

助焊剂组成对 SAC105 锡膏铺展及焊后残留腐蚀的影响

吴家前, 孙福林, 张宇航, 林元华

(广东省焊接技术研究所(广东省中乌研究院), 广州 510651)

摘要: 研究了助焊剂中活性剂、成膏体、酸碱调节剂对 Sn1.0Ag0.5Cu (SAC105) 锡膏铺展和焊后残留腐蚀的影响。结果表明, 活性剂含量小于 8% (质量分数) 时, 锡膏铺展率随活性剂含量的增加而增大, 锡膏焊后 SIR 值随活性剂质量分数的提高而减小, 活性剂含量为 9%, 焊后 SIR 值降至 $1.6 \times 10^9 \Omega$; 成膏体为 PEG2000 复配改性环氧树脂 A 时, 锡膏铺展率为 81.4%, 焊后残留腐蚀较少, 焊后 10 天的 SIR 值基本稳定在 $1.5 \times 10^{11} \Omega$, 成膏体为松香时, 锡膏铺展率为 82.6%, 焊后 10 天的 SIR 值为 $4.0 \times 10^9 \Omega$; 加入一定量的酸碱调节剂三乙醇胺能提高锡膏的铺展率、降低助焊剂 pH 值及焊后 SIR 值, 当三乙醇胺含量为 1.0% 时, 焊后 SIR 值最大, 为 $1.6 \times 10^{12} \Omega$ 。

关键词: 锡膏; 助焊剂; 焊后残留腐蚀; 表面绝缘电阻

中图分类号: TG425

0 前言

随着电子制造技术特别是表面贴装技术 (Surface Mounting Technology, SMT) 的不断创新与进步, 作为 SMT 中最基本的焊接材料的锡膏受到越来越多研究者的关注。锡膏的铺展及焊后残留腐蚀性能关系到焊点焊后力学性能、电学性能和连接可靠性, 对提高电子产品质量尤为关键。

影响锡膏的铺展及焊后残留腐蚀性能的因素较多, 包括合金体系、助焊剂组成及外部环境^[1]。国内外对锡膏铺展和焊后残留腐蚀的机理及规律研究主要集中在合金体系和外部环境上, 缺乏对锡膏助焊剂组成的全面系统研究^[2-5]。锡膏助焊剂组成一般包含活性剂、成膏体、酸碱调节剂等, 化学成分较多, 对锡膏铺展及焊后残留腐蚀影响的机理及作用过程复杂。尽管目前已有研究活性剂对提高铺展以及酸碱调节剂对减少焊后残留腐蚀的报道, 但对成膏体的研究一般集中在其对提高锡膏成膏性的作用上, 而且这些研究大多专注于配方的改进, 助焊剂组成同时对铺展和焊后残留

腐蚀影响的规律有待进一步深入研究^[6]。

在前期研制并已商用的 Sn1.0Ag0.5Cu 锡膏基础上, 系统研究了锡膏助焊剂中活性剂、成膏体及酸碱调节剂对锡膏铺展及焊后残留腐蚀的影响, 得出了锡膏助焊剂组成对铺展及焊后残留腐蚀影响的规律, 为锡膏助焊剂的进一步开发提供理论依据和实际应用参考。

1 试验方法

1.1 铺展率的测定

铺展性能是锡膏最为重要的性能之一, 评价铺展性能常用的方法是测试铺展率。锡膏铺展率测试过程如下: 参照标准 GB/T 31474—2015《电子装联高质量内部互联用助焊剂》处理铜板做为金属基板备用, 准确称量 0.30 ± 0.005 g 锡膏并置于金属基板中部, 水平放入 300 ℃ 的干燥箱中 30 s 后取出冷却。铺展率的计算按照标准规定进行。

1.2 pH 值的测定

助焊剂 pH 值越大说明酸性越强, 去除金属基板表面的金属氧化物能力一般也越强, 但如果焊接后助焊剂没有完全挥发或残留没有被清洗, 则会造成严重的焊后腐蚀。助焊剂的 pH 值按照标准 SJ/T 11273—2002《免清洗液态助焊剂》的要求进行测试。

1.3 表面绝缘电阻的测定

焊后残留中的离子态残留物很容易吸潮形成弱电导介质, 有机酸的腐蚀也会降低焊点表面绝缘电阻, 业

收稿日期: 2019-03-06

基金项目: 广东省科技计划项目 (2014B070705007, 2017B090901071);

广东省现代焊接技术重点实验室开放运行项目 (2017B030314048); 广州市科技计划项目 (201704030113)。

doi:10.12073/j.hj.20190306001

界广泛采用表面绝缘电阻 (Surface Insulation Resistance, SIR) 测试评估锡膏的焊后残留腐蚀。对 SIR 值的测试参照标准 SJ/T 11389—2009《无铅焊接用助焊剂》的相关规定,将梳型线路板分别用去离子水、无水乙醇清洗,置于 90 ℃ 的烘箱中 1 h 后取出,测试表面绝缘电阻,选取 SIR 值不小于 $1 \times 10^{12} \Omega$ 的梳型线路板做为最终试验的试件。选用 10 个梳型线路板试件做为 1 组,用对应的标准印刷网将锡膏均匀涂抹在其中 5 个梳型线路板试件上,另外 5 个试件为空白对比件,均置于 300 ℃ 的烘炉中 30 s,取出冷却后置于 40 ℃,85% 相对湿度的环境中测试 SIR 值。如无特殊说明,文中焊后 SIR 值均为焊接 10 天后的测量值。

2 试验结果与分析

2.1 活性剂的影响

2.1.1 活性剂对铺展率的影响

活性剂是提高锡膏铺展性的重要因素,为了考察活性剂含量对锡膏铺展率的影响,制备了不同活性剂含量的锡膏,活性剂在助焊剂中的含量分别为 5%,6%,7%,8% 和 9%,并进行了铺展率测试,测试结果如图 1 所示。

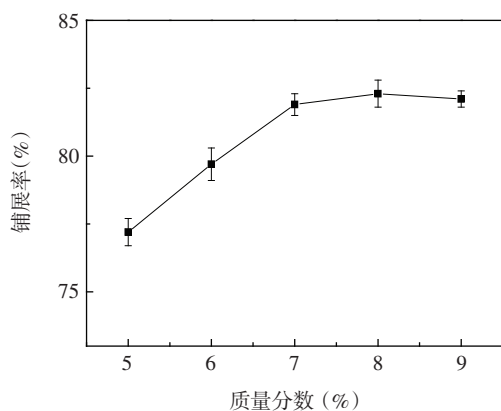


图1 活性剂含量对铺展率的影响

从图1可以看出,活性剂含量较小时,锡膏铺展率随活性剂含量的增加而增大,当活性剂含量为7%时,锡膏铺展率达到81.9%,其后活性剂含量的增加对铺展率提高趋势的影响减弱。实际上,当活性剂含量达到8%及以上时,焊后残留明显,金属基板在恒温恒湿箱中放置7天以后,其表面有明显的铜绿产生。当活性剂含量继续增大至9%时,铺展率甚至出现了下降,这主要是因为活性剂含量高于8%时已经出现“过剩”,增大含量对提高助焊效果作用不明显,但活性剂含量的升高会导致锡膏粘度的变化和焊接时活性剂在

金属基板表面的堆积,这些因素可能限制了锡膏熔融后在金属基板上的快速铺展。

2.1.2 活性剂对焊后 SIR 值的影响

焊后 SIR 值是评价焊后残留腐蚀的重要指标,而活性剂是焊后腐蚀的重要来源。研究了活性剂含量对焊后 SIR 值的影响,试验结果具体如图2所示。

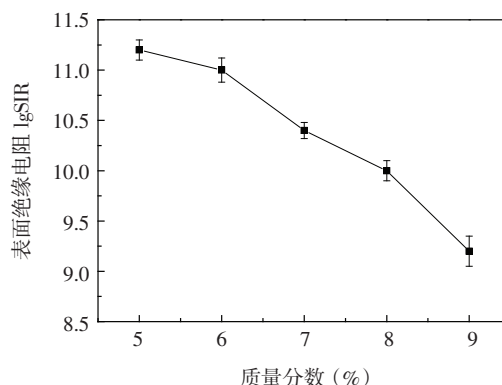
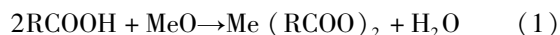


图2 活性剂含量对焊后 SIR 值的影响

从图2中可以发现,焊后 SIR 值随活性剂含量的升高而减小,当活性剂含量为9%时,SIR 值降至 $1.6 \times 10^9 \Omega$ 。造成焊后 SIR 值下降的主要原因是活性剂含量的提高加重了焊后残留对线路板的腐蚀,同时,活性剂为有机酸,有机酸的量越多,与金属氧化物反应后会产生越多的金属离子,这些导电性极强的金属离子随焊后残留散布在梳型线路板上,这些因素也会导致焊后 SIR 值的降低。有机酸和金属氧化物的化学反应式见式(1)。



式中:RCOOH 为有机酸;MeO 为金属氧化物; $\text{Me}(\text{RCOO})_2$ 为反应产物。

2.2 成膏体的影响

松香因具有粘接性和增稠性,同时又有助焊活性,被市场大量选用为锡膏成膏体,但其焊后残留及腐蚀问题也较为明显。PEG2000 及自制改性环氧树脂均具有良好的成膏性及粘性,做为成膏体时用量比松香少,焊后残留较小,且无刺激性气味,可与水性溶剂调配,是性能优良的水性成膏体。文中考察了 PEG2000 复配改性环氧树脂 A 和松香分别做为成膏体制备锡膏时对焊后残留腐蚀的影响并进行了对比。

2.2.1 成膏体对铺展的影响

对不同成膏体制备锡膏并进行铺展测试并观察焊点表面情况,如图3所示。在铺展测试中,松香成膏体的锡膏铺展率为82.6%,PEG2000 复配改性环



(a) 松香 (b) PEG2000 复配改性环氧树脂 A

图3 不同成膏体的焊后残留情况

氧树脂 A 成膏体的锡膏铺展率为 81.4%, 这主要是因为松香本身具有一定的助焊性能, 能提高锡膏的铺展性。从图 3 中可以发现, 由于 PEG2000 和改性环氧树脂 A 复配做为成膏体时具有良好的成膏性及粘性, 用量较少即可达到锡膏成膏要求, 因而焊后残留更少 (图 3b)。松香主链中含有羧基, 如果残留松香未能及时清洗, 在一定的湿度环境下羧基会分解出来 H^+ 并对焊点持续造成腐蚀。PEG2000 及改性环氧树脂 A 主链上的功能团为羟基 ($-OH$), 不会对焊点造成严重腐蚀, 并且能较好地与水分子结合, 是性能优良的水性成膏体。松香及 PEG2000 的化学结构式如图 4 所示。

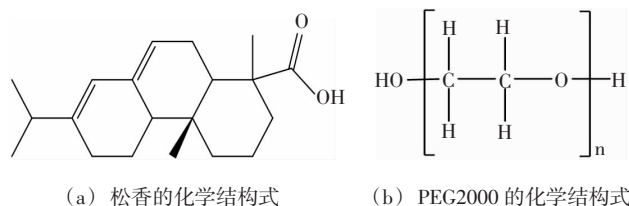


图4 不同成膏体的化学结构式

2.2.2 成膏体对焊后 SIR 值的影响

考察了不同成膏体制备锡膏的焊后 SIR 值随时间的变化情况, 每隔 48 h 对其 SIR 值进行测定, 具体如图 5 所示。从图 5 中可以发现, 两种成膏体制备的锡膏在焊后 48 h 的 SIR 值较为接近, 均为 $3.2 \times 10^{13} \Omega$ 左右。之后 PEG2000 复配改性环氧树脂 A 制备的锡膏焊后 SIR 值出现快速的下降, 这主要是因为 PEG2000 及改性环氧树脂 A 上的羟基具有更强的吸湿性, 吸湿现象降低了焊点表面绝缘电阻。松香焊后能快速固化, 吸湿也较小, 但在一定的湿度条件下, 主链上的羧基分解的 H^+ 更有利于电子的迁移, 同时也对焊点进行持续的腐蚀, 导致其制备的锡膏在焊后 10 天的 SIR 值快速降至 $4.0 \times 10^9 \Omega$, 而 PEG2000 复配改性环氧树脂 A 制备

的锡膏由于焊后残留及腐蚀较小, 其焊后 10 天的 SIR 值基本稳定在 $1.5 \times 10^{11} \Omega$ 。

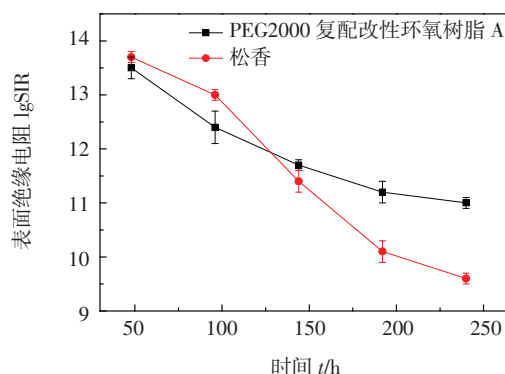


图5 不同成膏体锡膏 SIR 值随时间变化曲线

2.3 酸碱调节剂的影响

有机胺为碱性的有机物, 不仅能有效调节助焊剂的 pH 值, 降低焊后腐蚀, 还能和金属氧化物发生反应, 具有一定的焊接活性, 与金属氧化物的化学反应通式如式 (2) 所示



式中: $RNH_2 \cdot HX$ 为有机胺; MeO 为金属氧化物; $RNH_2 + MeX_2$ 为反应产物^[10]。选用有机胺中最具代表性的三乙醇胺做为酸碱调节剂进行研究。

2.3.1 酸碱调节剂对铺展的影响

酸碱调节剂加入量对助焊剂 pH 值有重要的影响, 同时也会影响铺展率。研究了三乙醇胺质量分数对助焊剂 pH 值及铺展率的影响, 结果如图 6 所示。

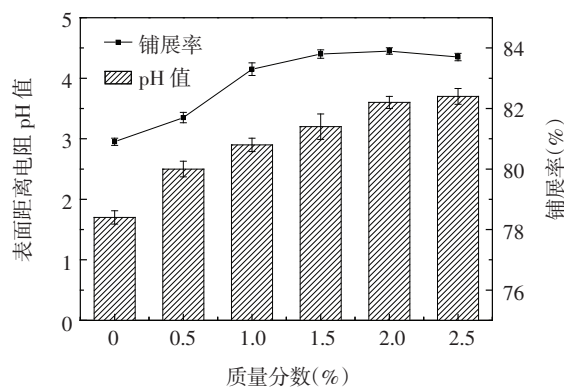


图6 三乙醇胺含量对铺展率及 pH 值的影响

从图 6 中可以看出, 助焊剂 pH 值随三乙醇胺含量的增加而增大, 增大趋势呈现出先快速后缓慢的特点。这是因为助焊剂中含有大量的有机酸, 加入的三乙醇

胺先与助焊剂中游离的 H^+ 进行中和,随着中和过程不断消耗游离的 H^+ ,有机酸也不断解离产生新的 H^+ ,这种动态平衡趋势减缓了助焊剂 pH 值快速增大。铺展率随三乙醇胺含量的增加也呈现出增大趋势先快速后缓慢的特点,说明三乙醇胺的加入有利于助焊剂的助焊性能。实际上,三乙醇胺本身具有一定的活性,能和多种金属生成 2~4 个配位键的螯合物,三乙醇胺和助焊剂中的有机酸生成盐或酯,在焊接温度下重新分解为原来的酸和碱,分解后的酸和碱持续去除金属表面的氧化层。三乙醇胺的加入使得助焊剂中能提供活性的成分包括:常温下游离的 H^+ 、三乙醇胺、升温过程助焊剂中不同熔点温度的活性剂、达到分解温度下重新分解的酸和碱,它们在不同的温度梯度下持续为焊接提供活性,提高了助焊性能。但三乙醇胺含量过高会极大消耗常温下游离的 H^+ ,减小了助焊剂的活性温度范围,反而不利于锡膏的铺展。

2.3.2 酸碱调节剂对焊后 SIR 值的影响

研究了三乙醇胺含量对焊后 SIR 值的影响,试验结果如图 7 所示。

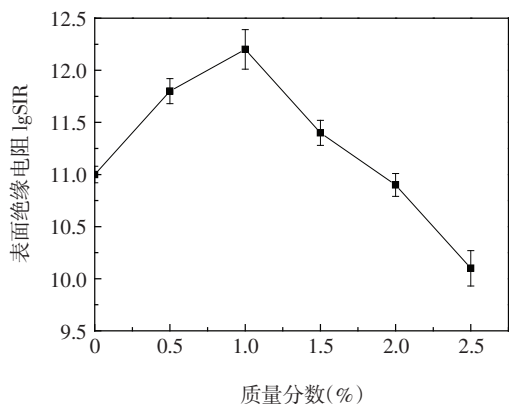


图7 三乙醇胺含量对焊后 SIR 值的影响

从图 7 中可以发现,加入一定量的三乙醇胺能有效地提高锡膏的焊后 SIR 值,这主要是因为三乙醇胺减少了助焊剂中游离的 H^+ ,在一定程度上降低了焊接过程中未完全挥发的有机酸对焊点的腐蚀,使得一定量的三乙醇胺能有效提高焊后 SIR 值。当三乙醇胺的含量为 1.0% 时,焊后 SIR 值达到最大,为 $1.6 \times 10^{12} \Omega$,之后出现下降。这主要是因为三乙醇胺具有一定的吸湿性,当焊后残留中有机酸的量少于三乙醇胺的量的时候,残留中的三乙醇胺会增大吸附空气中的水蒸气,同时,三乙醇胺能和线路板中的金属生成 2~4 个配位键的螯合物,增加残留中的金属离子浓度,这些原因造成了焊后 SIR 值的下降。

3 结论

(1) 当活性剂含量为 7% 时,锡膏铺展率达到 81.9%,此时再增加活性剂含量对提高锡膏铺展率作用不明显。活性剂含量的增加会降低焊后 SIR 值,当活性剂含量从 5% 升高到 9% 时,焊后 10 天的 SIR 值也从峰值的 $1.0 \times 10^{11} \Omega$ 降至 $1.6 \times 10^9 \Omega$ 。

(2) PEG2000 和改性环氧树脂 A 因主链不具有羟基而焊后腐蚀较小,复配做为成膏体时成膏性良好,相对于松香用量较小,残留也较少,焊后 10 天的 SIR 值为 $1.5 \times 10^{11} \Omega$,远高于松香的 $5.0 \times 10^8 \Omega$ 。

(3) 加入一定量的三乙醇胺有利于降低助焊剂的 pH 值,同时提高锡膏铺展率及焊后 SIR 值,但过高的三乙醇胺浓度反而不利于锡膏的铺展。当三乙醇胺含量为 1.0% 时,焊后 10 天的 SIR 值达到最大,为 $1.6 \times 10^{12} \Omega$ 。

参考文献

- [1] Bakhtiar A, Mohd F M, Iswadi J, et al. Impact toughness, hardness and shear strength of Fe and Bi added Sn-1Ag-0.5Cu lead-free solders [J]. Microelectronics Reliability, 2016, 63: 224-230.
- [2] Li X Z, Ma Y, Zhou W. Effects of nanoscale Cu₆Sn₅ particles addition on microstructure and properties of SnBi solder alloys [J]. Materials Science & Engineering A, 2017 (684): 328-334.
- [3] Muhammad F M N, Ahmad A M. Corrosion measurement of Sn-Zn lead-free solders in 6M KOH solution [J]. Measurement, 2014, 47(1): 820-826.
- [4] Liu J C, Wang Z H, Xie J Y, et al. Effects of intermetallic-forming element additions on microstructure and corrosion behavior of Sn-Zn solder alloys [J]. Corrosion Science, 2016, 112: 150-159.
- [5] Li D Z, Conway P P, Liu C Q. Corrosion characterization of tin-lead and lead free solders in 3.5wt.% NaCl solution [J]. Corrosion Science, 2008, 50(4): 995-1004.
- [6] 薛松柏, 胡玉华, 等. Sn-Zn 系钎料专用助焊剂 [J]. 焊接学报, 2012, 33(10): 101-105.

第一作者简介: 吴家前,1989 年出生,硕士;主要从事电子工业软钎焊方面的研究。

通讯作者简介: 张宇航,1980 年出生,高级工程师;主要从事焊接材料与工艺的应方面的研究。