

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 614 238**

51 Int. Cl.:

B23K 103/12 (2006.01)

B23K 35/362 (2006.01)

B23K 35/36 (2006.01)

B23K 35/26 (2006.01)

B23K 35/38 (2006.01)

H05K 3/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.12.2007 PCT/JP2007/073926**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.06.2008 WO08072654**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2007 E 07850477 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.11.2016 EP 2100690**

54 Título: **Fundente para soldadura exenta de plomo**

30 Prioridad:

12.12.2006 JP 2006335173

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

30.05.2017

73 Titular/es:

**SENJU METAL INDUSTRY CO., LTD. (100.0%)
23 Senju-Hashido-cho Adachi-ku
Tokyo, 120-8555, JP**

72 Inventor/es:

**KAWAMATA, YUJI;
HAGIWARA, TAKASHI;
YAMADA, HIROYUKI y
HAMAMOTO, KAZUYUKI**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 614 238 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Fundente para soldadura exenta de plomo

5 La presente invención se refiere a un fundente para soldar que es adecuado como fundente posterior utilizado en soldadura mediante el procedimiento de soldadura por flujo con una soldadura exenta de plomo para montar piezas electrónicas en una placa de circuito impreso. Un fundente según la presente invención es un fundente de tipo sin limpieza que no requiere la limpieza del residuo de fundente después de soldar. Además, puede prevenir la formación de filamentos (“whiskers”), que se ha convertido en un problema en la soldadura con soldaduras exentas de plomo de una aleación de estaño que tiene un contenido elevado de estaño.

Técnica anterior

15 La conexión de sujeción y eléctrica de piezas electrónicas en equipos electrónicos tal como se realiza cuando se montan piezas electrónicas en una placa de circuito impreso se lleva a cabo generalmente mediante soldadura, que es el procedimiento más ventajoso desde los puntos de vistas de costes y de fiabilidad.

20 Los procedimientos que se utilizan generalmente para este tipo de soldadura son el procedimiento de soldadura por flujo en el que la soldadura se lleva a cabo poniendo en contacto una placa de circuito impreso y piezas electrónicas con soldadura fundida, y el procedimiento de soldadura por reflujo en el que la soldadura se lleva a cabo recalentando soldadura en forma de una pasta de soldadura, preformas de soldadura o esferas de soldadura en un horno de reflujo.

25 En dicha soldadura se utiliza un fundente como agente auxiliar con el fin de facilitar la adhesión de la soldadura a una placa de circuito impreso y a piezas electrónicas. El fundente realiza múltiples acciones que incluyen las acciones (1) - (3) siguientes.

30 (1) Limpieza de la superficie metálica: El fundente elimina químicamente las películas de óxido de las superficies metálicas de una placa de circuito impreso y de piezas electrónicas, limpiando de este modo las superficies para que sea posible la soldadura.

35 (2) Prevención de la reoxidación: Durante la soldadura, el fundente cubre la superficie metálica que se ha limpiado y aísla la superficie del contacto con oxígeno para prevenir la reoxidación de la superficie metálica debida al calentamiento.

(3) Reducción de la tensión superficial: El fundente reduce la tensión superficial de la soldadura fundida y aumenta la humectabilidad de la superficie metálica con la soldadura fundida.

40 Los fundentes pueden clasificarse, en general, como fundentes inorgánicos que utilizan una sal metálica o un ácido inorgánico, solventes hidrosolubles que utilizan un compuesto hidrosoluble tal como polietilenglicol como componente base y solventes basados en resina que utilizan una resina tal como colofonia como componente base. Además de una resina, que se utiliza como componente base, los fundentes basados en resina contienen por lo menos un activador seleccionado de entre ácidos orgánicos, sales de ácidos orgánicos de una amina y sales halohidrato de una amina, y opcionalmente un disolvente según se requiera para facilitar la aplicación y transferir el fundente.

Los fundentes inorgánicos y los fundentes hidrosolubles son muy corrosivos. Por lo tanto, después de soldar, es necesario llevar a cabo una limpieza con el fin de eliminar residuos de fundente remanentes.

50 Con un fundente a base de resina, una resina tal como colofonia, que está contenida en el fundente como componente base, es eléctricamente aislante. Después de soldar por calentamiento permanece residuo de fundente, estando derivado el componente principal del mismo de la resina que es el componente base del fundente. El residuo de fundente tiene propiedades de aislamiento eléctrico buenas a temperatura ambiente y no es corrosivo, y cubre y protege las partes soldadas. Por lo tanto, es posible utilizar un fundente basado en resina sin realizar una limpieza. De hecho, el documento EP 1 995 016 A1 divulga un fundente basado en resina y dispersado en agua que contiene un activador, tal como ácido adipico, bromhidrato de dietilamina o un esterfosfato de alquilo, que no tiene ningún efecto sobre las propiedades de aislamiento.

60 En los documentos US 2002/0046627 y EP 1 348 513 se divulgan también fundentes basados en resina.

No obstante, en un ambiente con una temperatura elevada cercana a 1000°C y una alta humedad, el residuo de fundente se ablanda y resulta semilíquido. En dicho estado, las partes soldadas se encuentran sin cubrir y la humedad corroe la soldadura, por lo que la resistencia del aislamiento se deteriora. Por lo tanto, una placa de circuito impreso que se monta sobre una pieza tal como una pieza de automóvil que tiene la posibilidad de estar expuesta a un ambiente con una temperatura elevada y una humedad elevada se somete normalmente a recubrimiento de conformación con una resina de silicona, una resina acrílica, una resina epoxi o similares después

de limpiar la placa de circuito impreso después de soldar. En este caso, la presencia del residuo de fundente empeora la adhesión del recubrimiento resultante, por lo que la placa de circuito impreso se limpia después de soldar.

5 Aunque un fundente basado en resina tiene el problema de que las propiedades de aislamiento del residuo de fundente se deterioran en un ambiente a temperatura elevada, el residuo de fundente mismo es esencialmente inocuo. Por lo tanto, se ha desarrollado y de hecho se ha utilizado un fundente de tipo sin limpieza que no requiere la eliminación del residuo de fundente mediante limpieza. Por supuesto, un fundente de tipo sin limpieza resulta preferido desde el punto de vista de reducción de la carga sobre el medio ambiente y es también ventajoso desde el punto de vista de los costes. Sin embargo un fundente de tipo sin limpieza tiene a menudo una actividad reducida.

10 Tanto en la soldadura por flujo como en la soldadura por reflujo, la soldadura se viene llevando a cabo de una forma creciente en una atmósfera de nitrógeno. La oxidación no tiene lugar fácilmente en una atmósfera de nitrógeno, de forma que puede utilizarse un fundente que tenga una actividad baja. En consecuencia, la soldadura en una atmósfera de nitrógeno es particularmente adecuada para fundentes de tipo sin limpieza.

15 Se utilizan dos tipos de fundentes en la soldadura de placas de circuito impreso mediante soldadura por flujo, a saber, un fundente previo que se aplica a una placa de circuito inmediatamente después de su fabricación con el fin de proteger la superficie de interconexión de lámina de cobre sobre la placa de circuito impreso y un fundente posterior que se aplica a las partes que se van a soldar en el momento de soldar o bien antes o bien después del montaje de las piezas electrónicas sobre la placa de circuito impreso. El fundente previo, habitualmente, no contiene un activador.

20 El documento JP H05-212584 A propone una pasta de soldadura que comprende un fundente y una soldadura en polvo en la que está presente un éster de fosfato ácido que es un fosfato ácido de dialquilo o una mezcla del mismo y un fosfato ácido de monoalquilo en una cantidad de 5 - 40 partes en masa con respecto a 100 partes de masa de fundente. Esa pasta de soldadura es de un tipo en el que el residuo de fundente que permanece después de soldar se elimina mediante limpieza con un disolvente orgánico. Además, la soldadura en polvo no es una soldadura exenta de plomo.

30 El documento JP 2006-181635 A divulga una pasta de soldadura formada mezclando una soldadura exenta de plomo en polvo y un fundente que contiene un haluro orgánico, en la que el fundente contiene un compuesto de organofósforo con el fin de evitar el ennegrecimiento de partes soldadas provocado por el haluro orgánico. Los fosfatos que se dan como ejemplo del compuesto de organofósforo son fosfatos neutros tales como un fosfato de trialquilo o de triarilo.

35 Las soldaduras que se han utilizado habitualmente desde hace tiempo han sido aleaciones de Sn-Pb y, en particular, una aleación eutéctica de Sn-Pb (Sn-37Pb, punto de fusión de 183 °C), que se denomina sencillamente soldadura eutéctica. No obstante, debido a la nocividad del Pb, la utilización de Pb está actualmente regulada a escala mundial. Por lo tanto, se recomienda la utilización de soldaduras exentas de plomo que no contienen nada de Pb en la soldadura de placas de circuito impreso.

40 La soldadura exenta de plomo es normalmente una aleación basada en Sn que tiene Sn como componente principal. Las soldaduras exentas de plomo que se han propuesto hasta la fecha incluyen aleaciones basadas en Sn-Ag-Cu, aleaciones basadas en Sn-Cu, aleaciones basadas en Sn-Ag, aleaciones basadas en Sn-Bi, aleaciones basadas en Sn-Zn y similares. Excepto para aleaciones basadas en Sn-Bi que tienen un punto de fusión extremadamente bajo de como máximo 150°C, casi todas estas soldaduras tienen un contenido de Sn elevado de por lo menos el 90% en masa.

45 En la presente descripción, una soldadura exenta de plomo basada en Sn-Ag-Cu, por ejemplo, significa una aleación ternaria de Sn-Ag-Cu y aleaciones a las que se han añadido pequeñas cantidades de un elemento o de elementos añadidos a esta aleación ternaria. Esto mismo tiene validez con respecto a otras soldaduras exentas de plomo "basadas en ...".

50 Una soldadura exenta de plomo que de hecho se usa actualmente es la aleación Sn-3Ag-0,5Cu (temperatura de sólidos de 217 °C y temperatura de líquidos de 220 °C), pero tiene una temperatura de soldadura aproximadamente 40 °C superior a la de la soldadura eutéctica.

60 Documento de patente 1: JP H05-212584 A

Documento de patente 2: JP 2006-181635 A

Descripción de la invención

65 Con la tendencia a apartarse de la utilización de soldaduras de Sn-Pb representados por la soldadura eutéctica y dirigirse hacia la utilización de soldaduras exentas de plomo, la formación de filamentos en las partes soldadas, que

apenas se ha experimentado con soldaduras de Sn-Pb, se ha convertido en un problema. Estos filamentos son cristales de Sn filiformes, que pueden crecer hasta un diámetro de 2 μm y una longitud de aproximadamente 2 - 3 mm (véase la Figura 1).

5 La formación de dichos filamentos es bien conocida en el electrochapado con estaño. Se piensa que las causas de la formación de filamentos de Sn incluyen el factor físico de que, aunque pasen de dos a tres años después del electrochapado, las moléculas metálicas son empujadas al exterior por tensiones remanentes en el recubrimiento chapado y crecen en forma de filamentos y el factor químico de que las partículas metálicas y la humedad y similares se adsorben en partes en las que se ha adherido suciedad o polvo y promueven la corrosión en la superficie.

10 Los filamentos se desarrollan en partes soldadas formadas mediante soldadura por flujo o soldadura por reflujo utilizando soldaduras exentas de plomo, aunque no con la misma frecuencia que con recubrimientos de estaño electrochapados. Si los filamentos, que son eléctricamente conductores, se desarrollan en las partes soldadas de piezas electrónicas en equipos electrónicos, los filamentos pueden provocar cortocircuitos de circuitos eléctricos y provocar la disfunción del equipo. Los filamentos se desprenden cuando crecen a una determinada longitud, y debido a que son muy pequeños y ligeros y flotan en el aire, a menudo causan problemas en ubicaciones no esperadas. En consecuencia, es deseable prevenir la formación de filamentos en la soldadura de piezas electrónicas con una soldadura exenta de plomo.

15 No obstante, no existen estudios de cómo evitar la formación de filamentos observada en partes soldadas formadas por una soldadura exenta de plomo. La presente invención proporciona una tecnología que puede prevenir la formación de filamentos en partes soldadas formadas por medio de soldadura exenta de plomo, posibilitando de esta forma que se eviten cortocircuitos en circuitos electrónicos de placas de circuito impreso causados por filamentos y que se aumente la vida útil del equipo electrónico.

20 Un objetivo más específico de la presente invención es proporcionar un fundente para una soldadura exenta de plomo que pueda prevenir la formación de filamentos incluso cuando se utiliza el fundente como un fundente posterior de tipo sin limpieza para la soldadura de placas de circuito impreso mediante soldadura por flujo.

25 En el contexto de la presente invención se descubre que cuando se sueldan piezas electrónicas sobre una placa de circuito impreso utilizando una soldadura exenta de plomo, la cantidad de filamentos que se desarrollan en las partes soldadas de la placa de circuito impreso varía con el tipo de fundente, y que la formación de filamentos puede suprimirse añadiendo una pequeña cantidad de un éster de fosfato ácido al fundente.

30 Así, la presente invención es un fundente basado en resina de tipo sin limpieza para soldaduras exentas de plomo caracterizado por que contiene el 0,2 - 4% en masa de por lo menos un compuesto seleccionado de ésteres de fosfatos ácidos y derivados de los mismos, además de una resina como componente base del fundente y un activador.

35 Desde otro punto de vista, la presente invención es un procedimiento de soldadura caracterizado por llevar a cabo una soldadura utilizando una soldadura exenta de plomo para montar piezas sobre una placa de circuito impreso utilizando un fundente que contiene el 0,2 - 4% en masa de por lo menos un compuesto seleccionado de ésteres de fosfatos ácidos y derivados de los mismos además de una resina como componente base del fundente, un activador y un disolvente polar sin realizar ninguna limpieza después de la soldadura.

40 En la presente invención, el ácido fosfórico que constituye un éster de fosfato ácido (éster fosfórico) significa cualquier oxiácido de fósforo, incluidos ácido ortofosfórico, ácido fosfónico (ácido fosforoso) y ácido fosfínico (ácido hipofosforoso o ácido fosfonoso). En consecuencia, los ésteres de fosfatos ácidos incluyen ésteres ortofosfóricos ácidos (fosfatos ácidos), ésteres fosfónicos ácidos (fosfonatos ácidos) y ésteres fosfínicos ácidos (fosfinatos ácidos). Un fosfato ácido preferido es un fosfonato ácido o un fosfinato ácido.

45 El componente base es el constituyente presente en el fundente en la mayor cantidad, con excepción del disolvente. Un fundente según la presente invención es un fundente basado en resina que tiene una resina como componente base. La resina que es el componente base es preferentemente una o más sustancias seleccionadas de entre colofonia y derivados de colofonia.

50 En el sector del electrochapado con Sn, se lleva a cabo generalmente el tratamiento térmico de un recubrimiento chapado en condiciones tales como 150°C durante 20 minutos después del chapado como contramedida frente a la formación de filamentos de Sn. Un recubrimiento electrochapado se forma por deposición de partículas metálicas que se precipitan debido al chapado. Existen huecos entre partículas metálicas, y la formación de filamentos se suprime nivelando la superficie del recubrimiento mediante tratamiento térmico. En consecuencia, el tratamiento térmico tiene el objetivo de suprimir la formación de filamentos causados principalmente por factores físicos.

55 En partes soldadas formadas por soldadura por flujo o soldadura por reflujo, la soldadura se funde completamente y después solidifica. Incluso aunque la superficie de la soldadura esté nivelada, se observa la formación de filamentos.

Se piensa que estos filamentos se producen por causas químicas.

Se piensa que la razón de por qué se forman más fácilmente filamentos en partes soldadas formadas por una soldadura exenta de plomo que con una soldadura de Sn-Pb convencional está relacionada con las circunstancias siguientes.

- 5 - Una soldadura exenta de plomo tiene un contenido elevado de Sn, que es un elemento activo muy susceptible a la oxidación.
- 10 - Una soldadura exenta de plomo no tiene una buena humectabilidad como soldadura fundida. Con el fin de mejorar la humectabilidad, un fundente para soldadura exenta de plomo contiene grandes cantidades de agentes activadores, y dicho fundente produce diversas reacciones químicas en el momento de la soldadura.
- 15 - Una soldadura exenta de plomo tal como una soldadura basada en Sn-Ag-Cu tiene una temperatura de soldadura elevada.

En consecuencia, las causas de la formación de filamentos con una soldadura exenta de plomo son diferentes de las causas de formación de filamentos de recubrimientos chapados con Sn, que son principalmente causas físicas. No obstante, el fenómeno de que el metal (Sn) se vea empujado al exterior en forma de filamentos debido a fuerzas compresivas locales de múltiples ejes es el mismo.

El mecanismo siguiente puede concebirse como el mecanismo de formación de filamentos que se desarrollan en partes soldadas de soldadura exenta de plomo en una placa de circuito impreso. Cuando el Sn contenido en soldaduras exentas de plomo se oxida dando SnO₂ debido a la humedad o a componentes que contienen halógenos presentes en el residuo de fundente, tiene lugar una expansión del volumen debida a que el SnO₂ tiene una densidad inferior al Sn. En el momento de la soldadura, Cu₃Sn, que es un compuesto intermetálico de Sn-Cu, forma en la interfaz de soldadura y Cu depósitos conductores de placas de circuito impreso. También se forman compuestos intermetálicos mediante la reacción de Sn con Ag, Fe y Ni contenidos en piezas electrónicas. Estos compuestos intermetálicos tienen una densidad superior en comparación con Sn, SnO₂, Cu y similares, por lo que generan una fuerza de contracción. De este modo, actúan tensiones compresivas de múltiples ejes sobre partes soldadas de una placa de circuito impreso para hacer que los metales se vean empujados al exterior en forma de pelos y formen filamentos. Si los filamentos se desprenden, causan el cortocircuito de circuitos electrónicos.

Cuando se utiliza en la soldadura un fundente basado en resina que contiene una resina tal como colofonia (resina de pino) como componente base, el disolvente presente en el fundente se vaporiza durante la soldadura, mientras que la resina de pino y un activador, que tienen ambos grupos funcionales activos, reaccionan con óxidos presentes o bien en la soldadura o bien en la periferia del mismo y eliminan los óxidos. Los componentes presentes en el fundente que no participan en esta acción y sustancias formadas mediante la reacción con óxidos permanecen en la periferia de la soldadura como residuo de fundente después de soldar. El componente principal del residuo de fundente es material resultante de la degeneración del componente base (resinas tales como resina de pino) debida al calor. El residuo de fundente es eléctricamente aislante y repele la humedad. Por lo tanto, incluso cuando el residuo de fundente no se elimina mediante limpieza después de soldar, no tiene un efecto adverso sobre la fiabilidad del equipo electrónico, y los fundentes basados en resina pueden utilizarse como fundentes de tipo sin limpieza.

La superficie del residuo de fundente formado a partir del fundente basado en resina es porosa y puede capturar fácilmente moléculas de agua. Dado que resinas tales como resina de pino no son permeables al agua, las moléculas de agua capturadas no se permean al interior del residuo de fundente. No obstante, en un ambiente de alta temperatura y alta humedad, el residuo de fundente y las moléculas de agua están siempre en contacto entre sí.

Los activadores presentes en el fundente se descomponen por el calor durante la soldadura. Por ejemplo, una sal halohidrato de una amina o un haluro orgánico utilizados como activador se descomponen formando una molécula de halógeno libre, que reacciona con óxidos eliminándolos. No obstante, en función de las condiciones de calentamiento en el momento de la soldadura, los activadores pueden no descomponerse completamente y permanecer en el residuo de fundente. Los activadores sin descomponer remanentes en el residuo de fundente pueden oxidar el Sn presente en la soldadura proporcionando su óxido (SnO₂) en presencia de humedad y provocar la expansión del volumen.

Tal como se ha descrito anteriormente, los filamentos se forman principalmente mediante la oxidación del Sn presente en la soldadura, de modo que su formación resulta fácilmente influenciada por factores ambientales tales como la humedad. Si la soldadura forma una capa de aleación en la interfaz con un sustrato debido al calor en el momento de la soldadura, la capa de aleación misma se convierte en una barrera para la soldadura y dificulta que tenga lugar la oxidación posterior del Sn.

Con una soldadura de Sn-Pb convencional, la soldadura se llevó a cabo a una temperatura de aproximadamente 215 – 230°C, que es aproximadamente 30°C superior al punto de fusión (aproximadamente 183°C) de la soldadura.

El punto de fusión de la soldadura exenta de plomo basada en Sn-Ag-Cu utilizado actualmente es de aproximadamente 220°C. No obstante, la resistencia al calor de piezas electrónicas no ha cambiado significativamente, de modo que la temperatura de soldadura se ajusta habitualmente a una temperatura 20 – 25°C superior a la temperatura de fusión de la soldadura. Por lo tanto, el tiempo para que las partes que se van a soldar se humedezcan por el soldador fundido se acorta, y el crecimiento de una capa de aleación durante la soldadura se limita. Se piensa que este hecho es una razón de por qué los filamentos se han vuelto más comunes desde que se han empezado a utilizar soldaduras exentas de plomo.

Un procedimiento que es eficaz en la prevención de la formación de filamentos es limpiar la placa de circuito impreso para eliminar residuo de fundente. Los metales que producen filamentos pueden recubrirse a continuación químicamente o físicamente para que la humedad o el material extraño no se adhieran a los mismos. El recubrimiento de conformación mencionado anteriormente es un ejemplo de dicho recubrimiento. No obstante, por consideraciones ambientales se impone un límite en los disolventes de limpieza que pueden utilizarse cuando se elimina el residuo de fundente por limpieza.

Además, realizar el recubrimiento de resina después de soldar aumenta los costes, de modo que es difícil aplicar un recubrimiento de resina a todas las placas de circuito impreso. Si pueden hacerse innecesarios la limpieza y el recubrimiento de resina, los costes de placas de circuito impreso pueden reducirse significativamente.

En la presente invención, una pequeña cantidad de un éster de fosfato ácido está contenida en el fundente con el fin de prevenir la formación de filamentos sin realizar ninguna limpieza para eliminar el residuo de fundente. Un fosfato ácido puede reaccionar con Sn, que es un componente base de la soldadura exenta de plomo, para formar un complejo con Sn, previniendo así la oxidación de Sn y su reacción para formar un compuesto intermetálico y prevenir así la formación de filamentos. Entre los compuestos que forman un complejo con Sn, se ha encontrado que los fosfatos ácidos son los más eficaces para prevenir la formación de filamentos.

Dado que la formación de un complejo metálico se logra mediante coordinación estérica de moléculas de un compuesto que sirve como ligando alrededor del metal, no solo tiene un efecto protector químico, sino también un efecto protector físico. Debido a la formación de una configuración estérica, metales monovalentes tales como Ag y Cu forman un complejo más fácilmente y los reactivos formadores de complejos (ligandos) que pueden formar un complejo con metales multivalentes tales como el Sn están limitados. Ejemplos específicos de dichos reactivos son fosfatos ácidos, así como ácidos dicarboxílicos, 8-quinolinol y difeniltiocarbazona. No obstante, con el fin de suprimir la formación de filamentos sobre una placa de circuito impreso después de la soldadura, el reactivo debe formar un complejo con Sn que se mantenga incluso después de la soldadura. Los filamentos se forman fácilmente debido a la humedad presente en el ambiente, por lo que es necesario que el reactivo que se utilice no se disuelva fácilmente en agua.

Debido a que el fundente sirve para mejorar la soldabilidad, los componentes añadidos al fundente no deben impartir soldabilidad o deteriorar la resistencia del aislamiento después de soldar. Los fosfatos ácidos satisfacen todos estos requerimientos.

Cuando se utiliza un fundente según la presente invención para soldar con una soldadura exenta de plomo, por ejemplo para soldar piezas electrónicas a una placa de circuito impreso, la formación de filamentos sobre partes soldadas puede prevenirse sin llevar a cabo ninguna limpieza después de soldar tanto mediante soldadura por flujo como mediante soldadura por reflujo.

En consecuencia, el fundente es particularmente útil como fundente posterior en la soldadura por flujo, pero también puede utilizarse en la soldadura por reflujo, y puede mezclarse con soldadura en polvo para preparar una pasta de soldadura para su utilización en la soldadura por reflujo.

Se piensa que la formación de filamentos se previene por el hecho de que incluso cuando el fundente se calienta a la temperatura de soldadura habitual para un soldante exento de plomo de 230 – 260°C, el componente de fosfato ácido presente en el fundente permanece en el residuo de fundente y puede prevenir la oxidación del Sn.

Breve explicación de los dibujos

La figura 1 es una fotomicrografía óptica que representa la formación de filamentos.

Mejor modo de poner en práctica la invención

Un fundente según la presente invención contiene, además de una resina como componente de base y un activador, por lo menos un compuesto seleccionado de ésteres de fosfatos ácidos y derivados de los mismos (denominados en común en adelante fosfatos ácidos). Además, contiene normalmente un disolvente. Los componentes del fundente y las proporciones de los mismos pueden ser básicamente los mismos que para fundentes basados en resina que se han utilizado convencionalmente excepto por la presencia de un fosfato ácido. Los componentes se explicarán brevemente a continuación.

- 5 La resina que es el componente base de un fundente es una resina natural o sintética no hidrosoluble. Las resinas preferidas son una o más sustancias seleccionadas de entre colofonia (resina de pino) y sus derivados. Algunos ejemplos de derivados de colofonia son colofonias modificadas (tales como colofonias modificadas con ácido acrílico), colofonias hidrogenadas, colofonias polimerizadas y colofonias desproporcionadas.
- El activador puede ser una o varias sustancias seleccionadas de entre ácidos orgánicos, sales de halohidratos de aminas, sales de ácidos orgánicos de aminas, dioles y similares.
- 10 Algunos ejemplos de un ácido orgánico son ácido adípico, ácido sebácico, ácido p-terc-butilbenzoico y similares. Algunos ejemplos de sales de halohidratos de aminas son clorhidratos, bromhidratos y borofluorhidratos de una amplia diversidad de aminas que incluyen diversas mono-, di- y tri-alquil-aminas, ciclohexilamina, aminas aromáticas tales como anilina, aminas heterocíclicas tales como piridina, difenilguanidina y similares.
- 15 Se prefieren los bromhidratos y los borofluorhidratos a los clorhidratos. Las sales de ácido orgánico de aminas son sales de las aminas descritas anteriormente y ácidos orgánicos. Un diol preferido es un diol halogenado tal como 2,3-dibromo-2-buteno- 1,4-diol.
- 20 La cantidad de activador (la cantidad total cuando existen dos o más) con respecto a la resina que sirve como componente base se encuentra preferentemente en el intervalo del 3 - 40% en masa y más preferentemente del 5 - 20% en masa.
- El fundente de la presente invención contiene el 0,2 - 4% en masa de por lo menos una sustancia seleccionada de fosfatos ácidos y derivados de los mismos.
- 25 Un fosfato ácido es un éster ácido de un oxiácido de fósforo que tiene la fórmula general $P(=O)H(OH)_3$ que incluye ácido ortofosfórico ($x = 0$), ácido fosfónico ($x = 1$) y ácido fosfínico ($x = 2$). Algunos ejemplos de derivados de fosfatos ácidos son ésteres ácidos de derivados de ácido fosfórico de la fórmula anterior en la que H está reemplazado por un grupo orgánico (tal como un grupo alquilo o arilo).
- 30 El ácido ortofosfórico $[P(=O)(OH)_3]$ es un ácido tribásico. El ácido fosfónico $[P(=O)H(OH)_2]$ también se convierte en un ácido tribásico adoptando la forma de su tautómero representada por $P(OH)_3$. De forma similar, el ácido fosfínico $[P(=O)H_2(OH)]$ se convierte en un ácido dibásico adoptando la forma de su tautómero representada por $P(H)(OH)_2$. En consecuencia, las posibles formas de fosfatos ácidos incluyen mono- y di-ésteres de ácido ortofosfórico, mono- y di-ésteres de ácido fosfónico y monoésteres de ácido fosfínico.
- 35 Entre los fosfatos ácidos, los ésteres ortofosfóricos ácidos (fosfatos ácidos) divulgados en el Documento de patente 1 no se descomponen fácilmente con el calor durante la soldadura, y una gran cantidad de fundente permanece, de modo que tiene un efecto excelente de prevención de la formación de filamentos. No obstante, en comparación con fosfonatos y fosfinatos ácidos, tienden a provocar que la resistencia del aislamiento del residuo de fundente que permanece después de soldar se reduzca ligeramente, y es necesario tener en cuenta este efecto en el caso de un equipo electrónico de alta densidad. Por lo tanto, como fosfato ácido se prefiere un fosfonato ácido o un fosfinato ácido, y se prefiere en particular un fosfonato ácido.
- 40 Los grupos éster de fosfatos ácidos son preferentemente grupos éster derivados de grupos alquilo que tienen como máximo 16 átomos de carbono. Algunos ejemplos específicos de fosfatos ácidos que pueden utilizarse en la presente invención incluyen, sin limitación, fosfonato de di(2-etilhexilo), (p-metilbencil)fosfonato de dietilo, fosfonato de di(isodecilo), fosfinato de mono(2-etilhexilo) y fosfato de di(2-etilhexilo).
- 45 Los fosfatos ácidos previenen la oxidación de Sn al ser adsorbidos en la superficie de la soldadura. Además, permanecen en el residuo de fundente después de soldar y continúan en contacto con la superficie de la soldadura, perdurando así su efecto de prevención de la oxidación. Por lo tanto, si el contenido de fosfatos ácidos en el fundente es pequeño, no pueden mostrar su efecto, mientras que si el contenido es demasiado grande, la resistencia del aislamiento de la placa de circuito impreso después de la soldadura se deteriora. Por estos motivos, el contenido de un fosfato ácido en el fundente se establece en el 0,2 - 4% en masa. Un contenido más preferido es el 0,2 - 2% en masa.
- 50 El resto del fundente es un disolvente. El tipo y la cantidad de disolvente se seleccionan según el modo de utilización del fundente, pero se prefieren disolventes polares y en particular disolventes orgánicos polares tales como alcoholes o cetonas. Dichos disolventes orgánicos polares sirven para mejorar la humectabilidad de soldaduras fundidas en el momento de la soldadura. Cuando se utiliza un fundente como fundente posterior en la soldadura por flujo de una placa de circuito impreso, el disolvente polar es preferentemente uno que sea muy volátil y que tenga una viscosidad reducida. Algunos ejemplos de dicho disolvente polar son alcoholes inferiores tales como alcohol isopropílico (isopropanol), etanol y metanol.
- 55 Se aplica un fundente posterior utilizando un distribuidor de fundentes por pulverización o un distribuidor de

fundentes en espuma, por ejemplo. Un ejemplo preferido de la proporción (% en masa) de cada uno de los componentes presentes en el fundente posterior aplicado mediante un aplicador de fundentes por pulverización es el siguiente:

- 5 resina base: 5 - 15%, de forma más preferida el 8 - 12%
- activador: 0,5 - 3%, de forma más preferida el 1 - 2,5%
- fosfato ácido: 0,2 - 4%, de forma más preferida el 0,2 - 2%
- 10 disolvente: 70 - 99%

15 Cuando la aplicación se realiza utilizando un aplicador de fundentes en espuma, es difícil realizar el espumado si el fundente tiene un contenido de disolvente elevado. Por lo tanto, el contenido del disolvente está más limitado que cuando se utiliza un aplicador de fundentes por pulverización, y normalmente es el 80 - 90%.

20 Puede utilizarse un fundente basado en resina según la presente invención en la soldadura por reflujo o como un fundente para soldadura de alambre con núcleo de fundente. El efecto de prevención de la formación de filamentos en partes soldadas también puede obtenerse en dichos casos. Un fundente para una soldadura de alambre con núcleo de fundente no contiene sustancialmente nada de disolvente.

25 Un fundente basado en resina según la presente invención puede utilizarse en forma de una pasta de soldadura mezclándolo con una soldadura en polvo y, en tales casos, también proporciona el efecto de prevención de la formación de filamentos. Cuando el fundente se utiliza en una pasta de soldadura, el fosfato ácido recubre la soldadura en polvo y por lo tanto suprime la oxidación de la soldadura en polvo, produciendo un efecto secundario de alargamiento del periodo de almacenamiento de la pasta de soldadura. No obstante, en la pasta de soldadura, la soldadura en polvo es muy reactiva debido a su tamaño de partícula fino con un área superficial grande, y durante el almacenamiento antes de su utilización para la soldadura entra en contacto con componentes del fundente. Por lo tanto, el contenido de un fosfato ácido en el fundente, preferentemente, se reduce (tal como como máximo del 2% y de forma más preferida como máximo del 1%).

30 Dado que el fundente utilizado en la pasta de soldadura se encuentra en forma de una pasta, se utiliza un disolvente de alta viscosidad en el fundente en una cantidad relativamente pequeña (tal como, como máximo el 60% en masa del fundente). Algunos ejemplos de disolventes adecuados son alquilenglicoles tales como hexilenglicol, carbitoles y terpineoles. Habitualmente se añade un aditivo tal como un agente tixotrópico al fundente con el fin de ajustar la viscosidad del fundente.

35 La atmósfera de la soldadura puede ser aire, pero el efecto de prevención de la formación de filamentos es más marcado si es una atmósfera de nitrógeno. El propósito de la soldadura no está limitado a soldar piezas electrónicas a una placa de circuito impreso, y un fundente según la presente invención puede utilizarse para todos los tipos de soldadura que utilizan una soldadura exenta de plomo. Tal como se ha descrito anteriormente, el residuo de fundente que contiene un fosfato ácido continúa ejerciendo un efecto antioxidante sobre una soldadura exenta de plomo después de soldar. Por lo tanto, no se presentan problemas con respecto a la fiabilidad de la soldadura incluso si no se lleva a cabo una limpieza.

40 Las placas de circuito impreso actuales tienen a menudo piezas eléctricas montadas en ambas caras de las mismas. En este caso, después de llevar a cabo la soldadura mediante soldadura por reflujo en una cara, se lleva a cabo a veces una soldadura por flujo en la otra cara, y el fundente posterior utilizado en la soldadura por flujo se aplica a una placa de circuito impreso que tiene un historial de calentamiento debido a la soldadura por reflujo. En dicha situación también, el fundente posterior debe continuar su función como fundente. Un fundente basado en resina según la presente invención también puede satisfacer este requerimiento.

Ejemplos

45 Un fundente basado en resina que tiene una resina de tipo colofonia como componente base se preparó mezclando los componentes presentados en la Tabla 1 con las proporciones indicadas, y se evaluó con respecto a la formación de filamentos después de la soldadura, la humectabilidad de soldadura fundida (tiempo de paso por cero) y la resistencia del aislamiento de residuo de fundente. Los resultados de estos ensayos se muestran en la Tabla 1.

60 1. Formación de filamentos

65 Con el fin de simular un montaje de dos caras de una placa de circuito impreso mediante soldadura por reflujo seguida de una soldadura por flujo, se calentó en primer lugar una placa de circuito impreso para evaluar la formación de filamentos (un producto comercial que mide 180 x 180 mm y que tiene depósitos conductores de Cu) en un horno de reflujo sin montaje de piezas sobre el mismo. Las condiciones de calentamiento fueron precalentamiento a 160°C durante 1 minuto y después calentamiento principal a 200°C o una temperatura superior

durante 20 segundos (temperatura máxima de 240°C durante 5 segundos), que son temperaturas típicas para la soldadura por reflujo con soldadura exenta de plomo.

5 Utilizando un aparato de soldadura automática para la soldadura por flujo equipado con un tanque de soldadura por ondas, esta placa de circuito impreso se sometió a aplicación del fundente que se va a analizar con un aplicador de fundente por pulverización y soldadura por flujo en las condiciones siguientes para formar bultos sobre los depósitos conductores.

10 Aparato de soldadura: SPF-300N2 fabricado por Senju Metal Industry Co., Ltd.,

Aplicación de fundente: Pulverización (cantidad de recubrimiento: 0,6 ml/cm²),

Soldadura: Sn-3,0Ag-0,5Cu (soldadura ECO™ M-705 fabricada por Senju Metal Industry Co., Ltd.),

15 Temperatura de soldadura fundida: 250°C,

Temperatura de precalentamiento de placa de circuito: 1100°C,

20 Velocidad de la cinta transportadora: 1,2 m/minuto,

Tiempo de inmersión en soldadura fundida: 5 segundos (onda doble),

Atmósfera: Atmósfera de aire o de nitrógeno (contenido de oxígeno: 1000 ppm)

25 Después de soldar, la placa de circuito impreso se dejó enfriar en la misma atmósfera que para soldar y se le hizo retornar a la temperatura ambiente, después de lo cual se dispuso en un termohigrostató con la atmósfera de aire a una temperatura de 85°C y una humedad relativa del 85%. Cuando hubieron pasado 200 horas, la placa de circuito impreso para el ensayo de formación de filamento se retiró y se retornó a la temperatura ambiente durante 24 horas. En este momento se observó el estado de formación de filamentos. El número de filamentos que se desarrollan después de disponer la placa de circuito de ensayo en el termohigrostató durante 1000 horas se muestra en la Tabla 1.

2. Humectabilidad de la soldadura

35 Una placa de latón oxidada prescrita por JIS C 2600 se sometió a envejecimiento durante 24 horas a una temperatura de 85°C y una humedad relativa del 85% para preparar una pieza de ensayo para un ensayo meniscográfico.

40 Después de la aplicación del fundente que se va a analizar a esta pieza de ensayo, se mide el tiempo de paso por cero mediante un procedimiento meniscográfico en las condiciones siguientes:

Aparato de ensayo: Analizador de soldadura SAT-5 100 fabricada por Rhesca Co., Ltd.,

45 Soldadura: Sn-3,0Ag-0,5Cu (soldadura ECO™ M-705 fabricada por Senju Metal Industry Co., Ltd.),

Temperatura de soldadura fundida: 250°C,

Velocidad de inmersión: 10 mm/segundo,

50 Duración de la inmersión: 10 segundos,

Profundidad de la inmersión: 2 mm,

55 Aplicación de fundente: Recubrimiento por inmersión (un disco de Petri se rellenó con fundente a una profundidad de 4 mm, y la pieza de ensayo se sumergió en el mismo durante 5 segundos y después se extrajo),

Número de repeticiones: 5 veces (valor promedio mostrado en la tabla).

3. Resistencia del aislamiento del residuo de fundente

60 Este ensayo se llevó a cabo según la norma JIS Z 3197. Una placa de circuito impreso comercial que medía 180 mm x 180 mm y que tenía depósitos conductores de Cu se recubrió con 0,2 ml de un fundente que se va a analizar y se calentó solo mediante precalentamiento a 1000°C en aire utilizando un aparato de soldadura por flujo automático. La placa de circuito impreso se dispuso después en un termohidrostato con atmósfera de aire a una temperatura de 85°C y una humedad relativa del 85%, y la resistencia del aislamiento de la placa de circuito impreso se midió en una parte aislada de la placa después de 3 horas como valor inicial y después de 168 horas.

Tabla 1

	Ejemplos										Ejemplos comparativos						
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13				
	Proceso nº																
	Colofonia modificada con ácido acrílico																
	Colofonia hidrogenada																
	HBr de difenilguanidina																
	2,3-Dibromo-2-buten-1,4-diol																
	Ácido p-terc-butilbenzoico																
	Borofluorhidrato de ciclohexilamina																
	Fosfonato de di(2-etilhexilo)																
Componentes del fundente	(p-Metilbencil)fosfonato de dietilo																
	Fosfonato de di(isodecilo)																
	Fosfinato de mono-2-etilhexilo																
	Fosfato de di(2-etilhexilo)																
	10-Óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10 fosfa-fenantreno																
	Éster de colofonia																
	Hexilenglicol																
	Aceite de ricino hidrogenado																
	Alcohol isopropílico (IPA)																
Resultados del ensayo	Número de filamentos formados	rem	rem	rem	rem	rem	rem	rem	rem	rem	rem	rem	rem				
		10	4	3	10	11	7	10	34	20	4	20	8	25			
	Tiempo de paso por cero (latón)	2	0	0	2	3	2	1	15	12	0	15	2	15			
		1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	2	1,4	1,5		
Resistencia del aislamiento del residuo de fundente (Ω)	Inicial	1x10 ⁹	1x10 ⁹	6x10 ⁸	1x10 ⁹	1x10 ⁹	6x10 ⁸	1x10 ⁹	1x10 ⁹	2x10 ⁷	1x10 ⁷	1x10 ⁷	1x10 ⁹				
	Después 168 horas	2x10 ¹⁰	2x10 ¹⁰	1x10 ¹⁰	1x10 ¹⁰	2x10 ⁹	8x10 ⁹	2x10 ¹⁰	2x10 ¹⁰	5x10 ⁸	5x10 ⁸	5x10 ⁸	1x10 ¹⁰				
Observaciones													Doc. Pat. 1	Doc. Pat 2			

A partir de los resultados mostrados en la Tabla 1, puede observarse que con el fundente del Proceso N° 8 al que no se añadió fosfato ácido y con el fundente del Proceso N° 9 en el que la cantidad añadida fue inferior al 0,1% en masa se formó un número elevado de filamentos después de soldar. Los fundentes convencionales de los Procesos N° 11 y 13 casi no tuvieron efecto de prevención de formación de filamentos.

5 Por el contrario, con los fundentes según la presente invención que contenían un fosfato ácido en una cantidad del 0,2 - 4% en masa (Procesos N° 1 - 7), el número de filamentos formados después de la soldadura se redujo. Este efecto fue particularmente marcado en la soldadura por flujo en una atmósfera de nitrógeno. Con estos fundentes, la humectabilidad de soldadura fue buena y la resistencia del aislamiento después de soldar pudo mantener un valor
10 de por lo menos 1×10^8 ohm, que es un valor diana para evitar defectos de fuga del equipo electrónico, inicialmente así como después de un periodo de 168 horas.

15 No obstante, para el fundente del Proceso N° 10 en el que la cantidad añadida de un fosfato ácido supera el 4% en masa, no pudo lograrse un valor inicial de resistencia del aislamiento de por lo menos 1×10^8 ohm, que es un valor diana para defectos de fuga del equipo electrónico. La resistencia de aislamiento para los Procesos N° 11 y 12 fue también inferior al valor diana.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Fundente a base de resina sin limpieza para una soldadura exenta de plomo que contiene resina como componente de base, un activador y por lo menos un compuesto seleccionado de entre ésteres de fosfato ácido y derivados de los mismos en un disolvente polar orgánico, siendo el contenido del compuesto seleccionado de entre ésteres de fosfato ácido y derivados de los mismos 0,2 a 4% en masa con respecto a 100% de un fundente que incluye el disolvente.
- 10 2. Fundente a base de resina según la reivindicación 1 en el que el fosfato ácido se selecciona de entre ésteres de fosfonato ácido y ésteres de fosfinato ácido.
3. Fundente a base de resina según la reivindicación 1 en el que la resina que constituye el componente de base del fundente se selecciona de entre colofonia y derivados de colofonia.
- 15 4. Pasta de soldadura que comprende un polvo de soldadura exenta de plomo mezclado con un fundente a base de resina según la reivindicación 1.

Fig. 1

