



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106470794 A

(43)申请公布日 2017.03.01

(21)申请号 201580032917.2

B·辛格

(22)申请日 2015.06.19

(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 11038

(30)优先权数据

2984/CHE/2014 2014.06.19 IN

代理人 谭冀

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.12.19

(51)Int.Cl.

B23K 35/02(2006.01)

B23K 35/26(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2015/051797 2015.06.19

B23K 35/36(2006.01)

B23K 35/362(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/193684 EN 2015.12.23

H05K 3/34(2006.01)

(71)申请人 阿尔法金属公司

地址 美国新泽西

(72)发明人 H·V·拉玛克里斯那

M·德阿维拉里巴斯 R·潘德尔

S·萨卡尔 S·姆科尔基

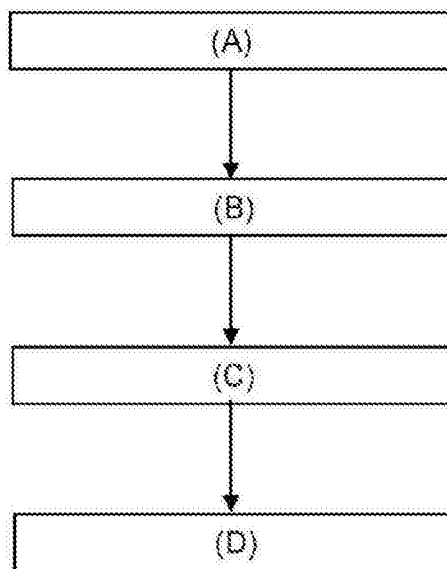
权利要求书3页 说明书12页 附图6页

(54)发明名称

工程残余物焊料膏工艺

(57)摘要

形成焊料接头的方法,该方法包含:提供焊料焊剂;提供焊料颗粒;提供两个或更多个待接合的工件;和在该两个或更多个待接合的工件附近加热该焊料焊剂和该焊料颗粒来形成:(i)在该两个或更多个待接合的工件之间的焊料接头,和(ii)焊料焊剂残余物,其中该焊料焊剂残余物基本上覆盖该焊料接头的暴露表面。



1. 形成焊料接头的方法,该方法包含:  
提供焊料焊剂;  
提供焊料颗粒;  
提供两个或更多个待接合的工件;和  
在该两个或更多个待接合的工件附近加热该焊料焊剂和该焊料颗粒来形成:(i)在该两个或更多个待接合的工件之间的焊料接头,和(i)焊料焊剂残余物,  
其中该焊料焊剂残余物基本上覆盖该焊料接头的暴露表面。
2. 权利要求1的方法,其中该焊料焊剂包含:  
有机溶剂;  
环氧树脂;  
硬化剂;和  
催化剂。
3. 权利要求2的方法,其中该焊料焊剂还包含:  
活化剂,和/或  
黏合剂,和/或  
应力调节剂,和/或  
脱气剂。
4. 权利要求1或权利要求2的方法,其中基于该焊料焊剂的总重量,该焊料焊剂包含:  
从20至40重量%有机溶剂;和/或  
从5至45重量%环氧树脂;和/或  
从2至36重量%硬化剂;和/或  
从0.1至15重量%催化剂;和/或  
从10至20重量%活化剂;和/或  
从0.1至2重量%黏合剂;和/或  
从0.1至4重量%应力调节剂;和/或  
从0.1至2重量%脱气剂。
5. 权利要求2至4任一项的方法,其中该焊料焊剂还包含填料。
6. 权利要求5的方法,其中基于该焊料焊剂的总重量,该焊料焊剂包含从0.1至40重量%填料,优选地从0.1至10重量%填料,更优选地从0.1至5重量%填料。
7. 权利要求5或权利要求6的方法,其中该填料包含高纵横比填料,该高纵横比填料包含以下的一种或多种:玻璃纤维、云母、纳米黏土、石墨烯、官能化石墨烯、金刚石、碳纳米管、石墨和碳纤维、氮化硼、合成纤维和天然纤维。
8. 权利要求5至7任一项的方法,其中该填料包含低纵横比填料,该低纵横比填料包含以下的一种或多种:氧化硅、氧化铝、氧化锌、氮化铝、二氧化物、多面体低聚硅倍半氧烷、金属涂覆颗粒、滑石、高岭土、硅灰石和玻璃球。
9. 权利要求5至8任一项的方法,其中该填料包含防结块、润滑的填料,其包含以下的一种或多种:氧化硅、碳酸钙、PTFE和与石墨相关的填料。
10. 权利要求2至9任一项的方法,其中该环氧树脂包含在其中分散的橡胶。
11. 权利要求10的方法,其中基于该焊料焊剂的总重量,该环氧树脂包含从0.1至10重

量%橡胶。

12. 权利要求10或权利要求11的方法,其中该橡胶包含具有一种或多种包含羧基、羟基和/或胺基的端基的丙烯腈丁二烯型橡胶。

13. 前述权利要求任一项的方法,其中该焊料颗粒为无铅焊料颗粒。

14. 前述权利要求任一项的方法,其中该两个或更多个待接合的工件包含电子元件和印刷电路板的铜垫。

15. 前述权利要求任一项的方法,其中在选自以下的制造方法期间形成该焊料接头:表面安装技术(SMT)方法、模片和元件固定方法、堆叠封装(POP)方法、芯片尺寸封装(CSP)方法、球栅阵列(BGA)方法、倒装芯片方法、容器屏蔽固定方法和相机镜头固定方法。

16. 焊料接头,其通过前述权利要求任一项的方法可获得。

17. 用于前述权利要求任一项的方法中使用的焊料焊剂,该焊料焊剂包含:

有机溶剂;

环氧树脂;

硬化剂;和

催化剂;

和任选地以下一种或多种:

活化剂;

黏合剂;

应力调节剂;

脱气剂;和

填料。

18. 权利要求17的焊料焊剂,其中该环氧树脂包含在其中分散的橡胶。

19. 权利要求18的焊料焊剂,其中基于该焊料焊剂的总重量,该环氧树脂包含从0.1至10重量%橡胶。

20. 权利要求18或权利要求19的焊料焊剂,其中液态橡胶包含具有一种或多种包含羧基、羟基和胺基的端基的丙烯腈丁二烯型橡胶。

21. 权利要求17至20任一项的焊料焊剂,其中该焊料焊剂为可印刷的、和/或可喷射的、和/或可浸渍的和/或可销转移的。

22. 焊料膏,其包含权利要求17至21任一项的焊料焊剂以及焊料颗粒。

23. 权利要求17至21任一项的焊料焊剂的用途,用于加强焊料接头和/或互连。

24. 权利要求17至21任一项的焊料焊剂的用途,用于控制在焊料接头制造方法期间焊料接头周围形成的焊剂残余物的展开。

25. 权利要求17至21任一项的焊料焊剂的用途,用于控制回流后形成的焊剂残余物的机械性质。

26. 由权利要求17至21任一项的焊料焊剂可得到的焊料焊剂残余物的用途,用于增强焊料-垫界面或焊料接头的热机械性质以导致更可靠的焊料-垫界面或焊料接头。

27. 焊料焊剂,其包含:

环氧树脂;和

在该环氧树脂中分散的液态橡胶,

其中该液态橡胶包含具有一种或多种包含羧基、羟基和/或胺基的端基的丙烯腈丁二烯型橡胶。

28. 权利要求27的焊料焊剂,其中基于该焊料焊剂的总重量,该焊料焊剂包含从1至10重量%的液态橡胶。

## 工程残余物焊料膏工艺

[0001] 本发明涉及形成焊料接头的方法。特别地,本发明涉及形成展示改进的机械性质和/或热机械性质的焊料接头。

[0002] 电子仪器中的焊接具有各种功能,例如提供电接触、物理接合两个或更多个部件以及提供散热路径。当电子元件的尺寸连续地缩小,焊料互连部的尺寸也是一样。互连部的较小尺寸通常意指接头的相对较弱的机械强度。

[0003] 电子工业中的另一个趋势是便携式电子仪器(例如蜂窝电话、膝上型电脑、平板电脑、电子阅读器、音频/视频播放器、可穿戴物)的不断增加的流行。这些便携式装置提出对在其中使用的封装和电子元件的电和机械可靠性的额外的更严格的要求。例如,当这样的装置意外跌落时,内部的全部部件必须承受住它们经受的巨大机械应力。这些装置的设计者多次面对对小尺寸焊料互连提供的机械强度不足以承受住这样的机械冲击的情况。

[0004] 电子工业中的另一个趋势是电子仪器在汽车应用中的不断增加的使用。电子装置和控制电路实际上用于现代化车辆的每一个部分中。在汽车中使用的电子装置/封装/模块在工作期间面对高冲击、振动和温度。在这样的情况下以传统方式制成的小的焊料互连可能不满足热机械可靠性需求。因此存在增加使用焊料产生的电互连、机械互连和热互连的机械强度的需要。

[0005] 通常焊料-垫界面可能是电子互连部中最弱的环节。存在需要来增强此最弱的环节以改进电子组件的机械和热可靠性。最重要的是增强和维持互连的机械性质,其包括热循环前后材料整体和焊料-垫界面。存在于板-元件组件中的材料可以具有不同的热膨胀系数(CTE),并且材料在热循环期间可以收缩和膨胀。结果是,在热循环期间焊料接头经受循环的收缩和膨胀,其最终能够劣化和弱化焊料接头。具有最大CTE失配的焊料-垫界面经常是最弱的环节。

[0006] 本发明寻求解决与现有技术有关的问题中的至少一些或至少提供对其商业上可接受的替代解决方案。

[0007] 本发明提供形成焊料接头的方法,该方法包含:

[0008] 提供焊料焊剂;

[0009] 提供焊料颗粒;

[0010] 提供两个或更多个待接合的工件;和

[0011] 在该两个或更多个待接合的工件附近加热该焊料焊剂和该焊料颗粒来形成:(i) 在该两个或更多个待接合的工件之间的焊料接头,和(ii) 焊料焊剂残余物,

[0012] 其中该焊料焊剂残余物基本上覆盖该焊料接头的暴露表面。

[0013] 该方法导致展示更有利的机械性质(例如增加的强度、增加的可靠性和增加的耐热循环性)的焊料接头。

[0014] 除非清楚地指出相反的,这里限定的每个方面或实施方案可以与任何其他一个或多个方面或一个或多个实施方案组合。特别地,任何指出的作为优选的或有利的特征可以与任何其他指出的作为优选的或有利的特征组合。

[0015] 如这里使用的术语“焊料焊剂”包括在焊接工艺期间使用来防止氧化的物质。焊料

焊剂在焊接之前还可以提供一些形式的化学清洁。

[0016] 如这里使用的术语“焊料残余物”包括作为在焊接工艺期间加热焊料焊剂的结果而形成的残余物。不受理论的约束,认为当至少一些溶剂由焊料焊剂蒸发时焊料焊剂残余物形成。

[0017] 可以分别提供焊料焊剂和焊料颗粒。例如,可以以液体、膏或膜形式单独地施加焊料焊剂,然而可以以粉、片、棍或线的形式提供焊料颗粒。或者,例如可以以焊料膏的形式共同提供焊料焊剂和焊料颗粒。

[0018] 两个或更多个待接合(即待由产生的焊料接头接合)的工件可以包含,例如电子元件(例如芯片电阻器或芯片电容器)和印刷电路板的铜垫。

[0019] 加热焊料焊剂和焊料颗粒的温度将取决于采用的具体焊料焊剂和焊料颗粒。然而,典型的加热温度是从140至280°C。例如,当使用所谓的“低温度”焊料颗粒,加热温度将典型地是从140至200°C,当使用所谓的“中温度”焊料颗粒,加热温度将典型地是从200至240°C,和当使用所谓的“高温度”焊料颗粒,加热温度将典型地是从240至280°C。

[0020] 在两个或更多个待接合的工件周围加热焊料焊剂和焊料颗粒。例如,当在工件之间待形成焊料接头时,典型地将焊料焊剂和焊料颗粒置于工件之间并且与两个工件接触,并且然后加热。或者,当对着两个或更多个工件之间的接合处待形成焊料接头时(例如当工件首尾相连待接合时),在加热前可以将焊料焊剂和焊料颗粒置于工件之间的接合处上。

[0021] 可以通过例如印刷、分配、喷射、浸渍和/或销转移将焊料焊剂(或者当以焊料膏共同提供焊料焊剂和焊料颗粒时的焊料膏)施加至两个或更多个工件。这样的技术在本领域是已知的。可以以液体、膏或膜的形式可以施加焊剂。施加焊剂作为用于预制件的预施加的膏焊剂、作为焊料膜形式的膏焊剂和/或作为膜形式的膏焊剂。

[0022] 焊剂残余物基本上覆盖焊料接头的暴露表面。典型地焊剂残余物覆盖至少90%的暴露表面,更典型地至少95%的暴露表面,甚至更典型地整个暴露表面。

[0023] 焊料接头的暴露表面意指没有与两个或更多个工件接触的焊料接头的外表面。例如,当焊料接头夹在两个工件之间时,焊料接头的暴露表面将是与夹层的层基本上垂直的表面。或者,当在两个工件之间的接合处的一侧形成焊料接头时,暴露表面将是与该接合处相对的焊料接头的表面。

[0024] 暴露表面可以包含单个表面或多个表面。

[0025] 本发明人出人意料地发现本发明的方法与常规的焊料接头形成方法相比可以导致展示改进的机械性质的焊料接头。例如,产生的焊料接头可以展示以下的一种或多种:改进的耐跌落冲击性、改进的热循环性能、改进的耐热冲击性、增加的剪切强度、增加的弯曲强度和其他热机械特性。结果是,改进焊料接头的可靠性。

[0026] 当要求焊料接头为小尺寸时这是特别地有利的。因此,当用于在便携式电子装置(例如蜂窝电话、膝上型电脑、平板电脑、电子阅读器、音频/视频播放器或手表)中形成焊料接头时,该方法是特别有用的。这样的装置要求小的焊料接头,其能够承受例如作为跌落的结果的显著应力。这样的可靠的焊料接头在汽车工业(其中焊料接头典型地暴露于高冲击、高温度和高振动)中同样是有利的。

[0027] 本发明人发现:在常规的焊料接头形成方法中,在焊料膏中的焊剂材料典型地展开并且移动离开焊料接头。本发明的方法中,不受理论的约束,认为通过确保焊料焊剂残余

物基本上覆盖焊料接头的暴露表面可以强化焊料接头,例如通过使应力重新分配离开接头。另外,能够减少与焊料焊剂展开有关的问题,例如可用于焊接的较少焊剂和可靠性关注(例如垫的变色、电迁移失效和残余物本身的变色)。

[0028] 焊料焊剂优选地包含:

[0029] 有机溶剂;

[0030] 环氧树脂;

[0031] 硬化剂;和

[0032] 催化剂。

[0033] 在加热焊剂时,环氧树脂可以经历交联,这意味着焊料焊剂残余物可以包含交联的环氧树脂。这可以起改进所形成的焊料接头的机械性质的作用。环氧树脂可以向焊料焊剂残余物提供增加的延展性。有利地,这可以起向焊料接头提供额外强度的作用,并且可以使其能够承受住较高的应力。

[0034] 有机溶剂典型地是高沸点有机溶剂,优选地具有至少280℃的沸点。用于本发明中使用的具有至少280℃的沸点的合适的有机溶剂包括,例如丁基甲醇、二甘醇一己醚和二醇醚。环氧树脂可以是多官能型环氧树脂和/或具有高分子量的环氧树脂。硬化剂可以包含含有酚基的硬化试剂和/或可以是基于酐的硬化剂,典型地液态的基于酐的硬化剂。催化剂可以包含取代的芳香胺催化剂和/或基于磷杂环戊二烯的盐的催化剂和/或基于酰胺的催化剂。

[0035] 焊料焊剂优选地还包含:

[0036] 活化剂;和/或

[0037] 黏合剂;和/或

[0038] 应力调节剂;和/或

[0039] 脱气剂。

[0040] 活化剂可以包含例如羧酸。应力调节剂可以包含例如液态类型应力调节剂。

[0041] 基于焊料焊剂的总重量,焊料焊剂优选地包含:

[0042] 从20至40重量%有机溶剂;和/或

[0043] 从5至45重量%环氧树脂;和/或

[0044] 从2至36重量%硬化剂;和/或

[0045] 从0.1至15重量%催化剂;和/或

[0046] 从10至20重量%活化剂;和/或

[0047] 从0.1至2重量%黏合剂;和/或

[0048] 从0.1至4重量%应力调节剂;和/或

[0049] 从0.1至2重量%脱气剂。

[0050] 在所记载的范围内这样的物质的存在可以在加热(例如回流(reflow))期间向焊剂提供有利的粘度、粘性和/或流动性。这样的特性可以起确保在回流期间高比例的焊剂保持在焊料接头的位置周围的作用。这可以起确保更多的焊剂可用于焊接的作用。另外,这可以帮助确保在加热期间形成的焊料焊剂残余物基本上覆盖焊料接头的暴露表面。此外,可以降低由焊料焊剂展开而引起的不利情况,例如垫的变色、电迁移失效和焊料残余物本身的变色。

[0051] 焊料焊剂优选地还包含填料。填料的包括可以允许控制焊料焊剂和/或焊料焊剂残余物的机械性质和/或热机械性质。特别地,填料的存在可以起减小焊料焊剂残余物和焊料接头之间的CTE失配的作用,由此增加耐热循环疲劳性。

[0052] 基于焊料焊剂的总重量,焊料焊剂优选地包含从0.1至40重量%填料,更优选地从0.1至10重量%填料,甚至更优选地从0.1至5重量%填料。焊料焊剂可以包含至少0.01重量%填料,或至少0.1重量%填料,或至少0.5重量%填料,或至少1重量%填料,或至少2重量%填料,或至少5重量%填料。焊料焊剂可以包含至多40重量%填料,或至多25重量%填料,或至多15重量%填料,或至多10重量%填料,或至多5重量%填料或至多2重量%填料。在所记载的范围内填料的存在可以起改进焊料焊剂和/或焊料焊剂残余物的机械性质和/或热机械性质的作用。较高水平的填料可以有助于导致展示不利的高粘度的焊料焊剂。较低水平可以导致CTE失配的仅最小的降低。

[0053] 填料可以包含高纵横比填料(例如具有大于1、典型地大于2、更典型地大于5的纵横比的填料),高纵横比填料包含以下的一种或多种:玻璃纤维、云母、纳米黏土、石墨烯、官能化石墨烯、金刚石、碳纳米管、石墨和碳纤维、氮化硼、合成纤维和天然纤维。这样的填料可以起改进焊料焊剂和/或焊料焊剂残余物的机械性质和/或热机械性质的作用。特别地,高纵横比填料的存在可以起到在不增加焊料焊剂的粘度至不利水平的情况下减小CTE失配的作用。

[0054] 填料可以包含低纵横比填料(例如具有小于2、典型地小于1.5、更典型地大约1的纵横比的填料),低纵横比填料包含以下的一种或多种:氧化硅、氧化铝、氧化锌、氮化铝、二氧化物、多面体低聚硅倍半氧烷、金属涂覆的颗粒、滑石、高岭土、硅灰石(wallastonite)和玻璃球。

[0055] 填料可以包含防结块、润滑的填料,其包含以下的一种或多种:氧化硅、碳酸钙、PTFE和与石墨相关的填料。这样的填料可以起到向焊料焊剂和/或焊料焊剂残余物提供更有利的表面性质的作用。

[0056] 填料可以包含降低各向同性的收缩和/或减少的翘曲的填料,例如粒状填料、玻璃珠和/或云母。这样的填料可以起改进焊料焊剂和/或焊料焊剂残余物的尺寸稳定性的作用。

[0057] 填料可以包含以下的一种或多种:调节电性质和/或磁性质的填料(例如导电金属填料、非导电金属填料和铁磁性金属填料,与碳相关的填料和纤维以及云母);用于辐射吸收的填料(例如金属颗粒填料、氧化铅和含铅玻璃);调节光学性质的填料(例如成核剂、滤清剂、颜料、细微粒和云母/颜料混杂物)以及来控制阻尼的填料(例如片状的填料、玻璃和硫酸钡)。

[0058] 环氧树脂优选地包含其中分散的橡胶(典型地液态橡胶)。焊料焊剂残余物中的环氧树脂可以是易碎的。橡胶可以形成结合有环氧树脂的分散相并且防止在固化的环氧树脂基体(焊料焊剂残余物)内的裂纹扩展。通过诱导耐裂纹生长性和优异的断裂性质的增加的剪切屈服和空化,分散的橡胶相可以充当机械能耗散中心。橡胶的存在可以增加焊料焊剂残余物的延展性,由此增加焊料接头的机械性质。特别地,延性焊料焊剂残余物的存在可以起到提供改进的耐跌落冲击性的作用。

[0059] 在常规的焊料接头中,由于工件和焊料接头的热膨胀系数(CTE)的差异,可以降低

焊料接头的可靠性。焊料焊剂残余物中橡胶的存在可以起使工件和焊料接头之间CTE的差异的影响无效的作用,由此增加对热循环疲劳的耐性。

[0060] 焊料接头与焊料焊剂残余物的材料的CTE的差异还可以导致降低的耐热循环性。因此,焊料焊剂残余物优选地具有接近焊料接头的材料CTE的CTE。优选地,焊料接头材料和焊料焊剂的CTE相差小于150%,更优选地小于100%,甚至更优选地小于60%,甚至还更优选地小于50%。例如可以通过使用上面公开的橡胶实现这样的CTE匹配。

[0061] 基于焊料焊剂的总重量,环氧树脂优选地包含至多10重量%液态橡胶、更优选地从0.1至10重量%液态橡胶。基于焊料焊剂的总重量,环氧树脂可以包含至少0.1重量%橡胶、或至少1重量%橡胶或至少2重量%橡胶。基于焊料焊剂的总重量,环氧树脂可以包含10重量%或更少的橡胶,或8重量%或更少的橡胶,或5重量%或更少的橡胶。这可以向焊料焊剂残余物提供特别有利的延展性并且可以向焊料接头提供特别有利的机械性质和/或热机械性质。

[0062] 液态橡胶优选地包含具有一种或多种包含羧基、羟基和/或胺基的端基的丙烯腈丁二烯型橡胶。这样的橡胶本质上是由乳液聚合方法获得的丙烯腈和丁二烯的共聚物。这样的橡胶可以向焊料焊剂提供特别有利的延展性并且可以导致展示特别有利的机械性质和热机械性质的焊料焊剂残余物和焊料接头。

[0063] 焊料颗粒优选地是无铅焊料颗粒。合适的无铅焊料颗粒可以包含,例如Sn、含Sn合金、Sn-Bi合金、Sn-Cu合金、Sn-Ag合金、SAC-型合金和其两种或更多种的组合。技术人员将已知其他合适的无铅焊料。

[0064] 在一个实施方案中,两个或更多个待接合的工件包含电子元件和印刷电路板的铜垫。需要在这样的工件之间的焊料接头展示有利的机械性质和/或热机械性质并且展示高可靠性。

[0065] 在选自以下的制造方法期间可以形成焊料接头:表面安装技术(SMT)方法、模片和元件固定方法、堆叠封装(POP)方法、芯片尺寸封装(CSP)方法、球栅阵列(BGA)方法、倒装芯片方法、容器屏蔽固定方法和相机镜头固定方法。

[0066] 再一个方面,本发明提供由这里描述的方法可获得的焊料接头。

[0067] 再一个方面,本发明提供用于在这里描述的方法中使用的焊料焊剂,该焊料焊剂包含:

[0068] 有机溶剂;

[0069] 环氧树脂;

[0070] 硬化剂;和

[0071] 催化剂;

[0072] 和任选地以下一种或多种:

[0073] 活化剂;

[0074] 黏合剂;

[0075] 应力调节剂;

[0076] 脱气剂;和

[0077] 填料。

[0078] 本发明的第一方面的优选和任选的特征和益处同样地应用于本发明的此方面。

[0079] 环氧树脂优选地包含其中分散的液态橡胶。基于焊料焊剂的总重量,环氧树脂优选地包含从0.1至10重量%液态橡胶。液态橡胶优选地包含具有一种或多种包含羧基、羟基和胺基的端基的丙烯腈丁二烯型橡胶。

[0080] 焊料焊剂典型地是可印刷的、和/或可喷射的、和/或可浸渍的和/或可销转移的。

[0081] 在优选的实施方案中,焊料焊剂包含:

[0082] 20至40重量%有机高沸点溶剂;

[0083] 5至45重量%环氧树脂;

[0084] 2至36重量%硬化剂;

[0085] 10至20重量%羧酸作为活化剂;

[0086] 0.1至15重量%催化剂;

[0087] 0.1至2重量%黏合剂;

[0088] 0.1至4重量%液态型应力调节剂;和

[0089] 0.1至2重量%脱气剂。

[0090] 在另一个优选的实施方案中,焊料焊剂包含:

[0091] 20至40重量%有机高沸点溶剂;

[0092] 5至45重量%环氧树脂;

[0093] 2至36重量%硬化剂;

[0094] 10至20重量%羧酸作为活化剂;

[0095] 0.1至15重量%催化剂;

[0096] 0.1至2重量%黏合剂;

[0097] 0.1至4重量%液态型应力调节剂;

[0098] 0.1至2重量%脱气剂;和

[0099] 0.1至10重量%玻璃纤维作为填料。

[0100] 在另一个优选的实施方案中,焊料焊剂包含:

[0101] 20至40重量%有机高沸点溶剂;

[0102] 5至45重量%环氧树脂;

[0103] 2至36重量%硬化剂;

[0104] 10至20重量%羧酸作为活化剂;

[0105] 0.1至15重量%催化剂;

[0106] 0.1至2重量%黏合剂;

[0107] 0.1至4重量%液态型应力调节剂;

[0108] 0.1至2重量%脱气剂;和

[0109] 0.1至5重量%石墨烯作为填料。

[0110] 在另一个优选的实施方案中,焊料焊剂包含:

[0111] 20至40重量%有机高沸点溶剂;

[0112] 5至45重量%环氧树脂;

[0113] 2至36重量%硬化剂;

[0114] 10至20重量%羧酸作为活化剂;

[0115] 0.1至15重量%封闭的催化剂;

- [0116] 0.1至2重量%黏合剂;
- [0117] 0.1至4重量%液态型应力调节剂;
- [0118] 0.1至2重量%脱气剂;和
- [0119] 0.1至5重量%官能化氧化石墨烯作为填料。
- [0120] 在另一个优选的实施方案中,焊料焊剂包含:
- [0121] 20至40重量%有机高沸点溶剂;
- [0122] 5至45重量%环氧树脂;
- [0123] 2至36重量%硬化剂;
- [0124] 10至20重量%羧酸作为活化剂;
- [0125] 0.1至15重量%封闭的催化剂;
- [0126] 0.1至2重量%黏合剂;
- [0127] 0.1至4重量%液态型应力调节剂;和
- [0128] 0.1至40重量%氧化硅作为填料。
- [0129] 在另一个优选的实施方案中,焊料焊剂包含:
- [0130] 20至40重量%有机高沸点溶剂;
- [0131] 5至45重量%环氧树脂;
- [0132] 2至36重量%硬化剂;
- [0133] 10至20重量%羧酸作为活化剂;
- [0134] 0.1至15重量%封闭的催化剂;
- [0135] 0.1至2重量%黏合剂;
- [0136] 0.1至4重量%液态型应力调节剂;
- [0137] 0.1至2重量%脱气剂;和
- [0138] 0.1至5重量%石墨基作为填料。
- [0139] 再一个方面,本发明提供包含这里描述的焊料焊剂以及焊料颗粒的焊料膏。
- [0140] 再一个方面,本发明提供这里描述的焊料焊剂的用途,用于增强焊料接头和/或互连。
- [0141] 再一个方面,本发明提供这里描述的焊料焊剂的用途,用于控制在焊料接头制造方法期间焊料接头周围形成的焊剂残余物的展开。
- [0142] 再一个方面,本发明提供这里描述的焊料焊剂的用途,用于控制回流后形成的焊剂残余物的机械性质。
- [0143] 再一个方面,本发明提供由这里描述的焊料焊剂可获得的焊料焊剂残余物的用途,用于加强焊料-垫界面或焊料接头的热机械性质来导致更可靠的焊料-垫界面或焊料接头。
- [0144] 再一个方面,本发明提供焊料焊剂,其包含:
- [0145] 环氧树脂;和
- [0146] 在环氧树脂中分散的液态橡胶,
- [0147] 其中液态橡胶包含具有一种或多种包含羧基、羟基和/或胺基的端基的丙烯腈丁二烯型橡胶。
- [0148] 本发明的第一方面的优选和任选的特征和益处同样地应用于本发明的此方面。

- [0149] 基于焊料焊剂的总重量,焊料焊剂优选地包含从1至10重量%的液态橡胶。
- [0150] 再一个方面,本发明提供形成焊料接头的方法,该方法包含:
- [0151] (i) 提供两个或更多个待接合的工件;
- [0152] (ii) 提供包含焊料颗粒、焊剂和残余物形成材料的焊料膏;和
- [0153] (iii) 在待接合的工件附近加热焊料膏来形成焊料接头,
- [0154] 其中在加热焊料膏时残余物形成材料形成完全覆盖焊料接头的残余物。
- [0155] 残余物形成材料可以与焊剂不同。或者,残余物形成材料可以是焊剂。
- [0156] 在焊料膏的加热期间,残余物形成材料和/或焊剂有利地没有迁移远离接头界面。
- [0157] 残余物完全地覆盖焊料接头。这意味着残余物完全地覆盖焊料接头的暴露的外表面,即不直接与工件接触的暴露表面。
- [0158] 在可替代的方面,残余物没有完全地覆盖焊料接头,而是覆盖至少50%的焊料接头的暴露区域,优选地至少90%的暴露区域,更优选地至少95%的暴露区域,甚至更优选地基本上全部的暴露区域。
- [0159] 两个或更多个待接合的工件典型地包含电子元件(例如芯片电阻器或芯片电容器)和铜垫(典型地布置在印刷电路板上)。
- [0160] 适合于使用在本发明中的残余物形成材料和/或焊剂包括,例如热塑性聚合物(例如聚酰胺、聚丁烯、聚酰亚胺、丙烯酸类和丙烯酸酯)和热固性可交联树脂(例如环氧、聚酯、苯乙烯改性聚酯(styranated polyester)和酚类)。
- [0161] 再一个方面,本发明提供形成焊料接头的方法,该方法包含:
- [0162] (i) 提供两个或更多个待接合的工件;
- [0163] (ii) 提供包含焊料颗粒、焊剂和残余物形成材料的焊料膏;和
- [0164] (iii) 在待接合的工件附近加热焊料膏来形成焊料接头,
- [0165] 其中在加热焊料膏时焊剂和/或残余物形成材料的大部分没有迁移离开接头界面。
- [0166] 再一个方面,本发明提供形成焊料接头的方法,该方法包含:
- [0167] (i) 提供两个或更多个待接合的工件;
- [0168] (ii) 提供包含焊料颗粒和焊剂的焊料膏;和
- [0169] (iii) 在待接合的工件附近加热焊料膏来形成焊料接头,
- [0170] 其中在加热焊料膏时焊剂形成完全覆盖焊料接头的残余物。
- [0171] 再一个方面,本发明提供形成焊料接头的方法,该方法包含:
- [0172] (i) 提供两个或更多个待接合的工件;
- [0173] (ii) 提供包含焊料颗粒、焊剂和残余物形成材料的焊料膏;和
- [0174] (iii) 在待接合的工件附近加热焊料膏来形成焊料接头,
- [0175] 其中在加热焊料膏时残余物形成材料形成涂覆焊料接头来增加其机械强度的残余物。
- [0176] 再一个方面,本发明提供焊料膏,其包含:
- [0177] 焊料颗粒;
- [0178] 焊剂;和
- [0179] 残余物形成材料。

- [0180] 膏可以处于膜形式。膏可以是可印刷的和/或可喷射的。
- [0181] 再一个方面,本发明提供包含残余物形成材料的焊料膏焊剂。
- [0182] 再一个方面,本发明提供完整涂覆有焊料膏残余物的焊料接头。
- [0183] 再一个方面,本发明提供增加焊料接头的机械强度的方法,该方法包含向焊料接头提供焊料膏残余物的完整涂层。
- [0184] 现在将关于下列非限制性附图来描述本发明,其中:
- [0185] 图1显示本发明方法的流程图。
- [0186] 图2显示使用常规方法形成的焊料接头的示意图(上)和使用本发明的方法形成的焊料接头的示意图(下)。
- [0187] 图3显示三种材料设想的应力-应变曲线。
- [0188] 图4显示典型的焊料和三种类型的其他接头强化材料的热膨胀系数(CTE)。
- [0189] 图5显示撞击弯曲测试的结果。
- [0190] 图6显示跌落冲击测试的结果。
- [0191] 图7显示热循环测试的结果。
- [0192] 参考图1,显示了形成焊料接头的方法,该方法包含:(A)提供焊料焊剂;(B)提供焊料颗粒;(C)提供两个或更多个待接合的工件;和(D)在两个或更多个待接合的工件附近加热焊料焊剂和焊料颗粒来形成:(i)在两个或更多个待接合的工件之间的焊料接头,和(ii)焊料焊剂残余物,其中焊料焊剂残余物基本上覆盖焊接接头的暴露表面。
- [0193] 图2(上)显示使用常规方法形成的焊料接头的示意图。在制造方法期间,借助于互连材料(即形成焊料接头4的焊料膏)通过结合印刷电路板2的铜垫3将电子元件1(例如芯片电阻器、芯片电容器等)放置在给出的所述印刷电路板2上。焊料膏残余物5展开并且没有完全覆盖焊料接头4。因此展开的残余物5没有强化焊料接头4。
- [0194] 图2(下)显示使用本发明的方法形成的焊料接头的示意图。在制造方法期间,借助于互连材料(即形成焊料接头9的焊料膏)通过结合印刷电路板7的铜垫8将电子元件6(例如芯片电阻器、芯片电容器等)放置在给出的所述印刷电路板7上。焊料膏的展开受控制并且焊料膏残余物10保持在焊料接头的位置并且围绕焊料接头。结果是强化了焊料接头。
- [0195] 图3显示三种材料假设的应力-应变曲线。中间的曲线是对应焊料然而两种其他的材料在此任一侧。左边的曲线显示易碎、高模量和低强度材料(例如常规焊料焊剂残余物)的典型行为。这样的材料容易断裂并且在断裂点显示小的延伸率。如果此类型的材料与焊料一起使用,不太可能改进接头的机械强度。在另一侧,曲线显示延性材料(例如由本发明的焊料焊剂形成的焊料焊剂残余物)的典型应力-应变图。此材料具有比焊料低的模量并且强度更高。此材料具有较高的弹性变形并且在断裂点延伸率同样较高。这样的材料与焊料一起使用将增加接头的强度,产生的接头能够承受住高得多的应力。
- [0196] 通常使用热循环测试来评价热机械疲劳。焊料接头上焊剂残余物的存在或不存在影响接头强度和所述接头的热循环性能。取决于焊剂残余物的性质,焊剂残余物的存在能够有利地或不利地作用于焊料接头的热机械可靠性。图4显示典型的焊料和三种类型的能有潜力地在电子组件中使用的其他接头强化材料的热膨胀系数(CTE)。典型的无Pb焊料具有大约18-20PPM/C的CTE。良好的实施材料应该具有尽可能接近焊料的CTE(例如由本发明的焊料焊剂形成的焊料焊剂残余物)。图中在最左边显示的材料具有比焊料低得多的CTE。

此材料将以比焊料更不同的速率膨胀和收缩。因此，在温度循环测试期间这样的材料将增加界面处的应力并且导致差的热疲劳寿命。相似地，在最右边显示的材料具有比焊料高得多的CTE。如果施加这样的材料来强化焊料接头，则在温度循环测试期间其还将增加界面处的应力。

[0197] 现在将关于下列非限制性实施例来描述本发明。

[0198] 实施例1

[0199] 制备不同的焊料焊剂A-F，其具有落入下列范围内的组分：

[0200] 从20至40重量%有机溶剂；和/或

[0201] 从5至45重量%环氧树脂；和/或

[0202] 从2至36重量%硬化剂；和/或

[0203] 从0.1至15重量%催化剂；和/或

[0204] 从10至20重量%活化剂；和/或

[0205] 从0.1至2重量%黏合剂；和/或

[0206] 从0.1至4重量%应力调节剂；和/或

[0207] 从0.1至2重量%脱气剂。

[0208] 使用焊料焊剂A-F来形成使用本发明的方法的焊料接头，并且产生的焊料接头经受测试。

[0209] 撞击弯曲测试：

[0210] 便携式电子装置的撞击可靠性是主要关注，因为它们在日常使用中经常经受意外的机械冲击、振动和弯曲。机械冲击和振动能够包括高频率PCB弯曲并伴随在1000 $\mu\epsilon$ 至3000 $\mu\epsilon$ 范围内的应变。实际上，在跌落测试期间大部分的焊料互连失效是由挠曲振荡所致。选择高速度板级循环弯曲方法来评定新材料性能。此方法中能够精确地控制应变(位移)和应变速率(弯曲速度)两者。在线性马达(磁性活塞)的帮助下以具有 $\pm 0.05\text{mm}$ 精度的恒定挠度使测试载体经受循环的弯曲。连续地监控全部的测试参数例如阻力、挠度、弯曲速度和作用力。通过定制的Labview软件完全控制机器操作并且取决于临界阻力能够自动地停止机器操作。

[0211] 图5显示与用相同的合金和焊料焊剂A-E制成的五个新配方一起的标准焊料膏的撞击弯曲测试的结果。圆圈对应于该标准焊料膏，然而配方A-E各自以正方形、菱形、朝上三角形、朝右三角形和朝左三角形代表。标准膏对接头的机械强度具有极少或没有焊剂残余物的影响。标准膏显示412次撞击弯曲循环的特性寿命然而新配方显示从528次循环至1030次循环的特性寿命。这意味着通过控制膏焊剂残余物性质能够得到撞击弯曲测试特性寿命28%至250%的改进。

[0212] 跌落冲击测试：

[0213] 在JESD22-B111标准的变体下进行跌落冲击测试，其中BGA元件由RF屏蔽罩取代。

[0214] 图6显示与用相同的合金和焊料焊剂A-E制成的五个新配方一起的标准焊料膏的跌落冲击测试结果。施加与在撞击弯曲测试中相同的手段(key)。标准膏显示155次跌落特性寿命然而新配方显示从209次跌落至1181次跌落特性寿命。这意味着通过控制膏焊剂残余物性质能够得到跌落冲击特性寿命35%至662%的改进。

[0215] 表1显示所评价的膏的撞击弯曲测试和跌落冲击测试中特性寿命的汇总。虽然全

部的新的膏配方在两个测试中显示相比于标准膏的改进,但是改进的数量级不相同。数据的仔细检查显示在撞击弯曲测试中具有最高特性寿命的膏不必然意指在跌落冲击测试中高的特性寿命。例如配方B和配方C各自显示1030次循环和957次循环的撞击弯曲测试特性寿命,而相同的膏在跌落冲击测试中各自显示363次跌落和335次跌落的特性寿命。然而,反向可以是正确的。这意味着在跌落冲击测试中的长特性寿命也可以表明在撞击弯曲测试中的长特性寿命。例如撞击弯曲测试中显示1181次跌落的最长特性的配方A显示了745次循环的撞击弯曲测试特性寿命。这显示不同的配方的残余物具有不同的机械性质,尤其是依赖于模量/强度的应变速率。因为在跌落冲击测试中所经历的应变速率比在撞击弯曲测试中的高,所以具有在高应变速率下高强度的材料将表现最好。在低应变速率下,具有高模量和较低延伸率的易碎材料还能够显示良好的性能。但是这样的材料将在高应变速率测试中表现差。因此重要的是设计焊剂体系,其残余物(在焊接工艺完成后保持在焊料接头处)具有所需要的机械性质。

[0216]

焊料和焊剂	撞击弯曲测试特性寿命	跌落冲击测试特性寿命
合金1标准配方	412	155
合金1+配方A	745	1181
合金1+配方B	1030	363
合金1+配方C	957	335
合金1+配方D	528	733
合金1+配方E	590	209

[0217] 表1撞击弯曲测试结果和跌落冲击测试结果汇总

[0218] 热循环测试:

[0219] 按照IPC9701标准、从-40℃至+125℃、每侧10分钟停留时间进行热循环测试。将来自Espec(型号TSA-101S)的热冲击室用于测试,其有快速加热速率和冷却速率的能力。测试载体为具有Cu-OSP表面光洁度的印刷电路板,其中安装16个芯片电阻器#1206的图案。将测试载体放置于热循环室内持续测试持续时间。每500次热循环移出这些测试载体中的五个并且评价#1206芯片电阻器的剪切强度。按照JIS Z3198-7:2003标准在Condor Sigma系统上进行芯片电阻器的剪切测试。这里展现的结果是最少48个单个剪切强度测量值产生的平均。用由无铅合金(合金2)制成的标准配方膏和另一种设计来产生残余物以向互连提供额外强度的膏来组装这些测试载体。

[0220] 图7显示标准配方和由焊料焊剂F形成的配方的温度循环测试的结果。由无源元件(芯片电阻器1206)测量的界面的机械强度显示作为温度循环数的函数。用所设计的残余物膏形成的接头的初始剪切强度比标准膏的高约25%。在1500次循环后,它的强度依然比标准膏的高但是仅高出约6%。此下降可能由残余物和焊料之间的CTE差异所致。通过优化材料组成来降低CTE失配能够进一步改进这一点。

[0221] 基本性质的测试:

[0222] 表2显示焊剂残余物的基本材料性质。控制这些性质是性能的关键。在回流后剩余的残余物的部分对于覆盖焊料互连是重要的,而焊料互连对于提供额外的机械强度是重要的。峰值残余物转变温度对于确保焊料接头上剩余的焊剂残余物完全转换成能添加强度至

焊料接头的强固态材料是重要的。玻璃化转变温度对于确保材料在高温操作期间或在温度循环测试或热冲击测试期间不劣化或改变性质是重要的。

[0223]

性质	单位	配方					
		A	B	C	D	E	F
峰值固化温度	℃	167	156	115	153	164	158
通过 DSC 或 DMA 或 TMA 的 Tg	℃	114	121	123	136	112	74
在 250℃ 下的残 余物 (通过 TGA)	%	34	36	35	38	37	24

[0224] 表2在回流后焊剂配方材料的基本材料性质

[0225] 用解释和说明的方式提供了上述详细的说明,并且其不意图限制所附权利要求的范围。在这里说明的目前优选的实施方案中的许多变体对本领域普通技术人员而言将是明显的并且保持在所附的权利要求和它们的等同物的范围内。

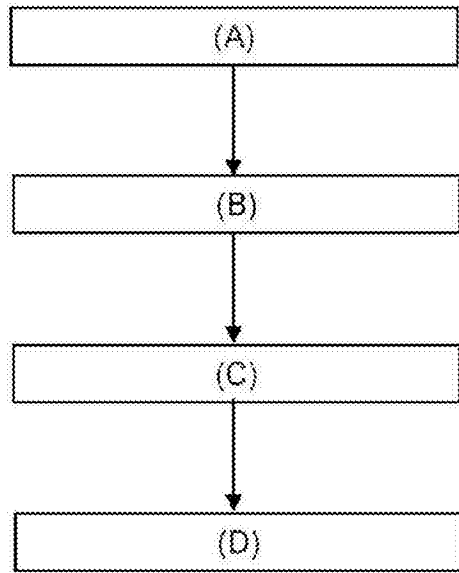


图1

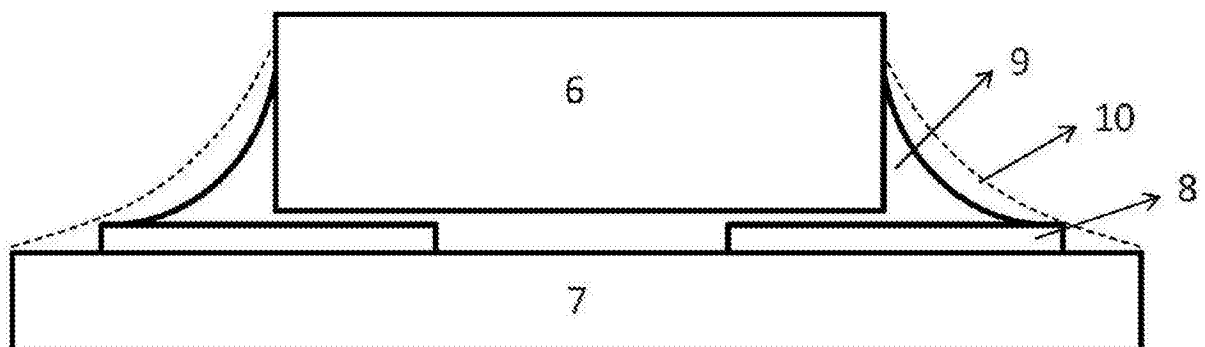
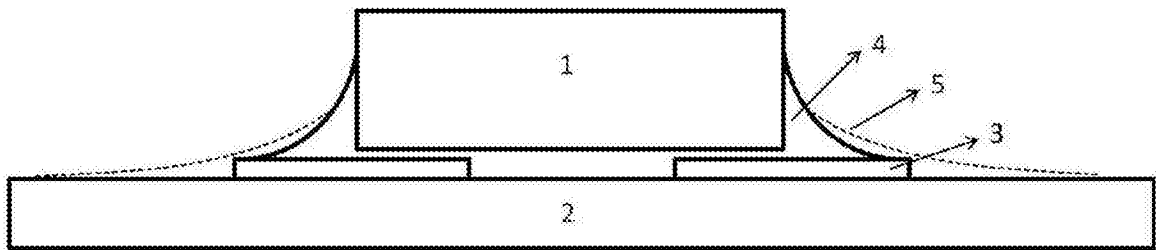


图2

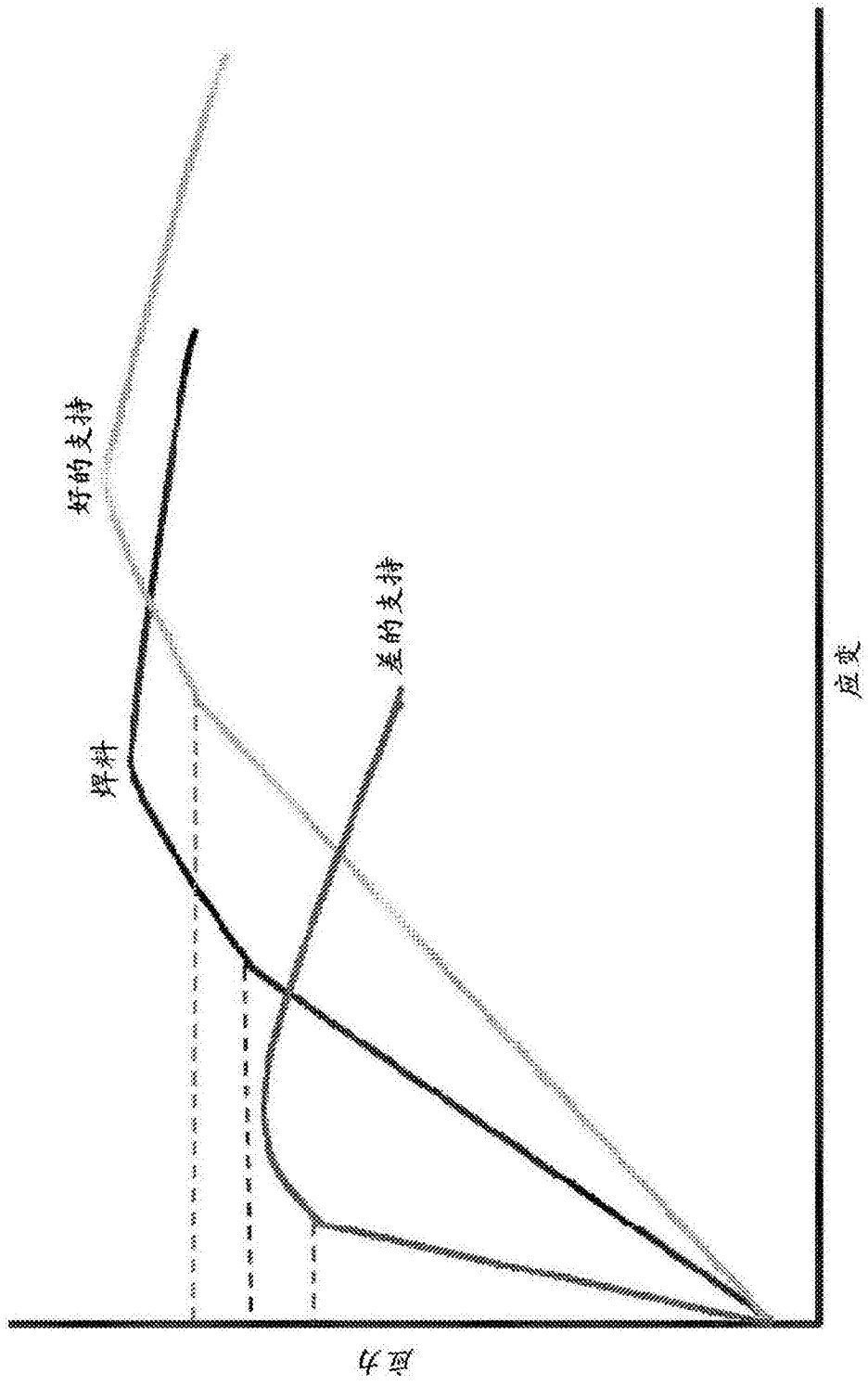


图3

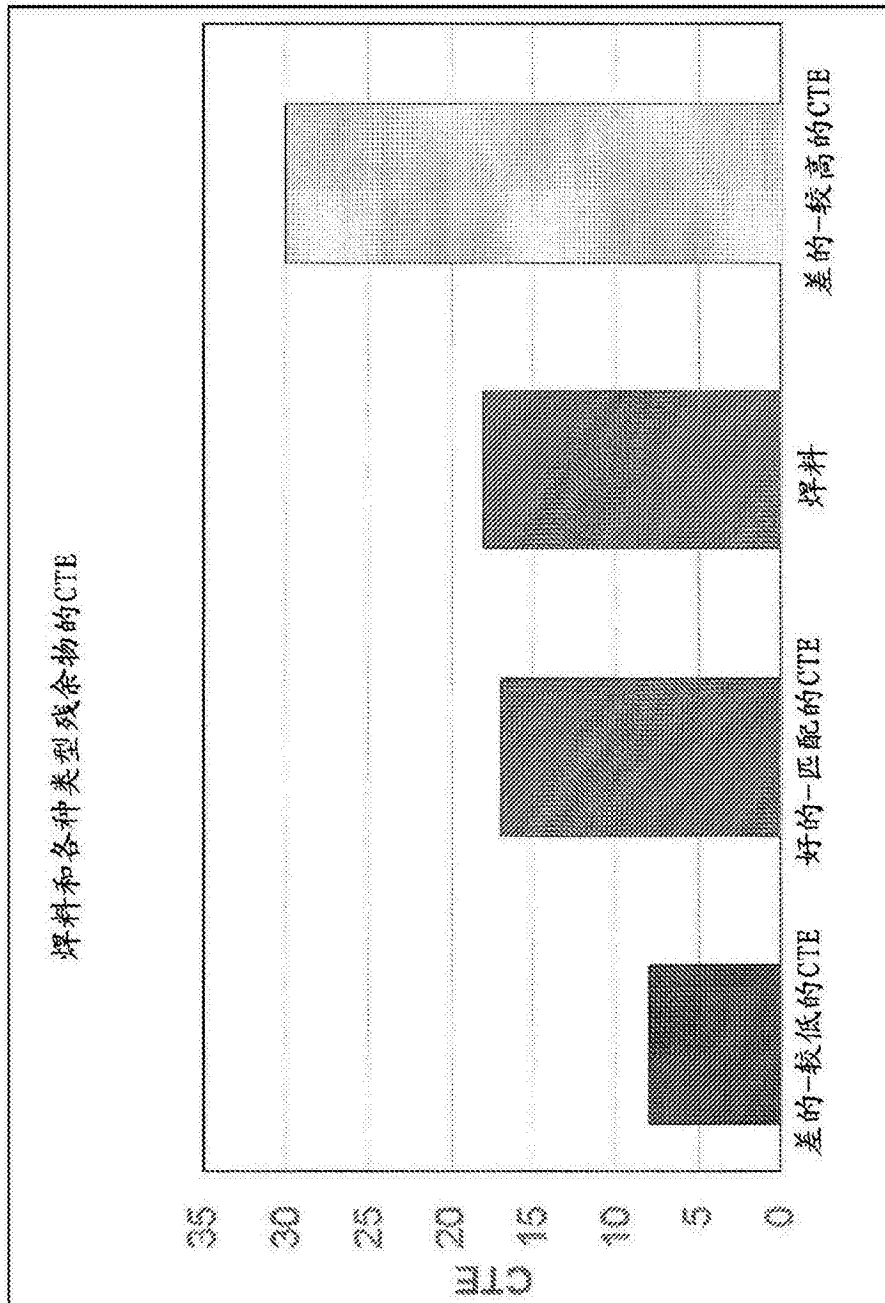


图4

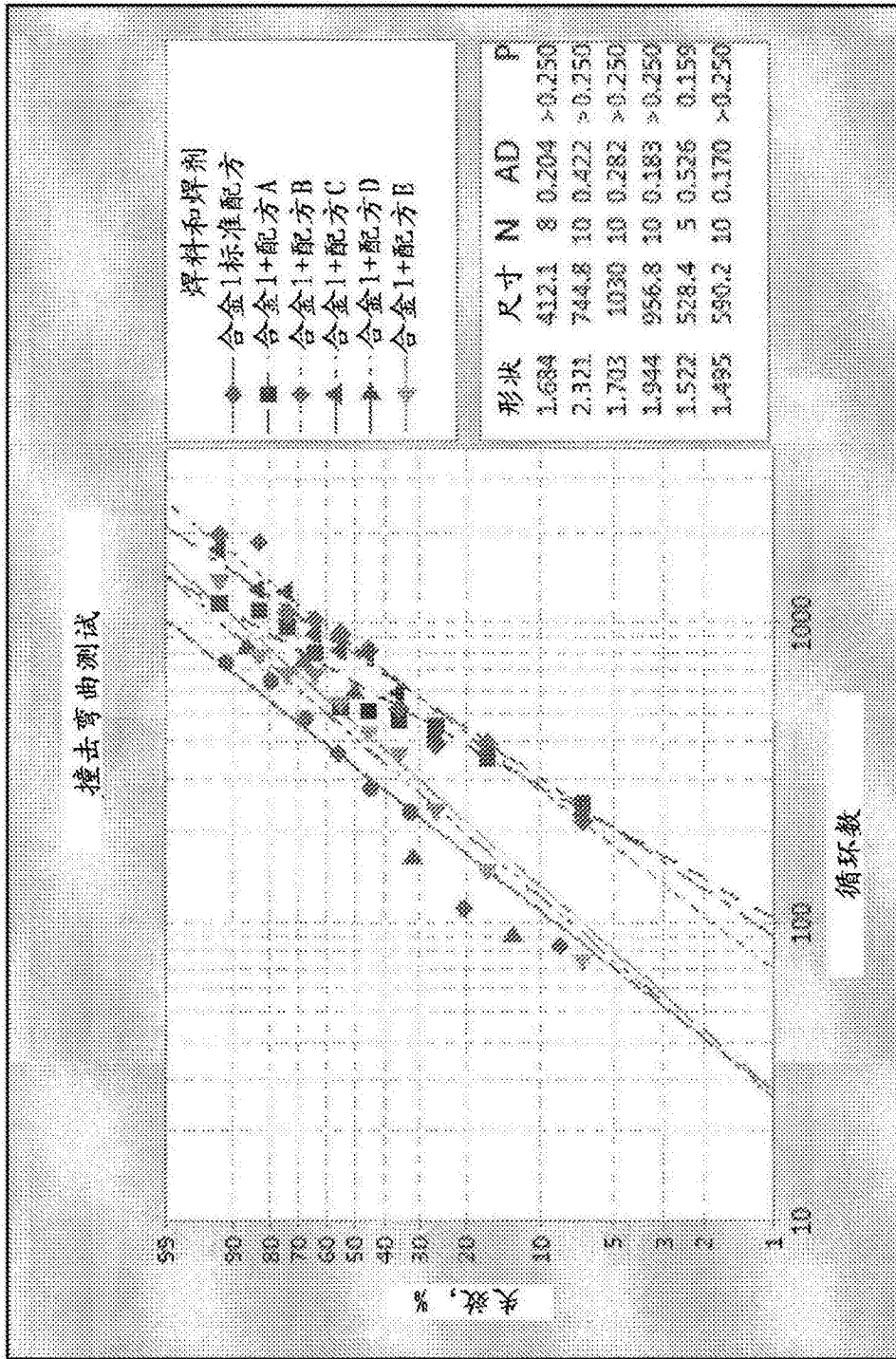


图5

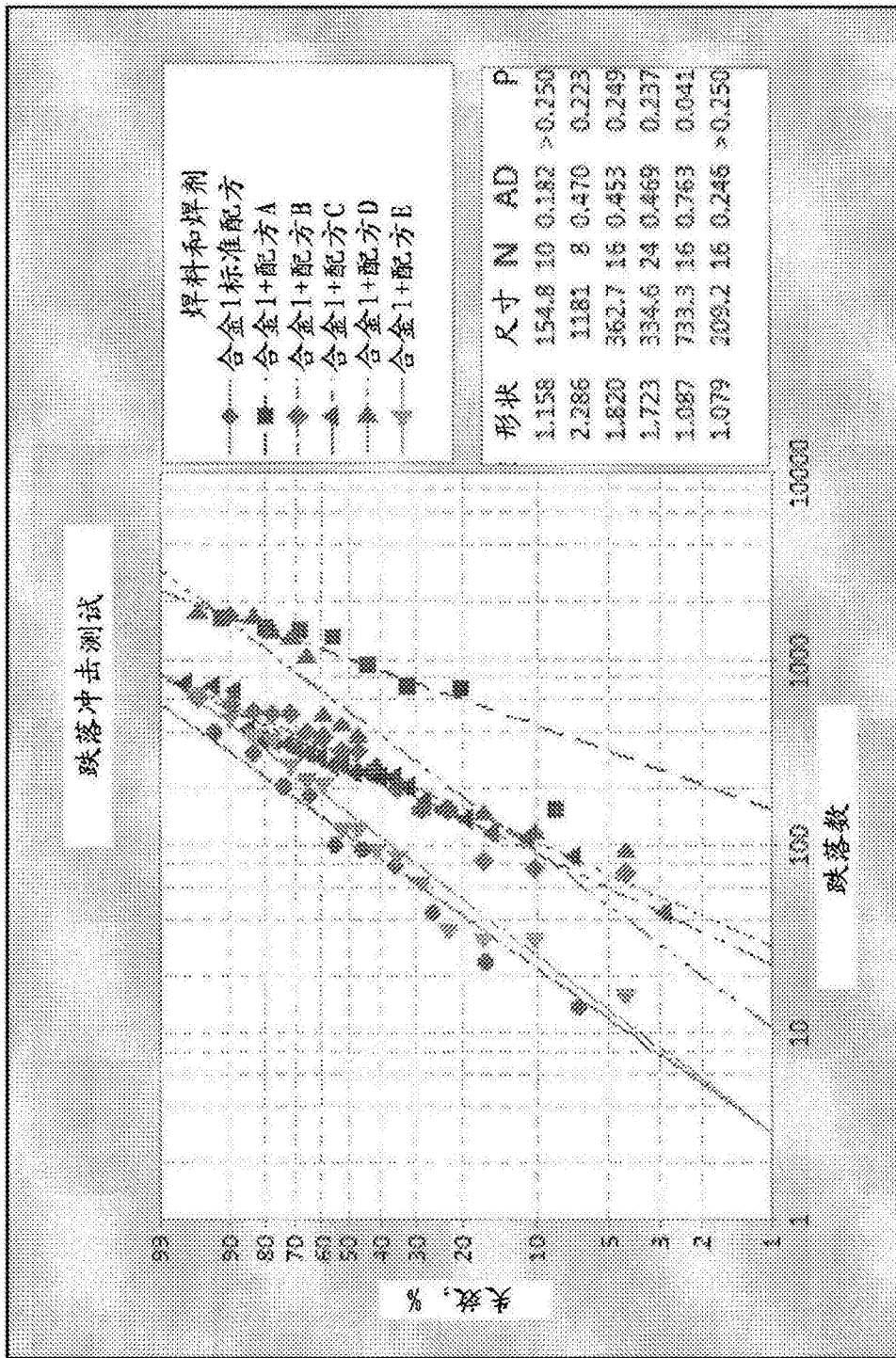


图6

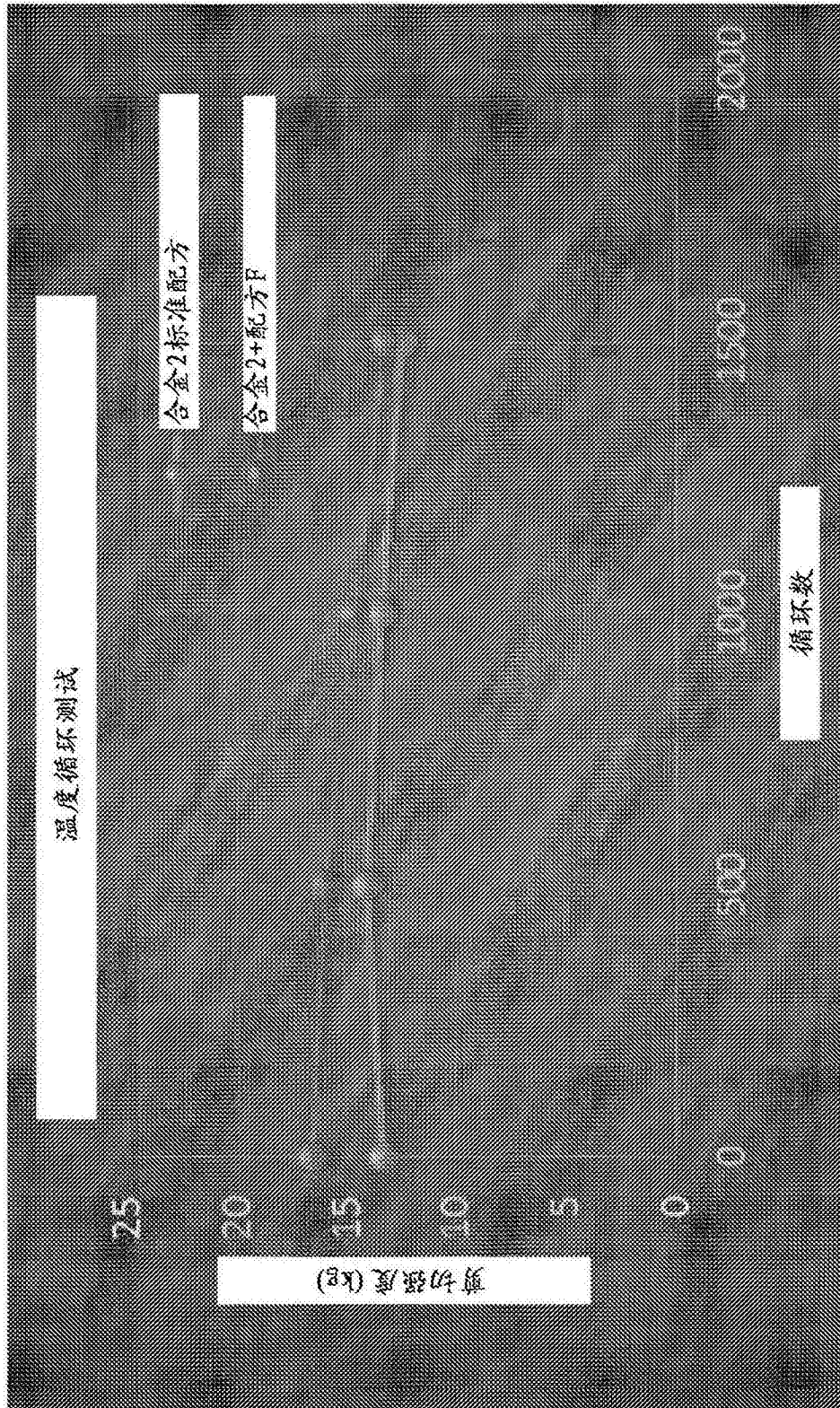


图7