



## Vergleichende Untersuchung mikrolegierter, bleifreier Lotpasten - Teil 2

Mikrolegierte bleifreie Lote in massiver Form haben in automatischen Lötprozessen (Schwall-, Tauchlöten, Handlöten mit Röhrenlot) breite Anwendung gefunden. Die Vorteile mikrolegierter Lote im Vergleich zu nicht mikrolegierten Loten sind im Wesentlichen die Reduzierung der Kupferauflösung im Lot, die Beeinflussung des Erstarrungsverhaltens des Lots, die zu einem feinphasigen Gefüge und zu glatteren, glänzenden Lötstellen ohne Schrumpfungsrisse führt und die mechanische Festigkeit der Lötstellen erhöhen

soll. Ein positiver Einfluss von mikro-Legierungszusätzen auf die Lebensdauer von Lötstellen wird insbesondere bei kleinen Lötstellen bei Temperaturwechselbeanspruchung festgestellt [1]. Über den Einfluss von mikro-Legierungszusätzen in Lotpasten gibt es nur wenige Erfahrungen. Ziel dieser Untersuchungen ist es, den Einfluss verschiedener mikro-Legierungszusätze insbesondere hinsichtlich der Zuverlässigkeit der damit hergestellten Lötverbindungen festzustellen.

### 1. Einleitung und Probenherstellung

Für die Untersuchungen wurden Lotpasten mit durchlegierten bleifreien Lotlegierungen in Pulverform mit dem gleichen Flussmittel hergestellt und untersucht. Das Flussmittel AP-20 ist ein völlig halogenfreies, kommerziell für bleifreie Anwendungen entwickeltes Flussmittel aus dem ELSOLD Lieferprogramm. Es werden sowohl Standardlegierungen aus der ELSOLD Produktion als auch spezielle Legierungen eingesetzt. Neben den nicht mikrolegierten Loten SnCu<sub>0,7</sub> und Sn<sub>96,5</sub>Ag<sub>3</sub>Cu<sub>0,5</sub> als Vergleich wurden die in Tab. 1 gelisteten Lotpulver hergestellt und untersucht [2]. Als Dotierungselemente dienen Nickel, Ni/Ge [3], Co/Ni/Ce [4] sowie Co/Ni/Ce/In. Die Konzentrationen der Dotierungselemente liegen in dem für mikrolegierte Lote üblichen Bereich (Ni, Co im Bereich von 0,02 - 0,05 %, In 0,6 - 0,7 %, Ce, Ge 0,002 - 0,007

%). Der Grund für die Verwendung unterschiedlicher Pulvertypen (T3, T4, T5) liegt in der Verfügbarkeit der jeweiligen Lotpulver. Aufgrund der geringen benötigten Mengen, sind Nicht-Standard Lotpulver von verschiedenen Herstellern zum Teil mit unterschiedlichen Verfahren in unterschiedlichen Korngrößen hergestellt worden (mit Spezial bezeichnet). Die Lotpasten wurden im Standardverfahren mit dem gleichen Flussmittel und gleichen Metallgehalten hergestellt, um einen möglichen Einfluss des Flussmittels auf die Lötergebnisse weitestgehend auszuschließen. Nach erfolgter Prüfung und Freigabe durch die Qualitätskontrolle (Metallgehalt, Viskosität, Lotkugelttest) werden die Lotpasten für die Untersuchungen an das Steinbeis-Transferzentrum AVT in Rostock versendet [2].

Nr	Legierung	Mikrolegiert	Pulver	Metallanteil	Flux	Qualität
I	Sn99,3Cu0,7	Nicht	Typ 3	88 %	AP-20	Standard
II	Sn96,5Ag3Cu0,5	Ni, Ge	Typ 4	88 %	AP-20	Standard
III	Sn96,5Ag3Cu0,5	Co, Ni, Ce, In	Typ 5	88 %	AP-20	Spezial
IV	Sn96,5Ag3Cu0,5	Ni	Typ 4	88 %	AP-20	Standard
V	Sn99,3Cu0,7	Co, Ni, Ce, In	Typ 5	88 %	AP-20	Spezial
VI	Sn96,5Ag3Cu0,5	Co, Ni, Ce	Typ 3	88 %	AP-20	Spezial
VII	Sn96,5Ag3Cu0,5	Nicht	Typ 4	88 %	AP-20	Standard

Tab. 1: Untersuchte Lotpasten

## 2. Zuverlässigkeitsuntersuchungen

Die Testbaugruppen wurden mit Kupfer- und NiP/Au beschichteten Leiterplatten hergestellt. Mit einer 120 µm Schablone wurden anschließend die Lotpasten aufgetragen und mit CR1206 Chipwiderständen bestückt. Anschließend wurden die bestückten Leiterplatten einheitlich für alle Testbaugruppen in der Dampfphase bei 230 °C gelötet. Die Durchführung und Ergebnisse der Benetzungsversuche sind in Teil 1 dieses Artikels beschrieben [5]. Mit Hilfe der zerstörende Prüfung (Scher-

test) wurde die Zuverlässigkeit der Lötverbindungen an jeweils 10 Bauelementen pro Variante unmittelbar nach dem Löten sowie nach beschleunigter Alterung im Wechselklima bewertet. Der Temperaturwechsel wird auf -25/+150 °C mit einer Zykluszeit von 90 min festgelegt, um für den Einsatz bei höheren Temperaturen, z.B. Anwendungen im Automobil-Bereich, Aussagen treffen zu können. Die Prüfung erfolgte nach 0, 250, 500 und 1000 Zyklen.

### 2.1 Ergebnisse der Abschertests

Die Scherfestigkeiten der Lötverbindungen nehmen erwartungsgemäß bei allen Lotlegierungen mit steigender Zahl von Temperaturwechseln ab. Die Ausgangswerte der Festigkeiten der Legierungen sind sowohl auf Cu als auch auf NiP/Au ähnlich, wobei die silberfreien Lote etwas geringere Festigkeiten (um ca. 10 % niedriger) aufweisen. Nach 1000 Zyklen tritt bei allen Legierungen bereits eine deutliche Verringerung der Scherkräfte auf (Bild 1, Bild 2). Während der Abfall der Scherkraft auf Cu bereits nach 250 Temperaturwechseln erkennbar wird und mit fortschreitender Zyklenzahl nahezu linear weiter abnimmt, setzt ein merklicher Abfall auf NiP/Au erst später, nach 500 Zyklen, ein (Bild 3). Deutliche Unterschiede der Scherfestigkeiten bei den einzelnen Legierungen sind nach 1000 Temperatur-

wechseln erkennbar. Die Legierungen I Sn99,3Cu0,7, II Sn96,5Ag3Cu0,5(Ni,Ge), III Sn96,5Ag3Cu0,5(Co,Ni,Ce,In) und VI Sn96,5Ag3Cu0,5(Co,Ni,Ce) weisen nur geringe Unterschiede bei den Scherfestigkeiten auf Cu- und NiP/Au-Oberflächen auf (Bild 4). Im Gegensatz dazu zeigen die Lotlegierungen IV Sn96,5Ag3Cu0,5(Ni), V Sn99,5Ag3Cu0,5(Co,Ni,Ce,In) und VII Sn96,5Ag3Cu0,5 (nicht mikro-legiert) auf Cu einen deutlich stärkeren Abfall als auf NiP/Au-Oberflächen. Besonders deutlich ausgeprägt ist dieses Verhalten beim nicht mikrolegierten Lot VII Sn96,5Ag3Cu0,5, während beim ebenfalls nicht mikrolegierten Lot I Sn99,3Cu0,7 der Effekt nicht in dieser Deutlichkeit auftritt. Ein Zusammenhang der Scherfestigkeiten und der Benetzungsflächen ist nur auf NiP/Au-, nicht aber auf Cu-Oberflächen erkennbar.

Auf Cu-Oberflächen mit insgesamt geringerer Lotausbreitung ist keine eindeutige Relation zwischen Ausbreitung und Scherfestigkeit nach 1000 Zyklen gegeben. Es ist allerdings erkennbar, dass die mikrolegierten, silberhaltigen Lote nach den Temperaturwechseln die höchsten

Scherfestigkeitswerte aufweisen. Dagegen weisen auf NiP/Au die Lote mit den größten Benetzungsflächen auch die höchsten Festigkeiten auf

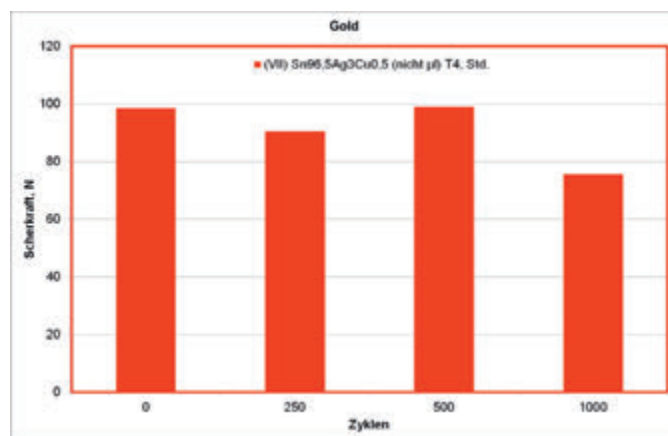
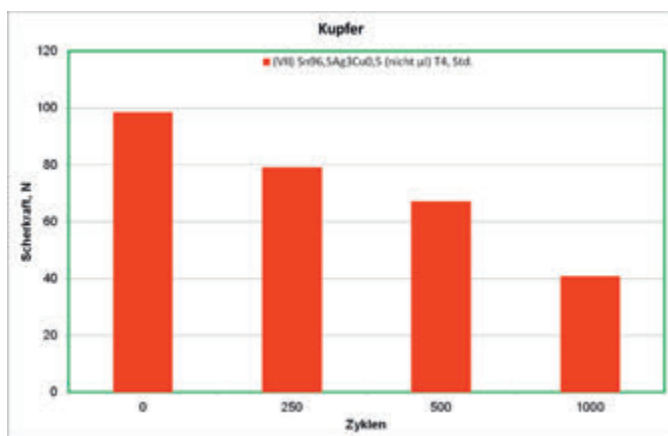


Bild 1: Scherfestigkeit von 1206-Chipwiderständen auf Cu- bzw. NiP/Au-Leiterplatte nach 0, 250, 500, 1000 Temperaturwechselzyklen -25/+150 °C, gelötet mit VII AP-20 Sn96,5Ag3,0Cu0,5 T4, nicht mikrolegiert

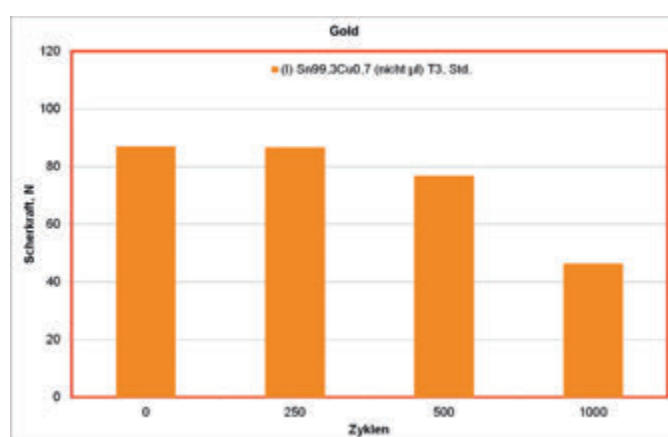
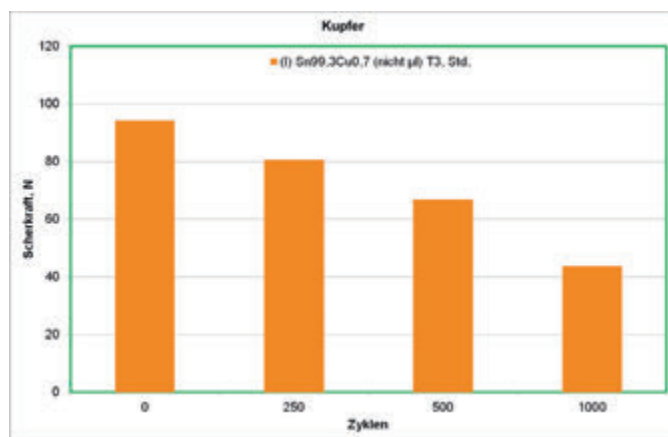


Bild 2: Scherfestigkeit von 1206-Chipwiderständen auf Cu- bzw. NiP/Au- Leiterplatte nach 0, 250, 500, 1000 Temperaturwechselzyklen -25/+150 °C, gelötet mit I AP-20 Sn99,3Cu0,7 T3, nicht mikrolegiert

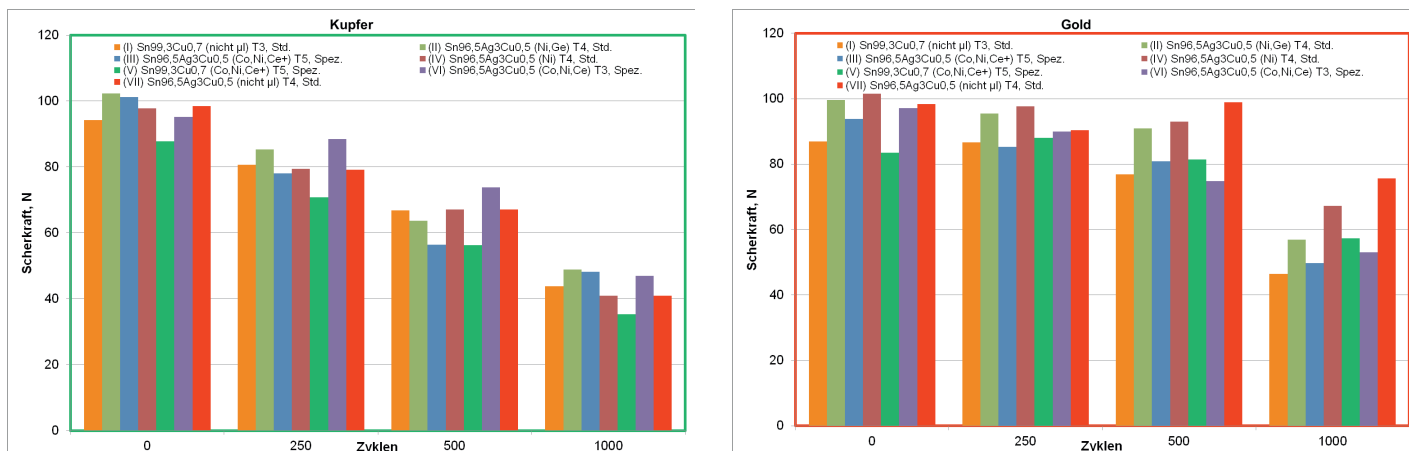


Bild 3: Übersicht der Scherfestigkeiten der untersuchten Lotlegierungen auf Cu- und NiP/Au

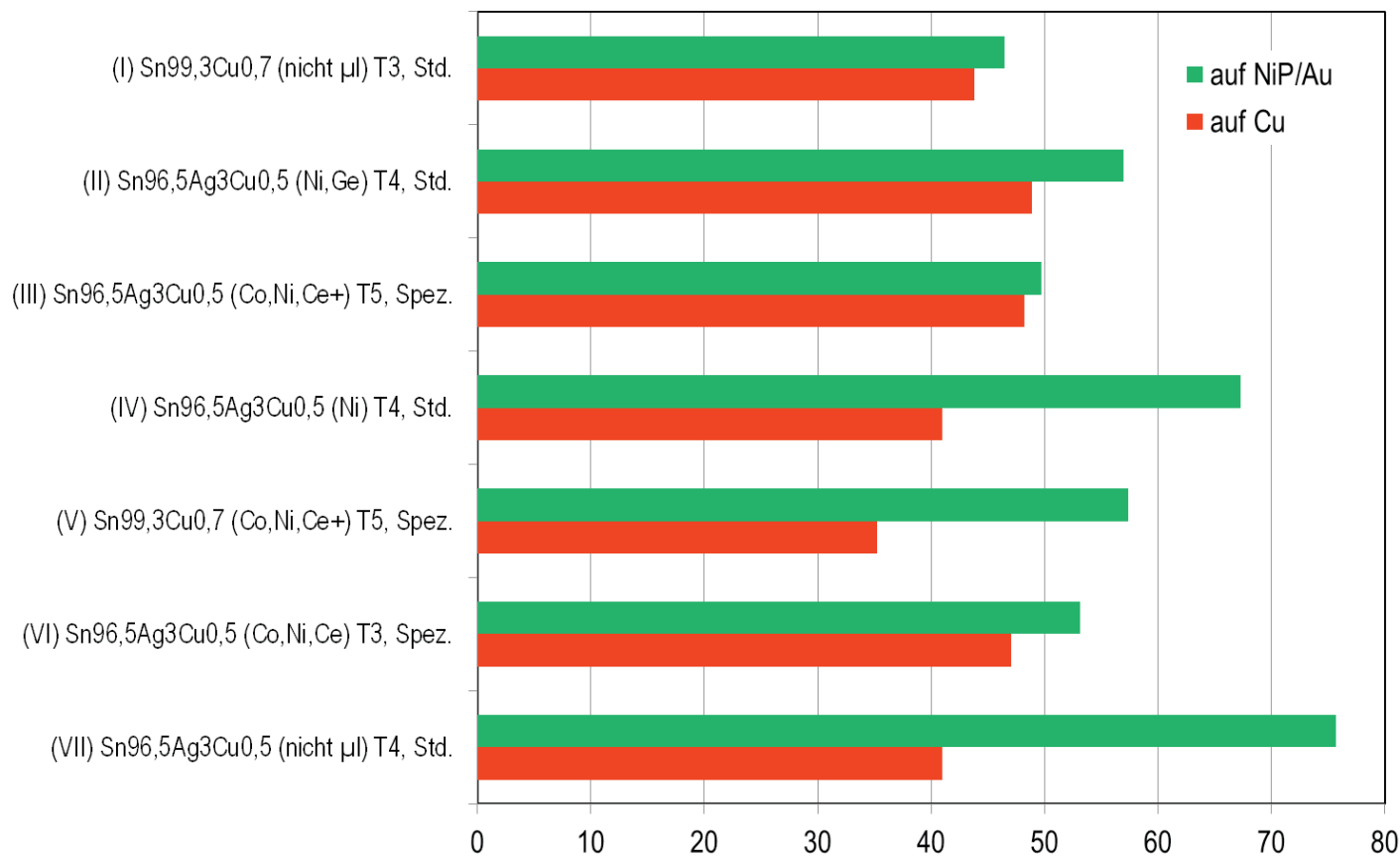


Bild 4: Scherkräfte nach 1000 Temperaturwechselzyklen

## 2.2 Schliffbilder

Von allen Legierungen wurden im Ausgangszustand und nach 250, 500 und 1000 Temperaturwechseln Schliffbilder angefertigt (Bilder 5 und 6). Bei allen Legierungen liegt die Dicke der intermetallischen Phasen bei 6 bis 9 µm. Nach dem Anätzen der Schliffe konnte die Gefügestruktur deutlicher sichtbar gemacht werden. Bild 7 zeigt eine Auswahl dieser Lötverbindungen nach jeweils 250 Zyklen auf Kupfer- und NiP/Au-Leiterplatten im Überblick. Hier wird sichtbar, dass vor allem die intermetallischen Kupfer-Zinn-Phasen ohne Mikrolegierungen eine unregelmäßigere, kalottenförmige Struktur aufweisen, während die Phasen der mikrolegierten Lötverbindungen geschlossen und gleichmäßiger erscheinen. Auch bildet sich das Gefüge durch die Mikrolegierungen insgesamt feiner aus. Ab etwa 500 Zyklen wird die Bildung von

Rissen sowohl auf Cu- als auch auf NiP/Au Leiterplatten beobachtet. Bei Legierung II Sn96,5Ag3Cu0,5(Ni,Ge) ist nach 1000 Zyklen sogar ein vollständiger Durchriss auf NiP/Au aufgetreten; weitere Durchrisse konnten nicht festgestellt werden. Neben Rissen im Lötspalt sind auch kritische Risse im Lotmeniskus zu erkennen. Die deutlichsten Risse sind bei den Legierungen II Sn96,5Ag3Cu0,5(Ni,Ge), III Sn96,5Ag3Cu0,5(Co,Ni,Ce,In) und IV Sn96,5Ag3Cu0,5(Ni) aufgetreten. Dies findet keine Bestätigung in den ermittelten Scherkräften, bei denen die Legierungen II, III und IV sogar höhere Scherfestigkeiten als I aufweisen. Die geringsten strukturellen Gefügeveränderungen weisen anhand der Schliffe die nicht mikrolegierten Legierungen I SnCu0,7 und VII Sn96,5Ag3Cu0,5 auf.

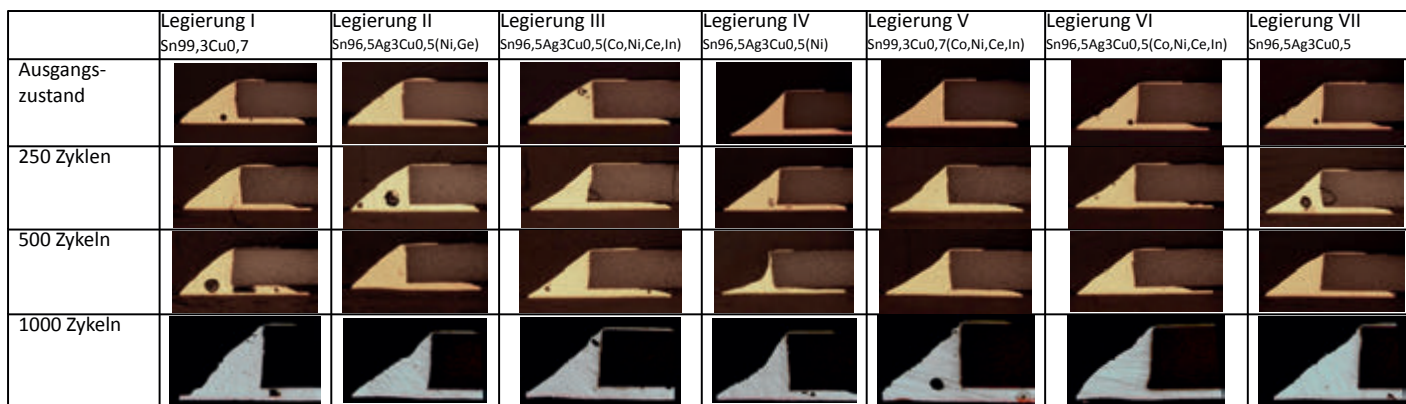


Bild 5: Schliffbilder auf Cu-Leiterplatte

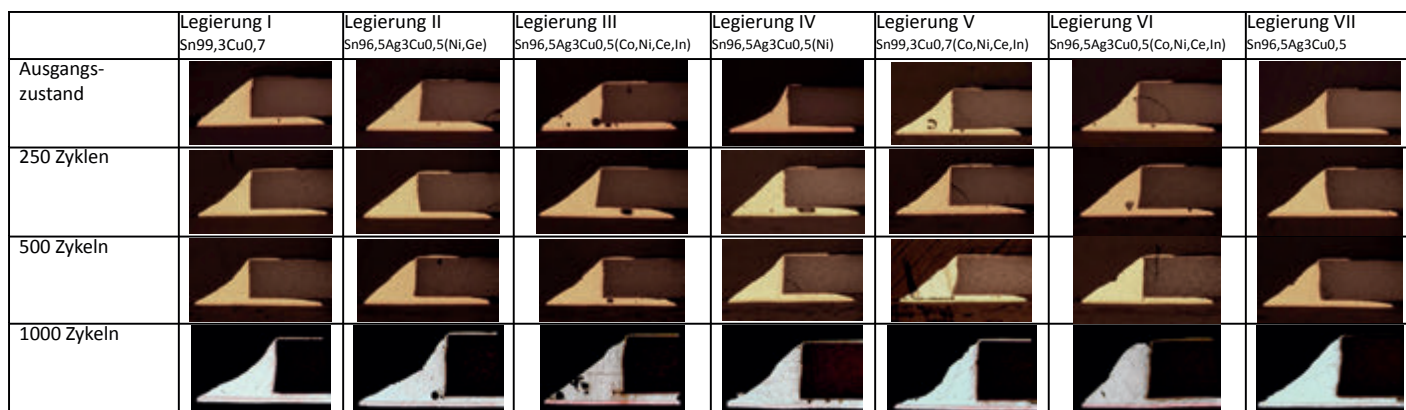
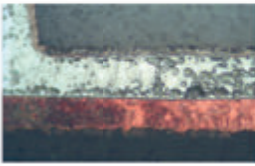
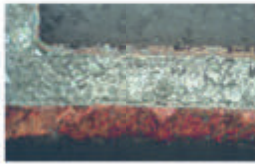
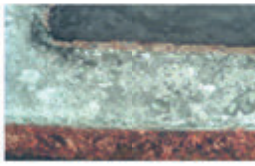

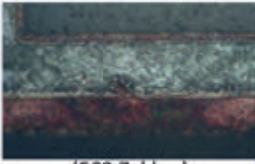





Bild 6: Schliffbilder auf NiP/Au-Leiterplatte

	Legierung I Sn99,3Cu0,7	Legierung II Sn96,5Ag3Cu0,5(Ni,Ge)	Legierung III Sn96,5Ag3Cu0,5(Co,Ni,Ce,In)	Legierung IV Sn96,5Ag3Cu0,5(Ni)
250 Zyklen, auf Cu- Leiterplatte				
250 Zyklen, auf NiP/Au- Leiterplatte  (500 Zyklen)				

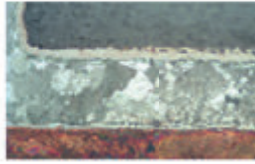
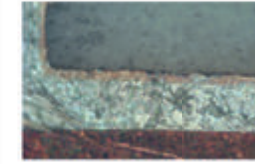

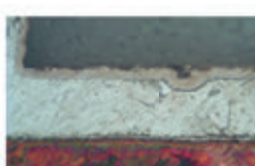
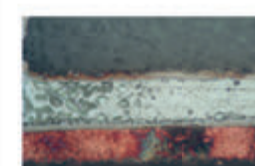

	Legierung V Sn99,3Cu0,7(Co,Ni,Ce,In)	Legierung VI Sn96,5Ag3Cu0,5(Co,Ni,Ce,In)	Legierung VII Sn96,5Ag3Cu0,5
250 Zyklen, auf Cu- Leiterplatte			
250 Zyklen, auf NiP/Au- Leiterplatte			

Bild 7: Schliffbilder, angeätzt

### 2.3 Diskussion der Zuverlässigkeitsuntersuchungen

Wie erwartet nehmen die Scherkräfte nach Temperaturwechselzyklen ab. Die Abnahme der Scherfestigkeiten auf Cu ist deutlich größer als auf NiP/Au-Leiterplatten. Dies ist durch die erhöhte Kupferdiffusion bei höheren Temperaturen erklärbar. Die mikrolegierten, silberhaltigen Lote II, III, VI besitzen nach 1000 Zyklen die höchsten Festigkeiten, scheinen also in der Tat Diffusionsbarrieren aufzubauen. Ausnahmen sind die Lote IV und V, die trotz Mikrolegierung die niedrigsten Festigkeitswerte auf Kupfer zeigen. Dies kann damit erklärt werden, dass die Le-

gierung IV als Zusatz lediglich 0,02 % Ni enthält. Aus der Praxis ist bekannt, dass erst höhere Nickelgehalte von ca. 0,05 % die Kupferauflösung wirkungsvoll reduzieren. Die Legierung V mit den Mikrolegierungszusätzen Co, Ni, Ce und In zeigt die niedrigste Lotausbreitung und die geringsten Festigkeiten auf Cu, was darauf hindeutet, dass sich ein Zusatz von In bei Sn99,3 Cu0,7 eher nachteilig auswirkt. Auf NiP/Au-Oberflächen zeigen die silberhaltigen Lote die höchsten Festigkeitswerte und zwar sowohl im Ausgangszustand als auch nach 1000 Temperaturwechseln.

Die mikro-legierten Lote zeigen bereits nach 500 Zyklen allesamt geringere Festigkeitswerte als das nicht mikrolegierte Lot VII Sn96,5Ag3Cu0,5, obwohl im Ausgangszustand und nach 250 Zyklen bei den beiden Typen II Sn96,5Ag3Cu0,7(Ni,Ge) und insbesondere IV SnAg3Cu0,5(Ni) die höchsten Festigkeiten gemessen werden. Die indiumhaltigen, mikrolegierten Lote zeigen hinsichtlich der Scherfestigkeit keine Verbesserung im Vergleich zu den indiumfreien mikrolegierten Loten. Nach 500 und 1000 Zyklen werden die höchsten Festigkeitswerte für VII Sn96,5Ag3Cu0,5 gefolgt von IV Sn96,5Ag3Cu0,5(Ni) ermittelt.

In der Praxis wird häufig die Halbierung der Scherfestigkeit des Ausgangszustandes als Ausfallkriterium angenommen. Betrachtet man die normierten Scherkräfte (Bild 8), wird deutlich, dass alle Lötverbindungen auf Cu-Oberflächen nach

1000 Temperaturwechseln als Ausfall gewertet werden müssen, wobei Legierung IV Sn96,5Ag3Cu0,5(Co,Ni,Ce) diesen Wert nur knapp unterschreitet. Auf NiP/Au-Leiterplatten wären noch alle Lötstellen intakt. Grundsätzlich wird der Abfall der Scherkräfte durch Temperaturwechselbeanspruchung auch in der normierten Darstellung ersichtlich.

Die Ergebnisse der Zuverlässigkeitsuntersuchungen weisen eindeutig darauf hin, dass die Degradationsprozesse der Lötstellen bei Temperaturwechselbeanspruchung auf Cu- und NiP/Au-Oberflächen unterschiedlichen Mechanismen folgen. Während auf Cu-Oberflächen mikrolegierte Lote durchaus eine geringe Verbesserung der Zuverlässigkeit durch Reduzierung der Kupfermigration bewirken, sind auf NiP/Au-Leiterplatten keine positiven Effekte feststellbar. Dies deckt sich mit den Ergebnissen von [1], wo ebenfalls

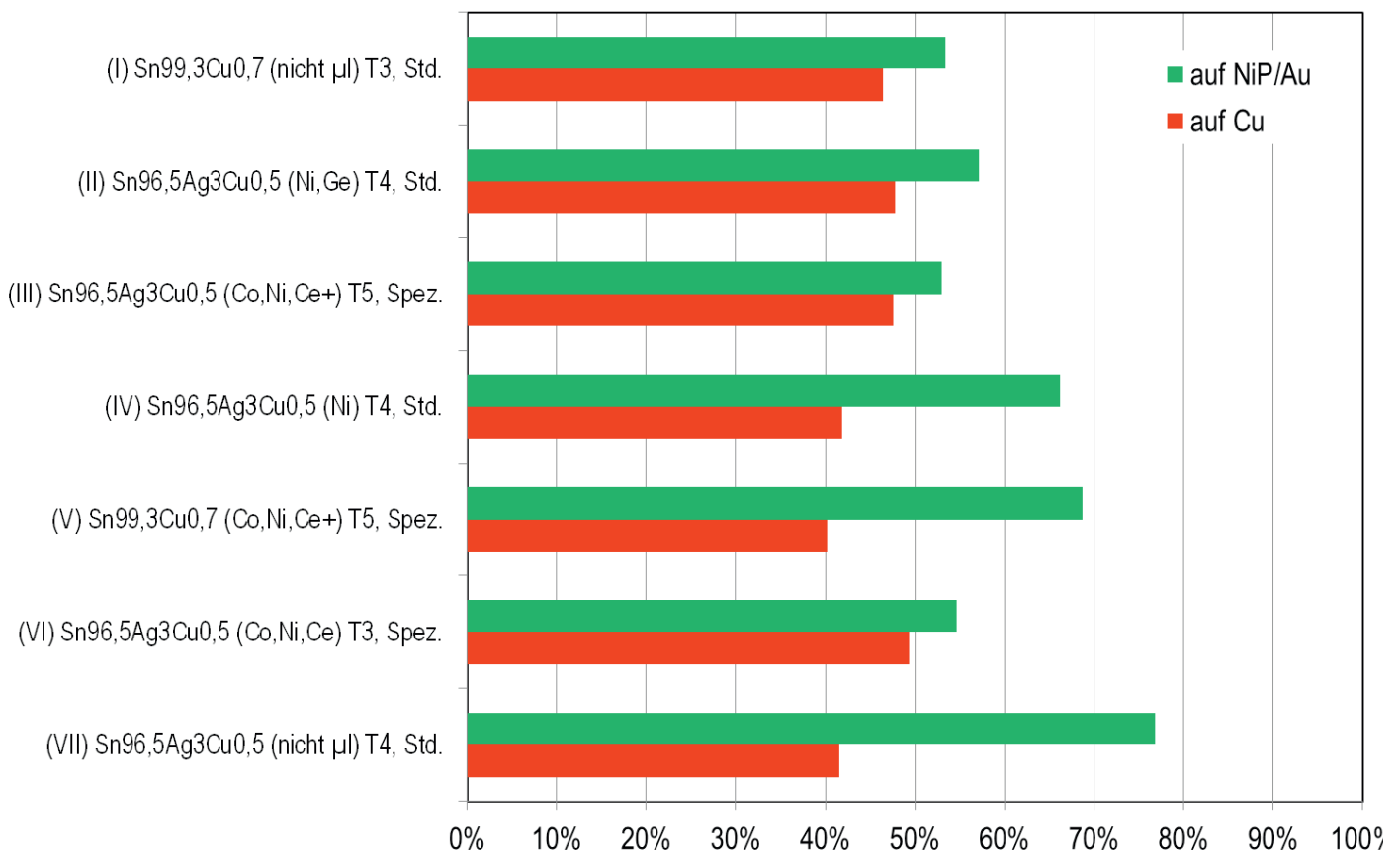


Bild 8: Normierte Scherkräfte nach 1000 Temperaturwechseln

kaum eine Erhöhung der Lebensdauer mit konventionell hergestellten mikrolegierten Lotpulvern mit Co bzw. Fe festgestellt wird.

Der Einfluss der Leiterplattenmetallisierung auf die Stabilität der Lötverbindungen ist deutlich größer als der Einfluss der Legierungsvarianten. Auf NiP/Au-

Oberflächen werden ausnahmslos höhere Scherfestigkeiten und geringere Abfälle der Scherfestigkeit als auf der Cu-Oberfläche festgestellt. Allerdings können Mikrolegierungen zu einer Stabilisierung zumindest auf Cu-Oberflächen führen.

### 3. Zusammenfassung

Mikrolegierte Lotpasten wurden hergestellt und im Vergleich mit nicht mikrolegierten Lotpasten untersucht. Die Scherfestigkeiten von mit den Lotpasten hergestellten Lötverbindungen wurden nach Temperaturwechsel ermittelt. Für silberhaltige Lote werden tendenziell höhere Scherfestigkeiten als für die SnCu-Lote festgestellt, wobei Sn<sub>99,3</sub>Cu<sub>0,7</sub>(Co,Ni,Ce,In) auf NiP/Au nach 1000 Zyklen die zweithöchste Festigkeit zeigt. Die Ergebnisse der anhand von Scherfestigkeitsprüfungen durchgeführten Zuverlässigkeitsuntersuchungen zeigen, dass auf NiP/Au-Oberflächen höhere Zuverlässigkeiten als auf Kupferoberflächen erwartet werden können. Lötstellen der nicht-mikrolegierten Legierung VII Sn 96,5Ag3Cu0,5 weisen nach 1000 Zyklen die größten Scherkräfte auf NiP/Au-Oberflächen auf. Auf

Cu-Oberflächen gleichen sich mit zunehmender Zyklenzahl die Festigkeiten aller geprüften Legierungen an; nach 1000 Zyklen werden alle untersuchten Lötstellen als Ausfall gewertet, während auf NiP/Au nach 1000 Zyklen noch alle Lötstellen als intakt angesehen werden. In einer zusammenfassenden Betrachtung der Untersuchungsergebnisse [6] konnte ebenfalls der empirische Zusammenhang festgestellt werden, dass sich die Anzahl der Mikrolegierungskomponenten tendenziell positiv auf das Alterungsverhalten der Lötverbindungen aber negativ auf das Benetzungsverhalten der Lote auswirkt. Für die jeweilige Anwendung ist also das Optimum bzw. der geeignete Kompromiss zwischen Lötbarkeit und Zuverlässigkeit zu finden.

[1] A. Fix, P. Zerrer, A. Prihodovsky, B. Müller, D. Wormuth, W. Ludeck, H. Trageser, M. Hutter, und R. Diehm Nanoflux – Flussmittel mit nanochemisch aktiven Metallverbindungen zur Stabilisierung von Weichloten, DVS-Berichte Band 273, Weichloten Forschung & Praxis für die Elektronikfertigung, S. 22

[2] Die Untersuchungen wurden von Steinbeis-Transferzentrum Aufbau und Verbindungstechnik, Rostock, unter Leitung von Prof. Dr.-Ing. habil. M. Nowotnick durchgeführt, Untersuchungsbericht vergleichende Untersuchung mikrolegierter Lote, Projekt 10027, 23. November 2011

[3] Patent DE 19816671, Fuji Electric Co., Ltd., Kawasaki, Kanagawa, JP

[4] FLOWTIN® eingetragenes Warenzeichen der Stannol GmbH

[5] K. Bartl, M. Nowotnick, Reduzierte Kupferauslösung Mikrolegierte, bleifreie Lotpasten im Vergleich – Teil 1, Productronic 11/2011, S. 60

[6] M. Nowotnick, A. Novikov, K. Bartl: Mikrolegierte Lotpasten und Lötverbindungen, PLUS – Fachzeitschrift für Aufbau- und Verbindungstechnik in der Elektronik 07/2012, S. 1638 - 1644