201723200

(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 201723200 A

(43)公開日： 中華民國 106 (2017) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：105139223 (22)申請日： 中華民國 105 (2016) 年 11 月 29 日

(51)Int. Cl.： *C22C13/00 (2006.01)* *C22C13/02 (2006.01)*
B23K35/24 (2006.01)

(30)優先權：2015/11/30 日本 2015-233363

(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：吉川俊策 YOSHIKAWA, SHUNSAKU (JP) ；野村光 NOMURA, HIKARU (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：3 項 圖式數：1 共 22 頁

(54)名稱

焊料合金

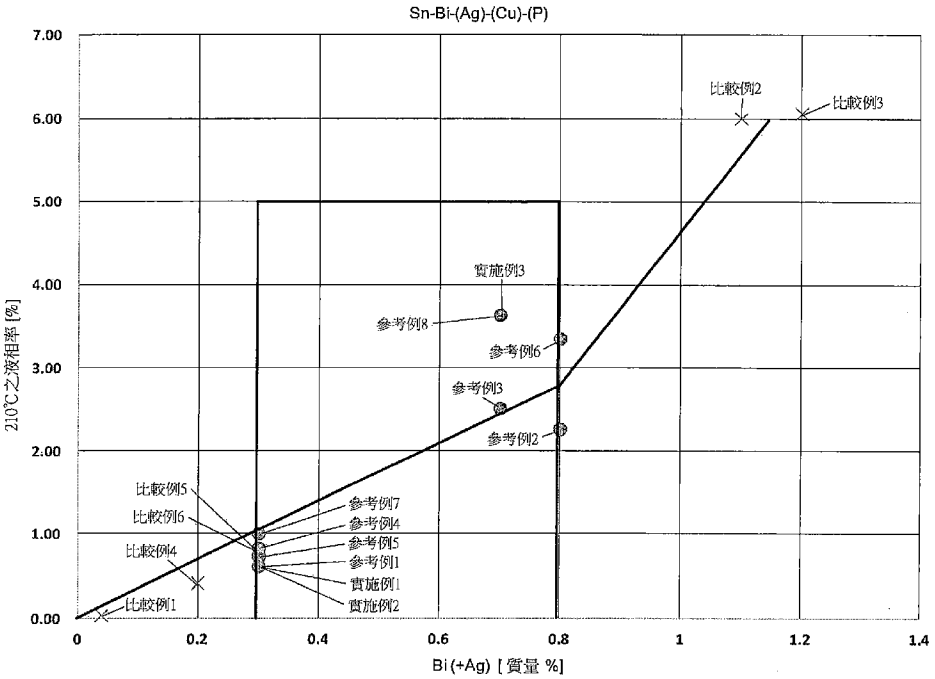
SOLDER ALLOY

(57)摘要

提供一種抑制剝離發生並且抑制熱疲勞所造成之劣化，進一步亦可同時抑制填角之橋接或拉尖之焊料合金。本發明之焊料合金係具有下列合金組成：以質量%計包括 Bi：0.1 至 0.8%、Ag：0 至 0.3%、Cu：0 至 0.7%、P：0.001 至 0.1%、及其餘部分之 Sn，且 Ag 與 Bi 之含量合計為 0.3 至 0.8%。

To provide a solder alloy capable of suppressing the occurrence of lift-off phenomena, suppressing the deterioration by thermal fatigue, and suppressing the generation of solder bridges and solder icicles in a fillet. The solder alloy has an alloy composition consisting of, in mass %: Bi: 0.1 to 0.8%; Ag: 0 to 0.3%; Cu: 0 to 0.7%; P: 0.001 to 0.1%, with the balance being Sn, and a total amount of Ag and Bi being from 0.3 to 0.8%.

指定代表圖：


Sn-Bi-(Ag)-(Cu)-(P)
7.00
6.00
5.00
4.00
3.00
2.00
1.00
0.00
210℃之液相率 [%]
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
1.2
1.4
Bi (+Ag) [質量 %]
比較例2
比較例3
實施例3
參考例8
參考例6
參考例3
參考例2
比較例5
比較例6
比較例4
比較例1
參考例7
參考例4
參考例5
參考例1
實施例1
實施例2

第1圖

201723200

發明摘要

※申請案號：105139223

※申請日： 105/11/29

※IPC分類：C22C 13/00 (2006.01)
C22C 13/02 (2006.01)
B23K 35/24 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

焊料合金

SOLDER ALLOY

【中文】

提供一種抑制剝離發生並且抑制熱疲勞所造成之劣化，進一步亦可同時抑制填角之橋接或拉尖之焊料合金。本發明之焊料合金係具有下列合金組成：以質量%計包括Bi：0.1至0.8%、Ag：0至0.3%、Cu：0至0.7%、P：0.001至0.1%、及其餘部分之Sn，且Ag與Bi之含量合計為0.3至0.8%。

【英文】

To provide a solder alloy capable of suppressing the occurrence of lift-off phenomena, suppressing the deterioration by thermal fatigue, and suppressing the generation of solder bridges and solder icicles in a fillet. The solder alloy has an alloy composition consisting of, in mass %: Bi: 0.1 to 0.8%; Ag: 0 to 0.3%; Cu: 0 to 0.7%; P: 0.001 to 0.1%, with the balance being Sn, and a total amount of Ag and Bi being from 0.3 to 0.8%.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

該代表圖無元件符號及其所代表之意義。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

本案無化學式。

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）

焊料合金

SOLDER ALLOY

【技術領域】

【0001】 本發明係關於抑制填角(fillet)異常之焊料合金。

【先前技術】

【0002】 在洗衣機、冰箱、冷氣等家電製品、電視、錄影機、收音機、電腦、影印機、通訊機器等電子機器類中，係使用在印刷電路板搭載電子零件之安裝基板。用於安裝基板者，除了單層基板以外，為實現充實之功能，尚使用積層複數基板而成者。導通基板間、或於基板安裝電子零件時，係可舉出藉由面安裝而連接之方法、以及在基板之通孔插入端子而安裝之方法。對如此之印刷電路板的安裝步驟，係可舉出流焊(flow soldering)、回流焊(reflow soldering)、手動焊接(manual soldering)等。該等之中，在具有某程度大小之電子零件之安裝中，從連接強度等之觀點來看，係採用在通孔插入端子並安裝之方法。安裝步驟係採用一般之流焊。

【0003】 流焊用之焊料合金例如在專利文獻 1 中揭示 Sn-Cu-P-Bi 焊料合金。該焊料合金係藉由添加 P 而提高潤濕性，並可藉由添加 Bi 而降低熔融溫度，抑制所搭載電

子零件之運作不良的優異合金。但，於通孔插入端子並進行流焊時，除了提高焊料之潤濕性以外，尚須進一步研究。

【0004】 插入於通孔之端子係透過在印刷電路板之焊墊與端子之間所形成之焊料填角(以下單稱為「填角」)而連接於印刷基板。此時，根據形成填角之焊料合金的組成或基板之積層狀態，而有時會於填角產生剝離(lift-off)。剝離係在焊墊與填角間產生間隙之現象，因此，會在基板與端子之間產生導通不良。於是，為了抑制剝離，進行了各種研究。

【0005】 例如在專利文獻 2 中為了維持經表面安裝之電子零件之高可靠性連接強度，係揭示一種 Sn-3Ag-xBi-0.5Cu(x=0、1、2、3、4，單位為質量%)焊料合金。該文獻中揭示 Bi 含量與剝離、強度、縮孔之關係之調查結果，並揭示 Bi 含量在 0 質量%或 1 質量%時滿足該等特性之結果。又，亦揭示該等合金組成之固相線溫度及液相線溫度。專利文獻 3 中係為了不使用 Ag 而提高接合強度，故提出一種 Sn-0.7Cu-(0.35、0.7)Bi 焊料合金。在該文獻中揭示因添加 Bi 而促進剝離等之發生。專利文獻 4 係為了在經表面安裝之電子零件中即使熱循環後亦不會產生龜裂，提出一種使 Sn-Ag-Bi-In 系焊料合金之 Bi 含量設為 0.1 至 5 重量%、In 含量設為 3 至 9 重量%，並使基板之線膨張係數為預定範圍之發明。又，該文獻中記載因添加大量 Bi 而產生剝離。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

專利文獻 1：日本特許第 4225165 號公報。

專利文獻 2：日本特開 2003-046229 號公報。

專利文獻 3：日本特開 2001-225188 號公報。

專利文獻 4：日本特開 2010-206006 號公報。

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0007】 如上述，專利文獻 2 至 4 中皆記載 Bi 為產生剝離之原因，但有關於焊墊與端子之連接係分別有如下之問題點。

【0008】 專利文獻 2 中係揭示 Bi 為 0 質量%之 Sn-Ag-Cu 焊料合金，但因未含有 Bi，故因熱疲勞產生之填角劣化會成為問題。又，在同文獻中揭示 Bi 為 1 質量%以上之焊料合金。但，由於僅使用 6 個之 6 端子連接器(36 處)而判斷剝離，故就剝離之判斷而言係不足。咸認為此係因上述焊料合金含有 1 質量%以上之 Bi，故若增加更多之判斷處，則會產生剝離發生之可能性。又，專利文獻 1 所記載之液相線溫度、固相線溫度係在平衡狀態下的溫度，並未反映接合時及冷卻時的實情。又，固液共存領域之焊料合金之性狀係即使在平衡狀態下亦會因合金組成而大為相異，伴隨此，至端子未離脫程度地凝固為止之時間亦不同。因此，僅揭示液相線溫度及固相線溫度並不能充分抑制剝離的發生。亦即，僅規定在平衡狀態下的液相線溫度

或固相線溫度，無法完全抑制剝離。

【0009】 在專利文獻3係揭示Bi含量為0.35質量%或0.7質量%之Sn-Cu-Bi系焊料合金。在此，如前述，剝離係在焊墊與填角之間形成間隙之現象，且藉由在凝固時之焊料合金中的Bi的偏析而產生。同文獻中係揭示Bi容易產生剝離之缺陷，但焊料合金在固液共存領域中的性狀係大為相異，除了在流焊時之噴流焊料之溫度以外，尚且基板之厚度及積層數亦不同，故僅合金組成，有時無法立即抑制剝離之發生。

【0010】 又，在專利文獻4中In為必要元素，故容易形成In之氧化膜。其結果，焊料合金在具黏沾性之填角容易產生橋接(solder bridge)或拉尖(solder icicle)，若端子間導通則會產生連接不良。

【0011】 如上述，以往就在填角的連接不良，僅考量到剝離，但填角中會成為問題的不僅僅是剝離而已，亦可舉出產生橋接或拉尖，需更進一步鑑於實情而解決該等填角異常。

【0012】 本發明之課題係提供一種焊料合金，其係在抑制填角異常之發生，亦即可抑制剝離之產生，以及也可同時地抑制填角之橋接或拉尖，並進一步可抑制因熱疲勞所造成之劣化。

[用以解決課題之手段]

【0013】 本發明人等致力研究即使於無鉛焊料合金之中，亦可抑制因熱疲勞所造成之劣化的Sn-Bi系焊料合

金。本發明人等首先係著眼於：為了抑制剝離之發生將 Bi 含量調整至預定範圍後，亦必須考量因為基板厚度或積層片數所造成之凝固時的時間性差異。如前述，剝離係由 Bi 偏析所產生，但進行流焊時，基板之噴流焊料側係不易冷卻，而在相反側會迅速冷卻。此現象在積層基板中更為顯著。如此，藉由考量冷卻時的時間性差異，而可抑制剝離之發生。

【0014】 因此，本發明人等為了抑制產生剝離、橋接及拉尖，除了焊料合金組成以外，亦考量凝固時的時間性差異，並進一步進行研究。以 Sn-Bi 系焊料合金進行流焊之條件，較佳為焊料合金在 235℃幾乎完全為液相，且在 210℃大致上為固相。認為在 235℃殘存固相之理由係焊料合金未熔融。未熔融較多時，成為在填角的橋接或拉尖之原因。另一方面，在 210℃殘存液相時，成為凝固偏析所致之剝離發生之原因。

【0015】 又，在下述說明中，「固相率」係表示在某溫度中固相在焊料合金全體積所占之比例。「液相率」係表示在某溫度中液相在焊料合金全體積所占之比例。

【0016】 在此，上述研究所使用之固相率及液相率係根據焊料合金之合金組成所得者，但並非直接由合金組成所得者。在平衡狀態圖中，液相線溫度與固相線溫度之間之溫度區域成為固液共存區域，但若考量流焊實情，無法直接由平衡狀態圖得知該固液共存區域中之焊料合金之性狀。又，假設流焊條件為平衡狀態，從液相線溫度至固

相線溫度，並非固相與液相線性地增減。固相與液相之比例係依據合金組成、或噴流焊料槽中之焊料合金之溫度而異。因此，本發明人等係進一步研究經考量合金組成及時間性差異所得之固相率、液相率與填角異常之關係。

【0017】 此結果，本發明人等在 235℃之固相率與 210℃之液相率為預定之範圍內，且 Bi 含量為預定之範圍內，偶然地獲得可滿足上述全部特性之見識。亦即，可獲得如下之見識：藉由使 Bi 含量、固相率及液相率為預定範圍，即使考量到凝固時的時間性差異，亦可抑制剝離、橋接及拉尖之發生，並提高耐熱疲勞性。又，雖無法藉由規定固相率及液相率而滿足實際流焊時之全部條件，但藉由規定該等固相率及液相率係相對地可判斷在流焊時有無填角異常。獲得如下見識：即使在 Sn-Bi 焊料合金中含有 Ag、Cu、P 等之合金組成中，該等元素在預定含量之範圍內時，亦可藉由 Bi 含量、固相率及液相率達成相同的效果。

【0018】 又，亦可獲得如下見識：在 Sn-Bi 系焊料合金中含有 Ag 之合金組成中，因 Bi 與 Ag 之相互作用而易產生剝離。因此，可獲得如下見識：含有 Ag 時，藉由使 Ag 含量為預定之範圍，並規定 Ag 含量及 Bi 含量之合計量，可滿足全部上述之特性。

【0019】 進而，含有 Cu 時，若 Cu 超過 0.7 質量%，則液相線溫度會急劇變高，且固液共存區域變寬廣。另一方面，可獲得如下見識：若 Cu 含量為 0.7 質量%以下，則固液共存區域幾乎不會擴展，即使考量到凝固時的時間性

差異，亦可滿足全部上述之特性。

【0020】 以上述見識所得之本發明係如下。

(1) 一種形成填角用焊料合金，係具有以述合金組成：以質量%計，包括 Bi：0.1 至 0.8%、Ag：0 至 0.3%、Cu：0 至 0.7%、P：0.001 至 0.1%、及其餘部分之 Sn，且 Ag 與 Bi 之含量合計為 0.3 至 0.8%。

【0021】 (2) 如上述(1)所記載之形成填角用焊料合金，其中在 235℃之固相率為 0.02 體積%以下，且在 210℃之液相率為 5.0 體積%以下。

【0022】 (3) 一種焊料接頭(solder joint)，係具有前述(1)所記載之合金組成。

本發明中，「在 235℃之固相率」係表示固相在 235℃之焊料合金的全體積占有之比例。「在 210℃之液相率」是指液相在 210℃之焊料合金的全體積占有之比例。

【圖式簡單說明】

【0023】

第 1 圖之圖表係表示 Sn-Bi-(Ag)-(Cu)-(P)焊料合金中 Bi(+Ag)與在 210℃之液相率的關係。

【實施方式】

【0024】 以下，更詳細說明本發明。本說明書中，焊料合金組成之「%」只要無特別指定，為「質量%」。

【0025】 1. 合金組成

(1) Bi：0.1 至 0.8%

Bi 係提高耐熱疲勞性所需之元素。Bi 含量為 0.1%以

上，較佳為 0.2%以上。另一方面，大量添加 Bi 時會增加固液共存區域而使凝固偏析變得顯著，且剝離之發生頻率變高。Bi 含量為 0.8%以下，較佳為 0.6%以下。

【0026】 (2) Ag：0 至 0.3%

Ag 係可提高耐熱疲勞性之任意元素。添加 Ag 時，較佳係使 Ag 含量為 0.1%以上。若 Ag 與 Bi 一起添加，則會促進因 Bi 之添加所造成之凝固偏析，而提高剝離之發生頻率。因而，Ag 設為 0.3%以下，較佳為 0.2%以下。

【0027】 (3) Ag+Bi：0.3 至 0.8%

即使在 Sn 單獨添加 Ag，亦不會認為其為剝離之發生原因。但，相較於僅添加 Bi 之情形，將 Ag 與 Bi 同時添加於焊料合金之情形，因促進 Bi 在凝固時的偏析，故容易產生剝離。因此，Ag 含量與 Bi 含量之合計設為 0.8%以下。較佳為 0.6%以下。另一方面，同時添加 Ag 與 Bi 係可抑制因熱疲勞所造成之劣化。為了發揮該效果，Ag 含量與 Bi 含量之合計設為 0.3%以上。又，關於剝離之發生、或因熱疲勞所致之填角劣化之抑制，如前述即使為 Bi 單獨添加時亦為相同，故為不含有 Ag 時亦適用該範圍。亦即，不含有 Ag 時，Bi 含量為 0.3 至 0.8%。

【0028】 (4) Cu：0 至 0.7%

Cu 係可改善焊料合金之強度之任意元素。過量添加 Cu 會使焊料合金之熔點顯著上升，而容易產生橋接或拉尖。又，Cu 在添加 0.7%時會與 Sn 形成共晶，但若為其以下，則固液共存區域幾乎不會擴展。因此，Cu 含量較佳為

0.7%以下，更佳為 0.6%以下。又，使用本發明之焊料合金作為流焊用時，可想到較多使用於基板之配線或端子之 Cu 會熔出於焊料槽內之情形。此時，若不降低焊料合金中的 Cu 含量，則焊料槽內之合金組成會偏移至過共晶側而使熔點上升，有引起填角異常之情形。因此，Cu 含量較佳為因應焊料槽內之 Cu 量而適當降低。Cu 含量較佳為 0.5%以下，更佳為 0.4%以下，又更佳為 0.3%以下，特佳為 0%。

【0029】 另一方面，Cu 除了改善強度以外，在焊墊為 Cu 時，亦可發揮防止 Cu 侵入之效果。含有 Cu 時，較佳為 0.05%以上，更佳為 0.1%以上，又更佳為 0.2%以上。

【0030】 (5) P：0.1%以下

P 為可抑制 Sn 之氧化並改善可潤濕性之任意元素。過量添加 P 會阻礙焊料表面之焊料的流動性，造成焊接作業困難。P 含量為 0.1%以下，較佳為 0.01%以下，更佳為 0.008%以下。另一方面，為了發揮上述 P 添加效果，P 含量較佳為 0.001%以上。

【0031】 (6) 其餘部分：Sn

本發明之焊料合金之其餘部分為 Sn。前述元素以外可含有不可避免的雜質。即使含有不可避免的雜質時，亦不會對前述效果造成影響。又，如後述，本發明中係即使含有不含有的元素作為不可避免的雜質，亦不會對前述效果造成影響。在本發明中，即使以封閉式規定合金組成時，亦容許不可避免的雜質之混入。

【0032】 (7) In、Ni、Zn、Al、Sb

為了抑制填角異常，本發明之焊料合金較佳為不含有In、Ni、Zn、Al、Sb。該等元素雖為用以提高熱循環特性等而頻繁地添加於焊料合金者，但本發明中若含有 In 或 Zn，因形成 In 或 Zn 之氧化膜，焊料合金在具黏沾性之填角中易產生橋接或拉尖。Ni、Al 及 Sb 因與焊料合金中的 Sn 或 Ag 形成化合物，成為焊料熔融時的熔融殘留的原因，並產生填角之橋接或拉尖。

【0033】 2. 在 235℃之固相率：0.02 體積%以下，在 210℃之液相率：5.0 體積%以下

本發明之焊料合金係除了具有上述合金組成以外，較佳係在 235℃之固相率為 0.02 體積%以下，且在 210℃之液相率為 5.0 體積%以下。

【0034】 填角異常係除了以往所研究之剝離以外，可舉出橋接或拉尖之發生。即使可抑制剝離之發生，若在產生端子間所形成之橋接、拉尖，則會因連接不良而使電子機器無法正常運作。為了抑制剝離、橋接及拉尖之發生，從合金組成或平衡狀態圖所得之資訊並不足夠，而較宜以依據此等所得之在預定溫度之固相率、液相率來進行規定。

【0035】 本發明中，較佳係使在 235℃之固相率為 0.02 體積%以下。使用 Bi 含量少之 Sn-低 Bi 系焊料合金而進行流焊時，噴流焊料之熔融溫度為 235℃以上之故。亦即，較佳為至少在 235℃焊料合金幾乎完全熔融，且較佳為無成為橋接或拉尖之原因的未熔融殘餘。在現今之印刷基板中，為了以免在填角產生橋接或拉尖，較佳係使在 235

℃之固相率設為 0.02 體積%以下。更佳為 0 體積%。

【0036】 又，在本發明中，較佳係使在 210℃之液相率設為 5.0 體積%以下。在 Sn-低 Bi 系焊料合金中，約在 210℃附近會急劇地進行凝固，此時，若液相超過預定量並混入，則成為凝固偏析之原因。又，凝固偏析係提升與剝離之發生相關之可能性。為了不產生剝離，較佳係使在 210℃之液相率為 5.0 體積%以下。更佳為 4.0 體積%以下，又更佳為 3.64 體積%以下。下限值並無特別限定，而在 210℃之液相率越低越可抑制剝離之發生。

【0037】 在本發明規定之液相率及固相率，係除了合金組成以外，亦考量到時間性差異，該時間性差異係相當於流焊時之基板表面或背面之冷卻條件的差異。該等係使用元素之熱力學物性值，而依據薛爾關係式(Scheil equation)進行 Sn-低 Bi 系合金之模擬計算而求得。溫度變化之梯度會隨時間的經過而改變，難以掌握實際每一個接合條件之溫度變化之梯度，故本發明中係將流焊之時間性差異換算為熱量，並求出固相率及液相率。

【0038】 在此，係詳述有關本發明之固相率及液相率之計算方法。

可藉由 DSC 等熱分析等測定而求取固相率或液相率與溫度之關係，但熱分析時，必須以預定之條件進行昇降溫速度，且難謂反映實際之接合條件。因此，本發明中係活用 Thermo-Calc 等泛用熱力學資料庫。但，必須考量伴隨凝固之固相率的變化，故使用液相完全混合模型(固相內

無擴散模式)之薛爾式、或薛爾模組(Scheil module)。薛爾式通常適用於2元系以下之合金，薛爾模組係適用於3元系以上之合金。當然薛爾模組亦可適用於2元系以下之合金。

【0039】 若使用薛爾式，可使用由固相中之溶質濃度及液相中之溶質濃度所得之固液分配係數或汎用熱力學資料庫，而求得固相率與溫度之關係。又，若使用薛爾模組，根據前述汎用熱力學資料庫所記錄之資料，將溫度下降 1℃時，加入液相一部分變化為固相之部分作為固相，並形成新的濃度之液相，接著，重複下降溫度，藉此可算出在預定溫度之固相率。具體而言，可使用材料設計技術研究所股份有限公司製「Pandat」而算出。

【0040】 藉由使用該手法而可求出對應於各種凝固過程之固相率及液相率。

【0041】 如此方式計算出之結果，明顯地在Sn-Bi-(Ag)-(Cu)- (P)焊料合金中凝固之過程相異。本發明之固相率及液相率係除了剝離以外，亦為用以抑制橋接或拉尖之發生的指標，無法僅以合金組成而獲得。可藉由使用該指標而首先發揮本發明之效果。亦即，以往亦有使用固相率及液相率之情形，但如本發明般，為了抑制剝離、橋接及拉尖之發生，在Sn-低Bi焊料合金中，考量到實際之流焊之凝固過程在 235℃之固相率及 210℃之液相率的兩者同時使用之指標，係至今未曾有之新指標。又，藉由上述模擬所得之本發明之固相率及液相率係並非反映實際之

流焊時之全部條件者，但與實施之流焊的固相率及液相率相對性大小關係不會改變。因此，藉由滿足本發明之固相率及液相率，而可抑制剝離、橋接及拉尖之發生。

【0042】 3. 用途

本發明之焊料合金係在各種之焊接手法中，尤其可藉由使用於流焊而發揮效果。對積層有複數基板之積層基板進行流焊時為有效。若在流焊中長時間使用噴流焊料，有時組成會改變，故也可使用來作為用以使噴流焊料作為所希望之組成的補充用焊料。此時，補充用之焊料可在本發明範圍內調整組成並補充。進行流焊時之噴流焊料的溫度約為 230 至 240℃。又，其他之接合條件係可因應焊料合金之合金組成、固相率及液相率而適當調整。

(實施例)

【0043】 使用由表 1 所示之合金組成所構成之焊料合金，進行在 235℃之固相率、在 210℃之液相率、可靠性(熱疲勞)及填角異常之評估。以下說明有關各評估方法。

【0044】 (1) 在 235℃之固相率、在 210℃之液相率

本實施例中固相率及液相率之計算係使用材料設計技術研究所股份有限公司製「Pandat」。結果表示於表 1。

【0045】 (2) 可靠性(熱疲勞)

在本實施例中係使用耐熱疲勞特性而評價可靠性。

【0046】 首先，準備 12 個 4 端子 Sn 電鍍阻抗，將該端子插入於玻璃環氧印刷電路板(CEM-3)之通孔並進行流焊。在流焊係使用 Mulcom 股份有限公司製 Flow Simulator

FS-1，並以下述試驗條件進行流焊。

【0047】 試驗條件

焊料槽：Mulcom 股份有限公司製 Flow Simulator FS-1。

焊料量：15kg。

助焊劑：千住金屬股份有限公司製助焊劑(品名：ES-1061SP2)。

焊料槽內之焊料溫度：255℃。

接著，將已焊接之印刷基板投入於低溫條件為-40℃、高溫條件為+85℃各 30 分鐘之二槽式自動試驗裝置，在第 500 循環時取出印刷基板，以光學顯微鏡觀察填角(48 處)之外觀。未確認出龜裂者評價為○，確認出龜裂者評價為×。結果表示於表 1。

【0048】 (3) 填角異常

在本實施例中評估剝離、橋接、拉尖作為填角異常。以與上述(2)可靠性試驗相同條件進行流焊，並對 48 處填角進行下述評估。

【0049】 ・橋接、拉尖

以目視評估是否產生橋接。又，以目視確認出是否在填角產生拉尖。確認出拉尖時係評估為產生拉尖。

【0050】 ・剝離

以光學顯微鏡確認出 48 個填角後，切割填角並以 SEM 拍攝剖面。以 SEM 照片確認出填角是否從焊墊剝離。在剖面中若至少有與焊墊分離之部分，評估為產生剝離。

【0051】 表 1 中的填角異常之記號係如下。

A：未產生填角異常。

B：產生剝離。

C：產生拉尖。

D：產生橋接。

[表1]

	合金組成（質量%）										Ag+Bi（質量%）	235℃之固相率（體積%）	210℃之液相率（體積%）	可靠性（熱疲勞）	填角異常*
	Sn	Bi	Ag	Cu	P	In	Ni	Zn	Al	Sb					
參考例1	其餘部分	0.3									0.3	0.00	0.61	○	A
參考例2	其餘部分	0.8									0.8	0.00	2.26	○	A
參考例3	其餘部分	0.4	0.3								0.7	0.00	2.51	○	A
參考例4	其餘部分	0.3		0.1							0.3	0.00	0.82	○	A
參考例5	其餘部分	0.3		0.6							0.3	0.00	0.74	○	A
參考例6	其餘部分	0.5	0.3								0.8	0.00	3.35	○	A
參考例7	其餘部分	0.2	0.1								0.3	0.00	1.00	○	A
參考例8	其餘部分	0.4	0.3	0.7							0.7	0.00	3.64	○	A
實施例1	其餘部分	0.3			0.003						0.3	0.00	0.61	○	A
實施例2	其餘部分	0.3			0.008						0.3	0.00	0.61	○	A
實施例3	其餘部分	0.4	0.3	0.7	0.003						0.7	0.00	3.64	○	A
比較例1	其餘部分	0.04									0.04	0.00	0.03	×	A
比較例2	其餘部分	0.9	0.2								1.1	0.00	6.00	○	B
比較例3	其餘部分	0.8	0.40								1.2	0.00	6.06	○	B
比較例4	其餘部分	0.10	0.10								0.2	0.00	0.41	×	A
比較例5	其餘部分	0.3		1							0.3	0.03	0.72	○	D
比較例6	其餘部分	0.3		1.5							0.3	1.70	0.72	○	C, D
比較例7	其餘部分	0.3				6					0.3	0.00	17.48	×	C, D
比較例8	其餘部分	0.3		0.7		6					0.3	0.00	26.13	×	C, D
比較例9	其餘部分	0.3					0.2				0.3	0.14	0.67	○	D
比較例10	其餘部分	0.3		0.1			0.2				0.3	0.09	0.87	○	D
比較例11	其餘部分	0.4	0.3					0.5			0.7	0.00	7.55	○	C, D
比較例12	其餘部分		0.3						0.5		0.3	2.14	0.00	○	C, D
比較例13	其餘部分	0.3		0.7						5	0.3	26.94	0.75	○	D

填角異常：A→正常、B→ 剝離、C→拉尖、D→橋接

【0053】 如表 1 所示，在實施例 1 至 3 中即使在任一合金組成中亦無可靠性問題，未產生填角異常。

【0054】 另一方面，比較例 1 係 Bi 含量較少，故耐熱疲勞性差。比較例 2 係 Bi 含量較多且在 210℃之液相率高，故產生剝離。比較例 3 係 Ag 含量較多且 Ag+Bi 亦超過 0.8%且在 210℃之液相率高，故產生剝離。比較例 4 係 Ag+Bi 低於 0.3%，故耐熱疲勞性差。比較例 5 及 6 係 Cu 含量較多且 235℃之固相率高，故焊料合金為沾黏性，比較例 5 中產生橋接，比較例 6 中產生橋接及拉尖。

【0055】 比較例 7 及 8 係含有 In，故在 210℃之液相率高，耐疲勞性差且產生橋接或拉尖。比較例 9 及 10 係含有 Ni，故在 235℃之固相率高，產生橋接。比較例 11 係含有 Zn，故 210℃之液相率高，產生橋接及拉尖。比較例 12 及 13 係分別含有 Al 及 Sb，故在 235℃之固相率高，比較例 12 中係產生橋接及拉尖，比較例 13 中係產生橋接。

【0056】 從表 1 結果，可確認本發明之效果，故使用第 1 圖進一步說明。

第 1 圖之圖表係表示 Sn-Bi-(Ag)-(Cu)-(P)焊料合金中 Bi(+Ag)與在 210℃之液相率之關係。第 1 圖中，係將去掉固液共存領域中之行為較大相異之含有 In、Ni、Zn、Al、Sb 的合金組成之參考例 1 至 8、實施例 1 至 3 及比較例 1 至 6 之結果作圖。從第 1 圖可知若 Bi(+Ag)超過 0.8%，在 210℃之液相率大幅地增加，如比較例 2 及 3 所示，若液相率超過 5.0%，會產生剝離。另一方面，在比較例 1、4、5、

6中液相率較低，故未產生剝離，但如前述，耐熱疲勞性差且產生橋接或拉尖。

【0057】 從以上，本發明之焊料合金可抑制剝離、橋接、拉尖之發生，並且亦兼具優異之耐熱疲勞性，故可涵蓋家電製品或通訊機器等各種電子機器類，廣泛地形成高品質之填角。

【0058】 雖參照特定之實施態樣詳細說明本申請案，但在不超出本發明精神及範圍下，可施加各種變更或修正，此係所屬技術領域中具有通常知識者所瞭解的。

本申請案係根據2015年11月30日申請之日本專利申請案(日本特願2015-233363)者，並作為參考而將其內容併入。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

1. 一種形成填角用焊料合金，係具有下述合金組成：

以質量%計包括

Bi：0.1 至 0.8%、

Ag：0 至 0.3%、Cu：0 至 0.7%、

P：0.001 至 0.1%、及

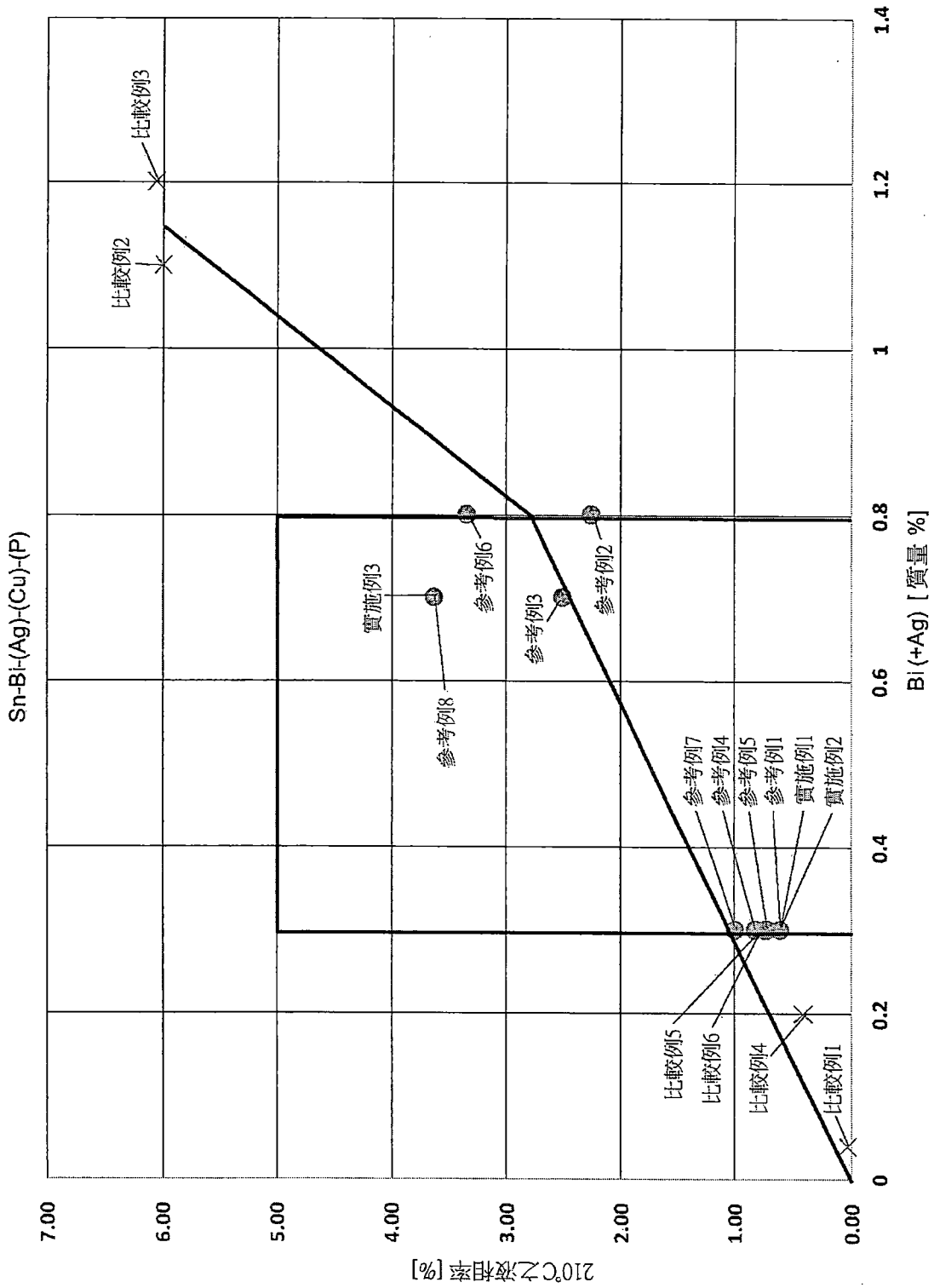
其餘部分之 Sn；

且 Ag 與 Bi 之含量合計為 0.3 至 0.8%。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之形成填角用焊料合金，其中在 235℃之固相率為 0.02 體積%以下，且 210℃之液相率為 5.0 體積%以下。

3. 一種焊料接頭，係具有申請專利範圍第 1 項所述之合金組成。

圖式


Sn-Bi-(Ag)-(Cu)-(P)
210℃之液相率 [%]
Bi (+Ag) [質量 %]
7.00
6.00
5.00
4.00
3.00
2.00
1.00
0.00
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
1.2
1.4
比較例3
比較例2
實施例3
參考例8
參考例6
參考例3
參考例2
參考例7
參考例4
參考例5
參考例1
實施例1
實施例2
比較例5
比較例6
比較例4
比較例1

第1圖