

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B23K 35/365 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03818220.3

[45] 授权公告日 2008 年 10 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 100421862C

[22] 申请日 2003.5.30 [21] 申请号 03818220.3

[30] 优先权

[32] 2002.5.30 [33] US [31] 10/158,251

[86] 国际申请 PCT/US2003/017018 2003.5.30

[87] 国际公布 WO2003/101661 英 2003.12.11

[85] 进入国家阶段日期 2005.1.28

[73] 专利权人 弗莱氏金属公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 B·阿扎多 A·D·普里塞

L·J·塞奎伊拉 L·霍泽

[56] 参考文献

US5334260A 1994.8.2

US4290824A 1981.9.22

CN1017324B 1992.7.8

审查员 孙 锐

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 温宏艳 王景朝

权利要求书 3 页 说明书 11 页

[54] 发明名称

钎焊膏焊剂体系

[57] 摘要

本发明涉及一种焊剂和钎焊膏，其包括甲基琥珀酸作为活化组分、咪唑化合物作为促进组分。该咪唑组合物选自：2-甲基-4-乙基咪唑、2-甲基咪唑和 2-乙基咪唑及其混合物。本发明还涉及一种制备上述焊剂的方法和使用该钎焊膏进行焊接的方法。本发明还涉及一种使用该钎焊膏连接的电子元件组件。

1. 一种焊剂组合物，其包括：
基体组分；
溶剂组分；
包括甲基琥珀酸的活化组分；以及
包括咪唑化合物或衍生物的促进组分，所述促进组分用于促进甲基琥珀酸与基体组分之间的反应。
2. 如权利要求1所述的焊剂组合物，其中所述基体组分包括选自下列的热塑性树脂：木松香、松香、妥尔油松香、歧化松香、氢化松香、聚合松香、氢化树脂、氢化树脂木松香、含羧基树脂、聚酯树脂、丙烯酸树脂、苯乙烯马来树脂、环氧树脂、酚醛树脂及其混合物。
3. 如权利要求1或2所述的焊剂组合物，其中所述促进组分选自2-甲基-4-乙基咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基咪唑及其混合物。
4. 如权利要求1或2所述的焊剂组合物，其中所述活化组分基本上由甲基琥珀酸组成，所述促进组分基本上由2-乙基咪唑组成。
5. 如权利要求1或2所述的焊剂组合物，其中所述基体组分占焊剂组合物的约5-约95wt%，溶剂组分占焊剂组合物的约5-约95wt%，活化组分占焊剂组合物的约1-约30wt%，促进组分占焊剂组合物的约0.5-约15wt%。
6. 如权利要求3所述的焊剂组合物，其中所述基体组分占焊剂组合物的约5-约95wt%，溶剂组分占焊剂组合物的约5-约95wt%，活化组分占焊剂组合物的约1-约30wt%，促进组分占焊剂组合物的约0.5-约15wt%。
7. 如权利要求4所述的焊剂组合物，其中所述基体组分占焊剂组合物的约5-约95wt%，溶剂组分占焊剂组合物的约5-约95wt%，活化组分占焊剂组合物的约1-约30wt%，促进组分占焊剂组合物的约0.5-约15wt%。
8. 如权利要求1所述的焊剂组合物，其中所述基体组分选自木松香、松香、妥尔油松香、歧化松香、氢化松香、聚合松香、氢化树脂、氢化树脂木松香及其混合物。
9. 如权利要求3所述的焊剂组合物，其还包括选自下列的流变组分：氢化蓖麻油、基于蓖麻油的触变胶、聚酰胺、聚乙烯蜡及其混合

物。

10. 如权利要求 4 所述的焊剂组合物，其还包括选自下列的流变组分：氢化蓖麻油、基于蓖麻油的触变胶、聚酰胺、聚乙烯蜡及其混合物。

11. 如权利要求 1 所述的焊剂组合物，其还包括选自下列的抗腐蚀剂组分：腈衍生物、三唑衍生物及其混合物。

12. 如权利要求 3 所述的焊剂组合物，其还包括选自下列的抗腐蚀剂组分：腈衍生物、三唑衍生物及其混合物。

13. 如权利要求 4 所述的焊剂组合物，其还包括选自下列的抗腐蚀剂组分：腈衍生物、三唑衍生物及其混合物。

14. 如权利要求 12 所述的焊剂组合物，其中所述抗腐蚀剂组分占焊剂组合物的约 0.1 - 约 5wt%。

15. 一种钎焊膏，其包括：

分散于权利要求 1 所述的焊剂组合物中的金属焊料粉末。

16. 如权利要求 15 所述的钎焊膏，其中金属焊料粉末与焊剂组合物的重量比焊料粉末:焊剂组合物是约 80:20 - 约 95:5。

17. 如权利要求 15 所述的钎焊膏，其中所述基体组分包括选自下列的热塑性树脂：木松香、松香、妥尔油松香、歧化松香、氢化松香、聚合松香、氢化树脂、氢化树脂木松香、含羧基树脂、聚酯树脂、丙烯酸树脂、苯乙烯马来树脂、环氧树脂、酚醛树脂及其混合物。

18. 如权利要求 15 所述的钎焊膏，其中所述促进组分选自 2-甲基-4-乙基咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基咪唑及其混合物。

19. 如权利要求 15 所述的钎焊膏，其中所述活化组分基本上由甲基琥珀酸组成，所述促进组分基本上由 2-乙基咪唑组成。

20. 如权利要求 15、16、17、18 或 19 所述的钎焊膏，其中所述基体组分占焊剂组合物的约 5 - 约 95wt%，溶剂组分占焊剂组合物的约 5 - 约 95wt%，活化组分占焊剂组合物的约 1 - 约 30wt%，促进组分占焊剂组合物的约 0.5 - 约 15wt%。

21. 如权利要求 15、16、18 或 19 所述的钎焊膏，其中所述基体组分选自木松香、松香、妥尔油松香、歧化松香、氢化松香、聚合松香、氢化树脂、氢化树脂木松香及其混合物。

22. 如权利要求 15、16、17、18 或 19 所述的钎焊膏，其还包括

选自下列的抗腐蚀剂组分：腈衍生物、三唑衍生物及其混合物。

23. 一种连接两个可焊表面的方法，所述方法包括：

在至少一个可焊表面上涂覆如权利要求 15、16、17、18 或 19 所述的钎焊膏的沉积物；

对至少一个可焊表面加热以便使该钎焊膏软熔，从而使熔融焊料润湿两个可焊表面；以及

将熔融焊料冷却以便使其凝固，从而连接这两个可焊表面。

24. 一种电子元件组件，其包括：

(a) 具有多个可被焊料润湿的焊盘的电子元件；

(b) 具有与该电子元件上可被焊料润湿的焊盘相对应的电接触器的基片；以及

(c) 处于该可被焊料润湿的焊盘与该电接触器之间的如权利要求 15、16、17、18 或 19 所述的钎焊膏。

25. 一种制备如权利要求 1 所述焊剂组合物的方法，包括：

在约 80℃ - 约 150℃ 温度下，将基体组分和溶剂组分相混合约 1 - 约 3 小时，以形成基体组分与溶剂组分的加热的混合物；

将该加热的混合物冷却至低于约 40℃ 的温度，以获得基体组分与溶剂组分的冷却的混合物；以及

将活化组分和促进组分与上述基体组分和溶剂组分的冷却的混合物相混合。

钎焊膏焊剂体系

背景技术

技术领域

本发明涉及一种用于活化的焊剂体系和对集成电路（IC）装置进行助焊处理的方法。特别是，本发明涉及在焊接操作过程中，以甲基琥珀酸为助焊处理的活化剂、以咪唑化合物为助焊处理的促进剂。

背景技术

钎焊膏是焊剂组合物与粉末状焊料金属合金的混合物，广泛应用于电子工业。在室温下，钎焊膏的可塑性足以使其适应任意形状。同时，它的粘性足以使其粘附于任何与它接触的表面。这些性质使得钎焊膏能有效地用于在电子元件如球栅阵列封装上、或在附着 BGA 的电路板上进行表面安装焊接和形成焊料凸点。

一般来说，表面安装焊接处理包括将电子元件或基片的电接触器、少量的钎焊膏和可被焊料润湿的焊盘互相邻近地置于印刷电路板上。随后将其加热直至焊料软熔，在可被焊料润湿的焊盘和电子元件的电接触器之间形成电连接。一旦焊料发生软熔，它会在电子元件和印刷电路板之间形成电连接和机械连接。相对于其它互连方法，这一处理方法有众多优点。首先，可以同时大量元件相互连接。其次，该处理具有高度可重复性、成本较低、容易应用于大批量生产。

表面安装焊接处理一般首先进行：将钎焊膏模版印刷或网板印刷到印刷电路板的可被焊料润湿的焊盘上。一旦钎焊膏置于可被焊料润湿的焊盘上，将要焊接的电子元件定位、置于印刷电路板上的适当位置，电子元件的电接触器与钎焊膏相接触。在软熔过程中，钎焊膏使电子元件保持在适当位置上。

在软熔过程中，将钎焊膏加热到这样的温度：1）使得焊剂将焊接所涉及的全部表面（例如基片、焊垫、焊料凸点和焊料合金粉末）上的氧化物清除，2）足以熔化该焊料粉末，从而使其结合为单一的液体。软熔的焊料接触到焊垫和 / 或基片，一旦冷却，焊料会凝固形成完整的导电焊点。

为了形成完全熔化的、坚固的焊点，焊料必须足以“润湿”焊垫和/或基片。润湿很大程度上取决于焊料与焊接表面的冶金反应、以及钎焊膏焊剂的效力。无论何时熔融焊料与清洁的无氧化物的表面相接触，润湿都是更有效的。因此，焊料粉末熔化的温度和钎焊膏保持在高于助焊反应发生温度下的持续时间是保证良好润湿和获得坚固焊点的重要因素。然而，如果在软熔过程中，焊剂不足以从连接的金属中清除出氧化物，该氧化物将延迟或阻碍焊料的结合，而发生“焊料成球”和不完全熔化。术语“焊料成球”指的是在软熔过程中加热时，钎焊膏形成小焊料球而不形成单一焊缝的不良趋向。此外，焊缝会不完全熔化，并且薄弱而易受气孔影响。不坚持于特定理论，目前认为形成气孔背后的机理是：在焊料金属中过量的焊剂或其蒸汽发生滞留。在软熔周期中，焊剂成分或软熔外形会阻止焊剂和/或其蒸汽泄漏，从而在冷却时导致在焊缝中形成内部气孔。

总之，该焊剂组合物具有多种进行这类焊接操作所必需的性能。例如，钎焊膏焊剂必须具有适当的粘度、流变学性能、粘性和坍塌度，以便悬浮金属焊料粉末、进行印刷、以及在未凝固时（即在软熔之前和软熔过程中）固定电子元件。焊剂必须还能在适当的温度下从金属表面清除氧化物，在软熔过程中和软熔后必须能保持足够长时间不被氧化。此外，焊剂和/或其残渣优选在焊接之前、过程中或之后不会腐蚀焊料金属。

尽管已知的钎焊膏焊剂组合物（如适于 Sn-Pb 焊料的焊剂）在标准软熔条件下（如约 200℃ - 约 220℃、持续约 30 秒 - 约 90 秒）是有效的，但是在软熔过程中受到快速或长时间氧化时，已知的焊剂就不适用了。这种苛刻的条件通常是由于在下述条件下软熔钎焊膏而造成的：在氧化性气氛中、较高峰值温度（如约 230℃ 以上）、较慢温度等变率（约 1℃/秒 - 约 2℃/秒）、长时间均热（如高于约 160℃ 持续约 60 秒以上）。虽然用任何焊料组合物进行焊接时都有可能产生这些苛刻条件，但是，当软熔无铅焊料合金和高 Pb/Sn 比（如 Pb > 37wt %）的焊料合金时，上述的苛刻条件一般必然存在，这两种焊料合金的液相温度都显著高于普遍使用的 Sn₆₃Pb₃₇ 合金（约 183℃）。另一种需要加强焊剂防护的情况是软熔小焊料沉积物（如宽度小于约 300 μm 的沉积物）时，这是因为液态焊剂防护层很薄、易渗透氧气。因此，

一直需要一种钎焊膏焊剂，它在更高温度下、更长时间内具有改善的清除氧化物能力（即助焊能力）和高抗氧化能力。

发明概述

本发明的目的在于提供一种钎焊膏焊剂，它具有适当的粘度、流变学性能、粘性和坍塌度，以便悬浮金属焊料粉末、进行印刷、以及在未凝固时（即在软熔之前和软熔过程中）固定电子元件；提供一种钎焊膏焊剂，它能在无铅焊料合金所必需的高温下从金属表面清除氧化物；提供一种钎焊膏焊剂，它能在无铅焊接所必需的长时间焊接过程中不被氧化；提供一种钎焊膏焊剂，它在焊接之前、过程中或之后不会腐蚀焊料金属；以及提供一种钎焊膏焊剂，它能在软熔过程中保护小焊料沉积物（如宽度小于约 300 μm 的沉积物）。

因此，简要说来，本发明涉及一种焊剂组合物，其包括基体组分、溶剂组分、包括甲基琥珀酸的活化组分、以及包括咪唑化合物的促进组分，该咪唑化合物选自 2-甲基-4-乙基咪唑、2-甲基咪唑和 2-乙基咪唑及其混合物。

本发明还涉及一种焊剂组合物，其以重量百分比计包括：氯化树脂约 13.0 - 约 23.0%，氯化树胶木松香约 13.0 - 约 23.0%，二醇醚约 14.0 - 约 30.0%，羟基封端的聚丁二烯约 6.0 - 约 12.0%，石油馏分约 3.0 - 约 15.0%，甲基琥珀酸约 4.0 - 约 17.0%，2-乙基咪唑约 3.0 - 约 10.5%，任选地触变胶（thixatropes）高达约 13%，任选地膦衍生物高达约 2.0%，以及任选地三唑衍生物高达约 2.5%。

此外，本发明还涉及一种钎焊膏，其包含分散于焊剂组合物中的金属焊料粉末。焊剂组合物包括基体组分、溶剂组分、包括甲基琥珀酸的活化组分、包括咪唑化合物的促进组分，该咪唑化合物选自 2-甲基-4-乙基咪唑、2-甲基咪唑和 2-乙基咪唑及其混合物。任选地，该焊剂组合物包含流变组分和抗腐蚀剂组分。

而且，本发明还涉及一种连接两个可焊表面的方法。该方法包括：在至少一个可焊表面上涂覆钎焊膏的沉积物，该钎焊膏包含金属焊料粉末和焊剂组合物，该焊剂组合物包括基体组分、溶剂组分、包括甲基琥珀酸的活化组分、以及包括咪唑化合物的促进组分，该咪唑化合物选自 2-甲基-4-乙基咪唑、2-甲基咪唑和 2-乙基咪唑及其混

合物。对至少一个可焊表面加热以便使该钎焊膏软熔，从而使熔融焊料润湿两个可焊表面，随后将熔融焊料冷却以便使其凝固，从而连接这两个可焊表面。

本发明还涉及一种电子元件组件，其包括具有多个可被焊料润湿的焊盘的电子元件、具有与该电子元件上可被焊料润湿的焊盘相对应的电接触器的基片、以及处于该可被焊料润湿的焊盘与该电接触器之间的钎焊膏。该钎焊膏包含金属焊料粉末和焊剂组合物，该焊剂组合物包括基体组分、溶剂组分、包括甲基琥珀酸的活化组分、以及包括咪唑化合物的促进组分，该咪唑化合物选自 2-甲基-4-乙基咪唑、2-甲基咪唑和 2-乙基咪唑及其混合物。该焊剂组合物任选地包含流变组分和抗腐蚀剂组分。

本发明还涉及一种制备焊剂组合物的方法，包括：将包括甲基琥珀酸的活化组分与包括 2-乙基咪唑的促进组分相混合。

通过下面的内容，本发明的上述内容及其它特点和优势将更加清楚。

发明详述

本发明涉及一种含有甲基琥珀酸（也称作甲基丁二酸）的焊剂。甲基琥珀酸的 IUPAC 名称为 2-甲基-1,4-丁二酸。甲基琥珀酸的化学式为 $\text{HO}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ 。出乎意料地，焊剂中包含甲基琥珀酸带来了多种益处，例如在更高温度、更长持续时间中，助焊能力提高、抗氧化性提高、以及抗降解性能提高。

任何适当类型的焊料操作的焊剂中都可以含有甲基琥珀酸。但是，它特别适用于作为与粉末状焊料合金相混合的焊剂组合物的一部分，以制成钎焊膏。因此，下述内容涉及甲基琥珀酸在钎焊膏中的应用。本发明所述的粘性焊剂组合物包括基体组分、溶剂组分和活化组分。任选地，该焊剂组合物可以包括促进剂组分、流变组分和/或抗腐蚀剂组分。

基体组分

本发明所述焊剂一般归类为油溶性类型，其中，该基体组分是热塑性或热固性的树脂。优选地，该基体组分包括热塑性树脂如松香、

改性松香、松香-改性树脂和合成树脂。松香、改性松香和松香-改性树脂的实例包括木松香、松香、妥尔油松香、歧化松香、氢化松香、聚合松香、氢化树脂、氢化树脂木松香和聚 BD R45HTLO 树脂 (Elf Atochem, Philadelphia, PA)。合成树脂的实例包括含羧基树脂如聚酯树脂、丙烯酸树脂和苯乙烯马来树脂、环氧树脂、可溶性酚醛树脂或线型酚醛树脂和 KE604 (Arakawa Chemicals, 日本) 和 Foral AX (Hercules 公司, Wilmington, 德国)。基体组分可以包括一种或多种上述热塑性树脂。基体组分优选占焊剂的约 5-约 95wt%，更优选为约 20-约 50wt%。该基体组分能避免焊料在高温下被氧化、提供抗氧气的防护屏障、并且从表面和焊料清除氧气从而活化焊接表面。

溶剂组分

本发明所述焊剂包括溶剂组分。溶剂用于溶解该基体组分和其它焊剂组分、分散不溶的焊剂组分、以及覆盖该焊料金属合金粉末。如果溶剂是易挥发的，它还能在焊剂涂覆到基片后促进快速凝固。在软熔过程中，溶剂蒸发、留下其它反应的和/或未反应的焊剂组分。

溶剂的实例包括酮如丙酮和甲基乙基酮；醇类如甲醇、乙醇、异丙醇、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、1-甲氧基-2-丙醇、卡必醇和丁基卡必醇；这些醇类的酯；芳族溶剂如甲苯和二甲苯；二醇醚如二缩三丙二醇正丁基醚和四甘醇二甲基醚；萜烯如松油和萜品醇；石油馏分和羟基封端的聚丁二烯。上述溶剂可以单独使用或组合使用。

溶剂组分优选占焊剂的约 5-约 95wt%，更优选约 20-约 70wt%。如果溶剂组分的浓度低于焊剂组合物的约 20wt%，焊剂的粘度一般会高得足以阻止印刷、并对钎焊膏的可涂覆性产生负面影响。另一方面，如果溶剂组分的浓度超过约 70wt%，焊剂倾向于缺乏活性成分（如基体组分和活化组分），这会导致在软熔过程中助焊不充分和焊料合金熔化不完全。

活化组分

本发明所述焊剂包括含有甲基琥珀酸的活化组分。活化组分优选基本上由甲基琥珀酸组成。活化组分优选占焊剂的约 1-约 30wt%，更优选为约 2-约 20wt%。甲基琥珀酸可从大量供应商处获得，包括

SGA Specialties Group, LLC Annandale, NJ 和 5-Star Group, Lewingston, PA.

尽管认为并非必需,但活化组分可以包含附加化合物,该化合物一般包括胺的氢卤酸盐和胺的有机酸盐、膦酸、磷酸酯、氨基酸、烷链醇胺、有机酸及其组合。如果使用附加化合物的话,该附加化合物优选包括有机酸,更优选包括含有羟基和/或双键的羧酸(如一元、二元和多元羧酸)。一元羧酸的实例包括脂族一元羧酸如己酸、庚酸、癸酸、壬酸、月桂酸、十六烷酸和硬脂酸。一元羧酸还包括芳族一元羧酸如苯甲酸、水杨酸、茴香酸、对氨基苯磺酸(sulfanylic acid)。二元羧酸的实例包括脂族二元羧酸如乙二酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、顺丁烯二酸和衣康酸,和芳族二元羧酸如邻苯二甲酸、间苯二甲酸和萘二甲酸。三元羧酸的实例包括丙三羧酸、乌头酸和柠檬酸。认为可以含有羧酸是因为,与含卤化物的活化剂如胺氢卤酸盐(如电子工业常用的盐酸胺和溴氢酸胺)相比,羧酸是弱电离物质。而且,由于不含卤化物,它们不会如上所述腐蚀焊料金属,而含有卤化物时则会腐蚀焊料金属。如果要加入羧酸,优选加入二元羧酸化合物,因为它们能获得焊接性能、最小量残留离子杂质和高表面绝缘性的良好结合。

对基体组分和活化组分材料的选择在一定程度上取决于所使用的焊料金属的熔点。基体组分与活化组分的反应开始温度优选低于该焊料金属的熔点。例如,Sn₆₃Pb₃₇焊料合金的软熔温度为约183℃,因此可以选用熔点为约130-约180℃的活化组分。熔点较低的活化组分会在软熔过程中过早地与热塑性树脂发生反应,而熔点较高的活化组分使得焊料无法充分润湿,从而产生熔化不充分的焊点。

促进组分

本发明所述焊剂包含促进组分以促进甲基琥珀酸(和任何其它活化组分)与基体组分之间的反应。换句话说,促进组分能降低助焊化学反应开始(即活化组分与基体组分之间的交互作用)的温度。促进组分优选包括咪唑化合物或衍生物,其实例包括2-甲基-4-乙基咪唑、2-甲基咪唑和2-乙基咪唑。该促进组分更优选基本上由2-乙基咪唑组成。促进组分优选占焊剂的约0.5-约15wt%,更优选为约

3-约 11wt%。咪唑化合物如 2-乙基咪唑在市面有售，有多种供应来源包括 BASF。

任选地，促进组分可以含有其它化合物如铵盐和叔胺。铵盐的实例包括三乙基苄基氯化铵、三甲基苄基氯化铵和四甲基氯化铵。叔胺的实例包括苄基二甲胺、三丁基胺和三(二甲基氨基)甲基苯酚。

甲基琥珀酸和 2-乙基咪唑的相对量优选为能产生具有过度酸性的焊剂组合物。甲基琥珀酸与 2-乙基咪唑的重量比优选为约 6.7-约 9.3，更优选为约 8-约 11。

流变组分

为了增强钎焊膏的可印性，该焊剂优选包括流变组分。一般来说，钎焊膏的流变性质是这样的：静止时其为胶状或半固体，而受到剪力时则如液体一般流动。这使得当使用橡皮辊施加压力时钎焊膏能贯穿模版，并且当模版从基片表面移开时能保持模版的图案。这些性能优选通过使用流变组分中的触变剂而获得。触变剂的实例包括氢化蓖麻油、基于蓖麻油的触变胶如可从 Reox Inc.获得的 THIXATROL ST 和可从 Süd-Chemie Rheologicals 获得的 RHEOCIN、聚酰胺和聚乙烯蜡。流变组分可以含有一种或多种上述材料，流变组分的浓度优选为焊剂的约 0.5-约 15wt%，更优选为焊剂的约 1-约 11wt%。

抗腐蚀剂组分

本发明所述焊剂还可以包含抗腐蚀剂组分，从而在使用过程中和/或在随后的该制造工艺连带的周期性加热过程中减弱或避免软熔的焊点被腐蚀。抗腐蚀剂的实例包括膦衍生物如三苯基膦和三唑衍生物如羟基苯并三唑。该抗腐蚀剂组分可以包含一种或多种上述物质，优选占焊剂的约 0.1-约 5wt%，更优选占焊剂的约 0.5-约 3wt%。

本发明所述焊剂的一个实施方案如下表所示。

组分	类型	重量百分比
氢化树脂	基体组分	13.0 - 23.0
氢化树脂木松香	基体组分	13.0 - 23.0
二醇醚	溶剂	14.0 - 30.0
羟基封端的聚丁二烯	溶剂	6.0 - 12.0
石油馏分	溶剂	3.0 - 15.0
甲基琥珀酸	活化剂	4.0 - 17.0
2-乙基咪唑	促进剂	3.0 - 10.5
触变胶	流变剂	0.0 - 13.0
膦衍生物	抗腐蚀剂	0.0 - 2.0
三唑衍生物	抗腐蚀剂	0.0 - 2.5

焊剂的制备

本发明所述焊剂组合物可以用任何适当方法制备。一般来说，将多种组分（即溶剂、基体、活化、促进、流变和抗腐蚀剂组分）相混合，加热至足够的温度（如约 80℃ - 约 150℃，优选约 100℃ - 130℃）保持足够的时间（如约 60 - 约 180 分钟），直至获得均一、匀质的溶液。

尽管不必需，但优选以能限制和 / 或消除所述组分和 / 或其它组分（特别是基体组分）之间的化学反应的方式向焊剂组合物中加入活化组分和 / 或促进组分。例如，不坚持于特定理论，目前认为甲基琥珀酸和 2-乙基咪唑发生反应，生成能大大提高焊剂效力的 2-乙基咪唑甲基琥珀酸盐。已经发现，通过在软熔之前（如在焊剂制备和储存过程中）使这种反应最小化，可以使软熔过程中的焊剂效力达到最大。因此，在接近焊剂制备工艺结束时，优选将该组分中的至少一种添加到焊剂中。更优选的是，在接近该制备工艺结束时，加入甲基琥珀酸和 2-乙基咪唑。特别是，当制备焊剂冷却到环境温度时，优选在温度降至低于约 40℃ 之后加入甲基琥珀酸和 2-乙基咪唑。除了提高焊剂的效力，发现在软熔之前使该反应最小化还有益于钎焊膏的稳定性和贮藏有效期。

焊料合金

本发明所述焊剂可以与任何电接触器焊料合金如常规含铅焊料(如 $\text{Sn}_{63}\text{Pb}_{73}$ 和 $\text{Sn}_{62}\text{Pb}_{36}\text{Ag}_2$) 一起使用。但是, 它特别适用于基本不含铅的熔焊料合金, 基本不含铅的熔焊料合金通常称为无铅焊料合金, 一般含铅量低于约 0.3wt%。无铅焊料合金倾向于具有比含铅焊料合金更高的液相温度和/或更长的软熔持续时间。无铅焊料合金的实例包括: $\text{Au}_{80}\text{Sn}_{20}$ 、 $\text{Sn}_{96.2}\text{Ag}_{2.5}\text{Cu}_{0.8}\text{Sb}_{0.5}$ 、 $\text{Sn}_{65}\text{Ag}_{25}\text{Sb}_{10}$ 、 $\text{Sn}_{96.5}\text{Ag}_{3.5}$ 、 $\text{Sn}_{95.5}\text{Ag}_{3.8}\text{Cu}_{0.7}$ 、 $\text{Sn}_{96.5}\text{Ag}_3\text{Cu}_{0.5}$ 、 $\text{Sn}_{95.5}\text{Ag}_4\text{Cu}_{0.5}$ 、 $\text{Sn}_{93.6}\text{Ag}_{4.7}\text{Cu}_{1.7}$ 、 $\text{Sn}_{42}\text{Bi}_{58}$ 、 $\text{Sn}_{90}\text{Bi}_{9.5}\text{Cu}_{0.5}$ 、 $\text{Sn}_{99.3}\text{Cu}_{0.7}$ 、 $\text{Sn}_{99}\text{Cu}_1$ 、 $\text{Sn}_{97}\text{Cu}_3$ 、 $\text{Sn}_{87.1}\text{In}_{10.5}\text{Ag}_2\text{Sb}_{0.4}$ 、 $\text{Sn}_{77.2}\text{In}_{20}\text{Ag}_{2.8}$ 、 $\text{Sn}_{63.6}\text{In}_{8.8}\text{Zn}_{27.6}$ 、 $\text{Sn}_{97}\text{Sb}_3$ 和 $\text{Sn}_{95}\text{Sb}_5$ 。上述优选的含有甲基琥珀酸的焊剂组合物特别适于印刷和助焊 $\text{Sn}_{95.5}\text{Ag}_4\text{Cu}_{0.5}$ 和 $\text{Sn}_{96.5}\text{Ag}_3\text{Cu}_{0.5}$ 合金。

制备钎焊膏时该焊料合金是粉末形态。该合金粉粒的粒径优选为依据泰勒标准筛制 (Tyler Standard Screen Scale) 约 100 - 约 400 目 (即颗粒能够通过约 $150\ \mu\text{m}$ 孔的筛, 而不能通过约 $38\ \mu\text{m}$ 孔的筛)。焊料粉末可以采用适当的工艺包括惰性气体雾化和离心喷雾来制备。

钎焊膏

钎焊膏优选通过将冷却的焊剂组合物与金属合金粉末以常规方式混合而制成。混合方法并非关键因素, 但应当保证金属和焊剂均匀分散。例如, 可以使用搅拌器和转动叶片混合器。焊料粉末与焊剂的比例选择为使所得混合物具有适于印刷的稠度。一般来说, 焊料粉末与焊剂的重量比范围是约 80:20 - 约 95:5, 优选约 85:15 - 约 90:10。

通常希望配制出的钎焊膏具有特定粘度。在测定钎焊膏的粘度之前, 优选放置几小时以获得“静止”粘度。如果需要的话, 钎焊膏的粘度可以在使用之前和/或使用过程中进行调整。例如, 如果粘度太高, 可以补充加入溶剂, 或者如果粘度太低, 则可以补充加入焊料合金粉末。再次测定粘度之前, 优选再次放置该钎焊膏。

印刷和软熔

如上所述, 通过模版印刷和/或网板印刷将钎焊膏涂覆到印刷电路板上的选定区域。将电子元件镶嵌到所涂覆的钎焊膏上, 在炉中将该

组件加热以熔化或软熔该焊料合金，从而将电子元件粘着到电路板上。加热时电路板的表面最高温度优选低于 250℃，最适合的是比钎焊膏中存在的焊料合金的液相温度高 50℃。

据信在软熔过程中，甲基琥珀酸与 2-乙基咪唑发生反应，形成盐即 2-乙基咪唑甲基琥珀酸盐，该盐在软熔过程中和软熔之后，能活化热塑性树脂以便从金属焊料合金和基片表面清除氧气、并且通过形成密封该熔融金属的液体来保护该连接金属不接触大气中的氧气、并且避免氧气接触该焊点。优选至少约 50% 的可用甲基琥珀酸与 2-乙基咪唑发生反应生成活化剂盐。更优选的是至少约 70% 的可用甲基琥珀酸与 2-乙基咪唑发生反应生成活化剂盐。软熔之后，优选的焊剂组合物留下软的残留物，而且允许使用电路管脚测试 (circuit pin testing) 对焊点进行测试。

实施例

使用焊球测试对本发明所述含甲基琥珀酸的无铅钎焊膏与不含甲基琥珀酸的无铅钎焊膏的助焊效力进行比较。焊球测试需要将直径为约 6.5mm 的钎焊膏沉积物放置于在炉中加热至约 225-250℃ 的氧化铝板上。氧化铝不会被焊料合金润湿，因此在加热过程中，经过充分助焊的钎焊膏沉积物会形成一个圆形有光泽的球，其直径约 2mm。焊剂的性能较差会导致在较大熔融球周围的氧化铝表面上产生被氧化的金属粉末。

具体来说，对含有约 87-89wt% $\text{Sn}_{95.5}\text{Ag}_4\text{Cu}_{0.5}$ 合金粉末和约 11-13wt% 根据上述焊剂成分表制成的焊剂的钎焊膏进行测试。再制备对比例钎焊膏，它与测试钎焊膏大致相同，只是不用甲基琥珀酸而代之以苯基琥珀酸。

对测试钎焊膏和对比例钎焊膏进行多种软熔测试。例如用约 0.7℃/秒的恒定温度等变率使沉积物软熔至温度为约 230℃，随后冷却 (炉的允许偏差为 $\pm 5^\circ\text{C}$)。沉积物在约 217℃ 以上的温度停留约 60 秒。 $\text{Sn}_{95.5}\text{Ag}_4\text{Cu}_{0.5}$ 合金的低共熔温度为约 217℃。高于合金低共熔温度几度 ($< \text{约 } 5^\circ\text{C}$) 合金会变为膏状，并达到比液相温度高几度 (即合金完全熔化)。对钎焊膏沉积物进行外观检查，发现含甲基琥珀酸的钎焊膏完全熔化，而对比例钎焊膏则未完全熔化。

另一项测试中，仅将钎焊膏加热至约 229℃，即仅高于低共熔温度约 12℃。即使在这样的低温下，含甲基琥珀酸的沉积物也形成了完全熔化的焊球。

所作的另一比较中，一种用于 $\text{Sn}_{95.5}\text{Ag}_4\text{Cu}_{0.5}$ 合金的典型工业软熔操作需要将要焊接的表面加热到约 237℃ - 约 245℃ 之间，这提高了焊料被空气氧化的可能性。工业加热速度为约 1 - 2℃/s，这种条件不如测试过程所使用的 0.5 - 0.7℃/s 苛刻。而且，软熔操作通常包括均热，其中在等变上升（如在 60℃ 和 / 或 180℃ 下保持约 10 - 30 秒）过程中将印刷的基片保持在某温度下，而且处于高于液相温度的时间为约 30 - 40 秒至约 100 秒。增加软熔的持续时间需要焊剂组合物抵抗大气中的氧气通过液态焊剂渗入的能力更强。即使在如此苛刻的氧化条件下，含有甲基琥珀酸的钎焊膏也能软熔并形成完全熔融的焊点。

应当理解上述内容仅仅是说明性的而非限制性的。通过上述内容，许多实施方式对于本领域技术人员都是显而易见的。因此本发明的范围并不仅仅决定于上述内容，而也应当由权利要求以及这些权利要求享有权利的等效语的全部范围来限定。