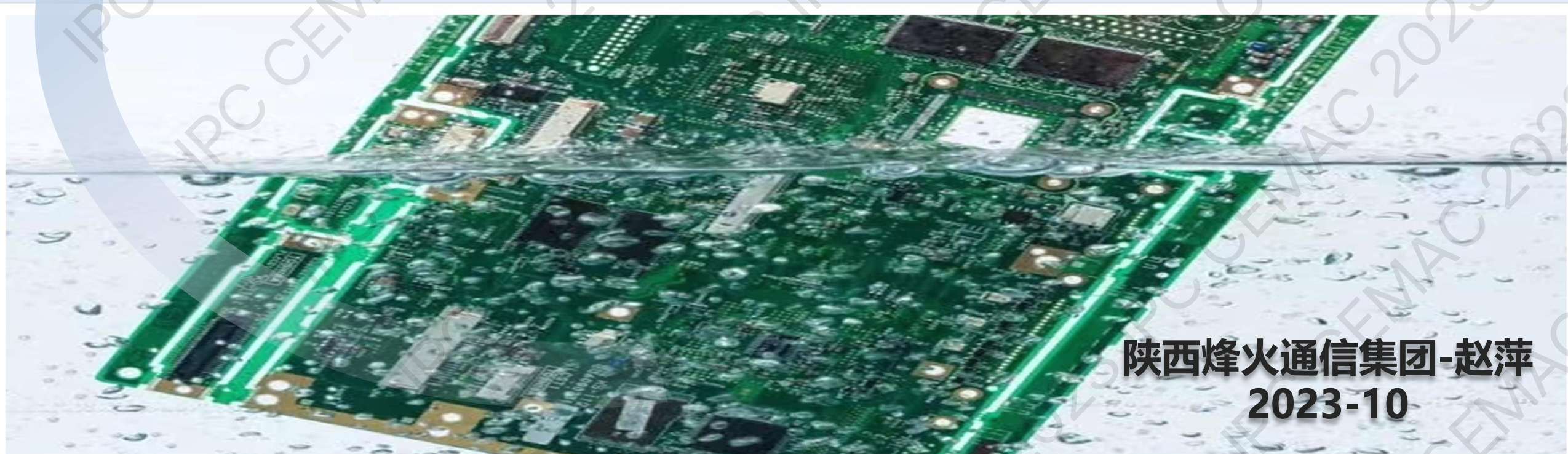


清洗工艺中如何选择水基 或半水基清洗液



陕西烽火通信集团-赵萍
2023-10

印制电路组装及微组装清洗工艺，在高可靠性产品如军用/航空航天/轨道交通汽车电子/ 医疗广泛应用。清洗工艺质量又是清洗设备和化学清洗剂共同作用的结果。

清洗设备分类	清洗剂	漂洗剂	备注
在线/批次喷淋清洗	半水基/水基清洗剂	去离子水	市场占有约85%
浸泡喷流式系统	单溶剂/混合溶剂	单溶剂/混合溶剂/去离子水	市场占有约15%
气象去焊（浸泡/喷淋）	单溶剂/共沸混合溶剂/非共沸混合溶剂	单溶剂/共沸混合溶剂	
气象去焊（超声波）			
超声波（扫频超声波）	单溶剂/混合溶剂	单溶剂/混合溶剂	
干冰清洗	干冰清洗适合金属零部件、工业模具、机械设备的除油及印刷行业等。		均不能作为电子组装及微组装清洗方式
等离子清洗	在胶合、印刷、铸造、油漆和涂覆之前对塑料、和金属进行的活化处理， 半导体干法清洗等。		

目录

CONTENTS

01 清洗剂类型及特点



02 如何选用水基/半水基清洗剂



-- 环保及职业健康、成本效率



-- 清洗能力与助焊剂相匹配



-- 与产品、设备材料相兼容



-- 稳定性、缓冲能力、两相性



03 如何建立生产过程中印制板组件的清洗工艺控制



— 清洗剂类型及特点

化 学 清 洗

- 清洗剂对污垢软化、溶解
- 或向污垢内部渗透、减小污垢颗粒间的结合力
- 减小污垢与基体间的结合力
- 使污垢溶胀或松散脱落

作 用 分 类

- 酸洗（去氧化，去垢）
- 碱洗（去油污）
- 中性洗（锅炉水，冷却液，循环水）

PCBA组装、微组装、半导体湿法清洗等都属于化学清洗的范畴。

《IPC-CH-65B》

水基清洗

采用超过一半的水用于洗涤，然后用水进行后续漂洗的过程。

半水基清洗

先用有机溶剂洗涤，然后用水冲洗组件上的有机溶剂。

有机溶剂清洗

使用单一或混合的有机溶剂去除有机物、无机物和微尘。

《GB 38508-2020清洗剂挥发性有机化合物(VOC)含量限值》

水基清洗剂

以水、表面活性剂及助剂等成分组成的清洗剂。 (VOC≤50)

半水基清洗剂

以水、表面活性剂、有机溶剂及助剂等成分组成的稳态或亚稳态的清洗剂。 (VOC≤300)

有机溶剂清洗剂

以一种或多种有机溶剂组成的清洗剂。

02 水基/半水基清洗剂的特点及应用



组成	成分	作用
高沸点有机助剂	醇类、酯类、醚类	溶解作用
活性剂	无机碱/有机碱类	皂化作用
功能性添加剂	表面活性剂、消泡剂、缓蚀剂、稳定剂等	降低表面张力、保护金属不被腐蚀
水	去离子水	良好的极性溶液，使清洗液不易燃



碱性基高低分	按PH值	优点	缺点
水基高反应型 第一代	碱性清洗剂（皂化剂）PH11-12	完全利用皂化清洗原理，使用浓度较低（ $\leq 10\%$ ）、价格便宜	增加材料兼容性问题、清洗液寿命短、对残留物中高聚合物的清洗力低下
水基中反应型 第二代	碱性清洗剂PH9-11	将溶解力和皂化结合。改善材料的兼容性，延长槽寿命和提高残留物中聚合物的清洗效力	依赖具体的配方设计，不同比例对清洗效果和兼容性的结果不同
水基低反应型 第三代	中性清洗剂PH7-9	具有溶解力和低皂化水平。以溶解作用为主，槽液寿命长、材料的兼容性好、对有铅/无铅助焊剂残留物的清洗效率高。对金属有良好的兼容性、对部分标记、垫片和橡胶的兼容性和组分有关。	相比较以上两种价格较高，使用浓度高（ $\geq 20\%$ 以上）。
“微相”清洗液---微乳液原液			

二 如何选用水基/半水基清洗剂



清洗工艺涉及的三废

气体排放	废水排放	固体废物
➤ VOC (挥发性有机化合物) ➤ GWP (全球变暖潜能值) ➤ HAP (有害空气污染物) ➤ ODS (消耗臭氧潜能值)	➤ COD/BOD (化学需氧量/生化需氧量) ➤ pH (酸性或者碱性条件) ➤ 重金属阳离子 (主要有铅、银和铜) ➤ 生物降解前后对水族生物的毒性 ➤ 其它 (温度、固体物质、悬浮物、表面张力改性剂等)	➤ 可滤去的重金属 (主要有铅、银和铜) ➤ 列出的有毒物质 (没有规格或者过期的化学物质) ➤ 使用过的溶剂 (包括含卤和非卤的)



GB 8978-1996污水综合排放标准

COD一级标准<100mg/L

BOD₅一级标准<20mg/L

GB38508-清洗剂挥发性有机化合物(VOC)含量限值

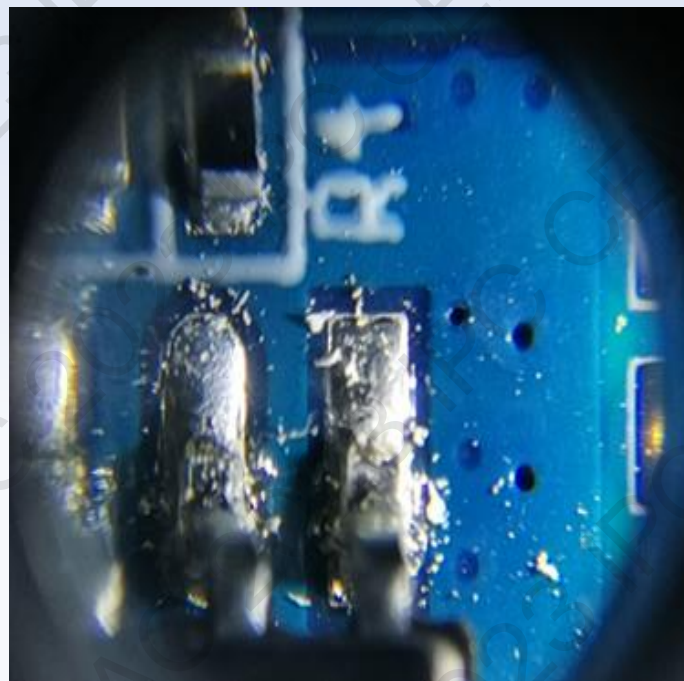
项目	限值		
	水基清洗剂	半水基清洗剂	有机溶剂清洗剂
VOC含量 (g/L)	50	300	900
二氯甲烷、三氯甲烷、三氯乙烯、 四氯乙烯总和/%	0.5	2	20
甲醛 (g/kg)	0.5	0.5	--
苯、甲苯、乙苯和二甲苯总和/%	0.5	1	2
注：标“-”的项目表示无要求			

环保及职业健康因素	对应的清洗剂
COD--化学需氧量 化学需氧量将有机材料氧化反应为二氧化碳和水所需的氧气量。	液体类清洗原液、漂洗水等都存在COD/BOD。 (水基/半水基清洗液/有机溶剂：排放的漂洗水COD测试值一般为 5000-10000mg/L)
BOD--生化需氧量 生化需氧量在受控制的测试条件下对有机材料生化降解的需氧量。	
VOC--挥发性有机化合物 在标准大气压下，初沸点小于或等于250℃，参与大气光化学反应的有机化合物。	半水基/单溶剂/混合溶剂 (沸点越低VOC值越高)
HAP--有害空气污染物 可引起严重的健康问题和环境危害的空气污染物。	二氯甲烷、三氯乙烯、四氯化碳、特定的乙二醇醚和三氯甲烷，正溴丙烷 (nPB) 等
ODS--消耗臭氧潜能值 破坏平流层臭氧的化学物质，CFC 氯氟烃-三氟三氯乙烷CFC-113、CFC-11等HCFC 氯氟烃- 1,1-二氯一氟乙烷HCFC-141b等	一类物质包含氯氟物质，三氯乙烷和四氯化碳，二氯氟甲烷。 二类物质包含氢氟氯碳化物。
GWP--全球变暖潜能值 大气寿命时间长，能很强吸收红外线，导致全球变暖。	HFC 氢氟烃、CFC等、具有VOC的有机溶剂
易燃易爆溶剂 （闪点 < 60℃）	乙醇、异丙醇、汽油、碳氢类清洗剂（低碳）等
有毒害性溶剂 （致癌性及刺激腐蚀性）	三氯乙烯、二氯甲烷、四氯化碳、正溴丙烷 (nPB) 等

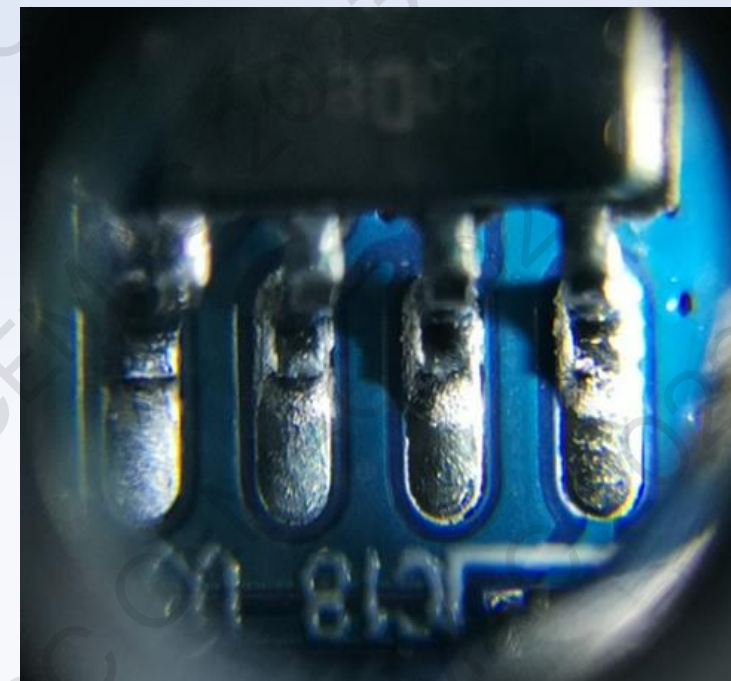
助焊剂类型	助焊剂残留物	清洗剂
松香/树脂型 (RO/RE)	铅盐与锡盐、松香/树脂聚合物、高温热氧化分解物	溶剂、半水基或者水基清洗剂
水溶性 (OR) 无机物型 (IN)	➤ “水溶性”不表示助焊剂在高温焊接后，残留物变成水溶性的； ➤ 反应会生成有机金属盐的化合物或者矿物质盐。铅盐 (PbCl_2)	溶剂、半水基或者水基清洗剂，需要极性较强的溶剂去除。
低固残留 (免清洗) 由含质量百分比为2-5%的固体物质或者非挥发性物质组成 (IPC65)	➤ 低残留并不代表低活性。 ➤ 高温热氧化分解，反应残留物不符合免洗别。 ➤ 锡球/锡渣/灰尘/指纹/汗渍/夹具或设备轨道污染，都是不能控制的因素。 ➤ 裸板与元器件的清洁度对于免清洗组装无法控制。	溶剂、半水基或者水基清洗剂



回流焊后的组件



免清洗焊锡膏残留物



喷淋清洗后的组件



清洗后的锡渣、锡球

1) 金属兼容性

组件是用一个广泛的电镀金属和合金构建的，铝、铜、镍、不锈钢、锡铅焊料、无铅焊料合金。

锡铅合金

影响表现为焊点的外观变暗、发蓝、发灰和黑色的外表。

无铅合金

碱性物质对高铅合金的影响不太明显。

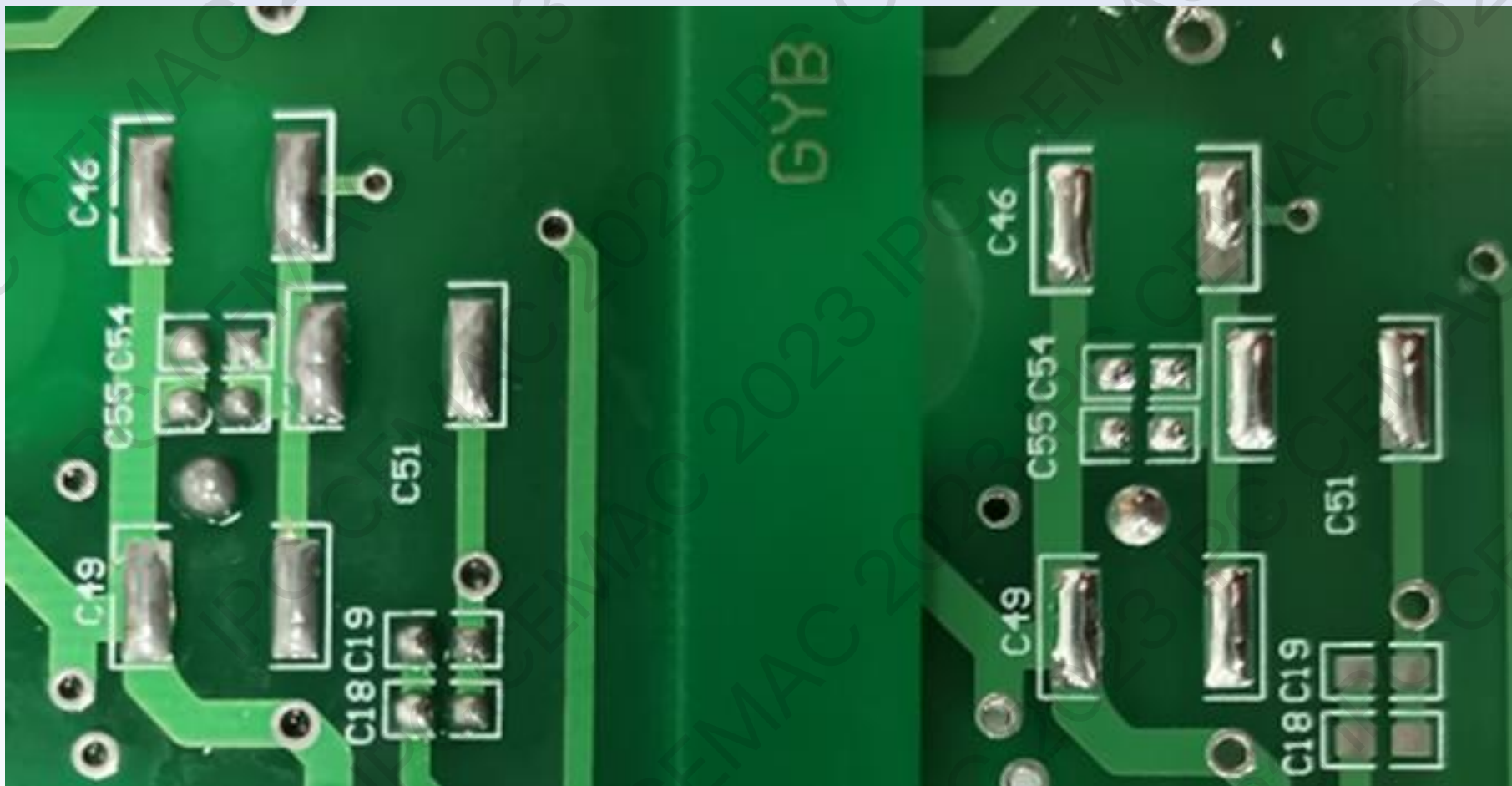
铝

铝及铝合金是两性金属，在酸性和碱性溶液中易受腐蚀，铝的氧化膜也属于两性金属，故铝一般不耐酸碱的腐蚀。

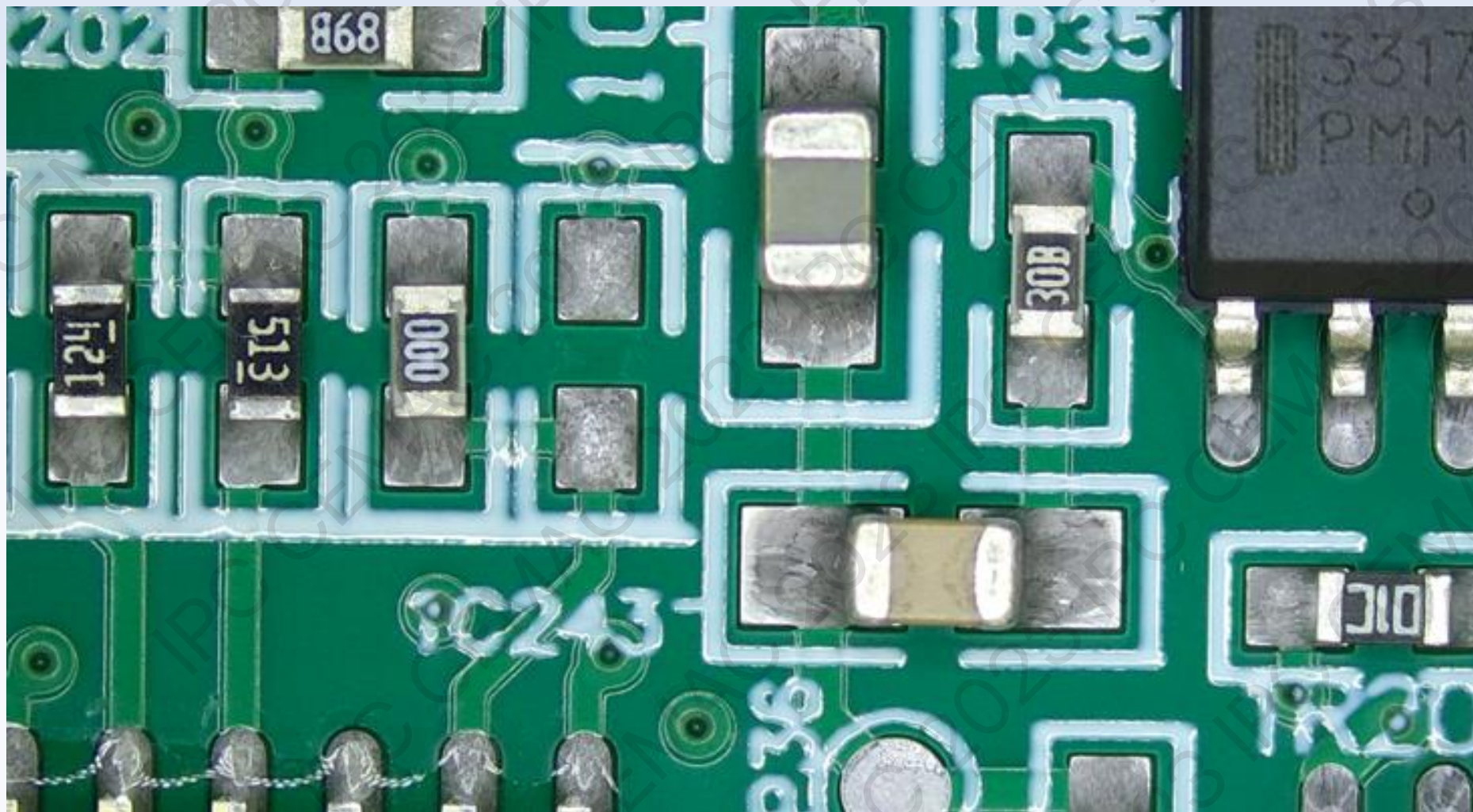
铜/黄铜

一些碱性清洗剂更容易促进铜金属失去光泽。

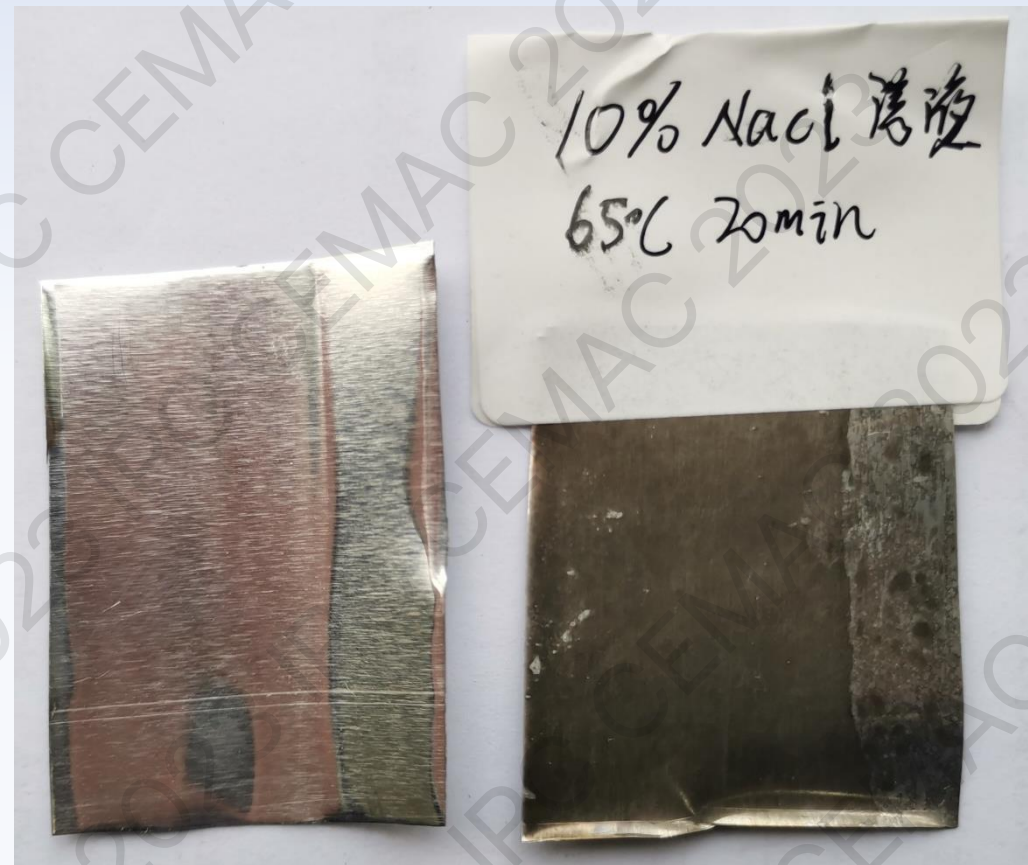
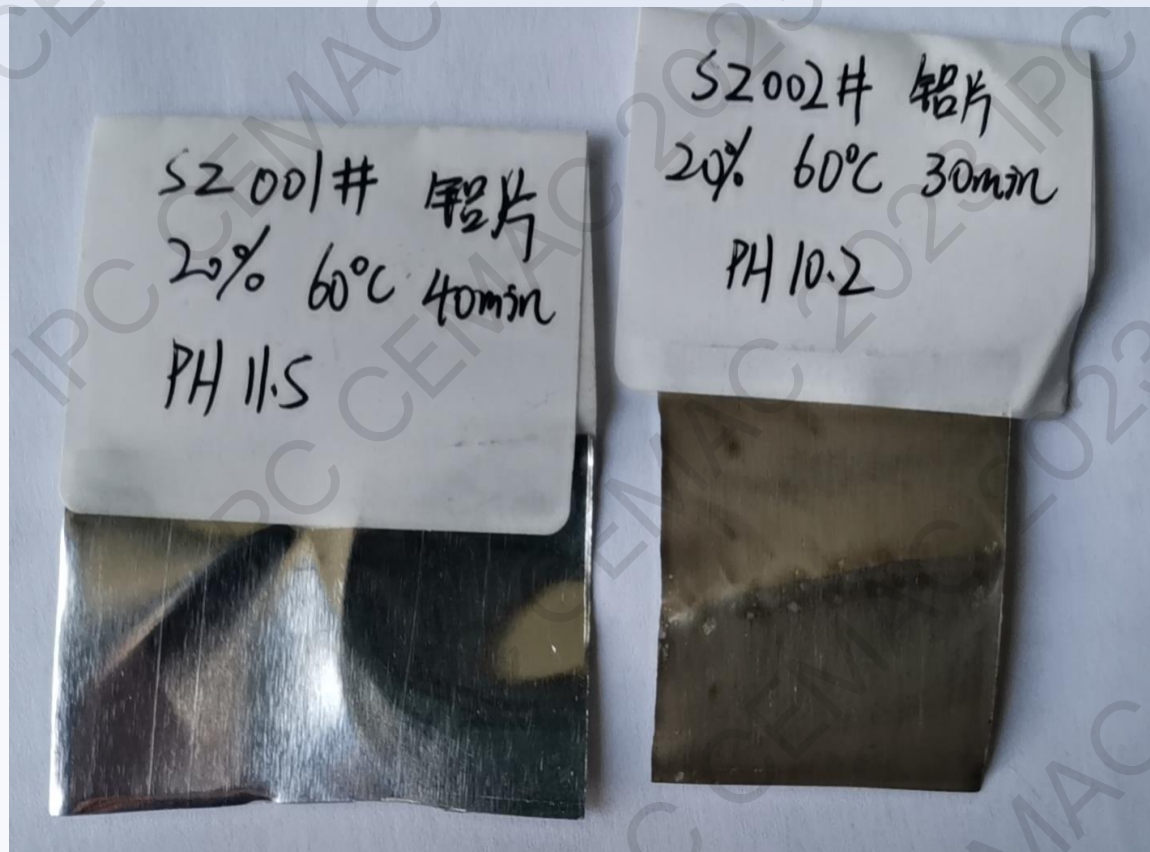
锡铅合金



锡铅合金



铝及铝合金



2) 清洗剂与聚合物、标记兼容性

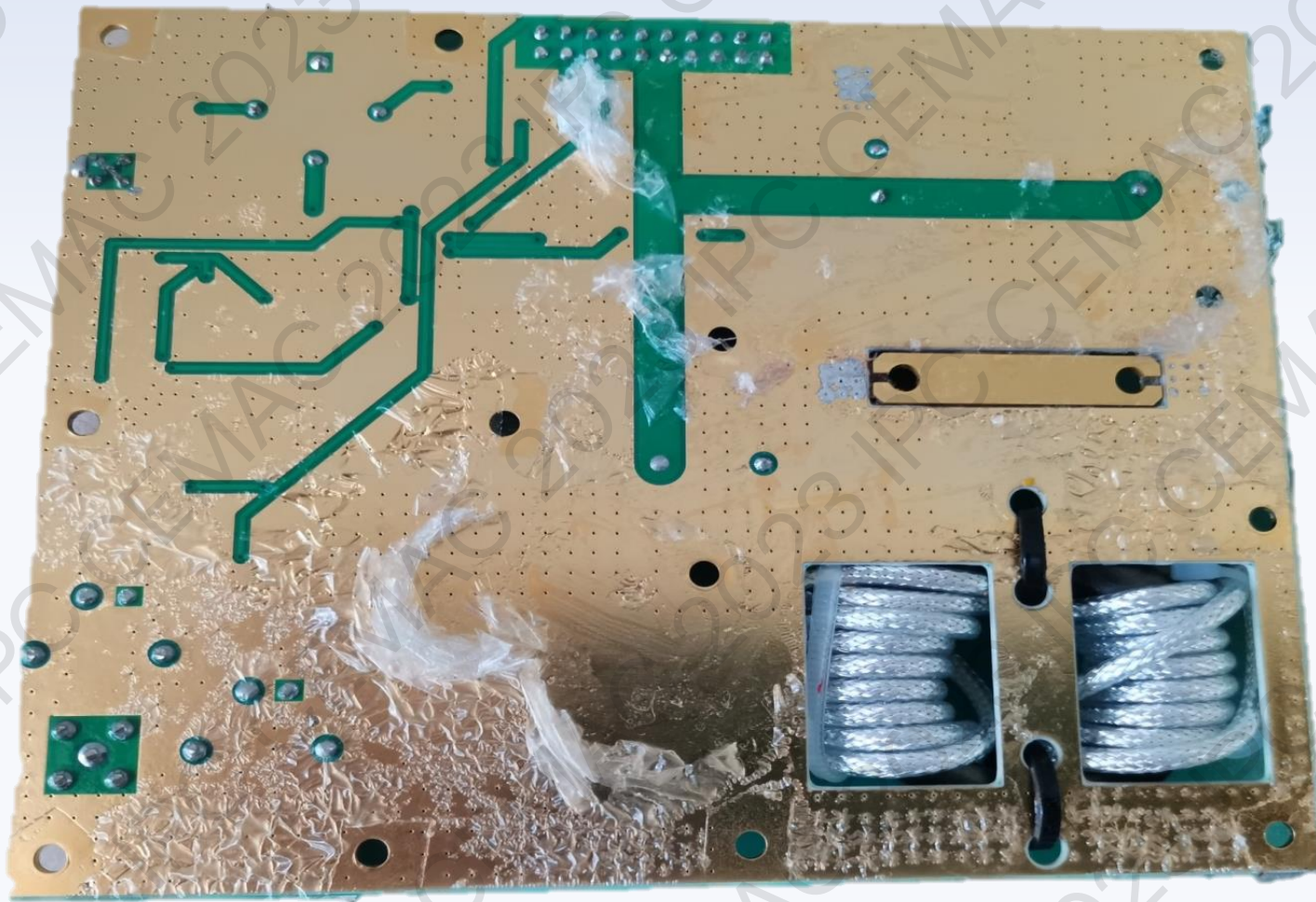
聚合物（塑料、树脂、
油墨标记）

- 聚合物的化学特性、交联的程度（固化或者硫化的情况）、塑模的热处理、暴露在溶剂里的时间以及溶剂里污染物的等级。
- 正因为如此，才很难精准的推测兼容性/不兼容性。
- 短期暴露测试适合于PCB组件材料（2个小时）；长期暴露测试应该适用于清洗设备和相关设备的材料（168小时）。

涂覆层的
溶剂兼容性

- 氯化溶剂和溴化溶剂（比如反二氯乙烯、二氯甲烷等）和有机硅胶涂层、丙烯酸涂层都产生反应，而导致涂层脱落的问题。

◆ 有机溶剂对涂覆层的影响

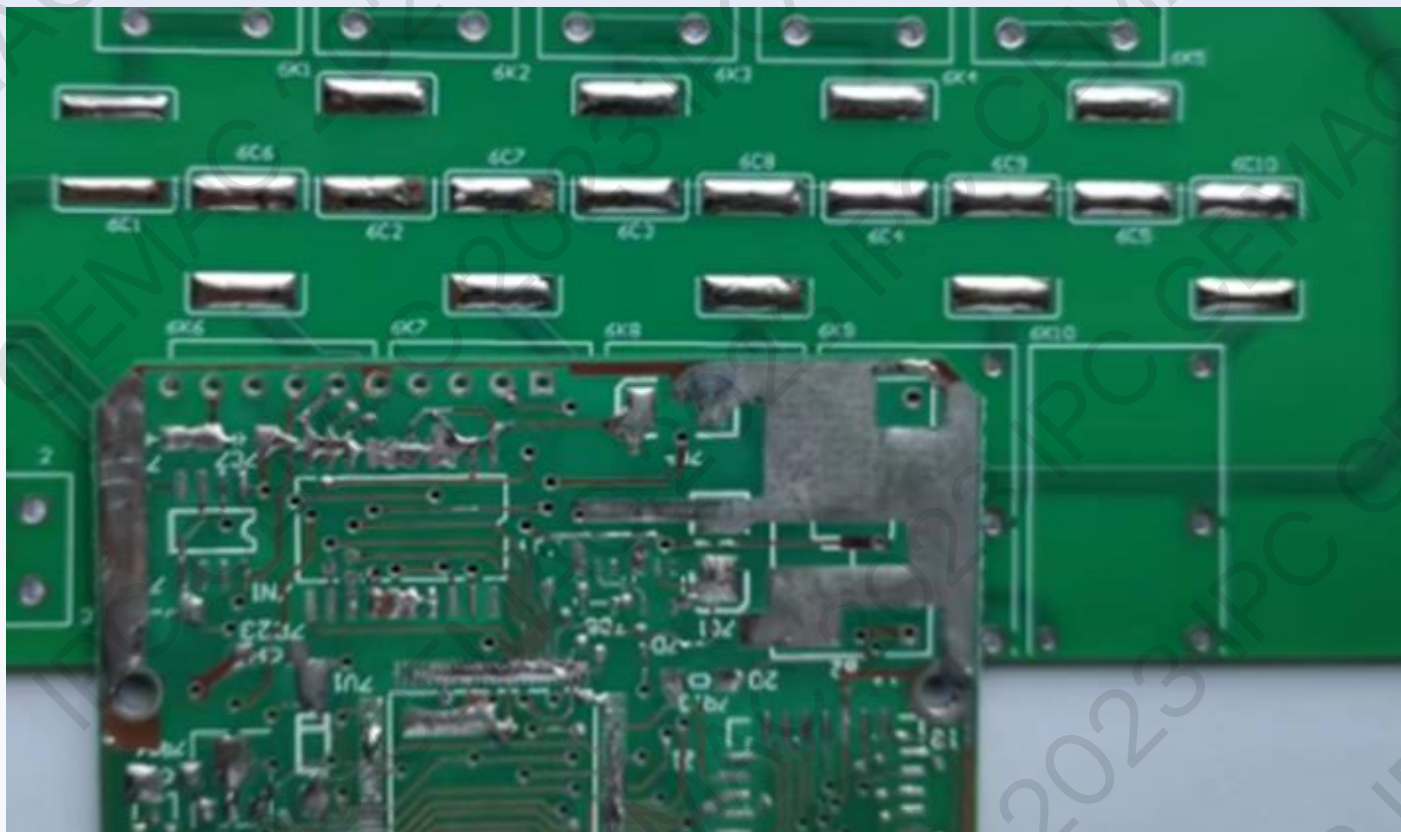


- ◆ **碱性中性**不是判断一个清洗液好坏的标准；
- ◆ 清洗效果、材料兼容性、清洗液寿命等都相关。
- ◆ 一个好的半水基/水基清洗剂配方中应含有缓蚀剂成分，用来抑制或者控制金属表面的氧化速度。

◆ 金属兼容性：清洗液有无缓蚀成分对铝及合金的影响



- ### ◆ 金属兼容性：清洗液有无缓蚀成分对锡铅合金的影响



助焊剂残留
类型和饱和
速率

水清洗箱损
失和补给
(设备因素)

清洗剂
浓度

(清洗槽寿命问题)

中性清洗剂的缓冲能力：容纳助焊剂中酸的能力，PH的变化不是成线性，而是呈指数型变化，没有缓冲能力的中性清洗液，在清洗过程中，清洗液会酸化，导致材料兼容性 & 清洗力下降问题。



- 试验用的有机酸的参数

丁二酸	$M_{\text{丁二酸}}$ （摩尔质量）=118.09g/mol	$m=2.85\text{g}$	$V=220\text{ml}=0.22\text{L}$
丁二酸量浓度的计算： $C=m/MV$			此量浓度下：PH2.03
$C_{\text{丁二酸}}$ (量浓度)	$= 2.85\text{g} \div (118.09\text{g/mol} \times 0.22\text{L}) = 0.1097 \text{ mol/L}$		

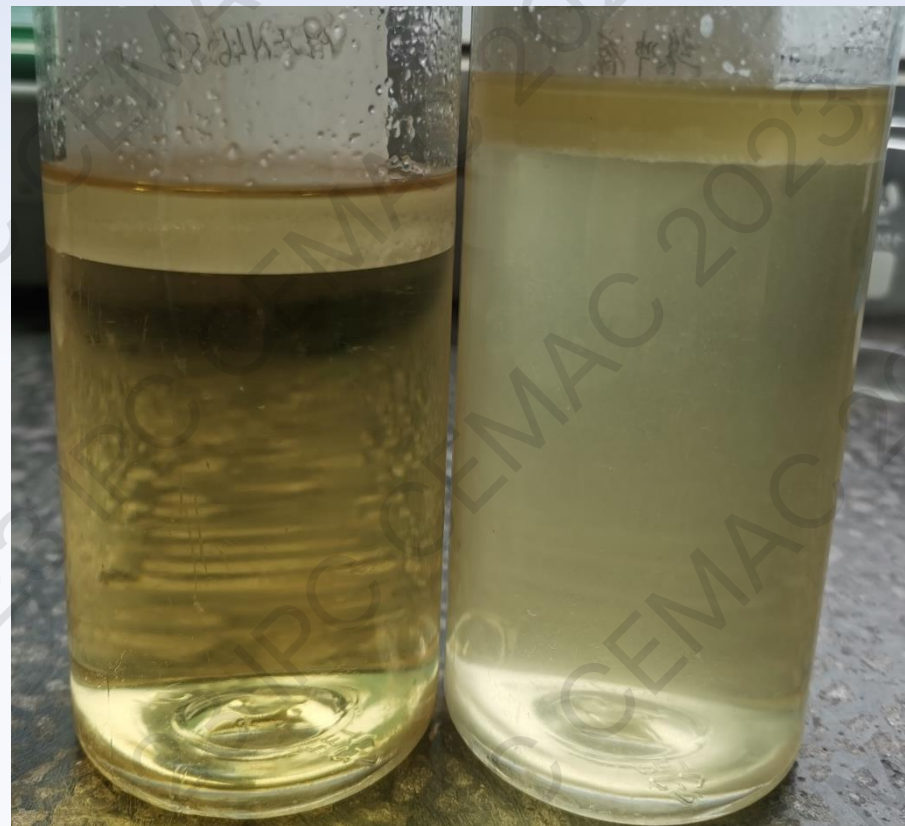
- 清洗液样品4份为供应商提供的中性清洗液，测试浓度为20%，各100ml

中性清洗剂的缓冲能力

	清洗液样品1	清洗液样品2	清洗液样品3	清洗液样品4	纯水
PH初始值	7.54	9.72	7.35	8.06	6.8
状态	两相液	单相液	两相液	两相液	
加入0.4ml	7.7	9.6	7.15	7.6	3.6
+0.4ml	7.41	9.35	5.56	6.22	3.60
+0.4ml	7.26	9.16	5.19	5.3	3.42
+0.4ml	7.66	9.32	5.1	5.12	3.25
+0.4ml	7.45	9.10	5.73	5.58	3.3
+1ml	6.59	8.7	4.76	4.93	2.9
+2ml	6.67	8.44	4.37	4.75	2.80
+2ml	6.1	7.79	4.22	4.69	2.85
+2ml	6.2	7.13	4.01	4.62	2.85

缓冲良好的清洗液能够吸收更多的酸，并保持清洗液稳定。

- ◆ 采用双相清洗液工艺的，原液属于微乳液体系溶液。
- ◆ 稀释后的清洗液具有油相（非极性溶剂）和水相（极性溶剂）。
- ◆ 油相的清洗液能够针对非极性残留物，例如树脂和松香、油和油脂。
- ◆ 水相则针对极性污垢，去除离子残留物，例如指纹盐以及焊膏、助焊剂活化剂和盐等极性成分。

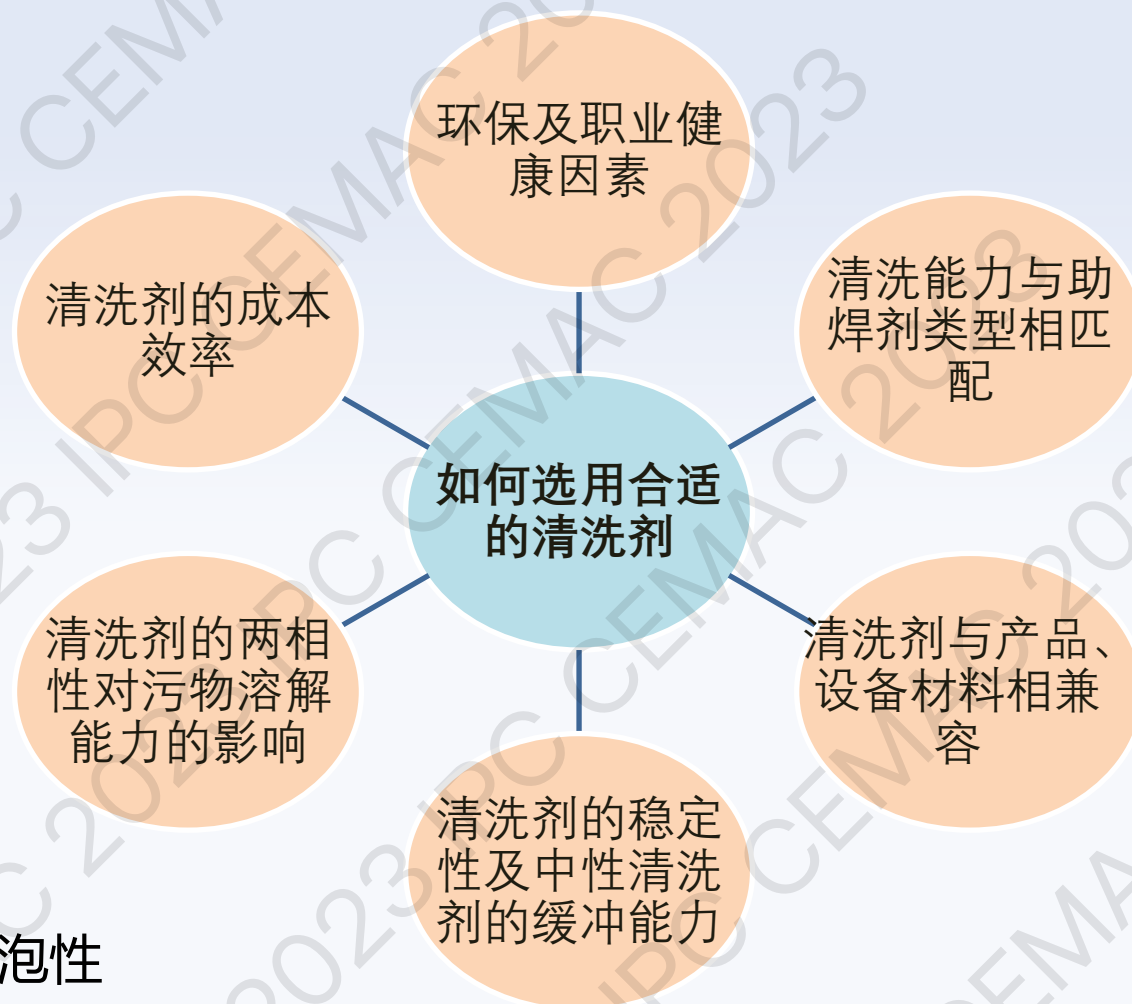


06 清洗剂的效率

先考虑清洗效果及稳定性 ----再考虑实际价格（国产/进口）

- 损耗率（平均使用量）
- 环保维护成本
- 产生的产品可靠性成本

其它因素： 漂洗性、起泡性



三、如何建立生产过程中印制板组件的清洗工艺控制

测试方法	目视检查	表面离子残留物测试 (ROSE)	离子色谱测试 (IC)	松香助焊剂残留物测试	表面绝缘电阻 (SIR) 测试
《IPC-J-STD-001H》	没有违反最小电气间隙的可见残留物 (610)	离子过程监测	无此项测试	$\leq 40\mu\text{g}/\text{cm}^2$	与用户协商确定测试条件, 参照IPC-9201
《QJ165C-2021》	表面应无残留物存在	$\leq 1.56\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{NaCl}$ 当量	无此项测试	无此项测试	$\geq 100\text{M}\Omega$
测试方法简介	不能判断PCBA清洁程度, 对BGA、QFN、BTC等器件, 无法检查底部污染物。	用萃取液溶解试样表面离子污染物并测量萃取液下降的电阻率。 适合生产清洗工艺监控。	基于萃取的测试, 但适用于局部失效分析。	非离子残留物测试, 只适合高固态含量 ($> 15\%$) 松香助焊剂的测试。	SIR测试将PCBA暴露在高温高湿环境中, 是一种加速老化的方法, 获取测试板上的残留物对电气性能可靠性的影响。



按照《IPC-J-STD-001H》第8章节，首先需要鉴定合格清洗的“客观证据”

合格的客观证据

1. 可追溯记录	生产组装公司已经使用材料组（PCB、焊锡膏、粘合剂、焊锡丝、助焊剂、清洗剂等）多年，具有证明产品的可追溯记录（ 产品的失效分析、维修记录等 ），而没有发现与助焊剂残留物相关的可靠性失效问题。
2. 产品湿热加电测试	产品通过了用户要求的产品鉴定测试 ，测试必须要包含能显示电化学故障的测试方法。如果没有包含高温湿度环境下的带电测试，那残留物造成的电化学故障就不能显现。包含湿热加电测试的鉴定试验才算可接受的“客观证据”。
3. 材料组合的SIR测试	根据实际生产选用的材料组合进行组装的测试板，按照标准《IPC 9201A》通过了SIR测试，这样的测试数据也可以作为可接受的“客观证据”。某单一材料的SIR测试合格并不能证明组合材料的电化学可靠性，材料组的混合物可能更难清洗，产生腐蚀性物质。
满足以上任何一条都可以作为可接受的“客观证据”， 只能证明现有清洗生产工艺能满足电化学可靠性的要求。	

建立生产过程中清洗工艺控制的步骤

1. 鉴定合格清洗工艺
2. 确定离子残留物测试的阈值
3. 确定测试频率
4. 对不合格离子残留物测试采取的措施
5. 制造材料或工艺参数变更的情况（主要变更和次要变更）

《IPC-J-STD-001》H版取消了 $1.56\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{NaCl}$ 当量的限值，是基于目前PCBA的复杂性和多样性。作为日常工艺控制，我们仍然需要一个确定的阈值，只是这个阈值需要我们根据产品的实际情况来确定。

03

某公司合格清洗工艺建立流程图

**鉴定合格
清洗工艺**

查阅质量部门
近10年的维修
分析统计数据
和产品的鉴定试
验中的湿热试
验测试记录，
均无电化学失
效引起的故障

**确定阈值**

在没有制造材
料或工艺参数
的变化情况下，
我们按照生产
一直执行的Rose
阈值监控生产
即可。

**测试频率**

为每个工作
日按不同分
类产品各抽
测一块。

**日常监测
清洗工艺**

清洗设备：批次式清洗机SAM-5600、AQUEOUS- SMT3500

离子污染度测试仪：Model ZI-100A（动态测试法）

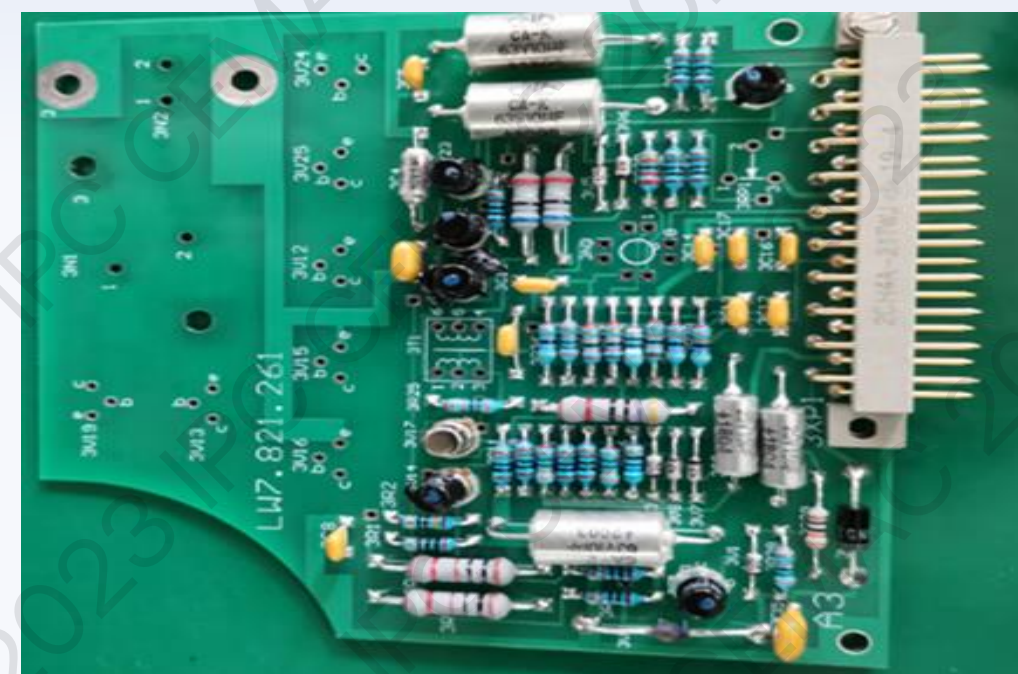
水基清洗剂：Kyzen AQUANOX A4625B

测试频率：测试频率为每个工作日按不同分类产品各抽测一块，统计时间为30个工作日。

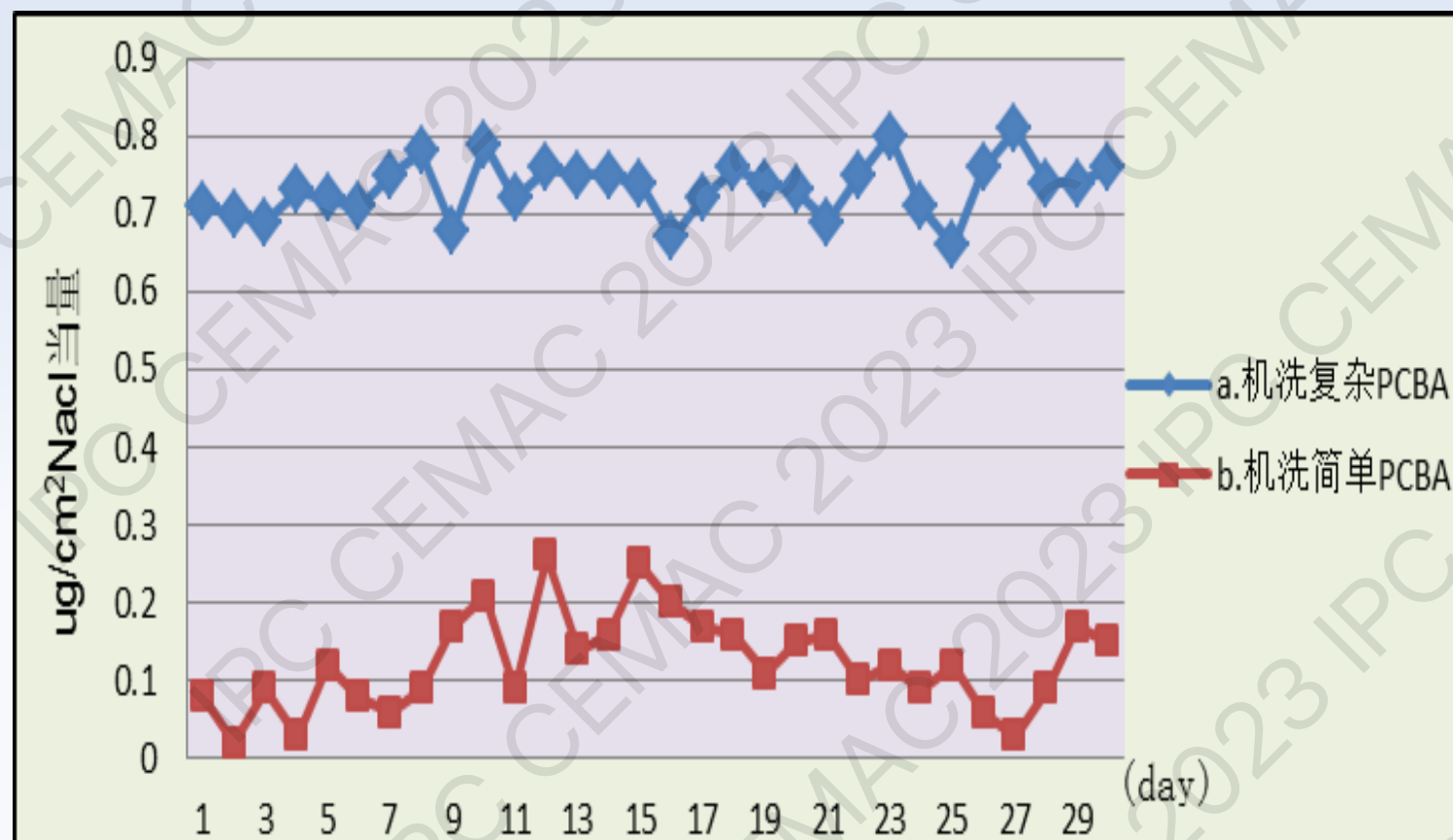
a. 机洗复杂类PCBA样例（面积 $S \approx 20\text{cm} \times 15\text{cm}$ ）



b. 机洗简单类PCBA样例（面积 $S \approx 10\text{cm} \times 10\text{cm}$ ）

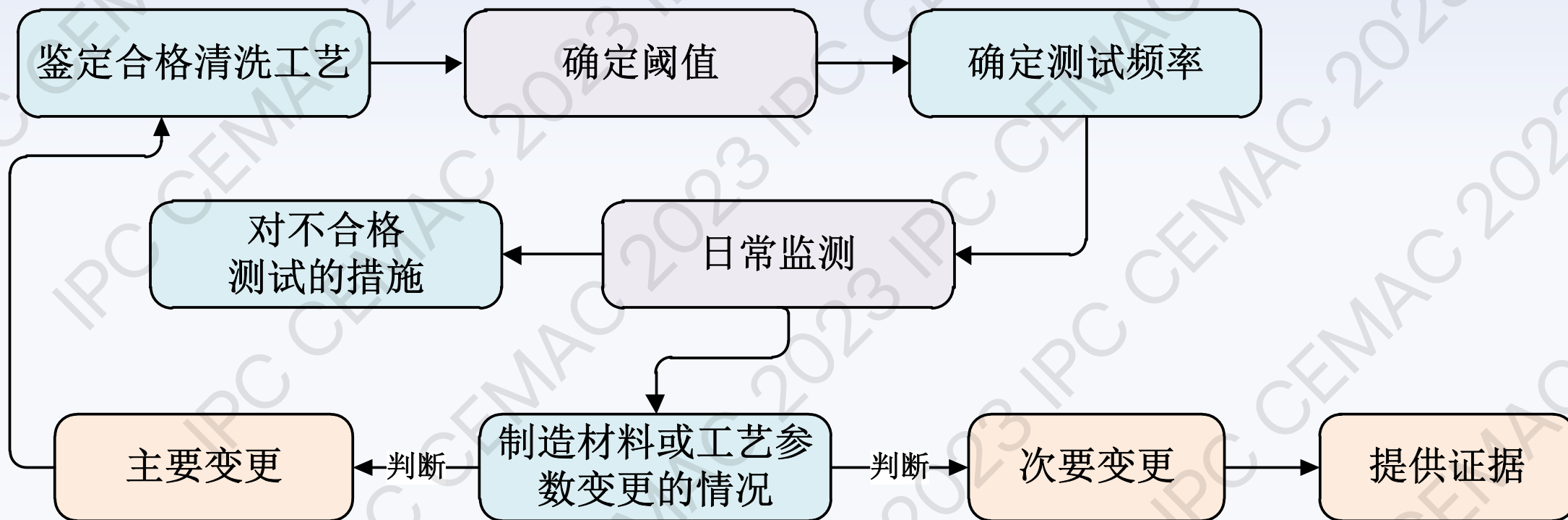


离子残留物测试观测值统计图（确定阈值）



结论：从统计结果可以看出，测试结果对组装方式，复杂程度相似的PCBA是有规律的，**对超出规律值的测试我们会考虑哪些因素变化会导致测试值异常**。所以离子残留物测试对于监控合格的清洗工艺生产是切实可行的一项监控方法。

➤ **建立合格可控的清洗工艺**才是保证产品清洁度的关键所在。



本课题参照的相关标准

1. 《IPC-CH-65B》《印制板及组件清洗指南》
2. 《IPC-J-STD-001H》《焊接的电气和电子组件要求》
3. 《IPC-A-610H》《电子组件的可接受性》
4. 《IPC-WP-019B》《综述全球离子洁净度要求的变更》
5. 《IPC-9201A》《表面绝缘电阻手册》
6. 《IPC-TM-650》《测试方法手册》
7. GJB 5807-2006《军用印制板组装件焊后清洗要求》
8. QJ165C-2021《航天电子电气产品安装通用技术要求》
9. GB/T 4677-2002 印制板测试方法
10. 《SJ20896-2003印制电路组件装焊后的洁净度检测及分级》
11. 《GB 38508-2020》、《GB 8978-1996》、《危险化学品-2019》

IPC 不仅仅是一个行业标准机构，更是广大电子装联行业公司及个人学习成长、技术交流的一个平台。

THANKS

谢 谢 聆 听

