

Влияние примесей металлов на бессвинцовые сплавы*

Как известно, бессвинцовая пайка представляет собой технологический процесс для создания неразъемного соединения между различными видами металлических материалов путем введения расплавленного припоя, имеющего более низкую температуру плавления, чем соединяемый материал (материалы).

**Вячеслав Филиппов
Ольга Зотова**

Введение

При бессвинцовой технологии уделяют особое внимание таким составляющим, как:

- температура плавления припоя;
- состав сплава и его характеристики;
- качество паяного соединения;
- экономическая целесообразность;
- токсичность.

Почему это так важно?

Сплавляемые элементы подвергаются нагреву с температурой выше температуры плавления припоя, что особенно критично для бессвинцовых сплавов, так как отсутствует элемент, а именно свинец, понижающий температуру плавления. Повышенные температуры распространенных в настоящий момент бессвинцовых сплавов приводят не только к риску повреждения компонентов, но и к износу оборудования и повышению энергозатрат.

Тип металла и его характеристики, в том числе термическая усталость, способность к смачиванию и растекаемость, во многом определяют используемый метод пайки. Большинство современных сплавов в качестве базового элемента в своем составе имеют не менее 80% олова (Sn). Также к базовым элементам современных сплавов можно отнести медь и серебро. Наиболее популярны сегодня сплавы олово-серебро (SnAg), олово-серебро-медь (SnAgCu), олово-медь (SnCu) и олово с некоторыми микродобавками.

Качество паяного соединения зависит от многих параметров процесса, но не последними в ряду этих параметров являются чистота сплава и его состав. Рентабельность пайки также зависит от многих составляющих процесса, но больше всего на стоимость пайки влияет цена сплава. Именно поэтому используемые в настоящий момент сплавы не содержат или содержат в минимальном количестве драгоценные металлы. А производители паяльных паст и припоя постоянно ведут работу по поиску альтернативных сплавов, сопоставимых по качеству пайки с эталонным — свинцово-оловянным. Использование же некоторых токсичных элементов запрещено или сведено к минимуму стандартами и директивами, полемикой по поводу которых сейчас

насыщены журналы и информационные порталы, особенно в странах Западной Европы.

На качество и надежность бессвинцовых паяных соединений влияет не только состав сплава, но и микродобавки, придающие те или иные свойства сплаву. В каталоге компании [1] приведены типовые составы поставляемых припоев, в том числе и сплава SN100C (Sn99,25/Cu0,7/Ni0,05/Ge0,005). Вызвавший широкий интерес, этот уникальный бессвинцовый сплав поставляется как в чистом виде (проволока, бруски), так и в виде трубчатого припоя с флюсом. Стандартное содержание флюса в производимых компанией Balver Zinn/Cobar припоях приведено в таблице 1.

Таблица 1. Стандартное содержание флюса в проволочных припоях компании Balver Zinn/Cobar

Сплав	Содержание флюса	Тип флюса
2220NC	2,2%	RELO
3135NC	2,2%	ROM1
395-90	1,3–2,2%	RELO
395-99	1,3–2,2%	REL1

Макродобавки

Но вернемся к влиянию добавок на общие характеристики бессвинцовых припоев. Как мы уже сказали, основой бессвинцовых припоев является олово (Sn). Температура плавления олова — 231,93 °C. Ранее для понижения температуры плавления с оловом использовался свинец, но из-за его частичного запрета в странах Западной Европы возникла необходимость поиска альтернативного сплава. В качестве макродобавок (>0,1%, или 1000 ppm), заменяющих свинец, стали использовать серебро и медь.

Серебро

Серебро (Ag) имеет удовлетворительные характеристики смачиваемости, прочности и сопротивляемости термической усталости. Эвтектику оловянно-серебряных сплавов характеризует ограниченная растворимость серебра в олове (рис. 1), в результате чего сплав устойчив к появлению неоднородных структур. Серебро также оказывает влияние и на характеристики текучести сплава (рис. 2): чем больше в сплаве меди, тем меньше его текучесть. На этапе

* По данным исследований компании Balver Zinn/Cobar.

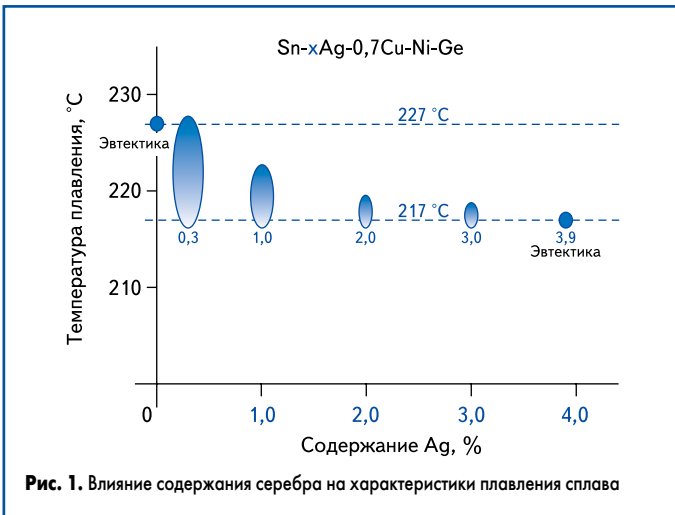


Рис. 1. Влияние содержания серебра на характеристики плавления сплава

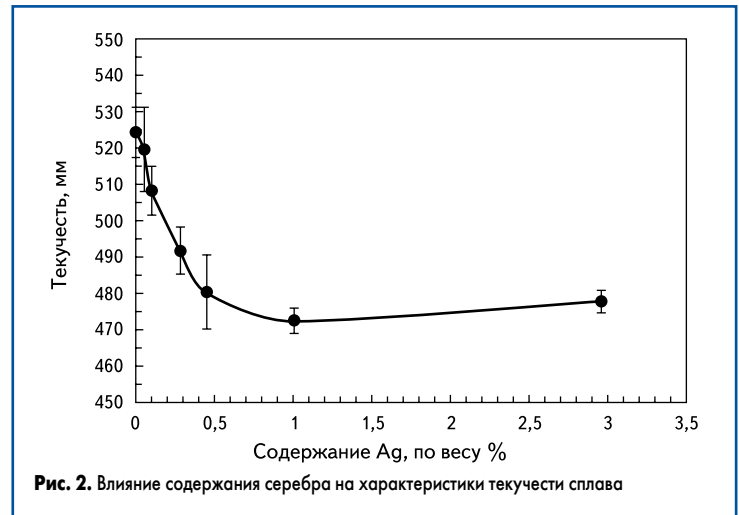


Рис. 2. Влияние содержания серебра на характеристики текучести сплава



Рис. 3. Микротрещина на этапе отверждения сплава с большим содержанием серебра

отверждения сплава это может привести к появлению микротрещин (рис. 3).

Также, несмотря на стабильность эвтектики оловянно-свинцовых сплавов, при пайке медных материалов комбинация высокого содержания олова и повышенной температуры пайки приводит к ускорению процесса выщелачивания меди из материала основы в олово, а следовательно, и к образованию и росту интерметаллидов Cu_6Sn_5 .

Медь

Медь (Cu) существенно понижает температуру плавления припоя, но ее большое содержание также существенно ухудшает текучесть сплава и повышает тенденцию образования перемычек. В некоторых сплавах высокое содержание меди может быть причиной тусклости паяных соединений.

Для преодоления негативных характеристик влияния этих металлов, а также для повышения надежности паяных соединений, полученных с помощью бессвинцовых сплавов, уменьшения тенденции их окисления и тенденции выщелачивания меди в сплавы добавляются микродобавки и т. д. (<0,1%, или 1000 ppm) других металлов.

Микродобавки

Никель

Никель (Ni) применяется в сплавах SnAgCu и SnCu для предотвращения преждевременной кристаллизации. Никель повышает текучесть сплава, что приводит к более низкому количеству перемычек и непропаев, а следовательно, к повышенной надежности и однородной микроструктуре сплава (рис. 4–6).

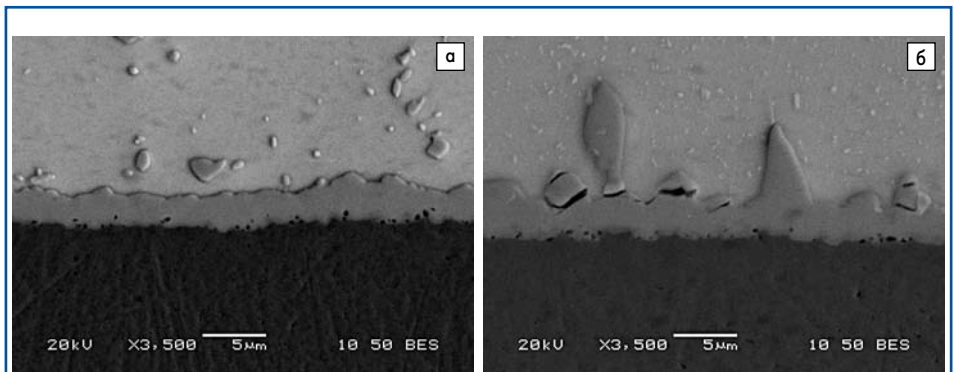


Рис. 4. Платы с OSP-покрытием после двух циклов оплавления и 500 ч термоциклирования при температуре 125 °C: а) Sn0,7CuNiGe; б) Sn3,0Ag0,5Cu

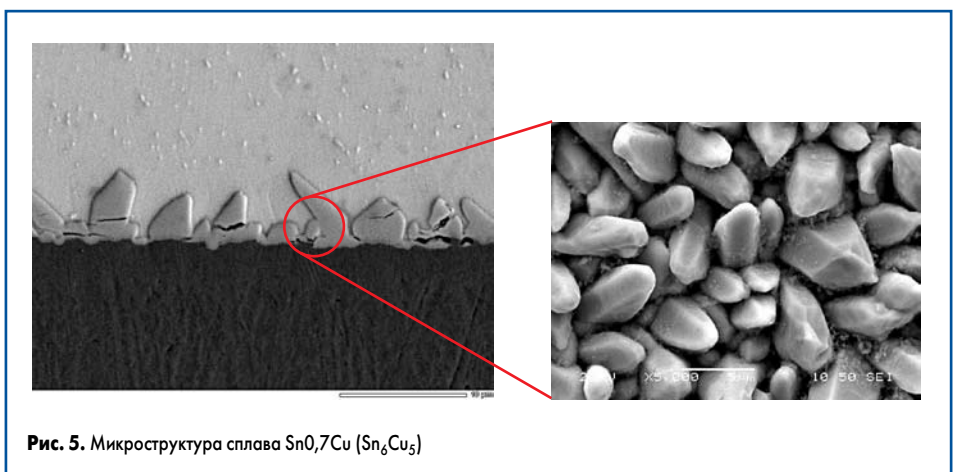


Рис. 5. Микроструктура сплава Sn0,7Cu (Sn_6Cu_5)

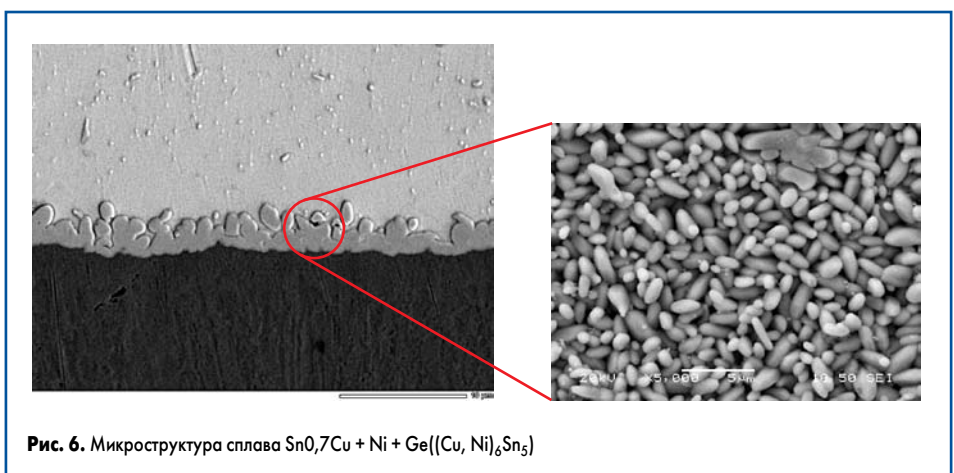


Рис. 6. Микроструктура сплава Sn0,7Cu + Ni + Ge((Cu, Ni) $_6$ Sn $_5$)

Германий

Германий (Ge) является прекрасным антиоксидантом. В результате его добавления улучшается внешний вид паяных соединений и уменьшается тенденция формирования шлака (табл. 2). Оптимальное содержание Ge в сплаве — около 0,008–0,01% (80–100 ppm).

Таблица 2. Влияние германия

на окисление подвижной волны припоя

(непрерывная работа, температура припоя 260 °C)

Сплав	Время, ч	Шлак, кг	Скорость окисления, кг/ч
Sn3,8/Ag0,7/Cu	52	10,5	0,202
Sn3,8/Ag0,7/CuCoGe	70	2,73	0,039
Sn3,8/Ag0,7/CuNiGe	20	0,78	0,039

Свинец

Допустимое содержание свинца (Pb) согласно директиве RoHS составляет 0,1% (1000 ppm). При повышенном содержании свинца в олове он плохо растворяется, а при повышенной температуре из-за укрупнения зерна сплав становится нестабильным, что может приводить к различным дефектам пайки, в том числе и к образованию трещин. Кроме того, опыты показали, что хотя изначально межметаллический слой, сформированный в ходе плавления свинцово-оловянного припоя, и является самым тонким по сравнению с образованными с помощью других сплавов, тем не менее с течением времени именно в таких паяных соединениях наблюдается стремительный рост межметаллического слоя, а значит, ухудшается надежность этого соединения (рис. 7).

Цинк

Цинк (Zn) повышает склонность сплава к коррозии и окислению. При пайке оплавлением цинк содержащий припой не обладает хорошей смачиваемостью (в сравнении с другими бессвинцовыми сплавами), так как при количестве >0,05% цинк снижает смачивающую способность. При содержании цинка в припое возможно появление таких дефектов, как наплывы, перемычки и иголки. Возможно отсутствие паяного контакта и появление зернистости паяного соединения.

Железо

Железо (Fe) — элемент, увеличивающий окалину, он отрицательно влияет на характеристики паяных соединений.

Золото

Золото (Au) — дорогостоящий элемент, сплавы которого с оловом характеризуются тугоплавкой эвтектикой, что при термоциклировании приводит к образованию трещин. Даже при содержании золота менее 0,1% припой может стать инертным, а галтели тусклыми.

Алюминий

Алюминий (Al) — элемент, примесь которого приводит к повышенной зернистости и тусклости поверхности галтели. При содержании

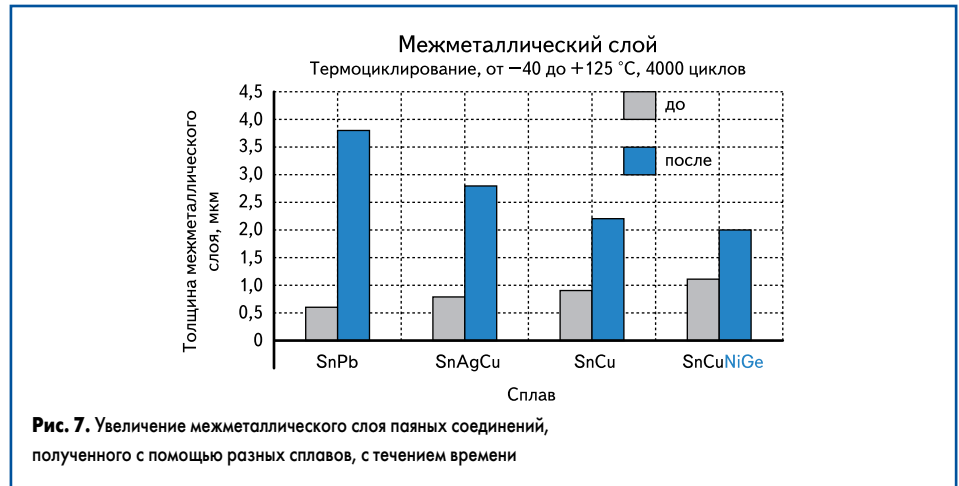


Рис. 7. Увеличение межметаллического слоя паяных соединений, полученного с помощью разных сплавов, с течением времени

алюминия 0,005% увеличивается вероятность образования шлаков в ванне, но данная концентрация не оказывает влияния на качество паяного соединения.

Мышьяк

Мышьяк (As) — элемент, применение которого ограничено ввиду его токсичности. Также необходимо отметить, что содержание мышьяка в сплаве свыше 0,03% вызывает процесс, обратный смачиванию.

Кадмий

Кадмий (Cd) является не только высокотоксичным элементом. Его содержание в сплаве свыше 0,002% оказывает заметное отрицательное влияние на качество паяного соединения, а в количестве 0,005% способствует образованию перемычек и сосулек, что уменьшает прочность паяного соединения.

Фосфор

Фосфор (P) частично используется для предотвращения окисления, но нейтрализует благотворное влияние никеля (рис. 8). При использовании в инертной среде азота у сплавов с содержанием фосфора увеличивается тенденция к образованию шариков припоя.

Слишком большое содержание фосфора приводит к трудностям со смачиванием.

Индий

Индий (In) придает сплаву устойчивость к окислению, но подвержен коррозии при повышенной влажности. Усталостные характеристики сплава, содержащего индий, при высоких температурах неудовлетворительны. Кроме того, индий является мягким металлом, имеющим тенденцию к образованию «холодной пайки».

Заключение

Итак, наиболее предпочтительными элементами для применения в бессвинцовых сплавах являются: медь и серебро в качестве макродобавок, никель и германий в качестве микродобавок. При этом из-за проблем с вымыванием меди, добавляя в сплав медь, необходимо учитывать все параметры и материалы процесса. Серебро можно использовать для повышения прочности паяного соединения (сплавы SnAgCu), но в сплаве SnCu оно может снижать его чистоту, то есть являться расцеленной примесью. При этом нет даже тени сомнения в позитивных влияниях никеля на ха-

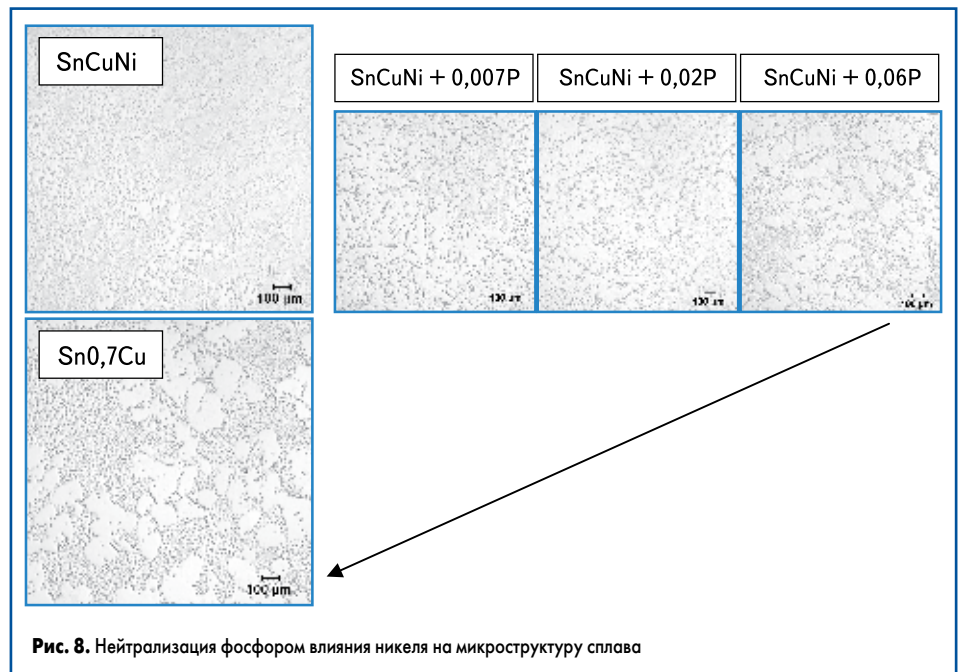


Рис. 8. Нейтрализация фосфором влияния никеля на микроструктуру сплава

Таблица 3. Перечень критических объемов микродобавок металлов

Элемент	Содержание, %
Ag	–
Au	0,3
Al	0,05
As	0,02
Bi	0,3
Cd	0,01 (по директиве RoHS)
Co	0,08
Cu	0,85
Fe	0,03
Ni	0,1
Pb	0,1 (по директиве RoHS)
P	0,004
Sb	0,2
Zn	0,05
In	Недопустим

характеристики бессвинцовых сплавов при его допустимом количестве (табл. 3). Необходимо отметить, что даже в незначительных количествах такие материалы, как алюминий, мышьяк, золото, железо, свинец, цинк и кадмий, могут приводить к дефектам пайки.

Эксперименты по исследованию свойств бессвинцовых сплавов и поиску новых добавок, улучшающих свойства исходного сплава из чистого олова, а также по оптимизации параметров технологического процесса с целью повышения качества готового паяного соединения и снижению стоимости процесса пайки привели к созданию компанией Balver Zinn/Cobar сплава SN100C. Ввиду его низкой стоимости (по сравнению со стандартными сплавами олово-серебро-медь), улучшенных характеристик надежности паяного соединения в ходе эксплуатации, снижения тенденции появления непропаев и перемычек, минимальной тенденции выщелачивания меди при его использовании и знакомому блеску и гладкости поверхности галтели, сравнимой с поверхностью свинецсодержащих сплавов, SN100C имеет все шансы стать хорошей бессвинцовой альтернативой свинцово-оловянному сплаву.

Литература

1. Оборудование и материалы для производства электроники: Каталог «Диполь Технологии», 2011.
2. www.nihonsuperior.co.jp
3. Lili Gao, Songbai Xue, Liang Zhang, Zhong Sheng, Feng Ji, Wei Dai, Sheng-lin Yu, Guang Zeng. Effect of alloying elements on properties and microstructures of SnAgCu solders // *Microelectronic Engineering*. 2010.
4. Watanabe H. Effect of Ni and Ag on Interfacial Reaction and Microstructure of Sn-Ag-Cu-Ni-Ge Lead-Free Solder // *Materials Science and Technology*. 2006.
5. Yaowu Shi, Jun Tian, Hu Hao, Zhidong Xia, Yongping Lei and Fu Guo. Effects of small amount addition of rare earth Er on microstructure and property of SnAgCu solder // *Journal of Alloys and Compounds*. 2006.
6. Liang J., Dariavach N., Kelly V., Callahan P., Barr G., Shangguan D. A Study on Copper Dissolution in Liquid Lead-Free Solders Under Static and Dynamic Conditions // EMC Corp. Flextronics. 2009.