

免清洗钎剂的助焊能力及其限度

曹明明¹, 程玲舒², 黄文超³, 唐明¹, 罗虎¹, 王青萌¹

(1. 重庆理工大学 材料科学与工程学院, 重庆 400054; 2. 西南技术工程研究所, 重庆 400039;
3. 宜宾市南溪区经济和信息化局, 四川 宜宾 644100)

摘要: 讨论了免清洗钎剂的特性和作用机理, 应用物理化学原理对其活性的决定因素、助焊能力及其限度进行了分析。结果表明, 钎剂的助焊能力主要取决于其选用的活性剂, 而免清洗钎剂主要采取复配活性剂的方式提高其活性。尽管钎焊时高活性钎剂能显著提升 σ_{s-f} , 降低 σ_{l-f} , 但却无法使 σ_{s-l} 有效下降, 这是钎剂活性难以完全发挥作用的根本原因, 因此钎剂的活性是有限度的。

关键词: 免清洗; 钎剂; 助焊性; 限度

DOI: 10.3969/j.issn.1674-6457.2013.05.002

中图分类号: TG42

文献标识码: A

文章编号: 1674-6457(2013)05-0005-04

Weldability and Limits of No-clean Flux

CAO Ming-ming¹, CHENG Ling-shu², HUANG Wen-chao³, TANG Ming¹, LUO Hu¹, WANG Qing-meng¹

(1. College of Material Science and Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China;

2. Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China;

3. Yibin Nanxi Economic and Information Bureau, Yibin 644100, China)

Abstract: The characteristics and function mechanism of no-clean flux were discussed, determinants of activity, fluxing capacity and limit were analysed by principles of physical chemistry. The results show that weldability of no-clean flux mainly depends on the chosen active agents, and no-clean flux mainly adopts the combined surfactant to increase its activity. Although the high activity of flux can significantly improve σ_{s-f} , reduce σ_{l-f} , but can not make σ_{s-l} effectively descent. This is the fundamental reason why the flux activity is difficult to thoroughly play, so the flux activity is limited.

Key words: no-clean; flux; weldability; limit

近年来,在日益激烈的市场竞争中,企业愈来愈重视钎剂的选择和应用。钎剂是微连接材料的重要组成部分,在电子封装工艺中,钎剂主要起“帮助焊接”的作用^[1]。没有优良的钎剂,就不能实现良好的钎焊连接,因此,钎剂的性能将直接影响到电子产品的成本、质量和可靠性,乃至影响整个电子行业的发展^[2-3]。目前,最受关注的是免清洗钎剂。一般认为,理想的免清洗钎剂应该具有优良的助焊性和高绝缘性、低腐蚀性、低残留性等特性^[4-5]。近年

来,虽然已经有大量免清洗钎剂问世,但其性能尚不能满足电子互连技术发展的需要。为此,文中对免清洗钎剂中活化剂的作用机理、助焊能力及其限度进行了探讨,目的是为能够研制出性能更好的新一代免清洗钎剂。

1 免清洗钎剂的特性

免清洗钎剂是随着电子工业的发展及环境保护

收稿日期: 2013-05-09

作者简介: 曹明明(1989-),男,河南商丘人,硕士研究生,主要从事电子微连接材料与技术研究。

的需要而产生的一种新型钎剂,具有固体含量低、离子残渣少、绝缘电阻高、无卤素、无需清洗等优点。免清洗钎剂必须满足以下性能要求^[6-7]:焊后无残留物;焊后板面干燥,不粘板面;有足够高的表面绝缘电阻;焊后无腐蚀;离子残留应满足免清洗要求;润湿率或铺展面积大,可焊性好;具有优良的引线测试能力;焊点饱满,无焊珠、桥连等不良问题产生;无毒,无严重气味,无环境污染,操作安全;能够用发泡和喷雾方式均匀涂覆。

由于免清洗钎剂不使用 CFC 类清洗溶剂,从而减少了对环境的污染,同时还解决了因细间隙、高密度元器件组装带来的清洗困难和元器件与清洗剂之间的相容问题^[2]。此外,免清洗钎剂的推广应用还可以节省清洗设备等物资成本,简化工艺流程,缩短产品生产周期,节约储藏空间等,采用免清洗钎剂替代传统钎剂具有重要的经济效益和社会效益^[8]。

2 免清洗钎剂的作用机理

软钎焊是使液态钎料与固态母材表面原子之间相互接近,产生相互润湿、溶解和扩散,形成界面金属间化合物,从而实现金属键合的过程,因此可以从原子层面分析钎剂的作用机理。

如图 1 所示^[9],假设某个原子处于固定的 O 点上,当另外一个原子沿着水平方向靠近 O 点时,这个原子将同时受引力和斥力的作用。随着两原子间距离的减小,原子间的引力和斥力都将逐步增大,但引力占主导地位。当两个原子之间的距离为 r_b 时,合力(引力)达到最大。对于大多数金属, r_b 约为 $0.3 \sim 0.5 \text{ nm}$ 。当进一步靠近,使原子间距小于 r_b 时,原子间的斥力将占主导地位而使合力(引力)下降。当原子间距等于 r_a 时,原子所受引力和斥力相等,其合力为 0,此时原子受力处于平衡状态。从理论上讲,当两个被焊的固体金属表面接近 r_b 时,就可以在接触表面上产生扩散、再结晶等物理化学过程,从而形成金属键,达到冶金结合的目的。

未添加钎剂时,在母材和钎料液体表面均包裹着一层氧化膜,阻碍了固-液界面原子间的相互接近,使液态钎料与母材不润湿,如图 2a 所示。添加钎剂后,依靠钎剂中有机酸的羧基作用,可以以金属皂的形式清除母材和钎料表面的氧化膜^[10],其作用机理为:

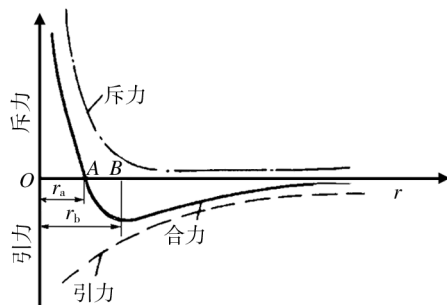
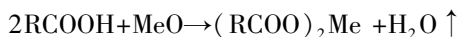


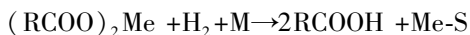
图 1 原子之间的作用力与距离的关系

Fig. 1 Variation of forces between atoms with distance



式中:RCOOH 为有机酸;MeO 为金属氧化物。

随后 $(\text{RCOO})_2\text{Me}$ 发生热分解,吸收氢气,并生成有机酸 RCOOH 与金属 Me。金属 Me 溶于钎料 S 中,促进钎料的铺展,而有机酸则在焊接温度下分解或升华。其反应式为:



钎剂清除了在母材和液体钎料表面的氧化膜,使固-液界面之间金属原子相互接近到能产生键合的距离,同时降低固/液和液/气相之间的界面张力,使液态钎料润湿母材,如图 2b 所示。

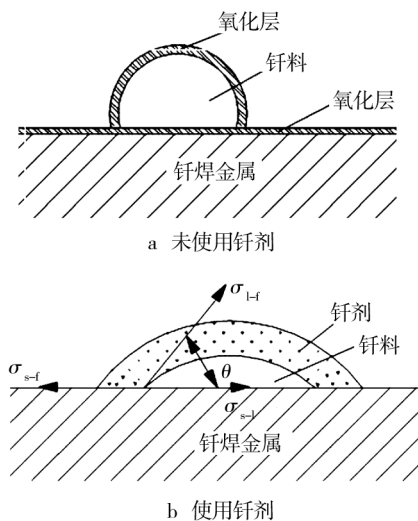


图 2 钎剂对润湿的影响

Fig. 2 Effect of flux on wettability

3 免清洗钎剂的助焊能力与限度

3.1 免清洗钎剂活性的决定因素

钎剂具有清除母材表面污物从而拉近界面原子

间的距离,降低液态钎料的表面张力,改善润湿条件的作用,即钎剂的活性。钎剂的活性越高,其助焊能力越强。一定温度条件下,不同的活性剂具有不同的活化能力。活性剂的数量不同,其活性强弱也有差别。另外,同样的活性剂在不同温度条件下作用效果不一样。由此可知,钎剂的活性取决于所选用活性剂的类型和数量及相对应的钎焊工艺。

免清洗钎剂主要采用复合活性剂的方式提高助焊能力,即选用几种不同分解温度的活性剂进行复配。在钎焊预热阶段(90 ~ 110 ℃),某种活性剂发挥作用将母材表面的氧化物清洁干净,当温度升至焊接温度(183 ~ 230 ℃)时,又在另一种活性剂的作用下继续去除熔融钎料表面的氧化物,并促进液态钎料表面张力降低,使液态钎料迅速润湿母材金属表面。

3.2 免清洗钎剂助焊能力的限度

对钎剂助焊能力的限度问题采用表面物理化学的原理进行分析^[11-14]。如图3所示,假设液滴很小(重力可以忽略不计),当钎料液滴在母材表面产生润湿,液滴呈球冠状,并构成一个由固、液、气组成的三相界面体系。固、液、气三相接触达到平衡时,液滴表面自由能处于最低状态。根据 Young 方程,三相平衡时,合力为0。

$$\sigma_{s-g} = \sigma_{s-l} + \sigma_{l-g} \cos \theta \quad (1)$$

式中: σ_{s-g} , σ_{s-l} , σ_{l-g} 分别表示固-气、固-液、液-气界面的表面张力, θ 为接触角。

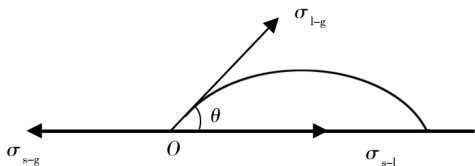


图3 钎料在基板上的扩展

Fig. 3 The schematic of solder spreading on substrate

当涂敷钎剂以后,系统中气体被钎剂(f)所取代,从而使界面的情况发生变化,此时(1)式变为:

$$\sigma_{s-f} = \sigma_{s-l} + \sigma_{l-f} \cos \theta \quad (2)$$

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{s-f} - \sigma_{s-l}}{\sigma_{l-f}} \quad (3)$$

式中: σ_{s-f} , σ_{l-f} , σ_{s-l} 分别表示固体母材-钎剂、液态钎

料-钎剂、固体母材-液态钎料的表面张力。

由式(3)可知,要使液态钎料在固体母材表面上最大限度地铺展,必须尽量提高 σ_{s-f} , 尽量降低 σ_{l-f} 和 σ_{s-l} 。

在钎焊条件下,设母材金属为 M, 钎料金属为 S (Solder), 即(1)式为:

$$\sigma_{M-g} = \sigma_{M-S} + \sigma_{S-g} \cos \theta \quad (4)$$

式中: σ_{M-g} , σ_{M-S} , σ_{S-g} 分别表示母材金属-气体、母材金属-钎料金属、钎料金属-气体界面的表面张力。

当未添加钎剂时,由于母材金属和钎料金属表面均有氧化膜的存在,故(4)式为:

$$\sigma_{MO-g} = \sigma_{MO-SO} + \sigma_{SO-g} \cos \theta \quad (5)$$

式中: σ_{MO-g} , σ_{MO-SO} , σ_{SO-g} 分别表示母材金属表面氧化膜-气体、母材金属表面氧化膜-钎料金属表面氧化膜、钎料金属表面氧化膜-气体界面的表面张力。

当添加钎剂以后,在钎剂发挥作用之前,由于钎剂(flux)取代了气体相(gas),故(5)式为:

$$\sigma_{MO-f} = \sigma_{MO-SO} + \sigma_{SO-f} \cos \theta \quad (6)$$

式中: σ_{MO-f} , σ_{MO-SO} , σ_{SO-f} 分别表示母材金属表面氧化膜-钎剂、母材金属表面氧化膜-钎料金属表面氧化膜、钎料金属表面氧化膜-钎剂界面的表面张力。

当钎剂发挥作用之后,设钎剂作用能力足够强,能彻底清除金属表面氧化膜,则(6)式变为:

$$\sigma_{M-f} = \sigma_{M-S} + \sigma_{S-f} \cos \theta \quad (7)$$

式中: σ_{M-f} , σ_{M-S} , σ_{S-f} 分别表示母材金属-钎剂、母材金属-钎料金属、钎料金属-钎剂界面的表面张力。

由(7)式-(6)式得:

$$\sigma_{M-f} - \sigma_{MO-f} = (\sigma_{M-S} - \sigma_{MO-SO}) - (\sigma_{S-f} - \sigma_{SO-f}) \cos \theta \quad (8)$$

式(8)中,左边项即是钎剂去除母材金属表面氧化物后表面张力的变化量,其改变的限度为 $\sigma_{M-f} - \sigma_{MO-f}$ 。由于金属的氧化是一个降低表面张力的自发过程,则清除其表面氧化膜是增大其表面张力的过程。金属与其氧化物的表面张力相差很大,且氧化膜的清除使表面由离子键向金属键转化,故涂敷钎剂能显著提高 σ_{S-f} ^[15]。

式(8)中,右边第1项为钎剂去除母材和钎料表面氧化物后,表面张力的变化量。由于在钎焊条件下,钎剂将金属母材和钎料表面氧化物清除,原子间距减小。由图1知,随着原子之间距离的减小,原子间的引力将逐步增大。当两个原子之间的距离 r_b

约为 0.3 ~ 0.5 nm 时,合力(引力)最大,此时 M-S 界面处于模糊状态。故:

$$\sigma_{M-S} \ll \sigma_{MO-SO} \quad (9)$$

从而:

$$\sigma_{M-S} - \sigma_{MO-SO} \approx -\sigma_{MO-SO} \quad (10)$$

钎剂清除氧化膜后能拉近原子之间的距离,有利于界面之间原子的扩散和键合,而键合是一个自发过程,因而在一定程度上能降低 σ_{s-l} 。由于在较高的钎焊温度下,钎料中的 Sn 与 Cu 会立即生成大量的金属间化合物 Cu_6Sn_5 ,而液态钎料很难润湿 Cu_6Sn_5 ,因此涂敷钎剂对降低 σ_{s-l} 非常有限。

式(8)中,右边第 2 项是钎剂去除钎料表面氧化物后,液态钎料表面张力在横轴上投影的变化值。由于金属键键能大于共价键键能,故从键能的角度考虑,应有 $\sigma_{s-l} > \sigma_{SO-l}$,即施加钎剂会增大钎料表面张力。由于钎剂是液态钎料的表面活性剂,能显著降低 σ_{s-l} ,因此,添加钎剂后,液态钎料表面张力在横轴上的投影会变小,其限度为 $(\sigma_{s-l} - \sigma_{SO-l}) \cos \theta$ 。

比较式(8)和式(2):

$$\Delta(\sigma_{s-f}) = \sigma_{M-f} - \sigma_{MO-f} \quad (11)$$

$$\Delta(\sigma_{s-l}) = \sigma_{M-S} - \sigma_{MO-SO} \approx -\sigma_{MO-SO} \quad (12)$$

$$\Delta(\sigma_{l-f}) = \sigma_{S-f} - \sigma_{SO-f} \quad (13)$$

以上各式即为在钎焊条件下钎剂助焊能力的限度。综上所述,钎剂虽然能显著提高 σ_{s-f} ,降低 σ_{l-f} ,但却无法使 σ_{s-l} 有效降低。可见钎剂的活性是有限度的。

4 结语

1) 钎剂的助焊能力主要取决于其选用活化剂的类型和数量,免清洗钎剂主要采取复配活化剂的方式提高其活性。免清洗钎剂能够清除母材和液体钎料表面的氧化膜,使固-液界面之间金属原子相互接近到能产生键合的距离,同时降低固/液和液/气相之间的界面张力,使液态钎料能润湿母材形成金属键,达到冶金结合的目的。

2) 在钎焊条件下,钎剂助焊能力的限度分别为: $\Delta(\sigma_{s-f}) = \sigma_{M-f} - \sigma_{MO-f}$, $\Delta(\sigma_{s-l}) = \sigma_{M-S} - \sigma_{MO-SO} \approx -\sigma_{MO-SO}$, $\Delta(\sigma_{l-f}) = \sigma_{S-f} - \sigma_{SO-f}$ 。由此可知,钎剂虽然能显著提高 σ_{s-f} ,降低 σ_{l-f} ,但却无法使 σ_{s-l} 有效降低,因此,钎剂的活性是有限度的。

参考文献:

- [1] WU Qing-qing, HAO Zhi-feng. Research Progress in the Water-based No-clean Flux [J]. Welding Technology, 2011, 40(1): 3-7.
- [2] 郝志峰, 吴青青, 郭奕鹏, 等. 环保型免清洗助焊剂组分对其腐蚀性能的影响及其机理 [J]. 化工学报, 2012, 63(5): 1504-1511.
HAO Zhi-feng, WU Qing-qing, GUO Yi-peng, et al. Effect of Main Components of Environmental-friendly No-clean Flux on Its Corrosivity and Its Mechanism [J]. CIESC Journal, 2012, 63(5): 1504-1511.
- [3] CHEN Xin, XIAO Hui. Development of Halogen-free No-clean Flux Using in Electronic Package [J]. Shandong Chemical Industry, 2008, 37(3): 17-20.
- [4] 赵晓青, 肖文君, 杨欢, 等. 水基无卤素无松香抗菌型免清洗助焊剂 [J]. 电子元件与材料, 2012, 31(3): 53-56.
ZHAO Xiao-qing, XIAO Wen-jun, YANG Huan, et al. A Kind of Water-based Halogen-free Rosin-free Antibacterial No-clean Flux [J]. Electronic Components & Materials, 2012, 31(3): 53-56.
- [5] SUN Fu-lin, ZHANG Yu-hang. Development of a New Type of Halogen-free No-clean Flux [J]. Materials Research and Application, 2011, 5(1): 49-52.
- [6] 高汉, 杨欢, 黄德欢. Sn-Cu 系无松香无卤素免清洗助焊剂研制 [J]. 电子元件与材料, 2013, 32(1): 59-63.
GAO Han, YANG Huan, HUANG De-huan. Research of Rosin-free Halogen-free and Free-clean Flux for Sn-Cu Solders [J]. Electronic Components & Materials, 2013, 32(1): 59-63.
- [7] 史耀武. 中国材料工程大典(第 22 卷)材料焊接工程(上) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 670-672.
SHI Yao-wu. China Materials Engineering Ceremony (Vol. 22) Material Welding Engineering [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 670-672.
- [8] LIU Wen-sheng, HUANG Guo-ji. Investigation and Development Trends of Fluxing Agent for Solder [J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2010, 15(2): 89-95.
- [9] 张文钺. 焊接冶金学(基本原理) [M]. 北京: 机械工业出版社, 2002.
ZHANG Wen-yue. Welding Metallurgy (Basic Principle) [M]. Beijing: China Machine Press, 2002.
- [10] 李楚宏. 提高多芯焊锡丝和抗氧化焊锡条质量的研究 [J]. 广东有色金属学报, 1998, 8(2): 145-148.

的变形量,PAG 的使用温度应大致控制在 40 ℃,质量分数在 15% 左右。

参考文献:

- [1] 宁爱林,曾苏民,蒋寿生,等. 7A04 铝合金高温固溶的微观组织和力学性能[J]. 轻合金加工技术,2005,33(5):48-50.
NIN Ai-lin,ZENG Su-min,JIANG Shou-sheng, et al. Microstructure and Mechanical Properties of 7A04 Aluminum Alloy in Higher Temperature Solid Solution[J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2005, 33(5):48-50.
- [2] 戴晓元,夏长清,吴安如,等. 含钪超高强铝合金的研究现状及发展趋势[J]. 材料导报,2006,20(5):104-107.
DAI Xiao-yuan,XIA Chang-qing,WU An-ru, et al. Present Research and Developing Trends of Ultra High Strength Aluminium Alloys Contained Scandium Element [J]. Materials Review, 2006,20(5):104-107.
- [3] 中国机械工程学会热处理学会. 热处理手册[M]. 北京:机械工业出版社,2002:122.
Chinese Mechanical Engineering Society Heat Treatment Association, Heat Treatment Manual [M]. Bei Jing: Machinery Industry Press,2002:122.
- [4] 安运铮. 热处理工艺学[M]. 北京:机械工业出版社,1988:57-63.
AN Yun-zheng. Technology of Heat Treatment [M]. Bei Jing: Machinery Industry Press,1988:57-63.
- [5] 李晓宇,马勤. 新型淬火介质的应用[J]. 热加工工艺,2010,39(22):151-154.
LI Xiao-yu, MA Qin. Application of a New Type of

Quenching Medium[J]. Hot Working Technology,2010,39(22):151-154.

- [6] 李卫超,邹勇志,曾建民,等. 固溶工艺对 ZL114A 合金组织和性能的影响[J]. 铸造,2008,57(6):565-568.
LI Wei-chao,ZOU Yong-zhi,ZENG Jian-min, et al. Influence of Solution Treatment on Microstructure and Properties of ZL114A Alloy[J]. Foundry,2008,57(6):565-568.
- [7] 李敬民,周丹晨,李昌安,等. 淬火温度对液体淬火介质冷却能力的影响[J]. 材料热处理学报,2011,32(10):30-32.
LI Jing-min,ZHOU Dan-chen, LI Chang-an, et al. Influence of Quenching Temperature on the Cooling Capacity of Quenchant [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment,2011,32(10):30-32.
- [8] 陈康华,刘允中,刘红卫. 7075 和 2024 铝合金的固溶组织与力学性能[J]. 中国有色金属学报,2000,10(6):819-822.
CHEN Kang-hua, LIU Yun-zhong, LIU Hong-wei. The Solid Solution Microstructure and Mechanical Properties of 7075 and 2024 Aluminum Alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2000,10(6):819-822.
- [9] HAAS M D E. Grain Boundary Phenomena and Failure of Aluminum Alloys [D]. Groningen: University of Groningen,2002.
- [10] PORTER D A, EASTERLING K E. Phase Transformation in Metals and Alloys[M]. Oxford:Alden Press,1981.
- [11] 陈强. 合金加工流变学及其应用[M]. 北京:冶金工业出版社,2012:123.
CHEN Qiang. Rheological Alloy Processing and Its Application[M]. Beijing:Metallurgical Industry Press,2012:123.

(上接第 8 页)

- LI Chu-hong. Study on Improving the Quality of Multi-core Solder Wire and Anti-oxidation solder stick [J]. Journal of Guangdong Non-Ferrous Metals,1998,8(2):145-148.
- [11] 杜长华. 电子微连接技术与材料[M]. 北京:机械工业出版社,2008.
DU Chang-hua. Technology and Materials of Electronic Microconnections[M]. Beijing:China Machine Press,2008.
- [12] 傅献彩. 物理化学[M]. 北京:高等教育出版社,2006.
FU Xian-cai. Physical Chemistry[M]. Beijing:Higher Education Press,2006.
- [13] 肖衍繁. 物理化学[M]. 天津:天津大学出版社,2004.
XIAO Yan-fan. Physical Chemistry[M]. Tianjing:Tianjin

University Press,2004.

- [14] 方洪渊. 材料连接过程中的界面行为[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2005.
FANG Hong-yuan. Material Interface Behavior in the Process of Connection [M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press,2005.
- [15] 杜长华,陈方,甘贵生,等. 液态 Sn-2.8Ag0.5CuX 钎料性能的研究[J]. 稀有金属材料与工程,2010,39(3):486-489.
DU Chang-hua,CHEN Fang,GAN Gui-sheng, et al. Investigation on Properties of Melting Sn-2.8Ag0.5CuX Solder [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39(3):486-489.