

# NanoFlux – флюс с нанохимически активными металлическими соединениями для дисперсионной стабилизации мягких припоев

Постоянно возрастающий уровень надежности соединений электронных модулей и увеличивающаяся сложность отдельных систем выдвигают высокие требования к конструктивным параметрам, проведению технологических процессов и конкретному анализу электронных узлов. Пайка мягкими припоями представляет собой одну из важнейших технологий соединения для массового производства в области электроники и электротехники. В проекте NanoFlux, который был проведен при поддержке Министерства образования и науки Германии (BMBF), была изучена термомеханическая стабилизация мягких припоев при помощи нанохимически активных металлических соединений. Цель проекта — разработка технологии получения металлических наночастиц, которые выделяются из паяльных паст и после затвердевания оказывают влияние на микроструктуру соединения. Статья дает общее представление о проекте и описывает отдельные примеры изученных эффектов. Приведенные результаты были получены в консорциуме в рамках проекта. Далее будут описаны возможные решения для создания надежных электронных соединений. В задачи исследований входят выбор компонентов и/или используемых материалов, идеальная последовательность процессов и анализ надежности электронных модулей (тестовых печатных плат, прототипов).

**Андреас Фикс (Andreas Fix),**  
к. т. н.

Andreas.Fix@de.bosch.com

**Патрик Церрер**  
(Patrick Zerrer), к. т. н.

**Перевод: Андрей Новиков**

andrej.novikov@uni-rostock.de

## Введение

Требования к современным сплавам мягких припоев для производства электронных модулей определяются их областью применения, законодательством, а также тенденциями на рынке и в технологиях монтажа и соединений. Возрастающая максимальная температура и средняя температура эксплуатации, вступление в силу европейских директив об ограничении использования свинецсодержащих паяных соединений, а также все возрастающие требования являются движущими силами для введения во многих областях электроники новых материалов припоев, которые обеспечивают функциональность паяного соединения на протяжении всего времени его использования. Предпочтительными бессвинцовыми сплавами на основе олова являются припой системы SnAgCu с различным содержанием серебра (<4% от общей массы) и меди (<1,0% от общей массы).

В зависимости от области применения и места расположения паяные соединения подвергаются температурной и механической нагрузке. Вибрация печатных плат, постоянно высокие температуры или изменения температуры ведут к повреждениям паяных соединений. Такие — зачастую проявляющиеся в комбинации — нагрузки ведут в худшем случае к электрическому и механическому отказу отдельных систем или всей системы в целом. Отказу или повреждению предшествуют микроструктурные изменения паяного соединения, которые позволяют провести оценку ожидаемой надежности при определенных условиях. На основании этого можно составить прогнозы о продолжительности и надежности эксплуатации отдельных паяных соединений.

Типичными условиями для улучшения надежности бессвинцовых мягких припоев на основе олова или соответствующих паяных соединений являются изменения в исходном состоянии материала припоя (например, порошок, слиток, провод). Количество имеющихся составных частей сплава либо увеличивается, либо уменьшается, либо добавляются дополнительные элементы сплава. В проекте InnoLot [1], который осуществляется при поддержке Министерства образования и науки Германии (BMBF), был, например, разработан сплав из шести материалов (InnoLot), базирующийся на SnAgCu. Он продемонстрировал значительно более высокую степень надежности при термоциклировании, чем стандартный сплав SnAgCu.

В проекте NanoFlux был выбран путь, отличный от типичного сплавления металлов для повышения надежности паяных соединений с мягким припоем при нагрузке термоциклированием. Путем добавления термически нестабильных металлоорганических соединений расплавленные паяные соединения легировались примесью освободившихся атомов и соединений металлов, в том числе во время самого процесса пайки. При помощи добавленных частиц происходит модификация микроструктуры, благодаря чему структура соединения может в дальнейшем изменяться при нагрузке. Для повышения надежности паяных соединений могут быть добавлены химические компоненты, которые, во-первых, трудно легировать, во-вторых, в небольших количествах они демонстрируют высокую реактивную способность и активность и, в-третьих, их сложно изготовить металлургически. Таким образом, может быть сделан научный вклад в промышленную разработку химической нанотехнологии для электронной продукции, который отличается от классической технологии производства материалов.

**Процесс изготовления и структура образца**

После базирующегося на теоретических знаниях ограничения исследуемых химических элементов, которые при контакте с флюсом должны быть распознаваемы как металлоорганические соединения, в качестве химически стабильных соединений в этом проекте были выбраны и проанализированы кобальт, титан, хром, железо, молибден, ванадий, алюминий, лантан, марганец, никель и магний. Далее специально выбранный стандартный флюс (F610) был смешан с различными металлоорганическими соединениями (например, 1Co, 2Co, 1Ti, 2Ti,...), что изображено на рис. 1 для некоторых вариантов. Консистенция, запах, а также цвет были изменены за счет добавок. Количество металлоорганики во флюсе составляло 2000 или 3000 мг/кг по отношению к содержанию металла в припое.

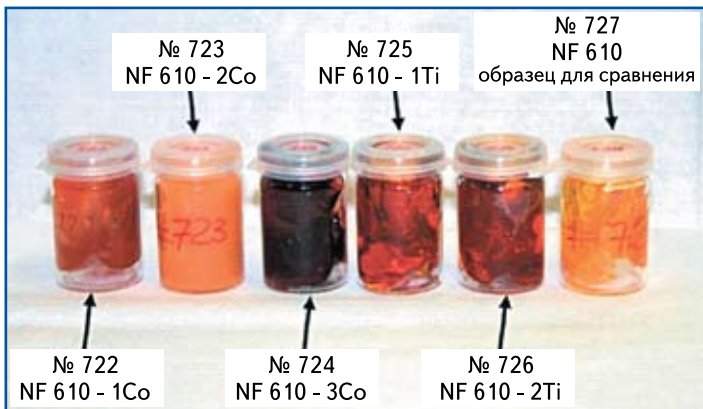


Рис. 1. Флюс, смешанный с различными металлоорганическими веществами

Следующим шагом было смешивание флюса с порошком припоя (тип порошка 3: SnAg3Cu0,5; SnAg3,8Cu0,7Bi3Sb1,5Ni0,2) и изготовление паяльной пасты, пригодной к печати. Затем эти пасты были оплавлены с помощью стандартных температурных профилей на тестовых печатных платах (рис. 2) и подвержены нагрузке термошоком (-40...+125 °C).

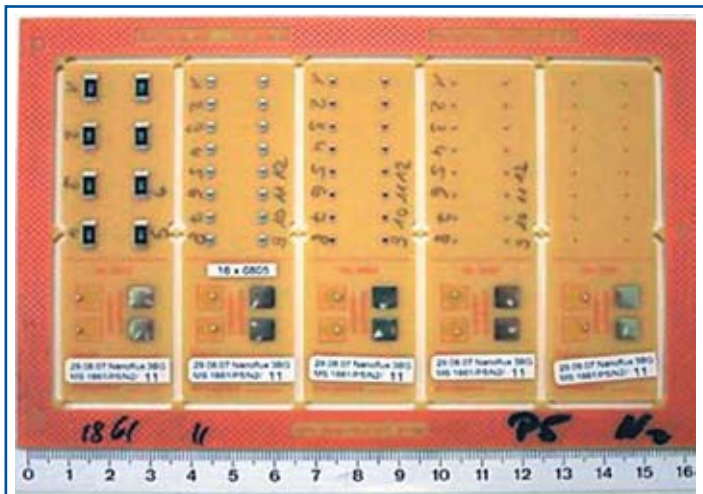


Рис. 2. Тестовая печатная плата для анализа эффекта легирования и процесса оплавления

Наряду с анализом структур тестовых печатных плат были проведены исследования кинетических и термодинамических свойств легирующих примесей, а также построение соответствующей модели, которая базируется на результатах экспериментов.

**Термодинамические свойства, характеристика и прогноз срока службы**

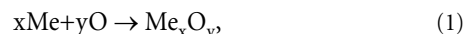
**Термодинамическая модель**

Принимая во внимание, что окись олова восстанавливается в процессе пайки за счет флюса, была разработана модель, базирующаяся на термодинамических характеристиках. С ее помощью можно быстро оценить,

может ли химический элемент быть включен в расплавленный металл или в паяное соединение.

Создание модели основано на следующих условиях и рассуждениях. При реакции металлов (Me) с кислородом (O) вступает в силу представленная в уравнении (1) система. Свободная стандартная энтальпия образования  $\Delta G^0$  связана со стандартной энтальпией образования и со стандартной энтропией согласно уравнению (2), так называемому уравнению Гиббса-Гельмгольца. Свободная энтальпия  $\Delta G$  представляет собой функцию температуры  $f(T)$ .

Свободная энтальпия  $\Delta G$  в свою очередь также связана со свободной стандартной энтальпией образования  $\Delta G^0$  согласно уравнению (3), при этом отклонения компенсируются при помощи члена  $RT \times \ln K$ .  $K$  представляет собой постоянную равновесия, которая может быть рассчитана при помощи активности  $a_i$  отдельных компонентов. Свободная энтальпия  $\Delta G$  в состоянии термодинамического равновесия равняется нулю. Из таблиц можно взять значение  $\Delta G^0$  для соответствующего оксида. Активность твердых материалов, таких как окись алюминия  $Al_2O_3$  или алюминий, может быть приближена к 1:



например,  $2Al + 3O \rightarrow Al_2O_3$ ;

$$\Delta G^0 = \Delta H^0(T) - T \times \Delta S^0(T) = f(T). \quad (2)$$

В состоянии равновесия в общем действуют:

$$\Delta G = \Delta G^0(T) - RT \times \ln K = 0, \quad (3)$$

где  $K = a_{AB} / a_A a_B$ .

Пример окиси алюминия  $Al_2O_3$ :

$$\Delta G(Al_2O_3) = \Delta G^0(Al_2O_3) + RT \times \ln(a_{Al_2O_3} / a_{Al} a_{O_3}) = 0,$$

где  $\Delta G^0$  — свободная стандартная энтальпия образования;  $\Delta H^0$  — стандартная энтальпия образования;  $\Delta S^0$  — стандартная энтропия образования;  $K$  — постоянная равновесия;  $T$  — температура;  $a$  — активность;  $R$  — общая газовая постоянная.

При известных  $a_{Al_2O_3} = 1$  и  $a_{Al} = 1$  можно рассчитать  $a_O$ .

Из отношений в уравнении (3) можно высчитать активность  $a$ , которая содержит информацию о склонности к окислению химического элемента. На рис. 3 для различных химических элементов представлена активность кислорода  $a_O$  для первого образующегося оксида ( $\Delta G^0_{Oxid}$ ) в зависимости от температуры. Активность для окиси олова Sn(II)O изображена экстраполированно (базовая линия). Логично, что эта окись подвергается восстановлению во время процесса пайки за счет флюса. Если активность химического элемента находится над базовой линией, флюс восстанавливает образующуюся окись при температуре  $T$ . Если же значение активности находится ниже базовой линии, то неизбежно начинается окисление,

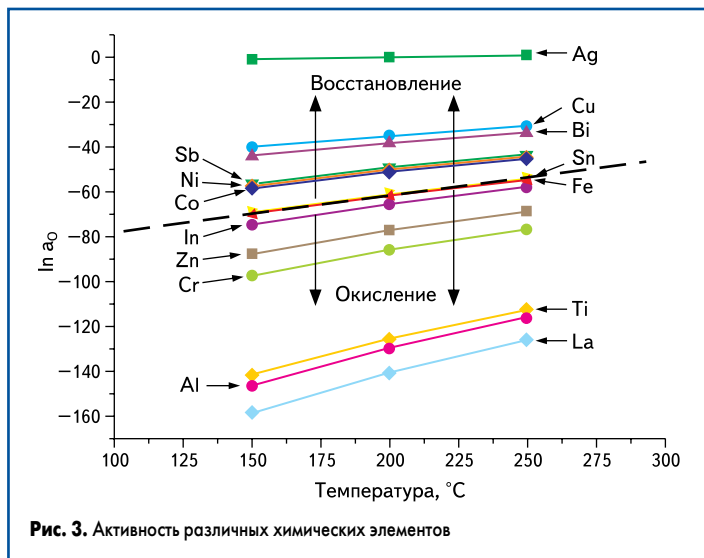
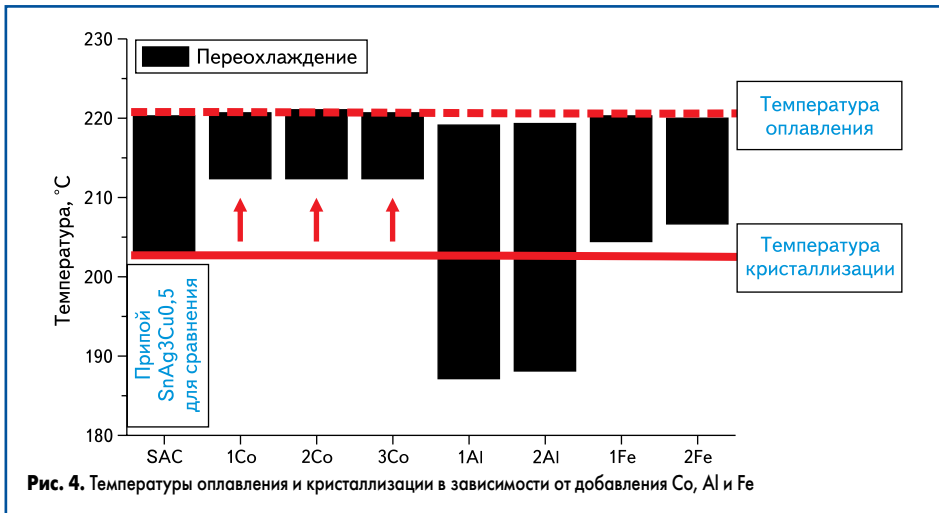
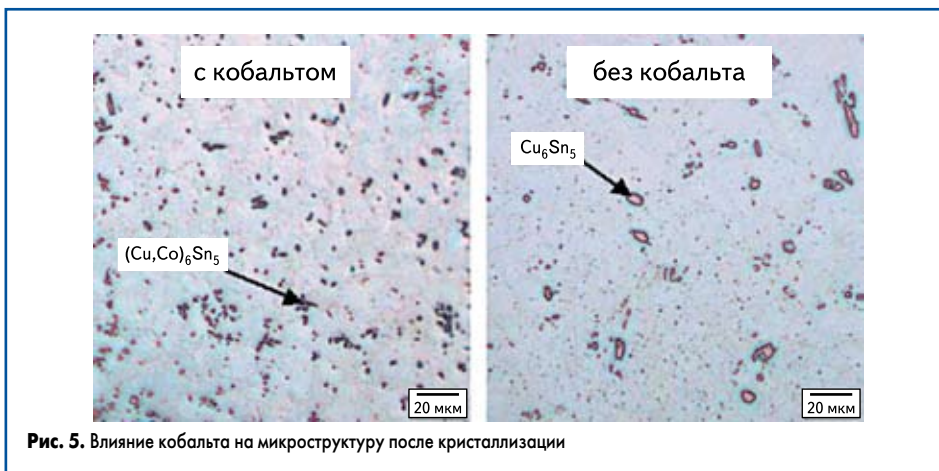


Рис. 3. Активность различных химических элементов



кристаллизации. Кобальт вызывает снижение значения переохлаждения на 15 К, в то время как алюминий ведет к ярко выраженному переохлаждению по сравнению с контрольным значением. Причина этого еще не известна. Железо демонстрирует переохлаждение выше контрольного значения, но в рамках дальнейших исследований таких элементов, как молибден и титан, не было зафиксировано больших отклонений значения переохлаждения.

Преждевременную кристаллизацию исследованных вариантов кобальта (1Co, 2Co, 3Co) можно просто объяснить при помощи анализа микроструктуры. Меньшее переохлаждение может быть объяснено большим количеством центров кристаллизации в расплаве. Большое число зародышей кристаллической структуры приводит к образованию мелкозернистой структуры. На рис. 5 изображено сравнение структуры кристаллизации пасты, используемой для сопоставления, и варианта с кобальтом. Количество первичных фаз (Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> в виде точечнообразного изображения) в припоях, основанных на SnAgCu, при наличии кобальтовых соединений во флюсе значительно выше. Численно отношение составляет 2,5:1, притом что фазы Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> смешаны с Co и имеют состав (Cu,Co)<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>. Сравнение с данными из литературы демонстрирует лучшее образование центров кристаллизации при наличии кобальта [2, 3].



**Результаты на основании анализа тестовых печатных плат**

При помощи анализа паяных соединений на тестовых печатных платах (рис. 2) были определены наилучшие металлоорганические соединения, а также подходящие химические элементы для практического применения. Фаворитами и в этом случае являются кобальт и железо, чье влияние на срок эксплуатации изображено на рис. 6. Этот вывод базируется на изменении значений силы на срез (критерий 50%-ного сокращения этого значения по сравнению с исходным состоянием) типичных двухполюсных электронных компонентов (CR0402, CR0805, CR2512) различного размера.

Положительный результат увеличения срока эксплуатации особенно проявляется в случае с небольшими паяными соединениями или объемами припоя, при которых средний срок

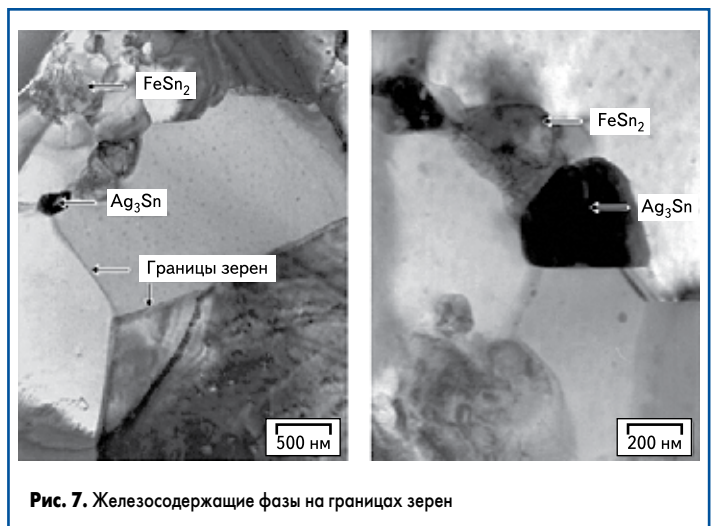
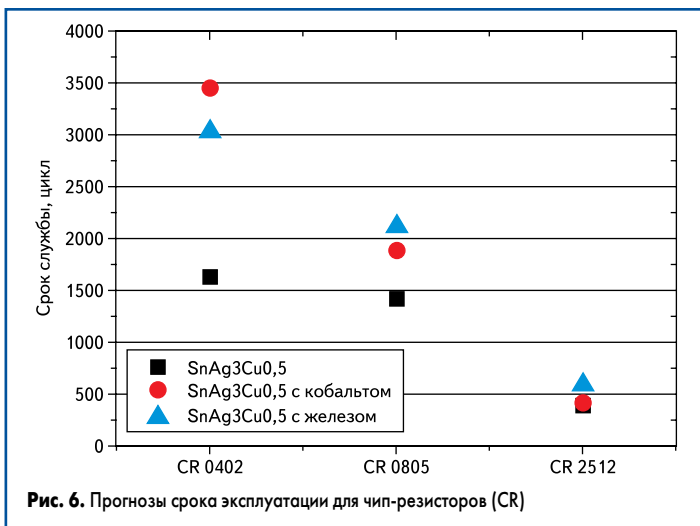
и металлы не может в своей металлической форме вступить во взаимодействие с расплавом.

Исследование находящегося в припое количества (сравнение заданной и фактической величин) перечисленных выше элементов показало, что кобальт, железо и никель были найдены в припое, в то время как такие элементы, как молибден, лантан, кобальт, ванадий, магний и титан, не были обнаружены (предел разрешения используемого метода измерения — 10 мг/кг). Поэтому дальнейшие исследования были сфокусированы на кобальте и железе. Так как никель может быть превращен в порошок припоя при помощи стандартного процесса, а металлоорганические соединения являются

сильно аллергенными, в дальнейших исследованиях никель не использовался.

**Характеристики при оплавлении и охлаждении**

Для того чтобы проанализировать процессы оплавления паяльной пасты и последующей кристаллизации припоя, был применен метод дифференциальной калориметрии. При помощи этого метода измерения был зафиксирован момент расплавления и кристаллизации припоя, который также можно вычислить на основе изменений энтальпии. В качестве примеров на рис. 4 изображены два химических элемента, которые ведут к изменению температуры



службы составляет более 3000 температурных циклов (фактор 2 по сравнению с контрольным значением). При использовании порошка SnAg<sub>3,8</sub>Cu<sub>0,7</sub>Bi<sub>3</sub>Sb<sub>1,5</sub>Ni<sub>0,2</sub> (InnoLot) также был обнаружен положительный результат, что указывает на универсальность применения оловосодержащих базовых припоев.

#### Механизм влияния кобальта и железа

Для обоих химических элементов-фаворитов в процессе анализа структур тестовых печатных плат было обнаружено значительное увеличение срока службы, которое должно быть объяснено и на микроструктурном уровне.

#### Механизм влияния кобальта

Как уже было показано на рис. 5, выделение кобальта в расплаве ведет к меньшему переохлаждению расплава, вплоть до кристаллизации, что проявляется в образовании равномерно распределенных первичных фаз, которые содержат кобальт. Так как после различных нагрузок высокими температурами фазы демонстрируют незначительную склонность к укрупнению зерна по сравнению со структурой контрольного соединения, можно говорить о долгосрочном дисперсионном упрочнении, которое при термоциклической нагрузке ведет к увеличению срока эксплуатации.

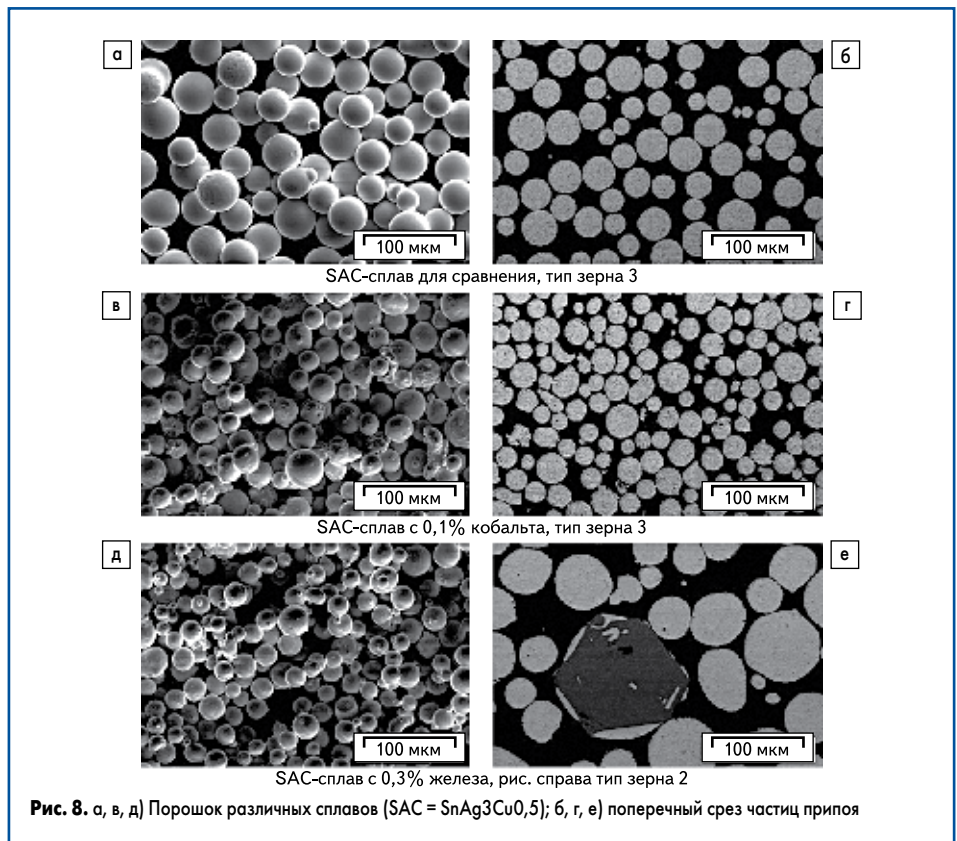
#### Механизм влияния железа

Микроструктурное исследование анализируемых вариантов железа по сравнению с типичной SnAg<sub>3</sub>Cu<sub>0,5</sub> структурной не принесло результатов. Тем не менее исследования при помощи трансмиссионного электронного микроскопа продемонстрировали место скопления железа, что видно на рис. 7.

Железо накапливается в виде интерметаллической фазы с оловом на границах зерен, а значит, можно исходить из того, что железо способствует фиксации границ зерен. Скольжение и скатывание зерен олова предотвращается или сокращается.

#### Сравнение с традиционными порошками припоя

Химические элементы кобальт и железо были легированы в паяные соединения и продемонстрировали лучшую стойкость к термоциклированию по сравнению с контрольным сплавом. В принципе эти элементы могли быть также легированы обычным методом (расплавление основного сплава и добавление других составляющих сплава). Для того чтобы сравнить улучшенный процесс с использованием NanoFlux и обычное легирование, был изготовлен сплав для сопоставления SnAg-Cu+X<sub>1</sub>, где X<sub>1</sub> = Co, а X<sub>2</sub> = Fe. При этом был расплавлен однородный расплав, который содержит 3000 мг/кг кобальта или 3000 мг/кг железа. Для сопоставимости результатов в качестве величины-ориентира был взят тип порошка 3. Хотя необходимое количество было получено лишь при SnAg<sub>3</sub>Cu<sub>0,5</sub>Co<sub>0,3</sub>, так как образование FeSn<sub>2</sub>-фаз в расплаве, нагретом до 1200 °С, затрудняло распыление. На рис. 8 изображены снимки различных порошков припоя, сделанные с помощью растрового электронного микроскопа.



**Рис. 8.** а, в, д) Порошок различных сплавов (SAC = SnAg<sub>3</sub>Cu<sub>0,5</sub>); б, г, е) поперечный срез частиц припоя

Неправильность формы частиц на рис. 8в-е ведет при дальнейшей обработке (шаблонной печати) паяльных паст к проблемам изготовления с точки зрения их нанесения и процесса оплавления. При анализе паяных соединений при помощи испытаний на срез (рис. 6) срок службы был значительно меньше, чем у паст с применением NanoFlux.

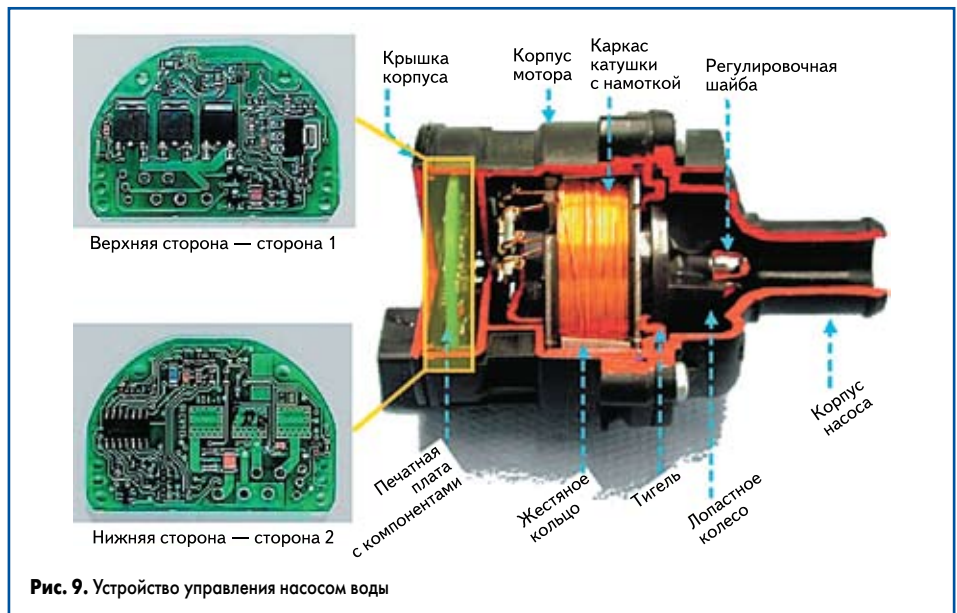
#### Выводы

Успешно изготовлен флюс с химически стабильными при комнатной температуре, но нестабильными при высокой температуре металлоорганическими соединениями различных элементов. Внедрение легирующих примесей в паяные соединения было осуществлено для таких элементов, как никель, кобальт и же-

лезо. Микроструктура модифицирована за счет добавления наночастиц и демонстрирует отличный результат при термоциклической нагрузке. При исследовании паяльных паст и полученных паяных соединений сделан вывод, что срок службы можно увеличить более чем на 50%. Это преимущество можно получить лишь при использовании NanoFlux, что показывают результаты исследования традиционных порошков припоя. Флюсы NanoFlux следует использовать с базовыми сплавами SnAgCu (и InnoLot), при этом они могут быть адаптированы ко всем припоям на основе олова.

#### Перспективы

На основе многообещающих результатов на уровне печатных плат были разработаны



**Рис. 9.** Устройство управления насосом воды

и сконструированы идентичные готовым продуктам прототипы, чтобы проверить полученные результаты на уровне готовых продуктов. Для этого были созданы два различных демонстратора, которые в данный момент находятся на стадии испытаний. Первые результаты указывают на положительную тенденцию. На рис. 9 изображен один из используемых демонстраторов: автоматическое устройство управления насосом подпиточной воды. Исследования основаны на определении длины трещин в паяных соединениях, данных испытаний на срез, а также электрической функциональности паяных соединений.

### Благодарность

Выражается благодарность Министерству образования и науки Германии и организатору проекта — научно-исследовательскому центру Jülich за финансовую поддержку. Авторы статьи также благодарят коллег из консорциума (компании Siemens AG, Kleb- und Gießharztechnik Dr. Ludeck, ContiTemic microelectronic GmbH, Seho Systems GmbH, Fraunhofer IZM Berlin, W. C. Heraeus GmbH, Neue Materialien Bayreuth GmbH) за активное содействие. Большая часть результатов была получена при совместной работе.

*Примечание.* Оригинал статьи опубликован в журнале PLUS (Produktion von Leiterplatten und Systemen. 2010. № 4. Германия). Эта статья была отмечена премией Best Paper Award на конференции «Электронные модули и печатные платы 2010» в Штутгарте в феврале этого года. ■■■

### Литература

1. BMBF-Verbundprojekt InnoLot. Umweltgerechte Systemlösung für die Anwendung von innovativen Weichloten für hochbeanspruchte Elektronikbaugruppen. Abschlussbericht, 2000–2004.
2. de Sousa I., Henderson D., Patry L., Kang S., Shih D.-Y. The Influence of Low Level Doping on the Thermal Evolution of SAC Alloy Solder Joints with Cu Pad Structures. In Electronic Components and Technology Conference, ECTC 2006, 56<sup>th</sup>, 2006.
3. Kim K., Huh S., Sugauma K. Effects of fourth alloying additive on microstructures and tensile properties of Sn-Ag-Cu alloy and joints with Cu. Microelectronics Reliability 43(2). February, 2003.