

# Повышение качества паяных соединений бессвинцовыми припоями

**Введение адгезионно-активных добавок графена и микродоз полупроводникового материала Ge в расплав бессвинцового припоя при воздействии интенсивных ультразвуковых колебаний приводит к измельчению зерен припоя и тормозит образование хрупких интерметаллидных соединений, таких как  $\text{Sn}_3\text{Cu}$  и  $\text{AgSn}$ , на границах раздела фаз. Это позволяет повысить прочность паяных соединений на 25–35% и снизить их переходное электрическое сопротивление.**

Владимир Ланин

vlanin@bsuir.by

Александр Лаппо

## Проблемы бессвинцовой пайки электронных компонентов

Автоматизация авто- и аэрокосмических транспортных средств, прогрессирующая с помощью встроенных электронных приборов, а также потребность рынка в недорогой и высоконадежной мобильной электронике массового применения являются движущей силой развития современных технологий электрических соединений. В процессе эксплуатации электронные приборы подвергаются механическим ударным воздействиям, длительным вибрациям и термическому циклированию, что приводит к деградации паяных соединений.

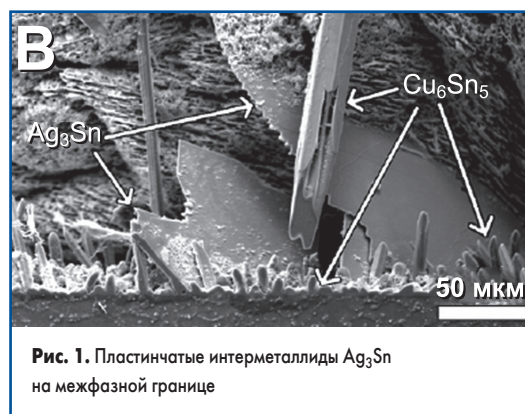
Замена свинецсодержащих припоев бессвинцовыми сплавами вызвала ряд проблем в области металловедения припоев. Эвтектические сплавы типа Sn-Ag-Cu (SAC) получили широкое применение, несмотря на более высокую стоимость (в 3 раза выше стоимости ПОС 61), вследствие легкости применения и невысокой ползучести [1]. Однако надежность и механические свойства паяных соединений очень сильно зависят от микроструктуры литого припоя, морфологии и толщины интерметаллических соединений на межфазной границе. Образование пластинчатых интерметаллидов  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  и  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  (рис. 1)

оказывает основное негативное воздействие на усталостные процессы, вызывает образование трещин и их распространение на межфазной границе «припой – паяемая поверхность» [2].

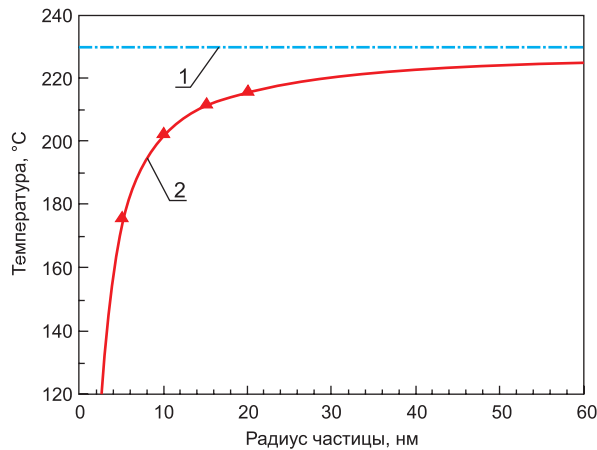
Твердый слой интерметаллидов начинает формироваться в слое припоя, прилегающем к металлу подложки с локально равновесной растворимостью. В процессе пайки вначале образуются интерметаллиды  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  гребенчатого типа, поскольку в метастабильном составе существует большая термодинамическая вероятность химической реакции между атомами Cu и Sn. Если контакт между припоем и медной подложкой происходит достаточно долго, то между ней и слоем  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  создается слой интерметаллида  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  в результате диффузии меди [3]. Толстый слой интерметаллидов приводит к снижению надежности паяных соединений из-за присущей им хрупкости и тенденции к образованию структурных дефектов, вызванных несоответствием физических свойств.

Бессвинцовые припои, применяемые в настоящее время для формирования контактных соединений в электронике, как правило, имеют худшую смачиваемость, чем эвтектические оловянно-свинцовые, и потому не заполняют необходимую площадь в зоне соединения [4]. Для улучшения паяемости требуются специальные составы флюсов, которые создают трудности в удалении их остатков. Усталостные характеристики бессвинцовых припоев также недостаточно хороши после испытания термическим циклированием. На испытаниях припой SnAgCu проявляет функциональную эквивалентность эвтектическому сплаву Sn-Pb-Ag, однако плавится при +217 °С, что на +34 °С больше, чем Sn-Pb. Печатные платы и компоненты, подверженные высоким температурам пайки, испытывают большие термодинамические воздействия, которые могут провоцировать разрушения, дефекты и снижать надежность межсоединений. С увеличением температуры на каждые 8–10 °С количество дефектов будет возрастать вдвое [5].

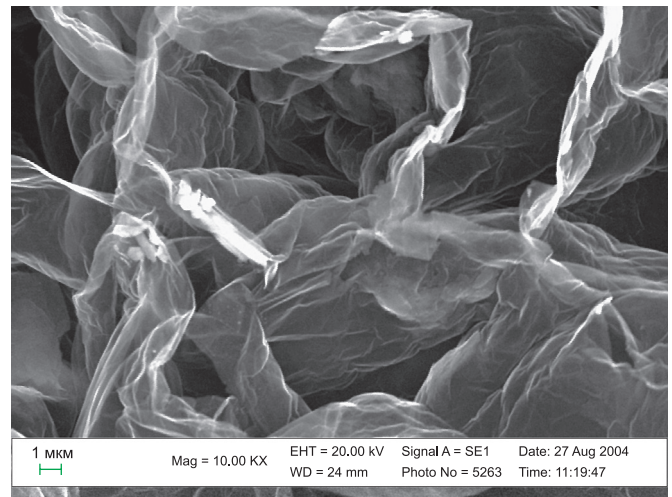
Для модификации бессвинцовых припоев, применяемых для формирования контактных соединений



**Рис. 1.** Пластинчатые интерметаллиды  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  на межфазной границе



**Рис. 2.** Зависимость температуры плавления сплава от радиуса наночастицы: 1 — температура исходного сплава; 2 — температура сплава с наночастицами



**Рис. 3.** РЭМ-фотография структуры графена

в изделиях электроники, наиболее перспективные легирующие адгезионно-активные добавки в виде антиоксидантов, в частности Се и Ti, а также металлы, снижающие рост интерметаллидов, — Ni, Ge. Так, в припое Sn100Ge BALVER ZINN за счет введения ряда добавок металлов (Cu — 0,6–0,7, Ag — 0,05, Ge — 0,005–0,007, Ni — 0,04–0,06) существенно улучшается механическая прочность, снижается количество включений и дефектов в виде мостиков припоя.

Применение ультразвуковых (УЗ) колебаний при кристаллизации припоя позволяет в определенной степени решить эти проблемы. Главный эффект воздействия кавитации и микропотоков на жидкие металлы — ускорение первичного образования ядер, инициация вторичного зародышеобразования центров кристаллизации вследствие физического перемешивания и ускорения диффузии [6]. Для УЗ-модификации сплавов характерны такие эффекты, как измельчение зерна, улучшение однородности структуры [7], смачивающей способности и механических свойств паяных соединений [8].

С помощью оптической микроскопии установлено, что после УЗ-обработки на частоте 40 кГц в течение 240 с в диапазоне мощности УЗ от 5 до 92 Вт толщина интерметаллического слоя  $Cu_6Sn_3$  на границе Cu/SAC уменьшилась на 76% и не превышала 2 мкм, ширина  $\beta$ -Sn-дендритов — на 67%, а образование интерметаллида  $Ag_3Sn$  предотвращено. Микротвердость сплава увеличилась на 57% и составила 27 HV [9].

Таким образом, процесс УЗ-модификации структуры припоев при их кристаллизации может значительно улучшить свойства паяных соединений бессвинцовыми припоями для различных промышленных применений.

Теоретически и экспериментально доказано, что температура плавления чистых металлов и сплавов зависит от их структуры и размеров частиц. Модификация структуры припоя Sn-0,4Co-0,7Cu в виде наночастиц размером 10–50 нм снизила температуру плавления на 5 °C [10]. Температура плавления может быть ориентировочно определена по следующей формуле:

$$T_{пл}(r) = T_{пл} - \frac{2(T_{пл} + 273)}{\Delta H_{пл} \rho_T r} \times \left[ \sigma_{жг} - \sigma_{тг} \left( \frac{\rho_T}{\rho_ж} \right)^{2/3} \right], \quad (1)$$

где  $T_{пл}(r)$  — температура плавления сплава с наночастицами,  $T_{пл}$  — температура плавления исходного состава,  $\Delta H_{пл}$  — скрытая теплота плавления сплава,  $\rho_T$ ,  $\rho_ж$  — плотность твердой и жидкой фазы сплава,  $\sigma_{жг}$ ,  $\sigma_{тг}$  — поверхностное натяжение на границе «жидкость – газ» и «твердое тело – газ»,  $r$  — радиус наночастицы.

Теоретическая зависимость температуры сплава от радиуса наночастиц, полученная по уравнению 1, приведена на рис. 2.

Модификацию структуры бессвинцовых припоев Sn-Ag проводят введением в их состав наночастиц оксидов  $SnO_2$  размером 40–60 нм в количестве до 0,7% посредством спекания порошков припоя и оксида в микроволновой печи при температуре +221 °C в течение 5 мин. В результате равномерного распределения интерметаллида  $Ag_3Sn$  и оксида  $SnO_2$  по матрице припоя достигнуто улучшение механических свойств [11].

### Модификация структуры бессвинцовых припоев

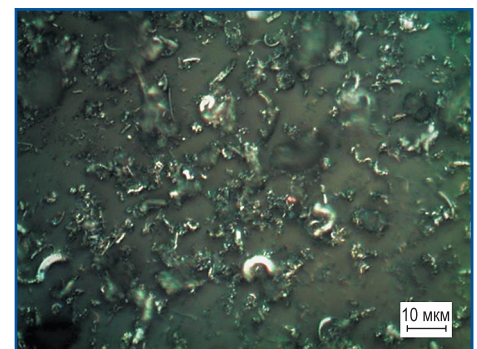
Углеродные наночастицы, входящие в состав композиционных материалов, обладают неординарными механическими свойствами: их прочность в 100 раз превышает прочность стали, а плотность при этом в 6 раз меньше. Электрические свойства нанотрубок могут изменяться на 5 порядков от свойств металлических материалов до полупроводниковых без введения дополнительной примеси, поэтому они представляют собой уникальный компонент для создания композиционных материалов. Структура композиционных материалов, содержащих в качестве дисперсной фазы углеродные наночастицы размерами 6–10 нм, является мелкокристаллической и обеспечивает высокие механические свойства и низкое стабильное электрическое сопротивление.

Частицы могут быть включены в металлическую матрицу и способствовать улучшению износостойкости покрытий [12].

Для модификации структуры бессвинцовых припоев применен графен — двумерный кристалл, состоящий из одиночного слоя атомов углерода, собранных в гексагональную решетку. Графен обладает большой механической жесткостью и хорошей теплопроводностью. Высокая подвижность носителей заряда делает его перспективным материалом для использования в самых различных приложениях, в частности, как будущую основу наноэлектроники.

Графен является полуметаллом, и в его зонной структуре отсутствует запрещенная зона, причем в точках соприкосновения валентной зоны и зоны проводимости энергетический спектр электронов и дырок линейен как функция волнового вектора. Фотография структуры графена, полученная на РЭМ, приведена на рис. 3.

Для повышения прочности паяных соединений в состав бессвинцового сплава Sn99,3-Cu0,7 микрочастицы графена могут быть введены посредством УЗ-обработки. Углеродные микрочастицы, или микрочастицы графена, крайне затруднительно ввести в состав бессвинцовых материалов ввиду их плохой смачиваемости расплавами. Поэтому для повышения смачиваемости расплавами микрочастицы графена предварительно химически никелированы в растворе никеля хлористого и гипофосфита натрия с процентным соотношением 1 и 2% при температуре +100 °C (рис. 4).



**Рис. 4.** Микроструктура никелированных частиц графена



Рис. 5. УЗ-установка модификации структуры припоев

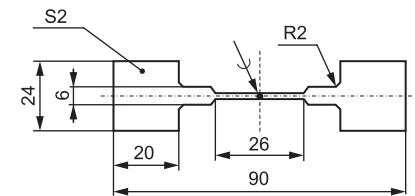


Рис. 7. Конструкция образца паяного соединения для испытаний на прочность

пайки (рис. 7). Для соединения внахлест прочность определяется площадью нахлестки:

$$F_H = \sigma_{\text{пр}} L b, \quad (2)$$

где  $\sigma_{\text{пр}}$  — предел прочности припоя,  $L$  — длина нахлестки,  $b$  — ширина.

Нагрев зоны пайки осуществляли с помощью жала паяльника, подключенного к паяльной станции Proskit, поддерживающей температуру жала на заданном уровне с точностью до 1 °С. Температуру в зоне пайки контролировали с помощью измерителя-регулятора TRM201. Прочность паяных соединений образцов проверяли методом нормального разрыва на разрывной машине НТЦ 13.04.05 (рис. 8а), а переходное сопротивление измеряли по 4-проводной схеме с помощью внешнего источника тока и вольтметра В7-73/1. Запись кривой растяжения осуществлялась на компьютере (рис. 8б).

Исследована прочность паяных соединений и структура оловянно-свинцовых, бессвинцовых и модифицированных УЗ-обработкой и введением графена припоев (таблица).

**Таблица.** Свойства бессвинцовых припоев и параметры соединений

Состав припоя	Температура плавления, °С	Температура пайки, °С	Время пайки, с	Прочность соединений, МПа
99,3Sn-0,7Cu-C	227	250–260	5–10	1–1,5
95Sn-4Ag-0,5Cu	210	245–255	7,5–10	3,5–5
93Sn-7Ge-C	211	245–255	5–10	2,6–3,3
96Sn-4Zn-C	199	250–255	5–10	1,4–1,6

Максимальная прочность паяных соединений стандартным припоем ПОС 61 30–35 МПа достигнута в интервале температур +260...+280 °С. При обработке ультразвуком максимальная прочность достигается при температуре на 10–15 °С ниже, чем у исходного ПОС 61, и составляет 35–38 МПа, при модификации графеном максимальная прочность составила 40–42 МПа при температуре +215...+235 °С.

Введение графена массовой долей 0,5–1,5% в припой Sn-3Cu (ПОМЗ) снижает переходное электрическое сопротивление на 5–11%, а германия в количестве 0,5–2,5% — на 15–20% при оптимальной температуре формирования соединения +240 °С. Добавка германия массовой долей 1,8% привела к увеличению прочностных характеристик на 39%, а графена массовой долей 0,5% — на 44%, что достигнуто за счет

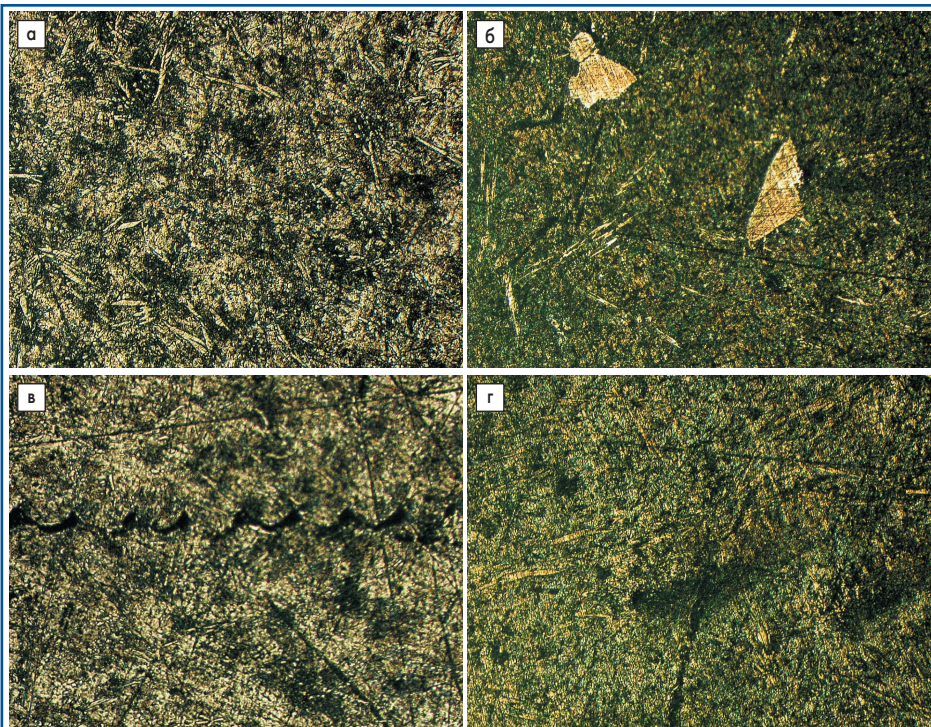


Рис. 6. Микроструктура припоев ( $\times 120$ ): исходные составы: а) Sn96,5-Ag3-Cu0,5; б) Sn99,3-Cu0,7; после УЗ-обработки с добавлением графена: в) Sn96,5-Ag3-Cu0,5; г) Sn99,3-Cu0,7

Модификация структуры бессвинцовых припоев Sn-3Ag-0,5Cu и Sn-0,7Cu осуществлялась при воздействии УЗ-колебаний в течение 3–5 мин на частоте 44 кГц и введении микро-частиц графена при инфракрасном нагреве слитка до температур, на 40–50 °С превышающих температуру плавления припоев. Внешний вид установки модификации структуры припоев приведен на рис. 5. Микротвердость модифицированных припоев измерялась по методу Кнупа на установке Leica VMHT Mot при нагрузке 100 г. Для анализа микроструктур полученных и исходных припоев подготовлены шлифы припоев и отполированы на установке шлифовки ПТФ-2 с использованием

пасты ГОИ. Подготовленные образцы после подтраивания в 5%-ном растворе HCl были исследованы на микроскопе Planar Micro-200. Фотографии микроструктуры исходных и модифицированных составов припоев приведены на рис. 6.

После УЗ-обработки припои имеют мелко-дисперсную структуру со средним размером частиц 2–3 мкм, легирующие добавки равномерно расположены по всему объему припоя, а микротвердость припоев возрастает в 1,2–1,4 раза.

Для испытаний разработанных бессвинцовых материалов были выполнены паяные соединения внахлест типа IV в соответствии с ГОСТ 82280-90 при различной температуре

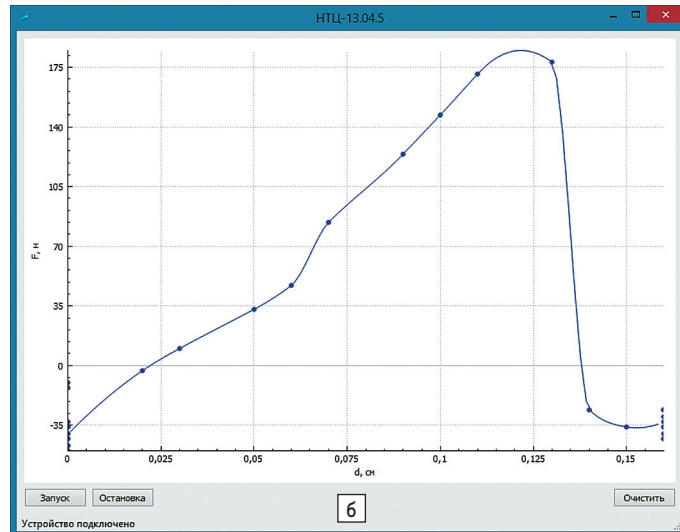
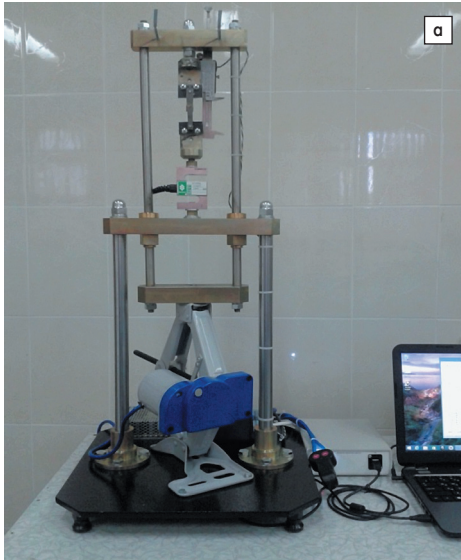


Рис. 8. а) Разрывная машина; б) кривая растяжения паяного соединения

сведения к минимуму толщины оксидного слоя и улучшения адгезии (рис. 9).

Так, для припоя, легированного германием, снижение при температуре +220...+240 °С составило в среднем 0,2 мОм, а далее при +270 °С происходит постепенное увеличение сопротивления. Для припоя, легированного графеном, пик проводимости сместился в сторону высоких температур на 10 °С. Снижение сопротивления происходило с +240 °С и при +280 °С достигло 0,1 мОм, что составило 23% от базового припоя.

Введение легируемых примесей приводит к увеличению прочности паяных соединений. Для припоя с добавкой германия зафиксирован рост прочности в среднем на 20 МПа в интервале температур +220...+240 °С. При дальнейшем увеличении температуры происходит снижение прочности. Легирование графеном позволило при +250 °С достигнуть прочности 69 МПа, что составляет прирост до 40%.

Введение адгезионно-активных добавок графена и полупроводникового материала Ge в микродозах в расплав бессвинцового припоя при воздействии интенсивных ультразвуковых колебаний приводит к измельчению зерен припоя, тормозит образование хрупких интерметаллидных соединений, таких как Sn<sub>3</sub>Cu и AgSn, характерных для бессвинцовых припоев, на границах раздела фаз. Таким образом, модификация состава бессвинцового припоя позволяет повысить прочность паяных соединений и снизить их переходное электрическое сопротивление.

### Заключение

Применение УЗ-колебаний при кристаллизации припоя позволяет ускорить образование центров кристаллизации вследствие физического перемешивания расплава и ускорения диффузии. Это приводит к измельчению зерна и улучшению однородности структуры припоя. Результаты испытаний показали, что ми-

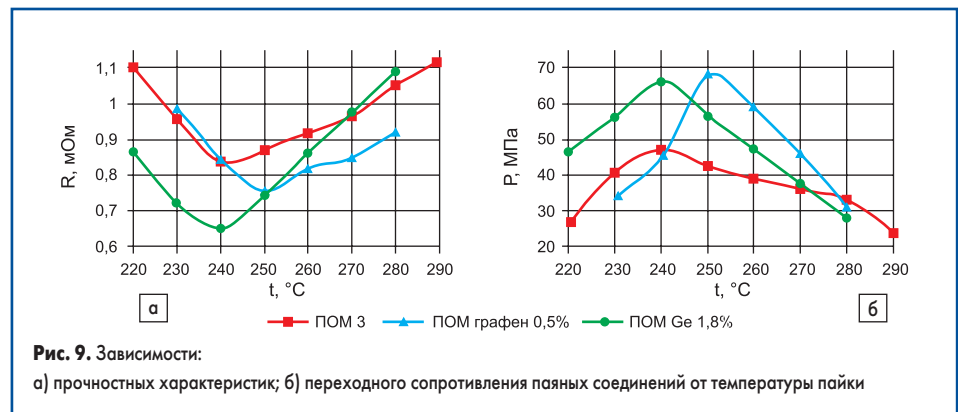


Рис. 9. Зависимости:

а) прочностных характеристик; б) переходного сопротивления паяных соединений от температуры пайки

кротвердость припоев возрастает в 1,2–1,4 раза как после УЗ-обработки, так и при введении в структуру припоев наночастиц графена. Прочность паяных соединений увеличилась в среднем на 25–35%, при этом максимальная прочность паяных соединений была достигнута при более низких (на 15–20 °С) температурах пайки. Это дает возможность повысить эффективность процессов монтажной пайки и снизить температурное воздействие на электронные компоненты.

### Литература

1. Lead-Free Soldering in Electronics / Ed. by K. Suganuma. N. Y.: Marcel Dekker, 2004.
2. Evolution of microstructure of Sn-Ag-Cu solder joints exposed to ultrasonic waves during solidification / R. K. Chinnam [and etc.] // Acta Materialia. 2011. № 59.
3. Ли Л. М., Мохаммед Ф. Ф. Образование интерметаллических слоев при использовании бессвинцовых припоев // Технологии в электронной промышленности. 2014. № 6.
4. Новоттник М. Паяемость бессвинцовых припоев // Технологии в электронной промышленности. 2006. № 6.
5. Медведев А. М. Бессвинцовые технологии монтажной пайки // Электронные компоненты. 2004. № 11.

6. Lanin V. L. Application of the Concentrated Power Streams in Electronics Industry. Saarbrucken, Germany. Scholar's Press, 2015.
7. Belyakov S. A. Ultrasonic Modification of Sn-Ag-Cu Alloy Microstructure // 9<sup>th</sup> Inter. Workshop and Tutorials, EDM'2008. 1–5 July. Erlagol.
8. Ланин В. Л., Шпилевский Э. М., Хотькин В. Т. Модификация структуры бессвинцовых припоев повышает качество паяных соединений // Электроника. Наука. Технология. Бизнес. 2012. № 7.
9. Zhang Y., Yan J. C., Wu Q. Ultrasonic brazing of high fraction volume of SiC particulate reinforced aluminium matrix composites // Materials Science and Technology. 2009. № 25.
10. Melting Temperature Depression of Sn-0,4Co-0,7Cu Lead-free Solder Nanoparticles / C. D. Zan [and etc.] // Soldering @ Surface Mount Technology. 2009. № 21/2.
11. Babaghorbani P. Development of lead-free Sn-3.5Ag/SnO<sub>2</sub> Nanocomposite Solders // Material Science. 2009. № 20.
12. Ланин В. Л., Васильев А. С. Модификация составов бессвинцовых припоев адгезионно-активными металлами / Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. Матер. конф. INTERMATIC, Москва 1–5 декабря 2015. М.: МИРЭА.