



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112752630 A

(43) 申请公布日 2021.05.04

(21) 申请号 201980062723.5

(22) 申请日 2019.09.26

(30) 优先权数据

2018-181045 2018.09.26 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.03.24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2019/037903 2019.09.26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/067307 JA 2020.04.02

(71) 申请人 日本斯倍利亚社股份有限公司

地址 日本大阪府

(72) 发明人 西村哲郎 西村贵利 赤岩彻哉

末永将一

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

代理人 龙淳 邸万杰

(51) Int.Cl.

B23K 35/26 (2006.01)

C22C 13/00 (2006.01)

C22C 13/02 (2006.01)

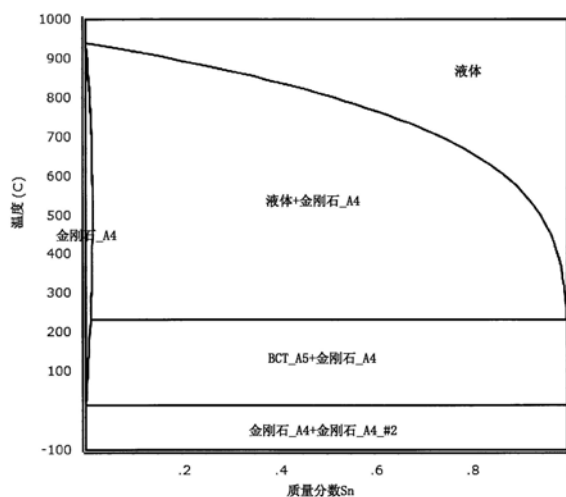
权利要求书1页 说明书10页 附图3页

(54) 发明名称

无铅焊料合金

(57) 摘要

本发明的无铅焊料合金通过Cu的添加量为0.1~2.0质量%、Ni的添加量为0.01~1.0质量%、Ge的添加量为0.001~2.0质量%且作为剩余部分含有Sn和不可避免的杂质,具有极其优异的蠕变特性,进而,通过在上述的组成中添加0.1~5.0质量%的Bi和/或Sb的至少一种代替Sn,能够协同地提高接合强度。上述无铅焊料合金也可以含有Bi 0.1~8.0质量%和/或Sb 0.1~6.5质量%。另外,Ge相对于Cu的含量的比率(Ge/Cu)也可以为0.005~0.5。另外,也可以含有Bi 0.1~8.0质量%和Sb 0.1~6.5质量%、且Bi相对于Sb的含量的比率(Bi/Sb)为0.02~50。



1. 一种无铅焊料合金,其特征在于:含有Cu 0.1~2.0质量%、Ni 0.01~1.0质量%、Ge 0.001~2.0质量%和作为剩余部分的Sn以及不可避免的杂质。
2. 根据权利要求1所述的无铅焊料合金,其特征在于:
含有Bi 0.1~8.0质量%和/或Sb 0.1~6.5质量%。
3. 根据权利要求1或2所述的无铅焊料合金,其特征在于:
Ge相对于Cu的含量的比率(Ge/Cu)为0.005~0.5。
4. 根据权利要求2或3所述的无铅焊料合金,其特征在于:
含有Bi 0.1~8.0质量%和Sb 0.1~6.5质量%,且Bi相对于Sb的含量的比率(Bi/Sb)为0.02~50。
5. 一种焊料接合部,其特征在于:使用权利要求1~4中任一项所述的无铅焊料合金。

无铅焊料合金

技术领域

[0001] 本发明涉及长期可靠性优异的无铅焊料合金、以及使用该合金的焊料接合部。

背景技术

[0002] 为了减轻地球环境负荷,作为配置于移动电话、智能手机、汽车、航空器等电子设备的内部的电子零件的接合材料,无铅焊料广泛普及,Sn—Ag—Cu系焊料合金、Sn—Cu—Ni系焊料合金为其代表性的组成。

[0003] 近年来,除了Sn—Ag—Cu系焊料合金和Sn—Cu—Ni系焊料合金以外,还提出有添加了Bi、In、Sb等的无铅焊料合金、Sn—Zn系焊料合金等的与接合用途及特性相对应的无铅焊料合金。

[0004] 而且,在专利文献1中公开有一种无铅焊料合金,在该无铅焊料合金中,将Sn—Cu—Ni作为基本组成,并添加1.0(不含有1.0)~低于2.0质量%的Bi和0.001~1.0质量%的Ge,实现即使长时间暴露于高温时、也能够抑制接合强度的降低的效果。

[0005] 另外,在专利文献2中公开有一种无铅焊料合金,在该无铅焊料合金中,将Sn—Cu—Ni—Bi—Ge作为基本组成,抑制Cu₃Sn的生成,实现即使在高温熟化处理后、也能够具有高的蠕变特性的效果。

[0006] 而且,在专利文献3中公开有一种无铅焊料合金,在该无铅焊料合金中,在10重量%以下的Ag、10重量%以下的Bi和3重量%以下的Cu中添加选自Ni、Ti、Co、In、Zn和As中的至少一种元素,并且根据需要可添加选自Mn、Cr、Ge、Fe、Al、P、Au、Ga、Te、Se、Ca、V、Mo、Pt、Mg和稀土类元素中的一种以上元素,获得改善了高温可靠性的效果。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特许第5872114号公报

[0010] 专利文献2:国际申请第PCT/JP2018/11414号说明书

[0011] 专利文献3:日本特表2016—500578号公报

[0012] 专利文献4:国际公开第99/48639号

发明内容

[0013] 发明所要解决的技术课题

[0014] 专利文献1中所记载的无铅焊料合金是将Cu 0.1~2.0质量%、Ni 0.01~0.5质量%、Bi 1.0(不含1.0)~低于2.0质量%、Ge 0.001~1.0质量%作为基本组成的无铅焊料合金,实现即使长时间暴露于高温时、也能够抑制接合强度的降低的效果。

[0015] 但是,在焊接引起的接合的好坏左右着电子设备本身的可靠性的现状下,在例如移动电话、智能手机、汽车、航空器等暴露于各种严峻的使用环境(对于电子零件来说的过于严酷的使用环境)的电子设备内的电子零件等的接合中,为了提高焊料部分的电接合状态的可靠性,寻求在更高温度下具有高的接合特性的无铅焊料合金。

[0016] 专利文献2中所记载的无铅焊料合金是将Cu 0.1~2.0质量%、Ni 0.05~0.5质量%、Bi 0.1~8质量%、Ge 0.006~0.1质量%作为基本组成的无铅焊料合金,实现在高温熟化处理后也具有高的蠕变特性的效果。

[0017] 但是,在例如移动电话、智能手机、汽车、航空器等的暴露于各种严峻的使用环境的电子设备内的电子零件等的接合中,为了提高焊料部分的电接合状态的可靠性,也寻求具有更高的蠕变特性的无铅焊料合金。

[0018] 在专利文献3中,在10重量%以下的Ag、10重量%以下的Bi和3重量%以下的Cu中添加选自Ni、Ti、Co、In、Zn和As中的至少一种元素、并且根据需要可添加选自Mn、Cr、Ge、Fe、Al、P、Au、Ga、Te、Se、Ca、V、Mo、Pt、Mg和稀土类元素中的一种以上元素的无铅焊料合金,具有改善了高温可靠性的效果。

[0019] 但是,在该无铅焊料合金中,Ag 3~5重量%成为优选的配合量,但是在这样的Ag配合量中,成本变高,因此寻求更便宜且不包含Ag的无铅焊料合金。

[0020] 另外,本件申请人在专利文献4中公开了组成为Sn—Cu—Ni—Ge的无铅焊料合金。

[0021] 专利文献4公开了如下的技术,其是由Cu为0.1~2.0重量%、Ni为0.002~1重量%、Ge为0.001~1重量%和剩余部分为Sn而构成的无铅焊料,作为其效果,通过添加Ni而得到适于喷流焊接的流动性,从而抑制金属间化合物的产生,避免焊接时的桥接,防止焊接的不适。

[0022] 另外,记载有如下内容:作为Ge的添加效果,Ge的熔点为936℃,在Sn—Cu合金中仅溶解微量,具有在凝固时将结晶微细化的功能,另外还具有在晶界上出现、防止结晶的粗大化、并且抑制合金溶解时的氧化物生成的功能。但是,关于提高蠕变特性和接合强度,没有公开。

[0023] 因此,本发明的目的在于提供一种无铅焊料合金、以及使用了上述无铅焊料合金的焊料接合部,该无铅焊料合金即使在过于严酷的使用环境下、例如150℃以上的高温条件下长时间暴露的情况下,接合强度的降低也少,能够保持蠕变特性优异这种接合特性。

[0024] 用于解决技术课题的技术方案

[0025] 本发明人等为了实现上述目的,着眼于无铅焊料合金组成,并反复进行深入研究,结果发现,通过在将Sn—Cu—Ni作为基本组成的无铅焊料合金中添加一定量的Ge,从而具有极其优异的接合特性,直至完成了本发明。

[0026] 即,本发明的无铅焊料合金,其特征在于:Cu的添加量为0.1~2.0质量%、Ni的添加量为0.01~1.0质量%、Ge的添加量为0.001~2.0质量%、作为剩余部分含有Sn和不可避免的杂质。

[0027] 通过设为这样的组成,即使在过于严酷的使用环境下,例如150℃以上的高温条件下长时间暴露的情况下,接合强度的降低也少,能够保持蠕变特性优异这种接合特性。

[0028] 另外,在本发明的无铅焊料合金中,也可以在上述的组成中添加Bi 0.1~8.0质量%和/或Sb 0.1~6.5质量%代替Sn。

[0029] 通过设为这样的组成,即使在上述接合特性中,也能够进行具有接合强度协同地提高的高可靠性的焊接接合。

[0030] 另外,在本发明的无铅焊料合金中,通过将Ge相对于Cu的含量的比率(Ge/Cu)调整为0.005~0.5,从而实现更优异的接合特性。

[0031] 另外,在包含Bi和Sb的无铅焊料合金中,含有Bi 0.1~8.0质量%和Sb 0.1~6.5质量%,且将Bi相对于Sb的含量的比率(Bi/Sb)调整为0.02~50,由此实现更优异的接合特性。

[0032] 另外,本发明的焊料接合部,其特征在于:使用上述无铅焊料合金。即使在过于严酷的使用环境下,例如150℃以上的高温条件下长时间暴露的情况下,接合强度的降低也少,且保持蠕变特性优异这种接合特性,因此成为可靠性高的接合部。

[0033] 发明效果

[0034] 本发明是限定于焊接产品形式的具有通用性的无铅焊料合金。由于即使在过于严酷的使用环境下、蠕变特性也优异、且具有高的接合强度,所以能够用于配置在移动电话、智能手机、汽车、航空器等各种电子设备的内部的电子零件的焊接,而且,能够提高上述电子设备的可靠性。

附图说明

[0035] 图1是Sn-Ge的二元状态图。

[0036] 图2是实施例10的熟化处理前的冲击剪切试验后的铜箔基板侧的SEM照片的影像图。

[0037] 图3是实施例10的熟化处理100小时后的冲击剪切试验后的铜箔基板侧的SEM照片的影像图。

具体实施方式

[0038] 以下,对本发明进行详细说明。

[0039] 本发明的无铅焊料合金的特征在于:将Sn作为主成分,Cu的添加量为0.1~2.0质量%,Ni的添加量为0.01~1.0质量%,Ge的添加量为0.001~2.0质量%,作为剩余部分含有Sn和不可避免的杂质。

[0040] 在本发明的无铅焊料合金中,从即使在过于严酷的使用环境下、例如150℃以上的高温条件下长时间暴露的情况下、接合强度的降低也少且蠕变特性优异这种接合特性的观点考虑,优选Cu的添加量调整为0.3~1.0质量%、Ni的添加量调整为0.03~0.1质量%。

[0041] 另外,在本发明的无铅焊料合金中,含有Cu 0.1~2.0质量%、优选为0.3~1.0质量%、Ni 0.01~1.0质量%、优选为0.03~0.1质量%、Ge 0.001~2.0质量%、优选为0.006~0.2质量%,并且,将Ge相对于Cu的含量的比率(Ge/Cu)调整为0.005~0.5、优选为0.006~0.6,从而实现更优异的接合特性。

[0042] 在使用了在上述Cu、Ni和Ge的含量范围内将Ge/Cu调整为0.005~0.5的无铅焊料合金的焊料接合部中,即使在以150℃进行100小时的熟化处理后,与处理前相比,也能够实现剪切强度不会降低或稍降低这种显著的效果。

[0043] 如上所述,本发明是着眼于相对于作为主成分的Sn而言固溶极限小的作为添加元素的Ge所带来的固溶强化而发现的发明。

[0044] 如图1所示,假设Ge相对于Sn仅少量固溶、且在凝固时固溶极限以上的元素析出,则认为有助于合金的强化和接合强度的提高。

[0045] 作为凝固时析出的成分,在为Sn-Cu系的无铅焊料组成的情况下,认为 Ag_3Sn 、

Cu₆Sn₅这样的金属间化合物和Bi、Sb也在结晶内析出,具有合金的强化和提高接合强度的效果。

[0046] 另外,关于在将上述Ge/Cu调整为0.005~0.5的情况下、剪切强度没有降低或略微降低的机理尚不明确,但认为与成为上述范围外的情况相比、焊料合金中的Ge的状态存在变化。

[0047] 另外,本发明的无铅焊料合金中,在上述的组成中也可以添加Bi和/或Sb的至少一种代替Sn。

[0048] 该情况下,优选含有Bi 0.1~8.0质量%和/或Sb 0.1~6.5质量%。

[0049] 通过设为这样的组成,即使在上述接合特性之中,也能够进行具有接合强度协同提高的高可靠性的焊接接合。

[0050] 就上述Bi、Sb而言,可以添加任意一种,也可以添加两者。

[0051] 另外,上述Bi的含量更优选为0.1~5.0质量%。Sb的含量更优选为0.1~5.0质量%。

[0052] 另外,在除了含有上述Cu、Ni和Ge以外、还含有Bi 0.1~8.0质量%、优选为0.1~5.0质量%和Sb 0.1~6.5质量%、优选为0.1~5.0质量%的无铅焊料合金中,通过将Bi相对于Sb的含量的比率(Bi/Sb)调整为0.02~50、优选为0.05~10,能够实现更优异的接合特性。

[0053] 在使用了在上述Cu、Ni、Ge的含量范围内将Bi/Sb调整为0.02~50的无铅焊料合金的焊料接合部中,即使在以150℃进行100小时的熟化处理后,与处理前相比,也能够实现剪切强度不会降低或略微降低这种显著的效果。关于在将上述Bi/Sb调整为0.02~50的情况下、剪切强度不会降低或略微降低的机理尚不明确,但推测为与成为上述范围外的情况相比、焊料合金中的Ge的状态存在变化。

[0054] 另外,在具有本发明的效果的范围内,也能够任意添加P、As、Ga、Ti等元素。其中,就P、As而言,为了能够期待与Ge同样的效果,优选与Ge并用。

[0055] 另外,本发明的焊料接合部的特征在于:使用上述无铅焊料合金。

[0056] 就上述焊料接合部而言,能够使用上述无铅焊料合金、利用通常的焊接的方法、例如在基板等所希望的位置形成为所希望的形状。

[0057] 就上述焊料接合部而言,即使在过于严酷的使用环境下、例如150℃以上的高温条件下长时间暴露的情况下,接合强度的降低也少,且保持蠕变特性优异这种接合特性,因此成为可靠性高的接合部。

[0058] 本发明的无铅焊料合金,在具有本发明的效果的范围内,不对形状和使用方法进行限制,在流动焊接和回流焊接中也能够使用。

[0059] 除了跟随用的杆类型以外,还能够加工成与使用用途对应的形状、例如焊膏、松脂芯焊料、粉末状、压片状和球状等各种形式进行使用。

[0060] 而且,使用加工成各种形状的本发明的无铅焊料合金进行焊接接合的焊料接合部也具有本发明的效果,并且为本发明的对象。

[0061] 本发明的无铅焊料合金能够进行具有优异的蠕变特性和强的接合强度的高可靠性的焊接接合,因此,不仅用于面向家电和车载的用途中,而且用于在特别严酷的环境下使用的航空器的电子零件和电子设备的接合中也合适。

[0062] 实施例

[0063] 接着,例示实验例对本发明的效果进行说明。

[0064] (实施例1~10、比较例1)

[0065] 以成为表1所示的组成,使用常用方法,混合各金属成分,制备无铅焊料合金。

[0066] 所得到的无铅焊料合金利用以下说明的方法进行试验并进行评价。

[0067] (试验例1:蠕变试验)

[0068] (方法)

[0069] 1) 在使实施例1~10或比较例1中得到的无铅焊料合金熔解后,浇铸到具有10mm×10mm的截面的狗骨(dog-bone)形状的铸模中,冷却至室温,制作测定用样品。

[0070] 2) 在拉伸试验机(岛津制作所制试验机“AG-IS”)的腔室内放置测定用样品,在确认样品的温度达到125℃后,对样品连续施加120kgf(1177N)的拉伸应力,测定直到样品断裂为止的所需时间。

[0071] (评价方法)

[0072] 以直到样品断裂为止的所需时间来评价。(时间长为优异。)(结果)

[0073] 将结果示于表2。

[0074] [表1]

试样名	组成 (wt%)						
	Sn	Ag	Cu	Sb	Bi	Ni	Ge
实施例 1	99.244	-	0.700	-	-	0.050	0.006
实施例 2	99.220	-	0.700	-	-	0.050	0.030
实施例 3	99.200	-	0.700	-	-	0.050	0.050
实施例 4	99.150	-	0.700	-	-	0.050	0.100
[0075] 实施例 5	99.050	-	0.700	-	-	0.050	0.200
实施例 6	97.744	-	0.700	-	1.500	0.050	0.006
实施例 7	97.720	-	0.700	-	1.500	0.050	0.030
实施例 8	97.700	-	0.700	-	1.500	0.050	0.050
实施例 9	97.650	-	0.700	-	1.500	0.050	0.100
实施例 10	97.550	-	0.700	-	1.500	0.050	0.200
比较例 1	96.500	3.000	0.500	-	-	-	-

[0076] [表2]

样品	蠕变试验(120kgf@125℃)
	断裂时间(分钟)
实施例 1	不能测定 1)
实施例 2	18
实施例 3	25
[0077] 实施例 4	30
实施例 5	208
实施例 6	273
实施例 7	266
实施例 8	519
实施例 9	810
实施例10	2094
比较例1	192

[0078] 1) 在实施例1中,因为在拉伸的负荷到达120kgf之前就开始蠕变,所以不能实施测

定。

[0079] 如表2所示,发现添加了Ge的实施例2~5和实施例6~10的无铅焊料合金,与添加量几乎成正比,蠕变特性提高,与没有添加Ge的比较例1相比,可以看出断裂时间长。

[0080] 而且,实施例9具有比较例1的约4倍以上的效果,进而,实施例10具有10倍以上的效果,在Ge的添加量为0.1质量%以上时,可以看出具有极其优异的耐蠕变特性。

[0081] (试验例2:冲击剪切试验1)

[0082] (方法)

[0083] 1) 准备由实施例1~10和比较例1中得到的无铅焊料合金构成的直径0.5mm的球状焊球。

[0084] 2) 准备铜箔基板,在安装部位涂布0.01g“flux RM-5”(NIHON SUPERIOR CO., LTD. 制)之后,搭载焊球。

[0085] 3) 以升温温度1.5℃/秒、最高温度250℃且50秒的条件进行回流焊加热、接合之后,进行冷却,用IPA进行冲洗,除去焊剂(flux)后,制成测定用样品。

[0086] 4) 将以上述顺序制作的测定用样品的一部分放置在保持为175℃的电炉内100小时,进行熟化处理。

[0087] 5) 将测定用样品以及熟化处理后的测定用样品放置于冲击剪切试验机(DAGE社制4000HS)中。

[0088] 6) 分别以测定条件为10mm/秒、1000mm/秒、2000mm/秒的三种速度实施,并测定剪切负荷应力。

[0089] 另外,将剪切负荷应力之中的最大值(Max force)作为接合强度进行评价。

[0090] (评价方法)

[0091] 将未进行熟化处理的状态下的测定值为7N以上、且熟化处理后的变化率为60%以上设为合格(○),将低于60%设为不合格(×)。

[0092] (结果)

[0093] 将结果示于表3。

[0094] [表3]

试样名	冲击剪切试验结果							
	最大应力 (N)				变化率 (%)			
	初始		100 小时后		100 小时后		是否合格	
试样 No. \ 速度	10	1000	10	1000	10	1000	10	1000
实施例 1	7.1	12.2	6.0	9.1	84.5%	74.6%	○	○
实施例 2	7.1	12.3	6.4	10.0	90.1%	81.3%	○	○
实施例 3	7.3	13.2	6.4	9.6	87.7%	72.7%	○	○
实施例 4	7.8	12.9	6.3	10.4	80.8%	80.6%	○	○
实施例 5	8.4	13.0	6.8	9.5	81.0%	73.1%	○	○
实施例 6	8.5	12.6	9.0	8.4	105.9%	66.7%	○	○
实施例 7	9.4	13.3	9.1	9.8	96.8%	73.7%	○	○
实施例 8	9.9	14.2	8.6	8.6	86.9%	60.6%	○	○
实施例 9	10.0	14.1	8.3	8.5	83.0%	60.3%	○	○
实施例 10	10.5	14.0	7.9	8.4	75.2%	60.0%	○	○

[0095]

[0096] 根据表3可知,实施例1~10中所得到的无铅焊料合金满足合格基准。

[0097] 特别是,在与落下冲击试验类似的1000mm/秒的速度下,在未进行熟化处理的状态下为12.2N以上,即使在熟化处理后,也成为8.4N以上的测定值,可以看出本发明的实施例1~10具有高的接合强度。

[0098] 另外,添加了Bi、Sb的实施例6~10与实施例1~5相比,与添加了同量的Ge的情况相比,发现接合强度进一步上升,可以看出呈现协同效应。

[0099] 图2是实施例10的熟化处理前的冲击剪切试验后的铜箔基板侧的SEM照片,图3是实施例10的熟化处理100小时后的冲击剪切试验后的铜箔基板侧的SEM照片,从图2和图3可以看出,通过熟化处理,在焊料接合部的剪切截面的状态中没有大的变化。

[0100] 这是因为,在本发明的无铅焊料合金(实施例10)中,在接合时,相对于作为该无铅焊料合金的主成分的Sn而言固溶极限小的Ge在焊料合金的凝固时,固溶极限以上的元素析出,有助于合金的强化和接合强度的提高,即使经由高温下的熟化处理,也能够保持其状态,接合强度的降低少且牢固地被维持。

[0101] (试验例3:冲击剪切试验2)

[0102] (方法)

[0103] 1) 通过与试验例1同样的顺序,将使用由实施例1~10中得到的无铅焊料合金构成的直径0.5mm的球状焊球制作的测定用样品的一部分放置在保持为150℃的电炉内100小时,进行熟化处理。

[0104] 2) 将测定用样品以及熟化处理后的测定用样品放置于冲击剪切试验机(DAGE社制4000HS)中。

[0105] 3) 分别以测定条件为10mm/秒、1000mm/秒、2000mm/秒的三种速度来实施,测定剪切负荷应力。

[0106] 另外,将剪切负荷应力之中的最大值(Max force)作为接合强度进行评价。

[0107] (评价方法)

[0108] 将熟化处理后的最大值为10N以上、且与熟化处理前相比、熟化处理后的最大值的维持率为88%以上设为“非常优异(◎)”,将88%~75%设为“优异(○)”,将低于75%设为“差(△)”。

[0109] (结果)

[0110] 将结果示于表4。

[0111] [表4]

[0112]

试样名	剪切 速度	初始		熟化		评价
		最大应力	吸收能量	150℃×100 小时		
	[mm/s]	[N]	[mJ]	最大应力	吸收能量	
				[N]	[mJ]	
实施例 1	1000	12.2	2.9	10.6	2.0	○(86.8)
	2000	12.8	2.6	10.7	2.2	○(83.5)
实施例 2	1000	12.3	2.8	12.4	2.8	◎(100)
	2000	13.4	2.5	12.0	2.1	◎(89.5)
实施例 3	1000	13.2	3.1	12.9	3.1	◎(97.7)
	2000	13.8	2.9	13.2	2.9	◎(95.6)
实施例 4	1000	12.9	3.0	12.9	3.1	◎(100)
	2000	14.2	2.9	13.8	2.9	◎(97.1)
实施例 5	1000	13.0	3.1	13.0	3.2	◎(100)
	2000	12.9	2.3	13.3	3.0	◎(100)
实施例 6	1000	12.6	2.7	11.5	2.3	◎(91.2)
	2000	13.6	2.8	10.8	1.5	○(79.4)
实施例 7	1000	13.3	2.9	12.2	2.7	◎(91.7)
	2000	13.9	2.7	11.3	1.8	○(81.2)
实施例 8	1000	14.2	3.3	10.8	1.9	○(76.0)
	2000	14.5	2.9	11.0	1.4	○(75.8)
实施例 9	1000	14.1	3.2	11.8	2.5	○(83.6)
	2000	14.2	2.4	11.9	1.9	○(83.8)
实施例 10	1000	14.0	2.9	11.0	1.5	○(78.5)
	2000	14.4	2.5	8.6	0.9	△(59.7)

[0113] 从表4的结果可以看出,实施例1~10中所得到的无铅焊料合金均满足合格基准,即使150℃这种高温环境下的熟化处理后的剪切速度为1000mm/s这样高的速度,接合强度也高且被维持。

[0114] 特别是,实施例2~5的无铅焊料合金的接合特性优异,它们均含有Cu 0.1~2.0质量%、Ni 0.01~1.0质量%、Ge 0.001~2.0质量%,并且,将Ge相对于Cu的含量的比率(Ge/Cu)调整为0.005~0.5的范围,因此,满足这些含量的无铅焊料合金的接合特性优异。

[0115] 另外,实施例6~10的无铅焊料合金均含有Cu 0.1~2.0质量%、Ni 0.01~1.0质量%、Ge 0.001~2.0质量%、Bi 0.1~8.0质量%、Sb 0.1~6.5质量%,并且,将Bi相对于Sb的含量的比率(Bi/Sb)调整为0.02~50,因此,满足这些含量的无铅焊料合金的接合特性也优异。

[0116] (实施例11~16)

[0117] 以成为表5所示的组成,使用常用方法,混合各金属成分,制备无铅焊料合金。

[0118] 关于所得到的无铅焊料合金,与上述试验例3同样操作并以下述的基准来评价。

[0119] (评价方法)

[0120] 将未进行熟化处理的状态下的测定值为7N以上、且熟化处理后的变化率为60%以上设为合格(○),将低于60%设为不合格(×)。

[0121] 另外,将未进行熟化处理的状态下的测定值低于7N或熟化处理后的变化率低于60%设为标准(△)。

[0122] (结果)

[0123] 将结果示于表6。

[0124] [表5]

[0125]

实施例	试样名	组成 (wt%)					
		Sn	Cu	Sb	Bi	Ni	Ge
实施例 11	R·Sn-0.7Cu-0.05Ni-1.5Bi-0.006Ge+1.0Sb	R	0.7	1.0	1.5	0.05	0.006
实施例 12	R·Sn-0.7Cu-0.05Ni-1.5Bi-0.006Ge+3.0Sb	R	0.7	3.0	1.5	0.05	0.006
实施例 13	R·Sn-0.7Cu-0.05Ni-1.5Bi-0.006Ge+5.0Sb	R	0.7	5.0	1.5	0.05	0.006
实施例 14	R·Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.006Ge-3.0Bi-1.0Sb	R	0.7	1.0	3.0	0.05	0.006
实施例 15	R·Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.006Ge-5.0Bi-1.0Sb	R	0.7	1.0	5.0	0.05	0.006
实施例 16	R·Sn-0.7Cu-0.05Ni-0.006Ge-1.9Bi-1.5Sb	R	0.7	1.5	1.9	0.05	0.006

[0126] [表6]

[0127]

试样名	剪切速度 [mm/s]	初始		熟化 175°C × 100 小时		评价
		最大应力 [N]	吸收能量 [mJ]	最大应力 [N]	吸收能量 [mJ]	
实施例11	10	9.5	4.7	8.3	3.8	○
	1000	13.6	3.0	8.3	0.7	○
实施例12	10	10.3	5.1	9.8	4.8	○
	1000	14.0	3.0	7.5	0.5	○
实施例13	10	11.5	6.1	9.7	4.3	○
	1000	13.7	2.2	8.2	0.7	△
实施例14	10	11.4	5.8	8.5	3.5	○
	1000	11.9	1.4	7.3	0.6	○
实施例15	10	11.7	5.6	7.0	1.7	○
	1000	10.9	0.9	6.3	0.3	△
实施例16	10	10.3	5.1	8.9	4.2	○
	1000	14.1	2.8	7.1	0.4	○

[0128] 根据表6所示的结果,实施例11、12、14、16中所得到的无铅焊料合金满足合格基准。

[0129] 产业上的可利用性

[0130] 本发明具有优异的蠕变特性,进而具有强的接合强度,即使在高温状态下长时间暴露的过于严酷的使用环境下,也具有高的接合可靠性,因此,不仅用于电子设备的接合,而且还能够期待强的接合强度和在过于严酷的使用环境下使用的电子设备等中广泛应用。

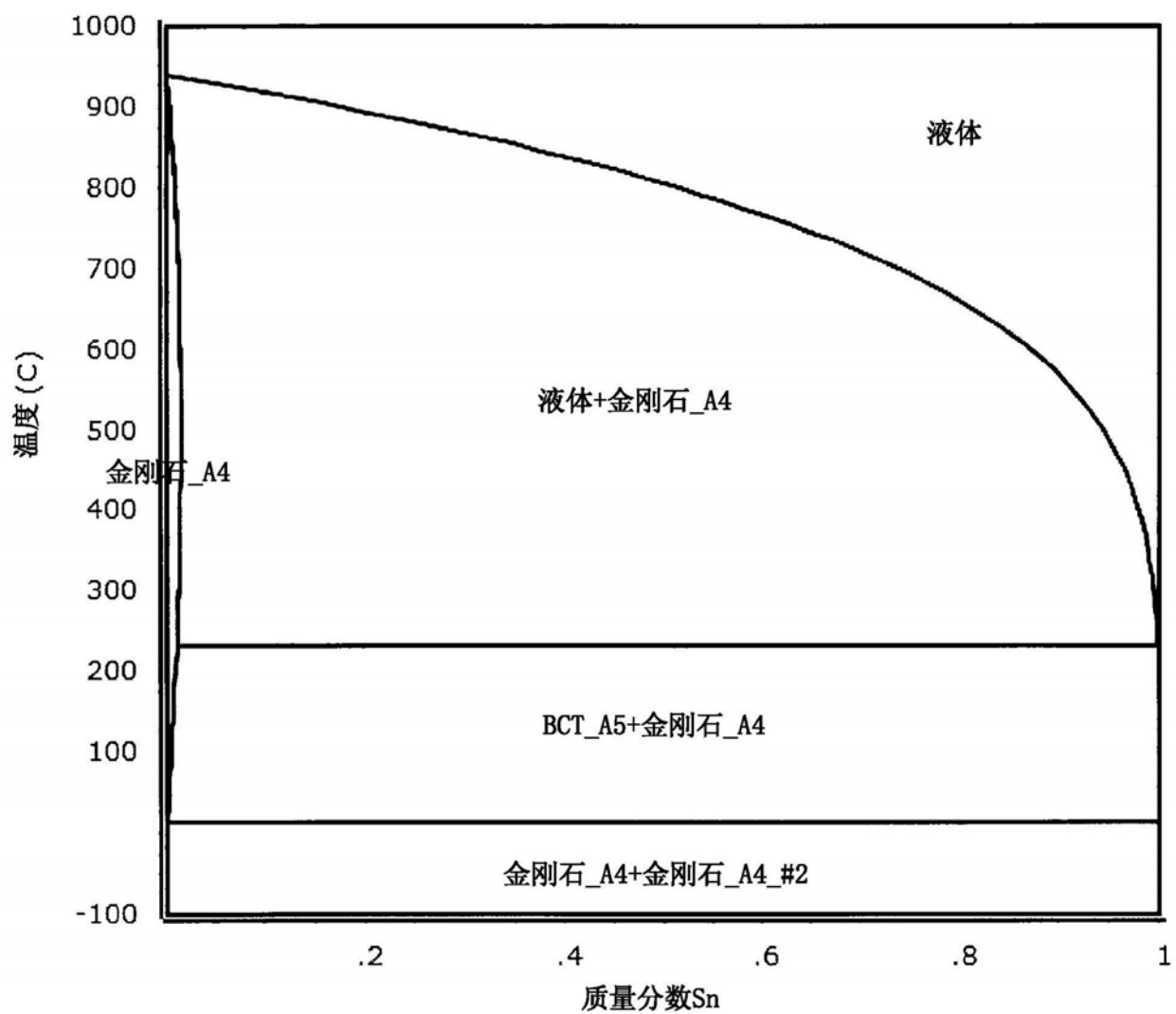


图1

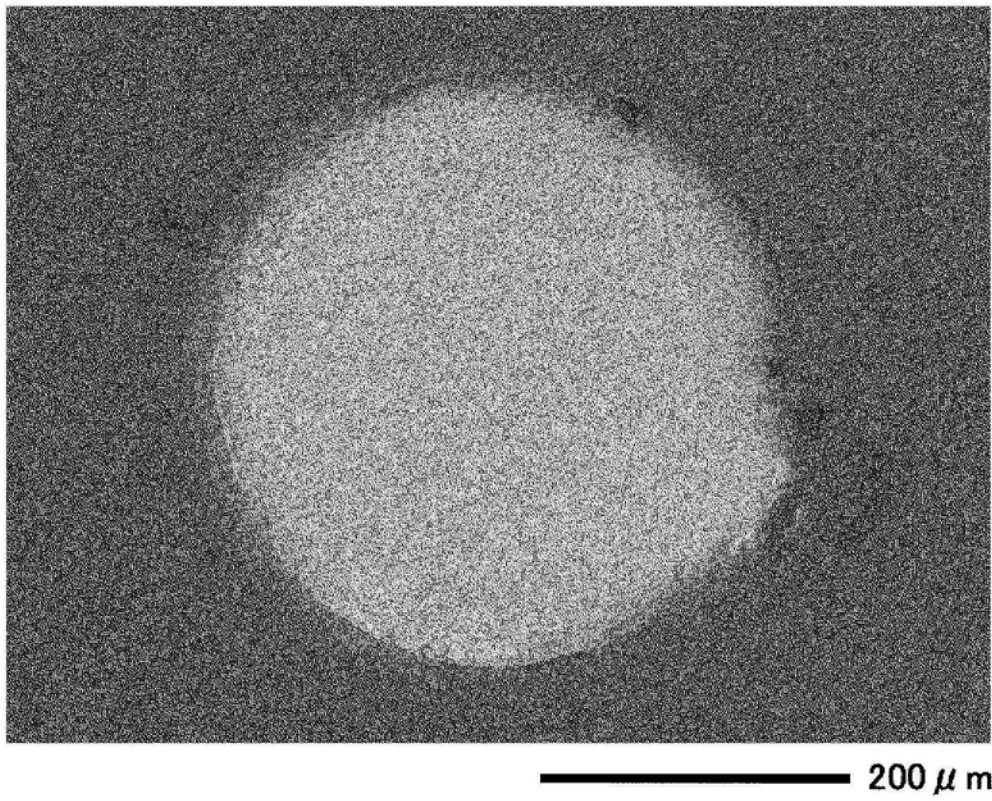


图2

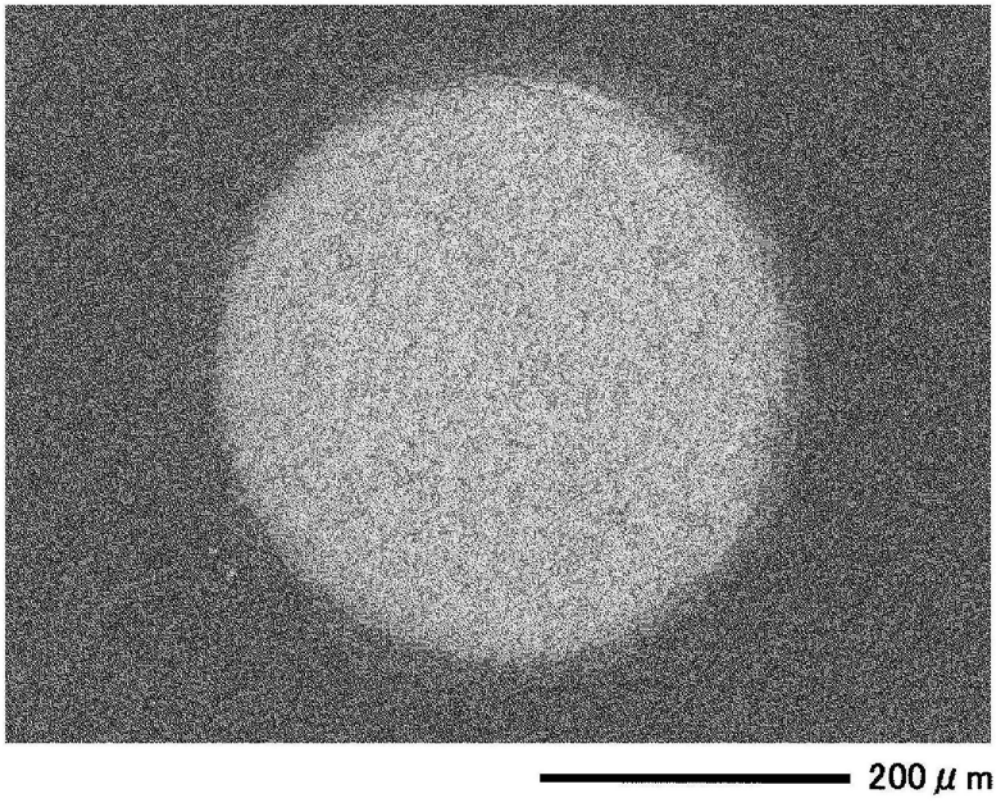


图3