



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101767198 A

(43) 申请公布日 2010.07.07

(21) 申请号 201010126840.4

(22) 申请日 2010.03.18

(71) 申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市麓山南路 1 号

(72) 发明人 刘文胜 马运柱 彭芬

(74) 专利代理机构 中南大学专利中心 43200

代理人 胡奕

(51) Int. Cl.

B22F 1/02 (2006.01)

B23K 35/22 (2006.01)

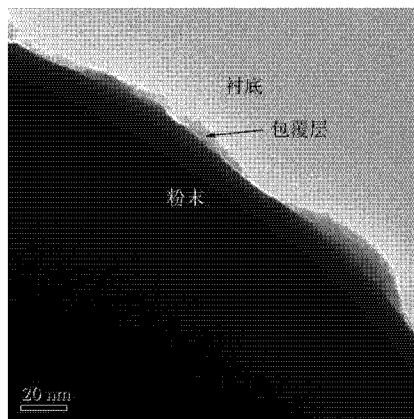
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

## (54) 发明名称

一种包覆改性无铅焊料合金粉末的方法

## (57) 摘要

本发明公开了一种包覆改性的无铅焊料合金粉末的方法,取微细 SnAgCu 或 SnInAg 或 InAg 无铅焊料合金粉末,采用以酒精为介质的超声仪超声震动 10~20min;加入硬脂酸使其在 50~70℃ 时形成浓度为 0.0005-0.01mol/L 的硬脂酸酒精溶液,并保温 15~45min;经 50~70℃ 等温热抽滤分离包覆合金粉末与溶液;抽滤后合金粉未经 30~40℃ 真空干燥 1~2 小时即可得厚度为 5~10nm、包覆致密的改性焊料合金粉末。用本发明的改性方法,在 SnAgCu 或 SnInAg 或 InAg 无铅焊料合金粉末表面包覆了硬脂酸单分子或多分子层,隔离了合金粉末与环境介质,提高了粉末的抗氧化性能,并同时提高了焊粉的分散性和流动性,提高了焊料合金粉末与有机助焊剂的相容性。



1. 一种包覆改性无铅焊料合金粉末的方法,取微细 SnAgCu 或 SnInAg 或 InAg 无铅焊料合金粉末,采用以酒精为介质的超声仪超声震动 10~20min;加入硬脂酸使其形成浓度为 0.0005-0.01mol/L 的硬脂酸酒精溶液,并保温 15~45min;经 50~70℃等温热抽滤分离包覆合金粉末与溶液;抽滤后合金粉未经 30~40℃真空干燥 1~2 小时即可得经改性的 SnAgCu 或 SnInAg 或 InAg 无铅焊料合金粉末。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述加入硬脂酸使其在 60℃时形成 0.0005-0.01mol/L 的酒精溶液。

3. 如权利要求 1 或 2 所述方法制备的改性 SnAgCu 或 SnInAg 或 InAg 无铅焊料合金粉末,其特征在于包覆的硬脂酸厚度为 5~10nm。

## 一种包覆改性无铅焊料合金粉末的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于表面组装技术领域的保护层制备,尤其涉及合金粉末的表面改性。

### 背景技术

[0002] 长期以来,Sn-Pb 焊料以其使用的方便性、焊接的稳定性、价格的合理性,成为广泛应用的低温焊料。但是,Pb 的使用对环境造成极大的污染,严重影响了人类的健康。焊料的无铅化势在必行。欧洲 WEEE 及我国信息产业部均制定了相关的法令法规,明确禁止和限制锡铅焊料的使用。

[0003] 表面组装技术尤其是倒装芯片技术的发展使得焊膏的在电子工业中的应用更为广泛。一方面,窄间距、高密度的表面组装技术要求采用粒度更小的超微焊料合金粉末,以保障其印刷性。另一方面,焊点尺寸越来越小,其承载的力学、电学和热力学负荷越来越大,对可靠性要求也日益提高,从而对焊膏的品质提出了更高的要求。因此,表面组装技术需要高品质的精细焊膏。

[0004] 金属在环境介质或者潮湿环境中自发氧化形成氧化膜,金属粉末由于其发达的比表面积,表面易于氧化。焊料合金粉末制备后暴露在空气中即造成表面的氧化。配成焊膏后,焊粉也会同助剂反应,造成焊膏粘度增大,印刷性能下降。在助剂中加大活性剂含量,在焊接时能有效去除氧化膜,但会引起较多的焊后残留,加速焊接区的腐蚀。而符合发展趋势的环境友好的水洗和免清洗助剂则不能完全去除表面氧化膜。焊接时,氧化的焊粉不完全熔化,与未氧化焊料分离,停留在焊点表层,或者延迟熔化,形成焊球。焊球的产生引起导线短路,焊接强度降低,焊点外观发暗。因此,焊粉、焊膏的氧化严重影响印刷、焊接性能及可靠性,恶化焊膏品质,也限制了其保存时间,严重制约了其使用期限。超细粒度的无铅焊料合金粉末拥有更发达的比表面积,表面更易于氧化,对焊接性能的影响更大。

[0005] US5328522 (Jul. 12, 1994)报道:通过裂解、气相沉积的方法在焊料合金粉末表面包覆对二甲苯,提高焊粉的抗氧化性能,且对焊料的回流特性没有产生明显影响。然而,对二甲苯具有微毒性且包覆工艺复杂。SungilCho 等在 JOM (2005, (6):50-52)上报道:150°C 干态空气中,SnZnBi 合金生成 ZnO 和 SnO<sub>2</sub>, Zn 的存在促使 SnO<sub>2</sub> 的形成,降低了其抗氧化性。Tiwasaki 等在 JournalofElectronicMaterials (2005, 34 (5):647-654)上报道:采用十二羧基酸通过干态球磨的方法包覆 Sn<sub>8</sub>Zn<sub>3</sub>Bi 焊粉,包覆粉末存放后的润湿性能及焊球实验表明其抗氧化性能良好。谭木姊等在电子元件与材料 (2008, 27 (2):45-47)上报道:在室温条件下,采用液相法用 2wt% 的有机物 C 改性 Sn<sub>8</sub>Zn<sub>3</sub>Bi,发现改性粉末润湿性有所提高,存储后的改性粉末润湿性能降低的速率更慢。Fei-YiHuang 等在 JournalofAlloysandCompounds (2006, 415 :85 - 92)上报道:Sn-3.5Ag-(2.0Cu) 焊料粉末表面氧化膜由 SnO 和 SnO<sub>2</sub> 组成,表

面层  $\text{SnO}_2$  的浓度大于  $\text{SnO}$  的浓度,焊料内部  $\text{SnO}$  浓度逐步增加,整体氧化层厚度约为  $1\mu\text{m}$ 。

## 发明内容

[0006] 本发明旨在提供一种新的  $\text{SnAgCu}$  或  $\text{SnInAg}$  或  $\text{InAg}$  无铅焊料合金粉末的表面改性方法,以提高这些无铅焊料合金粉末抗氧化性能,延长存储时间,并提高焊料合金粉末的流动性和分散性。

[0007] 本发明无铅焊料合金粉末的表面改性方法的详细技术方案为:取微细  $\text{SnAgCu}$  或  $\text{SnInAg}$  或  $\text{InAg}$  无铅焊料合金粉末,采用以酒精为介质的超声仪超声震动  $10\sim 20\text{min}$ ;加入硬脂酸使其在  $50\sim 70^\circ\text{C}$  时形成浓度为  $0.0005\sim 0.01\text{mol/L}$  的硬脂酸酒精溶液,并保温  $15\sim 45\text{min}$ ;经  $50\sim 70^\circ\text{C}$  等温热抽滤分离包覆合金粉末与溶液;抽滤后合金粉未经  $30\sim 40^\circ\text{C}$  真空干燥  $1\sim 2$  小时即可得厚度为  $5\sim 10\text{nm}$ 、包覆致密的改性焊料合金粉末。

[0008] 在该方法中,采用以酒精为介质的超声仪超声震动无铅焊料合金粉末的目的是尽可能去除表面吸附气体和氧化膜。将合金粉末在  $50\sim 70^\circ\text{C}$  温度下在  $0.0005\sim 0.01\text{mol/L}$  的硬脂酸酒精溶液中保温  $15\sim 45\text{min}$ ,硬脂酸分子经等温吸附-解吸附-再吸附的物理过程,就包覆在焊料合金粉末表面,形成表面单分子或多分子吸附层。

[0009] 用本发明的改性方法,在  $\text{SnAgCu}$  或  $\text{SnInAg}$  或  $\text{InAg}$  无铅焊料合金粉末表面包覆了硬脂酸单分子或多分子层,隔离了合金粉末与环境介质,提高了粉末的抗氧化性能。实验结果表明,用本发明方法包覆的  $\text{SnAgCu}$  或  $\text{SnInAg}$  或  $\text{InAg}$  无铅焊料合金粉末,在常温潮湿环境中存储 9 个月后,包覆粉末的氧含量增量约仅为未包覆粉末的 40%。同时,由于合金粉末表面形成硬脂酸单分子或多分子层,这样还可以改变粉末表面亲水亲油平衡值,从而提高了焊粉的分散性和流动性,提高了焊料合金粉末与有机助焊剂的相容性,并提高了焊膏的稳定性,优化了焊膏使用性能。因此说,用本发明方法获得的改性合金粉末具有良好的抗氧化性,且分散性好,流动性好,能提高焊膏的润湿性和稳定性。

## 附图说明

[0010] 图 1 是实施例 1 包覆改性的  $\text{SnAgCu}$  焊料合金粉末的 TEM 图。

## 具体实施方式

### [0011] 实施例 1

称取  $5\text{g}$  微细  $\text{SnAgCu}$  焊料合金粉末;以酒精为介质,采用超声仪超声震动焊料合金粉末  $10\text{min}$ ,去除合金粉末表面吸附的气体和氧化膜;加入适量的硬脂酸使其在  $60^\circ\text{C}$  时形成浓度为  $0.01\text{mol/L}$  的硬脂酸酒精溶液;在  $60^\circ\text{C}$  下保温  $15\text{min}$ ,硬脂酸分子经等温吸附-解吸附-再吸附的物理过程包覆在  $\text{SnAgCu}$  焊料合金粉末表面,形成表面双分子吸附层;采用减

压热抽滤器,经 60℃等温热抽滤分离包覆的合金粉末与溶液;抽滤后合金粉未经 40℃真空干燥 2 小时后,获得厚度为 5-10nm、包覆致密的改性焊料合金粉末。

[0012] 所获产物的 TEM 图见附图 1。采用转鼓中粉末最大稳定角的方法进行测试,结果:未包覆和包覆合金粉末最大稳定角分别为 69.43°、66.50°,相对于未包覆粉末,包覆粉末具有更好的流动性;在常温潮湿环境中存储 9 个月后,包覆粉末的氧含量增量为 0.0349wt%,而未包覆粉末氧含量增量为 0.0723wt%,因此,改性粉末的抗氧化性能明显优于未改性粉末。

#### [0013] 实施例 2

称取 3g 微细 SnInAg 焊料合金粉末,以酒精为介质,采用超声仪超声震动焊料合金粉末 15min,去除合金粉末表面吸附的气体和氧化膜;加入硬脂酸使其在 60℃时形成浓度为 0.001mol/L 的硬脂酸酒精溶液;在 60℃下保温 30min,硬脂酸分子经等温吸附-解吸附-再吸附的物理过程包覆在 SnInAg 焊料合金粉末表面,形成表面双分子吸附层;采用减压热抽滤器,经 60℃等温热抽滤分离包覆的合金粉末与溶液,抽滤后合金粉未经 30℃真空干燥 1 小时后,获得厚度为 5-10nm、包覆致密的改性焊料合金粉末。

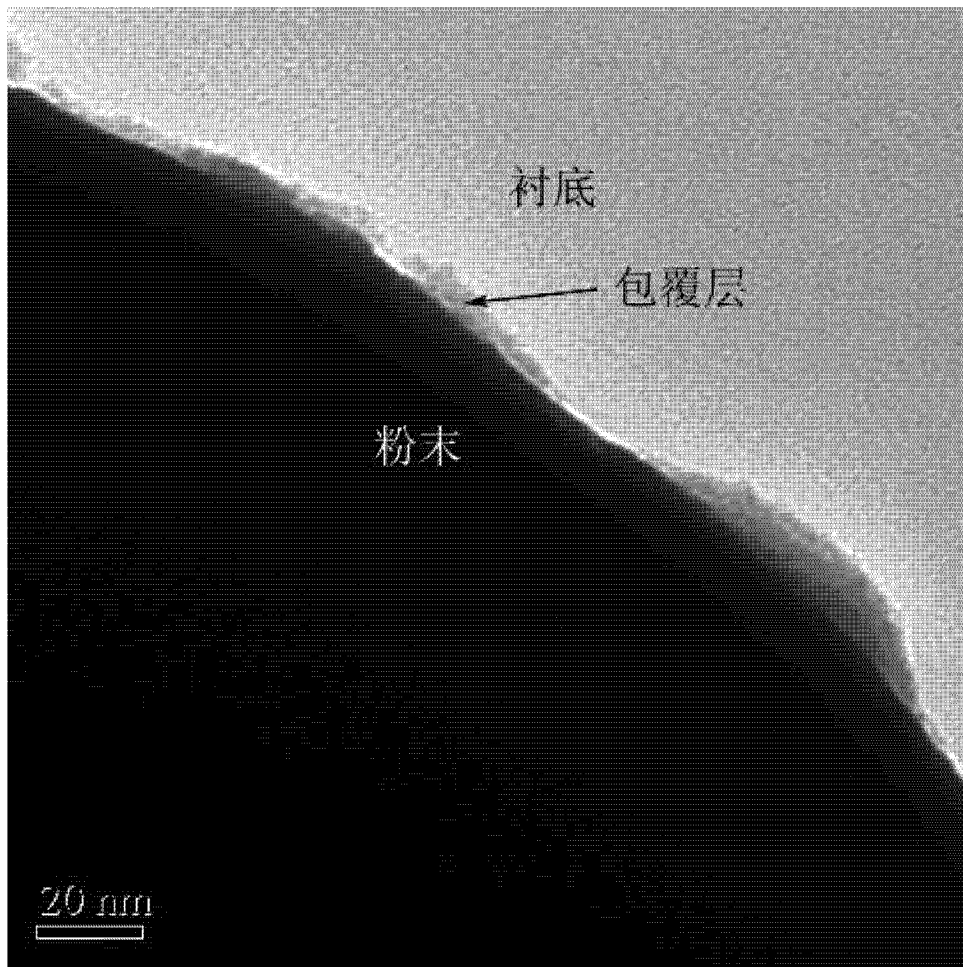


图 1