



(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 201437385 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：102146647

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 17 日

(51)Int. Cl.：

C22C13/00 (2006.01)

B23K35/26 (2006.01)

H05K3/34 (2006.01)

(30)優先權：2012/12/18

世界智慧財產權組織

PCT/JP2012/082788

(71)申請人：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：鈴木誠之 SUZUKI, MASAYUKI (JP)；平井尚子 HIRAI, NAOKO (JP)；吉川俊策
YOSHIKAWA, SHUNSAKU (JP)；立花賢 TACHIBANA, KEN (JP)；藤卷礼
FUJIMAKI, REI (JP)；野村光 NOMURA, HIKARU (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：7 共 32 頁

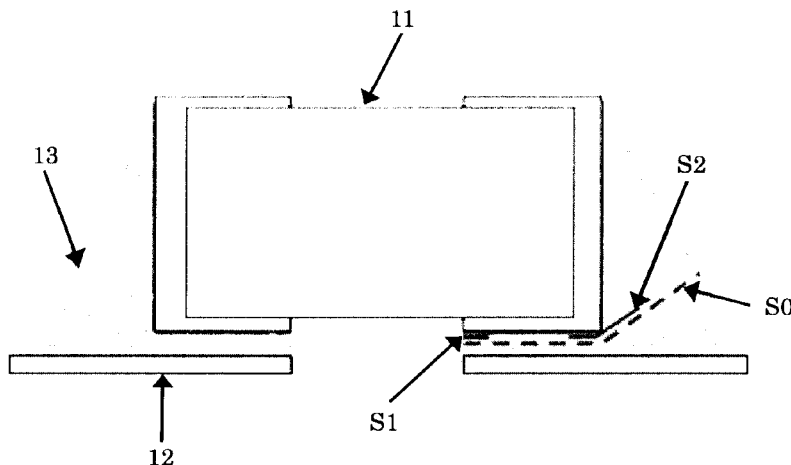
(54)名稱

無鉛焊錫合金

(57)摘要

提供一種在拉張強度和延伸性上為優良，在熱循環後也不會變形，且不會發生碎裂的無鉛焊錫合金。將 In 以及 Bi 之含有量最適化，並且對於 Sb 以及 Ni 之含有量作了調整。其結果，本發明之無鉛焊錫合金，係具備有以質量%而言為 In：1.0~7.0%、Bi：1.5~5.5%、Ag：1.0~4.0%、Ni：0.01~0.2%、Sb：0.01~0.15%，且剩餘部分為由 Sn 所成的合金組成。

圖 1



11：晶片電阻

12：墊片

13：錫錫

S0：碎裂全長推測線
之長度

S1：碎裂之長度

S2：碎裂之長度



(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 201437385 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：102146647

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 17 日

(51)Int. Cl. : C22C13/00 (2006.01)

B23K35/26 (2006.01)

H05K3/34 (2006.01)

(30)優先權：2012/12/18 世界智慧財產權組織 PCT/JP2012/082788

(71)申請人：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：鈴木誠之 SUZUKI, MASAYUKI (JP)；平井尚子 HIRAI, NAOKO (JP)；吉川俊策 YOSHIKAWA, SHUNSAKU (JP)；立花賢 TACHIBANA, KEN (JP)；藤卷礼 FUJIMAKI, REI (JP)；野村光 NOMURA, HIKARU (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：7 共 32 頁

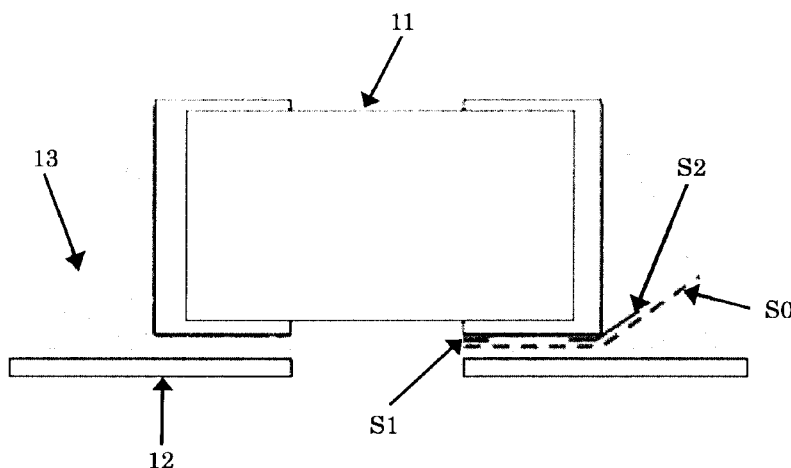
(54)名稱

無鉛焊錫合金

(57)摘要

提供一種在拉張強度和延伸性上為優良，在熱循環後也不會變形，且不會發生碎裂的無鉛焊錫合金。將 In 以及 Bi 之含有量最適化，並且對於 Sb 以及 Ni 之含有量作了調整。其結果，本發明之無鉛焊錫合金，係具備有以質量%而言為 In：1.0~7.0%、Bi：1.5~5.5%、Ag：1.0~4.0%、Ni：0.01~0.2%、Sb：0.01~0.15%，且剩餘部分為由 Sn 所成的合金組成。

圖 1



11：晶片電阻

12：墊片

13：錫錫

S0：碎裂全長推測線
之長度

S1：碎裂之長度

S2：碎裂之長度

發明摘要

※申請案號：102146647

※申請日：102年12月17日

※IPC分類：

C22C 13/00 (2006.01)

B23K 35/26 (2006.01)

H05K 3/34 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

無鉛焊錫合金

【中文】

提供一種在拉張強度和延伸性上為優良，在熱循環後也不會變形，且不會發生碎裂的無鉛焊錫合金。

將 In 以及 Bi 之含有量最適化，並且對於 Sb 以及 Ni 之含有量作了調整。其結果，本發明之無鉛焊錫合金，係具備有以質量%而言為 In：1.0～7.0%、Bi：1.5～5.5%、Ag：1.0～4.0%、Ni：0.01～0.2%、Sb：0.01～0.15%，且剩餘部分為由 Sn 所成的合金組成。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

11：晶片電阻

12：墊片

13：鐳錫

S0：碎裂全長推測線之長度

S1、S2：碎裂之長度

【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)

無鉛焊錫合金

【技術領域】

[0001] 本發明，係有關於無鉛焊錫合金。

【先前技術】

[0002] 在汽車中，係搭載有將電子零件焊接於印刷基板上之電子電路（以下，稱作車載電子電路）。車載電子電路，係被使用在對於引擎、動力轉向器（power steering）、煞車等進行電性控制的機器中，對於汽車之行駛而言係成為非常重要的保安零件。因此，車載電子電路，係必須為能夠涵蓋長期間而並不產生故障地以安定之狀態來作動之物。特別是，引擎控制用之車載電子電路，係亦存在有被設置在引擎近旁處者，作為使用環境而言係為相當嚴苛。

[0003] 實際上，此種車載電子電路所被作設置之引擎近旁，在引擎旋轉時係會成為 100°C 以上之高溫。另一方面，此引擎近旁，在引擎停止旋轉時，係會成為外部大氣之溫度，例如若是北美或西伯利亞等之寒冷地區，則在冬季係會成為 -30°C 以下之低溫。故而，車載電子電路係會在引擎之運轉和引擎停止的反覆進行中而被暴露在

- 30°C 以下 ~ + 100°C 以上之熱循環中。

[0004] 車載電子電路，若是被長期間置於此種溫度會大幅改變的環境中，則電子零件和印刷基板係會分別產生熱膨脹、收縮。然而，由於電子零件之線熱膨脹係數和印刷基板之線熱膨脹係數的差係為大，因此，在上述一般之環境下的使用中，會對於將電子零件和印刷基板作接合之焊接部（以下，適宜稱作「焊錫接點」）反覆施加一定之熱位移。如此一來，會對於焊錫接點施加應力，最終而言焊錫接點係會破斷。

[0005] 故而，為了不會使焊錫接點破斷，係成為對於將電子零件和印刷基板作接合之焊錫合金要求有伸縮性、亦即是要求有延展性。若是焊錫合金具備有優良的延展性，則上述一般之由於熱位移所導致的應力係被舒緩。

[0006] 又，汽車係並非一直在平坦的道路上行走，而也會有在劇烈起伏的道路上行走的情況。因此，汽車係會受到從路面而來之震動或衝擊，被搭載於汽車上之車載電子電路也會受到此種震動或衝擊。故而，在車載電子電路之焊錫接點處，由於係有必要具有能夠耐住此種震動或衝擊之強度，因此焊錫合金自身之拉張強度亦有必要提高。

[0007] 如此這般，由於對於車載電子電路用之焊錫合金係要求有嚴苛的特性，因此至今為止係並未進行有太多的提案。

[0008] 若是對於熱循環性作矚目，則作為一般電子

機器用，在專利文獻 1 中，係揭示有：在 Sn-Ag-In-Bi 焊錫合金中添加有 Sb 以及 Ni 之 Ag 為 0.5~5%，In 為 0.5~20%，Bi 為 0.1~3%，Sb、Zn、Ni、Ga 以及 Cu 之至少一種以合計而言為 3%以下，且剩餘部分為由 Sn 所成的焊錫合金。又，關於對身為與後述之本發明最為接近的組成之具體性組成有所揭示的焊錫合金，係為在專利文獻 1 之實施例 22 中所記載的 Sn-3.5Ag-12In-0.5Bi-0.2Sb-0.3Ni 焊錫合金。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

[0009] 專利文獻 1：日本特開 2004-188453 號公報

【發明內容】

〔發明所欲解決之課題〕

[0010] 但是，在專利文獻 1 中，係僅對於在熱循環後焊錫合金是否有所變形一事的結果作了展示，針對其是否能夠得到作為車載電子電路用而能夠具有足夠耐性的充分之拉張強度以及延展性等的機械性特性一事，係並未作任何的檢討。

[0011] 關於具體性組成，亦同樣的，在該文獻中所檢討之焊錫合金，雖係含有 8~24%之 In，但是 Bi 係僅含有 0.5%。因此，可以推測到，就算 In 之含有量為多，拉張強度亦為差。若是 Bi 之含有量為多，則固液共存領域係擴廣，起因於 Bi 之析出，焊錫合金係變脆，拉張強度

以及延展性等之機械性強度係劣化。可以推測到，僅含有 0.5%之 Bi 的原因，係為了避免此些問題之故。

[0012] 又，在專利文獻 1 中所記載之組成，係將 Sb 和 Ni 以合計而含有 0.5%。此係為了對於 Sn 在同素體間而產生變態的情況作抑制並藉由使合金組織成為均一且緻密來抑制 Sn 之 γ 變態之故。

[0013] 如此這般，在專利文獻 1 中所記載之焊錫合金，在如同車載電子電路一般之必須要對於震動和衝擊有所考慮的環境下，係有必要將機械性強度提高。又，車載用之焊錫合金，若是僅在熱循環環境下而對於變形作抑制，則仍並不足夠，為了將連接信賴性提高，係有必要亦對於焊錫接點之碎裂的進展作抑制。

[0014] 進而，In 由於除了會促進 Sn 之相變態以外，亦係為高價，因此，係亦希望盡可能地將含有量降低。

[0015] 本發明之課題，係在於提供一種：能夠對於在熱循環後之焊錫凸塊的變形和在焊錫接點處之碎裂的進展作抑制，且拉張強度和延展性為優良，並且能夠低成本化之焊錫合金。

[0016] 更具體而言，係提供一種：作為在實際之使用中所想定的其中一種基準，而在於 -40°C 以及 $+125^{\circ}\text{C}$ 之各溫度下各保持 10 分鐘的熱循環試驗中，在經過了 800 次的循環後，焊錫合金也不會產生變形，在於 -40°C 以及 $+125^{\circ}\text{C}$ 之各溫度下各保持 30 分鐘的熱循環試驗中，在經過了 3000 次的循環後，碎裂之發生以及進展亦被抑

制，並且，就算是降低 In 之含有量，也展現有高拉張強度以及延展性，且能夠以低成本而實現之無鉛焊錫合金。

〔用以解決課題之手段〕

[0017] 本發明者們，係針對就算是將在專利文獻 1 之實施例 22 中所具體揭示的 Sn-3.5Ag-12In-0.5Bi-0.2Sb-0.3Ni 焊錫合金中的 In 之含有量降低也能夠具備有高拉張強度的合金組成而進行了努力檢討。本發明者們，係反倒是對於被視為會起因於其之脆弱而導致拉張強度以及延展性劣化的 Bi 之含有量作矚目，而對於 In 和 Bi 之含有量作了精密的調整。並且，本發明者們，係得到了下述之知識：亦即是，藉由將 In 之含有量抑制在 1.0~7.0%並且將 Bi 之含有量增加至 1.5~5.5%，係能夠將拉張強度以及延展性提昇至能夠在車載用等之過酷的條件下來使用的程度，且熱循環後之焊錫合金的變形係被抑制。

[0018] 進而，本發明者們，在如同前述一般之對於 In 以及 Bi 之含有量作了調整的焊錫合金中，相較於專利文獻 1，在 Ni 之含有量為 0.01~0.2%、Sb 之含有量為 0.01~0.15%之範圍內，係確認到了接合界面之結晶粒的微細化。又，本發明者們，係得到了下述之知識：亦即是，藉由結晶粒之微細化，由熱循環試驗所導致的碎裂之發生以及進展係被抑制，基於此，而完成了本發明。

[0019] 另外，在本說明書中，所謂延展性，係指當在拉張試驗中而試驗片破斷了的情況時，根據相對於試驗

前之試驗片的剖面積之焊錫試驗片的破斷部分之剖面積的比例所算出者。

[0020] 於此，本發明係如下所述。

(1) 一種無鉛焊錫合金，其特徵為：係具備有以質量%而言為 In：1.0～7.0%、Bi：1.5～5.5%、Ag：1.0～4.0%、Ni：0.01～0.2%、Sb：0.01～0.15%，且剩餘部分為由 Sn 所成的合金組成。

[0021] (2) 如上述(1)所記載之無鉛焊錫合金，其中，係以質量%而言為 In：1.0～6.5%、Bi：2.5～4.0%。

[0022] (3) 一種焊錫糊，其特徵為：係含有如上述(1)或上述(2)所記載之無鉛焊錫合金。

[0023] (4) 一種預塑材，其特徵為：係由如上述(1)或上述(2)所記載之無鉛焊錫合金所成。

[0024] (5) 一種焊錫接點，其特徵為：係由如上述(1)或上述(2)所記載之無鉛焊錫合金所成。

(6) 一種車載電子電路，其特徵為：係具備有如上述(5)所記載之焊錫接點。

【圖式簡單說明】

[0025]

[圖 1]圖 1 係為用以說明碎裂進展率之剖面模式圖。

[圖 2]圖 2 (a)、(b)、(c)，係分別為本發明之 Sn-3Ag-3Bi-3In-0.07Sb-0.05Ni 組成的焊錫凸塊之熱循環

前的剖面 SEM 照片、進行了 200 次之熱循環後的剖面 SEM 照片、以及進行了 800 次之熱循環後的剖面 SEM 照片。

[圖 3]圖 3 (a)、(b)、(c)，係分別為本發明之 Sn-3Ag-3Bi-6In-0.07Sb-0.05Ni 組成的焊錫凸塊之熱循環前的剖面 SEM 照片、進行了 200 次之熱循環後的剖面 SEM 照片、以及進行了 800 次之熱循環後的剖面 SEM 照片。

[圖 4]圖 4 (a)、(b)、(c)，係分別為比較例之 Sn-3Ag-3Bi-9In-0.07Sb-0.05Ni 組成的焊錫凸塊之熱循環前的剖面 SEM 照片、進行了 200 次之熱循環後的剖面 SEM 照片、以及進行了 800 次之熱循環後的剖面 SEM 照片。

[圖 5]圖 5 (a)，係為比較例之 Sn-3Ag-3Bi-3In 組成的焊錫凸塊之回焊後的接合面 SEM 照片，圖 5 (b)，係為本發明之 Sn-3Ag-3Bi-3In-0.02Sb-0.01Ni 組成的焊錫凸塊之回焊後的接合面 SEM 照片，圖 5 (c)，係為本發明之 Sn-3Ag-3Bi-3In-0.06Sb-0.03Ni 組成的焊錫凸塊之回焊後的接合面 SEM 照片。

[圖 6]圖 6 (a)，係為本發明之 Sn-3Ag-3Bi-3In-0.07Sb-0.05Ni 組成的焊錫凸塊之回焊後的接合面 SEM 照片，圖 6 (b)，係為本發明之 Sn-3Ag-3Bi-3In-0.10Sb-0.07Ni 組成的焊錫凸塊之回焊後的接合面 SEM 照片，圖 6 (c)，係為比較例 8 之 Sn-3.0Ag-3.0Bi-3In-0.22Sb-

0.29Ni 組成的焊錫凸塊之回焊後的接合面 SEM 照片。

[圖 7]圖 7，係為對於使用比較例之 Sn-3Ag-3Bi-3In 組成以及本發明之 Sn-3Ag-3Bi-3In-0.07Sb-0.05Ni 組成之焊錫糊而作了接合的晶片電阻之焊錫接點的碎裂進展率之分布作展示之圖。

【實施方式】

[0026] 以下，針對本發明作更詳細之說明。在本說明書中，關於焊錫合金組成之「%」，只要並未特別指定，則係為「質量%」。

[0027] 本發明之無鉛焊錫合金的合金組成，係如同下述一般。

In : 1.0 ~ 7.0%

In 之含有量，係為 1.0 ~ 7.0%。In，係固溶於 β Sn 之中，而將機械性特性提高。因此，In 係將焊錫合金之拉張強度提高。若是 In 之含有量未滿 1.0%，則焊錫合金之拉張強度係並不會改善，又，在熱循環後係無法對於碎裂之進展作抑制。當 In 之含有量為超過 7.0 ~ 10.0% 以下的情況時， β Sn 係變態為 γ Sn，在熱循環試驗後，合金自身係無關於外部應力地而變形，相鄰接之電極間係會短路。又，若是 In 較 7.0% 更多，則除了成本會上升以外，亦會由於固相線溫度過度降低，而導致在熱循環試驗中焊錫合金會熔融。若是 In 之含有量較 10% 更多，則拉張強度會劣化。In 之含有量，較理想係為 1.0 ~ 6.5%，更理想係為

1.0 ~ 6.0%。

[0028] Bi : 1.5 ~ 5.5%

Bi 之含有量，係為 1.5 ~ 5.5%。Bi，係固溶於 β Sn 之中，而將機械性特性提高。因此，Bi 係將焊錫合金之拉張強度提高。又，Bi，係使熱循環性提昇，並使液相線溫度降低。若是 Bi 之含有量未滿 1.5%，則係無法發揮添加 Bi 一事所導致的效果。若是 Bi 之含有量較 5.5% 更多，則起因於 Bi 之過飽和固溶，焊錫合金係會脆化。Bi 之含有量，更理想係為 2.5 ~ 4.0%。

[0029] 如此這般，本發明之焊錫合金，係為以能夠得到優良之拉張強度、延展性等之接合信賴性的方式，而對於 Bi 和 In 之範圍作了最適化者。作為能夠得到拉張強度、延展性等之接合信賴性的理由，可以推測係如同下述一般。若依據 Sn-Bi 二元系狀態圖，則在室溫下，當 Bi 之含有量超過 0.6% 且未滿 5.5% 的情況時，Bi 係相對於 Sn 而成為過飽和固溶狀態。在此狀態下，起因於用以使 Bi 濃縮層（濃化相）出現的自由能量超過活性化能量一事，Bi 濃縮相會出現，此事係為一般所知。若是 Bi 濃縮相出現，則焊錫接合部會脆化。此活性化能量，係依存於藉由焊錫組織之結晶粒界、點缺陷等之晶格缺陷所積蓄的能量。亦即是，若是藉由晶格缺陷所積蓄之能量越小，則活性化能量係變高。

[0030] 本發明之焊錫合金，係含有 In。In，係具有抑制 Sn 之晶格缺陷並提高為了使 Bi 濃縮相出現所必要的

活性化能量之作用。因此，可以推測到，Bi 濃縮相（濃化相）之出現係被阻止，Bi 之固溶狀態係變得安定。在根據此種觀點而精密地進行了對於合金組成之調查後，其結果，係得知了：當 Bi 之含有量為 1.5~5.5% 的情況時，若是 In 之含有量為 1.0~7.0%，則 Bi 之濃縮相（濃化相）的出現係被抑制，Bi 之過飽和固溶係被降低，而實現高拉張強度和優良之延展性。亦即是，本發明之焊錫合金，就算是相較於在專利文獻 1 中所揭示之合金組成而將 In 之含有量減少，亦由於係謀求有 Bi 之含有量的適當化，因此係展現高拉張強度，並能夠維持優良的延展性。

[0031] Ag : 1.0~4.0%

Ag 之含有量，係為 1.0~4.0%。Ag，係因為會使 Ag_3Sn 等之金屬間化合物析出，因此係將焊錫合金之拉張強度提高。又，Ag，係對於熱循環性之提昇有所助益，並且在焊接時係使相對於焊接部之濕潤性提昇。若是 Ag 之含有量未滿 1.0%，則係無法發揮添加 Ag 一事所導致的效果。就算是將 Ag 之含有量添加為較 4.0% 更多，拉張強度也不會大幅度提昇。又，液相線溫度會上升，焊接性會降低。進而，將高價之 Ag 的添加量增多一事，在經濟面上係並不理想。Ag 之含有量，較理想係為 1.0~3.0%，更理想係為 2.0~3.0%。

[0032] Ni : 0.01~0.2%、Sb : 0.01~0.15%

Ni 之含有量係為 0.01~0.2%，Sb 之含有量係為 0.01~0.15%。Ni 以及 Sb，係藉由促進在焊錫接合界面處所形

成之金屬間化合物的結晶粒之微細化，而對起因於熱循環試驗所導致的碎裂之發生以及進展作抑制，並維持焊錫接點之接合強度以及延展性。若是此些之含有量分別未滿 0.01%，則係無法得到前述之效果。若是 Ni 之含有量較 0.2% 更多或 / 及 Sb 之含有量較 0.15% 更多，則延展性係劣化。Ni 之含有量，較理想係為 0.02 ~ 0.08%，更理想係為 0.03 ~ 0.07%。Sb 之含有量，較理想係為 0.03 ~ 0.09%，更理想係為 0.05 ~ 0.08%。

[0033] 本發明之焊錫合金，係藉由微量添加 Sb 以及 Ni，而在回焊後促進在焊錫接點之接合界面處所形成的金屬間化合物之結晶粒的微細化。具體而言，結晶粒之平均粒徑係為 1 ~ 3 μm 程度。若是身為此種粒徑，則係能夠對於熱循環試驗後之碎裂的發生作抑制。另外，在本發明中，平均粒徑，係為藉由畫像解析軟體 scandium（西華產業股份有限公司製）而求取出來之值。

[0034] 本發明之焊錫合金，係可合適地作為預成形材或焊錫球、焊錫糊來使用。作為預成形材之形狀，係可列舉出墊圈、環、錠、盤、帶、線等。

[0035] 本發明之焊錫合金，係可作為焊錫糊來使用。焊錫糊，係為將焊錫合金粉末和少量之助焊劑作混合並作成糊狀者。本發明之焊錫合金，係亦可在由回焊焊接法所進行之對於印刷基板之電子零件的安裝中，作為焊錫糊來利用。在焊錫糊中所使用之助焊劑，係可為水溶性助焊劑和非水溶性助焊劑之任一者。典型而言，係使用身為

松香基底之非水溶性助焊劑的松香系助焊劑。

[0036] 本發明之焊錫接點，係使用本發明之焊錫合金，而將 IC 晶片等之封裝（PKG：Package）的端子和印刷基板（PCB：printed circuit board）等之基板的端子作接合並作連接。亦即是，本發明之焊錫接點，係指此種端子和焊錫間之接合部。如此這般，本發明之焊錫接點，係可使用一般性之焊接條件來形成之。

[0037] 本發明之車載電子電路，係為被組入至對於引擎輸出控制、煞車控制等進行電性控制之所謂汽車電子控制裝置的中央電腦中之電子電路，具體而言，係可例示有功率模組或混合半導體電子電路。

[0038] 又，本發明之焊錫合金，係可藉由使用低 α 線材料來將 α 線量降低。本發明之焊錫糊、預成形材以及焊錫接點，係與本發明之焊錫合金相同的，可藉由使用低 α 線材料來將 α 線量降低。又，本發明之車載電子電路，由於係使用 α 線量為少之焊錫接點，因此係成為能夠抑制記憶體錯誤。

實施例

[0039] 調整出具備有表 1 中所記載之各合金組成的焊錫合金，並藉由後述之要領來對於其特性進行了評價。

[0040] 在本實施例中，係進行使用有各焊錫合金之焊錫凸塊的熱循環試驗，並對於熱循環試驗後之焊錫凸塊的變形作了調查。又，係進行使用焊錫糊而作了接合的晶

片電阻之焊錫接點的熱循環試驗，並對於晶片電阻之焊錫接點的碎裂之進展率作了調查。又，係進行各焊錫合金之拉張試驗，並對於拉張強度以及延展性作了調查。各調查內容係如下所述。

[0041]

錫錫凸塊之變形

從各焊錫合金而調製出 $2.5 \times 2.5 \times 0.5 \text{ mm}$ 之焊錫錠。焊錫錠，係在被搭載於 Cu 墊片上之後，以 245°C 來進行回焊，而製作了焊錫凸塊。此焊錫凸塊，係被投入至設定為會在 -40°C 和 $+125^\circ\text{C}$ 而分別保持 10 分鐘的條件之熱循環槽中，並被暴露在反覆進行 200 次循環和 800 次循環之熱循環環境中。之後，藉由剖面 SEM 照片來以目視而對於焊錫凸塊之變形的有無作了觀察。

[0042]

碎裂進展率

晶片電阻，係在 $110 \text{ mm} \times 110 \text{ mm} \times 1.6 \text{ mm}$ 之玻璃環氧基板（日立化成製，MCL-E-67、FR-4）上，使用各焊錫合金而分別搭載在 20 個的電極處。此基板，係以 245°C 來進行回焊，晶片電阻係被接合於基板上，並形成焊錫接點。此基板，係被投入至設定為會在 -40°C 和 $+125^\circ\text{C}$ 而分別保持 30 分鐘的條件之熱循環槽中。將此條件作為 1 個循環，而反覆進行了 1000 次循環、2000 次循環以及 3000 次循環之熱循環試驗。

[0043] 在熱循環試驗後，藉由 140 倍之金屬顯微

鏡，而對於在焊錫接點處所產生了的碎裂之狀態作了觀察。圖 1，係為用以說明碎裂進展率之剖面模式圖。圖 1 中所示之剖面模式圖，係為將被搭載在基板上之晶片電阻，於晶片電阻之寬幅方向的中心面處包含有電極地而作了切斷的剖面之模式圖。在本實施例中，係藉由對於此剖面之觀察來對碎裂進展率作了評價。如圖 1 中所示一般，晶片電阻 11 和電極之墊片 12 係藉由焊錫 13 而作了連接。又，如圖 1 中所示一般，碎裂進展率，係根據實際所產生之碎裂的長度（圖中以實線所展示之 S1、S2）的總和（S1 + S2）和依據實際所產生之碎裂而預想的碎裂全長推測線之長度（圖中以虛線所展示之 S0）之間的比，而藉由下述式 1 來算出。

[0044] 碎裂進展率 = ((碎裂長度之總和 (S1 + S2)) / (碎裂全長推測線 (S0))) × 100... 式 1

之後，將在 20 個中沒有任何 1 個的碎裂進展率為超過 50%者評價為良，並將在 20 個中只要有任何 1 個的碎裂進展率為超過 50%者便評價為不良。另外，在本實施例中，係將於圖 1 中所示之左右的電極中之碎裂進展率為較大者，作為該零件之碎裂進展率。又，當碎裂係到達至在晶片電阻 11 和焊錫 13 之間的接合界面等處所產生的空隙處的情況時，則將該空隙視為碎裂。

拉張試驗

拉張強度，係準據於 JISZ3198-2 而作了測定。針對

表 1 中所記載之各焊錫合金，而注入至模具中並鑄造，而製作出標距（Gauge Length）為 30mm、直徑 8mm 之試驗片。所製作出之試驗片，係藉由 Instron 公司製之 Type5966，而在室溫下以 6mm/min 之衝程來進行拉張，並對於試驗片破斷時的強度作了計測。又，係根據相對於試驗前之剖面積 S_0 的試驗片之破斷部分的剖面積 S_1 之比例，來計測出延展性（縮率）。在本發明中，當拉張強度為 73MPa 以上，且延展性為 18% 以上的情況時，係判斷為在實用上不會發生問題的水準。

[0045] 另外，在表 1 中，係在脫出本發明之範圍外的組成以及評價結果為差者處，標畫有下線。又，在比較例中，當變形、拉張強度或者是延展性為差的情況時，係並不進行碎裂進展率之調查。

[0046]

[表1]

	合金組成 [%]							變形	拉張強度 [MPa]	延展性 [%]	碎裂進展率	微細化
	Sn	In	Bi	Ag	Ni	Sb						
實施例1	bal.	3.0	3.0	3.0	0.06	0.07	無	78.67	23.61	良	有	
實施例2	bal.	5.0	3.0	3.0	0.05	0.07	無	81.82	22.59	良	有	
實施例3	bal.	6.0	3.0	3.0	0.05	0.07	無	87.98	19.72	良	有	
實施例4	bal.	3.0	2.5	3.0	0.05	0.07	無	73.01	33.95	良	有	
實施例5	bal.	3.0	4.0	3.0	0.05	0.07	無	87.17	18.06	良	有	
實施例6	bal.	3.0	3.0	3.0	0.01	0.02	無	78.86	28.90	良	有	
實施例7	bal.	3.0	3.0	3.0	0.03	0.06	無	79.51	23.90	良	有	
實施例8	bal.	3.0	3.0	3.0	0.07	0.10	無	81.14	22.26	良	有	
實施例9	bal.	3.0	3.0	3.0	0.09	0.10	無	75.63	21.23	良	有	
實施例10	bal.	3.0	3.0	3.0	0.20	0.15	無	75.69	18.02	良	有	
比較例1	bal.	0.1	3.0	3.0	0.05	0.07	無	72.42	36.68	—	—	
比較例2	bal.	0.5	3.0	3.0	0.05	0.07	無	75.06	34.84	不良	無	
比較例3	bal.	0.0	3.0	3.0	0.05	0.07	有	88.05	29.72	—	—	
比較例4	bal.	3.0	0.5	3.0	0.05	0.07	無	52.58	54.39	—	—	
比較例5	bal.	3.0	1.0	3.0	0.05	0.07	無	57.93	46.53	—	—	
比較例6	bal.	3.0	6.0	3.0	0.05	0.07	無	93.39	11.08	—	—	
比較例7	bal.	3.0	3.0	3.0	—	—	無	77.20	33.25	不良	無	
比較例8	bal.	3.0	3.0	3.0	0.29	0.22	無	81.14	14.35	—	有	
比較例9	bal.	12.0	0.5	3.5	0.30	0.20	無	52.58	54.39	—	—	

[0047] 根據表 1，可以得知，在身為本發明之範圍內的合金組成之實施例 1~10 中，於熱循環試驗後係並不會變形，拉張強度係為 73MPa 以上，縮率亦為 18%以上。又，係確認到由 Ni 和 Sb 之添加所導致的接合界面之金屬間化合物的微細化，碎裂之進展係被抑制。

[0048] 圖 2~4，係為用以對於 In 之含有量和焊錫凸塊的變形之間之關係作觀察的 SEM 照片。照片之倍率係為 25 倍。

[0049] 圖 2 (a)、(b)、(c)，係分別為本發明之 Sn-3Ag-3Bi-3In-0.07Sb-0.05Ni 組成的焊錫凸塊之熱循環前的剖面 SEM 照片、進行了 200 次之熱循環後的剖面 SEM 照片、以及進行了 800 次之熱循環後的剖面 SEM 照片。圖 3 (a)、(b)、(c)，係分別為本發明之 Sn-3Ag-3Bi-6In-0.07Sb-0.05Ni 組成的焊錫凸塊之熱循環前的剖面 SEM 照片、進行了 200 次之熱循環後的剖面 SEM 照片、以及進行了 800 次之熱循環後的剖面 SEM 照片。圖 4 (a)、(b)、(c)，係分別為比較例之 Sn-3Ag-3Bi-9In-0.07Sb-0.05Ni 組成的焊錫凸塊之熱循環前的剖面 SEM 照片、進行了 200 次之熱循環後的剖面 SEM 照片、以及進行了 800 次之熱循環後的剖面 SEM 照片。

[0050] 如圖 2 (c) 以及圖 3 (c) 中所示一般，使用了 In 之含有量為 3%之實施例 1 以及 In 之含有量為 6%之實施例 3 的焊錫合金之焊錫凸塊，就算是在進行了 800 循環之熱循環之後，仍並未發現到焊錫凸塊之變形。除此之

外，亦確認到：在除了比較例 3 以外之實施例以及比較例的任一者中，均並未見到焊錫凸塊之變形。另一方面，使用有 In 之含有量為 9%之比較例 3 之焊錫合金的焊錫凸塊，係如圖 4 (b) 中所示一般，在 200 次之循環處而開始變形，並如圖 4 (c) 中所示一般，在 800 次之循環處，係明顯地有所變形。又，在 In 之含有量為 9%的情況時，係藉由 DSC (Differential Scanning Calorimetry) 而確認到了 Sn 相之 γ 變態。

[0051] 在比較例 1 之焊錫合金的情況時，由於 In 之含有量係為少，因此拉張強度係為差。

比較例 2 之焊錫合金，由於 In 之含有量係較比較例 1 更多，因此拉張強度係展現有 75Mpa。但是，比較例 2 之焊錫合金，In 之含有量係為未滿 1.0%。因此，使用有比較例 2 之焊錫合金的焊錫接點，係並未發現到接合界面之金屬間化合物的微細化，碎裂進展率係為不良。

[0052] 在比較例 4 以及 5 之焊錫合金的情況時，由於 Bi 之含有量係為少，因此拉張強度係為差。又，在比較例 6 之焊錫合金的情況時，由於 Bi 之含有量係為多，因此，起因於 Bi 之析出，延展性係為差。

[0053] 圖 5 以及圖 6，係為用以對於 Sb 以及 Ni 之含有量和焊錫凸塊的組織之間之關係作觀察的 SEM 照片。照片之倍率係為 3000 倍。又，此些之照片，係為在進行了最高溫度為 245°C 之回焊後的表面照片。

[0054] 圖 5 (a)，係為比較例之 Sn-3Ag-3Bi-3In 組

成的焊錫凸塊之回焊後的接合面 SEM 照片，圖 5 (b)，係為本發明之 Sn-3Ag-3Bi-3In-0.02Sb-0.01Ni 組成的焊錫凸塊之回焊後的接合面 SEM 照片，圖 5 (c)，係為本發明之 Sn-3Ag-3Bi-3In-0.06Sb-0.03Ni 組成的焊錫凸塊之回焊後的接合面 SEM 照片。圖 6 (a)，係為比較例之 Sn-3Ag-3Bi-3In-0.07Sb-0.05Ni 組成的焊錫凸塊之回焊後的接合面 SEM 照片，圖 6 (b)，係為本發明之 Sn-3Ag-3Bi-3In-0.10Sb-0.07Ni 組成的焊錫凸塊之回焊後的接合面 SEM 照片，圖 6 (c)，係為比較例 8 之 Sn-3.0Ag-3.0Bi-3In-0.22Sb-0.29Ni 組成的焊錫凸塊之回焊後的接合面 SEM 照片。

[0055] 如同圖 5 (b)、圖 5 (c)、圖 6 (a) 以及圖 6 (b) 中所示一般，在 Ni 之含有量為 0.01~0.2%、Sb 之含有量為 0.01~0.15% 之實施例 1~10 中，係確認到了組織的微細化。但是，如同在圖 5 (a) 中所示一般，在並不含有 Ni 以及 Sb 之比較例 7 中，係並未確認到組織之微細化。又，如同在圖 6 (c) 中所示一般，在 Sb 以及 Ni 之含有量分別為 0.22% 以及 0.29% 之比較例 8 中，係亦與實施例 1~10 相同的而確認到了組織之微細化。

[0056] 但是，在比較例 8 中，延展性係為 14.35% 而為並不充分之值。

又，在專利文獻 1 所具體性地作了揭示之比較例 9 的情況時，由於 Bi 之含有量係為少，因此就算 In 之含有量為 12%，拉張強度亦仍為差。

[0057] 圖 7，係為對於使用比較例 7 之 Sn-3Ag-3Bi-3In 組成以及本發明之實施例 2 之 Sn-3Ag-3Bi-3In-0.07Sb-0.05Ni 組成之焊錫糊而作了接合的晶片電阻之焊錫接點的碎裂進展率之分布作展示之圖。如圖 7 中所示一般，在比較例 7 中，於經過 3000 小時之後，係發生有多數之碎裂進展率超過 50% 者。另一方面，相較於比較例 6，在確認有結晶粒之微細化的實施例 2 中，於經過 3000 小時之後，係並沒有碎裂進展率超過 50% 者。

[0058] 根據以上內容，本發明之無鉛焊錫合金，由於在熱循環試驗後，焊錫凸塊之變形或焊錫接點之碎裂係被抑制，因此特別是作為車載電子電路用之焊錫合金係為有用。亦即是，本發明之無鉛焊錫合金，就算是在寒冷地區或熱帶地區，也能夠不產生問題地而使用在電子電路中。又，本發明之無鉛焊錫合金，由於係兼備有高拉張強度以及延展性，因此，作為亦能夠耐住在汽車之行駛中所施加的衝擊之焊錫合金，係極有希望。

【符號說明】

11：晶片電阻

12：墊片

13：鐳錫

S0：碎裂全長推測線之長度

S1、S2：碎裂之長度

申請專利範圍

1. 一種無鉛焊錫合金，其特徵為：

係具備有以質量%而言為 In：1.0～7.0%、Bi：1.5～5.5%、Ag：1.0～4.0%、Ni：0.01～0.2%、Sb：0.01～0.15%，且剩餘部分為由 Sn 所成的合金組成。

2. 如申請專利範圍第 1 項所記載之無鉛焊錫合金，其中，係以質量%而言為 In：1.0～6.5%、Bi：2.5～4.0%。

3. 一種焊錫糊，其特徵為：

係含有如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所記載之無鉛焊錫合金。

4. 一種預塑材，其特徵為：

係由如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所記載之無鉛焊錫合金所成。

5. 一種焊錫接點，其特徵為：

係由如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所記載之無鉛焊錫合金所成。

6. 一種車載電子電路，其特徵為：

係具備有如申請專利範圍第 5 項所記載之焊錫接點。

圖式

圖 1

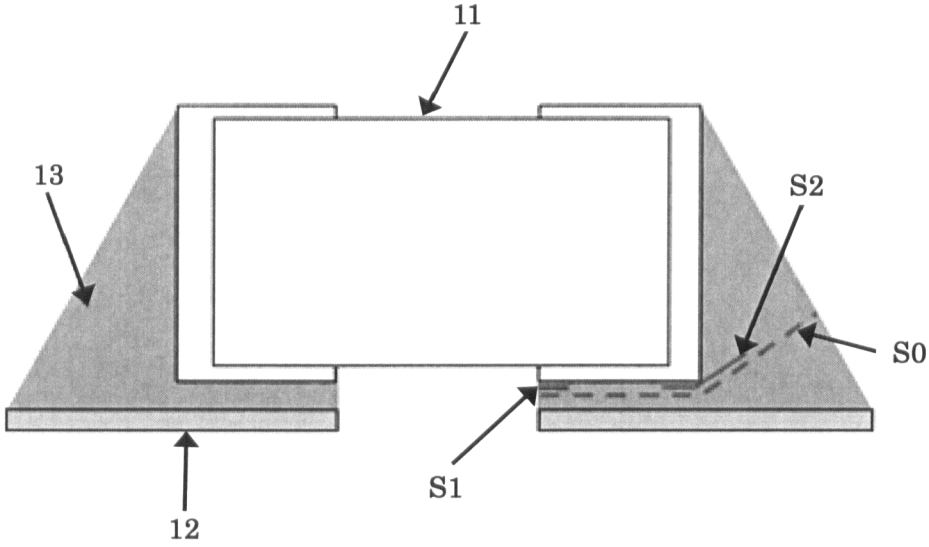
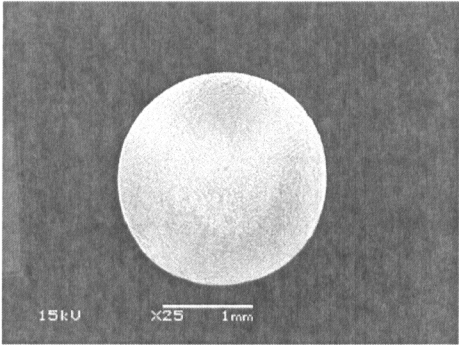
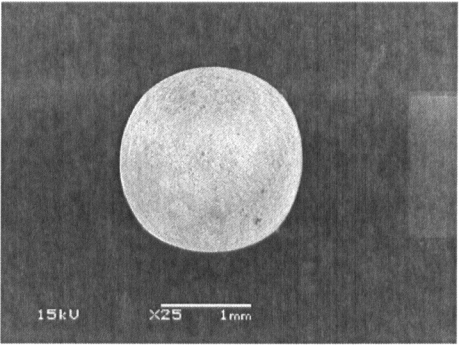


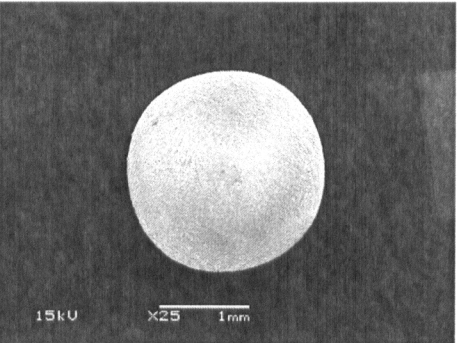
圖 2



(a)

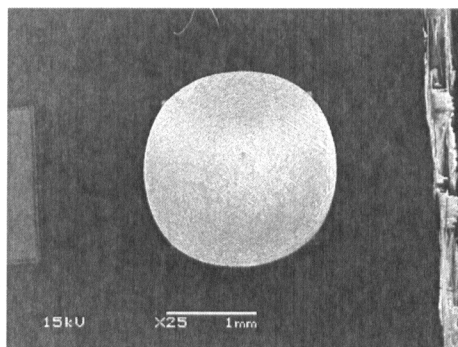


(b)

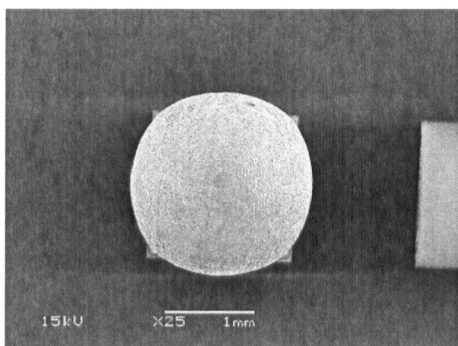


(c)

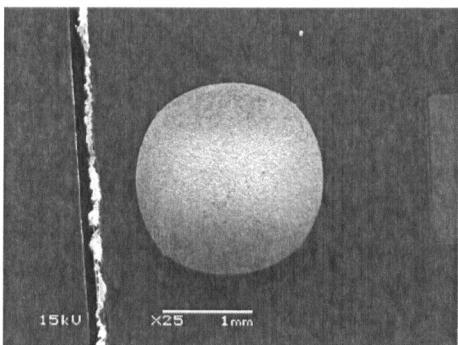
圖 3



(a)

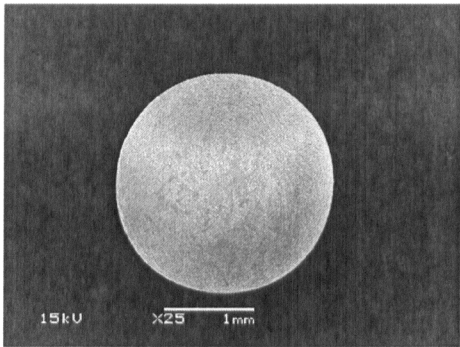


(b)

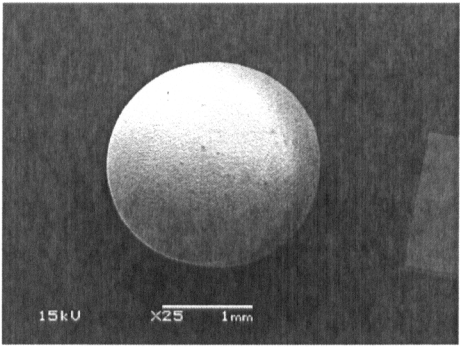


(c)

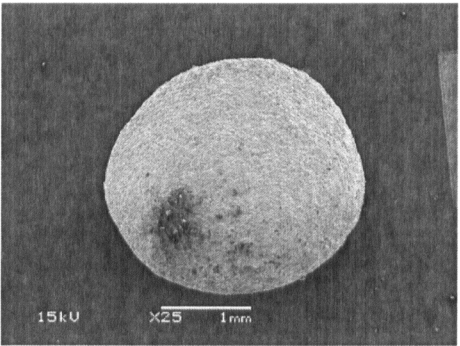
圖 4



(a)

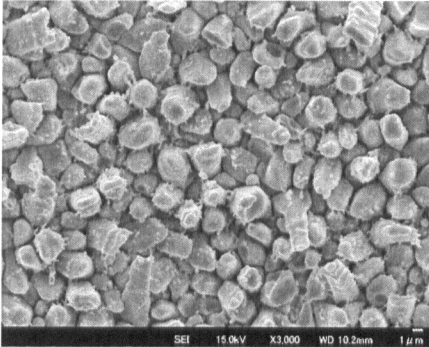


(b)

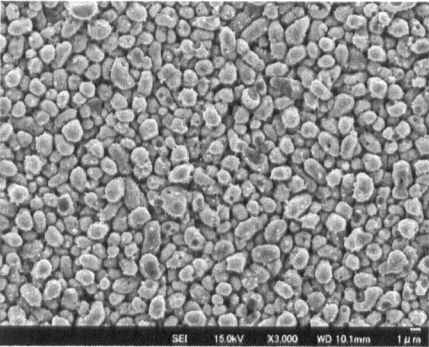


(c)

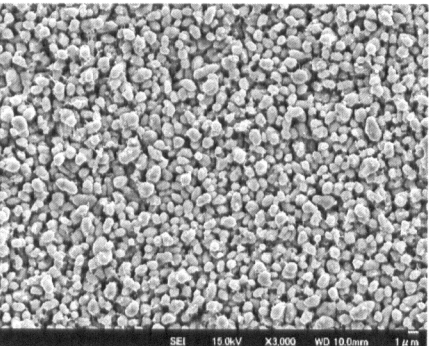
圖 5



(a)

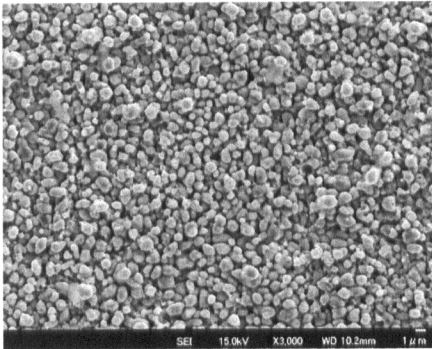


(b)

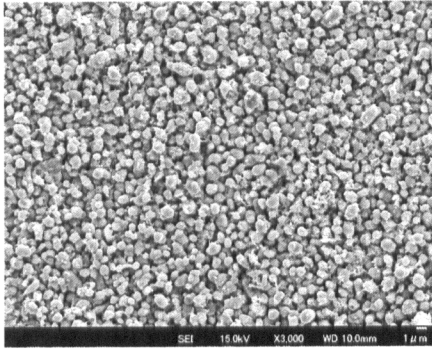


(c)

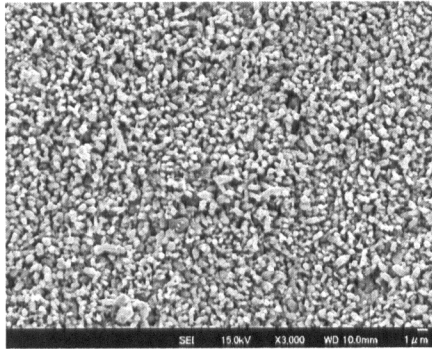
圖 6



(a)



(b)



(c)

圖 7

