

AiF-Projekt Nr. 14983 N

Korrosionsschutz elektronischer Baugruppen durch Schutzlackierungen

Abschlußbericht

erstellt von

Dr. Thorsten Fladung

Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung
Klebtechnik und Oberflächen
Wiener Straße 12
28359 Bremen

Bremen, 27.04.2009

Danksagung

Unser Dank gilt den Mitgliedern des Projektbegleitenden Ausschusses, die durch ihre fachliche Kompetenz und durch viele wertvolle Anregungen und Vorschläge wesentlich zum Gelingen des Projekts beigetragen haben. Insbesondere möchten wir uns bedanken bei:

- Herrn Jens Gruse von der Firma Stannol GmbH für die Präparation und Bereitstellung der Prüfkörper der Lotlegierungen.
- Herrn Dr. Helmut Schweigart von der Firma Dr. O. K. Wack Chemie GmbH für die Reinigung der Prüfkörper.
- Herrn Dr. Manfred Suppa von den Lackwerken Peters GmbH & Co KG für die Beschichtung der Prüfkörper mit dem Schutzlack.

Schließlich bedanken wir uns für die über die AiF gewährte finanzielle Unterstützung durch das BMWi.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Zusammenfassung der erzielten Ergebnisse..... | 5 |
| 2 | Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung | 6 |
| 2.1 | Anlass für den Forschungsantrag | 6 |
| 2.2 | Ausgangssituation und Stand der Forschung | 6 |
| 3 | Forschungsziel/Ergebnisse/Lösungsweg..... | 7 |
| 3.1 | Forschungsziel..... | 7 |
| 3.1.1 | Angestrebte Forschungsergebnisse..... | 7 |
| 3.1.2 | Innovativer Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse..... | 8 |
| 3.2 | Lösungsweg und Erreichung des Forschungsziels..... | 8 |
| 4 | Experimente und Ergebnisse | 9 |
| 4.1 | Experimentelle Voraussetzungen | 9 |
| 4.1.1 | Photoelektronenspektroskopie (XPS) | 9 |
| 4.1.2 | Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie (TOF-SIMS) | 10 |
| 4.1.3 | Rasterelektronenmikroskopie (REM) | 10 |
| 4.1.4 | Energiedispersive Röntgen-Emissionsspektroskopie (EDX)..... | 11 |
| 4.1.5 | Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) | 11 |
| 4.1.6 | Lackhaftungsprüfung..... | 12 |
| 4.2 | Präparation der Prüfkörper | 12 |
| 4.3 | Lotlegierungen im Ausgangszustand und nach Substratreinigung..... | 13 |
| 4.3.1 | Reinigungsverfahren | 14 |
| 4.3.2 | Sn63Pb37 | 14 |
| 4.3.3 | Sn99,3Cu0,7 | 17 |
| 4.3.4 | Sn95,5Ag3,8Cu0,7..... | 20 |
| 4.4 | Alterung von gereinigten und ungereinigten Lotlegierungen | 22 |
| 4.4.1 | Alterungstests | 22 |
| 4.4.2 | Konstantklimaauslagerung..... | 23 |
| 4.4.3 | Temperaturwechselauslagerung..... | 27 |
| 4.5 | Adhäsion des Schutzlacks | 29 |
| 5 | Diskussion..... | 32 |
| 6 | Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Antrags | 33 |
| 7 | Wirtschaftliche Bedeutung des Themas für kleine und mittlere Unternehmen (kmU)..... | 33 |
| 7.1 | Voraussichtliche Nutzung der angestrebten Forschungsergebnisse..... | 33 |
| 7.2 | Beitrag zur Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit der kmU | 34 |
| 8 | Umsetzung der angestrebten Forschungsergebnisse | 35 |

| | | |
|-----|--------------------------------------|----|
| 9 | Durchführende Forschungsstelle | 35 |
| 9.1 | Leiter der Forschungsstelle..... | 35 |
| 9.2 | Projektleiter | 35 |

1 Zusammenfassung der erzielten Ergebnisse

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurden die beiden bleifreien Lotlegierungen Sn99,3Cu0,7 und Sn95,5Ag3,8Cu0,7 sowie im Vergleich dazu das bleihaltige System Sn63Pb37 untersucht. Betrachtet wurde zunächst der Einfluss verschiedener Reinigungsverfahren auf die chemischen und die topographische Eigenschaften der Lotoberflächen. Anschließend wurde untersucht, wie sich diese Oberflächeneigenschaften in Abhängigkeit von beschleunigten Alterungen verhalten. Zum Abschluss des Projekts sollten schließlich Erkenntnisse über die Zusammenhänge zwischen den Oberflächeneigenschaften der Lote und der Haftung von Schutzbeschichtungen auf diesen Lotsubstraten gewonnen werden.

Im ersten Teil des Projekts konnte gezeigt werden, dass die beiden untersuchten Reinigungsverfahren, die alkalische Reinigung Vigon® A200 und das saure Verfahren Vigon® S100, einen gravierenden Einfluss auf die chemische Zusammensetzung und die Topographie der Lotoberflächen haben. Zum einen zeigten sich beide Verfahren in der Lage, die auf den Lotlegierungen vorhandenen Flussmittelrückstände praktisch vollständig zu entfernen. Darüber hinaus bewirkten die Reinigungen jedoch auch eine deutliche Oberflächenmodifikation der Lotmaterialien selbst. So wurden die Lotoberflächen von beiden Reinigungsprozessen, insbesondere jedoch von dem sauren Verfahren, stark angeätzt. Der Ätzangriff wirkte sich dabei auf die einzelnen Legierungsbestandteile sehr unterschiedlich aus, so dass sich sowohl die elementare Zusammensetzung als auch die topographische Struktur der Oberflächen zum Teil wesentlich veränderte. Zudem wurden auf den gereinigten Lotsubstraten auch Rückstände aus dem Reinigungsprozess selber gefunden.

Als klimatische Alterungstests wurden eine Konstantklimaauflagerung und eine Temperaturwechselbelastung ausgewählt. Die Untersuchung der gealterten Proben zeigte jedoch, dass beide Auflagerungen praktisch keine Änderung der Lotoberflächen bezüglich ihrer Oxidstrukturen bewirken. Der Einfluss der in diesem Projekt betrachteten klimatischen Alterungen auf die Lotmaterialien ist also deutlich geringer als der Einfluss der Substratreinigungsverfahren.

Die Haftfestigkeit von Schutzbeschichtungen auf den Lotlegierungen hängt maßgeblich vom Reinigungszustand der Substrate ab. Die Haftungsuntersuchungen haben gezeigt, dass die Delamination des Schutzlackes mit der Menge der Flussmittelrückstände auf den Lotoberflächen korreliert. Einen Einfluss der klimatischen Alterungstests auf die Lackhaftung konnte dagegen nicht festgestellt werden. Die Substratreinigung stellt demnach ein wesentliches Element der Prozesskette bei der Schutzbeschichtung elektronischer Baugruppen dar.

Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht.

2 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

2.1 Anlass für den Forschungsantrag

Die bis dahin in der Mikroelektronik vielfach verwendeten bleihaltigen Lotlegierungen sollten aus ökologischen Gründen bis zum 01.07.2006 gemäß einer EU-Richtlinie durch bleifreie Systeme ersetzt werden. Gerade für diese neuartigen bleifreien Legierungen sind das Korrosionsverhalten und die Oberflächeneigenschaften insbesondere in Verbindung mit verschiedenen Substratreinigungsverfahren von Interesse.

Die Ergebnisse dieses Forschungsvorhabens kommen den Herstellern von elektronischen Baugruppen, von Substratreinigungsverfahren und von Korrosionsschutzlacken zugute. Hierbei handelt es sich größtenteils um kleine und mittlere Unternehmen.

2.2 Ausgangssituation und Stand der Forschung

Elektronische Schaltungen nehmen sowohl in der industriellen Fertigung als auch in Gütern des täglichen Gebrauchs stetig an Bedeutung zu. Allein auf dem Kraftfahrzeugsektor hat die rasante Entwicklung etwa im Bereich der Sicherheitselektronik und der Sensorik sowie der Kommunikations- und Informationssysteme maßgeblich zu diesem Anstieg beigetragen. Mit zunehmenden Anwendungsbereichen steigt aber auch die Zahl der Einsatzorte und der jeweiligen Umgebungsbedingungen. So muss beispielsweise die Funktionsfähigkeit von baugleichen Schaltungen unter völlig unterschiedlichen klimatischen Bedingungen gewährleistet sein. Im Fahrzeugbau werden elektronische Bauelemente zunehmend auch in direkter Umgebung des Motors eingesetzt und müssen dort dauerhaft hohen Temperaturen sowie auch mechanischen Schwingungsbelastungen standhalten. Ungeschützte Bauelemente zeigen unter solchen Umgebungsbedingungen häufig schon nach kurzer Einsatzdauer korrosionsbedingte Ausfallerscheinungen. Um solche Schäden zu vermeiden, werden die Bauteile mit Korrosionsschutzlacken beschichtet. Für einen optimalen Korrosionsschutz müssen diese Systeme verschiedene Anforderungen erfüllen. Neben der Barrierewirkung und den inhibierenden Eigenschaften sind hier vor allem auch eine hinreichend gute Haftung zwischen der Schutzschicht und dem Substratmaterial zu nennen. Zudem soll diese Haftung nicht nur im Ausgangszustand, sondern auch nach längeren Einsatzzeiten unter den genannten schwierigen äußeren Bedingungen gewährleistet sein. Das Adhäsionsverhalten zwischen der Baugruppe und der Korrosionsschutzschicht wird u.a. wesentlich von der Oberfläche des Substrats bestimmt.

Für das Lötten mit bleihaltigen Lotlegierungen existieren jahrzehntelange Erfahrungen hinsichtlich der Verarbeitbarkeit und der Alterungs- und Korrosionseigenschaften. Der Einsatz von Schutzlackierungen zum Korrosionsschutz von bleihaltigen elektronischen Baugruppen ist in zahlreichen Literaturstellen und umfangreichen Normensammlungen ausführlich beschrieben.

Völlig anders dagegen ist die Situation bei den neuen bleifreien Lotsystemen. Hier stehen für unterschiedliche Einsatzgebiete verschiedene Legierungen wie z.B. Zinn/Silber- und Zinn/Silber/Kupfer zur Verfügung. Für diese bleifreien Alternativlegierungen liegen bisher nur vereinzelte Untersuchungen zur Verarbeitbarkeit und Zuverlässigkeit vor. Des Weiteren lassen sich die Normen und Vorschriften bezüglich Qualität und Zuverlässigkeit, die auf bleihaltigen Weichloten basieren, nicht ohne weiteres auf bleifreie Alternativen übertragen.

Insbesondere das Alterungsverhalten der bleifreien Lotlegierungen unter extremen äußeren Bedingungen ist bisher nicht oder nur unzureichend systematisch untersucht worden. Eine detaillierte Kenntnis dieser Materialeigenschaften ist aber dringend erforderlich, um das Zusammenwirken von Lotoberfläche, Substratreinigung und Korrosionsschutzbeschichtung aufeinander zu optimieren.

3 Forschungsziel/Ergebnisse/Lösungsweg

3.1 Forschungsziel

3.1.1 Angestrebte Forschungsergebnisse

Ziel dieses Forschungsvorhabens ist es, die topographische und die chemische Struktur der Oberfläche verschiedener technisch bedeutender Lotsysteme zu charakterisieren. Hierbei sollte insbesondere untersucht werden, wie sich die Reinigungsverfahren, die zur Entfernung des Flussmittels eingesetzt werden, auf den jeweiligen Oberflächenzustand auswirken. Des Weiteren sollte beurteilt werden, wie sich die Oberflächen der Lotlegierungen beim Einsatz unter extremen äußeren Umgebungsbedingungen zeitlich verändern.

Neben dem als Referenzsystem zu betrachtenden Lot Sn63Pb37 wurden im Rahmen dieses Projekts die beiden bleifreien Legierungen Sn99,3Cu0,7 und Sn95,5Ag3,8Cu0,7 analysiert. Die durchgeführten Untersuchungen sollen zu einem besseren Verständnis darüber führen, wie sich unterschiedliche Oberflächeneigenschaften der betrachteten Lotsysteme nach verschiedenen Reinigungsprozessen auf die Adhäsion zu den Korrosionsschutzlacksen und auf das Alterungs- und Korrosionsverhalten auswirken. Die hierbei gewonnenen Erkenntnisse sollen dem Baugruppenbeschichter bei der Auswahl des Schutzlacks dabei helfen, das für das jeweilige Substratsystem optimale Korrosionsschutzsystem zu finden. Die Erkenntnisse über die Korrosionsabläufe ermöglichen den Herstellern von Korrosionsschutzlacksen eine gezielte Weiterentwicklung ihrer Lackformulierungen.

Eine Optimierung der Korrosionsschutzsysteme führt zu höheren Qualitätsstandards gerade auch bei den neuen bleifreien Lotlegierungen. Die Hersteller von elektronischen Baugruppen können somit auch bei den alternativen Loten eine verbesserte Produktqualität erzielen, was letztendlich auch zu einer Steigerung ihrer Wettbewerbsfähigkeit führt.

3.1.2 Innovativer Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse

Aus ökologischen Gründen verbietet eine EU-Richtlinie seit dem 1. Juli 2006 den Einsatz von bleihaltigen Materialien in der Elektronikfertigung. Spätestens seit diesem Zeitpunkt mussten daher die bis dahin verwendeten bleihaltigen Lotlegierungen durch bleifreie Alternativsysteme ersetzt worden sein. Für die in der Elektronikfertigung tätigen Unternehmen stellte sich daher die Aufgabe, die für die herkömmlichen Systeme geltenden Qualitätsstandards auch bei den neuen bleifreien Legierungen zu gewährleisten.

Neben den Aspekten der Umweltverträglichkeit bietet die Umstellung auf bleifreie Lote aber auch Perspektiven im technischen Bereich. Wegen der im Vergleich zu den bleihaltigen Legierungen höheren Schmelztemperaturen lassen sich mit den bleifreien Systemen unter der Voraussetzung einer entsprechenden Temperaturspezifikation der Bauelemente elektronische Baugruppen realisieren, die auch bei höheren Einsatztemperaturen einen störungsfreien Betrieb ermöglichen.

3.2 Lösungsweg und Erreichung des Forschungsziels

Eine Untersuchung des Alterungs- und Korrosionsverhaltens der ausgewählten Lotlegierungen erforderte in einem ersten Schritt eine Analyse der Materialien im Ausgangszustand. Hierzu wurde zunächst die Topographie der Lotoberflächen mit mikroskopischen Methoden abgebildet. Des Weiteren wurden die Oberflächen mit spektroskopischen Verfahren hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung und ihrer Oxidationszustände analysiert. Ebenso wurde als Ausgangsmaterial das verwendete Flussmittel im Hinblick auf seine chemische Struktur untersucht.

Im zweiten Schritt wurde die Wirkungsweise der Substratreinigungsverfahren näher betrachtet. In diesem Punkt wurde mit Hilfe von spektroskopischen Verfahren überprüft, ob das Flussmittel durch die zu untersuchenden Reinigungsvorgänge vollständig entfernt wird. Zudem wurde untersucht, in welcher Weise die Reinigungsmittel die Oberflächenstruktur der Lotsysteme verändern.

Nach der Charakterisierung der Ausgangsmaterialien und der Substratreinigungsverfahren beschäftigte sich das dritte Arbeitspaket mit den Korrosionseigenschaften der Lote. Anhand

zweier verschiedener Klimaauslagerungen sollten diese Untersuchungen den Referenzzustand des Korrosionsverhaltens von ungeschützten Lotmaterialien beschreiben. Nach den jeweiligen Klimaauslagerungen wurden die Oberflächen der Lote hinsichtlich ihrer Oxidationszustände und ihrer Oxidschichtdicken analysiert. Hierbei wurde auch der Frage nachgegangen, welche Auswirkungen eventuell noch vorhandene Rückstände von Reinigungs- oder Flussmittel auf das Korrosionsverhalten der Lotsysteme zeigen.

Im letzten Teil des Untersuchungsprogramms sollten schließlich erste Korrelationen zwischen dem Korrosionsverhalten der Lotlegierungen und dem Adhäsionsverhalten zwischen der Lotoberfläche und dem Korrosionsschutzlack aufgezeigt werden. Ausgewählte Lotsubstrate, die sich in ihren Oberflächeneigenschaften deutlich unterscheiden, wurden exemplarisch mit einem Schutzlack beschichtet. Die Haftfestigkeiten dieser Verbundsysteme wurden sowohl im Ausgangszustand als auch nach Klimaauslagerungen gemessen.

4 Experimente und Ergebnisse

4.1 Experimentelle Voraussetzungen

4.1.1 Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Photoelektronenspektroskopie (XPS) spielte als Analysetechnik in diesem Projekt eine zentrale Rolle. Sie wurde eingesetzt, um die chemische Zusammensetzung der Lotoberflächen zu charakterisieren. Insbesondere lieferte das XPS-Verfahren detaillierte Informationen über die Oxidationszustände der Legierungselemente.

Messprinzip: Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy) beruht auf dem äußeren Photoeffekt, bei dem durch Röntgenstrahlung Photoelektronen aus einer Festkörperoberfläche ausgelöst werden. Die Bestimmung der kinetischen Energie dieser Elektronen erlaubt Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung und die elektronische Beschaffenheit der untersuchten Probenoberfläche. Die Analyse ist oberflächenempfindlich. Die zugehörige Informationstiefe, die durch die begrenzte Austrittstiefe der emittierten Elektronen bestimmt wird, beträgt ca. 10 nm. Die Methode erlaubt eine quantitative Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des oberflächenahen Bereiches. Dabei werden alle Elemente mit Ausnahme von Wasserstoff und Helium erfasst. Zur Kompensation von Aufladungseffekten wird die C1s-Hauptemissionslinie bei der Auswertung auf eine Bindungsenergie von 285 eV festgelegt, so dass sich die Lagen der Bindungsenergien der übrigen Photolinien entsprechend verschieben. Die Nachweisempfindlichkeit der Methode liegt bei ca. 0.1 at%, d.h. ca. 1000 ppm.

Messparameter: Die XPS-Untersuchungen erfolgten mit einem VG 220i-XL-System. Parameter: Magnetlinsenmode, Abnahmewinkel der Photoelektronen 0° , monochromatisierte $Al_{K\alpha}$ -Anregung, Constant Analyser Energy-Mode (CAE) mit 70 eV Passenergie in Übersichtsspektren sowie 20 eV in energetisch hochaufgelösten Linienspektren, Analysenfläche: 0,65 mm \varnothing , die Neutralisation von elektrisch nichtleitenden Proben erfolgt mit niederenergetischen Elektronen (4 eV).

4.1.2 Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie (TOF-SIMS)

Die Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie (TOF-SIMS) wurde im Rahmen dieses Projekts benutzt, um die Oberflächen auf Rückstände von Flussmitteln zu untersuchen.

Messprinzip: Beim Beschuss eines Festkörpers mit Ionen hinreichender Energie werden von der Oberfläche u.a. positiv und negativ geladene Sekundärionen emittiert. Die Massenanalyse dieser Sekundärionen in einem Flugzeit-Massenspektrometer bildet die Grundlage des TOF-SIMS-Verfahrens. Mit der Sekundärionenmassenspektrometrie lassen sich prinzipiell alle Elemente nachweisen. Die hohe Nachweisempfindlichkeit des TOF-SIMS-Verfahrens ermöglicht selbst die Erfassung von Spurenelementen mit Konzentrationen bis in den ppm-Bereich. Aufgrund eines ausgeprägten Matrixeffekts erlauben die Intensitäten der Sekundärionensignale jedoch keine direkten Rückschlüsse auf die quantitative Zusammensetzung der einzelnen Bestandteile. Im statischen Betriebsmodus werden während einer Messung weniger als 10% der Atome der obersten Monolage abgetragen. Die Informationstiefe umfasst in diesem Modus die obersten ein bis drei Monolagen.

Messparameter: Die TOF-SIMS-Untersuchungen wurden mit einem TOF-SIMS IV-Gerät (Fa. ION TOF) durchgeführt. Parameter: Anregung mit einer 25 keV Bi-Flüssigmetallionenquelle, Bunched mode, Ladungskompensation mit gepulster Elektronenquelle.

4.1.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Messprinzip: Während des Mikroskopiervorgangs wird ein mit Hilfe von elektromagnetischen Spulen abgelenkter und gebündelter Elektronenstrahl über die Probenoberfläche gerastert. Dabei werden die Elektronen beim Auftreffen auf die Probenfläche abgebremst. Die freigesetzten Sekundärelektronen liefern durch ihren Intensitätskontrast in Abhängigkeit von der Oberflächenstruktur eine Darstellung der Probenoberfläche mit hoher Tiefenschärfe, während die rückgestreuten Elektronen ein Abbild des Materialkontrasts der Probe liefern.

Messparameter: Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen werden mit einem Feldemissions-Raster-Elektronenmikroskop (Typ: LEO 1530-Gemini) mit einer nominalen

Auflösung von 1 nm durchgeführt. Die Aufnahmen der Probenoberflächen werden mit einer Beschleunigungsspannung von 5-30 kV mit einem Sekundärelektronendetektor oder einem Rückstreudetektor in einem Arbeitsabstand von 10-20 mm erzeugt.

4.1.4 Energiedispersive Röntgen-Emissionsspektroskopie (EDX)

Die Energiedispersive Röntgen-Emissionsspektroskopie (EDX) ermöglichte eine Ergänzung der mit dem REM abgebildeten Oberflächentopographie mit einer orts aufgelösten Darstellung der Elementverteilung.

Messprinzip: Bei der Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probe kann ein Teil der Energie des Elektronenstrahls an die Elektronen des Materials abgegeben werden. Dadurch können diese Elektronen ausreichend Energie erhalten, um die bindende Wirkung des Atomkerns zu überwinden und ihre Schale als Sekundärelektronen zu verlassen (Photoelektrischer Effekt). Die dabei entstehenden hochenergetischen Ionen relaxieren, indem die Leerstelle durch Übergang eines Elektrons aus einer äußeren Schale unter Aussendung eines Röntgenquants gefüllt wird. Dabei ist die Energie des Röntgenquants charakteristisch für das Element. Durch eine Analyse der Energieverteilung der Röntgenstrahlung kann so die lokale Elementzusammensetzung der Probe für alle Elemente ab Bor halbquantitativ bestimmt werden, wobei die Methode besonders für schwerere Elemente geeignet ist.

Messparameter: Die EDX-Analysen wurden im oben beschriebenen Feldemissions-Raster-Elektronenmikroskop vom Typ: LEO 1530-Gemini mit Beschleunigungsspannungen von 5-30 kV durchgeführt.

4.1.5 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurden an ausgewählten Proben die Oxidschichtdicken abgebildet.

Messprinzip: Mit einem parallelen Elektronenstrahl wird ein größerer Bereich der Probe simultan beleuchtet. Nach dem Durchgang durch die Probe, wird die Intensitätsverteilung des transmittierten Strahls durch eine Reihe elektronmagnetischer Linsen vergrößert auf einer CCD Kamera abgebildet. Durch die Wechselwirkung mit der Probe wird der Elektronenstrahl teilweise gestreut und in einer Hellfeld Abbildung (BF-TEM) wird die gestreute Strahlung durch eine Blende weitgehend absorbiert, so dass man eine vergrößerte 2D Abbildung der Streustärke der Probe erhält. Im Fall von amorphen Proben ist die Intensitätsverteilung einfach als Massendichte der Probe (Kombination aus Dicke und Dichte) zu interpretieren, während man bei (teil)kristallinen Proben eine Mischung aus Massendichte und Beugungscontrast sieht. An

(teil)kristallinen Proben kann man mittels HRTEM auch die atomare Struktur der Probe abbilden. Dazu wird in einem Phasenkontrastbild der Phasenunterschied zwischen dem Primärstrahl und den verschiedenen gebeugten Strahlen abgebildet, um so die kristalline Ordnung und Defekte direkt sichtbar zu machen.

Messparameter: 1kx1k Gatan794 SlowScan CCD Kamera. Räumlich Auflösung: 0.15 nm Infolimit, <0.1 nm Linienauflösung.

4.1.6 Lackhaftungsprüfung

Für einen funktionierenden Korrosionsschutz ist eine feste Anbindung des Schutzlacks an das Substrat eine wesentliche Voraussetzung. Eine gebräuchliche Methode zur Bestimmung der Haftfestigkeit des Lacks stellt die Gitterschnittprüfung nach EN ISO 2409 dar. Bei diesem Verfahren werden bis auf das Substrat durchgehende Schnitte im rechten Winkel zueinander ausgeführt, so dass ein Gitter entsteht. Die Haftfestigkeit der durch diese Gitterlinien begrenzten Quadrate wird dann durch Abzug eines Gewebeklebebandes (Tesa 4651) getestet. Schließlich wird der Haftungsgrad durch visuelle Beurteilung ermittelt.

4.2 Präparation der Prüfkörper

Für die Durchführung der geplanten Untersuchungen ergab sich die Forderung nach einem definierten Zustand des Probenmaterials. Die Legierungen müssen in einer solchen Form vorliegen, dass sich daran sowohl die jeweiligen Analysen als auch die Lackhaftungstests reproduzierbar durchführen lassen. Es werden demnach Prüfkörper gebraucht, die eine möglichst ebene Oberflächenstruktur auch über eine für Haftungstests geeignete größere Fläche aufweisen können. Des Weiteren benötigen diese Prüfkörper gerade auch im Hinblick auf die Haftfestigkeitsmessungen eine ausreichende mechanische Stabilität. Aus diesen Gründen hätte sich eine Präparation der Lote aus einem Lotbad auf Kupferbleche angeboten. Dem stand jedoch die Forderung gegenüber, dass die Lote mit einem Flussmittel verarbeitet werden sollen. Aus diesem Grund musste eine Möglichkeit gefunden werden, die Lote aus einem Lötendraht auf ein geeignetes Substratmaterial aufzuschmelzen. So wurden schließlich bei der Stannol GmbH Prüfkörper auf die Art hergestellt, dass, wie in Abbildung 1 dargestellt, ein Stück Lötendraht definierter Masse und Form auf ein 40 x 40 mm² großes Kupfer-Plättchen aufgeschmolzen wurde.

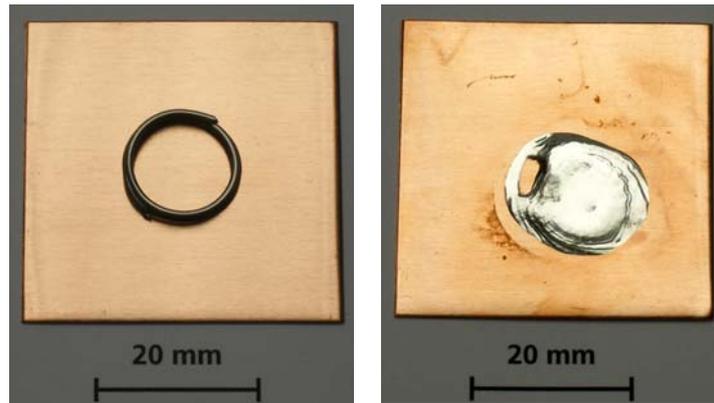


Abbildung 1: Prüfkörper vor (links) und nach (rechts) dem Aufschmelzen des Löt drahts.

Um zu gewährleisten, dass für alle Prüfkörper annähernd gleiche Präparationsbedingungen vorliegen, wurden die Kupferbleche mit den Löt drahten ca. 20 s lang mit einem auf 260°C erwärmten Kupferblock in Kontakt gebracht. Da die Wärmeübertragung auf die nicht völlig ebenen Kupferplättchen nicht immer identisch war, wurde darauf geachtet, dass die Lotmaterialien ca. 5 s lang in der flüssigen Phase gehalten wurden, bevor der Prüfling zum Abkühlen vom Kupferblock heruntergenommen wurde.

4.3 Lotlegierungen im Ausgangszustand und nach Substratreinigung

In dem im Projektantrag dargelegten Arbeitsprogramm stellen die Untersuchungen an den Ausgangsmaterialien und an den gereinigten Lotlegierungen zwei getrennte Arbeitspakete dar. Zur besseren Vergleichbarkeit der jeweiligen Oberflächenzustände sollen in diesem Abschnitt 4.3 jedoch die Ergebnisse aus diesen beiden Blöcken für jede Lotlegierung zusammen vorgestellt werden.

Die Lotlegierungen wurden hinsichtlich ihrer Topographie und ihrer chemischen Oberflächenzusammensetzungen untersucht. Die topographischen Beschaffenheiten der Proben wurden mit dem REM abgebildet. Zur Analyse der Oberflächenchemie wurden die Verfahren XPS, TOF-SIMS und EDX eingesetzt. Während XPS und EDX im Wesentlichen Informationen über die Elementstruktur der Oberflächen liefern, erhält man mit dem TOF-SIMS-Verfahren auch Informationen über die molekulare Struktur.

Vor der Analyse der Lotoberflächen wurde zunächst das verwendete Flussmittel in Reinform untersucht. Mit XPS wurde dessen Elementzusammensetzung bestimmt und anhand von TOF-SIMS-Analysen wurden für das Flussmittel charakteristische Sekundärionenfragmente identifiziert. Mit Hilfe dieser Daten wurden dann die Oberflächen der Lotlegierungen auch auf mögliche Flussmittelrückstände hin untersucht.

4.3.1 Reinigungsverfahren

Als Substratreinigungsverfahren kamen im Rahmen dieses Projekts die beiden wasserbasierten Prozesse Vigon[®] A200 und Vigon[®] S100 der Firma Zestron zum Einsatz. Bei Vigon[®] A200 handelt es sich um ein alkalisches und bei Vigon[®] S100 um ein saures Reinigungsmedium. Auf diese Weise soll ein direkter Vergleich zwischen zwei gegensätzlichen Reinigungsbedingungen hinsichtlich ihrer Wechselwirkungen mit den Lotoberflächen bzw. mit den Flussmittelrückständen ermöglicht werden.

Sowohl das alkalische als auch das saure Reinigungsverfahren wurden mit folgenden Parametern betrieben. Zunächst wurden die Prüfkörper einer 10-minütigen Ultraschallbehandlung in einem 20%-igen Reinigungsmedium bei einer Temperatur von 50°C unterzogen. Dann ließ man die Reinigungslösung eine Minute lang abtropfen. Anschließend wurden die Prüflinge 5 Minuten lang bei Raumtemperatur mit Ultraschall in VE-Wasser gespült. Dieses Wasser ließ man dann wieder eine Minute lang abtropfen, bevor die Prüfkörper abschließend 10 Minuten lang bei 80°C mit Umluft getrocknet wurden.

4.3.2 Sn63Pb37

Rein optisch schon lassen sich, wie in Abbildung 2 zu sehen, deutliche Unterschiede zwischen den drei Oberflächenzuständen der Legierung Sn63Pb37 erkennen. Im Ausgangszustand liegt eine glänzende Prüfkörperoberfläche vor. Nach der Vigon[®] A200-Reinigung sieht die Oberfläche etwas matter aus, und nach der Vigon[®] S100-Reinigung zeigt sich makroskopisch eine deutliche Veränderung der Oberflächenstruktur.



Abbildung 2: Makroskopische Aufnahmen der Lotlegierung Sn63Pb37 im Ausgangszustand (links), nach Vigon[®] A200-Reinigung (Mitte) und nach Vigon[®] S100-Reinigung (rechts).

Diese makroskopischen Beobachtungen korrelieren mit den Ergebnissen der REM-Untersuchungen, die in Abbildung 3 dargestellt sind. Das Sekundärelektronenbild im Ausgangszustand zeigt eine flächige Topographie mit hellen und dunklen Bereichen. Die Vigon[®] A200-Reinigung bewirkt bei dieser Struktur Veränderungen in den hellen Bereichen. Deutlich

ausgeprägter sind diese Veränderungen nach der Vigon[®] S100-Reinigung. In diesem Zustand erkennt man eine stark zerklüftete Oberfläche, bei der insbesondere die hellen Gebiete nahezu vollständig aus dem oberflächennahen Bereich herausgelöst worden sind.

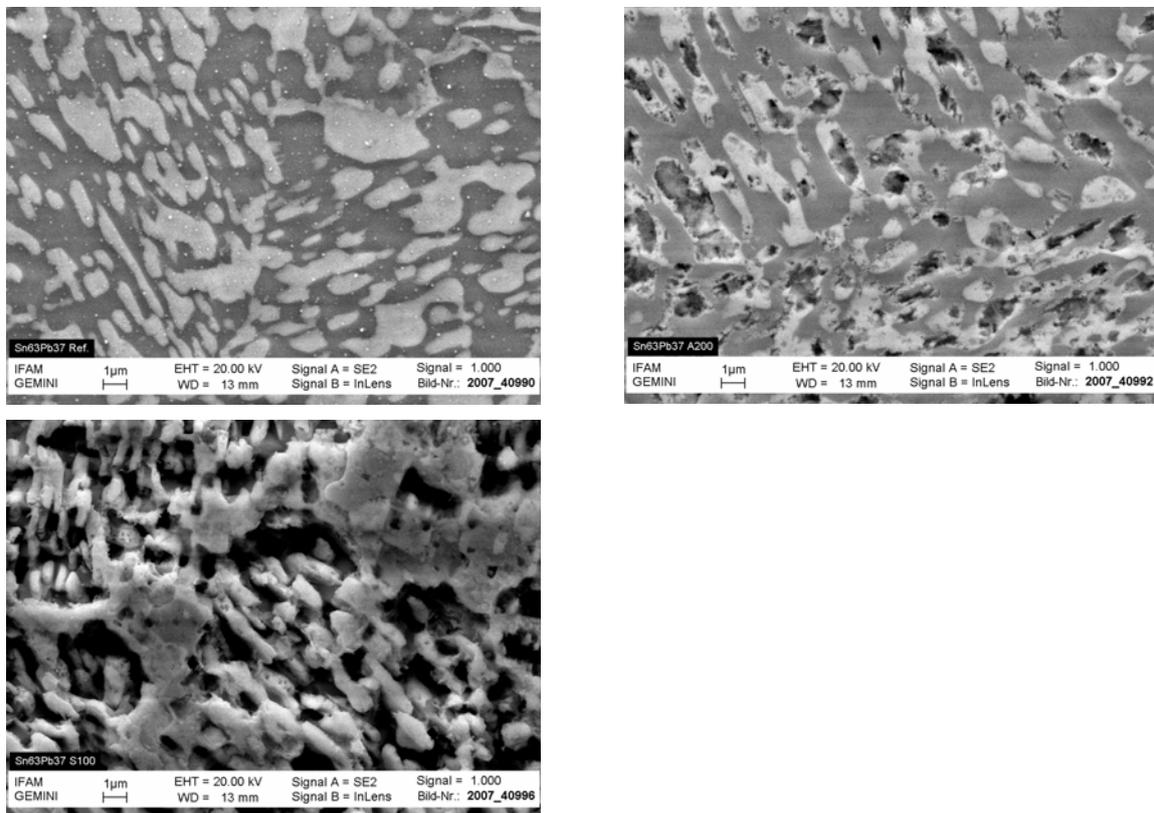


Abbildung 3: REM-Abbildungen von Sn63Pb37 im Ausgangszustand (oben links), nach Vigon[®] A200-Reinigung (oben rechts) und nach Vigon[®] S100-Reinigung (unten links).

Um beurteilen zu können, wie sich die beiden Reinigungsverfahren neben den Änderungen in der Oberflächentopographie auch auf die Legierungszusammensetzung im oberflächennahen Bereich auswirken, wurden mit Hilfe von lateral aufgelösten EDX-Analysen die Elementverteilungen der beiden Hauptlegierungsbestandteile Zinn und Blei abgebildet. Diese Verteilungsbilder für die Legierung im ungereinigten Ausgangszustand sind in Abbildung 4 zusammen mit dem Sekundärelektronenbild dargestellt. Anhand der Verteilungsbilder kann man deutlich erkennen, dass die im Elektronenbild dunkel erscheinenden Flächen Zinn-Phasen und die hellen Bereiche Blei-Phasen entsprechen. Für die beiden Reinigungszustände wurden ebenfalls entsprechende EDX-Analysen durchgeführt, deren Resultate sich auch mit den entsprechenden REM-Untersuchungen decken. Demnach werden durch beide Reinigungsverfahren vor allem die in den REM-Abbildungen hell erscheinenden Blei-Phasen angegriffen,

durch sie saure Vigon[®] S100-Reinigung wurden die bleihaltigen Bereiche der Oberfläche nahezu vollständig weggeätzt.

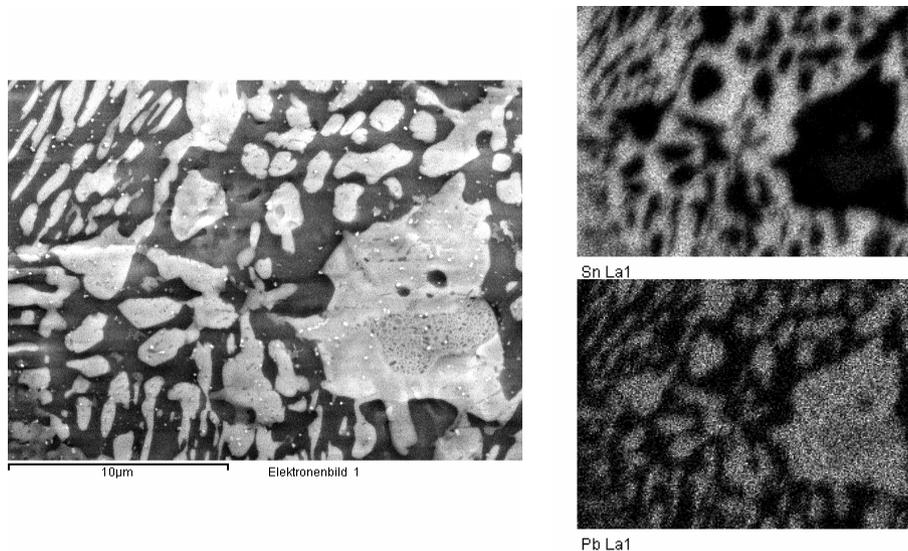


Abbildung 4: Sekundärelektronenbild (links) und EDX-Elementverteilungsbilder (rechts) von Sn63Pb37 im Ausgangszustand.

Während die EDX-Analysen aufgrund ihrer relativ hohen Informationstiefe von über einem μm vor allem Aussagen über die Legierungszusammensetzung liefern können, eignen sich die Verfahren XPS und TOF-SIMS mit ihren deutlich kleineren Informationstiefen vielmehr dazu, Kontaminationen oder Flussmittelrückstände auf den Oberflächen nachzuweisen. Als Resultat der XPS-Analysen (Abbildung 5) zeigt sich, dass sich der Kohlenstoff-Gehalt auf den Lotoberflächen von einem Wert von ca. 70 at% im Ausgangszustand nach der alkalischen Reinigung auf ca. 41 at% und nach der sauren Reinigung sogar bis auf etwa 24 at% reduziert. Beide Reinigungsverfahren bewirken also, wenn auch in unterschiedlichem Maße, eine deutliche Reduzierung der organischen Rückstände auf der Oberfläche, wobei zu berücksichtigen ist, dass eine Kohlenstoffkonzentration von etwa 20 at% auf einer Metalloberfläche schon einer technisch sauberen Probe entspricht. Die Zinnkonzentration steigt nach den Reinigungen von 4,5 at% auf Werte zwischen 12 und 13 at% an. Bei den Bleikonzentrationen hingegen gibt es deutliche Unterschiede zwischen beiden Reinigungen. In Relation zum Zinngehalt liegt die Bleikonzentration nach der sauren Reinigung bei weniger als 50 % des entsprechenden Wertes der alkalischen Reinigung. Dies bestätigt das Resultat der REM und EDX-Untersuchungen, nach denen die Blei-Phase der Oberfläche durch das saure Reinigungsmedium besonders stark angegriffen wird. Nach der Vigon[®] S100-Reinigung wird mit XPS eine relativ hohe Phosphorkonzentration von ca. 6 at% detektiert, wobei es sich um Rückstände des Reinigungsmediums handeln muss.

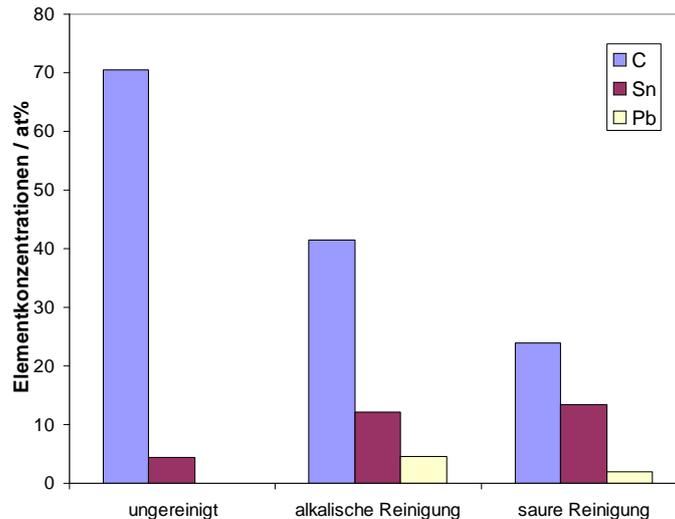


Abbildung 5: XPS-Analysen an Sn63Pb37: Konzentrationen der Elemente Kohlenstoff, Zinn und Blei.

Mit Hilfe der TOF-SIMS-Analysen lassen sich anhand charakteristischer Sekundärionensignale mögliche Flussmittelrückstände qualitativ nachweisen. In den Spektren des ungereinigten Ausgangsmaterials finden sich solche Signale in relativ hoher Intensität. Sowohl nach der alkalischen als auch nach der sauren Reinigung werden diese Signale jedoch nicht mehr beobachtet. Daraus lässt sich schließen, dass beide Reinigungsverfahren dazu geeignet sind, die im Ausgangszustand auf der Oberfläche vorhandenen Flussmittelrückstände vollständig zu entfernen. In den Spektren der Proben nach der Vigon[®] S100-Reinigung werden ausgeprägte Phosphat-Signale detektiert, was mit den hohen Phosphor-Konzentrationen in den entsprechenden XPS-Spektren korreliert. Die TOF-SIMS-Analysen bestätigen demnach die Resultate der XPS-Messungen, die auf das Vorhandensein von Reinigungsrückständen auf den Proben nach der sauren Reinigung hindeuten.

4.3.3 Sn99,3Cu0,7

Die makroskopische Betrachtung der drei untersuchten Oberflächenzustände der Lotlegierung Sn99,3Cu0,7 liefert, wie in Abbildung 6 zu sehen, ein ähnliches Bild wie es bei dem bleihaltigen Lot der Fall ist. Die glänzende Oberfläche des Ausgangsmaterials weist nach der alkalischen Reinigung einige matte Bereiche auf. Die saure Reinigung dagegen bewirkt auch bei dieser Legierung eine deutlich rauere Oberflächenstruktur.



Abbildung 6: Makroskopische Aufnahmen der Lotlegierung Sn99,3Cu0,7 im Ausgangszustand (links), nach Vigon® A200-Reinigung (Mitte) und nach Vigon® S100-Reinigung (rechts).

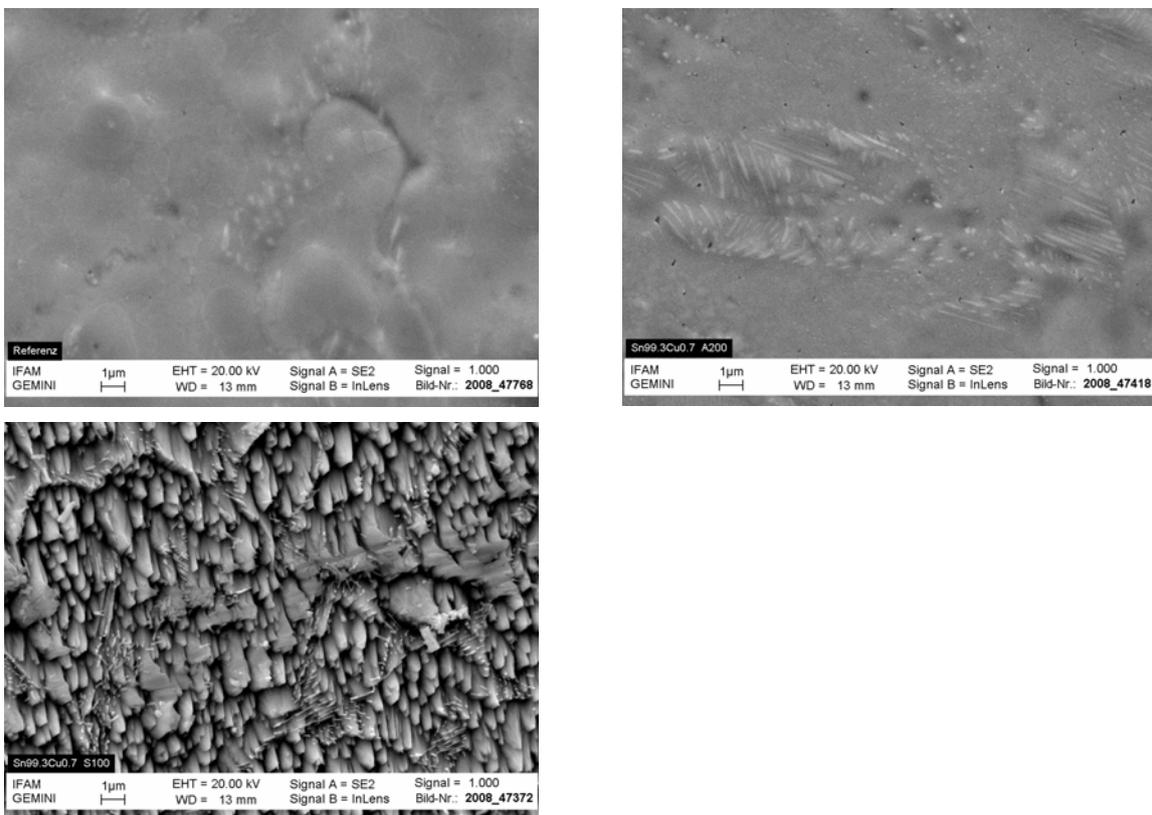


Abbildung 7: REM-Abbildungen von Sn99,3Cu0,7 im Ausgangszustand (oben links), nach Vigon® A200-Reinigung (oben rechts) und nach Vigon® S100-Reinigung (unten links).

Dementsprechend zeigen auch die REM-Aufnahmen in Abbildung 7 signifikante Unterschiede zwischen dem Ausgangsmaterial und den beiden gereinigten Proben. Im ungereinigten Referenzzustand liegt eine vergleichsweise homogene Oberflächenstruktur vor. Unterschiedliche Phasen, wie sie bei Sn63Pb37 beobachtet wurden, sind hier nicht zu finden, was jedoch aufgrund des deutlich höheren Zinngehalts dieser Legierung nicht weiter verwundert. Nach der alkalischen Vigon® A200-Reinigung erhält man eine immer noch relativ ebene Oberfläche, in

der man einzelne Bereiche mit einer nadelförmigen Struktur findet. Die auffälligste Veränderung der Oberflächenstruktur beobachtet man auch hier nach der sauren Reinigung. Wie auch bei der bleihaltigen Legierung zeigt sich hier eine stark zerklüftete Topographie, wobei jedoch in diesem Fall die Struktur eine größere Regelmäßigkeit als bei Sn63Pb37 aufweist.

Anhand der EDX-Elementverteilungsbilder in Abbildung 8 lässt sich gut erkennen, dass die nach der alkalischen Reinigung auftretenden Nadelstrukturen einen signifikant höheren Gehalt an Kupfer aufweisen. Die Nadelstrukturen, die nach der sauren Reinigung gefunden wurden, zeigen in analog durchgeführten EDX-Analysen denselben Effekt.

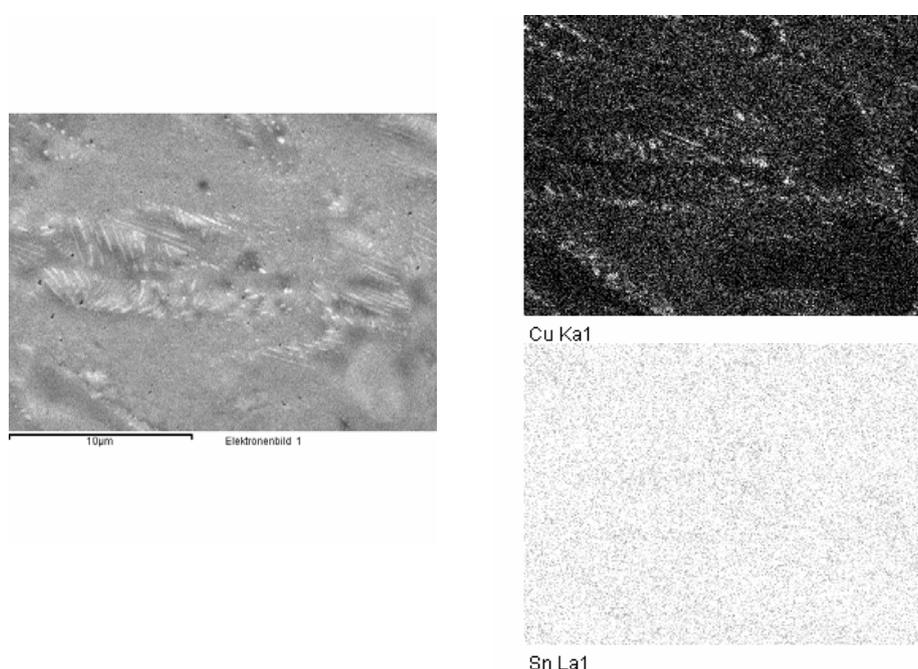


Abbildung 8: Sekundärelektronenbild (links) und EDX-Elementverteilungsbilder (rechts) von Sn99,3Cu0,7 nach Vigon® A200-Reinigung.

Anhand der XPS-Analysen zeigt sich, dass die beiden Reinigungsverfahren auch bei der Legierung Sn99,3Cu0,7 einen erheblichen Einfluss auf die chemische Zusammensetzung der Oberflächen haben. So wurde auch hier der Kohlenstoff-Gehalt von etwa 60 at% im Ausgangszustand deutlich reduziert auf Werte zwischen 23 und 35 at% nach der Reinigung. Dabei fällt insbesondere nach der alkalischen Reinigung auf, dass sich die Kohlenstoffkonzentrationen der matt und der glänzend erscheinenden Oberflächenbereiche signifikant unterscheiden. Nach der alkalischen Reinigung wurden auf der Probenoberfläche 1,3 at% Blei nachgewiesen. Auf der Oberfläche der Legierung nach der sauren Reinigung wurde dagegen kein Blei gefunden, auch auf der ungereinigten Probe wird Blei höchstens in Spuren mit

Konzentrationen kleiner 0,1 at% detektiert. Ähnlich wie auch bei Sn63Pb37 wurde auch bei Sn99,3Cu0,7 nach der sauren Reinigung wieder ein nicht unerheblicher Anteil an Phosphor und eine höhere Sauerstoff-Konzentration nachgewiesen.

Die TOF-SIMS-Analysen an der Legierung Sn99,3Cu0,7 zeigten qualitativ die gleichen Resultate wie bei dem bleihaltigen Lot. In den Spektren der ungereinigten Proben wurden charakteristische Signale nachgewiesen, die sich auf Flussmittelrückstände zurückführen lassen. Diese Signale wurden sowohl nach alkalischer als auch nach saurer Reinigung nicht mehr detektiert, d.h. beide Reinigungsverfahren haben auch bei dieser Legierung zu einer Entfernung der ursprünglich vorhandenen Flussmittelrückstände geführt. Die saure Reinigung hinterließ genau wie bei Sn63Pb37 auch hier Rückstände an der Oberfläche, die in Form von Phosphaten in den entsprechenden Spektren nachgewiesen wurden.

4.3.4 Sn95,5Ag3,8Cu0,7

Auf makroskopischer Ebene zeigt die Legierung Sn95,5Ag3,8Cu0,7 nahezu das gleiche Erscheinungsbild wie die beiden oben beschriebenen Lotmaterialien. Deutliche Unterschiede sind dagegen in den REM-Aufnahmen, die in Abbildung 9 dargestellt sind, insbesondere bei den gereinigten Oberflächen zu erkennen. Sowohl nach alkalischer als auch nach saurer Reinigung liegt demnach eine sehr strukturierte Oberfläche vor. Abbildung 10 zeigt die EDX-Elementverteilungsbilder für die Elemente Zinn und Silber nach der sauren Vigon® S100-Reinigung. Die im Sekundärelektronenbild sichtbaren Strukturen lassen sich in den Elementverteilungsbildern zwar nicht vollständig auflösen, aber in den Bildern deutet sich eine Anreicherung von Silber in diesen Strukturen an. Demzufolge würden diese Untersuchungen belegen, dass der Silberanteil der Legierung durch das Reinigungsmedium weniger stark angegriffen wird als das Zinn und dadurch diese Silber-Phasen in der Legierung durch den Reinigungsprozess eher freigelegt werden.

Gemäß den Resultaten der XPS- und der TOF-SIMS-Analysen sind auf der Oberfläche der ungereinigten Legierung Sn95,5Ag3,8Cu0,7 ebenso wie bei den beiden anderen Loten Flussmittelrückstände vorhanden. Darüber hinaus finden sich in den Spektren dieser Legierung charakteristische Siliconsignale mit Siliziumkonzentrationen bis zu ca. 5 at%. Sowohl diese Silicone als auch die Flussmittelrückstände werden nach beiden Reinigungsprozessen nicht mehr detektiert. Nach der alkalischen Reinigung wird auch auf der Oberfläche von Sn95,5Ag3,8Cu0,7 wieder Blei in Konzentrationen von 0,7 at% nachgewiesen. Im ungereinigten Zustand wurde Blei allenfalls in Spuren mit max. 0,1 at% detektiert. Nach der sauren Reinigung findet man auf der Oberfläche ebenso wie bei den anderen beiden Legierungen

Phosphatrückstände. Zusätzlich wird jedoch nach dem sauren Reinigungsprozess ein Kohlenstoffgehalt an der Oberfläche nachgewiesen, der über der entsprechenden Konzentration im Ausgangszustand liegt.

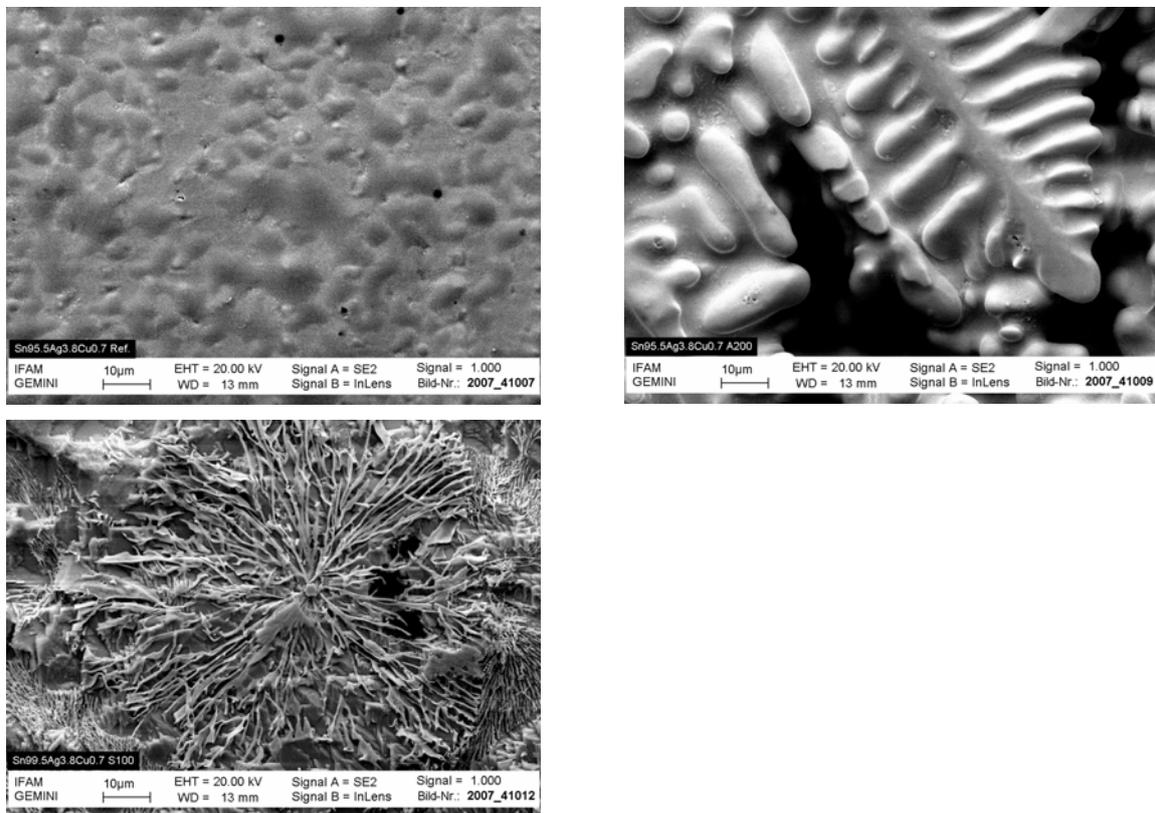


Abbildung 9: REM-Abbildungen von Sn95,5Ag3,8Cu0,7 im Ausgangszustand (oben links), nach Vigon® A200-Reinigung (oben rechts) und nach Vigon® S100-Reinigung (unten links).

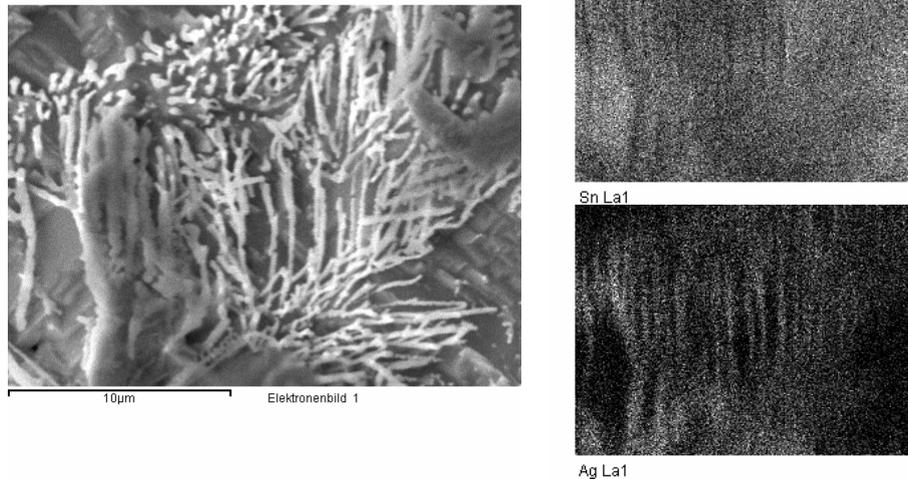


Abbildung 10: Sekundärelektronenbild (links) und EDX-Elementverteilungsbilder (rechts) von Sn95,5Ag3,8Cu0,7 nach Vigon® S100-Reinigung.

Zusammenfassend für alle drei untersuchten Lotmaterialien lässt sich folgendes Fazit ziehen: Im Ausgangszustand enthalten die Oberflächen aller drei Legierungen deutliche Flussmittelrückstände. Beide im Rahmen dieses Projekts betrachteten Reinigungsprozesse, sowohl Vigon® A200 als auch Vigon® S100, sind jedoch in der Lage, diese Rückstände zu beseitigen. Beide Reinigungsprozesse bewirken jedoch auch deutliche Änderungen in den jeweiligen Oberflächenstrukturen. Zudem bilden die Reinigungsmedien selbst Rückstände auf den Oberflächen. So findet man nach dem sauren Reinigungsprozess Phosphatrückstände und nach der alkalischen Reinigung erhöhte Bleigehalte auf den Oberflächen.

4.4 Alterung von gereinigten und ungereinigten Lotlegierungen

4.4.1 Alterungstests

Im Rahmen dieses Projekts sollte das Alterungsverhalten der Lotlegierungen unter klimatischen Einflüssen untersucht werden. In Zusammenarbeit mit dem Projektbegleitenden Ausschuss wurden hierfür zwei verschiedene beschleunigte Alterungstests ausgewählt, wobei sich die Auswahl an praxisrelevanten Testbedingungen orientierte. Als erster Alterungstest wurde eine Auslagerung der Lotlegierungen in einem Konstantklima vorgesehen. Hierbei sollten die Prüfkörper in einem Klimaschrank bei einer Temperatur von 40°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 92% gelagert werden. In regelmäßigen Zeitabständen sollten Prüfkörper dem Klimaschrank zur Analyse entnommen werden. Die maximale Auslagerungsdauer lag bei 73 Tagen.

Als zweiter Alterungstest wurde eine Temperaturwechselbelastung gewählt. Die Temperatur im Klimaschrank (Abbildung 11) variierte von -20°C bis 120°C , wobei die Temperaturänderung 2°C pro Minute betrug. An den beiden Umkehrpunkten wurde die Temperatur für jeweils 30 Minuten konstant gehalten. Die Luftfeuchtigkeit war in diesem Temperaturbereich nicht regelbar. Die maximale Auslagerungsdauer bei diesem Test betrug 80 Tage.



Abbildung 11: Klimaschrank zur Temperaturwechselauslagerung.

Die Prüfkörper, die den beiden Auslagerungen entnommen wurden, wurden hinsichtlich ihrer Topographie und ihrer chemischen Oberflächenszusammensetzungen untersucht. Schwerpunkte dieser Untersuchungen waren die Zusammensetzung und die Dicke der jeweiligen Oxidschichten. Die Resultate dieser Analysen sind getrennt für beide Alterungstests in den beiden folgenden Abschnitten dargestellt.

4.4.2 Konstantklimaauslagerung

Der Einfluss der Konstantklimaauslagerung auf die drei betrachteten Legierungen soll im Folgenden anhand der Prüfkörper mit Auslagerungsdauern von 73 bzw. 53 Tagen dargestellt werden. Abbildung 12 zeigt exemplarisch eine makroskopische Aufnahme von Prüfkörpern der Legierung Sn63Pb37. In dieser Darstellung sind Prüfkörper verschiedener Oberflächenzustände jeweils vor und nach Konstantklimaauslagerung gegenübergestellt. Die obere Reihe zeigt dabei jeweils den Ausgangszustand im Vergleich zu den ausgelagerten Proben in der unteren Reihe. Links ist die Legierung im ungereinigten Zustand, in der Mitte nach alkalischer und in der rechten Spalte nach saurer Reinigung zu sehen. Der Vergleich dieser Prüfkörper verdeutlicht noch einmal die bereits in Abschnitt 4.3 beschriebenen Unterschiede zwischen

den verschiedenen Reinigungszuständen. Hinsichtlich des Alterungsverhaltens sind für alle drei Reinigungszustände in Abbildung 12 jedoch zumindest makroskopisch keine signifikanten Unterschiede zu erkennen. Diese makroskopische Beobachtung lässt sich in analoger Weise auf die beiden bleifreien Lotlegierungen direkt übertragen. Mit dem bloßen Auge sind demnach keine Einflüsse der Konstantklimaauslagerung auf die Lotoberflächen zu beobachten.

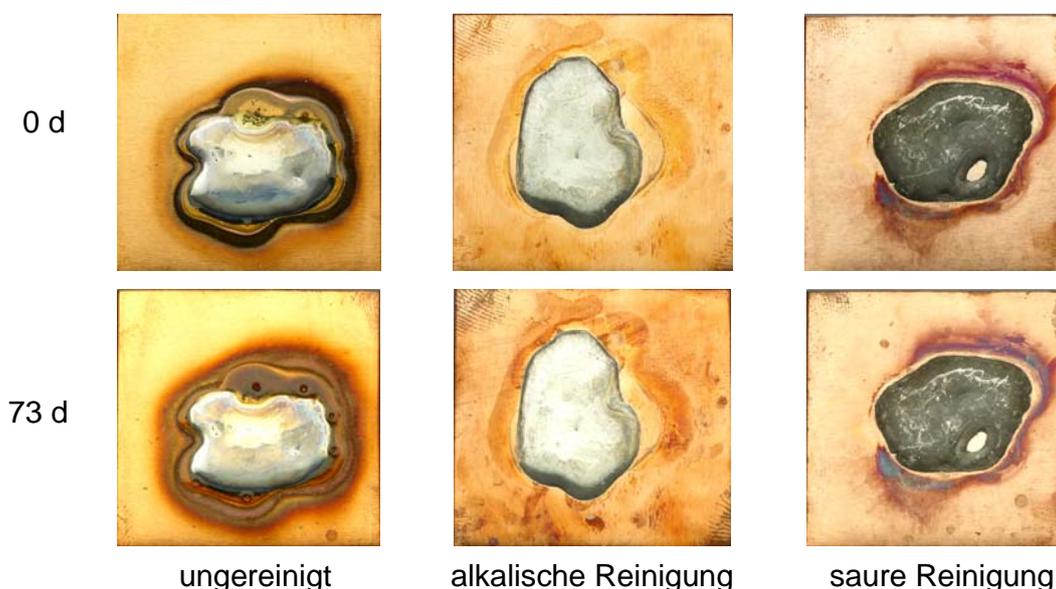


Abbildung 12: Makroskopische Abbildung von Prüfkörpern der Legierung Sn63Pb37 vor (oben) und nach (unten) 73 Tagen Konstantklimaauslagerung.

Eine Veränderung der Oxidzusammensetzung sowie eine Zunahme der Oxidschichtdicke bis zu einem gewissen Bereich muss jedoch nicht zwangsläufig makroskopisch zu erkennen sein. Um nähere Informationen über die Oxidstruktur zu erhalten, wurden die Oberflächen der Lotlegierungen mit XPS analysiert. Die Oxidationszustände lassen sich den Linienspektren der jeweiligen Elemente entnehmen. So lassen sich anhand der Abbildung 13 die Oxidationszustände des Bleis in der alkalisch gereinigten Legierung Sn63Pb37 im Ausgangszustand und nach 53 Tagen Konstantklimaauslagerung vergleichen. Die beiden Hauptpeaks in den Spektren entsprechen jeweils der Dublettstruktur des Oxidationszustands PbO. Darüber hinaus werden in beiden Linienspektren keine weiteren höher oxidierten Zustände detektiert. Daraus lässt sich folgern, dass die hier betrachtete Konstantklimaauslagerung zumindest für das Legierungselement Blei keinerlei Auswirkungen auf die Oxidzusammensetzung hat. Neben den Dublettlinien des Bleioxids findet man bei der ausgelagerten Probe in Abbildung 13 (rechts) zu jeweils niedrigeren Bindungsenergien hin weitere, allerdings deutlich schwächer ausgeprägte Signale. Hierbei handelt es sich nicht um weitere Oxidspezies, sondern um das Dublettsignal von elementarem, nicht oxidiertem Blei. Aus dem Vorhandensein dieses elementaren Bleizustands im Spektrum lässt sich schließen, dass die Oxidschichtdicke des

Bleis in diesem Fall kleiner als die Informationstiefe des XPS-Verfahrens von etwa 10 nm sein muss.

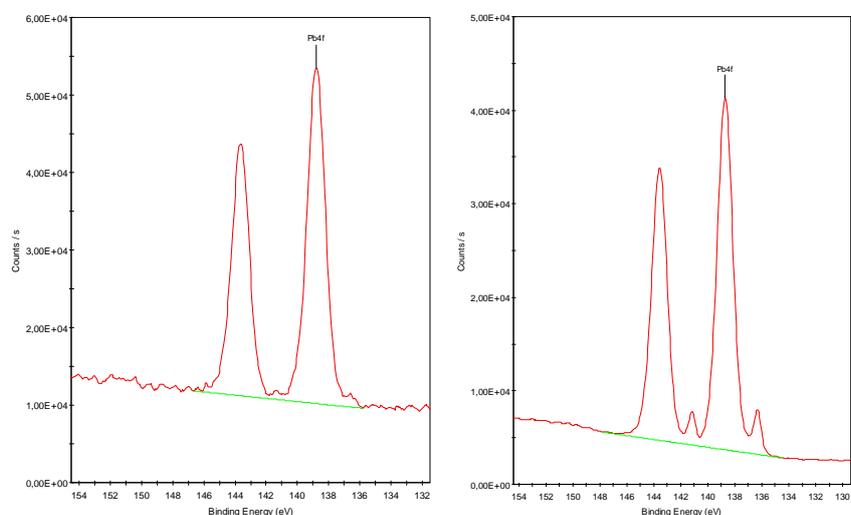


Abbildung 13: XPS-Analyse: Pb4f-Spektren der Legierung Sn63Pb37 nach alkalischer Reinigung im Ausgangszustand (links) und nach 53 Tagen Konstantklimaauflagerung (rechts).

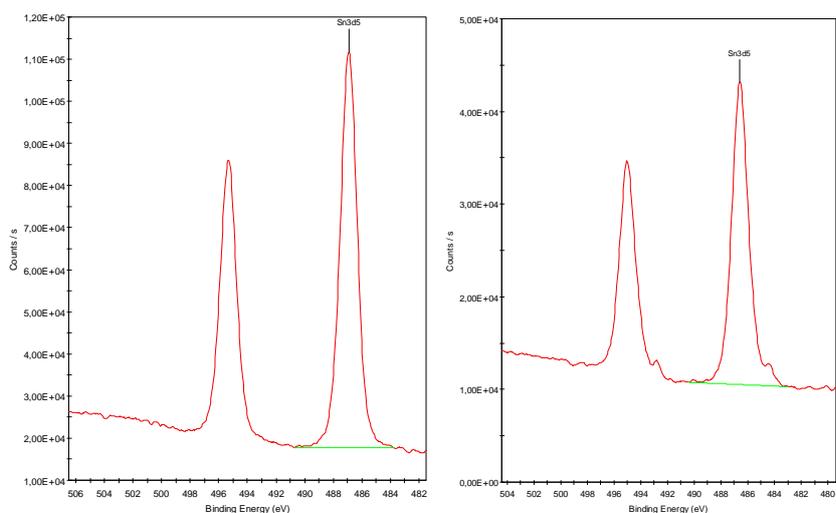


Abbildung 14: XPS-Analyse: Sn3d-Spektren der Legierung Sn63Pb37 nach alkalischer Reinigung im Ausgangszustand (links) und nach 53 Tagen Konstantklimaauflagerung (rechts).

Exemplarisch für alle drei betrachteten Lotlegierungen ist in Abbildung 14 ein Vergleich der Zinn-Linienspektren der alkalisch gereinigten Legierung Sn63Pb37 im Ausgangszustand und nach 53 Tagen Konstantklimaauflagerung dargestellt. Ähnlich wie bei den Blei-Spektren ist auch hier keine signifikante Änderung der Oxidzusammensetzung zu beobachten. Beide Spektren zeigen im Wesentlichen lediglich die Dublettstruktur des gleichen Oxidationszustands. Anders als bei dem gealterten Pb-Spektrum in Abbildung 13 sind hier jedoch keine Anzeichen ele-

mentaren Zinns zu erkennen. In diesem Fall ist die Oxidschichtdicke des Zinns demzufolge größer als die XPS-Informationstiefe von ca. 10 nm.

Das Kupfersignal zeigt in den XPS-Spektren ein qualitativ anderes Verhalten als die Legierungselemente Zinn und Blei. Dies ist am Beispiel der Legierung Sn95,5Ag3,8Cu0,7 nach 53 Tagen Konstantklimaauslagerung in Abbildung 15 dargestellt. Vor der Auslagerung zeigt das Linienspektrum Cu2p nur eine Dublettstruktur, die dem Oxidationszustand Cu₂O entspricht. Nach der Konstantklimabelastung werden weitere intensive Signale detektiert. Diese lassen sich dem höher oxidierten Zustand CuO zuordnen. Demnach ist bei den analysierten Proben Kupfer das einzige Legierungselement, welches durch die beschleunigte Alterung im Konstantklimatest eine signifikante Änderung des Oxidationszustands erfährt. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass Kupfer mit 0,7 Massenprozent nur einen sehr geringen Anteil an den beiden bleifreien Lotlegierungen ausmacht.

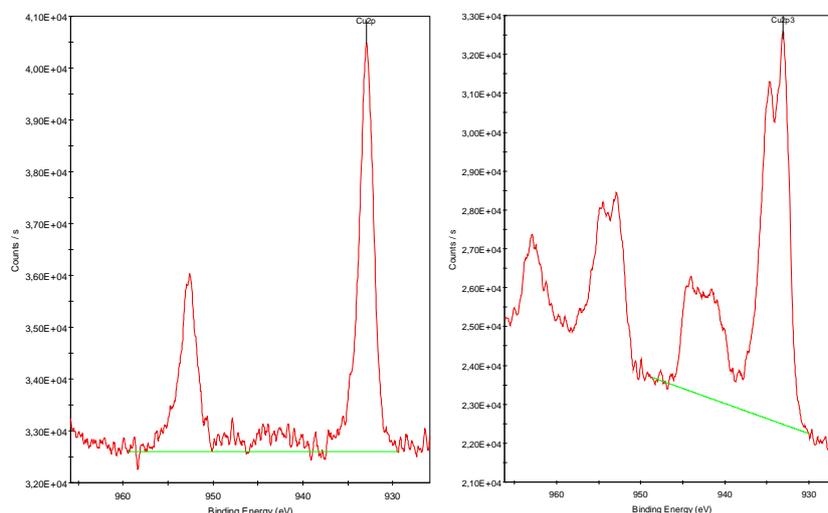


Abbildung 15: XPS-Analyse: Cu2p-Spektren der Legierung Sn95,5Ag3,8Cu0,7 nach alkalischer Reinigung im Ausgangszustand (links) und nach 53 Tagen Konstantklimaauslagerung (rechts).

Anhand der XPS-Linienspektren zeigte sich, dass die Oxidschichtdicken der Legierungselemente bei einigen der untersuchten Proben bei unter 10 nm lagen. Um eine direkte Abbildung der Oxidschichtdicken zu erhalten, wurden von einigen Proben TEM-Querschnittsabbildungen erstellt. Ein solcher Querschnitt durch eine Oxidstruktur ist in Abbildung 16 exemplarisch an einer Sn63Pb37-Probe nach 73 Tagen Konstantklimaauslagerung dargestellt. Der helle Bereich in der oberen Bildhälfte stellt die Lotlegierung dar. Diese wird in der Abbildung nach unten hin von einem schmalen grauen Saum begrenzt, der die Oxidschicht markiert. Abbildung 16 zeigt einen für die untersuchten Proben typischen Querschnitt durch den oberflächennahen Bereich. Die Oxide zeigen demnach eine relativ gleichmäßige Tiefenstruktur ohne

auffällige Schwankungen ihrer Schichtdicken. Diese liegen bei der in Abbildung 16 dargestellten Probe in einem Bereich zwischen 10 und 15 nm.

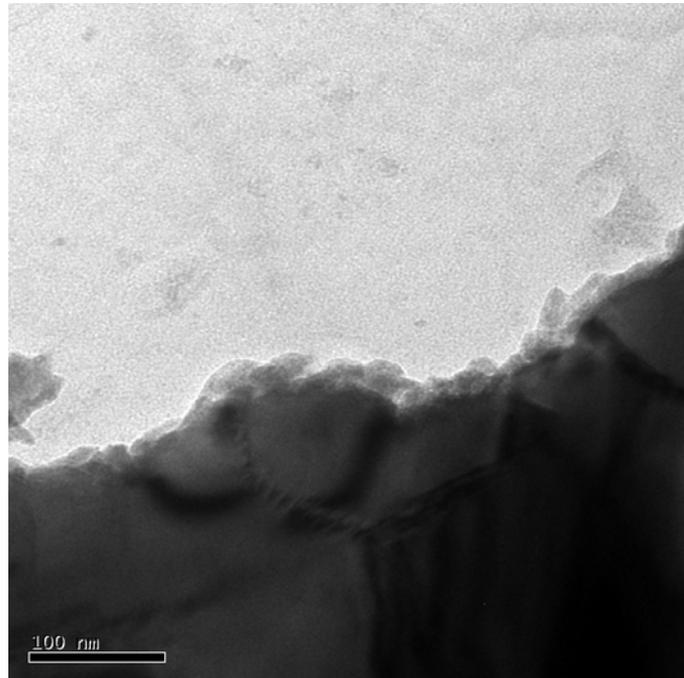


Abbildung 16: TEM-Abbildung eines Querschnitts durch den oberflächennahen Bereich einer Sn63Pb37-Legierung nach 73 Tagen Konstantklimaauslagerung.

Insgesamt lassen sich die Ergebnisse der Konstantklimaauslagerung wie folgt zusammenfassen. Rein makroskopisch sind keine Korrosionserscheinungen der Lotlegierungen zu erkennen. Die Oxidschichtdicken bleiben unverändert in einem Bereich bis etwa 15 nm. Bei den Legierungselementen Zinn und Blei wird keine Änderung in den Oxidzusammensetzungen registriert. Lediglich beim Kupfer in den beiden bleifreien Lotlegierungen ist nach der Auslagerung ein signifikanter Anstieg eines höher oxidierten Zustands zu beobachten.

4.4.3 Temperaturwechselauslagerung

Analog zur Darstellung der Ergebnisse der Konstantklimaauslagerung sollen auch hier zunächst die makroskopisch sichtbaren Einflüsse der Temperaturwechselbelastung dargestellt werden. Exemplarisch für alle drei betrachteten Lotlegierungen sind in Abbildung 17 die Prüfkörper der bleihaltigen Legierung Sn63Pb37 in verschiedenen Reinigungszuständen jeweils im Ausgangszustand und nach 80 Tagen Temperaturwechselbelastung einander gegenübergestellt. Auch hier sind in der oberen Reihe die Prüfkörper im Ausgangszustand im Vergleich zu den gealterten Proben in der unteren Bildreihe dargestellt. Die beiden linken Abbildungen zeigen einen Prüfling im ungereinigten Zustand. Um die Lotlegierung herum ist im Ausgangszustand ein glänzender Saum aus Flussmittelrückständen gut zu erkennen.

Diese Rückstände erfahren durch die Temperaturwechselbelastung eine deutliche Veränderung. Nach der Alterung bilden die Flussmittelreste eine dunkle, spröde Schicht, die sich schon durch geringfügige mechanische Belastung leicht entfernen lässt. Bei allen drei Reinigungszuständen fällt auf, dass sich die Kupferplättchen, die als Trägermaterial für die Legierungen dienen, farblich deutlich verändern. Offensichtlich bewirkt der ständige Temperaturwechsel hier eine signifikante Änderung der Oberflächeneigenschaften. Bei den Lotlegierungen selber sind allerdings makroskopisch praktisch keine solchen Änderungen zu erkennen.

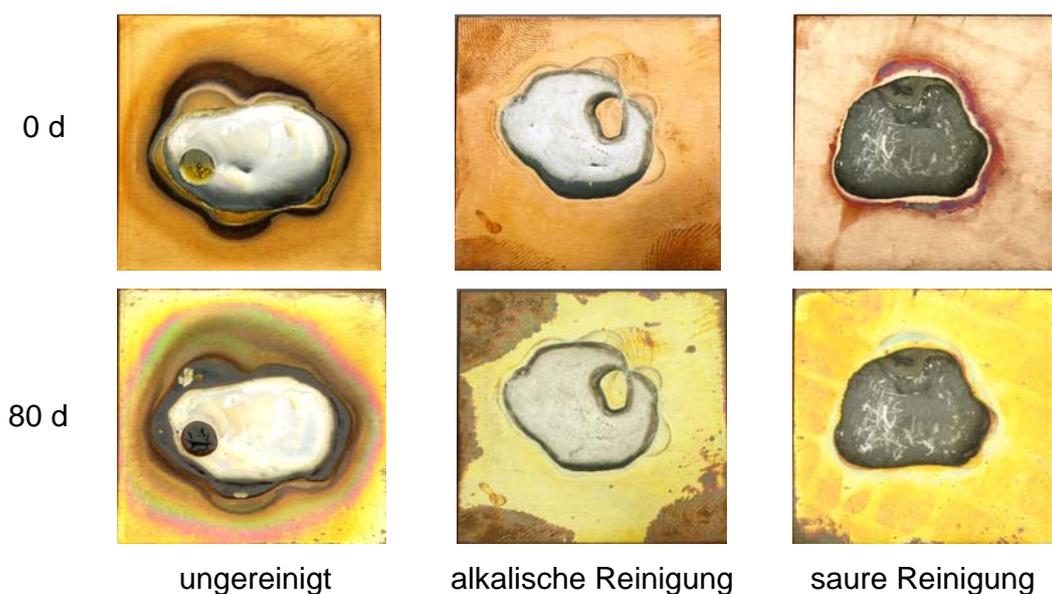


Abbildung 17: Makroskopische Abbildung von Prüfkörpern der Legierung Sn63Pb37 vor (oben) und nach (unten) 80 Tagen Temperaturwechselauslagerung.

Die Struktur der Oxidschichten auf den Lotlegierungen wurde auch nach dieser Klimaauslagerung wieder mit Hilfe von XPS-Analysen untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen lassen sich analog zu den oben für die Konstantklimaauslagerung beschriebenen Resultaten wie folgt zusammenfassen. Bei den Legierungselementen Zinn, Blei und Silber war auch nach 80 Tagen Temperaturwechselbelastung keine Änderung der Oxidzusammensetzung zu beobachten. Lediglich bei den Kupferanteilen der beiden bleifreien Legierungen wurde nach der Alterung zusätzlich zum Oxidationszustand Cu_2O der höher oxidierte Zustand CuO nachgewiesen. Hinsichtlich der Oxidschichtdicken ist bei allen drei betrachteten Lotmaterialien keine signifikante Zunahme durch den Alterungstest zu verzeichnen. Die Oxidschichtdicken liegen auch hier im Bereich bis etwa 15 nm.

4.5 Adhäsion des Schutzlacks

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt die Alterung der unbeschichteten Lotmaterialien beschrieben wurde, sollte im letzten Arbeitspaket die Adhäsion eines Schutzlackes auf den Lotsubstraten sowohl im Ausgangszustand als auch nach einer Klimaauslagerung untersucht werden. Zunächst musste eine geeignete Kombination von Lotlegierungen, Oberflächenzuständen, Beschichtungssystem und Alterungsbedingung getroffen werden. In Absprache mit dem Projektbegleitenden Ausschuss wurde folgende Auswahl getroffen. Die Haftungsuntersuchungen sollten exemplarisch an der Legierung Sn63Pb37 durchgeführt werden, weil diese unter den gewählten Präparationsbedingungen die am besten geeignete Oberflächenstruktur hinsichtlich Probengröße und Ebenheit aufweist. Als Alterungstest wurde die Temperaturwechselauslagerung gewählt, weil diese zumindest für die Flussmittelreste deutlichere Änderungen bewirkt als die Konstantklimaauslagerung. Die Prüfkörper wurden mit dem Schutzlack ELPEGUARD® SL 1307 FLZ/182 beschichtet. Hierbei handelt es sich um ein Acrylat-basiertes System der Lackwerke Peters. Die Prüfkörper wurden bei den Lackwerken Peters beschichtet und bei einer Temperatur von 80°C 30 Minuten lang ausgehärtet.

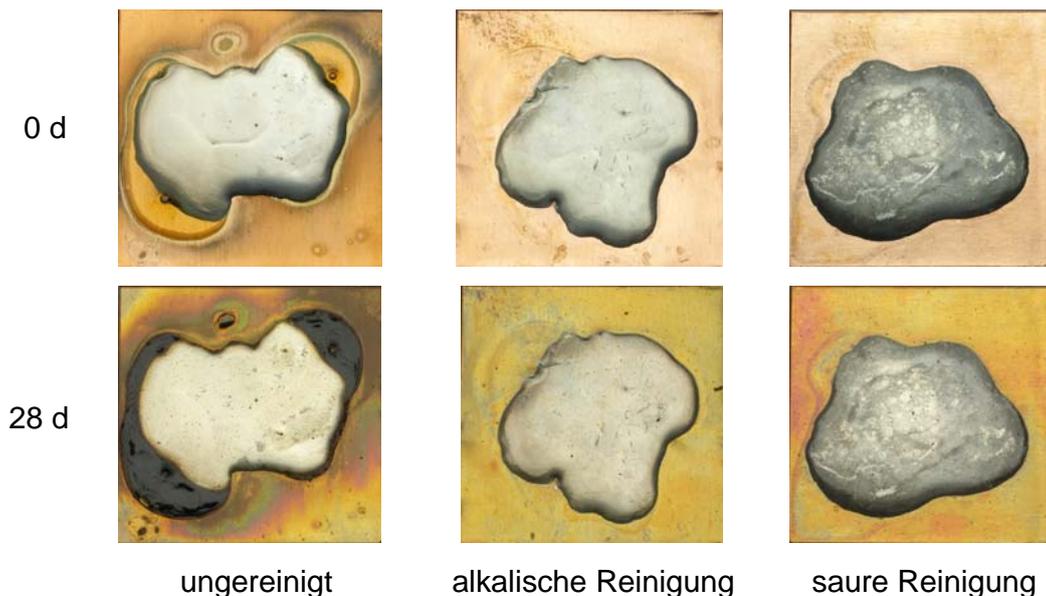


Abbildung 18: Makroskopische Abbildung von beschichteten Prüfkörpern der Legierung Sn63Pb37 vor (oben) und nach (unten) 28 Tagen Temperaturwechselauslagerung.

Eine Hälfte der Prüfkörper wurde direkt im Ausgangszustand hinsichtlich der Lackhaftung untersucht, die andere Hälfte wurde zunächst einer 28 Tage dauernden Temperaturwechselbelastung unterzogen. In Abbildung 18 sind die entsprechenden Prüfkörper in allen drei Reinigungszuständen einander gegenübergestellt. Das makroskopische Erscheinungsbild entspricht dem im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Zustand der unbeschichteten Proben. Auch unter dem Schutzlack kommt es demnach zu deutlichen Veränderungen der

Flussmittelrückstände im ungereinigten Zustand sowie zu Veränderungen der Kupferoberfläche des Trägermaterials.

Die Haftung des Schutzlacks auf den Prüfkörpern wurde mit einem Gitterschnitttest bewertet. Abbildung 19 zeigt einen solchen Gitterschnitt auf einem ungereinigten Prüfkörper im Zustand vor der Klimaalterung. In der Abbildung ist wieder deutlich ein glänzender Saum um die aufgeschmolzene Legierung herum zu erkennen, bei dem es sich um Flussmittelrückstände handelt. Im Bereich dieser Flussmittelansammlungen kommt es, wie in Abbildung 19 zu sehen ist, durch die mechanische Einwirkung der Klinge zu einer großflächigen Ablösung des Schutzlackes. Auf der Legierung selber dagegen sind auch im Bereich des Gitterschnitts keine Ablösungserscheinungen zu erkennen. Aus den TOF-SIMS-Analysen in Abschnitt 4.3.2 weiß man jedoch, dass sich nicht nur in den Randbereichen, sondern auch auf den Lotoberflächen selber deutliche Rückstände von Flussmitteln befinden. Der Unterschied zwischen diesen beiden Bereichen eines Prüfkörpers liegt dabei offensichtlich in der Schichtdicke der Flussmittelbelegung. Für die Haftung des Schutzlackes im Ausgangszustand vor der Klimaauslagerung ergeben sich daraus folgende Schlussfolgerungen. Geringe Mengen an Flussmittelrückständen, wie sie auf den aufgeschmolzenen Lotsubstraten vorhanden sind, lassen sich im Hinblick auf die Lackhaftung offensichtlich tolerieren. Massive Bedeckungen der Prüfkörper-Oberfläche, wie sie in dem Saum um der Legierung zu finden sind, stellen demgegenüber eine Schwachstelle im Materialverbund dar. Es scheint demnach zumindest im Ausgangszustand eine Korrelation zwischen der lokalen Flussmittelmenge und dem Haftversagen der Beschichtung zu geben.

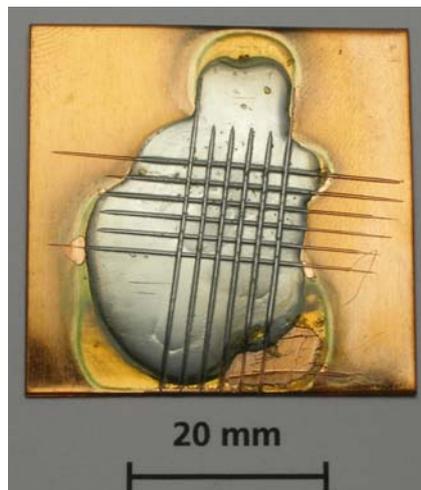


Abbildung 19: Gitterschnitttest an der Beschichtung einem ungereinigten Sn63Pb37-Prüfkörper im ungealterten Zustand.



Abbildung 20: Lichtmikroskopische Abbildung einer ungereinigten Sn63Pb37-Probe nach 28 Tagen Temperaturwechselbelastung und anschließendem Gitterschnitttest, links Übersichtsdarstellung, rechts Detailausschnitt.

Ein möglicher Einfluss der Klimaauslagerung auf das Haftungsverhalten des Schutzlackes lässt sich durch den Vergleich mit Abbildung 20 beurteilen. In Abbildung 20 sind zwei lichtmikroskopische Aufnahmen der ungereinigten Sn63Pb37 nach 28 Tagen Temperaturwechseltest in jeweils unterschiedlicher Vergrößerung zu sehen. Ähnlich wie im ungealterten Zustand ist auch hier auf der oxidierten Kupferoberfläche direkt um die Lotlegierung herum eine großflächige Ablösung des Schutzlackes zu beobachten. Diese Ablösungen reichen, wie in der Detailansicht im Bild rechts zu sehen ist, bis in die Randbereiche des Lotsubstrats hinein. In der Mitte des Lots ist allerdings auch im gealterten Zustand keine Enthftung der Schutzbeschichtung zu beobachten. Insgesamt lässt sich demnach für den Fall des ungereinigten Lotsubstrats festhalten, dass der Einfluss der Flussmittelrückstände auf die Haftung des Schutzlackes deutlich größer ist als der Einfluss der Alterung durch die Temperaturwechselbelastung.



Abbildung 21: Lichtmikroskopische Abbildung einer Sn63Pb37-Probe nach alkalischer Reinigung, 28-tägiger Temperaturwechselbelastung und anschließendem Gitterschnitttest, links Übersichtsdarstellung, rechts Detailausschnitt.

Auf den gereinigten Prüfkörpern zeigt die Lackhaftung ein völlig anderes Verhalten als auf den ungereinigten Proben. In Abbildung 21 ist ein alkalisch gereinigter Prüfkörper nach 28 Tagen Klimaauslagerung und anschließender Gitterschnittprüfung lichtmikroskopisch dargestellt. Auf der Probe sind nur vereinzelte Lackablösungen mit Durchmessern kleiner 100 µm auf dem Kupferblech zu erkennen. Das Lotsubstrat selber ist praktisch frei von Enthaltungen. Bei der alkalisch gereinigten Probe ergibt sich hinsichtlich der Lackhaftung qualitativ kein Unterschied zwischen den Referenzproben und den gealterten Prüfkörpern. Das gleiche gilt auch für die Proben nach der sauren Vigon® S100-Reinigung. Dort sind weder vor noch nach der Temperaturwechselauslagerung irgendwelche Anzeichen für Haftungsstörungen zu erkennen. Insgesamt lässt sich daher feststellen, dass die Haftfestigkeit des Schutzlackes in erster Linie vom Reinigungszustand der Lotsubstrate abhängt. Ein Einfluss der Klimaauslagerung, wie sie im Rahmen dieses Projekt durchgeführt worden ist, konnte zumindest mit den Gitterschnittprüfungen nicht nachgewiesen werden.

5 Diskussion

Mit den beiden Reinigungsverfahren Vigon® A200 und Vigon® S100 wurden zwei gegensätzliche Reinigungsprozesse ausgewählt. Bei der alkalischen Reinigung Vigon® A200 handelt es sich um ein in der Baugruppenreinigung etabliertes Verfahren. Die saure Verfahren Vigon® S100 dagegen ist eigentlich für andere Anwendungsbereiche als die Reinigung elektronischer Baugruppen konzipiert. Entscheidend für die Auswahl war letztlich, den Einfluss zweier chemisch grundlegend verschiedener Reinigungsprozesse auf die Lotoberflächen beurteilen zu können. So waren dann auch in den Analysen für beide Verfahren unterschiedliche Auswirkungen auf die gereinigten Oberflächen zu beobachten. Zwar haben beide Reinigungsprozesse ihren Zweck in der Hinsicht erfüllt, dass sie die Flussmittelrückstände auf den aufgeschmolzenen Lotlegierungen praktisch vollständig entfernt haben. In Bezug auf die chemische und die topographische Oberflächenstruktur der gereinigten Substrate sind jedoch signifikante Unterschiede zwischen beiden Verfahren festzustellen. So bewirkte die saure Reinigung ein wesentlich stärkeres Anätzen der Oberflächen als die alkalische Reinigung. Dies machte sich zum einen an einer sogar makroskopisch erkennbaren Änderung der Probentopographie bemerkbar. Zum anderen unterschieden sich die chemischen Zusammensetzungen aller drei Lotlegierungen nach der sauren Reinigung deutlich von den Zusammensetzungen der entsprechenden alkalisch gereinigten Proben.

Im Gegensatz zu den Reinigungsverfahren lässt sich der Einfluss der beiden untersuchten beschleunigten Alterungstests auf die Lotoberflächen eher vernachlässigen. Weder die Konstantklimaauslagerung noch die Temperaturwechselbelastung haben zu einer nennenswerten Änderung der Oxidzusammensetzungen oder der Oxidschichtdicken geführt. Allerdings lässt

sich aus diesem Befund nicht die Schlussfolgerung ableiten, dass die Lotmaterialien generell stabil gegen äußere Umgebungseinflüsse seien. Unter anderen Auslagerungsbedingungen wie z.B. einer Salzsprühbelastung oder einer beschleunigten Klimaalterung in Verbindung mit elektrischen Potentialen wären mit Sicherheit andere Ergebnisse zu erwarten. Im Rahmen dieses Projekts sollte jedoch durch die reine Klimaauslagerung gewissermaßen der Referenzzustand der Korrosion der Lotlegierungen betrachtet werden.

Die exemplarische Untersuchung der Lackhaftung von Schutzbeschichtungen zeigte, dass offenbar eine Korrelation zwischen der Delamination des Schutzlackes und der Konzentration von Flussmittelrückständen auf den Lotoberflächen existiert. Der Einfluss des Reinigungszustandes auf die Lackhaftung ist den Untersuchungen zufolge wesentlich höher als der Einfluss einer beschleunigten Alterung durch eine Temperaturwechselbelastung. Daraus ergibt sich die Folgerung, dass die Reinigung der Lotsubstrate einen wesentlichen Teil der Prozesskette im Hinblick auf einen optimalen Korrosionsschutz der Baugruppe darstellt.

6 Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Antrags

Alle Ziele des Forschungsvorhabens sind erreicht worden:

1. Charakterisierung der chemischen und topographischen Oberflächeneigenschaften der Lotlegierungen Sn63Pb37, Sn99,3Cu0,7 und Sn95,5Ag3,8Cu0,7 im Ausgangszustand
2. Analyse des Einflusses zweier verschiedener Reinigungsverfahren auf die Oberflächenzustände der Lotmaterialien.
3. Untersuchung des Einflusses von klimatischen Auslagerungstests auf die Oberflächenstruktur von gereinigten und ungereinigten Lotoberflächen.
4. Vergleich der Haftung eines Schutzlackes auf Lotsubstraten mit unterschiedlichen Reinigungszuständen jeweils vor und nach einer beschleunigten Klimaauslagerung.

7 Wirtschaftliche Bedeutung des Themas für kleine und mittlere Unternehmen (kmU)

7.1 Voraussichtliche Nutzung der angestrebten Forschungsergebnisse

Der Einsatz von bleihaltigen Verbindungstechniken in der Elektronikindustrie ist gemäß einer EU-Richtlinie seit dem 1. Juli 2006 verboten. Für alle bleihaltigen Lotlegierungen mussten

dementsprechend geeignete bleifreie Alternativen gefunden werden. Diese unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Verarbeitbarkeit und Zuverlässigkeit sowie ihres Schmelzpunktes zum Teil deutlich von den herkömmlichen bleihaltigen Systemen. Für eine ausreichend hohe Prozesssicherheit bei der Fertigung elektronischer Baugruppen sind Erfahrungen zum Alterungs- und Korrosionsverhalten der bleifreien Lotlegierungen dringend erforderlich. Des Weiteren sind für eine hohe Produktqualität systematische Erkenntnisse über das Zusammenwirken von Lotsubstrat, Reinigungsverfahren und Schutzbeschichtung im Hinblick auf einen optimalen Korrosionsschutz unerlässlich.

Die erzielten Forschungsergebnisse lassen sich hauptsächlich in den Fachgebieten Werkstoffe und Materialien sowie im Bereich Elektrotechnik, Mikrosystemtechnik und Medizintechnik nutzen. Daneben ist auch eine Nutzung in den Fachgebieten Meß-, Regel- und Automatisierungstechnik sowie in der Informations- und Kommunikationstechnik möglich. Das Löten als Verbindungstechnik ist für den gesamten Wirtschaftszweig Elektrotechnik, der mit seinen etwa 850.000 Beschäftigten den wichtigsten Industriebereich des verarbeitenden Gewerbes in Deutschland darstellt, von hoher Bedeutung. Die Ergebnisse dieses Projekts kommen daher letztlich der gesamten Branche zugute.

7.2 Beitrag zur Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit der KMU

Die in diesem Projekt untersuchten Alterungs- und Korrosionseigenschaften von bleifreien Lotlegierungen betreffen in erster Linie die Hersteller von elektronischen Baugruppen, die Anbieter von Substratreinigungsverfahren und die Baugruppenbeschichter. Hierbei handelt es sich zum überwiegenden Teil um kleine und mittlere Unternehmen. Die Ergebnisse der geplanten Untersuchungen sollen dazu beitragen, die Reinigungsverfahren und die Schutzbeschichtungen auf die neuen bleifreien Lotlegierungen abzustimmen, um so schließlich einen optimalen Korrosionsschutz der gesamten Baugruppe zu gewährleisten.

Die erzwungene Einführung der neuen Lotsysteme stellt gerade KMU mit geringem F+E-Budget vor die Aufgabe, Qualität für kommende Produkte zu sichern. Die Ergebnisse des Projekts werden die KMU bei der Lösung dieser Herausforderung unterstützen.

Da bleifreie Lote einen höheren Schmelzpunkt als die herkömmlichen bleihaltigen Legierungen aufweisen, lassen sich Baugruppen herstellen, die auch bei höheren Betriebstemperaturen zuverlässig funktionieren. Auf diese Weise ließen sich neue Anwendungsfelder erschließen, die den Baugruppen mit bisherigen Lotverbindungen nicht zugänglich sind.

8 Umsetzung der angestrebten Forschungsergebnisse

Durch die Mitwirkung von Baugruppenherstellern, Beschichtern und Entwicklern von Reinigungssystemen im projektbegleitenden Ausschuss ist die Anwendung der Projektergebnisse in der Praxis sichergestellt. Darüber hinaus werden die Ergebnisse durch Veröffentlichungen in praxisrelevanten Fachzeitschriften wie z.B. Journal für Oberflächentechnik oder Metalloberfläche publiziert. Ferner werden die Projektergebnisse in den GfKORR-Leitfaden zur Beschichtung elektronischer Baugruppen einfließen. Geplant sind außerdem Vorträge auf GfKORR-Tagungen zur Beschichtung elektronischer Baugruppen sowie auf weiteren Fachveranstaltungen. Weitere Anwendungen ergeben sich aus der umfangreichen Beratungstätigkeit des Antragstellers insbesondere für KMU.

Es ist nicht beabsichtigt, aus den Ergebnissen dieses Projekts gewerbliche Schutzrechte zu erwerben.

9 Durchführende Forschungsstelle

Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung (IFAM)
Bereich Klebtechnik und Oberflächen
Wiener Straße 12
28359 Bremen
Tel.: 0421/2246-400

9.1 Leiter der Forschungsstelle

Dr.-Ing. Helmut Schäfer

9.2 Projektleiter

Dr. Thorsten Fladung