

OPTIMIERUNG DER CHEMISCHEN ZUSAMMENSETZUNG FÜR EIN DAMPFPHASENVERFAHREN ZUR FLUSSMITTEL-ENTFERNUNG VON BLEIFREIEN NO-CLEAN MATERIALIEN AUF LEITERPLATTEN

Patrick J. Duchi, Jonathan Cetier, Laurent Lévassieur, Jaqueline Coquio, Rodrigo Aguilar
Inventec Performance Chemicals
Meerbusch, Deutschland
pduchi@inventec.dehon.com

KURZDARSTELLUNG

Der Reinigungsvorgang zum Entfernen von eingebackenen Lötflussmittelrückständen auf Leiterplatten nach dem Reflow, auch als Defluxing (Flussmittel-Entfernung) bekannt, wird zu einer immer größeren Herausforderung. Aufgrund der höheren Bauelemente-Dichten in der heutigen Elektronik, der Miniaturisierung, der Low-Standoff-Komponenten und der komplexen Geometrien, inklusive der 2D- und 3D-Bestückung, wird das Entfernen von Flussmittelrückständen immer schwieriger. Diese Situation wird weiter durch die bleifreie No-Clean-Montage erschwert, bei der höhere Prozesstemperaturen angewendet werden. Dies führt zu einer Verkohlung der Flussmittelrückstände. Darüber hinaus können traditionelle/weltweite Chemikalien wie FCKW, HFCKW, bromierte Lösungsmittel, Detergenzien und Glykole keine gute Reinigungsarbeit mehr leisten, da sich die meisten Flussmittelformulierungen geändert haben.

Ein Kohlenwasserstofflösungsmittel, das als Co-Lösemittel in einem Dampfphasenprozess verwendet werden kann, ist nach drei Hauptkriterien neu formuliert worden: Umweltgesetzgebung, Toxizität und Defluxing-Leistung. In der Laborphase wurden Flussmittelrückstände von drei bleifreien No-Clean-Lötpasten entfernt, die in der Massenproduktion von Leiterplattenbaugruppen eingesetzt werden. Die Leiterplatten wiesen eine hohe, räumliche Bauteildichte auf. Der Einsatz der Leiterplatten erfolgt in einer rauen Umgebung.

Schlüsselwörter: Zuverlässigkeit, Defluxing, Toxizität, bleifrei.

EINLEITUNG

Der Reinigungsvorgang zum Entfernen von eingebrannten Lötflussmittelrückständen auf Leiterplatten nach dem Reflow, auch als Defluxing (Flussmittel-Entfernung) bekannt, wird zu einer immer größeren Herausforderung. Aufgrund der höheren Bauelemente-Dichten in der heutigen Elektronik, der Miniaturisierung, der Low-Standoff-Komponenten und der komplexen Geometrien, inklusive der 2D- und 3D-Bestückung, wird das Entfernen von

Flussmittelrückständen immer schwieriger. Daher ist die Kapillarwirkung eine Schlüsselleistung, um Kapillarräume zu füllen und abzudecken. Diese Situation wird weiter durch die bleifreie No-Clean-Montage erschwert, bei der höhere Prozesstemperaturen angewendet werden. Dies führt zu einer Verkohlung der Flussmittelrückstände. Darüber hinaus können traditionelle Chemikalien wie FCKW, HFCKW, bromierte Lösungsmittel, Detergenzien und Glykole keine gute Reinigungsarbeit mehr leisten, da sich die meisten Flussmittelformulierungen geändert haben. Des Weiteren haben Umweltschutzvorschriften in vielen Regionen die Verwendung von alten, herkömmlichen defluxierenden Lösungsmitteln wie Transdichlorethylen (TDE), nPB und AK225 verboten oder neu geregelt. Diese bisherigen Reinigungsprodukte besaßen eine starke Lösungskraft und eine niedrige Oberflächenspannung, um jegliche Art von Verschmutzungen, selbst bei engen Packungsdichten, zu entfernen.

Infolge dessen sind Formulierungen von bleifreien, halidfreien und halogenfreien No-Clean-Flussmitteln entwickelt worden. Diese Flussmittel werden in der neusten Generation von Lotpasten, sowie als reine Flussmittelanwendungen, eingesetzt, um den aktuellen Herausforderungen des Lötprozesses zu begegnen. Parallel dazu stellen sie aber eine neue Herausforderung für das Reinigen (Defluxing) dar. Um die Sauberkeitsstandards zu erreichen, sind jetzt neue Reinigungsmittel erforderlich.

Ein Kohlenwasserstofflösungsmittel, das als Co-Lösemittel in einem Dampfphasenprozess verwendet werden kann, ist nach drei Hauptkriterien neu formuliert worden: Umweltgesetzgebung, Toxizität und chemische und physikalische Eigenschaften. Das übergeordnete Ziel war, eingebrannte Flussmittel von Leiterplatten, auf denen No-Clean-Lötpasten der neusten Generation verwendet wurden, besser zu entfernen. Dabei bestand das Entwicklungsziel darin, ein neues Co-Lösemittel mit einem Flammpunkt von über 60 °C, das in Hydrofluorether (HFE) löslich ist, zu entwickeln, um dieses in Dampfphasenanlagen einsetzen zu können. Das Lösungsmittel sollte mit den EU-Umweltvorschriften (REACH, F-Gas II, nationale Umweltvorschriften) konform sein und eine verbesserte Reinigungsleistung aufweisen.

Ein weiteres wichtiges Entwicklungsziel bestand darin, den Penetrationskoeffizienten (PC) zu verbessern, der ein Indikator für die Flüssigkeitsbewegung im Kapillarraum, die Funktion des Kontaktwinkels, der Oberflächenspannung und der Viskosität der Flüssigkeit, ist. Diese Verbesserung des Koeffizienten wird zu einem besseren Defluxing in Kapillarräumen beitragen, wie es auf neuen HDI-Baugruppen nachgewiesen wurde.

METHODOLOGIE

Phase 1.

Es wurden drei Phasen definiert, um das neue Reinigungsmittel zu entwickeln: die erste Phase auf Laborebene konzentrierte sich auf die Vorauswahl der richtigen Kohlenwasserstoffformulierungen. Hierbei wurde ein Löslichkeitstest bei Raumtemperatur durchgeführt, bei dem ein organischer Kontrollabschnitt (Flussmittelteil), auf Kupfersubstrate reflowgelötet wurde. Auf anschließendes Spülen oder Trocknen wurde verzichtet. Acht verschiedene neue Formulierungen, einschließlich verschiedener Arten von Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln, wurden getestet. Ein Co-Lösemittel der ersten Generation wurde als Kontrollmittel verwendet. Dieses ist ein Kohlenwasserstoff, der als Co-Lösemittel mit überwiegend positiven Referenzen in den vergangenen 25 Jahren verwendet worden ist. Die visuelle Prüfung der Kupferprobstücke und die Auflösungszeit waren die Kriterien, die angewendet worden sind, um die vielversprechendsten Formulierungen auszuwählen.

Lösungsmittel	Kontrolle Kohlenwasserstoff	F4	F6	F7	F8
Bild					
Ergebnisse	sichtbare Rückstände	keine Rückstände	wenige Rückstände	keine Rückstände	keine Rückstände

Tabelle 1. Visuelle Prüfung der Kupferprobstücke.

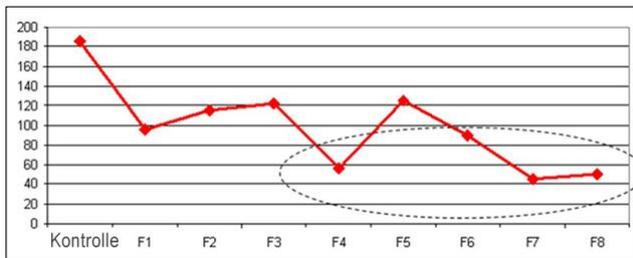


Abbildung 1. Auflösungszeit (Sekunden)

Abbildung 1 zeigt die Auflösungszeit des organischen Teils auf den Kupferprobstücken und die Tabelle 1 zeigt die visuelle Prüfung der vier Lösungsmittelformulierungen mit schnelleren Auflösungszeiten: F4, F6, F7 und F8.

Der nächste Schritt dieser ersten Phase bestand darin, das Löslichkeitsverhalten der vier ausgewählten Lösungsmittel beim Reinigen von 3 No-Clean-Lötpasten auf Probestücken aus Kupfersubstrat mit und ohne darauf montierte Komponenten zu prüfen. Die Lötpasten A und B sind bleihaltige Legierungen und C ist SAC305 der neuen Generation. Die Ergebnisse der visuellen Prüfung werden in Tabelle 2 und 3 gezeigt.

F7 zeigt die allgemein beste durchschnittliche Leistung auf den drei Lötpasten unter den Bedingungen mit und ohne Komponenten. Viele Probstücke wiesen Spuren von Rückständen auf, die aber über eine definierte Reinigungszeit gesteuert werden können.

Lot-paste	Lösungsmittel	Kontrolle	F4	F6	F7	F8
A	Bild					
	Ergebnisse	Rückstände	keine Rückstände	keine Rückstände	wenige Rückstände	wenige Rückstände
B	Bild					
	Ergebnisse	Rückstände	Rückstände	weiße Rückstände	wenige Rückstände	wenige Rückstände
C	Bild					
	Ergebnisse	Rückstände	wenige Rückstände	weiße Rückstände	Rückstände	minimale Rückstände

Tabelle 2. Kupferprobstücke ohne Komponenten

Lot-paste	Lösungsmittel	Kontrolle	F4	F6	F7	F8
A	Bild					
	Ergebnisse	Rückstände	wenige Rückstände	wenige Rückstände	keine Rückstände	minimale Rückstände
B	Bild					
	Ergebnisse	Rückstände	keine Rückstände	weiße Rückstände	keine Rückstände	wenige Rückstände
C	Bild					
	Ergebnisse	Rückstände	wenige Rückstände	Rückstände	keine Rückstände	minimale Rückstände

Tabelle 3. Kupferprobstücke mit Komponenten

Als Ergebnis der Phase 1 wurde ein neues Co-Lösemittel auf der Grundlage der chemischen Zusammensetzung F7 ausgewählt. Diese Formulierung zeigt eine niedrigere Oberflächenspannung im Vergleich zu den anderen Kohlenwasserstoffen, eine Schlüsseleigenschaft, die dazu beiträgt, den Penetrationskoeffizienten zu verbessern. Das neue Produkt wurde als Topklean EL20P bezeichnet.

Phase 2.

Um die Leistung von F7 zu prüfen, umfasste die zweite Phase den Test des Entfernens der Rückstände von zwei verschiedenen bleifreien No-Clean-Lötpasten auf bestückten Leiterplatten unter Verwendung von industriellen Dampfphasenanlagen, die in dem Reinigungslabor von Inventec zur Verfügung stehen. Das Verfahren war als gemischtes Co-Lösemittel konfiguriert, was bedeutet, dass das F7 in dem Reinigungstank des Systems mit Hydrofluorether (HFE) gemischt wird.

Das Verfahren ist entwickelt worden, um reale Produktionsbedingungen zu simulieren und wird in Tabelle 4 beschrieben. Die Leiterplatten wurden 48 Stunden nach dem Reflow-Verfahren gereinigt. Die Lotpaste C ist die gleiche, die in Phase 1 verwendet wird. Hingegen ist die Lotpaste D eine Marktreferenz, die als äußerst schwer zu reinigen gilt.

Schritt	Zeit	Temperatur	chemische Zusammensetzung im Tank
Reinigung	5 min	50 °C	Topklean + HFE
Spülen	2 min	50 °C	HFE
Trocknen	1 min	55 °C	HFE

Tabelle 4. Kupferprobestücke ohne Komponenten

Die Tabelle 5 zeigt die visuelle Prüfung der Leiterplattenbaugruppen von der Lotpaste D. F7 (Topklean) zeigte eine bessere Reinigungsleistung. Es sei darauf hingewiesen, dass das Reinigungsergebnis in direktem Zusammenhang mit der Art von Verunreinigungen steht, in diesem Fall Flussmittelrückstände der Lotpaste C und D.

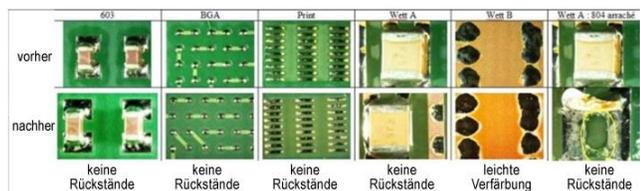


Tabelle 5. Visuelle Prüfung von Leiterplatten mit Lotpaste D, die mit EL20P gereinigt worden sind.

Phase 3.

Drei bleifreie No-Clean-Lötpasten sind ausgewählt worden, um Reinigungsprüfungen vor Ort beim Kunden durchzuführen. Bei diesem Test wurden die Lötpasten D (die gleiche, wie in Phase 2), E und G verwendet. Ebenso wurde das gleiche Modell der Leiterplattenbaugruppe verwendet, um die Reinigungstests durchzuführen. Für die Übertragung der Schienensignalisierung durch Mikrowellen wird eine Elektronikplatine verwendet, welche harten Bedingungen ausgesetzt ist. Zu den Reinigungsanforderungen gehörte es,

sehr niedrigen Impedanzen, der Kompatibilität mit Etiketten und Materialien und der Haftkompatibilität mit Vergussmaterial gerecht zu werden. Die Abbildung 2 zeigt ein Bild der Leiterplattenbaugruppe, die als Versuchsträger verwendet wurde.



Abbildung 2. Ober- und Unterseite der als Versuchsträger verwendeten Leiterplattenbaugruppe.

Die verbleite Baugruppe dieser Leiterplatte ist viele Jahre lang in einem Dampfphasenverfahren mit gemischtem Co-Lösemittel erfolgreich von den Flussmittelrückständen gereinigt worden. Dabei handelt es sich um Co-Lösemittel der ersten Generation. Als sich der Kunde entschieden hatte, auf bleifreie Lötmaterialien umzustellen, wurden mit dem gleichen Reinigungsverfahren nicht die gleichen Ergebnisse erzielt. Dies erwies sich als gute Gelegenheit, die Leistung von F7 unter realen Bedingungen zu testen.

Testprogramm

Es wurde ein komplettes Testprogramm definiert, das die folgenden Materialien und Bedingungen umfasste: Dabei wurden 40 Leiterplattenbaugruppen von jeder Lotpaste (D, E und G) montiert. Alle Leiterplattenbaugruppen wurden in der gleichen Dampfphasenanlage in einer Konfiguration von gemischtem Co-Lösemittel unter Verwendung von 3M Novec 71IPA als Spül- und Trockenmittel gereinigt. 20 Platten von jeder Paste wurden mit einem Co-Lösemittel der ersten Generation gereinigt, 20 weitere Platten mit dem F7. Zuerst wurden einige Platten unter statischen und dynamischen Bedingungen mit kurzem Zyklus, wie in Tabelle 6 beschrieben, gereinigt. Die Ergebnisse der visuellen Prüfung dieser Tests werden in Tabelle 7 beschrieben, wobei die zwei Co-Lösemittel verglichen werden. Die besten Ergebnisse werden unter den dynamischen Bedingungen mit kurzem Zyklus bei Topklean EL20P beobachtet.

Schritt	Parameter	Statischer Test	Dynamischer Test Kurzer Zyklus
Reinigung	Pumpzeit des Tanks	0 s	240 s
	Rührzyklus	0	25
	Rührgeschwindigkeit	0	100
	Tankreinigungszeit	240 s	240 s
	Entleerungszeit	60 s	60 s

	Abrufgeschwindigkeit	100%	100%
Spülen	Pumpzeit des Tanks	120 s	120 s
	Rührzyklus	0	20
	Rührgeschwindigkeit	0	100
	Zeit zum Spülen des Tanks	120 s	120 s
Trocknen	Zeit in der Dampfphase	30 s	30 s
	Trockenzeit	150 s	150 s

Tabelle 6. Bedingungen des statischen und des dynamischen Tests mit kurzem Zyklus an einem Dampfphasenentfetter.

Paste	Formulation F7		Co-Lösemittel der ersten Generation	
	statisch	dynamisch	statisch	dynamisch
D	Spuren von Rückständen keine angegriffenen Etiketten unbeschädigte Markierungsfarben	saubere und trockene Leiterplatte keine angegriffenen Etiketten unbeschädigte Markierungsfarben	weiße Rückstände	schwach weiße Spuren
E	Spuren von Rückständen keine angegriffenen Etiketten unbeschädigte Markierungsfarben	saubere und trockene Leiterplatte keine angegriffenen Etiketten unbeschädigte Markierungsfarben	Spuren von Rückständen	schwach weiße Spuren
G	Spuren von Rückständen keine angegriffenen Etiketten unbeschädigte Markierungsfarben	Flussmittelrückstände mattes Aussehen weiße Rückstände	Flussmittelrückstände mattes Aussehen weiße Rückstände	Flussmittelrückstände mattes Aussehen weiße Rückstände

Tabelle 7. Ergebnisse nach der visuellen Prüfung.

Die zweite Phase konzentrierte sich auf die Bestimmung der besten dynamischen Bedingungen, indem sehr kurze, mittelkurze und lange dynamische Zyklen festgelegt wurden. Das Co-Lösemittel der ersten Generation

verbesserte seine Reinigungsleistung nur unter den dynamischen Bedingungen des langen Zyklus, während F7 (Topklean EL20P) wiederholbare Leistung bei kurzen und langen dynamischen Zyklen zeigte. Ein effizienter Defluxing-Prozess in einer Anordnung mit kurzem Zyklus ist ein klarer Vorteil für die Produktivität. Die Abbildung 3 zeigt Bilder der Leistung der beiden Reinigungsmittel unter den dynamischen Bedingungen des kurzen Zyklus zur Reinigung der Lotpaste D.

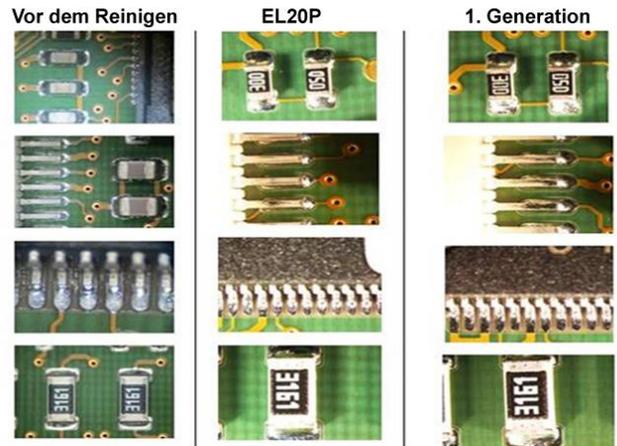


Abbildung 3. Visuelle Prüfung des Defluxing mit kurzem Zyklus der Paste D.

Eine Prüfung der ionischen Verunreinigung wurde ebenfalls durchgeführt (Abbildung 4). Das Co-Lösemittel der ersten Generation zeigt unter MIL-Standard gute Ergebnisse. Topklean EL20P wies zwei Mal niedrigere Verunreinigungswerte auf.

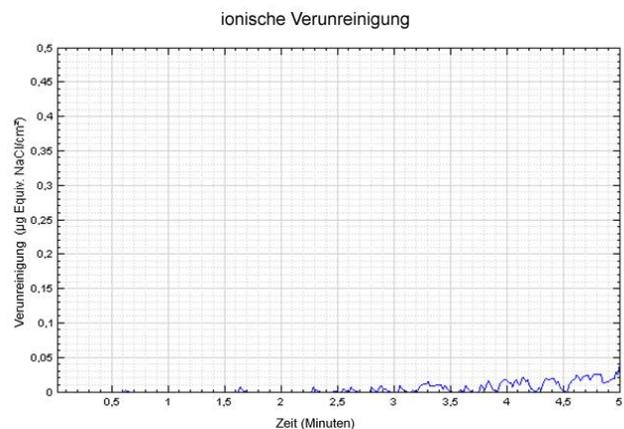


Abbildung 4. Ionische Verunreinigung beim Defluxing der Lotpaste D.

Leitfähigkeit:

Anfangswert: 0,044 $\mu\text{S}/\text{cm}$

Endwert: 0,049 $\mu\text{S}/\text{cm}$

Grad der ionischen Verunreinigung: 0,056 $\mu\text{g Eq NaCl}/\text{cm}^2$

Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurde Topklean EL20P als das Co-Lösemittel ausgewählt, um den Defluxing-Prozess beim Kunden und bei den Subunternehmern auf den

neusten Stand zu bringen. Der neue Prozess wird in Tabelle 8 beschrieben und eine Ergebnis-Darstellung davon wird in Abbildung 5 gezeigt.

Schritt	Zeit	Temperatur	chemische Zusammensetzung im Tank
1) Reinigen	5 min	58 bis 60 °C	F7 (Topklean EL20P) (70 %) + HFE (30 %)
2) Spülen	5 min	40 °C	HFE
3) Trocken	3 min	42 °C	HFE

Tabelle 8. Optimiertes Dampfphasenverfahren für Leiterplattenbaugruppen für die Eisenbahnsignaltechnik.

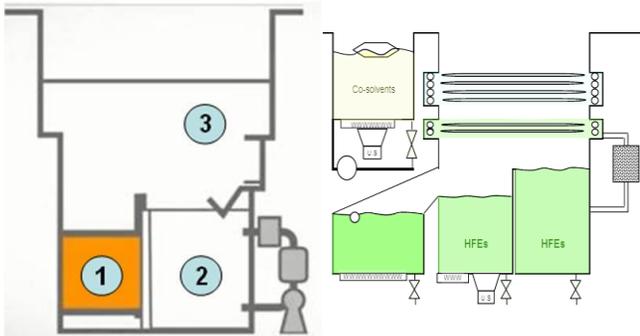


Abbildung 5. Diagramm des Dampfphasen-Defluxing mit zwei Wannen. 1) Reinigungstank (Siedetank), 2) Spültank, 3) Dampftrocknungszone.

Das neue Verfahren wird seit über einem Jahr eingesetzt, ohne dass Probleme aufgetreten sind. Bilder der Ergebnisse des Defluxing sind in Abbildung 5 dargestellt.

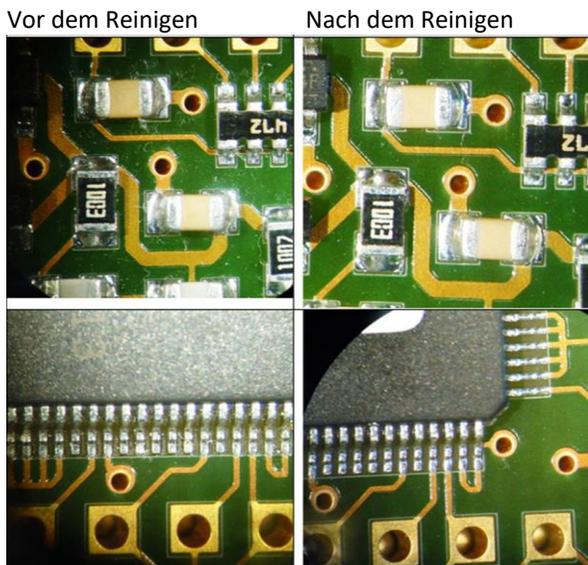


Abbildung 6. Visuelle Kontrollprüfung des Verfahrens eines mit Topklean EL20P gemischtem Co-Lösemittels.

VERBESSERUNG DER TOXIZITÄT

Neben der Defluxing-Leistung wurden auch weitere Kriterien mit Topklean EL20P verbessert, wie sein Toxizitätsgrad, die Verwendung von erneuerbaren Rohstoffen und der Bioakkumulationsgrad. Im Rahmen des neuen global harmonisierten Systems zur Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien (CLP-Verordnung in Europa) wird das neue Co-Lösemittel als H319 eingestuft. Dies bedeutet eine signifikante Reduktion der Toxizität gegenüber dem Co-Lösemittel der ersten Generation, das als H304 und EUH066 eingestuft wurde.

H 319: Verursacht schwere Augenreizung.

H 304: Kann beim Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein.

EUH066: Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen.

SCHLUSSFOLGERUNG

Für einige der bleifreien, halidfreien/halogenfreien No-Clean-Lötmaterialien müssen die chemischen Zusammensetzungen und das Verfahren zur Reinigung angepasst werden, um zu den neuen Inhaltsstoffen zu passen, die in den Flussmittelsystemen enthalten sind. Inventec hat eine Optimierung der Palette der Co-Lösemittel durchgeführt, um den neuen Anforderungen gerecht zu werden. Das neue Co-Lösemittel, das als Topklean EL20P kodifiziert wird, zeigt eine verbesserte Lösungskraft zum Entfernen der Rückstände von bleifreier No-Clean-Lotpaste und Flussmittel von Leiterplattenbaugruppen in einem kürzeren Zyklus. Es hat im Vergleich zu den bestehenden Kohlenwasserstoff-Co-Lösemitteln eine niedrigere Oberflächenspannung, einen besseren Penetrationskoeffizienten und eine niedrigere ionische Verunreinigung.

Die neue Formulierung weist eine verbesserte Toxizität und Sicherheitsprofile auf und ist eine Drop-in-Lösung, die mit den wichtigsten Dampfphasenentfettern auf dem Markt voll kompatibel ist.

REFERENZEN

- [1] W. Cunningham, V. Hurtubise, E. Norwood, L. LaPlante. Vapor Degreasing Chemistries to Remove Difficult Lead Free and No Clean Fluxes from PCBs, SMTA International 2016.
- [2] P. J. Duchi. Cleaning Electronics: understanding today's needs, IPC Apex 2011.