

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200480026177.3

[51] Int. Cl.

*B32B 9/04 (2006.01)*

*C08G 77/00 (2006.01)*

[43] 公开日 2007年11月21日

[11] 公开号 CN 101076446A

[22] 申请日 2004.8.3

[21] 申请号 200480026177.3

[30] 优先权

[32] 2003.8.6 [33] US [31] 60/492,806

[86] 国际申请 PCT/US2004/025013 2004.8.3

[87] 国际公布 WO2005/016580 英 2005.2.24

[85] 进入国家阶段日期 2006.3.10

[71] 申请人 密执安州立大学

地址 美国密执安

[72] 发明人 A·Y·李 K·N·萨布拉曼尼安

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商  
标事务所

代理人 任宗华

权利要求书 11 页 说明书 27 页 附图 44 页

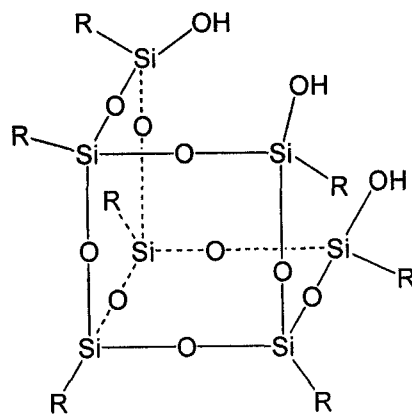
[54] 发明名称

复合金属基体铸件和焊料组合物与方法

[57] 摘要

公开了一种复合组合物和制造该组合物的方法，其包括提供金属基体和在该颗粒表面上具有键合的有机官能团的分散的无机氧化物颗粒。公开了一种复合焊料组合物和制造并使用该组合物的方法，其包括提供金属基体和在该颗粒表面上具有键合的有机官能团的分散的无机氧化物颗粒。还公开了含这一复合焊料组合物的装置。特别地，公开了有机官能的 POSS 和 POS。该组合物提供浇铸金属和焊料。

1. 一种复合组合物，其包括：
  - (a) 金属基体；和
  - (b) 在颗粒表面上具有化学键合的有机官能团的无机氧化物颗粒，其中该颗粒分散在金属基体内。
2. 权利要求 1 的组合物，其中金属在小于约 600℃ 的温度下熔化。
3. 权利要求 1 的组合物，其中金属是金属的合金。
4. 权利要求 1 的组合物，其中金属选自镁 (Mg)、锌 (Zn)、镉 (Cd)、铝 (Al)、铟 (In)、铊 (Tl)、锡 (Sn)、铅 (Pb)、铋 (Bi) 及其混合物。
5. 权利要求 1 的组合物，其中颗粒选自 POSS、POS 及其混合物。
6. 权利要求 5 的组合物，其中颗粒是具有化学式  $R_7Si_7O_9(OH)_3$  和下述结构的 POSS-三醇：



和 R 是有机官能团。

7. 权利要求 6 的组合物，其中颗粒是环己基 POSS-三醇。

8. 权利要求 6 的组合物，其中颗粒是苯基 POSS-三醇。

9. 一种制备复合组合物的方法，该方法包括在熔化金属内提供在颗粒表面上具有化学键合的有机官能团的无机氧化物颗粒，以产生颗粒在金属基体内分散的金属基体。

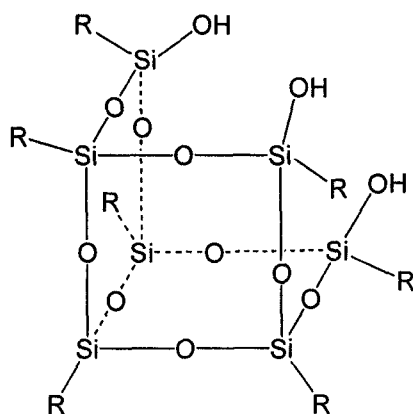
10. 权利要求 9 的方法，其中金属在小于约 600°C 的温度下熔化。

11. 权利要求 9 的方法，其中金属是金属的合金。

12. 权利要求 9 的方法，其中金属选自镁 (Mg)、锌 (Zn)、镉 (Cd)、铝 (Al)、铟 (In)、铊 (Tl)、锡 (Sn)、铅 (Pb)、铋 (Bi) 及其混合物。

13. 权利要求 9 的方法，其中颗粒选自 POSS、POS 及其混合物。

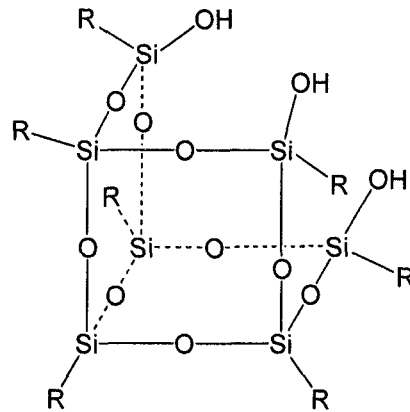
14. 权利要求 9 的方法，其中颗粒是具有化学式  $R_7Si_7O_9(OH)_3$  和下述结构的 POSS-三醇：



和 R 是有机官能团。

15. 权利要求 9 的方法，其中颗粒是环己基 POSS-三醇。

16. 权利要求 9 的方法，其中颗粒是苯基 POSS-三醇。
17. 一种复合组合物，其包括：
  - (a) 金属焊料；和
  - (b) 分散在该焊料内的在颗粒表面上具有化学键合的有机官能团的无机氧化物颗粒。
18. 权利要求 17 的组合物，其中焊料在小于约 250℃ 下熔化。
19. 权利要求 17 的组合物，其中焊料是金属的合金。
20. 权利要求 17 的组合物，其中焊料是糊剂，所述糊剂熔化形成焊料作为颗粒分散在基体内的基体。
21. 权利要求 17 的组合物，其中焊料是焊料的固体预成型体，其具有焊料作为基体和分散在该基体内的颗粒。
22. 权利要求 17 的组合物，其中焊料是无铅的。
23. 权利要求 17 的组合物，其中颗粒与焊料形成化学键。
24. 权利要求 17 的组合物，其中颗粒是具有化学式  $R_7Si_7O_9(OH)_3$  和下述结构的 POSS-三醇：



和 R 是有机官能团。

25. 权利要求 17 的组合物，其中颗粒是环己基 POSS-三醇。

26. 权利要求 17 的组合物，其中颗粒是苯基 POSS-三醇。

27. 权利要求 17 的组合物，其中金属选自锡 (Sn)、银 (Ag)、铜 (Cu)、铋 (Bi)、锌 (Zn)、铟 (In)、金 (Au)、镍 (Ni)、锑 (Sb)、钯 (Pd)、铂 (Pt)、锗 (Ge) 及其混合物。

28. 权利要求 27 的组合物，其中金属基体是 Sn--Ag。

29. 权利要求 27 的组合物，其中金属基体是低共熔混合物 96.5wt % Sn-3.5wt % Ag。

30. 一种制备焊料糊剂组合物的方法，该方法包括：

(a) 将在颗粒表面上具有化学键合的有机官能团的无机氧化物颗粒引入到粒状金属焊料内，和

(b) 机械混合颗粒与金属焊料，以提供糊剂。

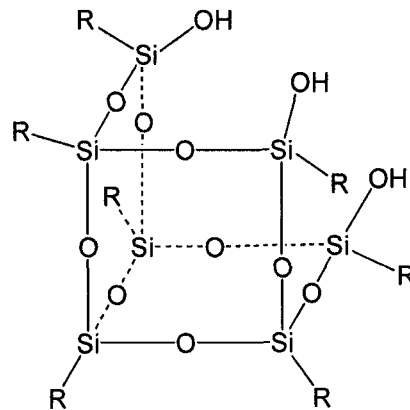
31. 权利要求 30 的方法，其中焊料在小于约 250℃ 下熔化。

32. 权利要求 30 的方法，其中焊料是金属的合金。

33. 权利要求 30 的方法，其中焊料是无铅的。

34. 权利要求 30 的方法，其中颗粒与焊料形成化学键。

35. 权利要求 30 的方法，其中颗粒是具有化学式  $R_7Si_7O_9(OH)_3$  和下述结构的 POSS-三醇：



和 R 是有机官能团。

36. 权利要求 30 的方法，其中颗粒是环己基 POSS-三醇。

37. 权利要求 30 的方法，其中颗粒是苯基 POSS-三醇。

38. 权利要求 30 的方法，其中金属选自锡 (Sn)、银 (Ag)、铜 (Cu)、铋 (Bi)、锌 (Zn)、铟 (In)、金 (Au)、镍 (Ni)、锑 (Sb)、钯 (Pd)、铂 (Pt)、锗 (Ge) 及其混合物。

39. 权利要求 30 的方法，其中金属基体是 Sn--Ag。

40. 权利要求 30 的方法，其中金属基体是低共熔混合物 96.5wt

% Sn-3.5wt % Ag。

41. 一种焊接方法，该方法包括下述步骤：

(a) 提供一种复合组合物，所述复合组合物包括金属焊料和分散在该焊料内的在颗粒表面上具有化学键合的有机官能团的无机氧化物颗粒；和

(b) 使用使焊料熔化连接两个或多个组件的焊接设备，施加所述焊料，以连接两个或多个组件。

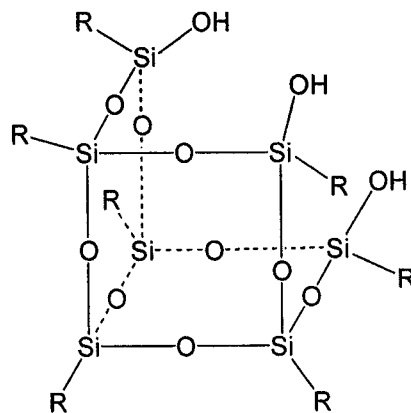
42. 权利要求 41 的方法，其中焊料在小于约 250°C 下熔化。

43. 权利要求 41 的方法，其中焊料是金属的合金。

44. 权利要求 41 的方法，其中焊料是无铅的。

45. 权利要求 41 的方法，其中颗粒与焊料形成化学键。

46. 权利要求 41 的方法，其中颗粒是具有化学式  $R_7Si_7O_9(OH)_3$  和下述结构的 POSS-三醇：



和 R 是有机官能团。

47. 权利要求 41 的方法，其中颗粒是环己基 POSS-三醇。

48. 权利要求 41 的方法，其中颗粒是苯基 POSS-三醇。

49. 权利要求 41 的方法，其中金属选自锡(Sn)、银(Ag)、铜(Cu)、铋(Bi)、锌(Zn)、铟(In)、金(Au)、镍(Ni)、锑(Sb)、钯(Pd)、铂(Pt)、锗(Ge)及其混合物。

50. 权利要求 41 的方法，其中金属基体是 Sn--Ag。

51. 权利要求 41 的方法，其中金属基体是低共熔混合物 96.5wt % Sn-3.5wt % Ag。

52. 一种电子装置，该装置包括：

(a) 一个或多个电子组件；和

(b) 复合组合物，所述复合组合物包括金属焊料和分散在该焊料内的在颗粒表面上具有化学键合的有机官能团的无机氧化物颗粒，其中通过加热将该组合物粘结到组件上。

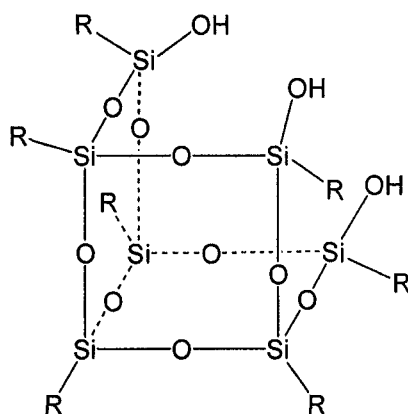
53. 权利要求 52 的装置，其中焊料在小于约 250℃ 下熔化。

54. 权利要求 52 的装置，其中焊料是金属的合金。

55. 权利要求 52 的装置，其中焊料是无铅的。

56. 权利要求 52 的装置，其中颗粒与焊料形成化学键。

57. 权利要求 52 的装置，其中颗粒是具有化学式  $R_7Si_7O_9(OH)_3$  和下述结构的 POSS-三醇：



和 R 是有机官能团。

58. 权利要求 52 的装置，其中颗粒是环己基 POSS-三醇。

59. 权利要求 52 的装置，其中颗粒是苯基 POSS-三醇。

60. 权利要求 52 的装置，其中金属选自锡 (Sn)、银 (Ag)、铜 (Cu)、铋 (Bi)、锌 (Zn)、铟 (In)、金 (Au)、镍 (Ni)、锑 (Sb)、钯 (Pd)、铂 (Pt)、锗 (Ge) 及其混合物。

61. 权利要求 52 的装置，其中金属基体是 Sn--Ag。

62. 权利要求 52 的装置，其中金属基体是低共熔混合物 96.5wt % Sn-3.5wt % Ag。

63. 一种制备焊料预成形体组合物的方法，该方法包括：

(a) 将在颗粒表面上具有化学键合的有机官能团的无机氧化物颗粒引入到金属焊料颗粒上；

(b) 机械混合该颗粒与金属焊料，形成糊剂；和

(c) 使该糊剂熔化，形成预成形体，其中该颗粒分散在金属基体内。

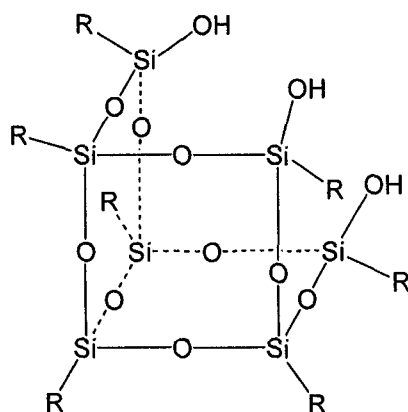
64. 权利要求 63 的方法，其中焊料在小于约 250°C 下熔化。

65. 权利要求 63 的方法，其中焊料是金属的合金。

66. 权利要求 63 的方法，其中焊料是无铅的。

67. 权利要求 63 的方法，其中颗粒与焊料形成化学键。

68. 权利要求 63 的方法，其中颗粒是具有化学式  $R_7Si_7O_9(OH)_3$  和  
下述结构的 POSS-三醇：



和 R 是有机官能团。

69. 权利要求 63 的方法，其中颗粒是环己基 POSS-三醇。

70. 权利要求 63 的方法，其中颗粒是苯基 POSS-三醇。

71. 权利要求 63 的方法，其中金属选自锡 (Sn)、银 (Ag)、铜 (Cu)、铋 (Bi)、锌 (Zn)、铟 (In)、金 (Au)、镍 (Ni)、锑 (Sb)、钯 (Pd)、铂 (Pt)、锗 (Ge) 及其混合物。

72. 权利要求 63 的方法，其中金属基体是 Sn--Ag。

73. 权利要求 63 的方法，其中金属基体是低共熔混合物 96.5wt % Sn-3.5wt % Ag。

74. 一种制备成型焊料的方法，该方法包括：

(a) 将在颗粒表面上具有化学键合的有机官能团的无机氧化物颗粒引入到金属焊料和焊剂内；

(b) 机械混合该颗粒与金属焊料；

(c) 使金属焊料熔化，其中颗粒分散在金属焊料内并浇铸成所需形状；

(d) 冷却该型材；和

(e) 从该型材中清洗焊剂，以提供成型焊料。

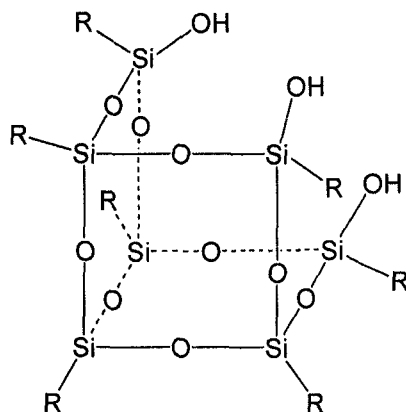
75. 权利要求 74 的方法，其中焊料在小于约 250°C 下熔化。

76. 权利要求 74 的方法，其中焊料是金属的合金。

77. 权利要求 74 的方法，其中焊料是无铅的。

78. 权利要求 74 的方法，其中颗粒与焊料形成化学键。

79. 权利要求 74 的方法，其中颗粒是具有化学式  $R_7Si_7O_9(OH)_3$  和下述结构的 POSS-三醇：



和 R 是有机官能团。

80. 权利要求 74 的方法，其中颗粒是环己基 POSS-三醇。

81. 权利要求 74 的方法，其中颗粒是苯基 POSS-三醇。

82. 权利要求 74 的方法，其中金属选自锡 (Sn)、银 (Ag)、铜 (Cu)、铋 (Bi)、锌 (Zn)、铟 (In)、金 (Au)、镍 (Ni)、锑 (Sb)、钯 (Pd)、铂 (Pt)、锗 (Ge) 及其混合物。

83. 权利要求 74 的方法，其中金属基体是 Sn--Ag。

84. 权利要求 74 的方法，其中金属基体是低共熔混合物 96.5wt % Sn-3.5wt % Ag。

## 复合金属基体铸件和焊料组合物与方法

### 发明背景

#### (1)发明领域

[0001]本发明一般地涉及复合铸件和焊料(solder),其中包括硬钎料,和更特别地,本发明涉及含有有机官能的无机氧化物颗粒的复合铸件和焊料。本发明进一步涉及无铅复合焊料。

#### (2)相关领域的说明

[0002]轻质铸件因其重量减轻越来越被用作铸铁的替代品。铸件具有许多用途,特别是在汽车和航空航天工业中。轻质铸件通常不具有铁铸件的性能或可靠性。这一问题的解决方法是在轻质铸件中在临界应力点处提供高强度镶嵌件(insert)。

[0003]Myers等人的美国专利 No. 6484790 和 No. 6443211 教导了对于各种应用来说,形成掺入冶金粘结(bond)的镶嵌件的轻质复合金属铸件的方法。浇铸方法包括下述步骤:在包括充足温度的条件下用第一层涂布镶嵌件,引起该层的一部分因溶解在浇铸金属材料内而牺牲,同时留下至少一部分第一层作为在镶嵌件与铸件材料之间的扩散阻挡层。

[0004]Shimizu等人的美国专利 No. 6006819 教导了通过浇铸掺入到铝基主体内的铝基复合元件,其具有在铝基主体和铸铁材料部分之间增加的粘结强度。

[0005]Jorstad等人的美国专利 No. 5333668 教导了涂布铁或铝制品,例如发动机油缸衬里的镶嵌件的方法,以提供与在该制品周围浇铸的铝合金材料的冶金粘结。

[0006]无铅电子焊料是低熔点合金体系。然而,在现代微电子应用中其使用性能要求它们具有更好的热机械(TMF)能力、良好的尺寸稳定性和降低的电迁移。良好的 TMF 性能对于汽车、航空航天/防护

(defense)和消费电子应用来说是重要的,这是因为这些情况牵涉到严重的热漂移。在典型的微电子机械体系(MEMS)中,互连处的尺寸稳定性变得重要,这是因为在携带电流的印刷电路板内的线路彼此非常接近地布置。在这种MEMS,和发电应用中遇到的高电流密度证明电迁移问题的解决是所需的。

[0007]复合焊料是具有特意掺入的增强剂的焊料。存在数种尝试将相容的增强剂掺入到焊料体系内。这种方法包括通过就地或机械混合方法掺入金属间(IMC)增强剂。机械混合方法可将IMC增强剂直接掺入到焊料糊剂中,或者在软熔(reflow)工艺过程中通过与熔化焊料反应,将加入到糊剂中的金属粉末转化成IMC增强剂。然而,这种增强剂倾向于变为数微米的尺寸。另外,IMC增强剂倾向于在使用过程中糙化并影响其有效性。通过IMC增强剂实现的使用性能改进倾向于随着IMC增强剂的类型、掺入这种增强剂所使用的方法和在使用过程中其糙化动力学变化而变化。结果,在实际的电子焊料互连中尚未实施IMC粒状增强复合焊料。随着电子组件的小型化的快速进展,需要开发具有亚微米增强剂的焊料。

[0008]可供替代的方法是在焊料基体内掺入惰性粒状增强剂。一种这样的尝试是在磁场存在下掺入铁粒(M. McCormack, S. Jin和G. W. Kammlott, "Enhanced Solder Alloy Performance by Magnetic Dispersions", IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology- Part A, 17(3), pp. 452-457, 1994)。还尝试在电子焊料内掺入陶瓷颗粒,例如氧化铝。这一方法的一个问题是在软熔工艺过程中增强剂的聚集,使得它们带来较大的尺寸和孔隙。关于在增强剂与基体之间的界面龟裂的相关问题,进行了诸如通过辊压使这些聚集的颗粒破碎和分散的机械加工之类的尝试(H. Mavoori和S. Jin, "New Creep-Resistant, Low Melting Point Solders with Ultrafine Oxide Dispersions", J. Electr. Mater., 27(11): pp. 1216-1222, 1998)。与掺入这一惰性增强剂有关的另一严重问题是,在增强剂与焊料基体之间缺少任何化学键合,这使得它

们不是非常有效地提高使用性能(H. Mavoori 和 S. Jin)。结果, 在实践中实施不了具有惰性增强剂的这种焊料。

[0009]活跃地研究的另一方法是合金化 Sn-Ag 基焊料与小量 Cu、Ni、稀土元素等(C. M. Miller, I. E. Anderson 和 J. F. Smith, "A Viable Tin-Lead Solder Substitute: Sn-Ag-Cu", J. Electr. Mater., 23(7), pp.595-601, 1994, F. Guo, S. Choi, T. R. Bieler, J. P. Lucas, A. Achari, M Paruchuri 和 K. N. Subramanian, "Evaluation of Creep Behavior of Near Eutectic Sn-Ag Solders Containing Small Amount of Alloy Additions", Materials Science and Engineering, A351, pp.190-199, 2003, J. G. Lee, F. Guo, S. Choi, K. N. Subramanian, T. R. Bieler 和 J. P. Lucas, "Residual Mechanical Behavior of Thermomechanically Fatigued Sn-Ag Based Solder Joints", J. Electr. Mater., 31(9), pp.946-952, 2002, C. M. L. Wu, C. M. T. Law, D. Q. Yu 和 L. Wang, "The Wettability and Microstructure of Sn- Zn-RE Alloys", J. Electr. Mater., 32(2): pp.63-69, 2003, C. M. L. Wu, D. Q. Yu, C. M. T. Law 和 L. Wang, "Improvements of Microstructure, Wettability, Tensile and Creep Strength of Eutectic Sn-Ag Alloy by Doping with Rare-Earth Elements", Journal of Materials Research, 17(12), pp. 3146-3154, 2002)。尽管这些三元和四元合金焊料可产生二元和三元 IMC 沉淀, 但难以控制在软熔工艺过程中其尺寸和分布。这种合金化还改变影响软熔参数的熔化温度, 所述软熔参数保证加工参数和方法所需的变化。

[0010]随着电子组件小型化的快速进展, 对具有亚微米增强剂的焊料的需要变得必须。这种亚微米尺寸的增强剂当存在于晶界处时, 可通过控制晶界, 来最小化晶界滑动, 这是在 TMF 循环的高温停留过程中, TMF 损坏的主要模式。在高温使用环境中使用的镍和钴基高温合金使用这一方法。这些增强剂可最小化 TMF 的损坏并改进其使用可靠性, 且还改进尺寸稳定性, 其中所述尺寸稳定性对于 MEM 和微电子

应用来说是重要的。

[0011]在微电子应用中,当电流密度增加时,在电极之间的离子迁移引起导致焊料接头故障的空隙。在计算机工业中类似的问题已经通过在铝线的晶界内掺入铜原子成功地解决。然而,在无铅焊料的情况下,对于相同的问题,没有已知的解决方法。亚微米尺寸的增强剂(其可来自于增强焊料的所提出的方法)可提供电迁移问题的解决方法。

[0012]Sekhar 的美国专利 No. 5127969 教导了一种具有连续相和分散相的焊料组合物。分散相是含石墨、碳化硅、金属氧化物、元素金属和/或金属合金的粒状或纤维形式的增强材料。增强材料作为分散相保持粒状或纤维形式。尽管 Sekhar 教导了范围从亚微米到 60 微米的粒状和纤维增强剂,但它没有教导纳米尺寸的颗粒增强剂。

[0013]Paruchuri 等人的美国专利 No. 5928404 和美国专利 No. 6360939 教导了一种电子焊料糊剂,其具有主焊料粉末和添加剂金属粉末组分,所述添加剂金属粉末组分由于其具有显著高于主粉末熔点的熔点,因此在焊接工艺过程中不熔化。

[0014]Avery 等人的美国专利 No. 6340113 教导了一种焊料组合物,其由用第二金属,或者第二金属的盐溶液或悬浮液涂布的第一金属颗粒组成。选择该金属,使得其单独的熔点高于当它们结合时形成的合金的熔点。加热涂布的颗粒,并在核心材料及其涂层之间的界面处发生熔化。各颗粒一起熔合成多孔的金属泡沫体。

[0015]Kitajima 等人的美国专利 No. 6521176 教导了一种各自具有设定浓度的无铅的焊料合金,使得该无铅焊料合金的熔化温度低于待焊接的工件的预定耐热温度。

[0016]Saraf 等人的美国专利 No. 5866044 教导了一种导电糊剂,其包括热塑性聚合物、导电金属粉末和有机溶剂体系。该热塑性聚合物选自聚(酰亚胺脲)、聚(醚硅氧烷)、聚(苯乙烯丁二烯)、聚(苯乙烯异戊二烯)、聚(丙烯腈丁二烯)、聚(乙烯乙酸乙烯酯)和聚氨酯。

[0017]尽管相关的现有技术公开了可供替代的方式强调改进焊料的使用性能,但仍需要这一长期未解决问题的优越的解决方法。因此,

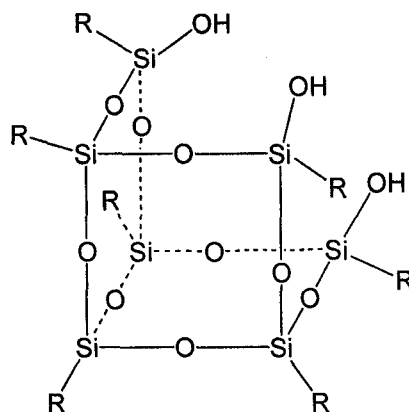
希望开发一种具有亚微米增强剂的复合焊料组合物，其具有改进的使用性能。进一步希望该复合焊料组合物不含铅。考虑到铅固有的毒性和在现代生活的所有方面中快速地推广利用电路，环境铅的释放日益引起人们的关心。降低铅含量同时保持铅焊料的诸如熔化温度、可焊性、疲劳行为和加工参数之类性能的焊料组合物将解决毒性废物弃置的长期未解决的问题。

### 发明概述

[0018] 本发明提供一种复合组合物，其包括金属基体，和在颗粒表面上具有化学键合的有机官能团的无机氧化物颗粒，其中该颗粒分散在金属基体内。

[0019] 本发明还提供制备复合组合物的方法，该方法包括下述步骤：将在颗粒表面上具有化学键合的有机官能团的无机氧化物颗粒引入到熔化金属中，产生颗粒分散在金属基体内的金属基体。

[0020] 本发明进一步提供前述组合物和方法，其中金属或其合金在低于约 600°C 的温度下熔化。在前述组合物和方法的一些实施方案中，金属是金属的合金。在前述组合物和方法的一些实施方案中，金属选自镁 (Mg)、锌 (Zn)、镉 (Cd)、铝 (Al)、铟 (In)、铊 (Tl)、锡 (Sn)、铅 (Pb)、铋 (Bi) 及其混合物。在前述组合物和方法的一些实施方案中，颗粒选自 POSS、POS 及其混合物。前述组合物和方法的一些实施方案提供的颗粒是具有化学式  $R_7Si_7O_9(OH)_3$  和下述结构的 POSS-三醇：

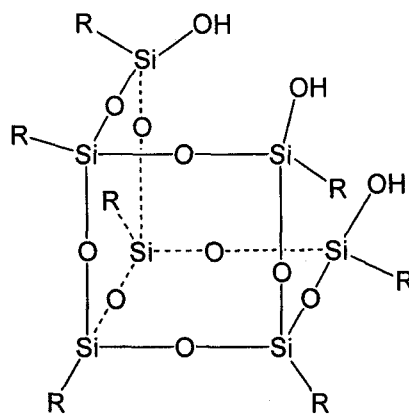


和 R 是有机官能团。在前述组合物和方法的一些实施方案中，颗粒是

环己基 (cyclohexyl) POSS-三醇，而在其它实施方案中，颗粒是苯基 POSS-三醇。

[0021] 本发明进一步提供一种复合组合物，它包括金属焊料，和分散在该焊料内的在颗粒表面上具有化学键合的有机官能团的无机氧化物颗粒。在一些实施方案中，焊料是糊剂，所述糊剂熔化形成焊料作为颗粒分散在基体内的基体。在其它实施方案中，焊料是焊料的固体预成型体 (preform)，其具有焊料作为基体和分散在该基体内的颗粒。

[0022] 本发明进一步提供组合物的实施方案，该焊料在小于约 250℃ 下熔化。在组合物的其它实施方案中，焊料是金属的合金。在一些实施方案中，焊料是无铅的。在一些实施方案中，颗粒与焊料形成化学键。在一些实施方案中，颗粒是具有化学式  $R_7Si_7O_9(OH)_3$  和下述结构的 POSS-三醇：



和 R 是有机官能团。在一些实施方案中，颗粒是环己基 POSS-三醇，而在其它实施方案中，颗粒是苯基 POSS-三醇。在组合物的一些实施方案中，金属选自锡 (Sn)、银 (Ag)、铜 (Cu)、铋 (Bi)、锌 (Zn)、铟 (In)、金 (Au)、镍 (Ni)、锑 (Sb)、钯 (Pd)、铂 (Pt)、锗 (Ge) 及其混合物。在一些实施方案中，金属基体是 Sn--Ag，和在进一步的实施方案中，金属基体是低共熔混合物 96.5wt % Sn-3.5wt % Ag。

[0023] 本发明进一步提供制备焊料糊剂组合物的方法，该方法包括下述步骤：将在颗粒表面上具有化学键合的有机官能团的无机氧化

物颗粒引入到粒状金属焊料内，和机械混合该颗粒与金属焊料，以提供糊剂。

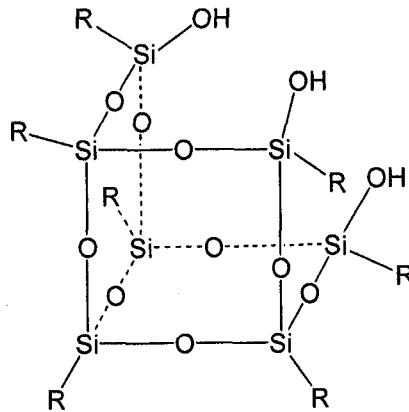
[0024]本发明进一步提供一种焊接方法，该方法包括下述步骤：提供一种复合组合物，所述复合组合物包括金属焊料和分散在该焊料内的在颗粒表面上具有化学键合的有机官能团的无机氧化物颗粒，并使用使焊料熔化连接两个或多个组件的焊接设备，施加所述焊料，以连接两个或多个组件。

[0025]本发明进一步提供一种装置，该装置包括一个或多个组件，和复合组合物，所述复合组合物包括金属焊料和分散在该焊料内的在颗粒表面上具有化学键合的有机官能团的无机氧化物颗粒，其中通过加热将该组合物粘结到组件上。

[0026]本发明进一步提供一种制备焊料预成型体组合物的方法，该方法包括将在颗粒表面上具有化学键合的有机官能团的无机氧化物颗粒引入到金属焊料颗粒上，机械混合该颗粒与金属焊料，形成糊剂，并使该糊剂熔化，形成预成型体，其中该颗粒分散在金属基体内。

[0027]本发明进一步提供一种制备成型焊料的方法，该方法包括将在颗粒表面上具有化学键合的有机官能团的无机氧化物颗粒引入到金属焊料和焊剂(flux)内，机械混合该颗粒与金属焊料，使金属焊料熔化，其中颗粒分散在金属焊料内并浇铸成所需形状，冷却该型材，并从该型材中清洗焊剂，以提供成型焊料。

[0028]本发明进一步提供前述焊接方法、工艺和装置的实施方案，其中焊料在小于约 250℃下熔化。在前述焊接方法、工艺和装置的其它实施方案中，焊料是金属的合金。在一些实施方案中，焊料是无铅的。在一些实施方案中，颗粒与焊料形成化学键。在一些实施方案中，颗粒是具有化学式  $R_7Si_7O_9(OH)_3$  和下述结构的 POSS-三醇：



和 R 是有机官能团。在前述焊接方法、工艺和装置的一些实施方案中，颗粒是环己基 POSS-三醇，而在其它实施方案中，颗粒是苯基 POSS-三醇。在前述焊接方法、工艺和装置的一些实施方案中，金属选自锡 (Sn)、银 (Ag)、铜 (Cu)、铋 (Bi)、锌 (Zn)、铟 (In)、金 (Au)、镍 (Ni)、锑 (Sb)、钯 (Pd)、铂 (Pt)、锗 (Ge) 及其混合物。在一些实施方案中，金属基体是 Sn--Ag，和在进一步的实施方案中，金属基体是低共熔混合物 96.5wt % Sn-3.5wt % Ag。

#### 发明目的

[0029] 因此，本发明的目的是利用独特的有机功能的无机氧化物，在作为铸件或焊料的低熔点金属内实现所需水平的粒度和分散，以便提高其使用性能。

[0030] 本发明另一目的是提供具有提高的使用性能的低铅焊料。

[0031] 通过参考下述说明和附图，本发明的这些和其它目的将变得显而易见。

#### 附图简述

[0032] 图 1 说明了具有环己基 POSS-三醇的焊料接头的断裂面的顶视图。该标尺代表 5 微米。

[0033] 图 2 说明了具有环己基 POSS-三醇的焊料接头的断裂面的顶视图。该标尺代表 10 微米。

[0034] 图 3 说明了具有环己基 POSS-三醇的焊料接头的侧断裂面。该标尺代表 5 微米。

[0035] 图 4 说明了具有环己基 POSS-三醇的焊料接头的侧断裂面。

该标尺代表 2 微米。

[0036] 图 5 说明了具有环己基 POSS-三醇的焊料接头的侧断裂面。该标尺代表 2 微米。

[0037] 图 6 说明了具有环己基 POSS-三醇的焊料接头的抛光表面的高倍放大视图。该标尺代表 1 微米。

[0038] 图 7 说明了具有环己基 POSS-三醇的焊料接头的抛光表面的 SE 图像。SE 图像和 BE 图像在同一区域内显示出清晰的  $Ag_3Sn$  颗粒。该标尺代表 2 微米。

[0039] 图 8 说明了具有环己基 POSS-三醇的焊料接头的抛光表面的 BE 图像。SE 图像和 BE 图像在同一区域内显示出清晰的  $Ag_3Sn$  颗粒。该标尺代表 2 微米。

[0040] 图 9 说明了具有苯基 POSS-三醇的焊料接头的断裂面的顶视图。该标尺代表 10 微米。

[0041] 图 10 说明了具有苯基 POSS-三醇的焊料接头的断裂面的顶视图。该标尺代表 5 微米。

[0042] 图 11 说明了具有苯基 POSS-三醇的焊料接头的侧断裂面。该标尺代表 2 微米。

[0043] 图 12 说明了具有苯基 POSS-三醇的焊料接头的抛光表面。该标尺代表 20 微米。

[0044] 图 13 说明了具有苯基 POSS-三醇的焊料接头的抛光表面的 SE 图像，其显示出清晰的  $Ag_3Sn$  颗粒。该标尺代表 2 微米。

[0045] 图 14 说明了具有苯基 POSS-三醇的焊料接头的抛光表面的 BE 图像，其显示出清晰的  $Ag_3Sn$  颗粒。该标尺代表 2 微米。

[0046] 图 15 说明了具有苯基 POSS-三醇的焊料接头的抛光表面。该标尺代表 5 微米。

[0047] 图 16 说明了苯基 POSS-三醇的结构。

[0048] 图 17 说明了环己基 POSS-三醇的结构。

[0049] 图 18 说明了焊接的组件的骨架。

[0050] 图 19 说明了低共熔混合物 Sn-Ag 微结构。该标尺代表 10

微米。

[0051] 图 20 说明了低共熔混合物 Sn-Ag 和复合材料的剪切强度。

[0052] 图 21 说明了在低倍放大下环己基 POSS-三醇/Sn-Ag 焊料接头的断裂面。该标尺代表 10 微米。

[0053] 图 22 说明了在高倍放大下环己基 POSS-三醇/Sn-Ag 焊料接头的断裂面。该标尺代表 2 微米。

[0054] 图 23 说明了环己基 POSS-三醇/Sn-Ag 焊料接头的抛光表面的 SE 图像。该标尺代表 5 微米。

[0055] 图 24 说明了环己基 POSS-三醇/Sn-Ag 焊料接头的抛光表面的 BE 图像。该标尺代表 5 微米。

[0056] 图 25 说明了在高倍放大下环己基 POSS-三醇/Sn-Ag 焊料接头的抛光表面。该标尺代表 1 微米。

[0057] 图 26 说明了在低倍放大下苯基 POSS-三醇/Sn-Ag 焊料接头的断裂面。该标尺代表 10 微米。

[0058] 图 27 说明了在高倍放大下苯基 POSS-三醇/Sn-Ag 焊料接头的断裂面。该标尺代表 2 微米。

[0059] 图 28 说明了苯基 POSS-三醇/Sn-Ag 焊料接头的抛光表面的 SE 图像。该标尺代表 5 微米。

[0060] 图 29 说明了苯基 POSS-三醇/Sn-Ag 焊料接头的抛光表面的 BE 图像。该标尺代表 5 微米。

[0061] 图 30 说明了在高倍放大下苯基 POSS-三醇/Sn-Ag 焊料接头的抛光表面。该标尺代表 1 微米。

[0062] 图 31 说明了低共熔混合物 Sn-Ag 和复合材料的简单剪切强度。

[0063] 图 32 说明了焊接接头制造的实验装置。铜条、顶部玻璃板、底部玻璃板、焊料糊剂、热电偶布线、加热的铝夹具。

[0064] 图 33 说明了在硅片和基底之间的焊料接头。

[0065] 图 34 说明了采用复合焊料的微型芯片连接。

[0066] 图 35A-35H 是含各种 POSS 的复合焊料接头的起始微结构的

SEM 图像。

[0067] 图 36 是单剪切搭接焊料接头的示意图。

[0068] 图 37 是显示在  $0.01\text{s}^{-1}$  的应变速度下，在室温下测试的低共熔混合物 Sn-Ag 和各种复合焊料接头剪切的剪切强度的图表。

[0069] 图 38 是显示在  $0.01\text{s}^{-1}$  的应变速度下，在  $85^\circ\text{C}$  下测试的低共熔混合物 Sn-Ag 和各种复合焊料接头剪切的剪切强度的图表。

[0070] 图 39 是显示在  $0.01\text{s}^{-1}$  的应变速度下，在  $150^\circ\text{C}$  下测试的低共熔混合物 Sn-Ag 和各种复合焊料接头剪切的剪切强度的图表。

[0071] 图 40 是显示在  $0.001\text{s}^{-1}$  的应变速度下，在室温下测试的低共熔混合物 Sn-Ag 和各种复合焊料接头剪切的剪切强度的图表。

[0072] 图 41A 和 41B 是显示低共熔混合物 Sn-Ag 焊料接头 41A，和含 POSS 的复合焊料接头 41B 的剪切变形行为的示意图。

[0073] 图 42A 和 42B 是剪切失败样品的 SEM 图像：42A 低共熔混合物 Sn-Ag 焊料接头，42B 含 POSS 的复合焊料接头。

[0074] 图 43 是显示 TMF 的温度-时间曲线的图表。

[0075] 图 44A-44D 是在具有 0、250、500 和 1000 次循环的 TMF 之后，低共熔混合物 Sn-Ag 焊料接头的 SEM 图像。

[0076] 图 45A-45D 是在具有 0、250、500 和 1000 次循环的 TMF 之后，含 2wt % POSS 的焊料接头的 SEM 图像。

[0077] 图 46A-46D 是在具有 0、250、500 和 1000 次循环的 TMF 之后，含 3wt % POSS 的焊料接头的 SEM 图像。

[0078] 图 47A-47C 是在 1000 次 TMF 循环之后，低共熔混合物 Sn-Ag 基焊料接头的 SEM 图像。

[0079] 图 48 是显示低共熔混合物 Sn-Ag 和含 POSS (环己烯基-三醇) 的焊料接头在 TMF 之后的残留剪切强度的图表。

[0080] 图 49A-49C 是由于在高温下施加的剪切力导致晶界滑动的示意性细节。49A 晶界没有阻碍地在两个相邻的晶粒之间滑动，49B 晶粒因在晶界滑动过程中，在晶界上存在金属间颗粒导致经历晶格变形，和 49C 在晶界三重点处的滑动表明晶格变形的位。注意：阻碍

增加抗滑动性，于是增加塑性变形。

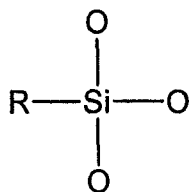
[0081]图 50 是显示对于具有和不具有 POSS 的 Sn-Ag 低共熔焊料来说，在室温下的蠕变的图表。

#### 发明详述

[0082]在本说明书中援引的所有专利、专利申请、政府公开出版物、政府规章和参考文献在此通过参考将其全文引入。在冲突的情况下，本申请的说明书，其中包括定义将起支配作用。提供下述术语的定义，以便有助于进一步理解本发明。

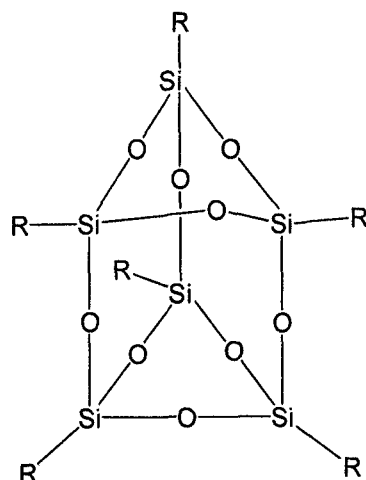
[0083]“有机官能的无机氧化物颗粒”是优选尺寸范围为纳米到亚微米且优选笼状的颗粒。该无机氧化物可以基于过渡金属、镧系或铜系金属原子，或选自硼、硅、锗、砷和碲中的准金属。有机官能的无机氧化物颗粒包括，但不限于，POSS、POS 和在 Koya 等人的美国专利 No. 6284696 和 Pinnavaia 等人的美国专利 No. 6465387 中所述的有机官能的硅酸酯。该颗粒具有金属氧化物核心和共价键合到该核心上的有机部分，所述有机部分抗分解。每一有机部分独立地选自脂族和芳族烃基。有机部分可包括，但不限于，烷基、环烷基、烯基、环烯基、炔基、环炔基、芳基和杂芳基。有机部分可包括，但不限于己基、庚基、辛基、环己基、乙烯基、烯丙基、己烯基、庚烯基、辛烯基和苯基。

[0084]术语“POSS”是指多面体低聚倍半硅氧烷及其衍生物。POSS 具有下述 T 形笼状支化点结构：



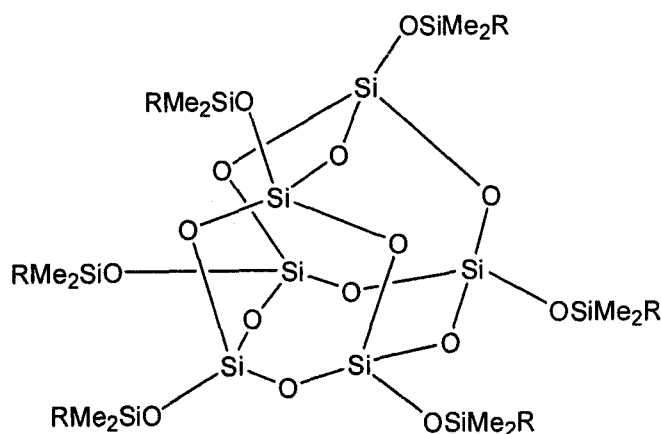
[0085]POSS 的通式是  $[\text{R Si O}_{1.5}]_n$ ，其中在每一情况下，R 是相同或不同的有机部分，且独立地选自脂族和芳族烃基。该有机部分包括，但不限于，烷基、环烷基、烯基、环烯基、炔基、环炔基、芳基和杂

芳基。其中  $n = 6$  且具有化学式  $R_6Si_6O_9$  的 POSS 的一个实例是下述结构：



该术语进一步包括，但不限于其三醇衍生物。

[0086] 术语“POS”是指具有 Q 形笼状结构的多面体低聚硅酸酯及其衍生物，其具有下述化学式： $[RMe_2SiOSiO_{1.5}]_n$ 。其中  $n = 6$  的 POS 的一个实例是下述结构：



其中在每一情况下，R 是相同或不同的有机部分，且独立地选自脂族和芳族烃基。该有机部分包括，但不限于，烷基、环烷基、烯基、环烯基、炔基、环炔基、芳基和杂芳基。POS 的一个实例是。该术语进一步包括，但不限于其三醇衍生物。

[0087] “低熔点”定义为熔点小于  $600^\circ\text{C}$ 。

[0088] “金属基体”包括下述金属，所述金属包括，但不限于，

镁(Mg)、锌(Zn)、镉(Cd)、铝(Al)、铟(In)、铊(Tl)、锡(Sn)、铅(Pb)、铋(Bi)及其混合物。此外,它可选自锡(Sn)、银(Ag)、铜(Cu)、铋(Bi)、锌(Zn)、铟(In)、金(Au)、镍(Ni)、锑(Sb)、钯(Pd)、铂(Pt)、锗(Ge)及其混合物。

[0089]术语“无铅”是指其中铅的重量百分数小于 0.01 重量% (0.01wt%) 的组合物。

[0090]“复合焊料”是特意掺入增强剂的焊料。本发明的增强剂是有机官能的无机氧化物颗粒。该颗粒占基体重量的 0.1-10%。

[0091]本发明优选掺入可与焊料基体粘结的纳米到亚微米级的惰性增强剂。优选地,粒度为约 10-100 纳米。在 POSS 技术上最近的研究打开了这种应用的新的途径。POSS 纳米技术可产生合适的方式促进这种增强剂与金属基体之间的粘结。另外,存在数种方式,其中可藉助所述方式将它们掺入到焊料内,以便实现纳米到亚微米尺寸的增强剂。这种复合方法没有改变给定合金体系的可焊性或者其软熔性能。电子封装、MEMS 和汽车/航空航天/防护电子是本发明潜在应用中的一些。相关现有技术的无铅焊料不包括无机/有机纳米尺寸颗粒的增强剂。

[0092]可通过部分加热或者完全加热方法实现使用本发明的焊接。部分加热方法包括,但不限于,使用烙铁、脉冲加热器、激光器、光束、热空气和射流焊接。完全加热方法包括,但不限于,红外软熔、对流软熔、红外对流结合软熔、气相焊接(VPS)和流动焊接。

[0093]使用复合焊料的最简单的局部方法是藉助烙铁,通过提供复合焊料并加热焊料与铁,使之熔化。然后施加焊料到电阻组件的引线上进行连接。使用复合焊料的另一方法是使用脉冲加热焊接。事先提供复合焊料,并由加热器芯片施加压力。对流软熔是其中所提供的焊料糊剂通过从喷嘴流出的热气体加热的方法。通过施加激光束,使所提供的焊料熔化,从而实现激光焊接。通过施加来自氙灯的光,从而实现光束焊接。

[0094]焊接的通用方法包括软熔和流动焊接(波峰焊接)。软熔引

起复合焊料熔化和再固结。在安装电子组件之前，通过在电路板上印刷复合焊料，从而进行软熔方法。施加热量，使在组件的引线上的焊料熔化。使用红外面板加热器、对流加热器或热的惰性蒸汽氛围施加热量。在施加焊剂之前，藉助粘合剂安装电子组件或者将其插入到电路板内，从而进行流动焊接(波峰焊接)。然后接着强制熔化焊料到达电子组件上。可使用或者单侧或双侧焊接工艺流体来利用本发明。

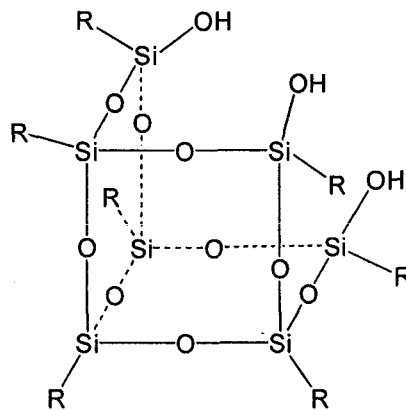
[0095]可结合使用该焊料与各类焊剂，例如 R(松香)类，RMA(轻微活化)和 RA(活化)的焊剂，以增加可焊性。待与焊料混合的焊剂可以是非水溶性焊剂或者水溶性焊剂。典型的非水溶性焊剂是松香基焊剂，但可使用其它非水溶性焊剂。松香可或者聚合或者未聚合。焊剂通常包括在溶剂内的诸如松香之类的基础材料，小量的活化剂和任选地触变剂。用于松香的活化剂的实例包括胺的盐酸盐、胺的有机酸盐和有机酸。触变剂的实例包括氢化蓖麻油。用于非水溶性焊剂的溶剂包括二醇醚，低级醇和萜烯。

[0096]重要的是在焊接之后清洗焊料，以除去焊剂、油、蜡、油脂和在电路的粘结对与组装过程中形成的其它有机残渣。可获得各种清洗剂配方，这取决于所使用的焊剂的类型，和可在焊接之后使用它们清洗复合焊料组合物。水溶性焊剂可容易地用温热的肥皂水除去。松香焊剂可用氯化烃溶剂如 1,1,1-三氯乙烷、三氯乙烯、三氯单氟甲烷、二氯甲烷、三氯三氟乙烷(CFC113)、四氯二氟乙烷(CFC112)和其它溶剂除去。Sachdev 等人的美国专利 6569252 和 Winston 等人的美国专利 5234506 进一步详细地公开了这些清洗组合物，和在此通过参考将其引入。

[0097]在使用该复合焊料的情况下，可使用前述焊接技术中的任何一种，生成电路。在图 17 中示出了连接两根引线 11 的焊接层，其中颗粒 13 分散在焊料基体 12 内。图 33 示出了在硅片 12 和基底 11 之间具有焊料接头 13 的焊接层 10。图 34 说明了具有复合焊球 12 的微型芯片接头 10，其在用模塑化合物 14 覆盖的球栅阵列接脚(BGA)基底 15 内连接印刷电路板(PCB)13 与芯片 11。可使用各种电子组件，其

中包括，但不限于，集成电路、晶体管、电阻器、电容器、二极管、整流器、微电子器件和 MEMS，来组装电路。

[0098]通常通过三官能团  $\text{RSiY}_3$  前体的水解缩合，进行低聚倍半硅氧烷的合成，其中 R 是烃基和 Y 是可水解基团，例如氯化物、烷氧化物或硅氧化物 (J. Am. Chem. Soc., 1989, 111, 1741-1748; Organometallics, 1991, 10, 2526-2528)。这一反应通常产生完全和不完全缩合的低聚倍半硅氧烷的混合物。一种重要的完全缩合的低聚倍半硅氧烷是化合物  $\text{R}_6\text{Si}_6\text{O}_9$ 。可在碱性催化剂存在下，使其中 R 是环己基的这一结构的化合物与  $\text{RSi}(\text{OMe})_3$  反应，得到下述结构的官能化、不完全缩合的倍半硅氧烷：



[0099]一个实例是  $\text{R}_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$ ，其中 R 是环己基 (Chem. Commun., 1999, 2153-2154, Polym. Mater. Sci. Eng., 2000, 82, 301-302)。

[0100]在下述实施例中，通过添加 POSS 到焊料基体中，从而制备复合焊料。在低共熔混合物 96.5wt% 锡 (Sn)-3.5wt% 银 (Ag) 内掺入具有不同活性有机基团的两种不同 POSS。图 32 说明了用于制造焊料接头的实验装置 10。通过连接半根狗骨头 (half-dog-bone) 形状的铜条 13，从而制备单剪切搭接焊料连接样品。由铜条 13 之间的焊料糊剂 12 制造的焊料接头厚约 100 微米，且焊料连接面积为约  $1\text{mm} \times 1\text{mm}$ 。用铝夹具 16 制造这些接头，其中在所述铝夹具 16 上放置具有顶部玻璃板 11 和底部玻璃 14 的铜条 13 的组装件。将铝夹具 16 放置在热板上。一旦借助热电偶布线 15 测量的待连接区域的温度达到比焊料的熔点

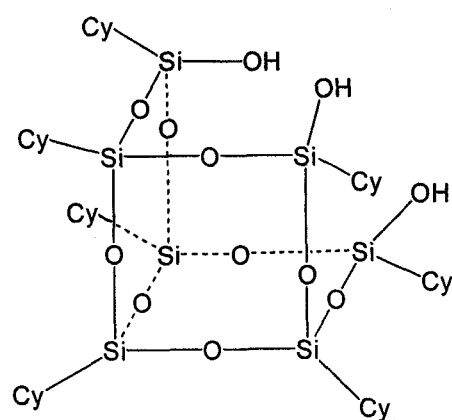
高约 30-50℃ 时，从热板上取下铝夹具 16 并放置在铝坯料上冷却。用冶金的方法抛光连接表面之一，以观察在各种处理之后的微结构特征，并采用扫描电子显微镜 (SEM) 观察。从机械测试的样品的侧面和断裂面检测 POSS 尺寸和分布。

[0101] 用纳米复合焊料制造的单剪切搭接焊料接头的机械测试显示出完美均匀分布的 POSS 增强并采用非常灵敏的热机械分析仪测试。这些试验的主要目的是确定 POSS 增强，所述 POSS 增强提高剪切强度。对于尺寸稳定性来说，剪切延性是应当降低的参数。应当增加它，使得与焊料接头一致，以便与强加的应变相适应，特别是在冲击条件下。使用这些剪切测试的样品的断裂面确定 POSS 颗粒的尺寸和分布。采用 SEM 检测焊料接头的抛光侧面用以确定变形特征及其隐含含义。

[0102] 增强剂坚固地粘结到金属基体上。它们不聚集。注意到 100 纳米尺寸的增强剂的均匀分布。在界面处没有化合物形成表明这些 POSS 分子的真正惰性本质。它们在一定程度上提高强度。

#### 实施例 1

[0103] 制造焊料接头，所述焊料接头包括掺入到低共熔混合物 96.5wt% 锡 (Sn)-3.5wt% 银 (Ag) (由 Multicore Solder Inc. 供应，产品号 NC63) 内的环己基 POSS-三醇。(多核焊料现在是 Henkel 的一部分)。环己基 POSS-三醇具有化学式  $(C_6H_{11})_7Si_7O_9(OH)_3$  和下述结构：



环己基 POSS-三醇

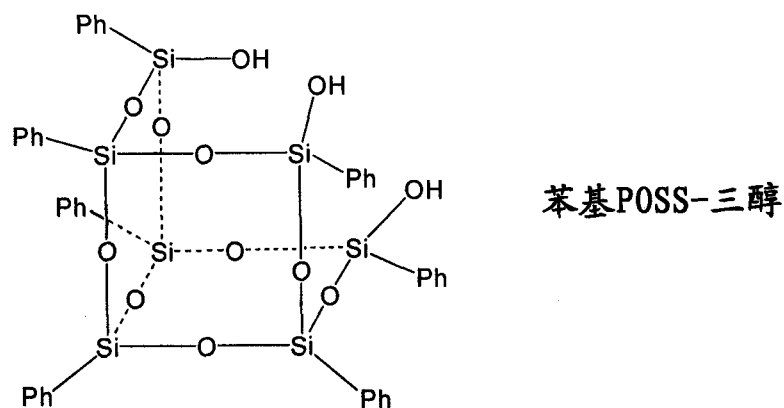
其中 Cy 代表环己基部分。

[0104] 使焊料接头断裂并使用扫描电子显微镜分析表面。图 1 和

2 分别示出了在 5 微米和 10 微米尺度下的具有环己基 POSS-三醇的焊料接头的断裂面的顶视图。观察到颗粒。图 3 以 5 微米的尺度示出了具有环己基 POSS-三醇的焊料接头的断裂侧面，同时图 4 和图 5 示出了表面的 2 微米的放大视图。图 3 中观察到剪切带。图 6 以 1 微米的尺度示出了具有环己基 POSS-三醇的焊料接头的抛光表面。图 7 和 8 示出了具有环己基 POSS-三醇的焊料接头的抛光表面的同一区域的扫描电子 (SE) 和背散射电子 (BE) 这两种图像。观察到清晰的  $Ag_3Sn$  颗粒。图 20 示出了低共熔混合物 Sn-Ag 和环己基 POSS-三醇复合材料的简单剪切强度。

### 实施例 2

[0105] 制造焊料接头，所述焊料接头包括掺入到低共熔混合物 96.5wt% 锡 (Sn)-3.5wt% 银 (Ag) (由 Multicore Solder Inc. 供应，产品号 NC63) 内的苯基 POSS-三醇。(多核焊料现在是 Henkel 的一部分)。苯基 POSS-三醇具有化学式  $(C_6H_5)_7Si_7O_9(OH)_3$  和下述结构：



其中 Ph 代表苯基部分。

[0106] 使焊料接头断裂并使用扫描电子显微镜分析表面。图 9 以 10 微米的尺度示出了具有苯基 POSS-三醇的焊料接头的断裂面的顶视图。图 10 以 5 微米的尺度示出了具有苯基 POSS-三醇的焊料接头的断裂面的侧视图，同时图 11 以 2 微米的尺度示出了具有苯基 POSS-三醇的焊料接头的断裂侧面。图 12 以 20 微米的尺度示出了具有苯基 POSS-三醇的焊料接头的抛光表面。图 13 和图 14 示出了具有苯基 POSS-三醇的焊料接头的抛光表面。

醇的焊料接头的抛光表面的 SE 和 BE 这两种图像。观察到清晰的  $Ag_3Sn$  颗粒。图 20 示出了低共熔混合物 Sn-Ag 和苯基 POSS-三醇复合材料的简单剪切强度。

### 实施例 3

[0107] 使用来自另一焊料供应商 (Kester; 产品号 R520A) 的低共熔混合物 Sn-Ag, 重复该实验。使用 Kester 低共熔混合物 Sn-3.5Ag 焊料, 产品号 R520A, 制备复合焊料。将 0.2765g POSS-环己基三醇加入到 5.1674g 焊料中, 于是得到 5.07wt% 在低共熔混合物 Sn-3.5Ag 内混合的颗粒 (参见表 1)。在该低共熔混合物 Sn-3.5Ag 内混合的颗粒的近似体积百分数为 20% 体积。

[0108]

表 1 用低共熔混合物 Sn-3.5Ag (Kester; 产品号 R520A)  
机械地制造的复合焊料

在复合焊料中所使用的重量:

	焊料 (Kester)	POSS
POSS 苯基三醇	5.0639g	0.2745g
POSS 环己基三醇	5.1674g	0.2765g

在低共熔混合物 Sn-3.5Ag 内混合的颗粒的 wt %

1. POSS-苯基三醇 (Tr-POSS): 5.14 %
2. POSS-环己基三醇 (Cy-POSS): 5.07 %

在低共熔混合物 Sn-3.5Ag 内混合的颗粒的 vol %

对于每一复合焊料来说, 约 20% 体积的颗粒

[0109] 图 21 示出了在低倍放大下, 环己基 POSS-三醇/Sn-Ag 焊料接头的断裂面。该标尺代表 10 微米。图 22 说明了在高倍放大下环己基 POSS-三醇/Sn-Ag 焊料接头的断裂面。该标尺代表 2 微米。图 23 说明了环己基 POSS-三醇/Sn-Ag 焊料接头的抛光表面的 SE 图像。该标尺代表 5 微米。图 24 说明了环己基 POSS-三醇/Sn-Ag 焊料接头的抛光表面的 BE 图像。该标尺代表 5 微米。图 25 说明了在高倍放大下环己

基 POSS-三醇/Sn-Ag 焊料接头的抛光表面。该标尺代表 1 微米。图 31 说明了低共熔混合物 Sn-Ag 和环己基 POSS-三醇的简单剪切强度。

#### 实施例 4

[0110] 使用 Kester 低共熔混合物 Sn-3.5Ag 焊料, 产品号 R520A, 制备复合焊料。将 0.2745g POSS-苯基三醇加入到 5.0639g 焊料中, 于是得到 5.14wt% 在低共熔混合物 Sn-3.5Ag 内混合的颗粒 (参见表 1)。在该低共熔混合物 Sn-3.5Ag 内混合的颗粒的近似体积百分数为 20% 体积。

[0111] 图 26 说明了在低倍放大下苯基 POSS-三醇/Sn-Ag 焊料接头的断裂面。该标尺代表 10 微米。图 27 说明了在高倍放大下苯基 POSS-三醇/Sn-Ag 焊料接头的断裂面。该标尺代表 2 微米。

[0112] 图 28 说明了苯基 POSS-三醇/Sn-Ag 焊料接头的抛光表面的 SE 图像。该标尺代表 5 微米。图 29 说明了苯基 POSS-三醇/Sn-Ag 焊料接头的抛光表面的 BE 图像。该标尺代表 5 微米。图 30 说明了在高倍放大下苯基 POSS-三醇/Sn-Ag 焊料接头的抛光表面。该标尺代表 1 微米。图 31 说明了低共熔混合物 Sn-Ag 和苯基 POSS-三醇的简单剪切强度。

[0113]

表 2

共混物		在 $E^* = 1\text{Gpa}$ 时的温度	在 30C (GPa) 下的 $E^*$	拐点温度
1	PMMA+S01455 (1wt %)	104.35	3.21	104.35
2	PMMA+S01455 (2wt %)	102.55	3.07	102.95
3	PMMA+S01455 (5wt %)	101.21	3.21	100.42
4	PMMA+MS0805 (1wt %)	102.49	2.78	104.31
5	PMMA+MS0805 (5wt %)	98.07	2.57	102.61
对照物-粉末	PMMA-对照物-粉末	102.1	2.61	100.21
共聚物				
301	PM1275.0-15wt %	86.13	2.39	81.02
302	PM1275.5-20wt %	71.08	2.76	71.08
303	PM1275.5-10wt %			
304	PM1275.5-20wt %	79.94	2.5	82.34

### 实施例 5

[0114] 下述实施例说明含有不同含量和化学部分的 POSS 分子的低共熔混合物 Sn-Ag 焊料接头的剪切强度。

产生复合焊料的 POSS 颗粒的实例

实施例 5 环己烯基-三醇 (2wt %)

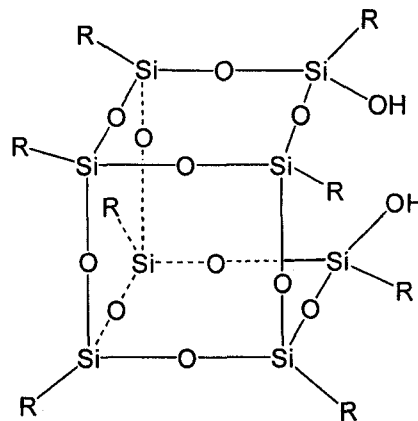
实施例 6 环己烯基-三醇 (3wt %)

实施例 7 乙基三醇 (3wt %)

实施例 8 苯基三醇 (2wt %)

实施例 9 苯基三醇 (3wt %)

实施例 10 和 11 下式的环己基-二醇 (2wt % 和 3wt %), 其中 R 是环己基。



#### I. 起始微结构

[0115] 一般来说, 含有 POSS 的复合焊料接头显示出在焊料基体内均匀地分布的非常精细尺寸的颗粒, 而与 POSS 颗粒的类型无关 (参见以下的图 35A-35H)。

II. 采用  $0.01\text{s}^{-1}$  的应变速度, 在室温 ( $22^\circ\text{C}$ ) 下的单剪切搭接试验

[0116] 使用前面所述和在图 36 中所示的标准方法, 制造单剪切搭接焊料接头。

[0117] 表 3 示出了在室温下, 在  $0.01\text{s}^{-1}$  的恒定应变速度下, 含有各种 POSS 的焊料接头的剪切强度。

(备注: 所有含 POSS 的焊料接头使用低共熔混合物 Sn-Ag 焊料糊

剂，以产生单剪切搭接焊料接头。)

[0118]

表 3

	所使用的 POSS 类型	剪切强度 (MPa)
现有技术	没有 POSS (低共熔混合物 Sn-Ag)	42 4
实施例 5	2wt % 环己烯基-三醇	58 5
实施例 6	3wt % 环己烯基-三醇	60 2
实施例 8	2wt % 苯基-三醇	60 3
实施例 9	3wt % 苯基-三醇	61 4
实施例 7	3wt % 乙基-三醇	60 2
实施例 10	2wt % 环己基-二醇	64 3
实施例 11	3wt % 环己基-二醇	62 4

[0119]图 37 以图表形式示出了结果。

III. 采用  $0.01s^{-1}$  的应变速度，在  $85^{\circ}C$  下的剪切试验

[0120]表 4 示出了在  $85^{\circ}C$  下，采用  $0.01s^{-1}$  的恒定应变速度情况下，含有各种 POSS 的焊料接头的剪切强度。

[0121]

表 4

	所使用的 POSS 类型	剪切强度 (MPa)
现有技术	没有 POSS (低共熔混合物 Sn-Ag)	28
实施例 5	2wt % 环己烯基-三醇	35 2
实施例 8	3wt % 苯基-三醇	34 4
实施例 7	3wt % 乙基-三醇	36 4
实施例 10	2wt % 环己基-二醇	32 3

[0122]图 38 以图表形式示出了结果。

IV. 采用  $0.01s^{-1}$  的应变速度，在  $150^{\circ}C$  下的剪切试验

[0123]表 5 示出了在  $150^{\circ}C$  下，采用  $0.01s^{-1}$  的恒定应变速度情况

下，含有各种 POSS 的焊料接头的剪切强度。

[0124]

表 5

	所使用的 POSS 类型	剪切强度 (MPa)
现有技术	没有 POSS (低共熔混合物 Sn-Ag)	22
实施例 6	3wt % 环己烯基-三醇	28.4
实施例 9	3wt % 苯基-三醇	25.1
实施例 8	3wt % 乙基-三醇	26.2
实施例 11	3wt % 环己基-二醇	25.2

[0125] 图 39 以图表形式示出了结果。

V. 采用  $0.001\text{s}^{-1}$  的应变速度，在室温 ( $22^\circ\text{C}$ ) 下的剪切试验

[0126] 表 6 示出了在室温下，采用  $0.001\text{s}^{-1}$  的恒定应变速度情况下，含有各种 POSS 的焊料接头的剪切强度。

[0127]

表 6

	所使用的 POSS 类型	剪切强度 (MPa)
现有技术	没有 POSS (低共熔混合物 Sn-Ag)	42
实施例 6	3wt % 环己烯基-三醇	51.2
实施例 8	2wt % 苯基-三醇	50.3
实施例 7	3wt % 乙基-三醇	52.1

[0128] 图 40 以图表形式示出了结果。

[0129] 与所使用的 POSS 的类型与用量无关，含有 POSS 的低共熔混合物 Sn-Ag 的焊料接头与未增强的低共熔混合物 Sn-Ag 的焊料接头相比，在不同温度和应变速度下显示出改进的剪切强度。

[0130] 采用含有 POSS 的低共熔混合物 Sn-Ag 的焊料接头制造的接头的断面形态显示出均匀的变形，而未增强的接头显示出局部的变形，正如在图 41A 和 41B 中所述和在图 42A 和 42B 中所示。

[0131]一旦暴露于热机械疲劳 (TMF) 下, 比较低共熔混合物 Sn-Ag 和含有 POSS 的焊料接头。

[0132]在各种热环境下, 使用焊料接头。作为这一评价的一部分, 将焊料接头暴露于图 43 所示的实际的热循环条件下。使用 SEM 监控在不同暴露时间下的表面损坏。一旦暴露于 1000 次热循环时, 在标准剪切条件下测试接头, 以评价残留强度。对于 TMF 测试来说, 使用含有两种不同重量部分的环己烯基-POSS-三醇的低共熔混合物 Sn-Ag 的焊料。图 36 示出了接头的结构。焊料接头的几何形状是狗骨头状的单剪切搭接焊料接头。

### I. 表面损坏的累积

[0133]根据图 44A-44D 可看出, 随着 TMF 循环的次数增加, 在低共熔混合物 Sn-Ag 的焊料接头内观察到明显渐进的表面损坏。

[0134]甚至在 1000 次 TMF 循环之后, 含有 POSS 颗粒的复合焊料接头显示出少得多的表面损坏, 这可从图 45A-45D 和 46A-46D 中看出。

[0135]在最大 1000 次 TMF 循环之后, 低共熔混合物 Sn-Ag 的焊料接头在焊接区域内在金属间化合物 (IMC) 层附近显示出高度局部的表面变形, 这可从图 47A 中观察到。在低共熔混合物 Sn-Ag 的焊料接头内观察到的表面损坏 (图 47B 和 47C) 是由于 Cu 基底和焊料之间热膨胀系数 (CTE) 的失配所致。由于 Sn (锡) 是高度各向异性材料 (以主体为中心的四面体), 因此, 锡的各向异性对于在低共熔混合物 Sn-Ag 的焊料接头内产生表面损坏也起到重要的作用。

[0136]然而, 与低共熔混合物 Sn-Ag 的焊料接头内的损坏累积相比, 在含有 POSS 颗粒的复合焊料接头内的表面损坏小得多, 且在整个焊料接头上变形均匀得多, 正如图 47A 和 47B 所示。

### II. 残留强度

[0137]最初 POSS 增加焊料接头的强度 (参见表 7 和图 48)。

[0138]表 7 示出了在 TMF 之后, 含有 POSS (环己烯基-三醇) 的焊料接头的残留剪切强度。(在室温下, 在  $0.01\text{s}^{-1}$  的恒定应变速度下测试)

[0139]

表 7

TMF 的循环 次数	低共熔混合物 Sn-Ag 的剪切强度 (MPa)	2wt % POSS 的 剪切强度 (MPa)	3wt % POSS 的 剪切强度 (MPa)
0	40	58	60
250	32	48	49
500	29	45	48
1000	26	46	43

[0140]认为所观察到的改进的剪切强度和使用性能与通过使用纳米颗粒销锁 (pinning) 晶界滑动有关。重要的是, 此处指出所使用的纳米颗粒必须惰性, 以便纳米增强剂的尺寸在焊料接头的使用寿命期间保持不变。它们可从图 49A、49B 和 49C 中看到。

### III. 在 TMF 之后重要的发现

[0141]POSS 增加焊料接头的强度。TMF 导致在含有 POSS 的焊料接头内最小的均匀表面损坏, 而在类似条件下, 在用不含 POSS 的焊料制造的接头内在焊料/基底界面处发生显著的局部损坏。

[0142]甚至在 1000 次 TMF 循环之后, 在用含有 POSS 的焊料制造的接头中, 残留强度的下降最小 (小于 20%), 相比之下, 用不具有 POSS 增强剂的焊料制造的接头存在显著的性能损失 (40-50%)。

[0143]用含有 POSS 的焊料制造的接头在 TMF 之后的残留强度比不具有 POSS 增强剂的焊料制造的那些高得多。

[0144]概述无铅 POSS 复合焊料的发现。

[0145]可机械地混合 POSS 增强剂到商业焊料糊剂中。

[0146]在没有明显的微米尺寸聚集的情况下, 它们均匀地分布在整个焊料接头中。

[0147]存在于接头内的 POSS 增强剂倾向于存在于 Sn 晶界处。这一特征对于防止晶界滑动极其重要, 而晶界滑动是归因于焊料接头的热机械疲劳 (TMF) 损坏的过程。

[0148]存在 POSS 将稳定微结构。甚至在 150℃下，在约 2000 小时(其来自于 1000 次 TMF 循环)之后，没有观察到显著的微结构变化。在用 POSS 增强的焊料内未能观察到晶粒生长。

[0149]在 TMF 条件下，POSS 颗粒极其稳定。它们没有显示出象通过就地或机械方式引入的金属间 (IMC) 增强剂那样的任何糙化。

[0150]添加 POSS 降低低共熔混合物 Sn-Ag 焊料和铜基底之间的润湿角。

[0151]在室温研究中，添加 2-3wt% 的 POSS 增加低共熔混合物 Sn-Ag 焊料的剪切强度约 50%，且没有显著影响其延性。

[0152]添加大于 3wt% POSS 降低在铜基底上焊料的润湿性。

[0153]添加 3wt% POSS 到低共熔混合物 Sn-Ag 焊料中对应于约 15% 体积的增强剂。增加 POSS 的添加会增加润湿角，于是降低可焊性。在复合焊料上的研究表明，15-20% 体积的增强剂对于性能和可焊性来说是最佳的。

[0154]POSS 增强剂是非常充分地粘结到焊料上的纳米尺寸的颗粒。甚至在 1000 次介于 -15℃ 至 150℃ 的热循环和在该温度极限下的停留时间之后，POSS 增强剂没有从焊料基体中移位。这种特征表明在 POSS 和焊料之间非常坚固的粘结。

[0155]尽管 SAC (Sn-4Ag-0.5Cu) 焊料接头比在原样连接结构内的低共熔混合物 Sn-Ag 的焊料接头坚固，但在 TMF 条件下，它的劣化比低共熔混合物焊料快得多。

[0156]在实际的 TMF 条件下，POSS 增强的低共熔混合物 Sn-Ag 的焊料接头的 TMF 性能远远优于 SAC (Sn-4Ag-0.5Cu) 合金焊料接头。

[0157]甚至在 1000 次 TMF 循环之后，POSS 增强的焊料接头没有显示出显著的表面损坏。在这种条件下观察到的最小的损坏更加均匀地分布在焊料接头表面上。在这种条件下，在焊料/基底 IMC 界面附近处的焊料内没有扩大的局部损坏对于提高的 TMF 性能来说，是极其重要的。

[0158]与存在于就地复合焊料内的增强剂(其微弱地粘结到焊料

上)不同, POSS 增强剂非常坚固地粘结到焊料上。

[0159]认为与其它复合焊料相比, POSS 增强剂坚固地粘结到焊料上、其纳米尺寸、在没有糙化或凝聚的情况下的尺寸稳定性, 及其在晶界处的存在是 POSS 增强的焊料接头性能提高的主要贡献因子。

[0160]可使用将 POSS 掺入到焊料内的方式用到利用波峰焊接的应用上。

[0162]表 8 示出了含有低共熔混合物 Sn-Ag 和 POSS (3wt % cyclohexyl-三醇) 的接头的导电率。

[0163]

表 8

材料	导电率 ( $\mu \Omega \cdot \text{cm}$ ) <sup>-1</sup>
低共熔混合物 Sn-Ag 的焊料接头	$\sim 0.12 (\mu \Omega \cdot \text{cm})^{-1}$
含有 POSS 的复合焊料接头	$\sim 0.11 (\mu \Omega \cdot \text{cm})^{-1}$
本体 Sn-Ag	$\sim 0.13 (\mu \Omega \cdot \text{cm})^{-1}$
纯的本体 Sn	$\sim 0.09 (\mu \Omega \cdot \text{cm})^{-1}$

[0164]存在 POSS 对焊料的导电率具有很少的影响。

[0165]图 50 是显示与低共熔混合物 Sn-Ag 的焊料接头 (阴影菱形) 相比, 具有 3wt % POSS 的焊料在室温下的蠕变的图表 (open cleaved)。显然, 在室温下, 在采用这一焊料 (它是其熔点的 0.8) 的情况下, POSS 改进抗蠕变性。

[0166]尽管参考所述的实施方案, 描述了本发明, 但应当理解, 本发明不限于此。熟练本领域且获悉此处教导的技术人员会意识到在其范围内的额外的改性和实施方案。因此, 本发明仅仅通过此处所附的权利要求来限定。

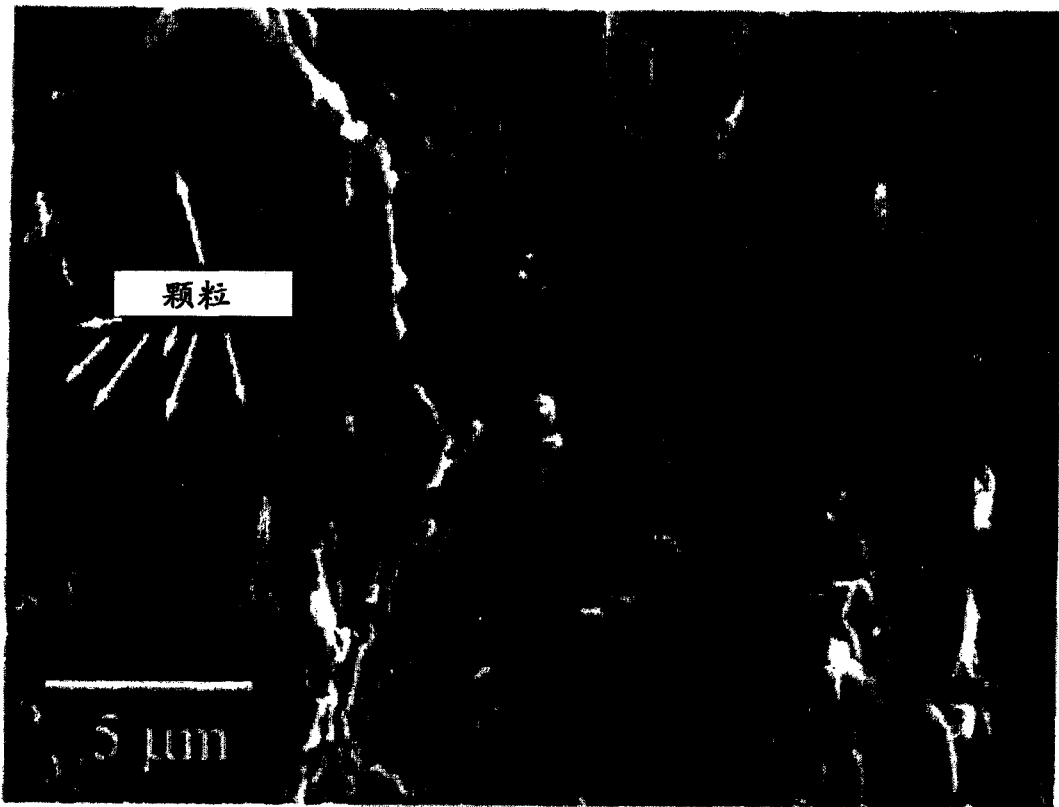


图1

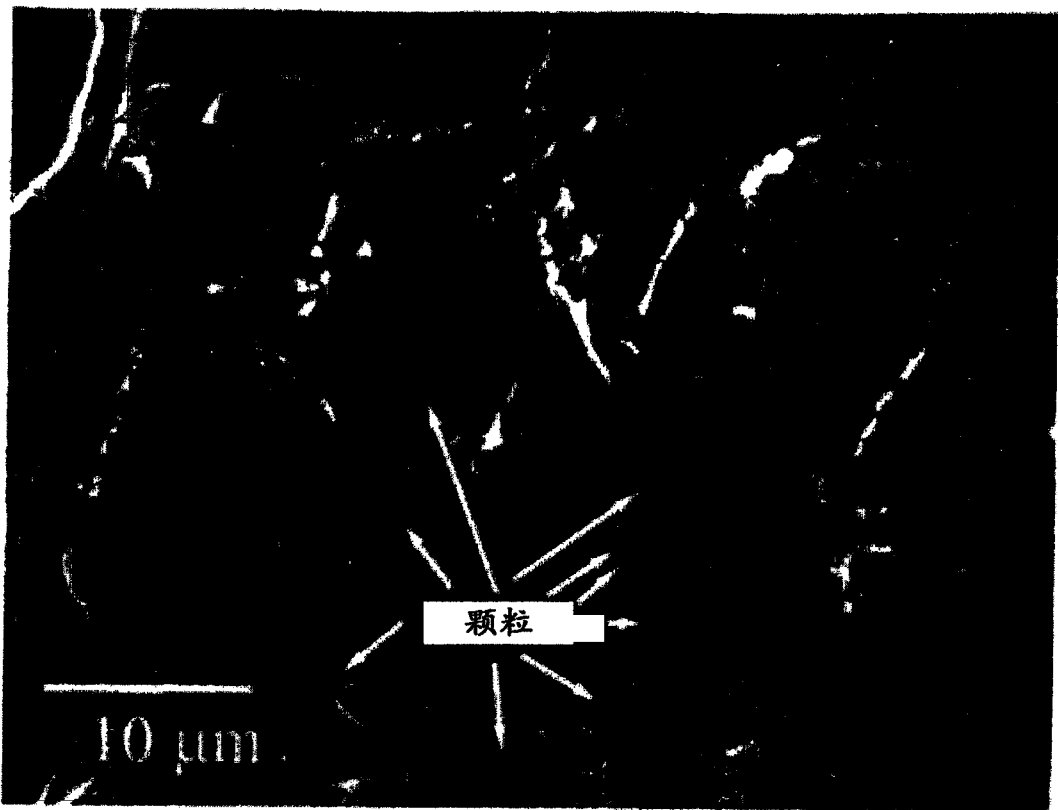


图 2

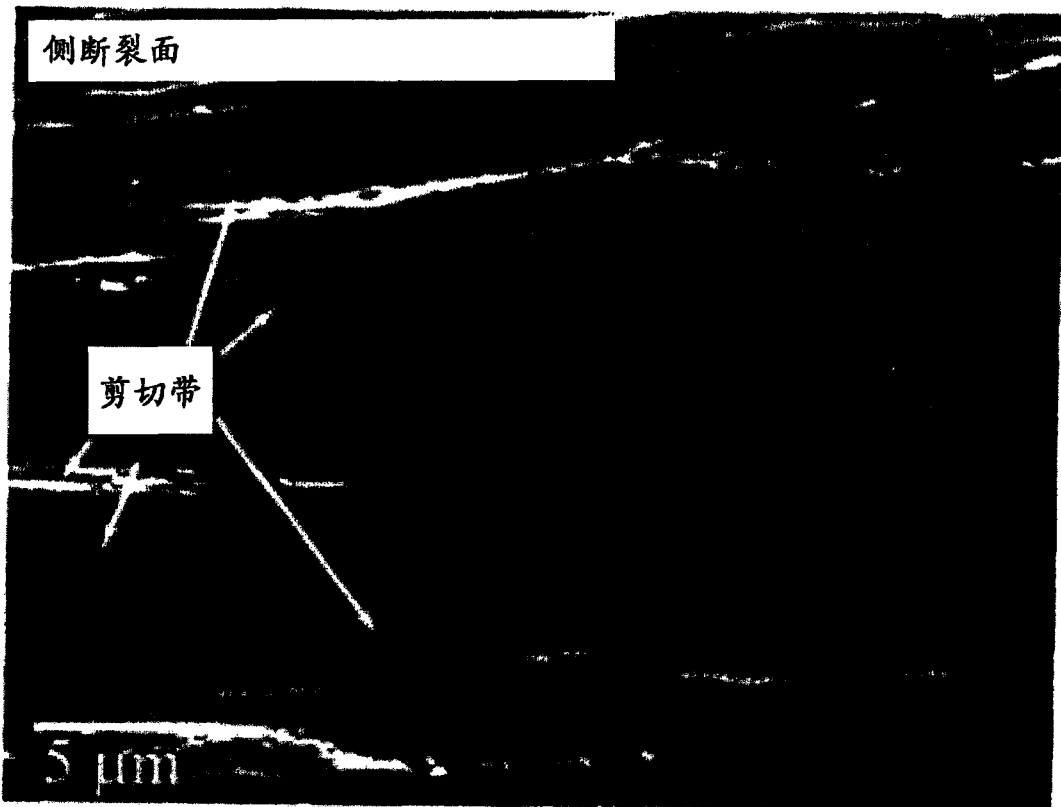


图 3

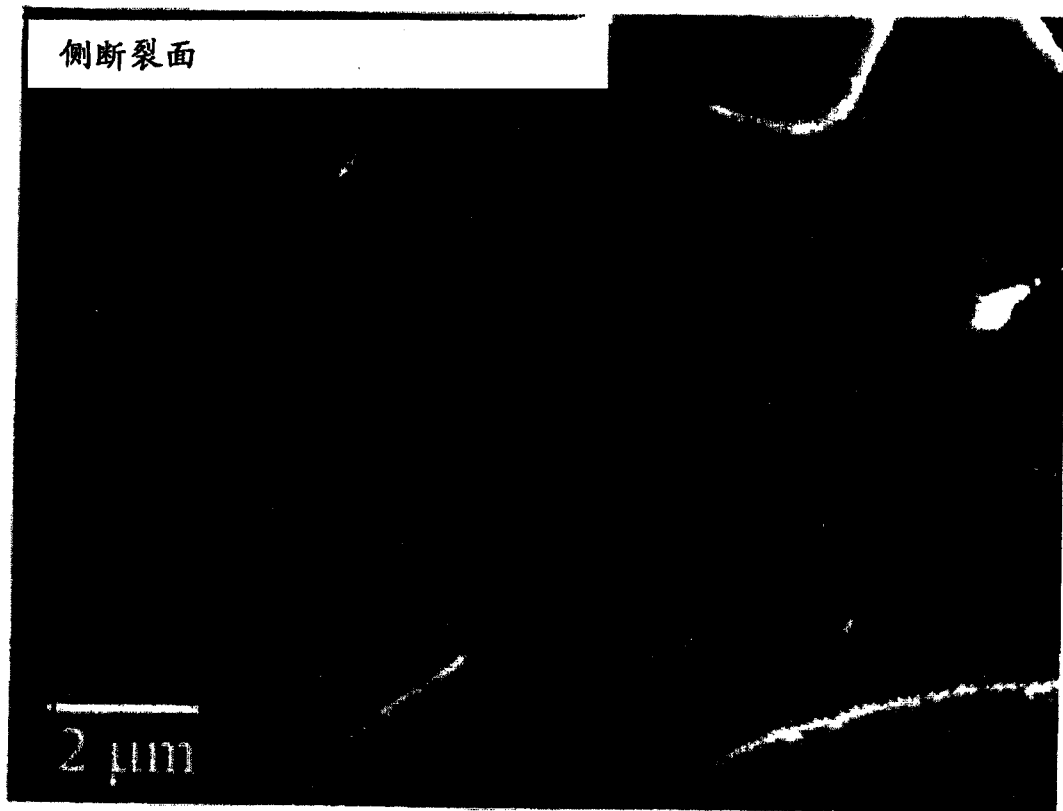


图4

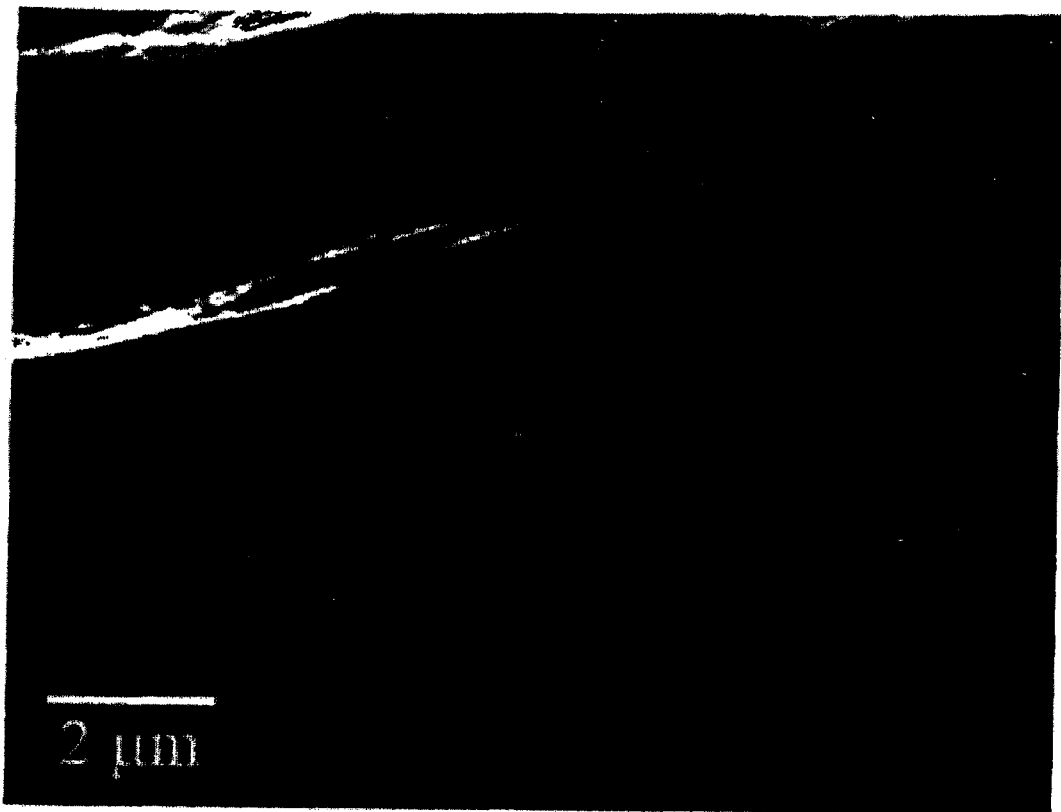


图5

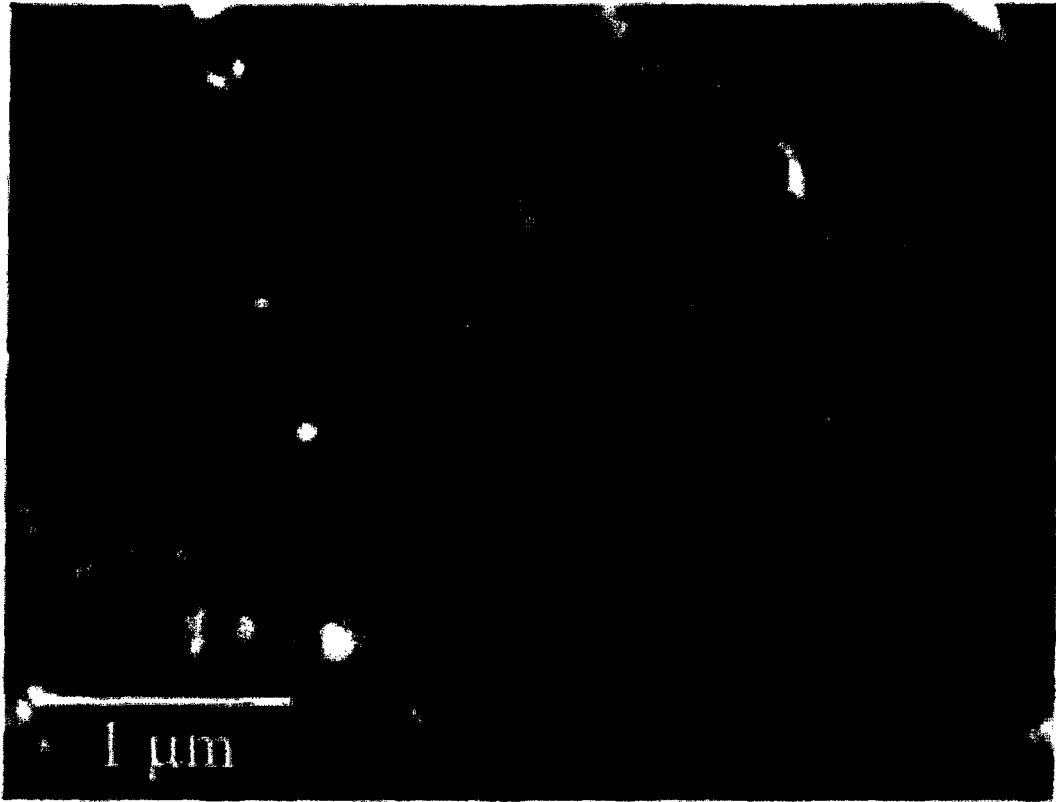


图6

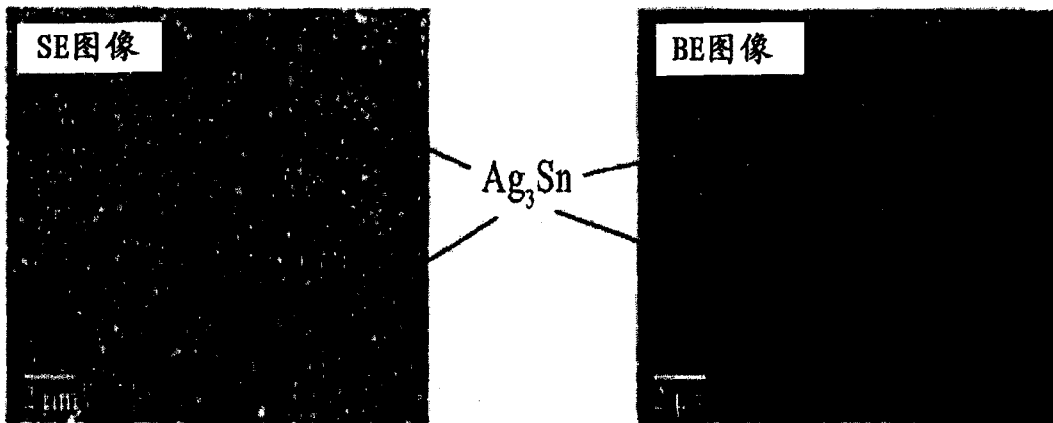


图7

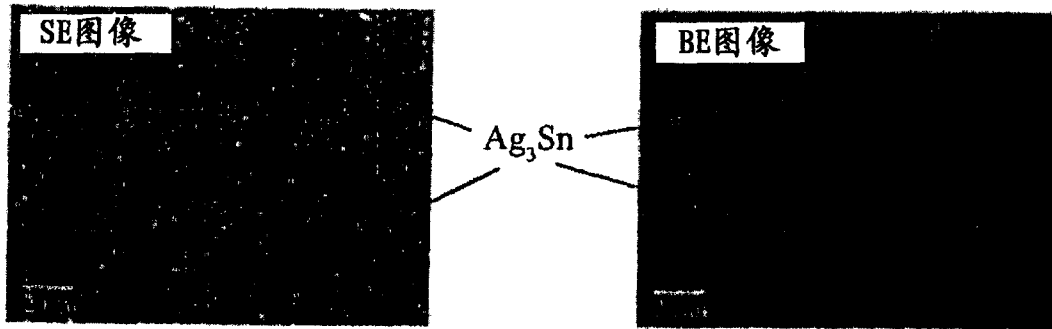


图8

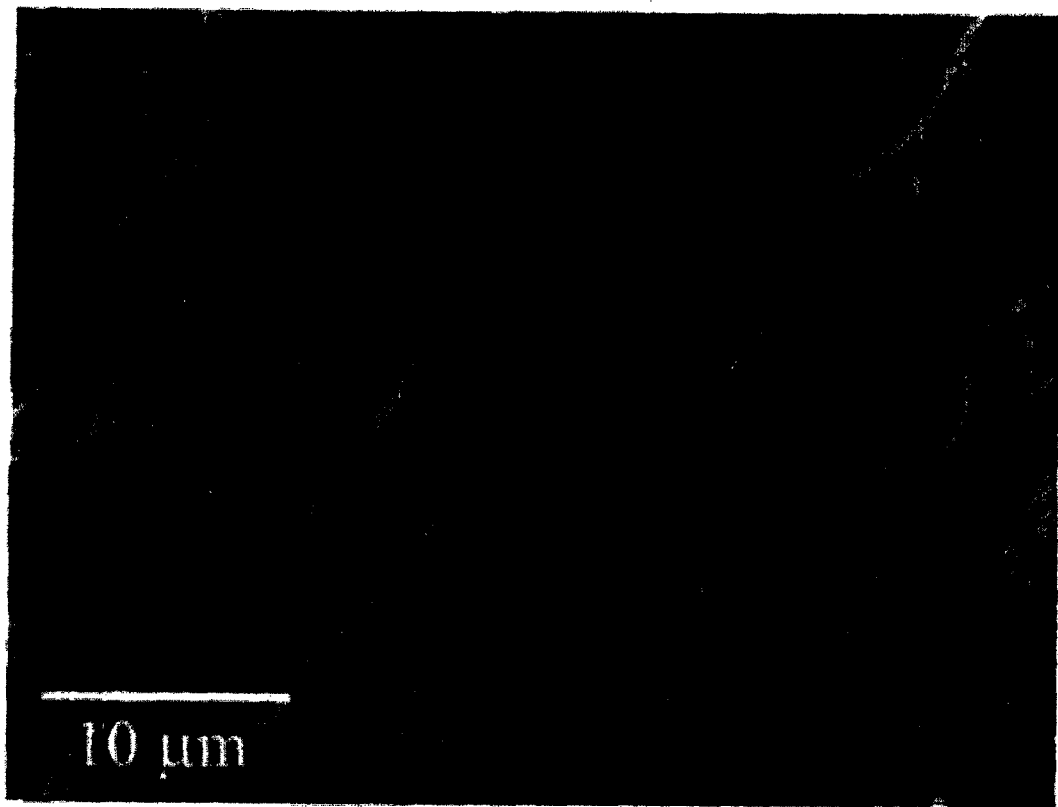


图9

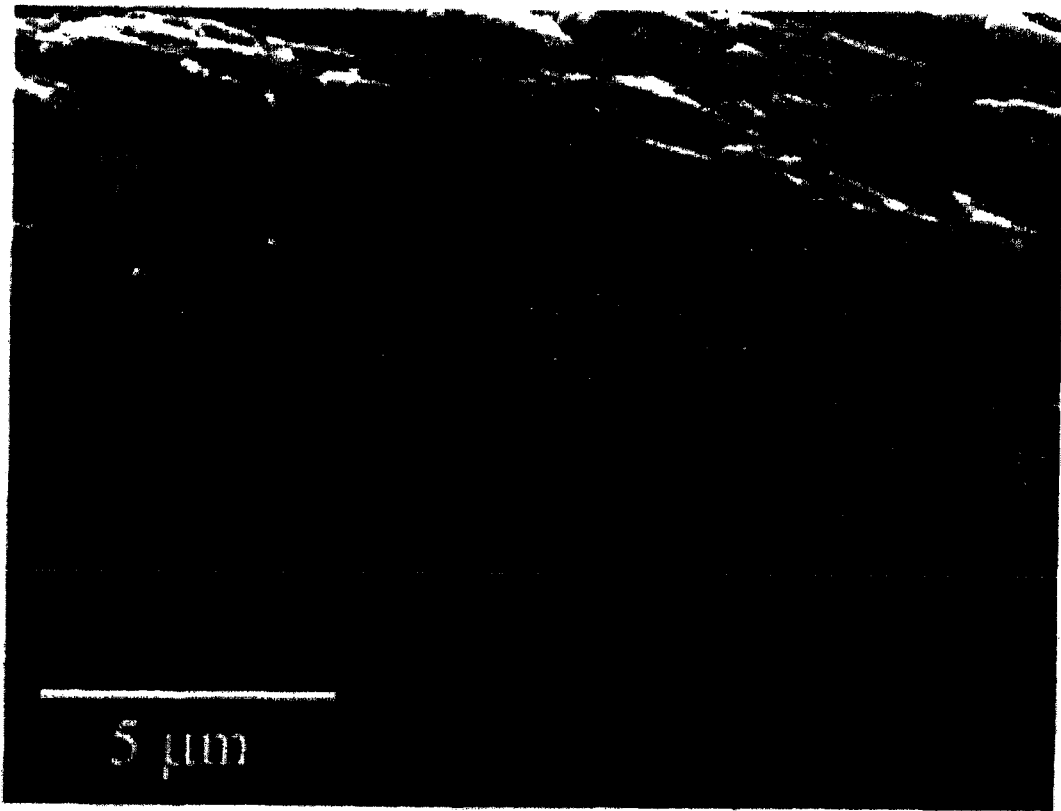


图10

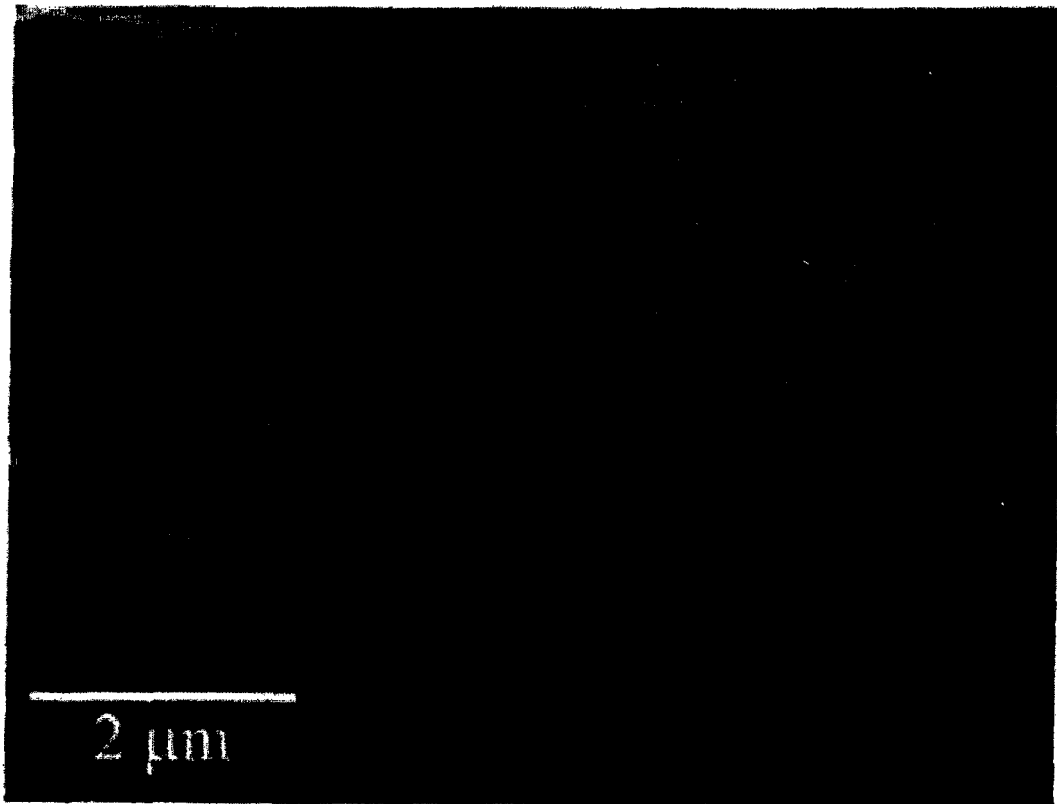


图11



图 12

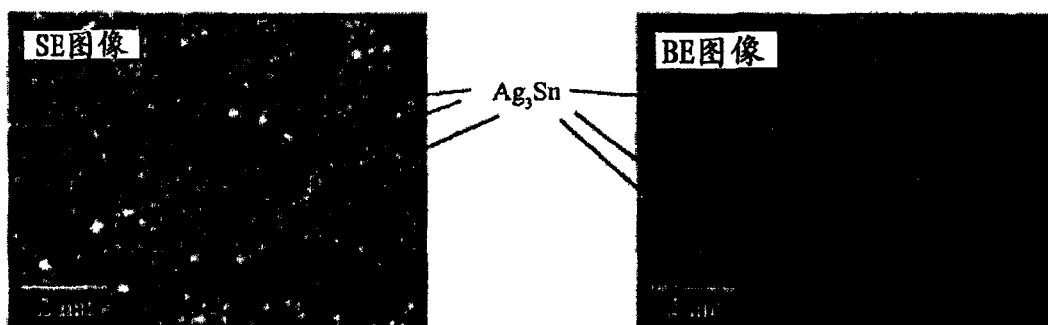


图 13

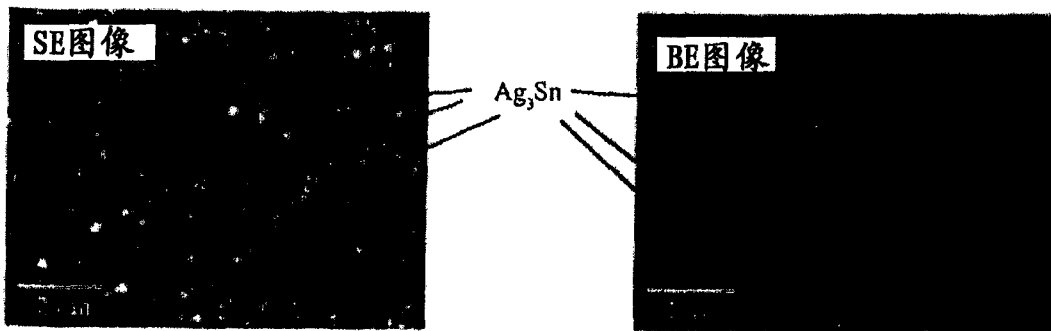


图 14

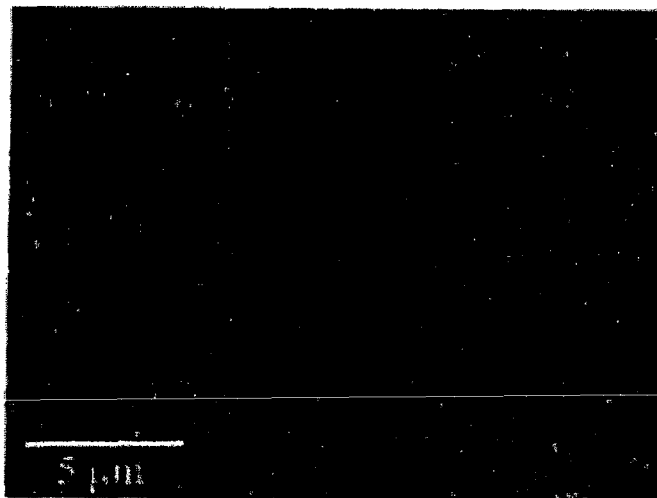


图 15

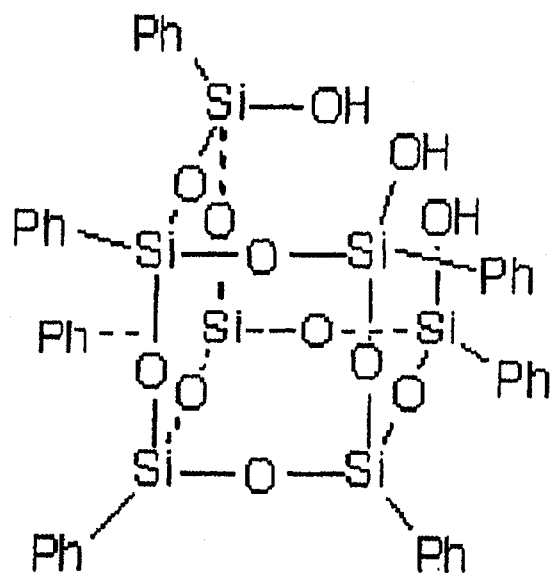


图 16

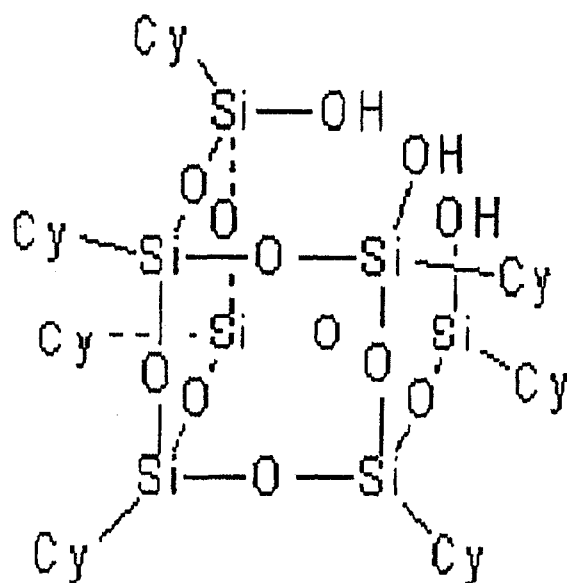


图 17

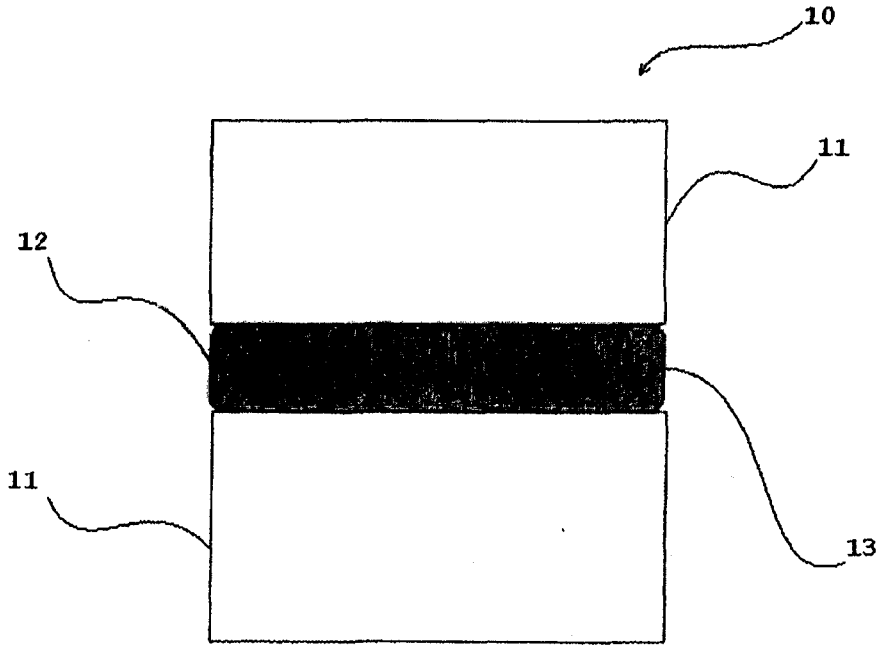


图 18

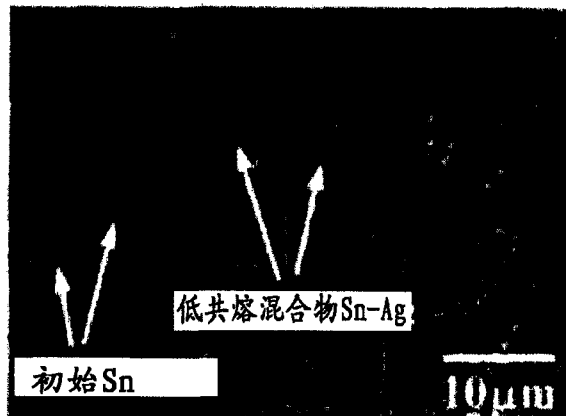


图 19

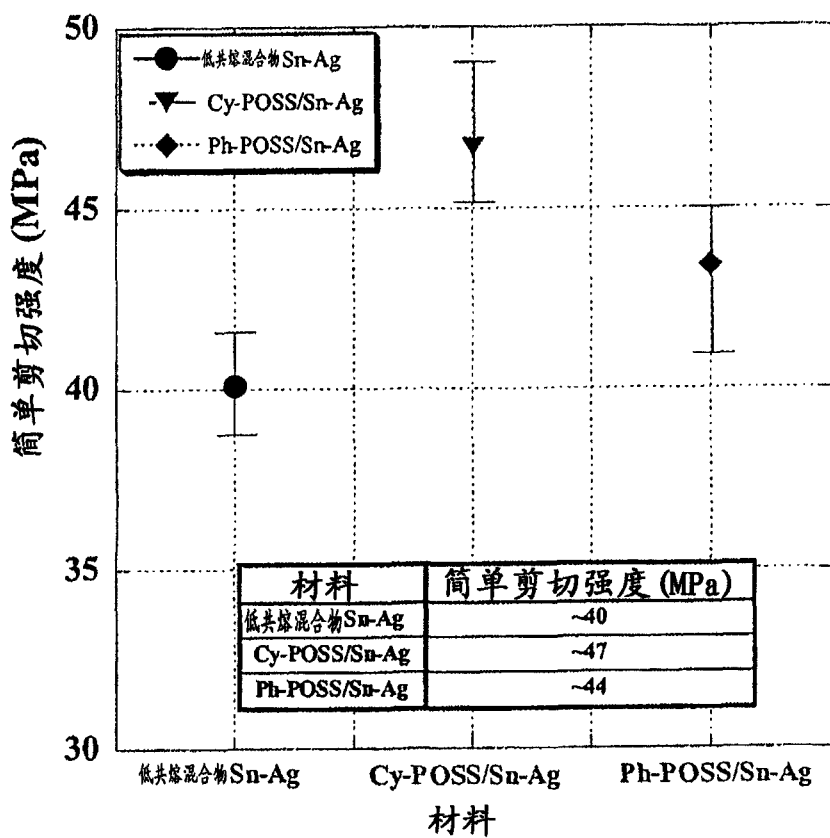


图 20

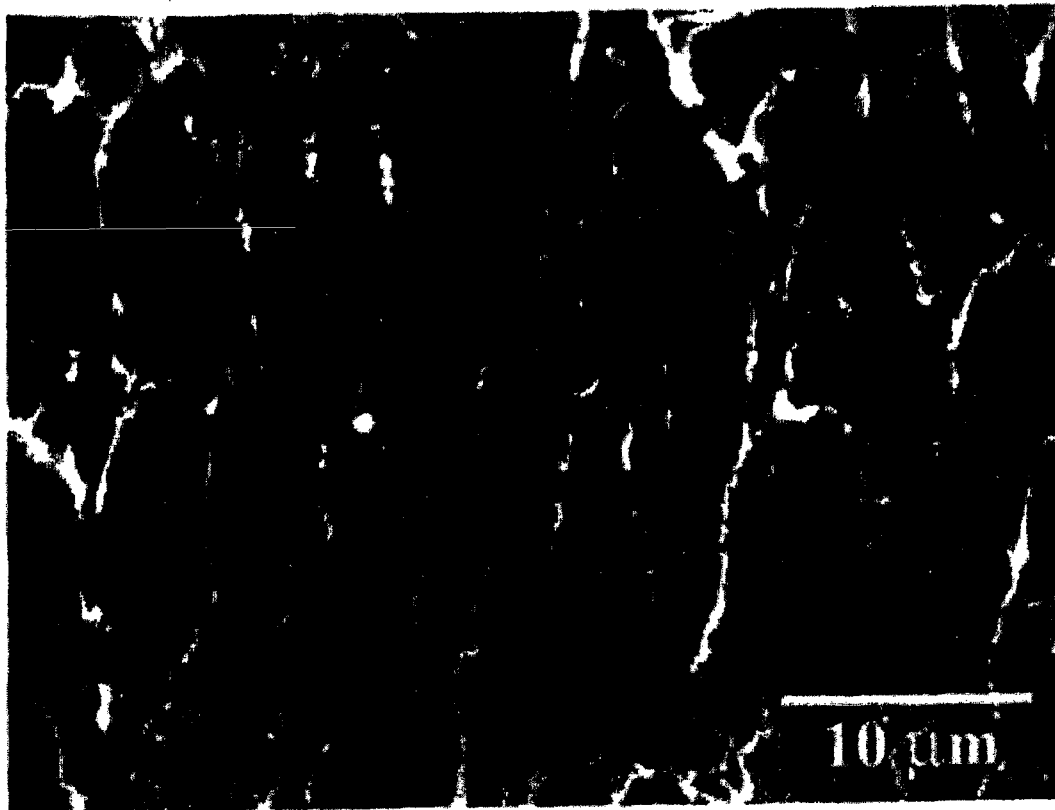


图 21

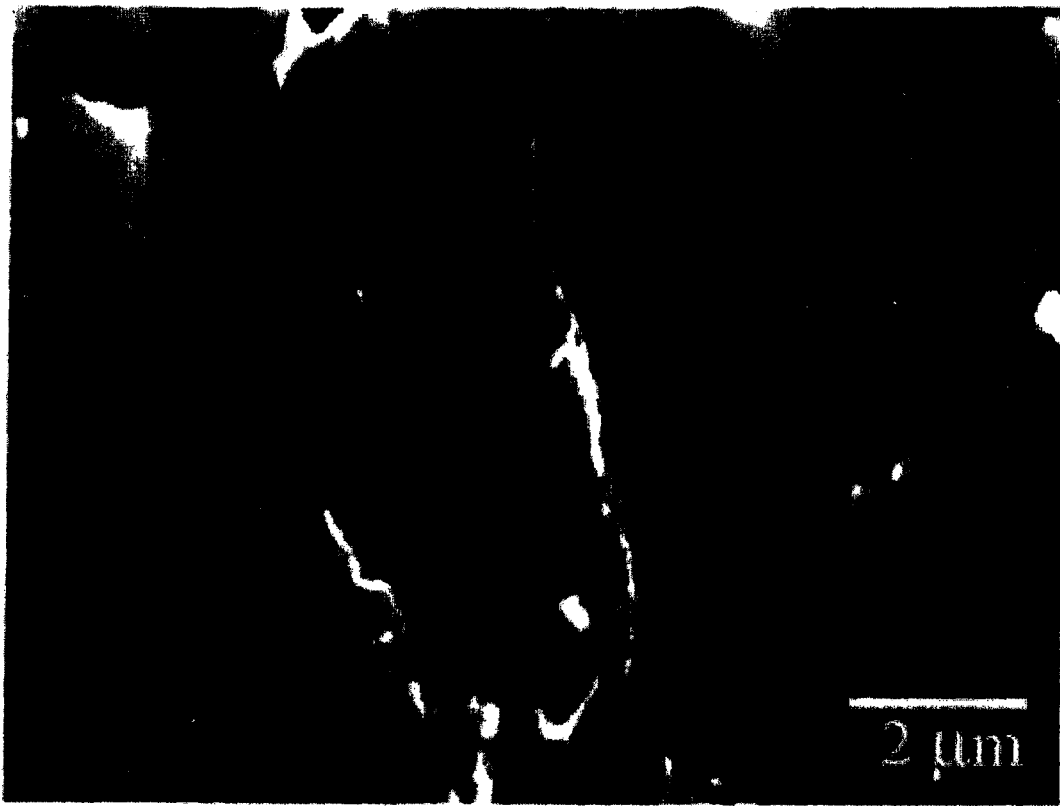


图 22

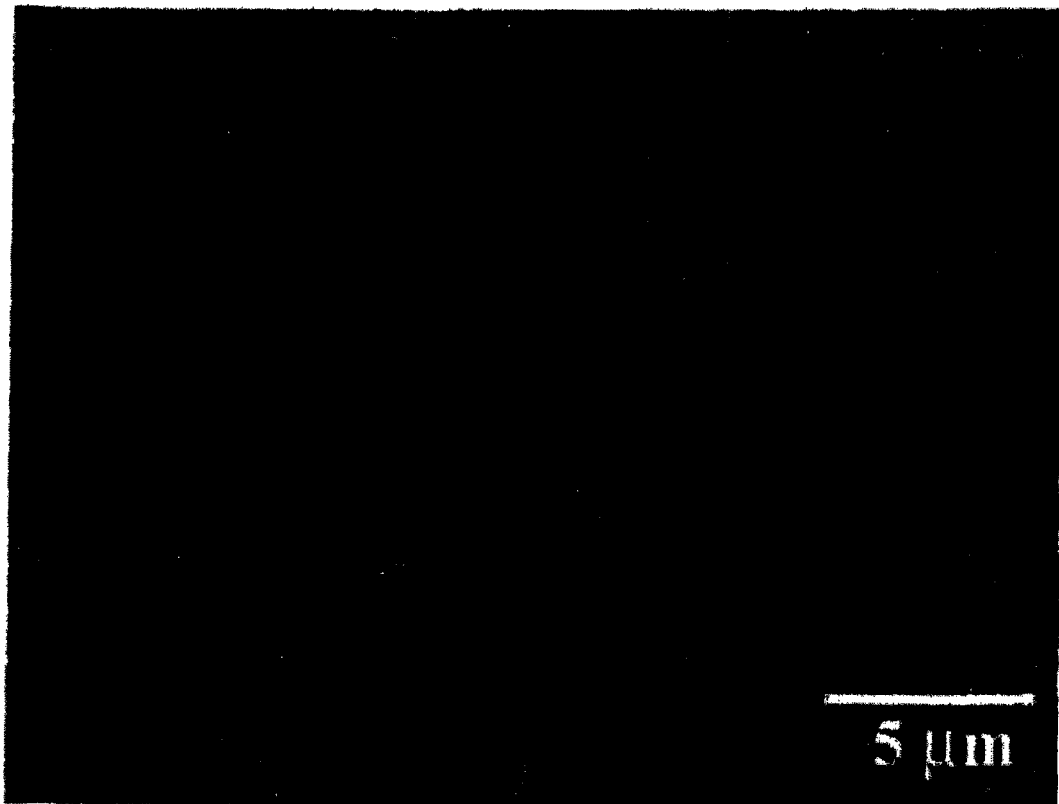


图 23

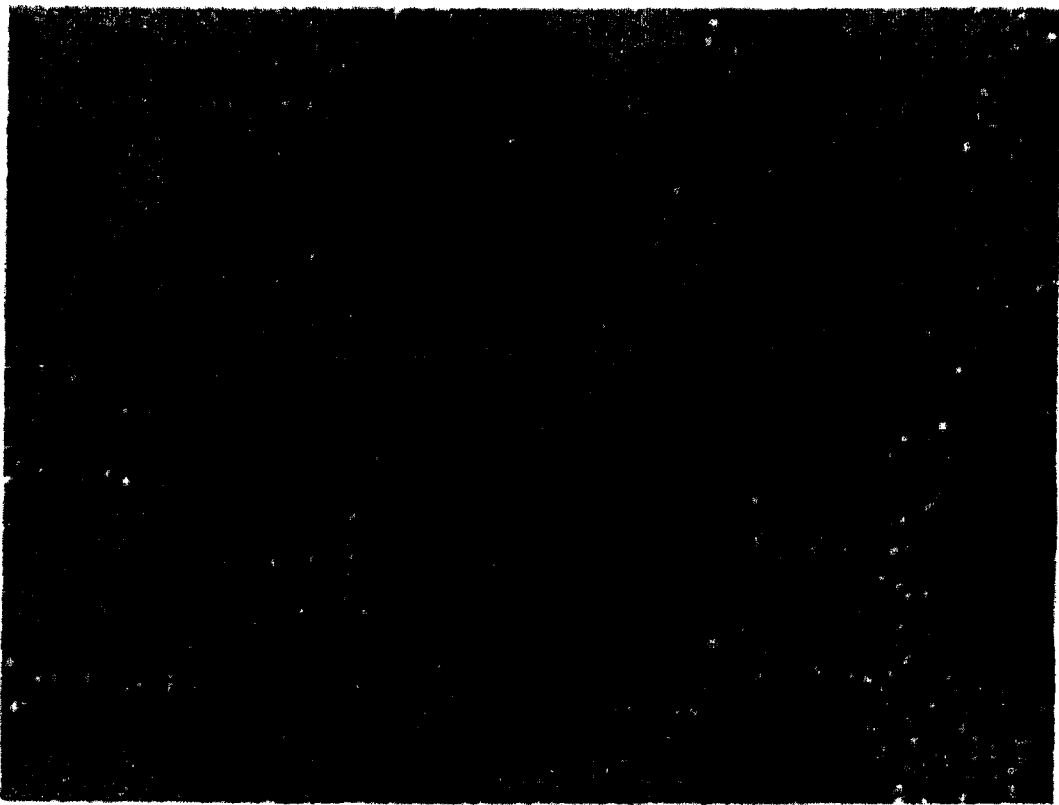


图 24

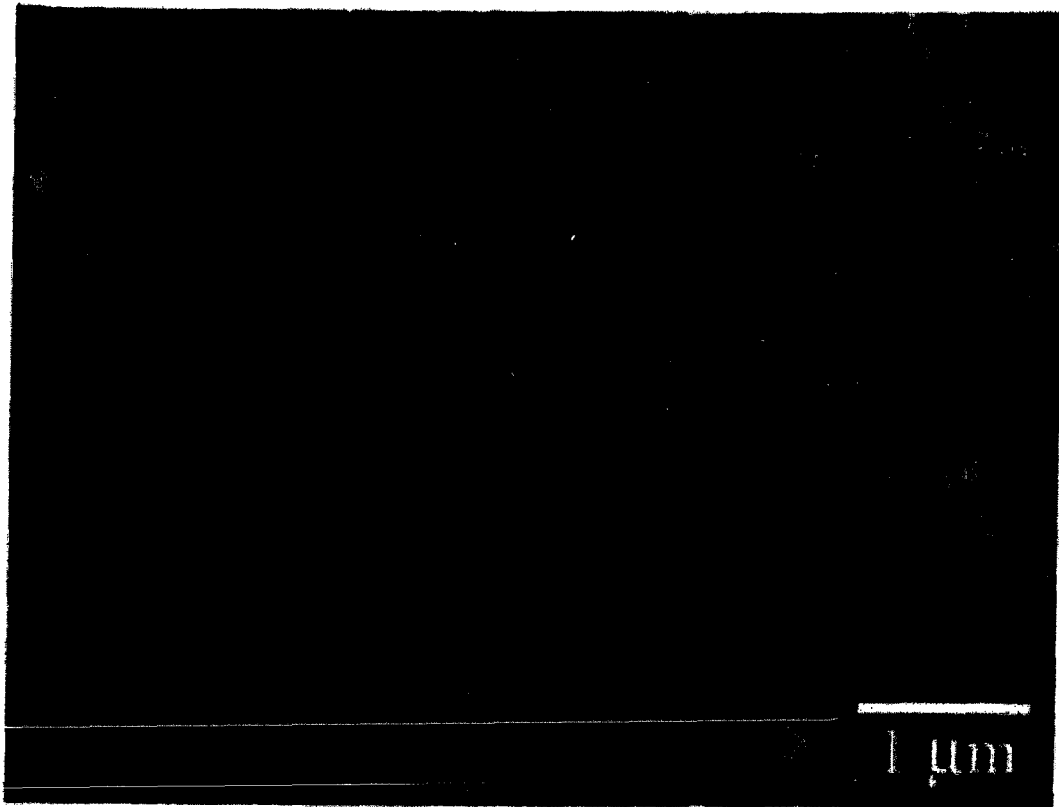


图 25

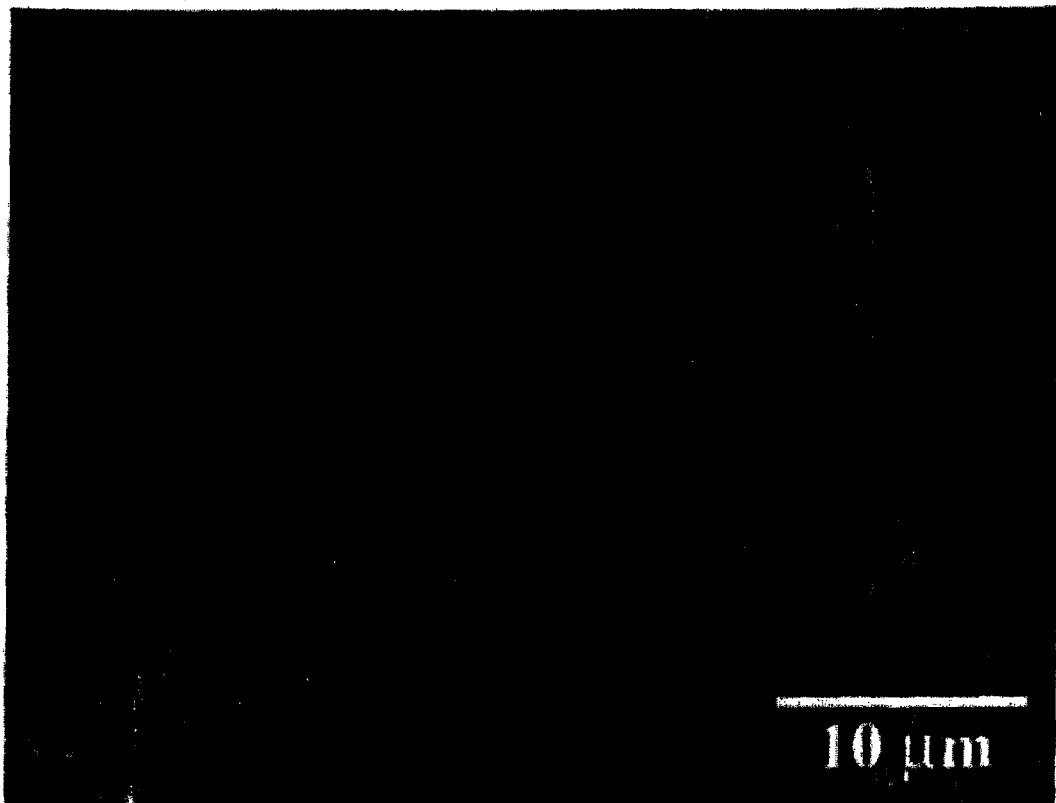


图 26



图 27

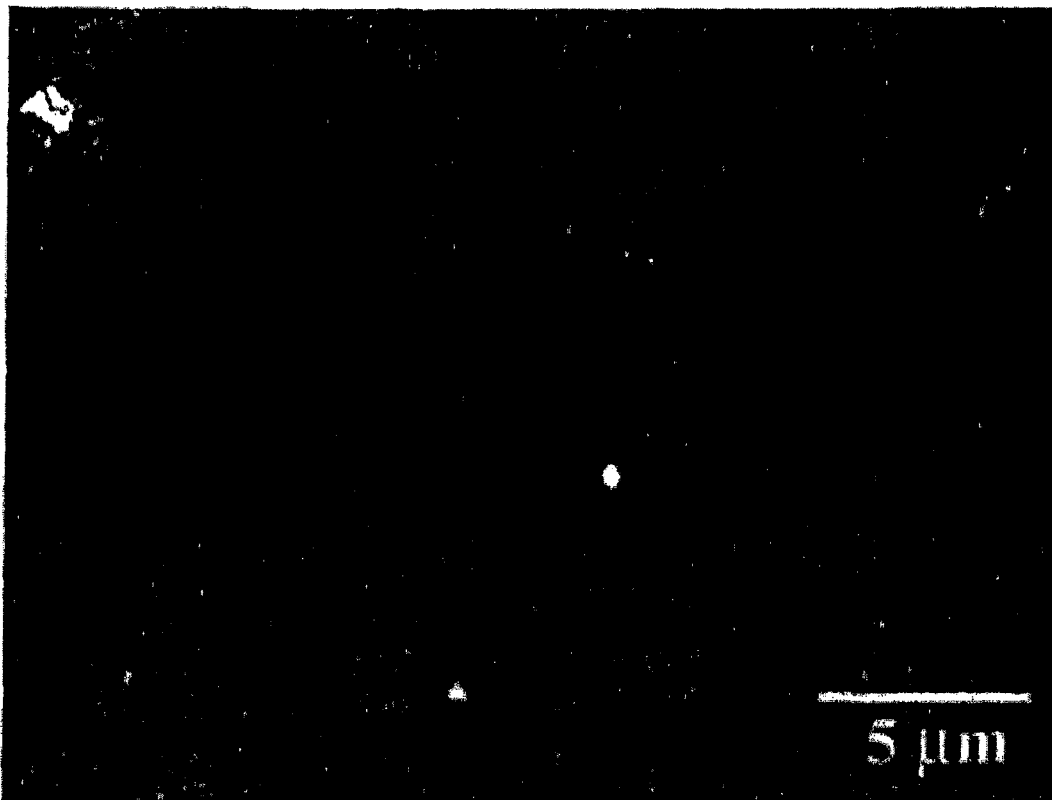


图 28



图 29

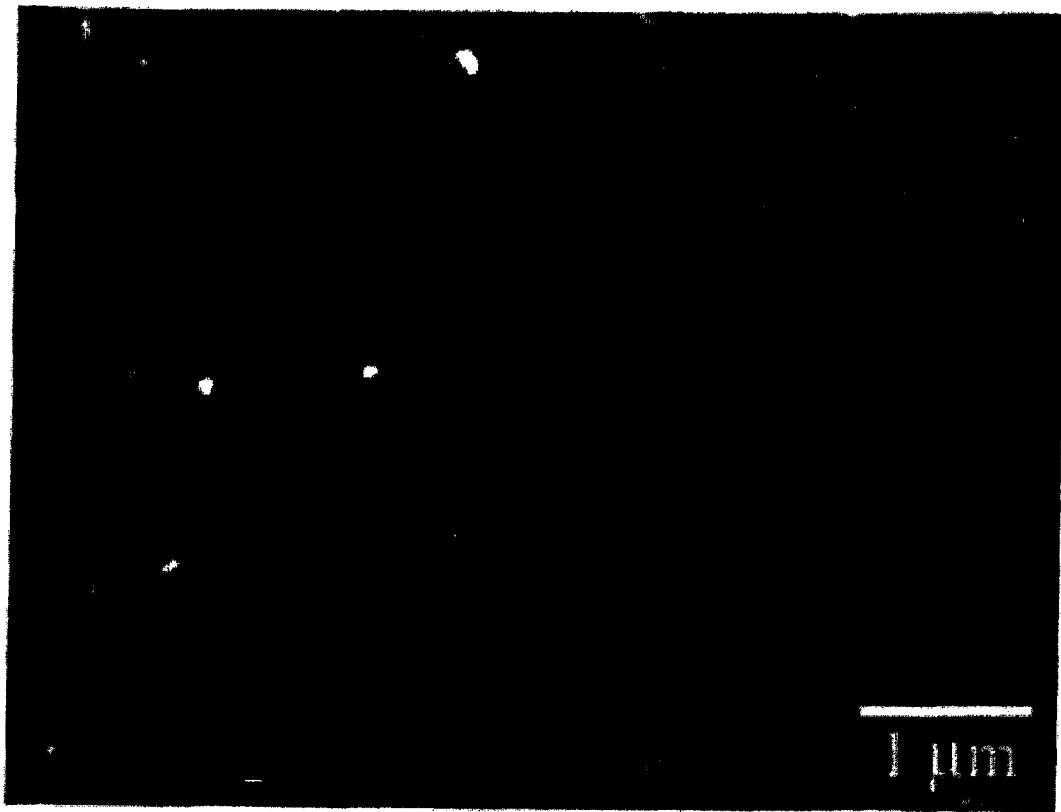


图 30

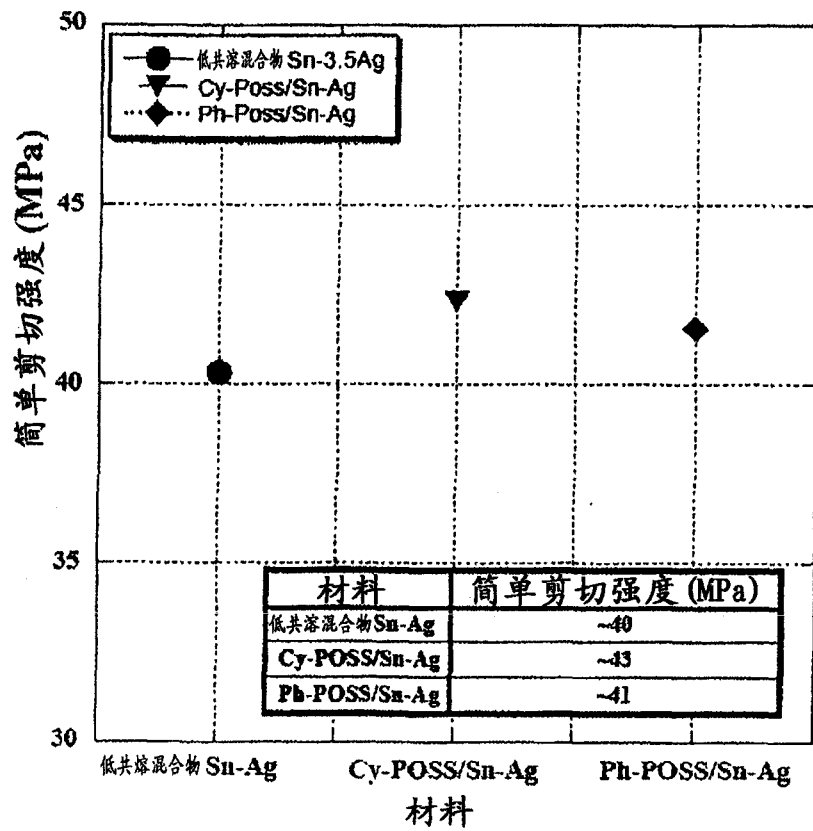


图 31

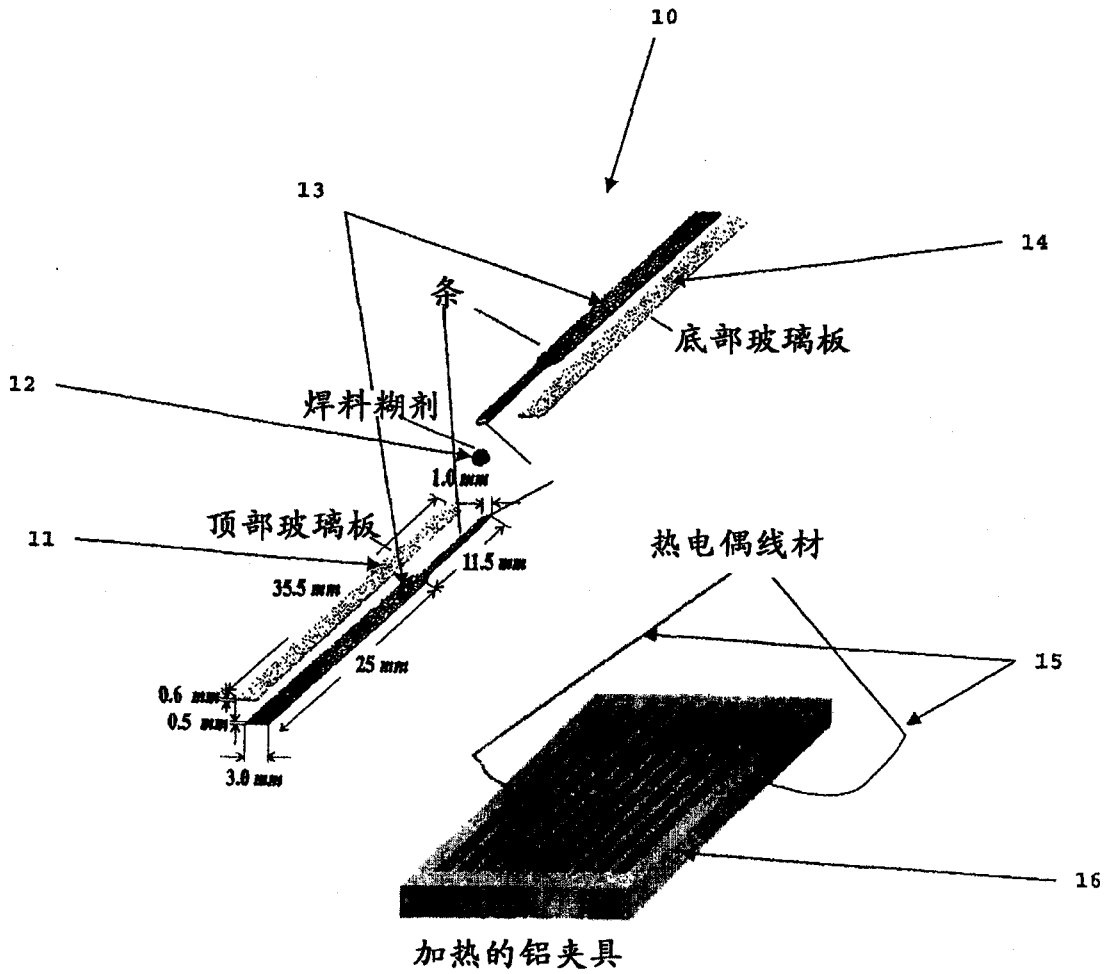


图 32

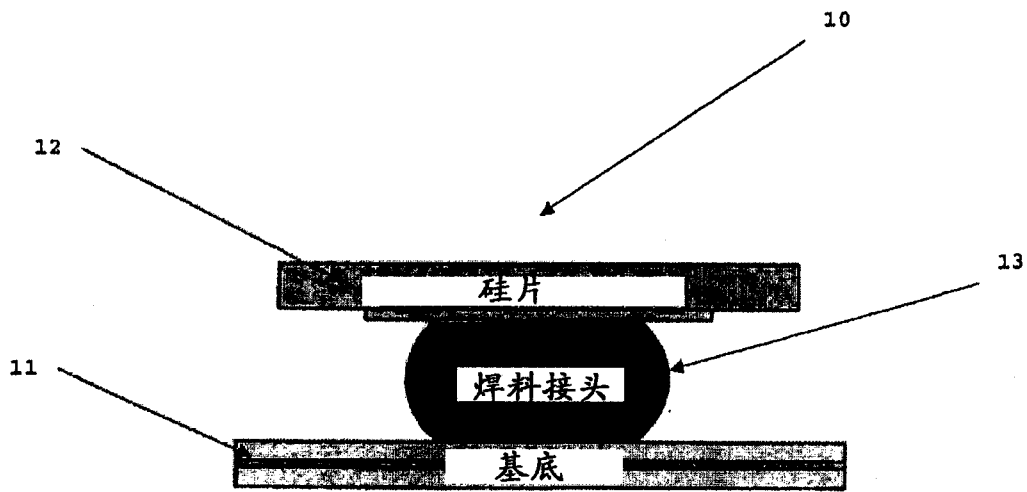


图 33

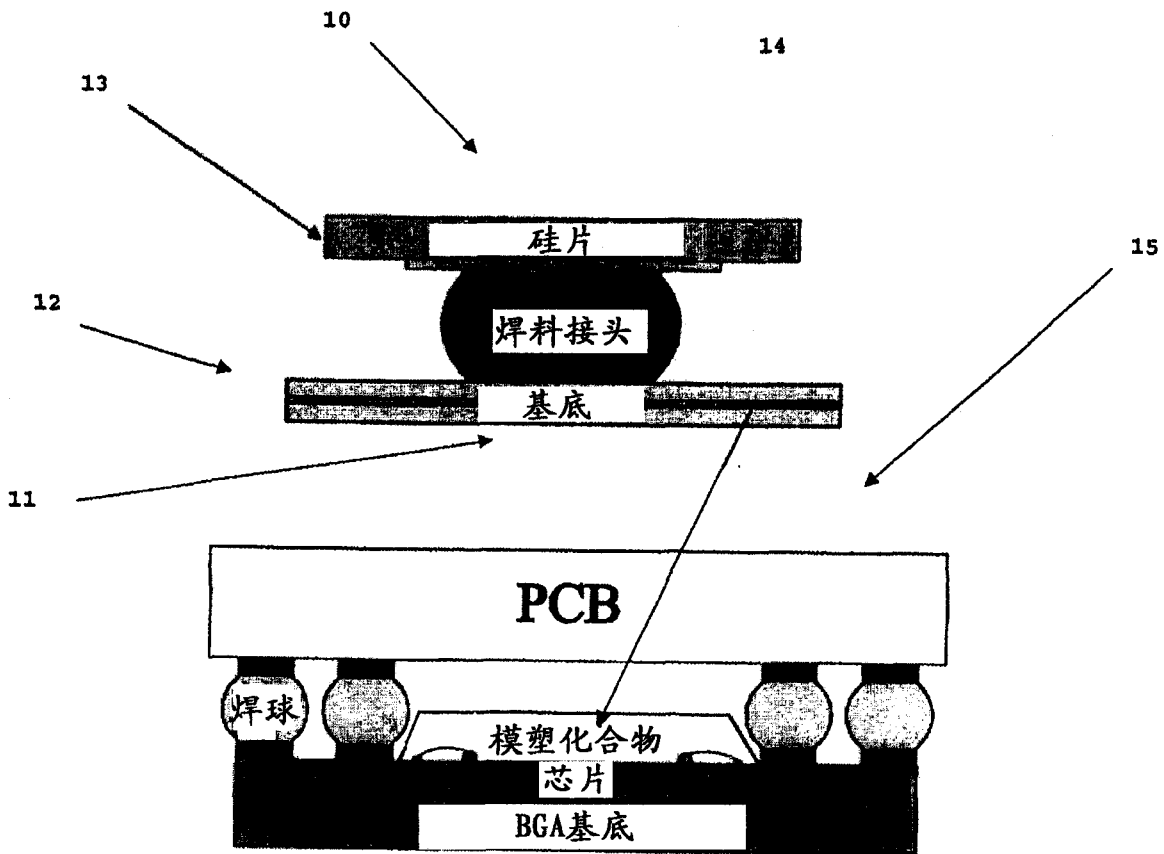


图 34

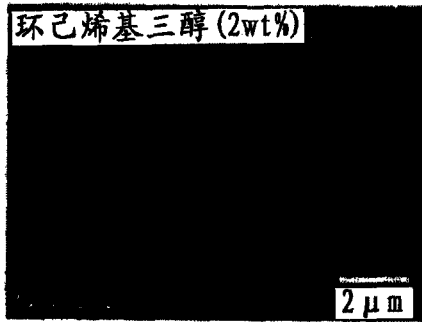


图 35A (环己烯基三醇)

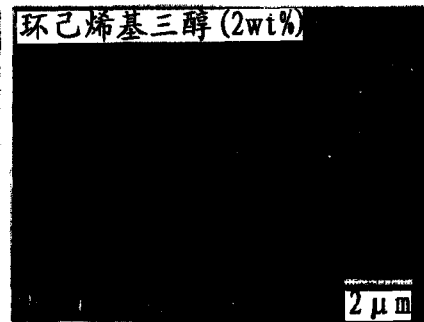


图 35B

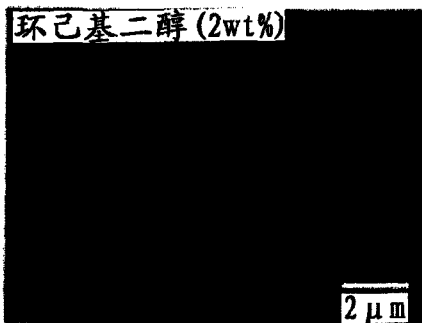


图 35C (环己基二醇)

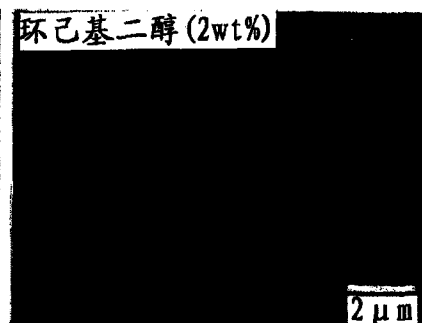


图 35D

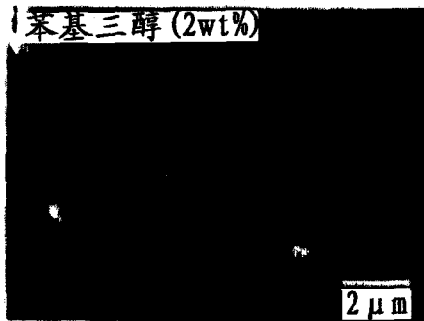


图 35E (苯基三醇)

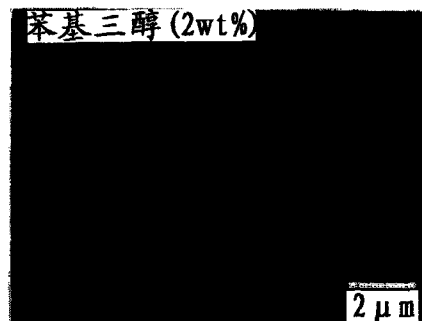


图 35F

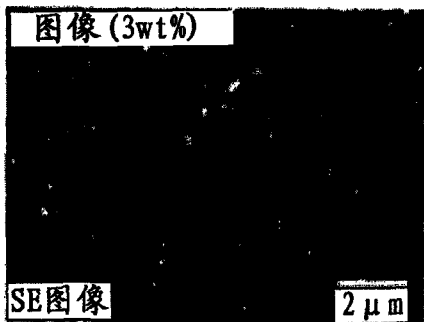


图 35G (乙基三醇)

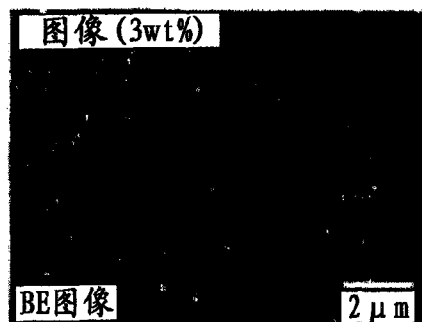


图 35H

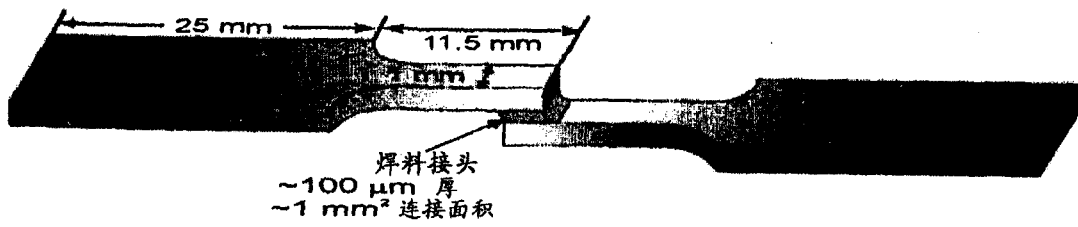


图 36

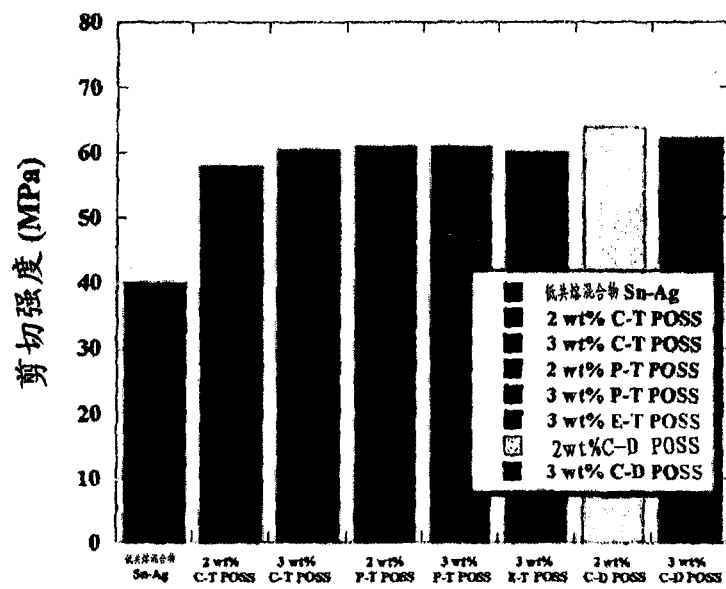


图 37

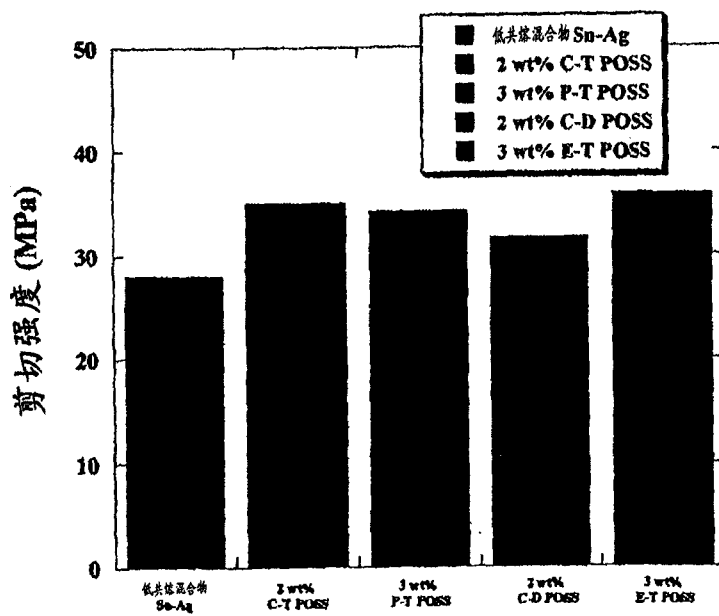


图 38

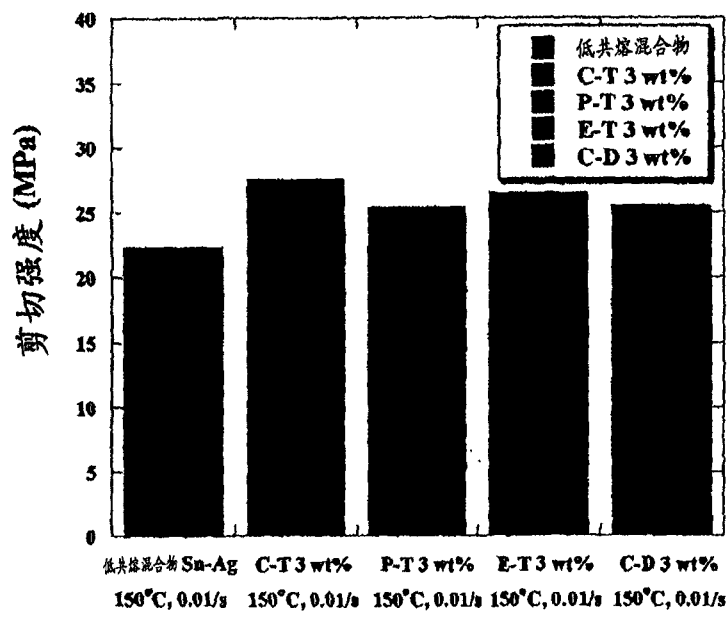


图 39

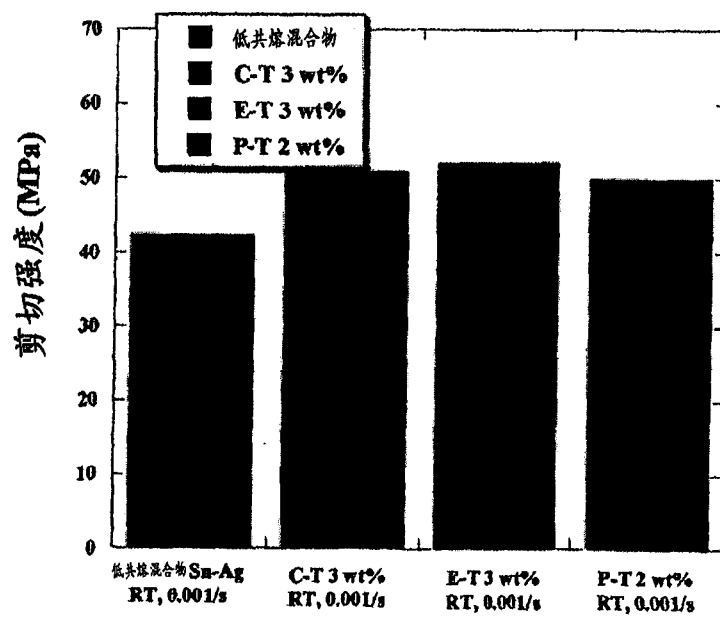


图 40

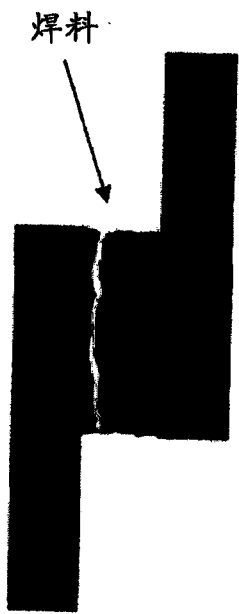


图 41A 低共熔混合物Sn-Ag

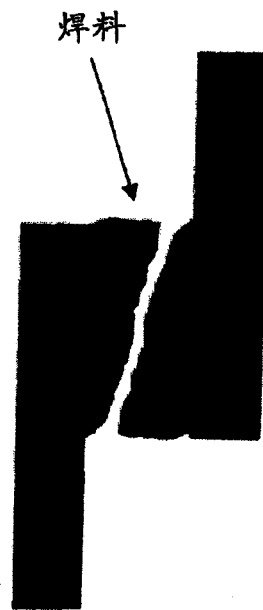


图 41B 含POSS的复合焊料

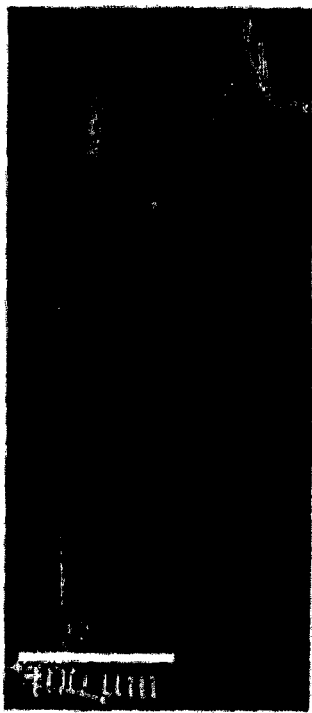


图 42A

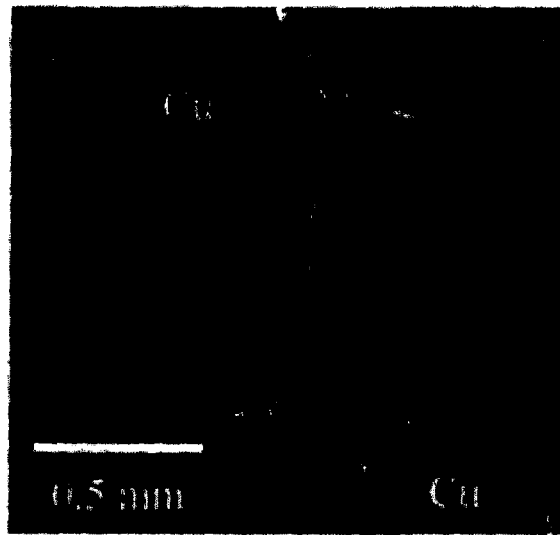


图 42B

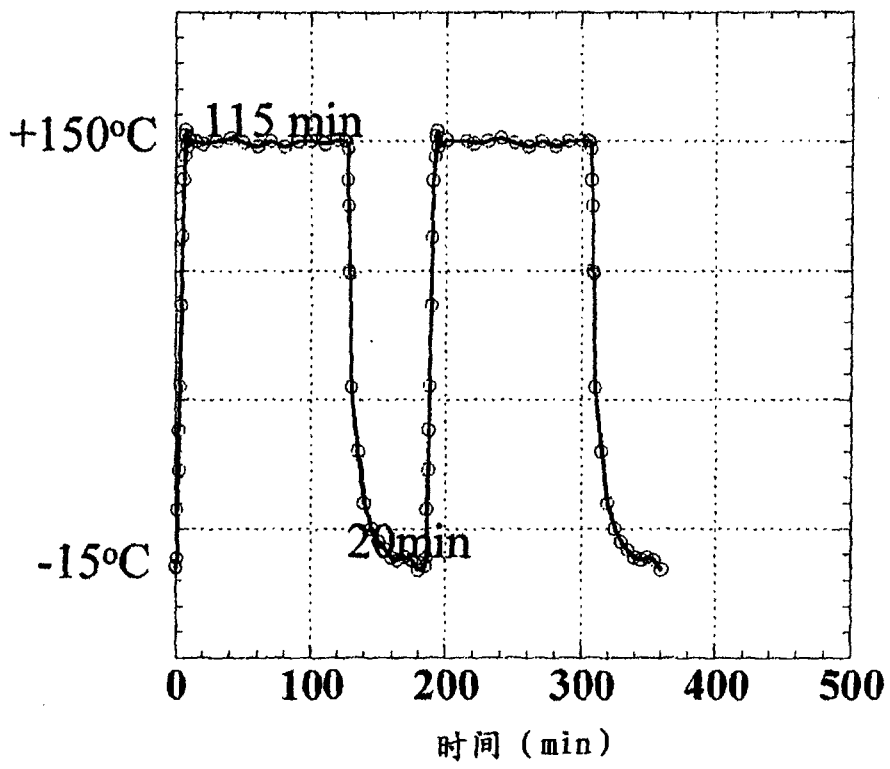


图 43

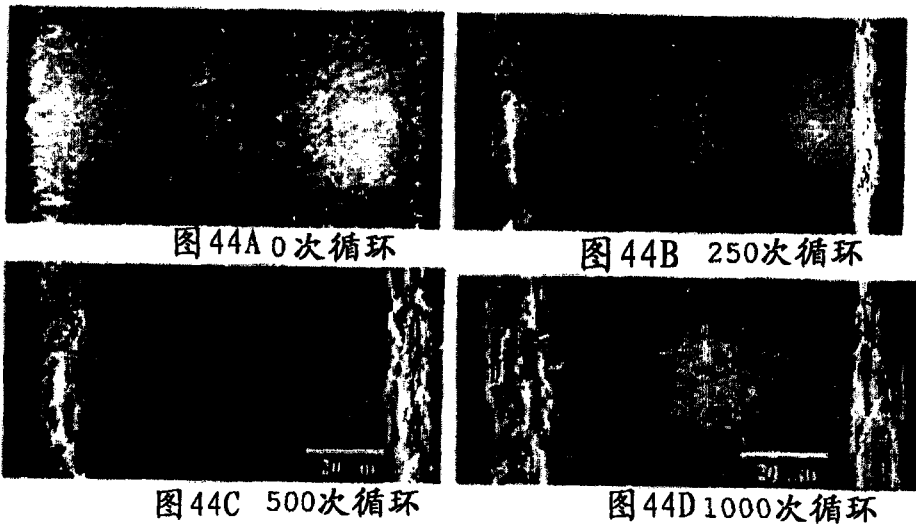




图45A 0次循环



图45B 250次循环



图45C 500次循环



图45D 1000次循环

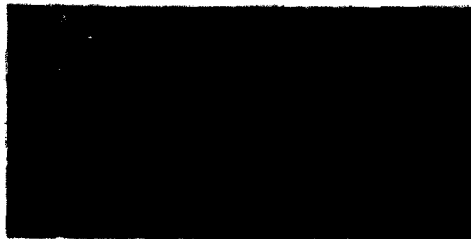


图46A 0次循环

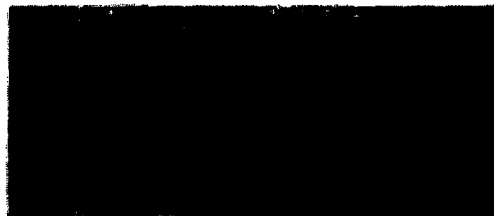


图46B 250次循环

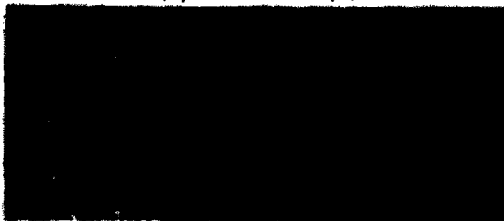


图46C 500次循环

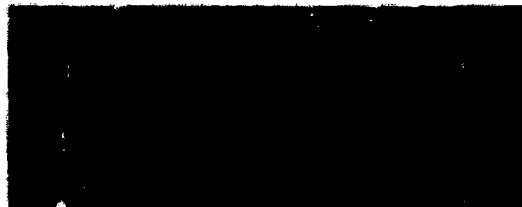


图46D 1000次循环



图47A 低共熔混合物Sn-Ag

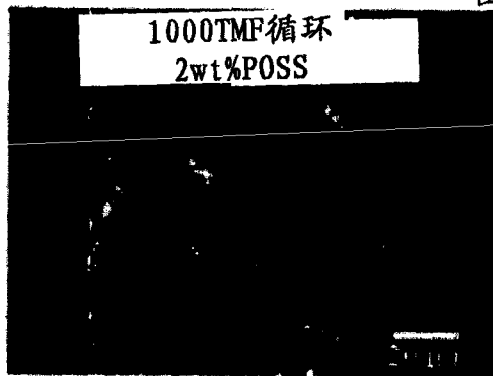


图47B 2 wt% POSS

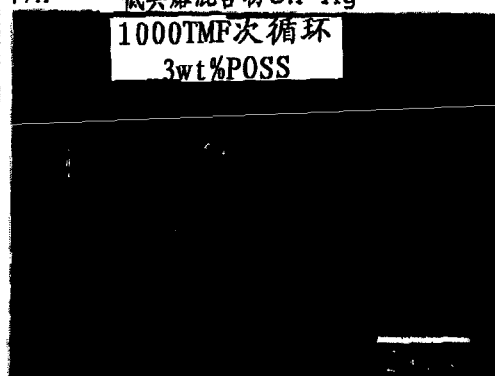


图47C 3 wt% POSS

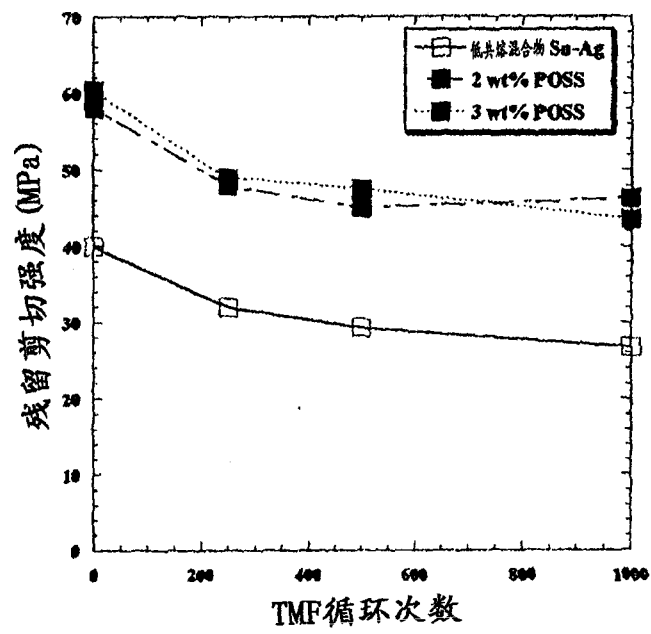


图 48

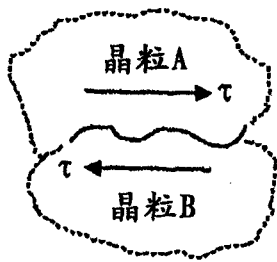


图 49A

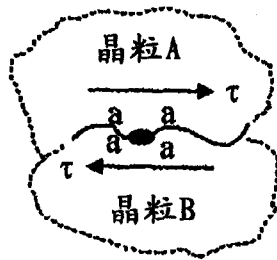


图 49B

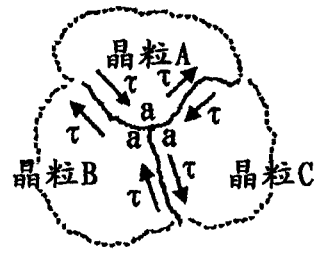


图 49C

- 金属间颗粒
- τ 剪切应力
- a 晶格变形区域

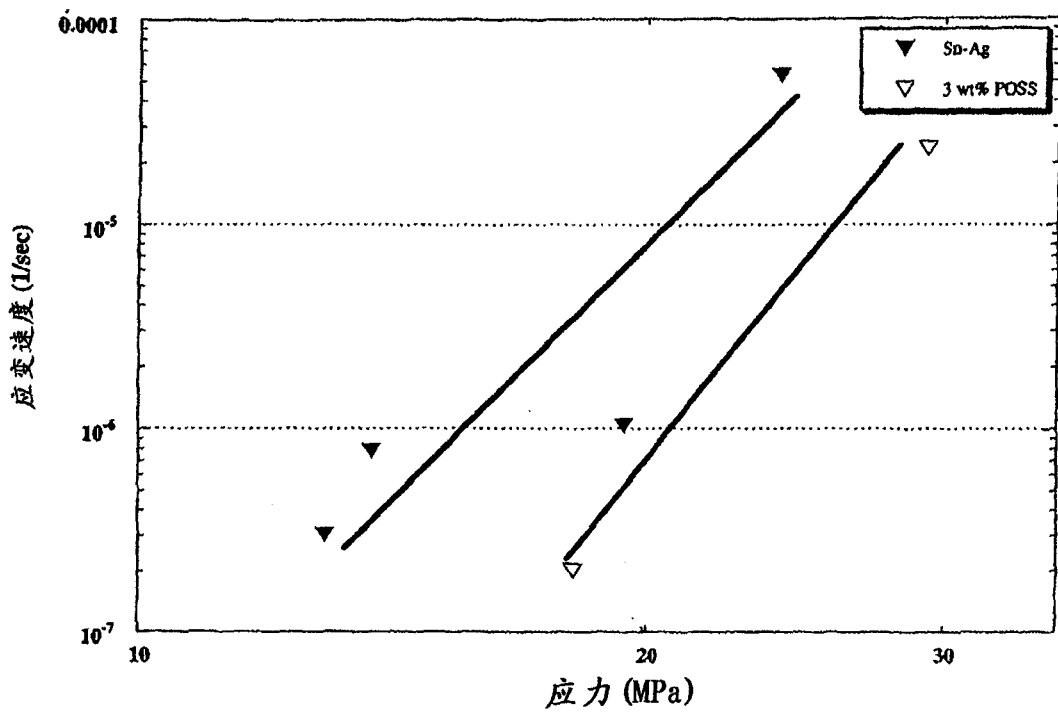


图 50