

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 445 158**

51 Int. Cl.:

**B23K 35/26**

(2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.04.2004** **E 04291027 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2013** **EP 1468777**

54 Título: **Soldadura libre de plomo**

30 Prioridad:

**17.04.2003 JP 2003112287**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**28.02.2014**

73 Titular/es:

**SENJU METAL INDUSTRY CO., LTD. (100.0%)  
23 SENJU-HASHIDO-CHO ADACHI-KU  
TOKYO, 120-8555, JP**

72 Inventor/es:

**AMAGAI, MASAZUMI;  
WATANABE, MASAKO;  
MURATA, KENSHO;  
TOYODA, YOSHITAKA;  
UESHIMA, MINORU;  
OHNISHI, TSUKASA;  
TASHIMA, TAKESHI;  
SOUMA, DAISUKE;  
ROPPONGI, TAKAHIRO y  
OKADA, HIROSHI**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 445 158 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Soldadura libre de plomo

**Campo técnico**

- 5 La presente invención se refiere a una soldadura libre de plomo adecuada para soldar componentes electrónicos. En particular, se refiere a una soldadura libre de plomo adecuada para formar uniones de soldadura diminutas tales como aquellas formadas mediante perlas de soldadura. La presente invención se refiere también a una bola de soldadura y a una perla de soldadura fabricado de soldadura libre de plomo.

**Técnica antecedente**

- 10 Hay una demanda constante para la disminución del tamaño e incremento de la velocidad de operación de los equipos electrónicos. Para hacer frente a esta demanda, es necesario disminuir el tamaño de los componentes electrónicos usados en los equipos electrónicos y para fabricar los componentes multi-funcionales. Un ejemplo representativo de los componentes electrónicos a los que se dirigen los esfuerzos para producir una disminución en el tamaño y multi-funcionalidad son los encapsulados BGA (matriz de rejilla de bolas).

- 15 Un encapsulado BGA incluye típicamente un sustrato que tiene un chip de circuito integrado (IC) semiconductor montado sobre su superficie superior en una matriz similar a una rejilla de electrodos formados sobre su superficie inferior. Se fija una masa de soldadura redondeada, denominada como perla de soldadura, a cada uno de los electrodos. El encapsulado BGA se puede conectar a una tarjeta de circuito impreso, por ejemplo, colocando el encapsulado BGA en la parte superior de una tarjeta de circuito impreso haciendo contacto cada una de las perlas de soldadura del encapsulado con un terminal eléctricamente conductor correspondiente de la tarjeta de circuito impreso, y calentando a continuación el encapsulado BGA y la tarjeta de circuito impreso de modo que se fundan las perlas de soldadura y se suelden a los terminales. Cada una de las perlas de soldadura forma una unión de soldadura diminuta que conecta mecánicamente y eléctricamente el encapsulado BGA a la tarjeta de circuito impreso. El uso de perlas de soldadura es ventajoso porque permite la formación simultáneamente de un gran número de uniones de soldadura uniformes para todos los electrodos de un encapsulado BGA.

- 25 Los encapsulados BGA pueden tener un amplio intervalo de tamaños y estructuras. Cuando un encapsulado BGA tiene aproximadamente las mismas dimensiones planas que el chip de circuito integrado montado sobre su sustrato, se clasifica como un CSP (encapsulado a escala de chip). Cuando un encapsulado BGA incluye una pluralidad de chips de IC, se clasifica como un MCM (módulo multi-chip).

- 30 Las perlas de soldadura de un encapsulado BGA se pueden formar mediante un cierto número de procedimientos. Un procedimiento emplea bolas de soldadura. En este procedimiento, los electrodos del sustrato de la BGA (que pueden estar en la forma de un sustrato discreto o una oblea para ser cortada en un número de sustratos), se recubre con un fundente adhesivo, y se colocan bolas de soldadura previamente formadas en la parte superior de los electrodos recubiertos y se mantienen sobre ellas mediante el fundente. El sustrato BGA se calienta entonces en un aparato de calentamiento tal como un horno de reflujo hasta una temperatura suficiente para fundir las bolas de soldadura y darles forma de perlas de soldadura sobre los electrodos.

- 35 Otro procedimiento de formación de perlas de soldadura emplea una pasta de soldadura, que comprende polvo de soldadura mezclado con fundente pastoso. En este procedimiento, las perlas de soldadura se forman en general sobre una oblea que tenga terminales en posiciones sobre las que se han de formar las perlas. Se coloca una máscara metálica que tiene orificios de aproximadamente el mismo tamaño que los terminales de una oblea, sobre la parte superior de la oblea con los orificios en alineación con los terminales. La pasta de soldadura se imprime entonces sobre los terminales forzando a la pasta de soldadura a través de los orificios en la máscara usando un escurridor. La oblea impresa con la pasta de soldadura se calienta entonces en un horno de reflujo de modo que se funda el polvo de soldadura y los de forma como perlas de soldadura sobre los terminales de la oblea.

- 45 En el pasado, se usaron comúnmente, bolas de soldadura fabricadas con una aleación de Sn-Pb, para formar perlas de soldadura para encapsulados BGA. Una bola de soldadura de Sn-Pb no sólo tiene una excelente soldabilidad con respecto a los electrodos de un sustrato BGA, sino que una aleación de Sn-Pb, y particularmente una composición eutéctica tiene un punto de fusión suficientemente bajo como para que no se transmita efectos térmicos perjudiciales al encapsulado BGA o a una tarjeta de circuito impreso durante la soldadura. Al mismo tiempo, su punto de fusión es suficientemente alto como para que no funda a las temperaturas producidas en el interior del equipo electrónico por el calor generado por bobinas, transistores de potencia, resistencias y otros componentes durante la operación del equipo electrónico.

- 50 Cuando un equipo electrónico que contiene un encapsulado BGA formado usando bolas de soldadura de Sn-Pb se hace viejo y ya no se puede usar como se desea o funciona incorrectamente, el equipo normalmente no se actualiza en su rendimiento o se repara sino que casi siempre se desecha. Cuando se desecha dicho equipo, algunos componentes del equipo pueden ser reutilizados o reciclados. Por ejemplo, se recuperan frecuentemente los plásticos en las carcasas, metales en los bastidores y metales preciosos en los componentes electrónicos. Sin embargo, una tarjeta de circuito impreso con componentes soldados en ella típicamente no puede reutilizarse. Esto

es debido a que los terminales de una tarjeta de circuito impreso están unidos mecánicamente a la soldadura y es difícil separar completamente la soldadura y los terminales entre sí. Por lo tanto, las tarjetas de circuito impreso desechadas normalmente se pulverizan y a continuación se desechan mediante su enterramiento en vertederos.

Si una tarjeta de circuito impreso que se desecha mediante enterramiento emplea una soldadura que contenga plomo, tal como una soldadura de Sn-Pb, y si la tarjeta de circuito impreso se pone en contacto con lluvia ácida que tenga un elevado pH, el plomo en la soldadura de Sn-Pb se puede disolver y mezclarse con el agua de lluvia hacia las aguas subterráneas. Si seres humanos o ganado beben agua subterránea que contenga plomo durante un periodo largo, el plomo se puede acumular en el cuerpo y puede producir envenenamiento por plomo. Para evitar los problemas medioambientales y de salud asociados con el uso de soldaduras que contengan plomo, hay un movimiento en la industria electrónica hacia el uso de las denominadas soldaduras libres de plomo que no contienen plomo.

La mayor parte de las soldaduras libres de plomo son aleaciones de Sn que contienen uno o más de entre Ag, Cu, Sb, In, Bi, Zn, Ni, Cr, Co, Fe, P, Ge y Ga. Entre las soldaduras libres de plomo que se usan comúnmente, las usadas para temperaturas bajas a moderadas incluyen aleaciones a base de Sn-Bi, aleaciones a base de Sn-In y aleaciones a base de Sn-Zn. Sin embargo, estas aleaciones presentan un cierto número de problemas para su uso como soldadura. Por ejemplo las aleaciones a base de Sn-Bi fácilmente experimentan fracturas por fragilidad, las aleaciones a base de Sn-In son caras y las aleaciones a base de Sn-Zn experimentan fácilmente cambios con el tiempo. Adicionalmente, cuando se emplean soldaduras de baja temperatura en los equipos electrónicos, se pueden fundir cuando la temperatura dentro de una carcasa del equipo se eleva debido a la generación de calor por parte de los componentes generadores de calor del equipo. Incluso si las soldaduras no se funden, su resistencia de unión puede disminuir enormemente. Por lo tanto, las soldaduras libres de plomo de baja temperatura están limitadas a aplicaciones especiales.

Las soldaduras libres de plomo para uso a temperatura media (soldaduras que tienen un punto de fusión de alguna forma más alta que la eutéctica de Sn-Pb), incluyen aleaciones a base de Sn-Ag, aleaciones a base de Sn-Cu y aleaciones a base de Sn-Ag-Cu. Las aleaciones a base de Sn-Ag y las aleaciones a base de Sn-Cu tienen problemas con respecto a su humectabilidad y la resistencia a los ciclos térmicos. Las aleaciones a base de Sn-Ag-Cu no tienen los problemas sufridos por las aleaciones a base de Sn-Ag y las aleaciones a base de Sn-Cu y, normalmente, son las más ampliamente usadas como soldaduras libres de plomo.

Cuando se usa una aleación a base de Sn-Ag-Cu como soldadura libre de plomo para soldar un componente que tenga un área de unión comparativamente grande, como es el caso con los componentes típicos montados superficialmente o los componentes discretos, es superior a la soldadura de Sn-Pb convencional incluso cuando se somete a impactos y ciclos térmicos. Sin embargo, como se describe a continuación, la soldadura libre de plomo a base de Sn-Ag-Cu tiene problemas cuando se usa para formar perlas de soldadura sobre electrodos diminutos, tal como los de los encapsulados BGA.

El denominado equipo electrónico móvil tal como teléfonos móviles, ordenadores portátiles, videocámaras y cámaras digitales frecuentemente recibe impactos de fuerzas externas. Cuando dichos equipos contienen un encapsulado BGA que usa una soldadura libre de plomo a base de Sn-Ag-Cu para conectar al encapsulado BGA a una tarjeta de circuito impreso del equipo, las uniones soldadas que conectan el encapsulado BGA a la tarjeta de circuito impreso a veces pueden desprenderse de la tarjeta de circuito impreso cuando se someten a un impacto. Cuando tiene lugar tal desprendimiento, el equipo electrónico ya no puede funcionar adecuadamente. Impactos suficientes para producir tal desprendimiento pueden tener lugar fácilmente durante el uso ordinario del equipo electrónico móvil. Por ejemplo, un teléfono móvil colocado sobre un bolso de camisa de un usuario puede deslizarse y caer desde el bolsillo cuando el usuario se inclina hacia delante. Los teléfonos móviles recientes que tienen una función de correo electrónico pueden caerse fácilmente cuando se están operando por el usuario con una mano. Cuando se lleva un ordenador portátil en un maletín, puede aplicarse fácilmente un impacto significativo al ordenador si el propietario deja caer accidentalmente el maletín entero. Además, no es poco común que una cámara de video o una cámara digital se caigan durante el uso.

Después de que se formen las perlas de soldaduras sobre un encapsulado BGA, el encapsulado se somete a un ensayo de almacenamiento a alta temperatura. Un ensayo de almacenamiento a alta temperatura es un ensayo que asegura si un encapsulado BGA experimenta deterioro en su rendimiento debido al calor cuando el equipo electrónico que contiene el encapsulado BGA se deja en un entorno de alta temperatura durante su uso. Las condiciones de un ensayo de almacenamiento a alta temperatura dependen del fabricante de los componentes electrónicos o del fabricante del equipo electrónico, pero normalmente el ensayo se realiza dejando el equipo durante 12 a 24 horas en una atmósfera a alta temperatura a 125-150 °C. Con una soldadura libre de plomo a base de Sn-Ag-Cu convencional, las perlas de soldadura de un encapsulado BGA sufren frecuentemente amarilleamiento, es decir, las superficies de las perlas de soldadura se hacen amarillas, durante un ensayo de almacenamiento a alta temperatura. Si las superficies de las perlas de soldadura experimentan amarilleamiento en un ensayo de almacenamiento a alta temperatura, cuando se inspeccionan posteriormente las perlas de soldadura mediante procesamiento de imágenes, no se puede realizar una inspección precisa. Por ello, el amarilleamiento puede producir errores de inspección.

- Otro problema de las soldaduras libres de plomo a base de Sn-Ag-Cu existentes es que no tienen una resistencia adecuada para ciclos térmicos. Cuando el equipo electrónico está funcionando, la corriente eléctrica que circula a través de los componentes del equipo tales como bobinas, transistores de potencia y resistencias genera calor, y el interior de una carcasa del equipo eleva su temperatura. Cuando el equipo se apaga y se detiene la corriente, ya no se genera calor por parte de los componentes y el interior de la carcasa vuelve a la temperatura ambiente. Cada vez que el equipo electrónico es encendido y apagado de esta forma, se repite un ciclo térmico en el que la temperatura dentro de la carcasa se eleva y cae. Los ciclos térmicos también afectan a las tarjetas de circuito impreso y de las uniones soldadas en el equipo, produciendo una expansión y contracción térmica de las tarjetas de circuito impreso y la soldadura en las uniones soldadas conectadas a las tarjetas de circuito impreso.
- El coeficiente de expansión térmica de la soldadura en las uniones soldadas es significativamente diferente del de las tarjetas de circuito impreso, que están fabricadas de plástico. Por lo tanto, cuando tiene lugar una elevación de la temperatura dentro del equipo electrónico, la cantidad de expansión de una unión soldada es limitada por la soldadura del circuito impreso al que está conectada, que tiene un coeficiente inferior de expansión térmica. Por otro lado, cuando se somete una unión soldada a una caída de temperatura, su contracción está limitada por la tarjeta de circuito impreso. Por lo tanto, como resultado de que el equipo electrónico esté repetidamente siendo encendido y apagado, las uniones soldadas se exponen a ciclos térmicos, y debido a esta tensión en las uniones soldadas, resultado de estar limitadas en alargamiento y contracción, tiene lugar una fatiga metálica en las uniones. Eventualmente pueden aparecer grietas o roturas de las uniones soldadas, y entonces se pueden desprender las uniones soldadas de la tarjeta de circuito impreso. La misma situación se encuentra más o menos entre las uniones soldadas y el encapsulado BGA. Para uso general, una soldadura libre de plomo a base de Sn-Ag-Cu es ampliamente superior a una soldadura de Sn-Pb con respecto a la resistencia a ciclos térmicos, pero su resistencia a los ciclos térmicos aún no es suficiente para su uso cuando se forman uniones soldadas diminutas para encapsulados BGA.
- El documento US 2003024733 describe una soldadura libre de plomo que comprende una composición de aleación compuesta principalmente de estaño y que contiene adicionalmente del 0,002 al 0,015% en masa de fósforo.
- El documento US 2002051728 describe una bola de soldadura que comprende Sn como resto hasta completar y un primer elemento adicional de 0,5-8% en masa de Ag y/o 0,1-3% en masa de Cu, y 0,006-10% en masa, en total, de al menos un segundo elemento adicional seleccionado de entre el grupo que consiste en Bi, Ge, Ni, P, Mn, Au, Pd, Pt, S, In y Sb.
- El documento US 6179935 describe una aleación de soldadura libre de plomo que consiste esencialmente en, en tanto por ciento en peso: Sn;  $0 < \text{Ag} \leq 4,0$ ;  $0 < \text{Cu} \leq 2,0$ ;  $0 < \text{Ni} \leq 1,0$  y  $0 < \text{Ge} \leq 1,0$ . También se describe una aleación de soldadura libre de plomo que consiste esencialmente en, en tanto por ciento del peso: Sn;  $0 < \text{Sb} \leq 3,5$ ;  $0 < \text{Ag} \leq 4,0$ ;  $0 < \text{Ge} \leq 1,0$ ; y al menos un primer aditivo seleccionado de entre el grupo que consiste en (a)  $0 < \text{Ni} \leq 1,0$  y (b) una combinación de  $0 < \text{Ni} \leq 1,0$  y  $0 < \text{Cu} \leq 1,0$ .
- El documento EP 1273384 describe una aleación de soldadura libre de plomo que comprende el 0,1 - 3% en peso de Cu, 0,001 - 0,1% en peso de P, opcionalmente el 0,001 - 0,1% en peso de Ge, y Sn hasta completar. La aleación de soldadura puede contener adicionalmente al menos un elemento de entre Ag y Sb en una cantidad total de como mucho el 4% en peso, y/o al menos un elemento de entre Ni, Co, Fe, Mn, Cr y Mo en una cantidad total de como mucho el 0,5% en peso para reforzar la aleación y/o al menos un elemento de entre Bi, In y Zn en una cantidad total de como mucho el 5% en peso para disminuir el punto de fusión de la aleación.
- El documento JP 11077366 describe una aleación que tiene una composición que consiste esencialmente en estaño y que contiene, en peso, del 1,0 al 4,0% de plata,  $\leq 2,0\%$  de cobre,  $\leq 1,0\%$  de níquel y  $\leq 1,0\%$  de fósforo. Alternativamente, puede contener del 1,0 al 4,0% de plata,  $\leq 2,0\%$  de cobre,  $\leq 1,0\%$  de níquel y  $\leq 0,1\%$  de germanio. Asimismo se pueden añadir Cu, Ni, P y Ge.
- Los documentos JP 2001-071173 A y JP 2000-015476 A describen también aleaciones de soldadura libres de plomo con adiciones de Ga, P y Ni.
- Sin embargo, ninguno de estos documentos describe una composición de soldadura específica como se desvela en la presente memoria.

### **Sumario de la invención**

- La presente invención proporciona una soldadura libre de plomo que es adecuada para su uso en la formación de uniones de soldadura diminutas de componentes electrónicos, y particularmente para la formación de perlas de soldadura de un encapsulado BGA. La soldadura libre de plomo tiene una excelente resistencia a los impactos y no experimenta amarilleamiento en el momento de la formación de la perla. Además, la soldadura tiene una resistencia mejorada a los ciclos térmicos.
- La presente invención también proporciona una bola de soldadura y una perla de soldadura que comprenden dicha soldadura libre de plomo.

La presente invención proporciona adicionalmente un encapsulado BGA que incluye una pluralidad de perlas de soldadura que comprenden dicha soldadura libre de plomo que se forma en una matriz predeterminada tal como una matriz de tipo rejilla.

5 Los presentes inventores descubrieron que la resistencia al impacto y la resistencia al amarilleamiento de una soldadura libre de plomo a base de Sn-Ag-Cu se puede mejorar mediante la adición de al menos uno de entre P, Ge, Ga, Al y Si, preferentemente con una disminución en el contenido de Cu. También descubrieron que la resistencia al impacto se puede mejorar adicionalmente mediante la adición de Sb y la resistencia a los ciclos térmicos se puede mejorar mediante la adición de un elemento de transición.

10 En consecuencia, en una forma de la presente invención, se proporciona una soldadura libre de plomo de acuerdo con la reivindicación 1. La soldadura libre de plomo consiste en, entre otros, al menos el 0,001% en masa y como mucho el 0,1% en masa de al menos un elemento de transición para mejorar la resistencia a los ciclos térmicos. Y puede incluir también como mucho el 5% en masa de al menos uno de entre Bi, In y Zn para disminuir el punto de fusión de la soldadura. Adicionalmente, puede incluir como mucho un 1% en masa de Sb para mejorar la resistencia al impacto.

15 En otras formas, la presente invención proporciona también una bola de soldadura y una perla de soldadura que comprende una soldadura libre de plomo de acuerdo con la presente invención, y un encapsulado BGA que incluye una pluralidad de perlas que comprenden una soldadura libre de plomo de acuerdo con la presente invención.

#### **Descripción de realizaciones preferidas**

20 Se describirán a continuación las razones de los intervalos de los componentes de una soldadura libre de plomo de acuerdo con la presente invención.

25 La adición de Ag a una soldadura libre de plomo a base de Sn proporciona a la soldadura una soldabilidad mejorada. En general, con una soldadura para su uso en componentes de soldadura que tengan grandes áreas de unión, la adición de al menos el 0,3% en masa de Ag es adecuada para obtener buena difusión de la soldadura sobre un área de unión grande. Sin embargo, con una soldadura para su uso en la formación de perlas de soldadura para un encapsulado BGA, es posible emplear un contenido inferior de Ag y aun obtener una capacidad adecuada de difusión de la soldadura. Las bolas de soldadura para su uso en la formación de perlas de soldadura de un encapsulado BGA tienen típicamente un diámetro pequeño de 0,25 - 0,76 mm, y los electrodos de un sustrato BGA al que se unen las bolas de soldadura para formar las perlas de soldadura tienen dimensiones incluso más pequeñas que el diámetro de las bolas de soldadura. Teniendo en cuenta esta pequeña área, una bola de soldadura puede adherirse al área completa de un electrodo de un sustrato BGA incluso aunque la bola de soldadura esté fabricada de una soldadura que tenga un contenido de Ag significativamente más bajo que el empleado en soldaduras para otros tipos de soldadura. En una soldadura libre de plomo de acuerdo con la presente invención, un contenido de Ag de al menos el 0,05% en masa proporciona perlas de soldadura que pueden humedecer y adherirse adecuadamente a los electrodos de un sustrato BGA. Sin embargo, si el contenido de Ag supera el 5% en peso, la temperatura de fusión de la soldadura se convierte abruptamente en más elevada y el encapsulado BGA se puede dañar térmicamente por las altas temperaturas requeridas para la formación de la perla.

35 Por ello, una soldadura libre de plomo de acuerdo con la presente invención tiene un contenido de Ag de desde el 0,05 al 5% en masa. Preferentemente, el contenido de Ag es del 0,1 - 4% en masa, más preferentemente del 0,5 - 3,5% en masa y más preferentemente del 0,8 - 2,5% en masa.

40 Como se ha descrito anteriormente, una soldadura libre de plomo a base de Sn-Ag-Cu tiene una excelente resistencia al impacto cuando se usa para soldar componentes que tengan grandes áreas de unión, tales como los componentes típicos montados superficialmente o los componentes discretos que tienen largos terminales. Concretamente, cuando el área de unión al que se ha de unir la soldadura es de un cierto tamaño, se puede formar una unión soldada para un componente electrónico que no experimente desprendimiento cuando el equipo electrónico que contiene el componente electrónico se cae. Sin embargo, con equipos electrónicos que contengan encapsulados BGA, que tiene áreas de unión extremadamente pequeñas, el desprendimiento de las uniones soldadas puede tener lugar bajo el impacto de caída del equipo electrónico.

50 En la presente invención, el Cu y al menos uno de entre P, Ge, Ga, Al y Si están presentes juntos en la soldadura y se suprime el crecimiento de compuestos intermetálicos, formados en el momento de la formación de la perla a partir del Sn y otro metal (tal como Cu o Ni, que son materiales de los componentes soldados tales como los electrodos de los sustratos BGA y los terminales de las tarjetas de circuito impreso). Como resultado, se impide el desprendimiento de las uniones soldadas bajo el impacto producido por la caída del equipo electrónico. En presencia de al menos uno de entre P, Ge, Ga, Al y Si, el efecto de supresión de los compuestos intermetálicos no se obtiene si el contenido de Cu es más pequeño del 0,01% en masa. Por otro lado, el Cu provoca la formación de huecos, que incrementan su incidencia cuando se incrementa el contenido de Cu. Sin embargo, cuando el contenido de Cu es como mucho del 0,5% en masa, el efecto del Cu en la supresión de los compuestos intermetálicos compensa el efecto del Cu sobre el incremento de huecos, de modo que el resultado neto de la adición de Cu es que la resistencia a los impactos producidos por la caída del equipo electrónico se incrementa. En consecuencia, en la

presente invención, el contenido de Cu es de 0,01 - 0,5% en masa. Preferentemente, el contenido de Cu es de 0,02 - 0,3% en masa, más preferentemente de 0,03 - 0,2% en masa y el más preferente de 0,05 - 0,1% en masa.

5 En una soldadura libre de plomo a base de Sn, los P, Ge, Ga, Al y Si también tienen el efecto de impedir el amarilleamiento de una superficie de perla de soldadura producida por el calentamiento en el momento de la formación de la perla de soldadura. Si la cantidad total de al menos uno de entre P, Ge, Ga, Al y Si es menor del 0,001% en masa, este efecto no se puede obtener, mientras que la presencia de un total de más del 0,05% en masa de estos elementos empeora la soldabilidad.

Por ello, el contenido total de al menos uno de entre P, Ge, Ga, Al y Si es de 0,001 - 0,02% en masa y más preferentemente de 0,003 - 0,01% en masa.

10 Cuando los componentes que tienen un área de unión grande para soldadura se sueldan con soldadura libre de plomo a base de Sn-Ag-Cu, las uniones soldadas que se forman tienen una excelente resistencia a los ciclos térmicos, pero con un componente tal como un encapsulado BGA que tiene áreas de unión diminutas, cuando las uniones de soldadura se someten a ciclos térmicos durante un largo periodo, pueden tener lugar un agrietado y fracturas de los componentes soldados. En la presente invención, se puede añadir una cantidad diminuta de al menos un elemento de transición a la soldadura a base de Sn-Ag-Cu para mejorar la resistencia de la soldadura a los ciclos térmicos. Como se ha descrito anteriormente, los ciclos térmicos se aplican a las uniones soldadas cuando el equipo electrónico se enciende y apaga repetidamente. La adición de una cantidad diminuta de al menos un elemento de transición a una soldadura a base de Sn-Ag-Cu tiene el efecto de mejorar la resistencia a los ciclos térmicos. Si el contenido de un elemento de transición (o el contenido total de los metales de transición cuando están presentes dos o más metales de transición) supera el 0,1% en masa, no solamente se incrementa el punto de fusión de la soldadura, sino que la soldabilidad se empeora. El efecto de mejora de la resistencia a los ciclos térmicos se convierte en apreciable cuando el contenido de un elemento de transición que se añade es de al menos el 0,001% en masa. Para la presente invención el contenido total de uno o más metales de transición, añadidos, es de 0,01 - 0,05% en masa.

25 Un "elemento de transición" como se usa en la presente memoria indica aquellos elementos que pertenecen a los Grupos 3 a 11 de la tabla periódica. Incluye los lantánidos y actínidos pero excluye Ag y Cu, que son ambos elementos esenciales en la soldadura de acuerdo con la presente invención.

30 Para disminuir su punto de fusión, una soldadura de acuerdo con la presente invención puede incluir uno o más de cualquiera de Bi, In y Zn en una cantidad de como mucho el 5% en masa para cada uno. Si cualquiera de estos elementos de disminución del punto de fusión tiene un contenido de más del 5% en masa con Sn que tiene una temperatura de sólidos baja, tal como un sistema Sn-Bi que tiene una temperatura de sólidos de 139 °C, un sistema Sn-In que tiene una temperatura de sólidos de 117 °C o un sistema Sn-Zn que tiene una temperatura de sólidos de 199 °C y dichas aleaciones binarias empeoraron la resistencia térmica de la soldadura. Cuando se añaden, el contenido de cualquiera de entre Bi, In y Zn es preferentemente al menos del 0,5% en masa y como mucho del 3% en masa.

35 Una soldadura de acuerdo con la presente invención puede incluir también como mucho el 1% en masa de Sb, lo que es efectivo en la mejora de la resistencia al impacto. Sin embargo, si el contenido de Sb supera el 1% en masa, se desarrolla fragilidad, y la resistencia al impacto de la soldadura termina empeorando. Cuando se añade, el contenido de Sb es preferentemente al menos del 0,1% en masa y como mucho del 0,8% en masa.

40 Como se ha establecido anteriormente, el resto de la composición de la aleación de una soldadura de acuerdo con la presente invención es Sn, que es el elemento principal de la soldadura, e impurezas casuales. El contenido de Sn está preferentemente en el intervalo de 90 - 99,8% en masa y más preferentemente en el intervalo de 95 - 99,5% en masa.

45 Una soldadura libre de plomo de acuerdo con la presente invención no está limitada a ninguna forma particular de uso, pero es particularmente adecuada para la formación de perlas de soldadura para la formación de uniones soldadas diminutas para componentes electrónicos, tales como encapsulados BGA, mediante soldadura por reflujo.

50 La soldadura se puede formar como una perla de soldadura mediante cualquiera de las técnicas usadas convencionalmente para esta finalidad. Por ejemplo, la soldadura se puede formar primero como bolas de soldadura, que se colocan a continuación sobre los electrodos (terminales) del sustrato y se calientan para dar forma a las bolas de soldadura como perlas de soldadura. Los electrodos se recubren normalmente o imprimen con un fundente pastoso o pasta de soldadura antes de que las bolas de soldadura se coloquen sobre ellos.

55 Alternativamente, la soldadura se puede usar en la forma de una pasta de soldadura mediante la preparación de un polvo a partir de la soldadura y la mezcla del polvo de soldadura con un fundente. La pasta de soldadura se puede aplicar a los electrodos (terminales) del sustrato u oblea mediante impresión, por ejemplo, y entonces se puede dar forma a la pasta de soldadura como perlas de soldadura mediante calentamiento.

Cuando se han de formar perlas de soldadura a partir de bolas de soldadura, a la soldadura se le puede dar forma como bolas de soldadura mediante cualquiera de una variedad de procedimientos. Por ejemplo, se pueden formar

bolas de soldadura mediante un procedimiento de baño de aceite, tal como el desvelado en la Patente de Estados Unidos Nº 5.653.783 y el documento JP 07-300606A (1995), y un procedimiento directo, tal como el desvelado en la patente de Estados Unidos Nº 5.445.666. Las bolas de soldadura pueden tener cualquier diámetro adecuado para el tipo de componente electrónico con el que se han de usar las bolas de soldadura. Un diámetro típico está en el intervalo de desde 0,05 mm a 1,0 mm. El diámetro de las bolas de soldadura sería sustancialmente uniforme, por ejemplo, con una tolerancia dimensional (variaciones en el diámetro) de hasta  $\pm 20$  micrómetros y preferentemente hasta  $\pm 10$  micrómetros. Las bolas de soldadura también deberían tener una buena esfericidad. La esfericidad es preferentemente como mucho del 3% y más preferentemente de como mucho el 1,5%.

En el caso de una pasta de soldadura, la soldadura se puede formar como una forma de polvo mediante cualquier procedimiento apropiado incluyendo la atomización por gas. El polvo tiene típicamente un diámetro medio de partícula de 5 – 15 micrómetros o 15 – 25 micrómetros. Un fundente usado para preparar la pasta de soldadura puede ser un fundente de resina o un fundente no de resina. Preferentemente, es un fundente de resina activada que contiene un activador tal como un hidrohalegeno de amina y opcionalmente un agente tixotrópico. El polvo de soldadura comprende típicamente desde el 85 al 95% en masa de la pasta de soldadura.

La presente invención se describirá con detalle adicional en tanto se refiere a los ejemplos siguientes, que se deben considerar como ilustrativos y no como restrictivos.

### Ejemplos

Los ejemplos de una soldadura de acuerdo con la presente invención y los ejemplos comparativos que tienen las composiciones mostradas en la Tabla 1 se prepararon mediante procedimientos estándar. La soldadura se formó como bolas de soldadura teniendo cada una un diámetro de 0,3 mm mediante el procedimiento de baño de aceite.

Usando las bolas de soldadura, se ensayó cada una de las soldaduras respecto a su resistencia al impacto, amarilleamiento y resistencia a los ciclos térmicos en la forma descrita a continuación. Los resultados del ensayo se muestran también en la Tabla 1.

[Ensayo de resistencia al impacto]

En este ensayo, se aplicó un impacto a un sustrato CSP y a una tarjeta de circuito impreso a la que se soldó el sustrato CSP mediante perlas de soldadura que comprendían una de las soldaduras mostradas en la Tabla 1. Se aplicaron impactos mediante caída del sustrato CSP y de la tarjeta de circuito impreso de la siguiente manera.

(1) Se aplicó un fundente pegajoso de resina activada, mediante impresión, a los electrodos del sustrato CSP (que medía 10 x 10 mm) que tenía 150 electrodos, cada uno con un diámetro de 0,25 mm. Se colocó una bola de soldadura, que tenía un diámetro de 0,3 mm y que comprendía una de las soldaduras mostradas en la Tabla 1, sobre cada uno de los electrodos recubiertos de fundente del sustrato.

(2) El sustrato CSP sobre el que se colocaron las bolas de soldadura se calentó en un horno de reflujo a una temperatura suficiente para fundir las bolas de soldadura y darles forma como perlas de soldadura asegurados a los electrodos del sustrato CSP. La temperatura de calentamiento fue en general de 240 - 250 °C.

(3) El sustrato CSP sobre el que se formaron las perlas de soldadura se colocó sobre el centro de una tarjeta de circuito impreso en resina de epoxi que medía 30 x 120 mm, reposando cada una de las perlas de soldadura sobre un terminal de la tarjeta de circuito impreso. Se realizó el calentamiento en un horno de reflujo hasta una temperatura suficiente para soldar el sustrato CSP a la tarjeta de circuito impreso mediante las perlas de soldadura. La temperatura de calentamiento fue también en general de 240 - 250 °C.

(4) La tarjeta de circuito impreso a la que se soldó el sustrato CSP se aseguró por encima de la placa superior de un utillaje con forma de bastidor fabricada con placas de acero inoxidable de 40 mm de ancho de modo que tuvieran unas dimensiones exteriores de 200 mm (ancho) x 80 mm (alto). Para esta finalidad, unos tornillos, que se pasaron a través de la tarjeta de circuito impreso, adyacentes a los extremos opuestos de la misma, se atornillaron al interior de la placa superior del utillaje de modo que la tarjeta de circuito impreso estuviese separada de la superficie superior del utillaje. El utillaje con forma de bastidor tenía una proyección con forma de U extendida hacia abajo como un elemento de colisión en el centro de la superficie inferior de su placa inferior.

(5) Se aplicó un impacto a la tarjeta de circuito impreso mediante caída del utillaje desde una altura de 500 mm sobre un bloque de hormigón. La caída hizo que el centro de la tarjeta de circuito impreso vibrase, y se aplicó un impacto por la vibración a las uniones soldadas que conectaban la tarjeta de circuito impreso al sustrato CSP. Se midió el número de veces que se realizó la caída hasta que el sustrato CSP se desprendió de la tarjeta de circuito impreso.

[Ensayo de amarilleamiento]

En este ensayo, las superficies de las bolas de soldadura, fabricadas con varias soldaduras mostradas en la Tabla 1, se observaron visualmente respecto a su amarilleamiento después de un calentamiento a alta temperatura de la siguiente manera.

(1) Se dispusieron bolas de soldadura que tenían un diámetro de 0,3 mm y que comprendían una de las soldaduras mostradas en la Tabla 1, sobre los electrodos del sustrato CSP que se había recubierto con el mismo

fundente que el usado en el ensayo de resistencia al impacto.

(2) El sustrato CSP sobre el que se colocaron las bolas de soldadura se calentó en un horno de reflujo hasta una temperatura que fue inferior a 250 °C y que fue suficiente para fundir las bolas de soldadura y darles forma como perlas de soldadura asegurados a los electrodos del sustrato CSP.

(3) El sustrato CSP resultante que tenía perlas de soldadura formados sobre él se mantuvo durante 24 horas en un termostato a 150 °C para simular un ensayo de almacenamiento a alta temperatura. Posteriormente, se observó visualmente el grado de amarilleamiento de las perlas de soldadura. En la columna de "Amarilleamiento" en la Tabla 1, las soldaduras para las que no hubo, o hubo poco, amarilleamiento se indican como "No" y aquellas para las que hubo un amarilleamiento prominente se indican como "Sí".

#### [Ensayo de resistencia a los ciclos térmicos]

En este ensayo, se sometió a una tarjeta de circuito impreso, sobre la que se montaron componentes electrónicos, a ciclos térmicos y se midió el número de ciclos hasta que tuvo lugar un daño o fractura de una unión soldada, de la siguiente manera.

(1) Se aplicó un fundente pegajoso de resina activada mediante impresión a los electrodos del sustrato CSP (que medía 10 x 10 mm) que tenía 150 electrodos, cada uno con un diámetro de 0,25 mm. Se colocó una bola de soldadura, que tenía un diámetro de 0,3 mm y que comprendía una de las soldaduras mostradas en la Tabla 1, sobre cada uno de los electrodos recubiertos de fundente del sustrato.

(2) El sustrato CSP sobre el que se colocaron las bolas de soldadura se calentó en un horno de reflujo a una temperatura suficiente para fundir las bolas de soldadura y darles forma como perlas de soldadura asegurados a los electrodos del sustrato CSP. La temperatura de calentamiento fue en general de 240 - 250 °C.

(3) El sustrato CSP sobre el que se formaron las perlas de soldadura se colocó sobre el centro de una tarjeta de circuito impreso en resina de epoxi que medía 120 x 140 mm con cada una de las perlas de soldadura haciendo contacto con un terminal correspondiente de la tarjeta de circuito impreso. Se realizó el calentamiento en un horno de reflujo hasta una temperatura suficiente para soldar el sustrato CSP a la tarjeta de circuito impreso mediante las perlas de soldadura. La temperatura de calentamiento fue de nuevo en general de 240 - 250 °C.

(4) La tarjeta de circuito impreso y el sustrato CSP soldado a ella se sometieron a ciclos térmicos que comprendían la exposición a -40 °C durante 10 minutos y a +120 °C durante 10 minutos. Se midió el número de ciclos hasta que tuvieron lugar grietas o fracturas de las uniones soldadas, siendo detectada la aparición de estas grietas o fracturas mediante un defecto de conducción.

En los ejemplos mostrados en la siguiente tabla, los ejemplos 3, 5 a 14 son ejemplos de acuerdo con la presente invención y los ejemplos 1, 2, 4 y 15 a 19 son ejemplos comparativos que ilustran aleaciones de soldadura libres de plomo convencionales.

Tabla 1

| Ejemplo N° | Composición de la soldadura (% en masa)<br>(Rest. = resto hasta completar) |     |      |                   |                        |            |    | Resistencia al impacto<br>(número de caídas) | Amarilleamiento | Resistencia a los ciclos térmicos<br>(ciclos) |
|------------|----------------------------------------------------------------------------|-----|------|-------------------|------------------------|------------|----|----------------------------------------------|-----------------|-----------------------------------------------|
|            | Sn                                                                         | Ag  | Cu   | P, Ge, Ga, Al, Si | Elemento de transición | Bi, In, Zn | Sb |                                              |                 |                                               |
| 1          | Rest.                                                                      | 1   | 0,07 | 0,005 P           |                        |            |    | 85                                           | No              | 1800                                          |
| 2          | Rest.                                                                      | 0,5 | 0,1  | 0,01 P            |                        |            |    | 87                                           | No              | 1600                                          |
| 3          | Rest.                                                                      | 2   | 0,5  | 0,008 P           | 0,05 Ni                |            |    | 68                                           | No              | 2200                                          |
| 4          | Rest.                                                                      | 1   | 0,5  | 0,005 P           | 0,05 Ni<br>0,01 Co     |            |    | 91                                           | No              | 2000                                          |
| 5          | Rest.                                                                      | 3   | 0,07 | 0,007 P           | 0,01 Co                |            |    | 62                                           | No              | 2300                                          |
| 6          | Rest.                                                                      | 1   | 0,05 | 0,005 Ge          | 0,01 Ti                |            |    | 70                                           | No              | 2000                                          |
| 7          | Rest.                                                                      | 1   | 0,05 | 0,005 Al          | 0,01 W                 |            |    | 75                                           | No              | 1900                                          |
| 8          | Rest.                                                                      | 1   | 0,05 | 0,005 Si          | 0,01 Mn                |            |    | 74                                           | No              | 1900                                          |
| 9          | Rest.                                                                      | 1   | 0,05 | 0,005 Ga          | 0,01 La                |            |    | 69                                           | No              | 2000                                          |

(continuación)

| Ejemplo<br>Nº | Composición de la soldadura (% en masa)<br>(Rest. = resto faltante) |     |      |                         |                              |                  |     | Resistencia<br>al impacto<br>(número de<br>caídas) | Amarilleamiento | Resistencia<br>a los ciclos<br>térmicos<br>(ciclos) |
|---------------|---------------------------------------------------------------------|-----|------|-------------------------|------------------------------|------------------|-----|----------------------------------------------------|-----------------|-----------------------------------------------------|
|               | Sn                                                                  | Ag  | Cu   | P, Ge,<br>Ga, Al,<br>Si | Elemento<br>de<br>transición | Bi,<br>In,<br>Zn | Sb  |                                                    |                 |                                                     |
| 10            | Rest.                                                               | 1   | 0,05 | 0,005<br>P              | 0,01 Au                      |                  |     | 76                                                 | No              | 1900                                                |
| 11            | Rest.                                                               | 1   | 0,05 | 0,005<br>P              | 0,05 Ni                      | 1<br>Bi          |     | 67                                                 | No              | 1700                                                |
| 12            | Rest.                                                               | 1   | 0,05 | 0,005<br>P              | 0,05 Ni                      | 2<br>In          |     | 73                                                 | No              | 1900                                                |
| 13            | Rest.                                                               | 1   | 0,05 | 0,005<br>P              | 0,05 Ni                      | 2<br>Zn          |     | 70                                                 | No              | 1700                                                |
| 14            | Rest.                                                               | 1   | 0,05 | 0,005<br>P              | 0,05 Ni                      |                  | 0,5 | 93                                                 | No              | 2000                                                |
| 15            | Rest.                                                               | 3   |      |                         |                              |                  |     | 29                                                 | Sí              | 1700                                                |
| 16            | Rest.                                                               |     | 0,75 |                         |                              |                  |     | 69                                                 | Sí              | 1200                                                |
| 17            | Rest.                                                               | 0,3 | 0,7  |                         |                              |                  |     | 68                                                 | Sí              | 1400                                                |
| 18            | Rest.                                                               | 1   | 0,5  |                         |                              |                  |     | 63                                                 | Sí              | 1600                                                |
| 19            | Rest.                                                               | 3   | 0,5  |                         |                              |                  |     | 43                                                 | Sí              | 2000                                                |

Como puede verse a partir de la tabla, las soldaduras libres de plomo de los ejemplos 3, 5 a 14 que fueron soldaduras de acuerdo con la presente invención, tuvieron una excelente resistencia a los impactos, amarilleamiento y ciclos térmicos, superiores a los de las soldaduras libres de plomo convencionales mostradas en los ejemplos 15 a 19. Por ello, una perla de soldadura formado a partir de una soldadura libre de plomo de acuerdo con la presente invención tiene unos efectos excelentes que no se pueden conseguir mediante la técnica anterior. Por ejemplo, cuando se usó una unión soldada formada a partir de una soldadura libre de plomo de acuerdo con la presente invención para conectar un encapsulado BGA o un dispositivo similar a una tarjeta de circuito impreso, las uniones soldadas no se desprendieron fácilmente de la tarjeta de circuito impreso cuando el equipo electrónico que contenía el encapsulado BGA se sometió a un impacto. Por lo tanto, la fiabilidad del equipo electrónico se puede incrementar grandemente. Adicionalmente, una perla de soldadura formado a partir de una soldadura de acuerdo con la presente invención no experimenta amarilleamiento en un ensayo de almacenamiento a alta temperatura, de modo que se puede llevar a cabo con precisión la inspección de las perlas de soldadura mediante procesamiento de imágenes. Además, una soldadura libre de plomo de acuerdo con la presente invención incrementa la resistencia a los ciclos térmicos de las uniones soldadas diminutas de los componentes electrónicos, de modo que incluso cuando el equipo electrónico que contiene los componentes se enciende y apaga repetidamente durante largos periodos, el fallo de las uniones soldadas no tiene lugar fácilmente.

# REIVINDICACIONES

1. Una soldadura libre de plomo que consiste en 0,05-5% en masa de Ag, 0,01-0,5% en masa de Cu, al menos uno de entre P, Ge, Ga, Al y Si en una cantidad total de 0,001-0,02% en masa, 0,01-0,05% en masa en una cantidad total de uno o más elementos de transición seleccionados de entre un grupo que consiste en Ni, Co, Ti, W, Mn, La y Au, 0-5% en masa de al menos uno de entre Bi, In y Zn, 0-1% en masa de Sb y un resto de Sn.
2. Una soldadura libre de plomo de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la cantidad de Cu es como mucho del 0,3% en masa.
3. Una soldadura libre de plomo de acuerdo con la reivindicación 2, en la que la cantidad de Cu es como mucho del 0,1% en masa.
4. Una soldadura libre de plomo de acuerdo con la reivindicación 1, que incluye como mucho el 5% en masa de al menos uno de entre Bi, In y Zn.
5. Una soldadura libre de plomo de acuerdo con la reivindicación 1, que incluye como mucho el 1% en masa de Sb.
6. Una perla de soldadura que comprende una soldadura libre de plomo de acuerdo con la reivindicación 1.
7. Un encapsulado BGA que incluye un sustrato, un chip de semiconductor dispuesto sobre un primer lado del sustrato, y una pluralidad de perlas de soldadura que comprenden una soldadura libre de plomo de acuerdo con la reivindicación 1, formado como una matriz predeterminada sobre un segundo lado del sustrato.
8. Una bola de soldadura libre de plomo que comprende una soldadura libre de plomo de acuerdo con la reivindicación 1.
9. Un procedimiento de formación de perlas de soldadura que comprende la colocación de bolas de soldadura que comprenden una soldadura libre de plomo de acuerdo con la reivindicación 1 sobre un sustrato y el calentamiento de las bolas de soldadura para fundir las bolas de soldadura y darles forma como perlas de soldadura asegurados al sustrato.