

Функция свинца

для предотвращения образования «усов» в покрытиях из олова

Самопроизвольный рост «усов» (нитевидных монокристаллов) олова является одним из последствий полного отсутствия свинца.

**Ван Жанг
Феликс Швагер**

Перевод: Андрей Новиков

andrej.novikov@uni-rostock.de

Для лучшего понимания механизмов роста «усов» было исследовано влияние свинца на осаждение слоя из матового олова при различных конфигурациях этих осадений относительно катодной поляризации, кристаллографических и микроструктурных свойств. Также было исследовано образование интерметаллических фаз Cu-Sn на приграничных слоях между Sn или SnPb и медной подложкой в комнатных условиях хранения. Кроме того, с помощью изгибаемых полосок были измерены внутренние напряжения осажденных слоев из чистого олова и сплава Sn60Pb40 в зависимости от времени хранения. Полученные в ходе данных исследований результаты показали, что свинец предотвращает рост оловянных «усов» за счет образования планарной интерметаллической фазы Cu-Sn. Вследствие роста интерметаллической фазы было зафиксировано снижение сжимающего напряжения. Очевидно, что присутствие свинца увеличивает диффузию в атомной решетке меди и за счет увеличения диффузии через решетку и границы зерен ведет к образованию интерметаллической фазы Cu-Sn с большим объемом. Прочие факторы, как, например, преобладание [220]-структуры олова и шаровидная структура зерен, могут также оказывать влияние на рост «усов».

Введение

Гальванически осажденные сплавы Sn-Pb использовались на протяжении длительного времени в электронных узлах в качестве паяных соединений. Европейское законодательство запрещает использование свинца в электрических и электронных приборах с 1 июля 2006 года вследствие вступления в силу директивы RoHS. Это привело к интенсивным исследованиям и разработкам во всем мире с целью нахождения альтернативных паяемых бессвинцовых покрытий. В последние годы на рынке появились новые процессы для осаждения покрытий из олова и его сплавов. При выборе покрытий из олова — олово-серебро, олово-висмут, олово-медь — в качестве паяемых покрытий особого внимания заслуживает гальванически осажденное

чистое олово. Данное покрытие также было хорошо принято электронной промышленностью в качестве замены покрытия олово-свинец из-за меньших затрат и более простого контролирования процесса. Критическим пунктом в долгосрочной надежности чистого олова в электронных компонентах является риск образования нитевидных оловянных «усов». Их длина может быть достаточной для вызывания коротких замыканий между соседними проводниками [1].

Оловянные «усы» — это монокристаллы (рис. 1) диаметром в несколько микрометров (от 1 до 10) и длиной до нескольких миллиметров. Они растут самопроизвольно из слоев олова при комнатной температуре в течение нескольких дней или лет после осаждения слоя. Длительность инкубации и скорость роста оловянных «усов» могут изменяться в зависимости от свойств слоя олова, основного материала и условий хранения. Феномен роста «усов» олова известен уже более 50 лет. Несмотря на это, лишь в последние 10 лет этот феномен стал усиленно изучаться в связи с переходом электронной промышленности на производство бессвинцовых компонентов [2, 3]. Были приложены большие усилия для понимания механизма возникновения и роста оловянных «усов» и нахождения эффективных путей предотвращения их образования в электронных продуктах [4, 5].

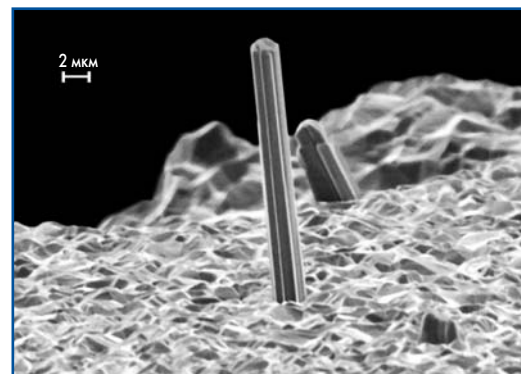


Рис. 1. «Ус» олова на поверхности матового олова при комнатной температуре

Комплексная характеристика роста «усов» значительно усложняет фундаментальное понимание механизма роста. Многочисленные переменные величины оказывают влияние на рост оловянных «усов», такие как, например:

- условия осаждения и толщина слоя олова [6–9];
- микроструктура олова и направление роста кристаллов;
- основной материал (подложка) и состояние его поверхности;
- совместное осаждение легирующих металлов;
- условия хранения осажденных слоев (температура, влажность, влияние кислорода).

Хотя многими авторами были представлены различные модели, описывающие рост «усов» [10–12], ни одна из этих моделей, имеющих экспериментальное подтверждение, не смогла добиться всеобщего признания. Общепризнанным является факт образования сжимающего напряжения в слое олова после осаждения, которое играет ключевую роль в процессе образования и роста «усов». Одной из главных причин возникновения сжимающих напряжений, возможно, является формирование интерметаллической фазы Sn-Cu на приграничном слое между осажденным слоем олова и медной поверхностью подложки, особенно рост фазы Cu_6Sn_5 (фаза η). Необходимо заметить, что образование интерметаллической фазы не обязательно ведет к возникновению сжимающего напряжения в слое олова. Характерно, что существуют две модели роста интерметаллических фаз, которые могут вести либо к сжимающему, либо к растягивающему напряжению.

В случае если образование интерметаллической фазы медь-олово происходит за счет механизма диффузии в границах зерен и в одинаковой степени за счет механизма диффузии в атомной решетке, рост интерметаллической фазы происходит равномерно. Это ведет к уменьшению объема:

$$\Delta V(1) = -3\% \\ = V_2(1Cu_6Sn_5 + 6Sn) - V_1(11Sn + 6Cu).$$

За счет этого возникает растягивающее напряжение, которое не может вести к росту «усов». В большинстве случаев рост интерметаллической фазы при повышенной температуре происходит относительно равномерно.

В случае если образование интерметаллической фазы медь-олово происходит за счет диффузии в границах зерен, образованная область интерметаллической фазы неравномерна. Этот факт основывается на более быстрой диффузии меди в области границ зерен, чем в атомной решетке зерен олова, что ведет к увеличению объема за счет размещения атомов меди в кристаллической решетке олова:

$$\Delta V(1) = +20\% \\ = V_2(1Cu_6Sn_5 + 6Sn) - V_1(11Sn).$$

Что, в свою очередь, приводит к образованию сжимающих напряжений, следствием которых может быть рост «усов».

Другие исследования показали, что увеличение сжимающего напряжения возможно из-за образования оксида олова на поверхности осажденного слоя [13]. Однако подобная модель окисления не может объяснить влияния материала подложки, которое было зафиксировано в ходе лабораторных экспериментов и подтверждено практическими наблюдениями. Наряду с моделью сжимающего напряжения в некоторых исследованиях также предлагается модель рекристаллизации, где рост «усов» часто связывается с изменением структуры атомной решетки, которое было установлено с помощью рентгеновского излучения [14].

Из этого следует, что осаждение свинца (от 5 до 40 процентов массы) в слое олова эффективно сокращает или полностью исключает рост оловянных «усов». Данный вывод основывается на эмпирических исследованиях и более чем сорокалетней практике промышленного производства. Несмотря на то, что свойства сплавов Sn-Pb при создании паяных соединений на медной поверхности хорошо изучены (особенно это касается образования интерметаллической фазы медь-олово при температуре около точки плавления [15]), по данным авторов, не существует полного исследования по предотвращению роста «усов» за счет свинца, а также однозначной модели по эффективному предотвращению роста «усов» за счет свинца.

В статье исследованы факторы влияния присутствия свинца на свойства осаждаемых слоев и на образование интерметаллических фаз Cu-Sn при комнатной температуре. Данные исследования охватывают электрохимические характеристики при осаждении, ориентацию кристаллов, микроструктуру осаждаемых слоев, состав и ориентацию кристаллов интерметаллических фаз между слоем и подложкой и состояния напряжений в слоях при хранении. Целью данной работы было получение основной информации о влиянии свинца в слоях олова.

Экспериментальная часть

Изготовление опытных образцов из Sn и Sn-Pb

В качестве подложки для осаждения слоев были использованы стандартные полоски (рис. 2) из сплава меди С19400 со следующим составом: 97,5% меди, 2,35% железа, 0,03%

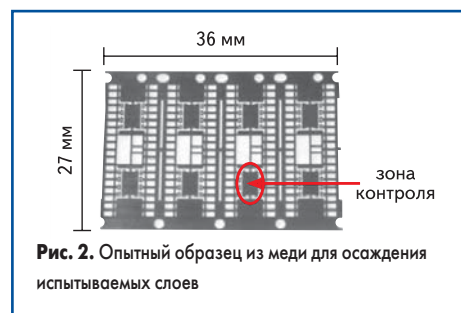


Рис. 2. Опытный образец из меди для осаждения испытываемых слоев

фосфора и 0,12% цинка. Перед осаждением олова каждая подложка проходила обработку в несколько этапов: катодное щелочное обезжиривание, промывка, химическое травление для удаления оксида меди с поверхности (глубина травления менее — 0,5 мкм) и вторичная промывка. Гальваническое осаждение проводилось при постоянной плотности тока 15 А/дм² и циркуляции с помощью магнитной мешалки. Время осаждения слоя олова или олово-свинец с толщиной 10 мкм составляло около двух минут.

Для исследований был выбран электролит на базе метансульфокислоты. Единственными переменными величинами в данном исследовании были концентрации растворенного олова и свинца (Sn^{2+} и Pb^{2+}). В таблице 1 представлен состав осажденных сплавов. Их толщина и состав сплавов были определены с помощью рентгеновского излучения (Fischer XDM).

Электрохимические измерения

Для построения поляризационных кривых была применена традиционная система из трех электродов фирмы Radiometer Analytical (VoltaLab). В качестве рабочего электрода использовалась вращающаяся пластинка с площадью 20 см². Противоположным электродом служил платиновый провод, а электродом сравнения — серебро/хлорид серебра (1,0 М). Для получения воспроизводимых результатов при высоких концентрациях металлов была установлена достаточно высокая скорость подачи (Scanrate) со значением 50 мВ/с.

Характеристика слоев

Снимки рентгеновского структурного анализа (XRD) слоев производились с помощью дифрактометра типа X'Pert X-Ray фирмы Philips с источником $Cu_{K\alpha}$: сразу после осаждения и после трех месяцев хранения. Микроструктура в поперечном срезе микрошлифа

Таблица 1. Опытные образцы и «усы» после хранения в течение 6 месяцев

№	Концентрация металлов в растворе	Толщина слоя, мкм	Состав сплава	Класс «усов»	
				Опыты	Данные из практики
а	$Sn^{2+} - 0,55 M$	10	100% Sn	3–4	4
б	$Sn^{2+}:Pb^{2+} - 0,53:0,02 M$	10	95% Sn, 5% Pb	0	1*
в	$Sn^{2+}:Pb^{2+} - 0,51:0,04 M$	10	90% Sn, 10% Pb	0	1*
г	$Sn^{2+}:Pb^{2+} - 0,42:0,13 M$	10	60% Sn, 40% Pb	0	0

Класс 0: нет «усов»;

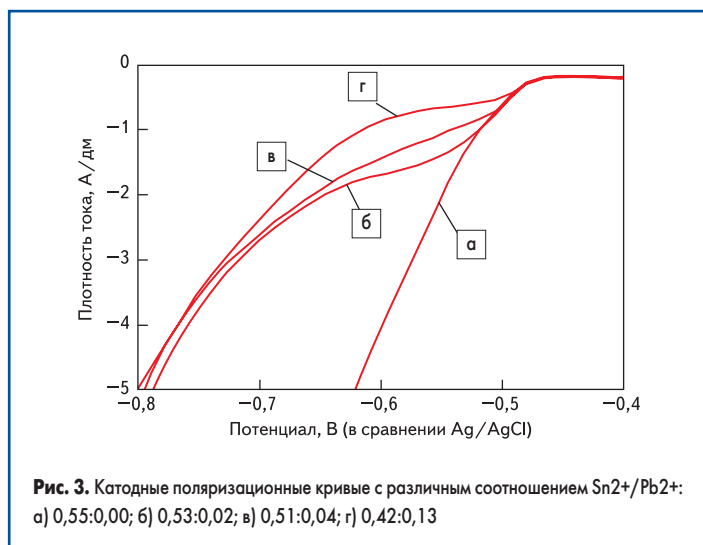
класс 1: «усы» образуются редко, короткие (< 5 мкм);

класс 2: «усы» образуются редко, длина (5–25 мкм);

класс 3: «усы» встречаются чаще, с короткой и средней длиной (>25 мкм);

класс 4: длинные «усы» (>25 мкм; диаметром 3–4 мкм)

* В отдельных случаях



и морфология поверхности были исследованы с помощью фокусированного ионного луча (FIB — Focused Ion Beam) на установке типа Vectra 980 Multi-beam FIB фирмы FEI и атомно-силового микроскопа (AFM — Atomic Force Microscopy) типа Nanoscope III Instrument фирмы Digital Instruments, Санта Барбара, Калифорния/США. Исследования AFM проводились в режиме контакта с кантилевером из нитрида кремния.

Условия хранения и контроль образования «усов»

Образцы с осажденными слоями хранились некоторое время в комнатных условиях (20–25 °С, 40–80% относительной влажности). Для определения роста «усов» образцы исследовались после шести месяцев хранения с помощью оптического и электронного микроскопов (REM). Классификация усов проводилась согласно [7].

Характеристика интерметаллических фаз Cu-Sn

Рост интерметаллических фаз Cu-Sn на границе между подложкой и осажденным слоем после определенного срока хранения исследовался с помощью селективного травливания слоя олова или олово-свинец водным раствором *o*-нитрофенола (35 г/л) и NaOH (50 г/л). Освобожденная после травления интерметаллическая фаза и ее состав исследовались затем методом XRD. Расчет скорости роста фазы происходил на основании разницы в весе подложки перед осаждением и после осаждения, хранения и травливания слоя. Дополнительно была исследована морфология поверхности и поперечного среза методами AFM и FIB. Анализ морфологии интерметаллической фазы Cu-Sn подробно описан в [9].

Измерение напряжений

Как уже было отмечено во введении, считается, что сжимающие напряжения в слоях олова за счет неравномерного роста интерметаллических фаз Cu-Sn являются причиной роста «усов». Применение различных методов для измерения напряжений, как, например, XRD или изменение геометрических размеров измерительных полосок, показали корреляцию

между сжимающими напряжениями в слое и тенденцией к росту «усов» [11, 12, 16].

Однако до сих пор нет стандартного метода для численного измерения расположенности к образованию «усов» для различных слоев олова, прежде всего из-за небольших абсолютных значений (от 0 до 20 МПа), которые были получены при измерении различными методами. В этой статье указаны только различия в значениях напряжения между двумя вариантами: чистое олово и сплав Sn60Pb40, определенные с помощью изменения геометрических размеров измерительных полосок. Опытные образцы из сплава меди С19400 (производитель Speciality Testing & Development Co.) были покрыты слоем из чистого олова или сплава Sn60Pb40 согласно описанию данного процесса, приведенному ранее. Состояние напряжения (сжатие или растяжение) слоев измерялось за счет отклонения образцов с осажденным слоем в зависимости от срока хранения, и это отклонение пересчитывалось в значения напряжения.

Результаты исследований

Свинец и образование «усов»

В таблице 1 представлена расположенность к образованию «усов» для различных слоев олова и сплава олово-свинец из проведенных опытных исследований, а также из практического опыта. Значения из этой таблицы, так называемые классы «усов», показывают однозначное сокращение расположенности к образованию «усов» при увеличении содержания свинца от 0 до 40%. При достижении значения содержания свинца, соответствующего эвтектическому сплаву (37%), «усы» больше не возникают.

Свинец и характеристика поляризации

На рис. 3 показаны катодные поляризационные кривые для электролита чистого олова и электролитов с различным содержанием свинца. При отсутствии свинца постоянно возрастает плотность тока восстановления, начиная от значения около $-0,45$ В. Со свинцом восстановление начинается при том же значении потенциала, но имеет платообразный вид и до-

стигает плато при значениях между $-0,49$ и $-0,52$ В. Дальнейшее увеличение плотности тока продолжается при значениях $-0,7$ В.

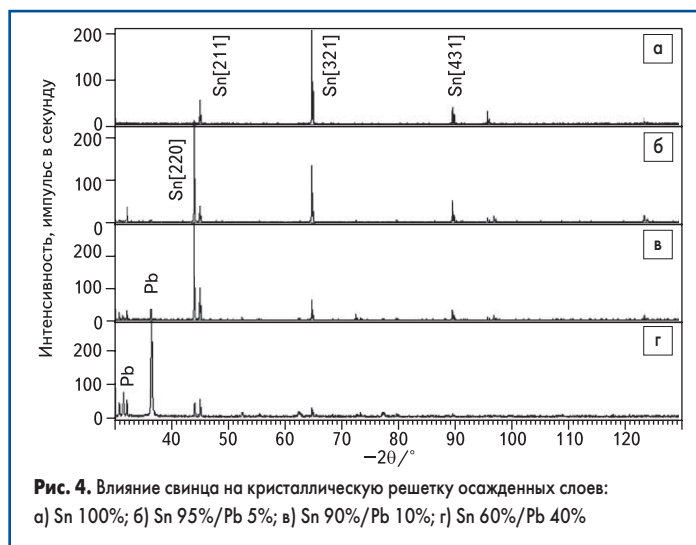
Это указывает на то, что осаждение олова приостанавливается: при плотности тока в 5 А/дм² разница напряжений между оловом и сплавом олово-свинец достигает значения около 180 мВ. Плотность тока в области плато между $-0,5$ и $-0,7$ В снижается при увеличении содержания свинца. Это означает, что ингибирующий эффект напрямую зависит от концентрации свинца. Связь между поляризацией и металлами сплава, свинцом и оловом, в осажденном слое уже была описана в предыдущих работах [17]. Однако причина ингибирования не ясна. Возможной причиной может быть изменение текстуры кристаллизации осадков и ускорение образования центров кристаллизации при росте слоев из-за повышенных значений напряжения.

Свинец и кристаллизация

С помощью спектров дифракции рентгеновских лучей было установлено влияние свинца на ориентацию кристаллов слоев олова и сплава олово-свинец (рис. 4). На рис. 4а показан типичный спектр с предпочтительной ориентацией чистого олова. За счет добавления 5% (рис. 4б) и 10% (рис. 4в) свинца ослабляется пик олова [321], в то время как пик олова [220] доминирует в слоях с 5% и 10% свинца без существенного пика самого свинца.

С повышением содержания свинца до 40% (рис. 4г) самым сильным сигналом является пик при $2\theta = 36,4^\circ$, текстура слоя явно выражена, она характерна последующими пиками с такой же амплитудой, но больше не наблюдается. Образцы были повторно исследованы после трех месяцев хранения. Изменений в спектрах дифракции рентгеновских лучей зафиксировано не было. Это означает, что за это время рекристаллизация не происходила.

Снимки с атомно-силового микроскопа представлены на рис. 5. На них видно изменение морфологии поверхности после добавления 5% свинца, хотя размер зерен в слое из-за этого практически не изменяется. Слой чистого олова имеет более гладкую поверхность по сравнению со слоем с 5%-ным содержанием



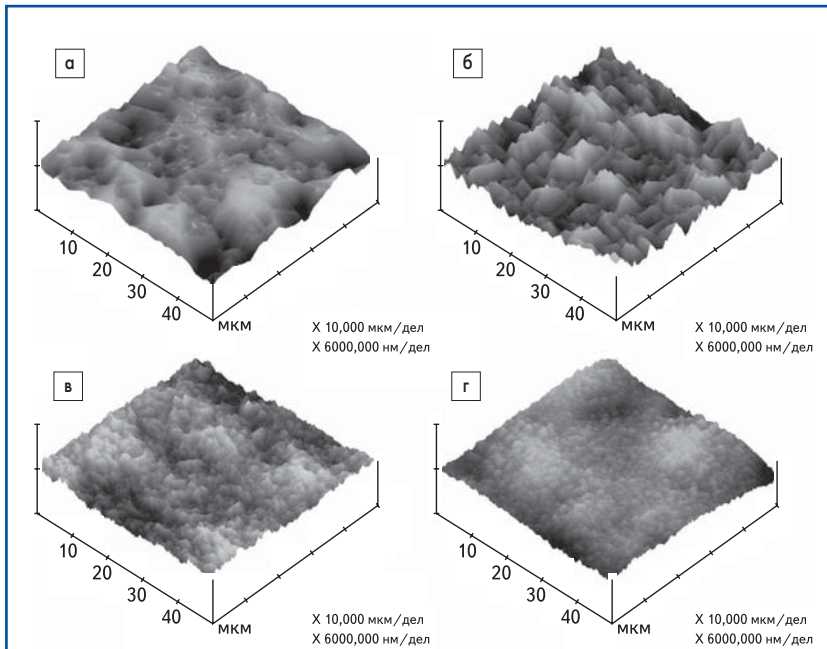


Рис. 5. Влияние свинца на морфологию поверхности слоев олова (снимки слоев методом AFM): а) Sn 100%; б) Sn 95%/Pb 5%; в) Sn 90%/Pb 10%; г) Sn 60%/Pb 40%

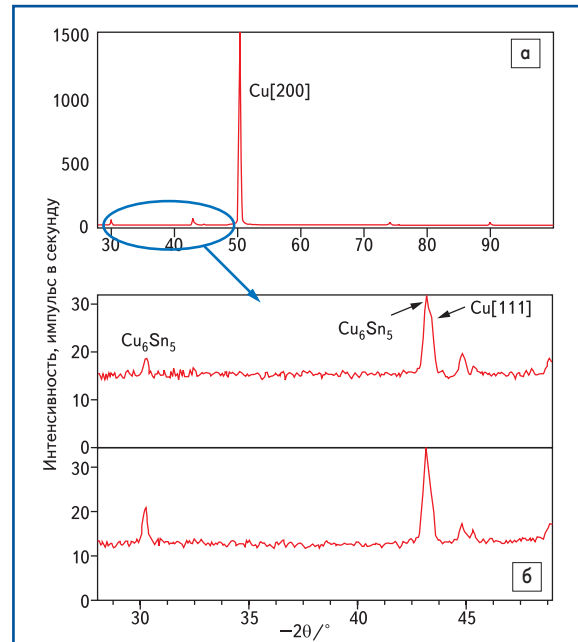


Рис. 7. а) Типичная диаграмма, полученная методом дифракции рентгеновских лучей на опытном образце после селективного травления олова; б) интерметаллическая фаза на чистом олове (посередине) и на сплаве Sn60Pb40

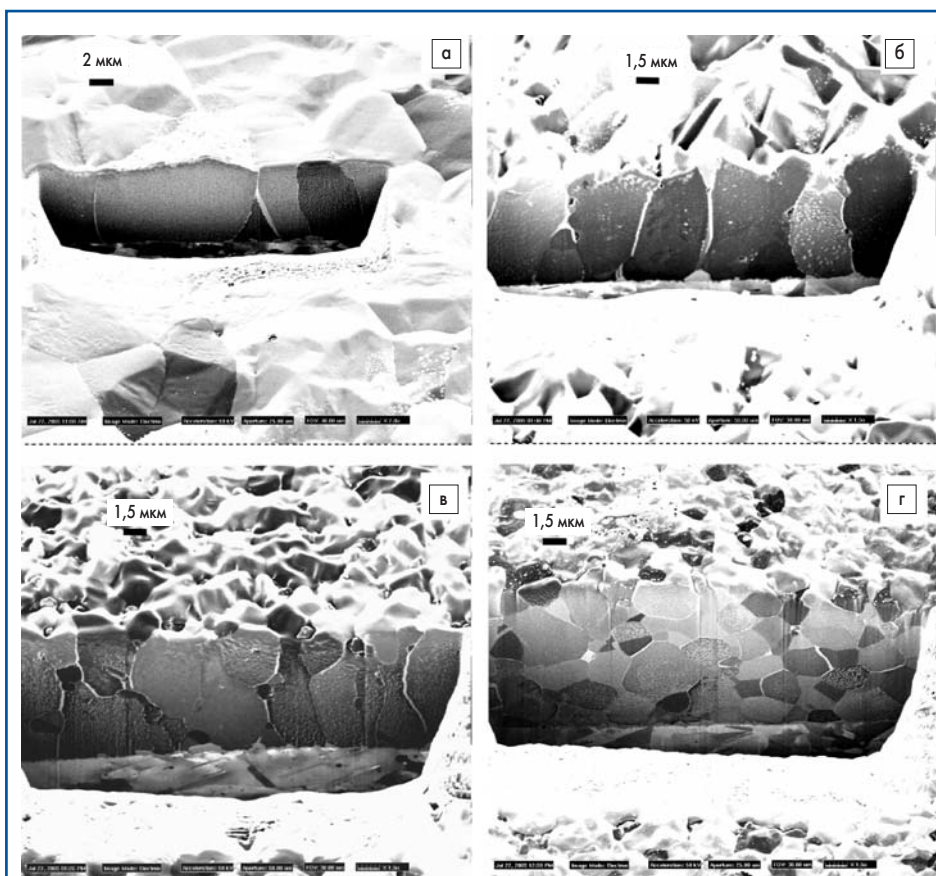


Рис. 6. Снимки FIB поперечных срезов показывают влияние свинца на микроструктуру исследуемых слоев олова: а) Sn 100%; б) Sn 95%/Pb 5%; в) Sn 90%/Pb 10%; г) Sn 60%/Pb 40%

свинца. Значительные изменения морфологии поверхности происходят при увеличении содержания свинца до 10 и 40%. Снимки AFM указывают на постоянное уменьшение размера зерен с 5–6 мкм в чистом олове до 2–3 мкм в слое с 40%-ным содержанием свинца.

Исследования с помощью метода FIB поперечных срезов (рис. 6) подтверждают резуль-

таты относительно уменьшения размера зерен, полученные методом AFM. Наряду с изменением размера зерен также была установлена более отчетливая их структура, особенно при сравнении чистого олова со сплавом Sn60Pb40. При сравнении слоев с 5% и 10% свинца была зафиксирована микроструктура, которая дает основания полагать, что быстрое образование

центров кристаллизации связано с повышением содержания свинца. Увеличение содержания свинца зависит в свою очередь от повышения перенапряжения. При превышении критического перенапряжения учащаются образование центров кристаллизации, и размер зерен уменьшается [18].

Свинец и интерметаллические фазы

Интерметаллические фазы Cu-Sn исследовались методом дифракции рентгеновских лучей после селективного травления. На рис. 7 представлена типичная диаграмма, полученная на опытном образце после селективного травления олова, на которой виден явный пик меди подложки, а также прочие маленькие пики, которые не были зафиксированы при исследовании слоев олова и олова-свинца. Пиков олова и свинца зафиксировано не было, что указывает на полное удаление слоя Sn или SnPb. Более подробное рассмотрение чистого олова и Sn60Pb40 в области 2θ показало, что оба образца содержат одинаковую интерметаллическую фазу Cu_6Sn_5 с пиком при $2\theta = 30,2^\circ$ и $2\theta = 43,0^\circ$.

Скорость образования интерметаллической фазы после двух месяцев хранения была определена с помощью взвешивания. Результаты этих измерений представлены в таблице 2. Вопреки ожиданиям, полученные значения указывают на то, что скорость роста интерметаллической фазы Cu-Sn практически не уменьшается при увеличении содержания свинца в слое олова до 40%. Необходимо принять во внимание то, что свинец не образует с медью интерметаллических фаз, но, несмотря на это, уменьшенное содержание олова в сплаве Sn60Pb40 не оказывает влияния на скорость образования интерметаллической фазы. Это наблюдение подтверждает факт того, что подавление образования «усов» за счет свинца не связано с уменьшением

Таблица 2. Рост интерметаллических фаз после двух месяцев хранения

Слой	Интерметаллическая фаза
Sn 100%	13,6 мг/дм ²
Sn 95%/Pb 5%	13,6 мг/дм ²
Sn 90%/Pb 10%	11,8 мг/дм ²
Sn 60%/Pb 40%	12,7 мг/дм ²

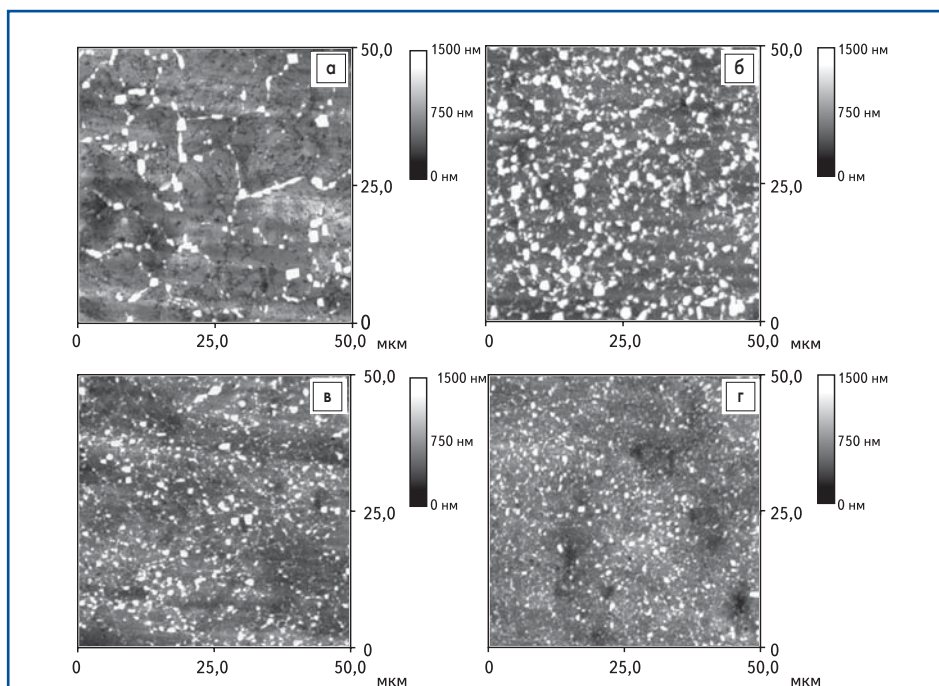
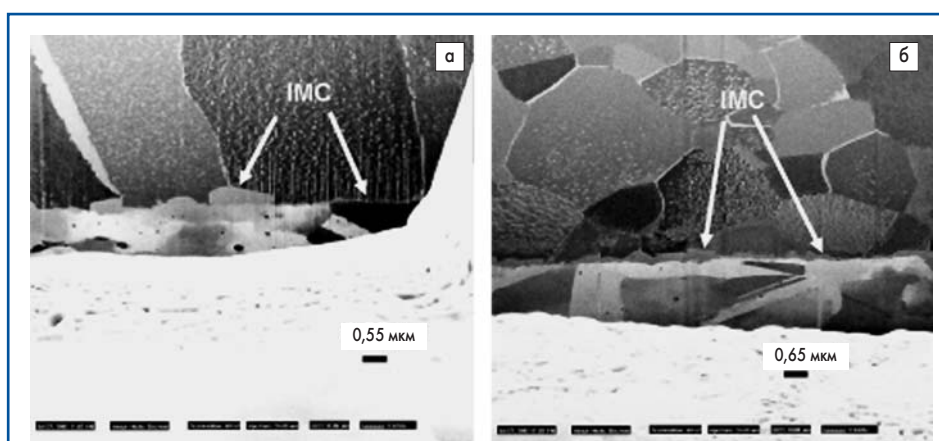
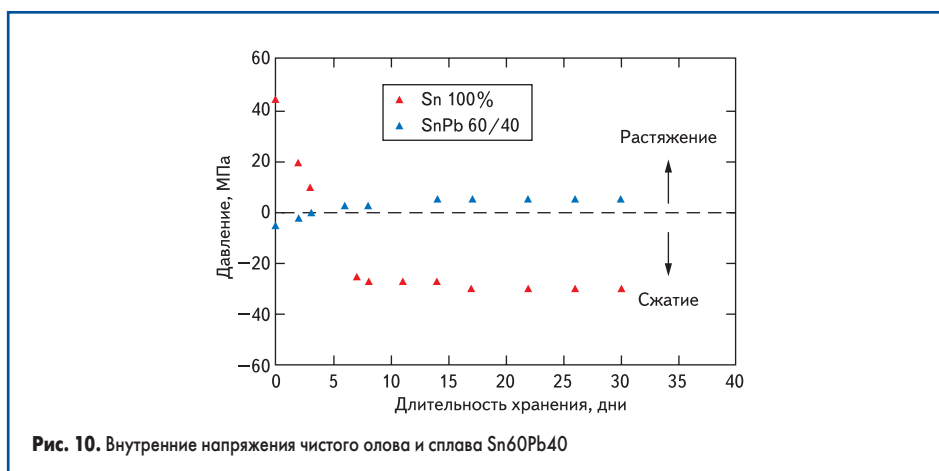
образования интерметаллической фазы Cu-Sn. Полученные результаты подтверждают и то, что совместное осаждение свинца с оловом оказывает даже ускоряющий эффект на рост интерметаллической фазы Cu-Sn, так как скорость образования интерметаллической фазы остается неизменной при уменьшении содержания олова в сплаве Sn60Pb40.

Как уже было сказано, возникновение внутренних напряжений в слое критично, и расположенность к образованию «усов» напрямую зависит от характера роста интерметаллической фазы Cu-Sn. Снимки AFM поверхности интерметаллических фаз различных осадочных слоев (рис. 8) показывают непрерывное изменение морфологии в зависимости от частоты расположения зерен Cu-Sn, которая значительно возрастает при увеличении содержания свинца в сплаве. Также было установлено заметное уменьшение размера зерен интерметаллической фазы Cu-Sn, особенно в сплавах с содержанием свинца 10% и 40%. При сравнении плотности зерен Cu-Sn и микроstructures слоев олова и олово-свинец (рис. 5 и 6) создается впечатление, что диффузия меди изменяется с возрастанием содержания свинца: от диффузии через границы зерен к диффузии через границы зерен и кристаллическую решетку. Это соответствует дальнейшему наблюдению в данном исследовании: образование интерметаллических фаз ускоряется при увеличении содержания свинца (уменьшении содержания олова) в сплаве.

Это предположение подтверждается снимками FIB поперечных срезов слоев (рис. 9). В слоях из чистого олова интерметаллические фазы расположены преимущественно на границах зерен олова. Непосредственно под зернами олова таких фаз не зафиксировано, из чего следует, что диффузия меди происходит преимущественно вдоль границ зерен олова. При рассмотрении поперечного среза слоя сплава Sn60Pb40 можно заметить, напротив, плоскую и относительно толстую интерметаллическую фазу, из чего следует, что диффузия меди происходит одинаково быстро и равномерно по всей площади контакта.

Свинец и внутренние напряжения слоев

Как уже было установлено ранее, различная расположенность к образованию «усов» не может быть полностью объяснена внутренними напряжениями слоев. Результаты измерений внутренних напряжений слоев чистого олова и сплава Sn60Pb40, проведенных в рамках данного исследования, представлены на рис. 10. После осаждения слоя чистого олова было измерено сжимающее напряжение со значением в 40 МПа. При увеличении срока хранения изменяются значения сжимающих и растягивающих напряжений, которые достигают мак-


Рис. 8. Снимки AFM интерметаллических фаз после 10 дней хранения: а) Sn 100%; б) Sn 95%/Pb 5%; в) Sn 90%/Pb 10%; г) Sn 60%/Pb 40%

Рис. 9. Снимки FIB поперечного среза после 40 дней хранения: а) чистое олово; б) сплав Sn60Pb40

Рис. 10. Внутренние напряжения чистого олова и сплава Sn60Pb40

симального значения в 30 МПа после 5–6 дней хранения и дальше не изменяются. Данная тенденция подтверждается результатами других исследований, хотя значения напряжений, измеренные в них, ниже 0–20 МПа [11, 12].

Совсем иначе происходит образование напряжений в слое из сплава Sn60Pb40, в кото-

ром внутренние напряжения на протяжении всего срока исследования практически равняются нулю. В осадочном слое было зафиксировано сжимающее напряжение с очень маленькими значениями, которое переходит в небольшое растягивающее напряжение после 5–6 дней хранения.

Результаты

Данная работа показывает некоторые явные различия свойств гальванически осажденных слоев олова, с помощью которых можно получить представление о том, как свинец может препятствовать образованию «усов» в осажденных слоях олова:

- Присутствие свинца оказывает сильное ингибирующее влияние на гальваническое осаждение олова.
- Диаграмма, полученная методом дифракции рентгеновских лучей в слое олова, показывает изменение текстуры слоя от [321]- до преобладающей [220]-ориентации при замещении от 5% до 10% олова свинцом. В эвтектическом сплаве (около 40% свинца) текстура выражена очень слабо.
- Исследование микроструктуры осажденного слоя показало, что при совместном осаждении свинца столбчатая микроструктура слоя меняется на шаровидную. В то же время размер зерен уменьшается с 5–6 до 2–3 мкм.
- При комнатных условиях хранения рост интерметаллических фаз Cu-Sn не зависит от содержания свинца. При более точном сравнении абсолютного содержания олова, за счет его уменьшения при переходе от чистого олова к сплаву с оловом, скорость роста интерметаллической фазы даже увеличивается.
- Морфология поверхности интерметаллической фазы Cu-Sn при изучении сверху (с помощью AFM) и в поперечном срезе (с помощью FIB) указывает на неравномерное поверхностное распределение интерметаллической фазы на чистом олове преимущественно за счет диффузии меди через границы зерен. На слое сплава Sn60Pb40 интерметаллическая фаза, напротив, образуется равномерно по всей площади контакта за счет одинаковой скорости диффузии меди через границы зерен и кристаллическую решетку.
- Измерение внутренних напряжений в чистом олове показало полную смену от изначально присутствующих растягивающих к сжимающим напряжениям. В слое сплава Sn60Pb40 наоборот происходит минимальное изменение от изначально имеющих в осажденном слое очень малых сжимающих напряжений к небольшим растягивающим напряжениям после нескольких дней хранения. Обобщая, можно сказать, что во время роста интерметаллических фаз слой из чистого олова сжимается, в то время как слой из сплава SnPb расширяется.

Эти наблюдения, особенно два последних пункта, приводят к заключению, что свинец подавляет рост «усов» за счет образования равномерной толстой интерметаллической фазы Cu-Sn между слоем олова и медной подложкой. Как следствие, небольшие растягивающие напряжения в слое сплава SnPb в отличие от больших сжимающих напряжений в слое чистого олова предотвращают рост

«усов». Это соответствует модели сжимающих напряжений для роста «усов», согласно которой рост «усов» невозможен при отсутствии внутренних напряжений или при наличии растягивающих напряжений. Кроме того, результаты исследования морфологии интерметаллических фаз с помощью методов AFM и FIB, а также определение скорости роста фаз методом взвешивания образцов указывают на то, что присутствие свинца в кристаллической решетке олова ускоряет образование интерметаллической фазы за счет облегчения диффузии меди в зерна олова. Быстрый рост интерметаллической фазы в сплавах SnPb по сравнению с чистым оловом был установлен в более ранних исследованиях [19]. Другие авторы описывают прямо противоположный феномен: уменьшение роста интерметаллической фазы при добавлении свинца [20].

Фактом является то, что добавление свинца изменяет текстуру олова: от преимущественной [321]-ориентации в чистом олове до преобладания [220]-текстуры при добавлении 5% и 10% свинца и слабо выраженной текстуры при 40% свинца в сплаве с оловом. Это также может усиливать диффузию меди через кристаллическую решетку по сравнению с исключительной диффузией вдоль границ зерен. Это подтверждается в первую очередь в случаях с 5%-ным и 10%-ным содержанием свинца и может быть объяснено различием плотности упаковки плоскостей кристалла при сравнении обоих типов текстуры [321] и [220].

Очевидно, что при более плотной упаковке плоскостей кристалла параллельно к поверхности подложки диффузия меди через зерна затруднена. При сравнении границ зерен с шаровидной структурой кристаллов и расположенных с определенным наклоном с границами зерен со столбчатой структурой кристаллов и расположенных вертикально видно, что глубина диффузии меди в первом варианте меньше. Это ведет, в целом, к меньшей скорости образования интерметаллической фазы за счет диффузии вдоль границ зерен по сравнению с диффузией через кристаллическую решетку.

Зафиксированное уменьшение размера зерен от 5–6 мкм в чистом олове до 2–3 мкм в сплаве Sn60Pb40 не обязательно препятствует предотвращению «усов», так как известна повышенная расположенность к образованию «усов» в мелкозернистых слоях блестящего олова с типичным размером зерен гораздо меньше одного микрометра [6].

Заключение

Результаты проведенных исследований указывают на то, что свинец предотвращает рост «усов» за счет изменения механизма роста интерметаллической фазы Cu-Sn. Переход от диффузии меди вдоль границ зерен к диффузии через кристаллическую решетку в зависимости от содержания свинца в слоях олова ведет к образованию более плоской интерметаллической фазы между слоем олова и медной

подложкой. Это влияет на изменение внутренних напряжений в сторону растягивающих напряжений в слое олово-свинец, в то время как в слое чистого олова это ведет к образованию сжимающих напряжений.

Очевидно, что диффузия меди через кристаллическую решетку зерен олова зависит от содержания свинца в слое олова. Тем не менее, причина ускорения диффузии меди через кристаллическую решетку олова в присутствии свинца не до конца ясна. Этот эффект может иметь решающее положительное значение для слоев с большим содержанием свинца, как, например, Sn60Pb40. Если применяются сплавы со значительно меньшим содержанием свинца, например 5% или 10% свинца, должны также рассматриваться и другие факторы для предотвращения образования «усов». К таким факторам относятся преобладающая [220]-текстура и расположенность к образованию структуры с шаровидными зернами.

Литература

1. Levine B. Electronic News. 2002. № 3.
2. Koonce S. E., Arnold S. M., J. Appl. Phys. 24. 1953.
3. Galyon G. T. IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf. 28. 2005.
4. Whitlaw K., Crosby J. Proceedings of the 2003 Aexf Sur/Fin Conference. 2003.
5. Dittes M., Oberndorff P., Petit L. Proceedings of the IEEE Electronic Components Technology Conference. 2003.
6. Whitlaw K., Crosby J. Proceedings of the 2002 Aexf Sur/Fin Conference. 2002.
7. Shetty R. Proceedings of IPC Works. 2000.
8. Egli A., Zhang W., Heber J., Schwager F., Toben N. Proceedings of IPC Smema APEX Conference. 2002.
9. Zhang W., Egli A., Schwager F., Brown N. IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf. 28. 2005.
10. Lindborg U. Acta Metall. 24. 1976.
11. Lee B. Z., Lee D. N. Acta Mater. 46. 1998.
12. Xu C., Zhang Y., Fan C., Abys J. CircuiTree 15. 2002.
13. Barsoum M. W., Hoffmann E. N., Doherty R. D., Gupta S., Zavaliangos A. Phys. Rev. Lett. 93. 2004.
14. Chen K., Wilcox G. D. Phys. Rev. Lett. 94. 2005.
15. Marshall J. L., Fester L. A., Sees J. A. The Mechanics of Solder Alloy Interconnects. Van Nostrand Reinhold, New York, 1994.
16. Lal S., Moyer T. D. IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf. 28. 2005.
17. Horkans J., Hsu Chang I.-C., Andricacos P. C. IBM J. Res. Dev. 37. 1993.
18. Budevski E., Staikov G., Lorenz W. J. Electrochemical Phase Formation and Growth. VCH, Weinheim, 1996.
19. Kay P. J., MacKay C. A. Trans. Inst. Met. Finish. 54. 1976.
20. Tu K. N., Thompson R. D. Acta Metall. 30. 1982.

Примечание. Оригинал статьи опубликован в журнале PLUS (Produktion von Leiterplatten und Systemen, 2007, № 8. Германия).