



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1651179 B

(45) 授权公告日 2011.05.04

(21) 申请号 200510006762.3

CN 1329964 A, 全文.

(22) 申请日 2005.02.04

JP 2003-62688 A, 2003.03.05, 全文.

JP 2002-307187 A, 2002.10.22, 全文.

(30) 优先权数据

2004-027587 2004.02.04 JP

审查员 杨勇

(73) 专利权人 千住金属工业株式会社

地址 日本东京都

专利权人 松下电器产业株式会社

(72) 发明人 俵文利 大西司 广濑慎悟

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 汪惠民

(51) Int. Cl.

B23K 35/26 (2006.01)

B23K 1/00 (2006.01)

(56) 对比文件

EP 1213089 A1, 2002.06.12, 权利要求 1, 2、
表 10.

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

Fe 熔食防止用焊料合金和 Fe 熔食防止方法

(57) 摘要

本发明提供在使用被覆有 Fe 或 Fe 类合金的软钎焊机器而以 Sn 为主成分的 Sn-Ag-Cu 类的无铅焊料合金进行软钎焊时、被覆有 Fe 或 Fe 类合金的软钎焊设备构件的 Fe 熔食防止方法以及 Fe 熔食防止用焊料合金。所述焊料合金是由 Ag :0.3 质量%以上 4.0 质量%以下、Cu :0.1 质量%以上 1.0 质量%以下、Co :0.001 质量%以上 0.5 质量%以下、必要时进一步含有 Ni :0.01 质量%以上 0.1 质量%以下、余量实际上为 Sn 而构成的合金组成的焊料合金。

1. 一种Fe熔食防止用松脂芯软焊料合金,其特征在于,是由Ag :0.3 质量%以上4.0 质量%以下、Cu :0.1 质量%以上1.0 质量%以下、Co :0.001 质量%以上0.5 质量%以下、余量实际上为Sn而构成。

2. 根据权利要求1所述的Fe熔食防止用松脂芯软焊料合金,其特征在于,Co :0.01 质量%以上0.1 质量%以下。

3. 根据权利要求1或者2所述的Fe熔食防止用松脂芯软焊料合金,其特征在于,Ag :3 质量%以上4.0 质量%以下。

4. 根据权利要求1~3中任意一项所述的Fe熔食防止用松脂芯软焊料合金,其特征在于,Cu :0.5 质量%以上1.0 质量%以下。

5. 根据权利要求1~4中任意一项所述的Fe熔食防止用松脂芯软焊料合金,其特征在于,所述焊料合金中进一步含有Ni 0.01 质量%以上0.1 质量%以下。

6. 一种被覆有Fe或Fe类合金的软钎焊用设备构件的Fe熔食防止方法,其特征在于,使用权利要求1~5中任一项所述的Fe熔食防止用松脂芯软焊料合金。

7. 一种被覆有Fe或Fe类合金的构件的Fe熔食防止方法,是使用被覆有Fe或Fe类合金的软钎焊用构件并以Sn为主成分的Sn-Ag-Cu类的无铅焊料合金进行软钎焊的方法,其特征在于,使用权利要求1~5中任一项所述的Sn-Ag-Cu类的Fe熔食防止用松脂芯软焊料合金来进行软钎焊。

Fe 熔食防止用焊料合金和 Fe 熔食防止方法

技术领域

[0001] 本发明主要涉及被覆 Fe 或 Fe 类合金的构件的 Fe 熔食防止用焊料合金和 Fe 熔食防止方法。本发明尤其还涉及当采用人工焊接在印制电路板上进行软钎焊时使用的软钎焊用设备构件的 Fe 熔食防止用焊料合金和 Fe 熔食防止方法。

背景技术

[0002] 近年来,在印制电路板的软钎焊中使用 Pb-Sn 合金。这种 Pb-Sn 合金是共晶组成 (Pb-63Sn),熔点为 183℃,相对低温下的软钎焊成为可能。因此,对于不耐热的电子零件,其热影响少,另外软钎焊性优良,所以具有未钎焊或去湿等软钎焊不良的发生也减少的优点。但是, Pb-Sn 合金含有对人体有害的 Pb 成分,所以最近在电子设备的软钎焊中使用不含 Pb 的所谓“无铅焊料”。

[0003] 无铅焊料是以 Sn 为主要成分,目前使用的无铅焊料合金除了是 Sn-3.5Ag(熔点: 221℃)、Sn-0.7Cu(熔点: 227℃)、Sn-9Zn(熔点: 199℃)、Sn-58Bi(熔点: 139℃) 等二元合金之外,还可以在它们当中适当添加 Ag、Cu、Zn、Bi、In、Sb、Ni、Cr、Co、Fe、Mn、P、Ge、Ga 等第三元素。

[0004] 本发明中所说的“……类合金”是指至少含有该成分的合金,当是如上所述的二元合金时,是指该二元合金本身、和向该二元合金中进一步添加 1 种以上的第三元素的合金。例如, Sn-Zn 类是指 Sn-Zn 合金本身和在 Sn-Zn 中添加 1 种以上的上述第三元素的合金, Sn-Ag 类是指 Sn-Ag 合金本身和在 Sn-Ag 中添加 1 种以上的上述第三元素的合金。

[0005] 目前, Sn-Ag-Cu 类无铅焊料合金的主流成为 Sn-3Ag-0.5Cu、Sn-3.5Ag-0.75Cu 等 Sn-Ag-Cu 类无铅焊料合金。Sn-Ag-Cu 类无铅焊料合金能够与人工焊接 (manual soldering)、流体焊接 (flow soldering)、回流焊接 (reflow soldering) 等所有的工作法相对应,软钎焊强度的可靠性以及软钎焊性出色。

[0006] 在实际使用的其他无铅焊料合金中,作为低成本的流体焊接用焊料合金有 Sn-0.7Cu 无铅焊料合金等 Sn-Cu 类合金,作为熔融温度低的回流焊接用焊料合金有 Sn-Zn 类焊料合金以及 Sn-In 类焊料合金等,不过从整体来看只占很小的比例。

[0007] 人工焊接是指手工作业的软钎焊,是使用烙铁 (soldering iron, soldering trowel) 而进行的。人工焊接是针对流体焊接、回流焊接的修正或后附加零件的软钎焊而进行的。烙铁的构造是在内置加热器的烙铁主体的顶端上安装有烙铁头。

[0008] 在烙铁头的母材上使用传热性优良的 Cu 以及 Cu 合金等,为了防止 Sn 引起的 Cu 的熔食,在其进行软钎焊的顶端部分上进行镀 Fe,或者在镀 Ni 的基础上进行镀 Fe 以进行被覆。

[0009] 但是,用于人工焊接的焊料合金,通过从以往的 Sn-Pb 类焊料合金置换成目前使用的 Sn-Ag-Cu 类无铅焊料合金,其烙铁头的消耗增强,烙铁的烙铁头的寿命约为 1/3。

[0010] 一直以来,作为对使用了无铅焊料时的烙铁头的 Fe 被覆层的腐蚀进行抑制的方法,提议使用已添加 Fe 0.01 质量%~0.2 质量%的焊料合金。(专利文献 1) 但是, Fe 向

无铅焊料合金的配合,具有相同软钎焊在每单位时间的 Fe 被覆层的腐蚀抑制效果,不过明显妨碍焊料的润湿性并延长软钎焊时间,所以结果是 Fe 被覆层被腐蚀。

[0011] 专利文献 1 :特开 2003-62688 号

发明内容

[0012] 本发明的目的在于,提供在使用被覆有 Fe 或 Fe 类合金的构件并以 Sn 为主成分的 Sn-Ag-Cu 类焊料合金进行软钎焊时、用于防止被覆有 Fe 或 Fe 类合金的软钎焊用设备构件的 Fe 熔食的焊料合金以及 Fe 熔食防止方法。

[0013] 由此,Fe 熔食现象变得显著的原因是通过置换成无铅焊料,易溶解 Fe 的焊料中的 Sn 含量升高,焊料自身的润湿性变差,采用烙铁的软钎焊时间约为 2 倍,和以往的 Sn-Pb 类焊料合金的熔融温度(约 183℃)相比,Sn-Ag-Cu 类无铅焊料合金的熔融温度(约 220℃)和焊料的熔融温度上升了约 40℃,所以烙铁头的使用温度也可以举例为从 Sn-Pb 类焊料合金的使用温度的 350℃~420℃上升至 Sn-Ag-Cu 类无铅焊料合金的使用温度的 380℃~450℃,其结果是增进与 Fe 的反应,被覆层容易被腐蚀。

[0014] 本发明者发现,等通过使用在 Sn-Ag-Cu 类无铅焊料合金中添加了微量 Co 的焊料,在 Sn-Ag-Cu 类无铅焊料合金中分散 Co 并防止 Fe 的溶解,从而难以引起烙铁的烙铁头的 Fe 熔食,于是完成了本发明。

[0015] 本发明中的 Fe 熔食防止用焊料合金是 Ag :0.3 质量%以上 4.0 质量%以下、Cu :0.1 质量%以上 1.0 质量%以下、Co :0.001 质量%以上 0.5 质量%以下、余量实际上为 Sn 而构成的合金组成的焊料合金。

[0016] 为了改善焊料合金的耐疲劳性,在上述焊料合金组成中也可以含 Ni 为 0.01 质量%以上 0.1 质量%以下。

[0017] 本发明的特征在于,是在使用被覆有 Fe 或 Fe 类合金的软钎焊用构件而以 Sn 为主成分的 Sn-Ag-Cu 类无铅焊料合金进行软钎焊时、使用含有 Co 为 0.001 质量%以上 0.5 质量%以下的 Sn-Ag-Cu 类无铅焊料合金来进行软钎焊的、被覆有 Fe 或 Fe 类合金的软钎焊用设备构件的 Fe 熔食防止方法。

[0018] 通过本发明,作为防止 Fe 熔食的容易引起 Fe 熔食的软钎焊用设备构件,可以列举出用于人工焊接的烙铁的烙铁头、用于软钎焊机器人的烙铁的烙铁头、以及用于修补(repair)装置的烙铁的烙铁头等。

[0019] 如上所述的构件如前所述通过镀 Fe 或者在镀 Ni 的基础上进行镀 Fe 而进行被覆。其中,在镀 Fe 中也包括类似 Fe-C 合金那样的 Fe 类合金镀。

[0020] 通过在本发明的 Sn-Ag-Cu 类无铅焊料合金中使用添加了 Co :0.001 质量%以上 0.5 质量%以下、优选 Co :0.01 质量%以上 0.1 质量%以下的焊料合金,与以往的 Sn-Pb 类合金相比,即使使用由焊料造成的 Fe 熔食强烈的 Sn-Ag-Cu 类无铅焊料合金,作为用于人工焊接的烙铁的烙铁头保护膜的 Fe 被覆层的熔食较少,烙铁头的寿命延长约 3 倍。

具体实施方式

[0021] 这里,关于本发明的焊料合金造成的 Fe 熔食防止机制,不是非常清楚,但有推测如下。

[0022] 即,“Fe 熔食”是在接触焊料的构件等中含有的 Fe 成分在软钎焊过程中消耗的现象,一般是指在熔融焊料中溶解 Fe 成分的现象。

[0023] 由此,在使用了无铅焊料合金的软钎焊中出现 Fe 的熔食的原因在于,通过 Sn 和 Fe 反应(相互扩散)而合金化,其易溶解于熔融焊料中的 Sn。Sn 的含量越多,Fe 熔食越显著。

[0024] 该现象在不锈钢中同样出现,产生不锈钢的熔食。不锈钢也是 Fe 类合金的 1 种,在本说明书中也包括这样的情况,称之为 Fe 熔食。

[0025] 由此可知,对于在无铅焊料合金中所见的防止 Fe 熔食,可以控制能够溶解 Fe 的量和其速度。

[0026] 那样的溶解量和速度因焊料组成和温度而异。因此,为了抑制 Fe 向焊料中的 Sn 溶解的速度,如同现有技术所见,通过预先在 Sn 中添加 Fe 而可以抑制。但是,在熔融状态下溶解的 Fe 也在凝固后几乎不相对于 Sn 固溶,即使溶解微量的 Fe,也会在凝固时析出(结晶)FeSn 化合物,所以引起液相线温度的上升。

[0027] 从元素周期表可知,Fe 是属于第 8 族的金属,和属于相同的第 8 族的 Co 和 Ni,属于第 6 族的 Cr 等被称为过渡金属,具有相似的性质。大多数的过渡金属和 Fe 一样,在 Sn 中不固溶,且作为化合物析出,所以引起液相线温度的上升,但 Ni 和 Co 具有产生共晶组成并使熔融温度下降的性质。本发明者等就着眼于这一点。

[0028] 当在 Sn-Ag-Cu 类无铅焊料合金中添加 Ni、Co 时,它们在熔融时溶解于 Sn 中。特别发现了,当为 Co 时,即使在 Sn-Ag-Cu 类无铅焊料合金中溶解微量的 Co,Fe、Ni、Cr 等同种过渡金属不能进一步溶解,从而抑制 Fe 类合金构件或者被覆有 Fe 或 Fe 类合金的构件的熔食。实验结果是具有和 Ni 的情况相同的效果,当向 Sn-Ag-Cu 类合金中添加 Ni 时,因为伴随液相线温度的上升,所以容许量受限制,从而不能添加大量的 Ni。另一方面,Co 的添加即使与 Ni 相比为微量也是有效的,另一方面,即使是与 Ni 相同的量,也未发现液相线温度的上升。

[0029] Co 向 Sn-Ag-Cu 类无铅焊料合金中的最佳添加量是根据 Sn 的含量来确定的,如果 Sn 为约 95%以上,则添加量是 0.001 质量%以上 0.5 质量%以下为好,更优选 0.01 质量%以上 0.1 质量%以下。

[0030] 当 Co 的量少于 0.01 质量%、特别是少于 0.001 质量%时,不产生被覆有 Fe 或 Fe 类合金的设备构件的抑制 Fe 熔食效果,另一方面,当 Co 的量多于 0.1 质量%、特别是多于 0.5 质量%时,引起液相线温度的上升,其作业性可能恶化。

[0031] 根据本发明,实现了特别适合于人工焊接的焊料合金组成,本发明的焊料合金的润湿性特别好。

[0032] Sn-Ag-Cu 类无铅焊料合金的熔融温度和采用可焊性 / 平衡测试法的零交时间如后述的表 1 所示。适合于人工焊接的无铅焊料的组成是零交时间在 3 秒以内的焊料。

[0033] 这里,Ag 相对于 Sn 的添加是使焊料合金的润湿性显著改善。Ag 相对于 Sn 基料的无铅焊料的添加是通过添加 0.3 质量%以上而显示效果,特别是当添加 3.0 质量%以上时,焊料合金的润湿性改善。当添加 Ag 为 4.0 质量%以上时,为了升高焊料合金的熔融温度而必须升高烙铁头的设置温度,从而增大 Fe 熔食。

[0034] 另外,Cu 相对于 Sn 基料的无铅焊料的微量添加在改善焊料合金的强度的同时,降低焊料合金的熔融温度,也改善润湿性。

[0035] Cu 的添加是通过添加 0.1 质量%以上、优选添加 0.5 质量%以上,显示预期的效果,当添加超过 1.0 质量%时,为了升高焊料合金的熔融温度而必须升高烙铁头的设定温度,反而增大 Fe 熔食。

[0036] 适合于人工焊接的 Sn-Ag-Cu 类无铅焊料合金,优选 Ag :0.3 质量%以上 4.0 质量%以下、Cu :0.1 质量%以上 1.0 质量%以下、余量为 Sn 的组成,其中,作为最优选的 Sn-Ag-Cu 类无铅焊料合金的组成,是 Ag :0.3 质量%以上且不到 4.0 质量%、Cu :0.1 质量%以上且不到 1.0 质量%、余量为 Sn。

[0037] 在这些无铅焊料合金中按照本发明添加 0.001 质量%以上 0.5 质量%以下、优选 0.01 质量%以上 0.1 质量%以下的 Co,由此可以减少烙铁的烙铁头对于镀 Fe 或者镀 Fe 类合金的 Fe 熔食。

[0038] 如此,在被覆有 Fe 或 Fe 类合金的软钎焊用构件的 Fe 熔食防止方法中使用的本发明的焊料合金组成,是 Ag :0.3 质量%以上 4.0 质量%以下、Cu :0.1 质量%以上 1.0 质量%以下、Co :0.001 质量%以上 0.5 质量%以下、余量实际上为 Sn 而构成的合金组成的焊料合金。优选焊料合金是 Ag :0.3 质量%以上 4.0 质量%以下、Cu :0.1 质量%以上 1.0 质量%以下、Co :0.01 质量%以上 0.1 质量%以下、余量实际上为 Sn 而构成的合金组成的焊料合金。

[0039] 根据本发明,通过在被覆有 Fe 或 Fe 类合金的软钎焊用构件的 Fe 熔食防止方法中使用的焊料的焊料合金组成中添加微量的 Ni,能够改善焊料合金的耐疲劳性。关于添加的 Ni,当 Ni 少于 0.01 质量%时没有改善耐疲劳性,当 Ni 多于 0.1 质量%时,析出 Ni,焊料合金的熔点上升至 300℃附近,因为必须升高烙铁的设定温度,所以 Fe 熔食增大。

[0040] 本发明的焊料合金的形态可以是任何形态,但因要防止 Fe 熔食,所以多用于流体焊接或回流焊接的修正或后附加零件的软钎焊,所以多用作所谓的松脂芯软焊料。

[0041] 这里,松脂芯软焊料是在棉絮状成型的焊料的中心部预先存在大致 3%的助熔剂的焊料,是焊料合金的供给和助熔剂的添加同时进行的已众所周知的焊料合金的一个使用形态。当然,此时的助熔剂也是公知的物质,例如松香类或者卤素类,但现在优选松香类。其中,用于松脂芯软焊料的助熔剂的组成已经在 JIS 中有所规定,也可以在本发明的情况下采用,没有特别限制。

[0042] 实施例

[0043] 制造表 1 所示的各焊料合金组成的松脂芯软焊料,软钎焊印制电路板的凸起,研究烙铁头的可能使用次数。焊料合金组成、其熔融温度、润湿平衡法的零交时间以及烙铁头的可能使用次数的结果同样地汇总到表 1 中。

[0044] 表 1

[0045]

焊料组成		Sn	Ag	Cu	Co	Ni	其他	熔融温度 (℃)		零交时间 (sec)	使用次数 (点)
								固相线	液相线		
实施 例	1	余量	1	0.5	0.01	—		217	227	2.3	2180

	2	余量	0.3	0.5	0.01	0.01		218	228	2.5	2230
	3	余量	3	0.5	0.01	—		217	220	1.5	2877
	4	余量	3	0.5	0.1	0.01		218	221	1.6	2746
	5	余量	3.5	1	0.01	—		217	233	1.5	2843
	6	余量	3.9	0.5	0.01	—		217	229	1.3	3201
	7	余量	3.9	1	0.1	—		218	231	1.4	2981
	8	余量	3.9	1	0.1	0.1		218	233	1.4	2874
比较 例	1	余量	—	0.5	—	—		227	231	4.0	780
	2	余量	—	0.7	—	—	Fe 0.05	227	230	3.6	1463
	3	余量	0.3	0.5	—	—		217	228	2.6	985
	4	余量	0.1	0.7	—	—		217	228	3.1	820
	5	余量	3.5	1	1	—		217	270	3.2	1830
	6	余量	—	—	—	—	Pb37	183	183	0.8	3506
	7	余量	3.0	0.5	—	0.25		218	320	1.9	1980

[0046] 获得这些结果的试验条件如下所示。

[0047] (1) 烙铁头的使用次数

[0048] 凸起形状 : 圆形

[0049] 凸起尺寸 : 直径 0.8mm

[0050] 烙铁温度 : 焊料合金的熔融温度 +160℃

[0051] 烙铁头材质构造 : 母材 Cu

[0052] 底材镀 Ni (厚度 50 μ m)

[0053] 表面镀 Fe (厚度 30 μ m)

[0054] 松脂芯软焊料

[0055] 松脂芯软焊料直径 : 直径 0.5mm

[0056] 助熔剂的等级 : AA (JIS Z 3283)

[0057] 助熔剂含量 : 3 质量 %

[0058] (2) 熔融温度 (JIS Z 3198-1)

[0059] 测量方法 : 示差扫描热量测量法 (DSC)

[0060] 升温速度 : 5℃ / 分钟 载气 : 空气

[0061] (3) 采用润湿平衡法的润湿性测量 (JIS Z 3198-4)

[0062] 浸渍深度 :2mm

[0063] 浸渍速度 :5mm/ 秒

[0064] 浸渍时间 :10 秒

[0065] 钎焊温度 :250℃

[0066] 使用助熔剂 :ww 松香的 25% IPA 溶液

[0067] 在含 Co 0.001 质量%以上 0.5 质量%以下的本发明的焊料合金中,烙铁头的使用次数是可以使用近 3000 次,与此相对,比较例的没有放入 Co 的松脂芯软焊料的使用次数为 1000 次以下,即使是使用了上述的专利文献 1 公开的焊料合金的松脂芯软焊料也只能使用约 1500 次。