000	25300	0.01	○	○	×	○	×

[0372]

[0373] (실시에 V-C1 내지 C18, 비교예 V-C1 내지 C24)

[0374] Sn, Ag, Cu, As, Sb, Bi 및 Pb을, Cu의 함유량이 0.5질량%, Ag의 함유량이 1.0질량%, As, Sb, Bi 및 Pb의 함유량이 이하의 표 VC에 나타내는 바와 같이 되고, Sn이 그 잔부(Sn, Ag, Cu, As, Sb, Bi 및 Pb의 합계가 100질량%로 되는 잔부)로 되도록 청량하고, 용융 혼합하고, Ar 분위기 중에서 원심 분무함으로써 분말(평균 입경 21 μm, 분말 사이즈 분류의 4에 해당)을 조제했다. 얻어진 분말을 공기 중에 있어서 건조 장치를 사용하여 60℃에서 30분간 가열하여, 실시에, 비교예의 땀납 분말을 얻었다. 또한, 비교예 V-C3 내지 C14에 대해서는, 해당 가열 처리는 실시하지 않고, 원심 분무로 얻어진 분말을 그대로 땀납 분말로 했다.

[0375] 또한, Sn으로서는, 불가피 불순물을 포함하는 3N재를 사용했다.

[0376] 실시에 V-C1에서 얻어진 땀납 분말에 대하여, Sn, Ag, Cu, As, Sb, Bi 및 Pb의 함유량을 JIS Z 3910에 준거하여 ICP-AES에서 분석한바, 투입량과 일치하는 것을 확인할 수 있었다.

[0377] 실시에 및 비교예 각각의 땀납 분말에 대한, (1) As 농화중의 유무의 평가, (2) 증점 억제의 평가, (3) 땀납 습윤성의 평가, (4) 신뢰성의 평가의 평가 결과를 이하의 표에 나타낸다.

표 46

	합금 조성 (As, Sb, Bi, Pb-질량ppm, Ag, Cu-질량%)						(1)식	(2)식	평가 항목				
	Ag	Cu	As	Sb	Bi	Pb	식(1) $2As+Sb+Bi+Pb$	식(2) $(2As+Sb)/(Bi+Pb)$	As 농화층의 유무	증점 억제	신뢰성(ΔT)	멤납 습윤성	종합 평가
실시예 V-C1	1	0.5	100	25	25	25	275	4.50	○	○	○	○	○
실시예 V-C2	1	0.5	100	50	25	0	275	10.00	○	○	○	○	○
실시예 V-C3	1	0.5	100	0	75	0	275	2.67	○	○	○	○	○
실시예 V-C4	1	0.5	100	0	0	75	275	2.67	○	○	○	○	○
실시예 V-C5	1	0.5	100	50	50	50	350	2.50	○	○	○	○	○
실시예 V-C6	1	0.5	50	100	100	50	350	1.33	○	○	○	○	○
실시예 V-C7	1	0.5	250	0	300	300	1200	1.00	○	○	○	○	○
실시예 V-C8	1	0.5	200	300	250	250	1200	1.40	○	○	○	○	○
실시예 V-C9	1	0.5	100	500	250	250	1200	1.40	○	○	○	○	○
실시예 V-C10	1	0.5	200	50	600	850	1900	0.31	○	○	○	○	○
실시예 V-C11	1	0.5	200	500	500	500	1900	0.90	○	○	○	○	○
실시예 V-C12	1	0.5	200	500	1000	0	1900	0.90	○	○	○	○	○
실시예 V-C13	1	0.5	200	500	0	1000	1900	0.90	○	○	○	○	○
실시예 V-C14	1	0.5	40	500	350	1000	1900	0.41	○	○	○	○	○
실시예 V-C15	1	0.5	100	3000	300	300	3800	5.33	○	○	○	○	○
실시예 V-C16	1	0.5	100	0	0	5100	5300	0.04	○	○	○	○	○
실시예 V-C17	1	0.5	100	0	10000	0	10200	0.02	○	○	○	○	○
실시예 V-C18	1	0.5	100	0	10000	5000	15200	0.01	○	○	○	○	○
비교예 V-C1	1	0.5	0	100	100	100	300	0.50	×	×	○	○	×
비교예 V-C2	1	0.5	40	0	0	0	80	=	○	×	○	○	×
비교예 V-C3	1	0.5	40	20	0	0	100	=	×	×	○	○	×
비교예 V-C4	1	0.5	40	0	20	0	100	=	×	×	○	○	×
비교예 V-C5	1	0.5	10	0	0	20	100	=	×	×	○	○	×
비교예 V-C6	1	0.5	10	20	0	0	40	=	×	×	○	○	×
비교예 V-C7	1	0.5	10	0	20	0	40	1.00	×	×	○	○	×
비교예 V-C8	1	0.5	20	0	0	20	40	2.00	×	×	○	○	×
비교예 V-C9	1	0.5	20	20	0	0	60	=	×	×	○	○	×
비교예 V-C10	1	0.5	20	0	20	0	60	2.00	×	×	○	○	×
비교예 V-C11	1	0.5	25	0	0	20	60	2.50	×	×	○	○	×
비교예 V-C12	1	0.5	25	20	0	0	70	=	×	×	○	○	×
비교예 V-C13	1	0.5	25	0	20	0	70	2.50	×	×	○	○	×
비교예 V-C14	1	0.5	25	0	0	20	70	2.50	×	×	○	○	×
비교예 V-C15	1	0.5	300	500	50	50	1200	11.00	○	○	○	×	×
비교예 V-C16	1	0.5	350	1150	25	25	1900	37.00	○	○	○	×	×
비교예 V-C17	1	0.5	600	800	100	100	2800	12.00	○	○	○	×	×
비교예 V-C18	1	0.5	800	3500	100	100	5300	25.50	○	○	○	×	×
비교예 V-C19	1	0.5	100	10000	1	0	10201	10200.00	○	○	○	×	×
비교예 V-C20	1	0.5	100	100	50000	0	50300	0.01	○	○	×	○	×
비교예 V-C21	1	0.5	100	100	0	50000	50300	0.01	○	○	×	○	×
비교예 V-C22	1	0.5	300	3000	0	0	3600	=	○	○	○	×	×
비교예 V-C23	1	0.5	250	5100	0	0	5600	=	○	○	○	×	×
비교예 V-C24	1	0.5	100	0	100	25000	25300	0.01	○	○	×	○	×

[0378]

[0379]

(실시예 V-D1 내지 D18, 비교예 V-D1 내지 D24)

[0380]

Sn, Ag, Cu, As, Sb, Bi 및 Pb을, Cu의 함유량이 0.5질량%, Ag의 함유량이 2.0질량%, As, Sb, Bi 및 Pb의 함유량이 이하의 표 VD에 나타내는 바와 같이 되고, Sn이 그 잔부(Sn, Ag, Cu, As, Sb, Bi 및 Pb의 합계가 100질량%로 되는 잔부)로 되도록 칭량하고, 용융 혼합하고, Ar 분위기 중에서 원심 분무함으로써 분말(평균 입경 21 μm, 분말 사이즈 분류의 4에 해당)을 조제했다. 얻어진 분말을 공기 중에 있어서 건조 장치를 사용하여 60℃에서 30분간 가열하여, 실시예, 비교예의 멤납 분말을 얻었다. 또한, 비교예 V-D3 내지 D14에 대해서는, 해당 가열 처리는 실시하지 않고, 원심 분무로 얻어진 분말을 그대로 멤납 분말로 했다.

[0381]

또한 Sn으로서는, 불가피 불순물을 포함하는 3N제를 사용했다.

[0382]

실시예 및 비교예 각각의 멤납 분말에 대한, (1) As 농화층의 유무의 평가, (2) 증점 억제의 평가, (3) 멤납 습윤성의 평가, (4) 신뢰성의 평가의 평가 결과를 이하의 표에 나타낸다.

표 47

	합금 조성 (As,Sb,Bi,Pb 질량ppm, Ag,Cu질량%)						(1)식	(2)식	평가 항목				
	Ag	Cu	As	Sb	Bi	Pb	식(1) $(2As+Sb+Bi+Pb)$	식(2) $(2As+Sb)/(Bi+Pb)$	As 농화층의 유무	증점 억제	신뢰성(ΔT)	땀납 습윤성	종합 평가
실시에 V-D1	2	0.5	100	25	25	25	275	4.50	○	○	○	○	○
실시에 V-D2	2	0.5	100	50	25	0	275	10.00	○	○	○	○	○
실시에 V-D3	2	0.5	100	0	75	0	275	2.67	○	○	○	○	○
실시에 V-D4	2	0.5	100	0	0	75	275	2.67	○	○	○	○	○
실시에 V-D5	2	0.5	100	50	50	50	350	2.50	○	○	○	○	○
실시에 V-D6	2	0.5	50	100	100	50	350	1.33	○	○	○	○	○
실시에 V-D7	2	0.5	250	0	300	300	1100	0.83	○	○	○	○	○
실시에 V-D8	2	0.5	200	300	250	250	1200	1.40	○	○	○	○	○
실시에 V-D9	2	0.5	100	500	250	250	1200	1.40	○	○	○	○	○
실시에 V-D10	2	0.5	200	50	600	850	1900	0.31	○	○	○	○	○
실시에 V-D11	2	0.5	200	500	500	500	1900	0.90	○	○	○	○	○
실시에 V-D12	2	0.5	200	500	1000	0	1900	0.90	○	○	○	○	○
실시에 V-D13	2	0.5	200	500	0	1000	1900	0.90	○	○	○	○	○
실시에 V-D14	2	0.5	40	500	350	1000	1930	0.43	○	○	○	○	○
실시에 V-D15	2	0.5	100	3000	300	300	3800	5.33	○	○	○	○	○
실시에 V-D16	2	0.5	100	0	0	5100	5300	0.04	○	○	○	○	○
실시에 V-D17	2	0.5	100	0	10000	0	10200	0.02	○	○	○	○	○
실시에 V-D18	2	0.5	100	0	10000	5000	15200	0.01	○	○	○	○	○
비교예 V-D1	2	0.5	10	100	100	100	300	0.50	×	×	○	○	×
비교예 V-D2	2	0.5	40	0	0	0	80	=	○	×	○	○	×
비교예 V-D3	2	0.5	40	20	0	0	100	=	×	×	○	○	×
비교예 V-D4	2	0.5	40	0	20	0	100	=	×	×	○	○	×
비교예 V-D5	2	0.5	10	0	0	20	100	=	×	×	○	○	×
비교예 V-D6	2	0.5	10	20	0	0	40	=	×	×	○	○	×
비교예 V-D7	2	0.5	10	0	20	0	40	1.00	×	×	○	○	×
비교예 V-D8	2	0.5	20	0	0	20	40	2.00	×	×	○	○	×
비교예 V-D9	2	0.5	20	20	0	0	60	=	×	×	○	○	×
비교예 V-D10	2	0.5	20	0	20	0	60	2.00	×	×	○	○	×
비교예 V-D11	2	0.5	25	0	0	20	60	2.50	×	×	○	○	×
비교예 V-D12	2	0.5	25	20	0	0	70	=	×	×	○	○	×
비교예 V-D13	2	0.5	25	0	20	0	70	2.50	×	×	○	○	×
비교예 V-D14	2	0.5	25	0	0	20	70	2.50	×	×	○	○	×
비교예 V-D15	2	0.5	300	500	50	50	1200	11.00	○	○	○	×	×
비교예 V-D16	2	0.5	350	1150	25	25	1900	37.00	○	○	○	×	×
비교예 V-D17	2	0.5	800	800	100	100	2600	12.00	○	○	○	×	×
비교예 V-D18	2	0.5	800	3500	100	100	5300	25.50	○	○	○	×	×
비교예 V-D19	2	0.5	100	10000	1	0	10201	10200.00	○	○	○	×	×
비교예 V-D20	2	0.5	100	100	50000	0	50300	0.01	○	○	×	○	×
비교예 V-D21	2	0.5	100	100	0	50000	50300	0.01	○	○	×	○	×
비교예 V-D22	2	0.5	300	3000	0	0	3600	=	○	○	○	×	×
비교예 V-D23	2	0.5	250	5100	0	0	5600	=	○	○	○	×	×
비교예 V-D24	2	0.5	100	0	100	25000	25300	0.01	○	○	×	○	×

[0383]

[0384]

(실시에 V-E1 내지 E18, 비교예 V-E1 내지 E24)

[0385]

Sn, Ag, Cu, As, Sb, Bi 및 Pb을, Cu의 함유량이 0.5질량%, Ag의 함유량이 3.0질량%, As, Sb, Bi 및 Pb의 함유량이 이하의 표 VE에 나타내는 바와 같이 되고, Sn이 그 잔부(Sn, Ag, Cu, As, Sb, Bi 및 Pb의 합계가 100질량%로 되는 잔부)로 되도록 청량하고, 용융 혼합하고, Ar 분위기 중에서 원심 분무함으로써 분말(평균 입경 21 μm, 분말 사이즈 분류의 4에 해당)을 조제했다. 얻어진 분말을 공기 중에 있어서 건조 장치를 사용하여 60℃에서 30분간 가열하여, 실시에, 비교예의 땀납 분말을 얻었다. 또한, 비교예 V-E3 내지 E14에 대해서는, 해당 가열 처리는 실시하지 않고, 원심 분무로 얻어진 분말을 그대로 땀납 분말로 했다.

[0386]

또한, Sn으로서는, 불가피 불순물을 포함하는 3N재를 사용했다.

[0387]

실시에 및 비교예 각각의 땀납 분말에 대한, (1) As 농화층의 유무의 평가, (2) 증점 억제제의 평가, (3) 땀납 습윤성의 평가, (4) 신뢰성의 평가의 평가 결과를 이하의 표에 나타낸다.

표 48

	합금 조성(As,Sb,Bi,Pb-질량ppm, Ag,Cu-질량%)						식(1) 2As+Sb+Bi+Pb	식(2) (2As+Sb)/(Bi+Pb)	평가 항목				
	Ag	Cu	As	Sb	Bi	Pb			As 농화층의 유무	증점 억제	신뢰성(ΔT)	멤납 습윤성	총합 평가
실시예 V-E1	3	0.5	100	25	25	25	275	4.50	○	○	○	○	○
실시예 V-E2	3	0.5	100	50	25	0	275	10.00	○	○	○	○	○
실시예 V-E3	3	0.5	100	0	75	0	275	2.67	○	○	○	○	○
실시예 V-E4	3	0.5	100	0	0	75	275	2.67	○	○	○	○	○
실시예 V-E5	3	0.5	100	50	50	50	350	2.50	○	○	○	○	○
실시예 V-E6	3	0.5	50	100	100	50	350	1.33	○	○	○	○	○
실시예 V-E7	3	0.5	250	0	300	300	1200	1.00	○	○	○	○	○
실시예 V-E8	3	0.5	200	300	250	250	1200	1.40	○	○	○	○	○
실시예 V-E9	3	0.5	100	500	250	250	1200	1.40	○	○	○	○	○
실시예 V-E10	3	0.5	200	50	600	850	1900	0.31	○	○	○	○	○
실시예 V-E11	3	0.5	200	500	500	500	1900	0.90	○	○	○	○	○
실시예 V-E12	3	0.5	200	500	1000	0	1900	0.90	○	○	○	○	○
실시예 V-E13	3	0.5	200	500	0	1000	1900	0.90	○	○	○	○	○
실시예 V-E14	3	0.5	40	500	350	1000	1900	0.41	○	○	○	○	○
실시예 V-E15	3	0.5	100	3000	300	300	3800	5.33	○	○	○	○	○
실시예 V-E16	3	0.5	100	0	0	5100	5300	0.04	○	○	○	○	○
실시예 V-E17	3	0.5	100	0	10000	0	10200	0.02	○	○	○	○	○
실시예 V-E18	3	0.5	100	0	10000	5000	15200	0.01	○	○	○	○	○
비교예 V-E1	3	0.5	0	100	100	100	300	0.50	○	×	○	○	×
비교예 V-E2	3	0.5	40	0	0	0	0	-	○	×	○	○	×
비교예 V-E3	3	0.5	40	20	0	0	100	-	×	×	○	○	×
비교예 V-E4	3	0.5	40	0	20	0	100	-	×	×	○	○	×
비교예 V-E5	3	0.5	10	0	0	20	100	-	×	×	○	○	×
비교예 V-E6	3	0.5	10	20	0	0	40	-	×	×	○	○	×
비교예 V-E7	3	0.5	10	0	20	0	40	1.00	×	×	○	○	×
비교예 V-E8	3	0.5	20	0	0	20	40	2.00	×	×	○	○	×
비교예 V-E9	3	0.5	20	20	0	0	60	-	×	×	○	○	×
비교예 V-E10	3	0.5	20	0	20	0	60	2.00	×	×	○	○	×
비교예 V-E11	3	0.5	25	0	0	20	60	2.50	×	×	○	○	×
비교예 V-E12	3	0.5	25	20	0	0	70	-	×	×	○	○	×
비교예 V-E13	3	0.5	25	0	20	0	70	2.50	×	×	○	○	×
비교예 V-E14	3	0.5	25	0	0	20	70	2.50	×	×	○	○	×
비교예 V-E15	3	0.5	300	500	50	50	1200	11.00	○	○	○	×	×
비교예 V-E16	3	0.5	350	1150	25	25	1900	37.00	○	○	○	×	×
비교예 V-E17	3	0.5	800	800	100	100	2600	12.00	○	○	○	×	×
비교예 V-E18	3	0.5	800	3500	100	100	5300	25.50	○	○	○	×	×
비교예 V-E19	3	0.5	100	10000	1	0	10201	10200.00	○	○	○	×	×
비교예 V-E20	3	0.5	100	100	50000	0	50300	0.01	○	○	×	○	×
비교예 V-E21	3	0.5	100	100	0	50000	50300	0.01	○	○	×	○	×
비교예 V-E22	3	0.5	300	3000	0	0	3600	-	○	○	○	×	×
비교예 V-E23	3	0.5	250	5100	0	0	5600	-	○	○	○	×	×
비교예 V-E24	3	0.5	100	0	100	25000	25300	0.01	○	○	×	○	×

[0388]

[0389]

(실시예 V-F1 내지 F18, 비교예 V-F1 내지 F24)

[0390]

Sn, Ag, Cu, As, Sb, Bi 및 Pb을, Cu의 함유량이 0.5질량%, Ag의 함유량이 3.5질량%, As, Sb, Bi 및 Pb의 함유량이 이하의 표 VF에 나타내는 바와 같이 되고, Sn이 그 잔부(Sn, Ag, Cu, As, Sb, Bi 및 Pb의 합계가 100질량%로 되는 잔부)로 되도록 칭량하고, 용융 혼합하고, Ar 분위기 중에서 원심 분무함으로써 분말(평균 입경 21 μm, 분말 사이즈 분류의 4에 해당)을 조제했다. 얻어진 분말을 공기 중에 있어서 건조 장치를 사용하여 60℃에서 30분간 가열하여, 실시예, 비교예의 멤납 분말을 얻었다. 또한, 비교예 V-F3 내지 F14에 대해서는, 해당 가열 처리는 실시하지 않고, 원심 분무로 얻어진 분말을 그대로 멤납 분말로 했다.

[0391]

또한, Sn으로서는, 불가피 불순물을 포함하는 3N재를 사용했다.

[0392]

실시예 및 비교예 각각의 멤납 분말에 대한, (1) As 농화층의 유무의 평가, (2) 증점 억제의 평가, (3) 멤납 습윤성의 평가, (4) 신뢰성의 평가의 평가 결과를 이하의 표에 나타낸다.

표 49

	합금 조성 (As, Sb, Bi, Pb: 질량 ppm, Ag, Cu: 질량 %)						(1)식	(2)식	평가 항목				
	Ag	Cu	As	Sb	Bi	Pb	식(1) $2As+Sb+Bi+Pb$	식(2) $(2As+Sb)/(Bi+Pb)$	As 농화층의 유무	증점 억제	신뢰성 (ΔT)	땀납 습윤성	종합 평가
실시예 V-F1	3.5	0.5	100	25	25	25	275	4.50	○	○	○	○	○
실시예 V-F2	3.5	0.5	100	50	25	0	275	10.00	○	○	○	○	○
실시예 V-F3	3.5	0.5	100	0	75	0	275	2.67	○	○	○	○	○
실시예 V-F4	3.5	0.5	100	0	0	75	275	2.67	○	○	○	○	○
실시예 V-F5	3.5	0.5	100	50	50	50	350	2.50	○	○	○	○	○
실시예 V-F6	3.5	0.5	50	100	100	50	350	1.33	○	○	○	○	○
실시예 V-F7	3.5	0.5	250	0	300	300	1100	0.83	○	○	○	○	○
실시예 V-F8	3.5	0.5	200	300	250	250	1200	1.40	○	○	○	○	○
실시예 V-F9	3.5	0.5	100	500	250	250	1200	1.40	○	○	○	○	○
실시예 V-F10	3.5	0.5	200	50	600	850	1900	0.31	○	○	○	○	○
실시예 V-F11	3.5	0.5	200	500	500	500	1900	0.90	○	○	○	○	○
실시예 V-F12	3.5	0.5	200	500	1000	0	1900	0.90	○	○	○	○	○
실시예 V-F13	3.5	0.5	200	500	0	1000	1900	0.90	○	○	○	○	○
실시예 V-F14	3.5	0.5	40	500	350	1000	1930	0.43	○	○	○	○	○
실시예 V-F15	3.5	0.5	100	3000	300	300	3800	5.33	○	○	○	○	○
실시예 V-F16	3.5	0.5	100	0	0	5100	5300	0.04	○	○	○	○	○
실시예 V-F17	3.5	0.5	100	0	10000	0	10200	0.02	○	○	○	○	○
실시예 V-F18	3.5	0.5	100	0	10000	5000	15200	0.01	○	○	○	○	○
비교예 V-F1	3.5	0.5	0	100	100	100	300	0.50	×	×	○	○	×
비교예 V-F2	3.5	0.5	40	0	0	0	80	-	○	×	○	○	×
비교예 V-F3	3.5	0.5	40	20	0	0	100	-	×	×	○	○	×
비교예 V-F4	3.5	0.5	40	0	20	0	100	-	×	×	○	○	×
비교예 V-F5	3.5	0.5	10	0	0	20	100	-	×	×	○	○	×
비교예 V-F6	3.5	0.5	10	20	0	0	40	-	×	×	○	○	×
비교예 V-F7	3.5	0.5	10	0	20	0	40	1.00	×	×	○	○	×
비교예 V-F8	3.5	0.5	20	0	0	20	40	2.00	×	×	○	○	×
비교예 V-F9	3.5	0.5	20	20	0	0	80	-	×	×	○	○	×
비교예 V-F10	3.5	0.5	20	0	20	0	80	2.00	×	×	○	○	×
비교예 V-F11	3.5	0.5	25	0	0	20	60	2.50	×	×	○	○	×
비교예 V-F12	3.5	0.5	25	20	0	0	70	-	×	×	○	○	×
비교예 V-F13	3.5	0.5	25	0	20	0	70	2.50	×	×	○	○	×
비교예 V-F14	3.5	0.5	25	0	0	20	70	2.50	×	×	○	○	×
비교예 V-F15	3.5	0.5	300	500	50	50	1200	11.00	○	○	○	×	×
비교예 V-F16	3.5	0.5	350	1150	25	25	1900	37.00	○	○	○	×	×
비교예 V-F17	3.5	0.5	800	800	100	100	2600	12.00	○	○	○	×	×
비교예 V-F18	3.5	0.5	800	3900	100	100	5300	25.50	○	○	○	×	×
비교예 V-F19	3.5	0.5	100	10000	1	0	10201	10200.00	○	○	○	×	×
비교예 V-F20	3.5	0.5	100	100	50000	0	50300	0.01	○	○	×	○	×
비교예 V-F21	3.5	0.5	100	100	0	50000	50300	0.01	○	○	×	○	×
비교예 V-F22	3.5	0.5	300	3000	0	0	3600	-	○	○	○	×	×
비교예 V-F23	3.5	0.5	250	5100	0	0	5600	-	○	○	○	×	×
비교예 V-F24	3.5	0.5	100	0	100	25000	25300	0.01	○	○	×	○	×

[0393]

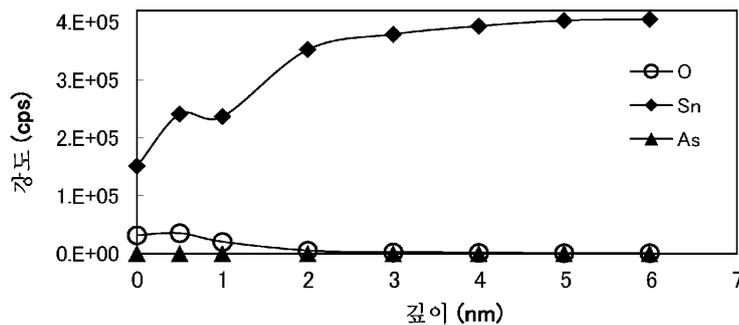
산업상 이용가능성

[0394]

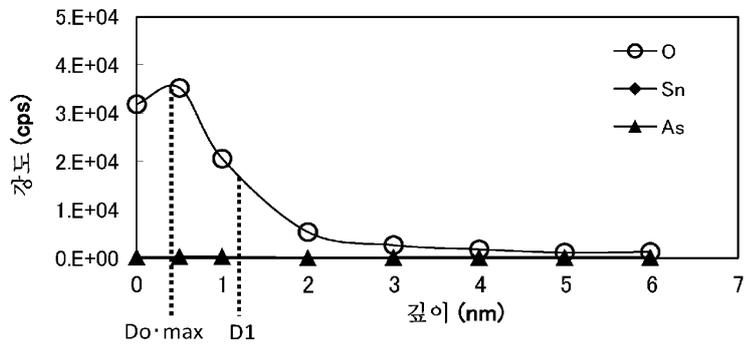
본 발명의 땀납 재료는, 변색이 없고, 땀납 습윤성이나 사이클 특성 등의 신뢰성도 우수하기 때문에 각종 용도로 이용할 수 있고, 특히, 페이스트로 한 때의 경시에 의한 점도 상승이 작으므로, 솔더 페이스트용 땀납 재료로서 적합하게 이용 할 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

