

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102513732 A

(43) 申请公布日 2012.06.27

(21) 申请号 201110421368.1

(22) 申请日 2011.12.15

(71) 申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路  
932 号

(72) 发明人 马运柱 刘文胜 邓涛

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所  
43114

代理人 袁靖

(51) Int. Cl.

B23K 35/363 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种松香型无卤素免清洗助焊剂及其制备和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种松香型无卤素免清洗助焊剂及其制备和应用。特别是一种适合表面封装无铅焊膏用助焊剂及其制备和应用。该助焊剂由 20 ~ 50% (质量分数, 以下相同) 的松香、5 ~ 25% 的成膜剂、30 ~ 50% 的高沸点溶剂、3 ~ 8% 的活性剂、2 ~ 5% 的触变剂组成, 助焊剂不含任何卤素。为了控制焊接过程中界面 IMC 的生长, 添加了 0.3 ~ 1% 的复配缓蚀剂。本发明的助焊剂和锡银铜无铅粉体配制的焊膏具有印刷性能优良、可焊性好、焊后残留少、焊点界面 IMC 薄且均匀、力学性能优良的特点, 可满足高端电子产品封装的需要。

1. 一种锡银铜系焊膏用松香型无卤素免清洗助焊剂,其特征在于,由以下质量百分比的成分配置而成:松香 20 ~ 50%,树脂成膜剂 5 ~ 25%,高沸点溶剂 30 ~ 50%,活性剂 3 ~ 8%,触变剂 2 ~ 5%,缓蚀剂 0.3 ~ 1%。

2. 根据权利要求 1 所述的助焊剂,其特征在于:所述的松香为氢化松香、水白松香、歧化松香、聚合松香、脂松香、松香甘油酯中的一种或多种组合而成。

3. 根据权利要求 1 所述的助焊剂,其特征在于:所述的树脂成膜剂为丙烯酸树脂、硬脂酸甘油酯、聚乙二醇、环氧树脂中的一种或多种组合而成。

4. 根据权利要求 1 所述的助焊剂,其特征在于:所述的高沸点溶剂为乙二醇、丙三醇、二甘醇、甲基卡必醇、乙二醇单丁醚、二乙二醇二丁醚、三乙二醇丁醚、乙酸乙酯、丁二酸二甲酯、丁二酸二乙酯、N-甲基-2-吡咯烷酮中的一种或多种组合而成。

5. 根据权利要求 1 所述的助焊剂,其特征在于:所述的活性剂为油酸、硬脂酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、葵二酸、苹果酸、柠檬酸、水杨酸、联二丙酸、甲基丁二酸、2,3-二羟基甲酸、顺丁烯二酸酐、丁二酸胺、一乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、十四胺中的一种或多种组合而成。

6. 根据权利要求 1 所述的助焊剂,其特征在于:所述的触变剂为氢化蓖麻油、乙撑双硬脂酸酰胺、触变剂 6500、触变剂 6650 中的一种或多种组合而成。

7. 根据权利要求 1 所述的助焊剂,其特征在于:所述的缓蚀剂为苯并三氮唑、咪唑、2-乙基咪唑、2-巯基苯并噻唑、8-羟基喹啉中的二种或多种组合而成。

8. 权利要求 1-7 任意一项所述的助焊剂的制备方法,其特征在于,具体如下:

(1) 将称量好的松香、树脂成膜剂加入高沸点溶剂中,加热到 110 ~ 130℃,并搅拌至形成均一混合物;

(2) 将步骤 (1) 得到的混合物温度降到 75-80℃,将称量好的活性剂、触变剂、缓蚀剂加入其中,在 75-80℃保温下不断搅拌至完全溶解;

(3) 将步骤 (2) 所得混合物以 30-50℃ / 分钟急速冷却至室温,制得助焊剂。

9. 权利要求 1-7 任意一项所述的助焊剂的应用方法,其特征在于,应用于电子产品封装用焊膏的配制及相应的表面封装焊接工艺。

10. 根据权利要求 9 所述的应用方法,其特征在于,所述的焊膏为无铅锡银铜焊膏。

## 一种松香型无卤素免清洗助焊剂及其制备和应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于电子封装焊膏用助焊剂领域,具体涉及一种界面 IMC 可控制的松香型无卤素免清洗助焊剂及其制备和应用方法。

### 背景技术

[0002] 随着电子产品向微型化、薄型化、高精度化的方向发展,表面组装技术 (SMT) 成为电子组装行业里最流行的技术和工艺之一。焊膏是 SMT 中不可缺少的材料,其性能直接影响到焊接质量,决定着电子产品的质量。

[0003] 助焊剂是焊膏的重要组成部分,其主要由溶剂、活性剂、成膜剂、缓蚀剂等组成,助焊剂的不同成分起着特定的作用,其中缓蚀剂的主要作用是防止助焊剂中活性物质腐蚀焊料金属和铜衬底。熔融的焊料金属与 Cu 衬底会形成界面 IMC,界面 IMC 是影响焊点可靠性的关键因素,焊接过程中界面 IMC 迅速生长,过厚的 IMC 导致焊点性能变差,可靠性降低。如何控制界面 IMC 的生长,获得理想的焊点成为人们关心的热点问题。以往的研究大多集中在对焊料进行合金化、衬底表面处理等,以达到改善 IMC 组织形貌的目的,如 YU D Q 等在 *Journal of Alloys and Compounds* (2004, 376 (1-2) :170-175) 上报道 :对 Sn-2.5Ag-0.7Cu 合金进行稀土 RE 合金化,添加稀土后焊料基体及焊后界面 IMC 细化明显,剪切强度和拉伸强度相应提高 ;LIN Y C 等在 *Scripta Materialia* (2007, 56 (1) :49-52) 上报道 :磷含量对 SnAgCu/Ni-P 界面相 Ni-Sn-P 的生长起决定性作用,通过 P 含量的改变对 IMC 生长进行控制 ;而从助焊剂方面考虑解决这一问题的文献确鲜有报道。

### 发明内容 :

[0004] 发明的目的是开发一种适用无铅锡银铜焊膏用的新型助焊剂及其制备和应用方法,该助焊剂性能要求包括助焊剂助焊性能好,用所研制的助焊剂配成的焊膏印刷性能好,焊后残留少,腐蚀性小,焊点界面 IMC 的生长受到控制,机械性能优良。本发明的技术方案是直接从事助焊剂入手,通过添加不含任何卤素的有机酸和有机胺活性剂,在不影响润湿性的同时很大程度上降低了焊后残留的腐蚀性,同时在助焊剂中添加复配缓蚀剂,通过缓蚀剂的协同缓释作用,在衬底表面形成致密完整的保护膜,阻止或减缓了衬底原子的扩散,从而达到控制界面 IMC 生长 (可有效控制厚度、晶粒度、均匀性等) 的目的,焊点的机械性能也显著提高。

[0005] 一种锡银铜系焊膏用松香型无卤素助焊剂,由以下质量百分比的成分制备而成 :松香 20 ~ 50%,树脂成膜剂 5 ~ 25%,高沸点溶剂 30 ~ 50%,活性剂 3 ~ 8%,触变剂 2 ~ 5%,缓蚀剂 0.3 ~ 1%。

[0006] 所述的松香为氢化松香、水白松香、歧化松香、聚合松香、脂松香、松香甘油酯中的一种或多种组合而成。

[0007] 所述的树脂成膜剂为丙烯酸树脂、硬脂酸甘油酯、聚乙二醇、环氧树脂中的一种或多种组合而成。

[0008] 所述的高沸点溶剂为乙二醇、丙三醇、二甘醇、甲基卡必醇、乙二醇单丁醚、二乙二醇二丁醚、三乙二醇丁醚、乙酸乙酯、丁二酸二甲酯、丁二酸二乙酯、N-甲基-2-吡咯烷酮中的一种或多种组合而成。

[0009] 所述的活性剂为油酸、硬脂酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、苹果酸、柠檬酸、水杨酸、联二丙酸、甲基丁二酸、2,3-二羟基甲酸、顺丁烯二酸酐、丁二酸胺、一乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、十四胺中的一种或多种组合而成。

[0010] 所述的触变剂为氢化蓖麻油、乙撑双硬脂酸酰胺、触变剂 6500、触变剂 6650 中的一种或多种组合而成。

[0011] 所述的缓蚀剂为苯并三氮唑、咪唑、2-乙基咪唑、2-巯基苯并噻唑、8-羟基喹啉中的二种或多种组合而成。

[0012] 所述的助焊剂的制备方法,具体如下:

[0013] (1) 将称量好的松香、树脂成膜剂加入高沸点溶剂中,加热到 110 ~ 130℃,并搅拌至形成均一混合物;

[0014] (2) 将步骤 (1) 得到的混合物温度降到 75-80℃,将称量好的活性剂、触变剂、缓蚀剂加入其中,在 75-80℃保温下不断搅拌至完全溶解;

[0015] (3) 将步骤 (2) 所得混合物以 30-50℃ / 分钟急速冷却至室温,制得助焊剂。

[0016] 所述的助焊剂应用于电子产品封装用焊膏的配制及相应的表面封装焊接工艺。所述的焊膏为无铅锡银铜焊膏。

[0017] 发明的优点和积极效果

[0018] 该助焊剂完全不含卤素,选用活度适中的有机酸、有机胺作为活性剂,助焊剂腐蚀性小,助焊性优越。根据无铅焊料的性质及焊接原理,科学选取原材料,所选用的活性剂、溶剂采用复配方式,能在整个焊接过程中都起作用,并在焊接完成时全部分解挥发掉,焊后残留物少,不必清洗,所选用的树脂成膜剂和松香相容性好,焊接后在 PCB 板表面上形成一层均匀的电绝缘性树脂保护膜,同时能起到防水、抗腐蚀的作用。该助焊剂通过添加复配缓蚀剂对界面 IMC 的生长进行控制,焊膏焊接过程中,助焊剂的活性物质对 Cu 衬底的氧化膜进行清洗,提高润湿性的同时也增加了衬底 Cu 原子的扩散。通过缓蚀剂的复配,它们与 Cu 各自形成的保护膜可以互补,保证了衬底表面的聚合钝化层的致密性和完整性,从而阻止或减缓了衬底 Cu 原子向焊料基体中的扩散,也降低了焊料基体元素向衬底的扩散和反应速度,这样使得 IMC 的反应扩散阶段明显受到抑制,晶界扩散和体扩散阶段也受到抑制,IMC 的增长速度降低,最终获得薄而均匀、晶粒细小的 IMC 层,从而改善了界面组织性能,提高了焊点的机械性能。如果缓蚀剂加入的量太少,起不到很好的保护作用,加入过多则残留增加,复配缓蚀剂的添加量在 0.3% ~ 1% 之间。

#### 附图说明

[0019] 图 1 为实施例 1 制备的助焊剂;

[0020] 图 2 为实施例 2 制备的助焊剂;

[0021] 图 3 为实施例 3 制备的助焊剂。

#### 具体实施方式

[0022] 以下结合实施例旨在进一步说明本发明,而非限制本发明。

[0023] 实施例 1

[0024] 一种电子封装无铅焊膏用助焊剂,其组分及含量(wt%)为:

[0025]

|           |     |
|-----------|-----|
| 氢化松香      | 35  |
| 聚乙二醇 2000 | 15  |
| 甲基卡必醇     | 18  |
| 二甘醇       | 16  |
| 丙三醇       | 4   |
| 丁二酸       | 2.8 |
| 戊二酸       | 2.2 |
| 丁二酸胺      | 1.5 |
| 氢化蓖麻油     | 5   |
| 苯并三氮唑     | 0.3 |
| 2-巯基苯并噻唑  | 0.2 |

[0026] 具体配制方法:称量甲基卡必醇、二甘醇、丙三醇置入 500 毫升的烧杯容器中,按甲基卡必醇:二甘醇:丙三醇=18:16:4的比例配制溶剂 76 克;在上述所配溶剂中依次加入 70 克氢化松香、30 克聚乙二醇 2000,加热到 115℃,并搅拌至形成均一混合物;将混合物温度降到 78℃,将 5.6 克丁二酸、4.4 克戊二酸、3 克丁二酸胺、10 克氢化蓖麻油、0.6 克苯并三氮唑、0.4 克 2-巯基苯并噻唑依次加入其中,在 78℃保温不断搅拌至完全溶解;以 50℃/分钟急速冷却至室温,制得所需助焊剂。

[0027] 本实施例制备出的助焊剂(图 1),呈半透明粘稠膏体,pH 值为 5.6,密度为 1.06g/cm<sup>3</sup>。此助焊剂与无铅 Sn3.0Ag0.5Cu 焊锡粉按质量百分比 11.5:88.5 配成焊膏进行焊接,焊点饱满,表面光亮,扩展率为 82.5%,焊后残留少且呈透明状可以免除清洗,焊点界面 IMC 均匀致密,平均厚度为 3.8 μm,剪切强度达 45.34Mpa。

[0028] 实施例 2

[0029] 一种电子封装无铅焊膏用助焊剂,其组分及含量(wt%)为:

[0030]

|            |      |
|------------|------|
| 聚合松香       | 40   |
| 氢化松香       | 8    |
| 丙烯酸树脂      | 8    |
| 硬脂酸甘油酯     | 4    |
| 二乙二醇二丁醚    | 23   |
| 丁二酸二乙酯     | 8.4  |
| 2, 3-二羟基甲酸 | 2.2  |
| 己二酸        | 1.5  |
| 顺丁烯二酸酐     | 1.5  |
| 二乙醇胺       | 0.6  |
| 乙撑双硬脂酸酰胺   | 2    |
| 苯并三氮唑      | 0.65 |
| 8-羟基喹啉     | 0.15 |

[0031] 具体配制方法：称量二乙二醇二丁醚、丁二酸二乙酯置入 500 毫升的烧杯容器中，按二乙二醇二丁醚：丁二酸二乙酯 = 23 : 8.4 的比例配制溶剂 62.8 克；在上述所配溶剂中依次加入 80 克聚合松香、16 克氢化松香、16 克丙烯酸树脂、8 克硬脂酸甘油酯，加热到 130℃，并搅拌至形成均一混合物；将混合物温度降到 80℃，将 4.4 克 2, 3-二羟基甲酸、3 克己二酸、3 克顺丁烯二酸酐、1.2 克二乙醇胺、4 克乙撑双硬脂酸酰胺、1.3 克苯并三氮唑、0.3 克 8-羟基喹啉依次加入其中，在 80℃ 保温不断搅拌至完全溶解；以 35℃ / 分钟急速冷却至室温，制得所需助焊剂。

[0032] 本实施例制备出的助焊剂（图 2），呈淡黄色粘稠膏体，pH 值为 6.3，密度为 1.06g/cm<sup>3</sup>。此助焊剂与无铅 Sn3.0Ag0.5Cu 焊锡粉按质量百分比 11.5 : 88.5 配成焊膏进行焊接，焊点饱满光亮，扩展率为 83.4%，焊后残留很少且无色透明，可以免除清洗，焊点界面 IMC 均匀致密，平均厚度为 3.4 μm，剪切强度达 48.01Mpa。

[0033] 实施例 3

[0034] 一种电子封装无铅焊膏用助焊剂，其组分及含量（wt%）为：

[0035]

|        |      |
|--------|------|
| 水白松香   | 15   |
| 聚合松香   | 25   |
| 硬脂酸甘油酯 | 7    |
| 乙二醇    | 17   |
| 三乙二醇丁醚 | 25   |
| 硬脂酸    | 1.0  |
| 柠檬酸    | 1.0  |
| 丁二酸    | 4.0  |
| 三乙醇胺   | 0.2  |
| 氢化蓖麻油  | 4.5  |
| 咪唑     | 0.15 |
| 8-羟基喹啉 | 0.15 |

[0036] 具体配制方法：称量乙二醇、三乙二醇丁醚置入 500 毫升的烧杯容器中，按乙二醇：三乙二醇丁醚 = 17 : 25 的比例配制溶剂 84 克；在上述所配溶剂中依次加入 30 克水白松香、50 克聚合松香、14 克硬脂酸甘油酯，加热到 130℃，并搅拌至形成均一混合物；将混合物温度降到 80℃，将 2 克硬脂酸、2 克柠檬酸、8 克丁二酸、0.4 克三乙醇胺、9 克氢化蓖麻油、0.3 克咪唑、0.3 克 8-羟基喹啉依次加入其中，在 80℃ 保温不断搅拌至完全溶解；以 40℃ / 分钟急速冷却至室温，制得所需助焊剂

[0037] 本实施例制备出的助焊剂（图 3），呈淡黄色粘稠膏体，pH 值为 6.1，密度为 1.02g/cm<sup>3</sup>。采用此助焊剂焊接时，焊后残留少，焊点饱满，表面光亮，扩展率为 81.2%，焊点界面 IMC 厚度为 4.0 μm，剪切强度达 45.01Mpa。

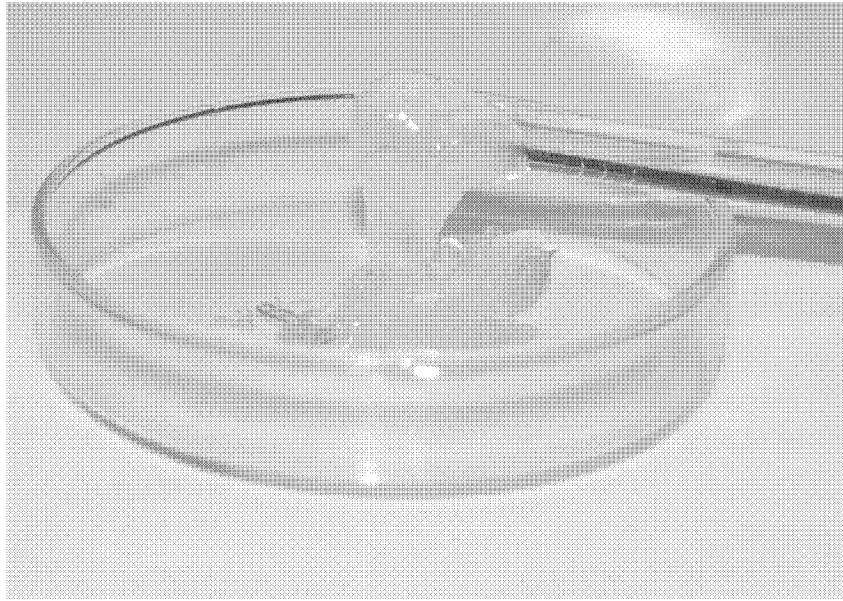


图 1

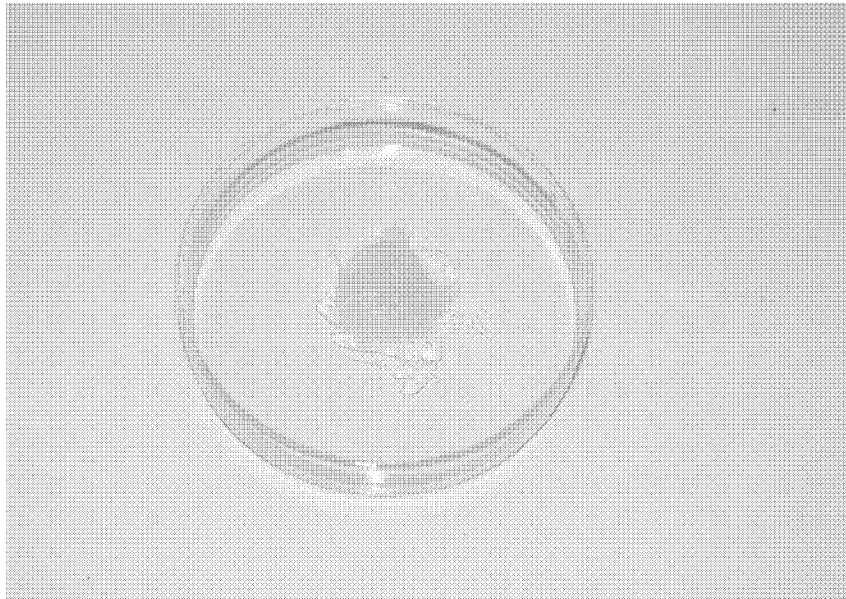


图 2



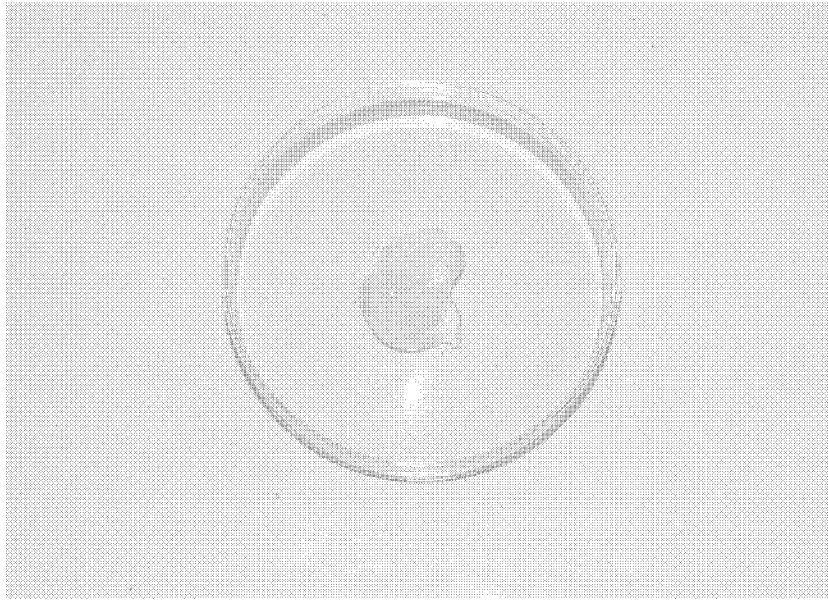


图 3