



Припой и покрытия для бессвинцовой пайки изделий микроэлектроники

Авторы данной статьи, имея многолетний опыт работы в области пайки, активно занимаются разработкой новых способов и технологий пайки полупроводниковых изделий бессвинцовыми припоями. Рассмотренные покрытия применяются в основном для сборочных операций в производстве силовых полупроводниковых приборов. Представляемая информация будет полезна специалистам, работающим в области сборки полупроводниковых изделий с использованием бессвинцовых припоев.

**Виктор Зенин
Александр Рягузов
Владимир Бойко
Вячеслав Гальцев
Юрий Фоменко**

zenvik@bk.ru

Коррозионные свойства свинца

В последние годы пайке бессвинцовыми припоями в производстве изделий микроэлектроники уделяется пристальное внимание. Это связано с призывом экологов к запрету использования свинца в электронной аппаратуре. По их мнению, размещение на полигонах (свалках) отслуживших свой срок изделий радиоэлектронной промышленности, содержащих свинец в припое, ухудшает экологическую ситуацию.

Свинец на воздухе окисляется и покрывается синевато-серой оксидной пленкой (PbO или PbO_2). Поэтому свинцовые предметы не имеют металлического блеска. Свинец корродирует в разбавленной азотной кислоте и в некоторых азиронованных разбавленных органических кислотах (в частности, уксусной и муравьиной). Возможна значительная коррозия металла при контакте со свежезаготовленной древесиной определенных пород (например, дугласовой пихтой или дубом), которая медленно выделяет летучие кислоты. Не вызывает подобных разрушений выдержанный кедр.

Свинец стоек в морской воде. Однако скорость коррозии в азиронованной дистиллированной воде велика (около $9 \text{ г/м}^2\cdot\text{сут}$). Свинец стоек в атмосфере, особенно в промышленной, в которой на нем образуется защитная пленка $PbSO_4$. Следует отметить, что скорость коррозии свинца в земле в присутствии органических кислот выше, чем стали. В почвах с высоким содержанием сульфатов скорость коррозии низкая. Если Pb испытывает периодическое нагревы и охлаждения, то вследствие высокого коэффициента термического расширения может возникать межкристаллическое растрескивание [1].

Недостатки оловянно-свинцовых припоев

1. Низкая температура плавления ($<190^\circ\text{C}$). Поэтому они не могут применяться при сборке кремниевых полупроводниковых приборов, допускающих высокую температуру нагрева (диоды при $U_{обр} \leq 1600 \text{ В}$ имеют предельную температуру 190°C , биполярные транзисторы — 200°C). В производстве силовых полупроводниковых приборов при пайке кристаллов к основаниям корпусов используются припой с температурой плавления выше 250°C .
2. Высокая температура нагрева при капиллярной пайке кристаллов большой площади к основаниям корпусов. Например, при пайке припоем ПОС40 в виде шариков, чтобы разрушить оксидную пленку на поверхности шариков и обеспечить течение припоя в зазоре между кристаллом и основанием корпуса, требуется температура нагрева $390 \pm 20^\circ\text{C}$ (пайка в водородной печи).
3. Интенсивное растворение золота (покрытия и проволоки) как в жидкой фазе при пайке припоями $Sn-Pb$, так и в твердой фазе в режиме эксплуатации изделий.

Растворение золота в припоях Sn-Pb

В припое ПОС61 растворяются все металлические покрытия, за исключением сплава олово-никель [2]. При температуре 250°C скорость растворения золота в припое ПОС61 составляет около 4 мкм/с (по некоторым данным — до 1 мкм/с). При растворении золота в припое образуются интерметаллические соединения золота с оловом трех типов — $AuSn$, $AuSn_2$, $AuSn_4$ и бинарный сплав со свинцом $AuPb_2$. На прочность слоя припоя оказывают влияние в основном хрупкие дендриты $AuPb_2$ и игольчатые кри-

сталлы AuSn₄. Механическая прочность паяных соединений существенно снижается при повышении температуры и очень резко — с увеличением толщины покрытия [2].

Максимальная прочность паяных соединений на сдвиг наблюдается при содержании золота в припое около 4%. При содержании золота в припое более 4% его ударная вязкость резко падает. Этот фактор нужно учитывать при перепайке позолоченных плат СВЧ и ГИС на металлические основания с использованием припоя ПОС61 (даже при толщине золотого покрытия 2–3 мкм). Хорошая паяемость наблюдается по золотым покрытиям толщиной не более 1,3 мкм, а плохая — по толстослойным покрытиям. В то же время известно, что на прочность паяного соединения влияет не только толщина золотого покрытия, но и состав припоя и температура пайки (температура расплава припоя).

Исследования растворения золотой проволоки в жидких низкотемпературных припоях проводились в ряде работ [3, 4]. Рассматривались две принципиально различные методики оценки растворения: с помощью металлографических шлифов [3] и взвешиванием образцов [4]. По первой методике [3] золотую проволоку диаметром 1 мм, предварительно смоченную раствором канифоли, в течение 15 с погружали в расплавленный припой на глубину 20 мм, а затем с такой же скоростью извлекали из ванны. Взвешиванием определяли количество золота, перешедшего в расплав припоя. Авторы другой методики [4] растворение золотой проволоки диаметром 0,5 мм исследовали с помощью металлографических шлифов поперечных сечений. Предварительно проволоку длиной 38 мм погружали в расплав припоя на глубину 25 мм. Шлифы сечений проволоки изготавливались после выдержки образцов в припое в течение 10–120 с, с интервалом 10 с.

Данные методики неприменимы для исследований микросоединений в полупроводниковых изделиях (ППИ), так как в этом случае используется золотая проволока диаметром 0,04 мм, а время пайки в зависимости от состава припоя составляет от 1 до 3 с.

Вопросы формирования надежных контактов с использованием золотой проволоки и низкотемпературных припоев еще полностью не решены. Если и удалось, в частности, получить прочные паяные соединения с помощью индиевых припоев, то нельзя не учитывать того, что процессы старения протекают в этих соединениях с большей скоростью, чем при использовании оловянно-свинцовых припоев. Поэтому при решении применить тот или иной припой необходимо учитывать конструктивные особенности ППИ и условия их эксплуатации. Знание процессов взаимодействия золотой проволоки с различными припоями как при пайке, так и при эксплуатации ППИ в конечном итоге определяет долговечность и надежность контактных соединений.

В производстве ГИС и микросборок для монтажа золотой проволокой диаметром 0,04 мм широко применяются припой ПОС61,

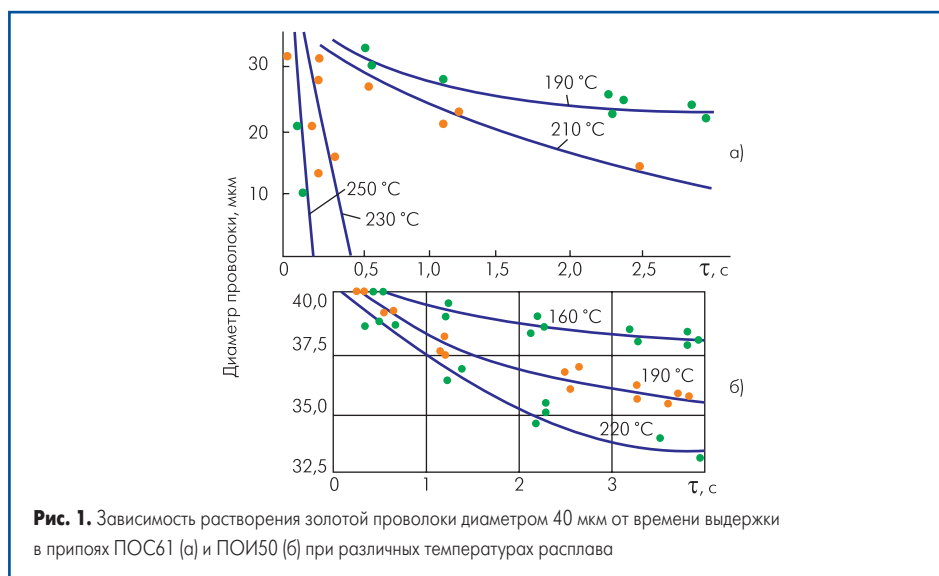


Рис. 1. Зависимость растворения золотой проволоки диаметром 40 мкм от времени выдержки в припоях ПОС61 (а) и ПОИ50 (б) при различных температурах расплава

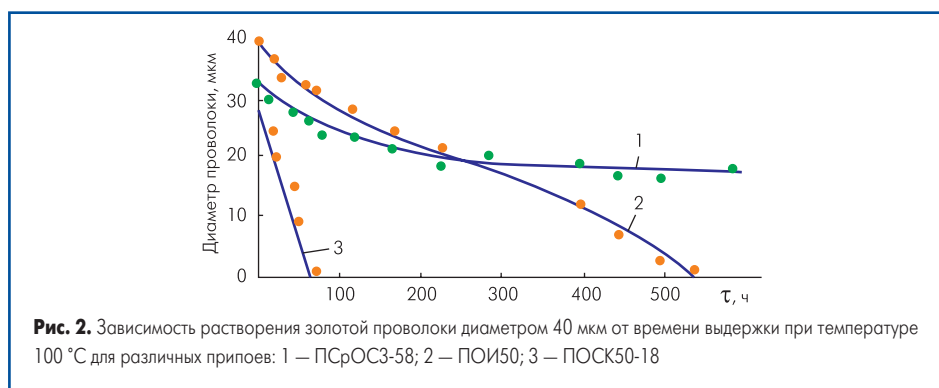


Рис. 2. Зависимость растворения золотой проволоки диаметром 40 мкм от времени выдержки при температуре 100 °С для различных припоев: 1 — ПСрОС3-58; 2 — ПОИ50; 3 — ПОСК50-18

ПОС61М, ПСрОС3-58, ПОИ50 и ПОСК50-18. При пайке золотой проволоки к контактным площадкам ГИС вышеуказанными припоями наблюдались дефекты паяных контактов как на стадии производства, так и на этапе эксплуатации. Исследования показали, что отказы на стадии монтажа связаны с растворением золотой проволоки в жидкой фазе припоя (при пайке), а на этапе эксплуатации — в твердой фазе (при воздействии повышенных температур).

Для исследования процессов растворения золотой проволоки в жидкой фазе припоя использовалась специально разработанная установка, позволяющая изменять время контактирования проволоки с жидким припоем от 0,2 до 10 с [5]. Скорость растворения золота определялась по уменьшению диаметра сердцевины проволоки, не затронутой реакцией. Растворение золотой проволоки оценивалось по шлифам поперечных сечений с точностью до 1 мкм.

В результате исследования была установлена зависимость растворения золотой проволоки при низкотемпературной пайке от температуры и времени пайки. Из рис. 1 видно, чем меньше температура расплава, тем меньше растворение золотой проволоки в припое. В связи с этим рекомендовано при монтаже ГИС золотой проволокой пайку проводить при температуре не выше 10 °С от температуры плавления припоя.

Экспериментальным путем авторами установлена зависимость растворения золотой проволоки диаметром 40 мкм от времени вы-

держки в твердой фазе (температура 100 °С) низкотемпературных припоев (рис. 2). Полное растворение проволоки произошло через 60 ч испытаний в припое ПОСК50-18 и через 540 ч — в припое ПОИ50. Наименьшей растворимостью обладает золотая проволока в контакте с припоями Sn-Pb с добавкой серебра: за 600 ч выдержки в припое ПСрОС3-58 диаметр проволоки уменьшился до 18 мкм.

Для уменьшения растворения золотой проволоки как в жидкой, так и в твердой фазах припоя используют способ пайки сопротивлением, позволяющий гарантировать дозированное погружение в припой золотой проволоки при пайке [6].

Бессвинцовые припои

В статье [7] рассмотрены (в основном по данным отечественной научно-технической информации) составы и температуры плавления бессвинцовых припоев, которые могут быть использованы при пайке полупроводниковых кристаллов к основаниям корпусов и внутренних выводов к контактным площадкам кристалла и корпуса.

В данном разделе по материалам зарубежной информации проанализированы некоторые типы бессвинцовых припоев. В качестве бессвинцовистых припоев рассматриваются сплавы на основе олова с добавлением в него Ag, Cu, Bi, Zn и других металлов. С точки зрения надежности считаются оптимальными сплавы Sn-Ag и Sn-Ag-Cu (95–96,6 Sn / 2,5–4,1 Ag / 0,9 Cu) [8]. Эти припои рекомен-



дуются многими исследователями для первоочередного изучения и внедрения. Основной их недостаток при пайке элементов на печатные платы — сравнительно высокая температура плавления (около 220 °С), негативно влияющая на сами ППИ и на плату. Снизить температуру плавления этих припоев можно, добавляя в них Bi, Zn и другие металлы. Рассматриваются варианты введения в составы элементов Sn-Bi или Sn-Zn, улучшающих технологические свойства данных припоев.

Хорошие результаты показал сплав 95,5 Sn / 4 Ag / 0,5 Cu: высокая температура плавления (217 °С) делает его идеальным для пайки изделий, работающих при температуре ≤175 °С — при некоторых испытаниях он показал лучшую стойкость к переменным температурам, чем припой Sn-Ag [9].

Для пайки без свинца могут использоваться сплавы олова с медью, серебром, висмутом, индием, цинком. Сплав олова с висмутом с малым содержанием олова не намного дороже свинцового сплава, однако имеет низкую температуру плавления (138 °С).

Предлагается сплав для соединения элементов полупроводниковых приборов с получением повышенной стойкости к термической усталости: 81–92 Sn / 3–6 Ag / 0,1–2 Cu [10].

Удовлетворительные результаты получены при использовании покрытий из Sn-Bi, Sn-Cu, Sn-Ag, Sn и Sn-Zn. Контактные шарики из сплава Sn-Ag-Cu обеспечивают повышенную циклическую прочность по сравнению с припоями Sn-Pb [8]. При сборке кристаллов больших размеров значительная разница в термических коэффициентах расширения между Si, медной рамкой и пластмассовым заполнителем приводит к появлению значительных напряжений и к разрушению пластмассы. Образование трещин по поверхности контакта между соединением и заливочной массой вызывается влажностью.

Для усталостных испытаний соединений деталей, имеющих вид прямоугольной пластинки с гребнями отогнутых проволочных выводов по четырем кромкам, разработана специальная методика [11]. Для экспериментов использовались сплавы 96,5 Sn / 3,5 Ag и 91,5 Sn / 3,5 Ag / 5 Bi.

Некоторые исследователи в качестве припоев рекомендуют использовать трех- и четырехкомпонентные сплавы: 55–60 Ag / 25–30 Cu / 20–26 Zn; 44–48 Ag / 32–36 Cu / 18–22 Sn; 15–20 Ag / 28–32 Cu / 51–54 Cd; 40–45 Ag / 12–15 Cu / 29–33 Cd / 9–11 Zn; 63–68 Ag / 12–16 Cu / 11–15 Sn / 6–9 Zn [12]. Однако из-за высокой температуры плавления данные припои на сборочных операциях ППИ, по всей видимости, не найдут широкого применения.

Высокими механическими свойствами обладает припой 2–4 Ag / 0,5–2 Zn / 2–3 Bi / Sn — остальное [13].

Для пайки интегральных схем предложен припой Sn-Ag: 3–4 Ag / 2–6 Bi / 2–6 In / Sn — остальное [14].

При массовом производстве ППИ отдается предпочтение припоям Sn-Ag-Cu, например,

сплаву 95,5 Sn / 3,8 Ag / 0,7 Cu с температурой плавления 217 °С. По своей надежности паяные соединения, выполненные этим припоем, не уступают свинцовистому припою 62 Sn / 36 Pb / 2 Ag [9, 15].

Покрyтия кристаллов и корпусов ППИ

При решении вопроса о надежности паяных соединений, наряду с выбором оптимальных способов и режимов пайки, необходимо учитывать состав и свойства паяемых покрытий. К покрытиям предъявляются следующие основные требования:

- они должны обеспечивать хорошую паяемость с полупроводниковыми кристаллами и свариваемость с внутренними выводами;
- сохранять способность к пайке и сварке при заданном сроке хранения; обеспечивать антикоррозионную защиту;
- не подвергаться иглообразованию при хранении и разрушению при температурах сборки, испытания и эксплуатации.
- обеспечивать минимальное переходное электрическое сопротивление;
- быть устойчивыми к тепловому удару при монтаже приборов на печатные платы пайкой, к химическим реагентам, используемым в процессе сборки;
- обеспечивать адгезию компаунда при герметизации прибора опрессовкой полимером.

В США начиная с 2004 года запрещено использование свинца в паяемых покрытиях. В качестве заменителей покрытий Sn-Pb используются следующие металлы и сплавы: чистое Sn, Sn-Bi, Sn-Ag, Sn-Cu, Sn-Zn, Sn-Ni, а также наносимые химическим путем Ag, многослойные Ni-Pd-Au, Ni-P/Au и Ni/Au покрытия. Для печатных плат с высокой плотностью элементов рекомендовано использовать покрытие Sn — 1% Cu, осаждаемое из электролита следующего состава (г/л): Sn 40 и Cu 0,5 (в виде метансульфоната), метансульфоновая кислота 200, органическая добавка 40 мл/л. Режимы осаждения: J_k — 16–24 А/дм², T — 35–42 °С, τ — 1 мин.

Плавающие покрытия не менее чем из двух слоев металлов, при расплавлении образующих эвтектический припой наносят на паяемую поверхность [16]. Толщина покрытия 1–20 мкм. Рекомендуется наносить следующие сочетания металлов: Au+Ni, Cu+Sn и Au+Cu+Cd в отношении 82,5/17,5; 55/45; 79/17/4.

Анализ паяных поверхностей полупроводниковых кристаллов и оснований корпусов показал, что для пайки бесвинцовыми припоями в первую очередь необходимо проанализировать следующие покрытия: цинковое, никелевое, никель-олово, серебряное, оловянное, цинк-олово и олово-висмут.

Цинковое покрытие

Цинк принадлежит к электроотрицательной группе металлов; его стандартный потенциал составляет 0,763 В. Реагирует цинк с H₂S и сернистыми соединениями, образуя сернистый цинк. В сухом воздухе Zn почти

не изменяется. Во влажном воздухе и в воде, содержащей CO₂ и O₂, он покрывается пленкой, состоящей из ZnCO₃, которая защищает металл от дальнейшего разрушения [17]. В условиях тропиков цинковое покрытие нестойко. Особо значительна скорость коррозии Zn в атмосфере промышленного города. Солевые пленки на цинке отличаются хорошей растворимостью, легко смываются влагой [2]. Защитные свойства цинкового покрытия определяются его толщиной и равномерностью осаждения.

Цинкование производят в простых (кислых, серноокислых, хлористых, борфтористоводородных) и сложных комплексных (цианистых, цинкатных, пирофосфатных, аммиакатных, аминокислотных с различными органическими аддендами и др.) электролитах. В простых электролитах на катодный процесс при осаждении Zn оказывает влияние кислотность электролита. Практически применяют электролиты цинкования с pH 4–5. Органические вещества, вводимые в кислые электролиты цинкования в качестве добавок, улучшают структуру, внешний вид покрытий и равномерность распределения на катодной поверхности.

Аноды для цинкования в кислых электролитах изготавливают, как правило, из чистого электролитического Zn (99,8–99,9% Zn), который может содержать менее 0,03% Pb; 0,02 Cd; 0,002% Cu; 0,007% Fe и 0,001% Sn. Нанесение цинковых покрытий из сложных комплексных покрытий подробно рассмотрено в справочнике [17].

В качестве покрытий обратной поверхности кристаллов и оснований корпусов под пайку бесвинцовыми припоями заслуживает внимания осаждение сплава Zn-Sn. Данный сплав улучшает паяемость деталей в большей степени, чем цинковые покрытия, и несколько повышает их коррозионную стойкость. Основной состав электролита следующий (г/л): ZnO (20–25), NaOH (100–120), станнат натрия (0,4–0,5). Режимы осаждения: T — 25–30 °С; J_k — 1–1,5 А/дм²; аноды из цинка с присадкой 0,2–0,3 Sn.

Олово-висмутовое покрытие

Покрытие сплавом олово-висмут характеризуется хорошей адгезией к меди и ее сплавам, легкой паяемостью и сохранением способности к пайке в течение длительного времени. При электролизе возможно получение покрытия темно-серого цвета, которое характеризуется плохой паяемостью. Основной причиной данного дефекта, так же, как и в покрытиях олово-свинца, является наличие примесей меди в электролите.

Добавка висмута (0,3–3,8%) предотвращает переход белой модификации олова в серую, существенно уменьшает образование нитевидных кристаллов на поверхности покрытия. Однако получение сплава олово-висмут сопряжено с определенными трудностями, связанными с нестабильностью электролита, так как соли висмута, входящие в состав электролита, подвергаются гидролизу. Результа-

Сплав никель-олово

том этого является разложение электролита, что требует частой его смены. Следует также отметить, что соли висмута являются дефицитными, а металлический висмут токсичен. Такие покрытия теряют паяемость после 12 месяцев хранения и не паяются с применением канифольных флюсов [8]. Кроме того, составы с висмутом снижают прочность из-за температурной усталости.

Оловянное покрытие

Некоторые зарубежные компании (например, Molex) считают, что лучшей заменой сплаву Pb-Sn является покрытие контактов печатных плат чистым оловом. Известно, что олово обладает химической устойчивостью и инертностью, а также высокой способностью к пайке. В то же время следует отметить, что олово обладает и недостатками: при воздействии низкой температуры возможно превращение β-олова, кристаллизующегося в тетрагональной системе и имеющего плотность 7,29 г/см³, в α-олово, имеющее кубическую решетку с плотностью 5,77 г/см³. Данное превращение сопровождается изменением объема и переходом контактного металла в порошкообразное состояние, которое называют «оловянной чумой». Кроме того, при хранении деталей и изделий, покрытых оловом, способность к пайке существенно снижается, что вызывает определенные трудности при сборке изделий на поточных линиях. Следует особо отметить, что даже белая модификация олова после двухлетнего хранения на 60% теряет прочность спая [18]. Покрытия из чистого олова обладают склонностью к образованию на поверхности нитевидных кристаллов («усов»), что ограничивает их применение для сборки.

С целью устранения недостатков, присущих оловянным покрытиям, проводят электрохимическое легирование олова другими металлами (никель, висмут, цинк, кобальт, сурьма и др.). Эти сплавы лишены недостатков, которыми обладает чистое олово, а кроме того, имеют определенные преимущества: сохраняют паяемость, повышенную коррозионную стойкость и другие особые свойства.

Олово и его сплавы осаждаются в виде блестящих электролитических покрытий только в том случае, если в раствор при электролизе вводят специальные поверхностно-активные или коллоидные добавки, называемые блескообразующими. Органические соединения, добавляемые в электролиты, повышают катодную поляризацию, сближают потенциалы осаждаемых металлов, улучшают мелкокристаллическое покрытие, его паяемость, увеличивают блеск и рассеивающую способность, повышают качество покрытия и стабильность работы электролита.

Никелевое покрытие

Покрытия корпусов ППИ никелем и его сплавами широко используются в электронной промышленности. Основным недостатком никелевых покрытий является низкая

теплостойкость, поэтому они применимы только при низкотемпературном монтаже элементов или при пайке в защитной среде. Для повышения теплостойкости никелевые покрытия легируют тугоплавкими металлами Co, W, Mo, Re и V. Практическое применение нашли никелевые покрытия, легированные до 1% V. Легирование никеля бором существенно повышает температурную стойкость сплава даже при малой концентрации бора, а микротвердость и хрупкость покрытия уменьшаются путем отжига.

Основной целью никелирования является защита основного металла от коррозии и повышение поверхностной твердости. Для покрытия корпусов приборов (в случае пайки кристаллов в защитной среде) используется химическое никелирование. Химические никелевые покрытия намного тверже электрохимических. Повышенная твердость покрытий во многом зависит от содержания фосфора в осаденных никелевых сплавах и режимов осаждения.

Химическое никелирование осуществляется на медные корпуса из следующего раствора (г/л): никель двуххлористый (20), натрий фосфорноватистокислый (25), кислота аминоуксусная (15), натрий уксуснокислый (10). Время осаждения покрытия толщиной 4 мкм составляет 40–50 мин при температуре раствора 82–85 °С.

Свойства покрытий существенным образом зависят от подготовки медных корпусов к операции никелирования. Были исследованы покрытия, которые наносились на медные основания корпусов без полирования и с предварительным электрохимическим полированием поверхности [19]. Анализ микроструктуры никелевых покрытий медных корпусов показал, что на полированной медной основе структура покрытий более мелкозернистая, чем на неполированной.

Для повышения блеска, снижения внутренних напряжений в никелевых покрытиях и интенсификации процесса никелирования используют специальный электролит [20]. Электролит состоит (г/л): сернокислый никель (150–250), сернокислый магний (20–60), сернокислый натрий (5–15), борная кислота (25–35), бензолсульфамид (0,1–0,8), 2,2'-дипиридил (0,005–0,01), триэтил-α-метилнафтилам-монит хлорид (0,002–0,02). Электроосаждение ведут при 40–55 °С, плотности тока 1–20 А/дм² и pH 4,0–5,5.

Авторы утверждают, что вводимый в состав электролита бензолсульфамид способствует снижению внутренних напряжений, переводя их из напряжений растяжения в напряжения сжатия [20]. Кроме того, повышается рассеивающая способность электролита. Введение в состав электролита бензолсульфамида положительно сказывается на качестве и свойствах покрытий, которые становятся более плотными, блестящими и не отслаиваются от подложки при деформации. Повышение содержания бензолсульфамида более 0,8 г/л приводит к росту внутренних напряжений сжатия, а его снижение до 0,1 г/л вызывает хрупкость покрытий.

Гальванические покрытия паяемых поверхностей кристалла и основания корпуса при сборке должны обладать не только хорошей смачиваемостью, но и высокой коррозионной стойкостью. Этим требованиям в полной мере отвечают сплавы никеля с оловом (Ni-Sn).

При осаждении сплава Ni-Sn необходимо строго соблюдать условия электроосаждения: температуру электролиза, соотношение концентраций компонентов электролита, плотность тока.

Для осаждения сплава Ni-Sn существует несколько типов электролитов. Наиболее широкое применение в промышленности получили фторидхлоридные электролиты, как наиболее стабильные в работе и позволяющие получать покрытия с относительно высокими защитно-декоративными свойствами. Широко используется электролит следующего состава (г/л): хлористый никель (200), хлористое олово (40), фтористый аммоний (60), ОС-20 (5). Температура электролита составляет 50 °С, а в качестве анода используется сплав никель-олово (30–50% Ni).

Для нанесения сплавов Ni-Sn рекомендуется использовать электролит следующего состава (г/л): хлористый никель (250–300), хлористое олово (40–50), фтористый аммоний (40–80), хлористый аммоний (60–100), 2-, 4-, 6-три-(морфолинометил)-фенол (0,05–0,2) [21]. Особенностью данного электролита является следующее: введение 2-, 4-, 6-три-(морфолинометил)-фенола обеспечивает повышение блеска и коррозионной стойкости покрытий.

С целью снижения внутренних напряжений и повышения защитно-декоративных свойств покрытий Ni-Sn [22] в электролит добавляются полиэтиленполиамин и N-ацетонитрилморфолина гидрохлорид при следующем соотношении компонентов (г/л): хлористый никель (200–300), хлористое олово (40–50), фтористый аммоний (30–60), фтористый натрий (20–30), полиэтиленполиамид (2–30 мл/л), N-ацетонитрилморфолина гидрохлорид (0,03–0,15).

Исследования микроструктуры и химического состава поверхности покрытий из сплава 35% Ni / 65% Sn, полученных из электролитов с добавкой ОС-20, показали следующие результаты: при температуре 50 °С получают крупнокристаллические покрытия, в которых массовая доля олова составляет 99,8%. Отжиг покрытий в вакууме, соответствующий режимам пайки кристаллов к основаниям корпусов, приводит к увеличению массовой доли никеля в поверхностном слое до 8%. Покрытия после отжига получают более плотными, с включениями неправильной формы.

Объясняется это тем, что при температуре пайки электролитический сплав Ni-Sn переходит в интерметаллические соединения Ni₃Sn₂ и Ni₃Sn₄, что способствует обогащению поверхностного слоя никелем. Кроме того, повышенное содержание никеля в поверхностном слое данного покрытия, очевидно, обусловлено различной сублимацией компонентов сплава, которая в большей степени присуща Sn [23].



Серебряное покрытие

Для создания покрытий с высокой электропроводностью и стабильной величиной переходного сопротивления в местах контактов используется серебрение. Например, в производстве силовых полупроводниковых приборов серебро используется в качестве металлизации кристалла под пайку. В этом случае осуществляется напыление пленки серебра на пластину с кристаллами.

Серебряное покрытие формируется напылением в вакууме с применением методов магнетронного распыления серебряной мишени или термическим испарением серебра из тигля электронным лучом. Более предпочтительным является метод магнетронного распыления, который обеспечивает высокие адгезионные свойства напыляемой пленки. Этим методом получают качественные покрытия толщиной до 2 мкм с высокой производительностью, что является важным фактором в условиях серийного производства.

Для формирования металлизации методом магнетронного распыления используются промышленные вакуумные установки непрерывного действия. Процесс напыления проводится при рабочем давлении газа (аргона) 0,5–1,0 Па при мощности магнетрона до 4 кВт. Для улучшения адгезионных свойств напыляемой пленки поверхность пластин подвергается бомбардировке ионами Ag^+ . Ионная очистка осуществляется в том же рабочем объеме (камере), что и процесс напыления.

Нанесение серебряного покрытия на корпус проводят гальваническим способом только на участки под пайку кристаллов и разварку внутренних выводов. Серебряные покрытия, полученные из обычных электролитов, характеризуются малой твердостью и незначительной износостойкостью. Для улучшения этих параметров в электролит для серебрения вводят соли никеля или кобальта, что приводит к повышению твердости покрытия в 1,5, а износостойкости — почти в 3 раза.

Корпуса для силовых полупроводниковых приборов изготавливают в основном из холоднокатаной листовой меди. На поверхности таких листов присутствует наклепанный слой. Авторами данной работы проводились исследования серебряных покрытий, которые наносились на медные корпуса без полирования и с предварительным электрохимическим полированием поверхности. Анализировались серебро гальваническое и серебро с подслоем никеля. Установлено, что серебряные покрытия на полированной медной основе имеют мелкозернистую структуру, характеризуются более низкой микротвердостью. Эти свойства необходимо учитывать при пайке кристаллов и присоединении внутренних выводов к корпусам с серебряным покрытием.

На медные корпуса серебряное покрытие толщиной 5–6 мкм наносят на подслои химического никеля. Для получения блестящих серебряных покрытий в широком диапазоне плотностей тока при высокой скорости осаждения металла разработан технологический

процесс, состоящий из следующих операций [24]: проводят электрохимическое обезжиривание на катоде в электролите (г/л): NaOH (10–59), Na_2CO_3 (20–30), Na_3PO_4 (30–50), Na_2SiO_3 (3–5), ОП-10 (2–3) при $T = 80–90^\circ C$, $D_k = 2–10 A/dm^2$, $U = 5–12 B$, $\tau = 10–15$ мин; затем промывают в горячей и холодной проточной воде и проводят процесс химического травления в растворе: HNO_3 (1 л), H_2SO_4 (1 л), NaCl (4–10 г/л) при $T = 20–25^\circ C$, $\tau = 2–3$ с; промывают в холодной воде, после чего процесс травления повторяется 2–3 раза.

Химическое декапирование проводят в растворе: HCl (50–100 мл/л), H_2O (900–950 мл) при $T = 20–25^\circ C$, $\tau = 0,5$ мин, промывают в холодной воде. Электролитическое серебрение проводят в электролите (г/л): Ag_2NO_3 (10–45), $K_2Fe(CN)_6 \times 3H_2O$ (50–150), K_2CO_3 (15–30) при $T = 20–25^\circ C$. Параметры импульсного тока: амплитудная плотность 5–8 A/dm², частота 0,5–40 Гц, скважность 4–20. Параметры ультразвуковой обработки: интенсивность в импульсе 0,1–0,5 Вт/см, частота 15–80 кГц, частота посылок импульсов 0,5–40 Гц, затем идет процесс промывки деталей.

Снижение качества операций пайки кристаллов и присоединения внутренних выводов к серебряному покрытию происходит из-за наличия сульфидной пленки Ag_2S на поверхности. Для очистки серебряных покрытий применяют различные методы: механические, химические и электрохимические. Однако данные способы не предотвращают процесса повторного образования Ag_2S .

Подготовка к сборочным операциям корпусов ППИ с серебряным покрытием, а также пайка кристаллов и присоединение внутренних выводов к данным покрытиям рассмотрены в отдельных работах [25, 26].

Пайка кристаллов к основаниям корпусов ППИ

Существуют различные способы монтажа полупроводниковых кристаллов к основаниям корпусов. Качество пайки кристалла с основанием корпуса во многом зависит от месторасположения припоя перед пайкой. Возможно традиционное размещение прокладки припоя непосредственно под кристаллом, однако в процессе пайки оксидные пленки и загрязнение на поверхности прокладки при расплавлении остаются в зоне шва, что ухудшает смачиваемость припоем поверхности кристалла и основания корпуса, нарушает сплошность шва, а это, в свою очередь, приводит к ухудшению теплопроводности шва и снижению надежности полупроводниковых изделий.

Для улучшения смачивания припоем паяемой поверхности кристалла и основания корпуса широко используется капиллярный эффект заполнения зазора припоем в процессе пайки кристалла [27]. Перед пайкой в непосредственном касании одной из боковых граней кристалла располагается навеска припоя в виде одного или двух шариков (в зависимости от площади кристалла). Детали фиксируются относительно корпуса спе-

циальной кассетой. Кассету со сборками помещают в водородную печь, где при температуре пайки происходит расплавление припоя, который под действием капиллярных сил заполняет зазор между кристаллом и корпусом, смачивает паяемые поверхности и при кристаллизации образует паяный шов. Характерной особенностью этого процесса является то, что оксидные пленки и загрязнения остаются за пределами паяного шва — в месте первоначального расположения навески припоя.

Основным недостатком данного способа является высокая температура нагрева, которая значительно выше температуры плавления припоя. Это необходимо для разрушения оксидной пленки припоя и обеспечения его капиллярного течения. Кроме того, при пайке кристаллов больших размеров, особенно в полупроводниковых приборах для силовой электроники, невозможно получить площадь спаев, равную площади кристалла. Из-за неполного смачивания соединяемых поверхностей в паяном шве образуются непропаи (в основном на участке кристалла, противоположном месту расположения навески припоя).

Для увеличения площади спаев между кристаллом и корпусом на верхней плоскости корпуса формируют V-образные канавки глубиной 25–75 мкм, располагаемые друг от друга на расстоянии 0,25–1 мкм. В случае использования корпусов с канавками необходимо при пайке корпус или кристалл подвергать воздействию ультразвуковых или низкочастотных колебаний. Механические колебания должны быть направлены вдоль канавок. В противном случае при пайке кристаллов больших размеров V-образные канавки являются очагами непропаев [28].

При пайке кристаллов размером менее 3×3 мм используют как ультразвуковые, так и низкочастотные колебания, а при пайке кристаллов больших размеров применяются в основном низкочастотные колебания с амплитудой до 0,5–0,8 мм.

Для контактно-реактивной низкотемпературной пайки бессвинцовыми припоями фирма Resma (Freiberg, Германия) выпускает пасту на основе композиционного припоя [29]. В комбинации порошков нескольких припоев с реактивной присадкой при расплавлении протекают реакции, ускоряющие процесс пайки. При охлаждении в паяном шве возникает структура дисперсионного упрочнения с высокими термическими и механическими характеристиками.

Разработан способ монтажа кристаллов БИС с использованием припоя на основе цинка [30], по которому на паяемую сторону кристалла напыляют алюминий толщиной 0,7–1,2 мкм, а затем проводят пайку к корпусу, покрытому припоем цинк-алюминий-германий (ЦАГ).

Недостатком данного способа является высокая трудоемкость изготовления полупроводниковых изделий, заключающаяся в изготовлении сплава ЦАГ и нанесении его на монтажную площадку методом электрического взрыва фольги. Это требует наличия специ-

ального дорогостоящего оборудования. Кроме того, при посадке кристаллов на сплав ЦАГ необходимо создавать наименьшее удельное давление кристалла на расплав и выполнять траектории движения кристалла в виде восьмерки для разрушения поверхностной оксидной пленки. Соблюдение этих требований особенно необходимо для кристаллов с размерами, превышающими 4×4 мм, так как с ростом площади кристалла увеличивается вероятность непропаев и оксидных включений. Более того, смачиваемость и растекание припоя ЦАГ по алюминиевой металлизации кристалла ухудшаются с течением времени хранения перед пайкой.

Для пайки полупроводниковых кристаллов силовых полупроводниковых приборов с использованием бессвинцовых припоев разработан еще один способ [31]. Сущность его заключается в том, что на алюминий на паяемой стороне кристалла наносят цинк, а пайку осуществляют к основанию корпуса, покрытому оловом, при этом толщины слоев цинка и олова выбирают исходя из заданной толщины паяного шва и образования эвтектического сплава цинк-олово. Пайка осуществляется в защитной среде при температуре несколько выше температуры образования эвтектического сплава Zn-Sn. При этом площадь спая равна площади кристалла.

Использование предлагаемого способа пайки полупроводниковых кристаллов к основаниям корпусов обеспечивает по сравнению с существующими способами следующие преимущества: упрощает технологический процесс, повышает качество паяных соединений, исключает использование свинца при пайке.

Закключение

Применение бессвинцовых припоев и покрытий естественно приведет к изменению технологии пайки и в целом сборочных процессов. Потребуется корректировка режимов пайки и, как следствие, доработка технологического оборудования. Необходимо проведение комплексных испытаний бессвинцовистых паяных соединений на прочность, тепловое сопротивление, коррозионную стойкость, совместимость с материалами и покрытиями обратной стороны кристаллов и оснований корпусов ППИ.

При решении вопроса о надежности паяных соединений, наряду с выбором оптимальных способов и режимов пайки, необходимо учитывать состав и свойства паяемых покрытий. Анализ покрытий паяемых поверхностей кристаллов и оснований корпусов показал, что для пайки бессвинцовыми припоями в первую очередь целесообразно провести исследования следующих покрытий: цинковое, никелевое, никель-олово, серебряное, оловянное, цинк-олово и олово-висмут.

Разработан способ пайки полупроводниковых кристаллов силовых полупроводниковых приборов с использованием бессвинцовых

припоев. Сущность способа пайки заключается в том, что на алюминий на паяемой стороне кристалла наносят цинк, а пайку осуществляют к основанию корпуса, покрытому оловом, при этом толщины слоев цинка и олова выбирают исходя из заданной толщины паяного шва и образования эвтектического сплава цинк-олово.

Литература

1. Улиг Г. Г., Ревы Р. У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику: Пер. с англ. / Под ред. А. М. Сухотина. Л.: Химия. 1989.
2. Груев И. Д., Матвеев Н. И., Сергеева Н. Г. Электрохимические покрытия изделий радиоэлектронной аппаратуры. М.: Радио и связь. 1988.
3. Leest R. E. On the atmospheric corrosion of thin copper films // *Werkst und Korros*. 1986. Vol. 37. № 12.
4. Bader W. G. Dissolution of Au, Ag, Pd, Pt, Cu and Ni in a molten tin lead solder // *Welding Research Supplement*. 1969.
5. Зенин В. В., Батаев С. В., Чернышев А. В. Установка для исследования растворения золотой микропровода в жидких низкотемпературных припоях // *Электронная техника. Сер. 7. Технология, организация производства и оборудование*. 1989. Вып. 4.
6. Зенин В. В., Кольчев А. И., Осенков В. В., Рыжков Ф. Н. Способ пайки сопротивлением. А.с. № 1417318 (СССР). 1988.
7. Зенин В. В., Беляев В. Н., Сегал Ю. Е., Колбенков А. А. Бессвинцовистые припои в технологии производства изделий микроэлектроники // *Микроэлектроника*. 2003. Том 32. № 4.
8. Beine Hilmar. Bleifrei aktuell // *Productronic*. 1999. № 12.
9. Krempelsauer Ernst. Bleifrei loten: Silber und Kupfer statt Blei // *Elektor (BRD)*. 2000. V. 31. № 5.
10. Sakai Yoshinori, Suetsugu Kenichiro, Yamaguchi Atsushi. Solder alloy of electrode for joining electronic parts and soldering method // *Matsushita Electric Industrial Co., Ltd. Пат. 6077477, США. Заявл. 06.06.97. Оpub. 20.06.00.*
11. Kariya Yoshiharu, Otsuka Masahisa. Fatigue characteristic nonleaded solders // *Materia Mater. Jap.* 1999. V. 38. № 12.
12. Dutkiewicz Jan. Stop lutowniczy in formie tasmu lub prozku // *Pol. Akad. Nauk. Inst. Met. Inz. Mater. Пат. 179234 Польша. Заявл. 19.04.96. Оpub. 27.10.97.*
13. Matsunaga Junichi, Nakahara Yuunosuke, Ninomiya Ryuji. Lead-free tin-silver-based soldering alloy // *Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd. Пат. 5993736, США. Заявл. 26.05.98. Оpub. 30.11.99.*
14. Matsunaga Junichi, Ninomiya Ryuji. Tin-silver-based soldering alloy // *Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd. Пат. 5958333, США. Заявл. 15.08.97. Оpub. 28.09.99.*
15. Kruppa Werner. Bleifrei Lötten — schon heute anfangen! // *Productronic*. 1999. V. 19. № 12.
16. Bannert P. Bleifreies Lötten in der Elektroindustrie // *Bracke*. 2001. № 1.
17. Гальванические покрытия в машиностроении: Справочник: В 2 т. / Под ред. М. А. Шлугера. М.: Машиностроение, 1985. Т. 1.
18. Заец Юрий. Почему мы отказались от использования свинца // *Компоненты и технологии*. 2004. № 3.
19. Зенин В. В., Бокарев Д. И., Сегал Ю. Е., Фоменко Ю. Л. Свойства покрытий траверс корпусов силовых полупроводниковых приборов // *Петербургский журнал электроники*. 2002. № 4.
20. Кушнер Д. К., Достанко А. П., Хмыль А. А., Козинцев С. И., Качеровская Ф. Б. Электролит никелирования. А.с. SU 1640210 A1 C 25 D 3/12. Оpubл. 07.04.91. Бюл. № 13.
21. Кушнер Д. К., Достанко А. П., Власенко В. Н., Хмыль А. А. и др. Электролит для осаждения покрытий сплавом олово — никель. А.с. SU 1618788 A1 C 25 D 3/60. Оpubл. 07.01.91. Бюл. № 1.
22. Кушнер Д. К., Достанко А. П., Козлов Н. С., Козинцев С. И. и др. Электролит для осаждения покрытий сплавом олово — никель. А.с. SU 1468980 A1 C 25 D 3/60. Оpubл. 30.03.89. Бюл. № 12.
23. Спиридонов Б. А., Березина Н. Н. Структура гальванического сплава Sn-Ni, полученного из фторидхлоридного электролита с добавками ОС-20 // *Вестник ВГТУ, серия «Материаловедение»*, 1999. Вып. 1.6.
24. Коновалов Е. Г., Хмыль А. А., Луговский В. П. Способ электролитического серебрения изделий. А.с. 633938. Оpubл. 25.11.78. Бюл. № 43.
25. Зенин В. В., Бокарев Д. И., Сегал Ю. Е., Спиридонов Б. А. Подготовка к сборочным операциям корпусов ИЭТ с серебряным покрытием // *Шумовые и деградационные процессы в полупроводниковых приборах: Материалы докл. науч.-техн. семинара. М: МНТОРЭС им. А. С. Попова, 2003.*
26. Зенин В. В., Сегал Ю. Е., Беляев В. Н. Способ подготовки к пайке изделий с серебряным покрытием. Пат. 2194597 RU, 7B 23K 1/20. Заявл. 18.07.01. Оpubл. 20.12.02. Бюл. № 35.
27. Пат. EP (EPB) № 0316026 A1, кл. 6 H 01 L 21/00. Оpubл. 17.05.89.
28. Зенин В. В., Беляев В. Н., Сегал Ю. Е., Фоменко Ю. Л. Пайка полупроводниковых кристаллов к основаниям корпусов // *Петербургский журнал электроники*, 2001. № 2.
29. Bis 150 C bleifrei verbinden // *Ind.-Anz.* 2000. V. 122. № 17.
30. Маслова К. В., Мохте С. О., Панкратов О. В. и др. Монтаж кристаллов БИС с использованием припоя на основе цинка // *Электронная промышленность*. 1989. № 6.
31. Зенин В. В., Беляев В. Н., Сегал Ю. Е. Способ монтажа полупроводниковых кристаллов больших размеров в корпуса. Пат. 2212730 RU, 7 H 01 L 21/52. Заявл. 14.05.01. Оpubл. 20.09.03. Бюл. № 26.