[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
B23K 35/32
B23K 35/26 B23K 35/40

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99801693.4

[43] 授权公告日 2003 年 4 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1105619C

[22] 申请日 1999.10.1 [21] 申请号 99801693.4
[30] 优先权
[32] 1998.10. 1 [33] JP [31] 279829/1998
[86] 国际申请 PCT/JP99/05406 1999.10.1
[87] 国际公布 WO00/20161 日 2000.4.13
[85] 进入国家阶段日期 2000.5.25
[71] 专利权人 三井金属矿业株式会社
地址 日本东京
[72] 发明人 塙健三 柳清隆
[56] 参考文献
JP03216292A 1991.09.24 B23K35/22
JP08164496A 1996.06.25 B23K35/26
JP09327789A 1997.12.22 B23K35/22
审查员 杨开宁

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 甘 玲

权利要求书 1 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 无铅焊粉及其制备方法

[57] 摘要

本发明是关于防止粉表面随时间氧化的无铅焊粉及其制造方法。 本发明的无铅焊粉特征在于，在以锡—锌或锡—锌—铋为主要成分的不含铅的合金焊粉表面上，由丙二酸和该合金焊粉中的金属形成有机金属化合物。 本发明的制备无铅焊粉的方法特征在于，使以锡—锌或锡—锌—铋为主要成分的不含铅的合金焊粉，与气化的丙二酸蒸气进行反应，由该合金焊粉中的金属与丙二酸在该合金焊粉表面上形成有机金属化合物。 根据本发明的无铅焊粉，可以有效防止以锡—锌—铋为主成分的合金焊粉表面氧化，根据本发明的制造方法，可很容易地获得上述无铅焊粉。

ISSN1008-4274

1、一种无铅焊粉，其特征在于，在以锡－锌或锡－锌－铋为主要成分的不含铅的合金焊粉表面上，由丙二酸和该合金焊粉中的金属形成有机金属化合物。

2、根据权利要求 1 所述的无铅焊粉，其特征在于，形成上述有机金属化合物的金属是锌。

3、根据权利要求 1 所述的无铅焊粉，其特征在于，它的粒径为 10～40μm。

4、根据权利要求 1 所述的无铅焊粉，其特征在于，在上述合金焊粉表面上酸提取有机金属化合物时，丙二酸换算量为总焊粉重量的 0.01－1.0 重量%。

5、使用根据权利要求 1－4 中任一项所述的无铅焊粉的无铅焊糊。

6、一种制备无铅焊粉的方法，其特征在于，使以锡－锌或锡－锌－铋为主要成分的不含铅的合金焊粉，与气化的丙二酸蒸气进行反应，由该合金焊粉中的金属与丙二酸在该合金焊粉表面上形成有机金属化合物。

7、根据权利要求 6 所述的无铅焊粉制造方法，其特征在于，上述反应的温度为 50～120℃。

无铅焊粉及其制备方法

技术领域

本发明是关于利用丙二酸的有机金属化合物形成保护膜，防止随时间氧化的无铅焊粉及其制备方法。

背景技术

近年来，伴随着电子设备配线基板的小型化，表面安装技术飞快地发展。表面安装时，虽然使用焊糊，但这些焊料一般是锡－铅系焊料，从很早以前就开始使用了。但是，电子设备作为一般工业废弃物废弃时，放置在环境中，配线基板上所用焊料中的铅成分会溶解出来，浸入地下水中，对人类造成危害。

因此，盛行开发完全不含铅的无铅焊料，其中，锡－银系焊料，就机械特性和处理性讲，虽然获得了大致和以前的锡－铅系焊料相同的特性，但费用很高，而且存在熔点很高的问题。就这一点，该组成焊料的普及受到阻碍。

与此相对，锡－锌系焊料，或锡－锌－铋系焊料，熔点和锡－铅系焊料相同，与其说机械特性比锡－铅其晶焊料好，不如说其优点是费用控制在同等程度上，与此相反，存在的问题是，非常容易氧化，也容易产生焊球，焊料糊在保存中会增加粘性，潮湿性极差，进而产生大量的空隙。

为回避这些问题，认为应当使用活性非常强的焊剂，但焊接后必须洗净，否则会产生焊剂残渣引起腐蚀的问题，在连续焊接后，可靠性也会产生问题。

如特开平 8－164496 号公报中所公开的那样，提出了一种用锡

和镍等稳定金属处理表面的方法。然而，这种方法，由于采用碱脱脂、除氧化膜、铅活性化处理、镀镍等工序，所以费用非常昂贵，这就损害了锡－锌系焊料费用低的优点。

在特开平 10－58190 号公报中，作为防止焊粉（如锡－铅系焊粉）氧化的表面处理方法，公开了一种在其表面形成已二酸金属化合物的方法。然而，这种方法，主要是已二酸和焊粉中的铅形成有机金属化合物，但对于不含铅的锡－锌系焊粉或锡－锌－铋系焊粉，却没有足够的防其氧化的效果。

如上所述，在焊粉中不使用铅是社会的要求，因此，希望能有效防止上述锡－锌系焊粉和锡－锌－铋系焊粉的表面氧化。

因此，本发明的目的是获得一种能有效防止以锡－锌或锡－锌－铋为主要成分的合金焊粉表面氧化的无铅焊粉及其制造方法。

发明公开

本发明者们经过深入研究，结果发现在以锡－锌或锡－锌－铋为主要成分的合金焊粉表面上，通过使丙二酸和合金焊粉中的金属形成有机金属化合物，可达到上述目的。

本发明基于上述发现，提供了无铅焊粉，其特征是将锡－锌或锡－锌－铋作为主要成分，在不含铅的合金焊粉表面上，使丙二酸和该合金焊粉中的金属形成有机金属化合物。

本发明还提供一种无铅焊粉的制造方法，作为本发明无铅焊粉的最佳制造方法，其特征是将锡－锌或锡－锌－铋为主要成分的不含铅的合金焊粉与气化的丙二酸蒸气进行反应，在该合金焊粉表面上，由该合金焊粉中的金属和丙二酸形成有机金属化合物。

实施发明的最佳方案

以下详细叙述本发明。

本发明中使用以锡－锌或锡－锌－铋为主要成分的不含铅合金

焊粉。这种合金焊粉，因为其不含铅而符合社会要求。正如上述，其优点是熔点与以前广泛使用的锡－铅焊粉相同，与其说机械特性比锡－铅共晶焊粉好，不如说费用也控制在同等程度。

该合金焊粉的粒径为 10～40μm，最好为 20～40μm。当合金焊粉的粒径低于 10μm 时，制造时的氧化激烈，即使进行表面处理，也不能防止产生焊球。另一方面，随着今后基板的小型化，表面安装的部件也越来越小。由于配线间距趋于更加狭窄，所以合金焊粉的粒径上限定为 40μm。

本发明的无铅焊粉是在上述合金焊粉的表面上，由丙二酸和该合金焊粉中的金属形成有机金属化合物，作为合金焊粉中形成这种有机金属化合物的金属，主要是锌。锌和丙二酸的羧基进行反应，形成坚固的有机金属化合物。发现这样的效果来源于丙二酸。作为二碱式酸的已二酸，如上所述，也能与锡－铅系合金焊粉形成坚固的有机金属化合物，但与以锡－锌或锡－锌－铋为主成分的合金焊粉，却不能像丙二酸一样形成坚固的有机金属化合物。

本发明中，附着于合金焊粉的丙二酸的量，作为合金焊粉表面酸提取有机金属化合物时的丙二酸换算量，最好是整个焊粉重量的 0.01～1.0 重量%，更好为 0.03～0.6 重量%，0.05～0.5 重量%尤其好。上述换算量低于 0.01 重量%时，由丙二酸形成保护膜的效果，也就是在焊粉处理中防氧化的效果很低，从而降低了抑制焊球产生的效果。另一方面，当上述换算量超过 1.0 重量%时，由于丙二酸量的增加，在焊粉处理中，产生聚集颗粒，使分散性变坏，难以形成糊状，得不到抵消费用增加的效果。

以下对本发明的制造方法进行说明。

本发明中，使上述成分的合金焊粉与气化的丙二酸蒸气进行反应，使合金焊粉中的金属与丙二酸在合金焊粉表面上形成有机金属化合物。

作为使合金焊粉中的金属与丙二酸在合金焊粉表面上形成有机金属化合物的无铅焊粉方法，最好的方法是使气化的丙二酸蒸气与合金焊粉表面进行反应。作为具体的方法有：将气化的丙二酸蒸气吸附到合金焊粉中的方法，或者将丙二酸与合金焊粉混合再进行加热的方法。为了使丙二酸在合金焊粉表面上形成有机金属化合物，必须使温度高于常温。

由于丙二醇的分解温度为约 140℃，所以作为处理温度最好为 50～120℃，这是因为，处理温度低于 50℃，处理温度过低，不能在合金焊粉表面上形成有机金属化合物。另一方面，超过 120℃，处理温度很高时，合金焊粉开始烧结，产生很大的块状物，很不理想。

为了有效地使丙二酸和锌进行反应，必须在极低的氧化状态下处理合金焊粉，处理时的环境气，最好在氩气等惰性气体环境中，形成真空度为 10^{-1} 毛或更低的高真空。

丙二酸的添加量，虽然也取决于合金焊粉的粒度，但对上述合金焊粉的附着量，最好为 0.01～1.0 重量%。这是因为，当添加量低于 0.01 重量%时，不能全部覆盖住合金焊粉的表面，从而达不到添加效果。当超过 1.0 重量%时，没有形成有机金属化合物的那部分丙二酸残留在表面上，由于它溶入到焊剂的溶解介质中，很容易使焊糊变质，这也不是理想的，丙二酸特别好的添加量为 0.05～0.5 重量%。

本发明的无铅焊粉与含有溶剂等适当的焊剂进行混练，形成无铅焊糊。

本发明的无铅焊粉，由于获得了由丙二酸和合金焊粉中金属结合的有机金属化合物保护膜，所以无铅焊粉制造后，能防止焊粉在保存中被氧化。将这种无铅焊粉制成糊状，在糊化工序、印刷工序、向回流炉输送工序、回流工序等整个处理工序中，可防止氧化。将

其制成糊状使用时也能尽可能地抑制产生焊球。因此，在使用的焊剂中必须将活性剂量限定得最小，进而也不需要胺等活性剂。从而可省去利用吹拂 Freon 的洗净工序，在小型化、轻量化的电子线路等微焊安装技术中，提供了一种极为适用的无铅焊粉及无铅焊糊。

以下根据实施例具体说明本发明，表中的%是重量基准的。

实施例 1

将 Sn、8 重量%的 Zn 和 2 重量%的 Bi 的合金粉末用旋转盘法调制后，筛分成 20～40μm，制得合金焊粉。

将 0.5g 丙二酸（对于合金焊粉，相当于 0.05 重量%）装入安装有覆套式电阻加热器的 200ml 分离烧瓶内，加热到 150℃。使用 3 个口的盖，中间的口接温度计，其他两个口接铜管，利用一个铜管，以 10ml/分的速率通入作为载气的氩气。准备用橡胶栓作盖的 1000ml 样品瓶，要装 2 个铜管，一个铜管通入含气化丙二酸的氩气，另一个铜管作出口，并安装逆止阀，用乙醇吸丙二酸后，排放到大气中，

将 1kg 上述合金焊粉装入样品瓶内，将样品瓶浸入油浴中达合金焊粉的高度，吹入氩气，110℃下保持 5 小时。此时容器中的真空度为 1×10^{-2} 毛。当分离烧瓶内的丙二酸没有时，停止氩气供入，将样品瓶浸在 20℃水浴中冷却，达到常温后，取出获得的无铅焊粉。

用热天平测量丙二酸的附着量时，以丙二醇换算量计，为总焊粉重量的 0.05 重量%。

实施例 2

除了将装入分离烧瓶内的丙二酸量取为 0.75g（对于合金焊粉，相当于 0.075 重量%）外，进行和实施例 1 相同的处理，得到无铅焊粉。用热天平测量丙二酸附着量时，以丙二酸换算量计，为总焊粉重量的 0.075 重量%。

实施例 3

除了将装入分离烧瓶内的丙二酸量取为 1g（对于合金焊粉，相当于 0.1 重量%）外，进行和实施例 1 相同的处理，得到无铅焊粉。用热天平测量丙二酸附着量时，以丙二酸换算量计，为总焊粉重量的 0.1 重量%。

实施例 4

除了将装入分离烧瓶内的丙二酸量取为 5g（对于合金焊粉，相当于 0.5 重量%）外，进行和实施例 1 相同的处理，得到无铅焊粉。用热天平测量丙二酸附着量时，以丙二酸换算量计，为总焊粉重量的 0.5 重量%。

实施例 5

除了将装入分离烧瓶内的丙二酸量取为 10g（对于合金焊粉，相当于 1.0 重量%）外，进行和实施例 1 相同的处理，得到无铅焊粉。用热天平测量丙二酸附着量时，以丙二酸换算量计，为总焊粉重量的 1.0 重量%。

比较例 1

对实施例 1 中使用的合金焊粉完全不加处理，将其作为无铅焊粉。

比较例 2

除了在分离烧瓶内加入 1.5g 已二酸（对于合金焊粉，相当于 0.15 重量%）代替丙二酸外，进行和实施例 1 相同的处理，得到无铅焊粉。用热天平测量已二酸附着量时，以丙二酸换算量计，为总焊粉重量的 0.15 重量%。

将 1.05g 这样得到的实施例 1～5 及比较例 1～2 的无铅焊粉和

0.25g 焊剂（松香 60 重量%、丁基卡必醇 30 重量%、加氢蓖麻油 9 重量%）装入 10ml 的聚乙烯容器中，用刮勺混练 5 分钟，分别制作成无铅焊糊。

将这些无铅焊糊在 25℃、60%RH 条件下保存，将这些焊糊变得太硬而无法用刮勺搅拌所需的的时间作为增粘性进行评价。结果示于表 1。

表 1

		表面处理条件				增粘性 (糊变硬时间)
		添加剂	添加量 (%)	处理时间 (hr)	处理温度 (℃)	保存条件：25℃ 60% RH 达到硬化
实施例	1	丙二酸	0.05	5	110	> 168 hr
	2	丙二酸	0.075	5	110	> 168 hr
	3	丙二酸	0.1	5	110	> 168 hr
	4	丙二酸	0.5	5	110	> 168 hr
	5	丙二酸	1.0	5	110	> 168 hr
比较例	1	未处理				< 48 hr
	2	己二酸	0.15	5	110	< 48 hr

如表 1 中所示，用丙二酸进行表面处理的实施例 1～5，焊糊硬化时间在 156 小时以上，显示出很好的增粘性。与此相反，没有处理的比较例 1 和用己二酸进行表面处理的比较例 2，焊糊硬化时间低于 48 小时，增粘性很差。

工业应用性

如上述，根据本发明的无铅焊粉，可以有效防止以锡一锌一铋为主成分的合金焊粉表面氧化，根据本发明的制造方法，可很容易地获得上述无铅焊粉。