



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I866789 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 12 月 11 日

(21)申請案號：113106200

(22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 02 月 21 日

(51)Int. Cl. : B23K35/26 (2006.01)

B23K35/22 (2006.01)

C22C13/02 (2006.01)

(30)優先權：2023/02/21 日本

2023-025650

(71)申請人：日商千住金屬工業股份有限公司 (日本) SENJU METAL INDUSTRY CO., LTD.

(JP)

日本

(72)發明人：橫山貴大 YOKOYAMA, TAKAHIRO (JP) ; 吉川俊策 YOSHIKAWA, SHUNSAKU

(JP) ; 鈴木滋人 SUZUKI, SHIGETO (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW I725664B

JP 2007-237251A

JP 2008-168322A

JP 2009-82986A

JP 2022-2855A

審查人員：莊文源

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：2 共 29 頁

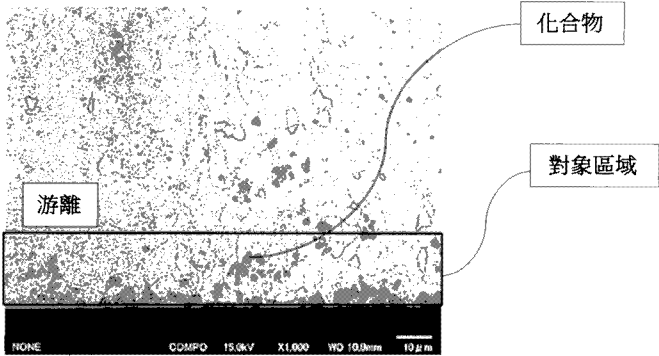
(54)名稱

焊料合金、焊料球、焊料膏及焊料接頭

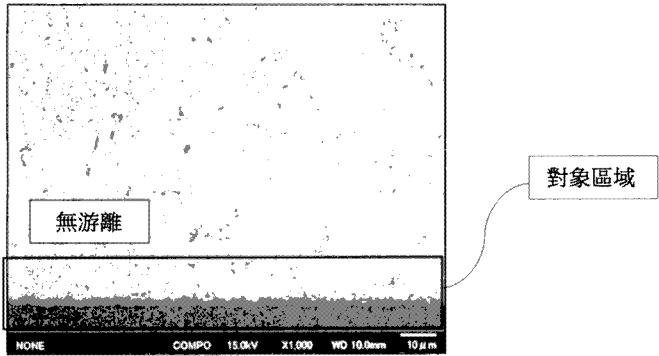
(57)摘要

本發明提供優異的熱傳導率、耐落下衝擊性及耐熱循環性之焊料合金、焊料球、焊料膏及焊料接頭。焊料合金具有以質量%計之由 Ag:1.0~4.0%、Cu:0.10~1.00%、Sb:1.0~7.0%、Co:0.001~0.030%、Fe:0.005~0.050%及剩餘部分為 Sn 所構成的合金組成。

指定代表圖：



(a)



(b)

【圖 1】



I866789

【發明摘要】

【中文發明名稱】

焊料合金、焊料球、焊料膏及焊料接頭

【中文】

本發明提供優異的熱傳導率、耐落下衝擊性及耐熱循環性之焊料合金、焊料球、焊料膏及焊料接頭。焊料合金具有以質量%計之由 Ag:1.0~4.0%、Cu:0.10~ 1.00%、Sb:1.0~7.0%、Co:0.001~0.030%、Fe:0.005~0.050% 及剩餘部分為 Sn 所構成的合金組成。

【指定代表圖】圖 1(b)

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

焊料合金、焊料球、焊料膏及焊料接頭

【技術領域】

【0001】本發明是有關於用於各種電子設備的焊料合金、焊料球、焊料膏及焊料接頭。

【先前技術】

【0002】近年來，隨著行動終端等之電子設備的高功能化的進展，搭載在基板上的電子零件的性能也飛躍性地提升。隨著電子零件成為高性能，連帶著由於大電流使通過電子零件，因此電子設備的基板上所使用的焊料接頭，因焦耳熱而暴露在高溫中。另一方面，當電子設備在寒冷地區使用時，焊料接頭暴露在低溫環境下。

【0003】作為構成焊料接頭的焊料合金，廣泛使用Sn-3Ag-0.5Cu焊料合金。在如傳統般消耗電力較少且溫度變化較小的使用環境中，使用此焊料合金也不會造成重大問題。然而，近年來，隨著焊料合金的應用範圍不斷地擴大，其使用環境也變得嚴酷，產生可靠性的問題。如前述般，隨著電子零件的高性能化所致之通電時的溫度上升，在寒冷地區暴露於外部空氣時的溫差擴大。同樣地，當電子零件在寒冷地區暴露於外部空氣後再回室內使用時，焊料接頭的溫度會迅速地從低溫上升至高溫。

【0004】當電子設備暴露於上述般的冷暖差時，由於構成電子零件的電子零件與基板之間的熱膨脹係數不同，導致應力集中在剖面積較小的焊料接頭上。此外，當電子設備在此般的環境下受到來自外部的振動時，進一步對焊料接頭施加負荷。並且，行動終端等之電子設備最短也要使用數年。如此一來，要求構成焊料接頭的焊料合金具有較高的可靠性，即使在嚴酷的環境下長期使用，焊料接頭也不會發生問題。

【0005】例如，專利文獻1公開一種焊料合金，其目的在於，即使在冷暖差、振動負荷般嚴酷的環境下，抑制焊料接頭的龜裂進展，再者，抑制在與未施加預定鍍覆之電極的接合界面附近的龜裂進展。專利文獻2公開一種焊料合金，其目的在於，在冷暖差、振動負荷般嚴酷的環境下抑制龜裂進展的同時，抑制通孔中的剝離現象的發生。為了達成該些目的，專利文獻1及專利文獻2公開在Sn-Ag-Cu焊料合金中添加有Sb及Ni的Sn-Ag-Cu-Sb-Ni焊料合金。

【0006】專利文獻3與專利文獻1同樣地，公開一種焊料合金，其目標在於，即使在冷暖差、振動負荷般嚴酷的環境下，抑制焊料接頭的龜裂進展，再者，抑制在與未施加預定鍍覆之電子零件的接合界面附近的龜裂進展。專利文獻4與專利文獻2同樣地，公開一種焊料合金，其目的在於，在冷暖差、振動負荷般嚴酷的環境下抑制龜裂進展的同時，抑制通孔中的剝離現象的發生。為了達成此目的，專利文獻3及專利文獻4公開在Sn-Ag-Cu焊料合金中添加有

Sb、Bi及Ni的Sn-Ag-Cu-Sb-Bi-Ni焊料合金。

【0007】專利文獻5公開一種焊料合金，其目的在於，優異的可靠性並且防止對音響品質產生不良影響。為了達成此目的，專利文獻5公開於Sn-Ag-Cu焊料合金含有Sb、Bi、Co及Fe的Sn-Ag-Cu-Sb-Bi-Co-Fe焊料合金。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0008】

[專利文獻1]日本特開2017-170465號公報

[專利文獻2]日本特開2019-058950號公報

[專利文獻3]日本專利第6719443號公報

[專利文獻4]日本專利第6795630號公報

[專利文獻5]日本專利第6889387號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0009】專利文獻1的段落0008中記載，藉由添加Bi而高強度化的焊料合金，其具有延伸性惡化且脆性增強的缺點。此外，專利文獻2的段落0010中公開，當將焊料合金進行冷卻時，Bi的濃度在焊腳內部中與難以凝固的焊盤的界面附近增加。並且，在同段落中記載，在Bi濃度高的界面附近，焊腳變得更加地難以凝固，且當產生垂直於基板作用的收縮力時，更容易發生焊腳從焊盤的表面剝離。從此觀點而言，專利文獻1及專利文獻2所記載的焊料合

金，較佳為不含Bi。

【0010】並且，在該些文獻所記載的焊料合金中，藉由含有預定量的Ni作為必需元素，從而在焊料合金中及接合界面附近形成 $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ ，抑制龜裂的進展。

【0011】然而，當焊料接頭暴露在與時效處理相同的環境下時，會發生合金層從界面游離之稱為「游離」(Spalling)的現象。此「游離」是當將相應的熱處理(溫度/時間)施加於焊料接頭時，構成於接合界面所形成之IMC層的金屬間化合物，以固相擴散到焊料塊體中的現象。如專利文獻1~4所記載的焊料合金般，當含有促進IMC層微細化之Ni時，容易發生「游離」。

【0012】一般來說，金屬的熱傳導主要是基於原子振動的連鎖及傳導電子的能量傳遞所致之傳熱現象，但傳導電子的貢獻較大。因此，金屬是熱的良導體。然而，當經「游離」之金屬間化合物的量增加時，由熱傳導率相對低的金屬間化合物所致之傳導電子的運動、原子振動的連鎖局部性地受到阻礙。其結果，焊料接頭的熱傳導劣化。如此一來，推測起因於含Ni的焊料合金中金屬間化合物的粒徑變得較細，而容易產生「游離」，從而焊料接頭的熱傳導率降低。

【0013】此外，已知在含有Bi的焊料合金中，由於電子設備驅動時的熱所致之Bi的偏析，因此在共晶中將部分地析出Bi相。其為即使當Bi含量低於共晶組成的58質量%時也會發生的現象。因此，在專利文獻3~5中記載的含有

Bi的焊料合金中，焊料合金變得較脆，容易使焊料接頭因落下衝擊而斷裂。

【0014】專利文獻1~5中記載的焊料合金，記載其均在熱循環試驗後也發揮優異的效果。根據此記載可知，專利文獻1~5中記載的焊料合金能夠耐受熱膨脹及熱收縮所引起的外部應力。然而，熱循環試驗之應力施加速度，由於是由焊料合金、基板的膨脹速度及收縮速度所引起的，因此較如落下衝擊般之瞬時施加應力的應力施加速度慢。在傳統技術之行動終端等的電子設備中，由於其不可避免地會落下，因此需要也能夠耐受迅速施加的外部應力的焊料接頭。

【0015】本發明的課題在於提供優異的熱傳導率、耐落下衝擊性及耐熱循環性之焊料合金、焊料球、焊料膏及焊料接頭。

[用以解決課題之手段]

【0016】本發明者等詳細調查專利文獻1及2中所記載的Sn-Ag-Cu-Sb-Ni焊料合金的問題點。專利文獻1及2記載作為添加Ni的理由，是為了在熔融的焊料合金中形成 $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 並分散在母材中，從而抑制焊料塊體中的龜裂進展。此外，同文獻記載，在焊料接合時，由於Ni移動到接合界面附近並形成微細的 $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ ，因此抑制接合界面的 Cu_3Sn 層的成長。

【0017】如此一來，得知Sn-Ag-Cu-Sb-Ni焊料合金中

的 Ni 有助於焊料合金的組織微細化。然而，由於 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 分散在母材中，因此認為焊料接頭的熱傳導率反而降低。

【0018】在專利文獻 3 及 4 中，與專利文獻 1 及 2 同樣地，記載作為添加 Ni 的理由，除了是為了在熔融的焊料合金中形成 $(\text{Cu},\text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 並分散在母材中以外，與 Co 具有加乘效果。並且，由於也記載 $(\text{Cu},\text{Co})_6\text{Sn}_5$ 分散在母材中而抑制龜裂的進展，因此認為在同時含有 Ni 及 Co 的合金組成中，熱傳導率將進一步降低。專利文獻 3 及 4 中所公開的 Sn-Ag-Cu-Sb-Bi-Ni 由於含有 Bi，因此擔憂 Bi 所致之耐落下衝擊性的降低。

【0019】有鑑於該些狀況，本發明者等研究從 Sn-Ag-Cu-Sb-Bi-Ni 焊料合金中排除 Ni 及 Bi。然而，雖然 Sn-Ag-Cu-Sb 焊料合金因不含 Ni 而提高熱傳導率，但焊料合金的組織並未變微細，且耐落下衝擊性及耐熱循環性劣化。另一方面，當焊料合金的組織變得比必要以上微細時，則雖然提升耐落下衝擊性及耐熱循環性，但由於金屬間化合物的游離，導致熱傳導率降低。因此，對使合金組織成為適度微細的元素進行詳細的研究。

【0020】認為當將 Co 添加到 Sn-Ag-Cu-Sb 焊料合金時，如前述般熱傳導率將降低。但是，發現當不含有 Ni 時，雖然熱傳導率沒有大幅降低，但因微細化的不充分導致耐落下衝擊性劣化。此外，發現在 Sn-Ag-Cu-Sb 焊料合金中添加 Fe 時，游離受到抑制，雖然不如 Ni 但較 Co 使組織

微細化，因此不會使耐落下衝擊性的耐受性大幅降低，但熱循環性仍不充分。其中，專利文獻5中所公開的Sn-Ag-Cu-Sb-Bi-Co-Fe含有Bi。該些焊料合金是使音響品質優異之有用的發明。但是，由於沒有假定音響製品需隨身攜帶，因此沒有必要考慮落下衝擊。

【0021】本發明者等，研究了在Sn-Ag-Cu-Sb焊料合金中，雖然合金組織變得適度微細，但不會如添加Ni時般，合金組織變得必要以上的微細，且抑制金屬間化合物的游離之元素及其含量。其結果發現，除了Co之外，同時含有Fe的焊料合金，存在熱傳導率、耐熱循環性及耐落下衝擊性相對優異的合金組成。然而，也發現僅添加Co及Fe，存在無法同時發揮使用上無問題程度之該些效果的合金組成。一般來說，合金的所有構成元素都彼此互相影響，因此僅有1種元素即同時發揮全部優異效果的情況很少見。因此，除了Co及Fe的含量之外，同時也進一步詳細調查Ag、Cu及Sb的含量。

【0022】傳統上，如前述般，當考慮焊料合金的組織時，合金組織的微細化與游離的抑制之間存在相反的關係性。因此，提供同時滿足熱傳導率、耐落下衝擊性及耐熱循環性之3種效果的焊料合金被認為是困難的。特別是，在Sn中添加多種元素的焊料合金中，由於形成各種化合物，導致熱傳導率降低，因此傳統上對熱傳導率的研究很少。然而，本發明者等詳細研究的結果，發現Ag、Cu、Sb、Co及Fe的含量為各自預定的範圍內時，可同時提升熱

傳導率、耐落下衝擊性及耐熱循環性，從而完成本發明。

藉由該些發現而獲得的本發明如下。

【0023】(0)一種焊料合金，其特徵在於，以質量%計，由Ag:1.0~4.0%、Cu:0.10~1.00%、Sb:1.0~7.0%、Co:0.001~0.030%、Fe:0.005~0.050%及剩餘部分為Sn所構成。

(1)一種焊料合金，其特徵在於，具有以質量%計之由Ag:1.0~4.0%、Cu:0.10~1.00%、Sb:1.0~7.0%、Co:0.001~0.030%、Fe:0.005~0.050%及剩餘部分為Sn所構成的合金組成。

【0024】(2)如上述(1)之焊料合金，其進一步含有以質量%計之由P、Ge、Ga及Mn中的至少一種且合計為0.1%以下。

【0025】(3)如上述(1)或上述(2)之焊料合金，其進一步含有以質量%計之In：6.0%以下。

【0026】(4)如上述(1)或上述(2)之焊料合金，其中合金組成含有In：0~4.0%，且滿足下述(1)式及(2)式：

$$0.040 \leq Ag \times Cu \times Sb \times Co \leq 0.075 \quad (1)$$

$$1.6 \leq Ag \times Cu \times Sb \times Co / Fe \leq 5.7 \quad (2)$$

在(1)式及(2)式中，Ag、Cu、Sb、Co及Fe表示合金組成的含量(質量%)。

【0027】(5)一種焊料球，其由上述(1)或上述(2)之焊料合金所構成。

【0028】(6)一種焊料球，其由上述(3)之焊料合金所構成。

【0029】(7)一種焊料膏，其具有由上述(1)或上述(2)之焊料合金所構成的焊料粉末。

【0030】(8)一種焊料膏，其具有由上述(3)之焊料合金所構成的焊料粉末。

【0031】(9)一種焊料接頭，其具有上述(1)或上述(2)之焊料合金。

【0032】(10)一種焊料接頭，其具有上述(3)之焊料合金。

【圖式簡單說明】

【0033】

[圖1]圖1是焊料接頭的剖面SEM照片，圖1(a)是使用比較例18的焊料合金之焊料接頭的剖面SEM照片；圖1(b)是使用實施例16的焊料合金之焊料接頭的剖面SEM照片。

[圖2]圖2是焊料接頭的剖面SEM照片，圖2(a)是使用比較例18的焊料合金之焊料接頭的剖面SEM照片，圖2(b)是顯示使用比較例18的焊料合金之焊料接頭的剖面測繪分析結果的照片，圖2(c)是使用實施例16的焊料合金之焊料接頭的剖面SEM照片。

【實施方式】

【0034】以下將更詳細地說明本發明。在本說明書中，除非另有說明，關於焊料合金組成的「%」為「質量%」。

【 0035】

1. 焊料合金

(1) Ag：1.0~4.0%

Ag形成 Ag_3Sn 的網絡，有助於提升耐熱循環性、耐落下衝擊性。此外，Ag有助於提升熔融焊料的濕潤性。當Ag的含量未滿1.0%時，由於 Ag_3Sn 的析出量少，導致耐熱循環性降低。Ag的含量的下限為1.0%以上，較佳為2.0%以上，更佳為3.0%以上，進一步較佳為3.2%以上。另一方面，當Ag的含量超過4.0%時，則結晶粗大的 Ag_3Sn 的初晶結晶，使耐落下衝擊性劣化。有時熱傳導率也劣化。Ag的含量的上限為4.0%以下，較佳為3.8%以下，更佳為3.5%以下。

【 0036】

(2) Cu：0.10~1.00%

Cu與Sn在焊料塊體中及接合界面附近形成化合物。因此，藉由添加Cu，提升熱傳導率、耐熱循環性、耐落下衝擊性。此外，提升熔融焊料的濕潤性。當Cu的含量未滿0.10%時，由於 Cu_6Sn_5 等的析出量較少，導致耐落下衝擊性降低。有時耐熱循環性也降低。Cu的含量的下限為0.10%以上，較佳為0.30%以上，更佳為0.50%以上。另一方面，當Cu的含量超過1.00%時，則在接合界面形成的金屬間化合物將會游離，導致熱傳導率劣化。有時耐落下衝擊性也劣化。此外，液相線溫度上升。Cu的含量的上限為1.00%以下，較佳為0.80%以下，更佳為0.70%以下。

【 0037】**(3) Sb：1.0~7.0%**

由於Sb固溶於Sn的並且也析出SnSb化合物，因此有助於提升耐熱循環性。當Sb的含量未滿1.0%時，則SnSb化合物的析出量較少，不會提升耐熱循環性。Sb的含量的下限為1.0%以上，較佳為2.0%以上，更佳為3.0%以上。另一方面，當Sb的含量超過7.0%時，由於SnSb的析出量過多，因此熱傳導率降低。Sb的含量的上限為7.0%以下，較佳為6.0%以下，更佳為5.0%以下，進一步較佳為4.0%以下。

【 0038】**(4) Co：0.001~0.030%**

Co使Sn結晶粒微細化，有助於提升耐落下衝擊性及耐熱循環性。當Co的含量未滿0.001%時，則Sn結晶粒不會微細化，不會提升耐熱循環性。此外，液相線溫度上升。Co的含量的下限為0.001%，更佳為0.003質量%，進一步較佳為0.006%以上。另一方面，當Co的含量超過0.030%時，則化合物的量變得過多，進一步生成粗大的化合物，導致組織惡化及耐落下衝擊性劣化。Co的含量的上限為0.030%以下，較佳為0.010%以下，更佳為0.008%以下。

【 0039】**(5) Fe：0.005~0.050%**

Fe使在接合界面析出的金屬間化合物進行一定程度的微細化，並且也抑制金屬間化合物向焊料塊體的游離。因此，藉由Fe的添加提升熱傳導率及耐落下衝擊性。Fe的含

量未滿0.005%時，無法使在接合界面析出的金屬間化合物微細化，導致耐落下衝擊性劣化。此外，由於金屬間化合物的游離未被抑制，因此熱傳導率並沒有提升。Fe的含量的下限為0.005%以上，較佳為0.010%以上，更佳為0.020%以上。另一方面，當Fe的含量超過0.050%時，則金屬間化合物不會微細化，耐落下衝擊性降低。此外，液相線溫度上升。Fe的含量的上限為0.050%以下，較佳為0.040%以下，更佳為0.025%以下。

【0040】

(6) In：6.0%以下

In是在不妨礙本發明的焊料合金之前述效果的範圍內可以含有的可選元素。In的含量的上限較佳為6.0%以下，更佳為5.0%以下。下限沒有特別限制，但較佳為超過0%，更佳為0.1%以上，進一步較佳為0.5%以上。

【0041】

(7) P、Ge、Ga及Mn中的至少一種且合計為0.1%以下

P、Ge、Ga及Mn是可以作為焊料合金的氧化的抑制效果而含有之可選元素。該些元素的合計較佳為0.1%以下。下限沒有特別限制，合計可以為0.001%以上。此外，該些元素的含量更佳為各自0.001~0.1%，進一步較佳為0.001~0.050%。

【0042】

(8) 剩餘部分：Sn

本發明的焊料合金的剩餘部分為Sn。除前述元素以

外，可以含有不可避免的雜質。即使含有不可避免的雜質，也不會影響前述效果。

且，本發明的焊料合金較佳為不含Ni及Bi。由於Ni使合金組織成為必要以上的微細，使金屬間化合物從接合界面游離到焊料塊體中，導致熱傳導率降低。由於Bi在焊料合金中形成濃化層，使耐落下衝擊性降低，並且，成為剝離的原因。

【0043】

(9) (1)式及(2)式

$$0.040 \leq \text{Ag} \times \text{Cu} \times \text{Sb} \times \text{Co} \leq 0.075 \quad (1)$$

$$1.6 \leq \text{Ag} \times \text{Cu} \times \text{Sb} \times \text{Co} / \text{Fe} \leq 5.7 \quad (2)$$

上述(1)式及(2)式中，Ag、Cu、Sb、Co及Fe表示合金組成的含量(質量%)。

(1)式是關於具備提升耐熱循環性的效果的元素的式。(1)式中，Ag、Cu及Sb的含量比Co高，但即使Co的含量較少，也大幅地助於提升耐熱循環性。因此，雖然Co的含量的比例與Ag、Cu及Sb相差為10~100倍程度，但認為對焊料合金的特性的貢獻程度為相同程度。因此，在本發明中，為了進一步提升耐熱循環特性，補足(1)的構成元素沒有意義，較佳為取得均衡的含量。

在計算(1)、(2)式時，使用下述表1及2所示的合金組成的實測值中標示的數值本身。亦即，在(1)、(2)式的計算中，將下述表1及2所示的實測值中，比有效數字的位數小之所有數字視為0。例如，當Co的含量的實測值為

「0.008」質量%時，則用於計算(1)、(2)式的Co的含量並非具有0.0075~0.0084%的範圍，而是視為「0.008000...」。(1)式計算到小數點後第三位，(2)式計算到小數點後第一位。

且，從本說明書中所記載的專利文獻、其他文獻中所具體公開的合金組成來計算(1)、(2)式時，進行同樣處理。

【0044】(2)式是關於有助於提升耐衝擊性的元素及有助於提升熱傳導性的元素之比例的式。與(1)式同樣地，(2)式也含有含量較多的Ag、Cu及Sb，以及含量較少的Co及Fe，儘管Co的含量較少，仍有助於合金組織的微細化，因此大幅有助於耐衝擊性。雖然Fe與Co的含量範圍為相同程度，但與Co相比有助於合金組織的微細化，並有助於抑制游離。並且，在構成本發明的焊料合金的元素中，Fe是能夠積極地提升熱傳導率的元素。為了能夠發揮更高水準的熱傳導率、耐熱循環性及耐衝擊性全部，除(1)式以外，期望滿足考慮了熱傳導率及耐熱循環性之(2)式。

【0045】此外，(1)式及(2)式在含有In的情況下，期望為4.0%以下。在In為0%的合金組成中，只要滿足(1)式及(2)式，可發揮上述效果。由於In可能與Sn形成化合物，因此當In的含量為4.0%以下時，則因形成之化合物所致之熱傳導率降低受到抑制，容易更加發揮滿足(1)式及(2)式時的效果。

【0046】如前述般，合金中所有的構成元素並不是單獨發揮功能，而是全部的構成元素作為整體而成的1個物，因此僅1種元素即同時發揮所有優異的效果的情況很少見。因此，如上述般，在各構成元素的最佳含量範圍內，為了表現出更優異的特性，需要對構成元素進行全面性研究。本發明的焊料合金中，為了以更高水準同時滿足耐熱循環性、熱傳導率及耐衝擊性全部，較佳為In的含量為4.0%以下，並且也滿足(1)式及(2)式。

【0047】(1)式的下限較佳為0.040以上，更佳為0.042以上，進一步較佳為0.043以上，進一步更佳為0.046以上，特別較佳為0.047以上，最佳為0.050以上，可以是0.055以上。(1)式的上限較佳為0.075以下，更佳為0.070以下，進一步較佳為0.069以下，進一步更佳為0.058以下，特別較佳為0.056以下。

(1)式較佳為0.042~0.70，更佳為0.043~0.069，進一步較佳為0.046~0.058，特別較佳為0.047~0.056。

【0048】(2)式的下限較佳為1.6以上，更佳為1.7以上，進一步較佳為1.8以上，進一步更佳為1.9以上，特別較佳為2.0以上，最佳為2.2以上，可以為2.3以上。(2)式的上限較佳為5.7以下，更佳為5.6以下，進一步較佳為5.2以下，進一步更佳為3.7以下，特別較佳為3.5以下，最佳為2.7以下。

(2)式較佳為1.7~5.6，更佳為1.8~5.2，進一步較佳為1.9~3.7，特別較佳為2.0~3.5。最佳為2.2~2.7，可以為

2.3~2.7。

【0049】In的上限較佳為4.0%以下，更佳為3.0%以下，進一步較佳為2.0%以下，最佳為1.0%以下。In的下限較佳為0%以上，更佳為0.3%以上，進一步較佳為0.5%以上，最佳為0.7%以上。

【0050】

2.焊料球

本發明的焊料合金可以用作焊料球。本發明的焊料球用於形成BGA(球柵陣列)等之半導體封裝的電極、基板的凸塊。本發明的焊料球的直徑較佳為在1~1000 μm 的範圍內。焊料球可以藉由一般的焊料球的製造法製造。

【0051】

3.焊料膏

本發明的焊料合金可以用作焊料膏。焊料膏是將焊料合金粉末與少量的助焊劑混合而成的膏狀物。本發明的焊料合金可以用作藉由回焊焊接法將電子零件安裝在印刷基板上的焊料膏。焊料膏中使用的助焊劑可以是水溶性助焊劑及非水溶性助焊劑中任一者。典型地，使用基於松香的非水溶性助焊劑之松香系助焊劑。

【0052】

4.焊料接頭

本發明的焊料接頭將電子零件與其基板(中介層)連接，或將電子零件與印刷基板接合而連接。亦即，本發明的焊料接頭是指電極的連接部，可以使用一般的焊接條件

形成。

【0053】使用本發明的焊料合金之接合方法，例如，可以使用回焊法並依照常規方法進行。加熱溫度可以根據晶片的耐熱性、焊料合金的液相線溫度適當調整。此外，當使用本發明的焊料合金進行接合時，若考慮凝固時的冷卻速度可以進一步使組織微細化。例如，以 $2\sim 3^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上的冷卻速度冷卻焊料接頭。其他接合條件，可根據焊料合金的合金組成適當調整。

【0054】本發明的焊料合金可以藉由使用低 α 線材作為其原料而製造低 α 線合金。當此種低 α 射線合金用於形成記憶體周圍的焊料凸塊時，可以抑制軟性錯誤。

[實施例]

【0055】調製由表1及表2所示的合金組成所構成的焊料合金，測定熱傳導率作為評價1，測定熱循環試驗後的電阻值作為評價2，測定落下衝擊試驗後的電阻值作為評價3。

【0056】

・評價1：熱傳導率的測定

將表1及表2的各焊料合金進行鑄造後，加工成約 $\phi 10\text{mm}\times 3\text{mm}^t$ 的尺寸作為試驗片形狀，並使用根據JIS R 1611之雷射閃光法測定熱傳導率。測定裝置使用Rigaku Co., Ltd.製的LF/TCM-8510B(商品名)。測定溫度為 $23\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。將熱傳導率為 52W/m/K 以上評價為「◎」，將

50W/m/K 以上且未滿 52W/m/K 評價為「○」，將未滿 50W/m/K 評價為「×」。

【0057】

- 評價2：熱循環試驗(TCT)後的電阻值測定

將表1及2的各焊料合金進行粉化以製作焊料粉末。與由松脂、溶劑、活化劑、觸變劑、有機酸等所構成的焊接助焊劑混合，以製作各焊料合金的焊料膏。以厚度為100 μ m的金屬遮罩將焊料膏印刷在厚度為0.8mm的印刷基板(材質：FR-4)後，以貼片機安裝15個BGA零件，在最高溫度為240℃、滯留時間為60秒的條件下進行回焊焊接，以製作試驗基板。

【0058】 將焊接有各焊料合金的試驗基板，放入設定為低溫-40℃，高溫+125℃，滯留時間10分鐘的條件之熱循環試驗裝置中，求取從作為初始電阻值之3~5 Ω 到至少1個BGA零件之電阻值為超過15 Ω 的時點的循環數。將750循環以上評價為「◎」，將700~749循環評價為「○」，將未滿700循環評價為「×」。

【0059】

- 評價3：落下衝擊試驗後的電阻值測定

將表1及2的各焊料合金進行粉化以製作焊料粉末。與由松脂、溶劑、活化劑、觸變劑、有機酸等所構成的焊接助焊劑混合，以製作各焊料合金的焊料膏。以厚度為100 μ m的金屬遮罩將焊料膏印刷在厚度為0.8mm的印刷基板(材質：FR-4)後，以貼片機安裝5個LGA零件，在最高

溫度為 240℃、滯留時間為 60 秒的條件下進行回焊焊接，以製作試驗基板。之後，切割 LGA 零件以個片化為 5 個。

【0060】接著，以使個片化之 LGA 零件各自面向底座側的方式，以螺栓將各基板的兩端固定於基座。在此狀態下，依據 JEDEC 規格，施加 1500G 加速度的衝擊以評價耐衝擊性。在此落下試驗中，藉由電阻值是否從初始值上升 50% 確認焊料接頭中的龜裂的進展狀況。關於龜裂進展的判斷，將在 85 次以上落下後，電阻值沒有從初始值上升 50% 的情況評價為「◎」，將超過初始值 50% 時的落下次數為 80~84 次的情況評價為「○」，將超過初始值 50% 時的落下次數為 79 次以下的情況評價為「×」。

評價結果如表 1 及表 2 所示。

【0061】

【表1】

	合金組成(質量%)													(1)式	(2)式	熱傳導率	TCT	落下衝擊	綜合評價
	Sn	Ag	Cu	Sb	Co	Fe	In	P	Ge	Ga	Mn	Bi	Ni						
實施例 1	Bal.	1.0	0.6	3.0	0.008	0.025								0.014	0.6	◎	○	◎	○
實施例 2	Bal.	2.0	0.6	3.0	0.008	0.025								0.029	1.2	◎	○	◎	○
實施例 3	Bal.	3.0	0.6	3.0	0.008	0.025								0.043	1.7	◎	◎	◎	◎
實施例 4	Bal.	3.2	0.6	3.0	0.008	0.025								0.046	1.8	◎	◎	◎	◎
實施例 5	Bal.	3.5	0.6	3.0	0.008	0.025								0.050	2.0	◎	◎	◎	◎
實施例 6	Bal.	3.5	0.7	3.5	0.008	0.025								0.069	2.7	◎	◎	◎	◎
實施例 7	Bal.	3.8	0.6	3.0	0.008	0.025								0.055	2.2	◎	◎	◎	◎
實施例 8	Bal.	4.0	0.6	3.0	0.008	0.025								0.058	2.3	◎	◎	◎	◎
實施例 9	Bal.	3.9	0.1	3.0	0.008	0.025								0.009	0.4	◎	○	◎	○
實施例 10	Bal.	3.9	0.3	3.0	0.008	0.025								0.028	1.1	◎	○	◎	○
實施例 11	Bal.	3.9	0.5	3.0	0.008	0.025								0.047	1.9	◎	◎	◎	◎
實施例 12	Bal.	3.9	0.8	3.0	0.008	0.025								0.075	3.0	◎	◎	◎	◎
實施例 13	Bal.	3.9	1.0	3.0	0.008	0.025								0.094	3.7	◎	◎	○	○
實施例 14	Bal.	3.9	0.6	1.0	0.008	0.025								0.019	0.7	◎	○	◎	○
實施例 15	Bal.	3.9	0.6	2.0	0.008	0.025								0.037	1.5	◎	○	◎	○
實施例 16	Bal.	3.9	0.6	3.0	0.008	0.025								0.056	2.2	◎	◎	◎	◎
實施例 17	Bal.	3.9	0.7	4.0	0.008	0.025								0.087	3.5	◎	◎	○	○
實施例 18	Bal.	3.9	0.6	5.0	0.008	0.025								0.094	3.7	○	◎	○	○
實施例 19	Bal.	3.9	0.6	7.0	0.008	0.025								0.131	5.2	○	○	○	○
實施例 20	Bal.	3.9	0.6	3.0	0.001	0.025								0.007	0.3	◎	○	◎	○
實施例 21	Bal.	3.9	0.6	3.0	0.003	0.025								0.021	0.8	◎	○	◎	○
實施例 22	Bal.	3.9	0.6	3.0	0.006	0.025								0.042	1.7	◎	◎	◎	◎
實施例 23	Bal.	3.9	0.6	3.0	0.010	0.025								0.070	2.8	◎	◎	◎	◎
實施例 24	Bal.	3.9	0.6	3.0	0.030	0.025								0.211	8.4	◎	◎	○	○
實施例 25	Bal.	3.9	0.6	3.0	0.008	0.005								0.056	11.2	◎	◎	○	○
實施例 26	Bal.	3.9	0.6	3.0	0.008	0.010								0.056	5.6	◎	◎	◎	◎
實施例 27	Bal.	3.9	0.6	3.0	0.008	0.020								0.056	2.8	◎	◎	◎	◎
實施例 28	Bal.	3.9	0.6	3.0	0.008	0.040								0.056	1.4	◎	◎	○	○
實施例 29	Bal.	3.9	0.6	3.0	0.008	0.050								0.056	1.1	◎	◎	○	○
實施例 30	Bal.	3.9	0.6	3.0	0.008	0.025	1.0							0.056	2.2	◎	◎	◎	◎
實施例 31	Bal.	3.9	0.6	3.0	0.008	0.025	5.0							0.056	2.2	○	◎	◎	○
實施例 32	Bal.	3.9	0.6	3.0	0.008	0.025		0.001						0.056	2.2	◎	◎	◎	◎
實施例 33	Bal.	3.9	0.6	3.0	0.008	0.025		0.1						0.056	2.2	◎	◎	◎	◎
實施例 34	Bal.	3.9	0.6	3.0	0.008	0.025			0.001					0.056	2.2	◎	◎	◎	◎
實施例 35	Bal.	3.9	0.6	3.0	0.008	0.025			0.1					0.056	2.2	◎	◎	◎	◎
實施例 36	Bal.	3.9	0.6	3.0	0.008	0.025				0.001				0.056	2.2	◎	◎	◎	◎
實施例 37	Bal.	3.9	0.6	3.0	0.008	0.025				0.1				0.056	2.2	◎	◎	◎	◎
實施例 38	Bal.	3.9	0.6	3.0	0.008	0.025					0.001			0.056	2.2	◎	◎	◎	◎
實施例 39	Bal.	3.9	0.6	3.0	0.008	0.025					0.05			0.056	2.2	◎	◎	◎	◎

【 0062 】

【表2】

	合金組成(質量%)													(1)式	(2)式	熱傳導率	TCT	落下衝擊	綜合評價
	Sn	Ag	Cu	Sb	Co	Fe	In	P	Ge	Ga	Mn	Bi	Ni						
實施例 40	Bal.	3.9	0.6	3.0	0.008	0.025	1.0	0.001	0.001	0.001	0.001			0.056	2.2	◎	◎	◎	◎
實施例 41	Bal.	3.5	0.7	3.5	0.008	0.005								0.069	13.7	◎	○	○	○
比較例 1	Bal.	3.9	0.6	3.0	0	0								0.000	-	◎	×	×	×
比較例 2	Bal.	3.4	0.7	3.0	0.008	0								0.057		◎	×	×	×
比較例 3	Bal.	3.4	0.7	3.0	0	0.025								0.000		◎	×	○	×
比較例 4	Bal.	0.5	0.7	3.5	0.008	0.025								0.010	0.4	○	×	○	×
比較例 5	Bal.	4.5	0.7	3.5	0.008	0.025								0.088	3.5	○	○	×	×
比較例 6	Bal.	3.5	0.06	3.5	0.008	0.025								0.006	0.2	○	○	×	×
比較例 7	Bal.	3.5	1.3	3.5	0.008	0.025								0.127	5.1	×	○	○	×
比較例 8	Bal.	3.5	0.7	0.8	0.008	0.025								0.016	0.6	○	×	○	×
比較例 9	Bal.	3.5	0.7	8.0	0.008	0.025								0.157	6.3	×	○	○	×
比較例 10	Bal.	3.5	0.7	3.5	0.0004	0.025								0.003	0.1	○	×	○	×
比較例 11	Bal.	3.5	0.7	3.5	0.042	0.025								0.360	14.4	○	○	×	×
比較例 12	Bal.	3.5	0.7	3.5	0.008	0.002								0.069	34.3	○	○	×	×
比較例 13	Bal.	3.5	0.7	3.5	0.008	0.080								0.069	0.9	○	○	×	×
比較例 14	Bal.	3.3	0.7	7.0	0.010	0.026						2.0		0.162	6.2	○	◎	×	×
比較例 15	Bal.	3.0	0.5	4.0	0.008	0.050							0.03	0.048	1.0	×	◎	○	×
比較例 16	Bal.	3.5	0.7	3.5	0.010	0.005				0.005			0.02	0.086	17.2	×	◎	○	×
比較例 17	Bal.	3.0	0.7	3.5	0.008	0.050						0.7	0.03	0.059	1.2	×	◎	○	×
比較例 18	Bal.	3.0	0.7	3.0	0.008	0.050						3.2	0.03	0.050	1.0	×	◎	×	×

*底線表示其為本發明的範圍外。

【0063】從表1及表2明顯可知，由於實施例1~41均具有適當的構成元素的含量，顯示較高的熱傳導率、TCT及落下衝擊試驗的次數較多的結果。特別是，確認到滿足(1)式及(2)式的實施例3~8、11、12、16、22、23、26、27、30、32~40在全部評價中顯示特別優異的結果。且，在實施例31中，由於In的含量為5%，因此熱傳導率為「○」。

【0064】另一方面，追加比較例1由於不含Co及Fe，因此TCT及耐落下衝擊性較差。比較例4由於Ag的含量較少，因此耐熱循環性較差。比較例5由於Ag的含量較多，因此耐落下衝擊性較差。比較例6由於Cu的含量較少，因

此耐落下衝擊性較差。比較例7由於Cu的含量較多，因此接合界面的金屬間化合物游離到焊料塊體中，熱傳導率降低。

【0065】比較例8由於Sb的含量較少，因此耐熱循環性較差。比較例9由於Sb的含量較多，因此熱傳導率較差。比較例10由於Co的含量較少，因此耐熱循環性較差。比較例11由於Co的含量較多，因此耐落下衝擊性較差。

【0066】比較例12及13由於Fe的含量不合適，因此耐落下衝擊性較差。比較例14由於含有Bi，因此耐落下衝擊性較差。比較例15~17由於含有Ni，因此熱傳導率較差。此外，比較例18由於含有Bi，因此耐落下衝擊性較差。

【0067】確認有無游離的結果如圖1所示。圖1是焊料接頭的剖面SEM照片，圖1(a)是使用比較例18的焊料合金之焊料接頭的剖面SEM照片；圖1(b)是使用實施例16的焊料合金之焊料接頭的剖面SEM照片。實施例及比較例各準備5個試樣，在距合金層與表面處理界面0~20 μm 的區域(圖1中表示為「對象區域」的區域)進行觀察。

實施例16及比較例18所示的各焊料合金的粉末以粉化法製作。將此合金的粉末與包含松香、溶劑、觸變劑、有機酸等的助焊劑(千住金屬工業股份有限公司製「GLV」)混合製作焊料膏。將含有88質量%的合金粉末及12質量%的助焊劑之焊膏，以150 μm 的金屬遮罩糊劑印刷在6層的印刷基板(FR-4、Cu-OSP)的Cu焊盤後，以貼片機安裝3216的晶片電阻器。之後，在最高溫度245 $^{\circ}\text{C}$ 、滯留時間40秒

的加熱條件使其熔融進行回焊，以製作試驗基板。

【0068】之後，將試驗基板切出並進行研磨，將剖面的接合界面附近放大1000倍進行觀察。使用影像分析軟體計算全體的面積及CuSn系化合物的面積。作為影像分析軟體是使用Scandium。CuSn系化合物的面積率是使用算出之各面積的結果，藉由 $(\text{CuSn系化合物的面積率})(\%) = (\text{CuSn系化合物的面積}) \times 100 / (\text{對象區域的面積})$ 而算出。

【0069】從圖1(b)明顯可知，在實施例16的對應區域中，CuSn系化合物率為0%。圖1(a)是比較例18的圖像，在對應區域中CuSnNi系化合物率為15~20%。如此一來，明顯可知實施例沒有發生化合物的游離。其他實施例也與實施例16具有同樣的結果。

【0070】圖2是焊料接頭的剖面SEM照片，圖2(a)是使用比較例18的焊料合金之焊料接頭的剖面SEM照片，圖2(b)是顯示使用比較例18的焊料合金之焊料接頭的剖面測繪分析結果的照片，圖2(c)是使用實施例16的焊料合金之焊料接頭的剖面SEM照片。

【0071】與圖1同樣地作成試驗基板，用FE-SEM以350倍的倍率拍攝剖面的接合界面附近。然後，以SEM附屬的EDS對該剖面進行定性分析以鑑定Bi，使用影像分析軟體(EMSIS GmbH公司製：Scandium)測定Bi的面分析。圖2(a)及圖2(c)是剖面SEM照片，難以確認該些是否具有Bi濃化層。另一方面，在圖2(b)中可知，由於在接合界面附近形成Bi濃化層，是因脆化而落下衝擊性較差的原因。

[產業上的利用性]

【0072】本發明的焊料可以利用於個人電腦等之民生電子設備，例如，也可以用於為了提升燃料效率之以電腦控制汽車的電子電路之引擎控制單元(Engine Control Unit, ECU)等的車載電子電路，並具有優異的效果。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種焊料合金，其特徵在於，具有以質量%計之由Ag:1.0~4.0%、Cu:0.10~1.00%、Sb:1.0~7.0%、Co:0.001~0.030%、Fe:0.005~0.050%及剩餘部分為Sn所構成的合金組成。

【請求項2】如請求項1之焊料合金，其進一步含有以質量%計之由P、Ge、Ga及Mn中的至少一種且合計為0.1%以下。

【請求項3】如請求項1或2之焊料合金，其進一步含有以質量%計之In:6.0%以下。

【請求項4】如請求項1或2之焊料合金，其中前述合金組成為含有In:0~4.0%，且滿足下述(1)式及(2)式：

$$0.040 \leq \text{Ag} \times \text{Cu} \times \text{Sb} \times \text{Co} \leq 0.075 \quad (1)$$

$$1.6 \leq \text{Ag} \times \text{Cu} \times \text{Sb} \times \text{Co} / \text{Fe} \leq 5.7 \quad (2)$$

在上述(1)式及(2)式中，Ag、Cu、Sb、Co及Fe表示前述合金組成的含量(質量%)。

【請求項5】一種焊料球，其由如請求項1或2之焊料合金所構成。

【請求項6】一種焊料球，其由如請求項3之焊料合金所構成。

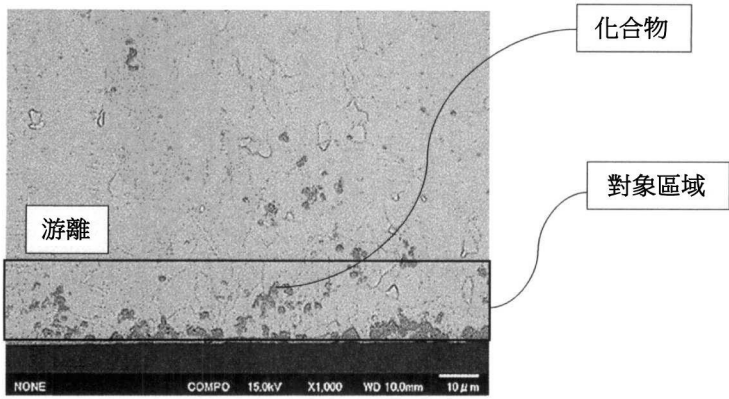
【請求項7】一種焊料膏，其具有由如請求項1或2之焊料合金所構成的焊料粉末。

【請求項8】一種焊料膏，其具有由如請求項3之焊料合金所構成的焊料粉末。

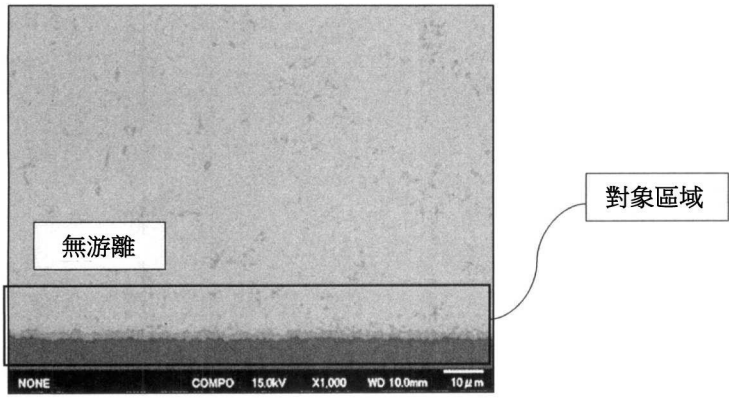
【請求項9】一種焊料接頭，其具有如請求項1或2之焊料合金。

【請求項10】一種焊料接頭，其具有如請求項3之焊料合金。

【發明圖式】

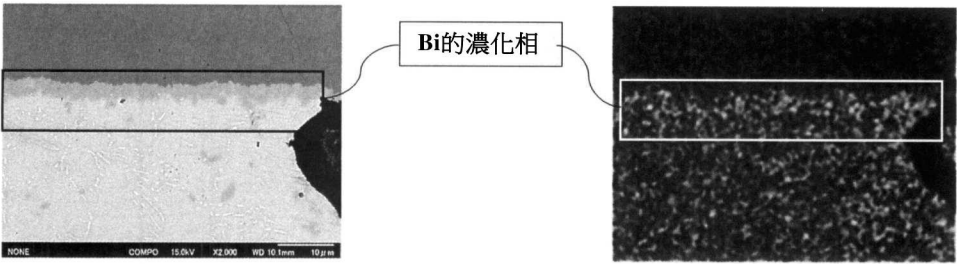


(a)



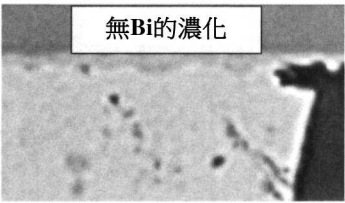
(b)

【圖 1】



(a)

(b)



(c)

【圖 2】