

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日
2007年2月8日 (08.02.2007)

(10) 国际公布号
WO 2007/014530 A1

(51) 国际专利分类号:
B23K 35/26 (2006.01) C22C 13/00 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2006/001943

(22) 国际申请日: 2006年8月2日 (02.08.2006)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
200510087383.1
2005年8月2日 (02.08.2005) CN

DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(71) 申请人及
(72) 发明人: 马莒生(MA, Jusheng) [CN/CN]; 中国北京市海淀区清华园清华大学东8楼2单元301室, Beijing 100084 (CN)。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:
— 发明人资格(细则4.17(iv))

(74) 代理人: 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 (PANSINO INTELLECTUAL PROPERTY AGENT LTD); 中国北京市海淀区中关村北二条13号5号楼305, Beijing 100080 (CN)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告。
— 在修改权利要求的期限届满之前进行, 在收到该修改后 将重新公布。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE,

所引用双字母代码及其它缩写符号, 请参考刊登在每期PCT公报期刊起始的“代码及缩写符号简要说明”。

(54) Title: LEAD-FREE SN-AG-CU-NI-AL SYSTEM SOLDER ALLOY

(54) 发明名称: 一种锡银铜镍铝系无铅焊料合金

(57) Abstract: A lead-free Sn-Ag-Cu-Ni-Al system solder alloy which relates to the field of electronic materials and electronic manufacture technology, is composed of (in wt%): Ag 1.5~4.0, Cu 0.1~2.0, Al 0.001~0.5, Ni: 0.01~1.0, balance Sn and inevitable impurities. The lead-free solder alloy of the present invention could be produced by conventional manufacture methods to obtain various forms e.g. paste, powder, block, rod and thread etc, and further subjected to various welding processes e.g. reflow-soldering, wave-soldering and manual-welding etc to meet various demands. The solder alloy of the present invention has characteristics as follows: 1) spreading ratio of the solder alloy is improved; 2) the solder alloy is good in oxidation resistance and oxide-film could be removed using solvent during welding therefore welding joint has high bonding strength, homogeneous structure and little defection; 3) stability of the solder alloy is improved, and welding properties thereof would not deteriorate.

(57) 摘要:

一种锡银铜镍铝系无铅焊料合金, 属于电子材料及电子制备技术领域。焊料合金中各化学成分的重量百分比为: Ag 1.5~4.0, Cu 0.1~2.0, Al 0.001~0.5, Ni: 0.01~1.0, 余量为 Sn 和不可避免的杂质。本发明提出的无铅焊料合金, 可以通过一般制作方法获得各种物理形式, 如糊、粉、块、棒和丝等, 进而进行多种焊接工艺, 如再流焊、波峰焊和手工焊等, 满足多种需要。本发明焊料合金具有如下特点: 一是提高了合金焊料的铺展率; 二是抗氧化性好, 焊接时利用溶剂将氧化膜去除, 使焊接点结合强度高, 组织均匀, 缺陷少; 三是焊料的稳定性提高, 焊料的焊接特性不会恶化。

WO 2007/014530 A1

一种锡银铜镍铝系无铅焊料合金

技术领域

本发明涉及一种锡银铜镍铝系无铅焊料合金，更具体地涉及一种适合用于电子组装与封装及电子、电气设备、通讯器材、汽车等领域钎焊焊料的无铅焊料，属于电子材料及电子制备技术领域。

背景技术

Sn-Pb 合金作为现代电子工业的主要封接材料，在电子部件的装配上占着主导地位。虽然 Sn-Pb 合金具有优异的润湿性及焊接性、导电性、力学性能、成本低等特点，但是由于 Pb 及 Pb 化合物具有毒性，使用不当会污染环境且损害工人的身体健康，随着环境保护法规的日趋完善和严格，禁止使用铅的呼声日益高涨。

因此，各国纷纷出台有关禁止含铅焊料在电子产业中使用的法令。2000 年 6 月：美国 IPCLead-FreeRoadmap 第 4 版发表，建议美国企业界于 2001 年推出无铅化电子产品，2004 年实现全面无铅化；欧洲则在推动无铅立法上采取了更为积极的态度，2003 年 2 月 13 日，欧盟在其《官方公报》上公布《关于在电子电气设备中禁止使用某些有害物质指令》，正式批准 WEEE(WasteElectricalandElectronicEquipment) 和 RoHS(RestrictionofHazardousSubstances)的官方指令生效，强制要求自 2006 年 7 月 1 日起，在欧洲市场上销售的电子产品必须为无铅的电子产品；亚洲方面，日本政府从 2003 年 1 月开始全面推行无铅化，并以“无铅”牌阻止或限制美、中、韩、台湾地区及欧洲有铅电子产品的进口；中国政府已于 2003 年 3 月由信息产业部拟定《电子信息产品生产污染防治管理法》自 2006 年 7 月 1 日禁止电子产品含铅。

在当前的无铅焊料中 Sn-Ag-Cu 系合金具有较好的应用前景，得到了美国 NEMI、英国 DTI、Soldertec 等的推荐。基于 Sn-Ag-Cu 系，美国专利 4,778,733 提出由 Sn-Ag(0.05-3%)-Cu(0.7-6%)组成的无铅焊料；美国专利 5,527,628 叙述了组成为 93.6Sn-4.7Ag-1.7Cu 的合金；美国专利 5,863,493 给出了 Sn-Ag(2.0-5.0%)-Cu(0-2.9%)的无铅焊料；另外，美国专利 4,758,407 在 Sn-As(0-5.0%)-Cu(3.0-5.0%)的基础上添加元素 Ni；美国专利 6,179,935 则在 Sn-As(0-4.0%)-Cu(0-2.0%)的基础上添加微量元素 M 和 Ge。对于 Sn-Ag-Cu 系焊料合金来说，综合性能比较优越，但也具有润湿性较差，合金组织粗大、分布不均匀等缺点。

发明内容

本发明的目的是提出一种锡银铜镍铝系无铅焊料合金，以优化焊料合金的微观结构，提高焊料的应用特性。

本发明提出的锡银铜镍铝系无铅焊料合金，其中各化学成分的重量百分比为：

Ag	1.5~4.0
Cu	0.1~2.0
Al	0.001~0.5
Ni	0.01~1.0

余量为Sn和不可避免的杂质。

本发明提出的锡银铜镍铝系无铅焊料合金，可以通过现有技术中已知的一般制作方法获得各种物理形式，如膏、粉、块、棒、球和丝等，进而进行多种焊接工艺，如再流焊、波峰焊和手工焊等，满足多种需要。

利用本发明方法制备的锡银铜镍铝系无铅焊料合金，其优点一是提高了合金焊料的铺展率，即焊料在焊接件上的浸润性好；二是抗氧化性好，无铅焊料合金中的Ni提高合金的抗氧化性，其中的Al易于在焊料表面形成深的氧化膜，保护合金，焊接时利用溶剂将氧化膜去除，使焊接点结合强度高，组织均匀，缺陷少；三是焊料的稳定性提高，焊料的焊接特性不会恶化。

具体实施方式

下面详细说明本发明中各添加元素的作用及其最佳含量：Ag可以与Sn基体形成Sn-Ag共晶以降低焊料的熔点、提高焊料的力学性能，尤其Sn-Ag系焊料与传统Sn-Pb共晶相比有着优异的抗蠕变疲劳性能。如果Ag的加入量少于0.5%，这些作用就将不明显。加入5.0%以上的Ag会使焊料合金的液相线温度急剧升高，导致钎焊温度的升高从而使电子元器件可能会遭受热损伤。Ag含量优选的是1.5~4.0%。添加Cu可以使Sn-Ag-Cu间形成三元共晶以进一步降低焊料的熔点。Cu元素还可以提高Sn-Ag系焊料的浸润性。Cu元素的存在也可以提高焊料的强度以弥补Sn-Ag焊料强度不足这一缺点。Sn-Ag-Cu共晶焊料也有着更高的强度。并且，当通过在熔融的焊料锅中浸焊的方式，向敷有铜箔导线的印刷电路板上钎焊电子元件时，熔融焊料锅中存在的Cu具有抑制铜箔导线中的铜向熔融焊料锅扩散的额外作用。Cu含量的优选是0.1~2.0%。元素Ni可以抑制Cu向熔融焊料中的溶解，降低Cu向熔融焊料中的溶解速度以及桥连发生的可能性。Ni控制由于Sn和Cu反应的结果而形成的金属间化合物如Cu₆Sn₅和Cu₃Sn，并使这些形成的化合物溶解。Al抗氧化微观机理解析：由于Al是面心立方结构，具有各向同性的特征，所以焊料

合金在凝固时，Al是以高度弥散的微小质点的形式析出并分布于合金基体中，每一个微小质点都对周围一定范围内的合金基体产生抗氧化保护作用。这样，用少量的Al，就能起到理想的抗氧化效果。

以下是本发明的实施例，各实施例可以通过一般方法浇铸制造，即称重金属原料，并在坩埚或熔锅中在空气中加热并搅拌。但是，在空气中熔化原料金属，原料金属及合金中的杂质或非金属物与空气发生反应，其结果是可溶性气体，诸如可溶性氮或氧存留在焊料合金中，降低焊接性能。因此，本发明的无铅含量合金最好在真空中或者在惰性气体中冶炼。

实施例1

无铅焊料合金中各化学成分的重量百分比为：Ag：3.8，Cu：0.3，Al：0.1，Ni：0.02，余量为Sn。所得焊料合金的固相线温度为216.13℃，液相线温度为219.53℃，铺展率为91.3%。

实施例2

无铅焊料合金中各化学成分的重量百分比为：Ag：3.5，Cu：0.7，Al：0.2，Ni：0.10，余量为Sn。所得焊料合金的固相线温度为216.13℃，液相线温度为219.53℃，铺展率为91.3%。

实施例3

无铅焊料合金中各化学成分的重量百分比为：Ag：3.0，Cu：1，Al：0.3，Ni：0.40，余量为Sn。所得焊料合金的固相线温度为216.96℃，液相线温度为220.20℃，铺展率为94.3%。

实施例4

无铅焊料合金中各化学成分的重量百分比为：Ag：2.0，Cu：1.5，Al：0.4，Ni：0.70，余量为Sn。所得焊料合金的固相线温度为220.66℃，液相线温度为223.12℃，铺展率为87.1%。

实施例5

无铅焊料合金中各化学成分的重量百分比为：Ag：2.5，Cu：1.5，Al：0.5，Ni：1.00，余量为Sn。所得焊料合金的固相线温度为219.81℃，液相线温度为222.47℃，铺展率为87.7%。

实施例 6

无铅焊料合金中各化学成分的重量百分比为：Ag: 3.5, Cu: 0.75, Al: 0.001, Ni: 0.1, 余量为 Sn。所得焊料合金的固相线温度为 217℃, 液相线温度为 219℃, 铺展率为 88.5%。

权利要求书

- 1、一种锡银铜镍铝系无铅焊料合金，其特征在于焊料合金中各化学成分的重量百分比为：
- | | |
|----|-----------|
| Ag | 1.5~4.0 |
| Cu | 0.1~2.0 |
| Al | 0.001~0.5 |
| Ni | 0.01~1.0 |
- 余量为 Sn。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2006/001943

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B23K (2006.01) C22C (2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

CN-PAT, CNKI

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI,EPODOC,PAJ, CN-PAT, CNKI: solder, soldering paste, solder paste, soldering material?, soldering alloy?, Ag, silver, Cu, copper, Al, aluminum, aluminium, Ni, nickel, Sn, stannum, tin

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN1718797A (MA, Jusheng) 11.Jan.2006 (11.01.2006) claim 1	1
PX	CN1775455A (HUANG, Dehuan) 24.May 2006 (24.05.2006) claim 1, No.10 alloy in Table 1	1
Y	CN1262159A (MURATA MFG CO LTD) 09.Aug. 2000 (09.08.2000) claim 2	1
Y	US5863493A (FORD MOTOR CO) 26.Jan.1999 (26.01.1999) claims 4—6, Table 2	1
Y	CN1443626A (UNIV ZHEJIANG) 24.Sept. 2003 (24.09.2003) claims 1—4, page 2 of description	1
PY	ELECTRONIC COMPONENTS & MATERIALS, Vol.24 No.9, Sept.2005, WANG, Wenhai et al. "Effects of Addition Small Amount High Melting Point Metal on Properties of Lead-free Solders"	1

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&"document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 17.Oct.2006 (17.10.2006)	Date of mailing of the international search report 30 · NOV 2006 (30 · 11 · 2006)
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451	Authorized officer PANG Limin Telephone No. (86-10) 62084726

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2006/001943

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP11-129091A (NGK SPARK PLUG CO LTD) 18.May 1999 (18.05.1999)	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2006/001943

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN1718797A	11.01.2006	NONE	
CN1775455A	24.05.2006	NONE	
CN1262159A	09.08.2000	JP11277290A	12.10.1999
		GB2346380A	09.08.2000
		GB2346383A	09.08.2000
		US6139979A	31.10.2000
		GB2346383B	17.01.2001
		KR20000052277A	16.08.2000
		GB2346380B	11.07.2001
		TW434080A	16.05.2001
		KR100309229B	26.09.2001
		JP3575311B2	13.10.2004
		CN1115225C	23.07.2003
		DE19916618B4	04.05.2006
US5863493A	26.01.1999	EP0847829A1	17.06.1998
		JP10193172A	28.07.1998
		EP0847829B1	05.09.2001
		DE69706507E	11.10.2001
CN1443626A	24.09.2003	CN1239291C	01.02.2006
JP11-129091A	18.05.1999	NONE	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2006/001943

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B23K35/26 (2006.01)i

C22C13/00 (2006.01)i

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2006/001943

A. 主题的分类

参见附加页

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

B23K (2006.01) C22C (2006.01)

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

CN-PAT, CNKI

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

WPI,EPODOC,PAJ, CN-PAT, CNKI: 焊料, 焊锡, 焊膏, 焊药, 钎料, 焊条, 焊剂, 合金, 材料, 银, 铜, 铝, 镍, 锡, solder, soldering paste, solder paste, soldering material?, soldering alloy?, Ag, silver, Cu, copper, Al, aluminum, aluminium, Ni, nickel, Sn, stannum, tin

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN1718797A (马莒生) 11.1 月 2006 (11.01.2006) 权利要求 1	1
PX	CN1775455A (黄德欢) 24.5 月 2006 (24.05.2006) 权利要求 1, 表 1 中 No.10 合金	1
Y	CN1262159A (株式会社村田制作所) 09.8 月 2000 (09.08.2000) 权利要求 2	1
Y	US5863493A (FORD MOTOR CO) 26.1 月 1999 (26.01.1999) 权利要求 4-6, 表 2	1
Y	CN1443626A (浙江大学) 24.9 月 2003 (24.09.2003) 权利要求 1-4, 说明书第 2 页	1
PY	电子元件与材料, Vol.24 No.9, 2005 年 9 月, 王文海 等, “添加微量高熔点金属对无铅焊料性能的影响”	1

☒ 其余文件在 C 栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

17.10 月 2006 (17.10.2006)

国际检索报告邮寄日期

30.11月2006 (30.11.2006)

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

授权官员



电话号码: (86-10)62084726

C(续). 相关文件

类 型	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	JP11-129091A (NGK SPARK PLUG CO LTD) 18.5 月 1999 (18.05.1999)	1

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2006/001943

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1718797A	11.01.2006	无	
CN1775455A	24.05.2006	无	
CN1262159A	09.08.2000	JP11277290A	12.10.1999
		GB2346380A	09.08.2000
		GB2346383A	09.08.2000
		US6139979A	31.10.2000
		GB2346383B	17.01.2001
		KR20000052277A	16.08.2000
		GB2346380B	11.07.2001
		TW434080A	16.05.2001
		KR100309229B	26.09.2001
		JP3575311B2	13.10.2004
		CN1115225C	23.07.2003
		DE19916618B4	04.05.2006
US5863493A	26.01.1999	EP0847829A1	17.06.1998
		JP10193172A	28.07.1998
		EP0847829B1	05.09.2001
		DE69706507E	11.10.2001
CN1443626A	24.09.2003	CN1239291C	01.02.2006
JP11-129091A	18.05.1999	无	

主题的分类

B23K35/26 (2006.01)i

C22C13/00 (2006.01)i