

SAC105 钎料用无卤素助焊剂活性剂的选择

林雨生¹,戴宗倍²,刘凤美²,车欣¹,易江龙²

(1.沈阳工业大学,沈阳 410083; 2.广东省焊接技术研究所(广东省中乌研究院),广东省现代焊接技术重点实验室,广州 510651)

摘要: 选用弱有机酸—乙醇酸和邻苯二甲酸作为活性剂,制备出无卤素松香基助焊剂,用于低银钎料 Sn-1.0 Ag-0.5Cu(SAC105)/Cu 的钎焊。文中考察了弱有机酸的含量及其复配比例对焊接性、铺展率及电气稳定性的影响,发现当有机酸的质量分数为 4%,乙醇酸和邻苯二甲酸质量比 1:1 时,能够满足 SAC105 钎料对焊接性及铺展能力的要求,且通过表面绝缘电阻试验结果,发现所研制的助焊剂焊后残留少,具备很好的电气稳定性,能够有效避免潮热环境下的离子迁移失效。结果表明,乙醇酸和邻苯二甲酸具备作为商用助焊剂活性剂的潜力。

关键词: 低银铜 SAC105 钎料;无卤素松香基助焊剂;乙醇酸;邻苯二甲酸

中图分类号: TG425

0 前言

由于各类电子产品在现代人类的生活、工作中扮演着不可或缺的角色,因此,管控其对自然环境及人体健康的影响是至关重要的。依据欧盟 WEEE(Waste Electrical and Electronic Equipment),EuP(Energy using Products)及 RoHS(Restriction of Hazardous Substances)等指令,一些有害物质被消费电子产品行业禁止使用,如 Pb, Hg, Cd, 六价 Cr, 多溴二苯醚等^[1]。由此驱使行业及学界对无铅钎料及配套使用的助焊剂进行了大量研究,以使得新工艺对原有的生产线的冲击最小以减少技术升级改造,并避免对电子元器件造成损伤。其中,Sn-Ag-Cu(SAC)钎料因突出的力学及电气性能,与 SnPb 钎料熔点相差小于 40 ℃,被认为是 Sn-Pb 钎料的最佳替代品^[2-3]。特别是低银 SAC 系列钎料(Ag 质量分数不多于 1%)以低成本、优越的散塑性能和抗跌落性能,适用于易发生意外跌落的便携式电子产品,得到了美国 Indium Corporation 的推荐^[4]。

虽然低银 SAC 钎料在抗跌落失效方面具有优势,但是在一般商用助焊剂作用下,其润湿性不如传统 SnPb 钎料,在焊接温度更高时,需使用仍能起到去除氧化膜作用的特殊助焊剂^[5-6]。此外,随着便携式电子

产品日益轻薄化、电子元器件小型化,且封装形式从 2D 发展成 3D,使得焊点之间、元器件与电路板的间距越来越小,封装几何结构更复杂,这给焊后清洗带来了很大的挑战^[7]。因此,助焊剂要尽可能避免含有卤素、无机酸等物质,趋向无卤素、免清洗的方向发展,使焊后残留腐蚀性降低,削弱后续服役失效的风险;故而常选用弱有机酸作为活性剂的活性松香或中等活性松香助焊剂^[8]。弱有机酸种类繁多,其中,乙醇酸分解温度较低(100 ℃),能自然存在于一些植物和蔬菜中,可用于皮肤护理、纺织品及皮革加工、电镀及金属酸洗等^[9]。而邻苯二甲酸可由萘经过催化作用,进行气相氧化而得,分解温度较高(210 ℃),可用于药物、合成香水、化学分析试剂等^[10]。但还未见有将这两种弱有机酸应用于电子装联助焊剂的报道。

文中以低银 SAC105 钎料作为试验对象,进行润湿平衡、铺展及表面绝缘电阻试验,研究以乙醇酸、邻苯二甲酸两种低、高分解温度的有机酸复配作为松香基助剂的活性剂的最佳比例和含量,能满足助焊剂在无卤素条件下对活性的要求,并保证焊后残留物不会影响焊点的电化学可靠性,以避免后续在潮热环境中发生离子迁移而导致失效。

1 试验材料与方法

1.1 主要试验设备及材料

试验设备有 Rhesca SAT-5100 焊接性测试仪,恒温无铅锡炉,恒温恒湿箱(ER-04KA),电阻在线监测系统 SIR8458 等。助焊剂为乙醇酸(Glycolic Acid,下文简称 GA),邻苯二甲酸(Phthalic Acid,下文简称 PA),醇醚

收稿日期:2018-10-24

基金项目:国家重点研发计划(2017YFB0305700);广州市科技计划项目(201807010029);广东省科学院实施创新驱动发展能力建设专项资金项目(2018GDASCX-0113)。

doi:10.12073/j.hj.20181024001

类溶剂,改性松香,表面活性剂等。其中 GA 和 PA 均为弱有机酸(WOAs),其属性见表 1^[9-10]。下文中出现

的 WOAs 即指代 GA+PA 复配有机酸。焊接使用 Sn-1.0Ag-0.5Cu(SAC105) 钎料,IPC-B-24 梳板等。

表 1 有机酸的属性

有机酸	分子式	CAS	分子量 $M_r/(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	熔点 $T_1/^\circ\text{C}$	沸点 $T_2/^\circ\text{C}$	分解温度 $T_3/^\circ\text{C}$	室温下在水中的溶解度 $S/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$
乙醇酸(GA)	HOH_2COOH	79-14-1	76.05	74	100	100	易溶
邻苯二甲酸(PA)	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	88-99-3	166.1	207	289	210	微溶,6.25

1.2 试验方法

1.2.1 液态助焊剂制备

将成膜剂、助溶剂和表面活性剂等混合均匀,后加入到溶剂异丙醇中,并在 100 ℃ 的温度下加热、搅拌均匀得到混合物 A₁。待 A₁ 温度降至 50 ℃ 后,将不同复配比例(GA/PA 质量比=1:1,2:1,3:1)、WOAs 含量(质量分数 1%~5%)的活化剂加入 A₁ 溶液中,搅拌至完全溶解后冷却至室温即可获得课题研制的液态助焊剂,共 15 组。并通过氟点滴测试、铬酸银试纸测试保证文中所有组分的助焊剂均不含卤素 F,Cl,Br,I。

1.2.2 SAC105 润湿平衡试验

使用 Rhesca SAT-5100 焊接性测试仪进行润湿平衡试验,目的是为了得出优化的 GA/PA 复配比例。该试验采用 JEITA ET-7401 标准测试铜片及装夹头,SAC105 钎料浴温度为 250 ℃。在试验之前,用丙酮对紫铜片进行脱脂清洗并在室温下干燥。随后放入 5% 稀盐酸洗液中进行 1 min 的超声波清洗,最后用去离子水充分清洗干燥,得到备用紫铜片。把备用紫铜片浸入到配制好的 15 组助焊剂中,浸入深度约为 5 mm,保持 5 s,倾斜取出,用匹配的器具装夹在探测器上,天平调平、刮除钎料浴表面的氧化皮后立即进行测试。在测试过程中,紫铜片浸入 SAC105 钎料浴的速度为 4 mm/s,浸入深度 2 mm,浸入时间 10 s。

根据 JEITA ET-7401 标准的定义,试验过程如图 1 所示,其中最大润湿力 $F_{\max}$ 为浸渍过程中所获得润湿力的最大值,润湿开始时间 T_0 为从浸渍开始到润湿力交零所需时间。

1.2.3 SAC105 钎料铺展试验

基于润湿平衡试验结果,配制出优化后的助焊剂进行铺展试验,进而研究 WOAs 含量的影响。将 $0.30 \pm 0.05 \text{ g}$ 的 SAC105 钎料环放置在砂纸打磨过的 $30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 0.3 \text{ mm}$ 的 T2 紫铜板上,将 0.1 mL 的助

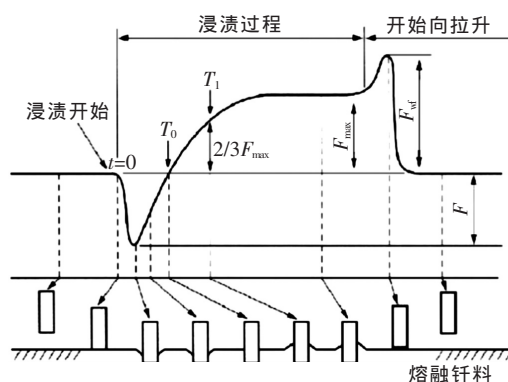


图 1 润湿平衡试验测试过程示意图

焊剂滴在钎料环中央,于恒温锡炉上进行 280 ℃ 回流。测量焊点高度 h ,并使用排水法计算出钎料环的密度 ρ 约为 7.32 g/cm^3 。通过下列公式计算出铺展率 φ 。每组试验重复五次,取平均值。

$$D = \sqrt[3]{\frac{6m}{\rho\pi}} \quad (1)$$

$$\varphi = \frac{D-h}{D} \times 100\% \quad (2)$$

式中: m 为钎料环的质量,单位为 g; D 为单个钎料环换算成球形时的直径,单位为 cm。

1.2.4 表面绝缘电阻试验

表面绝缘电阻(Surface Insulation Resistance, SIR)试验参照 IPC-TM-650 中的 IPC/J-STD-004B 进行,采用线宽 0.4 mm、间距宽 0.5 mm 的 IPC-B-24 标准测试梳板(图 2)。基于润湿平衡试验结果,将选定组分的助焊剂均匀涂在梳板的覆铜面上。每个组分的助焊剂有三组为只有助焊剂涂覆的 UP 组,另外三组是涂覆过助焊剂的铜板面向下用熔融钎料进行钎焊的 DOWN 组,并在线监测梳板的 1-2,3-4,5-6,7-8 点间的电阻值,分析助焊剂残留在潮热环境下对 PCB 板的电化学腐蚀的情况,能反映所研制的助焊剂的焊后抗离子迁移性能。

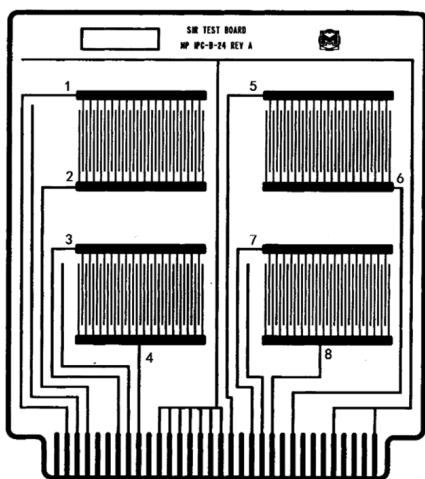


图2 IPC-B-24 标准测试梳板

2 试验结果及分析

2.1 GA/PA 复配比例的选择

预先涂覆助焊剂在覆铜面上的润湿平衡试验是一个复杂的流体动力学过程,涉及助焊剂的热物理性能及其厚度等多种影响因素。其作为一个“被动润湿”试验,通过严苛控制铜片相对于钎料浴的浸渍速度,熔融钎料需通过润湿毛细作用置换铜片表面的助焊剂,才能实现金属-金属的结合。因此,助焊剂的性能对润湿平衡过程影响很大,而具体机制仍不清楚^[11]。但是通过润湿平衡试验,可定性地考察 GA/PA 复配比例与 WOAs 含量对 SAC105 钎料润湿平衡过程中 $F_{\max}$ 和 T_0 的影响。

图3、图4展示了不同 WOAs 含量及 GA/PA 复配比例对最大润湿力 $F_{\max}$ 和润湿开始时间 T_0 的影响。可以看出,WOAs 质量分数为 2%~5% 时,GA/PA 的复配比例对最大润湿力 $F_{\max}$ 的影响并不大,均可达到 JEITAET-7401 标准要求, $F_{\max}$ 大于 3.9 mN。尤其是当

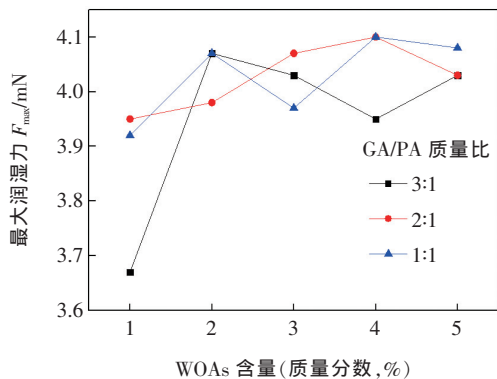


图3 WOAs 含量及 GA/PA 复配比例对最大润湿力 $F_{\max}$ 的影响

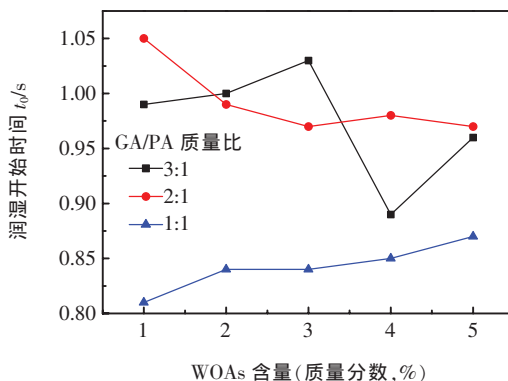


图4 WOAs 含量及 GA/PA 复配比例对润湿开始时间的影响

WOAs 质量分数为 4% 时,GA/PA 质量比例为 1:1 及 2:1 的 $F_{\max}$ 均达到了最大值。 $F_{\max}$ 越大,说明钎料对基板的润湿程度越好,沾锡量越多,所使用的助焊剂焊接性越强^[11]。

在图4中可以看到,GA/PA 的复配比例为 2:1 和 3:1 时, T_0 分布在 0.88~1.05 s 之间,不能完全满足 JEITAET-7401 标准的要求 ($T_0 < 1$ s)。但当 GA/PA 复配比例为 1:1 时, T_0 要远远小于另外两个比例,均小于 0.9 s,可见能完全满足 JEITAET-7401 标准的要求。而且在 $F_{\max}$ 差别不明显, T_0 越小,说明润湿过程发生得越快,助焊剂的焊接性越强^[12]。因此最终选择 GA/PA 以质量比 1:1 进行复配,实施下一步的优化筛选试验。

2.2 WOAs 含量的选择

基于润湿平衡试验结果,优选出 GA/PA 的复配比例为 1:1。为测试 WOAs 含量对助焊剂整体活性的影响,需进一步考察不同 WOAs 含量(质量分数 1%~5%)对 SAC105 在 T2 紫铜板上回流后铺展率的影响,试验结果如图5所示。

铺展试验实际上是先由润湿过程先行驱动的,其

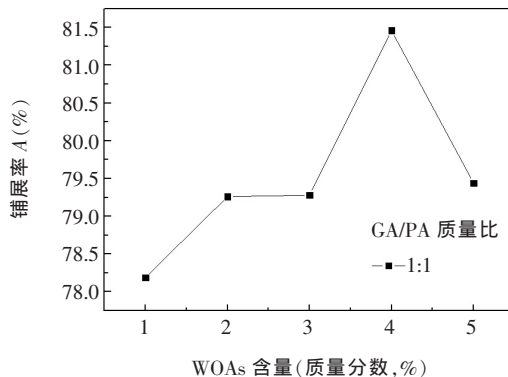


图5 WOAs 含量对铺展率的影响

后才大范围的物质铺展,其机理与润湿平衡试验的润湿毛细作用类似;但是铺展试验属于“自发润湿”试验范畴,涉及多种影响因素,包括需能重复可控的因素,如基板表面状态、SAC105 焊料初始状态、助焊剂用量及滴定位置、温度等,以及无法控制的环境因素,如助焊剂的自发铺展情况等。此外,SAC105 在 Cu 基板上的铺展期间能够形成界面金属间化合物,这对铺展率必然产生影响。不仅如此,当助焊剂协同作用于铺展过程时,还伴随着助焊剂去除氧化膜、形成不同形态的分解产物。众多因素使得铺展试验成为了一个复杂的传质、传热过程,许多深层次的根本问题仍未能得到解决^[11]。试验仅针对活性剂组分优化问题,进行简要的定性分析。

由图 5 可以看出,铺展率随 WOAs 含量的增加呈抛物线趋势,在质量分数为 1%~3%时,铺展率的变化较小,而在质量分数为 4%时得到较大的提高并达到铺展率最大值 81.46%,所得焊点形状规则饱满,色泽光亮(图 6)。且根据上述润湿平衡试验可以发现,最大润湿力 $F_{\max}$ 也在 WOAs 质量分数为 4%时达到了最大值 4.10 mN。因此,当 GA/PA 质量比为 1:1 时,若 WOAs 的质量分数为 4%,可获得 SAC105 钎料在 Cu 基板上进行钎焊所需的活性,实现良好铺展。



图 6 WOAs 质量分数为 4%、GA/PA 复配比例为 1:1 的焊点形貌

2.3 表面绝缘电阻(SIR)测试

助焊剂的设计、选用需在电子产品可接受的润湿性及焊后残留腐蚀性之间寻求平衡,通常来说,焊后残留的腐蚀性强弱与表面绝缘电阻的下降幅度成正比。为测定 WOAs 的质量分数为 4%、GA/PA 质量比 1:1 的助焊剂残留物对 PCB 板的电化学腐蚀情况,按照 IPC-TM-650 中的 IPC/J-STD-004B 对所述助焊剂分别进 UP 和 DOWN 组的表面绝缘电阻测试,试验结果见表 2、表 3。

表 2 UP 组的 SIR 数据

GΩ

序号	0 h	96 h	168 h
A/1-2	3.15	516	70.5
B/3-4	1.69	70.4	68.7
C/5-6	18.7	136	104
D/7-8	1.53	23.6	37.1

表 3 DOWN 组的 SIR 数据

GΩ

序号	0 h	96 h	168 h
A/1-2	158	486	666
B/3-4	72.5	386	433
C/5-6	54.4	215	304
D/7-8	16.8	86.4	102

由表 2、表 3 可以明显看出表面绝缘电阻值并没有随着时间的增加而降低,反而在有些情况下,电阻值有细微的提高。这可能是因为助焊剂残留物在高湿度的条件下,随着水层逐渐在梳板上凝结又流走,因而对焊后残留物起到类似于“清洗”的效果;残留物本身随着时间推移而逐渐挥发,而使得水层中离子浓度逐渐下降。这种电阻值随着潮热试验的进行,反而日益变大的现象在免清洗助焊剂中较为常见。试验结果表明,进行潮热试验后所测得的电阻值均大于 IPC/J-STD-004B 标准中要求的 $1 \times 10^9 \Omega$,这说明文中所研制助焊剂的焊后残留在潮热环境下对 PCB 板的腐蚀极小,不会影响 PCB 板的电气稳定性。

3 结论

(1) 使用质量分数为 4% 的弱有机酸乙醇酸与邻苯二甲酸以质量比 1:1 进行复配,作为松香基无卤素助焊剂的活性剂,能够满足 SAC105 钎料对焊接性及铺展率的要求。

(2) 所制备的助焊剂的焊后残留物少,电气性能很稳定,可以避免在潮热环境下因离子迁移而导致的失效。

(3) 乙醇酸与邻苯二甲酸具备成为商用助焊剂活性剂的潜力。

参考文献

- [1] The European Parliament and of the Council. Restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment.[R].European, 2011, 6.
- [2] Shnawah D A, Said S B M, Sabri M F M, et al. High-reliability low-Ag-content Sn-Ag-Cu solder joints for electronics

- applications[J]. Journal of electronic materials, 2012, 41(9): 2631-2658.
- [3] Sandy B, Lasky R C. Choosing a low-cost alternative to sac alloys for PCB assembly[J]. Smt Surface Mount Technology, 2013.
- [4] Suh D, Dong W K, Liu P, et al. Effects of Ag content on fracture resistance of Sn-Ag-Cu lead-free solders under high-strain rate conditions[J]. Materials Science & Engineering A, 2007, 460:595-603.
- [5] Miric A Z, Grusd A. Lead-free alloys[J]. Soldering & Surface Mount Technology, 1998, 10(1):19-25.
- [6] 易江龙, 张宇鹏, 许磊, 等. 无银无铅焊料用免清洗助焊剂研制[J]. 电子元件与材料, 2014(12):74-77.
- [7] Duchi P J, Cetier J, Levasseur L, et al. Optimization of chemistry for a vapour phase process to deflux no clean lead free materials on PCBAs [C]. 19th Electronics Packaging Technology Conference (EPTC), 2017: 1-5.
- [8] Pendse R D. High temperature flip chip joining flux that obviates the cleaning process: US,US6417573[P]. 2002.
- [9] National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Database[DB]. CID=757.
- [10] National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Database[DB]. CID=1017.
- [11] Puttlitz K J, Stalter K A. Handbook of lead-free solder technology for microelectronic assemblies[M]. CRC Press, 2004.
- [12] Takemoto T, Miyazaki M. Effect of excess temperature above liquidus of lead-free solders on wetting time in a wetting balance test[J]. Materials transactions, 2001, 42(5): 745-750.

第一作者简介: 林雨生, 1995 年出生, 硕士; 主要研究领域为电子封装可靠性。

通信作者简介: 戴宗倍, 1989 年出生, 博士, 工程师; 主要研究领域为金属材料物理、钎焊及电子封装可靠性。

欢迎订阅

焊接杂志社



《焊接学报》(月刊)

邮发代号14-17

美国《工程索引》(Ei) 美国《化学文摘》(CA)
中国精品科技期刊 RCCSE中国权威学术期刊



《焊接》(月刊)

邮发代号14-45

创刊早(1957)、发行量大、影响面广的技术类期刊
中文核心期刊 中国科技核心期刊



《CHINA WELDING》(季刊)

邮发代号14-325

美国《化学文摘》(CA) 俄罗斯《文摘杂志》(AJ)
荷兰文摘与引文数据库Scopus
日本科学技术振兴机构中国文献数据库JST



《机械制造文摘—焊接分册》(双月刊)

邮发代号14-192

国家级技术类期刊
中国核心期刊(遴选)数据库 中国学术期刊网络出版总库
中文科技期刊数据库



1 邮局订阅

2 杂志社订阅
0451-86325919
hwihjzsf@163.com

3 微信订阅

