

Intermetallikus réteg vastagságának vizsgálata ólommentes forraszanyagban

Molnár Alíz¹, Gergely Gréta^{1,2}, Gácsi Zoltán¹, Szopkó Richárd³

¹Miskolci egyetem, Fémteni, Képlékenyalakítási-és Nanotechnológiai intézet

²MTA Természettudományi kutatóközpont

³Robert Bosch Kft.

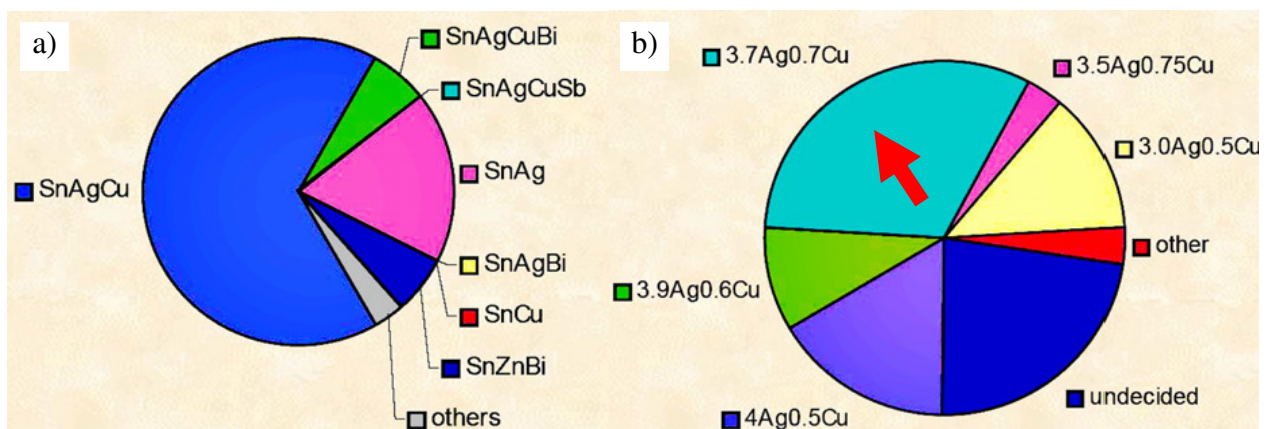
Kivonat

Az Európai Unió és Japán kezdeményezésére született meg a veszélyes anyagok korlátozásáról szóló direktíva, ami tiltja az elektronikai készülékekben egyes veszélyes anyagok – köztük az ólom – alkalmazását. Az irányelv értelmében az ólommentes forraszanyagok kerültek előtérbe, melyek használatával kapcsolatban számos megoldandó probléma, vizsgálandó feladat merül fel.

Cikkünkben a forraszkötést nagymértékben befolyásoló intermetallikus réteg vastagságát vizsgáltuk a kereskedelmi forgalomban is kapható hat alkotós, ólommal szennyezett ón-ezüst-réz (Sn-Ag-Cu), azaz SAC forraszanyagban.

Bevezetés

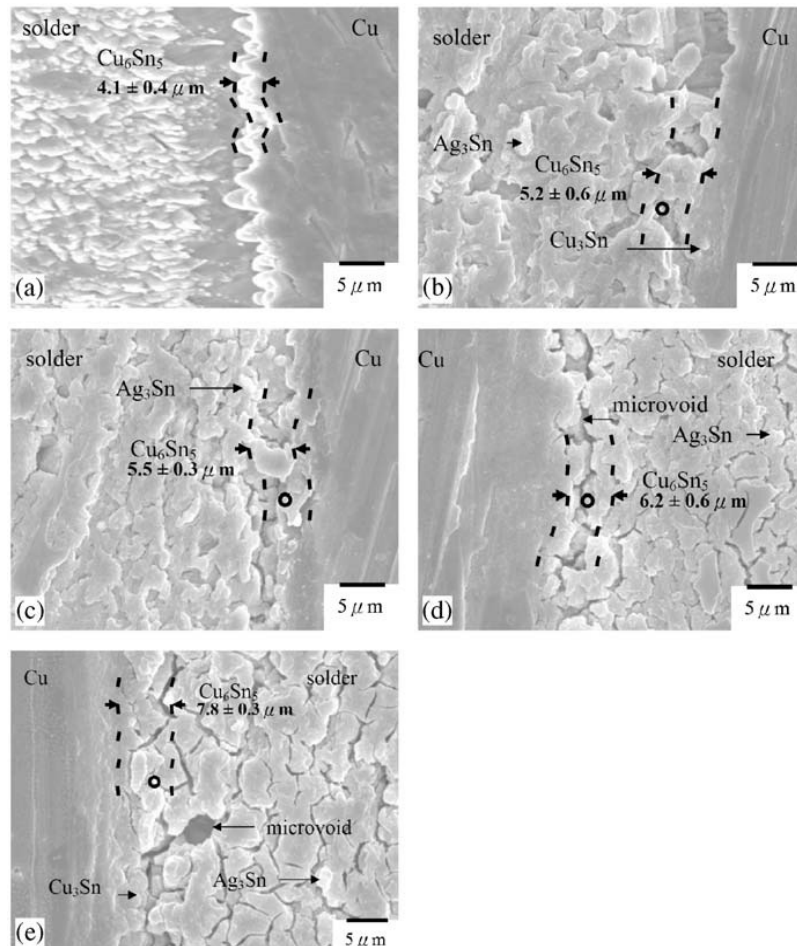
2006. július 1-től a veszélyes anyagok korlátozásáról szóló Európai Uniósi direktíva (Restriction of Hazardous Substances: RoHS) értelmében környezetvédelmi okok miatt az elektronikai készülékek gyártása során kerülni kell az ólom tartalmú forraszanyagok alkalmazását. Ebből következik, hogy az elmúlt években ugrásszerűen megnőtt az érdeklődés az ólommentes forraszanyagok iránt. Követelményként merült fel, hogy az új, környezetbarát forraszanyagok tulajdonságai minél jobban hasonlítsanak az eddig használt forraszanyagokéra. Ezek közül a legjelentősebb a közel eutektikus összetétel, jó elektromos vezetési- és mechanikai tulajdonság, jó nedvesítés, nagy megbízhatóság és élettartam. Számos ötvözet típus felel meg ezeknek a kritériumoknak, például: SnAg, SnZnBi, Sn,Ag,CuBi, stb, de a gyakorlatban a SAC ötvözetek terjedtek el leginkább (1a. ábra).



1. ábra. Forraszanyagok felhasználása:

a) különböző ólommentes forraszanyagok, b) különböző SAC ötvözetek [1]

Az Sn-xAg-yCu ötvözetek legnagyobb hátránya, hogy a kapcsolódó alkatrészeknek 20-30°C-al magasabb hőmérsékletet kell elviselniük, valamint a relatív magas ezüsttartalmuknak köszönhetően drágábbak az ólomtartalmú forrasanyagokhoz képest. A SAC ötvözetek közül a legelterjedtebbek a közel eutektikus összetételű ötvözetek, melyek 3.0–4.0 tömeg% ezüst és 0.5–1.0 tömeg% réztartalommal rendelkeznek (1b. ábra) [1,2]. Olvadáspontjuk 217°C, ami a 221°C-os eutektikus (96.5%Sn–3.5%Ag) hőmérsékletnél alacsonyabb. Ez a hozzáadott réznek köszönhető, ami csökkenti az olvadáspontot és növeli a nedvesítést [3]. Az Sn-Ag-Cu fázisdiagramnak megfelelően három intermetallikus vegyület alakulhat ki, melyek a következők: Ag₃Sn, Cu₆Sn₅, Cu₃Sn [4].



2. ábra. Sn–3Ag–0.5Cu/Cu határfelületről készült SEM felvételek 150°C-os öregítést követően: a) 0 óra, b) 50 óra, c) 100 óra, d) 200 óra, e) 300 óra [7].

Chen és társai cikkükben [5] leírják, hogy az ónt tartalmazó forraszkötések réz hordozóval egy kettős Cu-Sn intermetallikus rétegen keresztül kapcsolódnak össze, mely zóna Cu₆Sn₅ illetve Cu₃Sn-ből áll. Ez az intermetallikus réteg szilárd állapotban növekszik és a forraszkötés jelentős hányadát adja. A réteg vastagsága nagy jelentőséggel bír, mert nagymértékben befolyásolja a kötés szilárdságát. Prett és társai [6] kimutatták, hogy Sn–37Pb ötvözet esetében a legnagyobb szilárdság 5–7 μm vastag Cu₆Sn₅ rétegvastagság esetén volt mérhető. Liu és társai [7] Sn–3Ag–0.5Cu ötvözetet 150°C-on öregítettek 0, 50, 100, 200 és 300 óra hőntartási időtartamot vizsgálva. A 2. ábra mutatja a különböző öregítési időtartam függvényében kialakult mikroszerkezeteket. Öregítés nélkül „fésűs” határfelülettel rendelkező Cu₆Sn₅ fázis alakult ki, melynek a rétegvastagsága 4,1±0,4μm. Növelve az öregítés időtartamát, 300 órát követően 7,87±0,3 μm vastag intermetallikus réteg alakult ki, valamint a Cu₆Sn₅ fázis „fésűs” jellege megváltozott, „simább” lett. [7].

Az SAC ötvözetekhez sok esetben bizmutot és antimont is adagolnak, elsősorban a forraszkötések nagyobb szilárdságának, megbízhatóságának érdekében. Ezek az ötvözők különböző hatást fejtenek ki a Cu_6Sn_5 intermetallikus fázisra. Chen és társai [5] az antimon hatását vizsgálták Sn-Ag-Cu-Sb ötvözetben. Azt tapasztalták, hogy az antimon már kis mennyiségben is meggátolja a túlzott mértékű intermetallikus rétegnövekedést és finomítja a szerkezetet [5]. Guo-yuan és társai [8] a hozzáadott bizmut hatását tanulmányozták az intermetallikus vegyületfázis képződésére Sn-3,8Ag-0,7Cu ötvözet esetén. Megállapították, hogy a Cu_6Sn_5 fázis „fésűs” típusról „síkra” változott, 200 órás 190°C -on történő öregítés hatására. Vizsgálva a vegyületfázis rétegvastagságát azt tapasztalták, hogy adott hőmérsékleten az öregítési idő növelésével, illetve bizmut adagolással a rétegvastagság lecsökken, de csak 1-2 tömegszázalék bizmut tartalomig, mert ezt követően már növekedésnek indul. Ennek a magyarázata a következő: a kölcsönös oldhatósága az ónnak és a bizmutnak növekszik a növekvő hőmérséklet hatására, ami ahhoz vezet, hogy számos apró kiválás alakul ki a szemcsehatáron, ami akadályozza az intermetallikus rétegen keresztül az ón és réz atomok diffúzióját [8].

Cikkünkben a Cu_6Sn_5 fázis rétegvastagságának vizsgálatát mutatjuk be, a gyakorlatban is felhasznált, meghatározott hőciklus tesztnek alávetett 6 alkotós forrasztóanyagban.

Kísérletek

A vizsgált mintákat a gyakorlatban is széles körben használt hat alkotós SAC forrasztóanyag adta, melynek összetételét az 1b. ábrán jelöljük (piros nyíl). Az ötvözet ezenkívül még kis mennyiségben antimont, bizmutot, nikkelt és ólom szennyezőt tartalmazott. A mintákat ólomszennyezettségüknek megfelelően négy csoportra osztottuk (1. táblázat). A forrasztóanyag hőciklus vizsgálatokat hajtottunk végre, melyet -40 és $+140^\circ\text{C}$ -on 30 perces műveleti/tartási idővel 0; 250 és 2000 ciklusszámot alkalmazva végeztünk el.

A rétegvastagság vizsgálata pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM), mikroszondával (EDS) és képelemzéssel történt.

Mintaszám	Pb tartalom, %	Ciklusszám (TW)	Mintaszám	Pb tartalom, %	Ciklusszám (TW)
SAC_0_0	0	0	SAC_1_0	1	0
SAC_0_250	0	250	SAC_1_250	1	250
SAC_0_2000	0	2000	SAC_1_2000	1	2000
SAC_0,5_0	0,5	0	SAC_6_0	6	0
SAC_0,5_250	0,5	250	SAC_6_250	6	250
SAC_0,5_2000	0,5	2000	SAC_6_2000	6	2000

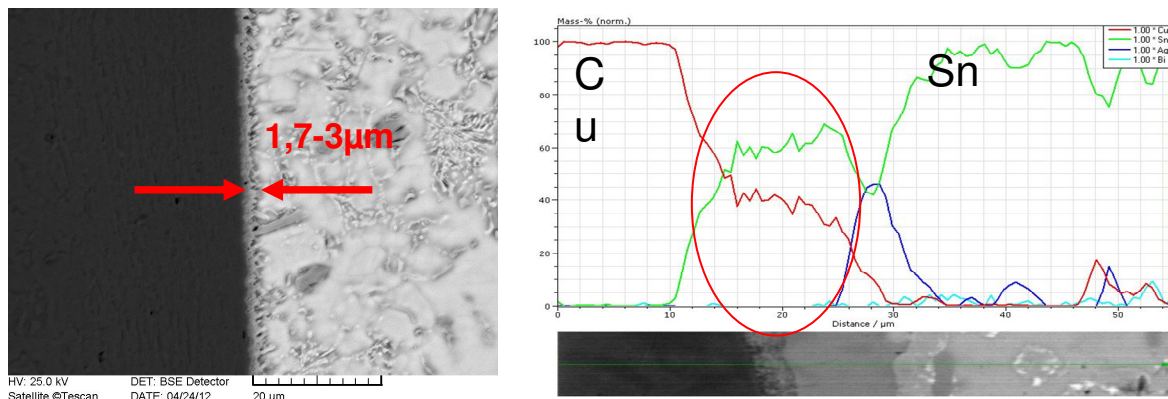
1. táblázat. Vizsgált minták

Vizsgálatok

A 3. ábrán a kiindulási forrasztóanyagról készült SEM felvétel látható. A Cu_6Sn_5 intermetallikus réteg a határfelületen helyezkedik el (3b. ábra) és vastagsága a négy mintacsoport 0 ciklusszámmal terhelt mintáiban $1,7\text{-}3\ \mu\text{m}$ között változik.

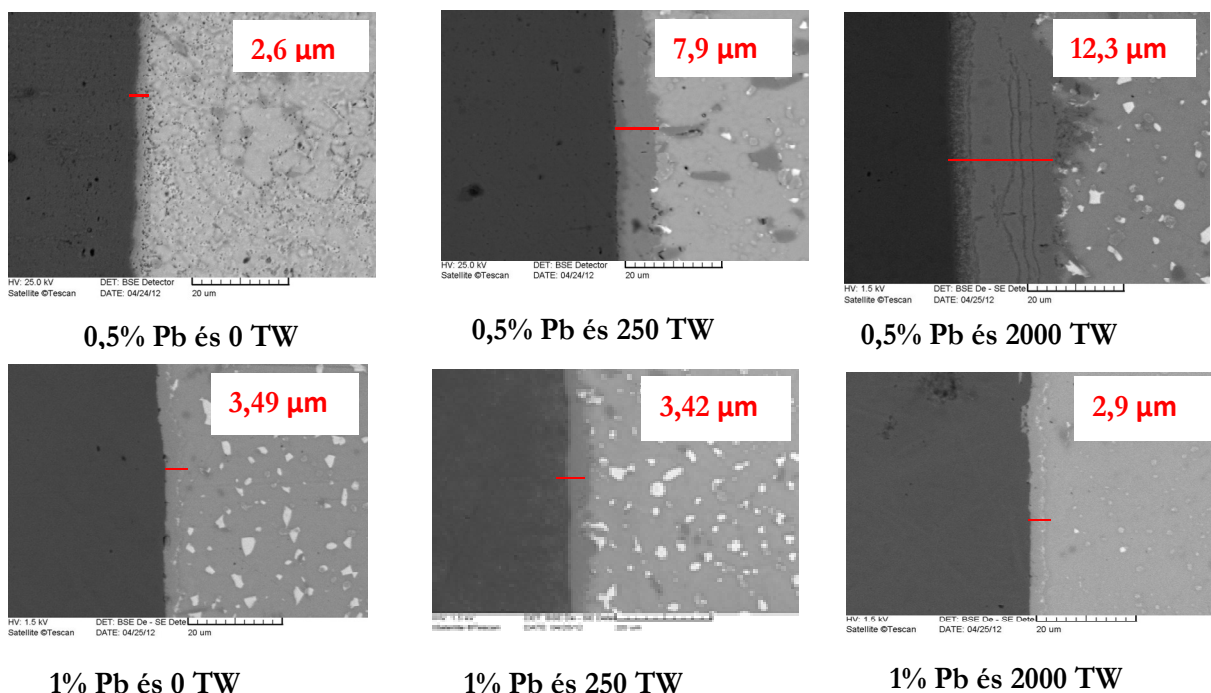
Az intermetallikus vegyületréteg (IMC-inter metallic compound) felületi érdessége hatással van a nedvesíthetőségére; fontos szerepet játszik abban, hogy megfelelő forraszkötés alakuljon ki [9]. Sokak mellett Q. K. Zhang és társai [9, 10] bemutatták, hogy élettartam vizsgálatok esetében, kifejezetten hőciklus ill. öregítés során a Cu_6Sn_5 réteg „fésűs” jellege megváltozhat, síkfelületűvé válhat. Vizsgálataink során azt tapasztaltuk, hogy a 250

ciklusszámú mintákban ólomtartalomtól függően átalakul az intermetallikus réteg frontja és „sík” jelleget mutat.

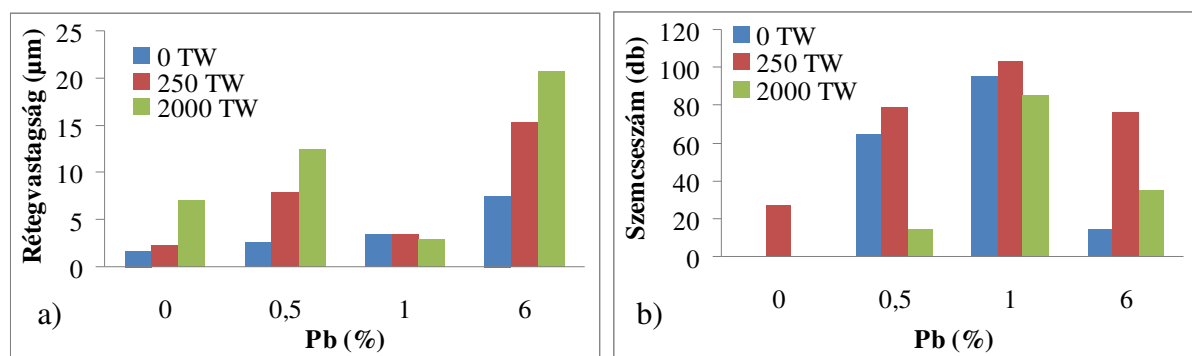


3. ábra. SAC_0_0 minta: a) SEM felvétel, b) vonalmenti eloszlás

A SEM felvételek segítségével megmértük a Cu_6Sn_5 réteg vastagságát. Minden mintacsoportban azt tapasztaltuk, hogy a növekvő hősokek terhelés hatására a rétegvastagság is növekszik (4. és 5a. ábra). Az IMC réteg növekedése csökkenti a forraszkötés termikus kifáradási élettartamát, a szakítószilárdságát, és törési szívósságát, valamint csökkenti a megbízhatóságát is [9]. Kivételt képez az 1% ólomtartalmú mintacsoport, ahol a rétegvastagság kismértékű csökkenése figyelhető meg a növekvő ciklusszám mellett (4. és 5a. ábra). Ennek az oka nagy valószínűséggel az, hogy a bizmutban gazdag részecskék (Pb-Bi kiválások) a Cu_6Sn_5 szemcsehatárokon gátolják az intermetallikus rétegen keresztül a réz és az ón szemcsehatár diffúzióját, így akadályozva meg az IMC réteg növekedését [8]. Képelemzéssel történő méréseink szerint a Pb-Bi kiválások 1% ólomtartalom esetén rendelkeznek a legnagyobb területarányal (5b. ábra), így ezzel magyarázható az IMC réteg elvékonyodása.



4. ábra. Az intermetallikus réteg mérése és változása



5. ábra. A hőszokk és az ólomtartalom függvényében: a) az intermetallikus réteg vastagságának változása, b) ólom-bizmut kiválások szemcseszáma

Összefoglalás

Hőszokk-tesztnek alávetett hat alkotós, ólommal szennyezett SAC ötvözet forraszkötését vizsgáltuk különös tekintettel a Cu_6Sn_5 fázis rétegvastagságára. Minden vizsgált összetétel esetében a növekvő hőszokk terhelés hatására növekedett a rétegvastagság, kivétel az 1% ólomtartalmú mintacsoportot, ahol a rétegvastagság kis mértékben lecsökkent. Ezt a réz és az ón szemcsehatár diffúzióját akadályozó Pb-Bi kiválások képződésével magyaráztuk, ami korlátozza a réteg megvastagodását.

Köszönetnyilvánítás

A kutatómunka a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 jelű projekt részeként – az Új Magyarország Fejlesztési Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

Irodalom

- [1] D. A. Shnawah, M. F. M. Sabri, I. A. Badruddin. *Microelectronics Reliability* 52 (2012) 90-99.
- [2] Soldertec European lead-free technology roadmap, ver 1; 2002. p. 1–26.
- [3] Nimmo K. *Alloy selection*. New York: Marcel Dekker; 2004.
- [4] Ma H, Suhling JC. *Journal of Material Science* 2009;44:1141–58.
- [5] B.L. Chen, G.Y. Li. *Thin Solid Films* 462–463 (2004) 395–401
- [6] R.E. Pratt, E.I. Stromswold, D.J. Quesnel. *Journal of Electronic Material* 23 (1994) 375
- [7] C. Liu, C. Lai, M. Wang, M. Hon. *Journal of Crystal Growth* 290 (2006) 103–110
- [8] LI Guo-yuan', SHI Xun-qing. *Transition Nonferrous Metals SOC. China* 16(2006) 739-743.
- [9] D.Q. Yu, L. Wang. *Journal of Alloys and Compounds* 458 (2008) 542–547
- [10] Q.K. Zhang, Z.F. Zhang. *Journal of Alloys and Compounds* 485 (2009) 853–861