



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102909481 A

(43) 申请公布日 2013. 02. 06

(21) 申请号 201210384775. 4

(22) 申请日 2008. 07. 14

(30) 优先权数据

2007-184782 2007. 07. 13 JP

(62) 分案原申请数据

200880106791. 9 2008. 07. 14

(71) 申请人 千住金属工业株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 川又勇司 上岛稔 田村丰武

松下和裕 坂本真志

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 张玉玲

(51) Int. Cl.

B23K 35/26 (2006. 01)

G22C 13/00 (2006. 01)

G22C 13/02 (2006. 01)

B23K 101/36 (2006. 01)

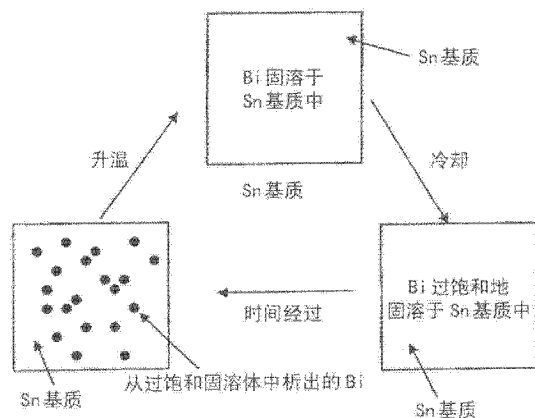
权利要求书 1 页 说明书 14 页 附图 3 页

(54) 发明名称

车载安装用无铅焊料以及车载电路

(57) 摘要

本发明提供可以用于车载电路的锡焊的具有优异耐热循环性或机械强度的 Sn-Ag-Cu-Bi 无铅焊料。包含 2.8 ~ 4 质量% 的 Ag、1.5 ~ 6 质量% 的 Bi、0.8 ~ 1.2 质量% 的 Cu、剩余量的 Sn。



1. 一种车载用无铅焊料,其特征在于,包含 2.8~4 质量%的 Ag、1.5~6 质量%的 Bi、0.9~1.2 质量%的 Cu、和剩余量的 Sn。
2. 如权利要求 1 所述的车载用无铅焊料,包含 3~3.4 质量%的 Ag、2.5~5 质量%的 Bi、0.9~1.1 质量%的 Cu、和剩余量的 Sn。
3. 如权利要求 1 所述的车载用无铅焊料,其特征在于,所述无铅焊料具有析出物复元型固溶体组织。
4. 如权利要求 1 所述的车载用无铅焊料,其中,含有总量为 0.005~0.05 质量%的选自 Ni、Fe 及 Co 构成的组中的至少 1 种来代替一部分 Sn。
5. 如权利要求 2 所述的车载用无铅焊料,其中,含有总量为 0.005~0.05 质量%的选自 Ni、Fe 及 Co 构成的组中的至少 1 种来代替一部分 Sn。
6. 如权利要求 3 所述的车载用无铅焊料,其中,含有总量为 0.005~0.05 质量%的选自 Ni、Fe 及 Co 构成的组中的至少 1 种来代替一部分 Sn。
7. 如权利要求 1 所述的车载用无铅焊料,其中,含有总量为 0.0002~0.02 质量%的选自 P、Ge 及 Ga 构成的组中的至少 1 种来代替一部分 Sn。
8. 如权利要求 2 所述的车载用无铅焊料,其中,含有总量为 0.0002~0.02 质量%的选自 P、Ge 及 Ga 构成的组中的至少 1 种来代替一部分 Sn。
9. 如权利要求 3 所述的车载用无铅焊料,其中,含有总量为 0.0002~0.02 质量%的选自 P、Ge 及 Ga 构成的组中的至少 1 种来代替一部分 Sn。
10. 如权利要求 4 所述的车载用无铅焊料,其中,含有总量为 0.0002~0.02 质量%的选自 P、Ge 及 Ga 构成的组中的至少 1 种来代替一部分 Sn。
11. 如权利要求 5 所述的车载用无铅焊料,其中,含有总量为 0.0002~0.02 质量%的选自 P、Ge 及 Ga 构成的组中的至少 1 种来代替一部分 Sn。
12. 如权利要求 1~11 中任一项所述的车载用无铅焊料,其中,含有 1 质量%以下的 In 来代替一部分 Sn。
13. 如权利要求 1~11 中任一项所述的车载用无铅焊料,其中,含有 1 质量%以下的 Zn 来代替一部分 Sn。
14. 如权利要求 12 所述的车载用无铅焊料,含有 1 质量%以下的 Zn 来代替一部分 Sn。
15. 如权利要求 1~11、14 中任一项所述的车载用无铅焊料,其特征在于,用于功率模块。
16. 如权利要求 12 所述的车载用无铅焊料,其特征在于,用于功率模块。
17. 如权利要求 13 所述的车载用无铅焊料,其特征在于,用于功率模块。
18. 一种车载用混合半导体电路,其特征在于,使用了权利要求 1~11 中任一项所述的无铅焊料。
19. 一种车载用混合半导体电路,其特征在于,使用了权利要求 12 所述的无铅焊料。
20. 一种车载用混合半导体电路,其特征在于,使用了权利要求 13 所述的无铅焊料。

车载安装用无铅焊料以及车载电路

[0001] 本申请是申请人于 2008 年 7 月 14 日提交的申请号为 200880106791.9 (国际申请号 :PCT/JP2008/062716)、发明名称为“车载安装用无铅焊料以及车载电路”的申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及在温度变化大的严酷条件下使用的无铅焊料、例如,正如汽车的引擎附近那样的在使用时与停止时温度差增大的环境下使用的无铅焊料,以及使用了该无铅焊料的车载电路。

背景技术

[0003] 铅由于给人体带来不良影响,所以含铅焊料越来越受到限制,普遍使用以 Sn 为主成分的无铅焊料。现在,大量用于电视机、摄像机、手机、电脑等所谓“民用电子设备”的无铅焊料是 Sn-3Ag-0.5Cu 焊料。该无铅焊料虽然锡焊性稍差于现有的 Pb-Sn 焊料,但通过改良焊剂装置或焊锡装置就能没有问题地使用,通常在民用电子设备的耐用年限内使用时不发生剥离之类的问题。

[0004] 民用电子设备中,锡焊部的耐久试验采用热循环试验。民用电子设备较多采用的热循环试验如下:将大小为 $3.2 \times 1.6 \times 0.6$ (mm) 的芯片电阻零件锡焊于印制电路板,将锡焊部在 -40°C 、 $+85^{\circ}\text{C}$ 的高温与低温下各保持 30 分钟,将上述加热·冷却进行 500 个循环。然后,进行导体间通电状态的测定,如果通电,则是合格程度的样品。

[0005] 汽车上也搭载有于印制电路板锡焊也就是安装电子零件得到的电路(以下称为车载电路),车载电路也进行热循环试验。车载电路中采用的热循环试验如下所述,是在所述民用电子设备的热循环试验中所不能想象的非常严酷条件下的试验。

[0006] 目前也提出了许多耐热循环性优异的无铅焊料。参照专利文献 1 至 3。

[0007] 但是,对车载电路的锡焊部进行现在所要求的热循环试验时并未显示充分的耐热循环性。

[0008] 专利文献 1:日本专利特开平 5-228685 号公报

[0009] 专利文献 2:日本专利特开平 9-326554 号公报

[0010] 专利文献 3:日本专利特开 2000-349433 号公报

发明内容

[0011] 实际上,关于专利文献 1 至 3 的实施例所公开的具体组成例,根据现今所要求的基准,将上述从 -40°C 至 $+85^{\circ}\text{C}$ 的热循环进行 500 个循环的热循环试验、与将从 -55°C 至 $+125^{\circ}\text{C}$ 的热循环进行 1500 个循环的热循环试验时,均未得到满意的结果。

[0012] 例如,焊料的耐热循环性无法用现在进行的整体特性值试验、例如抗拉强度试验、蠕变试验、疲劳试验来评价。已知的标准是在评价焊料接头部的耐热循环性时,最好进行实际安装了零件的印制电路板的热循环试验。特别是车载电路的热循环试验比民用电子设备

的热循环试验（测定将 $-40^{\circ}\text{C} \sim +85^{\circ}\text{C}$ 的加热·冷却进行 500 个循环是否通电）严格，在将 $-55^{\circ}\text{C} \sim +125^{\circ}\text{C}$ 的加热·冷却循环进行至少 1500 个循环、更优选 3000 个循环的非常严酷的热循环试验中，要求具有规定的接合强度。但是，现有的无铅焊料并不能满足该基准。

[0013] 但是，车载电路用于电控制引擎、动力转向系统、刹车等设备，对于汽车行驶而言是非常重要的保安零件，所以必须可以长期在没有故障、稳定的状态下工作。特别是用于控制引擎的车载电路也有设置于引擎附近的电路，使用环境相当严格。实际上，设置有上述车载电路的引擎附近在引擎旋转时为 100°C 以上的高温，停止引擎旋转时，如果是外部环境温度、例如北美或西伯利亚等寒冷地域，冬季达到 -30°C 以下的低温。因此，车载电路因反复运转引擎与停止引擎而处于 -30°C 以下、 $+100^{\circ}\text{C}$ 以上的热循环。

[0014] 车载电路被长期置于如上所述温度剧烈变化的环境（以下称为热循环环境）时，引起焊料与印制电路板分别热膨胀·收缩。但是，金属的焊料与树脂制印制电路板由于热膨胀率有差异，所以两者上施加有压力。此时，树脂制印制电路板因伸缩而不存在问题，但金属焊料在长期的膨胀·收缩下引起金属疲劳，历经长时间后，有出现裂缝而断裂的现象。

[0015] 也就是说，由于因长期的压力引起金属疲劳，所以也考虑车载电路中，虽然开始使用新车后暂时没有问题，但长期行驶时，锡焊部的焊料发生剥离。其原因在于，锡焊部在热循环环境中虽然不至于断裂，但接合强度减弱时，因受到来自路面的巨大冲击或受到来自引擎的连续微小的振动而发生剥离。

[0016] 因此，用于车载电路的焊料要求在热循环环境中显示优异的耐热循环性。作为车载电路的锡焊，优选使用已经用于民用电子设备的 Sn-3Ag-0.5Cu 的无铅焊料。但是，该无铅焊料由于对于严酷的热循环环境不具有充分的耐热循环性，所以无法用于像汽车那样高温与低温之差非常大的严格的热循环环境。

[0017] 为此，本发明的目标是开发出用于车载电路的焊料合金，所述焊料合金耐受认为从现状来看严格的以 $-55^{\circ}\text{C} \sim +125^{\circ}\text{C}$ 的热循环为基准的 1500 个循环。

[0018] 作为用于车载电路的焊料，当然不仅锡焊性优异，还必须可以在锡焊时不给电子零件或印制电路板带来热影响的温度下锡焊。通常认为锡焊温度为焊料的液相线 $+10 \sim 30^{\circ}\text{C}$ ，焊料的液相线温度提高时，锡焊温度也必须提高，锡焊温度高时，使电子零件或印制电路板热损伤或者机械劣化。回流锡焊电子零件或印制电路板时，如果锡焊温度为 250°C 以下，则不使电子零件或印制电路板热损伤。因此，必需为 250°C 以下的锡焊温度时，液相线温度为 240°C 以下，优选为 235°C 以下。

[0019] 进而，作为用于车载电路的焊料，优选固相线温度为 170°C 以上。其原因在于，设置有锡焊部的环境为高温时，其高温与焊料的固相线温度越近，焊料的接合强度越弱。也就是说，设置有车载电路的部位在引擎室内时，引擎室内是接近于 100°C 的高温，所以固相线温度比引擎室温度至少高 70°C 以上，优选为 170°C 以上。

[0020] 此处，本发明的目的在于提供可以用于车载电路的锡焊、发挥高可靠性的无铅焊料以及使用了该焊料的车载电路。

[0021] 更具体而言，本发明提供下述车载电路用无铅焊料合金以及使用其的车载电路，所述无铅焊料合金在于 -55°C 与 $+125^{\circ}\text{C}$ 的各温度下保持 30 分钟的热循环试验中经过 1500 个循环后焊料接头也未见裂缝贯穿，发挥优异的耐热循环性。

[0022] 使用功率模块 (power module) 或陶瓷基板或金属基板的混合半导体电路的主要

功能是改变输入电源的电压或电流或频率。其输入电源是高输出的锂离子电池、用于汽车或双轮车的铅蓄电池或利用汽车或电车等的马达进行的发电或输电线、从 100V 至 220V 的家庭用电源。通过改变上述输入电源使马达的驱动部工作,或打开汽车头灯之类需要较大电力的头灯,以及转化马达制动时由电磁线圈产生的电,对锂电池或铅蓄电池进行充电。因此,从电路内产生的热量多。另外,形成电路所必需的电阻或电容等芯片零件也使用尺寸为 3216 的大型零件。因此,上述电路中,与印制电路板的接合部容易被热循环破坏。

[0023] 功率模块是其电路内使用功率晶体管的电路,用于电源电路等。由于大多配置有散热板等,大电流流动,所以其特征是配线粗、接合部面积广。

[0024] 混合半导体电路也称为混合集成电路,是在形成配线与电阻或电容器等的陶瓷基板上焊接半导体芯片得到的。该电路是上一代集成电路,但使用硅晶片的集成电路具有耐热性差的缺点,所以大电流流动且耐热性强的混合半导体电路仍作为车载用电路使用。在上述混合半导体电路中,使用的芯片零件也使用大型零件。

[0025] 本发明提供最合适功率模块或混合半导体电路的车载电路用无铅焊料合金以及使用该合金的车载用功率模块或混合半导体电路。

[0026] 本发明人知道现有的耐热循环性优异的无铅焊料作为车载电路用电路无法满足更高的可靠性,必须进一步改良。因此,本发明人针对各种组成与组织的焊料合金,实际使用安装有电子零件的印制电路板测定热循环试验后的电子零件与基板的接合强度,发现特定组成的焊料合金特别是具有析出复元型固溶体组织的合金对于抑制热循环试验导致的接合强度劣化有效,从而完成了本发明。

[0027] 即,本发明是一种无铅焊料,是含有固溶元素的 Sn-Ag-Cu 类焊料合金,并且包含下述合金,所述合金在室温下具有由过饱和固溶体、或固溶元素析出的固溶体构成的合金组织,在热循环环境的高温下具有由在低温下析出的固溶元素再次固溶于 Sn 基质中的固溶体构成的合金组织。

[0028] 根据本发明,可以显著改善热循环环境下使用中的焊料强度。

[0029] 本说明书中,将包括高温下与室温下的情况也包括由固溶体或过饱和固溶体构成合金组织的情况下的、本发明合金所具备的上述合金组织总括地称为“析出物复元型固溶体组织”。

[0030] 图 1 是本发明的合金在高温、低温环境下伴随温度变化的组织变化的说明图。在可以确保充分的固溶限的高温状态下,Bi 固溶于 Sn 基质中,呈现固溶体。但是,在状态图上,冷却时发生 Bi 析出,并且像 Bi 那样大量固溶于 Sn 中的元素的析出物容易粗大化,从而 Bi 自身对 Sn 的机械特性基本没有帮助。但是,本发明中,明确了在有限的时间内反复负载高温低温环境的热循环试验中,暂时在高温下固溶于 Sn 的 Bi 即使在冷却时也不会粗大析出,过饱和固溶体或用扫描型电子显微镜观察不到的程度的来自过饱和固溶体的微细析出物存在于 Sn 中。但是,Bi 的配合量较少时,室温下 Bi 无法作为过饱和固溶体或来自过饱和固溶体的微细析出物存在,所以无法抑制在热循环试验中的裂缝发展,Bi 过多时,因凝固初期的 Bi 偏析,有裂缝发展显著加快的情况。本发明的情况下,通过调整合金组成,通常以在室温下达到过饱和的比例配合 Bi,从而在热循环环境进入冷却阶段时,立即形成过饱和固溶体。

[0031] 在 -55°C 与 $+125^{\circ}\text{C}$ 的各温度下保持 30 分钟的热循环中,呈现上述“析出物复元型

“固溶体组织”是预料之外的。状态图中由于常常考虑平衡状态,所以可以预测具有本发明组成的合金在室温或低温环境下 Bi 的粗大化均进行,但如上所述将加热 30 分钟、冷却 30 分钟的热循环反复 1500 至 3000 个循环后,也可以抑制 Bi 的粗大化,并且 Bi 以过饱和固溶体或来自过饱和固溶体的微细析出物的形式存续于 Sn 中,进而由此发挥至今没有想到的优异的作用效果,这完全是预料之外的。

[0032] 进而,关于凝固初期的粗大的 Bi,通过进行 125℃、200 小时的热处理或在 -55℃~+125℃的 500 个循环下各 30 分钟的热循环试验,在室温下也可以使 Bi 以过饱和固溶体或来自过饱和固溶体的微细析出物的形式分散于 Sn 中,并且通过赋予热循环或高温放置等热负荷,接合部的可靠性提高,这也是预料之外的。

[0033] 此处,本发明的来自过饱和固溶体的 Bi 的析出的效果与因凝固时偏析导致的粗大的 Bi 偏析的效果是不同的,前者是微细的 Bi 以过饱和固溶体或来自过饱和固溶体的微细析出物的形式均匀存在于 Sn 基质中,从而机械强度提高,但后者是作为固溶元素的 Bi 分别粗大地偏析于最终凝固部、晶界以及枝晶臂间(dendrite arm),所以无法期待抑制位错运动(dislocation move)来改善强度的效果。上述“凝固偏析型合金组织”与上述“析出物复元型固溶体组织”在其生成机制、冶金学组织、作用效果方面也存在明显区别。

[0034] 换言之,本发明中,必须以不发生上述 Bi 的偏析的方式来调制合金。具体而言,优选调整 Bi 的含量、或调制合金时进行骤冷凝固,或者在锡焊时实现熔融焊料的急剧凝固或像电源设备那样用于热负荷较大的基板安装,导通时进行热处理,或对于热负荷小的零件暂时在 125℃进行 50~300 小时的热处理,将凝固偏析产生的粗大的 Bi 改善为过饱和固溶体或来自过饱和固溶体的微细析出物等方法。进而,优选排除枝晶结晶成长。

[0035] 进而,本发明人阻止了 Sn-Ag-Cu 共晶附近的合金因 Cu 含量而可靠性变化。即,发现添加 0.8 质量%以上 Cu,能改善作为车载电路用焊料的可靠性,同时通过并用添加 Bi,确认满足安装有电子零件的车载电路所要求的耐热循环性。

[0036] 本说明书所说的“车载电路所要求的耐热循环性”,是指通常汽车使用时常处于的热循环环境中也可以长期稳定使用,但具体而言是指进行将焊料接头在 -55℃与 +125℃的温度下各保持 30 分钟的热循环试验时经过 1500 个循环后锡焊部也未见裂缝贯穿的特性。

[0037] 如上所述,根据本发明的析出物复元型固溶体组织,固溶体被冷却时,基质中的超过固溶限的固溶元素利用因过饱和固溶体而得不到通常的固溶体的程度的固溶体固化或由过饱和固溶体微细析出的析出强化来改善强度。这与利用金属间化合物析出来改善强度的效果相同,但金属间化合物在热循环进行的同时由微细的针状结晶形成块状结晶的化合物,改善强度的效果显著降低。但是,上述“析出物复元型固溶体组织”中的过饱和固溶体或从过饱和固溶体析出的 Bi 如下,固溶元素在热循环环境的高温时再次固溶,另一方面,在室温或低温下 Bi 以过饱和固溶体或从过饱和固溶体微细析出的 Bi 的形式析出于 Sn 基质中。因此,根据上述析出物复元型固溶体组织,不取决于热疲劳的进行,可以期待利用过饱和固溶体或从过饱和固溶体析出的 Bi 获得强度改善效果。也就是说,由于过饱和固溶体或从过饱和固溶体析出的 Bi 组织在热循环环境的使用中反复被恢复,所以半永久地持续强度改善效果。因此,可以抑制热循环环境下的接合强度劣化,并可以提高耐热循环性。

[0038] Cu 添加量为 1.5 质量%时,在没有添加 Bi 的情况下也能得到作为车载电路用满足的耐热循环性,但液相线温度超过 250℃时,难以安装,本发明中,以通常的印制电路板为对

象的焊料合金中, Cu 添加量的上限为 1.2 质量%。优选为 1.0 质量%以下。

[0039] 通常认为焊料的基质中存在金属间化合物时, 耐热循环性提高。本发明人对存在有金属间化合物的无铅焊料的耐热循环性进行了潜心研究, 结果明确即使存在金属间化合物, 耐热循环性主要被其形状或大小、分布状况所左右。例如, 金属间化合物为针状结晶时, 在产生裂缝的情况下, 该结晶发挥类似于混凝土中的钢筋的作用来抑制裂缝进行。但是, 其后在热循环环境下继续使用时, 该针状结晶形成球状, 并且其粗大化为数 μm 左右, 不利于耐热循环性。

[0040] 另外, 已知在热循环环境中, 锡焊部的焊料发生裂缝时, 存在于裂缝进行方向上的金属间化合物因裂缝的应力而球状化并粗大化。因此, 粗大化的金属间化合物仍然无法抑制裂缝的进行。

[0041] 此处, 简单说明在 Sn 为主成分的无铅焊料中, 添加 Ag 或 Cu 的情况下, 形成于 Sn 基质中的金属间化合物 Ag_3Sn 或 Cu_6Sn_5 的微细的针状结晶粗大化而形成粒状结晶的机制。

[0042] Ag_3Sn 或 Cu_6Sn_5 在微细的结晶状态下, 与 Sn 基质的界面面积变得非常大, 界面能量的总和处于非常高的状态。另一方面, 自然现象中反应由高能量状态向低能量状态进行, 所以 Ag_3Sn 或 Cu_6Sn_5 与 Sn 基质的界面面积减小。也就是说, 金属间化合物由微细的针状结晶变化为较大的球状结晶。上述金属间化合物的粗大化容易在热循环环境的高温时发生, 该变化进行时, 仍然无法期待利用金属间化合物的耐热循环性的改善效果。另外, 金属间化合物的粗大化基本不在比较难以负荷应力的凸缘 (fillet) 前端部发生, 在应力集中的芯片零件底部之类的接合部明显。并且, 裂缝发生时, 金属间化合物的球状化与粗大化沿着裂缝的进行方向发生, 粗大化的金属间化合物不阻止裂缝进行。

[0043] 另一方面, 本发明的“析出物复元型固溶体组织”中, 如果上述金属间化合物少, 则难以抑制裂缝发展, 所以至少 Ag_3Sn 与 Cu_6Sn_5 与 Sn 的共晶组织的体积必须占有 40% 以上, Ag 添加量必须为 2.5% 以上, Cu 添加量必须为 0.8% 以上。尽可能优选 Ag 添加量为 2.8% 以上, Cu 添加量为 0.9% 以上。

[0044] 根据本发明人的认识, 本发明的析出物复元型合金组织中的 Bi 的作用效果如下所述。

[0045] 根据将本发明的 Bi 固溶的固溶体与 Bi 过饱和固溶体以及含有 Bi 微细析出物的固溶体, 在任一种形态下, 无铅焊料的耐热循环性均提高。此处, 固溶体是溶质原子嵌入溶剂金属的晶格间的稳定位置, 或者溶剂与溶质的原子彼此置换相同的晶格点而得到的。本发明的无铅焊料中, Bi 固溶于 Sn 基质中, 但作为溶剂原子的 Sn 与作为溶质原子的 Bi 由于大小差别引起变形而发生固化。此处, 如果考虑从过饱和固溶体析出 Bi 的情况, 则焊料完全凝固时, 过饱和固溶体发生凝固, 但随着其后的温度降低, 超过固溶限的 Bi 微细析出, 利用此时的析出物与 Sn 基质间的格子变形而固化, 耐热循环性提高。

[0046] 因此, 微细的金属间化合物存在于 Sn 基质中, 同时 Bi 固溶于 Sn 并且从过饱和固溶体析出 Bi 的焊料合金利用它们的协同作用, 耐热循环性进一步提高。

[0047] 但是, 车载电路如上所述地被暴露于热循环环境, 无铅焊料中的金属间化合物较大地变成球状, 从而利用金属间化合物抑制裂缝的效果消失。但是, 若固溶了 Bi 的 Sn 基质本身与从过饱和固溶体析出微细的 Bi 的 Sn 基质具有提高耐热循环性的效果, 则可以抑制裂缝进行。但是, 直至微细的金属间化合物粗大化为止, 裂缝抑制效果充分, 为了持续抑制

裂缝发展的效果,至少 Ag_3Sn 和 Cu_6Sn_5 及 Sn 的共晶组织的体积必须占 40% 以上,Ag 添加量必须为 2.5% 以上,Cu 添加量必须为 0.8% 以上。尽可能优选 Ag 添加量为 2.8% 以上,Cu 添加量为 0.9% 以上。

[0048] 特别是由于在 125°C 下 12 质量% 以上 Bi 固溶于 Sn 基质中,所以在本发明的 Bi 含量的情况下,恢复至室温时形成过饱和固溶体,Bi 的微细析出物与热疲劳没有关系地存在,像 Ag_3Sn 、 Cu_6Sn_5 等金属间化合物那样,合金的强度改善效果不随着热循环经过而降低。

[0049] 因此,将用以 Sn 为主成分的无铅焊料锡焊得到的试样放置于热循环环境时,金属间化合物存在于 Sn 基质中,同时 Bi 固溶时,利用它们的协同效果,初期可以维持优异的耐热循环性。并且,长期放置于热循环环境中,金属间化合物形成较大的球状,例如即使锡焊部的焊料发生裂缝,由于固溶 Bi 得到的 Sn 基质抑制裂缝进行,所以锡焊部完全剥离为止的寿命延长。

[0050] 如上所述,即使将使 Bi 固溶于 Sn 基质中得到的无铅焊料在例如 $-55^\circ\text{C} \sim +125^\circ\text{C}$ 的各温度下暴露 30 分钟进行 1500 个循环或 3000 个循环的民用电子设备无法想象的非常严酷的热循环环境中放置,存在于 Sn 基质中的 Bi 固溶,并且利用从过饱和固溶体析出的微细 Bi 的析出物可以维持优异的耐热循环性。特别是 Bi 有时在锡焊初期因凝固偏析而一部分粗大析出,但在该情况下,将用含 Bi 的无铅焊料锡焊的样品放置于热循环环境中时,热循环环境初期是粗大的 Bi 随着时间经过而慢慢变微细,提高耐热循环性。但是,优选 Bi 的凝固偏析开始就是尽可能少的量。

[0051] 此处,本发明如下所述。

[0052] (1) 一种车载电路用无铅焊料,其特征在于,包含 2.8 ~ 4 质量% 的 Ag、1.5 ~ 6 质量% 的 Bi、0.8 ~ 1.2 质量% 的 Cu、剩余量的 Sn,更具体而言,具有析出物复元型固溶体组织。

[0053] (2) 如上述 (1) 所述的无铅焊料,其中,包含 3 ~ 3.4 质量% 的 Ag、2.5 ~ 5 质量% 的 Bi、0.9 ~ 1.1 质量% 的 Cu、剩余量的 Sn。

[0054] (3) 如上述 (1) 或 (2) 所述的无铅焊料,其中,含有总量为 0.005 ~ 0.05 质量的从由 Ni、Fe 与 Co 构成的组中选择的至少 1 种来代替一部分 Sn。

[0055] (4) 如上述 (1) 至 (3) 中任一项所述的无铅焊料,其中,含有总量为 0.0002 ~ 0.02 质量% 的从由 P、Ge 与 Ga 构成的组中选择的至少 1 种来代替一部分 Sn。

[0056] (5) 如上述 (1) 至 (4) 中任一项所述的无铅焊料,其中,含有 1 质量% 以下的 In 来代替一部分 Sn。

[0057] (6) 如上述 (1) 至 (5) 中任一项所述的无铅焊料,其中,含有 1 质量% 以下的 Zn 来代替一部分 Sn。

[0058] (7) 一种车载电路,其具有由上述 (1) 至 (6) 中任一项所述的无铅焊料构成的焊料接头部。

[0059] (8) 一种车载电路,是混合半导体电路,其具有由上述 (1) 至 (6) 中任一项所述的无铅焊料构成的焊料接头部。

[0060] 此处,本发明的热循环试验如下:在印制电路板的锡焊图案 (1.6×1.2 (mm)) 上以 $150 \mu\text{m}$ 的厚度印刷涂布无铅的焊料膏,载置 $3.2 \times 1.6 \times 0.6$ (mm) 的芯片电阻零件,用峰温度为 245°C 的回流炉进行锡焊,然后,将安装了该芯片电阻零件的印制电路板在 $-55^\circ\text{C} \sim$

+125℃下分别保持 30 分钟,以该操作为 1 个循环,进行 1500 个循环。

[0061] 本发明中,所谓“耐热循环性优异”,是指上述热循环试验后用接合强度试验机从横向朝向水平方向对印制电路板上的芯片电阻零件施力,剥离芯片电阻零件,此时的强度为平均 20N(牛顿)以上,最小值为 15N 以上时,耐热循环性优异。

[0062] 本发明的焊料合金可使焊料熔融而用于流动锡焊,配合适当焊剂作为焊料膏而用于回流锡焊,进而用焊料镊刀进行锡焊的松脂心软焊料,或者可以以颗粒、带、球之类的预成型形态进行使用,没有特别限定,优选作为焊料膏使用。

[0063] 本发明的无铅焊料具有耐热循环性优异的组成,在热循环环境中,利用初期微细针状结晶的金属间化合物的存在以及 Bi 固溶于 Sn 基质中,并且利用来自过饱和固溶体的 Bi 的微细析出物,可以充分发挥耐热循环性。

[0064] 另外,本发明的无铅焊料长期放置于热循环环境中,微细针状结晶的金属间化合物形成粗大的球状结晶,即使无法抑制因金属间化合物导致的裂缝进行,由于 Bi 固溶或来自过饱和固溶体析出的 Bi 分散,基质本身也具有良好的耐热循环性,所以可以长期发挥稳定的可靠性。

[0065] 另一方面,本发明的“析出物复元型固溶体组织”中,如果上述金属间化合物较少,则难以抑制裂缝发展,所以至少 Ag_3Sn 与 Cu_6Sn_5 与 Sn 的共晶组织的体积必须占有 40% 以上,Ag 添加量必须为 2.5% 以上,Cu 添加量必须为 0.8% 以上。尽可能优选 Ag 添加量为 2.8% 以上,Cu 添加量为 0.9% 以上。

[0066] 进而,本发明的无铅焊料由于在 Sn-Ag-Cu 合金中含有适量、即仅含有不将固相线温度过度降低的量的降低液相线温度的 Bi,所以可以在与现在常用于电子设备的锡焊的 Sn-3Ag-0.5Cu 的无铅焊料相同的条件下进行锡焊,不仅可以使使用现有的锡焊装置,还具有对电子零件的热影响少的特点。

[0067] 本发明的焊料合金与焊料接头即使进行 1500 个循环的热循环试验,也可以充分发挥可靠性。

[0068] 本发明的进一步的方案是一种无铅焊料,其特征在于,还含有总量为 0.005 ~ 0.05 质量%的选自 Ni、Fe、Co 中的至少 1 种,其即使进行 1500 个循环的热循环试验,也可以充分发挥可靠性,同时使用焊料镊刀时可以提高该镊刀前端的寿命。

[0069] 本发明的又一个其他方案是一种无铅焊料,其特征在于,含有总量为 0.0002 ~ 0.02 质量%的选自 P、Ge、Ga 中的至少 1 种,即使进行 1500 个热循环试验,也可以充分发挥可靠性,同时可以防止锡焊后在高温环境下焊料表面变色。

[0070] 本发明的优选范围的焊料即使进一步进行 3000 个热循环试验,也可以充分发挥可靠性。

[0071] 本发明的无铅焊料当然可以用于使用时发热的安装有功率晶体管或线圈的电子设备的锡焊,特别是通过用于车载电路,能更有效地发挥其特性。此处,所谓车载电路,是组装到所谓的汽车电子控制装置的中央计算机的电路,控制引擎输出控制、刹车控制等的装置,通常设置于引擎附近。

附图说明

[0072] 【图 1】本发明中利用的“析出物复元型固溶体组织”的示意说明图。

- [0073] 【图 2】实施例 2 的试验 1 中得到的试验基板的截面图。
[0074] 【图 3】实施例 2 的试验 2 中得到的试验基板的截面图。
[0075] 【图 4】实施例 2 的试验 3 中得到的试验基板的截面图。

具体实施方式

[0076] 说明本发明中限定了焊料组成的原因。

[0077] Bi 的添加量上限为 6 质量%，但添加高于该值的 Bi 时，锡焊时因 Bi 凝固偏析而产生的 Sn-Bi 共晶组织变多，在热循环环境下，Bi 不固溶于 Sn，晶析于基质中的过剩的 Bi 粗大化，反而降低耐热循环性。Bi 添加量少于 1.5 质量%时，由于常温下的固溶限而不能从过饱和固溶体析出 Bi，无法满足目标的耐热循环性。也就是说，利用 Bi 的固溶体与过饱和固溶体的析出的相互作用，显著改善耐热循环性。Bi 含量优选为 2.5 ~ 5.5 质量%。更优选为 2.5 质量%以上小于 5 质量%。

[0078] Ag 与 Sn 形成金属间化合物 Ag_3Sn ，有助于提高耐热循环性。另外，Ag 使锡焊时对于锡焊部的润湿性良好，同时有降低 Sn 的液相线温度的效果。Ag 的添加量少于 2.8 质量%时，耐热循环性降低，并且多于 4 质量%时，不仅无法期待提高添加时的耐热循环性或润湿性，而且液相线温度上升，锡焊性降低。进而，昂贵的 Ag 的添加量增多对经济不利。Ag 含量优选为 3 ~ 3.4 质量%。

[0079] Cu 对于防止安装基板的 Cu 电路或电子零件的 Cu 电极熔解是必须的。通常的锡焊中，接合部多次熔融，在补修工序中接合部的温度比通常的锡焊温度高，引起基板或零件的 Cu 发生熔解即 Cu 腐蚀。特别是以 Sn 为主成分的无铅焊料中，Cu 熔解迅速，基板或零件的 Cu 被腐蚀。

[0080] 本发明中通过含有 Cu 来防止该 Cu 腐蚀。

[0081] 另一方面，半导体元件或陶瓷基板的镀 Ni 中，镀敷厚度较薄时，使用以 Sn 为主成分的无铅焊料进行锡焊时，Ni 熔解剧烈，镀 Ni 基底的金属露出，丧失作为镀 Ni 的隔离层的功能。

[0082] 特别是在车载电路中，安全上重要的安装基板或电子零件多，锡焊时必须完全防止断线或电子零件的功能降低，防止被锡焊部的 Cu 熔解是重要的。为了防止 Cu 腐蚀，必须添加至少 0.8 质量%以上的 Cu。但是，添加超过 1.2 质量%的 Cu 时，液相线温度超过 240℃，所以必须提高锡焊温度，反而会使电子零件或印制电路板发生热损伤。进而，Cu 添加量也有抑制热循环环境中的强度劣化的效果，特别是在 Bi 添加量少于 5 质量%的情况下，Cu 添加量小于 0.8 质量%时，可靠性达不到车载电路的基准。优选的 Cu 含量是 0.9 ~ 1.0 质量%。

[0083] 本发明中，为了进一步提高耐热循环性，同时提高焊料自身的机械强度、抑制 Cu 腐蚀等特性，也可以添加总量为 0.005 ~ 0.05 质量%的从由 Ni、Fe 与 Co 构成的组中选择的 1 种以上。上述添加物总计小于 0.005 质量%时，无法显现提高上述特性的效果，并且总计多于 0.05 质量%时，液相线温度超过 240℃。

[0084] 进而，本发明中，为了防止焊料氧化以抑制焊料变色，也可以添加总计 0.0002 ~ 0.02 质量%的从由 P、Ge 与 Ga 构成的组中选择的 1 种以上。上述添加量总计少于 0.0002 质量%时，没有抗氧化的效果，并且添加超过总计 0.02 质量%时，抑制锡焊性。

[0085] 此外，本发明中，根据需要可以配合 In 或 Zn。在为了降低熔融温度而配合 In 的情

况下,添加超过 1 质量%时,Bi 与 In 两者发生凝固偏析,在 125℃以下一部份焊料熔融。在 125℃的高温下,即使 Sn 基质中存在一部分 In 与 Bi 浓化的 Sn 液相,强度也基本不变,但延性、所谓的伸展性严重降低,添加多于 1 质量%时,延性基本消失,难以作为焊料合金使用。因此,In 的添加量相对于 Sn-Ag-Cu-Bi 合金为 1 质量%以下。

[0086] Zn 氧化剧烈,另一方面,由于提高与金属的反应性,所以在惰性气氛中的锡焊性变良好。但是,Zn 相对于 Sn-Ag-Cu-Bi 合金过量添加时,液相线温度上升,所以其添加量优选为 1 质量%以下。

[0087] 本发明的合金组成中,例如在 100℃以上的高温时,含有 Bi 的固溶体、根据需要分散有一部分金属间化合物的含有 Bi 的固溶体发挥所使用的强度,另一方面,例如在 25℃以下的低温下,利用 Bi 过饱和固溶体或 Bi 的析出强化发挥所用的强度。具有上述功能的焊料接头至今未见。

[0088] 因此,本发明是具有上述焊料接头部的车载电路、特别是混合半导体电路。另外,本发明考虑到焊料接头部的优异的耐热性,也可以用于功率模块。

[0089] **【实施例 1】**

[0090] 本例中制备表 1 所示的各组成的焊料合金,按照下述要领评价其特性。本发明的实施例与比较例的特性评价结果总结示于表 1。

[0091]

【表1】

	组成(质量%)				熔点(°C) ※1		热循环试验后的接合强度(N) ※2				Cu 腐蚀 ※3	备注	
	Sn	Bi	Ag	Cu	其它	固相线温度	液相线温度	1500 循环		3000 循环			
								平均值	最低值	平均值			最低值
1	余量	1.5	3.3	0.9		204	216	40.0	26.7	25.8	14.8	无	至 1500 个循环
2	余量	2	3.3	0.9		202	215	43.3	31.3	28.4	18.1	无	至 1500 个循环
3	余量	2.5	3.3	0.9		202	215	48.0	34.2	32.4	20.3	无	至 3000 个循环
4	余量	3	3.3	0.9		199	214	52.8	37.0	36.5	22.6	无	至 3000 个循环
5	余量	4	3.3	0.9		192	213	64.6	39.7	47.5	24.9	无	至 3000 个循环
6	余量	5	3.3	0.9		188	212	70.7	45.0	53.5	29.6	无	至 3000 个循环
7	余量	6	3.3	0.9		184	211	52.8	26.0	36.5	14.3	无	至 1500 个循环
8	余量	1.5	3	1.1		204	230	37.1	24.1	23.6	12.9	无	至 1500 个循环
9	余量	1.5	4	1		204	231	33.6	20.8	20.9	10.8	无	至 1500 个循环
10	余量	4	3	1.1		199	230	64.4	42.3	47.3	27.1	无	至 3000 个循环
11	余量	4	4	1		199	235	65.1	35.8	48.0	21.6	无	至 3000 个循环
12	余量	5	3	1.1		188	230	77.0	48.8	60.1	33.1	无	至 3000 个循环
13	余量	5	4	1.2		188	235	83.3	47.5	66.9	31.8	无	至 3000 个循环
14	余量	3	3	1	0.03Ni	199	214	53.0	31.8	36.5	22.6	无	至 3000 个循环
15	余量	3	3	1	0.01Co	199	214	52.7	34.3	36.9	22.3	无	至 3000 个循环
16	余量	3	3	1	0.005Fe	199	214	50.1	32.6	32.6	22.8	无	至 3000 个循环
17	余量	3	3	1	0.0002P	199	214	54.1	32.5	37.9	21.1	无	至 3000 个循环
18	余量	3	3	1	0.01Ga	199	214	52.1	33.9	33.9	23.7	无	至 3000 个循环
19	余量	3	3	1	0.015P	199	214	49.8	29.9	32.4	21.2	无	至 3000 个循环
20	余量	3	3	1	0.005Ge	199	214	50.0	32.5	35.0	22.8	无	至 3000 个循环
21	余量	3	3	1	0.8In	198	213	48.2	33.7	31.3	21.9	无	至 3000 个循环
22	余量	3	3	1	0.2Zn	199	214	52.8	31.7	34.3	22.2	无	至 3000 个循环
比	余量		3	0.5		217	220	20.3	14.3	11.6	6.9	有	耐热循环性低

实施例

[0092]

2	余量		3	0.8		217	219	23.8	15.0	14.0	7.3	无	耐热循环性低
3	余量		3	1		217	230	24.5	18.9	14.4	9.6	无	耐热循环性低
4	余量		3	1.2		217	249	22.4	11.7	13.0	5.5	无	耐热循环性低
5	余量		3	1.5		217	256	37.8	22.8	24.1	12.1	无	液相线高
6	余量	1	2.5	0.5		211	219	21.0	13.0	12.1	6.2	有	耐热循环性低
7	余量	1	2.8	0.5		211	218	23.1	14.3	13.5	6.9	有	耐热循环性低
8	余量	1	3.3	0.7		208	217	28.0	16.9	16.9	8.4	有	耐热循环性低
9	余量	1	3.3	1		208	217	28.1	14.5	16.9	7.0	无	耐热循环性低
10	余量	1	4			208	230	23.1	13.0	13.5	6.2	有	耐热循环性低
11	余量	1.5	2.5	0.5		208	218	21.0	10.4	12.1	4.8	有	耐热循环性低
12	余量	2	1.5	1		205	248	14.7	11.7	8.1	5.5	无	耐热循环性低
13	余量	2	2.5	0.5		205	217	20.3	10.4	11.6	4.8	有	耐热循环性低
14	余量	2	3			206	220	24.5	13.0	14.4	6.2	有	耐热循环性低
15	余量	2	3	0.5		203	216	28.8	16.1	17.4	7.9	有	耐热循环性低
16	余量	2	3	0.8		203	216	29.8	18.5	18.1	9.4	无	耐热循环性低
17	余量	2	3.5			206	218	24.5	13.0	14.4	6.2	有	耐热循环性低
18	余量	2	4			206	227	26.6	13.0	15.9	6.2	有	耐热循环性低
19	余量	3	3	0.7		199	214	35.0	18.9	22.0	9.6	有	耐热循环性低
20	余量	3	3.5			201	216	28.7	16.3	17.3	8.0	有	耐热循环性低
21	余量	3	4			201	225	27.3	15.0	16.4	7.3	有	耐热循环性低
22	余量	5	1	0.5		188	223	23.1	14.3	13.5	6.9	有	耐热循环性低
23	余量	5	3			190	214	56.0	32.5	39.4	19.0	有	
24	余量	5	3	0.5		188	213	63.0	35.8	45.9	21.6	有	
25	余量	5	3	1.5	1in	185	250	60.2	20.1	40.1	14.2	无	液相线高
26	余量	5	3.5			190	214	59.5	29.3	42.6	16.6	有	
27	余量	6	3.5			186	215	42.0	16.3	27.4	8.0	有	耐热循环性低
28	余量	6	4			187	223	45.5	15.0	30.3	7.3	有	耐热循环性低
29	余量	7.5	2	0.5		174	210	28.0	15.0	16.9	7.3	无	耐热循环性低·固相线低
30	余量	8	2			172	212	24.5	13.7	14.4	6.5	有	耐热循环性低·固相线低

较例

[0093] 表1的熔点测定、热循环试验、Cu腐蚀试验如下所述。

[0094] 熔点测定(*1)：

[0095] 利用差示扫描热量测定装置(DSC)测定固相线温度与液相线温度。

[0096] 差示扫描热量测定装置的升温速度为 5℃ /min, 试样量为约 15g。

[0097] 如果考虑锡焊时对电子零件或印制电路板的热影响, 则液相线温度优选为 240℃ 以下。另外, 为了不减弱高温时的接合强度, 固相线温度为 170℃ 以上。

[0098] 热循环试验 (* 2) :

[0099] 由表 1 所示的焊料合金制备平均粒径为 30 μ m 的焊料粉末, 与下述组成的焊剂配合・混合来制成焊料膏。

[0100] 粉末焊料 :89 质量%

[0101] 焊剂 :11 质量%

[0102] 焊剂组成 :

[0103]

聚合松香	55质量%
氢化蓖麻油	7质量%
二苯基胍 HBr	1质量%
二甘醇单己醚	37质量%

[0104] 在尺寸为 1500mm×1400mm、厚度为 1.6mm 的 6 层 FR-4 的玻璃环氧基板内的锡焊图案 (1.6×1.2(mm)) 锡焊大小为 3.2×1.6×0.6(mm) 的芯片电阻零件。锡焊使用厚度为 150 μ m 的金属掩模, 将焊料膏印刷于电极部分后, 用峰温度设定为 245℃ 的回流炉加热。然后, 将安装有该芯片电阻零件的印制电路板投入设定在 -55℃ 与 +125℃ 分别保持 30 分钟的条件下的热循环槽中, 反复 1500 个循环和 3000 个循环, 以暴露于该热循环环境的安装基板作为试验试样。对于该试验试样的芯片电阻零件, 用肖氏强度试验装置以剪切速度 5mm/min 剥取芯片电阻零件, 测定此时的剥离强度 (N:牛顿)。试验试样进行各 15 ~ 20 个。结果示于表 1。表 1 的数据是 15 ~ 20 个的平均值与最低值。

[0105] 热循环试验中, 主要因裂缝发生而接合强度降低, 但裂缝进行越剧烈, 接合强度越低。该热循环试验中, 裂缝完全贯穿时, 其强度为 10N 以下。1500 个循环的热循环试验中, 如果有平均为 30N 以上且最小值为 20N 以上的接合强度, 则裂缝未完全贯穿接合部, 可靠性方面是充分的。并且, 在更严格的条件的 3000 个循环中, 如果有平均为 30N 以上且最小值为 20N 以上的接合强度, 则可以有更长期的可靠性。

[0106] Cu 腐蚀试验 (※3)

[0107] 在容量为 15Kg 的小型喷流焊料槽中投入各合金, 设定为 260℃ 的熔融状态。并且将来自喷流焊料槽的喷流口的喷流高度调整为 5mm。

[0108] 本试验中使用的试验试样是将铜配线的厚度为 35 μ m 的 FR-4 玻璃环氧基板剪裁成适当的大小而得到的。

[0109] 试验方法如下, 在试验试样的铜配线面涂布预焊剂, 进行约 60 秒预加热, 将基板温度设定为约 120℃。然后, 将该试验试样设置于距离喷流焊料槽的喷流口 2mm 上部, 在喷流的熔融焊料中浸渍 3 秒。反复进行该工序, 测定试验试样的铜配线尺寸减小到一半的浸渍次数。考虑车载电路的可靠性, 必须是浸渍次数为 4 次以上也不减少一半的试样。将浸渍次数是 4 次不减少一半的试样设为“无”, 将 3 次以下减少一半的试样设定为“有”。

[0110] 由表 1 所示的结果也可知, 本发明的无铅焊料不仅耐热循环性优异, 也不发生 Cu

腐蚀。

[0111] 进而,本发明的无铅焊料由于固相线温度为 180℃以上,所以即使将用本发明的无铅焊料进行锡焊的车载电路设置于汽车的阀盖附近置于高温状态也不容易剥离。并且,由于液相线温度为 230℃以下,所以锡焊时不会将电子零件或印制电路板热损伤。

[0112] 另一方面,被认为耐热循环性优异的现有例的无铅焊料中,不满足车载电路所要求的耐热循环性,或者固相线温度或液相线温度过高或过低,不适用于车载电路的锡焊。

[0113] 【实施例 2】

[0114] 本例中,由本发明的无铅焊料构成模拟的混合半导体电路的焊料接头部,显示此时的焊料接头部的评价结果。

[0115] 试验 1:

[0116] 在大小为 30mm×40mm×0.3mm 的贴铜的铝基板 1 与 50mm×50mm×3.5mm 的 Cu 基基板(金属基板)2 之间,载置厚度为 200 μm、30mm×40mm 的板状的表 2 所示的焊料组成的焊料颗粒,在氢还原气氛中于 260℃的峰温度条件下进行回流锡焊,制成试验基板。

[0117] 图 2 显示本试验中得到的试验基板的截面图。将试验基板投入设定成 -55℃~+125℃、移动时间为零分钟、-55℃与 +125℃下分别保持 30 分钟的条件下的热循环槽中,以截面观察 2000 个循环后的裂缝发展率。表 2 显示用光学显微镜观察 2000 个循环后的焊料接头部最大长度的界面,裂缝长度相对于焊料接头部最大长度的的平均值。

[0118] 试验 2:

[0119] 在长度为 35mm×70mm×0.2mm 的贴铝的铝基板 5 与 50mm×120mm×3mm 的 Cu 基基板 6 之间,载置厚度为 200 μm、35mm×70mm 的板状的表 2 所记载焊料组成的焊料颗粒,在氢还原气氛中于 260℃的峰温度条件进行回流焊料,制成试验基板。

[0120] 图 3 表示本试验中得到的试验基板的截面图。在与试验 1 相同的条件下,截面观察 2000 个循环后的裂缝发展率。相同地表 2 表示用光学显微镜观察 2000 个循环后的焊料接头部最大长度的截面,裂缝长度相对于焊料接头部最大长度的平均值。

[0121] 试验 3:

[0122] 在大小为 7mm×7mm×400mm 的 Si 元件 9 与 20mm×20mm×0.3tCu 引线框 10 间设置厚度为 100 μm、7mm×7mm 的板状的表 2 所记载焊料组成的焊料颗粒后,在氢还原气氛中于 260℃的峰温度条件下进行回流锡焊,制成试验基板。

[0123] 图 4 表示本试验中得到的试验基板的截面图。在与试验 1 相同的条件下,截面观察 2000 个循环后的裂缝发展率。相同地表 2 表示用光学显微镜观察 2000 个循环后的焊料接头部最大长度的截面,裂缝长度相对于焊料接头部最大长度的平均值。

[0124] 【表 2】

[0125]

		组成 (质量%)					热循环试验后的裂缝发展率 (%) 2000个循环		
		Sn	Bi	Ag	Cu	其他	试验1	试验2	试验3
实施例	1	余量	1.5	3	0.8		49	45	35
	2	余量	2.5	3	0.9		42	43	25
	3	余量	3	3	0.8		30	35	20
	4	余量	4	3	0.9		32	32	22
	5	余量	5	3	0.8		25	25	18
	6	余量	6	3	0.8		40	36	25
	7	余量	3	3	0.9	0.03Ni	33	34	31
	8	余量	3	3	0.9	0.01Co	35	38	22
	9	余量	3	3	0.9	0.005Fe	35	32	25
	10	余量	3	3	0.9	0.0002P	29	29	26
	11	余量	3	3	0.9	0.015P	30	31	21
	12	余量	3	3	0.9	0.005Ge	35	34	24
	13	余量	3	3	0.9	0.8In	37	36	25
比较例	14	余量	0	3	0.5		75	78	50
	15	余量	8	3	0.5		90	89	62

[0126] 由表2可知,在试验1、试验2及试验3的任一个形式的混合半导体电路中,使用组成为 Sn-Bi-Ag-Cu 的焊料而形成的混合半导体电路与使用比较例的组成为 Sn-Ag-Cu 的焊料的混合半导体电路相比,裂缝长度成长缓慢,可靠性高。

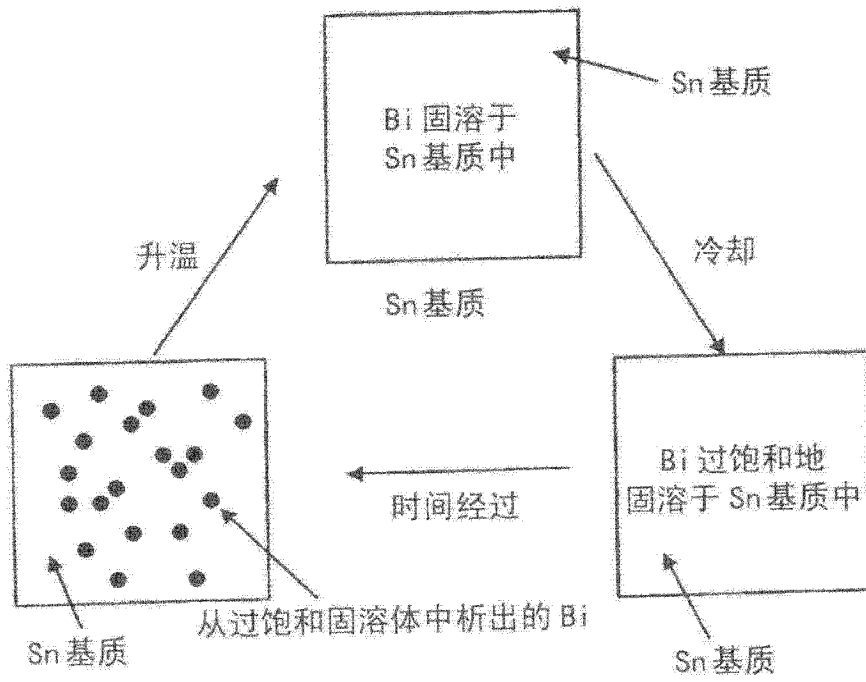


图 1

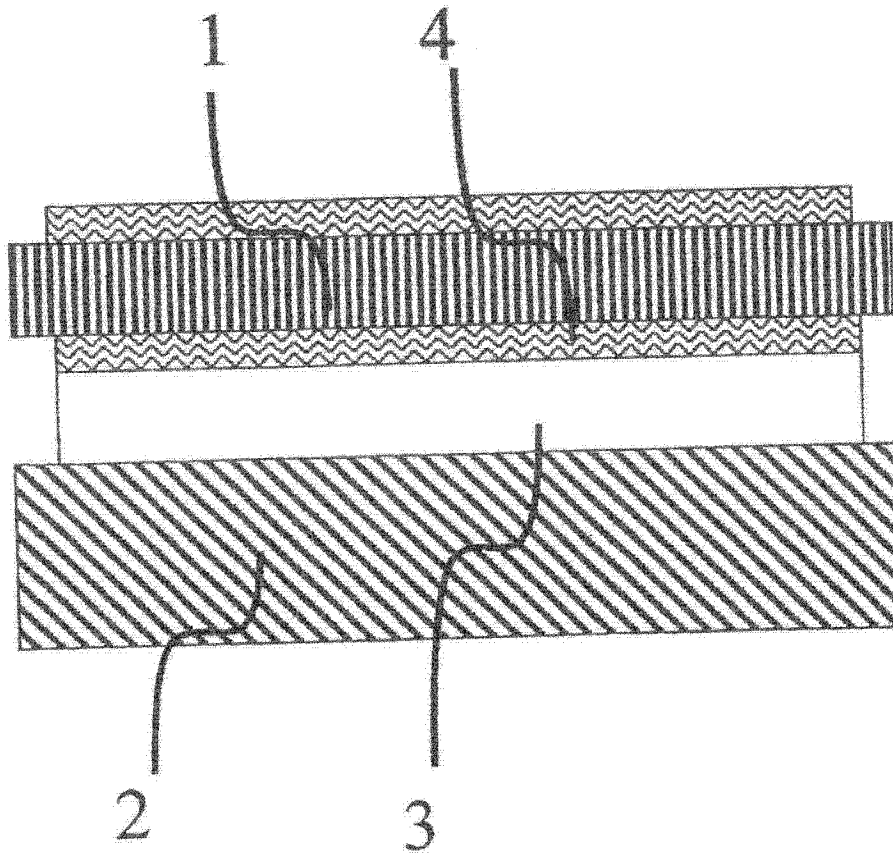


图 2

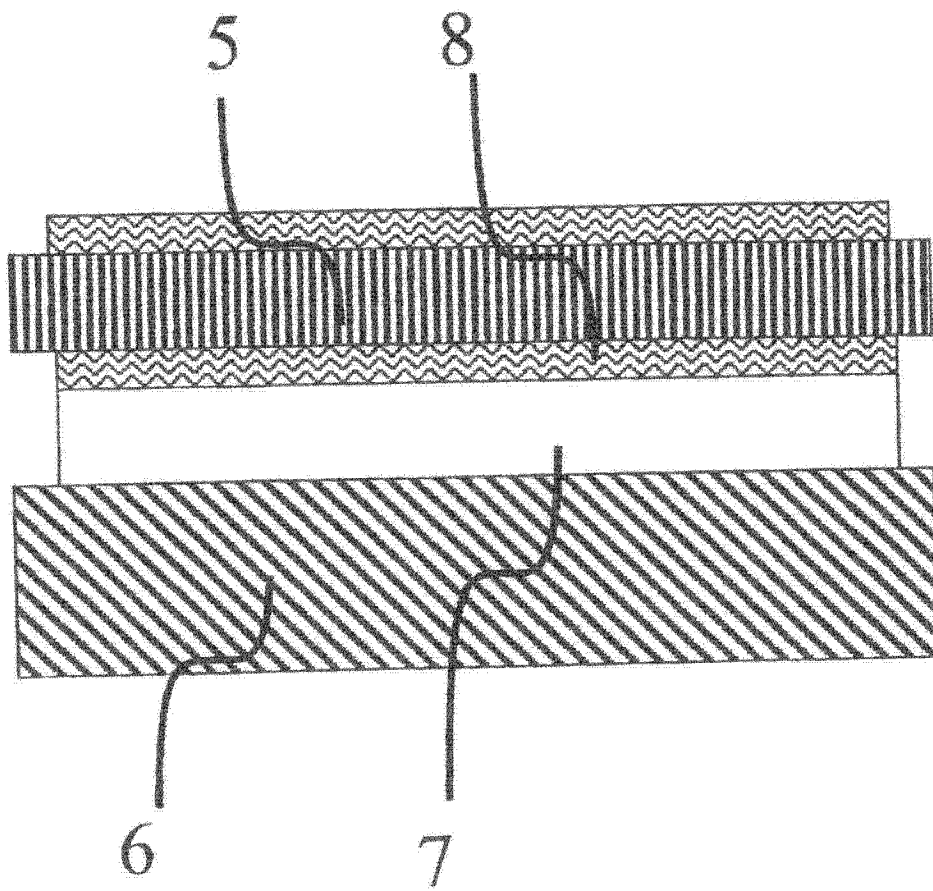


图 3

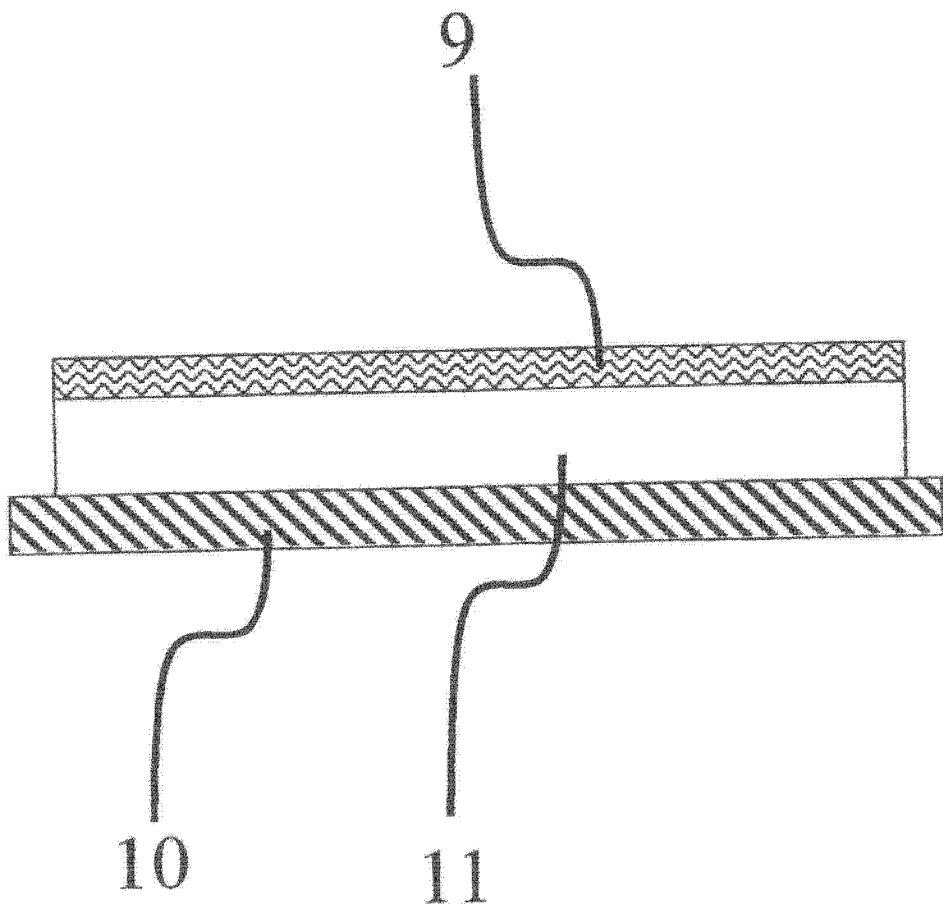


图 4