



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101200025 B

(45) 授权公告日 2012. 09. 05

(21) 申请号 200710170251. 4

H05K 3/34 (2006. 01)

(22) 申请日 2005. 04. 18

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

60/562, 964 2004. 04. 16 US

60/609, 589 2004. 09. 14 US

EP 0938944 A2, 1999. 09. 01, 全文.

US 3445919 A, 1969. 05. 27, 全文.

US 4598858 A, 1986. 07. 08, 说明书第 1 栏第 63-67 行、第 2 栏第 3-24 行和第 47-68 行、附图 1.

US 3058441 A, 1962. 10. 16, 全文.

US 3755886 A, 1973. 09. 04, 全文.

CN 1178445 A, 1998. 04. 08, 全文.

(62) 分案原申请数据

200580013716. 4 2005. 04. 18

(73) 专利权人 P. 凯金属股份有限公司

地址 美国加利福尼亚州

审查员 杨勇

(72) 发明人 L·C·凯 E·J·塞维琳

L·A·阿吉尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 曹小刚 杨思捷

(51) Int. Cl.

B23K 31/02 (2006. 01)

B23K 35/22 (2006. 01)

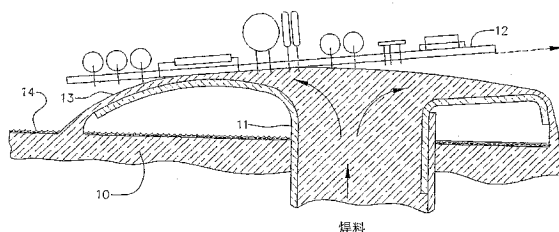
权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 6 页

(54) 发明名称

液体活性添加剂在焊接方法中用于降低熔融焊料粘度的用途

(57) 摘要

本发明是揭露一用于现场纯化熔融焊料的方法,其使得焊接方法更有效率且产生更好结果,特别是对于无铅焊接尤然。因为可靠焊接的温度降低,无铅焊料变得实用。一层活性添加物维持在熔融焊料的表面上,以自焊料来清除金属氧化物且将金属氧化物同化至一液体层内。活性添加物为具有亲核及/或亲电子基团的有机液体。一实施例中,维持在波峰焊接装置上的一层二聚酸自池清除金属氧化物,并同化可能形成于表面上的浮渣。金属氧化物的清除作用是净化该池并降低焊料的粘度,而焊接在波上的 PC 板或类似物具有可靠的焊接接头。



1. 一种液体活性添加剂在焊接方法中用于通过自熔融焊料池清除足够的金属氧化物以降低熔融焊料粘度的用途，

所述方法包括：

在熔融焊料池表面的至少一部分上维持包含所述液体活性添加剂的主要部分的单一层，从而自熔融焊料池清除金属氧化物；和

使受焊接物件接触该熔融焊料；

其中所述液体添加剂 (i) 具有亲核和 / 或亲电子基团，(ii) 用作所述焊料池表面上的氧阻隔，和 (iii) 通过同化氧化的金属来清除所述金属氧化物。

2. 根据权利要求 1 所述的用途，包括利用该熔融焊料来焊接物件。

3. 根据权利要求 1 所述的用途，其中所述活性添加剂包括二聚酸或三聚酸。

4. 根据权利要求 3 所述的用途，其中所述二聚酸是饱和的。

5. 根据权利要求 3 所述的用途，其中所述二聚酸具有在 24 至 60 范围的碳数。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的用途，进一步包括：使受焊接表面接触该熔融焊料。

7. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的用途，所述焊接方法为波峰焊、喷泉焊或级联焊。

8. 根据权利要求 6 所述的用途，其中所述受焊接表面是位于印制电路板上。

9. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的用途，其中所述熔融焊料是无铅焊料。

10. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的用途，其中所述熔融焊料池处于不大于 260℃ 的温度下。

11. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的用途，其中足够的活性添加剂被导入，以维持全部跨过该焊料池的静止表面的具有至少分子厚度的层。

12. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的用途，其中足够的活性添加剂被导入，以在浮渣形成于熔融焊料上时予以同化。

13. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的用途，其中足够的活性添加剂被导入，以在该焊料池的静止表面上形成具有至少三毫米厚度的层。

14. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的用途，其中足够的活性添加剂被导入，以在该熔融焊料池上形成保持至少四小时有效的层。

15. 根据权利要求 1 或 2 所述的用途，其中所述活性添加剂的主要部分包含脂肪酸的二聚体和 / 或三聚体的烃部分。

16. 根据权利要求 3 所述的用途，其中所述活性添加剂包含二聚酸。

17. 根据权利要求 1-5 和 16 中任一项所述的用途，包括将来自熔融焊料池表面的浮渣同化至浮在该池的表面上的液体活性添加剂内。

18. 根据权利要求 1-5 和 16 中任一项所述的用途，包括使含有金属的浮渣接触活性添加剂、在所述活性添加剂中同化氧化的金属及自所述活性添加剂分离出熔融焊料。

19. 根据权利要求 18 所述的用途，其中所述浮渣形成于焊料池的动态表面上而所述活性添加剂位于该焊料池的静止表面上。

20. 根据权利要求 18 所述的用途，其中所述浮渣形成于不包括活性添加剂的熔融焊料池的表面上。

21. 根据权利要求 18 所述的用途，其中从熔融焊料池移除所述浮渣之后，将所述浮渣

加热并与所述活性添加剂接触。

22. 根据权利要求 1 至 5 和 16 中任一项所述的用途,其中所述活性添加剂在室温下为液体。

23. 根据权利要求 1 至 5 和 16 中任一项所述的用途,其中所述液体活性添加剂在所述池的温度下是稳定的。

24. 根据权利要求 1 或 2 所述的用途,其中所述液体活性添加剂是一种比所述焊料具有更低密度的有机液体。

25. 根据权利要求 3 或 16 所述的用途,其中所述二聚酸是不饱和的。

26. 根据权利要求 1-5 和 16 中任一项所述的用途,另外包括随着时间在所述单一液体层表面上形成包含所述用过的添加剂的粘胶状物质。

27. 根据权利要求 26 所述的用途,进一步包括移除所述粘胶状物质。

28. 根据权利要求 27 所述的用途,其中在所述移除之后,另外的液体活性添加剂被引入在所述焊料池的表面上。

液体活性添加剂在焊接方法中用于降低熔融焊料粘度的用途

[0001] 本申请是分案申请,原申请的申请日为2005年4月18日、申请号为200580013716.4(PCT/US2005/013153)、发明名称为“焊接方法”。

[0002] 相关申请案之交叉参考

[0003] [0001] 本申请案请求2004年4月16日提交的美国临时申请案60/562,964号及2004年9月14日提交的美国临时申请案60/609,589号之提交日期的权益。

技术领域

[0004] [0002] 本发明是针对焊池的纯净或洁净的议题。已经发现自熔融焊料清除金属氧化物对于产生可靠且可再制的焊接接头而言是极为重要。当使用无铅焊料合金时,这尤其重要。利用池表面上的活性添加物层来清除及同化金属氧化物。这具有以不高于电子组件的260℃极限的温度产生可靠的无铅焊接接头的令人惊讶的结果。

背景技术

[0005] [0003] 电子元件通常是以铅-锡焊料焊接至印制电路(PC)板。260℃(500°F)的最大焊接温度已经变成产业标准,且此极限已经传播至许多其它参数。譬如,焊接至印制电路板的大部份元件是额定使用于260℃的最大温度。连续的焊接装置是建造为在约260℃的最大温度下操作。

[0006] [0004] 希望自焊料消除有害的铅,甚至进一步试图禁用铅。在现今使用铅-锡焊料的许多产品中,将需要无铅焊料。示范性的替代无铅焊料合金包括约有95-96.5%锡及3.5-5%银的锡-银及锡-银-铜合金。已经提出部分以锡为基础的焊料并添加铟、铋、镉、镍及/或锌。锡是无铅焊料的基底且通常是以占合金中大于90%的量出现。

[0007] [0005] 已经发展出可使PC板的自动焊接成为高度可靠的可靠的焊接方法。为了以诸如锡-银焊料合金等无铅焊料达成类似的可靠度,一般发现需要270至275℃(520°F或更高)的焊接温度。显然,这比常用的260℃极限更高并具有损伤组件的可能性。因此,特别是鉴于使用无铅焊料的来临的需求,非常需要降低此无铅替代合金的焊接温度。

[0008] [0006] 对于铅-锡焊料及替代焊料合金所关心的另一议题是焊料上的浮渣累积。浮渣是焊料中的金属氧化物累积。大量焊料会损失于浮渣中,然后需加以处理以回收及再循环金属。即便看不见浮渣时,熔融焊料表面上的少量亦会导致紧密分隔的引线之间的焊料桥接及/或不能湿润受焊接的表面,故获得了不完全或不良的接头。

[0009] [0007] 由于本发明的研究,我们此时确信焊池的纯净是焊接的一项重要的困难因素。分布在池中的金属氧化物似乎会与湿润及成功的焊接产生干扰。氧化物可能升高焊料粘度、提供在比起缺乏此等氧化物时固化的更高的温度下结晶化的成核部位、并可能造成焊接接头的弱点。因此,除了表面上可看见的浮渣之外,一项重要议题是熔融焊池的纯净。

[0010] [0008] 本发明的实践中发现,通过耐久性添加物可显著地最小化或甚至消除连续焊接装置中的浮渣形成。更惊人的是,无铅焊料合金发生合格焊接的温度已经降低多达

30 °F (16 至 17°C)。锡 - 银合金的焊接温度可处于或低于 260°C 极限。

[0011] [0009] 此外,在波峰焊装置中熔融金属的粘度具有惊人的降低。这可能有助于在 PC 板中的镀金属通孔处所获得的优良的焊接接头。焊接接头的此等改良亦由于如湿润平衡测试所显示的较好的湿润所致。相信焊池的洁净是其成因。

[0012] [0010] 可用来实践本发明的多种不同的波峰焊、喷泉焊 (fountainsoldering) 及级联焊 (cascade soldering) 系统是描述及图标于“ASM 手册 (ASM Handbook), Volume 6, 熔接、硬焊及软焊 (Welding, Brazing, and Soldering)”中。大体复制自“金属手册 (Metals Handbook)”第 1088 页的如图 4 所示的示范性装置包含一大桶或“焊料盆”,其中可以在所需要的焊接温度容纳熔融焊料 10。泵 (未图示) 自此熔融团块底部附近抽取焊料并驱迫其往上通过一或多个槽喷嘴 11,焊料就像瀑布般地自该一或多个槽喷嘴 11 侧向地从该槽在一或两方向中流动、并回到桶内。流动焊料的上表面常称为“波”。

[0013] [0011] 当此波峰焊装置使用于焊接时,印制电路板 12 移动横跨装置,故使 PC 板的下面接触熔融焊料的波 13 的上表面。熔融焊料湿润受焊接表面、且吸 (wick) 至镀金属通孔内及引线周围、且在其间产生良好的焊接接头。亦具有本发明可产生效用的所谓喷泉焊接机及级联焊接机。

[0014] [0012] 本发明的实践中,具有充分范围的液体活性添加物层是在焊接过程期间维持于熔融焊池上以维持池的纯净或洁净。此层提供了可使获得可靠焊接接头的温度充分地降低的惊人结果。液体层优选地包含材料,该材料在池温下呈现稳定、有效地阻绝空气中的氧抵达池的静止表面、且具有同化池中至少一种金属的氧化物且在一段商业可接受时间中保持液体的能力。一般而言,该材料包含具有亲核及 / 或亲电子端基的有机分子。羧基 -COOH 端基是特别优选的。示范性物质包含诸如下文更详细地描述的二聚酸。

[0015] 发明概述

[0016] [0013] 本发明的实践的一实施方式中,用于清除及同化金属氧化物的液体层的活性添加物被导入至焊池上,而受焊接表面接触熔融焊料。本发明包含自熔融焊料池或类似物来清除金属氧化物。此外,本发明包含在活性添加物中同化氧化金属。

附图说明

[0017] [0014] 图 1 为得自湿润平衡测试的力对时间的图形 ;

[0018] [0015] 图 2 为湿润平衡测试在一系列温度下的力对时间的图形 ;

[0019] [0016] 图 3 为用于显示本发明的实践的湿润平衡测试的力对时间的图形 ;

[0020] [0017] 图 4 以部分横向剖面半示意性地显示可用以实践本发明的示范性焊接装置 ;

[0021] [0018] 图 5 和图 6 为焊接接头的金相横剖面。

[0022] 具体实施方式详述

[0023] [0019] 本发明包含用于现场纯化熔融焊料的方法,其使得焊接方法更有效率且产生更好结果,特别是对于无铅焊接尤然。因为可靠焊接的温度降低,无铅焊料变得实用。

[0024] [0020] 本发明的实践的一优选实施方式中,在焊接过程期间液体活性添加物层维持在熔融焊料池上以维持该池的纯净或洁净。活性添加物包含一种材料,该材料自熔融金属来清除金属氧化物、在该池温度下呈现稳定、有效阻绝空气中的氧抵达该池的静止表面、

且具有在池中同化至少一种金属的氧化物的能力。活性添加物应在一段商业可接受的时间中保持液体。一般而言,该材料包含具有亲核及 / 或亲电子端基的有机分子。特别优选诸如二聚酸等中的羧基端基。

[0025] [0021] 虽然将活性添加物陈述为在该池温度下呈现稳定,这并不代表其在一无限长时间中呈现稳定。如下述,甚至一“稳定”的添加物在一段期间曝露于熔融金属池的恶劣条件之后亦将逐渐地劣化、氧化及 / 或变成装载着所同化金属到达粘性或粘胶状的程度。另一方面,会迅速蒸气化、不良冒烟或快速劣化及变成固体的材料不视为具稳定性。

[0026] [0022] 此说明书首先是勾勒出一焊接方法的一容易了解范例的轮廓,且稍后依需要添加细节与变异。波峰焊是为一种用来说明主体物的便利方式。

[0027] [0023] 因此,在其最简单形式中,活性添加物被添加至波峰焊装置中的熔融焊料中。活性添加物是一种比焊料具有更低密度且更快地分散横跨熔融焊料池的至少曝露出的静止表面的有机液体。金属氧化物浮渣形成减少,而表面上已形成的浮渣聚集在似乎包括活性添加物及所同化的金属氧化物的暗色液体中。当活性添加物加入池中时,熔融焊料中的金属氧化物立即被清除。所产生的经清除或经纯化焊池具有降低的粘度,且令人惊讶地可以在比常见无铅焊料先前所相信可行的更低的温度来形成可靠的焊接接头。虽然未测量,相信经清除的熔融金属比仍含有金属氧化物的金属更为有效地湿润受焊接的固体表面。

[0028] [0024] 充分的活性添加物被放入熔融焊料的池上以形成装置的桶中横跨焊料的曝露出静止表面的层,诸如图 4 所示。优选的是添加一充足量的活性添加物以在池的静止表面上提供将持续一工作日的至少一整班、或至少四小时的一层,故在该段时间中通常不需要养护。使印制电路板(或其它受焊接对象)接触到熔融焊料的至少一表面,故焊料湿润位于板及元件上的金属表面、并流动来充填镀金属通孔、固接电流引线、覆盖住接触垫等。在波峰焊装置中,PC 板接触自池底部附近所泵送的熔融焊料的波顶部。添加物可能未出现在波的动态表面上或其中使波落入池内的紊流区域中,但活性添加物是藉由自池的主要容积清除金属氧化物来增强焊接。

[0029] [0025] 优选地,添加物量是足以立即地同化来自池表面的金属氧化物。优选的是形成具有高达三毫米、或甚至更大厚度的层于熔融焊料的至少一部分表面上。此厚层的有利处在于:在需要清理该池之前,其可保持有效至少四个小时、且通常至少一整天。当该装置在较短期间操作时,则可能适用一较薄层。优选地,使用足够的添加物以维持已经同化金属氧化物的液体层而不让呈现固体的浮渣累积在表面上。

[0030] [0026] 不需要描述焊接方法的其它常规方面,诸如:焊接前将助熔剂施加至 PC 板,使用热空气刀或类似物来移除多余的焊料,或认为此 PC 板的任何所需要的先前或后续清理。不需要描述焊接 PC 板以外的其它对象的范例。

[0031] [0027] 添加物的残留物似乎是未留存在已从池施加焊料的 PC 板上,该池上譬如已经添加二聚酸。已经存在用于清理任何此等残留物的良性溶剂,诸如异丙醇及含有表面活性剂的水溶液等。甲苯可有效溶解及移除二聚酸,故为一种优选的活性添加物。

[0032] [0028] 二聚酸是一种高分子量二羧酸,其为液体(通常在室温呈粘性)、稳定且可耐高温。其通过中分子量的不饱和或饱和脂肪酸的二聚所产生且常含有 36 个碳(譬如,一含有三个羧基及 54 个碳的三聚酸亦为类似,等同于一约有 36 个总碳的较短脂肪酸链的三

聚体)。脂肪酸是由含有 4 到多达 30 个碳原子的脂族基的链所组成(但商业可用的脂肪酸具有最高达 22 个碳原子)且其特征在于末端羧基, -COOH 。乙酸以上的所有羧酸的通式是为 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{COOH}$ 。碳原子数包括 -COOH 基。

[0033] [0029] 脂肪酸可为饱和或不饱和。部分案例中,可能具有混合的饱和及不饱和脂肪酸的二聚体。示范性饱和脂肪酸包括软脂酸(C16)及硬脂酸(C18)。不饱和的脂肪酸通常是从植物衍生并包括通常含有 16、18 或 20 个碳原子及特征端基 -COOH 的脂族链。在最常见的不饱和酸中是包括油酸、亚油酸及亚麻酸,皆为 C18。在本发明的实践中,优选饱和脂肪酸。其在升高温度下比具有可察觉的双键的不饱和脂肪酸更为稳定。亦已知芳族脂肪酸,譬如苯基-硬脂、松香酸(abietic acid)及自松香衍生的其它脂肪酸。松香酸(rosin acid)包含 C20 单体且可包含菲环(譬如松香及海松酸)。当环只在一角落连结(如果不只一个位于一分子中)故分子具有“弹性”时,含有苯环的二聚体是相当能被接受。苯环是实质呈扁平且可堆积以在熔融焊料上形成单分子膜。芳族二聚酸亦可比类似碳数脂族二聚酸更具有热稳定性。

[0034] [0030] 脂肪酸的二聚体(及较高低聚物)是可为类似脂肪酸的二聚体或不同脂肪酸的共聚物。这可从本发明实践中具有效用的一商业等级的“二聚酸”组成物的质谱仪分析看出。如表 I 至 III 所示,发现“二聚酸”是约为 89% 的二聚体、约 6% 的单体(脂肪酸)及 5% 的三聚酸。

[0035] [0031] 用以制造二聚体的市售单体脂肪酸依据原料来源而明显地改变。椰油、花生油、棕榈油、橄榄油、玉米油、红花油、桐油、菜籽油、妥尔油(tall oil)、蒸馏妥尔油、得自海洋来源的油等之间所出现不同的酸的比例并不相同。此等油可能混搅以作进一步变化。

[0036] [0032] 二聚分子可由于脂肪酸来源及/或聚合参数而具有显著的变异。譬如,可能将一二聚体视为四个脂族链的 X 形结构,其具有位于一或多个链上的伯杂原子或反应端基。可依据源材料连结何处而使所有四个链具有各种不同长度。位于二聚酸上的典型的两个 -COOH 端基可能位于相邻链的末端上或相对的链的末端上。位于链末端上的杂原子可能相同或不同,虽然一般为两个,个别分子上可具有一或多个活性端基。

[0037] [0033] 若非具有可能在诸如 8,9- 替代 C18 烷烃中所发现的整齐的 X, C18 链上的侧链可能并非直接地相对,但基本上可能在沿着此链的任何位置上发现(譬如,侧链可能位于位置 3 及 12、或 3 及 9、或几乎任何其它的组合)。杂原子基本上可能沿着此链的长度而非位于碳链的末端上。并且,混合物中并非所有分子皆需相同且可能从未相同。

[0038] [0034] 因此,可依据原料单体及聚合条件及/或催化剂来制造广泛不同的二聚体、三聚体及更高聚合物。譬如,商业用“二聚酸”单单一个制造厂即可提供约两打不同的等级,且有许多制造厂每年制造约 235 百万磅的此等产物。许多这些二聚酸包括不同比例的单体、二聚体及三聚体。大部份是由妥尔油给料制成,但亦盛行采用其它脂肪酸来源。

[0039] [0035] 市售的二聚酸可具有混合的二聚体,亦即其中使两种脂肪酸彼此不同的二聚体,且可具有被二聚的饱和与不饱和脂肪酸的混合。因为二聚发生于不饱和的部位,从不饱和脂肪酸开始将可导致优选的饱和二聚体。

[0040] [0036] 示范性市售二聚酸及三聚酸是包括得自中国江西省宜春(音译:Yichun)市远大集团(音译:Yuanda Group)的亚非尔化学(Aver Chemical)的 AVER13、AVER17、AVER18 及 AVER19;得自俄亥俄州多福及密西西比州皮凯永的亚利桑那化学公司(Arizona

Chemical Company) 的 Century 1156、Unidyme 11、Unidyme 14、Unidyme 14R、Unidyme 18、Unidyme 22、Unidyme 27、Unidyme 35、Unidyme 40、Unidyme 60、Unidyme M-9、Unidyme M-15、Unidyme M-35、Unidyme T-17、Unidyme T-18 及 Unidyme T-22;得自俄亥俄州辛辛那提及依利诺州坎基的寇格尼司集团 (Cognis Group) 的 Empol 1008、Empol 1018、Empol 1022、Empol 1040 及 Empol 1062;得自康乃狄克州斯坦福的米德威斯伐哥 (MeadWestvaco) 的 MeadWestvaco DTC 155、DTC 175、DTC 180、DTC 195、DTC 275、DTC 295、DTC 595 及 SCT0;得自韩国 KYE, Yangjugun 的三字油化学公司 (音译: Samwoo Oil Chemical Co) 的标为 PM200 的二聚酸, 其为 80 至 90% 的二聚酸、10 至 20% 的三聚酸及 5% 最大值的单体酸;得自佛罗里达州莱克兰的解析效能产品 (Resolution Performance Products) 的产品;得自英国伦敦及德拉瓦州威明顿的优尼奎马 (Uniqema) 的 Pripol 1006、Pripol 1009、Pripol 1013、Pripol 1017 及 Pripol 2033;得自纽泽西州帕特森的布朗化学公司 (Brown Chemical Co. (经销商)) 的 Empol 1010、Empol 1014、Empol 1016、Empol 1018、Empol 1022、Empol 1024、Empol 1040 及 Empol 1041;得自密苏里州里奇蒙的太平洋环氧树脂聚合物公司 (Pacific Epoxy Polymers, Inc.) 的 Pacific Dimer Acid;及来自中国祥金 (音译: Hianjin) 的良友产品 (音译: Lianyou Products);中国长沙 (音译: Changsha) 的科迪亚有限公司 (Kodia Company Limited);及中国浙江 (音译: Zhejiang) 的浙江永在化学工业公司 (音译: Zhejiang Yongzai Chemical Industry Co.) 的各种不同的二聚酸产品。此清单相信并不完整且可从这些或其它供货商购得其它二聚酸及类似物。

[0041] [0037] 除了二羧基二聚酸以外, -COOH 基的亲核或亲电子取代一般亦可同样适用。部分可接受的端基就最严格的化学术语而言可能未视为亲电子或亲核的但仍能够与金属氧化物络合或形成非共价 (譬如配价) 键。对于此应用的目的来说, 此等端基被视为位于“亲核及 / 或亲电子的”范围内。譬如, 其它添加物包含胺、醇、硫醇、phosphenes 及酰胺, 作为二聚体及 / 或三聚体。其它添加物若在熔融焊池温度下不会离解则可适用, 包含酯、酐、二酰亚胺、内酯及内酰胺。(譬如, ERISYS GS-120, 亚油酸 - 二聚体的缩水甘油酯, 得自新泽西州牧尔司顿的专用化学公司 (Specialty Chemicals Inc.))。

[0042] [0038] 因此, 添加物可包含脂肪酸的二聚体及 / 或三聚体的碳氢化合物部分 (hydrocarbon moiety) 以及该碳氢化合物部分上的至少 - 亲核或亲电子基团。优选具有至少两亲核或亲电子基团, 且更明确言之这些基团是羧基。

[0043] [0039] 对于本发明的实践而言, 认为可使用具有至少八个碳原子 (C8) 的脂肪酸的二聚体及 / 或三聚体。若非使用约有 18 个碳原子的脂肪酸的二聚体, 较低原子量脂肪酸的三聚体可具有充分类似于作为焊池上的添加物的二聚酸的性质。

[0044] [0040] 活性添加物未必永远具有与脂肪酸的二聚体呈现对应的碳氢化合物部分。易言之, 适当的添加物是有机分子, 其具有碳氢化合物部分、及呈亲核性或亲电子性以捕捉池中的氧化锡及 / 或其它金属氧化物的一或多个官能团。譬如, 可接受在接近一末端处以侧链分开且具有位于分开的一或两末端上的亲核或亲电子基团的长链碳氢化合物 (优选为饱和)。

[0045] [0041] 焊池的活性添加物具有对于商业应用而言重要的性质。譬如, 添加物在池中熔融焊料温度下为液体, 并具有对抗氧化的充分稳定性及足够低的蒸气压以在熔融焊料池上保持活性液体层, 优选至少四个小时且甚至更佳一整天之久。活性添加物包括具有一

或多个亲核及 / 或亲电子端基的有机材料,并具有清除及同化池中至少一种金属的氧化物的能力,且优选地保持有效至少一整个工作轮班且更优选地约一天。优选地,此层活性添加物有效地阻挠空气中的氧抵达焊料的静止表面。理想上添加物亦为非腐蚀性、非传导性及非亲水性故在添加物残留于 PC 板或其它焊接对象上的情形中不会产生害处。

[0046] [0042] 因为市售二聚酸及 / 或三聚酸及其它适当含有亲核及 / 或亲电子基团的分子的数量相当大且“活性添加物”范围内的可能性数量甚至更大,具有部分这些性质的有些物质可能不像所描述般地完全有效,因此不适合用来实践本发明。

[0047] [0043] 譬如,脂肪酸的字典定义是低达单体中的四个碳原子。基于任意数项原因之故,此材料的二聚体可能并不适合。譬如,其可能具有过高的蒸气压(或过低的沸点),故不可使用在熔融焊料池上;其可能具有对于使用在 260℃ 焊池上而言过低的闪点;等等。然而,此较短链脂肪酸的较高低聚物可能适合使用。若缺乏部分上述性质将可容易地消除部分的候选材料。

[0048] [0044] 所幸,具有快速、容易且便宜的用来筛选候选活性添加物材料以避免不适用者的测试。显然,本领域普通技术人员可单纯通过得知诸如粘度、蒸气压、沸点、闪点、氧化稳定性等部分物理性质来消除部分物质。可能留下了部分候选物质,其中不确定其是否将良好地运作。则通过筛选测试来获知。此外,可能有通过筛选测试且实际上能够工作的物质,但其因为需在高温下以较长时程操作而在商业上并不实用。部分材料尽管可操作但比其它材料更迅速地劣化而可能不视为合乎商业使用。

[0049] [0045] 筛选测试很简单。焊料流是从诸如波峰焊装置等开始并观察此焊料流。将少量的候选物质添加至焊池上。当一候选物质可操作时,焊料的流动特征具有立即可以视觉分辨的变化。在堰部上方或通过槽的“瀑布”中的焊料是就像粘度降低般地呈现较具流体性。波的表面中的不规则性递减。焊料表面上的浮渣似乎聚集在泞浆的一或数区中,先前含有浮动浮渣的焊料表面的其它区域变得光亮且干净。固体浮渣由于被液体添加物同化而可能消失。可能可以量化此改变,但对于筛选而言并非必要。在典型的小波峰焊装置中只需要添加少量的材料亦即 50 至 100 毫升或更少,以自焊池产生视觉可分辨的变化并获得良好的焊接特征。可添加较大数量来评估添加物在熔融焊料池上的较长期的稳定性。

[0050] [0046] 将活性添加物添加至波峰焊装置的焊池表面的惊人结果是在于熔融金属的粘度几乎立刻降低。当活性添加物倾倒至不含活性添加物且可能具有部分可见浮渣的池上时,波的高度是立即增高。在波峰焊装置中,流入波内的金属是自焊池底部附近被抽取,所以浮动的活性添加物液体并非穿过泵的焊料的一部分。泵压力并无改变的情形下,波高度具有相当明显的变化。通过自动装置中的波上方的先前擦掠着 PC 板底部的波可能充分地升高而在此时譬如溢流板的顶部。

[0051] [0047] 金属氧化物在熔融金属中表现出具有溶解度或至少具有散布作用,诸如氧化锡在锡中的散布作用。只需少量的金属氧化物即可改变熔融金属的流变学。甚至熔融金属中小浓度的高熔点材料即可能升高金属的粘度。添加至熔融焊料池的活性添加物层表现出可清除及同化散布在熔融焊料中的至少部分的金属氧化物,藉以纯化或清除焊料,并降低熔融金属的粘度。这可解释了添加活性添加物时波峰焊装置中的流动特征的视觉可分辨变化,亦可解释焊料在受焊接元件上的改良的湿润作用。

[0052] [0048] 一示范性情况中,可允许一层氧化物浮渣在三个八小时轮班的操作中累

积于一小型商业波峰焊装置的焊料表面上。焊料盆且包括波的面积具有约 10×14 英寸 ($25 \times 35\text{cm}$) 的表面积。约 $1/3$ 或更大的表面由于其不位于流动的波中而为静止。将约 150 至 200ml 的二聚酸活性添加物添加至装置并形成表现出约 3 至 4mm 厚的层。浮动的浮渣大体是在半分钟以内被同化至液体层内。

[0053] [0049] 令人惊讶地,在两或三分钟之后,因为相比活性添加物层形成之前的波高度而言波高度显著地增加,泵送至波内的液体金属的粘度表现出减低。这被认为是金属氧化物自熔融金属清除的证据。此装置是以通过波的 PC 板操作并焊接另外的 24 小时。此层然后呈现暗色(很像巧克力)及粘胶状,但仍可有效同化金属氧化物。层的容积自其原始厚度增大约 50 至 100%。

[0054] [0050] 因此,此方法的一方面是为通过添加具有可自熔融焊料清除氧化物的亲核及/或亲电子基团的稳定的液体活性添加物来降低粘度及改良焊池的纯度。优选的亲核端基是 $-\text{COOH}$ 。通过清除或纯化金属氧化物的池来降低粘度,可使用较低的焊接温度。并且,金属氧化物被同化在液体活性添加物层中。自熔融金属的池清除金属氧化物特别显著地增强了受焊接固体(譬如铜)表面的润湿。

[0055] [0051] 此发明的一个惊人方面在于:利用诸如锡-银及以锡-银为基础的合金等无铅焊料合金发生可靠焊接的温度已经降低至不大于 260°C 。因此,焊接方法包含使受焊接的 PC 板或类似物以不大于 260°C 的温度来接触熔融焊料。此作用是发生在活性添加物已经施加至熔融焊料表面时。来自不含活性添加物的池的可相比较的接头焊接的可靠性需要高于 260°C 的温度。

[0056] [0052] 湿润平衡测试显示出当无铅焊料湿润于铜上时用以自金属清除氧化物的活性添加物的效力。一对测试中,试样是在 235°C 浸入 SAC 305 合金焊料,且在焊料盆中八秒之后并无任何湿润。图 1 是为这些测试的力对时间的图形。一个试样在约八秒后具有轻微的湿润。实际上,这是未湿润。

[0057] [0053] 试样亦分别在 245°C 、 255°C 及 265°C 浸入,而这些测试显示于图 2 的图形中。以 245°C 浸入的试样显示受阻滞的不良湿润(约四秒之后)。 255°C 的试样显示缓慢的不良湿润(约 1.5 秒之后)。 265°C 的试样显示良好的湿润(小于 $3/4$ 秒)。在这些测试期间池上并无添加物。

[0058] [0054] 将约两流体盎司(约 60 毫升)的二聚酸添加至焊料盆且使其分散至边缘。当以刀片推离时,约 $1/3$ 的熔融焊料表面具有一层估计约为 6mm 厚度的二聚酸。在试样浸入的区域中并不具有可见的二聚酸。表面上并没有可见的浮渣。将三个试样浸入,且各测试中在 235°C 具有良好的湿润。图 3 为显示这些结果的图形。每个样品约在 0.3 秒抵达零力的轴线,且在不大于 $3/4$ 秒时完全地湿润。

[0059] [0055] 二聚酸自焊料盆明显地清除且让浮渣形成之后,试样在 235°C 显示出显著受阻滞的湿润。三个试样的任一者在约两秒以前并无湿润。在约四秒之后发现合理的湿润。

[0060] [0056] 显然地,通过一层活性添加物浮在波峰焊装置或类似物的焊料池表面上,而使焊接接头表面的外观改变。铅-锡合金的良好质量的常规焊接接头具有平坦的光亮表面,且进行焊接的操作员是仰赖该外观来评估是否具有良好的接头。即便当已经产生可接受的接头时,诸如锡-银-铜合金等无铅焊料的表面通常是具有很粗或粒状的外表。表面

上亦可能具有似乎为流线或补缀的有序不规则部。接头外观具有并未量化的主观观察,但其对于利用肉眼或小倍数放大镜的有经验操作员而言是很明显。

[0061] [0057] 已经发现,在活性添加物出现于焊料盆表面上之处自熔化物所形成的无铅焊接接头的表面一般具有常规铅-锡焊接接头的平坦(非纹路状)的光亮外观。当PC板在波峰焊装置中焊接时,使板的“底部”接触焊料的波的顶部。熔融焊料流经板中的镀金属通孔且沿着孔中的引线以形成延伸通往板“顶部”的接头。当此波峰焊装置上不使用活性添加物来制造此焊接接头时,顶及底表面上的接头外观具有细微差异。接头底部上的表面表现出较平坦,而顶部上的表面表现出较粗。然而,当活性添加物使用于焊料池上时,顶及底表面是在外观上相当类似且一般呈平坦及光亮状。

[0062] [0058] 此外,此无铅焊料的金相学外观依据是否使用活性添加物而不同。

[0063] [0059] 锡-银合金焊料包括共晶,所以当自熔化物凝固时具有二相结构;一基本上锡相及一富含银相(可能为金属间化合物)。铜及其它额外合金组件可能以足以维持可溶于这些相的一相中的够低的量出现,或者可以在使其于譬如100X的放大横剖面中不被注意到的小量及粒度出现成为第三相。横剖面(譬如以KOH溶液蚀刻)显示大面积的锡颗粒及较小面积的富含银的颗粒。

[0064] [0060] 当焊料来自于不含活性添加物层的池时,富含锡的颗粒倾向于略呈长形或不对称。当焊料来自于具有活性添加物层的池时,富含锡的颗粒是较为圆形或对称。此等差异未被量化,但有经验的操作员可容易观察到。图5为显示代表性焊接接头的放大横剖面的显微照片,该焊接接头通过来自不使用一层浮在熔融焊料池上的活性添加物的池的无铅焊料的波峰焊形成。图6为代表性焊接接头的类似横剖面,该焊接接头通过一层浮在熔融焊料池上的活性添加物的相同技术形成。

[0065] [0061] 方法中使用及不使用活性添加物的焊料的表面及颗粒结构的这些视觉观察为“平均值”。易言之,一接头或横剖面的观察可能未清楚地指示出是否以含有或不含活性添加物的方式来制造接头。个别的接头可能是模棱两可的,但在其它时间甚至单一接头亦足以分辨出含有或不含活性添加物的方法。当检查通过一方法所制造的一组接头时,可分辨出使用或不使用活性添加物。

[0066] [0062] 本发明的一方面包含将浮渣在熔融焊料上的形成减到最少。当熔融焊料曝露于空气时,具有金属的氧化。这些氧化物(通常称为浮渣)形成于表面上且在诸如波峰焊装置等连续焊接装置的操作期间产生累积。具有数项与浮渣形成相关联的问题。

[0067] [0063] 浮渣会干扰印制电路板的健全焊接。譬如,在严重情形中,其可能抑制受焊接表面的湿润并导致不良或不完全的接头。浮渣的出现亦牵涉到紧密分隔的电流引线或连接垫之间的焊料桥接。此外,浮渣是为焊料的浪费,且必须更替作为浮渣被移除的金属。对于铅-锡焊料,浮渣为一种有害的浪费。

[0068] [0064] 已发现,当活性添加物层添加至波峰焊装置中的熔融焊料的表面时,譬如,可减少浮渣的形成。曝露于空气的表面上所出现的活性添加物膜具有阻绝空气抵达金属表面及因此抑制氧化的作用。

[0069] [0065] 可形成于熔融焊料表面的曝露区域上的浮渣被同化至活性添加物层内。当浮渣在缺乏活性添加物情形下形成时,形成于焊料池上的浮渣通常包括金属氧化物及挟带的焊料金属。多达3/4或更多的浮渣可能呈现所挟带焊料的形式。本发明的实践中,浮渣

的金属氧化物部分似乎被留置在添加物层中而浮渣中所挟带的金属部分（若有任何的话）被返回至池中，所以丧失于浮渣中的焊料总量大幅地减少。似乎无任何可察觉的未氧化金属量被挟带在活性添加物中。因此，在焊接期间消耗较少焊料，且因为产生较少浪费而因此使成本降低。

[0070] [0066] 已发现，含有金属的浮渣可与活性添加物接触而被加热，且由于金属氧化物同化于添加物中而释放浮渣中挟带的金属。因此，譬如未使用活性添加物时在波峰焊装置中自焊料盆移除的浮渣是可被撇除及处理以收回焊料。浮渣被加热至一层活性添加物底下的焊料的熔点以上。该层可被搅拌以增进接触来加速处理。一滩熔融焊料形成及 / 或成长于添加物层底下而浮渣的其余部分被液体添加物所同化。

[0071] [0067] 具有被同化的氧化金属的活性添加物可被烘烤以收回锡及其它金属（譬如银）。部分锡矿砂通常是在烧煤或烧油式衬有耐火砖的旋转窑（或反射炉）中以预备消除杂质的最高达到 650℃ 的温度加以烘烤。可使用载有金属的添加物作为部分输入燃料或将其简单地添加至矿砂并埋在窑中。因为还原烘烤会产生不期望的烟雾且氧化锡为锡矿砂中最常见形式的金属，故采用氧化烘烤。可使用氧化条件的氯化烘烤（利用 NaCl）来从银分离出锡，且其是以烟气收回。

[0072] [0068] 虽然相信至少单分子膜形成于熔融金属的曝露表面的静止部分上方，在一动态或紊扰情形下金属表面区域可能未完全覆盖有此膜。因此，若具有显著的紊扰（诸如波掉落至池中的焊料池表面的情形）或迅速流动（诸如波的部分上），可能不存在连续膜。即便如果膜并非在整体表面均呈连续，尽量减少浮渣形成及自大部分焊料池连续性地清除金属氧化物将是有帮助的。

[0073] [0069] 形成浮渣的氧化可能需要成核部位来形成浮渣，其将与焊接产生干涉。通过移除大部份氧化物及使其与浮渣产生干涉的位置呈现隔离，成核部位减少且同理降低了浮渣的形成。易言之，浮渣持续形成但具有较慢的速率。浮渣若形成则被活性添加物所捕捉及同化并被移除以免造成伤害。

[0074] [0070] 至少，对于焊料池的添加应足以在熔融焊料的静止表面上维持基本连续的膜。若超过维持连续膜所需要的过多添加物，尚未知道具有任何害处。

[0075] [0071] 已经发现需要添加足够的活性添加物至波峰焊装置中的焊料盆的表面，以形成浮动的一层诸如约 1/4 至 1cm 可察觉厚度于池的至少一部分表面上。此量可在池养护之前让装置操作一天或更久（除非添加焊料来更替 PC 板上所使用者）。此层形成用于防止焊料在池中氧化的阻隔。少量氧化发生于波表面上且这些少许浮动的氧化物是朝向池中“瀑布式落回”。此新的金属氧化物立即被浮层所同化而基本上消失不见。

[0076] [0072] 放置在池上的一层活性添加物有多厚是略为依据池中的焊料容积而定。活性添加物的一重要功能是在于从熔融焊料清除金属氧化物。因此，不是主要取决于表面积，焊料量为池上所使用的添加物量的一种较好的测量方式。对于每 100 公斤焊料而言，约 100 毫升数量级的活性添加物似乎是为适当用量。这超出了初始清除的足够用量且可让池连续操作一段延长的时间。在池已经清除熔融金属中的氧化物之后，容积较不重要，而池上所维持的添加物量与表面积及使金属曝露于空气藉以形成氧化物的紊扰活动的关系更大。

[0077] [0073] 二聚酸当添加至池上时是为一种近似水白色的清澈状。随着金属氧化物被有机添加物所同化，此层逐渐地变暗。此层逐渐呈现茶、奶茶、可可茶、加奶咖啡及黑咖啡的

外观。相信变暗是部分地由于有机材料劣化且部分地由于同化金属氧化物所致。劣化可能由于聚合、分解或氧化所致,且可能包含所有这些过程。形成变暗的“粘胶状”层,且当被撇除时,至少活性添加物膜通常是留存在熔融金属的静止表面上,并持续有效地同化金属氧化物,阻挠空气与金属表面的接触并在金属中维持低量的氧化物。

[0078] [0074] 当活性添加物层诸如位于波峰焊装置中般地位于一动态池上时,发生此变暗作用,但显然具有比静止池上更慢的速率。池上的此层有机液体留存在池的较安静区域上,但可被推离其中使波落入池内的紊扰区。随后该活性层变暗,其粘度似乎增高藉以使其逐渐地朝向波的足部前进,且可能终将遭遇到流动离开波的金属。可能需要间歇地移除劣化或用过的材料。

[0079] [0075] 虽然活性添加物即便劣化后仍作为液体留存在池上,其可包括散布的固体。虽然呈现粘性且固体壳皮可能形成于区域中,添加物在池温度下持续表现作为液体,但具有相当粘性。亦发现即便添加物变成具相当粘性,仍可通过添加新鲜活性添加物来维持添加物的效力。当呈现相当暗色及粘胶状时,添加物的效力可能减小且可自池移除整体的可见的有机材料层。

[0080] [0076] 劣化的活性添加物层可通过耐高温“海绵”加以移除。譬如,在上述的生产规模操作之后,将一件约 $7 \times 20\text{cm}$ 的芳族聚酰胺纤维 (Kevlar™) 织造布放置在表面上。此紧密织布最高约为 6.5mm 厚。劣化的材料湿润芳酰胺并吸浸至布内。浮动的布补缀在表面周围被推动以沿着盆边缘来拣取添加物,当揭开时发现几乎所有可见的添加物层皆随着补缀被移除。

[0081] [0077] 已经发现昂贵的芳族聚酰胺纤维“海绵”并不重要。已经通过普通的绵毛圈布巾的拭抹作用,而自池熔融焊料成功地移除劣化的活性添加物。此布材并未用足以维持可察觉的损害或在池上留下任何残留物的方式来接触焊料。因此,可使用被活性添加物所湿润的便宜布材或其它纤维来移除用过的添加物。

[0082] [0078] 因为连续焊接装置中熔融焊料上的活性添加物层的效力可能在使用期间被劣化或耗尽,可能需要以约与消耗相同的速率来更换物质。可间歇地人工擦去或抽吸部分的活性添加物并将少量物质添加至焊料池中来维持有效层,藉以达成此作用。或者,可使此作用自动化进行以在装置操作期间间歇地或周期性地移除及添加少量的物质。

[0083] [0079] 当活性添加物为粘性液体(如同常见的案例)时,可通过任意多种不同可取得的液体配送器加以配送(譬如以滴状方式)。可利用诸如甲苯、己烷、辛烷、异丙醇、丁醇、己醇或类似物等适当溶剂来降低粘度。层的理想更新速率易由经验方式求出。用过或劣化的添加物可利用如上述的芳族聚酰胺海绵的自动化“擦拭”予以移除,或者可将液体抽吸离开表面。

[0084] [0080] 用于改变二聚酸或类似活性添加物的流变学的特别有用的材料为脂肪酸单体或短链酯(譬如 methyl butylate 或 dibutylate ester)。

[0085] [0081] 活性添加物可以用基本上无效成分加以稀释而不破坏效力。显著的稀释可能降低活性成份保持有效的时间或加速移除劣化材料的需求。譬如,已经将少量巴西棕榈蜡 (carnauba wax) (最高约达 1%) 添加至二聚酸以在加热时产生很舒服的气味。巴西棕榈蜡的 10% 稀释不会显著地降低效力或寿命。约 70% 二聚酸及 30% 蜡的稀释明显地降低有效寿命,但似乎不会降低效力。因为混合物比未稀释二聚酸更快变暗及变成粘胶状而

使有效寿命降低。因此,熔融焊料上的液体层优选具有大部份亦即大于约 50% 的活性添加物。也可将着色剂添加至活性添加物而无害处。

[0086] [0082] 活性添加物的特征在于:其可自熔融金属或浮渣“同化金属氧化物”,或“同化位于池中至少一种金属的氧化物”。这预定涵盖了同化处于其氧化状态的金属。尚未确切地了解“金属氧化物”是如何留置在活性添加物层上。不了解金属氧化物是否在分子中被取代或困在添加物中,且其可能皆为两者。可具有螯合、多价螯合、反应、或单纯为围绕。譬如,如果活性添加物上的反应基团为胺,金属离子可附接至添加物分子并释放水。活性添加物因为对于金属氧化物比熔融金属具有更大的亲和力故可清除及同化金属氧化物。

[0087] [0083] 因此,熔融焊料上及连续焊接装置中所使用的活性添加物可能通过在消除金属氧化物的过程中皂化而逐渐地劣化。有机添加物端基与金属氧化物之间可具有共价或配价(配位)键。很有可能,活性添加物的胶束有效地困住氧化物。实际上,有机液体的数个分子包围住金属氧化物的分子或分子组。金属氧化物的此同化作用是将添加物留下作为液体,但粘度可能增高。金属氧化物可能未以独特的理想配比分子被同化,且这并不重要。可能具有包含数个明显理想配比分子的公散键合的金属氧化物的低聚物。

[0088] [0084] 具有亲核或亲电子端基的活性添加物可能在熔融焊料合金的热量中形成“重金属皂”。就像大部份的盐,这些重金属皂具有高的耐热性,这可能有助于解释添加物为何在熔融合金的环境中不会快速劣化。

[0089] [0085] 依据需要,可通过最小化活性添加物分子中的不饱和来改良耐热性。降低不饱和将通过促进紧密的分子敛集来增高耐热性。因此,譬如,Sigma-Aldrich 产品 432369,其为一种氢化二聚酸,相较于不饱和的对应物而言可提供增强的耐热性。此外,芳香二聚酸或类似物具有增强的热稳定性。类似邻苯二甲酸的二羧基苯酸可能特别有用。可将氢化材料添加至活性添加物以增强热稳定性,诸如分别为十九氟癸酸(nonadecafluorodecanoic acid)或聚(二甲基硅氧烷-共-二聚酸)(poly(dimethylsiloxane-co-dimer acid),双(全氟十二烷基)封端(bis(perfluorododecyl)terminated):Sigma-Aldrich 产品 177741 及 434906 等(西格玛-欧爵区公司(Sigma-Aldrich Inc.),威斯康星州麦迪逊)。得自西格玛-欧爵区(Sigma-Aldrich)的其它二聚酸产品系包括其产品 430307、191043、191035、191019、434647 及 434655。

[0090] [0086] 活性添加物在焊接方法中并未表现为助熔剂。助熔剂在焊接中的功能是通过与膜起反应或使膜自基底金属表面放松而自基底金属来移除氧化物膜。熔融的助熔剂随后是在接头附近形成保护毯以防止再形成氧化物膜,直到熔融焊料驱排助熔剂及与基底金属起反应以形成金属间键为止。活性添加物是自熔融焊料清除金属氧化物并可能从未接触受焊接的固体表面。助熔剂亦可使用在固体表面上以便利此方法实践期间的焊接。助熔剂作用是作为一种分离、独立的功能。

[0091] [0087] 譬如,因为波中的熔融焊料自池底部泵送而远位于浮动层的添加物下方,相信活性添加物并未出现在波峰焊装置中的焊料波的顶部上。添加物既不可溶于亦不易散布于金属中。当池具有位于表面上的一层二聚酸时,在波峰焊的板上尚未发现添加物的残留。

[0092] [0088] 连续过程中添加至焊料的物质可诸如以间歇或周期性方式连续地添加,且相信不需要连续的添加。自焊料表面间歇地移除用过的液体残留物亦似乎已经足够,且在

重复此作用之处实际上是具有连续性移除。

[0093] [0089] 如上述,适合本发明实践所使用的二聚酸及 / 或三聚酸未必为脂肪酸的纯粹二聚体。已经提供包括少量单体及三聚体的二聚酸的范例。亦可适合使用具有显著比例的脂肪酸三聚体的所谓“三聚酸”。因此,譬如,约有三分之二的三聚体及三分之一的二聚体的三聚酸可能相当令人满意,特别是如果用来制造三聚体的脂肪酸具有少的碳数时尤然。因为三聚酸会比二聚酸更慢地劣化,比起主要为二聚酸的组合物而言,优选具有适当碳数的主要为三聚酸的组合物。

[0094] [0090] 在焊接方法中有效的二聚酸及三聚酸可从包括羧基中的碳约具有 18 个碳原子的脂肪酸制成。来自植物来源的易取得的脂肪酸一般是具有偶数个碳原子。因为其容易取得且便宜,优选具有 C14 至 C22 的碳数的脂肪酸制成的二聚酸。具有高碳数的二聚体及 / 或三聚酸可能适合部分焊接应用但不易购得。其亦可能有效使用在浸镀锌所用的锌池上。

[0095] [0091] 当碳数低于十二时,相信需要采用三聚体或更高的聚合物或树枝状聚合物来达成适当的碳部分 (carbon moiety) 长度以具有良好的成膜性能及金属氧化物同化。因此,二聚酸或均等物优选具有从 24 到 60 的碳数。最佳结果似乎可得自具有从 28 到 44 个碳数的二聚酸。当谈到碳数时,应当意识到,因为此等材料通常是针对不同脂肪酸的二聚体的混合物且可能包括具有较高或较低碳数的单体、三聚体及树枝状聚合物,其通常为二聚酸或类似物的“平均值”。因为树枝状聚合物可具有数个反应活性部位而不降低添加物的其它理想性质,树枝状聚合物可能特别有效。

[0096] [0092] 自焊料池清除金属氧化物的方法对于无铅焊料是特别有效。其适合常见的铅 - 锡焊料,但主观言之似乎提供较少优点。已经发现,活性添加物在无铅焊料的池上比铅 - 锡焊料合金池上更为有效。

[0097] [0093] 譬如,有时可在波峰焊装置的波的表面上看见浮渣“表皮”。此表皮移行跨过焊料盆表面直到抵达活性添加物为止,而在此处被同化至添加物内。尚不知此浮渣是否包括了所挟带的金属或大部分为氧化金属。如果浮渣中具有金属焊料,则其随着氧化金属被同化至添加物中时而释放且回到焊料池。

[0098] [0094] 相较于无铅焊料池,更具可见性的层形成于铅 - 锡焊料池中的动态波上。相信这是由于铅在焊接装置的条件中比起锡更容易且更快地氧化的动态效果。铅及其化合物的高密度亦可能起作用。相较于无铅氧化物的类似表皮,含铅氧化物的表皮是可进一步推动跨过静止表面朝向活性添加物。

[0099] [0095] 对于锡 - 银焊料及以为锡基础的三元焊料合金,譬如包括添加铜、镍、铋、锑、锌及 / 或铟锡 - 银合金,特别适合使用活性添加物。其对于纯粹的锡池亦为有效。如同众所周知,焊接方法亦与其使用的焊接装置独立无关。

[0100] [0096] 实际上,可通过不同的材料来进行保护熔融焊料表面使其不与空气接近以及清除金属中的氧化物的功能。因此,譬如,阻隔液体层是在池中形成于焊料表面的至少一部分上。阻隔液体譬如为有机油。此外,将氧化物清除剂添加至焊料池。适当的清除剂是比起氧化锡具有更高 (负) 的氧化物形成的自由能,藉以化学还原氧化锡。锡离子被还原至金属锡且可形成一替代性的氧化物。

[0101] [0097] 适当的液体氧阻隔层为有机油诸如脂肪酸油等,其譬如为椰油、花生油、棕

桐油、橄榄油、玉米油、红花油、妥尔油等单体。此等油可掺合以作进一步变化。额外的氧阻隔液体譬如包括其它植物油、油酸、硬脂酸、松香酸、软脂酸、亚油酸、亚麻酸、树脂酸、及此等油的二聚体、三聚体及树枝状聚合物。即便较低分子量的材料可能易起烟雾,因为可自该区域移除烟气及烟雾,仍可接受较低分子量的材料。

[0102] [0098] 因为较高分子量的材料较为稳定,故优选予以采用。适合使用取代的脂肪酸(包括二聚体及三聚体),其中取代了 $-COOH$ 基团的端基包括胺、酰胺、硫醇。多种不同较高熔点的石蜡及诸如蜂蜡等蜡、及其混合物是亦可形成适当的氧阻隔液体。优选饱和的直链脂族化合物,但亦可接受芳族材料。

[0103] [0099] 特别优选的氧阻隔液体包括脂肪酸单体、二聚体或三聚体的重金属(譬如锡)皂。亦适合使用轻金属皂(譬如钠、锂、钙、镁)。此皂可形成单分子膜于焊料的静止表面上以有效地阻绝氧的接近。极性液体因为能较良好地“湿润”熔融焊料以维持连续膜或层,故优选予以采用。

[0104] [0100] 在熔融焊料温度下不会产生离解的可能适合的其它添加物包含酯、酐、二酰亚胺、内酯及内酰胺,(譬如,ERISYS GS-120,亚油酸二聚体的缩水甘油酯,得自新泽西州牧尔司顿的专用化学公司(Specialty Chemicals Inc.))。因此,氧阻隔液体可包含脂肪酸的二聚体及/或三聚体的碳氢化合物部分及碳氢化合物部分上的至少一亲核及/或亲电子基团。适当的添加物为具有碳氢化合物部分的双官能有机分子,其提供了形成单分子膜于熔融焊料上的能力。

[0105] [0101] 低熔点无机盐或盐混合物亦可作为适当的氧阻隔。范例包括氯化钠铝($NaCl \cdot AlCl_3$,熔点 $185^\circ C$)、单氟醋酸钠、及金属氯化物、氟化物与溴化物的混合物。二价氯化锡($SnCl_2$,熔点 $246^\circ C$)可包括在此等混合物中以降低氧阻隔液体的熔点。

[0106] [0102] 流体氧阻隔层亦可为用以覆盖住表面的诸如氮或氩等惰性气体。已经在焊接方法中尝试氮来尽量减少浮渣形成。已经具有有限的成功,也许是因为氧在与焊料相邻释放时变成与氮混合所致。譬如,可利用较好的封闭及较高流率的氮来获得氮的令人满意的氧阻隔。因为氩具有较高密度且因此较不易与氧混合,故为一种较好的阻隔流体。当具有局限性的壁时,持续性的氩敷层可维持在池熔融焊料上方。

[0107] [0103] 焊接方法的第二添加物为氧化物清除剂或去氧化剂,以尽量减少熔融焊料中的金属氧化物及降低可能形成的氧化锡及其它金属氧化物。最常见的氧化锡种类显然是 SnO_2 ,而氧化物清除剂应比氧化锡具有更高的氧化物形成的自由能(亦即,较高的负自由能)以有效地降低氧化锡。最常将清除剂添加至熔融的锡或锡合金的体部。

[0108] [0104] 示范性的氧化物清除剂包括钙、镁、铝、锂、钾、钠、钛、锆、硅、钇、稀土金属及类似物。金属氢化物亦可提供强烈的氧化物清除作用。这些去氧化剂可直接添加至焊料或更优选地类似于铁合金添加至钢的方式利用锡合金的形式来添加。优选此等合金,因其快速地熔化而非缓慢溶解于焊料中。可形成丸状或膏状的氧阻隔材料及清除剂添加物粉末以同时自动地添加至焊料来更换消耗的添加物。气态脱氧剂或清除剂亦可注射至熔融焊料表面下方。譬如,含有80%氮、20%氢的还原气体可以气泡方式通过熔融金属。此还原混合物不具爆炸性。

[0109] [0105] 氧化物清除剂可包括在一池熔融金属的浮层中,作为独特层或散布在氧阻隔层中。譬如,部分沸石(天然或人工)是在其孔隙中多价螯合金属氧化物。因此,氧化物

可自熔融金属被清除及 / 或从可能在金属曝露于空气处所形成的浮渣被同化。此固体 (譬如沸石) 清除剂优选地与在金属上呈现稳定的液体予以合并, 故固体颗粒不会简单地增加池上的固体浮渣的容积。譬如, 作为脱氧剂的磷化合物可能位于氧阻隔层中而非如同上述的反应金属般地溶解于池中。

[0110] [0106] 氧化物清除剂或其产物优选是位于浮层中, 但取而代之是可为沉入熔融锡中的材料。钒及耗尽的铀为范例。如果使用此沉降材料, 优选在中水平或在波中未挟带有氧化物之处的其它地方自池来抽取波或类似物的焊料。

[0111] [0107] 已提及适合使用数种氧阻隔流体及脱氧剂。请了解基于不相关的原因 (譬如残留物可能为吸湿的), 其中部分可能不适合电子焊接应用。其仍可适合诸如牙医产品、珠宝、汽车散热器、管件等其它应用的焊接方法。

[0112] [0108] 若不采用金属清除添加物, 可将电极浸入焊料中。电极可为一被消耗的可牺牲物, 或其可电连接以电还原其表面上的金属氧化物而不被消耗。可使液体或气态脱氧剂以气泡方式通过焊料池来清除氧化物。如前述, 若不使用液体氧阻隔, 可以氮、氩或其它惰性气体来覆盖住焊料表面。因此, 广言之, 可连同分离的脱氧剂来使用流体氧阻隔。

[0113] [0109] 虽然就具有处于定位的元件的 PC 板的波峰焊加以描述, 本发明亦可用于预锡化 (pre-tinning) PC 板或元件引线及其它焊接方法。譬如, 利用与波峰焊装置中略为相同的方式, 新制造的 PC 板通过使板与熔融焊料接触而具有涂覆焊料的传导性区域。然后利用一股热空气的喷吹来吹除接触垫上过多的焊料且甚至从镀金属通孔予以吹除。用于制备 PC 板的技术被称为热空气焊料均涂 (HASL)。

[0114] [0110] 除了焊接 PC 板及类似物外, 可对于其它产品采用如此处所述的焊接方法。譬如, 时常通过将汽车散热器的核心沾浸至池熔融焊料中来焊接汽车散热器的核心。池上的一层活性添加物有利于此焊接。时常需焊接服饰珠宝及其它产品, 且此方法亦适合此等用途。

[0115] [0111] 譬如, 用以自熔融焊料来清除金属氧化物的活性添加物可引入无铅焊料导线的核心中。甚至一小滩熔融焊料的清除亦可增强湿润且允许比不含活性添加物的人工焊接 (人工或自动式) 可行的温度具有更低的焊铁温度。

[0116] [0112] 在将钢镀锡、制造浮玻璃、制造子弹或铅弹、制造玩具图案及包含熔融金属的其它方法时, 浮渣是一项麻烦的议题, 利用本发明解决此等问题亦为可行。当活性添加物可适当地抵抗升高的温度时, 此方法可使用于热浸镀锌。譬如, 此活性添加物可为三聚体或芳族化合物, 且可在室温下为固体而不脱离本发明的原理。此方法的其它用途对本领域普通技术人员而言是显而易见的。

[0117] 下文为上文引述的表格。

[0118] 表 I- 单体脂肪酸, 相对及绝对量

[0119]

单体	单体的 %	样品中的量
硬脂酸	48%	2.9%
油酸	43%	2.6%
亚油酸	9%	0.5%
合计	100%	6%

[0120] 表 II- 二聚脂肪酸, 相对及绝对量

[0121]

二聚体	二聚体的%	样品中的量
油酸 - 硬脂酸	3%	2.7%
油酸 - 油酸	18%	16.0%
亚油酸 - 油酸	46%	40.9%
亚油酸 - 亚油酸 ; 亚麻酸 - 油酸	14%	12.5%
亚麻酸 - 亚油酸	9%	8.0%
亚麻酸 - 亚麻酸	8%	7.1%
Mass 276- 亚麻酸	3%	2.7%
合计	101%	90%

[0122] 表 III- 三聚脂肪酸, 相对及绝对量

[0123]

三聚体	三聚体的%	样本中的量
油酸 - 油酸 - 油酸	14%	0.7%
油酸 - 油酸 - 亚油酸	46%	2.3%
油酸 - 亚油酸 - 亚油酸	26%	1.3%
亚油酸 - 亚油酸 - 亚油酸	13%	0.7%
合计	99%	5%

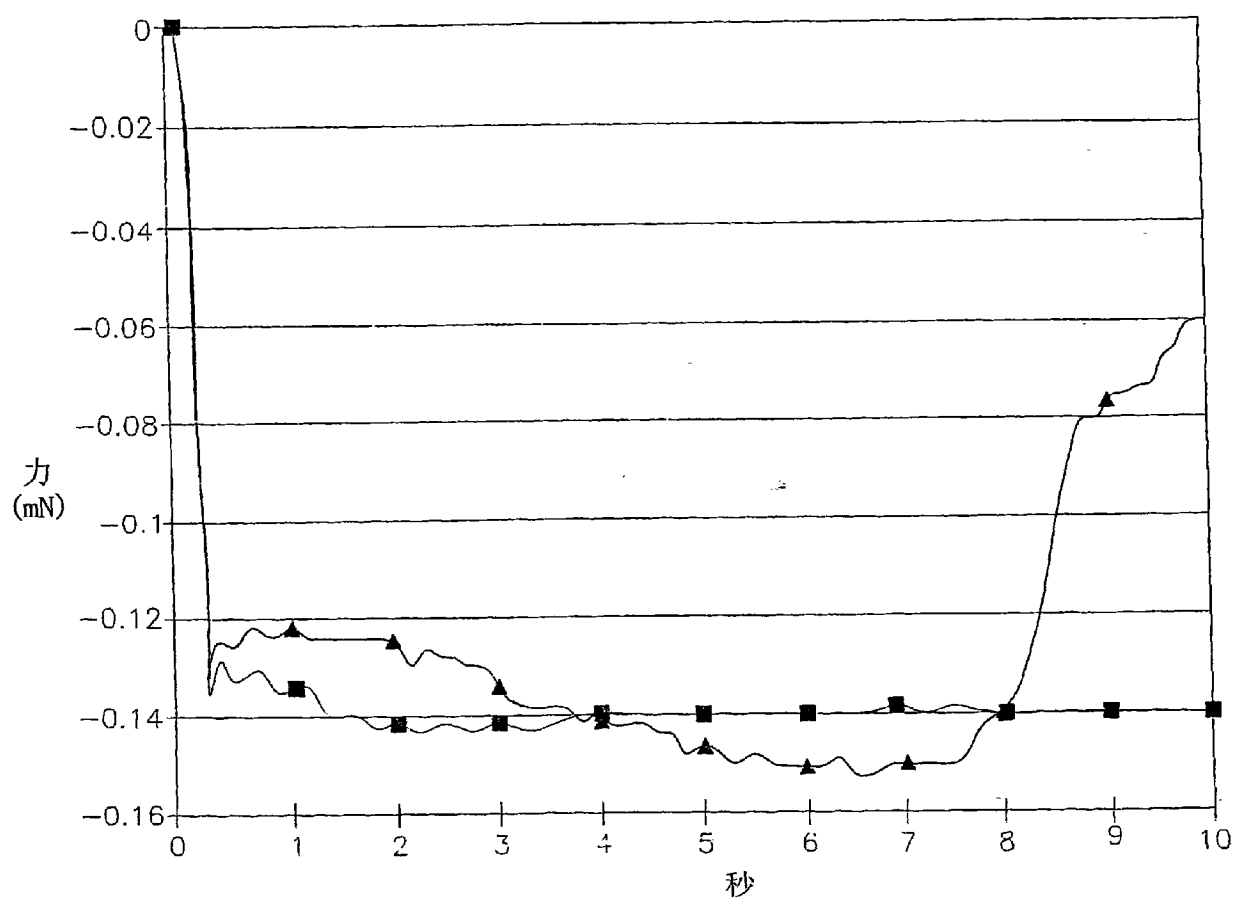
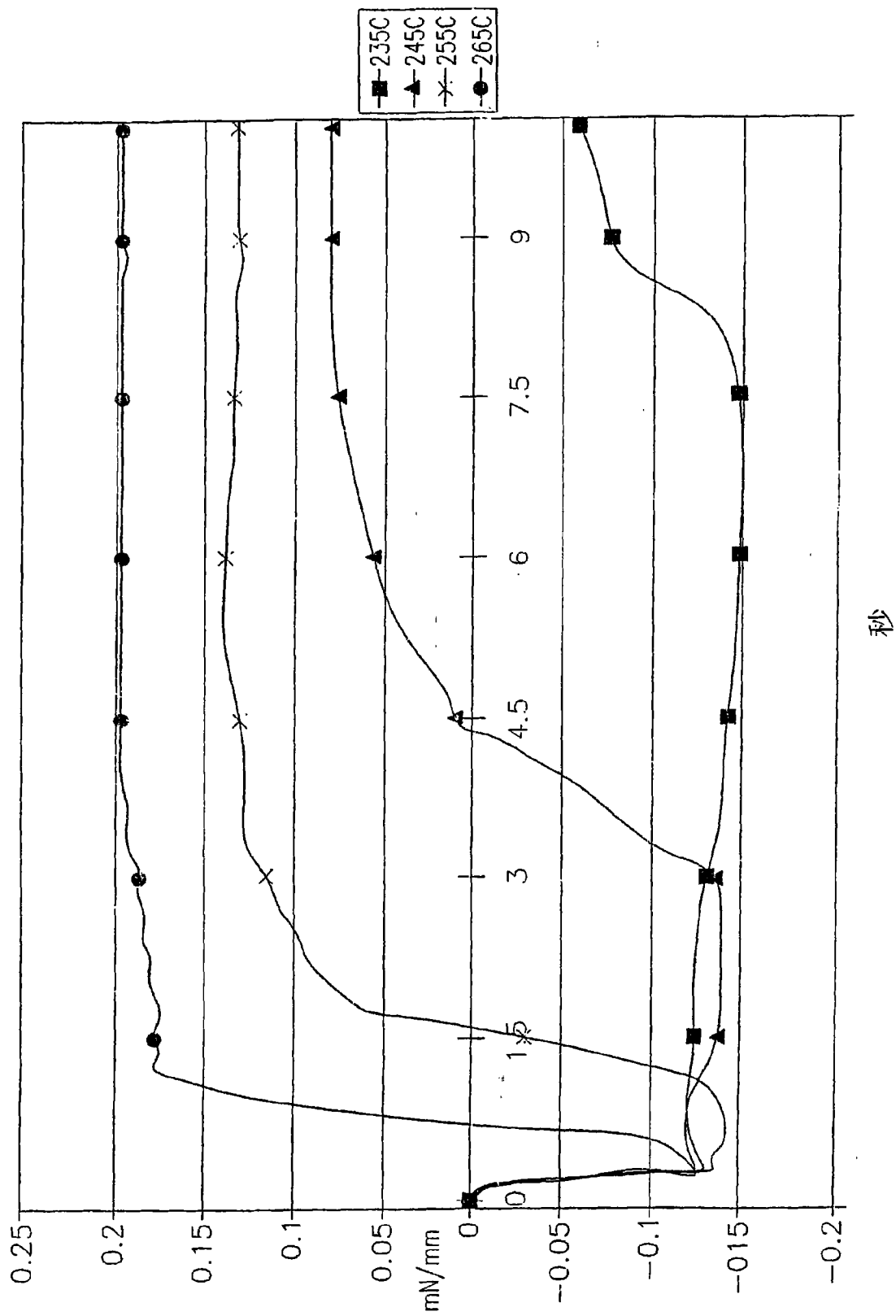
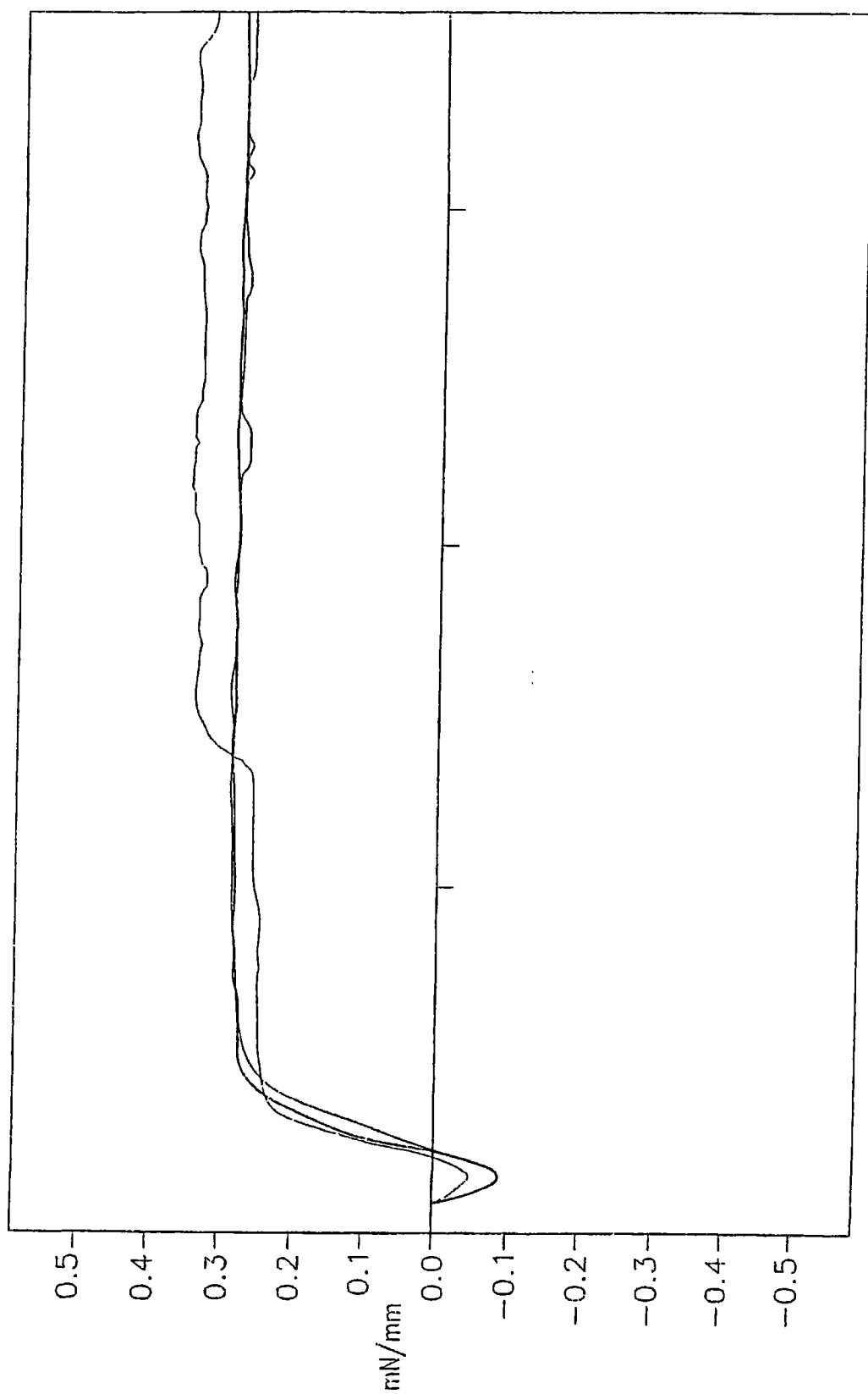


图1

秒
图2

秒
图3

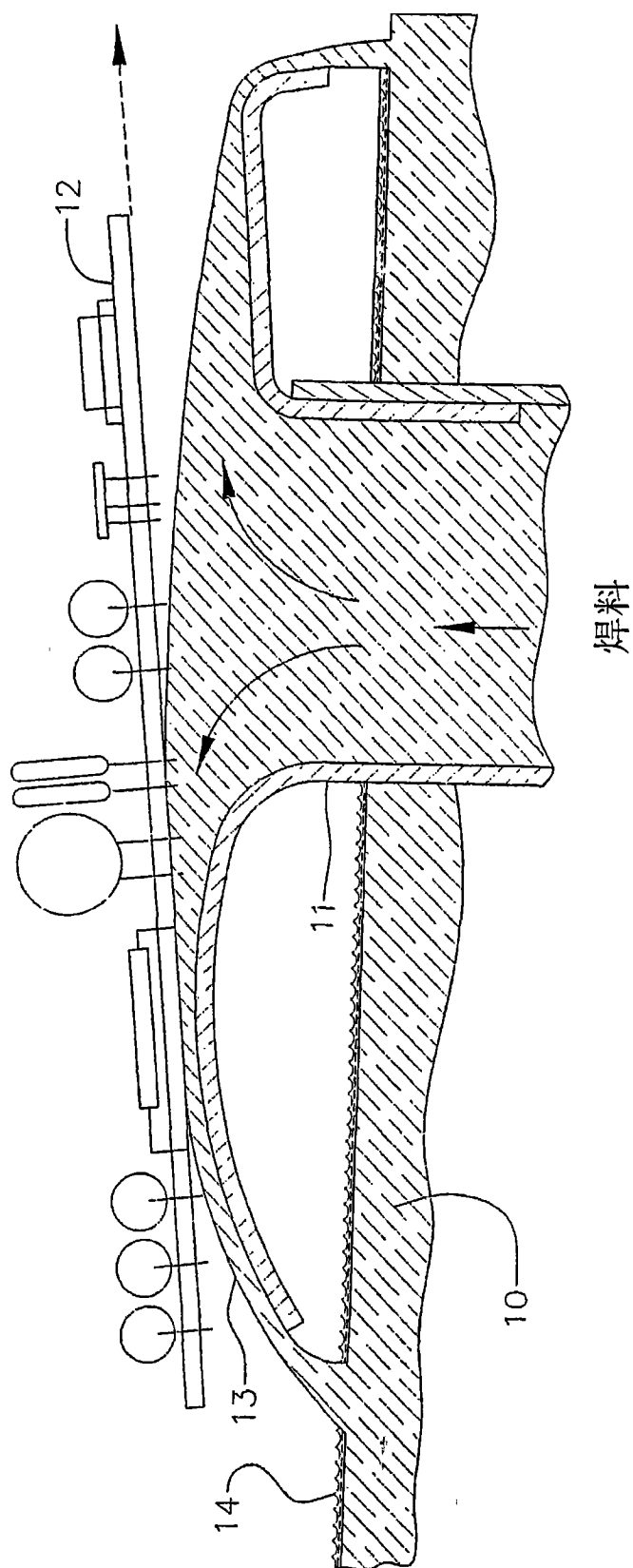


图4



5
11

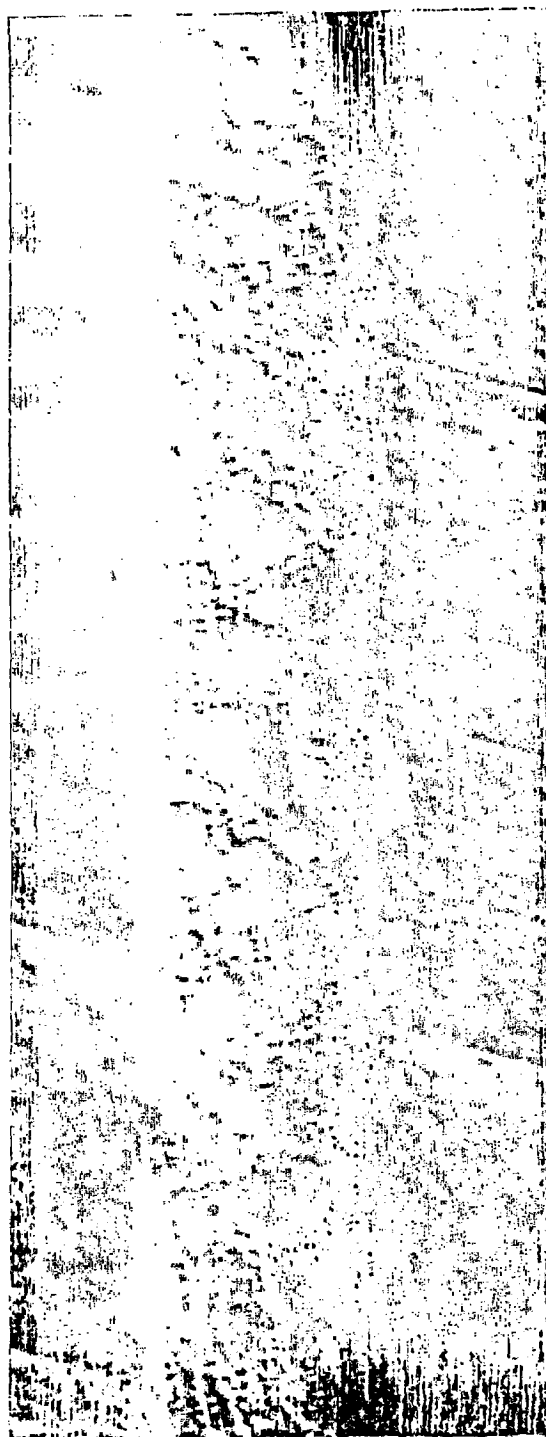


图6