



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101357423 B

(45) 授权公告日 2011.03.09

(21) 申请号 200810131403.4

CN 1314229 A, 2001.09.26, 全文.

(22) 申请日 2005.12.16

审查员 张永锋

(62) 分案原申请数据

200510062036.3 2005.12.16

(73) 专利权人 浙江亚通焊材有限公司

地址 310021 浙江省杭州市江干区笕丁路
22号

专利权人 浙江省冶金研究院有限公司

(72) 发明人 顾小龙 王大勇 杨倡进 张利民

(74) 专利代理机构 浙江杭州金通专利事务所有
限公司 33100

代理人 梁寅春

(51) Int. Cl.

B23K 35/26 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1346728 A, 2002.05.01, 全文.

CN 1445048 A, 2003.10.01, 全文.

US 6176947 B1, 2001.01.23, 全文.

CN 1475327 A, 2004.02.18, 全文.

CN 1195592 A, 1998.10.14, 权利要求 1.

权利要求书 1 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

无铅锡焊料

(57) 摘要

对熔断器镀镍铜帽具有高润湿性、且强度和塑性高的无铅锡焊料以其重量为基准,含: Cu3.0-5.0%, Sb0.05-1.5% b, Bi 0.05-0.07%, Ag0.1-0.15%, RE0.002-0.25%, 余量为 Sn。本发明适用于电子行业无铅化封装。

1. 一种无铅锡焊料,其特征是以该焊料总重量计它由以下重量百分数的组分组成:

Cu 3.0-5.0% ;

Sb 0.05-1.5% ;

Bi 0.05-0.07% ;

Ag 0.1-0.15% ;

RE 0.002-0.25% ;

余量为 Sn。

无铅锡焊料

[0001] 本发明涉及焊料合金,特别是无铅焊料合金,主要用于电子行业的无铅化组装和封装。

背景技术

[0002] 熔断器是用来作为过载和短路保护用的电器,保护设备和电器的安全使用,广泛应用于电气安装、供电行业、设备制造和工业控制系统等领域。镀镍铜帽是熔断器的重要组成部分,其封装质量的优劣决定着熔断器的品质。传统的熔断器镀镍铜帽封装用焊料为锡铅焊料,然而近几年来,人们越来越关注铅对环境的污染和对身体健康的危害,世界各国相继出台一系列法令和法规来防止电子产品所带来的生态问题,限制铅在电子产品中的使用。在无铅化绿色制造这一大趋势下,熔断器镀镍铜帽也已经开始了无铅化封装。

[0003] 目前已开发出的无铅焊料主要有 Sn-Ag, Sn-Cu, Sn-Zn 和 Sn-Ag-Cu 等,并通过添加 Ag、Cu、P、Ni、In、Bi 等元素获得不同性能的系列产品。如千住金属工业株式会社的 JS3027441 专利和艾奥瓦州立大学的 US5527628 专利,分别公开了各自的 Sn-Ag-Cu 系列无铅焊料;松下电器产业株式会社的 CN1087994C 专利和北京工业大学的 CN1586793A 专利申请公开了各自开发的锡锌系列无铅焊料;千住金属工业株式会社的 CN1496780A 专利申请公开了一种锡铜系列无铅焊料;韩国三星电机株式会社的 CN1040302C、CN1040303C 专利和 CN1139607A 专利申请公开了锡铋系列无铅焊料等。

[0004] 虽然无铅焊料的种类较多,但目前适用、并应用于镀镍铜帽封装的无铅焊料是 Sn-0.7Cu 焊料。虽然在现有无铅焊料中,Sn-0.7Cu 焊料对镀镍铜帽的封装工艺适用性相对较高,成本也较低,但其对镀镍铜帽的焊接性仍然较差;Sn-0.7Cu 焊料熔化温度较低(227°C),封装过程中管壁溅锡现象严重;Sn-0.7Cu 焊料凝固区间窄,铜帽封装过程中的尺寸稳定性较差,上述这些原因导致镀镍铜帽封装产品的成品率较低。

发明内容

[0005] 本发明要解决已知技术中熔断器镀镍铜帽无铅封装时焊接性能差、成品率低的问题,为此提供本发明的无铅锡焊料,这种焊料对镀镍铜帽具有良好的润湿性能,焊接能力强,可大幅提高产品成品率。

[0006] 为解决上述问题,本发明

[0007] 特殊之处是以该焊料总重量计它由以下重量百分数的组分组成:

[0008] Cu 3.0-5.0%

[0009] Sb 0.05-1.5%

[0010] Bi 0.05-0.07%

[0011] Ag 0.1-0.15%

[0012] RE 0.002-0.25%

[0013] Sn 余量

[0014] 本发明无铅锡焊料合金组成成份及其重量百分含量根据以下理由确定:

[0015] 添加合金元素 Cu 可提高焊料的力学性能和加大熔化温度区间。然而 Cu 含量少于 0.9% 时,其作用不明显;而 Cu 含量超过 5.0% 时,塑性较差,难以进行拔丝等机械加工。本发明无铅锡焊料 Cu 含量选择在 0.9-5.0% 范围内,优选在 2.0-4.0% 范围内。

[0016] 添加合金元素 Ag 可降低焊料熔点,提高焊料的润湿性能,并通过生成弥散分布的锡银金属间化合物来提高焊料的强度。当 Ag 含量少于 0.1% 时,其作用不明显;然而 Ag 含量大于 4.0% 时,焊料合金塑性较差,并且 Ag 含量过多会导致生产成本的迅速上升。本发明无铅锡焊料 Ag 含量选择在 0.1-4.0% 范围内。

[0017] 添加合金元素 Sb 可提高焊料对镀镍铜帽的润湿性能,并可进一步提高焊料强度。Sb 含量少于 0.05% 时,这些作用不明显;然而 Sb 含量超过 3.0% 时,其对焊料润湿性能的改善程度趋于稳定,且焊料变硬,塑性较差,难以进行拔丝等机械加工。本发明无铅锡焊料 Sb 含量选择在 0.05-3.0% 范围内。

[0018] 添加合金元素 Bi 可降低焊料熔化温度,提高润湿能力。Bi 含量少于 0.05% 时,其作用不明显。然而 Bi 含量超过 3.5% 时,合金塑性较差,难以进行拔丝等机械加工。本发明无铅锡焊料 Bi 含量选择在 0.05-3.5% 范围内。

[0019] 添加 RE 元素能细化焊料合金的组织,提高焊料的力学性能。RE 含量少于 0.002% 时,其作用不明显;然而 RE 含量超过 0.5% 时,RE 易偏聚于晶界,导致合金力学性能较差。本发明无铅锡焊料 RE 含量选择在 0.002-0.5% 范围内。

[0020] Ni 与 Cu 可无限固溶,添加 Ni 元素既能细化焊料合金组织,又能提高焊料的塑性。Ni 含量少于 0.01% 时,其作用不明显;Ni 含量的加入会导致焊料熔点的升高,考虑镀镍铜帽封装温度的上限,Ni 含量限制到 0.8%。本发明无铅锡焊料 Ni 含量选择在 0.01-0.8% 范围内。

[0021] 本发明的无铅焊料,经对以下本发明实施例焊料的测试与计算表明,其对熔断器镀镍铜帽可焊性好,产品成品率高。

具体实施方式

[0022] 下面通过具体的实施例进一步说明本发明的无铅锡焊料。

[0023] 实施例 1

[0024] 将 40.0Kg 的 Sn 和 10.0Kg 的 Cu 放入氧化铝坩锅,置入中频炉内熔炼,熔炼温度 800℃,保温 2 小时,充分搅拌后出炉,冷却,制成含 Cu20% 的 Sn-Cu 中间合金。将 45.0Kg 的 Sn 和 5.0Kg 的 Sb 放入氧化铝坩锅,置入中频炉内熔炼,熔炼温度 400℃,保温 2 小时,充分搅拌后出炉,冷却,制成含 Sb10% 的 Sn-Sb 中间合金。将 30.0Kg 的 Sn 和 20.0Kg 的 Bi 放入氧化铝坩锅,置入中频炉内熔炼,熔炼温度 400℃,保温 2 小时,充分搅拌后出炉,冷却,制成含 Bi40% 的 Sn-Bi 中间合金。将 40.0Kg 的 Sn 和 10.0Kg 的 Ag 放入氧化铝坩锅,置入中频炉内熔炼,熔炼温度为 800℃,保温时间为 2 小时,充分搅拌后出炉,冷却,制成含 Ag20% 的 Sn-Ag 中间合金。将 48.0Kg 的 Sn 和 2.0Kg 的 RE 放入氧化铝坩锅,置入真空 中频感应熔炼炉内熔炼,熔炼温度为 1000℃,保温 2 小时,充分搅拌后出炉,冷却,制成含 RE4% 的 Sn-RE 中间合金。将 48.0Kg 的 Sn 和 2Kg 的 Ni 放入氧化铝坩锅,置入真空中频感应熔炼炉内熔炼,熔炼温度为 800℃,保温 2 小时,充分搅拌后出炉,冷却,制成含 Ni4% 的 Sn-Ni 中间合金。

[0025] 取上述 Sn-Cu 中间合金 0.250Kg, Sn-Sb 中间合金 0.035Kg, Sn-Bi 中间合金 8.8g

和纯锡 4.706Kg, 置入不锈钢锅内熔炼, 熔炼温度为 550℃, 保温时间为 1.5 小时, 充分搅拌后出炉, 浇铸在钢制焊条模具上, 获得无铅锡焊料条。

[0026] 实施例 2

[0027] 取实施例 1 中 Sn-Cu 中间合金 0.750Kg, Sn-Sb 中间合金 0.750Kg, Sn-Bi 中间合金 0.225Kg 和纯锡 3.275Kg, 置入不锈钢锅内熔炼, 熔炼温度为 550℃, 保温时间为 1.5 小时, 充分搅拌后出炉, 浇铸在钢制焊条模具上, 获得无铅锡焊料条。

[0028] 实施例 3

[0029] 取实施例 1 中 Sn-Cu 中间合金 1.200Kg, Sn-Sb 中间合金 1.400Kg, Sn-Bi 中间合金 0.413Kg 和纯锡 1.987Kg, 置入不锈钢锅内熔炼, 熔炼温度为 550℃, 保温时间为 1.5 小时, 充分搅拌后出炉, 浇铸在钢制焊条模具上, 获得无铅锡焊料条。

[0030] 实施例 4

[0031] 取实施例 1 中 Sn-Cu 中间合金 0.250Kg, Sn-Sb 中间合金 0.035Kg, Sn-Bi 中间合金 8.8g, Sn-Ag 中间合金 0.038Kg 和纯锡 4.669Kg, 置入不锈钢锅内熔炼, 熔炼温度为 550℃, 保温时间为 1.5 小时, 充分搅拌后出炉, 浇铸在钢制焊条模具上, 获得无铅锡焊料条。

[0032] 实施例 5

[0033] 取实施例 1 中 Sn-Cu 中间合金 0.750Kg, Sn-Sb 中间合金 0.750Kg, Sn-Bi 中间合金 0.225Kg, Sn-Ag 中间合金 0.500Kg 和纯锡 2.775Kg, 置入不锈钢锅内熔炼, 熔炼温度为 550℃, 保温时间为 1.5 小时, 充分搅拌后出炉, 浇铸在钢制焊条模具上, 获得无铅锡焊料条。

[0034] 实施例 6

[0035] 取实施例 1 中 Sn-Cu 中间合金 1.200Kg, Sn-Sb 中间合金 1.400Kg, Sn-Bi 中间合金 0.413Kg, Sn-Ag 中间合金 0.950Kg 和纯锡 1.037Kg, 置入不锈钢锅内熔炼, 熔炼温度为 550℃, 保温时间为 1.5 小时, 充分搅拌后出炉, 浇铸在钢制焊条模具上, 获得无铅锡焊料条。

[0036] 实施例 7

[0037] 取实施例 1 中 Sn-Cu 中间合金 0.250Kg, Sn-Sb 中间合金 0.035Kg, Sn-Bi 中间合金 8.8g, Sn-RE 中间合金 6.3g 和纯锡 4.700Kg, 置入不锈钢锅内熔炼, 熔炼温度为 550℃, 保温时间为 1.5 小时, 充分搅拌后出炉, 浇铸在钢制焊条模具上, 获得无铅锡焊料条。

[0038] 实施例 8

[0039] 取实施例 1 中 Sn-Cu 中间合金 0.750Kg, Sn-Sb 中间合金 0.750Kg, Sn-Bi 中间合金 0.225Kg, Sn-RE 中间合金 0.313Kg 和纯锡 2.963Kg, 置入不锈钢锅内熔炼, 熔炼温度为 550℃, 保温时间为 1.5 小时, 充分搅拌后出炉, 浇铸在钢制焊条模具上, 获得无铅锡焊料条。

[0040] 实施例 9

[0041] 取实施例 1 中 Sn-Cu 中间合金 1.200Kg, Sn-Sb 中间合金 1.400Kg, Sn-Bi 中间合金 0.413Kg, Sn-RE 中间合金 0.587Kg 和纯锡 1.400Kg, 置入不锈钢锅内熔炼, 熔炼温度为 550℃, 保温时间为 1.5 小时, 充分搅拌后出炉, 浇铸在钢制焊条模具上, 获得无铅锡焊料条。

[0042] 实施例 10

[0043] 取实施例 1 中 Sn-Cu 中间合金 0.250Kg, Sn-Sb 中间合金 0.035Kg, Sn-Ag 中间合金 0.038Kg, Sn-RE 中间合金 6.3g 和纯锡 4.671Kg, 置入不锈钢锅内熔炼, 熔炼温度为 550℃, 保温时间为 1.5 小时, 充分搅拌后出炉, 浇铸在钢制焊条模具上, 获得无铅锡焊料条。

[0044] 实施例 11

[0045] 取实施例 1 中 Sn-Cu 中间合金 0.750Kg, Sn-Sb 中间合金 0.750Kg, Sn-Ag 中间合金 0.500Kg, Sn-RE 中间合金 0.313Kg 和纯锡 2.688Kg, 置入不锈钢锅内熔炼, 熔炼温度为 550℃, 保温时间为 1.5 小时, 充分搅拌后出炉, 浇铸在钢制焊条模具上, 获得无铅锡焊料条。

[0046] 实施例 12

[0047] 取实施例 1 中 Sn-Cu 中间合金 1.200Kg, Sn-Sb 中间合金 1.400Kg, Sn-Ag 中间合金 0.950Kg, Sn-RE 中间合金 0.587Kg 和纯锡 0.863Kg, 置入不锈钢锅内熔炼, 熔炼温度为 550℃, 保温时间为 1.5 小时, 充分搅拌后出炉, 浇铸在钢制焊条模具上, 获得无铅锡焊料条。

[0048] 实施例 13

[0049] 取实施例 1 中 Sn-Cu 中间合金 0.250Kg, Sn-Sb 中间合金 0.035Kg, Sn-Bi 中间合金 8.8g, Sn-Ag 中间合金 0.038Kg, Sn-RE 中间合金 6.3g 和纯锡 4.662Kg, 置入不锈钢锅内熔炼, 熔炼温度为 550℃, 保温时间为 1.5 小时, 充分搅拌后出炉, 浇铸在钢制焊条模具上, 获得无铅锡焊料条。

[0050] 实施例 14

[0051] 取实施例 1 中 Sn-Cu 中间合金 0.750Kg, Sn-Sb 中间合金 0.750Kg, Sn-Bi 中间合金 0.225Kg, Sn-Ag 中间合金 0.500Kg, Sn-RE 中间合金 0.313Kg 和纯锡 2.462Kg, 置入不锈钢锅内熔炼, 熔炼温度为 550℃, 保温时间为 1.5 小时, 充分搅拌后出炉, 浇铸在钢制焊条模具上, 获得无铅锡焊料条。

[0052] 实施例 15

[0053] 取实施例 1 中 Sn-Cu 中间合金 1.200Kg, Sn-Sb 中间合金 1.400Kg, Sn-Bi 中间合金 0.413Kg, Sn-Ag 中间合金 0.950Kg, Sn-RE 中间合金 0.587Kg 和纯锡 0.450Kg, 置入不锈钢锅内熔炼, 熔炼温度为 550℃, 保温时间为 1.5 小时, 充分搅拌后出炉, 浇铸在钢制焊条模具上, 获得无铅锡焊料条。

[0054] 实施例 16

[0055] 取实施例 1 中 Sn-Cu 中间合金 0.500Kg, Sn-Sb 中间合金 0.350Kg, Sn-Bi 中间合金 0.125Kg, Sn-Ag 中间合金 0.250Kg, Sn-Ni 中间合金 0.038Kg 和纯锡 3.737Kg, 置入不锈钢锅内熔炼, 熔炼温度为 650℃, 保温时间为 1.5 小时, 充分搅拌后出炉, 浇铸在钢制焊条模具上, 获得无铅锡焊料条。

[0056] 实施例 17

[0057] 取实施例 1 中 Sn-Cu 中间合金 1.000Kg, Sn-Sb 中间合金 0.500Kg, Sn-Bi 中间合金 0.063Kg, Sn-Ag 中间合金 0.500Kg, Sn-RE 中间合金 0.063Kg, Sn-Ni 中间合金 0.500Kg 和纯锡 2.375Kg, 置入不锈钢锅内熔炼, 熔炼温度为 650℃, 保温时间为 1.5 小时, 充分搅拌后出炉, 浇铸在钢制焊条模具上, 获得无铅锡焊料条。

[0058] 实施例 18

[0059] 取实施例 1 中 Sn-Cu 中间合金 0.750Kg, Sn-Sb 中间合金 1.000Kg, Sn-Bi 中间合金 0.188Kg, Sn-Ag 中间合金 0.675Kg, Sn-RE 中间合金 0.188Kg, Sn-Ni 中间合金 0.875Kg 和纯锡 1.325Kg, 置入不锈钢锅内熔炼, 熔炼温度为 650℃, 保温时间为 1.5 小时, 充分搅拌后出炉, 浇铸在钢制焊条模具上, 获得无铅锡焊料条。

[0060] 实施例 19

[0061] 取实施例 1 中 Sn-Cu 中间合金 0.250Kg, Sn-Sb 中间合金 0.035Kg, Sn-Ag 中间合金 0.038Kg, Sn-Ni 中间合金 0.125Kg 和纯锡 4.553Kg, 置入不锈钢锅内熔炼, 熔炼温度为 650℃, 保温时间为 1.5 小时, 充分搅拌后出炉, 浇铸在钢制焊条模具上, 获得无铅锡焊料条。

[0062] 实施例 20

[0063] 取实施例 1 中 Sn-Cu 中间合金 0.750Kg, Sn-Sb 中间合金 0.750Kg, Sn-Ag 中间合金 0.500Kg, Sn-Ni 中间合金 0.500Kg 和纯锡 2.500Kg, 置入不锈钢锅内熔炼, 熔炼温度为 650℃, 保温时间为 1.5 小时, 充分搅拌后出炉, 浇铸在钢制焊条模具上, 获得无铅锡焊料条。

[0064] 实施例 21

[0065] 取实施例 1 中 Sn-Cu 中间合金 1.200Kg, Sn-Sb 中间合金 1.400Kg, Sn-Ag 中间合金 0.950Kg, Sn-Ni 中间合金 0.750Kg 和纯锡 0.700Kg, 置入不锈钢锅内熔炼, 熔炼温度为 650℃, 保温时间为 1.5 小时, 充分搅拌后出炉, 浇铸在钢制焊条模具上, 获得无铅锡焊料条。

[0066] 选用目前镀镍铜帽封装上使用较多的 Sn-0.7Cu 无铅焊料作为对比, 实施例和对比例的成份见以下表 1 所示。

[0067] 按 GB11364-89 《钎料铺展性及添缝性试验方法》国家标准进行了扩展率测试, 铺展基板为 0.2mm 厚的镀镍铜板。各焊料扩展率测试工艺均相同, 测试温度为 320℃, 时间为 15s, 并采用相同的助焊剂, 测试结果见以下表 2。由表 2 可见, 本发明无铅焊料的扩展率远大于对比例, 对镀镍铜帽具有较高的润湿性能和焊接性。

[0068] 采用差热分析仪测试各实施例和对比例的熔化温度, 测试结果见表 2。由表 2 可见, 本发明无铅锡焊料熔化温度较对比例高, 熔化温度区间较对比例大, 可确保无铅锡焊料在镀镍铜帽封装过程中处于半熔融状态, 减少溅锡和尺寸不稳定性现象, 提高产品成品率。

[0069] 根据 JIS 试验标准测试焊料力学性能, 试验温度为 25℃, 测试结果见表 2。由表 2 可见, 本发明无铅焊料的强度较高, 延伸率均大于 20%。因而本发明无铅锡焊料既满足焊接工艺对焊料的强度要求, 又具有良好的塑性, 很容易被加工成丝状以满足熔断器用镀镍铜帽的封装需求。

[0070] 表 1 焊料组分与含量

[0071]

实施例与 对比例	组分与含量 (wt%)						
	Cu	Sb	Ag	Bi	RE	Ni	Sn
实施例 1	1.0	0.07	—	0.07	—	—	余量
实施例 2	3.0	1.5	—	1.8	—	—	余量
实施例 3	4.8	2.8	—	3.3	—	—	余量
实施例 4	1.0	0.07	0.15	0.07	—	—	余量
实施例 5	3.0	1.5	2.0	1.8	—	—	余量
实施例 6	4.8	2.8	3.8	3.3	—	—	余量
实施例 7	1.0	0.07	—	0.07	0.005	—	余量
实施例 8	3.0	1.5	—	1.8	0.25	—	余量
实施例 9	4.8	2.8	—	3.3	0.47	—	余量
实施例 10	1.0	0.07	0.15	—	0.005	—	余量
实施例 11	3.0	1.5	2.0	—	0.25	—	余量
实施例 12	4.8	2.8	3.8	—	0.47	—	余量
实施例 13	1.0	0.07	0.15	0.07	0.005	—	余量
实施例 14	3.0	1.5	2.0	1.8	0.25	—	余量
实施例 15	4.8	2.8	3.8	3.3	0.47	—	余量
实施例 16	2.0	0.7	1.0	1.0	—	0.03	余量
实施例 17	4.0	1.0	2.0	0.5	0.05	0.4	余量
实施例 18	3.0	2.0	2.7	1.5	0.15	0.7	余量
实施例 19	1.0	0.07	0.15	—	—	0.1	余量
实施例 20	3.0	1.5	2.0	—	—	0.4	余量
实施例 21	4.8	2.8	3.8	—	—	0.6	余量
对比例	0.7	—	—	—	—	—	余量

[0072] 表 2 焊料性能测试结果

[0073]

实施例与 对比例	熔化温度 (°C)		扩展 率 (%)	拉伸 强度 (MPa)	延伸 率 (%)
	固相线温度 (°C)	液相线温度 (°C)			
实施例 1	231.5	234.7	76.4	39.3	33.9
实施例 2	233.1	250.6	78.9	58.7	32.2
实施例 3	235.2	261.4	79.5	74.5	25.5
实施例 4	224.2	226.5	78.1	39.5	33.8
实施例 5	228.4	239.3	83.0	64.3	29.6
实施例 6	231.5	251.0	81.8	86.9	22.6
实施例 7	231.7	236.4	78.6	40.5	33.7
实施例 8	233.4	255.3	77.1	65.7	35.1
实施例 9	238.1	267.6	76.7	70.8	28.4
实施例 10	232.1	234.2	75.1	41.2	34.4
实施例 11	229.6	251.5	77.5	57.3	35.6
实施例 12	233.7	262.2	78.7	74.5	24.7
实施例 13	224.7	227.8	79.5	39.1	33.6
实施例 14	230.0	243.3	82.5	67.7	26.5
实施例 15	232.5	254.2	80.6	93.7	21.2
实施例 16	222.5	231.2	80.4	62.1	31.3
实施例 17	232.4	257.2	80.7	60.5	34.2
实施例 18	235.6	262.8	81.5	53.9	30.1
实施例 19	224.7	227.9	77.6	39.2	41.3
实施例 20	229.3	241.6	80.4	43.5	37.7
实施例 21	233.5	258.4	79.4	60.7	34.4
对比例	227		70.3	38.4	23.6

[0074] 本发明无铅锡焊料的显著优点是：对熔断器镀镍铜帽具有良好的焊接性能，有利于提高镀镍铜帽封装产品的成品率。