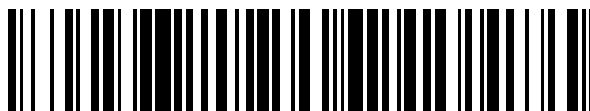


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 658 593**

51 Int. Cl.:

C22C 13/00 (2006.01)
C22C 13/02 (2006.01)
B23K 35/02 (2006.01)
B23K 35/26 (2006.01)
B23K 35/36 (2006.01)
H05K 3/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.12.2012** **PCT/JP2012/082788**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2014** **WO14097390**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2012** **E 12890361 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.11.2017** **EP 2937432**

54 Título: **Aleación de soldadura libre de plomo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.03.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SUZUKI MASAYUKI;
HIRAI NAOKO;
YOSHIKAWA SHUNSAKU;
TACHIBANA KEN;
FUJIMAKI REI y
NOMURA HIKARU

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 658 593 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

Aleación de soldadura libre de plomo

Campo técnico

La presente invención se refiere a una aleación de soldadura libre de plomo.

5 Técnica antecedente

Los circuitos electrónicos (de aquí en adelante denominados "circuitos electrónicos a bordo de vehículos") obtenidos mediante la soldadura de piezas electrónicas para placas de circuito impreso se montan en un vehículo. Tales circuitos electrónicos a bordo de vehículos se usan en unidades para controlar eléctricamente componentes, tales como el motor, la dirección asistida y el freno, y son piezas de seguridad que son muy importantes para el desplazamiento del vehículo. Por lo tanto, los circuitos electrónicos a bordo de vehículos deben ser funcionables en un estado estable durante un período de tiempo prolongado sin provocar ningún fallo. En particular, un circuito electrónico a bordo de vehículos para el control de motor se dispone a menudo en las proximidades del motor y se encuentra en un entorno de funcionamiento bastante intenso.

De hecho, cuando el motor se hace rotar, las proximidades del motor en las que se dispone tal circuito electrónico a bordo de vehículos tienen una temperatura alta de 100 °C o superior. Por otra parte, cuando se detiene la rotación del motor, la temperatura del aire exterior en las proximidades del motor en la estación de invierno disminuye hasta -30 °C o inferior en regiones frías, tales como Norteamérica y Siberia. Por lo tanto, el circuito electrónico a bordo de vehículos se expone a ciclos de calor en un intervalo de -30 °C o inferior a +100 °C o superior mediante el funcionamiento y detención del motor.

Cuando un circuito electrónico a bordo de vehículos se dispone durante un período de tiempo largo en un entorno en el que la temperatura varía de este modo considerablemente, esto provoca la expansión y contracción térmica de las piezas electrónicas y una placa de circuito impreso. Sin embargo, puesto que hay una gran diferencia entre el coeficiente de expansión lineal de cada pieza electrónica y el de la placa de circuito impreso, se aplica repetidamente un determinado grado de desplazamiento térmico a cada una de las porciones en las que las piezas electrónicas se unen a la placa de circuito impreso mediante soldadura (de aquí en adelante denominadas "uniones de soldadura", según sea adecuado) durante su uso en el entorno anterior. A continuación, se tensan las uniones de soldadura y, finalmente, se rompen.

Por consiguiente, se requiere que una aleación de soldadura que une las piezas electrónicas a la placa de circuito impreso sea expandible y contráctil, en otras palabras, que tenga ductilidad para evitar la fractura de las uniones de soldadura. La aleación de soldadura que tiene una excelente ductilidad reduce la tensión causada por el desplazamiento térmico, tal como se ha descrito anteriormente.

Un vehículo no solo circula por una carretera plana, sino que también puede circular por una carretera accidentada. Por lo tanto, el vehículo se somete a vibraciones e impactos de la superficie de la carretera y los circuitos electrónicos a bordo de vehículos montados en el vehículo también se someten a tales vibraciones e impactos. A continuación, puesto que las uniones de soldadura de los circuitos electrónicos a bordo de vehículos necesitan tener una resistencia suficiente para soportar tales vibraciones e impactos, la propia aleación de soldadura también necesita tener una resistencia a la tracción superior.

Puesto que se requiere de este modo que las aleaciones de soldadura para circuitos electrónicos a bordo de vehículos tengan características intensas, hasta ahora se han hecho pocas proposiciones para eso.

Desde el punto de vista de las características del ciclo de calor, la Literatura de patente 1 desvela una aleación de soldadura de Sn-Ag-In-Bi para su uso en un dispositivo electrónico general al que se añaden Sb y Ni, comprendiendo la aleación de soldadura: del 0,5 al 5 % de Ag; del 0,5 al 20 % de In; del 0,1 al 3 % de Bi; en total hasta el 3 % de al menos uno de Sb, Zn, Ni, Ga y Cu; y un resto de Sn. Una aleación de soldadura, cuya composición es la más cercana a la de la invención que se describirá posteriormente y se desvelará específicamente, es una aleación de soldadura de Sn-3,5Ag-12In-0,5Bi-0,2Sb-0,3Ni descrita en el Ejemplo 22 de la Literatura de patente 1.

La Literatura de patente 2 describe un material de soldadura que consiste, aparte de las impurezas, en entre el 1,0 y el 4,0 % en peso de Ag, entre el 1,0 y el 20 % en peso de Bi, entre el 2,5 y el 15 % en peso de In, entre el 0,1 y el 1,0 % en peso de Ni, y el resto de Sn.

La Literatura de patente 3 describe una unión de soldadura formada a partir de una aleación de soldadura que comprende esencialmente del 2 al 4 % en masa de Bi, del 2 al 5 % en masa de In, y Sn como el resto. La unión de soldadura también puede contener uno o más seleccionados entre Ni, Co y Fe.

LISTA DE CITAS

LITERATURA DE PATENTE

Literatura de patente 1: JP 2004-188453 A
 Literatura de patente 2: EP 1 337 377 B1
 Literatura de patente 3: WO 2012/115268 A1

Sumario de la invención

5 PROBLEMAS TÉCNICOS

Sin embargo, la Literatura de patente 1 solo muestra los resultados de si aleación de soldadura llega a deformarse o no después de la ciclación de calor, y no estudia en absoluto si es posible o no obtener características mecánicas (por ejemplo, resistencia a la tracción y ductilidad) suficientes para que la aleación de soldadura se use duraderamente como circuito electrónico a bordo de vehículos.

10 Tal como para la composición específica, la aleación de soldadura estudiada en la literatura anterior contiene no menos del 8 al 24 % de In, pero contiene solo el 0,5 % de Bi. Por lo tanto, se considera que la aleación de soldadura es inferior en cuanto a la resistencia a la tracción, a pesar de un alto contenido de In. Un alto contenido de Bi amplía la región coexistente de sólido-líquido para hacer que la aleación de soldadura se vuelva frágil debido a la precipitación de Bi, deteriorando de este modo las propiedades de resistencia mecánicas, tales como la resistencia a la tracción y la ductilidad. El contenido de Bi de solo el 0,5 % se considera que evita estos problemas.

La composición descrita en la Literatura de patente 1 contiene Sb y Ni en una cantidad total de no inferior al 0,5 % con el fin de suprimir la transformación alotrópica de Sn, mientras que también hace que la estructura de aleación sea uniforme y compacta para suprimir la transformación y de Sn.

20 La aleación de soldadura descrita en la Literatura de patente 1 necesita de este modo tener una resistencia mecánica superior en un entorno en el que se tengan en cuenta las vibraciones y los impactos como en los circuitos electrónicos a bordo de vehículos. Además, la aleación de soldadura para su uso en vehículos necesita no solo suprimir la deformación en un entorno de ciclo de calor, sino también suprimir el crecimiento de fisura en uniones de soldadura con el fin de potenciar la fiabilidad de la conexión.

25 Además, también se ha deseado reducir el contenido de In hasta el nivel más bajo posible porque el In promueve la transformación de fase de Sn y es caro.

Un objeto de la presente invención es proporcionar una aleación de soldadura que tenga una excelente resistencia a la tracción y ductilidad y que sea capaz de reducir los costes, al tiempo que suprima la deformación de protuberancia de soldadura y el crecimiento de fisura en las uniones de soldadura después de la ciclación de calor.

30 Para ser más específicos, la presente invención tiene por objeto proporcionar una aleación de soldadura libre de plomo en la que no haya deformación incluso después del transcurso de 800 ciclos en un ensayo de ciclo de calor que implique un mantenimiento a temperaturas de -40 °C y +125 °C durante 10 minutos, respectivamente, como una referencia que supone un uso real, en la que la aparición y el crecimiento de fisuras se supriman incluso después del transcurso de 3.000 ciclos en un ensayo de ciclo de calor que implique un mantenimiento a temperaturas de -40 °C y +125 °C durante 30 minutos, respectivamente, como una referencia que supone un uso real, y que presente alta resistencia a la tracción y ductilidad incluso en un contenido de In reducido y pueda lograr un bajo coste.

SOLUCIÓN A LOS PROBLEMAS

Los inventores de la presente invención han realizado un extenso estudio sobre una composición de aleación que tiene una alta resistencia a la tracción incluso en un contenido de In reducido en la aleación de soldadura de Sn-3,5Ag-12In-0,5Bi-0,2Sb-0,3Ni desvelada específicamente en el Ejemplo 22 de la Literatura de patente 1. Los inventores de la invención han centrado su atención en la cantidad de Bi, que se considera que deteriora la resistencia a la tracción y la ductilidad debido a su fragilidad, que se contiene y ajusta de manera precisa los contenidos de In y Bi. A continuación, los inventores de la invención obtuvieron el hallazgo de que, mediante el aumento del contenido de Bi entre el 1,5 y el 5,5 %, al tiempo que la supresión del contenido de In en un intervalo del 1,0 al 7,0 %, se potencian la resistencia a la tracción y la ductilidad hasta tal punto que la aleación de soldadura se puede usar en condiciones intensas, tales como en un vehículo, suprimiendo de este modo la deformación de la aleación de soldadura después de la ciclación de calor.

Además, en la aleación de soldadura en la que los contenidos de In y Bi se ajustaron tal como se ha descrito anteriormente, los inventores de la invención confirmaron el refinado de los granos de cristal en las interfaces de junta cuando el contenido de Ni está en un intervalo del 0,01 al 0,2 % y el contenido de Sb está en un intervalo del 0,01 al 0,15 %, en comparación con la Literatura de patente 1. Los inventores de la invención también obtuvieron el hallazgo de que el refinado de los granos de cristal suprime la aparición y el crecimiento de fisuras debido a un ensayo de ciclo de calor y completaron de este modo la invención.

La ductilidad, tal como se usa en la memoria descriptiva, se refiere a un valor calculado a partir de la relación del área transversal de una porción fracturada de una muestra de ensayo de soldadura respecto al área transversal de la muestra de ensayo de soldadura antes del ensayo en un caso en el que la muestra de ensayo de soldadura se

rompió en un ensayo de tracción.

La presente invención es tal como sigue:

- (1) Una aleación de soldadura libre de plomo que tiene una composición de aleación que comprende: del 1,0 al 7,0 % en peso de In, del 1,5 al 5,5 % en peso de Bi, del 1,0 al 4,0 % en peso de Ag, del 0,01 al 0,2 % en peso de Ni, del 0,01 al 0,15 % en peso de Sb, y un resto de Sn.
- (2) La aleación de soldadura libre de plomo según (1) anterior, en la que In se incorpora en una cantidad del 1,0 al 6,5 % en peso y Bi se incorpora en una cantidad del 2,5 al 4,0 % en peso.
- (3) Una pasta de soldadura que comprende la aleación de soldadura libre de plomo según (1) o (2) anteriores.
- (4) Un material de preforma que comprende la aleación de soldadura libre de plomo según (1) o (2) anteriores.
- (5) Una unión de soldadura que comprende la aleación de soldadura libre de plomo según (1) o (2) anteriores.
- (6) Un circuito electrónico a bordo de vehículos que comprende la unión de soldadura según (5) anterior.

Breve descripción de los dibujos

[FIG. 1] La FIG. 1 es una vista esquemática transversal para ilustrar la velocidad de crecimiento de fisura.

[FIGS. 2] La FIG. 2(a) es una micrografía electrónica de barrido transversal de una protuberancia de soldadura que tiene una composición de Sn-3Ag-3Bi-3In-0,07Sb-0,05Ni según la invención antes de la ciclación de calor; la FIG 2(b) es una micrografía electrónica de barrido transversal de la protuberancia de soldadura después de 200 ciclos de calor; la FIG 2(c) es una micrografía electrónica de barrido transversal de la protuberancia de soldadura después de 800 ciclos de calor.

[FIGS. 3] La FIG. 3(a) es una micrografía electrónica de barrido transversal de una protuberancia de soldadura que tiene una composición de Sn-3Ag-3Bi-6In-0,07Sb-0,05Ni según la invención antes de la ciclación de calor; la FIG 3(b) es una micrografía electrónica de barrido transversal de la protuberancia de soldadura después de 200 ciclos de calor; la FIG 3(c) es una micrografía electrónica de barrido transversal de la protuberancia de soldadura después de 800 ciclos de calor.

[FIGS. 4] La FIG. 4(a) es una micrografía electrónica de barrido transversal de una protuberancia de soldadura que tiene una composición de Sn-3Ag-3Bi-9In-0,07Sb-0,05Ni en un ejemplo comparativo antes de la ciclación de calor; la FIG 4(b) es una micrografía electrónica de barrido transversal de la protuberancia de soldadura después de 200 ciclos de calor; la FIG 4(c) es una micrografía electrónica de barrido transversal de la protuberancia de soldadura después de 800 ciclos de calor.

[FIGS. 5] La FIG. 5(a) es una micrografía electrónica de barrido de la superficie de junta de una protuberancia de soldadura después de la soldadura por reflujo que tiene una composición de Sn-3Ag-3Bi-3In en un ejemplo comparativo; la FIG. 5(b) es una micrografía electrónica de barrido de la superficie de junta de una protuberancia de soldadura después de la soldadura por reflujo que tiene una composición de Sn-3Ag-3Bi-3In-0,02Sb-0,01Ni según la invención; y la FIG. 5(c) es una micrografía electrónica de barrido de la superficie de junta de una protuberancia de soldadura después de la soldadura por reflujo que tiene una composición de Sn-3Ag-3Bi-3In-0,06Sb-0,03Ni según la invención.

[FIGS. 6] La FIG. 6(b) es una micrografía electrónica de barrido de la superficie de junta de una protuberancia de soldadura después de la soldadura por reflujo que tiene una composición de Sn-3Ag-3Bi-3In-0,07Sb-0,05Ni según la invención; la FIG. 6(b) es una micrografía electrónica de barrido de la superficie de junta de una protuberancia de soldadura después de la soldadura por reflujo que tiene una composición de Sn-3Ag-3Bi-3In-0,10Sb-0,07Ni según la invención; y la FIG. 6(c) es una micrografía electrónica de barrido de la superficie de junta de una protuberancia de soldadura después de la soldadura por reflujo que tiene una composición de Sn-3,0Ag-3,0Bi-3In-0,22Sb-0,29Ni en el Ejemplo comparativo 8.

[FIG. 7] La FIG. 7 es un diagrama que muestra la distribución de la velocidad de crecimiento de fisura en uniones de soldadura de resistores de chip unidos usando una pasta de soldadura que tiene una composición de Sn-3Ag-3Bi-3In en un ejemplo comparativo y una pasta de soldadura que tiene una composición de Sn-3Ag-3Bi-3In-0,07Sb-0,05Ni según la invención.

Descripción de las realizaciones

La presente invención se describirá a continuación con más detalle. A menos que se especifique lo contrario, el término "porcentaje (%)" en relación con la composición de aleación de soldadura, tal como se usa en la memoria descriptiva, es "porcentaje en peso".

Una aleación de soldadura libre de plomo según la invención tiene la composición de aleación, tal como se describe a continuación.

In: del 1,0 al 7,0 %

El contenido de In es del 1,0 al 7,0 %. In se introduce en la solución sólida en β Sn para potenciar las características mecánicas. Por lo tanto, In potencia la resistencia a la tracción de la aleación de soldadura. Cuando el contenido de In es inferior al 1,0 %, puede mejorarse la resistencia a la tracción de la aleación de soldadura y puede suprimirse el crecimiento de fisura después de la ciclación de calor. Cuando el contenido de In es superior al 7,0 y no es superior al 10,0 %, β Sn se transforma en γ Sn para deformar la propia aleación de soldadura después del ensayo de ciclo de

calor, independientemente de la tensión externa, provocando de este modo un cortocircuito entre los electrodos adyacentes. Un contenido de In superior al 7,0 % no solo aumenta los costes, sino que también disminuye excesivamente la temperatura de solidificación para hacer que la aleación de soldadura se funda a través del ensayo de ciclo de calor. Un contenido de In superior al 10 % deteriora la resistencia a la tracción. El contenido de In es preferentemente del 1,0 al 6,5 % y más preferentemente del 1,0 al 6,0 %.

Bi: del 1,5 al 5,5 %

El contenido de Bi es del 1,5 al 5,5 %. Bi se introduce en la solución sólida en β Sn para potenciar las características mecánicas. Por lo tanto, Bi potencia la resistencia a la tracción de la aleación de soldadura. Bi también mejora las características del ciclo de calor y disminuye la temperatura de licuación. Cuando el contenido de Bi es inferior al 1,5 %, la adición de Bi no produce ningún efecto. Cuando el contenido de Bi es superior al 5,5 %, Bi se introduce en la solución sólida en un estado supersaturado para hacer que la aleación de soldadura sea frágil. El contenido de Bi es más preferentemente del 2,5 al 4,0 %.

Según la aleación de soldadura de la invención, los intervalos de Bi e In se optimizan de este modo para obtener una excelente fiabilidad de las juntas en términos de resistencia a la tracción, ductilidad y similares. La razón por la que se obtiene la fiabilidad de las juntas en términos de resistencia a la tracción, ductilidad y similares se supone de la siguiente manera: según un diagrama de fase binaria de Sn-Bi, cuando el contenido de Bi es superior al 0,6 %, pero inferior al 5,5 %, Bi está en un estado de solución sólida supersaturado con respecto a Sn a temperatura ambiente. Por lo general, se sabe que una fase rica en Bi aparece cuando la energía libre que permite que aparezca la fase rica en Bi (fase enriquecida) excede la energía de activación en el estado anterior. Cuando aparece la fase rica en Bi, las porciones de uniones de soldadura se vuelven frágiles. La energía de activación depende de la energía almacenada por los límites del grano de cristal y los defectos de la red cristalina, tales como los defectos puntuales en una estructura de soldadura. En otras palabras, cuanto menor es la energía almacenada por los defectos de la red cristalina, mayor es la energía de activación.

La aleación de soldadura según la invención contiene In. In tiene el efecto de suprimir los defectos de la red cristalina de Sn, al tiempo que aumenta la energía de activación necesaria para permitir que aparezca la fase rica en Bi. Por esta razón, se considera que la fase rica en Bi se evita que aparezca, estabilizando de este modo el estado en solución sólida de Bi. La composición de aleación se investigó con precisión desde este punto de vista y, como resultado, se reveló que, en el caso en el que el contenido es del 1,5 al 5,5 %, un contenido de In que varía del 1,0 al 7,0 % suprime la aparición de la fase rica en Bi (fase enriquecida), reduce la solución sólida supersaturada de Bi y logra una alta resistencia a la tracción y una excelente ductilidad. En otras palabras, la aleación de soldadura según la invención puede presentar una alta resistencia a la tracción y mantener una excelente ductilidad debido a que el contenido de Bi está en un intervalo adecuado, aunque se reduce el contenido de In, en comparación con la composición de aleación desvelada en la Literatura de patente 1.

Ag: del 1,0 al 4,0 %

El contenido de Ag es del 1,0 al 4,0 %. Ag precipita compuestos intermetálicos, tales como Ag_3Sn y, por tanto, potencia la resistencia a la tracción de la aleación de soldadura. Ag también contribuye a la mejora de las características del ciclo de calor y mejora la humectabilidad sobre las porciones soldadas en el momento de la soldadura. Cuando el contenido de Ag es inferior al 1,0 %, la adición de Ag no puede producir ningún efecto. La adición de Ag en una cantidad superior al 4,0 % no mejora considerablemente la resistencia a la tracción. La temperatura de licuación también se aumenta para reducir la soldabilidad. Además, no resulta económicamente preferible añadir Ag caro en una gran cantidad. El contenido de Ag es preferentemente del 1,0 al 3,0 % y más preferentemente del 2,0 al 3,0 %.

Ni: del 0,01 al 0,2 %, Sb: del 0,01 al 0,15 %

El contenido de Ni es del 0,01 al 0,2 % y el contenido de Sb es del 0,01 al 0,15 %. Ni y Sb promueven el refinado de los granos de cristal de compuestos intermetálicos formados en una interfaz de unión de soldadura para suprimir la aparición y el crecimiento de fisuras resultantes de un ensayo de ciclo de calor y para mantener la resistencia de las juntas y la ductilidad de la unión de soldadura. Los efectos anteriores no pueden obtenerse cuando estos contenidos son cada uno inferior a 0,01. La ductilidad se deteriora cuando el contenido de Ni es superior al 0,2 % o/y el contenido de Sb es superior al 0,15 %. El contenido de Ni es preferentemente del 0,02 al 0,08 % y más preferentemente del 0,03 al 0,07 %. El contenido de Sb es preferentemente del 0,03 al 0,09 % y más preferentemente del 0,05 al 0,08 %.

La adición de cantidades de traza de Sb y Ni a la aleación de soldadura según la invención promueve el refinado de los granos de cristal de compuestos intermetálicos formados en la interfaz de unión de soldadura después de la soldadura por reflujo. De manera más específica, los granos de cristal tienen un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 1 a 3 μm . Tal tamaño de partícula permite que la aparición de fisuras se suprima después de un ensayo de ciclo de calor. El tamaño de partícula promedio en la invención es un valor determinado por el soporte lógico de análisis de imágenes Scandium (Seika Corporation).

La aleación de soldadura según la invención puede usarse adecuadamente en la forma de un material de preforma,

bolas de soldadura o pasta de soldadura. Tal material de preforma está en la forma de una arandela, un anillo, una pella, un disco, una cinta, un alambre o similares.

La aleación de soldadura según la invención puede usarse en la forma de pasta de soldadura. La pasta de soldadura está en una forma de pasta y se obtiene mediante el mezclado del polvo de aleación de soldadura con una pequeña cantidad de flujo. La aleación de soldadura según la invención puede usarse en la forma de pasta de soldadura cuando se montan las piezas electrónicas sobre una placa de circuito impreso mediante un procedimiento de soldadura por reflujo. El flujo para su uso en la pasta de soldadura puede ser un flujo soluble en agua o un flujo insoluble en agua. Normalmente, se usa un flujo de colofonia que es un flujo insoluble en agua basado en colofonia.

La unión de soldadura según la invención usa la aleación de soldadura según la invención para unir y conectar terminales en un paquete (PKG) de un chip de IC o similares a terminales de una placa, tal como una placa de circuito impreso (PCB). En pocas palabras, la unión de soldadura según la invención se refiere a una porción en la que los terminales descritos anteriormente se unen a la soldadura. La unión de soldadura según la invención puede formarse de este modo usando condiciones de soldadura comunes.

El circuito electrónico a bordo de vehículos según la invención es un circuito electrónico que puede incorporarse a un ordenador central de una denominada unidad de control electrónica de automoción para el control eléctrico, tal como el control de salida del motor y el control de freno, y los ejemplos específicos del circuito electrónico que pueden ilustrarse incluyen un módulo de potencia y un circuito electrónico semiconductor híbrido.

La aleación de soldadura según la invención puede reducir una dosis de α mediante el uso de un material de bajo contenido en α . La pasta de soldadura, el material de preforma y la unión de soldadura según la invención pueden reducir la dosis de α de la misma manera que la aleación de soldadura según la invención mediante el uso de un material de bajo contenido en α . El circuito electrónico a bordo de vehículos según la invención usa una unión de soldadura de bajo contenido en α y puede, por tanto, suprimir los errores de memoria.

Ejemplos

Cada aleación de soldadura que tiene una composición de aleación descrita en la Tabla 1 se preparó y evaluó para determinar sus características según el procedimiento que se describirá posteriormente.

En los Ejemplos, se sometieron a un ensayo de calor las protuberancias de soldadura que usan cada aleación de soldadura y se examinó la deformación de las protuberancias de soldadura después del ensayo de ciclo de calor. Una unión de soldadura de un resistor de chip unido usando la pasta de soldadura se sometió a un ensayo de ciclo de calor para examinar la velocidad de crecimiento de fisuras de la unión de soldadura del resistor de chip. Cada aleación de soldadura se sometió a un ensayo de tracción para examinar la resistencia a la tracción y la ductilidad. Cada contenido de examen es el siguiente:

*** Deformación de las protuberancias de soldadura**

Cada aleación de soldadura se formó hasta dar pellas de soldadura con un tamaño de 2,5 x 2,5 x 0,5 mm. Las pellas de soldadura se montaron sobre una almohadilla de Cu y, a continuación, se sometieron a soldadura por reflujo a 245 °C para preparar protuberancias de soldadura. Estas protuberancias de soldadura se cargaron en un tanque de ciclo de calor que se ajustó a unas condiciones de mantenimiento a -40 °C y +125 °C durante 10 minutos, respectivamente, y se expuso a un entorno de ciclo de calor en el que las condiciones anteriores se repitieron durante 200 ciclos u 800 ciclos. A continuación, se observó visualmente si había o no deformación de las protuberancias de soldadura en las micrografías electrónicas de barrido transversales.

*** Velocidad de crecimiento de fisuras**

Se montó un resistor de chip sobre cada uno de los 20 electrodos en un sustrato de epoxi de vidrio (MCL-E-67, FR-4 fabricado por Hitachi Chemical Co., Ltd.) con un tamaño de 110 mm x 110 mm x 1,6 mm (espesor) usando cada una de las aleaciones de soldadura. Este sustrato se sometió a soldadura por reflujo a 245 °C para unir el resistor de chip al sustrato formando así una unión de soldadura. Este sustrato se cargó en un tanque de ciclo de calor que se ajustó a unas condiciones de mantenimiento a -40 °C y +125 °C durante 30 minutos, respectivamente. Se llevó a cabo un ensayo de ciclo de calor en el que las condiciones anteriores que corresponden a un ciclo se repitieron durante 1.000 ciclos, 2.000 ciclos y 3.000 ciclos.

Después del ensayo de ciclo de calor, el estado de las fisuras que aparecieron en la unión de soldadura se observó mediante un microscopio metalúrgico a un aumento de 140x. La FIG. 1 es una vista esquemática transversal para ilustrar la velocidad de crecimiento de fisuras. La vista esquemática transversal mostrada en la FIG. 1 es una vista esquemática de una sección transversal obtenida mediante el corte de un resistor de chip montado sobre un sustrato a lo largo del plano central en su dirección de ancho para incluir electrodos. En los Ejemplos, se observó esta sección transversal para evaluar la velocidad de crecimiento de fisuras. Tal como se muestra en la FIG. 1, se conecta un resistor de chip 11 a un campo de electrodos 12 con una soldadura 13. Además, tal como se muestra en la FIG. 1, se calculó la velocidad de crecimiento de fisuras según la Expresión 1 mostrada a continuación mediante la relación entre la suma ($S1 + S2$) de las longitudes ($S1$ y $S2$ indicadas por líneas continuas en el dibujo) de fisuras

que realmente aparecen y la longitud total (S0 indicada por una línea discontinua en el dibujo) de una supuesta línea de fisura estimada a partir de las fisuras que realmente aparecen.

Velocidad de crecimiento de fisuras = {(suma de las longitudes de fisuras (S1 + S2)) / (longitud total de la supuesta línea de fisura (S0))} x 100 Expresión 1

- 5 Una muestra en la que la velocidad de crecimiento de fisuras no excedió el 50 % en los 20 electrodos se calificó como buena y una muestra en la que la velocidad de crecimiento de fisuras excedió el 50 % en al menos uno de los 20 electrodos se calificó como insuficiente. En los Ejemplos, el superior de los valores de la velocidad de crecimiento de fisuras en los electrodos izquierdo y derecho mostrados en la FIG. 1 se tomó como la velocidad de crecimiento de fisuras de la pieza. Además, en el caso en el que una fisura alcanzó un hueco que se produce en la interfaz de junta entre el resistor de chip 11 y la soldadura 13, se consideró que el hueco era una fisura.

* Ensayo de tracción

- 15 La resistencia a la tracción se midió según JIS Z 3198-2. Cada aleación de soldadura descrita en la Tabla 1 se vació en un molde para preparar una muestra de ensayo con una longitud de calibración de 30 mm y un diámetro de 8 mm. La muestra de ensayo preparada de este modo se extrajo mediante un Type 5966 (Instron) a temperatura ambiente a un curso de 6 mm/min para medir la resistencia tras la fractura de la muestra de ensayo. La ductilidad (reducción del área) se midió a partir de la relación del área transversal S₁ de una porción fracturada de la muestra de ensayo respecto al área transversal S₀ antes del ensayo. Según la invención, un caso en el que la resistencia a la tracción era de 73 MPa o superior y la ductilidad era del 18 % o superior se consideró que estaba a un nivel en el que no había problemas en el uso práctico.
- 20 En la Tabla 1, se indican las composiciones que se encuentran fuera del ámbito de la invención y los resultados de evaluación inferiores. En los Ejemplos comparativos, en los casos en los que la deformación, la resistencia a la tracción o la ductilidad era inferior, no se examinó la velocidad de crecimiento de fisuras.

[Tabla 1]

	Composición de aleación [%]						Deformación	Resistencia a la tracción [MPa]	Ductilidad [%]	Velocidad de crecimiento de fisuras	Refinado
	Sn	In	Bi	Ag	Ni	Sb					
Ejemplo 1	Resto	3,0	3,0	3,0	0,05	0,07	No	78,67	23,61	Buena	Sí
Ejemplo 2	Resto	5,0	3,0	3,0	0,05	0,07	No	81,82	22,59	Buena	Sí
Ejemplo 3	Resto	6,0	3,0	3,0	0,05	0,07	No	87,98	19,72	Buena	Sí
Ejemplo 4	Resto	3,0	2,5	3,0	0,05	0,07	No	73,01	33,95	Buena	Sí
Ejemplo 5	Resto	3,0	4,0	3,0	0,05	0,07	No	87,17	18,06	Buena	Sí
Ejemplo 6	Resto	3,0	3,0	3,0	0,01	0,02	No	78,86	28,90	Buena	Sí
Ejemplo 7	Resto	3,0	3,0	3,0	0,03	0,06	No	79,51	23,90	Buena	Sí
Ejemplo 8	Resto	3,0	3,0	3,0	0,07	0,10	No	81,14	22,26	Buena	Sí
Ejemplo 9	Resto	3,0	3,0	3,0	0,09	0,10	No	75,63	21,23	Buena	Sí
Ejemplo 10	Resto	3,0	3,0	3,0	0,20	0,15	No	75,69	18,02	Buena	Sí
Ejemplo comparativo 1	Resto	<u>0,1</u>	3,0	3,0	0,05	0,07	No	<u>72,42</u>	36,68	-	-
Ejemplo comparativo 2	Resto	<u>0,5</u>	3,0	3,0	0,05	0,07	No	75,06	34,84	Insuficiente	No
Ejemplo comparativo 3	Resto	<u>9,0</u>	3,0	3,0	0,05	0,07	Sí	88,05	29,72	-	-
Ejemplo comparativo 4	Resto	3,0	<u>0,5</u>	3,0	0,05	0,07	No	<u>52,58</u>	54,39	-	-
Ejemplo comparativo 5	Resto	3,0	<u>1,0</u>	3,0	0,05	0,07	No	57,93	46,53	-	-
Ejemplo comparativo 6	Resto	3,0	<u>6,0</u>	3,0	0,05	0,07	No	93,39	<u>11,08</u>	-	-
Ejemplo comparativo 7	Resto	3,0	3,0	3,0	-	-	No	77,20	33,25	Insuficiente	No
Ejemplo comparativo 8	Resto	3,0	3,0	3,0	<u>0,29</u>	<u>0,22</u>	No	81,14	14,35	-	Sí
Ejemplo comparativo 9	Resto	<u>12,0</u>	0,5	3,5	<u>0,30</u>	<u>0,20</u>	No	<u>52,58</u>	54,39	-	-

Según la Tabla 1, los Ejemplos 1 a 10, que mostraron cada uno una composición de aleación dentro del ámbito de la invención, no provocaron deformación después del ensayo de ciclo de calor y mostraron una resistencia a la tracción de 73 MPa o superior y una reducción de área del 18 % o superior. Además, se confirmó el refinado de los compuestos intermetálicos en las interfaces de junta debido a la adición de Ni y Sb, y se suprimió el crecimiento de fisuras.

Las FIGS. 2 a 4 son micrografías electrónicas de barrido para observar la relación entre el contenido de In y la deformación de la protuberancia de soldadura. Las micrografías se toman a un aumento de 25x.

La FIG. 2(a) es una micrografía electrónica de barrido transversal de una protuberancia de soldadura que tiene una composición de Sn-3Ag-3Bi-3In-0,07Sb-0,05Ni según la invención antes de la ciclación de calor; la FIG 2(b) es una micrografía electrónica de barrido transversal de la protuberancia de soldadura después de 200 ciclos de calor; la FIG 2(c) es una micrografía electrónica de barrido transversal de la protuberancia de soldadura después de 800 ciclos de calor. La FIG. 3(a) es una micrografía electrónica de barrido transversal de una protuberancia de soldadura que tiene una composición de Sn-3Ag-3Bi-6In-0,07Sb-0,05Ni según la invención antes de la ciclación de calor; la FIG 3(b) es una micrografía electrónica de barrido transversal de la protuberancia de soldadura después de 200 ciclos de calor; la FIG 3(c) es una micrografía electrónica de barrido transversal de la protuberancia de soldadura después de 800 ciclos de calor. La FIG. 4(a) es una micrografía electrónica de barrido transversal de una protuberancia de soldadura que tiene una composición de Sn-3Ag-3Bi-9In-0,07Sb-0,05Ni en un ejemplo comparativo antes de la ciclación de calor; la FIG 4(b) es una micrografía electrónica de barrido transversal de la protuberancia de soldadura después de 200 ciclos de calor; la FIG 4(c) es una micrografía electrónica de barrido transversal de la protuberancia de soldadura después de 800 ciclos de calor.

Tal como se muestra en la FIG. 2(c) y FIG. 3(c), la protuberancia de soldadura que usa la aleación de soldadura en el Ejemplo 1 en el que el contenido de In era del 3 % y la protuberancia de soldadura que usa la aleación de soldadura en el Ejemplo 3 en el que el contenido de In era del 6 % no tenían deformación de protuberancia de soldadura incluso después de 800 ciclos de calor. Además, se confirmó que todos los Ejemplos y Ejemplos comparativos, excepto del Ejemplo comparativo 3, no tenían deformación de protuberancia de soldadura. Por otra parte, la protuberancia de soldadura que usa la aleación de soldadura en el Ejemplo comparativo 3 en el que el contenido de In era del 9 % empezó a alterarse después de 200 ciclos, tal como se muestra en la FIG. 4(b) y se deformó claramente después de 800 ciclos, tal como se muestra en la FIG. 4(c). Cuando el contenido de In era del 9 %, se confirmó la transformación y de la fase de Sn mediante DSC (calorimetría de barrido diferencial).

La aleación de soldadura en el Ejemplo comparativo 1 era baja en cuanto al contenido de In y, por tanto, era inferior en cuanto a la resistencia a la tracción.

La aleación de soldadura en el Ejemplo comparativo 2 mostró una resistencia a la tracción de 75 MPa debido a que el contenido de In era superior al Ejemplo comparativo 1. Sin embargo, la aleación de soldadura en el Ejemplo comparativo 2 tiene un contenido de In inferior al 1,0 %. Por lo tanto, en la unión de soldadura que usa la aleación de soldadura en el Ejemplo comparativo 2, no había refinado de los compuestos intermetálicos en la interfaz de junta y la velocidad de crecimiento de fisuras era insuficiente.

Las aleaciones de soldadura en los Ejemplos comparativos 4 y 5 eran bajas en cuanto al contenido de Bi y, por tanto, eran inferiores en cuanto a la resistencia a la tracción. La aleación de soldadura en el Ejemplo comparativo 6 era alta en cuanto al contenido de Bi y, por tanto, era inferior en cuanto a la ductilidad debido a la precipitación de Bi.

Las FIGS. 5 a 6 son micrografías electrónicas de barrido para observar la relación entre los contenidos de Sb y Ni y la estructura de la aleación de soldadura. Las micrografías se toman a un aumento de 3.000x. Estas micrografías son micrografías de superficie después de la soldadura por reflujo a una temperatura máxima de 245 °C.

La FIG. 5(a) es una micrografía electrónica de barrido de la superficie de junta de una protuberancia de soldadura después de la soldadura por reflujo que tiene una composición de Sn-3Ag-3Bi-3In en un ejemplo comparativo; la FIG. 5(b) es una micrografía electrónica de barrido de la superficie de junta de una protuberancia de soldadura después de la soldadura por reflujo que tiene una composición de Sn-3Ag-3Bi-3In-0,02Sb-0,01Ni según la invención; y la FIG. 5(c) es una micrografía electrónica de barrido de la superficie de junta de una protuberancia de soldadura después de la soldadura por reflujo que tiene una composición de Sn-3Ag-3Bi-3In-0,06Sb-0,03Ni según la invención. La FIG. 6(a) es una micrografía electrónica de barrido de la superficie de junta de una protuberancia de soldadura después de la soldadura por reflujo que tiene una composición de Sn-3Ag-3Bi-3In-0,07Sb-0,05Ni según la invención; la FIG. 6(b) es una micrografía electrónica de barrido de la superficie de junta de una protuberancia de soldadura después de la soldadura por reflujo que tiene una composición de Sn-3Ag-3Bi-3In-0,10Sb-0,07Ni según la invención; y la FIG. 6(c) es una micrografía electrónica de barrido de la superficie de junta de una protuberancia de soldadura después de la soldadura por reflujo que tiene una composición de Sn-3,0Ag-3,0Bi-3In-0,22Sb-0,29Ni en el Ejemplo comparativo 8.

Tal como se muestra en las FIGS. 5(b), 5(c), 6(a) y 6(b), se confirmó el refinado de estructura en los Ejemplos 1 a 10 en los que el contenido de Ni estaba en un intervalo del 0,01 al 0,2 % y el contenido de Sb estaba en un intervalo del 0,01 al 0,15 %. Sin embargo, tal como se muestra en la FIG. 5(a), no se confirmó el refinado de estructura en el

Ejemplo comparativo 7 en el que la aleación de soldadura no contenía Ni ni Sb. Además, tal como se muestra en la FIG. 6(c), también se confirmó el refinado de estructura en el Ejemplo comparativo 8 en el que los contenidos de Sb y Ni eran del 0,22 % y el 0,29 %, respectivamente, tal como en los Ejemplos 1 a 10.

Sin embargo, la ductilidad del 14,35 % en el Ejemplo comparativo 8 era un valor insuficiente.

- 5 El Ejemplo comparativo 9, desvelado de manera específica en la Literatura de patente 1, era inferior en cuanto a la resistencia a la tracción debido a un bajo contenido de Bi, aunque el contenido de In era del 12 %.

La FIG. 7 es un diagrama que muestra la distribución de la velocidad de crecimiento de fisuras en uniones de soldadura de resistores de chip unidos usando la pasta de soldadura que tiene una composición de Sn-3Ag-3Bi-3In en el Ejemplo comparativo 7 y la pasta de soldadura que tiene una composición de Sn-3Ag-3Bi-3In-0,07Sb-0,05Ni en el Ejemplo 2 según la invención. Tal como se muestra en la FIG. 7, la velocidad de crecimiento de fisuras excedió el 50 % en un lote de muestras en el Ejemplo comparativo 7 después del transcurso de 3.000 horas. Por otra parte, la velocidad de crecimiento de fisuras no excedió el 50 % después del transcurso de 3.000 horas en el Ejemplo 2 en el que se confirmó el refinado del grano de cristal en la interfaz de junta, en comparación con el Ejemplo comparativo 7.

- 15 A partir de lo anterior, la aleación de soldadura libre de plomo según la invención suprime la deformación de protuberancia de soldadura y la formación de fisuras de uniones de soldadura después del ensayo de ciclo de calor y, por tanto, resulta particularmente útil como aleación de soldadura para circuitos electrónicos a bordo de vehículos. En otras palabras, la aleación de soldadura libre de plomo según la invención puede usarse sin ningún problema en circuitos electrónicos en regiones frías y regiones tropicales. La aleación de soldadura libre de plomo según la invención tiene tanto alta resistencia a la tracción como alta ductilidad y es, por tanto, prometedora como aleación de soldadura capaz de soportar también los impactos aplicados mientras un vehículo está circulando.

REIVINDICACIONES

1. Una aleación de soldadura libre de plomo que tiene una composición de aleación que comprende: del 1,0 al 7,0 % en peso de In, del 1,5 al 5,5 % en peso de Bi, del 1,0 al 4,0 % en peso de Ag, del 0,01 al 0,2 % en peso de Ni, del 0,01 al 0,15 % en peso de Sb, y un resto de Sn.
- 5 2. La aleación de soldadura libre de plomo según la reivindicación 1, en la que el In se incorpora en una cantidad del 1,0 al 6,5 % en peso y el Bi se incorpora en una cantidad del 2,5 al 4,0 % en peso.
3. Una pasta de soldadura que comprende la aleación de soldadura libre de plomo según la reivindicación 1 o 2.
4. Un material de preforma que comprende la aleación de soldadura libre de plomo según la reivindicación 1 o 2.
5. Una unión de soldadura que comprende la aleación de soldadura libre de plomo según la reivindicación 1 o 2.
- 10 6. Un circuito electrónico a bordo de un vehículo que comprende la unión de soldadura según la reivindicación 5.

FIG. 1

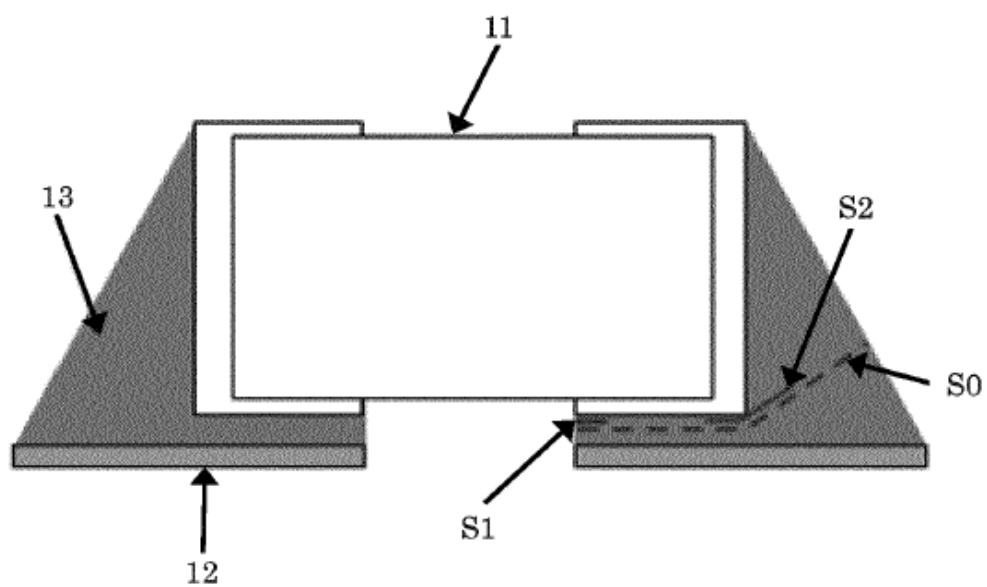
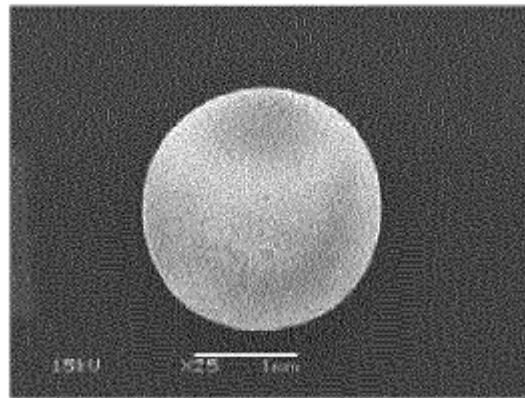
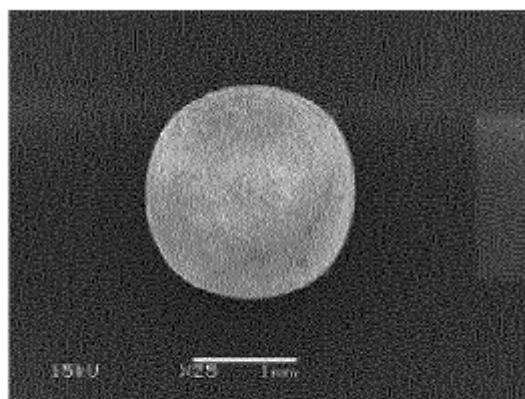


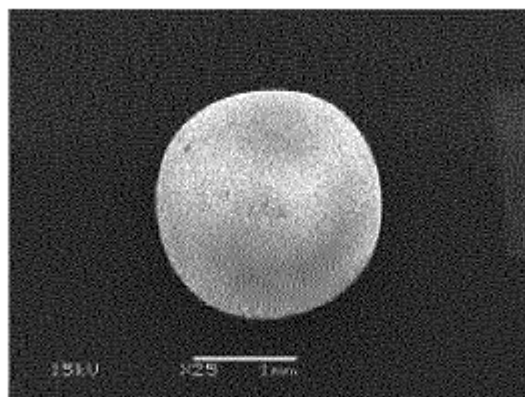
FIG. 2



(a)

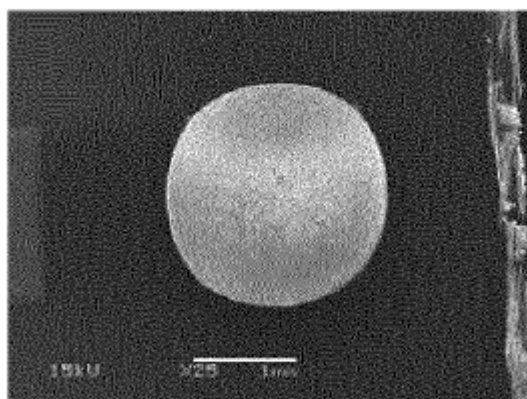


(b)

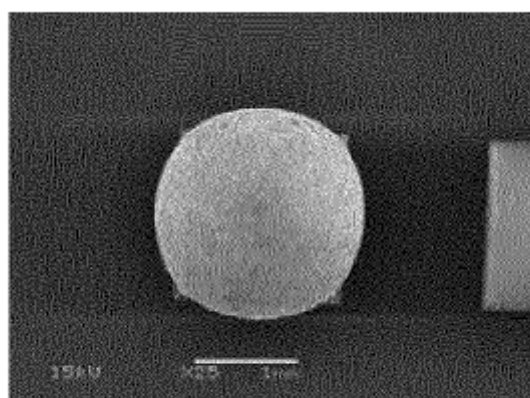


(c)

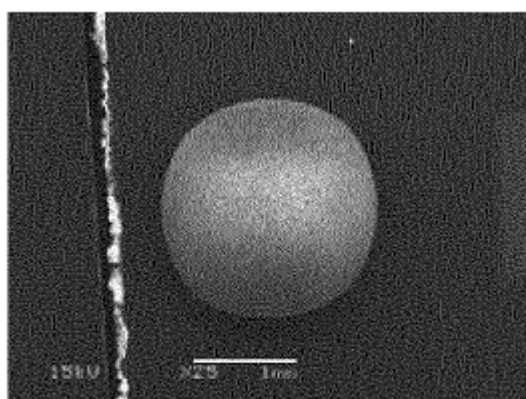
FIG. 3



(a)

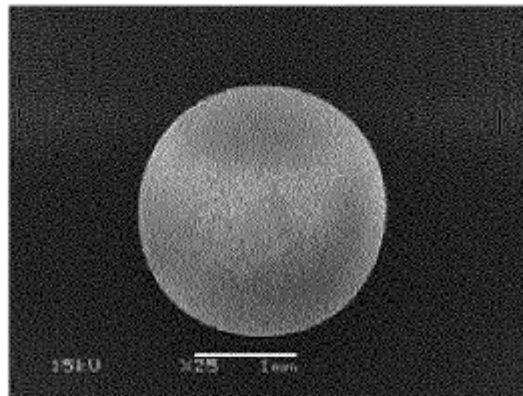


(b)

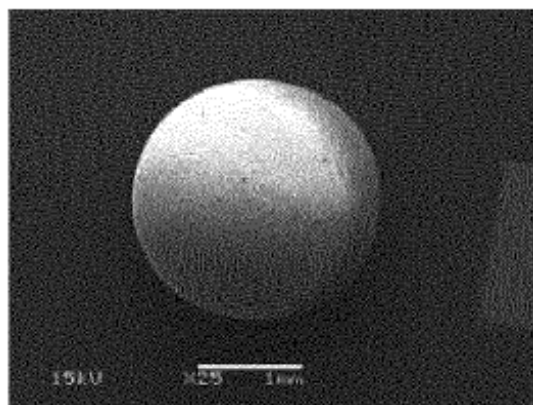


(c)

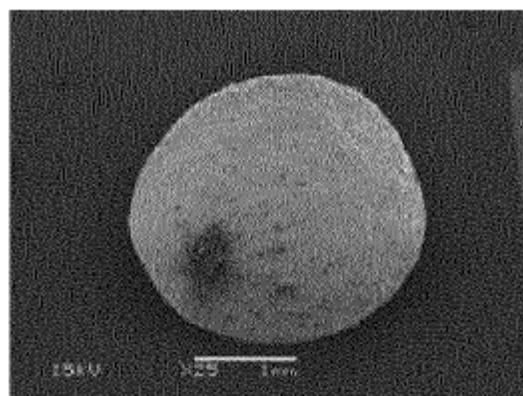
FIG. 4



(a)

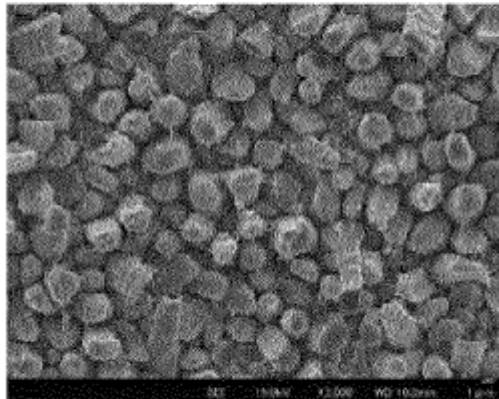


(b)

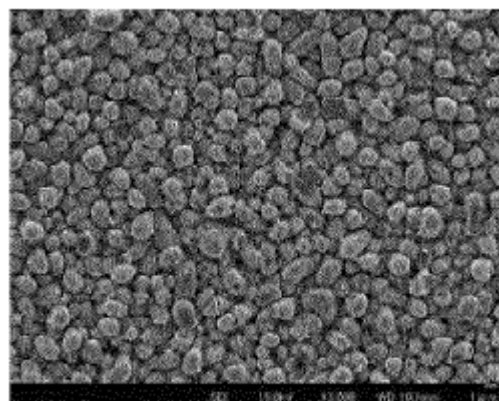


(c)

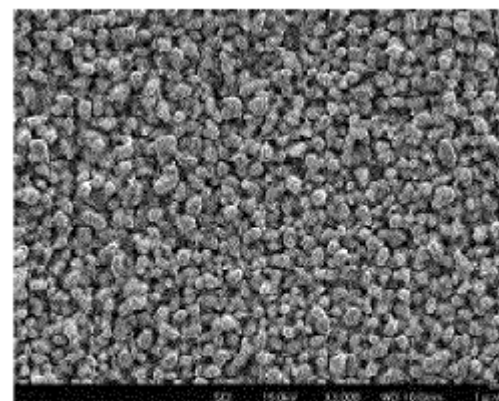
FIG. 5



(a)

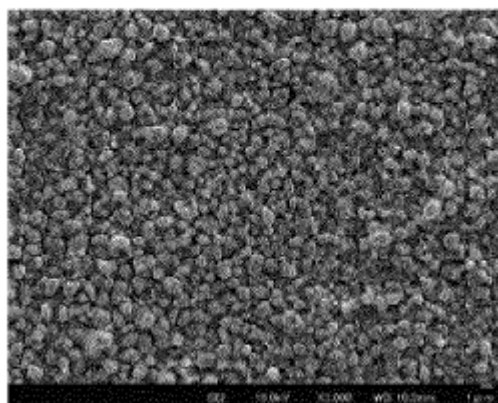


(b)

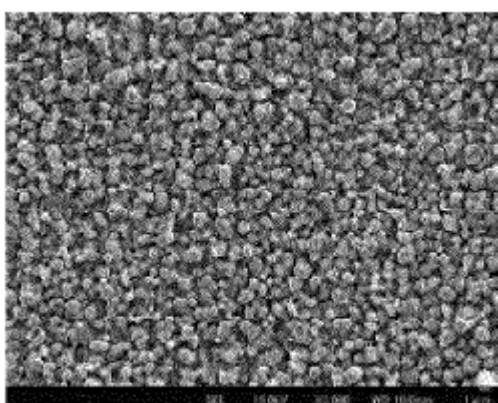


(c)

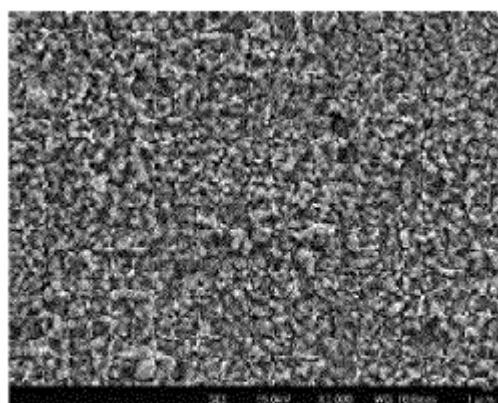
FIG. 6



(a)



(b)



(c)

FIG. 7

