



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105458552 B

(45)授权公告日 2018.07.17

(21)申请号 201511033595.1

(22)申请日 2015.12.31

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105458552 A

(43)申请公布日 2016.04.06

(73)专利权人 深圳市兴鸿泰锡业有限公司

地址 518000 广东省深圳市宝安区龙华街道油松水斗老围河边工业区1号厂房1-5层

专利权人 华南理工大学

(72)发明人 邢璧元 张新平 周敏波 王寿银

丘富顺 马骁

(74)专利代理机构 广州华进联合专利商标代理

有限公司 44224

代理人 何平

(51)Int.Cl.

B23K 35/363(2006.01)

B23K 35/40(2006.01)

(56)对比文件

CN 102728967 A,2012.10.17,

CN 102554518 A,2012.07.11,

CN 104416299 A,2015.03.18,

US 5863355 A,1999.01.26,

CN 104191108 A,2014.12.10,

CN 104070308 A,2014.10.01,

CN 103128461 A,2013.06.05,

CN 101983828 A,2011.03.09,

JP 2015-150584 A,2015.08.24,

JP 2004-291019 A,2004.10.21,

审查员 孙永昌

权利要求书1页 说明书7页

(54)发明名称

一种自动锡焊用高性能焊锡丝助焊剂及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种自动锡焊用高性能焊锡丝助焊剂及其制备方法。以重量百分比计算,助焊剂的成分组成为:有机酸活性剂2.0~7.0%,活性增强剂1.0~5.5%,助溶剂7.0~15.0%,表面活性剂0.1~1.5%,缓蚀剂0.1~1.5%,抗氧化剂0.5~1.5%,余量为改性松香。采用本发明助焊剂制造的焊锡丝具有上锡速度快、铺展性好、空焊和虚焊率低、焊后绝缘电阻高等特点,特别适用于特定结构电子元器件及印制线路板等组装的自动化锡焊,可以广泛运用于电子电气工业中的电池、仪器和仪表、各种家用电器的自动化锡焊,易于提高生产效率,降低生产成本。

1. 一种自动锡焊用焊锡丝助焊剂, 其特征在于以重量百分比计算, 助焊剂的成分组成为:

有机酸活性剂	2.0~7.0%
活性增强剂	1.0~5.5%
助溶剂	7.0~15.0%
表面活性剂	0.1~1.5%
缓蚀剂	0.1~1.5%
抗氧化剂	0.5~1.5%
改性松香	余量

所述有机酸活性剂为碳原子数小于6的羧酸或共价键卤代酸的两种或者多种组合;

所述活性增强剂为有机胺的氢卤酸盐或肼的氢卤酸盐一种或多种组合;

所述助溶剂为高沸点醇醚类溶剂的一种或多种组合。

2. 根据权利要求1所述的自动锡焊用焊锡丝助焊剂, 其特征在于所述碳原子数小于6的羧酸为乙二酸、戊二酸、己二酸、丁二酸、羟基丁二酸、2,3-二羟基丁二酸、联二丙酸、丙二酸、2,2-二羟甲基丙酸; 所述共价键卤代酸为5-氯水杨酸、2,3-二溴丁二酸。

3. 根据权利要求1所述的自动锡焊用焊锡丝助焊剂, 其特征在于, 所述有机胺的氢卤酸盐为环己胺氢溴酸盐、二苯胍氢溴酸盐、二乙胺氢溴酸盐、三乙胺盐酸盐、正丁胺氢溴酸盐、2-溴乙胺氢溴酸盐; 所述肼的氢卤酸盐为盐酸肼、溴化肼。

4. 根据权利要求1所述的自动锡焊用焊锡丝助焊剂, 其特征在于, 所述高沸点醇醚类助溶剂为四氢糠醇、乙二醇单丁醚、丙三醇, 聚乙二醇2000-4000中的一种或多种。

5. 根据权利要求1所述的自动锡焊用焊锡丝助焊剂, 其特征在于, 所述表面活性剂为氟碳表面活性剂FC-4430、氟表面活性剂FSN-100、仲辛基酚聚氧乙烯醚TX-10、十六烷基三甲基溴化铵、溴代十六烷吡啶、2,3-二溴1,4-丁烯二醇中的一种或两种。

6. 根据权利要求1所述的自动锡焊用焊锡丝助焊剂, 其特征在于, 所述缓蚀剂为甲基苯并三氮唑、苯并三氮唑、三乙醇胺中的一种或多种。

7. 根据权利要求1所述的自动锡焊用焊锡丝助焊剂, 其特征在于, 所述抗氧化剂为2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、邻苯二酚、2,6-二叔丁基对甲酚中的一种。

8. 根据权利要求1所述的自动锡焊用焊锡丝助焊剂, 其特征在于, 所述改性松香为水白松香、氢化松香、聚合松香、聚合氢化松香、水白氢化松香中的一种或两种。

9. 权利要求1~8中任一项所述的自动锡焊用焊锡丝助焊剂的制备方法, 其特征在于包括以下步骤:

1) 将助溶剂和改性松香依次投入反应釜中混合, 加热至120~140℃并保温, 搅拌20~30min, 使固形物充分溶解;

2) 依次在反应釜中加入有机酸活性剂、活性增强剂、表面活性剂、缓蚀剂和抗氧化剂, 加热温度维持在130-140℃, 搅拌30-40min, 使其全部溶入松香中。

## 一种自动锡焊用高性能焊锡丝助焊剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种焊锡丝用助焊剂,特别是一种自动化软钎焊焊锡丝芯用助焊剂及其制备方法。该焊锡丝不仅适用于手工烙铁焊,还能用于自动化锡焊,可以广泛运用于电子电气工业中的电池、仪器和仪表、各种家用电器的自动化锡焊,易于提高生产效率、降低生产成本,并提高锡焊制造的产品质量。

### 技术背景:

[0002] 随着电子制造和封装技术的迅猛发展,传统手工烙铁锡焊已经无法满足日益提高的产品制造效率和低成本需求,迫切需要采用自动化锡焊代替传统手工烙铁锡焊。自动化锡焊不仅能提高生产效率、降低人工成本,而且可以实现高精密连接,保证产品质量,目前已越来越受到工业界的重视和采用。另外,虽然锡焊材料从波峰焊用锡条转变到回流焊用锡膏,已经顺利实现了电子组装的小型化、高密度、高可靠性连接,然而某些特定的元器件的组装仍难以采用回流焊工艺,尤其是对于某些局部化、小密度、低精度焊接无需采用回流焊工艺时,采用自动锡焊则更方便、高效且易于保证产品质量稳定性,比如电子和电力工业中的电池引线连接,以及仪器仪表和各种家用电器组件锡焊等;因此,研制和开发用于自动软钎焊的焊锡丝具有很好的工程应用价值。

[0003] 与传统手工烙铁锡用焊锡丝相比,对自动锡焊用焊锡丝的要求主要是:它必须能够实现快速润湿并顺利铺展,否则容易导致连锡或空焊。这就要求自动锡焊用焊锡丝具备以下特点:(1)助焊剂活性强,能迅速去除表面氧化膜并实现焊料合金的快速润湿;(2)高温抗氧化性能好;(3)焊料合金在焊接过程表面张力小,能顺利铺展;(4)活性物质作用温度范围较广,且在较高温度下保持活性。目前大部分研发工作都停留在手工烙铁锡焊用锡丝,研制和开发专门的自动锡焊用锡丝的需求愈来愈高。

[0004] 公开号为CN101049662A,名称为“无铅软钎焊料丝用无卤素助焊剂及制备方法”的发明专利公开了由质量百分比如下的物质组成:有机酸活化剂0.2~3%、非离子表面活性剂0.2~3%、缓蚀剂0.05~1.5%、消光剂0.05~1.5%、改性松香余量。该助焊剂为了实现无卤化,舍弃了强活性物质,虽然可用于一般的手工烙铁焊,但是难以适用于自动化锡焊。

[0005] 公开号为CN102039499A,名称为“无铅药芯焊锡丝用的固体助焊剂及制备方法”的发明专利公开了由质量百分比如下的物质组成:载体77~89%、活化剂9~20%、表面活性剂0.5~1.5%、缓蚀剂0.5~1.5%。

[0006] 公开号为CN103128460A,名称为“一种无铅焊锡丝用免清洗助焊剂”的发明专利公开了由质量百分比如下的物质组成:松香树脂35~50%、有机酸活性剂5~15%、保护剂5~12%、表面活性剂0.1~1.0%、缓蚀剂0.5~1.0%、溶剂余量。上述两种助焊剂虽不含卤素,试图采用较多的有机酸提高活性,但其活性较弱,去膜速度缓慢,无法实现快速润湿和铺展,并且较多的有机酸容易导致焊后残留多,影响焊点可靠性。

[0007] 公开号为CN103464932A,名称为“一种机器人自动焊接焊锡丝用的助焊剂及其制备方法”的发明专利公开了有质量百分比如下的物质组成:线性聚合物6.0~11.0%、高温

溶剂5.0~8.5%、活性剂2.0~3.5%、表面活性剂0.2~1.2%、松香树脂余量。该助焊剂中加入线性聚合物,有效地解决了焊锡丝中助焊剂分布间断和不均匀性问题,虽然用了有卤活性剂,但是选用的活性物质活性较低,在自动锡焊过程中不易实现快速润湿,难以保证顺利焊接。

### 发明内容

[0008] 本发明旨在提出一种自动锡焊用高性能焊锡丝助焊剂。该助焊剂各成分均匀、无气泡、活性强,可以使用常规技术手段顺利实现灌芯挤压获得焊锡丝,使用该助焊剂制备的自动焊软钎焊高性能焊锡丝具有上锡速度快、铺展性好、空焊和虚焊率低、焊后绝缘电阻高等特点,特别适用于自动锡焊作业的技术要求。

[0009] 本发明目的技术方案实现如下:

[0010] 使用该助焊剂制备的自动焊软钎焊高性能焊锡丝,其特征在于以重量百分比计算,助焊剂的原料组成为:

有机酸活性剂	2.0~7.0%
活性增强剂	1.0~5.5%
助溶剂	7.0~15.0%
[0011] 表面活性剂	0.1~1.5%
缓蚀剂	0.1~1.5%
抗氧化剂	0.5~1.5%
改性松香	余量

[0012] 制备方法:将助溶剂和改性松香依次投入反应釜中混合,加热至120~140℃并保温,搅拌20~30min,使固形物充分溶解;随后依次加入有机酸活性剂、活性增强剂、表面活性剂、缓蚀剂,抗氧化剂。加热温度维持在130~140℃,搅拌30-40min,使其全部融入松香中。

[0013] 所述的有机酸活性剂为碳原子数小于6的羧酸或共价键卤代酸的两种或者多种组合。所述碳原子数小于6的羧酸为乙二酸、戊二酸、己二酸、丁二酸、羟基丁二酸、2,3-二羟基丁二酸、联二丙酸、丙二酸、2,2-二羟基甲基丙酸;所述共价键卤代酸为5-氯水杨酸、2,3-二溴丁二酸。所述有机酸活性能够快速去除表面氧化膜,实现快速润湿。机理如下:1)采用小分子量羧酸、含羟基羧酸和共价键卤代酸复配,确保在150~280℃温度区间均有活性;2)对于相同质量的高碳羧酸,小分子量二元羧酸含有的羧基较多,释放出的H<sup>+</sup>相对更多;3)采用二元羧酸、羟基羧酸和卤代羧酸,形成电子诱导效应,极大增加了羧基的电离程度,显著提高了助焊剂的去氧化膜速度。

[0014] 所述活性增强剂为环己胺氢溴酸盐、二苯胍氢溴酸盐、二乙胺氢溴酸盐、三乙胺氢溴酸盐、正丁胺氢溴酸盐、2-溴乙胺氢溴酸盐、盐酸胍、溴化胍中的一种或多种。有机胺的氢卤酸盐和胍的氢卤酸盐在焊接过程中容易释放出氢卤酸,电离出大量H<sup>+</sup>离子进一步有效的去除表面氧化物实现快速润湿,并且有机胺容易与Cu<sup>2+</sup>离子形成络合物,该络合物与熔融焊料

中的锡作用生产金属铜,进一步促进焊料的铺展。当有机胺的氢卤酸盐含有卤代共价键时(如2-溴乙胺氢溴酸盐),通过吸电子诱导效应可以促进 $H^+$ 离子的大量电离。另外,肼的氢卤酸盐在焊接过程中释放出氨气并少量残留于焊点,可以起到酸碱中和作用,缓解残留物对焊点的腐蚀。

[0015] 所述高沸点醇醚类助溶剂为四氢糠醇、乙二醇单丁醚、丙三醇,聚乙二醇2000-4000中的一种或多种。助焊剂中各物质溶解不均匀容易导致松香飞溅或者产生锡珠等问题,而高沸点醇醚类助溶剂可有效促进各物质的溶解,特别是较难溶解的活性增强剂。而且,高沸点醇醚类助溶剂还可少量改善助焊剂的润湿性。

[0016] 所述表面活性剂为氟碳表面活性剂FC-4430、氟表面活性剂FSN-100、仲辛基酚聚氧乙烯醚TX-10、十六烷基三甲基溴化铵、溴代十六烷吡啶、2,3-二溴1,4-丁烯二醇中的一种或两种。无铅焊料的熔点高、表面张力较大,加入表面活性剂可以有效降低熔融焊料和基板的表面张力,促进焊料的润湿和铺展。

[0017] 所述缓蚀剂为甲基苯并三氮唑、苯并三氮唑、三乙醇胺中的一种或多种。采用缓蚀剂可以抑制活性物质对铜基板的腐蚀。

[0018] 所述抗氧化剂为2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、邻苯二酚、2,6-二叔丁基对甲酚中的一种。抗氧化剂的加入可以减少自动锡焊过程中残留烙铁头上的锡氧化,以免将烙铁头上氧化后的锡渣带入下一个焊点而影响其可靠性。

[0019] 所述改性松香为水白松香、氢化松香、聚合松香、聚合氢化松香、水白氢化松香中的一种或两种。改性松香作为载体,比普通松香具有更高的酸值,起到一定活性剂的作用,在焊接过程中覆盖在熔融焊料表面,可以有效防止焊料的氧化,焊接后能形成一层致密的保护膜,增加焊点的绝缘性能。

[0020] 相对于现有技术,本发明具有如下优点:

[0021] 1) 本发明焊锡丝不仅能适用于手工烙铁焊,还能顺利实现自动锡焊,焊剂过程中上锡速度快,铺展面积大,空焊和虚焊率低;

[0022] 2) 本发明助焊剂中的有机酸活性剂和活性增强剂能够实现最佳配合,是实现快速润湿和铺展良好的决定因素;

[0023] 3) 采用本发明助焊剂制造药芯焊锡丝时工艺兼容性强、制程简单,使用常规技术手段即可进行焊锡丝的大批量拉拔成型;

[0024] 4) 采用本发明助焊剂制造的焊锡丝焊后绝缘电阻高,焊点残留物稳定且不发白。

## 具体实施方式

[0025] 下面结合实施例对本发明做进一步的说明;需要说明的是,实施例并不构成对本发明要求保护范围的限制。以下实施例组分含量均以重量百分比计。

[0026] 实施例1:

[0027] 一种自动锡焊用高性能焊锡丝助焊剂,助焊剂原料各成分按重量百分比如下:

	乙二酸	1.3%
	羟基丁二酸	2.5%
	环己胺氢溴酸盐	2.0%
	盐酸胍	2.5%
	四氢糠醇	8.0%
[0028]	聚乙二醇 2000	5.0%
	FC-4430	1.2%
	甲基苯并三氮唑	0.8%
	邻苯二酚	1.0%
	氢化松香	余量

[0029] 制备方法:将80.0克四氢糠醇、50.0克聚乙二醇2000和757.0克氢化松香投入反应釜中混合,加热至130℃,搅拌30min,使其充分溶解;随后依次加入13.0克乙二酸、25.0克羟基丁二酸、20.0克环己胺氢溴酸盐、25.0克盐酸胍、12.0克FC-4330、8.0克甲基苯并三氮唑、10.0克邻苯二酚。加热温度维持在135℃,搅拌35min,使其全部融入松香中。将获得助焊剂倒入挤压机松香桶中(温度稳定在133℃),采用Sn0.3Ag0.7Cu焊料合金筒进行拉拔,经过辊轧、中拉小拉后最终获得线径为0.8mm的自动锡焊锡丝。

[0030] 实施例2:

[0031] 一种自动锡焊用高性能焊锡丝助焊剂,助焊剂中各成分按重量百分比如下:

	丙二酸	1.0%
	己二酸	0.5%
	戊二酸	0.5%
	5-氯水杨酸	0.5%
	二乙胺氢溴酸盐	2.0%
	二苯胍氢溴酸盐	1.0%
[0032]	四氢糠醇	9.5%
	聚乙二醇 2000	5.0%
	十六烷基三甲基溴化铵	0.4%
	仲辛基酚聚氧乙烯醚 TX-10	0.6%
	甲基苯并三氮唑	0.8%
	邻苯二酚	1.0%
	氢化松香	余量

[0033] 制备方法:将95.0克四氢糠醇、50.0克聚乙二醇2000和772.0克氢化松香克投入反应釜中混合,加热至135℃,搅拌30min,使其充分溶解;加入10.0克丙二酸、5.0克己二酸、5.0克戊二酸、5.0克5-氯水杨酸、20.0克二乙胺氢溴酸盐、10.0克二苯胍氢溴酸盐、4.0克十六烷基三甲基溴化铵、6.0克仲辛基酚聚氧乙烯醚TX-10、8.0克甲基苯并三氮唑、10.0克邻苯二酚。加热温度维持在138℃,搅拌30min,使其全部融入松香中。将获得的助焊剂倒入挤压机松香桶中(温度稳定在133℃),采用Sn0.3Ag0.7Cu焊料合金筒进行拉拔,经过辊轧、中拉小拉后最终获得线径为0.8mm的自动锡焊锡丝。

[0034] 实施例3:

[0035] 一种自动锡焊用高性能焊锡丝助焊剂,助焊剂中各成分按重量百分比如下:

	2,3-二羟基丁二酸	2.0%
	2,3-二溴丁二酸	2.5%
[0036]	二乙胺氢溴酸盐	2.0%
	溴化胍	1.5%

	丙三醇	5.0%
	聚乙二醇 4000	2.0%
	溴代十六烷吡啶	0.5%
[0037]	2,3-二溴 1,4-丁烯二醇	0.5%
	苯并三氮唑	1.0%
	2,6-二叔丁基对甲酚	0.5%
	水白氢化松香	余量

[0038] 制备方法:50.0克将丙三醇、20.0克聚乙二醇4000和825.0克水白氢化松香投入反应釜中混合,加热至140℃,搅拌20min,使其充分溶解;随后依次加入20.0克2,3-二羟基丁二酸、25.0克2,3-二溴丁二酸、30.0克二乙胺氢溴酸盐、15.0克溴化胍、5.0克溴代十六烷吡啶、5.0克2,3-二溴1,4-丁烯二醇、10.0克苯并三氮唑、5.0克2,6-二叔丁基对甲酚。加热温度维持在130℃,搅拌40min,使其全部融入松香中。将获得的助焊剂倒入挤压机松香桶中(温度稳定在133℃),采用Sn0.3Ag0.7Cu焊料合金筒进行拉拔,经过辊轧、中拉小拉后最终获得线径为0.8mm的自动锡焊锡丝。

[0039] 实施例4:

[0040] 一种自动锡焊用高性能焊锡丝助焊剂,助焊剂中各成分按重量百分比如下:

	2,2-二羟甲基丙酸	1.0%
	2,3-二溴丁二酸	1.0%
	丙二酸	0.5%
	丁二酸	0.5%
	2-溴乙胺氢溴酸盐	1.0%
[0041]	正丁胺氢溴酸盐	0.5%
	乙二醇单丁醚	5.0%
	聚乙二醇 3000	5.0%
	FSN-100	0.7%
	三乙醇胺	0.1%
	2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚	1.2%
[0042]	聚合氢化松香	余量

[0043] 制备方法:将50.0克乙二醇单丁醚、50.0克聚乙二醇3000和835.0水白氢化松香投入反应釜中混合,加热至120℃,搅拌30min,使其充分溶解;加入10.0克2,2-二羟甲基丙酸、10.0克2,3-二溴丁二酸、5.0克丙二酸、5.0克丁二酸、10.0克2-溴乙胺氢溴酸盐、5.0克正丁

胺氢溴酸盐、7.0克FSN-100、1.0克三乙醇胺、12.0克2,6-二叔丁基对甲酚。加热温度维持在140℃区间,搅拌30min,使其全部融入松香中。将获得的助焊剂倒入挤压机松香桶中(温度稳定在133℃),采用Sn0.3Ag0.7Cu焊料合金筒进行拉拔,经过辊轧、中拉小拉后最终获得线径为0.8mm的自动锡焊锡丝。

[0044] 按照我国工信部SJ/T 11389-2009无铅焊接用助焊剂中规定的试验方法,对上述发明实施例1~4的焊锡丝进行检测,各项检测结果见表1。

[0045] 表1实施例1~4的测试结果

[0046]

实施例编号	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
助焊剂含量 (wt.%)	2.32	2.29	2.30	2.33
扩展率 (%)	91.25	93.32	88.45	89.24
润湿时间 (s)	<0.8	<0.8	<0.8	<0.8
绝缘电阻 (Ω)	3.0 × 10 <sup>11</sup>	5.3 × 10 <sup>11</sup>	8.2 × 10 <sup>11</sup>	7.1 × 10 <sup>11</sup>
飞溅性	轻微	轻微	轻微	轻微
烟味	淡	淡	淡	淡
铜镜腐蚀	无穿透 性腐蚀	无穿透 性腐蚀	无穿透 性腐蚀	无穿透 性腐蚀

[0047] 由表1结果可知,实施例1~4的焊锡丝润湿时间极短且扩展率大,将实施例焊锡丝进行自动化锡焊表明,实施例均可顺利进行自动化锡焊。焊接过程飞溅小、气味淡,焊后绝缘电阻均大于 $3.0 \times 10^{11} \Omega$ ,可以满足典型电子产品组装的自动锡焊工艺。