

文章编号:1673-9981(2011)01-0049-04

新型无卤素免清洗助焊剂的研制

孙福林, 张宇航, 蔡志红, 胡泽宇, 朱火清

(广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院), 广东 广州 510650)

摘要:在助焊剂中添加羧酸 X 能显著提高 Sn-0.7Cu 无铅焊料的铺展和润湿性。添加醇醚类表面活性剂 Y 能大幅降低焊料的表面张力。同时添加羧酸 X 和醇醚类表面活性剂 Y 的助焊剂能有效地提高 Sn-0.7Cu 无铅焊料的可焊性;与传统助焊剂相比,该助焊剂对 Sn-0.7Cu 无铅焊料的最大润湿能力提高 27%,润湿时间缩短 16.2%。

关键词:助焊剂;无卤素;免清洗;环保

中图分类号: TN604

文献标识码: A

自从欧盟的 WEEE 和 RoHS 指令实施以来,整个电子封装行业对铅的限制越来越严格,封装材料无铅化已是大势所趋。IEC61249-2-21 对线路板制造中所采用的电子焊接材料、树脂及增强性能材料规定了卤素的最高含量,因此,无卤素成为继 2006 年 7 月 1 日 RoHS 指令实施以来电子行业的又一次绿色革命。传统的松香基助焊剂,大多含有卤素,且含量相对较高^[1-2],焊后基板残留的卤素在高温潮湿条件下容易产生化学腐蚀,影响电气绝缘性能,降低焊接的可靠性。如果用氟里昂或氯化烃清洗印制板,则会破坏臭氧层,影响人类生态环境,不符合环保要求。由此可见,无卤素免清洗助焊剂^[3-4]是基于环保和电子工业发展的需要而产生的一种新型焊剂,采用该类焊剂焊后的板面干净、残留物少、无腐蚀和免清洗,是一种理想助焊剂。

参考日本工业标准 JIS-Z-3282-2000、国标 GB/T 9491-2002 和 IEC61249-2-21 的要求,我们研制出一种较为实用的无卤素免清洗助焊剂。参照信息产业部颁布的《免清洗液态助焊剂 SJ/T 11273-2002》标准,对该助焊剂进行了性能检测,其外观、稳定性、卤素含量及其对 Sn-0.7Cu 无铅焊料的铺展和润湿性等方面都符合中国及日本的相关标准。

1 试验部分

1.1 助焊剂的制备

助焊剂^[5]一般由活化剂、表面活性剂、成膜剂、缓蚀剂、高沸点溶剂、溶剂等组成。决定助焊剂好坏与否,主要是活化剂和表面活性剂。

选用分解温度不同的己二酸和丁二酸与一种羧酸 X 复配作为活化剂,醇醚类表面活性剂 Y 作为表面活性剂,苯并三氮唑(BTA)作为缓蚀剂,无色氢化松香作为成膜剂,四氢糠醇作为高沸点溶剂,无水乙醇与异丙醇以质量比 1:1 混合后作为混合溶剂。采用的原料均不含卤素,以保证所制备的助焊剂不含卤素。

表 1 助焊剂的组成

Table 1 Composition of the flux

助焊剂标号	活化剂组成	表面活性剂
A	己二酸、丁二酸	OP-10
B	己二酸、丁二酸	醇醚类表面活性剂 Y
C	己二酸、丁二酸、羧酸 X	OP-10
D	己二酸、丁二酸、羧酸 X	醇醚类表面活性剂 Y

收稿日期:2010-09-09

作者简介:孙福林(1983—),男,吉林松原人,学士。

在保持缓蚀剂、成膜剂、高沸点溶剂和溶剂不变及活化剂和表面活性剂总量不变的条件下,通过改变活化剂和表面活性剂的种类和配比,配制了4种助焊剂(表1),以研究羧基酸X与醇醚类表面活性剂Y的助焊效果。

1.2 试样的制备

按GB/T 2040标准,从T2铜板上切取20片 $0.3\text{mm}\times 50\text{mm}\times 50\text{mm}$ 铜片,整平去油后用砂纸(0.031mm)打磨表面,以去除氧化膜,然后用抛光膏抛光,再用无水乙醇清洗并充分干燥。最后将铜片放在 $(150\pm 2)^\circ\text{C}$ 的烘箱中氧化1h,备用。

用直径1.5mm的Sn-0.7Cu无铅焊锡线绕成25个质量均为 $(0.3\pm 0.005)\text{g}$ 的焊环,并整平。

1.3 铺展性试验

将20片铜片分成4组,在每块铜片中央放置Sn-0.7Cu无铅焊环,然后分别滴加2滴助焊剂,在 $(270\pm 5)^\circ\text{C}$ 保持30s,取出后冷却至室温,用无水乙醇擦去助焊剂残渣,测量焊点高度(取5次平均值作为焊点的高度 h)。将剩下的5个Sn-0.7Cu焊环一起放在蒸发皿中加热,使其熔化为一个小球。冷却后,将其放在比重瓶中测其在水中的排水量 m (精确到 0.001g),根据公式(1)求出小球的体积 V (精确到 0.001cm^3),公式(2)求出小球的直径 D ,最后根据(3)式求出平均扩展率 E 。

$$V = \frac{m}{5 \times \rho} \quad (1)$$

$$D = 1.2407 \times \sqrt[3]{V} \quad (2)$$

$$E = \frac{D-h}{D} \times 100\% \quad (3)$$

式(1)~(3)中: E —试样的平均扩展率,%; m —比重瓶中排除水的质量,kg; ρ —水的密度, kg/m^3 。

1.4 腐蚀性测试

根据文献[6],将经过铺展率测试的每种助焊剂样品各取三片置于室温,冷却1h后,水平放入恒温恒湿箱中(40°C ,RH95%)保持96h,查看铜片的颜色变化。

1.5 润湿性测试

根据文献[7],用溶剂将 $10.0\text{mm}\times 30.0\text{mm}\times 0.3\text{mm}$ 纯铜片擦洗去油后,放入质量分数10%盐酸溶液中浸泡5s,取出用流水清洗,再浸入无水乙醇片刻,取出晾干后,将其挂在 120°C 烘箱中保温1h,备用。

采用日本SAT-5100可焊性测试仪测试助焊剂的润湿性,设定温度 245°C ,浸入深度4mm,浸润时间5s,浸润速度5mm/s。在确定测试仪关闭的状态下,用夹具夹住一片处理后的纯铜片,夹好后打开测试仪开关,按下自动测试按钮开始测量。此时焊料槽以5mm/s匀速上升,在纯铜片浸入熔融焊料液面下4mm时停止,静止5s后以同样5mm/s的速度匀速下降到起始位置。期间测试仪自动记录零交时间 t_c 、润湿上升时间 t_r 、润湿时间 t_w 、最大润湿力 F_{\max} 和最终润湿力 F_{end} 。每种助焊剂测试5次,取平均值。

2 结果及讨论

2.1 铺展性

图1为四种助焊剂铺展后焊点的形貌,表2为四种助焊剂的铺展率。由图1和表2可知,助焊剂B,C,D的铺展性都比A好。使用助焊剂A时,焊料熔化铺展后,焊点呈现不太规则的椭圆形,焊点的平

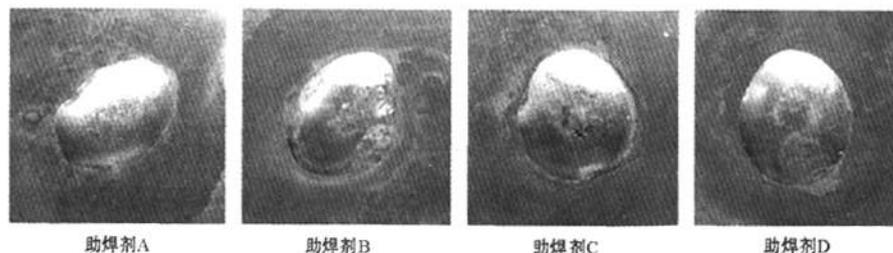


图1 铺展后焊点的形貌

Fig. 1 Morphologies of welding spots after spreading

表2 铺展率实验数据
Table 2 Data of spreadability test

助焊剂	平均焊点高度 h_w /mm	平均铺展率 /%	焊点形态
A	1.501	73.64	椭圆,较规则
B	1.392	76.21	椭圆,较规则
C	1.294	78.56	圆,规则
D	1.230	80.10	圆,规则

均高度最高,铺展率最小,仅有 73.64%;使用助焊剂 D 时,焊料熔化铺展后,焊点的平均高度最低,平均铺展率最大,可达到 80.10%,且焊点形状最规则,接近圆形。

助焊剂 A 与 B 相比,一方面,添加醇醚类表面活性剂 Y 比添加传统表面活性剂 OP-10 能更有效地降低熔融焊料的表面张力,提高焊剂对焊料的润湿性;另一方面,醇醚类表面活性剂 Y 对松香和一般活化剂有良好的兼容性,且其 HLB 值为 12~13,比 HLB 值为 14.5 的 OP-10 有更强的亲油能力,更容易在界面铺展。所以,助焊剂 B 的铺展性比 A 好。助焊剂 C 的铺展性比 A 好,说明添加羧基 X 后,焊料的可焊效果变好。其原因是:一方面,羧基分子中含有羟基和羧基两种官能团,具有羟基和羧基

的一般性质,而且由于羟基分子中羟基是吸电基,具有吸电子诱导效应,使羧基的离解度增加,酸性相应提高;另一方面,添加分解温度不同的活化剂后,助焊剂的活性区间扩大,能在更宽的温度范围内具有较高的活性,使焊料获得更好的焊接效果。所以,添加了活化剂 X 与表面活性剂 Y 的助焊剂 D 是所配制的四种助焊剂中铺展效果最理想的。

2.2 腐蚀性

为了避免助焊剂焊后残留物对印制电路板组件造成腐蚀,影响产品的稳定性和可靠性,采用铜板腐蚀试验测试免清洗助焊剂的腐蚀性。试验中发现,经过恒温恒湿后,铜片表面变化很小甚至基本无变化,没有观察到绿色或蓝色腐蚀痕迹。说明在焊接结束后助焊剂 A, B, C, D 的大部分活性物质已经挥发,残留少,符合助焊剂无腐蚀的要求。因此,使用该类助焊剂焊接后,印制板上的微量残留物无腐蚀性,可免除清洗工艺。

2.3 润湿性

助焊剂对焊料的润湿性是根据润湿力曲线中的最大润湿力 F_{max} 和润湿时间 t 两个参数来评价的。 F_{max} 越大, t 越小,表明助焊剂活性越好,对焊料的润湿能力越强。润湿实验结果列于表 3。

表3 润湿性实验数据
Table 3 Data of wettability test

助焊剂	零交时间 t_c /s	润湿上升时间 t_r /s	润湿时间 t /s	最大润湿力 F_{max} /mN	最终润湿力 F_{end} /mN
A	0.47	0.21	0.68	3.66	3.63
B	0.40	0.25	0.65	4.23	4.20
C	0.43	0.24	0.67	4.42	4.39
D	0.37	0.20	0.57	4.67	4.65

由表 3 可知,只添加活化剂羧基 X 的助焊剂 C 与只添加醇醚类表面活性剂 Y 的助焊剂 B,其最大润湿力 F_{max} 均比传统助焊剂 A 的高。说明添加羧基 X 与醇醚类表面活性剂 Y 均能有效提高助焊剂的活性,增大焊料的润湿力。助焊剂中添加羧基 X 或醇醚类表面活性剂 Y 均能缩短焊料的润湿时间。添加醇醚类表面活性剂 Y 的助焊剂 B,对焊料的润湿时间比添加羧基 X 的助焊剂 C 的更短,说明醇醚类表面活性剂 Y 在降低焊料的表面张力及提

高焊料的润湿速率方面发挥了更大的作用,而活化剂羧基 X 在提高助焊剂活性、增大焊料的润湿程度以及提高沾锡量等方面的作用明显,使焊点更饱满,焊接效果更好。同时添加羧基 X 和醇醚类表面活性剂 Y 的助焊剂 D 的润湿效果最好,其最大润湿力较传统助焊剂 A 提高 27%,润湿时间缩短 16.2%。说明由羧基 X 与醇醚类表面活性剂 Y 复配的助焊剂,能显著提高焊料的最大润湿力,缩短润湿时间,对减少焊板热损伤作用明显。

3 结论

添加不同的活化剂和表面活性剂的助焊剂对 Sn-0.7Cu 无铅焊料的铺展和润湿影响很大。添加羧基酸 X 的助焊剂能显著提高焊料的铺展和润湿能力；添加醇醚类表面活性剂 Y 的助焊剂能使焊料的表面张力大大降低，从而提高焊料的润湿性能；同时添加羧基酸 X 与醇醚类表面活性剂 Y 的助焊剂则能更有效地提高焊料的可焊性。与传统助焊剂相比，助焊剂 D 对焊料的最大润湿能力提高 27%，润湿时间缩短 16.2%，是一种有实用价值的新型无卤素免清洗助焊剂。

参考文献：

- [1] 许宝库. 国内外松香型助焊剂及松香基焊料的发展动态[J]. 皮革化学, 2000, 17(2): 22-23.
- [2] 罗新辉. 高分子水溶性热风整平助焊剂的研制及评价[J]. 2000, 23(8): 28-30.
- [3] 李海霞, 李大光, 管海风. 免清洗助焊剂在电子类产品中的应用[J]. 精细与专用化学品, 2004, 12(7): 3-6.
- [4] 刘筠, 何秀坤. 免清洗液态助焊剂标准的技术要点[J]. 规范与标准化, 2002, 6: 51-54.
- [5] 吴桂芬. 免清洗助焊剂[J]. 电子工业技术, 1995, 4: 9-11.
- [6] IREZ C, LEI K S. Evaluation of the reliability and corrosivity of VOC-free, no-lean fluxes using standard, modified and electrochemical methods[J]. Soldering & Surface Mounting Technology, 1996, 8(1): 6-9.
- [7] 马鑫, 何鹏. 电子组装中的无铅软钎焊技术[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2006: 24, 143.

Development of a new type of halogen-free no-clean flux

SUN Fu-lin, ZHANG Yu-hang, CAI Zhi-hong, HU Ze-yu, ZHU Huo-qing

(Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China)

Abstract: Adding hydroxycarboxylic X in the flux can significantly improve the spreadability and wettability of Sn-0.7Cu lead-free solder; adding surface active agents Y in the flux can greatly reduce surface tension of the solder. And the flux with the addition of both the hydroxycarboxylic X and surface active agents Y can efficiently improve the weldability of the Sn-0.7Cu lead-free solder. Compared with the traditional flux, this flux can improve the maximum wetting ability of Sn-0.7Cu lead-free solder by 27 percent and reduce the wetting time by 16.2 percent.

Key words: flux; halogen-free; no-clean; environmentally friendly