

一种降低焊接空洞的预成型无铅焊片及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及B23K,更具体地,本发明涉及一种降低焊接空洞的预成型无铅焊片及其制备方法。

背景技术

[0002] 电子工业用锡铅焊料已有五十多年历史,为了减少铅对环境的污染和对人类健康的影响,世界各国相继研发出各种无铅焊料,如锡银系、锡铋系、锡铜系、锡铋系、锡锌系等无铅锡焊料。其中锡焊料在使用过程中,因为使用温度较高,极易造成锡等的氧化,CN104070299A提供一种由Sn、Bi、Sb、Ge、In、Pb、(SnP+Ga)组成之抗老化焊带的锡焊料,具有良好的焊料流动性和抗老化能力,可用于光伏焊带。

[0003] 但是目前的抗氧化研究主要是在焊料熔融加工中抗氧化控制,主要关注的是表面抗氧化,但对于半导体器件封装焊接,特别是高端IGBT功率模块用预成形焊片来说,其封装过程主要在还原气氛,如氢气或甲酸下进行,最后抽取真空来减少焊接空洞,故相比于焊料,用于封装的焊片更关注内部含氧情况和外部的氧化层厚度和生长情况对封装的影响。

[0004] 此外,在半导体器件封装焊接,如IGBT功率模块封装焊接主要采用锡铋、锡银铜系预成形无铅锡片进行焊接,在焊接界面容易产生一定的空洞,从而造成器件的散热和可靠性下降,因此为了减少半导体功率器件、特别是IGBT模块焊接界面空洞的产生,开发一种新型的低空洞预成形无铅焊片就成为行业研究的方向,且为了提高焊接的可靠性,还需提高焊片焊接过程中的润湿性和力学性能。

发明内容

[0005] 为了解决上述问题,本发明第一个方面提供了一种降低焊接空洞的预成型无铅焊片,所述焊片包括以下重量百分数的成分:

[0006] (a) 至少一种下列金属元素:

[0007] 最高达8wt%的银元素;

[0008] 最高达2wt%的铜元素;

[0009] 最高达15wt%的铋元素;

[0010] (b) 至少一种下列微量元素:

[0011] 最高达0.1wt%的锆元素;

[0012] 最高达0.01wt%的磷元素;

[0013] (c) 余量的锡元素。

[0014] 在半导体器件封装焊接所用预成形焊片主要有:锡铅焊片和无铅焊片。其中无铅焊片主要有:金80%锡20%,锡95%铋5%,锡90%铋10%,锡96.5%银3%铜0.5%,锡96.5%银3.5%等,本发明通过控制焊片中a组分和c组分的用量,来控制无铅焊片中主要合金组成,促进力学强度和延展性的提高,来提高在封装过程中的使用性,且虽然在封装过程中,还原气氛可阻止进一步氧化,但是焊片自身的氧化层和内部含氧量等,也会对封装产生

影响。

[0015] 作为本发明一种优选的技术方案,所述焊片包括以下重量百分数的成分:

[0016] (a) 至少一种下列金属元素:

[0017] 最高达5wt%的银元素;

[0018] 最高达1wt%的铜元素;

[0019] 最高达13wt%的铈元素;

[0020] (b) 至少一种下列微量元素:

[0021] 最高达0.05wt%的锆元素;

[0022] 最高达0.008wt%的磷元素;

[0023] (c) 余量的锡元素。

[0024] 作为本发明一种优选的技术方案,所述焊片包括以下重量百分数的成分:

[0025] (a) 至少一种下列金属元素:

[0026] 0.3~5wt%的银元素,可列举的有,0.3wt%、0.5wt%、0.7wt%、1wt%、1.2wt%、1.5wt%、1.7wt%、2wt%、2.2wt%、2.5wt%、2.7wt%、3wt%、3.2wt%、3.5wt%、3.7wt%、4wt%、4.2wt%、4.5wt%、4.7wt%、5wt%;

[0027] 0~1wt%的铜元素,可列举的有,0.1wt%、0.2wt%、0.3wt%、0.4wt%、0.5wt%、0.6wt%、0.7wt%、0.8wt%、0.9wt%、1wt%;

[0028] (b) 至少一种下列微量元素:

[0029] 0.001~0.05wt%的锆元素,可列举的有,0.001wt%、0.005wt%、0.01wt%、0.015wt%、0.02wt%、0.025wt%、0.03wt%、0.035wt%、0.04wt%、0.045wt%、0.05wt%;

[0030] 0.0005~0.008wt%的磷元素,可列举的有,0.0005wt%、0.0015wt%、0.003wt%、0.006wt%、0.008wt%

[0031] (c) 余量的锡元素。

[0032] 作为本发明一种优选的技术方案,所述焊片包括以下重量百分数的成分:

[0033] (a) 至少一种下列金属元素:

[0034] 0.3~5wt%的银元素;

[0035] 0~1wt%的铜元素;

[0036] (b) 至少一种下列微量元素:

[0037] 0.001~0.05wt%的锆元素;

[0038] 0.0005~0.008wt%的磷元素;

[0039] (c) 余量的锡元素。

[0040] 作为本发明一种优选的技术方案,所述焊片包括以下重量百分数的成分:

[0041] (a) 至少一种下列金属元素:

[0042] 3~13wt%的铈元素;

[0043] (b) 至少一种下列微量元素:

[0044] 0.001~0.05wt%的锆元素;

[0045] 0.0005~0.008wt%的磷元素;

[0046] (c) 余量的锡元素。

[0047] 作为本发明一种优选的技术方案,所述焊片包括以下重量百分数的成分:

[0048] (a) 至少一种下列金属元素:

[0049] 3~13wt%的铈元素,可列举的有,3wt%、3.5wt%、4wt%、4.5wt%、5wt%、5.5wt%、6wt%、6.5wt%、7wt%、7.5wt%、8wt%、8.5wt%、9wt%、9.5wt%、10wt%、10.5wt%、11wt%、11.5wt%、13wt%;

[0050] (b) 至少一种下列微量元素:

[0051] 0.001~0.05wt%的锆元素,可列举的有,0.001wt%、0.005wt%、0.01wt%、0.015wt%、0.02wt%、0.025wt%、0.03wt%、0.035wt%、0.04wt%、0.05wt%;

[0052] 0.0005~0.008wt%的磷元素,可列举的有,0.0005wt%、0.0015wt%、0.003wt%、0.006wt%、0.008wt%;

[0053] (c) 余量的锡元素。

[0054] 作为本发明一种优选的技术方案,所述焊片包括以下重量百分数的成分:

[0055] (a) 至少一种下列金属元素:

[0056] 3~13wt%的铈元素;

[0057] (b) 至少一种下列微量元素:

[0058] 0.001~0.05wt%的锆元素;

[0059] 0.0005~0.008wt%的磷元素;

[0060] (c) 余量的锡元素。

[0061] 发明人发现,通过在锡银铜、锡银或者锡铈焊片中添加磷0.0005-0.008%,利用磷元素比金属元素更容易和氧结合的特性,一方面能迅速去除无铅合金内部的氧,使合金内部的微观组分更易均匀,另一方面能在无铅合金表面形成极致密的氧化层,阻止无铅合金的进一步氧化,因此能起到很好的除氧、抗氧作用,但其稳定性较差。

[0062] 且发明人发现,通过在锡银铜、锡银或者锡铈焊片中添加锆0.001-0.05%,利用其比锡、银、铈更容易和氧结合的特性,与磷类似,一方面能迅速去除无铅合金内部的氧,使合金内部的微观组分更易均匀,另一方面能在无铅合金表面形成极致密的氧化层,阻止无铅合金的进一步氧化,起到很好的除氧、抗氧作用,同时锆又有较好的稳定性。

[0063] 发明人进一步发现,在锡银铜、锡银或者锡铈焊片中按一定的比例同时添加磷和锆后,这两种元素能起到很好的协同作用,使除氧、抗氧能力进一步增强。

[0064] 此外,发明人发现,当添加磷、锆等,相比于镓等微量元素,还促进了焊片润湿性的增加和空洞的减少,且不会影响力学性能的稳定,这可能是因为,在熔炼过程中,磷、锆等去除内部氧的同时,改善了合金内部的微观组分,促进了微观组分均匀性和合金化程度的提高,促进润湿性提高的同时,通过控制磷、锆成分含量,在促进表面致密氧化层的同时,得到薄的氧化层,减少了表面含氧量和内部含氧量,从而减少焊接界面的空洞产生,且均匀微观结构也使焊料具有更好的流动性及润湿性,在焊接的最后阶段抽取真空时,有助于排出更多的气体,从而进一步减少空洞的数量。薄且致密的氧化层也能阻碍氧化层生长,从而提高存储稳定性。

[0065] 所述焊片的成分还包括不可避免的杂质,如氧等,不做具体限定。

[0066] 作为本发明一种优选的技术方案,所述焊片的制备原料包括:

[0067] A组分:包括至少一种下列制备原料;本发明A组分可采用纯金属或者金属合金,均可以达到较均匀的焊片结构,其中,当采用金属合金作为中间合金时,相对于纯金属来说,

可进一步提高微观结构均匀性,此外,本发明A组分合金可通过本领域熟知的熔融、浇铸的方法制备得到,不对合金中金属元素组成和制备方法做具体限定:

[0068] 银或锡银合金;在一种实施方式中,本发明锡银合金的制备方法包括:将锡在中频感应炉中加热至1000~1100℃,加入银,待全部融化后,浇铸成锡银合金。所述锡银合金中,银的重量百分数为10~50wt%,可列举的有,10wt%、15wt%、20wt%、30wt%、35wt%、40wt%、45wt%、50wt%。

[0069] 铜或锡铜合金;在一种实施方式中,本发明锡铜合金的制备方法包括:将锡在中频感应炉中加热至1100~1200℃,加入铜,待全部融化后,浇铸成锡铜合金。所述锡铜合金中,铜的重量百分数为5~20wt%,可列举的有,5wt%、7wt%、10wt%、12wt%、15wt%、17wt%、20wt%。

[0070] 铟或锡铟合金;在一种实施方式中,本发明锡铟合金的制备方法包括:将锡在中频感应炉中加热至660~720℃,加入铟,待全部融化后,浇铸成锡铟合金。所述锡铟合金中,铟的重量百分数为30~60wt%,可列举的有,30wt%、40wt%、45wt%、50wt%、55wt%、60wt%。

[0071] B组分:包括至少一种下列制备原料:发明人发现,通过将本发明微量元素通过合金的方式加入锡等原料中,可促进微量元素,尤其是相容性差的磷元素和其他金属的分散,此外,因为锆较高的熔点,通过形成合金的方式,也有利于锆在锡等金属中的分散,促进微观结构提高和致密表面氧化层形成,且因为本发明微量元素的添加量很少,含量不可控,通过使用微量元素合金作为中间合金,也有利于含量的控制。本发明B组分微量元素合金可通过本领域熟知的熔融、浇铸的方法制备得到,不对合金中元素组成和制备方法做具体限定:

[0072] 锡磷合金;在一种实施方式中,本发明锡磷合金的制备方法包括:将锡和磷混合,并在其上覆盖保护熔盐放入密封箱,然后放入马弗炉中加热至750~850℃,待全部融化后,浇铸冷却成锡磷合金。所述锡磷合金中,磷的重量百分数为1~10wt%,可列举的有,1wt%、2wt%、3wt%、4wt%、5wt%、6wt%、7wt%、8wt%、9wt%、10wt%。

[0073] 锡锆合金;在一种实施方式中,本发明锡锆合金的制备方法包括:将锡在中频感应炉中加热至960~1050℃,加入锆,待全部融化后,浇铸成锡锆合金。所述锡锆合金中,锆的重量百分数为0.5~3wt%,可列举的有,0.5wt%、0.7wt%、1wt%、1.2wt%、1.5wt%、1.7wt%、2wt%、2.2wt%、2.5wt%、2.7wt%、3wt%。

[0074] C组分:包括锡。本发明制备原料的纯度均高于99.95wt%。

[0075] 本发明第二个方面提供了一种所述的降低焊接空洞的预成型无铅焊片的制备方法,包括:将C组分熔融后,依次加入B组分、C组分熔炼后,浇注、轧制,得到所述无铅焊片。

[0076] 作为本发明一种优选的技术方案,所述无铅焊片的制备方法包括:将C组分加热至380~450℃熔融后,依次加入B组分、C组分熔炼,待全部融化后降温至300~350℃浇铸、轧制,得到所述无铅焊片。

[0077] 作为本发明一种优选的技术方案,所述无铅焊片的制备方法包括:将C组分加热至380~450℃熔融后,依次加入B组分、C组分熔炼,待全部融化后降温至300~350℃浇铸、轧制、清洗、冲裁或分切成预成型无铅焊片。

[0078] 本发明第二个方面提供了一种所述的降低焊接空洞的预成型无铅焊片的应用,用于半导体器件封装焊接,特别是IGBT功率模块的封装焊接。

[0079] 本发明与现有技术相比具有以下有益效果：

[0080] (1) 本发明提供一种低空洞预成型无铅焊片，通过添加微量元素磷、锆或二者的组合，使焊片具有更好的抗氧化性能、润湿性能和力学性能，同时焊接时产生的空洞明显减少，使焊接质量得以提高。

[0081] (2) 本发明通过添加微量磷、锆，得到的焊片表面的氧化膜致密的同时，其厚度也明显降低，且得到的焊片内部氧含量低，具有均匀的微观结构，可有效减少氧化膜的生长，促进使用周期的提高。

[0082] (3) 且本发明通过添加含有微量元素的合金作为中间合金参与熔炼，可进一步促进磷、锆等的分散，促进内部氧进一步去除的同时，减少了表面氧化膜的厚度和氧含量，可进一步促进润湿、抗氧化性的提高，减少焊接空洞。

[0083] (4) 本发明适用于半导体封装焊接，特别是IGBT功率模块的封装焊接，采用本发明的锡银铜系或锡铋系无铅焊片，焊接时产生的空洞明显减少，半导体器件的散热效果和可靠性显著提高。

具体实施方式

[0084] 实施例

[0085] 实施例1~10和对比例1~5提供一种预成型无铅焊片，所述无铅焊片的成分按重量百分数计，如表1所示：

[0086] 表1

[0087]

	银	铜	铈	磷	锆	锡
对比例 1	3	0.5	0	0	0	余量
对比例 2	0.3	0.7	0	0	0	余量
对比例 3	3.5	0	0	0	0	余量
对比例 4	0	0	5	0	0	余量
对比例 5	0	0	8	0	0	余量
实施例 1	3	0.5	0	0.0025	0	余量
实施例 2	3	0.5	0	0.002	0.006	余量
实施例 3	0.3	0.7	0	0	0.02	余量
实施例 4	0.3	0.7	0	0.0015	0.006	余量
实施例 5	3.5	0	0	0	0.01	余量
实施例 6	3.5	0	0	0.001	0.006	余量
实施例 7	0	0	5	0.002	0.005	余量
实施例 8	0	0	5	0.003	0	余量
实施例 9	0	0	8	0.003	0.006	余量
实施例 10	0	0	8	0	0.012	余量

[0088] 实施例1~10和对比例1~5提供一种预成型无铅焊片,所述无铅焊片的制备原料如表2所示:

[0089] 表2

[0090]

	A 组分		B 组分		C 组分
对比例 1	锡银合金 (30wt% 银)	锡铜合金 (10wt% 铜)	—	—	锡
对比例 2	锡银合金 (30wt% 银)	锡铜合金 (10wt% 铜)	—	—	锡
对比例 3	锡银合金 (30wt%银)		—	—	锡
对比例 4	锡铈合金 (50wt%铈)		—	—	锡
对比例 5	锡铈合金 (50wt%铈)		—	—	锡
实施例 1	锡银合金 (30wt% 银)	锡铜合金 (10wt% 铜)	锡磷合金 (5wt%磷)		锡
实施例 2	锡银合金 (30wt% 银)	锡铜合金 (10wt% 铜)	锡磷合金 (5wt%磷)	锡锆合金 (1wt%锆)	锡
实施例 3	锡银合金 (30wt% 银)	锡铜合金 (10wt% 铜)	锡锆合金 (1wt%锆)		锡
实施例 4	锡银合金 (30wt% 银)	锡铜合金 (10wt% 铜)	锡磷合金 (5wt%磷)	锡锆合金 (1wt%锆)	锡
实施例 5	锡银合金 (30wt%银)		锡锆合金 (1wt%锆)		锡
实施例 6	锡银合金		锡磷合金	锡锆合金	锡

[0091]

	(30wt%银)	(5wt%磷)	(1wt%锆)	
实施例 7	锡铈合金 (50wt%铈)	锡磷合金 (5wt%磷)	锡锆合金 (1wt%锆)	锡
实施例 8	锡铈合金 (50wt%铈)	锡磷合金 (5wt%磷)		锡
实施例 9	锡铈合金 (50wt%铈)	锡磷合金 (5wt%磷)	锡锆合金 (1wt%锆)	锡
实施例 10	锡铈合金 (50wt%铈)	锡锆合金 (1wt%锆)		锡

[0092] 实施例1~6和对比例1~3中锡银合金的制备方法包括:将锡在中频感应炉中加热至1050℃,加入银,待全部融化后,浇铸成锡银合金。

[0093] 实施例1~4和对比例1~2中锡铜合金的制备方法包括:将锡在中频感应炉中加热至1150℃,加入铜,待全部融化后,浇铸成锡铜合金。

[0094] 实施例7~10和对比例4~5中锡铈合金的制备方法包括:将锡在中频感应炉中加热至700℃,加入铈,待全部融化后,浇铸成锡铈合金。

[0095] 实施例1、2、4、6~9中锡磷合金的制备方法包括:将锡和磷混合,并在其上覆盖保护熔盐放入密封箱,然后放入马弗炉中加热至800℃,待全部融化后,浇铸冷却成锡磷合金。

[0096] 实施例2~7、9、10中锡锆合金的制备方法包括:将锡在中频感应炉中加热至1000℃,加入锆,待全部融化后,浇铸成锡锆合金。

[0097] 实施例1~10和对比例1~5提供一种预成型无铅焊片的制备方法包括:将C组分加热至400℃熔融后,依次加入B组分、C组分熔炼,待全部融化后降温至300~350℃浇铸、轧制、清洗、冲裁或分切成预成型无铅焊片。

[0098] 性能评价

[0099] 1、熔点:测试实施例和对比例提供的无铅焊片的熔点,结果见表3。

[0100] 2、力学性能:将实施例和对比例提供的无铅焊片根据GBT 228.1-2010测试抗拉强度和延伸率,结果见表3。

[0101] 3、抗氧化性:将实施例和对比例提供的无铅焊片在高于熔点30℃的温度下放置1min,观察焊片颜色变化,其中随着氧化的增加,焊片首先变暗、之后会变黄,最后会变的更暗,呈现灰色,通过颜色变化,可评价抗氧化性能,其中将焊片光亮,不发暗设为好,焊片略有发暗设为较好,焊片变黄设为较差,焊片变灰设为差,结果见表3。

[0102] 4、润湿性:将实施例和对比例提供的无铅焊片上涂上助焊剂,将带有助焊剂的一面放在封装板上,根据GBT 11364-2008,在高于熔点30℃的温度保温30s,测试铺展系数,其中好为铺展系数大于85%,较好为铺展系数大于80%,小于等于85%,一般为铺展系数小于等于80%,大于77%,较差为铺展系数小于等于77%,大于75%,差为铺展系数小于等于75%,结果见表3。

[0103] 5、空洞率:将实施例和对比例提供的无铅焊片在还原气氛甲酸下焊接封装板,在

焊接的最后阶段抽真空,根据X射线测试焊片空洞率,其中低为小于1%,较低为1~2% (不包括2%),高为大于等于2%,结果见表3。

[0104] 6、表面氧化层厚度:将实施例和对比例提供的无铅焊片进行表面氧化层厚度测试,分别测试刚制备得到,和室温放置两周后厚度,发现实施例提供的无铅焊片的刚制备得到的表面氧化层厚度为2~3nm (不包括3nm),放置两周后增长到3~4nm,而对比例提供的无铅焊片的刚制备得到的表面氧化层厚度为3~5nm,放置两周后增长到6~8nm。

[0105] 表3性能表征测试

[0106]		熔点 (℃)	抗拉强度 (MPa)	延伸率 (%)	抗氧化性	润湿性	空洞率
	对比例 1	219.3	38	19	较差	一般	高
	对比例 2	227.5	26	22	较差	较差	高
	对比例 3	221.1	41	35	较差	一般	高
	对比例 4	241.6	34	38	差	较差	高
	对比例 5	252.2	48	27	差	差	高
	实施例 1	219.6	38	20	好	好	低
	实施例 2	218.5	39	20	好	好	低
	实施例 3	226.9	28	22	较好	好	较低
	实施例 4	227.2	27	23	好	好	低
[0107]	实施例 5	220.8	40	37	较好	好	低
	实施例 6	221.2	41	35	好	好	低
	实施例 7	240.9	34	39	好	较好	低
	实施例 8	241.4	34	38	好	较好	低
	实施例 9	252.1	47	29	好	较好	较低
	实施例	252.6	47	27	较好	较好	较低

[0108] 由测试结果可知,本发明提供的预成型无铅焊片具有高的力学性能、润湿性和抗氧化性,用于半导体封装时可降低焊接空洞,适用于半导体,尤其是高端IGBT功率模块封装。