



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201600610 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：103133721

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 09 月 29 日

(51)Int. Cl.：

*C22C13/00 (2006.01)**B23K35/22 (2006.01)**B23K35/26 (2006.01)**H05K3/34 (2006.01)*

(30)優先權：2014/06/24

日本

2014-129472

(71)申請人：播磨化成股份有限公司 (日本) HARIMA CHEMICALS, INCORPORATED (JP)
日本(72)發明人：池田一輝 IKEDA, KAZUKI (JP)；井上高輔 INOUE, KOSUKE (JP)；市川和也
ICHIKAWA, KAZUYA (JP)；竹本正 TAKEMOTO, TADASHI (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 27 頁

(54)名稱

焊錫合金、焊錫組成物、焊料糊及電子電路基板

(57)摘要

本發明之焊錫合金係一種錫-銀-銅系焊錫合金，其實質上包含錫、銀、銅、鉍、鎳、鈷及銦，相對於焊錫合金之總量，銀之含有比例為 2 質量%以上且 5 質量%以下，銅之含有比例為 0.1 質量%以上且 1 質量%以下，鉍之含有比例為 0.5 質量%以上且 4.8 質量%以下，鎳之含有比例為 0.01 質量%以上且 0.15 質量%以下，鈷之含有比例為 0.001 質量%以上且 0.008 質量%以下，銦之含有比例超過 6.2 質量%且為 10 質量%以下，錫之含有比例為剩餘之比例。

發明摘要

※ 申請案號：103133721

C22C 13/00 (2006.01)

※ 申請日：103/09/29

B23K 35/22 (2006.01)

※IPC 分類：B23K 35/26 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

H05K 3/34 (2006.01)

焊錫合金、焊錫組成物、焊料糊及電子電路基板

【中文】

本發明之焊錫合金係一種錫-銀-銅系焊錫合金，其實質上包含錫、銀、銅、鉍、鎳、鈷及銲，相對於焊錫合金之總量，銀之含有比例為 2 質量%以上且 5 質量%以下，銅之含有比例為 0.1 質量%以上且 1 質量%以下，鉍之含有比例為 0.5 質量%以上且 4.8 質量%以下，鎳之含有比例為 0.01 質量%以上且 0.15 質量%以下，鈷之含有比例為 0.001 質量%以上且 0.008 質量%以下，銲之含有比例超過 6.2 質量%且為 10 質量%以下，錫之含有比例為剩餘之比例。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

焊錫合金、焊錫組成物、焊料糊及電子電路基板

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種焊錫合金、焊錫組成物、焊料糊及電子電路基板，詳細而言，係關於一種焊錫合金及焊錫組成物、含有該等焊錫合金及/或焊錫組成物之焊料糊、進而使用該焊料糊而獲得之電子電路基板。

【先前技術】

【0002】 一般而言，電氣、電子機器等之金屬接合採用使用焊料糊之焊接，此種焊料糊習知使用含有鉛之焊錫合金。

【0003】 然而，近年來，就環境負荷之觀點而言，要求抑制鉛之使用，因此，推展不含鉛之焊錫合金(無鉛焊錫合金)之開發。

【0004】 作為此種無鉛焊錫合金，已知有例如錫-銅系合金、錫-銀-銅系合金、錫-鉍系合金、錫-鋅系合金等，尤其是錫-銀-銅系合金由於強度等優異，故而被廣泛使用。

【0005】 作為此種錫-銀-銅系焊錫合金，例如提出有以 2~4 質量%之比例含有銀，以 0.1~1 質量%之比例含有銅，以 0.5~4.8 質量%之比例含有鉍，以 0.01~0.15 質量%之比例含有鎳，以 0.001~0.008 質量%之比例含有鈷，進而以 2.2~6.2 質量%之比例含有銦，且剩餘部分為錫之焊錫合金(參照專利文獻 1)。

【0006】 此種焊錫合金為低熔點，且耐久性、耐龜裂性、耐侵蝕性等機械特性優異，進而可抑制孔隙(空隙)之產生。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】

專利文獻 1：日本專利第 5349703 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0008】 另一方面，藉由此種焊錫合金所焊接之零件(電路基板等)因反覆暴露於加溫狀態及冷卻狀態，而有產生破損之可能性。因此，作為焊錫合金，要求抑制焊接後之零件之破壞。

【0009】 本發明之目的在於提供一種可具備優異之耐久性、耐龜裂性、耐侵蝕性等機械特性，進而可抑制零件破壞之焊錫合金及焊錫組成物，含有該等焊錫合金及/或焊錫組成物之焊料糊，進而使用該焊料糊而獲得之電子電路基板。

(解決問題之技術手段)

【0010】 本發明之一觀點之焊錫合金係錫-銀-銅系焊錫合金，其特徵在於：其實質上包含錫、銀、銅、鉍、鎳、鈷及銮，相對於上述焊錫合金之總量，上述銀之含有比例為 2 質量%以上且 5 質量%以下，上述銅之含有比例為 0.1 質量%以上且 1 質量%以下，上述鉍之含有比例為 0.5 質量%以上且 4.8 質量%以下，上述鎳之含有比例為 0.01 質量%以上且 0.15 質量%以下，上述鈷之含有比例為 0.001 質量%以上且 0.008 質量%以下，上述銮之含有比例超過 6.2 質量%且為 10 質量%以下，上述錫之含有比例為剩餘之比例。

【0011】 又，上述焊錫合金較佳為進而含有銻，相對於上述焊錫合金之總量，上述銻之含有比例為 0.4 質量%以上且 10 質量%以下。

【0012】 又，本發明之另一觀點之焊錫組成物係包含錫-銀-銅系焊錫合金、與金屬氧化物及/或金屬氮化物者，其特徵在於：上述焊錫合金實質上包含錫、銀、銅、鉍、鎳、鈷及銮，相對於上述焊錫組成物之總量，上述銀之含有比例為 2 質量%以上且 5 質量%以下，上述銅之含有比例為 0.1 質量%以上且 1 質量%以下，上述鉍之含有比例為 0.5 質量%以上且 4.8 質量%以下，上述鎳之含有比例為 0.01 質量%以上且 0.15 質量%以下，上述鈷之含有比例為 0.001 質量%以上且 0.008 質量%以下，上述銮之含有比例超過 6.2 質量%且為 10 質量%以下，上述金屬氧化物及/或金屬氮化物之含有比例超過 0 質量%且為 1.0 質量%以下，上述錫之含有比例為剩餘之比例。

【0013】 又，本發明之焊錫組成物較佳為進而含有銻，相對於上述焊錫組成物之總量，上述銻之含有比例為 0.4 質量%以上且 10 質量%以下。

【0014】 又，本發明之另一觀點之焊料糊之特徵在於：含有包含上述焊錫合金之焊錫粉末、及助焊劑。

【0015】 又，本發明之另一觀點之焊料糊之特徵在於：含有包含上述焊錫組成物之焊錫粉末、及助焊劑。

【0016】 又，本發明之又一觀點之電子電路基板之特徵在於：具備利用上述焊料糊所得之焊接部。

(對照先前技術之功效)

【0017】 本發明之一觀點之焊錫合金及焊錫組成物於包含錫、銀、銅、鉍、鎳、鈷及銮之錫-銀-銅系焊錫合金中，調整銮之含有比例，因此可具備優異之耐久性、耐龜裂性、耐侵蝕性等機械特性，進而可抑制零件破壞。

【0018】 而且，本發明之另一觀點之焊料糊含有上述焊錫合金及/或焊錫組成物，因此可具備優異之耐久性、耐龜裂性、耐侵蝕性等機械特性，進而可抑制零件破壞。

【0019】 又，本發明之又一觀點之電子電路基板於焊接中使用上述焊料糊，因此於其焊接部可具備優異之耐久性、耐龜裂性、耐侵蝕性等機械特性，進而可抑制零件破壞。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0020】 本發明之一觀點之焊錫合金係錫-銀-銅系焊錫合金，且作為必需成分，含有錫、銀、銅、鉍、鎳、鈷及銦。換言之，焊錫合金實質上包含錫、銀、銅、鉍、鎳、鈷及銦。再者，於本說明書中，所謂實質上，意指容許以上述各元素為必需成分，又，以下述比例含有下述任意成分。

【0021】 於此種焊錫合金中，錫之含有比例為下述各成分之剩餘之比例，根據各成分之調配量而適當地設定。

【0022】 銀之含有比例相對於焊錫合金之總量，為 2 質量%以上，較佳為超過 2 質量%，更佳為 2.5 質量%以上，且為 5 質量%以下，較佳為 4 質量%以下，更佳為未滿 4 質量%，進而較佳為 3.8 質量%以下。

【0023】 由於上述焊錫合金將銀之含有比例設定為上述範圍，故而可具備優異之耐侵蝕性、耐久性及耐龜裂性，進而可抑制零件破壞。

【0024】 另一方面，於銀之含有比例未滿上述下限之情形下，耐久性較差，阻礙下述銅之效果(耐侵蝕性)之表現。又，於銀之含有比例

超過上述上限之情形下，耐龜裂性等機械特性降低。進而，過量之銀阻礙下述鈷之效果(耐久性)之表現。而且，零件破壞之抑制性能較差。

【0025】 銅之含有比例相對於焊錫合金之總量，為 0.1 質量%以上，較佳為 0.3 質量%以上，更佳為 0.4 質量%以上，且為 1 質量%以下，較佳為 0.7 質量%以下，更佳為 0.6 質量%以下。

【0026】 若銅之含有比例為上述範圍，則可具備優異之耐侵蝕性、耐久性、耐龜裂性，進而可抑制零件破壞。

【0027】 另一方面，於銅之含有比例未滿上述下限之情形下，耐龜裂性、耐久性較差。進而，有耐侵蝕性較差，產生銅腐蝕等之情況。即，於銅之含有比例未滿上述下限之情形下，有於使用該焊錫合金進行焊接時，電子電路基板之銅圖案或通孔被焊錫合金熔解之情況(銅腐蝕)。又，於銅之含有比例超過上述上限之情形下，耐久性(尤其是耐冷熱疲勞性)及耐龜裂性較差。進而，零件破壞之抑制性能較差。

【0028】 鉍之含有比例相對於焊錫合金之總量，為 0.5 質量%以上，較佳為 0.8 質量%以上，更佳為 1.2 質量%以上，進而較佳為 1.8 質量%以上，尤佳為 2.2 質量%以上，且為 4.8 質量%以下，較佳為 4.2 質量%以下，更佳為 3.5 質量%以下，進而較佳為 3.0 質量%以下。

【0029】 若鉍之含有比例為上述範圍，則可具備優異之耐侵蝕性、耐久性、耐龜裂性，進而可抑制零件破壞。

【0030】 另一方面，於鉍之含有比例未滿上述下限之情形下，耐久性較差。又，於鉍之含有比例超過上述上限之情形下，零件破壞之抑制性能較差。進而，有耐龜裂性及耐久性較差之情況。

【0031】 鎳之含有比例相對於焊錫合金之總量，為 0.01 質量%以上，較佳為 0.03 質量%以上，更佳為 0.04 質量%以上，且為 0.15 質量

%以下，較佳為 0.1 質量%以下，更佳為 0.06 質量%以下。

【0032】 若鎳之含有比例為上述範圍，則可使焊錫之組織微細化，可實現耐龜裂性及耐久性之提高。進而，可具備耐蝕性及抑制零件破壞。

【0033】 另一方面，於鎳之含有比例未滿上述下限之情形下，有耐侵蝕性及耐龜裂性較差，進而，無法實現組織之微細化，會有耐久性較差之情況。又，於鎳之含有比例超過上述上限之情形下，耐龜裂性及零件破壞之抑制性能較差。進而，有耐久性較差之情況。

【0034】 鈷之含有比例相對於焊錫合金之總量，為 0.001 質量%以上，較佳為 0.003 質量%以上，更佳為 0.004 質量%以上，且為 0.008 質量%以下，較佳為 0.006 質量%以下。

【0035】 若焊錫合金含有鈷，則由焊錫合金獲得之焊料糊於焊接界面所形成之金屬間化合物層(例如 Sn-Cu、Sn-Co、Sn-Cu-Co 等)變厚，即便藉由熱之負荷、或由熱變化所引起之負荷亦變得難以成長。又，藉由於焊錫過程中分散析出鈷，可強化焊錫。

【0036】 又，於焊錫合金以上述比例含有鈷之情形下，可使焊錫之組織微細化，可實現優異之耐龜裂性及耐久性之提高。進而，可具備優異之耐侵蝕性及抑制零件破壞。另一方面，於鈷之含有比例未滿上述下限之情形下，耐侵蝕性較差，進而，無法實現組織之微細化，耐龜裂性較差。而且，有耐久性較差之情況。又，於鈷之含有比例超過上述上限之情形下，耐龜裂性較差，零件破壞之抑制性能較差。進而，有耐久性較差之情況。

【0037】 又，鎳含量相對於鈷含量之質量比(Ni/Co)例如為 1 以上，較佳為 5 以上，更佳為 8 以上，例如為 200 以下，較佳為 100 以

下，更佳為 50 以下，進而較佳為 20 以下，尤佳為 12 以下。

【0038】 若鈷與鎳之質量比(Ni/Co)為上述範圍，則可使焊錫之組織微細化，可確保優異之耐龜裂性及耐久性。進而，可具備優異之耐侵蝕性及抑制零件破壞。

【0039】 另一方面，於鈷與鎳之質量比(Ni/Co)未滿上述下限之情形下，有無法實現組織之微細化，耐龜裂性較差之情況，或無法抑制孔隙之產生之情況。又，於鈷與鎳之質量比(Ni/Co)為上述上限以上之情形下，亦有無法實現組織之微細化，耐龜裂性較差之情況。

【0040】 銦之含有比例相對於焊錫合金之總量，為超過 6.2 質量%，較佳為 6.5 質量%以上，更佳為 7.0 質量%以上，且為 10 質量%以下，較佳為 9.0 質量%以下，更佳為 8.5 質量%以下，尤佳為 8.0 質量%以下。

【0041】 若銦之含有比例為上述範圍，則可確保優異之耐龜裂性、耐久性及耐侵蝕性，進而，可抑制經焊接之零件之破壞。

【0042】 具體而言，由於該焊錫合金包含錫及銀，故而通常於其中存在 Ag_3Sn (錫化三銀)組織。此種 Ag_3Sn 組織有因溫度反覆上升或下降而凝集，引起龜裂之情況。

【0043】 相對於此，於在焊錫合金中以上述比例含有銦之情形下，可阻礙 Ag_3Sn 之凝集，使 Ag_3Sn 組織微細化，因此可實現耐龜裂性之提高。

【0044】 進而，藉由此種焊錫合金所焊接之零件(電路基板等)因反覆暴露於加溫狀態及冷卻狀態，而有產生破損之可能性，但若於焊錫合金中以上述比例含有銦，則可良好地抑制零件之破壞。

【0045】 再者，上述機制係由本發明者等人推測出，因此，本發

明並不限定於上述機制。

【0046】 另一方面，於銦之含有比例為上述下限以下之情形下，零件之破壞之抑制性能較差。又，於銦之含有比例超過上述上限之情形下，耐久性及耐龜裂性較差。

【0047】 又，銦含量相對於鉍含量之質量比(In/Bi)例如為 1.0 以上，較佳為 1.5 以上，更佳為 2.0 以上，例如為 16 以下，較佳為 14 以下，更佳為 10 以下，尤佳為 7.0 以下。

【0048】 若鉍與銦之質量比(In/Bi)為上述範圍，則可具備優異之耐侵蝕性、耐久性及耐龜裂性，進而，可抑制零件破壞。

【0049】 另一方面，於鉍與銦之質量比(In/Bi)未滿上述下限之情形下，有耐龜裂性較差之情況。又，於鉍與銦之質量比(In/Bi)超過上述上限之情形下，亦有耐龜裂性較差之情況。

【0050】 又，上述焊錫合金可進而含有銻等作為任意成分。

【0051】 銻之含有比例相對於焊錫合金之總量，例如為 0.4 質量%以上，較佳為 1.0 質量%以上，更佳為 1.5 質量%以上，例如為 10 質量%以下，較佳為 5.0 質量%以下，更佳為 4.5 質量%以下，進而較佳為 4.0 質量%以下。

【0052】 若銻之含有比例為上述範圍，則可具備優異之耐侵蝕性、耐久性及耐龜裂性，進而，可抑制零件破壞。另一方面，於銻之含有比例未滿上述下限之情形下，有耐久性較差之情況。又，於銻之含有比例超過上述上限之情形下，亦有耐久性較差之情況。

【0053】 又，於銻之含有比例為上述範圍之情形下，作為鉍之含有比例，較佳為例如為 0.5 質量%以上，較佳為 0.8 質量%以上，更佳為 1.2 質量%以上，例如為 4.2 質量%以下，較佳為 3.5 質量%以下，更

佳為 3.0 質量%以下。

【0054】 若銻之含有比例及鉍之含有比例為上述範圍，則可具備優異之耐侵蝕性、耐久性及耐龜裂性，進而，可抑制零件破壞。

【0055】 而且，此種焊錫合金可藉由利用使上述各金屬成分於熔融爐中熔融並均勻化等公知之方法合金化而獲得。

【0056】 再者，用於製造焊錫合金之上述各金屬成分可於不阻礙本發明之優異效果之範圍內，含有微量之雜質(不可避免之雜質)。

【0057】 作為雜質，例如可列舉鋁(Al)、鐵(Fe)、鋅(Zn)、金(Au)等。

【0058】 而且，藉由此種方式獲得之焊錫合金之利用示差掃描熱量測定(DSC, Differential Scanning Calorimetry)法(測定條件：升溫速度 0.5°C/分鐘)所測定之熔點例如為 190°C 以上，較佳為 200°C 以上，例如為 250°C 以下，較佳為 240°C 以下。

【0059】 若焊錫合金之熔點為上述範圍，則於用於焊料糊之情形下，可簡易且作業性良好地進行金屬接合。

【0060】 又，本發明含有包含焊錫合金、與金屬氧化物及/或金屬氮化物之焊錫組成物。

【0061】 更具體而言，本發明之焊錫組成物係藉由將上述焊錫合金中之錫之一部分替換為金屬氧化物及/或金屬氮化物而獲得。

【0062】 焊錫合金與上述相同，係錫-銀-銅系焊錫合金，作為必需成分，可含有錫、銀、銅、鉍、鎳、鈷及鈳，又，作為任意成分，可含有銻。

【0063】 又，該等各成分(錫除外)之含有比例相對於焊錫組成物之總量，直接應用上述數值範圍。

【0064】 作為金屬氧化物，例如可列舉：氧化鋁(包含氧化鋁、氧化鋁之水合物)、氧化鐵、氧化鎂(magnesia)、氧化鈦(titania)、氧化鈾(ceria)、氧化鋯(zirconia)、氧化鈷等。又，作為金屬氧化物，例如可列舉鈦酸鋇等複合金屬氧化物、或進而摻雜有金屬離子之例如氧化銦錫、氧化銻錫等摻雜處理金屬氧化物。進而，作為金屬氧化物，可列舉矽等半金屬之氧化物，具體而言，可列舉二氧化矽等。

【0065】 該等金屬氧化物可單獨使用或併用 2 種以上。

【0066】 作為金屬氮化物，例如可列舉：氮化鋁、氮化鋯、氮化鎳、氮化鉻、氮化鎢、氮化鎂、氮化鈾、氮化鋰等金屬氮化物。

【0067】 該等金屬氮化物可單獨使用或併用 2 種以上。

【0068】 作為金屬氧化物及/或金屬氮化物，就實現耐龜裂性之提高之觀點而言，較佳可列舉金屬氧化物，更佳可列舉氧化鋯。

【0069】 又，作為此種金屬氧化物及/或金屬氮化物，並無特別限制，較佳為使用粉末狀之金屬氧化物及/或金屬氮化物。

【0070】 金屬氧化物及/或金屬氮化物之平均粒徑並無特別限制，於使用根據雷射繞射法之粒徑、粒度分佈測定裝置之測定中，例如為 1 nm～50 μm。

【0071】 金屬氧化物及/或金屬氮化物之含有比例相對於焊錫組成物之總量，例如超過 0 質量%，較佳為 0.0001 質量%以上，更佳為 0.001 質量%以上，進而較佳為 0.01 質量%以上，例如為 1.0 質量%以下，較佳為 0.8 質量%以下，更佳為 0.5 質量%以下。

【0072】 若金屬氧化物及/或金屬氮化物之含有比例為上述範圍，則可良好地實現耐龜裂性之提高。

【0073】 又，於焊錫組成物中，錫之含有比例為上述各金屬成分

(錫除外)、與金屬氧化物及/或金屬氮化物之剩餘之比例，根據各成分之調配量而適當地設定。

【0074】 而且，為獲得焊錫組成物，並無特別限制，例如於製造上述焊錫合金時，具體而言，使各金屬成分於熔融爐中熔融(熔解)時，與各金屬成分一併添加上述金屬氧化物及/或金屬氮化物。藉此，可獲得含有焊錫合金、與金屬氧化物及/或金屬氮化物之焊錫組成物。

【0075】 又，獲得焊錫組成物之方法並不限定於上述，例如亦可物理混合金屬氧化物及/或金屬氮化物、與另外製造之上述焊錫合金。

【0076】 較佳為於製造焊錫合金時，與各金屬成分一併添加金屬氧化物及/或金屬氮化物。

【0077】 而且，上述焊錫合金及焊錫組成物於包含錫、銀、銅、鉍、鎳、鈷及銮之錫-銀-銅系焊錫合金中，調整銮之含有比例，因此可具備優異之耐久性、耐龜裂性、耐侵蝕性等機械特性，進而，可抑制零件破壞。

【0078】 因此，此種焊錫合金及焊錫組成物較佳為含有於焊料糊(焊料糊接合材料)中。

【0079】 具體而言，本發明之另一觀點之焊料糊含有上述焊錫合金及/或焊錫組成物、及助焊劑。

【0080】 於焊料糊中，焊錫合金及/或焊錫組成物較佳為以粉末之形式含有。

【0081】 作為粉末形狀，並無特別限制，可列舉例如實質上圓球狀、例如扁平之塊狀、例如針狀等，又，亦可為不定形。粉末形狀根據焊料糊所要求之性能(例如觸變性、黏度等)而適當地設定。

【0082】 焊錫合金及/或焊錫組成物之粉末之平均粒徑(球狀之情

形)、或平均長度方向長度(非球狀之情形)於使用根據雷射繞射法之粒徑、粒度分佈測定裝置之測定中，例如為 5 μm 以上，較佳為 15 μm 以上，例如為 100 μm 以下，較佳為 50 μm 以下。

【0083】 作為助焊劑，並無特別限制，可使用公知之焊錫助焊劑。

【0084】 具體而言，助焊劑例如以基底樹脂(松香、丙烯酸系樹脂等)、活性劑(例如乙基胺、丙基胺等胺之氫鹵酸鹽，例如乳酸、檸檬酸、苯甲酸等有機羧酸等)、觸變劑(氫化蓖麻油、蜂蠟、巴西棕櫚蠟等)等為主成分，又，於使助焊劑成為液狀而使用之情形下，可進而含有有機溶劑。

【0085】 而且，焊料糊可藉由利用公知之方法混合包含上述焊錫合金及/或焊錫組成物之粉末、及上述助焊劑而獲得。

【0086】 焊錫合金及/或焊錫組成物與助焊劑之調配比例，係以焊錫合金及/或焊錫組成物：助焊劑(質量比)計，例如為 70：30～90：10。

【0087】 而且，由於上述焊料糊含有上述焊錫合金及/或上述焊錫組成物，故而可具備優異之耐久性、耐龜裂性、耐侵蝕性等機械特性，進而，可抑制零件破壞。

【0088】 又，本發明包含具備利用上述焊料糊所得之焊接部之電子電路基板。

【0089】 即，上述焊料糊例如可較佳地用於電氣、電子機器等之電子電路基板之電極、與電子零件之焊接(金屬接合)。

【0090】 作為電子零件，並無特別限制，例如可列舉電阻器、二極體、電容器、電晶體等公知之電子零件。

【0091】 而且，由於此種電子電路基板於焊接中使用上述焊料糊，故而其焊接部可具備優異之耐久性、耐龜裂性、耐侵蝕性等機械

特性，進而，可抑制零件破壞。

【0092】 再者，上述焊錫合金及上述焊錫組成物之使用方法並不限定於上述焊料糊，例如亦可用於流脂空心焊接材料之製造。具體而言，例如亦可藉由公知之方法(例如擠出成形等)，以上述助焊劑為芯，將上述焊錫合金及/或上述焊錫組成物成形為線狀，藉此獲得流脂空心焊接材料。

【0093】 而且，此種流脂空心焊接材料亦與焊料糊相同，例如可較佳地用於電氣、電子機器等之電子電路基板之焊接(金屬接合)。

[實施例]

【0094】 繼而，基於實施例及比較例說明本發明，但本發明並不限定於下述實施例。以下所示之實施例之數值可替換為實施形態中記載之數值(即，上限值或下限值)。

【0095】

[實施例 1～18 及比較例 1～12]

・ 焊錫合金之製備

以表 1～2 中記載之調配比例分別混合表 1～2 中記載之各金屬、金屬氧化物及/或金屬氮化物之粉末，並利用熔解爐使所獲得之金屬混合物熔解及均勻化，而製備焊錫合金(實施例 1～16、比較例 1～12)及焊錫組成物(實施例 17～18)。

【0096】 各實施例及各比較例之調配配方中之錫(Sn)之調配比例，係減去表 1～2 中記載之各金屬(銀(Ag)、銅(Cu)、銦(In)、鉍(Bi)、銻(Sb)、鎳(Ni)、鈷(Co))之調配比例(質量%)、與金屬氧化物及/或金屬氮化物之調配比例(質量%)而得之剩餘部分。

【0097】 實施例 1 之焊錫合金係以表 1 所示之比例調配 Ag、Cu、

In、Bi、Ni 及 Co 之各金屬，並將剩餘部分設為 Sn 者。

【0098】 實施例 2~4 係針對實施例 1 之配方，增減 Ag 之調配比例之配方之例。

【0099】 實施例 5~6 係針對實施例 1 之配方，增減 Cu 之調配比例之配方之例。

【0100】 實施例 7~8 係針對實施例 1 之配方，增減 In 之調配比例之配方之例。

【0101】 實施例 9~10 係針對實施例 1 之配方，增減 Bi 之調配比例之配方之例。

【0102】 實施例 11~12 係針對實施例 1 之配方，增減 Ni 之調配比例之配方之例。

【0103】 實施例 13~14 係針對實施例 1 之配方，增減 Co 之調配比例之配方之例。

【0104】 實施例 15~16 係針對實施例 1 之配方，進而調配 Sb 之配方，且係增減該 Sb 之調配比例之配方之例。

【0105】 實施例 17 係針對實施例 1 之配方，進而調配作為金屬氧化物之氧化鋯(ZrO_2)，獲得焊錫組成物之配方之例。

【0106】 實施例 18 係針對實施例 1 之配方，進而調配作為金屬氧化物之二氧化矽(SiO_2)，獲得焊錫組成物之配方之例。

【0107】 比較例 1~2 係針對實施例 1 之配方，增減 Ag 之調配比例，使 Ag 過量或不充分之配方之例。

【0108】 比較例 3~4 係針對實施例 1 之配方，增減 Cu 之調配比例，使 Cu 過量或不充分之配方之例。

【0109】 比較例 5~6 係針對實施例 1 之配方，增減 In 之調配比

例，使 In 過量或不充分之配方之例。

【0110】 比較例 7～8 係針對實施例 1 之配方，增減 Bi 之調配比例，使 Bi 過量或不充分之配方之例。

【0111】 比較例 9～10 係針對實施例 1 之配方，增減 Ni 之調配比例，使 Ni 過量或不充分之配方之例。

【0112】 比較例 11～12 係針對實施例 1 之配方，增減 Co 之調配比例，使 Co 過量或不充分之配方之例。

【0113】

・ 焊料糊之製備

以粒徑成為 25～38 μm 之方式，將所獲得之焊錫合金或焊錫組成物粉末化，並混合所獲得之焊錫合金之粉末與公知之助焊劑，而獲得焊料糊。

【0114】

・ 焊料糊之評價

將所獲得之焊料糊印刷於晶片零件搭載用之印刷基板上，藉由回焊法安裝晶片零件。關於安裝時之焊料糊之印刷條件、晶片零件之尺寸等，根據下述各評價而適當地設定。

【0115】 [表 1]

表 1

No.	調配配方(質量%)							
	Ag	Cu	In	Bi	Sb	Ni	Co	氧化物
實施例 1	3.5	0.5	7.0	2.5	-	0.05	0.005	-
實施例 2	2.0	0.5	7.0	2.5	-	0.05	0.005	-
實施例 3	4.0	0.5	7.0	2.5	-	0.05	0.005	-
實施例 4	4.5	0.5	7.0	2.5	-	0.05	0.005	
實施例 5	3.5	0.1	7.0	2.5	-	0.05	0.005	-
實施例 6	3.5	1.0	7.0	2.5	-	0.05	0.005	-
實施例 7	3.5	0.5	6.3	2.5	-	0.05	0.005	-
實施例 8	3.5	0.5	10.0	2.5	-	0.05	0.005	-
實施例 9	3.5	0.5	7.0	0.5	-	0.05	0.005	-
實施例 10	3.5	0.5	7.0	4.8	-	0.05	0.005	-
實施例 11	3.5	0.5	7.0	2.5	-	0.01	0.005	-
實施例 12	3.5	0.5	7.0	2.5	-	0.15	0.005	-
實施例 13	3.5	0.5	7.0	2.5	-	0.05	0.001	-
實施例 14	3.5	0.5	7.0	2.5	-	0.05	0.008	-
實施例 15	3.5	0.5	7.0	2.5	0.4	0.05	0.005	-
實施例 16	3.5	0.5	7.0	2.5	10.0	0.05	0.005	-
實施例 17	3.5	0.5	7.0	2.5	-	0.05	0.005	ZrO ₂ /0.01
實施例 18	3.5	0.5	7.0	2.5	-	0.05	0.005	SiO ₂ /0.01

【0116】 [表 2]

表 2

No.	調配配方(質量%)							
	Ag	Cu	In	Bi	Sb	Ni	Co	氧化物
比較例 1	0.5	0.5	7.0	2.5	-	0.05	0.005	-
比較例 2	5.5	0.5	7.0	2.5	-	0.05	0.005	-
比較例 3	3.5	0.01	7.0	2.5	-	0.05	0.005	
比較例 4	3.5	2.0	7.0	2.5	-	0.05	0.005	-
比較例 5	3.5	0.5	6.2	2.5	-	0.05	0.005	-
比較例 6	3.5	0.5	11.0	2.5	-	0.05	0.005	-
比較例 7	3.5	0.5	7.0	0.0	-	0.05	0.005	-
比較例 8	3.5	0.5	7.0	5.5	-	0.05	0.005	-
比較例 9	3.5	0.5	7.0	2.5	-	0.001	0.005	-
比較例 10	3.5	0.5	7.0	2.5	-	0.30	0.005	-
比較例 11	3.5	0.5	7.0	2.5	-	0.05	無	-
比較例 12	3.5	0.5	7.0	2.5	-	0.05	0.050	-



【0117】

評價

<耐龜裂性(金屬間化合物組織之大小)>

將各實施例及各比較例中獲得之焊料糊 0.3 g 塗佈於厚度 0.3 mm、2.5 cm 見方之銅板之中央部分(約 5 mm×5 mm 之區域)，並利用回焊爐對如此獲得之試樣進行加熱。回焊爐之加熱條件係將預熱設為 150~180℃、90 秒鐘，將峰值溫度設為 250℃。又，以使 220℃ 以上之時間成為 120 秒鐘之方式進行調整，並將自峰值溫度降溫至 200℃ 時之冷卻速度設定為 0.5~1.5℃/秒。再者，該回焊條件係與通常之回焊相比過於苛刻之條件，係金屬間化合物容易析出至焊錫之錫中之條件。

【0118】 切割經回焊之試樣，並對剖面進行研磨。繼而，利用掃描式電子顯微鏡觀察研磨後之剖面，藉此對回焊後之析出至焊錫中之金屬間化合物組織之大小進行測量，並以下述基準劃分等級。耐龜裂性係金屬間化合物組織之大小越小越好。

【0119】

A：所觀察之最大組織之大小未滿 50 μm

B：所觀察之最大組織之大小為 50 μm 以上且 100 μm 以下

C：所觀察之最大組織之大小超過 100 μm

<耐侵蝕性(Cu 腐蝕)>

於設定為 260℃ 之焊錫槽中，使各實施例及比較例中獲得之焊錫合金成為熔融狀態。其後，將具有銅佈線之梳狀電極基板於熔融焊錫中浸漬 5 秒鐘。具有銅佈線之梳狀電極基板使用 JIS Z 3284-1994「焊料糊」之附件 3「絕緣電阻試驗」中所規定之試驗基板「梳狀電極基板 2 形」。

【0120】 重複進行將梳狀基板浸漬於熔融焊錫中之操作，對直至梳狀基板之銅佈線之尺寸減半之浸漬次數進行測定。若考慮電子電路之可靠性，則必須為即便浸漬次數為 4 次以上而銅佈線之尺寸亦未減半者。將浸漬次數為 4 次且未減半者評價為「A」，將 3 次以下減半者評價為「C」。

<耐久性(焊錫壽命)、零件破壞>

將各實施例及各比較例中獲得之焊料糊印刷於晶片零件搭載用印刷基板，藉由回焊法安裝晶片零件。焊料糊之印刷膜厚係使用厚度 150 μm 之金屬掩膜進行調整。於焊料糊之印刷後，將 3216 尺寸(32 mm×16 mm)之晶片零件搭載於上述印刷基板之既定位置，並利用回焊爐進行加熱，安裝晶片零件。回焊條件係將預熱設定為 170～190℃，將峰值溫度設定為 245℃，將 220℃ 以上之時間設定為 45 秒鐘，將自峰值溫度降溫至 200℃ 時之冷卻速度設定為 3～8℃/秒。

【0121】 進而，將上述印刷基板供於在-40℃之環境下保持 30 分鐘，繼而，在 125℃之環境下保持 30 分鐘之冷熱循環試驗。

【0122】 針對重複冷熱循環 1500、2000、2500 個週期之印刷基板，分別切割焊錫部分，並對剖面進行研磨。利用 X 射線照相觀察研磨後之剖面，針對產生於焊接填角部之龜裂是否完全橫跨填角部進行評價，藉由以下基準劃分等級。將各週期之評價晶片數設為 20 個。

A：在 2500 個週期之前未產生完全橫跨填角部之龜裂。

B：於 1501～2500 個週期之間，產生完全橫跨填角部之龜裂。

C：於未滿 1500 個週期產生完全橫跨填角部之龜裂。

【0123】 又，於對冷熱循環後之剖面進行確認時，根據於晶片零件是否出現龜裂劃分等級。

【0124】

A：於晶片零件未產生龜裂。

【0125】

C：於晶片零件產生龜裂。

<綜合評價>

作為針對「耐龜裂性(焊錫組織之大小)」、「耐侵蝕性(Cu 腐蝕)」、「耐久性(焊錫壽命)及「零件破壞」之各評價之評分，將評價「A」設為 2 分，將評價「B」設為 1 分，將評價「C」設為 0 分。繼而，算出各評價項目之評分之合計，並基於評分之合計，藉由下述基準對各實施例及各比較例之焊料糊綜合性地進行評價。

A：極好(評分合計為 7 分以上，且不包括評價「C」之項目)

B：良好(評分合計為 5 分或 6 分，且不包括評價「C」之項目)

C：不良(評分合計為 4 分以下，或包括任一評價「C」之項目)

將評價結果示於表 3~4。

【0126】 [表 3]

表 3

No.	耐龜裂性	耐侵蝕性	耐久性	零件破壞	評價合計 綜合評價
實施例 1	A	A	B	A	7，A
實施例 2	A	A	B	A	7，A
實施例 3	B	A	A	A	7，A
實施例 4	B	B	B	A	5，B
實施例 5	A	B	A	A	7，A
實施例 6	A	A	B	A	7，B
實施例 7	A	A	B	A	7，A
實施例 8	B	A	B	A	6，B
實施例 9	A	A	B	A	7，A
實施例 10	A	A	B	A	7，A
實施例 11	A	A	B	A	7，B
實施例 12	A	A	B	A	7，B
實施例 13	A	A	B	A	7，B
實施例 14	A	A	B	A	7，A
實施例 15	A	A	A	A	8，A
實施例 16	A	A	A	A	8，A
實施例 17	A	A	A	A	8，A
實施例 18	A	A	A	A	8，A

【0127】 [表 4]

表 4

No.	耐龜裂性	耐侵蝕性	耐久性	零件破壞	評價合計 綜合評價
比較例 1	A	C	C	A	4，C
比較例 2	C	A	C	C	2，C
比較例 3	C	C	C	A	2，C
比較例 4	C	A	C	C	2，C
比較例 5	A	A	A	C	6，C
比較例 6	C	A	C	A	4，C
比較例 7	A	A	C	A	6，C
比較例 8	B	A	B	C	4，C
比較例 9	C	C	B	A	3，C
比較例 10	C	A	B	C	3，C
比較例 11	C	C	B	A	3，C
比較例 12	C	A	B	C	3，C

【0128】



< 電子電路基板之製造 >

於上述各實施例及各比較例中，作為焊料糊之評價，安裝 3216 尺寸(32 mm×16 mm)、及 2012 尺寸(20 mm×12 mm)之各種尺寸之晶片零件。

【0129】 又，根據上述之評價結果明確可知，藉由使用上述各實施例之焊料糊，於焊錫組織之大小、孔隙抑制、Cu 腐蝕、焊錫壽命等之各種評價中，獲得良好之結果。

【0130】 即，藉由使用上述各實施例之焊料糊，可對應各種尺寸之晶片零件，製造晶片零件之連接可靠性優異之電子電路基板。

【0131】 再者，上述發明係以本發明之例示之實施形態之形式提供，但其僅為例示，不作限定地解釋。該技術領域之熟悉本技藝者所瞭解之本發明之變形例包含於下述申請專利範圍。

(產業上之可利用性)

【0132】 本發明之焊錫合金、焊錫組成物及焊料糊利用於電氣、電子機器等所使用之電子電路基板。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種焊錫合金，其係錫-銀-銅系焊錫合金，其特徵在於：
其實質上包含錫、銀、銅、鉍、鎳、鈷及銻，
相對於上述焊錫合金之總量，
上述銀之含有比例為 2 質量%以上且 5 質量%以下，
上述銅之含有比例為 0.1 質量%以上且 1 質量%以下，
上述鉍之含有比例為 0.5 質量%以上且 4.8 質量%以下，
上述鎳之含有比例為 0.01 質量%以上且 0.15 質量%以下，
上述鈷之含有比例為 0.001 質量%以上且 0.008 質量%以下，
上述銻之含有比例超過 6.2 質量%且為 10 質量%以下，
上述錫之含有比例為剩餘之比例。
2. 如申請專利範圍第 1 項之焊錫合金，其中，進而含有銻，
相對於上述焊錫合金之總量，
上述銻之含有比例為 0.4 質量%以上且 10 質量%以下。
3. 一種焊錫組成物，其係包含錫-銀-銅系焊錫合金、與金屬氧化物及/或金屬氮化物者，其特徵在於：
上述焊錫合金實質上包含錫、銀、銅、鉍、鎳、鈷及銻，
相對於上述焊錫組成物之總量，
上述銀之含有比例為 2 質量%以上且 5 質量%以下，
上述銅之含有比例為 0.1 質量%以上且 1 質量%以下，
上述鉍之含有比例為 0.5 質量%以上且 4.8 質量%以下，
上述鎳之含有比例為 0.01 質量%以上且 0.15 質量%以下，
上述鈷之含有比例為 0.001 質量%以上且 0.008 質量%以下，
上述銻之含有比例超過 6.2 質量%且為 10 質量%以下，

上述金屬氧化物及/或金屬氮化物之含有比例超過 0 質量%且為 1.0 質量%以下，

上述錫之含有比例為剩餘之比例。

4. 如申請專利範圍第 3 項之焊錫組成物，其中，進而含有銻，相對於上述焊錫組成物之總量，

上述銻之含有比例為 0.4 質量%以上且 10 質量%以下。

5. 一種焊料糊，其特徵在於，含有：

包含焊錫合金之焊錫粉末、及
助焊劑，

上述焊錫合金係錫-銀-銅系焊錫合金，且
其實質上包含錫、銀、銅、鉍、鎳、鈷及銮，
相對於上述焊錫合金之總量，

上述銀之含有比例為 2 質量%以上且 5 質量%以下，

上述銅之含有比例為 0.1 質量%以上且 1 質量%以下，

上述鉍之含有比例為 0.5 質量%以上且 4.8 質量%以下，

上述鎳之含有比例為 0.01 質量%以上且 0.15 質量%以下，

上述鈷之含有比例為 0.001 質量%以上且 0.008 質量%以下，

上述銮之含有比例超過 6.2 質量%且為 10 質量%以下，

上述錫之含有比例為剩餘之比例。

6. 一種焊料糊，其特徵在於，含有：

包含焊錫組成物之焊錫粉末、及
助焊劑，

上述焊錫組成物係包含錫-銀-銅系焊錫合金、與金屬氧化物及/或金屬氮化物者，且

上述焊錫合金實質上包含錫、銀、銅、鉍、鎳、鈷及銮，
相對於上述焊錫組成物之總量，

上述銀之含有比例為 2 質量%以上且 5 質量%以下，

上述銅之含有比例為 0.1 質量%以上且 1 質量%以下，

上述鉍之含有比例為 0.5 質量%以上且 4.8 質量%以下，

上述鎳之含有比例為 0.01 質量%以上且 0.15 質量%以下，

上述鈷之含有比例為 0.001 質量%以上且 0.008 質量%以下，

上述銮之含有比例超過 6.2 質量%且為 10 質量%以下，

上述金屬氧化物及/或金屬氮化物之含有比例超過 0 質量%且為 1.0 質量%以下，

上述錫之含有比例為剩餘之比例。

7. 一種電子電路基板，其特徵在於：

具備利用焊料糊所得之焊接部，

上述焊料糊含有包含焊錫合金之焊錫粉末、及助焊劑，

上述焊錫合金係錫-銀-銅系焊錫合金，且

其實質上包含錫、銀、銅、鉍、鎳、鈷及銮，

相對於上述焊錫合金之總量，

上述銀之含有比例為 2 質量%以上且 5 質量%以下，

上述銅之含有比例為 0.1 質量%以上且 1 質量%以下，

上述鉍之含有比例為 0.5 質量%以上且 4.8 質量%以下，

上述鎳之含有比例為 0.01 質量%以上且 0.15 質量%以下，

上述鈷之含有比例為 0.001 質量%以上且 0.008 質量%以下，

上述銮之含有比例超過 6.2 質量%且為 10 質量%以下，

上述錫之含有比例為剩餘之比例。

8. 一種電子電路基板，其特徵在於：

具備利用焊料糊所得之焊接部，

上述焊料糊含有包含焊錫組成物之焊錫粉末、及助焊劑，

上述焊錫組成物係包含錫-銀-銅系焊錫合金、與金屬氧化物及/或金屬氮化物者，

上述焊錫合金實質上包含錫、銀、銅、鉍、鎳、鈷及銮，

相對於上述焊錫組成物之總量，

上述銀之含有比例為 2 質量%以上且 5 質量%以下，

上述銅之含有比例為 0.1 質量%以上且 1 質量%以下，

上述鉍之含有比例為 0.5 質量%以上且 4.8 質量%以下，

上述鎳之含有比例為 0.01 質量%以上且 0.15 質量%以下，

上述鈷之含有比例為 0.001 質量%以上且 0.008 質量%以下，

上述銮之含有比例超過 6.2 質量%且為 10 質量%以下，

上述金屬氧化物及/或金屬氮化物之含有比例超過 0 質量%且為 1.0 質量%以下，

上述錫之含有比例為剩餘之比例。