

一种复合焊料合金及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及焊料技术领域,具体涉及一种复合焊料合金及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 随着半导体封装向高密度、大尺寸、超薄化方向发展,球栅阵列(BGA)组件封装尺寸已达 $\geq 20 \times 20\text{mm}$ 、基板厚度 $< 0.3\text{mm}$ 、焊球间距 $< 0.35\text{mm}$,此类组件在无铅回流焊及冷却过程中面临的热翘曲与热撕裂问题愈发突出,成为制约封装良率与可靠性的核心瓶颈。传统无铅焊料如SAC305,其液相线温度通常为 $217-220^\circ\text{C}$,回流焊峰值温度需达 $240-250^\circ\text{C}$ 才能确保完全熔融,此高温环境下,封装、印制电路板(PCB)基板与硅芯片的热膨胀系数(CTE)差异显著;硅芯片CTE约 $2.5\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 、基板CTE约 $15-18\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 、Sn-Ag-Cu(SAC)焊料CTE约 $22-24\text{ppm}/^\circ\text{C}$,直接导致组件动态翘曲量达 $50-200\mu\text{m}$,非共面性问题引发焊球与BGA封装间热撕裂,对于尺寸 $\geq 20 \times 20\text{mm}$ 的BGA,此类翘曲导致的良率损失占比约30%。

[0003] 回流焊冷却阶段,上述CTE不匹配引发的差异收缩会使正在凝固的焊点产生高残余应力,当残余应力超过焊料延展性时,热撕裂必然发生,由此产生的微裂纹在后续使用中会持续扩展,最终导致组件早期失效;同时,传统SAC焊料高温性能短板明显,在汽车电子、工业控制等 $125-150^\circ\text{C}$ 高温服役场景下,其接头在1000h后剪切强度损失约50%,且在 $\Delta T=125^\circ\text{C}$ 的热循环测试中,通常600-800次循环即失效,远低于行业 > 1000 次循环的可靠性目标。

[0004] 为改善无铅焊料性能,本领域技术人员曾尝试优化助焊剂配方,例如中国发明专利申请CN116275698A公开的SAC305无铅焊锡膏用助焊剂,通过添加缓蚀剂包覆钎料以减缓腐蚀、延长储存寿命,但该类方案仅针对助焊剂性能优化,未改变传统无铅焊料需高温回流的本质特性,无法降低回流焊峰值温度,组件翘曲与热撕裂风险未得到根本解决,也未能缓解焊料凝固过程中的残余应力,无法满足高密度、大尺寸、超薄化BGA组件的封装需求,因此亟需开发一种兼顾低温回流特性与高温可靠性的复合焊料合金。

发明内容

[0005] 为了解决上述技术问题,本发明提供一种复合焊料合金,其制备原料包括第一组分和第二组分,第一组分为Sn-In-Ag合金,第二组分为高纯Sn。

[0006] 作为一种可实施的案例,所述的Sn-In-Ag合金中Sn,In和Ag的质量比为 $(65-78):(18-30):(2-5)$ 。

[0007] 进一步的,所述的Sn,In和Ag的质量比为 $76.5:20:3.5$ 。

[0008] 进一步的,所述的Sn,In和Ag的质量比为 $71.5:25:3.5$ 。

[0009] Sn(锡)作为焊料的基础骨架,其含量需维持在较高水平以保证焊料对PCB基板、BGA封装焊盘的良好润湿性。若Sn含量低于65wt%,In、Ag的相对占比过高会导致合金基体结构改变,润湿能力下降,易出现虚焊、焊点空洞等缺陷;若Sn含量高于78wt%,则会挤压In、Ag的有效作用空间,无法充分发挥后两者对低温熔融和强度提升的功能,导致回流前液相线

温度超出目标范围。同时Sn本身具有一定的延展性和抗蠕变能力,65-78wt%的含量可确保合金在凝固后形成稳定的晶体结构,避免因基体过软或过脆导致焊点在热循环中易断裂。

[0010] In(铟)的熔点仅156.6℃,且与Sn形成的二元合金具有显著的降熔效果。在Sn-In-Ag合金中,18-30wt%的In可与Sn协同作用,将合金回流前液相线温度稳定控制在180-190℃,既满足低温回流保护敏感元件的需求,又不会因In含量过高导致合金熔点过低,进而引发回流后固相线温度无法提升至200℃以上,失去高温可靠性;若In含量低于18wt%,则降熔效果不足,合金液相线易超过190℃,无法适配低峰值温度190-200℃的回流工艺。另一方面In可细化Sn-In-Ag合金的晶粒结构,提升合金在凝固过程中的延展性,能有效缓解焊点在冷却阶段因CTE不匹配产生的残余应力,减少热撕裂风险。

[0011] Ag(银)是提升合金机械强度和抗高温蠕变能力的关键元素。In虽能降低熔点,但会使Sn基合金的强度和硬度显著下降。而2-5wt%的Ag可与Sn形成高硬度的金属间化合物 Ag_3Sn ,均匀分布在合金基体中,起弥散强化作用。若Ag含量低于2wt%,则 Ag_3Sn 析出量不足,无法有效抵消In对强度的削弱,焊点易在高温服役中发生蠕变失效;若Ag含量高于5wt%,则 Ag_3Sn 会过度析出并聚集,导致合金脆性增加,反而降低焊点的抗热循环能力,且会提高合金成本。

[0012] 本申请限定Sn-In-Ag合金中Sn,In和Ag的质量比为(65-78):(18-30):(2-5),是基体兼容、低温熔融和强度强化三者功能协同的最优结果;实现了回流前低温保护、回流后高温可靠的技术效果。

[0013] 作为一种可实施的案例,所述的高纯Sn的纯度 $>99.8\text{wt}\%$ 。

[0014] 高纯度Sn虽自身熔点较高,但与第一组分Sn-In-Ag合金混合后,Sn-In-Ag合金的低温熔融特性会主导复合焊料的初始熔融过程。Sn-In-Ag合金中的In可与高纯度Sn快速扩散融合,打破纯Sn的规整晶体结构,使复合焊料整体液相线温度稳定控制在 $<190^\circ\text{C}$,无需采用传统SAC焊料240-250℃的高温回流峰值,有效避免高密度封装因高温产生的动态翘曲与焊球热撕裂风险。

[0015] 作为一种可实施的案例,所述的第一组分和第二组分的质量比为(1-4):1。

[0016] 作为一种可实施的案例,所述的复合焊料合金在回流前熔点温度 $<190^\circ\text{C}$ 。

[0017] 作为一种可实施的案例,所述的复合焊料合金在回流后固相线温度 $>200^\circ\text{C}$ 。

[0018] 本发明中制得的复合焊料合金具有回流前液相线温度 $<190^\circ\text{C}$ 、回流后固相线温度 $>200^\circ\text{C}$ 的材料特性,是解决高密度、大尺寸半导体封装热翘曲与热撕裂问题的关键设计。回流前液相线温度 $<190^\circ\text{C}$ 可将回流焊峰值温度控制在190-200℃区间,远低于传统SAC焊料所需的240-250℃高温,能有效缓解封装壳体、PCB基板与硅芯片因热膨胀系数差异产生的剧烈形变,减少动态翘曲量,改善尺寸 $\geq 20 \times 20\text{mm}$ 大尺寸BGA的良率,同时保护焊球间距 $<0.35\text{mm}$ 的高密度结构免受高温导致的焊球坍塌、桥连及超薄基板分层风险;回流后固相线 $>200^\circ\text{C}$ 则能确保焊点在冷却阶段保持固态,抵抗硅芯片、基板与焊料差异收缩产生的残余应力,结合回流后形成的 Ag_3Sn 和 Ni_3Sn_4 等金属间化合物,可减少热撕裂微裂纹的产生,且能适配汽车电子、工业控制等125-150℃高温服役场景,避免焊点长期高温蠕变失效,提升温度循环测试($\Delta T=125^\circ\text{C}$)中的抗循环能力,突破传统SAC焊料600-800次循环的失效阈值,保障组件长期可靠性。

[0019] 作为一种可实施的案例,所述复合焊料合金回流焊后接头包含 Ag_3Sn 和 Ni_3Sn_4 的金

属间相。

[0020] 本发明中复合焊料合金根据应用场景铸造成不同的形态。在一种实施方式中,所述复合焊料合金的形态包括焊球、焊膏或焊丝。

[0021] 本发明第二方面提供一种复合焊料合金的制备方法,包括以下步骤:

将油酸助焊剂加入第一组分和第二组分中,并置于280-320℃的热板上加热至完全熔融,混合搅拌均匀即得到所述复合焊料合金。

[0022] 本发明第三方面提供了一种复合焊料合金的应用,应用于球栅阵列、芯片级封装或倒装芯片组件的焊点连接。

[0023] 有益效果

(一)本申请中复合焊料合金具有“回流前液相线 $<190^{\circ}\text{C}$ ”和“回流后固相线 $>200^{\circ}\text{C}$ ”的特性,在190-200℃回流峰值温度下,Sn-In-Ag与高纯Sn发生合金化反应提升固相线温度,使BGA焊点冷却时不经历熔融阶段,避免硅芯片、基板与焊料因热膨胀系数不匹配产生残余应力导致的热撕裂,解决传统SAC焊料在大型BGA封装中热撕裂概率超20%及微裂纹扩展引发早期失效的问题。

[0024] (二)本申请中限定第二组分为纯度 $>99.8\text{wt}\%$ 的高纯Sn,其具有优异抗高温蠕变性能,与Sn-In-Ag合金复合后,回流后形成含 Ag_3Sn 和 Ni_3Sn_4 的金属间相,改善传统SAC接头在125-150℃高温下1000h后剪切强度损失约50%的缺陷,增强焊点在高温服役场景的结构稳定性。

[0025] (三)本申请中第一组分Sn-In-Ag合金的低回流前液相线温度 $<190^{\circ}\text{C}$,可将回流峰值温度控制在190-200℃,远低于传统SAC305焊料的240-250℃,避免高温对大尺寸($\geq 20\times 20\text{mm}$)、超薄基板($<0.3\text{mm}$)、细间距($<0.35\text{mm}$)BGA组件的损伤,减少封装与PCB的动态翘曲。

[0026] (四)本申请中的低温回流工艺大幅降低封装、PCB与焊点因高温热膨胀系数不匹配导致的动态翘曲,解决非共面性问题,针对尺寸大于 $20\times 20\text{mm}$ 的BGA封装,有效改善因动态翘曲造成的约30%良率损失。

[0027] (五)本申请制得的复合焊料合金的高温稳定性提升热循环耐受能力,突破传统SAC焊料在 $\Delta T=125^{\circ}\text{C}$ 热循环中600-800次即失效的局限,更易达到行业要求的 >1000 次循环目标,适配汽车、工业电子等对热循环可靠性要求高的领域。

附图说明

[0028] 图1为实施例2复合焊料合金回流前第一组分(a)与第二组分(b)的DSC热分析图。

[0029] 图2为回流后实施例2复合焊料合金的DSC热分析图。

[0030] 图3为用于复合焊料合金测试的BGA复制试验装置示意图。

[0031] 图4为回流后复合焊料合金金属间化合物分布的微观结构图。

具体实施方式

[0032] 实施例1

本例第一方面提供了一种复合焊料合金,其制备原料包括第一组分和第二组分;

所述第一组分为Sn-In-Ag合金,按照重量百分比计,原料包括76.5wt%Sn、20wt%In和3.5wt%Ag;

所述第二组分高纯Sn,高纯Sn的纯度>99.8wt%。

[0033] 所述第一组分和第二组分的质量比为1:1。

[0034] 所述复合焊料合金回流焊后接头包含 Ag_3Sn 和 Ni_3Sn_4 的金属间化合物。

[0035] 所述复合焊料合金在回流前的液相线温度为190℃,在回流后的固相线温度为200℃。

[0036] 本例第二方面提供了一种复合焊料合金的制备方法,包括以下步骤:

将油酸助焊剂加入第一组分和第二组分中,并置于300℃的热板上加热至完全熔融,混合搅拌均匀,即得到所述复合焊料合金。

[0037] 所述复合焊料合金的形态为焊球。

[0038] 本例第三方面提供了一种复合焊料合金的应用,应用于球栅阵列、芯片级封装或倒装芯片组件的焊点连接。

[0039] 实施例2

本例第一方面提供了一种复合焊料合金,其制备原料包括第一组分和第二组分;

所述第一组分Sn-In-Ag合金,按照重量百分比计,原料包括71.5wt%Sn、25 wt%In和3.5wt%Ag;

所述第二组分高纯Sn,高纯Sn的纯度>99.8wt%。

[0040] 所述第一组分和第二组分的质量比为1:1。

[0041] 所述复合焊料合金回流焊后接头包含 Ag_3Sn 和 Ni_3Sn_4 的金属间化合物。

[0042] 所述复合焊料合金在回流前的液相线温度为190℃,在回流后的固相线温度为200℃。

[0043] 本例第二方面提供了一种复合焊料合金的制备方法,包括以下步骤:

将油酸助焊剂加入第一组分和第二组分中,并置于300℃的热板上加热至完全熔融,混合搅拌均匀,即得到所述复合焊料合金。

[0044] 所述复合焊料合金的形态为焊球。

[0045] 本例第三方面提供了一种复合焊料合金的应用,应用于球栅阵列、芯片级封装或倒装芯片组件的焊点连接。

[0046] 本例中复合焊料合金回流前第一组分与第二组分的DSC热分析图如图1所示,图中(a)对应第一组分Sn-In-Ag合金的DSC曲线:在175-190℃区间出现明显放热峰,对应合金液相线温度,证明其低温熔融特性;图中(b)对应第二组分高纯Sn的DSC曲线:在215-222℃区间出现放热峰,显著高于Sn-In-Ag的熔点。

[0047] 本例中回流后复合焊料合金的DSC热分析图如图2所示;从图中可以看出,回流后复合焊料的固相线温度212.34℃>200℃,满足冷却阶段不熔融、防热裂的需求。

[0048] 用于复合焊料合金测试的BGA复制试验装置示意图如图3所示。

[0049] 本例中回流后复合焊料合金的金属化合物分布的微观结构图如图4所示。

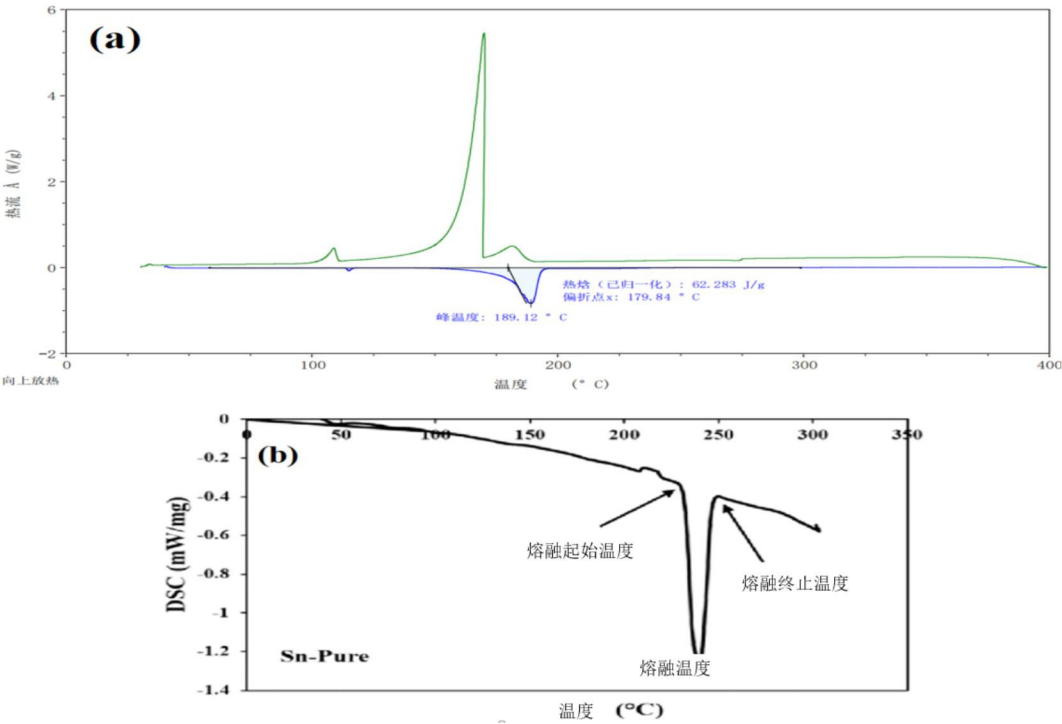


图1

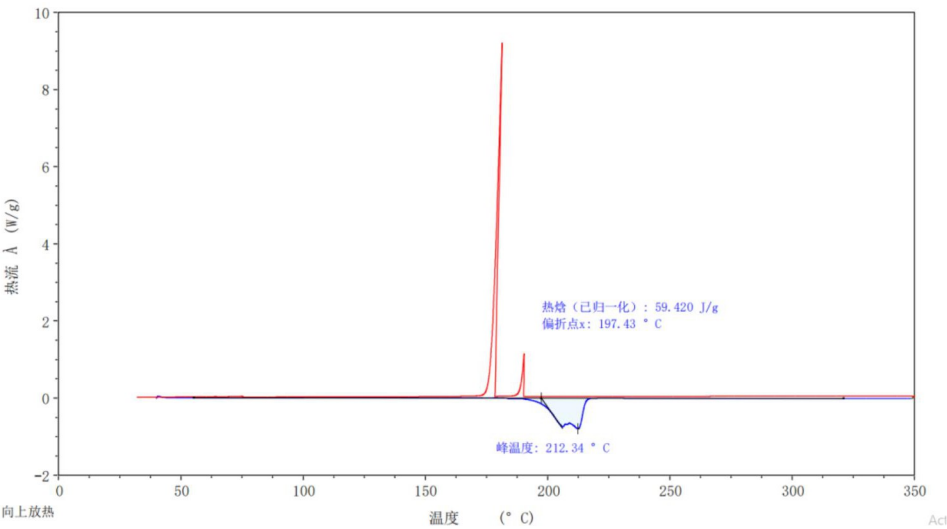


图2

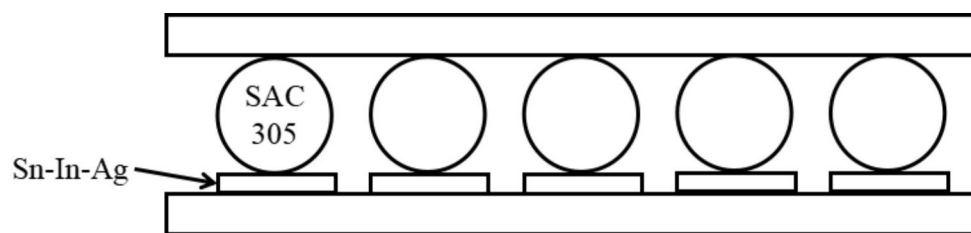


图3

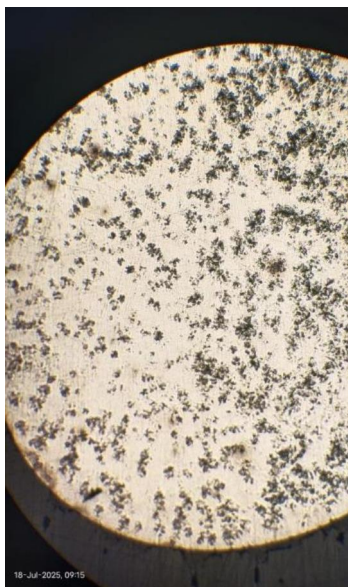


图4