

Mikrolegierte bleifreie Lote

# Die Mischung macht's

Die bekannten und von NEMI und ZVEI empfohlenen Lote SnCu, SnAg, SnAgCu werden zur Fertigung elektronischer Schaltungen bereits vielfach eingesetzt. Die bleifreien Lote mit Kombinationen der Zusätze von Eisen, Cobalt und Nickel mit Seltenen Erden wurden bisher noch nicht für den Einsatz in der elektronischen Verbindungstechnik in Erwägung gezogen. Bleifreie Lote mit diesen Mikrolegierungselementen und deren Eigenschaften bieten Vorteile. Zusätze von mehreren Elementen erlauben sehr niedrige Dosierungen, damit die Hauptlegierung sowenig wie möglich verändert wird. Sie ergeben eine feine Kornstruktur und erweitern das Anwendungsfenster für bleifreies Löten erheblich.

Die Elektronikproduktion in Europa steht unter Zeitdruck: Wer Elektrogeräte fertigt, die im Anhang des Elektro- und Elektronikgerätegesetzes aufgeführt sind, muss sich mit den Problemen der Umstellung befassen. Dabei spielen neben technischen Problemen auch wirtschaftliche Überlegungen eine wesentliche Rolle. Mittlerweile gibt es eine ganze Reihe bleifreier Materialien, die technisch eingesetzt werden können. Viele bleifreie Legierungen sind untersucht worden und die Favoriten für den Lötprozess wurden beschrieben. In den Projekten IDEALS wurden eutektische Zinn-Silber-, Zinn-Silber-Kupfer- und Zinn-Kupfer-Legierungen untersucht und als Kandidaten für die bleifreie Löttechnologie herausgestellt. Die Metallurgie des Systems SnAgCu ist ausführlich beschrieben [1]. In vielen Empfehlungen, auch von Seiten der Industrieverbände, wurden diese bleifreien Legierungen als Alternativen dargestellt.

### Die Situation mit den Patenten

Bleifreie Legierungen sind verfügbar. Ihre uneingeschränkte Anwendung ist jedoch in einigen Fällen problematisch und muss aus rechtlicher Sicht sorgfältig bedacht werden. Mittlerweile gibt es eine Unzahl von Patenten und Patentanmeldungen, welche die Verfügbarkeit, Anwendungen von Legierungen und Prozessen einschränken.

Der Anwender bleifreier Legierungen muss berücksichtigen, dass beim Export in Län-

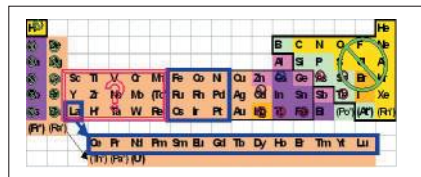


Bild 1: Möglichkeiten für Legierungselemente, die in der Natur vorhanden sind

der, insbesondere USA (Ames/Iowa [2]) und Japan (Senju [3]) Schutzrechte bestehen. Das kann mit erheblichem bürokratischem und logistischem Aufwand verbunden sein. Lizenzgebühren erhöhen zusätzlich die Kosten. Daher ist die Suche nach Auswegen aus der Situation nur möglich, wenn die Anwendung alternativer Legierungen zu Lösungen führt, die patentrechtlich nicht mit bereits geschützten Loten und deren Anwendungen kollidieren. Die Legierung Zinn-Kupfer ist nicht geschützt und kann uneingeschränkt weltweit eingesetzt werden. Varianten dieser Legierung (Patente von Nihon [4] und Fuji) sind geschützt und können nur von einem Hersteller oder dessen Lizenznehmer bezogen werden.

Zinn-Silber ist, wie Zinn-Kupfer, nirgendwo geschützt und wird seit vielen Jahrzehnten schon immer als hochschmelzendes Lot eingesetzt. Dass sich dabei Kupfer aus Kupfersubstraten löst und in die Lötstelle diffundiert, ist ebenfalls seit Jahrzehnten bekannt. Hohe Kupferkonzentrationen werden in Lötstellen in Japan und USA patentrechtlich beansprucht.

### Neue Legierungen

Einen Ausweg aus der Situation bieten neue, bleifreie Lotlegierungen mit verbesserten Eigenschaften, die technische Neuerungen darstellen und mit bestehenden Ansprüchen nicht kollidieren. Eine solche Lösung wurde z. B. im Forschungsprojekt „Innot“ gefunden, wobei Legierungen auf Basis von Zinn-Silber-Kupfer mit verbesserten Eigenschaften im Hochtemperaturbereich entwickelt und untersucht wurden.

### Neue mikrolegierte Weichlote

Untersucht wurde die Möglichkeit, SnAg-, SnCu- und SnAgCu- Legierungssysteme mit Metallen aus der Eisengruppe zu kombinieren, so dass neuartige Lösungen resultieren, wobei zusätzlich Keimbildner eingefügt werden, die die Art der Auskristallisierung beim Erstarren günstig beeinflussen.

Dafür kommen z. B. Elemente der Seltenen Erden, Lanthan, Cer, Neodym, sowie Phosphor, Arsen, Germanium, Selen und Tellur in Frage. Bei der Auswahl sind die Reaktionen und die Giftigkeit zu berücksichtigen. Beim Wellenlöten waren die Elemente der Eisengruppe Fe, Co, Ni, Re, Rh, Pd, Os, Ir und Pt unerwünscht, da sie bereits in geringen Konzentrationen zu Lötfehlern führen. Hier ist ein Umdenken bei bleifreien Legierungen erforderlich, da bei hohen Zinngehalten eine besser Lös-

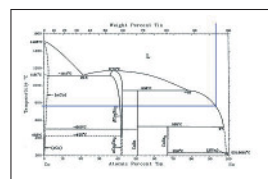


Bild 2: Binäres Phasendiagramm Cobalt-Zinn

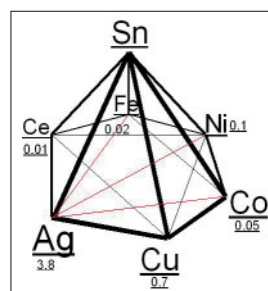


Bild 3: Komplexität der Metallurgie von Mehrstofflegierungen; dominierend bleibt SnAgCu

**AUTOR**  
 Dr. Werner Kruppa, Stannol GmbH,  
 Wuppertal, Deutschland

## KOMPAKT

Die wichtigsten bleifreien Lote Zinn-Kupfer, Zinn-Silber und Zinn-Silber-Kupfer können modifiziert werden, um so eine Vielzahl von mikrolegierten Lotes herzustellen. Die Summe der zulegierten Elemente darf nicht höher als 0,07 % sein, so dass die eutektischen Zusammensetzungen, wie sie in den binären Systemen vorliegen, nicht überschritten werden. Damit vermeidet man Ausscheidungen intermetallischer Phasen. Als Beispiel eines mikrolegierten Lotes sei hier die Legierung SnCu<sub>0,7</sub> angeführt, mit den Elementen Co, Ni, Fe und Ce modifiziert wurde.

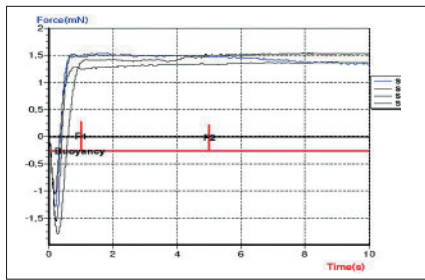


Bild 4: Benetzungskurven von Sn99Cu1 im Vergleich mit Flowtin TC und SnCuNi

Cu:	0,62	Pb:	0,031
Co:	0,043	Sb:	0,017
Ni:	0,016	Au:	<0,001
Ce:	0,002	Fe:	0,010
Ag:	0,0061	In:	0,0024
Al:	<0,001	Zn:	<0,001
Bi:	0,0075	Sn:	Rest
As:	0,0052		
Cd:	<0,001		

Tabelle 1: Analysenwerte einer SnCu-Legierung mit Flowtin-Zusätzen

lichkeit besteht. So kann man z. B. Eisenmetalle in geringen Konzentrationen einfügen. Zusammen mit anderen Elementen, die eine Feinkörnigkeit hervorrufen, kann man technische Vorteile ausnutzen.

### Auswahl der Legierungselemente

Von den 80 Metallen, welche die Natur bietet, kommen nur wenige als Legierungselemente für Zinn in Betracht (Bild 1). Die Phasendiagramme binärer Legierungen mit Zinn sind weitgehend bekannt [5]. Die Herstellung solcher Legierungssysteme ist möglich. Daher sollte es auch möglich sein, die ausgewählten Legierungselemente mit anwendbaren Weichloten zu kombinieren. Betrachtet man die vorliegenden Phasendiagramme, kann man ersehen, dass die binären Systeme auf der zinnreichen Seite extrem steil ansteigende Liquiduslinien aufweisen. Es gibt viele intermetallische Verbindungen, die das System kompliziert gestalten. Die eutektischen Zusammensetzungen auf der Sn-reichen Seite sind nicht erkennbar. Im Falle des Zinn-Cobalt Systems (Bild 2) ist die Liquiduslinie auf der zinnreichen Seite nur angedeutet, weil es keine oder nur unzureichende Daten gibt. Neueste Messungen und eigene Schätzungen ergeben für die binären Eutektika z. B. Zusammensetzungen wie

- ▶ SnNi: 0,1 bis 0,2 % Ni,
- ▶ SnFe: >0,1 % Fe,
- ▶ SnCo: 0,4 % Co nach Liu [5],
- ▶ SnCo: 0,04 bis 0,05 % Co (eigene Versuche)

Für Cer als Seltene Erden-Element liegen keine Daten vor:

- ▶ SnCe: Schätzung >0,02 % Ce

Bei der Elementauswahl muss ebenfalls berücksichtigt werden, wie sich die Legierungselemente untereinander verhalten. So sind die Wechselwirkungen der Elemente untereinander und die Metallurgie von Legierungen mit Kupfer bzw. Silber mit Eisen, Nickel, Cobalt und anderen Elementen zu berücksichtigen. Legierungen von Kupfer mit Eisenmetallen sind wohl bekannt, insbesondere das System Kupfer-Nickel weist eine unbegrenzte Mischbarkeit auf. Kupfer-Cobalt und Kupfer-Eisen sind legierbar aber bei hohen Cu-Gehalten nicht voll ineinander löslich.

Legierungen von Silber mit den Eisenmetallen weisen über einen weiten Bereich eine Mischungslücke auf und sind nicht ineinander löslich. Die Metalle Eisen, Cobalt und Nickel sind vollkommen miteinander legierbar, es gibt keine intermetallischen Phasen und weite Bereiche mit Mischkristallen. Silber und Kupfer lassen sich gut mit den Seltenen Erden legieren. Allerdings gibt es eine Reihe intermetallischer Verbindungen. Der Umgang mit Seltenen Erden ist wegen ihrer hohen Reaktivität nicht einfach, in geringen Konzentrationen sind diese jedoch gut handhabbar. Da Zinn mit Kupfer intermetallische Verbindungen SnCu<sub>3</sub> und Sn<sub>5</sub>Cu<sub>6</sub> bildet, wird vermutet, dass Ni teilweise Cu-Atome ersetzen kann. Eine solche intermetallische Ver-

bindung wäre Sn<sub>5</sub>Cu<sub>5</sub>Ni. Der Atomradius der Eisenmetalle und Cu ist fast gleich, daher passt auch ein solches Element anstelle von Kupfer in das Kristallgitter der intermetallischen Phase:

- ▶ Ni: 124,6 pm,
- ▶ Co: 125,3 pm,
- ▶ Cu: 127,8 pm,
- ▶ Sn: 140,5 pm,
- ▶ Fe: 126 pm,
- ▶ Ag: 144,4 pm und
- ▶ Ce: 182,0 pm.

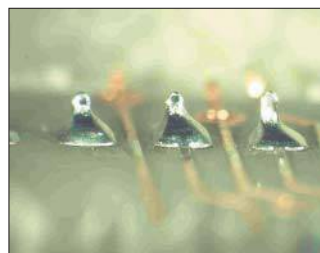


Bild 5: Lötstellen, hergestellt mit mikrolegiertem Lot Flowtin TC auf Legierungsbasis von SnCu<sub>0,7</sub>

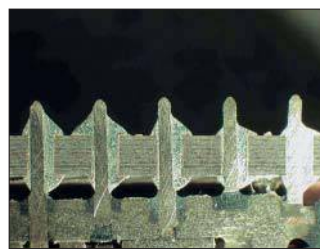


Bild 6: Lötstellen, mit mikrolegiertem SnCu<sub>0,7</sub> Lot (Flowtin TC)

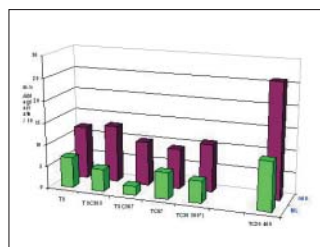


Bild 7: Ablegierraten im Überblick: Hintere Reihe Standardlote, vordere Reihe mikrolegierte Lote Flowtin

Betrachtet man die Gesamtheit der Legierungselemente, müsste man ein 6- oder 7-dimensionales Phasendiagramm aufstellen. Wegen der Komplexität ist dies nicht darstellbar. Im Legierungssystem dominiert das System SnAgCu (Bild 3), bzw. SnCu. Die Mikrolegierungszusätze wirken bereits in sehr kleinen Mengen, so dass die Basissysteme nicht wesentlich verändert werden. Die Schmelzpunkte und die Dichten bleiben gleich.

### Herstellung mikrolegierter Lote

Die wichtigsten bleifreien Lote Zinn-Kupfer, Zinn-Silber und Zinn-Silber-Kupfer können modifiziert werden, um so eine Vielzahl von mikrolegier-

ten Loten herzustellen. Die Summe der zulegierten Elemente darf nicht höher als 0,07 % sein, so dass die eutektischen Zusammensetzungen, wie sie in den binären Systemen vorliegen, nicht überschritten werden. Damit vermeidet man Ausscheidungen intermetallischer Phasen. Als Beispiel eines mikrolegierten Lotes sei hier die Legierung SnCu<sub>0,7</sub> angeführt, mit den Elementen Co, Ni, Fe und Ce modifiziert wurde. Die funktenspektrometrische Analyse ergab eine Zusammensetzung (Massenanteile in %) wie in **Tabelle 1**.

Die Analyse zeigt, dass die Vorgehensweise richtig ist und mit der Zusammensetzung der Ziellegierung übereinstimmt. Untersuchungen ergaben eine sehr gute homogene Verteilung im gegossenen Bulkmaterial nach dem Abgießen. Analog zum mikrolegierten Sn<sub>99</sub>Cu<sub>1</sub> ließen sich auch andere mikrolegierte, bleifreie Legierungen darstellen: Sn<sub>96</sub>Ag<sub>4</sub>, SnAg<sub>3</sub>Cu<sub>0,5</sub>, SnAg<sub>3,8</sub>Cu<sub>0,7</sub> und Sn<sub>97</sub>Cu<sub>3</sub>.

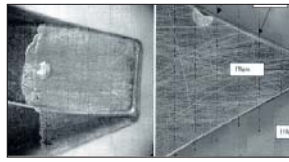
## Der Benetzungstest

Mit der Benetzungswaage MUST II wurden Benetzungsversuche durchgeführt. Der Vergleich SnCu mit SnCuNi und Flowtin TC zeigt, dass die Benetzungskräfte aller Legierungen äquivalent sind (**Bild 4**). Sowohl die Benetzungszeit als auch die maximale Benetzungskraft liegen im Bereich üblicher statistischer Schwankungen und unterscheiden sich praktisch nicht.

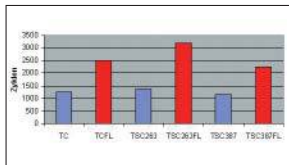
Gleiche Ergebnisse findet man beim Vergleich von TSC und mikrolegierten TSC-Loten. Die Anwendung von üblichen Flussmitteln für Bleifreianwendungen ist daher für das Wellenlöten und Reparaturlöten möglich.

## Die Lötversuche

Die mikrolegierten Lote lassen sich genauso verarbeiten, wie die entsprechenden bleifreien Legierungen. Durchstieg und Meniskusbildung sind gleich, speziell beim



**Bild 8:** Haltbarkeit von Lötspitzen: Versuchs-lötung, deutlich erkennbar ist der Durchbruch durch die Eisenschicht



**Bild 9:** Haltbarkeit von Lötspitzen mit 60 µm Eisen im Vergleich Basislegierung – mikrolegiertes Lot Flowtin (FL) (Untersuchung mit Cooper Tools)

mikrolegierten Zinn-Kupfer fällt die glänzende Oberfläche auf (**Bild 5**). Die Betrachtung der Lötstellen im Schlibbild zeigt, dass die Ausbildung der intermetallischen Phasen in beiden Fällen gleichartig erscheint (**Bild 6**).

## Ablegierraten

Um die Auswirkung der Mikrolegierung auf die Ablegierrate zu überprüfen, wurden eine Reihe von Legierungen erstellt und mit ihren mikrolegierten Varianten verglichen (**Tabelle 2**).

Die Prüflinge bestehen aus Kupferdraht, Durchmesser 1,7 mm, ca. 30 mm lang, Eintauchtiefe 10 mm, Badtemperatur 300 °C. Die Ergebnisse der Ablegierversuche an Cu-Prüflingen sind in **Bild 7** dargestellt. Bei allen Legierungen, die mit den in langen Versuchsreihen ausgearbeiteten Lösungen für optimierten Mikrolegierungszusätzen versehen sind, wird die Ablegierrate stark vermindert. Beim Ablegierversuch mit SnAgCu (TSC387) im Vergleich zu Flowtin TSC zeigt sich die größte Reduktion der Ablegierrate. Die Standzeit des Kupfers steigt um das 4-fache (**Bild 7**). Bei der Legierung Zinn-Kupfer (TC) im Vergleich zu Flowtin TC ist dies nicht so ausgeprägt, aber immerhin wird noch ein Verzögerungsfaktor von 1,7 erreicht.

Für Anwendungen, bei denen die Legierung Sn<sub>97</sub>Cu<sub>3</sub> (TC<sub>300</sub>) eingesetzt wird, gibt es bei 300 °C keinen linearen Verlauf. Die radiale Ablegierung von Kupfer stoppt bei unlegiertem Lot bei 15 µm. Bei dem mikrolegierten Lot ist der Zustand schon nach ca. 5 µm erreicht. Hier ist die Sättigungsgrenze (Liquidustemperatur 310 °C) erreicht, während bei 400 °C die Ablegierung weiter voran schreitet.

Die Ablegierrate ist wie üblich temperaturabhängig und nimmt bei steigender Temperatur exponentiell zu. Im Falle der mikrolegierten Lote bleibt aber das Verhältnis der Verminderung der Ablegierung gleich. Daher ist es möglich, auch mit bleifreien Legierungen dünne Schichten oder dünnere Kupferkabel zu löten.

## Ablegierung von Eisen

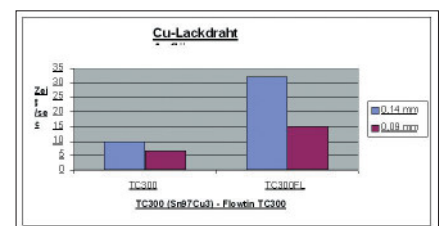
Die Ablegierung von Eisen wurde ebenfalls untersucht. Eisen ist in vielen Werkstoffen vorhanden, die im Apparatebau eingesetzt werden. Tiegelmateriale, Pumpen und Düsen bestehen meist aus Stahl oder legiertem Stahl.

## Lötspitzen

Um eine gewisse Haltbarkeit zu gewährleisten, sind Lötspitzen mit einer Eisenschicht versehen. Die Ablegierrate von Eisen in einem ruhenden Lotbad wurde bei 350 °C mit 0,37 µm/h bestimmt. Als Basislegierung diente Zinn-Kupfer.

Um zu sehen, wie sich die Ablegierung in der Praxis auswirkt, wurden Versuche mit Lötspitzen unternommen, wobei die Anzahl der Lötzyklen bis zum Durchbruch festgestellt wurde (**Bild 8**).

Deutlich ist der Einfluss der Mikrolegierungszusätze zu erkennen. Die Standzeit wird meist verdoppelt. So ergeben sich wesentliche Vorteile beim Kolben- und Automatenlöten. Neben der Legierung hat das verwendete Flussmittel einen Einfluss auf die Ablegierung und somit auf die Haltbarkeit der Spitzen. Der Einsatz von Flussmittel mit hohem Harzgehalt bildet den besten Schutz. Beide Effekte lassen sich kombinieren, so dass der Verschleiß erheblich minimiert wird.



**Bild 10:** Zeit bis zur kompletten Auflösung des Cu-Lackdrahtes

Basis	Flowtin (mikrolegiertes Lot)
SnAg <sub>3,6</sub>	TS360 Flowtin TS
SnAg <sub>3,0</sub> Cu <sub>0,5</sub>	TSC305 Flowtin TSC305
SnAg <sub>3,8</sub> Cu <sub>0,7</sub>	TSC387 Flowtin TSC
SnCu <sub>0,7</sub>	TC07 Flowtin TC
Sn <sub>97</sub> Cu <sub>3</sub>	TC300 Flowtin TC300>

**Tabelle 2:** Um die Auswirkung der Mikrolegierung auf die Ablegierrate zu überprüfen, wurden eine Reihe von Legierungen erstellt und mit ihren mikrolegierten Varianten verglichen

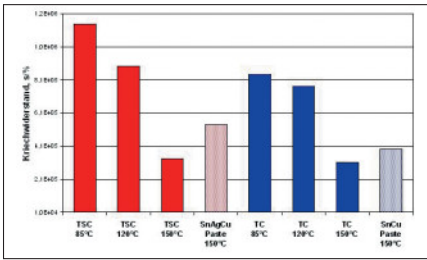


Bild 11: Mikrolegiertes TSC und TC zeigen das gleiche Verhalten wie nichtmikrolegierte Lötverbindungen (rote Balken) (Untersuchung IZM Berlin)

### Kupferlackdraht

Die Verbindungen mit Kupferlackdraht durch Löten bei hohen Temperaturen (> 400 °C) ist dann schwierig, wenn sehr dünne Drähte verlötet werden sollen. Da sehr hohe Temperaturen angewendet werden, ist die Ablegerung ein erhebliches Problem. Durch Anwendung von Mikrolegierungszusätzen in den Legierungen lässt sich die Ablegerung zwar nicht verhindern aber erheblich einschränken (Bild 9). Somit wird die Standzeit der Lackdrähte verlängert (Bild 10).

### Mechanische Festigkeit

Für die Festigkeit einer Verbindung ist der Kriechwiderstand eine charakteristische Größe und gibt an, wie das Lot unter Belastung reagiert. Durch den Vergleich der Legierungen konnte festgestellt werden, dass in der Praxis keine Änderungen durch die Mikrolegierungszusätze auftreten (Bild 11). Das heißt, die Mikrolegierungszusätze allein bewirken keine erhöhte Festigkeit bei Hochtemperaturanwendungen, wie sie beispielsweise mit den Innolot-Legierungen möglich sind. Es ist jedoch vorhersehbar, dass sich Eigenschaften beider Legierungssysteme kombinieren lassen.

### Zusammenfassung und Ausblick

Neue bleifreie Legierungen auf SnAg-, SnCu- und SnAgCu-Basis wurden mit Mikrolegierungszusätzen modifiziert. Die Ergebnisse zeigen, dass mikrolegierte Lote mit Eisenmetallen (Fe, Co, Ni) in Verbindung mit Elementen, die eine Kornverfeinerung (Seltene Erden) bewirken, vorteilhaft einsetzbar sind.

Als Hauptkomponente für die Mikrolegierung ist das Cobalt am besten geeignet. Es hat sich herausgestellt, dass eine Kombination von Eisenmetallen bessere Ergebnisse bringt. Dadurch wird auch die Gesamtdotierung so gering wie möglich ge-

halten. Durch die geringe Dotierung werden die physikalischen Eigenschaften der Hauptlegierung nicht verändert.

Vorteile ergeben sich

- ▶ in der feinkörnigen Struktur und Oberfläche der Lötstelle, wobei eine bessere optische Inspektion ermöglicht wird,
- ▶ in den verminderten Ablegierraten, sie ermöglichen das Löten von dünnen Leiterbahnen und Drähten.
- ▶ Mehrfachlötungen sind besser durchführbar, insbesondere wirkt sich das beim Hochtemperaturlöten aus,
- ▶ Kostenersparnisse: Die beschriebenen mikrolegierten Lote wirken material-schonend, Geräte und Material werden nicht so stark angegriffen und durch Lochfraß zerstört.

Das sind Vorteile, die mit den üblichen bleifreien Loten nicht erreicht werden können.

- ▶ Benetzungs- und Lötversuche zeigen, dass die Anwendbarkeit von mikrolegierten im Vergleich zu den nicht mikrolegierten Loten gleich ist.

Alle Anwendungsformen mit Lötendraht, Stangen- und Barrenlot sowie Lotpaste sind anwendbar, um sämtliche Lötprozesse durchführen zu können.

Ein Mikrolegierungselement allein als Lotzusatz ist nicht ausreichend. Die gefundene Lösung mit einer Kombination von Mikrolegierungselementen wurde zum Patent [7] angemeldet.

### Literatur

[1] K.-W. Moon et. al. : Experimental and Thermodynamic Assessment of Sn-Ag-Cu Solder Alloys, J. Electron. Mater. 29(2000) 1122  
 [2] US Patent 5,527,628  
 [3] EP 1464431  
 [4] EP 0985486  
 [5] M. Hansen: Aufbau der Zweistofflegierungen, Springer Verlag  
 [6] Liu, Anderson, Liu, SMIT, J. Elec. Mat., 33, 9, (2004)  
 [7] EP 0502232.1

▶ infoDIRECT 433pro506  
[www.all-electronics.de](http://www.all-electronics.de)  
 ▶ Link zur Stannol