

助焊劑的組成 與功用

一、助焊性的重要性

各種焊接進行前，被焊的金屬表面皆必須先行塗佈助焊劑(flux)，再經預熱之能量激發出助焊劑中的活性成分(Activator，即某些酸類或鹽類)，而將待焊表面(如銅面、鉛錫面、純錫面、銀面等)之輕度氧化物與污著物予以清除(如除去 Entek 皮膜)，也就是使之產生還原反應，使氧化物被分解而得以被移除之謂也。此種有效的清潔功用，可讓錫料(Solder)得與待焊表面迅速產生 IMC 而沾錫(Wetting)而焊牢。故助焊劑亦為焊接行動中的重要成員，絕非只是配角而已。

曾經有許多外國前輩，為了免洗政策之事後清潔問題，而試圖放棄液態直接塗著的助焊劑，嘗試在焊接連線的機組環境中，大量充填還原性的調配性氣體，如氫氣與氮氣(10% H_2 + 90% N_2)或 10% 甲酸氣體(即蟻酸 Formic Acid)等，以代替液態助焊劑執行相當於還原去除氧化物的任務。但從多種結論中可瞭解到，此等做法雖然在"焊錫性"上確能有所改善，甚至與某些良好助焊劑的效果不相上下；然而卻出現錫點強度不足一拉即脫之窘境，與正常液態助焊劑之有板有眼，確實十分遜色而尚有差距。在玩不下去之下只好作罷，由此可見助焊劑重要性的一斑了。

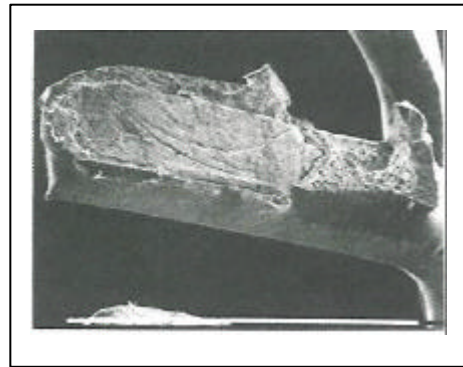
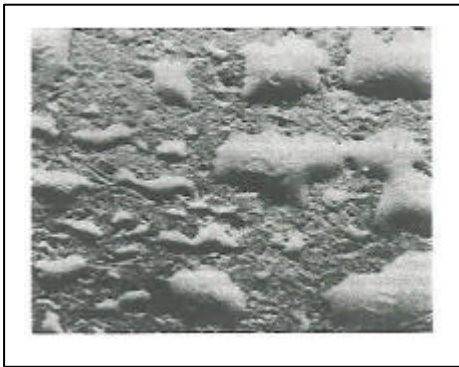


圖 1 待焊表面不夠清潔時，因焊錫性不良而出現縮錫，但有時即使焊錫性尚可，也不表示錫點強度一定會好。右圖即"甲酸氣體助焊之強度不足被拉脫的情形。

二、助焊劑的概要

2.1 從實務中歸納出助焊劑的功能如下：

- (1)在外加熱量的助力下，其中之活性物質可將待焊表面的氧化物與雜質予以還原性的清除。
- (2)還原清潔後到焊接完成前，於組裝板行走的高溫環境中，尚可繼續保護待焊表面不致被再氧化，並協助傳熱。

- (3) 協助焊墊向外排除各種污廢物，防止板面產生錫網 (Webbing)、搭橋(Bridging)及形成錫尖(Icicle)與錫球(Solder Ball)等缺失。

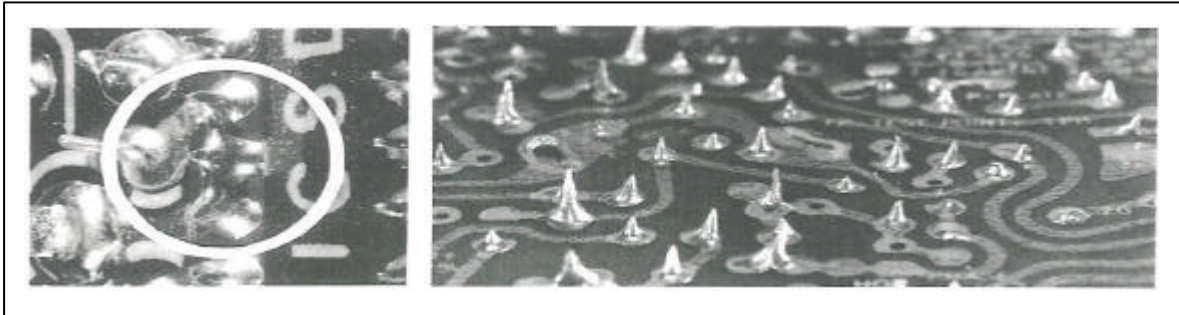


圖 2.不良波焊後偶爾出現錫橋與錫尖等缺失，助焊劑不良也是原因之一。

2.2 各種品牌的助焊劑，其等保密之商業配方當然各有千秋，然其中主要化學性成分則不脫下列範疇：

- (1) 載運劑或載劑 (Carrier Materials)----為組成份之主體及協助活性劑之分佈及傳熱。
- (2) 活性劑 (Activator)----可於高溫中對金屬氧化物產生還原作用。
- (3) 溶劑 (Solvent)----調節整體之黏度與比重，及協助傳熱。
- (4) 濕潤劑 (Wetting Agent)----協同助焊劑本體對板面的附著及分散。

2.3 助焊劑的品質要求

早先電子業界有關助焊劑本身的品質要求，其國際歸範幾乎一向以美國聯邦規範 QQ-S-571E 為法典。然此份古老文件在年久失修之下早已被 ANSI/J-STD-004 (Apr. 1992)所取代。不過此份 004 在電子科技快速進步下又已呈現老態，新版 004A 目前正在進行修訂中，很快就會登台亮相。一般助焊劑需做品管的主要項目約有：

- (1) 固形物 (Solid Content)含量---也就是溶劑與揮發物以外的固形本體化學品，如鹵化物或固酸類，又稱為”非揮發份” (Non-volatile matter)。一般現場管理係採測比重的方式加以管控。通常 Flux 之固含量約 15-35%，另有新式低固形物者只有 2-8% (一般 5%以下)，焊後幾乎沒有殘渣，亦稱為免洗 Flux。

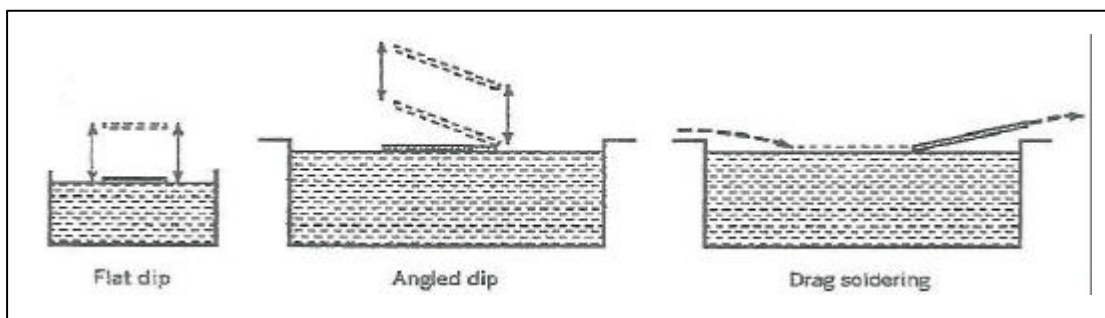


圖 3 手動助焊劑之處理方式有平浸、斜浸與拖浸等三種做法。

- (2)酸價(Acid Value)----係上述各固形物所提供”活性”指標之一，但也是後續板面腐蝕的來源。
- (3)導電度(Conductivity)----可從助焊劑水溶液進行的試驗，由其數值之大

小可得知，其不利於絕緣性的離子濃度是否符合規範之要求。現行導電度的單位為 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ； $1\ \mu\text{S} = 10^{-6}\ \text{S}$ （S 為 Siemens 的縮寫）。

表1、各種天然松香的酸值比較

Rosin	Acid Value
Abietic acid	185
Gum rosin	168
Wood rosin	163
Hydrogenated rosin	160
Dehydrogenated rosin	154
Polymerised rosin	144
Dimerised rosin	140

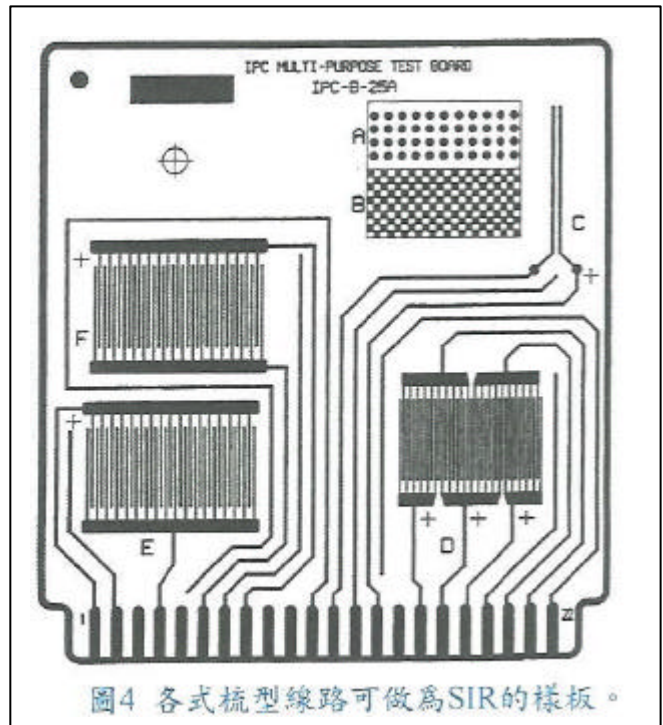


圖4 各式梳型線路可做為SIR的樣板。

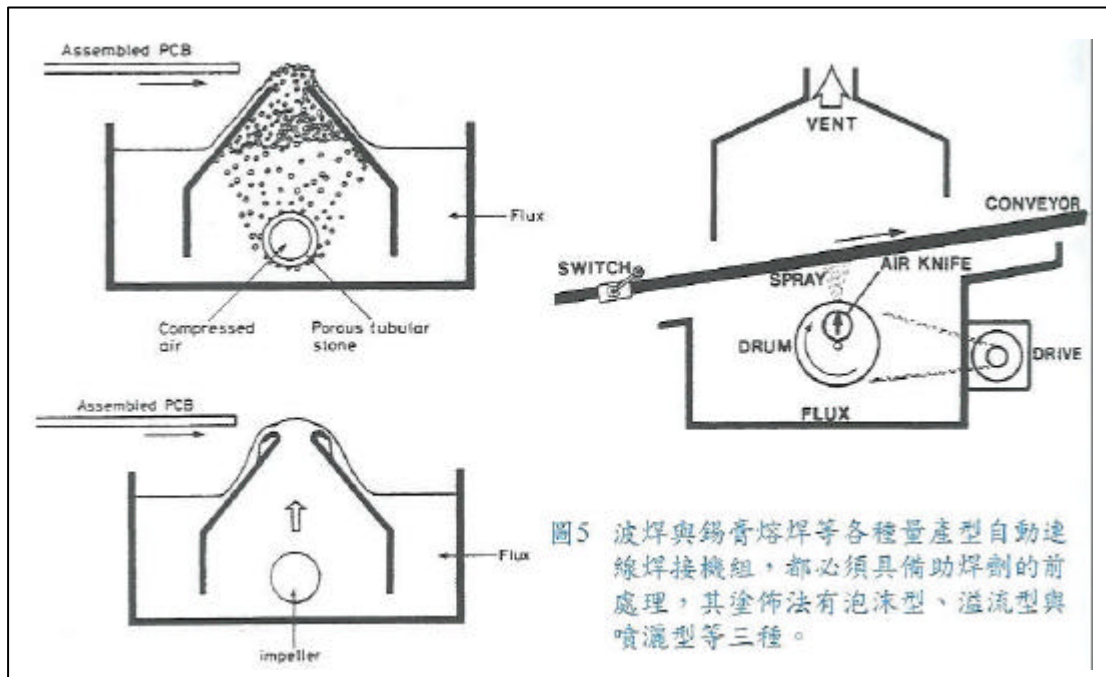
- (4)銅鏡反應(Copper Mirror)----可試驗出助焊劑的腐蝕性。
- (5)絕緣電阻試驗(Insulation Resistance Test)----可看出助焊劑或其他製程化學品，其板面殘跡的不可靠度如何(又稱為表面絕緣電阻試驗 SIR)，也就是想找出對產品壽命有負面影響的離子存在情況。
- (6)其他尚有鉻酸銀、助焊效率 殘渣清除性 濺出試驗，黏著性等各類有關之品質檢驗。

表(2)各式助焊劑進廠檢驗應執行的可靠度項目(J-STD-004)

待試驗項目及方法	銅鏡試驗 Copper Mirror IPC-TM-650	鹵化物含量 Halides (IPC-TM-650)	表面絕緣電阻 SIR (IPC-TM-650)	腐蝕試驗 Corrosion (IPC-TM-650)
助焊劑型式	§ 2.3.32	§ 2.3.33 鉻酸銀法	§ 2.6.3.3	§ 2.6.15
液態助焊劑 Liquid Flux	✓	✓	✓	✓
膏狀助焊劑 Paste Flux	✓		✓	✓
錫膏助焊劑 Solder Paste	✓		✓	✓
各種預焊料 Preforms				✓
焊絲助焊芯 Cored-wire				✓
萃取式預焊料 Ext.Preforms	✓	✓	✓	
萃取有芯焊料 Ext.Cored Wire	✓	✓	✓	

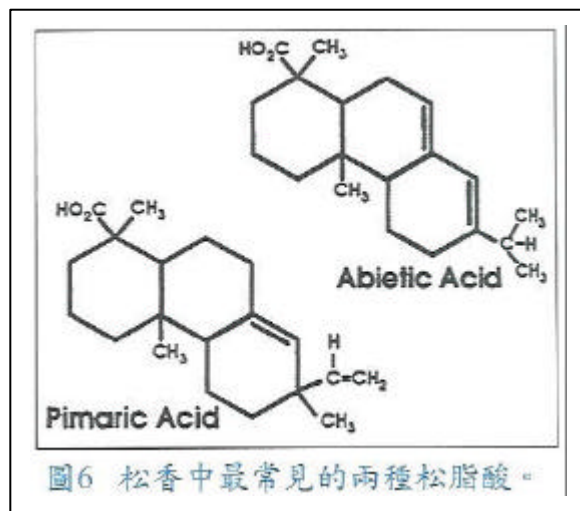
2.4 助焊劑之早期分類法，係按其主成份的屬性而做區別(最早按 ISO-9454-1)，電子用助焊劑可概分如下：

- (1)樹脂型(Resin)----按其主劑之不同又可再分為松脂型(Colophony Rosin)及非松脂型(Non-Colophony)或只稱樹脂型等兩類。所加入的活性劑則有：非活性、鹵素活性、及非鹵素活性等三類。至於製品外形則另有液態、固態及漿態三種。
- (2)有機型(Organic)----有水溶及非水溶兩型，其助焊劑之類別同上，製品外型也如同上三種。
- (3)無機型(Inorganic)----本項中由 Flux 主劑性質之差異而又有鹽類(如氯化銨或其他)、酸類(磷酸或其他)與胺類(胺類或氨水類)之不同。



三、樹脂型助焊劑之分類及化性

電子用途之助焊劑很早就鎖定在樹脂型(Resin)中的松香類(Rosin)，此種天然化學品足從松樹(Pine)中得到的原始松脂(Colophony)，經精製後而成為再製之松香(Rosin)。松香之所以能夠展現出助焊能力者，係因高溫中會衍生出多種有機酸來，其中主要可用者就是松脂酸(Abietic Acid)。此有機酸雖在高溫中具有活性可溶除金屬氧化物，但在常溫常濕中卻呈現為不具活性的固體酸，具有相當好的安全性與可靠度，而成為被電子工業選中的寵兒。



然而此等天然有機物其化性在不同環境中並不穩定，經常會因不同品牌或批號而在效果上有著很大的差異。是故其等品質足否長期穩定，無論供貨與使用雙方均有責任加以監督。不過電子品之量產焊接製程，只靠松脂酸是不夠的，還需另行加入其它活性劑才行。故早期的美國聯邦規範與後來

的美國軍規，以及 IPC 與 EIA 所共擬的 ANSI/J-STD-004 中，均將松香型助焊劑再劃分如下之三型：

(1) R Type----

表示僅只採用天然松脂所提煉的松香(Rosin)，最多只加一些溶劑調薄而已(如異丙醇 Isopropyl Alcohol)。此種較安全而不致帶來後續煩惱的助焊劑，卻也因活性不夠而只能用於一些精密敏感的高價產品上，事後可以不必清洗。但卻無法用於大批量的一般產品生產中。

(2) RMA Type----

松香中已另加入一些微活性的活性劑(Mildly Activated)，雖然其焊後殘渣尚不具腐蝕性及導電性，但當溼度太大時也許會出現水解，故仍不安全，其焊後應加清洗。

(3) RA Type--

松香中已添加了頗為強勁的助焊活性劑，必須加強焊後清洗。但卻因板面死角太多，一旦清洗不淨，則勢必禍害無窮。其負面效應更遠超過焊錫性之不良，故電子工業很少敢用。



松香常溫中為固體，必須溶解成溶液才能使用，其溶劑以醇類為主。其原物料係取自松樹之樹液經蒸餾後所得液體為松節油，固體即為松脂(Colophory)再精製即得松香，大量用於橡膠、紙油漆及膠類工業，少量用於助焊劑類。各種商品中除了主劑之外，還須另行加入下列助劑才行：

活性劑(Activators)----

如氯化物、溴化物、羧酸(Carboxylic Acid)與胺類等，若再加入更強的無機物如硫與磷等，有時稱為 SA 級(Super Activated)之助焊劑，較容易水洗，但殘餘物也頗具腐蝕性。

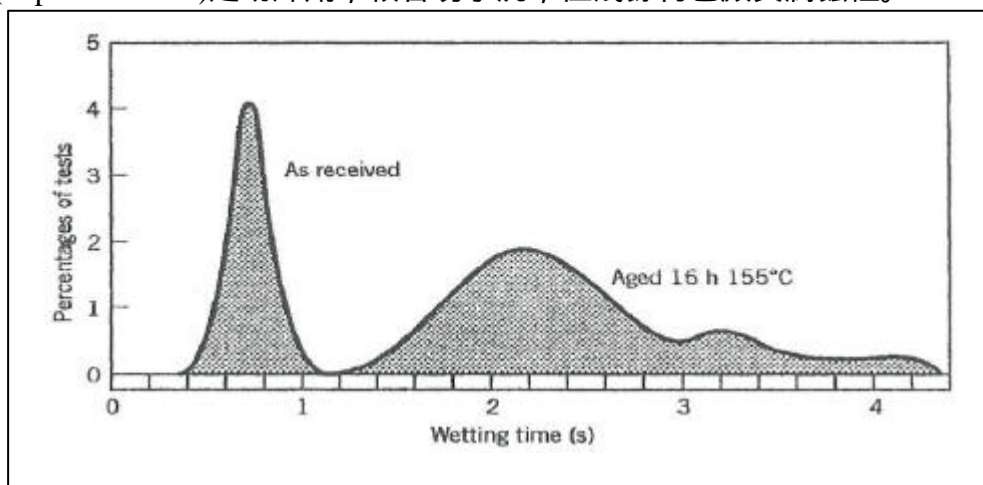


圖 8 當待焊表面之氧化物很薄時，則強活化之助焊劑可輕易予以移除，故沾錫時間很短，但老化後沾錫時間就變的很長了。

發泡劑(Foaming Agents)----是一些非離子性的表面活性劑。

安定劑----如烷基胺類(Alkanol Amines)等。

溶劑-----如異丙醇(IPA)等。

松香被業界選中並長期使用，其主要原因有：

常溫中是一種不具活性不具反應性的固體。

溶成溶液後黏度很低，可除去金屬表面的污染物，並在焊接的高溫中尚不致受熱分解，十分安定。

焊接後也許還會殘留在板面上，具有很好的絕緣性。

松香(Rosin)家族的結構式主要有三個苯環，按其雙鍵所在位置的不同主要有三種異構物，其中主要的活性成份就是"松脂(香)酸"(Abietic Acid 或 Sylvic Acid)，分子式為 $C_{19}H_{29}COOH$ ，熔點 172 ，因只有一個酸基故活性並不強。松香本身很容易氧化與吸水及聚合化而變質，成為棕褐色逐漸失效的東西，其溶液也很容易逐漸起泡或結晶，一旦如此可做加溫處理，冷卻後將又可回復正常。

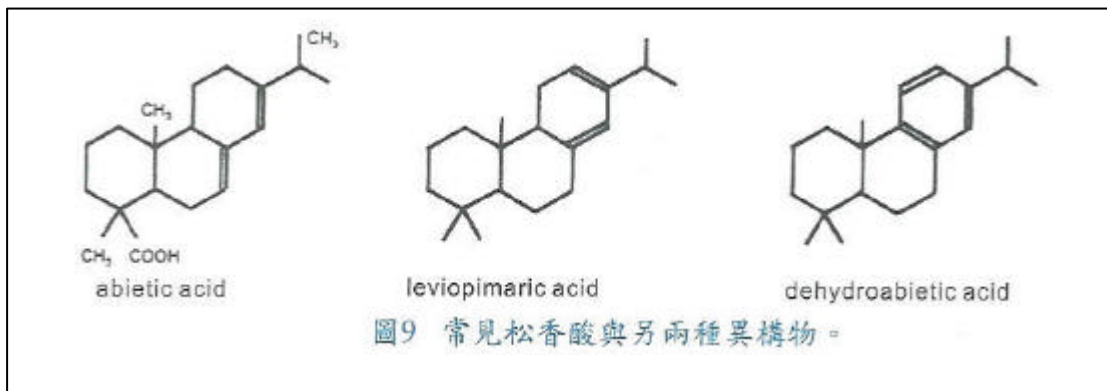


圖9 常見松香酸與另兩種異構物。

四、水溶性助焊劑

係指殘渣可被水溶液洗掉，並非指配方中含水。自從溶劑清洗因環保政策而無法再進行後，所謂水性清洗(含半水溶)就是另外加入"皂化劑"(Saponifiers)的協助。其主劑已不含松香或極少部分的松香，稱為 OA 級助焊劑(Organic Acid)，比上述松香為主體的助焊性都要更強。

此類 Flux 殘渣其腐蝕性頗強，故焊後必須徹底清洗。可先採高溫(60)已皂化的水洗液強力沖洗，又經數次一般水洗後，最後再用純水完全洗淨。此等水溶性助焊劑的主要成分約可分為四大類：

(1)溶劑----

即水或與醇類混合物所形成之溶劑；可令焊後板面上高黏度的殘渣易於清除，並可使之均勻分布於板子全面。

(2)載運劑----

加入水溶性的載運劑；如乙二醇(Glycol)及聚乙二醇等聚合物，可使清洗成份能緊附在板面上而不致揮發逸走，並可隔絕掉氧氣再氧化的煩惱。

(3)濕潤劑----

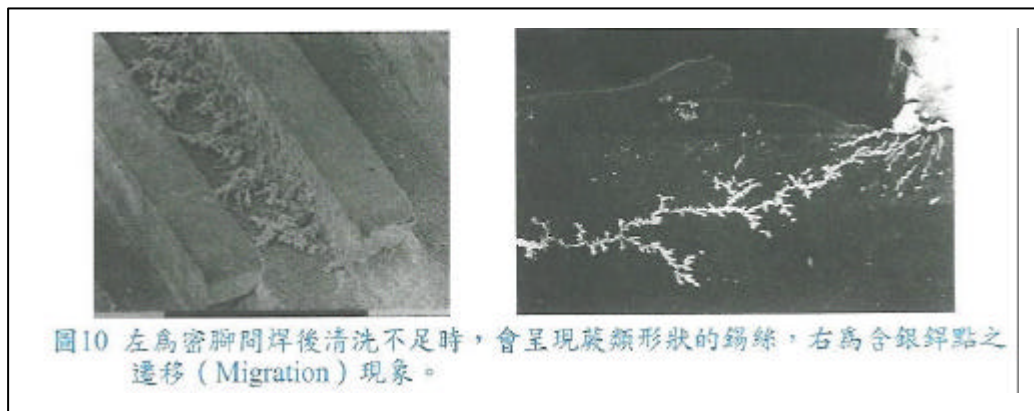
可使板面所裝零件死角處也能被均勻分布及濕潤。

(4)化學活性劑----

此為助焊劑之主角，可用以除去氧化物及油脂類。由於"水溶性助焊劑"理論上可用多量的水份加以沖洗乾淨，故其中所用活性劑可適度加強，如採用有機鹽類(DMA · HCL)、酸類(乳酸、檸檬

酸等)、或胺類(如三乙醇胺或尿素等),甚至無機鹽類(氯化鋅、氯化銨)或酸類(稀鹽酸)等。

不過,採用此等強力助焊劑不但後續清洗設備必須非常完備外,並還須得到客戶的許可才行。

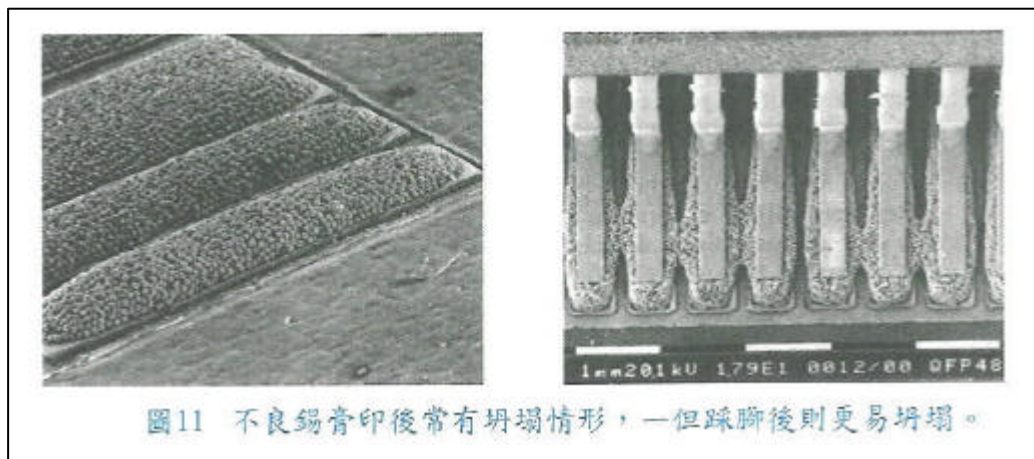


五、錫膏助焊劑

錫膏中助焊劑除上述各種化學品外,為了"保型"及"黏著力"起見,還須另行加入"抗垂流劑"與增稠之"黏著劑"等,現分述於後:

(1)抗垂流劑---

錫膏對流變性非常講究,故必須在其助焊劑中加入少量(約10%重量比)專用添加劑才行。此抗垂流劑又稱為搖變劑(Thixotropic Agent)。此等化學品是兼具載體功能及流變性之控制者,在錫膏中含量相當的多。其等主功能是在使錫膏具有膏狀或膠狀(Gel)的物理性質,也就是使其能維持三度空間立體"造形"的性質,在外形上能具有一定程度的固態性質。除上述之主要添加物外,其餘成份則是用以填充結構單元中的空隙用途。



上述流變性添加劑能夠提供一種膠狀結構,因而可使得錫粉粒與其助焊劑混合後,也能夠得以保持懸浮狀態,而不致發生沉澱。否則經過長期儲存後,錫粉粒必定因重力的關係而沉積到容器的底部。一旦如此要想再加以打散調勻,就不是那麼容易了。

還有一點要注意的就是，含有流變控制添加物的助焊劑，其流變性與再混入錫粉粒又有所不同。故其助焊劑之配方，應以加入錫粉粒後所應表現的性質為準。與其他焊接方式只注意到助焊劑本身的性質，已有所不同。且按錫膏之施工方式不同，如針筒注射法、網版印刷法、以及鏤空鋼版(Stencil)印刷法等，所用錫膏之流變性也都按實際情況有所調整。

所添加的"流變劑"(抗垂流劑)應取決於助焊劑之型式，及松香型或非松香型，溶劑型或水溶性等而各自有異。就水溶性系統而言，可添加的流變劑也有很多種例如：天然樹膠(Gum)類(例如：古亞膠 Guar Gum、黃酸樹膠 Xanthan Gum 等)，與纖維素(Cellulose)之衍生類(如：Sodium Carboxymethyl Cellulose, Ethoxylated Cellulose 等)，以及其他多種衍生物等，甚至也可選用矽酸鹽類、黏土，乙丙烯酸類等物質。但水溶性錫膏則可能將被局限於無機酸活化的助焊劑類，因而此等物料都將派不上用場。

另一種可當成流變控制劑用的就是臘(Wax)。其定義涵蓋範圍非常廣，簡單的說凡物質在室溫之中是呈現一種可塑的固體，但在高溫中又將呈現液化的狀態者，均稱為"臘"。若將臘混入某種能夠匹配的溶劑中，並使之熱溶而添加至某一濃度比例，再冷至室溫後，即呈現膠狀的外貌。但說來容易但做起來卻頗費周章，要注意的是此種臘的"軟化溫度"(Softening Temp)要很高，以方便助焊劑在儲存中，即使環境溫度情況變化很大時，也不致出現變化。以臘調配的助焊劑及所完成的錫膏，並不適用於網版印刷與鋼版印刷法。

所用的臘按其來可分為：蟲臘、動物臘、石油臘、合成臘等，蟲臘或動物臘是一種由長鍊的脂肪酸與碳氫化合物衍生的酸酯所組成的混合物。石油臘則是碳氫化合物，助焊劑中也會用過各種等級的石油臘。

早期水管工匠所用的無機助焊劑中，合成臘則是另一必須之物。合成臘所用的原料也都不同，按所需的熔點及溶解度的不同，其官能基也各有異。所選原料多數是採用脂肪酸的胺基衍生物、聚醇類之醚類或酯類、聚氧化乙二醇，後者之通式如：



某些"聚氧化乙二醇"為基礎的臘類可溶於水中，要注意的是其等分子式均有極性部份，故有吸濕之性質，其性質如何與分子量有關。凡當分子量增加時，水溶性、吸濕性及蒸氣壓都將為之減少，但熔點、黏滯度卻會隨分子量變大而增加。

(2)增稠黏著劑----

當錫膏黏度不夠而欲增稠時，則比起水溶性錫膏來要困難得多。因限制太多，故錫膏商品中可用的增稠劑也很有限。最常見的就是一種改質蓖麻油(Modified Caster Oil)的衍生物，其不同的製造商也各自用了不同的商業名稱。這是一種三元酯類的油酸，外貌呈現一種不乾性的油類(Non-Drying Oil)，在油漆界已有很久的歷史。其分子式中有 90% 是蓖麻油(Ricinoleic Acid)，這是一種 18 個碳的鍊狀化合物，在 9 碳到 10 碳之間有雙鍵，在 12 碳上有 OH 基。

此種蓖麻油可進行氫化或胺化而得以改質，因而其已具有氧化狀態的安定性，及無吸水性，故當其與錫膏助焊劑混合時，要特別注意到加入的時機、溫度及攪拌的大小，當其完全分散才會呈現膠狀情形。

六、助焊劑與焊錫性

焊錫性(Solderability)早期筆者曾譯之為"可焊性",然從字面與專用於鉛錫(Solder;即錫鉛合金)焊接之品質而言,則"焊錫性"顯然要高明很多了,而且也接近原文的字義。

實際上仔細推敲時,"焊錫性"所表達者是高溫中鉛錫與被焊金屬表面接觸瞬間所呈現的:(1)"沾錫性"(Wettability)與隨後再發展的(2)"散錫性"(Spreading),兩者而言。後者散錫性的優劣,取決於到達力量平衡點所需時間的長短,稱為"沾錫時間"(Wetting Time)。前者沾錫(吃錫)的瞬間,

$0^\circ < \theta < 10^\circ$	perfect wetting
$10^\circ < \theta < 20^\circ$	excellent wetting
$20^\circ < \theta < 30^\circ$	very good wetting
$30^\circ < \theta < 40^\circ$	good wetting
$40^\circ < \theta < 55^\circ$	adequate wetting
$55^\circ < \theta < 70^\circ$	poor wetting
$70^\circ < \theta < 90^\circ$	very poor wetting
$90^\circ < \theta$	non wetting

間,液錫與固銅表面會出現一種接觸角(Contact Angle,以 θ 表示之)此角度愈小則沾錫性愈好(見上表),但正式規範中並未將此等數列入,故只能做為參考用。

接觸角愈小時則液錫向外擴張地盤的"沾錫力量"(Power Force)也愈大,所占面積也愈廣,下二圖即為其間之關係。

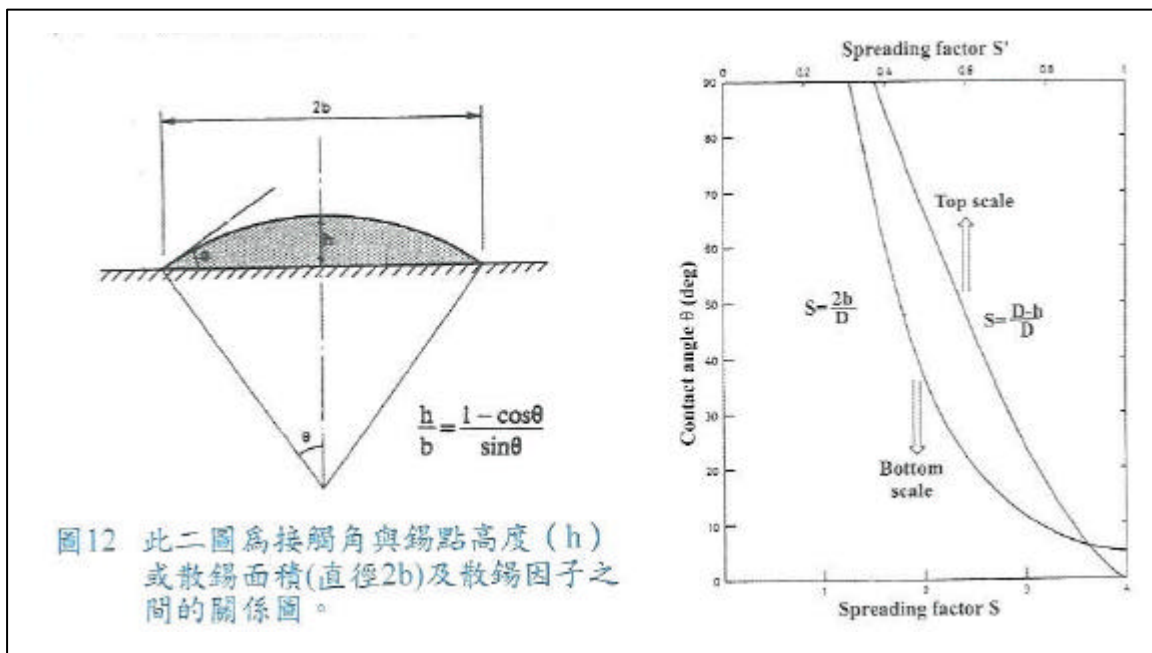


圖12 此二圖為接觸角與錫點高度(h)或散錫面積(直徑2b)及散錫因子之間的關係圖。

然而上述一切成果都必須助焊劑的參與,才不致功敗垂成。須知高溫中之銅面(或其他可焊表面)隨時都會出現氧化物,而使得"表面能"大幅降低,即使極薄者也無法形成 IMC 而無法沾錫。通常氮氣環境之焊接連線中,須維持其 500-1000ppm 之良好殘氧水準,而且助焊劑也絕對不可缺席。甚至活性甚弱的"免洗"助焊劑(含錫膏所用者)也必須到場,唯有如此所有的焊接工程才能順利的進行。