



Investigation of microstructure and physical properties in nanocomposite solder reinforced with various percent of graphene nanosheets (SAC0307+GNSs)

S. Azghandi Rad , M. Movahedi , A. Kokabi , M. Tamizi

Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, Teheran, Iran.

Received 15 March 2022 ; Accepted 21 May 2022

Abstract

Development of electronic industries, compression of electronic equipment, and removing lead from electronic circuits for environmental issues, resulted in a significant challenge in design and development of tin-based lead-free solders with physical and mechanical properties similar to old tin-lead alloys. In this regard, the set of Sn-Ag-Cu alloys with eutectic and near eutectic compositions have been proposed to replace Sn-Pb solders. As a lead-free solder alloy, low melting point, high reliability, and compatibility with various fluxes are among the properties of this category of alloys. In order to improve the properties of the joint, these solders are sometimes reinforced with different nanoparticles. In this study, Sn0.3Ag0.7Cu compound reinforced with graphene nanosheets with different weight percentages (0, 0.05, 0.1, and 0.2) was studied. Microstructure of the alloys was investigated by scanning electron microscopy (SEM) and optical microscopy. Melting temperature, wetting behavior and electrical resistivity of the solders were evaluated. According to the results, by adding graphene nanosheets, the wetting angle of the solder first decreased and then increased. This parameter showed the optimal amount for sample containing %0.1 graphene nanosheets with a %10 reduction. The melting point and electrical resistance of the solder alloy did not change significantly with compositing. With the addition of graphene nanosheets, the thickness of the intermetallic compounds Cu₆Sn₅ present at the interface between copper and solder was reduced up to %30.

Keywords: Lead free solder, Graphene nanosheets, Intermetallic compounds, Physical Properties, Wetting.

Corresponding Author: m_movahedi@sharif.edu



بررسی ریزساختار و خواص فیزیکی لحیم نانوکامپوزیتی حاوی درصد های مختلف نانو صفحات گرافن (SAC0307+GNSs)



سجاد ازغندی راد، مجتبی موحدی، امیرحسین کوكبی، معین تمیزی

دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران.

دریافت مقاله: 1400/12/24؛ پذیرش مقاله: 1401/02/31

چکیده

با توسعه و پیشرفت صنایع الکترونیکی، اهمیت افزایش بهره‌وری مدارات الکترونیکی و همچنین حذف سرب از مدارات الکترونیکی بدلائل زیست محیطی، چالش بزرگی در زمینه طراحی و توسعه لحیم‌های نرم بدون سرب بر پایه قلع و با خواص فیزیکی و مکانیکی نزدیک به آلیاژهای قلع-سرب قدیمی ایجاد گردید. در همین راستا مجموعه آلیاژهای Sn-Ag-Cu با ترکیب یوتکتیک و ترکیبات نزدیک به آن، به عنوان آلیاژهای پیشنهادی جهت جایگزینی لحیم‌های Pb-Sn مطرح شده‌اند. به عنوان یک آلیاژ لحیم بدون سرب، نقطه ذوب پایین، قابلیت اطمینان بالای اتصالات و سازگاری با انواع فلاکس‌ها از جمله خواص این دسته از آلیاژهاست. به جهت بهبود خواص اتصال حاصل از لحیم‌کاری با این آلیاژها، از فرایند کامپوزیتی کردن با نانو ذرات مختلف استفاده می‌شود. در این پژوهش، از لحیم نرم با ترکیب $\text{Sn}_{0.3}\text{Ag}_{0.7}\text{Cu}$ تقویت شده با نانوصفحات گرافن با درصد وزنی‌های مختلف (0/05، 0/1، 0/2)، استفاده شد. به جهت مشاهدات ریزساختاری از میکروسکوپ‌های نوری و الکترونی روبشی استفاده گردید. آزمون‌های فیزیکی از جمله اندازه‌گیری نقطه ذوب، ترشوندگی و مقاومت الکتریکی به جهت بررسی میزان اطمینان به آلیاژ لحیم، انجام شد. براساس نتایج بدست آمده با افزودن نانوصفحات گرافن زاویه ترشوندگی لحیم ابتدا کاهش و سپس افزایش می‌یابد. این پارامتر در مورد نمونه لحیم حاوی 0/1% نانوصفحات گرافن با 10% کاهش حد بهینه را نشان می‌دهد. نقطه ذوب آلیاژ لحیم نیز با افزایش درصد نانوصفحات گرافن تغییر قابل توجهی را نشان نداد. علاوه بر این، با افزودن نانوصفحات گرافن، ضخامت ترکیبات بین فلزی Cu_6Sn_5 موجود در فصل مشترک اتصال بین مس و لحیم، 30% کاهش را در مورد نمونه حاوی 0/1% گرافن نسبت به نمونه بدون گرافن نشان داد.

کلمات کلیدی: لحیم نرم نانوکامپوزیتی، نانوصفحات گرافن، ترکیبات بین فلزی، خواص فیزیکی، ترشوندگی.

* نویسنده مسئول، پست الکترونیکی: m_movahedi@sharif.edu

1- مقدمه

الکترونیکی، سیستم‌ها و بردهای الکترونیکی می‌بایست امکان عبور دانسیته جریان‌های بالاتر، کارایی بهتر، طول عمر بیشتر و درعین حال اندازه کوچک‌تر داشته باشند. در حال حاضر، در

با توجه به پیشرفت روزافزون صنعت الکترونیک در سال‌های اخیر و روند رو به رشد کوچک‌سازی و فشرده‌سازی تجهیزات

خواص مناسب‌شان ازجمله نقطه ذوب پایین (217°C) و سازگاری با بیشتر فلاکس‌ها موردتوجه محققان‌اند [7]. پیشرفت فناوری در صنایع الکترونیک، نیاز این صنایع به لحیم‌هایی با خواص مکانیکی، حرارتی و الکتریکی برتر را بیش از قبل محسوس می‌سازد و لحیم‌های کامپوزیتی به‌منظور تأمین این نیازها پدید آمده‌اند. نانو کامپوزیت‌ها دسته‌ای از مواد هستند که شامل ترکیبی از دو یا چند فاز متفاوت می‌باشند، به‌گونه‌ای که حداقل یکی از فازها در اندازه نانومتری (کمتر از 100nm) قرار داشته باشد. ظهور نانو کامپوزیت‌ها، تحولی اساسی در خواص مکانیکی و حرارتی مواد ایجاد کرده است.

لازمه برقراری یک اتصال لحیم تشکیل یک فیلم نازک، یکنواخت و پیوسته از ترکیبات بین فلزی بین لحیم و زیرلایه است. ضخامت، مورفولوژی و ماهیت ترکیبات بین فلزی تأثیر مستقیم بر خواص و عمر اتصال دارد و طبعاً لایه‌های بین فلزی ضخیم منجر به افت خواص و کارایی اتصال می‌شوند. کامپوزیت سازی و افزودن ذرات تقویت‌کننده به ترکیب آلیاژ لحیم نرم از راه‌کارهای مؤثر بر کاهش ضخامت ترکیبات بین فلزی و نیز اصلاح ریزساختار آن‌هاست. جهت کامپوزیت سازی آلیاژ لحیم نرم دو گروه از ذرات مورد استفاده قرار می‌گیرند: فعال مانند گرافن و خشتی مانند اکسیدهای فلزی.

این پژوهش با هدف ساخت و مشخصه‌یابی آلیاژ لحیم نرم نانوکامپوزیتی انجام شده است. برای تهیه آلیاژ لحیم، پودر لحیم نرم آلیاژی کم نقره Sn-0.3Ag-0.7Cu به همراه درصد‌های مختلف نانوذرات گرافن به روش مکانیکی مخلوط شد و با افزودن فلاکس به پودر حاصل خمیر لحیم آماده گردید. پس از آن فرایند لحیم‌کاری شارش مجدد بر روی زیرلایه مسی انجام و خواص فیزیکی لحیم و ریزساختار اتصال، مورد بررسی قرار گرفت.

2- مواد و روش پژوهش

در این پژوهش آلیاژ Sn-0.3Ag-0.7Cu (SAC0307) به‌عنوان آلیاژ زمینه لحیم انتخاب گردید. این آلیاژ بصورت پودر تهیه شد. مورفولوژی پودر لحیم بصورت کروی و توزیع اندازه

صنایع میکروالکترونیک هر اتصال لحیم برای انتقال $0/2\text{A}$ جریان الکتریکی طراحی شده است که در چند سال آینده به دو برابر می‌رسد. این بدان معناست که دانسیته جریان میانگین در یک اتصال لحیم به قطر $50\text{ }\mu\text{m}$ به حدود 10^4 A/cm^2 خواهد رسید. با کوچک‌سازی اندازه اتصالات و درعین حال تحمل دانسیته جریان الکتریکی بالاتر طبق گرمایش ژول در هر روشن و خاموش شدن مدار الکترونیکی، دمای اتصال لحیم به بالای 100°C می‌رسد که این دما حدود 80% دمای ذوب یک آلیاژ لحیم نرم است، لذا نفوذ آتم‌ها و خزش به‌آسانی در هر سیکل اتفاق می‌افتد. علاوه بر این در حین روشن و خاموش کردن وسایل الکترونیکی، مدارهای الکترونیکی گرم و سرد می‌شوند و لذا خستگی حرارتی-مکانیکی را به دلیل تنش‌های ناشی از اختلاف ضریب انبساط حرارتی بین آلیاژ لحیم، زیرلایه و اجزاء دیگر تجربه می‌کنند [1-5].

لحیم‌کاری نرم یک فرایند اتصال دهی متالورژیکی شناخته شده است که در آن از یک ترکیب آلیاژی مشخص بسته به خواص مورد انتظار به‌عنوان فلزپرکننده با نقطه ذوب کمتر از 450°C استفاده می‌شود [6]. در صنایع الکترونیک، لحیم‌کاری در اتصال دهی و مونتاژ تراشه‌ها و سایر اجزای الکترونیکی به زمینه مسی نقشی حیاتی را بازی می‌کند. آلیاژ لحیم، به‌عنوان یک ماده اتصال‌دهنده، برقراری خواص الکتریکی، حرارتی و مکانیکی را در یک اتصال الکترونیکی تأمین می‌کند. با ممنوعیت استفاده از سرب و ترکیبات سرب‌دار در صنایع مختلف توجهات به لحیم‌های نرم بدون سرب بیشتر شد و تلاش‌ها جهت توسعه و بهبود خواص آن‌ها افزایش یافت.

لزوم حذف سرب از صنعت به دلیل تأثیرات مخربی که بر سلامت انسان‌ها و محیط‌زیست می‌گذارد باعث شده است تا تحقیقات بسیاری در زمینه تولید آلیاژهای لحیم بدون سرب مورد استفاده برای لحیم‌کاری نرم که بتوانند خواص مورد الکتریکی و حرارتی را تأمین کنند، انجام شود. در همین راستا مجموعه آلیاژهای Sn-Ag-Cu با ترکیب یوتکتیک و ترکیبات نزدیک به آن به‌عنوان آلیاژهای پیشنهادی جهت جایگزینی لحیم‌های Sn-Pb مطرح شده‌اند. این دسته از آلیاژها به دلیل

2-1- فرایند لحیم کاری شارش مجدد

با هدف مطابقت هرچه بیشتر با شرایط لحیم کاری در صنعت الکترونیک از فویل مسی خالص (99/99%) به ضخامت $500\text{ }\mu\text{m}$ استفاده شد. جهت آماده سازی سطح فویل، سمباده زنی تا درجه 1000 و چربی زدایی با استون انجام شد. سپس حجم مشخصی از لحیم نانوکامپوزیتی (مطابق شکل (2-الف)) بوسیله شابلون روی سطح مانند طرح اتصال BGA پزینت شد.

برای لحیم کاری شارش مجدد، از یک آون هوا گردشی با کنترل دقیق پروفیل دمایی استفاده شد. به این صورت که ابتدا کوره از دمای محیط با طی یک مسیر حرارتی مشخص به دمایی کمی بالاتر از دمای ذوب آلیاژهای لحیم ($250\text{ }^{\circ}\text{C}$) می رسد و پس از تقریباً 1 دقیقه ماندن در دماهایی بالاتر از دمای ذوب، المنت ها خاموش شده و سیکل هوای فشرده جهت سرد شدن داخل آون جریان می یابد. سپس نمونه ها از کوره خارج شدند تا مورد مطالعه قرار گیرند (مطابق شکل 2-ب). شکل (3) نمودار پروفیل دمایی فرایند لحیم کاری شارش مجدد در این پژوهش را نشان می دهد.

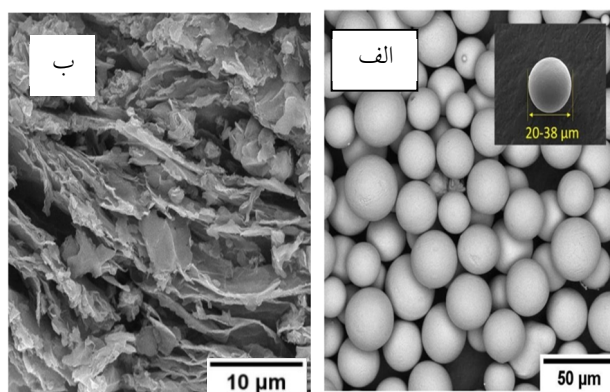
2-2- تعیین دمای ذوب

جهت تعیین رفتار حرارتی پودر لحیم آلیاژی Sn0.3Ag0.7Cu و نیز تغییرات احتمالی نقطه ذوب آلیاژ لحیم پایه پس از اضافه نمودن درصدهای مختلف از نانوصفحات گرافن، از روش گرماسنج افتراقی (DSC) در اتمسفر محافظ نیتروژن و با نرخ حرارت دهی $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و تا دمای $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ استفاده گردید. دمای ذوب لحیم پایه و لحیم های کامپوزیتی از روی پیک منحنی های حاصل از این آزمون بدست می آید. بمنظور بدست آوردن دمای شروع و پایان تحول ذوب، برون یابی نواحی ای از منحنی DSC با بیشترین و کمترین شیب نسبت به محور دما انجام می شود [9].

2-3- اندازه گیری ترشوندگی

آزمون ترشوندگی براساس اندازه گیری دقیق زاویه تماس و روابط میان انرژی های سطحی در سیستم، میزان قابلیت ترشوندگی و پخش شدن مذاب لحیم در دمای حدود $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ -

شکل (1-الف) تصویر مورفولوژی پودر آلیاژ $20-38\text{ }\mu\text{m}$ است. مشخصات فیزیکی و مکانیکی این آلیاژ را نشان می دهند. جهت تقویت لحیم آلیاژی پایه از نانوصفحات گرافن استفاده شد که مورفولوژی آن در شکل (1-ب) آمده است.

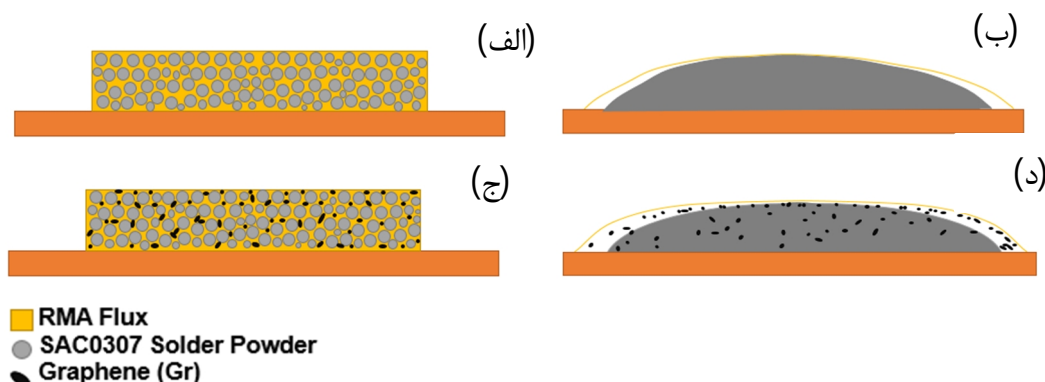


شکل 1- تصویر FE-SEM الف- پودر آلیاژ لحیم پایه SAC0307
ب- نانوصفحات گرافن.

جدول 1- مشخصات فیزیکی و مکانیکی آلیاژ لحیم SAC0307 [8]

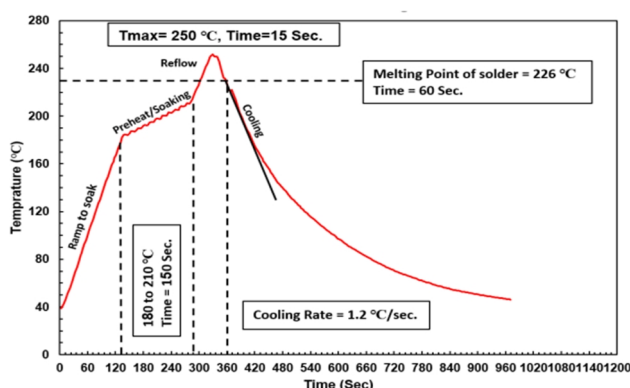
4/7 m/g ³	دانسیته
226 °C	دمای ذوب
0/17 J/kg°C	ظرفیت گرمایی ویژه
14 HV	سختی
29/5 MPa	استحکام کششی
22-27%	کرنش شکست

لحیم نانو-کامپوزیتی مورد استفاده از ترکیب پودر آلیاژ Sn0.3Ag0.7Cu با نانوصفحات گرافن با درصد وزنی های مختلف (0/2 و 0/1 و 0/05، 0 درصد) و سپس افزودن فلاکس، تهیه شد. بدین صورت که ابتدا برحسب درصد وزنی های مورد نظر پودر آلیاژ لحیم و گرافن مخلوط و هر کدام به مدت 20 دقیقه در دستگاه همزن مکانیکی (در دما و اتمسفر اتاق)، هم زده شدند تا توزیع یکنواختی از پودر آلیاژ لحیم نانو کامپوزیتی بدست آید. سپس پودر حاصل با فلاکس رایج خمیر لحیم های الکترونیک با نسبت 89% وزنی پودر آلیاژی و 11% وزنی فلاکس ترکیب و یکنواخت شد.

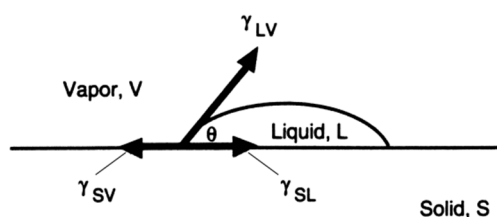


شکل 2- شماتیک طرح اتصال BGA (الف) و (ب) نمونه آلیاژ لحیم پایه بدون گرافن پس از پرینت لحیم و پس از خارج کردن از کوره، (ج) و (د) نمونه آلیاژهای لحیم نانو کامپوزیتی گرافن دار پس از پرینت لحیم و بعد از خارج کردن از کوره.

زوایای تصویر (زاویه سایه لحیم در دوربین) میانگین دو سمت لحیم، اندازه گیری شد. برای اندازه گیری زاویه ترشوندگی پس از پاک سازی سطح لحیم ها از بقایای فلاکس، مقطع نمونه ها مانت شد و زاویه ترشوندگی برای هر کدام از نمونه ها توسط تصاویر حاصل از میکروسکوپ نوری بدست آمد.



شکل 3- پروفیل دمایی فرایند لحیم کاری شارش مجدد مورد استفاده در این پژوهش.



شکل 4- نیروهای کشش سطحی که در اثر تر شدن سطح جامد ایجاد می شود [10].

2-4- بررسی های ریزساختاری

به منظور بررسی ریزساختار لحیم نرم نانو کامپوزیتی، مشاهده مورفولوژی و نحوه توزیع فازهای مختلف، ضخامت و مورفولوژی ترکیبات بین فلزی تشکیل شده در فصل مشترک

50 بالاتر از دمای لیکوئیدوس مشخص می کند. تر شدن سطح یک جامد توسط مذاب به سه نوع انرژی مطابق شکل (4) مرتبط است که عبارت است از:

1- کشش سطحی مذاب لحیم و سطح جامد مورد اتصال (γ_{SL})

2- کشش سطحی مذاب لحیم و بخار موجود (γ_{LV})

3- کشش سطحی بخار و سطح جامد مورد اتصال (γ_{SV})

که این موارد در معادله یانگ آمده است:

$$\theta \gamma_{SL} = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} \cos \theta \quad (1)$$

زاویه ترشوندگی معیاری از میزان پخش مذاب روی سطح است. بنا به معادله فوق اگر زاویه θ کمتر از 90° باشد یعنی $\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$ ، این عدم تعادل در انرژی های سطحی موجب فراهم آمدن انرژی فعال سازی جهت پخش مذاب روی سطح را فراهم می کند. اگر $90^\circ < \theta < 180^\circ$ باشد ترشوندگی قطرات مذاب روی سطح ناقص خواهد بود. بنابراین واضح است هر چه زاویه ترشوندگی کم تر باشد سطحی که توسط مذاب تر می شود، افزایش می یابد. با بازنویسی معادله 1، معادله 2 بدست می آید [10]:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (2)$$

شماتیک تجهیزات مورد استفاده برای این آزمایش در شکل (5) ارائه شده است. بدین منظور، حجم مشخصی از خمیر لحیم بر روی زیرلایه مسی پرینت شد. زیرلایه مسی حامل لحیم روی یک المنت صفحه ای قرار گرفت و حرارت داده شد تا لحیم ذوب شود. روند ذوب لحیم و پخش مذاب روی زیرلایه توسط دوربین فیلمبرداری ثبت گردید. در دماهای مختلف از سیستم عکس تهیه شد و با استفاده از نرم افزار آنالیز تصویر Image J

1A قرار گرفتند و میزان افت ولتاژ در طول هر نمونه اندازه‌گیری شد. مقاومت الکتریکی ورق‌ها از رابطه (3) بدست آمد که در رابطه فوق G ضریب تصحیح و وابسته به شکل قطعه تحت آزمایش است و از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$R = G \frac{V}{I} \quad (3)$$

که در رابطه فوق G ضریب تصحیح و وابسته به شکل قطعه تحت آزمایش است و از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$G = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot t \cdot T_2 \left(\frac{t}{s} \right) \quad (4)$$

t ضخامت فویل و s فاصله پروب‌های دستگاه اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی است. به ازای $t \ll s$ تابع $T_2 \left(\frac{t}{s} \right)$ برابر 1 می‌شود و در نتیجه مقدار مقاومت ویژه از رابطه (5) قابل محاسبه خواهد بود.

$$R = 4.5324 \times t \frac{V}{I} \quad (5)$$

3- نتایج و بحث

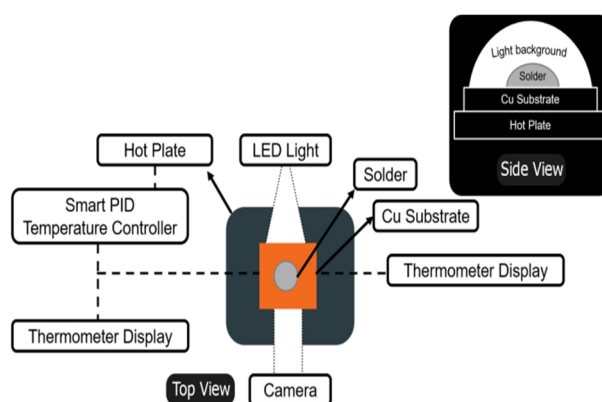
3-1- دمای سالدوس و لیکوئیدوس آلیاژهای لحیم پایه

نانوکامپوزیتی

دما و دامنه ذوب یک لحیم، عامل مهمی در طراحی فرایند لحیم‌کاری است و یک آلیاژ لحیم مناسب، باید دمای ذوب پایین و دامنه ذوب باریکی داشته باشد. شکل (6) نمودار DSC آلیاژ لحیم پایه و آلیاژهای لحیم نانوکامپوزیتی را نشان می‌دهد. جدول (2) نیز بیانگر دماهای بحرانی نمونه‌های لحیم پایه و لحیم‌های کامپوزیتی با درصدهای مختلف گرافن است که از منحنی‌های آنالیز گرماسنج افتراقی (DSC) بدست آمده است. بنا به نتایج حاصل از پژوهش لیمنگ و همکاران [11] با افزودن نانوصفحات گرافن دمای ذوب آلیاژ لحیم نانو کامپوزیتی نسبت به آلیاژ لحیم پایه کمی کاهش می‌یابد. در مورد آلیاژ لحیم پایه SAC0307، یک پیک گرماگیر از منحنی DSC در دمای $226/8^\circ\text{C}$ بدست می‌آید که تعیین کننده دمای ذوب لحیم است. بر اساس داده‌های حاصل از این آنالیز، دمای ذوب لحیم (T_L) با کامپوزیت‌سازی به آرامی کاهش می‌یابد، از $226/8^\circ\text{C}$ برای آلیاژ لحیم پایه تا 224°C برای آلیاژ لحیم نانوکامپوزیتی حاوی 0/2% درصد نانوصفحات گرافن، که تغییر قابل توجهی نیست.

لحیم-زیرلایه مسی در نمونه‌های مختلف، نمونه‌های BGA مقطع زده و مانت شدند. سپس با استفاده از روش متداول آماده‌سازی متالوگرافی سمباده‌زنی تا شماره 5000 و پولیش کاری با محلول آلومینا انجام شد.

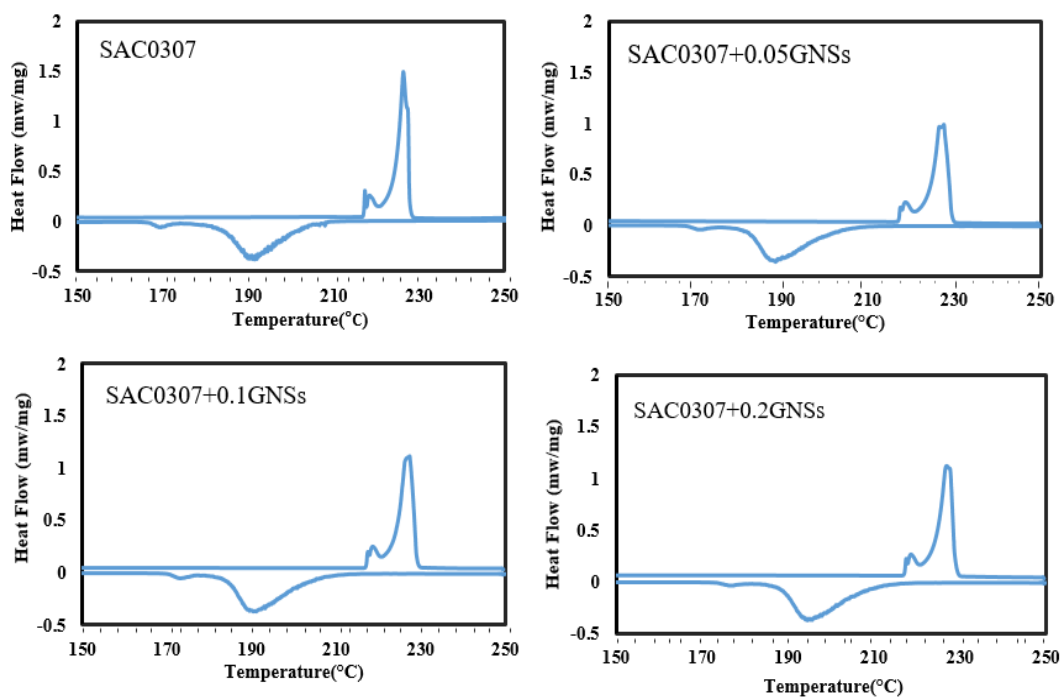
نمونه‌ها پس از شستشو با استون به مدت 5 ثانیه با محلول $2\%\text{HCl} + 5\%\text{HNO}_3 + 93\%\text{CH}_3\text{OH}$ ریزساختار لحیم و فصل مشترک آن با زیرلایه با استفاده از میکروسکوپ نوری Olympus مدل BX51M با دوربین Clemex و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) مجهز به آنالیزور طیف‌سنج تفرقی اشعه ایکس (EDS) بررسی شد. برای شناسایی فازهای ریزساختاری نیز از روش پراش پرتو ایکس (XRD) بهره برده شد. به منظور اندازه‌گیری ضخامت میانگین ترکیبات بین‌فلزی، نرم افزار Image J مورد استفاده قرار گرفت. بطوری‌که مساحت کل ترکیبات بین فلزی نسبت به طول اندازه‌گیری شده بیانگر میانگینی از ضخامت ترکیبات بین فلزی است.



شکل 5- شماتیک تجهیزات مورد استفاده جهت انجام آزمون ترشوندگی.

2-5- اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی

جهت بررسی و مقایسه اثر فرایند کامپوزیت‌سازی بر مقاومت الکتریکی آلیاژ لحیم پایه، با استفاده از دستگاه پروب چهار نقطه‌ای مقاومت الکتریکی نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. بدین منظور، حجم مشخصی از خمیر لحیم هر آلیاژ را بر روی زیرلایه مسی پرینت کرده و فرایند لحیم‌کاری شارش مجدد انجام شد. سپس سطح هر نمونه تمیزکاری و با استون شسته شد. نمونه‌های مختلف پس از تمیزکاری سطحی تحت جریان



شکل 6- نمودار DSC آلیاژ لحیم پایه و آلیاژهای لحیم نانوکامپوزیتی.

جدول 2- دماهای مشخص از نتایج حاصل از آنالیز DSC

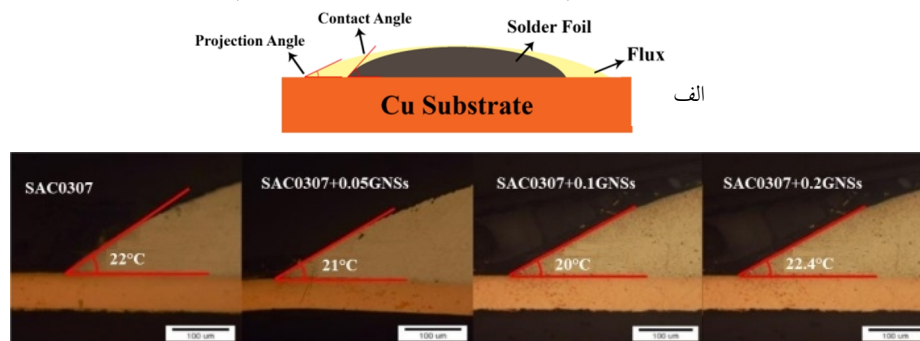
Composition solder	$T_s(^{\circ}\text{C})$	$T_L(^{\circ}\text{C})$	Undercooling
SAC0307	220.1	226.8	15.1
SAC0307+0.05Gr	218.9	225.5	14.9
SAC0307+0.1Gr	217.4	225.1	13.64
SAC0307+0.2Gr	216.5	224.0	10.4

3-2- زاویه ترشوندگی و زاویه تصویر آلیاژهای لحیم پایه و

نانوکامپوزیتی با زیرلایه مسی

شکل (7-الف و 7-ب) به ترتیب تصویر شماتیک زوایای تصویر و ترشوندگی در فرایند لحیم کاری آلیاژهای لحیم روی زیرلایه مسی و اندازه زوایای ترشوندگی برای آلیاژهای لحیم پایه و نانوکامپوزیتی را نشان می دهد. بررسی رفتار ترشوندگی آلیاژ لحیم پایه و آلیاژ لحیم نانوکامپوزیتی حاوی 0/1 درصد گرافن با اندازه گیری زاویه تصویر حین فرایند لحیم کاری انجام شد. شکل (8) به ترتیب نمودار تغییرات میانگین اندازه زاویه ترشوندگی برای آلیاژهای لحیم پایه و نانوکامپوزیت شده با گرافن را در سه دمای مختلف نشان می دهد. در یک دمای مشخص، با افزایش درصد نانوصفحات گرافن، زاویه ترشوندگی ابتدا کاهش و سپس افزایش پیدا کرده است.

با افزودن 0/1% گرافن به آلیاژ لحیم پایه، دمای سالدوس نیز (T_s) نسبت به لحیم بدون گرافن $2/7^{\circ}\text{C}$ کاهش یافته است. کامپوزیت سازی تحت تبرید آلیاژهای لحیم را کاهش می دهد. برای نمونه حاوی 0/2% نانوصفحات گرافن مقدار تحت تبرید به $10/4^{\circ}\text{C}$ می رسد که کاهش 30 درصدی را نسبت به تحت تبرید آلیاژ لحیم پایه نشان می دهد. از طرفی حضور نانوصفحات گرافن در مذاب لحیم امکان جوانه زنی غیرهمگن را فراهم کرده و باعث ریزش ترکیبات بین فلزی موجود در لحیم نهایی (Cu_6Sn_5 و Ag_3Sn) می شوند. این اثرات باعث افزایش نسبت سطح به حجم هر واحد لحیم می شوند. پخش یکنواخت نانوصفحات گرافن، سطح مؤثر ریزساختار حاصل را افزایش داده و حرارت لازم جهت ذوب لحیم کامپوزیتی و نقطه ذوب آن کمی کاهش می یابد [11].



شکل 7- الف- تصویر شماتیک زوایای ترشوندگی و تصویر در فرآیند لحیم کاری آلیاژهای لحیم روی زیرلایه مسی و ب- زوایای ترشوندگی برای آلیاژهای لحیم پایه و نانوکامپوزیتی.

حاوی ۰/۱٪ گرافن به این دلیل است که بخشی از نانوصفحات گرافن بدلیل شناور شدن در فلاکس، گرانروی آن را افزایش داده و طبعاً پخش شونده‌گی را برای این آلیاژ کاهش می‌دهد.

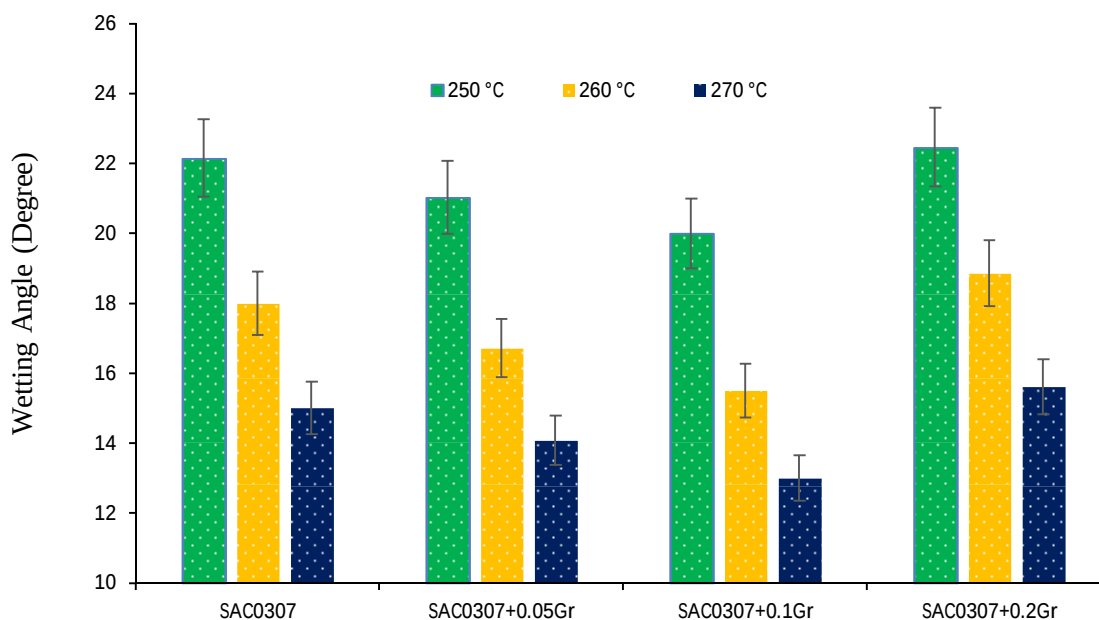
3-3- مقاومت الکتریکی آلیاژهای لحیم پایه و نانوکامپوزیتی
 شکل (11) نتایج حاصل از اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی آلیاژهای لحیم کامپوزیت شده با نانوصفحات گرافن و پایه را نشان می‌دهد. مقاومت الکتریکی نانوصفحات گرافن، $0/01 \Omega \mu m$ است که در مقایسه با مقاومت الکتریکی قلع $(0/115 \Omega \mu m)$ مقدار بسیار کمی است. ساختار تخت شش ضلعی (هگزاگونال) گرافن باعث می‌شود که الکترون‌ها مقاومت بسیار کمی در عبور از آن‌ها حس کرده و آزادانه و با سرعت بالا حرکت کنند. در نتیجه گرافن انتقال جریان الکتریکی بسیار خوبی حتی بیش از مس با مقاومت الکتریکی $0/0168 \Omega \mu m$ دارد. براساس نتایج، مقاومت الکتریکی آلیاژ حاوی 0/1٪ گرافن نزدیک به 1 درصد افت را نشان می‌دهد که تغییر قابل توجهی نیست حال آنکه این مقدار برای آلیاژ حاوی 0/2٪ گرافن به 4 درصد می‌رسد. بنا به پژوهش یانگ و همکاران افزودن مقادیر بیشتر از 0/025٪ گرافن هدایت الکتریکی آلیاژ لحیم را بدلیل امکان تجمع ناهنجاری‌ها در مرزخانه‌ها و پراکندگی الکترون‌ها کاهش می‌دهد [12].

3-4- ریزساختار فصل مشترک لحیم پایه و لحیم‌های نانو کامپوزیتی با زیرلایه مسی
 تصاویر میکروسکوپ نوری و FE-SEM از ریزساختار فصل مشترک آلیاژ لحیم پایه و لحیم‌های نانو کامپوزیتی با زیرلایه مسی در شکل (12) نشان داده شده است.

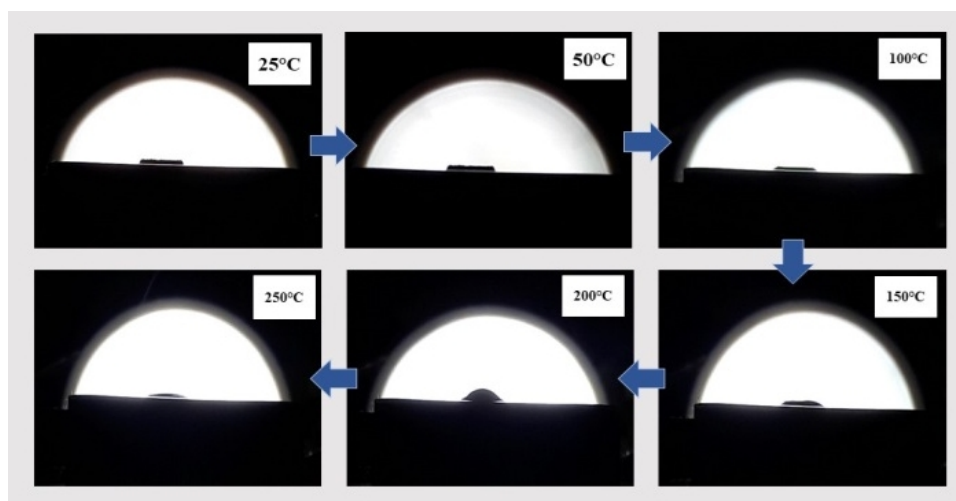
افزودن نانوصفحات گرافن تا ۰/۱٪ زاویه ترشوندگی را به میزان 10٪ کاهش می‌دهد. نانوصفحات گرافن ساختار هگزاگونال لانه زنبوری دارند که از پیوندهای کربن-کربن تشکیل شده و مولکول‌هایی غیرقطبی هستند [11]. حین لحیم کاری، این ذرات در تماس با اسید غیرقطبی موجود در ترکیب فلاکس قرار می‌گیرد و جذب یکدیگر می‌شوند، بنابراین کشش سطحی بین فلاکس و لحیم نانوکامپوزیتی کاهش می‌یابد.

بنا به رابطه (2) در صورتی که $\gamma_{SV} - \gamma_{SL}$ بدون تغییر بماند، کاهش γ_{SL} باعث افزایش $\cos \theta$ شده و طبعاً زاویه ترشوندگی کاهش می‌یابد. اما در مورد آلیاژ حاوی 0/2٪ گرافن، نانوصفحات گرافن همراه با فلاکس به بیرون پس‌زده می‌شود و منجر به افزایش گرانروی و افزایش زاویه ترشوندگی می‌شود. در مورد اثر دمای لحیم کاری بر زاویه ترشوندگی با توجه به نمودار افزایش دما منجر به کاهش زاویه ترشوندگی شد، زیرا بالاتر بودن دمای مذاب لحیم (وجود فوق‌گداز)، گرانروی را کاهش می‌دهد و پخش مذاب روی سطح را تسهیل می‌کند. شکل‌های (9 و 10) به ترتیب روند تغییرات زاویه تصویر برای آلیاژ لحیم حاوی 0/1٪ گرافن با دما و نمودار تغییرات زاویه تصویر برای آلیاژهای لحیم پایه و نانوکامپوزیت شده با 0/1٪ گرافن را برای بازه دمایی $50^\circ C$ تا $300^\circ C$ نشان می‌دهند. با افزایش دما تا $150^\circ C$ بدلیل ذوب فلاکس و فعال شدن اسیدهای آن و واکنش با اکسیدهای موجود مقداری بخار به صورت حباب تشکیل می‌شود که زاویه تصویر را افزایش می‌دهد (تا $210^\circ C$). با افزایش دما و ذوب پودر آلیاژ لحیم این روند کاهشی می‌شود و زاویه تصویر از حدود 50 درجه به 5 تا 10 درجه می‌رسد. بیشتر بودن زاویه تصویر برای آلیاژ

ب



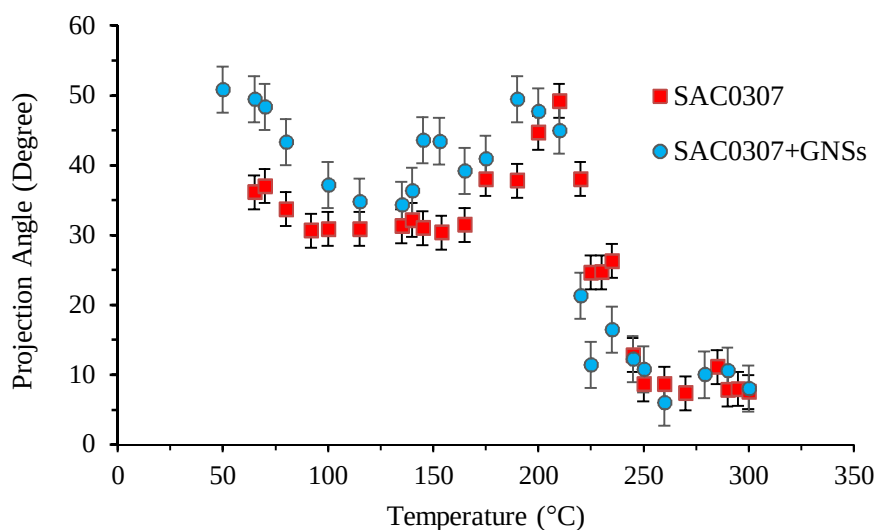
شکل 8- نمودار میانگین اندازه زاویه ترشوندگی برای آلیاژهای لحیم نانو کامپوزیتی در سه دمای مختلف.



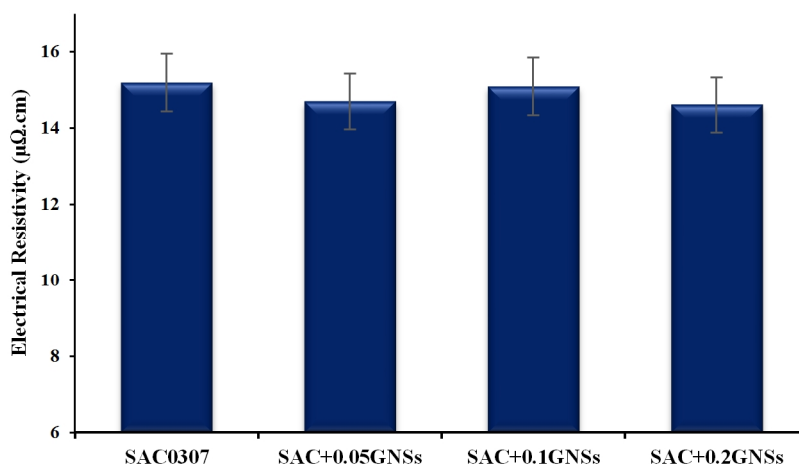
شکل 9- روند تغییرات زاویه تصویر برای آلیاژ لحیم حاوی 0/1% گرافن با دما.

ضخامت و مورفولوژی ترکیبات بین فلزی فصل مشترکی تغییر می‌کند، به طوری که با افزایش درصد گرافن، میانگین ضخامت بین فلزی Cu_6Sn_5 کاهش یافته و مورفولوژی ترکیبات بین فلزی فصل مشترکی از حلزونی نامقارن و خشن به سمت حلزونی ظریف و متقارن متمایل می‌شود (شکل 12-الف تا 12-پ)، حضور نانوصفحات گرافن به دلیل سطح ویژه بالایی که دارند به عنوان مانع نفوذ اتمی عمل کرده و آن را کاهش می‌دهند. بنابراین ساختار ترکیبات بین فلزی ظریف‌تر شده و ضخامت این ترکیبات بین فلزی کاهش می‌یابد، این موارد در

جهت برقراری یک اتصال لحیم مطمئن، باید یک لایه پیوسته و یکنواخت از ترکیبات بین فلزی در فصل مشترک اتصال تشکیل شود. بدین منظور نیاز است تا مذاب لحیم سطح اتصال مورد نظر را سریع و کامل‌تر کند، با زیرلایه واکنش دهد تا یک لایه پایدار از ترکیبات بین فلزی (IMC) در فصل مشترک تشکیل گردد. تشکیل ترکیبات بین فلزی و برقراری اتصال می‌شود. تصاویر ریزساختاری ترکیبات بین فلزی با مورفولوژی حلزونی را نشان می‌دهد که ضخامت آن‌ها در نمونه‌های مذکور، متفاوت است. با افزودن نانوصفحات گرافن به ترکیب لحیم پایه،



شکل 10- نمودار زاویه تصویر آلیاژهای لحیم پایه و نانوکامپوزیت شده با 0/1% گرافن.



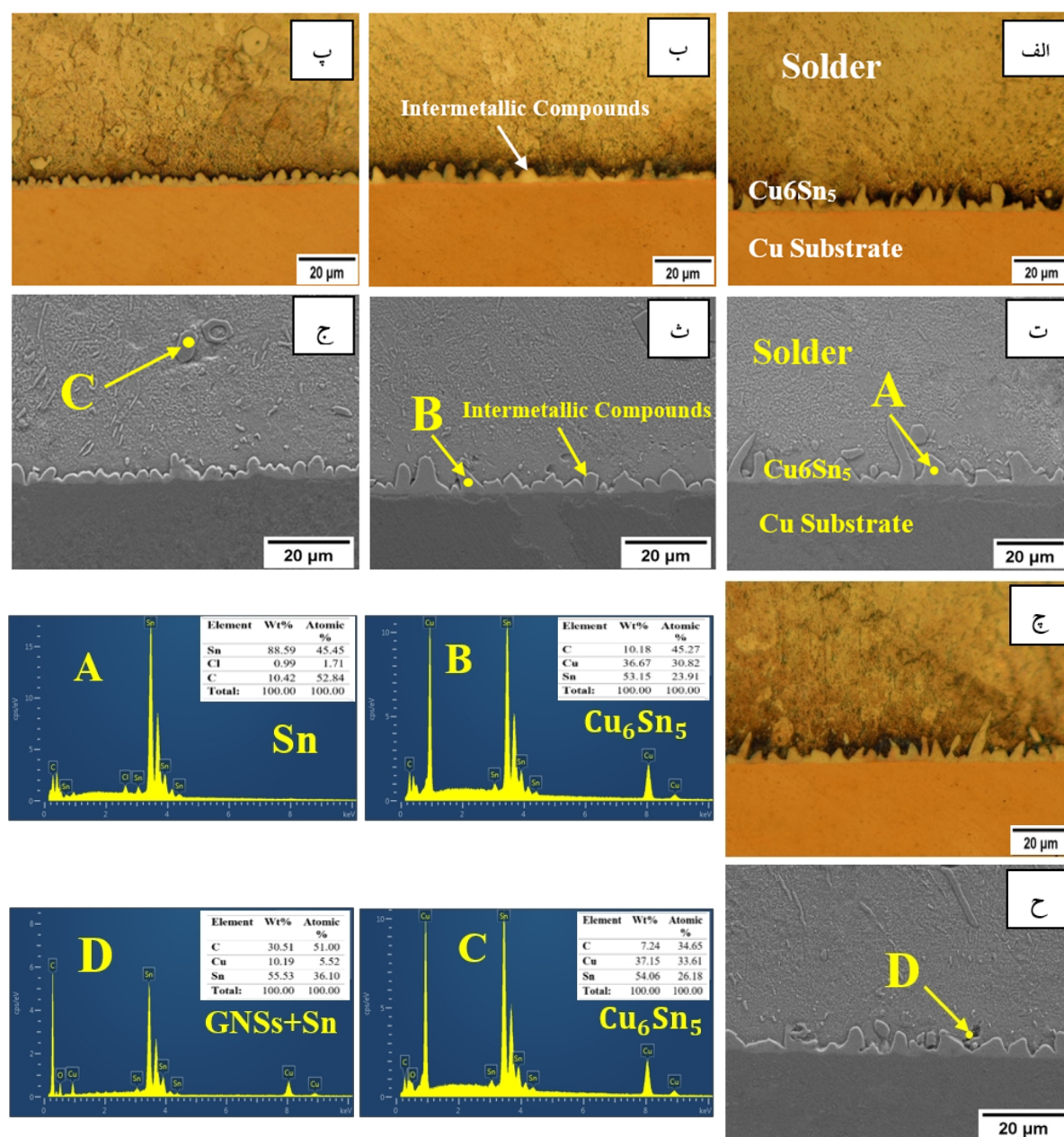
شکل 11- نمودار نتایج اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی آلیاژهای لحیم پایه و آلیاژهای لحیم نانو کامپوزیتی.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش جهت توسعه ساخت لحیم‌های نانو کامپوزیتی بدون سرب، ساخت و مشخصه‌یابی آلیاژ لحیم نانو کامپوزیتی از خانواده Sn-Ag-Cu، تقویت شده با نانوصفحات گرافن مدنظر قرار گرفت و خواص متالورژیکی و فیزیکی آن‌ها با آلیاژ لحیم پایه SAC0307 مورد مقایسه قرار گرفت. موارد ذیل به‌عنوان گزیده‌ای از نتایج آمده است:

-افزودن نانوصفحات گرافن تغییر قابل توجه و محسوسی در دمای ذوب و هدایت الکتریکی ایجاد نکرد که نشان دهنده عدم اثر منفی کامپوزیت‌سازی بر خواص آلیاژ لحیم پایه است.
-افزودن 0/1% نانوصفحات گرافن، با کاهش کشش سطحی بین فلاکس و لحیم نانوکامپوزیتی، ترشوندگی آلیاژ را بهبود بخشیده

مورد نمونه حاوی ۰/۱% گرافن بهترین حالت را دارند (شکل 12-ج). در مورد نمونه حاوی 0/2% گرافن، تجمعات نانوصفحات گرافن به دلیل نیروی واندروالسی [13-15] بیش‌ازمنجر به ایجاد نواحی سیاه رنگ در ریزساختار و کاهش اثر کامپوزیت‌سازی می‌شود (شکل 12-ح). ضخامت ترکیبات بین فلزی فصل مشترکی برای هرکدام از آلیاژها در شکل (13) آورده شده است. بر اساس نتایج با افزودن 0/05، 0/1 و 0/2 درصد وزنی نانوصفحات گرافن به آلیاژ پایه، ضخامت ترکیبات بین فلزی تشکیل شده در فصل مشترک لحیم-زیرلایه مسی به ترتیب 27، 35 و 11 درصد کاهش می‌یابد که بیشترین کاهش ضخامت برای بین فلزی‌های فصل مشترکی در آلیاژ لحیم نانوکامپوزیت شده با 0/1% بدست آمد.



شکل 12- تصاویر میکروسکوپ نوری ریز ساختار آلیاژهای الف - SAC0307 ب - SAC+0.05%GNSs پ - SAC+0.1%GNSs

چ - SAC+0.2%GNSs و تصاویر میکروسکوپ الکترونی ریزساختار آلیاژهای ت - SAC0307 - SAC+0.05%GNSs

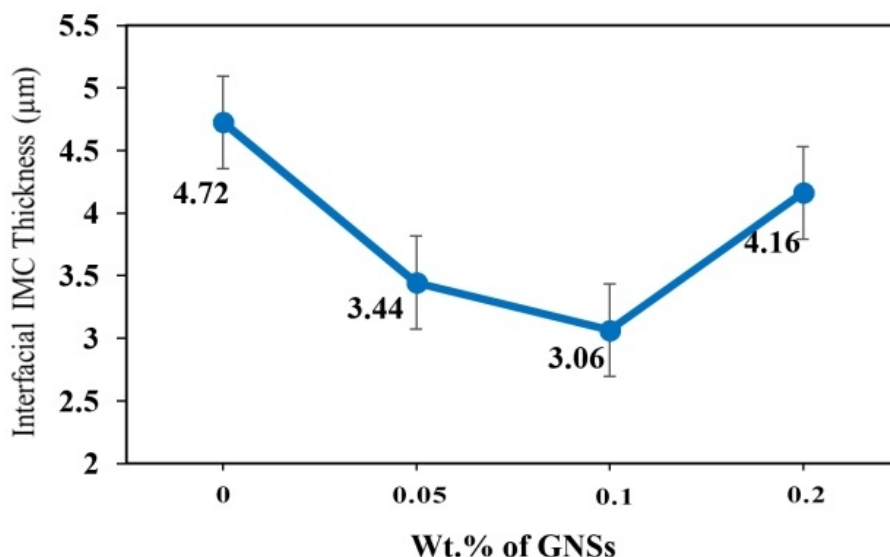
SAC+0.2%GNSs - τ SAC+0.1%GNSs - τ

فصل مشترکی می‌شوند. برای نمونه حاوی 0/2% گرافن تجمع نانوصفات گرافن که بدلیل وجود نیروی واندروالسی بین‌شان صورت می‌گیرد، منجر به کاهش اثرات مثبت کامپوزیت سازی شد.

- به عنوان آلیاژ جایگزین برای لحیم‌های سرب دار و آلیاژی با خواص فیزیکی - ریزساختاری بهتر نسبت به آلیاژهای لحیم

و زاویه ترشوندگی را به میزان 10 درصد کاهش داد.

-نتایج بررسی‌های ریزساختاری نشان داد در اثر کامپوزیت سازی مورفولوژی ترکیبات بین فلزی فصل مشترک اتصال از حالت حلزونی نامنظم به حلزونی منظم متمایل شده و ضخامت آن‌ها تا 30 درصد کاهش می‌یابد. نانوصفحات گرافن بعنوان مانع نفوذ عمل کرده و باعث کاهش ضخامت بین فلزی‌های



شکل 13- نمودار میانگین ضخامت ترکیبات بین فلزی آلیاژهای لحیم پایه و نانو کامپوزیتی.

Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *science*, 321(5887), pp.385-388.

10-Humpston, G. and Jacobson, D.M. eds., 2004. Principles of soldering. ASM international.

11-Yin, L., Zhang, Z., Zuo, C., Fang, N., Yao, Z. and Su, Z., 2020. Microstructures and properties of Sn-0.3 Ag-0.7 Cu solder doped with graphene nanosheets. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(3), pp.1861-1867.

12-Lv, Y., Yang, W., Mao, J., Li, Y., Zhang, X. and Zhan, Y., 2020. Effect of graphene nano-sheets additions on the density, hardness, conductivity, and corrosion behavior of Sn-0.7 Cu solder alloy. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(1), pp.202-211.

13-Yu, D.Q., Zhao, J. and Wang, L., 2004. Improvement on the microstructure stability, mechanical and wetting properties of Sn-Ag-Cu lead-free solder with the addition of rare earth elements. *Journal of alloys and compounds*, 376(1-2), pp.170-175.

14-Vadukumpully, S., Paul, J., Mahanta, N. and Valiyaveetil, S., 2011. Flexible conductive graphene/poly (vinyl chloride) composite thin films with high mechanical strength and thermal stability. *Carbon*, 49(1), pp.198-205.

15-Zhao, X., Zhang, Q., Chen, D. and Lu, P., 2010. Enhanced mechanical properties of graphene-based poly (vinyl alcohol) composites. *Macromolecules*, 43(5), pp.2357-23.

Sn-Ag-Cu این پژوهش آلیاژ لحیم SAC0307+0.1% GNSs

را پیشنهاد می‌دهد.

منابع

1-Chan, Y.C. and Yang, D., 2010. Failure mechanisms of solder interconnects under current stressing in advanced electronic packages. *Progress in Materials Science*, 55(5), pp.428-475.

2-Shen, J. and Chan, Y.C., 2009. Research advances in nano-composite solders. *Microelectronics Reliability*, 49(3), pp.223-234.

3-Guo, F., 2006. Composite lead-free electronic solders. In *Lead-Free Electronic Solders* (pp. 129-145). Springer, Boston, MA.

4-Subramanian, K.N., 2007. Lead-free electronic solders-Preface.

5-Wu, C.L. and Wong, Y.W., 2006. Rare-earth additions to lead-free electronic solders. In *Lead-Free Electronic Solders* (pp. 77-91). Springer, Boston, MA.

6-Manko, H.H. and Rafanelli, A.J., 2002. Solders and Soldering.

7-Abtew, M. and Selvaduray, G., 2000. Lead-free solders in microelectronics. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 27(5-6), pp.95-141.

8-Lau, J.H. and Lee, N.C., 2020. Assembly and Reliability of Lead-Free Solder Joints. Springer Nature.

9-Lee, C., Wei, X., Kysar, J.W. and Hone, J., 2008.