

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 612 560**

51 Int. Cl.:

B23K 35/26 (2006.01)

C22C 13/00 (2006.01)

C22C 13/02 (2006.01)

H05K 3/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.07.2008 PCT/JP2008/062716**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.01.2009 WO09011341**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.07.2008 E 08791141 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.10.2016 EP 2177304**

54 Título: **Circuito electrónico montado en vehículo**

30 Prioridad:

13.07.2007 JP 2007184782

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

17.05.2017

73 Titular/es:

**SENJU METAL INDUSTRY CO., LTD (100.0%)
23 Senju-Hashido-cho Adachi-ku
Tokyo 120-8555, JP**

72 Inventor/es:

**KAWAMATA, YUJI;
UESHIMA, MINORU;
TAMURA, TOMU;
MATSUSHITA, KAZUHIRO y
SAKAMOTO, MASASHI**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 612 560 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

Circuito electrónico montado en vehículo

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un circuito electrónico montado en vehículo que tiene una unión soldada con una suelda libre de plomo para el uso en condiciones severas que tienen variaciones grandes de temperatura, tal como una suelda libre de plomo para el uso en un entorno tal como las proximidades de un motor de automóvil donde existe una gran diferencia de temperatura entre periodos cuando el motor está funcionando y periodos donde el motor está apagado. La presente invención se refiere a un circuito electrónico montado en vehículo que usa la suelda libre de plomo.

Antecedentes de la técnica

10 Debido a los efectos dañinos del plomo en el cuerpo humano, el uso de sueldas que contienen plomo está ahora regulado. Por este motivo, las sueldas libres de plomo basadas en Sn se están usando ampliamente. En la actualidad, la suelda Sn-3Ag-0,5 Cu se usa mucho como suelda libre de plomo en el llamado equipo electrónico doméstico tales como televisiones, videocámaras y cubiertas, teléfonos móviles y ordenadores personales. Esta suelda libre de plomo es algo inferior a las sueldas convencionales de Pb-Sn con respecto a la capacidad de suelda. Sin embargo, como resultado de las mejoras en el flujo y los aparatos de soldado, ahora puede usarse sin problemas y no experimenta problemas de separación o similares en el uso ordinario sobre la vida útil del equipo electrónico doméstico.

15 Un ensayo de ciclo de calor se usa para ensayar la durabilidad de las uniones soldadas en el equipo electrónico doméstico. En un ensayo de ciclo de calor que se usa ampliamente para el equipo electrónico doméstico, unos componentes de resistor de chip que miden 3,2 x 1,6 x 0,6 mm se sueldan a una tarjeta de circuito impreso, y un ciclo de calentamiento y enfriamiento en el que las uniones soldadas se mantienen a una temperatura alta de +85 °C y después a una temperatura baja de -40 °C durante 30 minutos en cada temperatura se repiten durante 500 ciclos. Posteriormente, el estado de la conducción eléctrica entre los conductores se mide. El resultado es aceptable si la conducción tiene lugar.

20 Los circuitos electrónicos que tienen partes electrónicas soldadas a (o montadas) sobre una tarjeta de circuito impreso también se usan en automóviles (tales circuitos se denominan a continuación circuitos electrónicos montados en vehículo). Los ensayos de ciclo de calor también se llevan a cabo en circuitos electrónicos montados en vehículos. Un ensayo de ciclo de calor usado para circuitos electrónicos montados en vehículos se lleva a cabo en condiciones extremadamente severas que, tal como se describe a continuación, son más severas que las del ensayo de ciclo de calor antes descrito para el equipo electrónico doméstico.

25 Han existido muchas propuestas en el pasado para sueldas libres de plomo que tengan una excelente resistencia a los ciclos de calor. Véanse los Documentos de patente 1-3.

30 Sin embargo, ninguno de ellos exhibía la suficiente resistencia a ciclos de calor cuando se ensayaban mediante un ensayo de ciclo de calor del tipo que se necesita actualmente para uniones soldadas de circuitos electrónicos montados en vehículos.

Documento 1 de la patente: JP 05-228685 A1

Documento 2 de la patente: JP 09-326554 A1 o EP 858 859 A

Documento 3 de la patente: JP 2000-349433 A1 o EP 787 559 A

35 C. Suhling et al. describe una suelda en "*Thermal cycling reliability of lead free solders for automotive applications*", *THE NINTH INTERSOCIETY CONFERENCE ON THERMAL AND THERMOMECHANICAL PHENOMENA IN ELECTRONIC SYSTEMS*, 2004, vol. 2, 1 de junio de 2004 (01-06-2004), páginas 350-357.

40 L. Whiteman también describe sueldas en "*SALT ATMOSPHERE, TEMPERATURE HUMIDITY, AND MECHANICAL SHOCK ENVIRONMENTAL STRESS TESTING RESULTS OF THE JG-PP / JCAA LEAD FREE SOLDERING PROGRAM*", Conference Proceedings ACInst, 25 de septiembre de 2005 (25-09-2005), páginas 841-845.

El documento JP 2000-015476 describe una aleación de Sn-Ag-Cu-Bi.

Divulgación de la invención**Problema a solucionar por la invención**

50 Ninguna de las composiciones actuales desveladas en los ejemplos de los Documentos 1-3 de patente proporcionaba resultados satisfactorios cuando se llevaba a cabo un ensayo de ciclo de calor durante 500 ciclos de calor entre -40 °C y +85 °C de acuerdo con estándares actuales o cuando un ensayo de ciclo de calor se llevaba a cabo durante 1500 ciclos de calor entre -55 °C y +125 °C.

5 La resistencia de la suelda a los ciclos de calor no puede evaluarse mediante ensayos de propiedades de volumen tal como un ensayo de resistencia a la tracción, un ensayo de deformación plástica y un ensayo de fatiga que se llevan a cabo actualmente. Para evaluar la resistencia de una unión soldada a ciclos de calor, se piensa que es mejor llevar a cabo un ensayo de ciclo de calor en una tarjeta de circuito impreso que tiene partes electrónicas montadas en la misma. Un ensayo de ciclo de calor para circuitos electrónicos montados en vehículo es más severo que un ensayo de ciclo de calor para equipo electrónico doméstico (que mide si la conducción ocurre después de 500 ciclos de calentamiento y enfriamiento desde +85 °C a -40 °C). Los circuitos electrónicos montados en vehículo requieren una resistencia de unión prescrita para uniones soldadas en un ensayo de ciclo de calor extremadamente severo que realiza al menos 1500 ciclos y preferentemente 3000 ciclos de calentamiento y enfriamiento desde -55 °C a +125 °C. No existen sueldas convencionales libres de plomo que pueden satisfacer este requisito.

10 Los circuitos electrónicos montados en vehículos se usan en equipo para controlar eléctricamente motores, dirección de potencia, frenos y similares. Estos se han vuelto componentes extremadamente importantes para mantener un funcionamiento seguro de automóviles, y por tanto pueden operar establemente durante largos periodos de tiempo sin fallos de funcionamiento. Un circuito electrónico montado en vehículos para un control de motor se monta en las proximidades de un motor y por consiguiente tiene un entorno de uso muy severo. Las proximidades de un motor donde cada circuito electrónico montado en vehículos se instala están a una alta temperatura de 100 °C o superior cuando el motor está operando, y cuando el motor se detiene, la temperatura se convierte en la temperatura del aire exterior, que en regiones frías de Norteamérica o Siberia, por ejemplo, es una temperatura baja de -30 °C o por debajo en invierno. Por consiguiente, los circuitos electrónicos montados en vehículos pueden estar expuestos a ciclos de calor desde -30 °C o por debajo hasta +100 °C o por encima debido a una operación y detención repetida de motores.

15 Cuando un circuito electrónico montado en vehículo se coloca durante un largo periodo en un entorno que tiene grandes variaciones de temperatura (denominadas a continuación entorno de ciclo de calor), la suelda y la tarjeta de circuito impreso sufren una expansión y contracción térmica. Ya que la suelda, que se fabrica de metal, y la tarjeta de circuito impreso, que se fabrica de resina, tienen diferentes coeficientes de expansión térmica entre sí, la tensión se aplica a ambos miembros. La tarjeta de circuito impreso que se fabrica de resina no experimenta ningún problema debido a su capacidad de expandirse y contraerse, pero la expansión y contracción de la suelda metálica durante largos periodos provoca fatiga del metal, y después del paso de largos periodos, pueden desarrollarse grietas y pueden ocurrir fracturas de la suelda.

20 La fatiga del metal ocurre debido a tensiones aplicadas durante largos periodos. Por tanto, incluso si un circuito electrónico montado en vehículo no experimenta problemas durante un tiempo inmediatamente después del inicio del uso de un nuevo automóvil, cuando el automóvil ha operado durante largos periodos, la suelda en uniones soldadas puede separarse. La causa de esta separación es que cuando una unión soldada está expuesta a un entorno de ciclo de calor, su resistencia de unión disminuye aunque no hasta el punto en el que se provoque una fractura pero sí lo suficiente para provocar la separación de la suelda debido a grandes impactos aplicados mediante la superficie de la carretera o continuas vibraciones pequeñas aplicadas mediante el motor cuando el vehículo se está conduciendo.

25 Por consiguiente, la suelda para el uso en un circuito electrónico montado en un vehículo debe tener una excelente resistencia a los ciclos de calor en un entorno de ciclo de calor. Cuando se llevan a cabo sueldas de circuitos electrónicos montados en vehículo, es aconsejable usar una suelda libre de plomo Sn-3Ag-0,5Cu que ya se ha usado en equipo electrónico doméstico. Sin embargo, esta suelda libre de plomo no tiene suficiente resistencia a ciclos de calor en un entorno de ciclo de calor severo, por lo que no puede usarse en un entorno de ciclo de calor severo que tenga una diferencia extremadamente grande entre las altas temperaturas y bajas temperaturas tal como se experimenta en un automóvil.

30 Un objeto de la presente invención es desarrollar una aleación de suelda que pueda soportar 1500 ciclos de calor a temperaturas desde -55 °C a +125 °C que se consideran actualmente suficientemente severas como un ensayo para circuitos electrónicos montados en vehículo.

35 La suelda para el uso en un circuito electrónico montado en vehículo debe por supuesto no tener solo una excelente capacidad de suelda sino también ser capaz de soldarse a una temperatura que no tenga efectos térmicos en partes electrónicas o tarjetas de circuito eléctrico impreso durante la suelda. En general, se cree que la suelda debería llevarse a cabo a una temperatura que esté entre 10 - 30 °C por encima de la temperatura de liquidus de la suelda. A medida que la temperatura de liquidus de la suelda se incrementa, la temperatura de la suelda también debe incrementarse. Sin embargo, si la temperatura de la suelda se vuelve alta, las partes electrónicas y la tarjeta de circuito impreso sufren daño térmico o sufren un deterioro en el rendimiento. En el caso de suelda de reflujo de partes electrónicas o tarjetas de circuito impreso, si la temperatura de la suelda es 250 °C o menor, las partes electrónicas y las tarjetas de circuito impreso no sufren daño térmico. Por consiguiente, asumiendo que es necesario que la temperatura de la suelda sea 250 °C o menor, la temperatura de liquidus de la suelda debería ser 240 °C o menos y preferiblemente 235 °C o menos.

40 Una suelda para el uso en un circuito electrónico montado en vehículos debería preferentemente tener una temperatura de solidus de al menos 170 °C. Esto se debe a que cuando un entorno en el que está dispuesta una

unión soldada alcanza una gran temperatura, cuanto más cerca esté la alta temperatura de la temperatura de solidus de la suelda, más débil se vuelve la resistencia de unión de la suelda. Si un circuito electrónico montado en vehículo está dispuesto en un compartimento de motor, el compartimento de motor puede alcanzar una alta temperatura cerca de 100 °C. Por lo tanto, la temperatura de solidus de la suelda es preferentemente al menos 170 °C, que es al menos 70 °C superior que la alta temperatura del compartimento de motor.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar una suelda libre de plomo que pueda usarse para soldar circuitos electrónicos montados en vehículos y que exhiba una gran fiabilidad, así como un circuito electrónico montado en vehículo que use la suelda.

Más específicamente, la presente invención proporciona un circuito electrónico montado en vehículo que tiene una unión soldada con una aleación de suelda libre de plomo que exhibe una excelente resistencia a ciclos de calor tal como se evalúa por el hecho de que no existen grietas que pasen a través de una unión soldada cuando se ensayan mediante un ensayo de ciclo de calor en el que las temperaturas de -55 °C y +125 °C se aplican durante 1500 ciclos durante un tiempo de mantenimiento de 30 minutos a cada temperatura. La presente invención proporciona un circuito electrónico montado en vehículo que usa la aleación.

La función primaria de un módulo de potencia o un circuito de semiconductor híbrido que tiene un sustrato de cerámica o un sustrato de metal es convertir la tensión, la corriente o la frecuencia de un suministro de potencia de entrada. El suministro de potencia de entrada es una batería de ion de litio de alta potencia, una batería de plomo-ácido que se usa en automóviles o motocicletas, generación de potencia mediante un motor en un automóvil o un tren eléctrico, una línea de potencia, o un suministro de potencia doméstico desde 100 a 220 voltios. La potencia desde estos suministros de potencia de entrada puede convertirse para accionar el motor de una porción de accionamiento o para iluminar faros, tales como los faros de un automóvil, que necesitan una gran cantidad de potencia eléctrica. Como alternativa, la electricidad que se genera mediante serpentines electromagnéticos en el momento del frenado del motor se convierte y se usa para cargar una batería de litio o una batería de plomo-ácido. Por tanto, se genera una gran cantidad de calor dentro de tal circuito. Las partes de chips tales como resistores y condensadores que son esenciales al formar circuitos electrónicos son de gran tamaño, tal como 3216 partes. Por tanto, con estos circuitos electrónicos, las uniones de los circuitos con una tarjeta de circuito impreso se destruyen fácilmente mediante ciclos de calor.

Un módulo de potencia, que se usa en circuitos de suministro de potencia y similares, es un circuito electrónico que emplea uno o más transistores de potencia. Unas aletas de enfriamiento están a menudo dispuestas en un módulo de potencia. Ya que los módulos de potencia llevan grandes corrientes, estos tienen un cableado grueso y una gran área de unión.

Unos circuitos semiconductores híbridos, que también se denominan circuitos integrados híbridos, tienen chips semiconductores montados en un sustrato de cerámica que tiene cableado, resistores, condensadores y similares formados en el mismo. Tal circuito electrónico pertenece a la generación precedente de circuitos integrados, pero ya que un circuito integrado que usa una oblea de silicio tiene el inconveniente de una mala resistencia al calor, los circuitos semiconductores híbridos que pueden llevar grandes corrientes y tienen buena resistencia al calor todavía se usan para montaje en vehículos. Tales circuitos semiconductores híbridos usan partes de chip de gran tamaño.

La presente invención proporciona un circuito electrónico montado en vehículo que tiene una unión soldada con una aleación de suelda libre de plomo que es ideal para módulos de potencia de circuitos semiconductores híbridos, y un módulo de potencia o un circuito semiconductor híbrido para montaje en un vehículo que usa la aleación.

Medio para solucionar el programa

La presente invención conocía que las sueldas libres de plomo convencionales que se dice que tienen una excelente resistencia a los ciclos de calor no pueden satisfacer la mayor fiabilidad requerida para circuitos electrónicos montados en vehículo, y que unas mejoras adicionales en estas sueldas libres de plomo son necesarias. Por consiguiente, los presentes inventores ensayaron aleaciones de suelda que tenían diferentes composiciones y estructuras usando tarjetas de circuito impreso actuales que tienen partes electrónicas montadas en la misma para medir la resistencia de unión de suelda entre las partes electrónicas y el sustrato después de un ensayo de ciclo de calor. Se demostró que una aleación de suelda que tiene una cierta composición y en particular una estructura de solución sólida del tipo de precipitado-reversión tienen el efecto de suprimir un deterioro en la resistencia de unión durante un ensayo de ciclo de calor. Como resultado de este descubrimiento, se completó la presente invención.

Concretamente, la presente invención es un circuito electrónico montado en vehículo que tiene una unión soldada con una suelda libre de plomo formada como una aleación de suelda basada en Sn-Ag-Cu que contiene un elemento disuelto y que tiene una estructura de aleación que a temperatura ambiente comprende una solución sólida supersaturada o una solución sólida con un elemento disuelto precipitado desde la misma, y que a una temperatura alta en un entorno de ciclo de calor comprende una solución sólida en la que el elemento disuelto que se ha precipitado a bajas temperaturas se disuelve de nuevo en una matriz Sn.

De acuerdo con la presente invención, la resistencia de la suelda durante el uso en un entorno de ciclo de calor puede mejorarse de manera notable.

En esta descripción, la estructura de aleación antes descrita de una aleación de un circuito electrónico montado en vehículos de acuerdo con la presente invención incluye una estructura de aleación a altas temperaturas o a temperatura ambiente y una estructura de aleación que está compuesta de una solución sólida o una solución sólida supersaturada que colectivamente se denominarán "estructura de solución sólida del tipo de precipitado-reversión".

5 La Figura 1 es una vista explicativa del cambio en la estructura de una aleación de acuerdo con la presente invención provocada por un cambio de temperatura entre un entorno de alta temperatura y un entorno de baja temperatura. En un estado de alta temperatura en el que puede mantenerse un límite de solubilidad sólido suficientemente alto, Bi se disuelve en una matriz Sn y forma una solución sólida. Sin embargo, en un diagrama de fase, la precipitación de Bi ocurre cuando comienza el enfriamiento desde este estado. Se espera que los precipitados de los elementos como Bi que pueden disolverse en Sn en grandes cantidades para formar una solución sólida se ajusten fácilmente por lo que el propio Bi no contribuye a las propiedades mecánicas de Sn en gran medida. Sin embargo, en la presente invención, en un ensayo de ciclos de calor en el que la exposición a un entorno de alta temperatura y a un entorno de baja temperatura se repite durante un período de tiempo limitado en cada temperatura, se demostró que Bi que se disolvió en Sn a una temperatura alta no se precipita bruscamente en el momento de enfriamiento, y que Bi está presente en Sn como una solución sólida supersaturada o como precipitados finos formados a partir de una solución sólida supersaturada. Los precipitados finos son tan finos que no pueden observarse con un microscopio de electrones de escaneo. Si el contenido de Bi es pequeño, Bi no puede estar presente a temperatura ambiente como una solución sólida supersaturada o como precipitados finos desde una solución sólida supersaturada, por lo que la propagación de grietas en un ensayo de ciclo de calor no puede suprimirse. Por otro lado, si la cantidad de Bi es muy grande, la propagación de grietas puede ser notablemente mayor debido a la segregación de Bi en el inicio de la solidificación. En la presente invención, al ajustar la composición de aleación, Bi está presente en una proporción que siempre forma una solución sólida supersaturada en Sn a temperatura ambiente. Por tanto, tras el inicio de una fase de enfriamiento en un entorno de ciclo de calor, Bi forma inmediatamente una solución sólida supersaturada.

25 Es inesperado que la "estructura de solución sólida del tipo de precipitado-reversión" antes descrita pueda exhibirse en un ciclo de calor en que la temperatura se mantiene a $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $+125\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos a cada temperatura. Desde un diagrama de fase que siempre asume un estado de equilibrio, puede esperarse que el curtido de Bi continúe durante el enfriamiento a temperatura ambiente o en un entorno de temperatura menor para una aleación que tiene una composición de acuerdo con la presente invención. Sin embargo, es totalmente inesperado que el curtido de Bi pueda suprimirse incluso después de la repetición de 1500 a 3000 ciclos de calor que consisten en calentamiento durante 30 minutos y enfriamiento durante 30 minutos y que Bi continúe existiendo en Sn como una solución sólida supersaturada o como precipitados finos a partir de una solución sólida supersaturada, por lo que se exhiben unos efectos excelentes de un tipo que no se pensó posible en la parte.

35 En referencia a los precipitados Bi gruesos formados en la fase inicial de solidificación, también es inesperado que al llevar a cabo un tratamiento de calor a $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 200 horas o realizar un ensayo de ciclo de calor durante 500 ciclos a $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $+125\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos a cada temperatura, tal Bi pueda dispersarse en Sn como una solución sólida supersaturada o como precipitados finos a partir de una solución sólida supersaturada incluso a temperatura ambiente, y que la fiabilidad de la unión se incremente mediante la transmisión de una carga térmica tal como una lograda mediante el anterior ciclo de calor o dejando la aleación a una temperatura alta.

40 El efecto de precipitación de Bi fino a partir de una solución sólida supersaturada en la presente invención es diferente del efecto de precipitación de Bi grueso debido a la segregación en el momento de solidificación. En el anterior caso, el Bi fino, que está presente uniformemente en una matriz Sn como solución sólida supersaturada o como precipitados finos a partir de una solución sólida supersaturada, tiene el efecto de incrementar la resistencia mecánica de la aleación. En el último caso, Bi, que es un elemento disuelto, se segrega de manera brusca en la porción solidificada finalmente, en márgenes de grano de cristal, y entre brazos de dendrita, por lo que no puede esperarse que Bi proporcione el efecto de supresión de movimiento de dislocaciones y por tanto mejore la resistencia. De esta manera, tal "estructura de aleación de tipo segregación" y la "estructura de solución sólida del tipo de precipitado-reversión" antes descrita son claramente distinguibles desde los puntos de vista de sus mecanismos de formación, sus estructuras metalúrgicas y sus efectos.

50 En otras palabras, en la presente invención, es necesario preparar una aleación de manera que tal segregación de Bi no ocurra. Específicamente, el medio preferente para este fin incluye ajustar el contenido de Bi y de la aleación, llevar a cabo una rápida solidificación en el momento de la preparación de aleación, llevar a cabo una rápida solidificación de sueldas fundidas durante la suelda, o realizar un tratamiento de calor de manera que el Bi grueso formado por segregación durante la solidificación se convierta en una solución sólida supersaturada o precipitados finos a partir de una solución sólida supersaturada. Tal tratamiento de calor puede lograrse en el momento de conducción de una unión soldada si la unión se usa como una parte que tiene una gran carga térmica tal como un dispositivo de potencia montado en un sustrato, o para partes que tienen una pequeña carga térmica, mediante el calentamiento a $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 50 - 300 horas. Es preferente evitar el crecimiento de cristales de dendrita.

60 Los presentes inventores también demostraron que en una aleación que tiene una composición cerca de una composición eutéctica Sn-Ag-Cu, la fiabilidad varía con el contenido de Cu. Concretamente, demostraron que con un contenido de Cu de al menos 0,8 % de masa, la fiabilidad de una suelda para el uso en un circuito electrónico

montado en vehículo se mejora, y que al añadir simultáneamente Bi, la resistencia a los ciclos de calor demandados de circuitos electrónicos montados en vehículo que tienen partes electrónicas montados en los mismos se satisface.

5 En la presente descripción, "resistencia a ciclos de calor demandados por circuitos electrónicos montados en vehículos" significa generalmente que los circuitos pueden usarse establemente durante largos periodos en un entorno de ciclo de calor que se experimenta durante la operación de un automóvil. Específicamente, significa que las grietas no pasan completamente a través de las uniones soldadas después de 1500 ciclos de mantenimiento de una unión soldada a $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $+125\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos a cada temperatura en un ensayo de ciclo de calor.

10 De esta manera, con una estructura de solución sólida del tipo de precipitado-reversión de acuerdo con la presente invención, cuando una solución sólida se enfría, un elemento disuelto que se disuelve por encima de su límite de solubilidad en la matriz produce un mayor incremento en la resistencia que puede obtenerse mediante una solución sólida usual, debido al endurecimiento de solución sólida con una solución sólida supersaturada o refuerzo de precipitación a partir de una solución sólida supersaturada para formar precipitados finos. Este efecto es similar al efecto de incrementar la resistencia mediante precipitación de un compuesto intermetálico. Sin embargo, con un compuesto intermetálico, a medida que progresan los ciclos de calor, los cristales aciculares finos precipitados del compuesto intermetálico se vuelven cristales masivos o aglomerados, y el efecto de incremento de resistencia disminuye de manera notable. En comparación, con una solución sólida supersaturada o con Bi precipitado a partir de una solución sólida supersaturada en la anterior "estructura de solución sólida del tipo de precipitado-reversión", los elementos disueltos que están presentes como una solución sólida supersaturada o precipitados finos a partir de una solución sólida supersaturada vuelven a disolverse cuando se calientan a una alta temperatura en un entorno de ciclo de calor, mientras que a temperatura ambiente o a temperatura baja, Bi vuelve al estado de solución sólida supersaturada o precipitados finos de B precipitado a partir de una solución sólida supersaturada en la matriz Sn.

15 Por consiguiente, con la anterior estructura de solución sólida del tipo de precipitado-reversión, puede esperarse un efecto de mejora de resistencia de Bi en la forma de una solución sólida supersaturada o precipitados finos a partir de una solución sólida supersaturada independientemente del grado en el que avance la fatiga térmica. Concretamente, la estructura de Bi, que es una solución sólida supersaturada o se precipita a partir de una solución sólida supersaturada, se restaura repetidamente durante el uso en un entorno de ciclo de calor, por lo que su efecto de mejora de resistencia continúa de manera semipermanente. Como resultado, un deterioro en la resistencia de unión de uniones soldadas en el entorno de ciclo de calor puede suprimirse, y la resistencia a ciclos de calor de las uniones puede incrementarse.

20 30 Cuando la cantidad de Cu que se añade es 1,5 % de masa, es posible obtener una resistencia a ciclos de calor que sea satisfactoria para un circuito electrónico montado en vehículo incluso cuando no se añade Bi. Sin embargo, en este caso, la temperatura de liquidus supera $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, lo que hace que la operación de montaje sea difícil. Por lo tanto, en la presente invención, con una aleación de suelda destinada al uso para una tarjeta de circuito impreso típica, el límite superior del contenido de Cu es 1,2 % en masa y preferentemente como mucho 1,0 % en masa.

35 En general, se cree que la resistencia de la suelda a los ciclos de calor mejora si un componente intermetálico está presente en la matriz de suelda. Como resultado de una investigación diligente por los presentes inventores referente a la resistencia a los ciclos de calor de sueldas libres de plomo en las que está presente un compuesto intermetálico, se demostró que la resistencia a los ciclos de calor varía en gran medida dependiendo de la forma, el tamaño y distribución del compuesto intermetálico. Por ejemplo, si el compuesto intermetálico en la forma de cristales aciculares está presente, cuando se desarrollan grietas, los cristales aciculares suprimen la propagación de las grietas ya que actúan como barras de refuerzo en hormigón reforzado. Sin embargo, durante el uso continuado en un entorno de ciclo de calor, los cristales aciculares se vuelven esféricos y gruesos. Si estos se curten hasta un tamaño de alrededor de varios micrómetros, ya no pueden contribuir a una mejora en la resistencia a los ciclos de calor.

40 45 Además, también se demostró que en un entorno de ciclo de calor, si se desarrolla una grieta en la suelda de una unión soldada, los cristales de un compuesto intermetálico que están presentes en la dirección de la propagación de la grieta se vuelven esféricos y gruesos debido a las tensiones aplicadas por la grieta. El compuesto intermetálico curtido ya no puede suprimir la propagación de grietas.

50 El mecanismo por el que los cristales aciculares finos de Ag_3Sn y Cu_6Sn_5 , que son compuestos intermetálicos formados en la matriz Sn de suelda libre de plomo basada en Sn que contiene Ag y Cu, se curten para formar cristales granulares se explicará brevemente.

55 Cuando Ag_3Sn y Cu_6Sn_5 están en un estado cristalino fino, el área de la interfaz de estos compuestos intermetálicos con la matriz Sn es extremadamente grande, por lo que están en un estado en el que la suma de su energía interfacial es extremadamente alta. Por otro lado, a medida que progresa una reacción como un fenómeno natural desde un estado de alta energía a un estado de baja energía, el área de la interfaz entre Ag_3Sn y Cu_6Sn_5 y la matriz Sn se vuelve menor. Concretamente, estos componentes intermetálicos cambian desde cristales aciculares finos a cristales esféricos grandes. Este curtido de compuestos intermetálicos ocurre fácilmente a una alta temperatura en un entorno de ciclo de calor. A medida que progresa el cambio, ya no puede esperarse que los compuestos intermetálicos proporcionen el efecto de mejora de resistencia a ciclos de calor. Incidentalmente, el curtido de los

compuestos intermetálicos tiene lugar apenas en la punta de un filete donde es relativamente difícil que se apliquen tensiones, mientras que el curtido es pronunciado en porciones de unión tal como la parte inferior de partes de chip donde se concentran las tensiones. Cuando se desarrollan grietas, la esferoidización y el curtido de compuestos intermetálicos ocurren en la dirección de la propagación de las grietas, y los compuestos intermetálicos curtidos ya no pueden detener la propagación de grietas.

En una estructura de solución sólida del tipo de precipitado-reversión de acuerdo con la presente invención, si la cantidad de compuestos intermetálicos antes descritos es pequeña, es difícil suprimir la propagación de grietas. Por tanto, es necesario que al menos 40 % del volumen se ocupe mediante una estructura eutéctica de Ag_3Sn y Cu_6Sn_5 con Sn. Para este fin, es necesario que el contenido de Ag sea al menos 2,5 % y que el contenido de Cu sea al menos el 0,8 %. Preferentemente, el contenido de Ag es al menos 2,8 % y el contenido de Cu es al menos 0,9 %.

De acuerdo con los descubrimientos de los presentes inventores, el efecto de Bi en una estructura de aleación del tipo de precipitado-reversión de acuerdo con la presente invención queda como sigue.

La presencia de Bi en cualquiera de una solución sólida, una solución sólida supersaturada y una solución sólida que contiene precipitados de Bi finos en una suelda libre de plomo de acuerdo con la presente invención contribuye a una mejora en la resistencia a ciclos de calor de la suelda libre de plomo. Una solución sólida tiene átomos solutos que están presentes como átomos intersticiales en posiciones estables en la estructura reticular de cristal de un metal solvente o mediante la sustitución mutua de un átomo solvente y un átomo soluto en su posición de estructura reticular de cristal común. En una suelda libre de plomo de acuerdo con la presente invención, Bi se disuelve en una matriz Sn para formar una solución sólida. Existe una diferencia en tamaño entre átomos de Sn que son los átomos solventes y átomos de Bi que son los átomos solutos, y esta diferencia provoca tensiones en la solución sólida y endurece la aleación de suelda. En el caso en el que Bi se precipita desde una solución sólida supersaturada, en el punto en que la suelda se acaba de solidificar completamente, Bi se solidifica en la forma de una solución sólida supersaturada. Sin embargo, a medida que disminuye la temperatura posteriormente, se precipita finamente Bi por encima de su límite de solubilidad, y ocurre un endurecimiento adicional debido a las tensiones de estructura reticular entre los precipitados y la matriz Sn, conduciendo a una mejora en la resistencia a ciclos de calor.

Por consiguiente, una aleación de suelda en la que unos compuestos finos intermetálicos están presentes en una matriz Sn y en la que Bi se disuelve en Sn para formar una solución sólida y luego se precipita desde una solución sólida supersaturada, tiene una resistencia mejorada adicional a ciclos de calor debido a los efectos sinérgicos de los compuestos intermetálicos y Bi en las maneras antes descritas.

Cuando un circuito electrónico montado en vehículo está expuesto a un entorno de ciclo de calor como se ha descrito antes, los compuestos intermetálicos en una suelda libre de plomo se curten y esferoidizan por lo que el efecto de suprimir grietas mediante los compuestos intermetálicos desaparece. Incluso en tales condiciones, la propagación de grietas puede suprimirse si la propia matriz Sn en la que se disuelve Bi para formar una solución sólida y una matriz Sn en la que se precipita finamente Bi a partir de la solución sólida supersaturada tienen el efecto de mejorar la resistencia a ciclos de calor. Sin embargo, ya que los compuestos finos intermetálicos tienen un efecto suficiente de supresión de grietas hasta que se curten, para continuar con el efecto de supresión de propagación de grietas, es necesario que al menos el 40 % de volumen se ocupe mediante una estructura eutéctica de Ag_3Sn y Cu_6Sn_5 con Sn. Para este fin, es necesario que el contenido de Ag sea al menos 2,5 % y el contenido de Cu sea al menos de 0,8 %. Preferentemente, el contenido de Ag es al menos 2,8 % y el contenido de Cu es al menos 0,9 %.

Bi se disuelve en una matriz de Sn en una concentración de al menos 12 % de masa a 125 °C. Por tanto, con el contenido de Bi de acuerdo con la presente invención, cuando la temperatura vuelve a la temperatura ambiente, Bi forma una solución sólida supersaturada, desde la que los precipitados finos de Bi se forman y están presentes independientemente del grado de fatiga térmica de una aleación. Por tanto, Bi no tiene disminución en su efecto de mejorar la resistencia de una aleación a medida que progresan los ciclos de calor, a diferencia de los compuestos intermetálicos tales como Ag_3Sn y Cu_6Sn_5 .

Por consiguiente, cuando un miembro que tiene uniones soldadas formadas con una suelda libre de plomo basada en Sn se coloca en un entorno de ciclo de calor, si la matriz de Sn contiene compuestos intermetálicos precipitados en su interior y Bi disuelto en su interior para formar una solución sólida, debido a los efectos sinérgicos de los compuestos intermetálicos y la solución sólida Bi, una excelente resistencia a ciclos de calor puede mantenerse en el periodo inicial. Incluso si el miembro se coloca durante largos periodos en un entorno de ciclo de calor y los compuestos intermetálicos adoptan grandes formas esféricas y, por ejemplo, se desarrollan grietas en las suelda de las uniones soldadas, la matriz de Sn que contiene Bi en solución sólida suprime la propagación de grietas. Por tanto, la vida útil de las uniones soldadas se extiende hasta que se separan completamente.

De esta manera, con una suelda libre de plomo que tiene Bi disuelto como una solución sólida en matriz Sn, incluso si la suelda está dispuesta en un entorno de ciclo de calor extremadamente severo que es inconcebible para un equipo electrónico doméstico tal como un entorno en el que ocurren 1500 ciclos o 3000 ciclos de exposición a -55 °C y +125 °C durante 30 minutos en cada temperatura, una excelente resistencia a ciclos de calor puede mantenerse debido a que Bi está presente como solución sólida en la matriz Sn o como precipitados finos a partir de una solución sólida supersaturada. En la fase inicial después de la suelda, una porción de Bi puede estar presente como

5 precipitados gruesos debido a la segregación. Sin embargo, incluso en este caso, cuando un miembro que tiene uniones soldadas con una suelda libre de plomo que contiene Bi se coloca en un entorno de ciclo de calor, Bi, que era grueso en la fase inicial del entorno de ciclo de calor, se refina gradualmente con el paso del tiempo, teniendo como resultado una mejora en la resistencia a ciclos de calor. Naturalmente, existe preferentemente tan poca segregación de Bi como es posible desde el inicio.

10 En un ensayo de ciclo de calor de acuerdo con la presente invención, una pasta de suelda libre de plomo se aplica mediante impresión en un espesor de 150 µm en porciones con motivos formados a soldar (cada una de 1,6 x 1,2 mm) de una tarjeta de circuito impreso, las partes de resistor de chip que miden 3,2 x 1,6 x 0,6 mm se montan en la misma, se realiza la suelda en un horno de reflujo con una temperatura máxima de 245 °C y después la tarjeta de circuito impreso que tiene las partes de resistor de chip soldadas en la misma se someten a 1500 ciclos, consistiendo cada ciclo en el mantenimiento de -55 °C y +125 °C durante 30 minutos a cada temperatura.

15 En la presente invención, "excelente resistencia a ciclos de calor" significa que cuando una fuerza en la dirección horizontal se aplica desde el lado a las partes de resistor de chip en una tarjeta de circuito impreso en un ensayador de resistencia de unión después del anterior ensayo de ciclo de calor hasta que las partes de resistor de chip se despegan, la resistencia promedio (separación) es al menos 20 N (Newtons) y el valor de resistencia mínimo es al menos 15 N.

20 No existen limitaciones particulares sobre el modo de uso de una aleación de suelda para obtener el circuito eléctrico montado en vehículo de acuerdo con la presente invención. Puede usarse para suelda de flujo en la que la suelda se usa en un estado fundido o para suelda de reflujo en la que la suelda se usa como una pasta de suelda para mezclarse con un flujo adecuado. También puede usarse como una suelda de núcleo de colofonia para suelda con un hierro de suelda, o como una preforma de suelda que tiene una forma tal como un microgránulo, un lazo o una bola. Sin embargo, se usa preferentemente como una pasta de suelda.

Efectos de la invención

25 Una suelda libre de plomo de acuerdo con la presente invención tiene una composición que exhibe excelente resistencia al ciclo de calor, y en un entorno de ciclo de calor, su resistencia a ciclos de calor puede exhibirse suficientemente desde una fase inicial debido a la presencia de cristales aciculares finos o de compuestos intermetálicos y debido a la presencia de Bi que está disuelto en una solución sólida en la matriz Sn o se precipita como precipitados finos a partir de una solución sólida supersaturada.

30 Incluso si una suelda libre de plomo de acuerdo con la presente invención se coloca durante largos periodos en un entorno de ciclo de calor y unos cristales aciculares finos de compuestos intermetálicos se vuelven cristales esféricos gruesos por lo que los compuestos intermetálicos ya no pueden suprimir la propagación de grietas, debido a la presencia de Bi que está disuelto como una solución sólida o dispersado como precipitados finos formados a partir de una solución sólida supersaturada, la propia matriz tiene una buena resistencia a ciclos de calor. Por tanto, la suelda puede exhibir una fiabilidad estable durante largos periodos.

35 Por otro lado, si los compuestos intermetálicos antes descritos son escasos en una estructura de solución sólida del tipo de precipitado-reversión de acuerdo con la presente invención, es difícil suprimir la propagación de grietas. Por tanto, es necesario que la estructura eutéctica de Ag_3Sn o Cu_6Sn_5 con Sn ocupe al menos el 40 % del volumen, y para este fin, es necesario añadir al menos 2,5 % de Ag y al menos 0,8 % de Cu. Preferentemente, la cantidad de Ag es al menos 2,8 % y la cantidad de Cu es al menos 0,9 %.

40 Una suelda libre de plomo de acuerdo con la presente invención contiene Bi, que desciende la temperatura de liquidus de una aleación Sn-Ag-Cu, en una cantidad adecuada, es decir, en una cantidad de manera que la temperatura de solidus no desciende demasiado. Por tanto, la suelda puede realizarse en las mismas condiciones que con una suelda libre de plomo Sn-3Ag-0,5Cu que se usa presentemente para suelda de equipo electrónico. Por consiguiente, esta tiene las ventajas no solo de poder usarse con equipo de suelda existente, sino también tener poco efecto térmico en partes electrónicas.

Una aleación de suelda y una unión soldada de acuerdo con la presente invención pueden exhibir suficiente fiabilidad incluso después de un ensayo de ciclo de calor realizado durante 1500 ciclos.

50 En la presente invención, una suelda libre de plomo se caracteriza por contener al menos uno de Ni, Fe, Co en una cantidad total de 0,005-0,05 % en masa y puede exhibir suficiente fiabilidad después de 1500 ciclos en un ensayo de ciclo de calor. Al mismo tiempo, puede incrementar la vida útil de la punta de una soldadora cuando se usa con una soldadora.

55 En una realización de la presente invención, una suelda libre de plomo que se caracteriza por contener al menos uno de P, Ge y Ga en una cantidad total de 0,0002-0,02 % en masa puede exhibir suficiente fiabilidad incluso después de 1500 ciclos en un ensayo de ciclo de calor. Al mismo tiempo, puede evitar la decoloración de la superficie de suelda en un entorno de alta temperatura después de la suelda.

Con una suelda que tiene una composición dentro de un intervalo preferente de la presente invención, la fiabilidad

puede exhibirse adecuadamente incluso después de 3000 ciclos de un ensayo de ciclo de calor.

La suelda libre de plomo de acuerdo con la presente invención se usa para suelda de equipo electrónico en la que se montan transistores de potencia o serpentines que generan calor en el momento de uso. Sin embargo, las propiedades de la suelda pueden exhibirse más eficazmente cuando se usa para un circuito electrónico montado en vehículo. Un circuito electrónico montado en vehículo es un circuito incorporado en un ordenador central de una unidad de control electrónica de un automóvil. Es un aparato que realiza un control tal como el control de salida de motor o control de frenado, y se instala normalmente en las proximidades de un motor.

Breve explicación de los dibujos

La Figura 1 es una vista explicativa esquemática de una estructura de solución sólida del tipo de precipitado-reversión usada en la presente invención.

La Figura 2 es una vista en sección transversal de un sustrato de ensayo obtenido en el Ensayo 1 del Ejemplo 2.

La Figura 3 es una vista en sección transversal del sustrato de ensayo obtenido en el Ensayo 2 del Ejemplo 2.

La Figura 4 es una vista en sección transversal de un sustrato de ensayo obtenido en el Ensayo 3 del Ejemplo 2.

Mejor modo de realización de la invención

La composición de aleación de la suelda de acuerdo con la presente invención se decidió por el siguiente motivo.

El límite superior en el contenido de Bi es 6 % en masa. Si Bi se añade en una cantidad superior a esto, una gran cantidad de estructura eutéctica Sn-Bi se forma debido a la segregación de Bi durante la suelda. Como resultado, en un entorno de ciclo de calor, Bi no se disuelve completamente en Sn, y el exceso de Bi que se cristaliza fuera en la matriz se curte, por lo que la resistencia a ciclos de calor termina disminuyendo. Si el contenido de Bi es menor de 1,5 % en masa, debido al límite de solubilidad de Bi a temperatura ambiente, no existe casi expectativa de precipitación de Bi desde una solución sólida supersaturada, y la resistencia mejorada deseada a ciclos de calor no puede obtenerse. Para mejorar ampliamente la resistencia a ciclos de calor, tanto el efecto de una solución sólida de Bi como el de precipitación de Bi a partir de una solución sólida supersaturada son necesarios. El contenido de Bi está preferentemente entre el 2,5-5,5 % en masa. Más preferentemente es al menos 2,5 % en masa y menos del 5 % en masa.

Ag contribuye a una mejora en la resistencia a ciclos de calor formando el compuesto intermetálico Ag_3Sn con Sn. Además, Ag tiene los efectos de permitir una buena humectación en porciones que se han soldado durante la suelda y disminuir la temperatura de liquidus de Sn. Si Ag se añade en una cantidad menor de 2,8 % en masa, la resistencia a los ciclos de calor disminuye, mientras que si se añade en más del 4 % en masa, no puede esperarse una mejora en la resistencia a ciclos de calor y en la humectación correspondiente a la cantidad que se añade. Además, la temperatura de liquidus se incrementa y empeora la capacidad de suelda. Además, la adición de una gran cantidad de Ag cara no es deseable desde el punto de vista de la economía. El contenido de Ag está preferentemente entre el 3-3,4 % en masa.

Cu es necesario para evitar que el cableado Cu en un sustrato montado o electrodos Cu de partes electrónicas se disuelvan en una suelda fundida. En la suelda usual, las uniones soldadas se funden una pluralidad de veces, y en un procedimiento de reparación, la temperatura de las uniones soldadas se vuelve mayor de lo ordinario durante la suelda. Como resultado, ocurre la erosión Cu en la que Cu en un sustrato o parte electrónica se disuelve en una suelda fundida. En particular, con una suelda libre de plomo basada en Sn, Cu tiende a disolverse rápidamente para provocar la erosión de Cu en un sustrato o parte.

Tal erosión Cu se evita en esta invención mediante la inclusión de Cu en la suelda.

Cuando un elemento semiconductor o sustrato de cerámica se metaliza con Ni y el espesor de metalizado de Ni es pequeño, una disolución severa de Ni ocurre cuando la suelda se lleva a cabo con una suelda libre de plomo basada en Sn. Como resultado, el metal por debajo de la metalización Ni está expuesto, y la metalización Ni ya no puede funcionar como una capa de barrera.

Los circuitos electrónicos montados en vehículo incluyen muchos sustratos de montaje y partes electrónicas que son importantes por seguridad. En el momento de la suelda, es necesario evitar completamente la desconexión del cableado o una disminución en el rendimiento de las partes electrónicas. Por tanto, es importante evitar que se disuelva Cu en las porciones que se sueldan. Para evitar la erosión de Cu, es necesario añadir al menos 0,8 % en masa de Cu. Sin embargo, si se añade Cu por encima de 1,2 % en masa, la temperatura de liquidus supera 240 °C, por lo que la temperatura de suelda debe incrementarse, y las partes electrónicas y las tarjetas de circuito impreso terminan sufriendo daño térmico. La adición de Cu también tiene el efecto de suprimir un deterioro en la resistencia en un entorno de ciclo de calor. Si el contenido de Cu es menor de 0,8 % en masa, no es posible lograr la fiabilidad que cumpla los estándares para circuitos electrónicos montados en vehículo, particularmente cuando el contenido de Bi es menor de 5 % en masa. Un contenido preferente de Cu es 0,9-1,0 % en masa.

En la presente invención, para mejorar adicionalmente la resistencia a ciclos de calor y mejorar otras propiedades tales como la resistencia mecánica de la propia suelda y la capacidad de suprimir la erosión Cu, al menos un

elemento seleccionado del grupo que consiste en Ni, Fe y Co se añade en una cantidad total de 0,005-0,05 % en masa. Si la cantidad total de estos elementos opcionales es menor de 0,005 % en masa, el efecto de mejorar las propiedades antes descritas no se exhibe, mientras que si la cantidad total es mayor de 0,05 % en masa, la temperatura de liquidus supera 240 °C.

- 5 En la presente invención, al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en P, Ge y Ga puede añadirse en una cantidad total de 0,0002-0,02 % en masa para evitar la oxidación de la suelda y suprimir su decoloración. Si la cantidad total de estos elementos opcionales es menor de 0,0002 % en masa, el efecto de evitar la oxidación no se obtiene, mientras que si se añade más de 0,02 % en masa, estos transfieren capacidad de suelda.

- 10 Además, una suelda libre de plomo de acuerdo con la presente invención puede contener In y Zn en caso necesario. Cuando se añade In para disminuir la temperatura de fusión, si se añade más de 1 % en masa, tanto Bi como In sufren segregación, y una porción de la suelda se funde a 125 °C o menos. Incluso si una fase líquida de Sn enriquecido con In y Bi aparece en una porción de matriz Sn a una temperatura alta de 125 °C, la resistencia de una unión soldada no cambia significativamente, pero la ductilidad o la llamada elongación disminuye significativamente. Si se añade In por encima de 1 % en masa, la ductilidad casi desaparece, y se vuelve difícil usar la aleación para suelda. Por tanto, el contenido de In en la aleación Sn-Ag-Cu-Bi es como mucho 1 % en masa.

Aunque Zn sufre una oxidación severa, esto aumenta la reactividad con el metal y mejora una capacidad de suelda en una atmósfera inerte. Sin embargo, si se añade demasiado Zn en la aleación Sn-Ag-Cu-Bi, esto incrementa la temperatura de liquidus de la aleación. Por tanto, el contenido de Zn en la aleación es preferentemente como mucho 1 % en masa.

- 20 Una suelda libre de plomo que tiene una composición de aleación de acuerdo con la presente invención exhibe una resistencia deseada a una alta temperatura, por ejemplo 100 °C o más, debido al reforzamiento de la solución sólida de una solución sólida que contiene Bi o una solución sólida que contiene Bi con compuestos intermetálicos parcialmente dispersados en su interior en caso necesario y a una baja temperatura, por ejemplo a 25 °C o menos, debido al reforzamiento de solución sólida de una solución sólida supersaturada de Bi o un reforzamiento de precipitación de Bi. Una unión soldada que proporcione ambos efectos no ha existido hasta el momento.

25 Por consiguiente, la presente invención también se refiere a un circuito electrónico montado en vehículo y particularmente a un circuito semiconductor híbrido que tiene tal unión soldada. A la vista de la excelente resistencia al calor de la unión soldada, la presente invención también puede usarse para la suelda de un módulo de potencia.

Ejemplo 1

- 30 En este ejemplo, las aleaciones de suelda que tienen las composiciones mostradas en la Tabla 1 se prepararon, y sus propiedades se evaluaron de la siguiente manera.

Los resultados de evaluación de las propiedades de los ejemplos de la presente invención y los ejemplos comparativos también se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

	Composición de aleación (% en masa)				m.p. (°C)*1		Resistencia de unión después del ensayo de ciclos de calor(N) *2				Erosión Cu *3	Comentarios	
	Sn	Bi	Ag	Cu	Otros	Temperatura de Solidus	Temperatura de Liquidus	1500 ciclos		3000 ciclos			
								Promedio	Minutos	Promedio			Minutos
1	rest	1,5	3,3	0,9		204	216	40,0	26,7	25,8	14,8	No	al menos 1500 ciclos
2	rest	2	3,3	0,9		202	215	43,3	31,3	28,4	18,1	No	al menos 1500 ciclos
3	rest	2,5	3,3	0,9		202	215	48,0	34,2	32,4	20,3	No	al menos 3000 ciclos
4	rest	3	3,3	0,9		199	214	52,8	37,0	36,5	22,6	No	al menos 3000 ciclos
5	rest	4	3,3	0,9		192	213	64,6	39,7	47,5	24,9	No	al menos 3000 ciclos
6	rest	5	3,3	0,9		188	212	70,7	45,0	53,5	29,6	No	al menos 3000 ciclos
7	rest	6	3,3	0,9		184	211	52,8	26,0	36,5	14,3	No	al menos 1500 ciclos
8	rest	1,5	3	1,1		204	230	37,1	24,1	23,6	12,9	No	al menos 1500 ciclos
9	rest	1,5	4	1		204	231	33,6	20,8	20,9	10,8	No	al menos 1500 ciclos
10	rest	4	3	1,1		199	230	64,4	42,3	47,3	27,1	No	al menos 3000 ciclos
11	rest	4	4	1		199	235	65,1	35,8	48,0	21,6	No	al menos 3000 ciclos
12	rest	5	3	1,1		188	230	77,0	48,8	60,1	33,1	No	al menos 3000 ciclos
13	rest	5	4	1,2		188	235	83,3	47,5	66,9	31,8	No	al menos 3000 ciclos
14	rest	3	3	1	0,03 Ni	199	214	53,0	31,8	36,5	22,6	No	al menos 3000 ciclos
15	rest	3	3	1	0,01 Co	199	214	52,7	34,3	36,9	22,3	No	al menos 3000 ciclos
16	rest	3	3	1	0,005 Fe	199	214	50,1	32,6	32,6	22,8	No	al menos 3000 ciclos
17	rest	3	3	1	0,0002 P	199	214	54,1	32,5	37,9	21,1	No	al menos 3000 ciclos
18	rest	3	3	1	0,01 Ga	199	214	52,1	33,9	33,9	23,7	No	al menos 3000 ciclos

Ej.

(continuación)

	Composición de aleación (% en masa)				m.p. (°C)*1		Resistencia de unión después del ensayo de ciclos de calor(N) *2				Erosión Cu *3	Comentarios	
	Sn	Bi	Ag	Cu	Otros	Temperatura de Solidus	Temperatura de Liquidus	1500 ciclos		3000 ciclos			
								Promedio	Minutos	Promedio			Minutos
19	rest	3	3	1	0,015 P	199	214	49,8	29,9	32,4	21,2	No	al menos 3000 ciclos
20	rest	3	3	1	0,005 Ge	199	214	50,0	32,5	35,0	22,8	No	al menos 3000 ciclos
21	rest	3	3	1	0,8 In	198	213	48,2	33,7	31,3	21,9	No	al menos 3000 ciclos
22	rest	3	3	1	0,2 Zn	199	214	52,8	31,7	34,3	22,2	No	al menos 3000 ciclos
1	rest		3	0,5		217	220	20,3	14,3	11,6	6,9	Sí	mala resistencia a HC
2	rest		3	0,8		217	219	23,8	15,0	14,0	7,3	No	mala resistencia a HC
3	rest		3	1		217	230	24,5	18,9	14,4	9,6	No	mala resistencia a HC
4	rest		3	1,2		217	249	22,4	11,7	13,0	5,5	No	mala resistencia a HC
5	rest		3	1,5		217	256	37,8	22,8	24,1	12,1	No	alta temperatura de liquidus.
6	rest	1	2,5	0,5		211	219	21,0	13,0	12,1	6,2	Sí	mala resistencia a HC
7	rest	1	2,8	0,5		211	218	23,1	14,3	13,5	6,9	Sí	mala resistencia a HC
8	rest	1	3,3	0,7		208	217	28,0	16,9	16,9	8,4	Sí	mala resistencia a HC
9	rest	1	3,3	1		208	217	28,1	14,5	16,9	7,0	No	mala resistencia a HC
10	rest	1	4			208	230	23,1	13,0	13,5	6,2	Sí	mala resistencia a HC
11	rest	1,5	2,5	0,5		208	218	21,0	10,4	12,1	4,8	Sí	mala resistencia a HC
12	rest	2	1,5	1		205	248	14,7	11,7	8,1	5,5	No	mala resistencia a HC
13	rest	2	2,5	0,5		205	217	20,3	10,4	11,6	4,8	Sí	mala resistencia a HC
14	rest	2	3			206	220	24,5	13,0	14,4	6,2	Sí	mala resistencia a HC

Ej. Comp.

(continuación)

	Composición de aleación (% en masa)				m.p. (°C)*1		Resistencia de unión después del ensayo de ciclos de calor(N) *2				Erosión Cu *3	Comentarios	
	Sn	Bi	Ag	Cu	Otros	Temperatura de Solidus	Temperatura de Liquidus	1500 ciclos		3000 ciclos			
								Promedio	Minutos	Promedio			Minutos
15	rest	2	3	0,5		203	216	28,8	16,1	17,4	7,9	Sí	mala resistencia a HC
16	rest	2	3	0,8		203	216	29,8	18,5	18,1	9,4	No	mala resistencia a HC
17	rest	2	3,5			206	218	24,5	13,0	14,4	6,2	Sí	mala resistencia a HC
18	rest	2	4			206	227	26,6	13,0	15,9	6,2	Sí	mala resistencia a HC
19	rest	3	3	0,7		199	214	35,0	18,9	22,0	9,6	Sí	mala resistencia a HC
20	rest	3	3,5			201	216	28,7	16,3	17,3	8,0	Sí	mala resistencia a HC
21	rest	3	4			201	225	27,3	15,0	16,4	7,3	Sí	mala resistencia a HC
22	rest	5	1	0,5		188	223	23,1	14,3	13,5	6,9	Sí	mala resistencia a HC
23	rest	5	3			190	214	56,0	32,5	39,4	19,0	Sí	
24	rest	5	3	0,5		188	213	63,0	35,8	45,9	21,6	Sí	
25	rest	5	3	1,5	1 ln	185	250	60,2	20,1	40,1	14,2	No	alta temperatura de liquidus.
26	rest	5	3,5			190	214	59,5	29,3	42,6	16,6	Sí	
27	rest	6	3,5			186	215	42,0	16,3	27,4	8,0	Sí	mala resistencia a HC
28	rest	6	4			187	223	45,5	15,0	30,3	7,3	Sí	mala resistencia a HC
29	rest	7,5	2	0,5		174	210	28,0	15,0	16,9	7,3	No	mala resistencia a HC baja temperatura de solidus.
30	rest	8	2			172	212	24,5	13,7	14,4	6,5	Sí	mala resistencia a HC baja temperatura de solidus.

La medición del punto de fusión, el ensayo de ciclo de calor y el ensayo de erosión Cu en la Tabla 1 se llevaron a cabo como sigue.

Medición de punto de fusión (*1):

5 La temperatura de solidus y la temperatura de liquidus de cada aleación se midieron usando un calorímetro de escaneo diferencial (DSC) a un ritmo de incremento de temperatura de 5 °C por minuto con un peso de muestra de aproximadamente 15 gramos.

Teniendo en cuenta los efectos térmicos en las partes electrónicas y la tarjeta de circuito impreso durante la suelda, la temperatura de liquidus es preferentemente 240 °C o menor. Para no reducir la resistencia de unión de la unión soldada a mayores temperaturas, la temperatura de solidus debería ser al menos 170 °C.

10 Ensayo de ciclo de calor (*2):

El polvo de suelda que tiene un diámetro de partícula promedio de 30 µm se preparó a partir de cada aleación de suelda mostrada en la Tabla 1. El polvo de suelda se mezcló con un flujo que tenía la siguiente composición para preparar una pasta de suelda:

15 cantidad de polvo de suelda: 89 % en masa;
cantidad de flujo: 11 en masa.
composición de flujo:

20 55 % en masa de colofonia polimerizada,
7 % en masa de aceite de ricino hidrogenado,
1 % en masa de Hbr difenilguanidina, y
37 % en masa de dietilenglicol monohexil éter.

25 Las partes de resistor de chip que medían 3,2 x 1,6 x 0,6 mm se soldaron en porciones con motivos formados a soldar midiendo cada una 1,6 x 1,2 mm, proporcionadas en un sustrato epoxi de vidrio FR-4 de seis capas que medía 1500 mm x 1400 mm y con un espesor de 1,6 mm. Después de que la pasta de suelda se imprimiera en las porciones de electrodo del sustrato usando una máscara de metal con un espesor de 150 µm, la suelda se llevó a cabo calentando el sustrato con resistores de chip dispuestos en la misma en un horno de reflujo establecido a una temperatura máxima de 245 °C. La tarjeta de circuito impreso resultante (sustrato) con las partes de resistor de chip montadas en la misma se colocó en un ensayador de ciclo de calor para mantener una temperatura de -55 °C y 125 °C durante 30 minutos a cada temperatura, y un sustrato que se expuso repetidamente a este entorno de ciclo de calor durante 1500 ciclos y 3000 ciclos se usó como espécimen de ensayo. Las partes de resistor de chip del espécimen de ensayo se despegaron usando un ensayador de resistencia a la cizalla a un ritmo de cizalla de 5 mm por minuto, y se midió la resistencia de despegado (N) en este momento. El ensayo se realizó en 15 - 20 especímenes de ensayo. Los resultados se muestran en la Tabla 1. Los datos en la Tabla 1 son los valores promedios y los valores mínimos para los 15 - 20 especímenes.

35 En un ensayo de ciclo de calor, la resistencia de unión disminuye principalmente debido a la formación de grietas. Cuanto más severa es la propagación de grietas, menor es la resistencia de unión. En este ensayo de ciclo de calor, si las grietas pasan completamente a través de una unión, la resistencia de unión de la unión se vuelve 10 N o menos. En un ensayo de ciclo de calor durante 1500 ciclos, si el valor promedio de la resistencia de unión es al menos 30 N y el valor mínimo es al menos 20 N, las grietas no pasan completamente a través de las uniones, y la resistencia de unión es suficiente desde un punto de vista de fiabilidad. Es posible garantizar una fiabilidad sobre un período de tiempo más largo si el valor promedio de la resistencia de unión es al menos 30 N y el valor mínimo es al menos 20 N en condiciones más severas de 3000 ciclos.

Ensayo de erosión Cu (*3):

Cada aleación se cargó en un baño de suelda de pequeñas ondas con una capacidad de 15 kg y se calentó a 260 °C para fundirla. La altura de la onda desde la boquilla del baño de suelda de ondas se ajustó en 5 mm.

45 El espécimen de ensayo usado en este ensayo era un sustrato de epoxi de vidrio FR4 que tenía cableado de cobre con un espesor de 35 µm y que se cortó a un tamaño adecuado.

50 El procedimiento de ensayo comprendía aplicar un preflujo en la superficie del cableado de cobre del espécimen de ensayo y precalentar el espécimen durante aproximadamente 60 segundos para llevar la temperatura del sustrato a aproximadamente 120 °C. El espécimen de ensayo se sumergió entonces durante 3 segundos en la suelda fundida de chorro colocándola 2 mm por encima de la boquilla del baño de suelda de onda. Este procedimiento se realizó repetidamente, y se midió el número de veces que se llevó a cabo la inmersión hasta que la dimensión (espesor) del cableado de cobre en el espécimen de ensayo se redujo a la mitad. Desde el punto de vista de la fiabilidad de los circuitos electrónicos montados en vehículo, debería ser posible llevar a cabo la inmersión al menos cuatro veces sin disminución en la dimensión del cableado a la mitad. Esos especímenes que no disminuyeron a la mitad en su dimensión después de la inmersión cuatro veces se evaluaron como "no" y aquellos que tuvieron una disminución en

55

su dimensión a la mitad en tres o menos inmersiones se evaluaron como "sí".

Tal como puede verse a partir de los resultados mostrados en la Tabla 1, una suelda libre de plomo de acuerdo con la presente invención no tiene solo una excelente resistencia a ciclos de calor, sino que además no ocurre la erosión Cu.

5 Además, una suelda libre de plomo de acuerdo con la presente invención tiene una temperatura de solidus de al menos 180 °C, por lo que cuando un circuito electrónico montado en vehículo soldado con una suelda libre de plomo de acuerdo con la presente invención está en un estado de alta temperatura debido a que está dispuesto en las proximidades de la capota de un automóvil, no sufre fácilmente la separación. Además, tiene una temperatura de liquidus de como máximo 230 °C, por lo que las partes electrónicas y las tarjetas de circuito impreso no sufren daños térmicos durante la suelda.

10 En comparación, las sueldas libres de plomo en ejemplos comparativos que se dice que tienen una excelente resistencia a los ciclos de calor, no satisficieron la resistencia a ciclos de calor (HC) demandada para circuitos electrónicos montados en vehículos, o la temperatura de solidus o la temperatura de liquidus eran demasiado bajas o demasiado altas, por lo que estas sueldas no eran adecuadas para suelda de un circuito electrónico montado en vehículo.

Ejemplo 2

En este ejemplo, las uniones soldadas de un circuito semiconductor híbrido simulado se formaron a partir de una suelda libre de plomo de acuerdo con la presente invención, y las uniones soldadas se evaluaron de la siguiente manera.

20 Ensayo 1:

Un gránulo de suelda similar a una lámina con un espesor de 200 µm y que medía 30 mm x 40 mm con una composición de suelda como se expone en la Tabla 2 se interpuso entre un sustrato 1 de alúmina recubierto de cobre que medía 30 mm x 40 mm x 0,3 mm y un sustrato 2 de base Cu (sustrato de metal) que medía 50 mm x 50 mm x 3,5 mm. La suelda de reflujo se llevó a cabo entonces en una atmósfera de reducción de hidrógeno con una temperatura máxima de 260 °C para preparar un sustrato de ensayo.

La Figura 2 es una vista en sección transversal de un sustrato de ensayo obtenido en este ensayo. El sustrato de ensayo se colocó en un ensayador de ciclo de calor establecido para mantener durante 30 minutos cada una de las temperaturas de -55 °C y +125 °C con un tiempo de transición de 0 minutos entre la temperatura de -55 °C y +125 °C, y el ritmo de propagación de las grietas después de 2000 ciclos se observó en sección transversal. La Tabla 2 muestra el valor promedio de la longitud de grietas con respecto a la longitud máxima de la unión soldada observada con un microscopio óptico en la sección transversal más larga de la unión soldada después de 2000 ciclos.

Ensayo 2:

35 Un microgránulo de suelda similar a una lámina de un espesor de 200 µm y que medía 35 mm x 70 mm y con una composición de suelda como se expone en la Tabla 2 se colocó entre un sustrato 5 de alúmina revestido de aluminio que medía 35 mm x 70 mm x 0,2 mm y un sustrato 6 de base Cu que medía 50 mm x 120 mm x 3 mm de espesor, y la suelda de reflujo se llevó a cabo en una atmósfera de reducción de hidrógeno con una temperatura máxima de 260 °C para obtener un sustrato de ensayo.

40 La Figura 3 es una vista en sección transversal del sustrato de ensayo obtenido en este ensayo. En las mismas condiciones que en el ensayo 1, el ritmo de propagación de grietas se observó en sección transversal después de 2000 ciclos. La Tabla 2 muestra el valor promedio de la longitud de grietas con respecto a la longitud máxima de una unión soldada observada con un microscopio óptico en la sección transversal más larga de la unión soldada después de 2000 ciclos.

Ensayo 3:

45 Un microgránulo de suelda similar a una lámina de un espesor de 100 µm y que medía 7 mm x 7 mm y con una composición de suelda como se expone en la Tabla 2 se colocó entre un elemento 9 Si que medía 7 mm x 7 mm x 400 mm y un bastidor 10 de plomo Cu que medía 20 mm x 20 mm x 0,3 mm de espesor, y la suelda de reflujo se llevó a cabo en una atmósfera de reducción de hidrógeno con una temperatura máxima de 260 °C para obtener un sustrato de ensayo.

50 La Figura 4 es una vista en sección transversal del sustrato de ensayo obtenido en este ensayo. En las mismas condiciones que para el Ensayo 1, el ritmo de propagación de grietas después de 2000 ciclos se observó en sección transversal. La Tabla 2 muestra el valor promedio de la longitud de grietas con respecto a la longitud máxima de la unión soldada observada con un microscopio óptico en la sección transversal más larga de la unión soldada después de 2000 ciclos.

Tabla 2

	Composición (% en masa)					% de propagación de grietas después de 2000 ciclos de un ensayo de ciclo de calor			
	Sn	Bi	Ag	Cu	Otros	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	
E J E M P L O s	1	rest	1,5	3	0,8		49	45	35
	2	rest	2,5	3	0,9		42	43	25
	3	rest	3	3	0,8		30	35	20
	4	rest	4	3	0,9		32	32	22
	5	rest	5	3	0,8		25	25	18
	6	rest	6	3	0,8		40	36	25
	7	rest	3	3	0,9	0,03 Ni	33	34	31
	8	rest	3	3	0,9	0,01 Co	35	38	22
	9	rest	3	3	0,9	0,005 Fe	35	32	25
	10	rest	3	3	0,9	0,0002 P	29	29	26
	11	rest	3	3	0,9	0,015 P	30	31	21
	12	rest	3	3	0,9	0,005 Ge	35	34	24
	13	rest	3	3	0,9	0,8 In	37	36	25
Ej. Comp.	14	rest	0	3	0,5		75	78	50
	15	rest	8	3	0,5		90	89	62

5 A partir de la Tabla 2, puede verse que con un circuito semiconductor híbrido de cualquiera de los tipos del Ensayo 1, Ensayo 2 y Ensayo 3, un circuito semiconductor híbrido formado usando una suelda con una composición de Sn-Bi-Ag-Cu de acuerdo con la presente invención tenía un menor crecimiento de longitud de grietas y una mayor fiabilidad que un circuito semiconductor híbrido usando un ejemplo comparativo de una suelda con una configuración Sn-Ag-Cu.

REIVINDICACIONES

1. Un circuito electrónico montado en un vehículo que tiene una unión soldada con una suelda libre de plomo, **caracterizado porque** la suelda libre de plomo consiste en Ag: 3 - 4 % en masa, Bi: 2,5 - 5 % en masa, Cu: 0,8 - 1,2 % en masa, al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Ni, Fe y Co en una cantidad total de 0,005 - 0,05 % en masa, opcionalmente al menos un elemento seleccionado de los siguientes grupos (i) - (iii) y un resto de Sn:
- (i) al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en P, Ge y Ga en una cantidad total de 0,0002 - 0,02 % en masa; y
 - (ii) como máximo 1 % en masa de In; y
 - (iii) como máximo 1 % en masa de Zn, y en el que
- la aleación de suelda tiene una estructura de aleación que a temperatura ambiente comprende una solución sólida supersaturada de Bi o una solución sólida con Bi precipitado desde la misma como precipitados finos formados a partir de una solución sólida supersaturada, y que a una temperatura de 100 °C o superior en un entorno de ciclo de calor comprende una solución sólida en la que Bi se disuelve de nuevo en una matriz Sn.
2. Un circuito electrónico montado en vehículo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el contenido de Cu en la suelda libre de plomo es 0,9-1,1 % en masa.
3. Un circuito electrónico montado en vehículo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el contenido de Ag en la suelda libre de plomo es 3 - 3,4 % en masa.
4. Un circuito electrónico montado en vehículo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la estructura de aleación puede obtenerse mediante el calentamiento de la unión soldada a una temperatura de 125 °C durante 50 - 300 h.
5. Un circuito electrónico montado en vehículo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los precipitados están presentes uniformemente en Sn.

25

Fig. 1

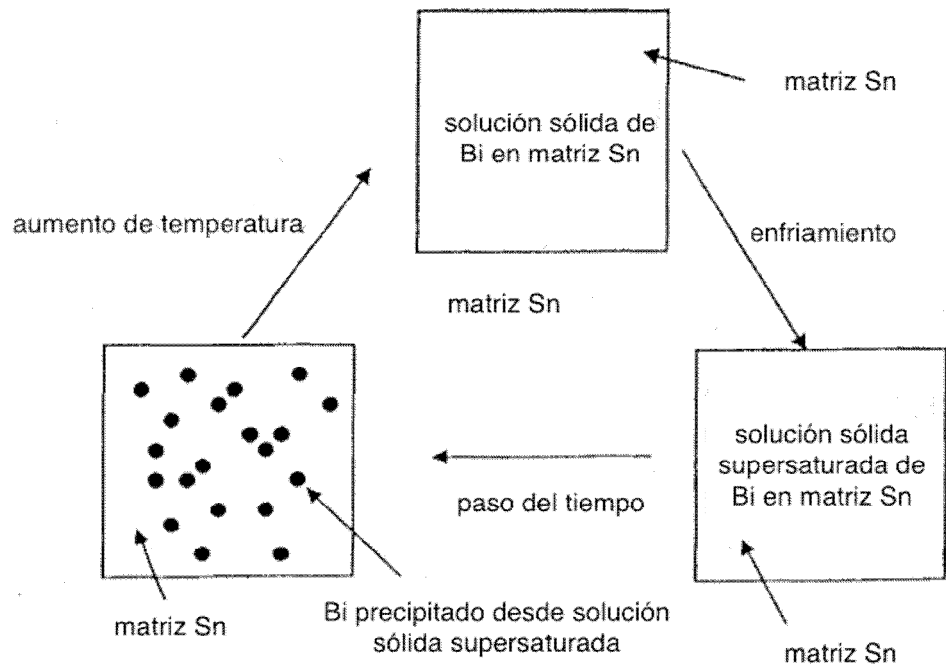


Fig. 2

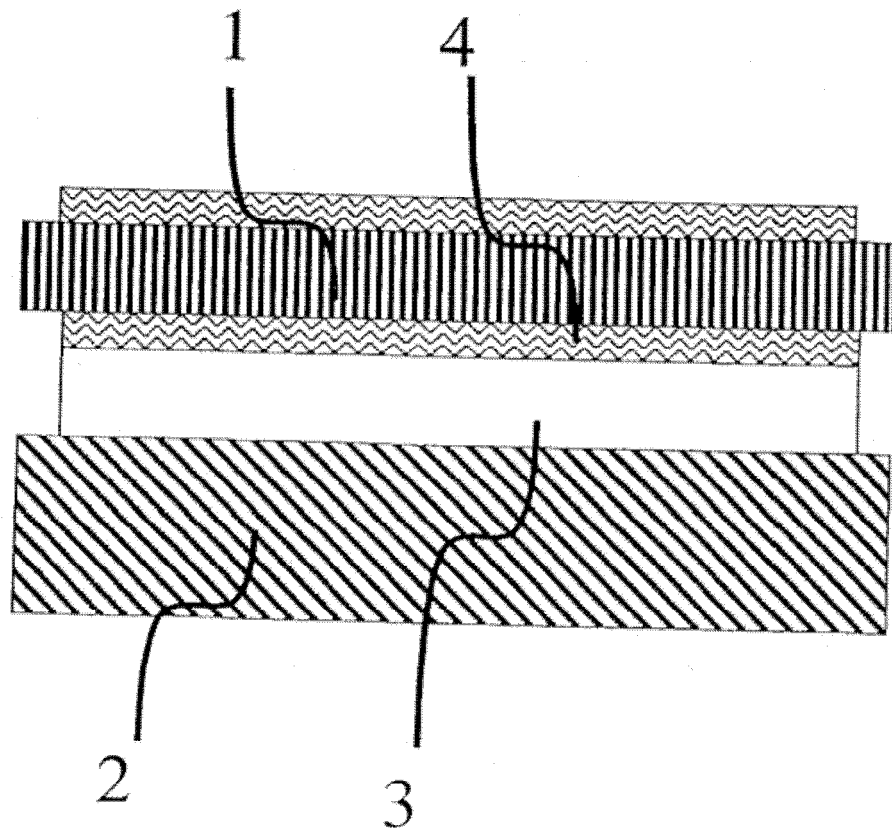


Fig. 3

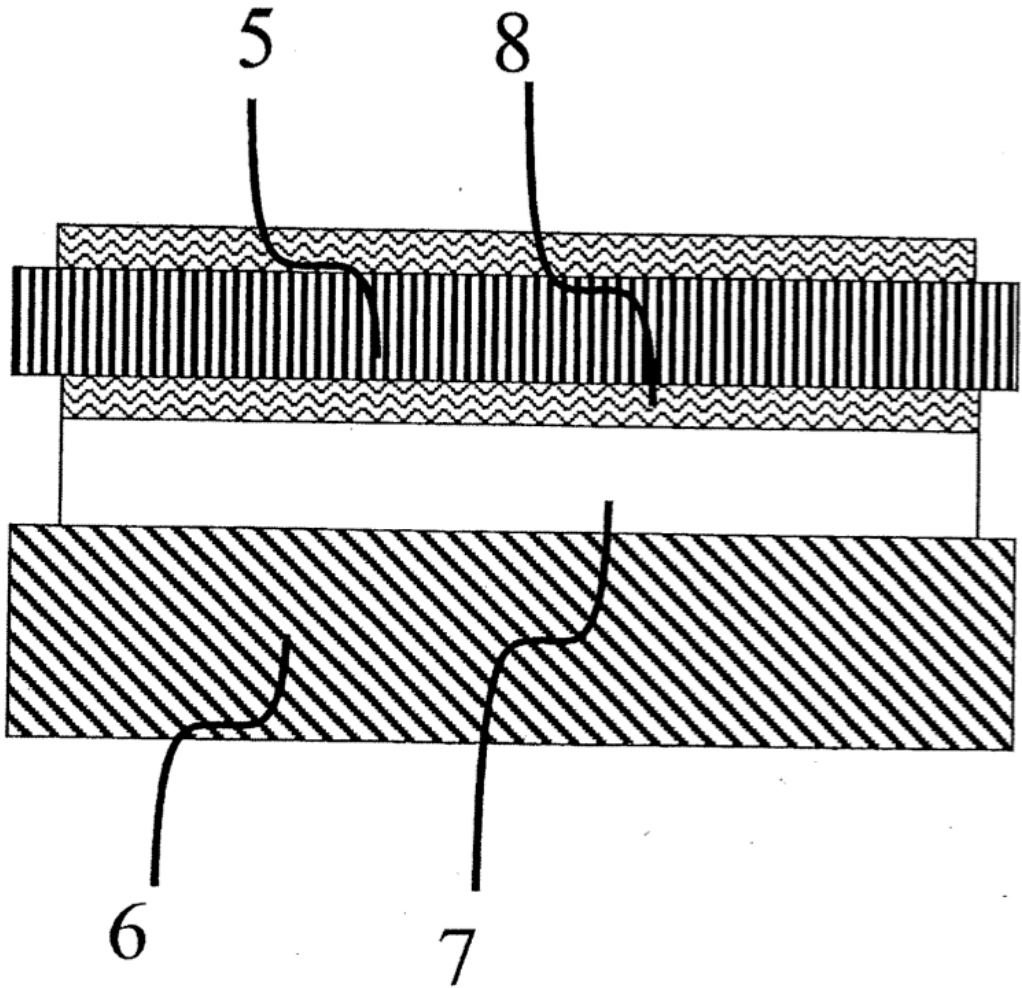


Fig. 4

