

doi: 10. 3969/j. issn. 1001-3849. 2017. 06. 004

# 电子封装用免清洗助焊剂的研究进展

刘 月 , 丁运虎 , 毛祖国 , 黄兴林 , 王柱元 , 黄朝志

( 武汉材料保护研究所 湖北 武汉 430030)

**摘要:** 介绍了助焊剂的作用及其分类;总结了免清洗助焊剂的特点、种类和检测方法,介绍了几种新型免清洗助焊剂及其研究进展;对免清洗助焊剂的成分如活化剂、溶剂、表面活性剂和添加剂的功效做了说明,指出了存在的一些问题,并展望了今后的发展方向。

**关键词:** 电子组装;免清洗助焊剂;无铅化;无 VOC;活化剂

**中图分类号:** TG42 **文献标识码:** A

## Research Progress of No-Clean Flux in Electronic Packaging

LIU Yue , DING Yunhu , MAO Zuguo , HUANG Xinglin ,

WANG Zhuyuan , HUANG Chaozhi

( Wuhan Research Institute of Materials Protection , Wuhan 430030 , China)

**Abstract:** This paper describes the role and the classification of flux briefly; mainly introduces the characteristics , types and test methods of no-clean flux , presents several new types of no-clean flux and the general research progress; illustrates the effect of compositions of no-clean flux , such as activators , solvents , surfactants and other additives. In the end , this paper points out some existing problems and looks ahead the prospect of the development in future.

**Keyword:** electronic assembly; no-clean flux; lead-free; VOC-free; activator

### 引 言

电子封装焊接时,被焊金属表面存在的氧化物、灰尘等污垢会影响基体与焊料之间的扩散,进而影响焊点的结合力。助焊剂的作用是维持焊接表面的无氧化物状态直到焊接完成,同时在焊接温度下,依靠其化学作用与氧化物化合,形成液态化合物,进而促进焊料的流动和扩散。

按照清洗方式不同,助焊剂分为有机溶剂清洗型、水清洗型和免清洗型。有机溶剂清洗型通常含有天然松香、人造松香及树脂等,化学性能稳定,去金属氧化物能力强,用于清洗的有机溶剂溶解能力

强,清洗效果好,大部分可以回收利用,适合大规模生产应用,但使用的溶剂含有 CFC 或 HCFC( 氢氟氯烃)挥发后会破坏臭氧层,按照《蒙特利尔议定书》CFC 溶剂清洗助焊剂已经在生产中禁止使用。水清洗型助焊剂是利用去离子水和水中溶解的活性剂、分散剂及络合剂等通过皂化反应去除印刷电路板上焊接后的残留物质,这类助焊剂活性高,稳定性强,焊接效果好,同时解决了含氟溶剂的污染问题,但这类助焊剂含卤化物或酸类,腐蚀性强,对电子元件影响很大,产生的清洗废水也会污染环境。因此开发免清洗低残留助焊剂成为未来电子封装用助焊剂发展的重要方向<sup>[1-6]</sup>。

收稿日期: 2017-01-12

修回日期: 2017-03-06

## 1 免清洗助焊剂

不同于有机溶剂清洗型和水清洗型助焊剂,免清洗助焊剂是一类新型焊后无需清洗的助焊剂。根据不同的使用要求和特殊性能要求等,免清洗助焊剂可以分无挥发性有机物(volatile organic compound,简称VOC)免清洗助焊剂、无卤素免清洗助焊剂、无铅钎料免清洗助焊剂和绿色环保免清洗助焊剂等。

### 1.1 无VOC免清洗助焊剂

某些松香型的免清洗助焊剂,用了大量的VOC作为溶剂,这些物质常温常压下容易挥发,散发在低层大气中,会形成光化学烟雾,污染环境且对人体有很大危害,已经逐步被淘汰。徐冬霞等<sup>[7]</sup>为了解决VOC作溶剂载体污染环境这一情况,研发了一种用水作溶剂载体的无VOC免清洗助焊剂,选用了有机酸丁二酸、脂肪族二元酸等多种有机酸作为复合活性剂。该助焊剂既是低固含量,无卤素,又有优异的助焊性,印制板焊接后无残留,无腐蚀性,免清洗。

### 1.2 无卤素免清洗助焊剂

传统的松香基助焊剂,大多含有卤素,而且含量相对较高,高温潮湿条件下,焊后残留的卤素很容易对基板产生化学腐蚀,影响其电气绝缘性能,降低焊接的可靠性。同时欧盟RoHS和REACH法规对一些含卤物质的限制,促进了助焊剂行业的零卤素化。

司士辉等<sup>[8]</sup>开发了一种用于无铅焊锡线中的无卤素助焊剂,选取芳香族酸、二元羧酸及有机胺为活性剂主要成分,并参考日本工业标准JIS-Z-3282-2000和GB/T 9491-2002对其进行了全面的性能测试。结果表明,该助焊剂具有优异的可焊性和焊后可靠性,扩展率达80%,表面绝缘阻抗大于100 GΩ,无腐蚀性,且具有焊接效果良好、无卤素、无毒、环保及焊后免清洗等优点。徐安莲<sup>[9]</sup>等通过研究发现,选择不含卤素、不同分解温度的有机酸进行活化剂复配,再添加其它一些物质,可以实现免清洗助焊剂零卤素化。其研制的助焊剂对Sn99.3Cu0.7无铅焊料的扩展率可达80.2%,铜板无腐蚀,焊后表面绝缘电阻最小值为3.8 TΩ,是一种优异的新型无卤素免清洗助焊剂。

### 1.3 无铅钎料助焊剂

目前国内外研究的无铅钎料合金系主要有Sn-Ag、Sn-Cu、Sn-Zn、Sn-Ag-Cu和Sn-Zn-Bi等。这些合金由于其熔点与传统Sn-Pb钎料接近,机械力学性能好,价格相对低廉,已经逐步取代了Sn-Pb,在电子行业中广泛应用,带动了无铅钎料助焊剂的发展。

林延勇等<sup>[10]</sup>制备出的无铅钎料免清洗助焊剂选用了两种不同沸点的有机酸混合作为活性剂,采用了有机酸、有机胺的复配调节助焊剂的酸度值,有效的降低了助焊剂对基板的腐蚀,同时保证了助焊剂的效果。该免清洗助焊剂不含卤素,焊后残留物的腐蚀性较小,在对Sn0.7Cu无铅钎料做测试时,其扩展率达81%,焊点饱满光亮、形状规则。王常亮等<sup>[11]</sup>研究了Sn-Zn-Al三元合金无铅焊料专用助焊剂,发现当把环己胺氢溴酸盐与乙酰胺复配的形式加入助焊剂,可以有效改善其润湿性,提高其活性,铺展率很高,焊点饱满光亮,无明显缺陷。

### 1.4 绿色环保免清洗助焊剂

目前各国对电子产品的环保要求越来越高,我国已对新投放市场的电子电气产品及设备中禁止或限制使用铅、锡、汞、六价铬、多溴二苯醚和多溴联苯等6种有害物质,新型环保材料的应用,对助焊剂提出了更高的要求,促使其向绿色环保化发展。

西班牙笛佳卜公司<sup>[12]</sup>针对铜及铜合金难以焊接的特点,研制出绿色环保型铜材助焊剂,该助焊剂不含氯化锌,无刺激性,无毒性,无腐蚀性,非酸性,使用简单,残留少。

水基免清洗助焊剂以去离子水作溶剂,只含少量有机物,化学性质稳定,不易燃,方便储存和运输,减少了废气废水的排放和对环境的污染,是近年来研发的热点。丁飞等<sup>[13]</sup>研究发明的水基免清洗助焊剂,选用了丁二酸与戊二酸复配作活化剂,苯并三氮唑作缓蚀剂,聚氧化乙烯作成膜剂,全氟烷基胺作润湿剂,乙二醇作助溶剂,去离子水作溶剂,采用喷雾、浸蘸和发泡等方式在PCB板焊接面上涂覆。在对Sn-Ag-Cu做测试时,根据印制板表面离子污染测试方法(GB/T 4677.22-1988)和免清洗助焊剂测试方法(SJ/T11273-2002)来检验,结果扩展率达到了75%,残留少,无卤素,污染小,无穿透性铜镜腐蚀,无可见枝晶生长。

## 2 免清洗助焊剂的检测方法

针对助焊剂的不同性能或要求,有不同的质量检测方法,下面介绍几个基本性能的检测方法。

### 2.1 物理稳定性

用振动或搅拌的方法使助焊剂试样充分混匀,在 $(5 \pm 2)^\circ\text{C}$ 和 $(45 \pm 2)^\circ\text{C}$ 两种温度条件下,分别存放 60 min,目测是否有分层或结晶析出(引用 GB/T 15829.2-1995)。

### 2.2 不挥发物含量

引用 GB/JIS 方法与 IPC 方法,不挥发物含量 =  $m_2/m_1 \times 100\%$

$m_1$  为样品初始的质量 g;

$m_2$  为样品经  $110^\circ\text{C}$  干燥 4 h 后恒量时不挥发物的质量 g。

### 2.3 密度

引用 GB6110-88,采用比重计进行测量,在  $23^\circ\text{C}$  时,密度为  $0.80 \sim 0.95 \text{ g/cm}^3$ 。

### 2.4 粘度

只适用于膏状助焊剂,引用 SJ/T 11273-2002 粘度应使用合适的粘度计在 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ 时测定,粘度为  $5.0 \text{ MPa}\cdot\text{s}$ 。

### 2.5 水萃取液电阻率

引用 JB/T 6173-1992,采用专用电极测量,去离子水进行核对,电阻率应大于等于  $50 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

### 2.6 卤化物含量测试

铬酸银试纸法定性测定卤化物(Silver Chromate Method IPC-TM-650.2.3.33)。

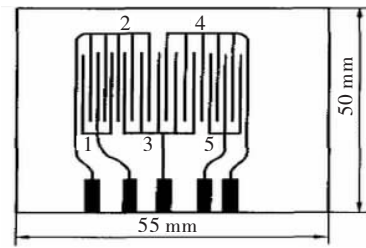
助焊剂中氯化物和溴化物与试纸上的铬酸银作用使其变色,从而检出是否有氯化物和溴化物的存在(高于 0.07%)。该法适于液态助焊剂。

### 2.7 润湿性测试

参照《钎料铺展性及填缝性试验方法》(GB11364-89)进行测试,用测量润湿角和润湿面积两种方法确定焊料润湿性大小,其中润湿面积可用 Image-Pro Plus Version4.5 图形分析软件求得。

### 2.8 绝缘阻抗测试

引用 SJ/T 11389-2009,图 1 为测量绝缘电阻用梳形试件示意图。取 5 mL 助焊剂均匀的滴加到图 1 的 PCB 板上焊盘位置,放置焊料槽中  $\theta$  为 $(235 \pm 10)^\circ\text{C}$ 浸焊 3 s,用高阻仪(量程为  $100 \text{ M}\Omega$ ,DC 电压为  $500 \text{ V}$ )测量,绝缘阻抗应大于  $10 \text{ G}\Omega$ 。



导线宽度0.5 mm;导线间距0.5 mm;  
印制板试件厚度1.5 (1.6 mm)

图 1 测量绝缘电阻用梳形试件示意图

## 3 免清洗助焊剂的组成

与传统助焊剂不同,免清洗助焊剂一般使用没有腐蚀性和少固态成分的助焊剂原料。常用的免清洗助焊剂主要包括活化剂、溶剂和表面活性剂,还有其他添加剂如 pH 调节剂、缓蚀剂、防氧化剂和成膜剂等。

### 3.1 活化剂

助焊剂和基板表面氧化物起化学反应的能力称为活性,用来提高活性而加入的物质称为活化剂。活化剂又分为无机活化剂和有机活化剂,无机活化剂含有氢离子、无机盐如氯化锌、氯化铵等,利用其还原性与氧化物反应,其助焊性能好,但残留时间长,腐蚀性也较大;有机活化剂包括有机酸、有机卤化物、有机胺与酸的复配,其腐蚀性小,性能比较柔和。

徐冬霞等<sup>[14]</sup>研究表明,活化剂对锡铋系低温无铅焊料用助焊剂润湿性能有较大影响。测试结果表明,选用四种混合有机酸作为活化剂的 D-3 和 D-4 助焊剂,使 Sn-58Bi 低温无铅焊料的扩展率分别达到 77.93% 和 78.71%;同时混合多种有机酸作为活化剂时,助焊剂具有更高的活性和助焊能力,有助于促进无铅焊料的铺展和润湿。

### 3.2 溶剂

免清洗助焊剂中的溶剂主要是起到助溶作用,使活化剂和其它添加剂可以混合均匀。溶剂一般为全挥发性物质,如醇、酯、醇醚及酮等。高沸点的醇可兼容多种有机物和水性物质,但是粘度大,使用不便;低沸点的醇粘度低,使用方便,但兼容效果不好,一般采用混合醇作溶剂。

周永馨等<sup>[15]</sup>研究发现,采用不同溶剂的助焊剂对焊料的平均扩展率有明显不同。对比发现当活

化剂在溶剂中溶解较好时,更能发挥二者的协同效应,提高焊料润湿速率。如采用二乙二醇己醚配制的助焊剂沸点与焊料焊接温度最为接近,焊料平均扩展率最大。

### 3.3 表面活性剂

免洗助焊剂中表面活性剂的作用是降低焊剂的表面张力,增加焊料对金属工件的润湿性,促进焊料的流动和扩散。郑家春等<sup>[16]</sup>研究资料表明,阴离子型、阳离子型、两性型、非离子型和含氟类型表面活性剂等类型的表面活性剂在不同类助焊剂中均有涉及。

例如在专利“一种 SnZn 系无铅钎料用助焊剂及其制备方法”中,马海涛等<sup>[17]</sup>研究选用的是 FSN 系列碳氟表面活性剂。郑家春<sup>[18]</sup>等研究发现,采用非离子型表面活性剂 OP-10 与丁二酸二辛酯磺酸钠复配,在 Sn-3Ag-0.7Cu 无铅钎料上测试结果显示,在较宽的 pH 范围内助焊剂均有良好的润湿性能,且能增加焊料的铺展面积,焊点饱满又规则。

### 3.4 添加剂

助焊剂中的添加剂,是为了适应不同的焊接环境和要求而加入具有特殊物理和化学性能的物质。常用添加剂有 pH 调节剂、缓蚀剂、抗氧化剂、成膜剂、触变剂、消光剂、增稠剂和界面化合物生长抑制剂等。

1) pH 调节剂。酸度调节剂为中和有机酸的酸性而加入的物质。例如三乙醇胺,不仅可以很好的调节助焊剂的 pH,又具有良好的助焊效果。

2) 缓蚀剂。抑制助焊剂中的活性剂对金属基材的腐蚀,通常是吡咯或其衍生物,起到防霉、防潮的作用。

钟金春等<sup>[19]</sup>研究发现,缓蚀剂苯并三氮唑(BTA)的添加能显著提高助焊剂体系的缓蚀性能,且缓蚀效果与苯并三氮唑的含量有关,当 BTA 的质量分数为 0.05% 时,缓蚀效果最佳。

3) 抗氧化剂。防止焊料氧化。一般是酚类、抗坏血酸及其衍生物。

4) 成膜剂。具有良好的电气性能,常温下不显活性,起保护膜作用;焊接高温下显示活性,防潮、腐蚀性。如常温下季戊四醇酯在空气中很稳定,耐热性好,电气绝缘性能优良,在焊接温度下能形成保护膜包覆焊点,是良好的成膜剂。

杨雅婧等<sup>[20]</sup>研究表明,成膜剂的添加量对铺展面积有明显影响,当成膜剂的质量分数为 10% 时,焊点铺展率较稳定,可达 86%;同时成膜剂的含量对助焊剂的存储性能也有较大影响,当成膜剂的质量分数为 15% 时,焊膏可常温保存 18 d。

5) 触变剂。主要是调节焊膏的粘度和印刷性能,当焊膏受力时,粘度会减小,便于印刷;当焊膏不受力时,粘度增大,支撑焊膏,防止焊膏塌陷<sup>[21]</sup>。

6) 消光剂。可以使焊点消光。例如,有铅焊锡操作时,焊点十分光亮刺眼,对检验焊点的作业员产生视觉疲劳,通过在助焊剂中加入氯化锌、滑石、硬脂酸或硬脂酸铜等消光剂,可防止对眼睛的伤害<sup>[22]</sup>。

7) 增稠剂。增加焊剂的粘度,便于粘贴带焊元件。常见的是蓖麻油的衍生物<sup>[23]</sup>。

8) 界面化合物生长抑制剂。其作用是在焊料与基材的界面处形成一层界面化合物沉积层,阻碍金属间化合物生长,抑制焊料与基材的原子相互扩散,以免产生脆性脱落<sup>[24]</sup>。

## 4 总结及展望

随着电子电气行业的高速发展和环保要求的提高,对助焊剂的性能提出了更高的要求。免清洗助焊剂由于其环境友好、工序简单、成本低廉及操作时间短等优点已成为当下研究的热点,一些新型特殊免清洗助焊剂如无 VOC 免清洗助焊剂、无卤素免清洗助焊剂及无铅钎料免清洗助焊剂已在市场上得到不同程度的应用,将会是今后的发展方向。

### 参考文献

- [1] 王伟科,赵麦群,朱丽霞,等. 焊膏用水溶性免清洗助焊剂的研究[J]. 新工艺新技术, 2006, (3): 57-60.
- [2] 王友山,史耀武,雷永平,等. 无铅焊膏用松香型助焊剂活化点的研究[J]. 电子工艺技术, 2005, 26(6): 311-314.
- [3] 薛树满,肖坤,苏松,等. NCF 低固含量免清洗助焊剂的开发与应用[J]. 精细与专用化学品, 1999, (22): 44.
- [4] 吴贵芬. 免清洗助焊剂[J]. 电子工艺技术, 1995, (4): 9-11.
- [5] 朱大伟,董慧茹,雒丽娜,等. 免清洗助焊剂[J]. 精细与专用化学品, 2002, (12): 10.

- [6] 唐艳冬,李德福. ODS 清洗替代技术为清洗行业带来的机遇和挑战[J]. 清洗世界, 2007, 23(9): 32-37.
- [7] 徐冬霞,雷永平,张冰冰,等. 无 VOC 免清洗助焊剂的研制及性能测试[J]. 北京工业大学学报, 2007, 33(12): 1320-1324.
- [8] 司士辉,肖辉. 无铅焊锡线中无卤素免清洗助焊剂的研制[J]. 电子工艺技术, 2007, 28(5): 264-267.
- [9] 徐安莲,邓小安,石波. 零卤免清洗助焊剂的研制[J]. 现代表面贴装资讯, 2011, 4(4): 42-44.
- [10] 林延勇,李国伟,夏志东,等. 无铅焊料用免清洗助焊剂的研究[J]. 电子工艺技术, 2008, 29(1): 12-15.
- [11] 王常亮,刘欢,周健,等. Sn-Zn-Al 无铅钎料的助焊剂研究[J]. 电子元件与材料, 2009, 28(12): 60-67.
- [12] 曹华玮. 来自欧洲的绿色环保型焊接材料—西班牙笛佳卜绿色环保型铜材助焊剂[J]. 现代焊接, 2005, 34(4): 31-32.
- [13] 丁飞. 无挥发性有机物无卤素低固含量水基免清洗助焊剂: 中国, 1843684 [P/OL]. 2008-09-24 [2010-09-29].
- [14] 徐冬霞,田金峰,王东斌,等. 活化剂对锡铋系低温无铅焊料用助焊剂润湿性能的影响研究[J]. 热加工工艺, 2014, 43(11): 38-43.
- [15] 周永馨,雷永平,夏志东,等. 溶剂对助焊剂性能的影响[J]. 电子元件与材料, 2009, 28(9): 69-72.
- [16] 郑家春,杨晓军,雷永平,等. 表面活性剂在助焊剂中的应用及展望[J]. 天津工业大学学报, 2011, 30(4): 57-61.
- [17] 马海涛,王来,马洪列,等. 一种 SnZn 系无铅钎料用助焊剂及其制备方法: 中国, 200710010114. 4 [P]. 2007-10-16.
- [18] 郑家春,杨晓军,雷永平,等. 复配表面活性剂对无铅助焊剂润湿性能影响的研究[J]. 焊接材料, 2011, 41(7): 79-84.
- [19] 钟金春,郝志峰,吴青青,等. 免清洗水性助焊剂主要组分的选择及其缓蚀性能研究[J]. 电镀与涂饰, 2012, 32(1): 37-40.
- [20] 杨雅婧,赵麦群,吴道子,等. 成膜剂对低松香型助焊剂性能的影响[J]. 电子工艺技术, 2014, 35(3): 125-127.
- [21] Yang E, Doss S K, Peterson P. Electroless Ni-Cu-P alloy in an atmospheric gas chamber [J]. Plating and Surface Finishing, 1988, 12(12): 60-64.
- [22] Maedam, Kahashi K T. Flip chip interconnection using no-clean flux: EP, 1374297 [P]. 2004-01-02.
- [23] Master, R N, Star R. No clean flux for flip chip assembly: US, 6103549 [P]. 2000-08-15.
- [24] Lin Yan-Yong, Li Guo-wei, Xia Zhi-dong et al. Study of a New No-clean Flux for Lead-free Solder [J]. Electronics Process Technology, 2008, 29(1): 12-15.

(上接第 8 页)

### 3 结论

以材料纵向冲击功为研究指标,采用平行试验的方法,优化了多弧离子镀法镀制氮化钛薄膜的最佳镀膜温度,当镀膜温度不同,材料纵向冲击功存在明显差异。当镀膜  $\theta$  为 200 °C,材料纵向冲击功满足大于 47 J 的要求,同时过程能力指数  $C_{pk} = 0.91$ ,满足一般要求。

观察试块断口微观形貌可知,随着镀膜温度的提高,试块断裂方式由韧性断裂转变为脆性断裂,这是由于当镀膜温度  $\theta$  升高至 260 °C 以上时,材料进入二次回火区间,材料出现明显脆性。

### 参考文献

- [1] Soroka E, Lyashenko B. Tribological behavior and cutting performance of PVD-TiN coating/substrate system with discontinuous surface architecture [J]. Rare Metal Materials And Engineering, 2011, 40(4): 580-584.
- [2] 徐富春,王永菊,林秀华,等. 多弧离子镀 TiN 与不同金属基材间的接触界面与表面特征 [J]. 化学物理学报, 2012, 15(1): 69-74.
- [3] 张洪涛. 物理气相沉积技术制备的硬质涂层耐腐蚀的研究进展 [J]. 材料导报, 2002, 16(8): 15-23.
- [4] 张轩鹏,郭亚鑫,华帅,等. 304 不锈钢表面 TiN 涂层的耐腐蚀性能 [J]. 表面技术, 2015, 45(4): 40-45.
- [5] 肖娜,杜菲菲,邢韵. TiN 薄膜沉积条件对组织结构和结合力的影响 [J]. 材料与冶金学报, 2015, 14(3): 211-216.
- [6] 白秀琴,李健. 磁控溅射 TiN 薄膜低温沉积技术及其摩擦性能研究 [J]. 润滑与密封, 2006, 177(5): 14-17.
- [7] 白秋琴,李健. 低温磁控溅射与普通多弧离子镀 TiN 薄膜的摩擦性能比较 [J]. 中国表面工程, 2006, 19(1): 12-16.
- [8] 陈迪. 低合金钢回火脆研究的进展 [J]. 金属材料与热加工工艺, 1980, 1(1): 15-27.
- [9] 袁书强,沈正祥,周春华,等. 不同热处理条件下 30CrMnSiNi2A 钢的组织性能研究 [J]. 材料科学与工艺, 2015, 23(2): 125-128.