

**МОДИФИКАЦИЯ СОСТАВОВ БЕССВИНЦОВЫХ ПРИПОЕВ  
АДГЕЗИОННО-АКТИВНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ**

**д-р техн. наук, проф. В.Л. Ланин, А.С. Васильев**

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск  
e-mail: vlanin@bsuir.by

Бессвинцовые припои, применяемые в настоящее время для формирования контактных соединений в электронике, как правило, имеют худшую смачиваемость, чем эвтектические оловянно-свинцовые, и потому не заполняют необходимую площадь в зоне соединения. Для улучшения паяемости требуются специальные составы флюсов, которые создают трудности в удалении их остатков. Усталостные характеристики бессвинцовых припоев также недостаточно хороши после испытания термическим циклированием. На испытаниях припой SnAgCu проявляет функциональную эквивалентность эвтектическому сплаву Sn–Pb–Ag, однако плавится при 217°C, что на 34°C больше, чем Sn–Pb. Печатные платы и компоненты, подверженные высоким температурам пайки, испытывают большие термодинамические воздействия, которые могут провоцировать разрушения, дефекты и снижать надежность межсоединений. С увеличением температуры на каждые 8–10°C количество дефектов будет увеличиваться в два раза [1].

Для модификации бессвинцовых припоев, применяемых для формирования контактных соединений в изделиях электроники, наиболее перспективны легирующие адгезионно-активные добавки в виде антиоксидантов, как: Ce, Ti, а также металлы, снижающие рост интерметаллидов: Ni, Ge. Так, в припое Sn100Ge BALVER ZINN за счет введения ряда добавок металлов: Cu –0,6–0,7, Ag–0,05, Ge –0,005–0,007, Ni–0,04–0,06 существенно улучшается механическая прочность, снижается количество включений, а также число дефектов в виде мостиков припоя. Применение графена в бессвинцовых материалах в количестве 0,01–0,1 % позволяет повысить механическую прочность контактных соединений, снизить переходное электрическое сопротивление ввиду высокой подвижности электронов [2].

Анализ литературных данных показал, что для бессвинцовых материалов наиболее перспективны легирующие адгезионно-активные добавки в виде антиоксидантов: Ge, Ti, а также металлы, снижающие рост интерметаллидов: Ni, Ge. При пайке керамических материалов на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> бессвинцовым припоем с адгезионно-активными добавками Ti и Ce угол смачивания снижается до 62 градусов. Формирование паяного соединения с Al сопровождается ориентацией зерен Ag относительно межфазной границы и образованием интерметаллидов Ag-Al [3].

Для модификации расплавов наиболее часто используют ультразвуковые (УЗ) эффекты в жидких средах, которые вызывают измельчение зерна, улучшение однородности структуры, смачивающей способности и механических свойств паяных соединений. Анализ процессов воздействия мощного УЗ на жидкие среды показывает, что наибольшее количество вторичных физических эффектов создает процесс кавитации. В результате воздействия кавитации и микропотоков на жидкие металлы происходит ускорение первичного образования ядер, инициализация вторичного зародышеобразования центров кристаллизации вследствие физического перемешивания и ускорения диффузии [4].

Локальные тепловые эффекты при УЗ металлизации неметаллических материалов: керамики, стеклокерамики, ферритов и др. создают условия для образования химических связей между оксидами на межфазной границе. Динамические эффекты обеспечивают удаление жировых загрязнений и оксидных пленок с поверхностей материалов, что является физической основой процессов УЗ очистки в жидких средах и УЗ пайки труднопаяемых материалов. Сонолюминисценция и тепловые эффекты на поверхности взаимодействующих фаз в УЗ полях различных частот ускоряют процессы смачивания, диффузии и кристаллизации расплавов припоев [5].

Перспективны бесконтактные способы ввода УЗ в жидкие среды: модуляцией высокочастотного электромагнитного излучения и лазерного излучения УЗ частотами. Это позволяет использовать физические эффекты взаимодействия полей различной природы, реализовать прецизионность и высокую регулируемость воздействия в микро- и нанообъемах веществ, ускорить процессы смачивания, растекания и химического взаимодействия материалов. Применение УЗ колебаний при модификации припоев позволяет в определенной степени решить эти проблемы [6].

Предложены и исследованы свойства следующих составов бессвинцовых материалов с добавлением графена: 99,3Sn–0,7Cu, 95Sn–4Ag–0,5Cu, 80Sn–Ge, 90Sn–10Zn при формировании металлизированного слоя на поверхности кремния. Модификация составов бессвинцовых сплавов Sn–3Ag–0,5Cu и Sn–0,7Cu проводилась в ИК блоке с кольцевым нагревом под воздействием ультразвука (рис. 1). В расплавы вводились микрочастицы графена или германия 01–0,5%, обрабатываемые ультразвуком с частотой 44 кГц в течение 3–5 минут при нагреве до температур, на 40–50°, превышающих температуру плавления сплавов.

Исследования позволили установить зависимости прочностных свойств контактных соединений от времени и температуры при металлизации неметаллических поверхностей керамики и стеклокерамики с применением энергии УЗ колебаний в диапазоне частот 40–44 кГц и амплитудой колебаний 10–15 мкм (табл. 1).



Рис.1. Устройство модификации составов припоев

Исследованы временные зависимости прочности и переходного электрического сопротивления паяных соединений, выполненных с применением бессвинцовых припоев: оловянно–цинкового Sn–10Zn, оловянно-медного Sn–3Cu с добавками графена и германия. Температурный профиль процесса пайки контролировали с помощью прибора ТРМ1, соединенного с компьютером (рис. 2). Образцы для испытания на растяжение были выбраны в виде двух пластин из алюминия марки А1 и стали Ст. 10 толщиной 0,5 мм. Процесс пайки вели с применением ультразвуковых колебаний частотой  $44 \pm 1$  кГц и амплитудой 10–15 мкм. Прочность паяных соединений образцов проверяли методом нормального разрыва на разрывной машине РП–100, а

переходное сопротивление измеряли по 4-х проводной схеме с помощью внешнего источника тока и вольтметра В7-73/1.

Таблица 1.

Свойства бессвинцовых припоев и параметры соединений

Состав припоя	Температура плавления, °C	Температура пайки, °C	Время пайки, с	Прочность соединений, МПа
99,3Sn-0,7Cu-C	227	250-260	5,0-10	1,0-1,5
95Sn-4Ag-0,5Cu	210	245-255	7,5-10	3,5-5,0
93Sn-7Ge-C	211	245-255	5,0-10	2,6-3,3
96Sn-4Zn-C	199	250-255	5,0-10	1,4-1,6

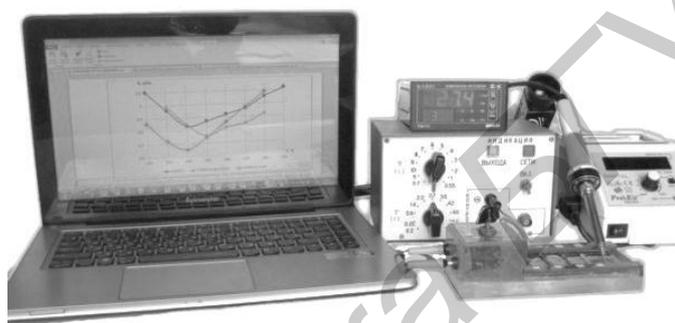
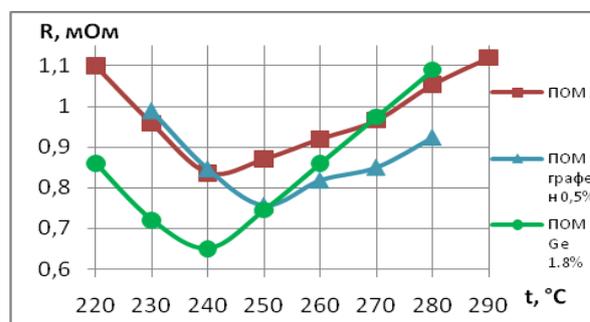
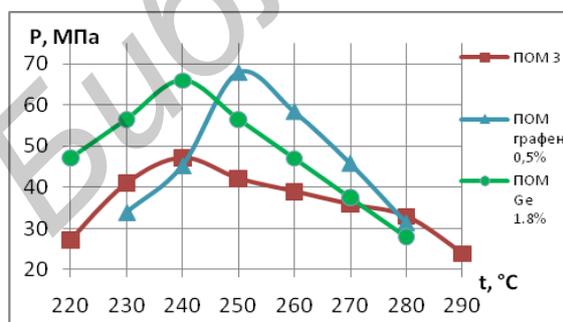


Рис. 2. Рабочее место исследования пайки соединений

Установлено влияние адгезионно-активных добавок графена и германия на механические и электрофизические свойства бессвинцовых материалов. Введение графена массовой долей 0,5-1,5% в припой Sn-3Cu снижает переходное электрическое сопротивление на 5-11%, а германия в количестве 0,5-2,5% - на 15-20% при оптимальной температуре формирования соединения 240°C. Добавка германия массовой долей 1,8% привела к увеличению прочностных характеристик на 39%, а графена массовой долей 0,5% - на 44%, что достигнуто за счет сведения к минимуму толщины оксидного слоя и улучшения адгезии.

Анализ зависимостей (рис. 3) показал, что применение легирующих компонентов приводит к снижению переходного сопротивления.



а

б

Рис. 3. Зависимости переходного сопротивления (а) и прочностных характеристик (б) паяных соединений от температуры пайки

Так для припоя, легированного германием, снижение при температуре 220–240 °С составило в среднем 0,2 мОм, а далее при 270°С происходит постепенное увеличение сопротивления. Для припоя, легированного графеном, пик проводимости сместился в сторону высоких температур на 10°С. Снижение сопротивления происходило с 240°С и при 280°С составило 0,1 мОм, что составило 23% от базового припоя.

Ведение легируемых примесей приводит к увеличению прочности паяных соединений. Для припоя с добавкой германия зафиксирован рост прочности в среднем на 20 МПа в интервале температур с 220 до 240°С. При дальнейшем увеличении температуры происходит снижение прочности. Легирование графеном, наоборот показывает сначала более низкую прочность в диапазоне температур до 240°С, а при 250°С достигнута прочность 69 МПа, что составляет прирост прочности 44%.

Таким образом, легирование припоя ПОМ-3 графеном массовой долей 0,5% в ПОМ-3, что привело к уменьшению переходного сопротивления на 0,2 мОм, а введение германия массовой долей 1,8% вызвало увеличение прочностных характеристик на 20 МПа благодаря сведению к минимуму толщины оксидного слоя и улучшению адгезии.

Исследованы прочностные характеристики следующих составов бессвинцовых материалов Sn96,5Ag3Cu0,5 и Sn 96,5Ag3Cu0,5 с добавлением графена в количестве 0,05–1,0 % под воздействием УЗ колебаний частотой 34 кГц в течение 4 мин. Исследования позволили установить зависимости прочностных свойств контактных соединений от времени и температуры при металлизации различных неметаллических поверхностей: таких как керамика и стеклокерамика с применением энергии УЗ колебаний в диапазоне частот 40–44 кГц и амплитудой колебаний 10 –15 мкм.

Введение адгезионно-активных добавок графена и полупроводникового материала Ge в микродозах в расплав бессвинцового припоя при воздействии интенсивных ультразвуковых колебаний приводит к измельчению зерен припоя, тормозит образование хрупких интерметаллидных соединений, таких как Sn<sub>3</sub>Cu и AgSn, характерных для бессвинцовых припоев, на границах раздела фаз. Таким образом, модификация состава бессвинцового припоя позволяет повысить прочность паяных соединений и снизить их переходное электрическое сопротивление.

Результаты исследований могут быть использованы для процессов присоединения кристаллов силовых полупроводниковых приборов с использованием экологически чистых бессвинцовых припоев.

### Список литературы

1. Ланин, В.Л. Электромонтажные соединения в электронике. Технология, оборудование, контроль качества / В.Л. Ланин, В.А. Емельянов. – Минск: Интегралполиграф, 2013.– 406 с.
2. Интегрированные технологии микро- и наноструктурированных слоев / А.П. Достанко [и др.]; под ред. А.П. Достанко и В.Л. Ланина.– Минск: Бестпринт, 2013.– 189 с.
3. Kolenak, R. Solderability of Metal and Ceramic Materials by Active Solders / R. Kolenak – Dresden: Forschungszentrum Dresden, 2008. – 99 p.
4. Lanin, V.L. Application of the Concentrated Power Streams in Electronics Industry / V.L. Lanin.– Saarbrücken, Germany: Scholar's Press. – 2015. – 194 p.
5. Ланин, В.Л. Физические эффекты ультразвука в жидких средах и их применение в технике / В.Л. Ланин // Технологии в электронной промышленности, 2013, № 2. – С. 69–74.
6. Ультразвуковые процессы в производстве изделий электронной техники. Т.1 / С.П. Кундас [и др.].– Минск: Бестпринт, 2002. – 404 с.