

Электрохимические методы измерения коррозионного потенциала остатков флюса.

Часть 1. Описание исследования

Надежность электронных сборок с высокой плотностью монтажа очень хорошо проверяется с помощью методов ионной хроматографии и тестов SIR на определение поверхностного сопротивления изоляции. Тесты SIR показывают падение сопротивления на платах как с отмывкой, так и без отмывки. Тест SIR определяет ионные остатки и потенциал этих остатков вызывать ток утечки при наличии влаги и смещения напряжения. Остатки под выводными компонентами очень сложно обнаружить и полностью удалить. Вопрос, который волнует многих производителей, — это риск отказов из-за оставшегося под компонентами флюса.

Майк Биксенман
(Mike Bixenman)
Дэвид Лобер
(David Lober)
Анна Эйлворт
(Anna Ailworth)
Бруно Толла
(Bruno Tolla)
Дженнифер Аллен
(Jennifer Allen)
Дэнис Джин
(Denis Jean)
Кайл Лумис
(Kyle Loomis)

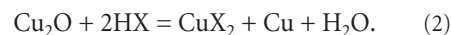
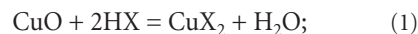
Аннотация

В недавних исследованиях [10] о том, как влияют степень очистки плат под контактами компонентов и разные системы активаторов флюса на вероятность отказов, было обнаружено, что составы флюсов, не требующие отмывки, имеют химические свойства, которые провоцируют отказы разной интенсивности. Кроме того, было выявлено, что остатки, не полностью удаленные из-под безвыводных компонентов, могут снизить надежность узла. С помощью электрохимических методов (EIS) можно определить коррозионный потенциал остатков, в данном случае — остатков флюса. Цель исследования — проверить работу электрохимических методов на четырех флюсах, которые ранее проверялись с помощью теста SIR, и посмотреть, насколько результаты этого исследования совпадут с результатами теста SIR. В первой части статьи представлено описание эксперимента, во второй части будут приведены полученные результаты.

Введение

Активность остатков флюса на поверхности и под выводами компонентов — это важный фактор, влияющий на надежность электронного узла. Перед процессом оплавления на поверхности, которые необходимо соединить, наносится флюс, чтобы удалить окислы и другие загрязнения для улучшения смачиваемости и паяемости поверхностей. После процесса оплавления на паяном соединении интерметаллические соединения формируют новые твердые фазы, обеспечивая механическую прочность, электро- и теплопроводность. Флюсование металлических поверхностей осуществляется с помощью специального класса компонентов, называемых активаторами, их

действие моделируется следующими реакциями связывания (1) и диспропорционирования (2):



Поэтому то, что обычно остается после оплавления, — это металлоорганические комплексы меди Cu (CuX_2) или другие металлы, взаимодействующие с флюсом (припой, защитное покрытие поверхности, проводники и т. д.) [2]. Помимо продуктов от реакции флюсования, эти остатки могут содержать неиспользованные активаторы, а также продукты распада и сушки. Состав, характеристики и активность остатков зависят от химического состава активаторов, а также от процесса сборки и внешних условий, в которых будет использоваться полученная плата [1].

Флюсы, не содержащие галогениды, являются популярной альтернативой галогенизированным флюсам, которые не могут использоваться по экологическим причинам. Но поведение карбоновых кислот, содержащихся в них, может быть относительно более сложным [3]. Основная разница состоит в термостойкости, реактивности и полярности комплексных металлческих соединений, что может стать причиной значительных изменений свойств остатков. Кроме того, неполное удаление окислов или повторное окисление поверхности может препятствовать выходу газа из жидкого припоя, а значит, вероятность появления больших пустот, пор и остатков активного флюса увеличивается [4]. В данной работе для того, чтобы проверить коррозионный потенциал четырех активаторов флюса, использовались электрохимические методы. Проверка проводилась на медных тестовых купонах с паяными узлами. Динамическое

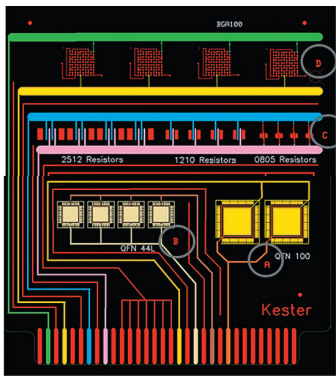


Рис. 1. Тестовая плата для теста SIR на надежность флюса

окислительно-восстановительное поведение остатков флюса на медной поверхности с органическим защитным покрытием OSP и паяльной пастой SAC305 определялось с помощью электрохимических методов, при этом оценивалась динамика кислотно-основной и окислительно-восстановительной реакций в зависимости от типа флюса. Для исследования применялись методы электрохимической импедансной спектроскопии, методы определения линейной устойчивости к поляризации (LPR) и анализ постоянной в уравнении Тафеля. Результаты этих методов сравнивались с результатами исследования, в котором измерялось поверхностное сопротивление изоляции (SIR). Для определения реакций, происходящих на поверхности, а также для оценки их динамики использовался электрохимический анализ поверхности и проводилось удаление оксида с электродов.

Цель исследования

Цель данного исследования — понять химическое и электрохимическое поведение остатков флюса при разных составах активаторов. Предыдущее исследование остатков, находящихся под безвыводными компонентами, с помощью тестов SIR показало, что сопротивление падало в зависимости от варианта активатора в составе флюса, условий оплавления и чистоты остатков, находящихся под контактами. Падение сопротивления в свою очередь могло привести к утечке тока и росту

дендритов. В настоящем исследовании с помощью электрохимических методов определен коррозионный потенциал активаторов, используемых в составе четырех паяльных паст. Результаты исследования сравнивались с тестом SIR на корреляцию факторов риска, связанного с составом используемых в паяльных пастах активаторов [10].

Тест SIR для активаторов флюсов

Изначально флюсы использовались для того, чтобы обеспечить смачиваемость поверхности и формирование интерметаллических сплавов. Флюс должен оставаться стабильным в условиях выше условий оплавления, иметь низкую скорость деградации при температуре пайки. По экологическим причинам появилось новое требование — использовать флюсы, не содержащие галогенидов.

Основные составляющие флюса — растворители, связующие вещества (высокотемпературной фазы), активаторы, поверхностно-активные вещества, присадки для изменения вязкости и агенты для повышения клейкости. Флюсы должны вступать в реакцию с окислами металлов, обеспечивать текучесть пасты, защищать от повторного окисления во время процесса пайки для того, чтобы получить прочное сцепление поверхностей. Обычные реакции на поверхности металла могут осложняться возникновением активных кислотно-основных, окислительно-восстановительных реакций, а также связывающих реакций и адсорбции. Динамику окислительно-восстановительной реакции флюса можно изучить, сравнивая потенциодинамические кривые поляризации остатков флюса на медном тестовом купоне. Специально для изучения изменения поверхностного сопротивления остатков флюса, находящихся под контактами безвыводных компонентов, была изготовлена тестовая плата (рис. 1) со следующими характеристиками:

- защитное покрытие: OSP;
- под различными компонентами с низкой посадкой располагались дорожки для измерения сопротивляемости;
- вес меди: 1 унция;
- переходные отверстия под корпусами QFN: 20 мил или меньше, без металлизации;
- паяльная маска: LPI, 8 мкм мин.;

- 3 реперных метки, 50 мил;
- толщина платы: 62 мил.

Для исследования использовались компоненты с низкой посадкой QFN44 и QFN100.

Также использовались сравнительно менее сложные и более открытые структуры, с меньшим количеством препятствий для отхода газа из растворителей. Выбранные устройства:

- BGA100 с шагом 0,8 мм;
- резисторы 2512, 1210 и 0805.

Контактные выводы были размещены так, чтобы их можно было совместить с проводами разъема B24 с четырьмя каналами (А, В, С и D). Это снижает риск возникновения перекрестного загрязнения между проводами на плате и покрытым флюсом проволочным припоем:

- Канал D — этот канал собирает данные об изменении поверхностного сопротивления изоляции (SIR) под BGA-компонентами. Разводка платы дополняет внутреннее последовательное соединение каждого BGA-компонента так, чтобы сформировать электрический зазор поверхностного сопротивления между выбранными шариками припоя под устройствами (рис. 2).
- Канал С — этот канал собирает данные о SIR под резисторами. Датчики состоят из переплетенных дорожек, расположенных под центральной частью 12 пассивных устройств. Паяльная паста нанесена не только на контакты резисторов, но и на сенсорные дорожки (рис. 3).
- Канал В — закольцованные дорожки датчиков под каждым устройством QFN44 расположены между центральной контактной площадкой с тепловым барьером (thermal pad) и вводами-выводами, расположенными по периметру (рис. 4). На кольцо относительно вводов/выводов и относительно центральной контактной площадки подается напряжение смещения.
- Канал А — предназначен для измерения значений SIR под каждым устройством QFN100. Размещение данного канала похоже на размещение канала В, за исключением того, что кольцо сенсорных дорожек имеет более сложную геометрию. Это необходимо, чтобы обеспечить градиент напряжения такого же диапазона, что и для других устройств, используемых в данном тесте (рис. 5).

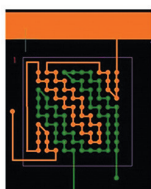


Рис. 2. Последовательное соединение BGA-компонентов

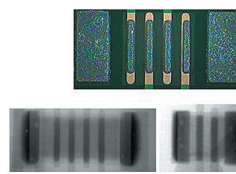
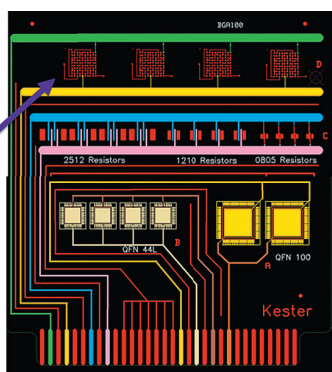


Рис. 3. Дорожки пассивных датчиков

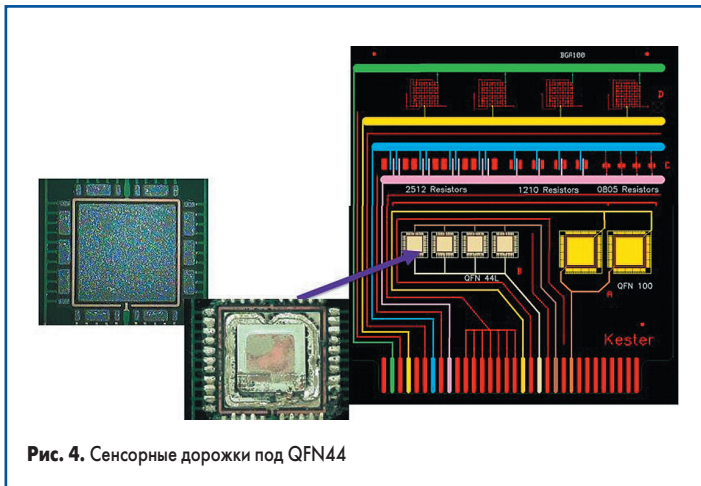


Рис. 4. Сенсорные дорожки под QFN44

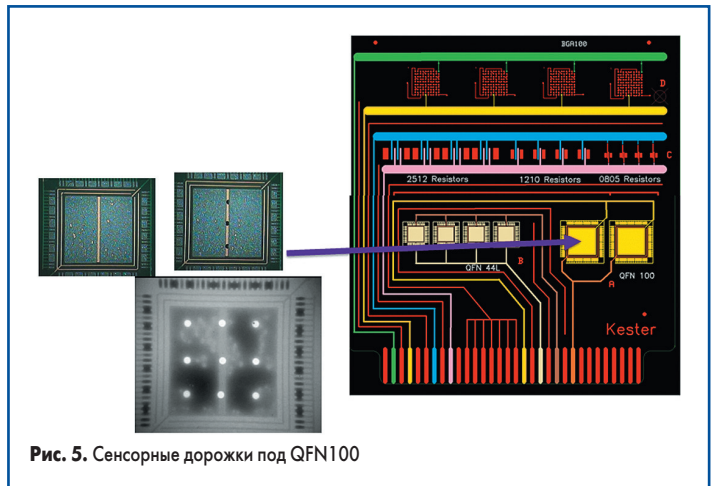


Рис. 5. Сенсорные дорожки под QFN100

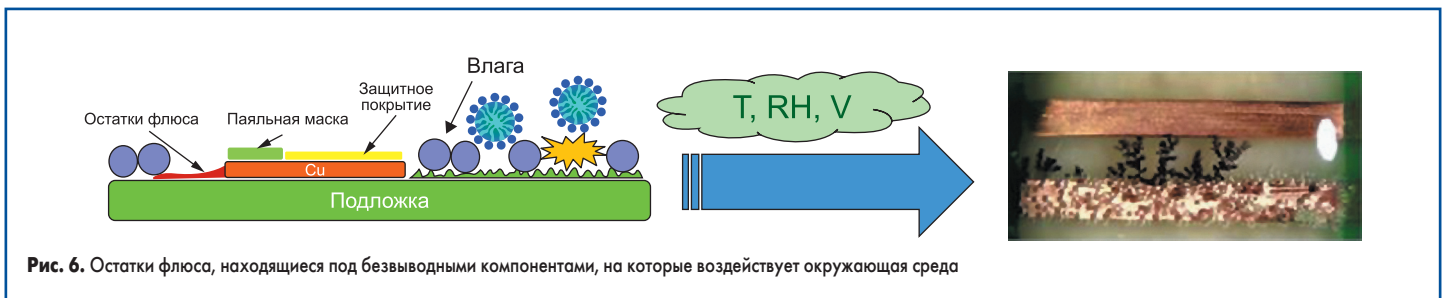


Рис. 6. Остатки флюса, находящиеся под безвыводными компонентами, на которые воздействует окружающая среда

Таблица 1. Напряженность поля под каждым из компонентов для применяемых различных смещений напряжения

Датчик	Зазор, мм	Напряженность поля			
Стандарт, IPC B24	0,5	25			
Стандарт, IPC B25	0,32		31,5		
2512	0,5	25	20	16	10
1210	0,34	36,6	29,3	23,4	14,6
805	0,18	70,3	56,2	45	28,1
BGA100	0,35	35,7	28,6	22,9	14,3
MLF44 кольцо-I/O	0,13	93	74,4	59,5	37,2
MLF44 кольцо-центр	0,14	91,6	73,2	58,6	36,6
MLF100 кольцо-I/O	0,29	43,8	35	28	17,5
MLF100 кольцо-центр	0,29	43,7	35	28	17,5
Напряжение смещения VDC		12,5	10	8	5

Метод проверки поверхностного сопротивления изоляции, предлагаемый IPC (IPC-TM-650 § 2.6.3.7), требует величины электрического смещения 25 В/мм (постоянный ток) между смежными параллельными дорожками. Так как на тестовой плате можно использовать разные величины зазоров и разные шаги между выводами, то в данном исследовании величина напряжения смещения была оптимизирована так, чтобы получить приемлемый размер зазоров и шагов у каждого компонента, сохраняя при этом возможность изучить влияние градиентов напряжений (табл. 1).

Активаторы флюса

Более 25 лет разработка и развитие безотмывочных материалов, отличающихся от обычных тем, что они почти не оставляют ионных остатков после пайки, привели к тому, что надежность электронных узлов увеличилась. Более высокая функциональность и меньшие по размеру конструкционные элементы

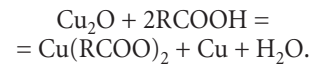
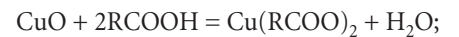
привели к появлению электронных устройств с безвыводными компонентами. Безвыводные компоненты паяются на плоские площадки и имеют меньшие размеры, а значит, размеры шариков припоя и толщина наносимой пасты также уменьшились. Это в свою очередь требует меньшего количества припоя для удаления слоя окисления и защиты от повторного окисления во время оплавления пайкой. Вследствие миниатюризации усложнилась сборка устройств с точки зрения разводки, форм-фактора и разнородности компонентов. Усугубляющий фактор — низкая посадка, то есть небольшой зазор между поверхностью платы и нижней частью компонента. Такой зазор не позволяет хорошо отводить газ из флюса. Остатки флюса могут соединиться внутри соединения. Надежность соединения зависит от реактивности остатков флюса при воздействии на них окружающей среды. На рис. 6 показаны различные загрязнения, которые могут образоваться на поверхности платы и под компонентами при попадании в жесткие условия эксплуатации.

Изучались остатки четырех паяльных паст с различными активаторами флюса:

1. Активатор флюса № 1. Состав высокой надежности с нулевым содержанием галогена.
2. Активатор флюса № 2. Стандартный состав с нулевым содержанием галогена.
3. Активатор флюса № 3. Активатор № 1 с добавлением галогенизированных органических соединений.
4. Активатор флюса № 4. Активатор № 1 с добавлением галогенидов.

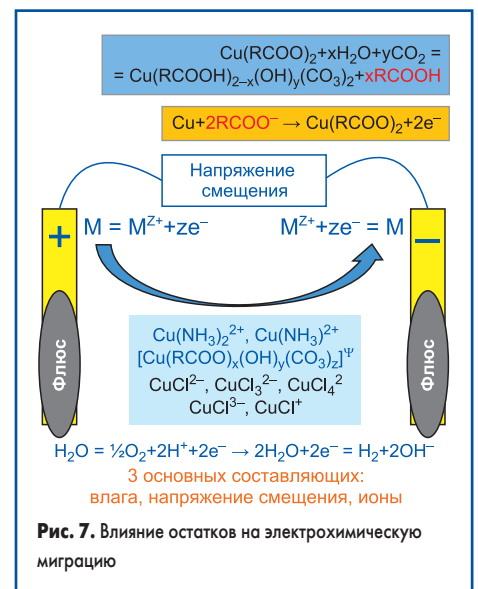
Паяльные пасты с нулевым содержанием галогенов (что означает непреднамеренное добавление, в отличие от безгалогеновых) заменяют галогенизированные активаторы, используя смеси слабых органических кислот

(RCOOH) и органических аминов (RNH₂, RR'NH, RR'R''N). Дальнейшая реакция флюсования такова:



Явление электромеханической миграции (рис. 7), появившееся вследствие взаимодействия между остатками и окружающими их элементами, происходит следующим образом:

1. Формируются электролитические пути между проводниками. Химические примеси имеют критическое воздействие на ионную проводимость на поверхности оксидных ламинатов. Их влияние в первую очередь зависит от их чувствительности к влаге.



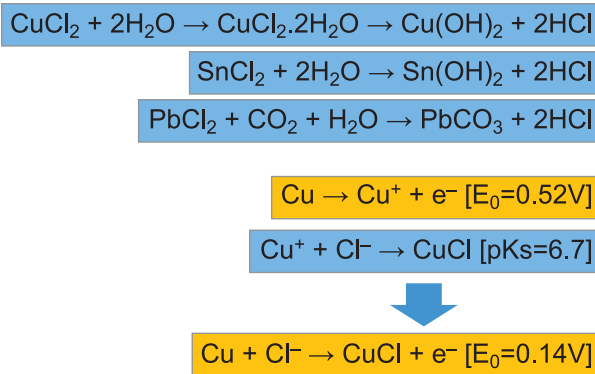


Рис. 8. Окислительно-восстановительная реакция остатков галогенизированных активаторов

2. Происходит электрохимическое растворение металлических соединений. Эта реакция активируется химическими соединениями, содержащимися в системе. Концентрация созданных таким образом комплексов становится катализатором данной реакции.
3. В электрическом поле происходит перемещение ионов заряженных металлических комплексов. Градиент напряжения (смещение/расстояние) между поляризованными электродами и стабильность металлических комплексов в этом пространстве — это ключевые факторы, влияющие на рост дендритов.
4. Происходит электроосаждение металлических комплексов: количество металлических комплексов на катоде уменьшается.
5. Распространение роста дендритов от катода к аноду происходит в зависимости от напряженности электрического поля и электростатического взаимодействия между дендритами и металлическими комплексами.

Галогенизированные активаторы очень эффективны при удалении окислов с металлических сплавов. Однако галогены тоже формируют сильные Cu-комплексы, которые становятся катализатором металлической коррозии. Также их остатки содержат большое количество ионов и очень гигроскопичны. При попадании влаги эти остатки будут гидролизироваться и с большой вероятностью станут причиной возникновения миграции и роста дендритов. На рис. 8 показана окислительно-восстановительная реакция для остатков хлоридного активатора при наличии влаги.

Эти эффекты можно уменьшить, если захватить галоген в ковалентную связь, это отложит его активацию до наступления более высоких температур. В формуле флюса галогениды относятся к ионным фракциям галогенов. Они активны при комнатной температуре и могут стать причиной немедленного уменьшения надежности. Галогенизированные органические соединения демонстрируют отложенное влияние, но механизмы, показанные на рис. 10,

все равно появляются, как только соединения становятся активны. Цель разработчика состава флюса — сбалансировать такие реакции, чтобы минимизировать коррозионную активность и электрохимическую миграцию при эксплуатации конечных устройств, сохраняя при этом высокое качество флюсования.

Результаты теста SIR

Значения сопротивления на тестовой плате получены для теста SIR, который проводился в следующих условиях:

1. Профиль оплавления:
 - «наклон-пик»;
 - «выдержка».
2. Очистка:
 - без очистки;
 - частичная очистка, немного флюса осталось под контактами;
 - полная очистка.

Активатор № 1 (рис. 9) — это паяльная паста с нулевым содержанием галогена, в ее составе слабые органические кислоты, органические амины, вещества, замедляющие коррозию, и ингибиторы окисления. Остатки, находящиеся под компонентами, становятся причиной различных утечек, возникших из-за использованного профиля оплавления. Остатки флюса из этой паяльной пасты показывают большую изменчивость сопротивления при оплавлении по профилю «выдержка». Остатки флюса на неотмытой или частично отмытой тестовой плате показывают отказы для всех четырех протестированных компонентов. И наоборот, для профиля «наклон-пик» потенциал утечек не был настолько большим. На частях, оплавленных по профилю «наклон-пик», флюс, оставшийся под компонентами, был не настолько проблемным.

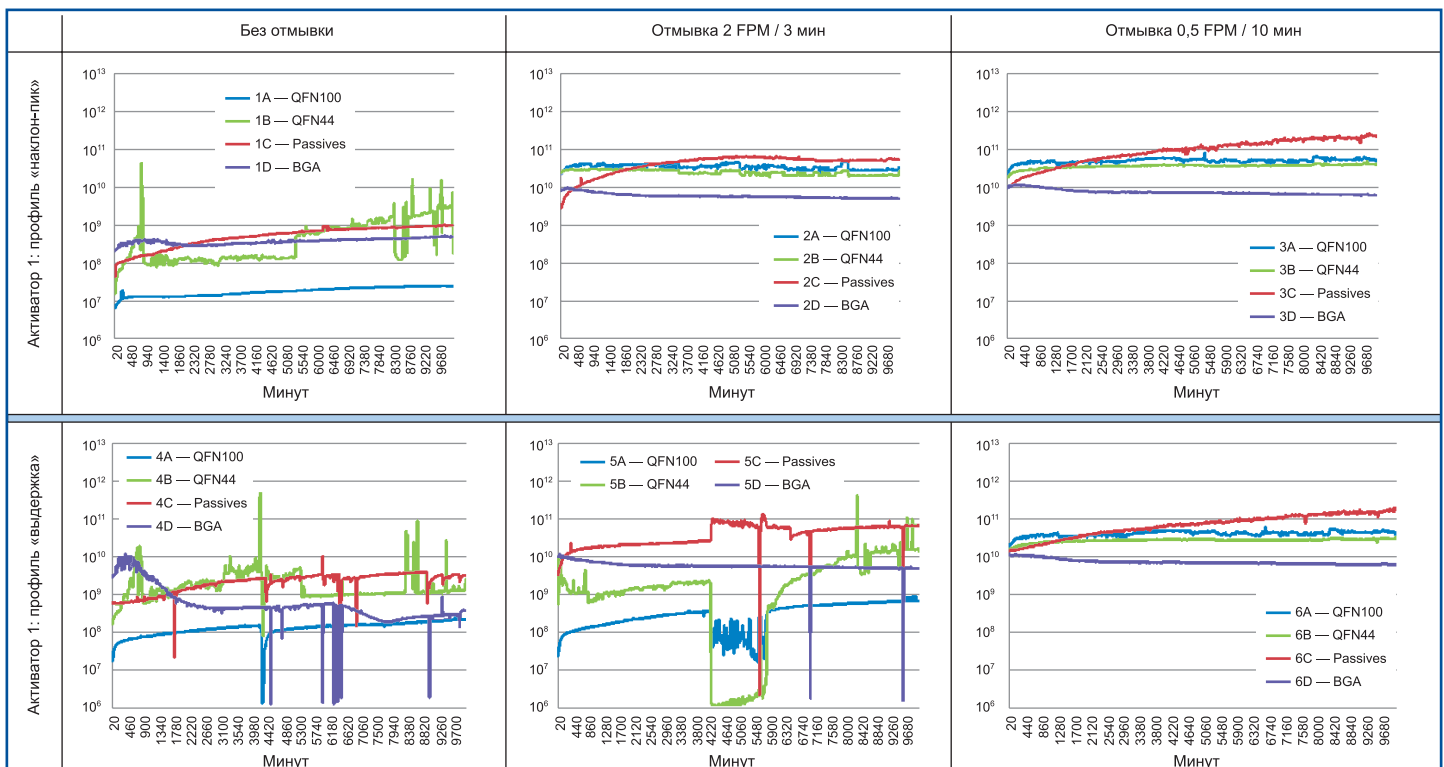


Рис. 9. Данные по тесту SIR активатора № 1 для тестовых плат без отмытки, с частичной отмыткой и полной отмыткой

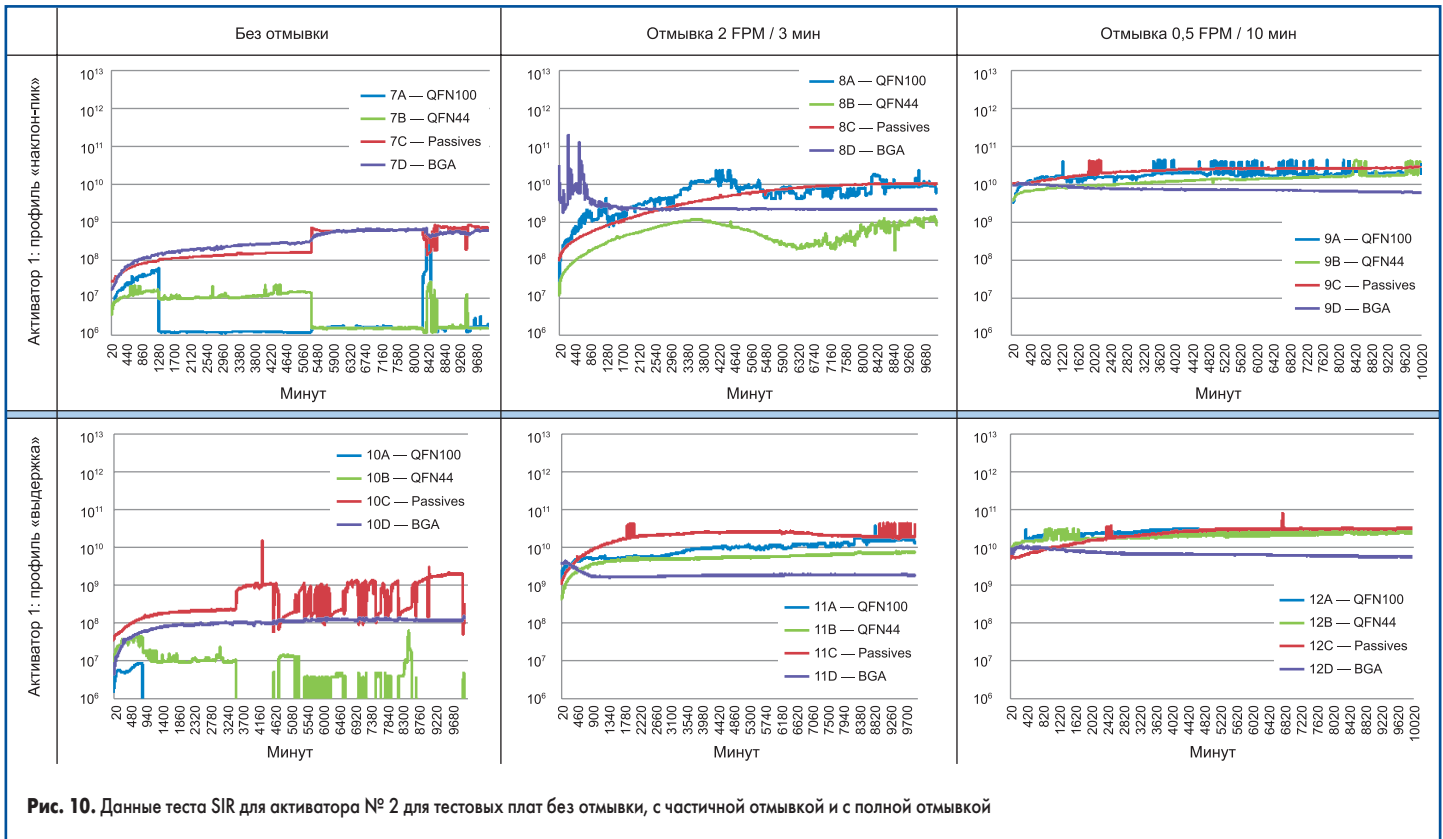


Рис. 10. Данные теста SIR для активатора № 2 для тестовых плат без отмывки, с частичной отмывкой и с полной отмывкой

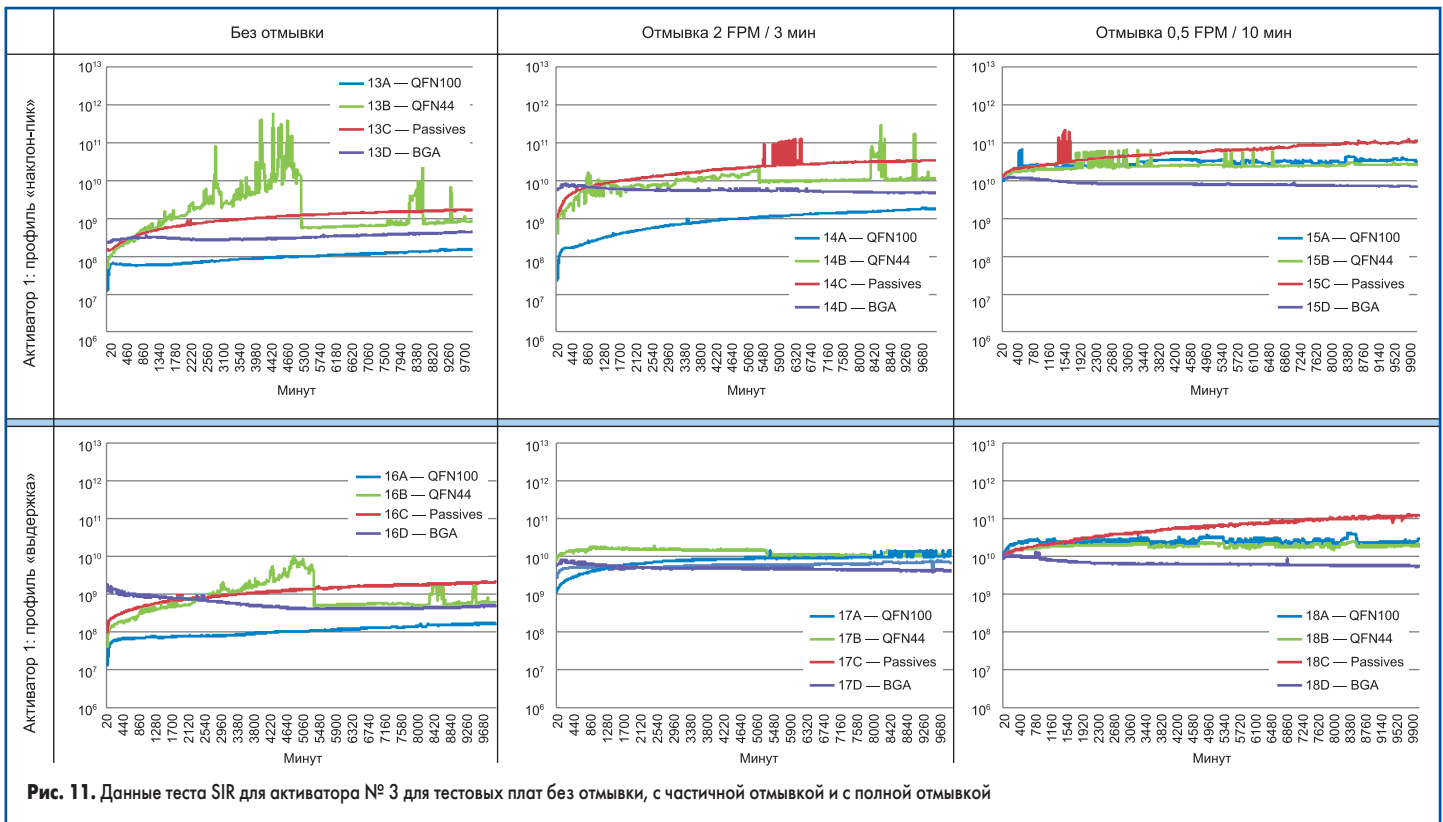


Рис. 11. Данные теста SIR для активатора № 3 для тестовых плат без отмывки, с частичной отмывкой и с полной отмывкой

Активатор № 2 (рис. 10) — это паяльная паста с нулевым содержанием галогена, разработанная для широкого применения. По сравнению с активатором № 1 данные с применением профиля оплавления «выдержка» были лучше на частично и полностью отмытых тестовых платах. Что касается тестовых плат без отмывки, на них наблюдались тяжелые отказы и для профиля оплавления «наклон-пик», и для профиля «выдержка». Интересно, что эти составы с нулевым содержанием галогена обеспечивают худшую надежность для всех активаторов для плат без отмывки.

Активатор № 3 (рис. 11) — это паяльная паста на основе галогена, имеет в составе галогенизированные органические соединения со-

пенью добавки более 1500 ч/млн. Эта паяльная паста показывает наилучшее поведение из всех четырех активаторов, рассмотренных в исследовании. Состав флюса показал хорошую сбалансированность химических реакций, условий использования и поведение при конечной эксплуатации.

Активатор № 4 (рис. 12) — это паяльная паста на основе галогенов, имеющая в составе ионную форму галогенов (галогениды) со степенью добавок более 1500 ч/млн. Данный активатор имеет наихудшую надежность на тестовых платах, которые не были тщательно отмыты, что хорошо согласуется с нашими рассуждениями о механизмах отказов

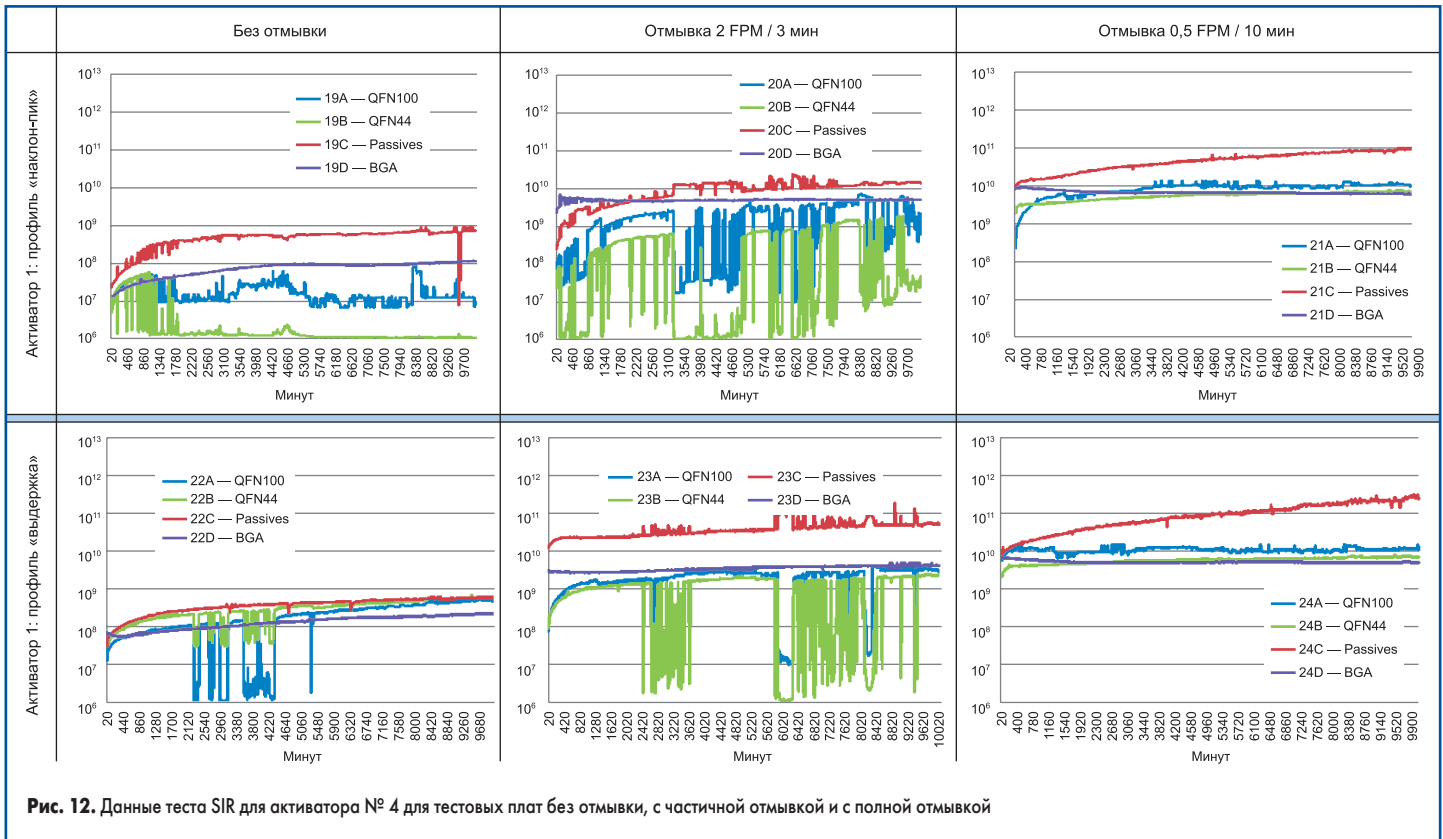


Рис. 12. Данные теста SIR для активатора № 4 для тестовых плат без отмытки, с частичной отмывкой и с полной отмывкой

из предыдущего раздела. Электрохимическая активность не зависела от условий оплавления из-за присущей галогенидам термостойкости.

Электрохимическое исследование для измерения коррозионного потенциала остатков флюса

Коррозия — это электрохимический процесс. Для измерения процесса коррозии разработано много электрохимических методов. Электрохимические измерения коррозии можно выполнить буквально от минуты до часа, так как коррозию можно ускорить путем поляризации образца. Низкую интенсивность коррозии также можно оценить, ведь небольшой ток можно измерить с помощью потенциостата методами, разработанными для оценки и положительного и отрицательного тока [6] (рис. 13).

Коррозия рассматривается как окисление образца. Для этого исследования мы оценивали активность следов флюса, оставшихся рядом с паяным соединением. Основная мысль — чем больше активность остатков флюса, тем больше вероятность того, что произойдет миграция металла и утечка тока. Электрохимические методы позволяют получить качественную информацию о коррозии и ее пассивном, активном или стабильном поведении. Количественная информация определяется с помощью постоянной Тафеля для измерения интенсивности корро-

зии. E_{CORR} определяет коррозионный потенциал [6]. Коррозия появляется, когда металл погружен в данный раствор (в данном случае ионные остатки от флюса активизируются влагой). Электролитический раствор инициирует электрохимическую реакцию на поверхности металла. Эти реакции характерны для соединения металл-электролит, что может быть определено как электрохимический потенциал. Коррозионный потенциал (E_{CORR}) соответствует потенциалу разомкнутой цепи (ОСР), поскольку металлические поверхности подвергаются коррозии беспрепятственно. Потенциостат измеряет этот потенциал, сравнивая с контрольным электродом.

Описание эксперимента

Все четыре паяльные пасты, рассматриваемые в тесте SIR, наносились на тестовые медные купоны с защитным покрытием OSP (рис. 14):

- Анализировались остатки флюса около паяного сплава (SAC305).
- Тестовые платы подвергались пайке оплавлением по профилю «наклон-пик».
- К передней части тестовой платы припаян навесной монтажный провод для соединения с измерительным прибором.
- Использовался плоский коррозионный элемент:
 - один конец содержит отверстия диаметром 1 см;
 - образец напрессовывался напротив отверстия, чтобы можно было экспонировать заданную область поверхности;
 - с помощью этого отверстия также выравнивались круги наносимой паяльной пасты.

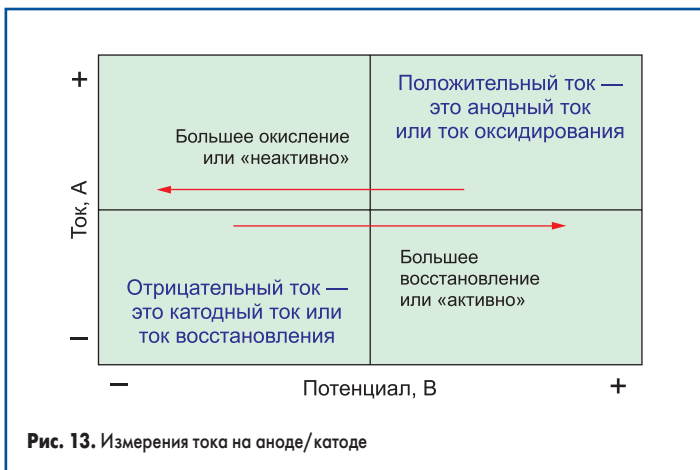


Рис. 13. Измерения тока на аноде/катоде

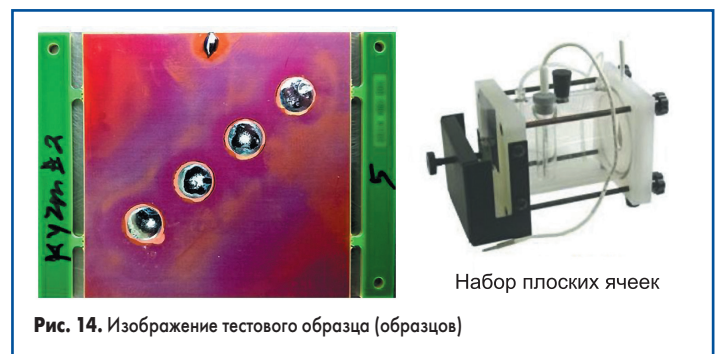


Рис. 14. Изображение тестового образца (образцов)

- Использовались контрольные электроды An Ag/AgCl/KCl.
- Электролит — дистиллированная вода:
 - перед использованием вода не деаэрировалась.

Окончание следует.

Литература

1. Wassink K.R.J. Soldering in Electronics. Electrochemical Publications Ltd, 1989.
2. Tolla B., Jean D., Bhavsar H., Shi Y., Wei X. Reactivity of no-clean flux residues in electronic assemblies: A systematic study. Proc. SMTA International, Sept. 27 – Oct 1. Rosemont, IL, USA, 2015.
3. Qu G. Activity of Halide Free Flux at Copper and Tin Surface. Louisiana State University. May 2013.
4. Yao K. et al. Modeling the failure of intermetallic/solder interfaces. Intermetallics. 2010.
5. Linear Polarization Resistance Monitoring (n.d.). www.alspi.com/lprintro.htm
6. Sheridan L.B. DC and AC Corrosion Techniques and Applications. Ametek Scientific Instruments. Oct 13, 2014,
7. Gamry Instruments (n. d.). Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy.
8. Metrohm (n. d.). Measurement of Corrosion Rates. Metrohm.
9. Gamry Instruments (n. d.). Getting Started with Electrochemical Corrosion Measurement. www.gamry.com/application-notes/corrosion-coatings/basics-of-electrochemical-corrosion-measurements/
10. Tolla B., Allen J., Loomis K., Bixenman M. Reactivity of No-Clean Flux Residues Trapped under Bottom Terminated Components. SMTAI. Rosemont, IL. Sep. 2016.
11. IPC Association Connecting Electronics Industries. Surface Insulation Resistance. IPC-TM-652.6.3.7. March 2007.