

České vysoké učení technické v Praze

Fakulta elektrotechnická

Katedra elektrotechnologie

***VLIV TEPLOTNÍHO  
NAMÁHÁNÍ NA VLASTNOSTI  
DESEK PLOŠNÝCH SPOJŮ***

**Disertační práce**

***Ing. Denis Froš***

*Praha, leden, 2024*

Doktorský studijní program: P0714D060003 – Elektrotechnika a komunikace

Sekce programu: Elektronika a měřicí technika (EMT)

**Školitel:** *prof. Ing. Bc. Karel Dušek, Ph.D.*

**Školitel specialista:** *Ing. David Bušek, Ph.D., Mgr. Jan Zemen, Ph.D.*



## Abstrakt

Disertační práce je věnována studii tepelných pochodů ovlivňujících vlastnosti substrátu desek plošných spojů. Během výroby desek je substrát vystaven tepelným šokům a procesům, jež mohou zhoršit nejen odolnost substrátu, ale například i životnost pájených spojů při tepelném či mechanickém zatěžování desky plošného spoje v reálném provozu. Práce se skládá z řešeršní části zaměřené na technologii desek plošných spojů. Kromě technologie produkce jsou představeny aktuální používané materiály pro jejich výrobu. Dále je nastíněna i budoucnost, kterou by materiály pro substráty mohly ubírat tak, aby byly založené na biologických zdrojích a splňovaly kritéria biodegradability. Případně by byly alespoň vyrobeny z udržitelných zdrojů a byly lehce recyklovatelné. Pozornost u představování materiálů je kladena na tepelné vlastnosti. S ohledem na experimentální činnost je v práci obsažena kapitola zabývající se povrchovými úpravami pájecích plošek a kapitola shrnující dosavadní poznatky týkající se latentního tepla u pájecích slitin.

Praktická část je složena ze dvou typů experimentů vyplývajících z vědecko-výzkumné činnosti během doktorského studia. První z nich hodnotí účinky pohlcování či uvolňování latentního tepla na expanzi substrátu v okolí zdroje tepla tedy pájecí slitiny. Konkrétně byl tento jev studován na jedné z nejpoužívanějších slitin při hromadném pájení SAC305. Na účelně navržené testovací destičce byly pomocí termomechanické analýzy sledovány projevy latentního tepla. Měření ukázala nezanedbatelnou náhlou roztažnost substrátu v přilehlém okolí tuhnoucí slitiny. Při tavení slitiny byl dopad pozvolnější projevující se chvilkovým snížením deformace ve vertikálním směru. Na základě experimentálních dat byl vytvořen matematický model umožňující simulaci jevu probíhajícího při chladnutí slitiny. Druhou oblastí výzkumu zaměřujícího se na tepelné vlastnosti substrátů bylo posouzení jejich náchylnosti k výskytu defektu zvaného „pad cratering“ za různých materiálových a zkušebních podmínek. Součástí studie zároveň byl návrh vylepšené metodiky testování. Využití představeného přístupu k diagnostice umožňuje zaměřit se na konkrétní místo oddělení pájecí plošky od substrátu. Místem vzniku trhliny a následného odtržení bylo rozhraní mezi pryskyřicí a skelnou výztuží substrátu. Výsledky celkově poukázaly na vliv typu substrátu než na předchozí tepelné zatížení při testech za běžné okolní teploty. V rámci stejného výzkumu byl rovněž diagnostikován vliv tepelného šoku na termomechanické vlastnosti zvolených substrátů, a to na hodnotu teploty skelného přechodu. Analýzy naznačily negativní dopad rychlého ohřátí substrátu na tento teplotní parametr zejména u nejběžnějšího typu substrátu.

## Klíčová slova

deska plošného spoje, teplota skelného přechodu, povrchová úprava, pájecí ploška, latentní teplo, pájecí slitina



## Abstract

The dissertation thesis deals with thermal circumstances influencing the properties of substrates intended for printed circuit boards. The substrate is exposed to thermal shocks and further treatments that may aggravate the endurance of the substrate, soldering joints lifespan, etc., in the following service life. The thesis is composed of theoretical research that is dedicated to the technology of printed circuit boards. Except for production technology, the current materials are presented. Furthermore, the potential upcoming materials fulfilling the requirements for being biobased and biodegradable or at least being sustainable and easily recyclable are revealed, too. Thermal properties are particularly emphasized. Considering the experimental work, the chapters presenting surface finishes and summarizing existing knowledge regarding the latent heat of solder alloys were included.

The experimental part comprises two experiment types according to research work conducted within the doctoral study. The first type evaluates the impact of latent heat on the expansion of the substrate in the surroundings of the heat source, thus solder alloy. Specifically, the phenomenon was assessed by employing one of the most used alloys, SAC305, in the bulk soldering processes. Consequences of latent heat were observed by thermomechanical analysis adopting a purposefully designed specimen. The measurements showed a nonnegligible rapid rise of the dimension of the substrate in the area close to the solidifying solder alloy. During solder melting, the effect was less noticeable. On the dimension change curve, a small and short plateau was detected. A mathematical model applicable to simulating the studied problem during the cooling of the alloy was created based on the experimental observations. The second subject of the research dealing with the thermal properties of the substrates was to investigate their susceptibility to pad cratering occurrence. The assessment was performed under various materials and testing conditions. Concurrently, the study involved a design of enhanced testing methodology. Utilizing the proposed examination approach facilitates focusing on the exact area of soldering pad separation. The crack propagation and pad detachment were located at the resin and glass cloth reinforcement interface. Generally, the results indicated the substrate type as the significant influencing attribute rather than previous thermal history for examining at the ambient temperature. The research also assessed the impact of the thermal shock on the thermomechanical properties with an emphasis on the glass transition temperature of the selected substrates. In particular, the analyses proved the conventional substrate type to be significantly affected regarding the mentioned thermal value.

## Keywords

printed circuit board, glass transition temperature, surface finish, soldering pad, latent heat, solder alloy



## Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem předkládanou disertační práci na téma *Vliv teplotního namáhání na vlastnosti desek plošných spojů* vypracoval samostatně pod vedením svých školitelů. Dále prohlašuji, že jsem uvedl veškeré použité informační zdroje v souladu s Metodickým pokynem o dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací.

V Praze dne 31. ledna 2024

.....  
**Denis Froš**

## Poděkování

Rád bych tímto poděkoval všem, kteří mě během mého doktorského studia podporovali a přispěli tak svým dílem k realizaci této disertační práce. Jmenovitě děkuji mému školiteli prof. Ing. Bc. Karlu Duškovi, Ph.D. za odborné vedení a pomoc, bezmeznou vstřícnost a více než přátelský přístup. Mé poděkování směřuji rovněž k oběma školitelům specialistům Mgr. Janu Zemenovi, Ph.D. a Ing. Davidu Buškovi, Ph.D. za konzultace a cenné rady. Dále děkuji kolegům z Katedry elektrotechnologie, a to zejména těm, kteří se společně se mnou podílejí na výzkumu v oblasti technologie pájení a 3D tisku. Díky vzájemné kooperaci vznikají společné odborné publikace, které dosahují rok od roku vyššího vědeckého impaktu a úrovně.



## OBSAH

<b>1</b>	<b>CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE .....</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>ÚVOD.....</b>	<b>14</b>
<b>3</b>	<b>TEORETICKÁ ČÁST.....</b>	<b>16</b>
<b>3.1</b>	<b>Pryskyřice .....</b>	<b>16</b>
3.1.1	Vlastnosti pryskyřic .....	17
3.1.1.1	Tepelná odolnost .....	17
3.1.1.2	Elektrické vlastnosti.....	18
3.1.1.3	Mechanické vlastnosti .....	19
3.1.1.4	Chemické vlastnosti .....	20
3.1.1.5	Absorpce vlhkosti .....	20
3.1.2	Typy pryskyřic .....	21
3.1.2.1	Epoxid.....	21
3.1.2.2	Fenolická pryskyřice.....	23
3.1.2.3	Benzoxazin .....	23
3.1.2.4	Polyimid .....	24
3.1.2.5	Kyanoesterová a BT pryskyřice .....	24
3.1.2.6	Polyfenylenoxid .....	25
3.1.2.7	Polytetrafluoretylen.....	26
3.1.2.8	Další příklady pryskyřic.....	26
<b>3.2</b>	<b>Výztuhy .....</b>	<b>28</b>
3.2.1	Skelná vlákna .....	29
3.2.2	Aramid.....	30
3.2.3	PTFE .....	31
<b>3.3</b>	<b>Výroba plátovaných laminátů.....</b>	<b>32</b>
<b>3.4</b>	<b>Výroba DPS.....</b>	<b>35</b>
3.4.1	Vrtání.....	35
3.4.1.1	Faktory ovlivňující kvalitu vrtání .....	35
3.4.1.2	Alternativy třískového vrtání v HDI .....	38
3.4.2	Fotolitografie .....	39
3.4.2.1	Fotorezisty .....	39
3.4.2.2	Maska a osvit .....	40
3.4.2.3	Vyvolání obrazu a omytí fotorezistu.....	41
3.4.3	Leptání.....	41
3.4.3.1	Leptací roztoky.....	41
3.4.3.2	Způsoby aplikace.....	42
3.4.4	Nepájivá maska.....	43
3.4.4.1	Typy a složení.....	43
3.4.4.2	Nanášení nepájivé masky.....	44

3.4.5	Pokovování.....	46
3.4.5.1	Pokovení ponorem.....	46
3.4.5.2	Bezproude pokovování .....	46
3.4.5.3	Galvanické pokovování .....	47
<b>3.5</b>	<b>Povrchové úpravy .....</b>	<b>47</b>
3.5.1	OSP (Organic Solder Preservative) .....	48
3.5.2	Imerzní cín .....	49
3.5.3	Imerzní stříbro .....	50
3.5.4	ENIG (Electroless Nickel Immersion Gold).....	52
3.5.5	HASL (Hot Air Solder Leveling) .....	52
<b>3.6</b>	<b>Ekologie a udržitelnost DPS.....</b>	<b>54</b>
3.6.1	Omezení toxických látek a energie.....	55
3.6.2	Biodegradabilní substráty .....	56
3.6.3	Biopolymerní materiály .....	56
3.6.3.1	Kyselina polymléčná.....	57
3.6.3.2	Acetát celulózy.....	58
3.6.3.3	Deriváty glukosy .....	59
3.6.4	Biokompozity .....	59
3.6.5	Nanokompozity.....	60
3.6.6	Bezhalogenové pryskyřice.....	60
3.6.6.1	Retardanty s fosforem.....	61
3.6.6.2	Hydroxidy kovů alkalických zemin.....	62
3.6.6.3	Boritan zinečnatý.....	62
<b>3.7</b>	<b>Vybrané defekty DPS.....</b>	<b>62</b>
3.7.1	Elektrochemická koroze .....	63
3.7.2	Vodivá anodická vlákna.....	65
3.7.3	Deformace DPS .....	67
3.7.4	„Pad cratering“ defekt.....	69
3.7.5	Delaminace.....	70
3.7.6	Praskání PTH .....	71
3.7.7	Poruchy mikroviar.....	74
3.7.8	Vady povrchových úprav .....	75
3.7.8.1	„Black pad“ efekt.....	75
3.7.8.2	Degradace imerzního cínu.....	76
<b>3.8</b>	<b>Termické analýzy .....</b>	<b>76</b>
3.8.1	Diferenční snímací kalorimetrie .....	78
3.8.2	Diferenční termická analýza .....	79
3.8.3	Termogravimetrická analýza.....	80
3.8.4	Termomechanická analýza .....	82

3.8.5	Dynamická mechanická analýza .....	83
<b>3.9</b>	<b>Latentní teplo.....</b>	<b>85</b>
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....</b>	<b>88</b>
<b>4.1</b>	<b>Experiment 1 – Deformace substrátu DPS způsobená latentním teplem .....</b>	<b>88</b>
4.1.1	Motivace .....	88
4.1.2	Materiály a metody experimentu 1 .....	89
4.1.3	Parametry matematického modelování .....	91
4.1.4	Výsledky a diskuse experimentu 1 .....	94
4.1.4.1	Vyhodnocení prostřednictvím DSC a TMA .....	94
4.1.4.2	Výstupy FEM simulací .....	97
4.1.5	Závěr experimentu 1 .....	100
4.1.6	Pokračování v tématice experimentu 1 .....	101
<b>4.2</b>	<b>Experiment 2 – Zhodnocení dopadů aplikace povrchové úpravy na vlastnosti desek plošných spojů.....</b>	<b>102</b>
4.2.1	Motivace .....	103
4.2.2	Materiály a metody experimentu 2 – metoda I .....	106
4.2.3	Materiály a metody experimentu 2 – metoda II.....	107
4.2.4	Výsledky a diskuse experimentu 2 .....	109
4.2.4.1	Zhodnocení adheze pájecích plošek.....	109
4.2.4.2	Měření pevnosti vazby.....	110
4.2.4.3	Analýza termomechanických vlastností.....	114
4.2.5	Závěr experimentu 2.....	119
<b>5</b>	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>121</b>
<b>6</b>	<b>SEZNAM PUBLIKACÍ DISERTANTA.....</b>	<b>124</b>
<b>6.1</b>	<b>Publikace související s tématem disertační práce .....</b>	<b>124</b>
6.1.1	Publikace v impaktovaných časopisech.....	124
6.1.2	Publikace – ostatní.....	124
<b>6.2</b>	<b>Publikace nesouvisející s tématem disertační práce .....</b>	<b>125</b>
6.2.1	Publikace v impaktovaných časopisech .....	125
6.2.2	Publikace – ostatní.....	125
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ.....</b>	<b>127</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>129</b>
	<b>SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ.....</b>	<b>130</b>
	<b>REFERENCE.....</b>	<b>131</b>



## 1 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Cílem předkládané disertační práce je stanovení míry tepelných vlivů na chování materiálů desek plošných spojů. Substráty pro plošné spoje jsou podrobeny tepelnému namáhání nejen při výrobě, ale následně během pájení a provozu, proto je důležité konkretizovat tepelné impakty působící na desky plošných spojů a zhodnotit jejich dopady. To je důležitým záměrem nejen této práce tak, aby byla zajištěna spolehlivost desky plošného spoje, což v sumě znamená zvýšit spolehlivost celého zařízení. Konkrétním dílčím cílem je navržení metodiky testování a následné studování soudržnosti pájecích plošek a substrátu s ohledem na jev nazývaný „pad cratering“ v zavislosti na povrchové úpravě a testovacích podmínkách. Na stejných typech vzorků bylo dílčím cílem ověřit dopady aplikace povrchové úpravy na odezvu laminátu v mechanickém chování při tepelném zatěžování. Součástí cíle disertace je i analýza mechanických poměrů substrátu při fázové změně (tj. z kapalného skupenství do pevného a opačně) bezolovnaté pájecí slitiny. Pro tyto účely byly navržen příslušný vzorek. Záměrem designu vzorku byla možnost posouzení pohlcení/uvolnění latentního tepla s ohledem na pájený spoj a vliv tohoto tepla na roztažnost materiálu substrátu v blízkém okolí, což reflektuje současný trend rostoucí hustoty vodivých cest a osazovaných součástek. Prezentované poznatky lze aplikovat v praxi při optimalizaci rozmístění pájecích ploch, množství pájecí pasty, výběru materiálové základny nebo nastavení pájecího procesu.

## 2 ÚVOD

Elektrotechnika je obor zabývající se studiem elektřiny včetně její výroby a technické aplikace. V úzkém spojení s elektrotechnikou existuje obor elektrotechnologie, který je zaměřen na studium a vývoj materiálů a výrobních technologií využívaných v souvislosti s aplikací v elektrotechnických a elektronických zařízeních. Vzhledem k širokému spektru materiálových vlastností (vodivé, polovodivé, izolační, dielektrické a magnetické), které jsou v elektrických zařízeních využívány, je výčet materiálů velmi rozsáhlý. Typově se jedná například o kovy, plasty, kompozity, keramiku aj. Každý typ pak pod sebou zahrnuje konkrétní chemické prvky, ze kterých se následně vytvářejí kombinace ve formě sloučenin či slitin. Je zřejmé, že počet kombinací jednotlivých prvků a typů materiálů je téměř nekonečný, a proto je výzkum vlastností nejen nových materiálů perspektivní disciplínou také v elektrotechnologii. Pochopení a popis chování materiálu nám umožňuje jeho správné využití při jeho aplikaci. Stejně tak tyto znalosti využíváme v případě potřeby vylepšit materiálové vlastnosti během vývoje a výzkumu.

Elektronické zařízení je soustava několika funkčních celků, jejichž požadovanou funkci zpravidla zastávají elektrické obvody. Realizace těchto obvodů skládajících se z aktivních a pasivních prvků je pomocí konvenčních vodičů případně jejich svazků v současných zařízeních nereálná. Proto vodivé propojení zprostředkovává deska plošného spoje (DPS), jejíž využití je známo již mnoho desítek let, ale k jejímu vývoji z technologického hlediska dochází neustále. Důležitým prvkem kromě zvoleného materiálu substrátu je v rámci DPS propojení mezi vodivými cestami a součástkou. Relativně zvýšená pozornost věnovaná pájenému spoji z hlediska spolehlivosti je opodstatněná, jelikož nároky kladené na tento prvek jsou vysoké, a navíc jsou umocněné současnými požadavky a nařízeními. Špatně provedený či neúměrně zatěžovaný pájený spoj je bezpochyby potenciálním zdrojem kompletního selhání elektrického zařízení.

Pod tíhou neustálého důrazu na kompaktnost zařízení dochází k neustálému zmenšování součástek a tloušťky DPS dnes téměř výlučně v oblasti povrchové montáže (SMT). Tento trend však není v souladu se směrnicí Evropské unie (EU), která má za cíl snížit podíl nebezpečných látek v zařízeních uváděných na trh v zemích EU. Kromě dalších prvků a sloučenin bylo do této směrnice zahrnuto i olovo a jeho postupné omezení ve slitinách pro měkké pájení. V současné době lze hovořit téměř o zákazu využívání olova, neboť okruh výjimek je velmi zúžen. Pájení olovnatými slitinami na DPS je možné již jenom u zařízení, u nichž jsou vysoké nároky na spolehlivost.

Ve všech směrech vynikající slitina olovo-cín byla nahrazena pájkami založenými na převažujícím množství cínu ve slitině, což má za následek výrazné zvýšení teploty tání. Vzhledem k tomu, že se jedná o nárůst přibližně 50 °C, nelze tento teplotní nárůst zanedbat s ohledem na tepelné namáhání DPS během pájení. Kromě zhoršených mechanických vlastností pájeného spoje a vlivem složitějšího systému je rozdílné chování slitiny během tepelného procesu

pájení. Odlišné poměry složek, počet prvků ve slitinách, rozdílnost krystalického uspořádání a vznik intermetalických sloučenin jsou skutečnosti, které se mohou od Sn-Pb pájky nepatrně lišit, ale dostatečně natolik, aby ovlivnili chování a vlastnosti slitiny. Onen zmíněný podíl cínu v pájkách teplotní vlastnosti značně ovlivňuje. Díky intenzivnímu výzkumu a diagnostice, které probíhají již půldruhé dekády, lze v oblasti bezolovnatých pájek konstatovat, že se podařilo ve mnoha oblastech přiblížit, s výjimkou teploty tavení, na dosah těm založených na olovu.

Zmiňovaná vysoká teplota tavení je pro teplotně citlivé součástky nepřijatelná, proto došlo ke vzniku a zároveň vývoji nízkoteplotních slitin. Typickými zástupci této skupiny jsou slitiny Sn-Bi a Sn-In. Alternativou k pájení a pájecím slitinám existuje v oblasti elektronické montáže možnost vytvoření vodivého spojení prostřednictvím elektricky vodivých lepidel, které při montáži součástek na DPS nepředstavují vysokou tepelnou zátěž pro okolní komponenty, jak tomu je u běžného bezolovnatého pájení. Elektricky vodivá lepidla jsou složena z vodivých útvarů rozptýlených v pryskyřici a umožňují vodivě propojit součástky s DPS.

Substrát DPS je ve většině případů složen ze dvou složek a pro běžné použití nejen ve spotřební elektronice se využívá laminátu tvořeného výztuží a polymerní matricí. Reakci polymeru na tepelné namáhání, včetně odolnosti vůči jeho vystavení termomechanickému napětí, je nezbytné detailněji diagnostikovat, aby bylo možné zajistit kompatibilitu se zbylými součástmi DPS s ohledem na proces pájení a dlouhodobou funkčnost zařízení ve zhoršených okolních podmínkách. Nejvíce sledovaným parametrem je součinitel tepelné roztažnosti všech prvků tvořících DPS. Nepříjemností typickou pro polymerní matrice je změna součinitele během teplotního zatěžování, který bývá velmi výrazná a u běžných laminátů zasahuje do teplotního intervalu bezolovnatého pájení. Zvýšená tepelná náročnost bezolovnatých slitin otevřela téma diskutující využívání více teplotně odolných laminátů. Toho lze docílit relativně snadně, a to modifikací polymerní matrice příměsemi nebo volbou jiného typu. Obě zmíněné varianty s sebou přinášejí změnu ostatních pro DPS důležitých parametrů, které mohou být naopak zhoršeny.

Vývoj a výzkum materiálů pro substráty DPS neprobíhá pouze v oblasti organických sloučenin, ale i v oblasti tzv. biodegradabilních materiálů. S ohledem na současnou situaci, kdy dochází k výrobě obrovského množství elektroniky, je vývoj materiálu degradujícího za daných podmínek, který by byl svými vlastnostmi blízký klasickým současným materiálům, velmi žádoucí. Dosavadní studie zmíněné v rámci disertační práce sice prezentují zajímavé výsledky, ale publikované vyvíjené materiály zatím nedosahují potřebných vlastností a spolehlivostních parametrů, aby mohlo dojít k jejich využití v některých zařízeních. Dalším důležitým aspektem ve výrobě substrátů je z ekologického hlediska optimalizace výrobních postupů tak, aby docházelo k úsporám ve spotřebě vstupních materiálů. Rovněž jsou nahrazovány závadné látky obsažené v substrátech nebo vstupující do výroby DPS.

### 3 TEORETICKÁ ČÁST

V následujících kapitolách teoretické a zároveň rešeršní části disertační práce je shrnut popis, informace a dosavadní poznatky týkající se témat spojených s praktickým výzkumem a studii provedenými v rámci experimentální činnosti prezentované v této práci. Jedná se o technologii desek plošných spojů (DPS), což znamená materiály pro substráty včetně jejich vlastností a postupů výroby DPS. Obsažená kapitola pojednává i o možnostech výroby substrátů pro DPS z přírodních zdrojů, což je aktuální přístup vedoucí nejen k udržitelnosti DPS, ale i jejich snadnější likvidaci. Jelikož byly studovány tepelné vlivy působící na DPS již během výroby anebo během pájení, jsou tak v teoretické části uvedeny i termické analýzy, a to včetně těch, které byly při experimentech často využívány.

#### *Materiály pro substráty DPS*

DPS je velmi podstatnou součástí elektronického zařízení, která zajišťuje vodivé propojení a mechanické ukotvení součástek tvořících elektrický obvod. Substrát sloužící jako základ DPS musí splňovat několik podmínek, aby byl zajištěn spolehlivý provoz zařízení. Na substráty, o kterých lze rovněž hovořit jako o laminátech, se v současnosti kladou vysoké požadavky. Již v úvodu zmiňovaná miniaturizace s sebou přináší zmenšování odstupů mezi součástkami a vodivými cestami. Dále pak snižování tloušťky laminátu a zmenšování průměrů vrtaných děr určených pro propojení jednotlivých vrstev DPS. Provoz zařízení ve ztížených podmínkách a využívání stále vyšších frekvencí pro přenos signálů vede k nahrazování běžných substrátů novými materiály. Všechna tato zmíněná fakta vyžadují zdokonalení materiálů pro výrobu substrátů v několika oblastech, jako je izolační schopnost, mechanické, elektrické a tepelné vlastnosti. Avšak zdokonalení substrátu musí být v rámci daných mezí v souladu s náklady na jeho výrobu. Velmi žádaným aspektem je, aby zpracování nového materiálu bylo kompatibilní se současnými technologiemi a výrobními postupy.

V této kapitole jsou detailněji popsány materiály, které jsou v současnosti již plně využívány k průmyslovým účelům a zároveň materiály, které jsou ve fázi vývoje a testování. Velká část výzkumných skupin aktuálně cílí na vývoj ideálního materiálu vhodného pro přenos signálu na úrovni 5G, jenž by zároveň vynikal izolačními vlastnostmi a dobrou tepelnou vodivostí a mohl tak případně nahradit keramické substráty. V průběhu kapitoly 3.6 je nabídnut rozsáhlý přehled materiálů, které byly předmětem vědeckých studií za účelem vývoje materiálů s biodegradabilními schopnostmi. Vývoj takového materiálu, který by byl svými vlastnostmi blízky nejpoužívanějšímu laminátu FR-4 a zároveň by byl rozložitelným při vystavení přírodním vlivům, není jednoduchý. Vývoj takového materiálu je patrně ještě dlouhodobou záležitostí.

#### 3.1 Pryskyřice

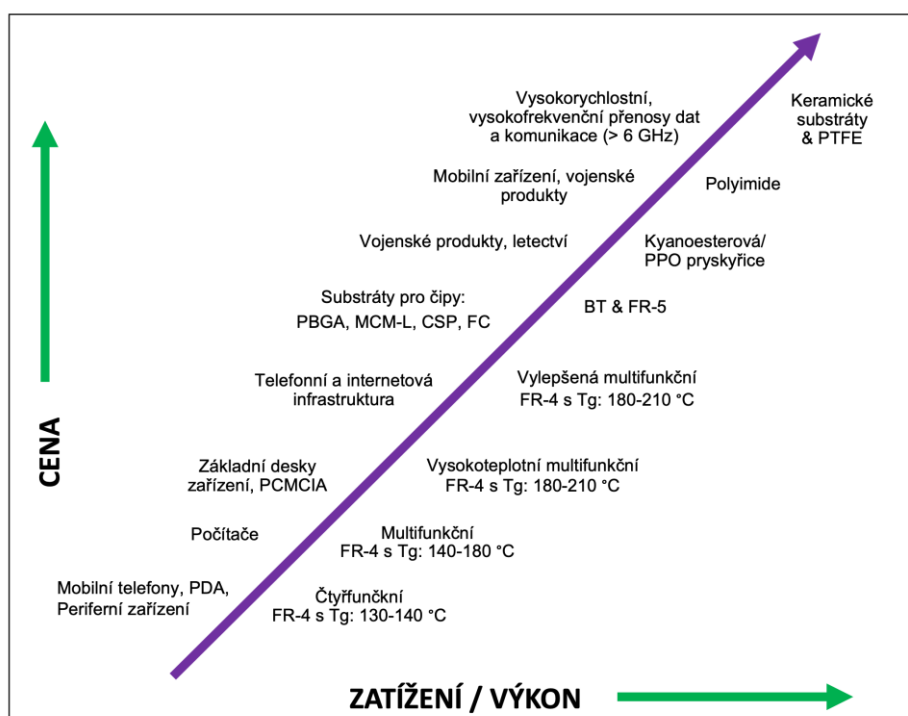
Plnivo, jako jeden ze základních složek laminátů DPS, je impregnován zvolenou pryskyřicí neboli pojivem. Doposud bylo vyvinuto široké spektrum pryskyřic, přičemž každá z nich nachází



své uplatnění v závislosti na nárocích kladených na vyrobené zařízení. DPS pro komerční a spotřební elektroniku, které se neprovozují za složitých podmínek a které nejsou určeny pro výkonové aplikace, jsou zpravidla založeny na epoxidových pryskyřicích. Epoxidové pryskyřice včetně několika modifikací jsou běžně voleny pro výrobu běžných elektronických zařízení nebo jako součást větších produktů při provozu ve standardních podmínkách. Naopak substráty založené například na polyimidové, kyanoesterové nebo bismaleimid-triazinové pryskyřici lze zařadit do výběru pro náročné aplikace (vojenská zařízení, letectví a kosmonautika aj.) vzhledem k jejich vysoké tepelné odolnosti a jiným příhodným vlastnostem.

### 3.1.1 Vlastnosti pryskyřic

Důležité parametry pryskyřic, podle kterých dochází k výběru pro danou aplikaci, jsou v této kapitole zmíněny včetně detailnějšího popisu. Obrázek 1 znázorňuje příklady výběru pryskyřice (laminátu) v závislosti na praktické aplikaci.

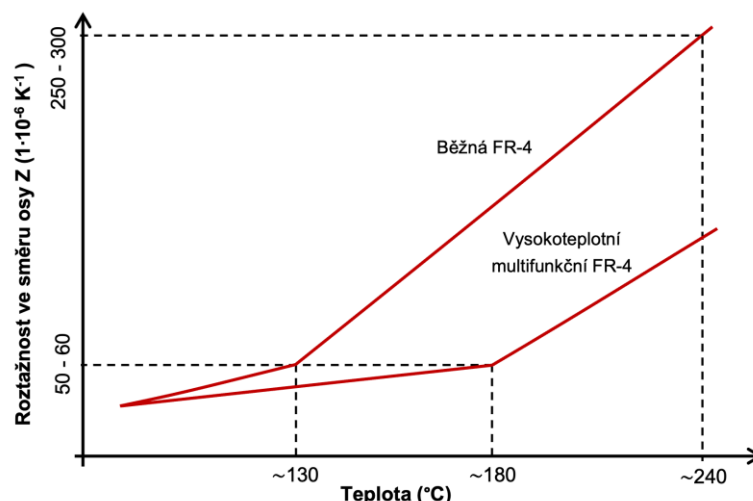


Obrázek 1 Výběr pryskyřice pro danou aplikaci v závislosti na požadavcích zařízení a ceně.

#### 3.1.1.1 Tepelná odolnost

Pryskyřice používané na výrobu laminátů DPS mohou být obojího typu, buď termosety (reaktoplasty) anebo termoplasty. Nicméně v oblasti tuhých DPS převládají termosety, což jsou polymerní materiály, které po ztuhnutí nemohou být znovu ohřáty nad teplotu tavení, protože by došlo k nevratným degradačním změnám. Důležitým procesem při výrobě pojiva je tzv. zesíťování, kdy dochází k příčnému propojení podélných řetězců polymeru. Tento proces je nejen důležitý z hlediska ztuhnutí pojiva, ale i z pohledu tepelné odolnosti, neboť použitý typ síťovacího (vytvrzovacího) činidla zpravidla ovlivňuje teplotu skelného přechodu.

Teplota skelného přechodu ( $T_g$ ) je u DPS velmi sledovaným parametrem. Zahříváme-li substrát nad teplotu blízkou  $T_g$ , tak substrát prochází podstatnou strukturální změnou. V materiálu dojde k narušení mezimolekulových vazeb (van der Waalovy síly). Uvolněné molekuly tak navíc přijmou dostatek energie k volnému pohybu podél řetězce. Fyzicky se to projevuje měkčutím materiálu – přechodem ze skleného do kaučukovitého stavu. S přechodem  $T_g$  se pojí změny několika důležitých parametrů. Jedním z nich je výrazná změna teplotního koeficientu délkové roztažnosti (coefficient of thermal expansion – CTE) v kolmém směru na laminát (viz Obrázek 2). Tento jev je nebezpečný zejména pro pokovené otvory, které mohou při opakovaném překračování  $T_g$  praskat v důsledku nabobtnávání laminátu patrného na Obrázku 3, případně se mohou oddělovat mikrovias strukturované nad sebou [1] anebo zanikat propoje mezi vias a některou vodivou vrstvou. Mění se například i tepelná kapacita a mechanické vlastnosti materiálu. Hodnota  $T_g$  podléhá i změnám v důsledku působení vnějších vlivů způsobující degradaci materiálu. Na pokles  $T_g$  má dle provedených studií [2], [3] vliv působení teploty vyšší než  $T_g$ , ale zároveň nižší, než je teplota delaminace či dekompozice. Vlhké prostředí rovněž negativně ovlivňuje  $T_g$  [2]. Souvislost lze hledat v tom, že změkčovadla v laminátech ovlivňují  $T_g$ , přičemž voda v pryskyřicích působí jako změkčovadlo [4].



**Obrázek 2** Roztažnost laminátu v ose Z v závislosti na teplotě v intervalu běžném pro bezolovnaté pájení.

Kromě již zmíněné  $T_g$  se u laminátů definují další dvě veličiny. První z nich je čas do delaminace, který se udává pro dvě různé teploty, a to pro teploty 260 °C a 288 °C. Konkrétně se jedná o čas, při kterém nastává separace vrstev prepregu anebo vrstvy s plátovanou měděnou fólií. Druhou veličinou je teplota degradace ( $T_d$ ). Je to teplota, při níž pryskyřičný systém prochází nevratnou fyzickou a chemickou změnou síťujících struktur projevující se poklesem hmotnosti laminátu.

### 3.1.1.2 Elektrické vlastnosti

Znalost elektrických parametrů při výběru vhodného substrátu je pro danou aplikaci nezbytná. Obzvláště pak nepřenáší-li se pouze elektrická energie k napájení, ale i signály o

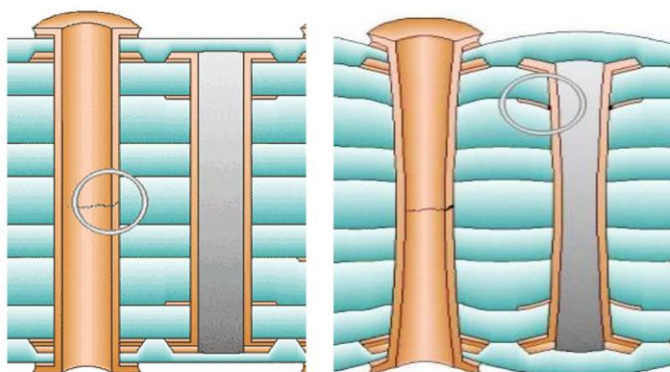
vysokých frekvencích. V tomto případě je zapotřebí mít laminát s nízkou permitivitou a nízkým ztrátovým činitelem. Při aplikaci vyššího napětí musí substrát disponovat vyšší elektrickou pevností. Příklady průrazných napětí ( $U_p$ ) pro některé lamináty (kompozity) využívané v elektrotechnice jsou uvedeny v Tabulce 1. Sledovanými parametry je i povrchová a objemová rezistivita materiálu. [5]

*Tabulka 1 Příklady hodnot průrazného napětí. [5]*

Typ laminátu	$U_p$ (kV)
XXX PC a FR-2	15
FR-3 a FR-6	30
CEM-1, CEM-3, G-10, G-11, FR-4, FR-5	40

### 3.1.1.3 Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti nejsou v rámci laminátu definovány pouze pryskyřicí, ale velký podíl na nich má i plnivo. Mezi zkoumané mechanické vlastnosti se řadí běžné veličiny jako pevnost v tahu, pevnost v ohybu a Youngův modul. Samozřejmostí je i vyhodnocování vlastností materiálu při dlouhodobém mechanickém namáhání a následná identifikace příčin vzniku poruchy materiálu. Obecně lze říct, že lamináty jsou náchylnější na poškození ve vertikálním směru, než rovinném směru. Proto probíhá snaha o zvýšení mechanické odolnosti laminátů ve směru osy Z. Její zvýšení je možné za využití třírozměrného výztužného systému, volby mechanicky pevnější pryskyřice, přidání příměsí ve formě mikroplniv a vylepšení pevnosti vazby mezi výztuží a plnivem [6]. Co se týče předposlední možnosti, tak současnou tendencí rozměrů plniv je přesun o tři řády níž, tedy od mikro k nano rozměrům. Prozatím jsou k výzkumným účelům do laminátu přidávány například nanojíly, nanodrátky, keramická plniva nebo uhlíkové jedno-, dvoj-, či několikastěnné nanotrubičky.



*Obrázek 3 Stav laminátu při teplotě vzdálené  $T_g$  (vlevo) a po překročení  $T_g$  (vpravo). [1]*

Mechanická odolnost laminátu může být ovlivněna i tloušťkou nalisované měděné fólie, neboť při její rozdílné tloušťce dochází k různému rozdělení mechanického napětí a tím k jinému typu poškození laminátu [7]. Různé vlivy okolního prostředí na mechanické vlastnosti laminátů

byly v minulosti důkladně zkoumány. Bylo například zjištěno, že působení vody na laminát složený z epoxidové pryskyřice a skelných vláken mírně snižuje Youngův modul a tažnost materiálu [8]. Studie [9] naznačuje nejprve mírné zlepšení stejných parametrů po 500 hodinách, ale po delším časovém působení (3000 hod.) vody dochází ke viditelnému zhoršení mechanických vlastností.

Posouzení zpracovatelnosti laminátu při výrobě DPS také souvisí s mechanickými vlastnostmi. To znamená možnosti tvorby otvorů a jiného mechanického opracování souvisejícího s dělením na jednotlivé desky. Neustálý vývoj na poli obráběcích strojů nabízí jejich využití i v oblasti mikro opracování DPS. Navíc mikroobrábění má v porovnání s jinými metodami vysokou míru produktivity, širokou škálu využití a je ekonomicky efektivní [10], [11]. U laminátů plátovaných měděnou fólií se zároveň studuje velmi podstatná vlastnost, kterou je síla vazby mezi fólií a substrátem. Testování probíhá analýzou síly při odlupování měděných pásků (angl. *peel strength*), případně lze studovat sílu při odtrhu měděné plošky. Test odlupování pásku je standardní metodou lišící se dle příslušné normy a spočívá v přípravě vyleptaných proužků na substrátu. Jeden konec se odloupne, aby mohl být upevněn do svěracích čelistí působící kolmo na povrch substrátu. Zaznamenaná síla vztažená na šířku pásku je silou odlupování. Jednotkami jsou standardně libry na palec šířky nebo kilogramy na milimetr šířky. Jako minimální hodnota se pro většinu laminátů udává hodnota 0,143 kg/mm pro fólii s tloušťkou 35  $\mu\text{m}$  ( $\frac{1}{2}$  oz/ft<sup>2</sup>). Česká norma (ČSN EN 61189-2) hovořící o pevnosti v loupání a popisující test za různých podmínek (po tepelném impaktu, ponoru do rozpouštědla, suchém teple atd.), stanovuje podobu zkušebních vzorků a výslednou pevnost v loupání vyjadřuje v N/mm. Studie [12] uvádí, že do mechanických vlastností promlouvá i míra vytvrzení laminátu. Ta má vliv i na velikost adheze fólie k substrátu.

#### 3.1.1.4 Chemické vlastnosti

Substrát je během výroby vodivého vzoru vystaven velkému množství chemických látek zejména při leptání, pokovování a oplachu desek mezi jednotlivými stádii výroby. Odolnost musí být dále zajištěna i při pájecím procesu. Je důležité využívat takové chemikálie, které nenarušují vlastnosti substrátu. Výběr chemických látek se zároveň odvíjí od typu pryskyřice, ze které je substrát vyroben tak, aby bylo dosaženo optimální účinnosti, jak uvádí [13] na příkladu čištění vrtaných děr před pokovováním. Standardní metoda pro posuzování chemické odolnosti spočívá ve vystavení laminátu zbaveného měděného plátování dichlormethanu po dobu půlhodiny za normální teploty. Po deseti minutách osychání dojde ke zvažení vzorku a výpočtu hmotnostního úbytku. Jedná se o metodu obdobnou pro stanovení míry pohlčené vlhkosti.

#### 3.1.1.5 Absorpce vlhkosti

Pohlcování vlhkosti DPS je zejména dáno chemickou strukturou vytvrzené organické pryskyřice s přispěním výztuže. Je-li zvolená výztuž na bázi skla, tak odolnost vůči vlhkosti je primárně determinována pryskyřicí, protože absorpce vlhkosti vodivého vzoru jako kovu je

zanedbatelná. Běžné systémy pro přípravu substrátů mají hodnoty absorpce v rozmezí 0,1-0,5 %. Tato vlastnost je důležitá i z pohledu bezolovnatého pájení, při kterém vlivem pohlčené vlhkosti mohou vznikat reakce snižující mechanickou odolnost DPS. Za prvé se může jednat o oslabování vazby mezi pryskyřicí a pojivem nebo pryskyřicí a vodivými částmi, ke kterému dochází během hydrolytické reakce nebo při narušení mezimolekulárních vazeb působením molekul vody způsobujících plastifikační efekt. Druhým jevem potencionálně hrozícím je tzv. „pop-corning“. Zachycená vlhkost s může akumulovat ve velmi malých pórech či na rozhraních materiálů a při následném odpařování vytváří ve zmíněných oblastech velký tlak. Oba projevy mohou ve výsledku vést až k praskání nebo delaminaci DPS [14]. Během provozu má míra pohlčené vlhkosti vliv například na dielektrické parametry, kdy dochází ke zvýšení permitivity a ztrátového činitele [15].

### 3.1.2 Typy pryskyřic

Aktuální spektrum pryskyřic aplikovatelných pro výrobu substrátu DPS je velmi široké. Navíc trendem výzkumu je i kombinace různých druhů s cílem využít pozitivní vlastnosti a vytvořit tak směs, která by měla ve všech potřebných aspektech pro DPS mimořádné parametry. Tato kapitola obsahuje výčet pryskyřic (příp. směsí), které svými parametry nacházejí uplatnění pro přípravu podkladů DPS.

#### 3.1.2.1 Epoxid

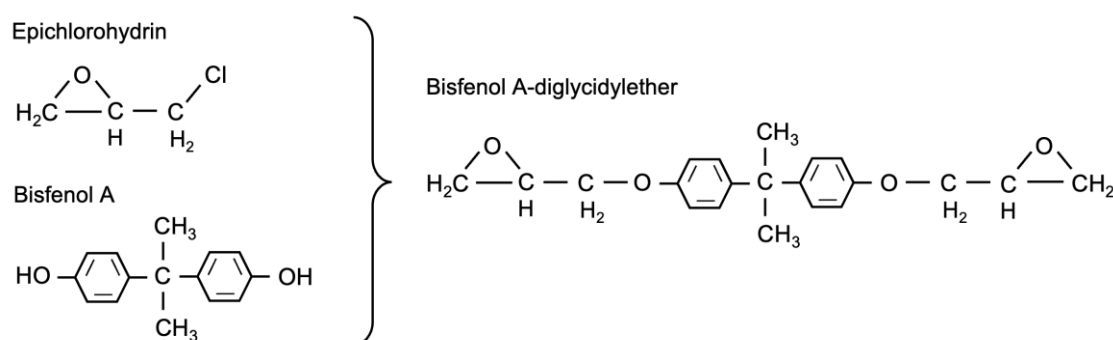
Epoxidová pryskyřice je reaktoplast, která se díky mnoha unikátním vlastnostem stala nejpoužívanějším materiálem pro výrobu DPS. Konkrétní příklady vynikajících vlastností jsou následující:

- ▶ velmi malé prohýbání a kroucení během vytvrzování,
- ▶ vysoká mechanická pevnost,
- ▶ vysoká adheze k plnivu a měděné fólii,
- ▶ odolnost vůči zásadám, kyselinám (s výjimkou silných anorganických kyselin) a dalším chemickým rozpouštědlům,
- ▶ výborné elektrické vlastnosti (přijatelné dielektrické) v širokém rozsahu teplot a frekvence,
- ▶ nízká náchylnost k pohlcování vlhkosti.

Označení epoxidová pryskyřice se pojí s obsahem dvou či více tříčlenných kruhů v chemickém vzorci tvořících tzv. epoxidovou (oxiranovou) skupinu. Epoxidová skupina je velmi reaktivní a slouží k reakcím a navazování vazeb s ostatními molekulami během polymerizace. Na Obrázku 4 je znázorněna epoxidová pryskyřice se dvěma funkčními skupinami. Multifunkční pryskyřice mohou obsahovat tři až pět epoxidových skupin. Velikost molekuly koresponduje s počtem funkčních skupin, což hraje hlavní roli při síťování polymeru. Hustota zesíťování polymeru ovlivňuje vlastnosti substrátu. Síťovací činidlo neboli tvrdilo je tedy voleno tak, aby

bylo dosaženo požadovaných vlastností. Existuje řada tvrdidel (alifatické aminy, aromatické aminy, katalytická a latentní tvrdidla, anhydridy organických kyselin aj.) vhodné pro vytvrzování epoxidových pryskyřic. Vlastnosti vytvrzeného laminátu kromě typu tvrdidla dále definuje průběh vytvrzovacího procesu, tj. teplotu a délku trvání. Obecně lze říct, že s rostoucí hustotou zesíťování je laminát tužší a je schopen odolávat vyšším teplotám. To samé lze zároveň tvrdit o odolnosti vůči agresivním chemickým látkám a náchylnosti pohlcovat vlhkost. Epoxidy lze dále modifikovat míšením s jinými typy pryskyřic za účelem optimalizace mechanických vlastností pro danou aplikaci. [16]

Reakcí epichlorhydrinu s bisfenolem A vzniká nejběžnější epoxidová pryskyřice bisfenol A-diglycidylether (DGEBA), jak je zřejmé na Obrázku 4. Modifikace (tzv. bromovaný bisfenol neboli tetrabrombisfenol A) se hojně využívá při výrobě pryskyřice, neboť díky přítomnosti halogenu působí zároveň jako zpomalovač hoření a zajišťuje splnění požadavků na samozhášivost substrátu. Existují však tendence k jeho eliminaci, protože škodí lidskému zdraví [17]. Základní pryskyřice se dvěma oxiranovými skupinami již není aplikována z důvodu nevyhovujících základních parametrů. Zejména se jedná o nízké  $T_g$  (okolo 100 °C) a relativně slabou vazbou vytvářenou k mědi, a to jak k nalisované fólii, tak i k té nanesené pokovením.



**Obrázek 4** Schématické znázornění reakce vedoucí ke vzniku monomeru epoxidové pryskyřice.

Z pohledu výroby DPS jsou zajímavější epoxidové pryskyřice obsahující několik oxiranových skupin. Můžeme se setkat s čtyřfunkčními nebo se směsí dvou a vícefunkčních pryskyřic, u nichž se  $T_g$  udává v intervalu 135-160 °C. Systémy složené z multifunkčních epoxidů mají nejlepší tepelné vlastnosti, přičemž jejich  $T_g$  se zpravidla pohybuje mezi 160 °C a 200 °C. V závislosti na zvolených tvrdidlech a aditivech lze multifunkční epoxidové pryskyřice značně modifikovat a dosáhnout tak  $T_g$  přes 300 °C [18]. Nejčastějšími přísadami do multifunkčních pryskyřic pro DPS jsou čtyřfunkční epoxidy či novolaky na bázi fenolu nebo kresolu. Novolaky jsou přidávány do pryskyřic z důvodu zvýšení jejich tepelné a chemické odolnosti. Zároveň však může dojít adicí novolaku ke snížení samozhášivé schopnosti, což musí být řešeno přidavkem bromovaných bisfenolů. Směsí multifunkčních pryskyřic a celkově hustším zesíťováním polymeru dochází ke zlepšení parametrů uvedených na následující stránce tak, že je možné DPS na bázi epoxidové pryskyřice neustále využívat pro bezolovnaté pájení a náročnější aplikace. [16]

- ▶ Teplota skelného přechodu ( $T_g$ ),
- ▶ chemická rezistence,
- ▶ roztažnost v ose  $Z^1$ ,
- ▶ odolnost vůči teplotním šokům.

### 3.1.2.2 Fenolická pryskyřice

Fenolická pryskyřice vzniká sloučením fenolu a formaldehydu. Právě proto se někdy nazývá fenylformaldehydovou pryskyřicí. V minulosti byla kombinace celulózového papíru a fenolické pryskyřice primárním materiálem pro výrobu substrátů pro DPS v oblasti spotřební elektroniky. Do současnosti byla téměř kompletně nahrazena substráty založenými na epoxidové pryskyřici, protože ta při srovnatelných nákladech poskytuje mnohem lepší provozní parametry. Hlavní nevýhodou fenolických laminátů je vysoká absorpce vody a rozměrová nestálost, což v případě změn ve vertikálním směru vylučuje pokovování vnitřních stěn otvorů. Výhodou může být záměna vrtání ražením otvorů a s tím spojené ekonomické úspory. V souvislosti s ražením a klasifikací podle NEMA (National Electrical Manufacturing Association) jsou zavedeny označení XXP (XXXXP) a XXXPC. Počet písmen „X“ značí obsah fenolické pryskyřice. Konkrétně jedno „X“ je pro 35 %, dvě „XX“ znamenají 45 % a tři „XXX“ naznačují 55 %. Zbytek do 100 % je tvořen papírem, ostatními plnivy a aditivy. Vyšší podíl pryskyřice obecně vede k lepším elektrickým a mechanickým vlastnostem. Písmeno „P“ značí, že do laminátu lze vytvářet otvory ražením a „PC“ určuje, že ražení je možné vykonávat i za studena. Lamináty označené podle NEMA jako FR-1 a FR-2 jsou tvořeny papírem a fenolickou pryskyřicí, která je obohacena zpomalovači hoření. [5]

### 3.1.2.3 Benzoxazin

Myšlenka využití benzoxazinu jako materiálu vhodného pro výrobu DPS je relativně čerstvá, i když první syntéza této pryskyřice proběhla na konci první poloviny 20. století. Benzoxazin je produkt reakce tří hlavních komponent, kterými jsou fenol, formaldehyd a amin. Hodnota  $T_g$  je závislá na chemickém složení hlavního řetězce a může se pohybovat v rozmezí od 160 °C do 400 °C. Během vytvrzovacího procesu vznikají hydroxylové skupiny a terciární aminy, které jsou schopny tvořit intra- a intermolekulární vazby s vodíkem. Tento mechanismus je velice prospěšný, protože vede k nízké absorpci vody, vynikajícím elektrickým vlastnostem a vysokému  $T_g$ . Navíc benzoxazin je vysoce odolný vůči zahoření (bez příměsí halogenů), čímž o něm lze hovořit jako o bezhalogenové pryskyřici. [19]

Nížší přilnavost mědi k benzoxazinu je zásadní nevýhoda, která nesmí být opomenuta. Tento problém je však předmětem výzkumu. Možným řešením je přimíchání jiné pryskyřice (např. polyuretan či epoxid). [20], [21]

---

<sup>1</sup> Ve směru kolmém k rovině substrátu DPS.

### 3.1.2.4 Polyimid

Polyimid je materiál, který má výborné vlastnosti z několika úhlů pohledu. Vysoké  $T_g$  a teplotní stabilita dovoluje uplatnění nejen pro vysokoteplotní aplikace, ale i několik cyklů bezolovnatého pájení bez známek degradace. Soudržnost vazby mezi polyimidovou pryskyřicí a měděnými prvky je horší, než je tomu v případě epoxidové pryskyřice. Avšak ve srovnání s jinými typy laminátu pro náročné aplikace (PTFE, LCP), se kterými byl polyamidový laminát v [22] porovnáván, dosáhl lepších výsledků, respektive srovnatelných při testování za velmi zvýšené teploty (250 °C). Ztrátový činitel a permitivita substrátu je nižší než pro epoxid, nicméně hodnoty jsou závislé na množství pohlcené vlhkosti. Vlhkost polyimid váže nejnáze ze všech v této kapitole vyjmenovaných pryskyřic [23]. Tento fakt tedy může omezovat využití polyimidu hlavně pro vysokofrekvenční aplikace.

Vliv vlhkosti na další vlastnosti, například na povrchovou rezistivitu včetně srovnání s epoxidovou pryskyřicí, byl v minulosti sledován a výsledky ukazují na určité rozdíly mezi lamináty [24]. Lépe si na tom ale stojí polyimid, a to jak před, tak i po vystavení vlhkosti. CTE je podobný nebo může být i nižší u polyimidu, než jakých hodnot dosahuje epoxid. Teplotní odolnost je nepochybná a dovoluje bez problému laminátu odolávat teplotě blízké 200 °C bez následků na sledované parametry [25].  $T_g$  je běžně v intervalu 260-300 °C a zajišťuje bezrizikový provoz pro pokovené otvory, eliminuje výskyt „pad crateringu“ a delaminace. Polyimid může být kombinován s epoxidovou pryskyřicí. Na základě toho vzniká laminát, který vykazuje vysokou teplotní stabilitu [26] a zvýšenou mechanickou pevnost. Zároveň si substrát zachovává procesní zpracovatelnost při výrobě DPS blízko nemixovaného epoxidu.

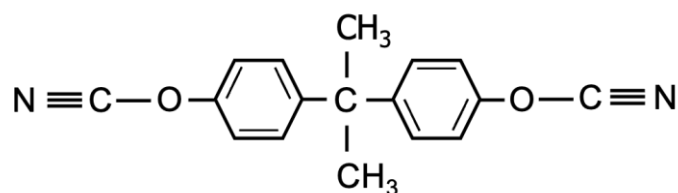
### 3.1.2.5 Kyanoesterová a BT pryskyřice

Kyanoesterovou pryskyřicí lze popsat jako velmi komplexní materiál vhodný pro široké využití v oblasti elektroniky. Kromě několikavrstvých DPS může být pryskyřice zvolena pro moderní zařízení pracující v náročných podmínkách díky relativně nízké permitivitě, CTE ( $10\text{-}12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) a vysokému  $T_g$  (nejméně 235 °C). Obzvláště je nutné vyzdvihnout teplotní a frekvenční nezávislost permitivity a ztrátového činitele, které setrvávají na malých hodnotách. Nízká hodnota permitivity napomáhá zamezit vzájemnému rušení blízko sobě umístěných vodivých cest, což zmírňuje požadavky na návrh přídavných stínících prvků na DPS.

Kyanoesterová pryskyřice je derivát bisfenolu obsahující funkční skupinu ( $-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ ) navázanou na aromatický kruh (viz Obrázek 5). Ve formě bez jakýchkoliv příměsí je tato pryskyřice velmi křehká a formuje slabou vazbu s mědí. Problém je možné řešit příměsí epoxidové pryskyřice či malým množstvím polyimidu. Další zlepšení mechanických, elektrických a tepelných vlastností může být docíleno přidáním dalších aditiv nebo příměsí jako například nitridu boritého, nitridu hlinitého, oxidu křemičitého, uhlíkových nanotrubiček aj. Pryskyřici lze rovněž přizpůsobit podmínkám na samozhášivost pomocí příměsí halových prvků nebo dalších sloučenin bez obsahu halogenů. [27]



Směs je označena jako „BT“ obsahuje kyanoesterovou pryskyřici, které byla předem trimerizována na triazin tvořený kruhovou strukturou. Druhou hlavní složkou je bismaleimid. Kontrolováním poměru těchto dvou složek lze docílit optimální hodnoty permitivity ale i jiných parametrů. Například mix 10 hm. % bismaleimidu a 90 hm. % triazinu vyúsťuje v pryskyřici mající podobnou vytvrzovací teplotu jako čistý epoxid. Tepelná odolnost u pryskyřice bismaleimid-triazin není primárně dána mírou zesíťování tak jako u většiny ostatních, ale chemickou strukturou aromatického kruhu tvořící funkční skupinu. Nízká permitivita a ztrátový činitel je zase dán nízkým obsahem polárních skupin (např. OH<sup>-</sup>) po vytvrzení pryskyřice. [28]



Obrázek 5 Kyanát ester bisfenolu A.

BT pryskyřici lze označit přímým substituentem polyimidu se zlepšenými parametry, co se odolnosti vůči vlhkosti a zpracovatelnosti týče. V mnoha ohledech je BT pryskyřice velmi podobná epoxidu než polyimidu kromě teploty nutné k plnému vytvrzení. Další výhodou pryskyřice je udržení vysoké míry izolační schopnosti i přes absorbovanou vlhkost. Tím je rovněž potlačen růst vodivých anodických vláken. Nevýhodou je vyšší cena ve srovnání s běžnější epoxidovou pryskyřicí, která je zhruba 1,5 až 2krát dražší, ale oproti polyimidu je levnější. [29]

### 3.1.2.6 Polyfenylenoxid

Pryskyřice z polyfenylenoxidu (PPO) se s rozšířením zařízení pracujících se signály o vysoké frekvenci stává materiálem, který nabývá na svém významu. Označením polyfenylenether (PPE) je alternativní pojmenování té samé pryskyřice. PPO vykazuje široké spektrum výborných vlastností, mezi které lze zařadit nízkou absorpci vlhkosti, teplotní odolnost ( $T_g = 210\text{ }^\circ\text{C}$ ), rozměrovou stálost, nízkou permitivitu ( $\epsilon < 2,6$ ) a ztrátový činitel. Ačkoliv se jedná o velmi perspektivní materiál, tak i PPO má některé nevýhody, které brání bezproblémovému rozšíření v rámci výroby DPS. Horší procesní zpracování, vysoká viskozita roztaveného polymeru a neschopnost inherentně splňovat požadavky na samozhášivost jsou stěžejní příklady slabin substrátů z čistého PPO [30]. Velmi častým předmětem výzkumu v oblasti využití PPO je jeho modifikace a následné mísení s epoxidem. Tím dochází ke kombinaci význačných vlastností obou pryskyřic [31]. Zpracování substrátu je na podobné úrovni jako čistě epoxidovýho kromě vyšší vytvrzovací teploty.

Konkrétní příklad směsi PPO a epoxidu lze uvést pryskyřici s názvem GETEK. Pod tímto označením se skrývá kombinace vysokoteplotní epoxidové pryskyřice v celkovém zastoupení 70 % a 30 % PPO. Modifikací PPO, kdy pryskyřice přechází z termoplastu na termoset, vzniká

produkt s označením A-PPE. A-PPE se vyznačuje velmi dobrými elektrickými a termomechanickými vlastnostmi, tj. přijatelným  $T_g$  (cca 200 °C) a nízkou roztažností v ose Z. Parametry A-PPE jsou srovnatelné s kyanoesterovou pryskyřicí s tím rozdílem, že A-PPE má desetkrát nižší tendenci absorbovat vlhkost. [32]

### 3.1.2.7 Polytetrafluoretylen

Polytetrafluoretylen (PTFE) je polymer s vysokou molekulovou hmotností, obsahující jenom uhlíkové a fluorové molekuly. Absence reaktivních molekul v řetězci přispívá k vysoké stabilitě PTFE. Na rozdíl od polymerních termosetů se u termoplastického PTFE neřídí mechanické vlastnosti mírou zesíťování a vytvrzení, ale jsou primárně determinovány strukturou molekuly. Uspořádání molekuly udává i další charakteristické vlastnosti pryskyřice, jako jsou elektrické, chemické a tepelné. Nepochopitelný charakter PTFE v souladu se strukturou řetězce vede k velmi nízké permitivitě a ztrátovému činiteli, jejichž hodnoty jsou téměř neměnné i přes působení vnějších klimatických vlivů (vlhkost, teplota). Permitivita zůstává ve velmi blízkém okolí hodnoty 2,1 od -40 do 240 °C. Nízké a téměř konstantní zůstávají dielektrické veličiny i přes velmi široké spektrum frekvencí. Jako důkaz lze uvést hodnotu ztrátového činitele při 100 MHz, která není vyšší než 0,0004. Elektrická pevnost a vysoký povrchový izolační odpor jsou další charakteristiky, ve kterých PTFE vyniká [33]. Pryskyřici z PTFE lze klasifikovat jako bezhalogenovou, neboť bez jakýchkoliv retardérů hoření splňuje požadavky třídy V0 normy UL 94. Pevnost chemických vazeb molekuly a velikost atomů fluoru, které chrání vazby s uhlíkem, mají za následek inertní chemické chování a s tím spojenou odolnost při styku s chemikáliemi.

CTE polymeru PTFE, která činí  $109 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , je jednou z mála vlastností, která ztěžuje jeho využití. Pro výrobu substrátů je tak nutné kombinovat PTFE s plnivem. Nejčastějšími variantami jsou skelná vlákna či anorganická keramická plniva, která zvyšují mechanické parametry a snižují tepelnou roztažnost [34]. Při výrobě substrátu PTFE/skelná tkanina nahrává termoplastická vlastnost PTFE dokonalejšímu impregnování skelné tkaniny, neboť PTFE nepodléhá vytvrzování. Díky této vlastnosti lze tkaninu teoreticky impregnovat tolikrát, kolikrát je to potřeba. Ve spojení s možností pomalého nanášení lze vyprodukovat velmi rovnoměrnou a přesnou tloušťku vrstvy pryskyřice. Během laminace PTFE nedochází k proudění pryskyřice z důvodu vysoké viskozity, a tudíž je požadovaná tloušťka laminátu i na okrajích panelů, které lze využít bez dodatečného ořezávání.

### 3.1.2.8 Další příklady pryskyřic

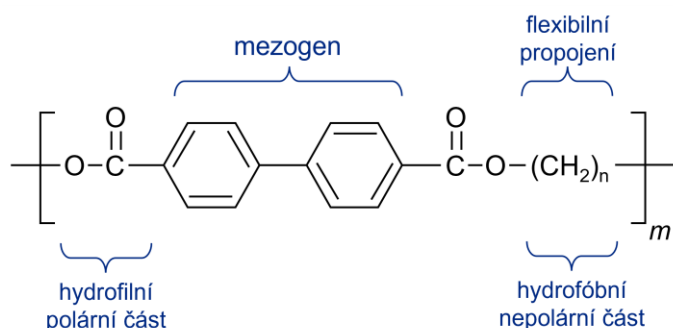
Dosavadní výčet pryskyřic není kompletním seznamem všech pryskyřic, které připadají v úvahu pro přípravu laminátů pro elektronická zařízení. Dalším, avšak už méně častým typem může být substrát vyrobený v kombinaci silikonu a skelných vláken, který nabízí excelentní tepelnou odolnost pohybující se od 170 °C až do 400 °C v závislosti na zvoleném typu silikonu.

Navzdory této skutečnosti nejsou silikonové lamináty často aplikovány kvůli vysokým výrobním nákladům, slabé vazbě s měděnou fólií a pouze průměrným elektrickým vlastnostem.

Melaminovou pryskyřici lze kombinovat s různými typy výztuže, ale nejlepších vlastností ve všech ohledech poskytuje varianta se skelnou tkaninou s velkou tvrdostí povrchu po vytvrzení. Vyzdvihnuta může být pouze nadprůměrná odolnost vůči elektrickému oblouku. Jinak je laminát rozměrově nestabilní, obzvláště je-li vystaven cyklickým změnám vlhkosti prostředí.

Kapalně krystalické polymery (angl. *liquid crystal polymer* – LCP) a polyfenylen sulfid (PPS) jsou dalšími příklady polymerních materiálů schopných odolávat vysokým teplotám při pájení a v provozu. PPS lze dále charakterizovat vysokou tvrdostí a chemickou odolností, která může paradoxně být shledávána jako negativní, protože znesnadňuje proces pokovování. Před pokovováním je tedy nutné upravit povrch PPS substrátu, aby se zvýšila afinita povrchu ke kovovým prvkům. To lze například realizovat ošetřením povrchu pomocí plazmy [35], úpravou hydrofilních vlastností povrchů oxidačním činidlem [36] nebo vytvořením směsi s malým obsahem LCP [37].

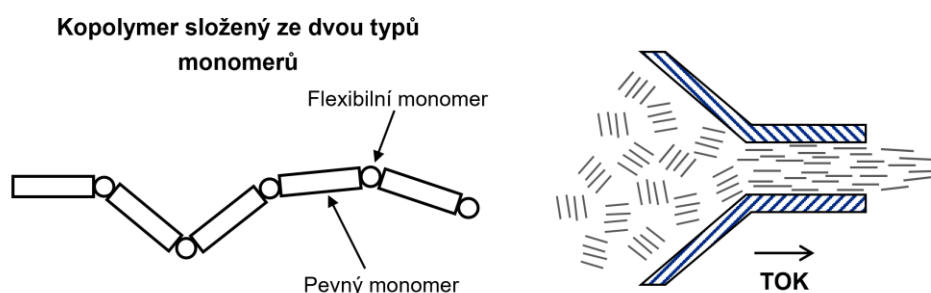
LCP je polymerním termoplastickým materiálem s unikátní strukturou, který je v kapalně fázi schopen udržovat pravidelné molekulové upořádání typické pro krystal. LCP se skládá z několika opakujících se monomerů, které jsou propojeny, a tvoří rozvětvenou řetězcovou molekulu. Základní jednotky polymerního řetězce jsou vzájemně spojeny prostřednictvím flexibilního prvku, jenž může být různě dlouhý. Tyto polymerní řetězce se shlukují za vzniku LCP stejným způsobem jako jednotlivé molekuly mezogenu<sup>2</sup> vytvářející tekuté krystaly. Když se materiál z LCP nachází ve stavu tekutých krystalů a dochází k tečení, tuhé segmenty molekul se zarovnají vedle sebe ve směru smykového proudění a vytvářejí lokálně orientované domény, což je znázorněno na Obrázku 7. Domény následně vytvářejí makroskopicky orientované oblasti. Jakmile se vytvoří orientované oblasti, jejich směr a struktura přetrvávají, i když LCP dosáhne teploty tavení díky dlouhé době relaxace tuhých částí řetězce LCP molekul. [38], [39]



Obrázek 6 Znáznornění monomeru LCP.

<sup>2</sup> Mezogeny jsou organické sloučeniny schopné vytvářet mezofáze tedy kapalně krystalický stav.

LCP mají vynikající vlastnosti ve všech ohledech. Mechanické vlastnosti jsou stabilní i za zvýšených teplot, elektrické vlastnosti, chemická odolnost, odolnost vůči hoření jsou v porovnání s ostatními dosud zmíněnými polymery na vyšší úrovni. LCP jsou vhodným kandidátem pro účely výroby substrátu DPS na velmi vysoké frekvence. Nejenže mají LCP velmi nízkou absorpci vlhkosti (<0.04 %), ale mají zejména přijatelné hodnoty dielektrických ztrát v řádech THz (<0.09 při 1,8 THz). Zároveň LCP vykazují teplotní koeficient roztažnosti v ploše blízký běžně používaným materiálům na DPS. V ose Z je značně vyšší a udává se přibližně  $105 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Důležité je podotknout, že při nekontrolované produkci vykazují desky z LCP velkou míru anizotropie v ploše. Pro výrobu substrátu je tak nezbytné volit metodu produkce, která umožňuje dvouosovou kontrolu orientace vláken. [40]



**Obrázek 7** LCP s pevnými segmenty mají tendenci se vzájemně zarovnávat při smykovém napětí. [38]

Porovnání některých doposud zmíněných pryskyřic s vybranými parametry nabízí Tabulka 2. Na závěr výčtu substrátů založených na organických sloučeninách se přísluší zmínit substráty keramické, které jsou aktuálně na vzestupu. Na keramické DPS je měděná fólie přímo spojena s povrchem keramického substrátu. Alternativně se vodivý motiv realizuje prostřednictvím tlustých vrstev. Příkladem keramiky pro DPS může být oxid hlinitý ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), nitrid hliníku ( $\text{AlN}$ ), oxid berylnatý ( $\text{BeO}$ ) nebo karbidu křemíku ( $\text{SiC}$ ). Keramická DPS má 10-100krát lepší vlastnosti přenosu tepla než DPS s kovovým jádrem. Má dobré parametry pro vysokofrekvenční aplikace, elektrické vlastnosti a rovněž nízký CTE ( $[5-10] \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Z elektrických vlastností vyniká zejména elektrická pevnost. Odvětví, která těží z uvedených vlastností keramických DPS, bývají orientovaná na výrobu zařízení pro kosmické a vojenské účely, komunikační technologie, medicínu apod.

### 3.2 Výztuhy

Účelem výztuhy či plniva v laminátech je poskytnout jim mechanickou pevnost, tuhost a rozměrovou stabilitu. Papír jako typ plniva již byl zmíněn v kombinaci s fenolickou pryskyřicí a až na výjimky je jeho použití velmi omezeno. V této kapitole jsou představena skelná a aramidová vlákna. Skelná vlákna představují drtivou většinu všech běžně používaných typů DPS. Typicky se aplikuje do pryskyřice skelná tkanina, nicméně alternativou může být rohož z nasekaných skleněných vláken. Aramidová vlákna jsou zástupcem výztuhy pro specifické aplikace.

### 3.2.1 Skelná vlákna

Téměř každá organická pryskyřice v průmyslu DPS uvedená v předchozí kapitole by bez této nejpoužívanější výztuže nedosáhla tak vynikajících mechanických vlastností (pevnost v tahu, tuhost) a izolačních vlastností. Skleněná vlákna jsou navíc odolná vůči širokému spektru chemických roztoků (organická, kyselá, zásaditá rozpouštědla či kapaliny) a nemají významný sklon k absorpci vlhkosti.

*Tabulka 2 Vlastnosti pryskyřic pro pokročilé aplikace v porovnání s epoxidovou pro běžnou FR-4. [41]*

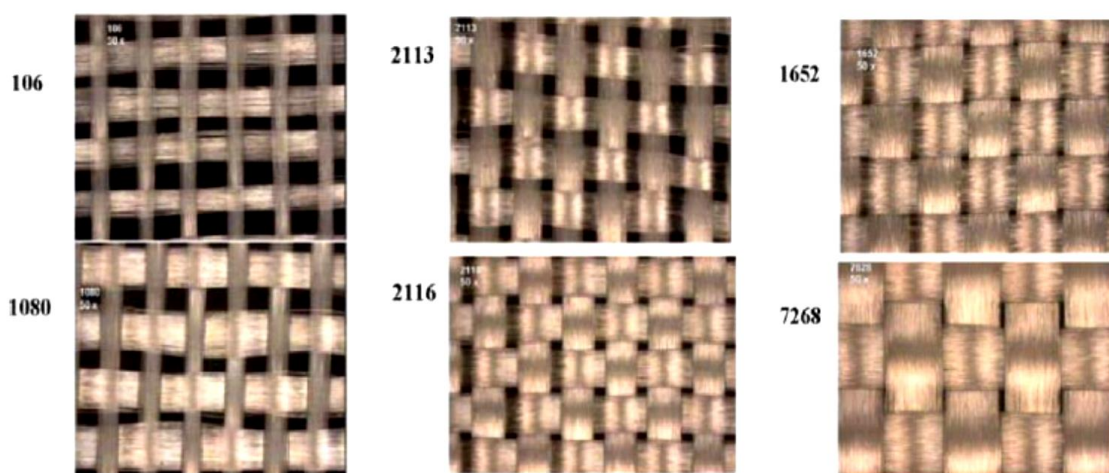
Pryskyřice substrátu	$T_g$ (°C)	Permitivita (10 GHz)	Ztrátový činitel (10 GHz)	Relativní cena
Epoxid se standardním $T_g$	130-150	4,5	0,022	1
Vysokoteplotní epoxid	170-180	4,4	0,02	1,15-1,25
PPE	175	3,4	0,009	3
Epoxid/PPO	180	3,9	0,013	1,7
BT	180	4,1	0,013	2-3
Epoxid/kyanoesterová pryskyřice	210	3,6	0,014	
Kyanoesterová pryskyřice	240	3,8	0,009	2,5-4
Polyimid	280	4,3	0,02	2,8-4,5
LCP	280	2,8	0,002	

Sklo pro výrobu skleněných vláken je kombinací mnoha různých sloučenin ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Ba}_2\text{O}_3$  atd.). Klasifikování vláken je postaveno na podílu jednotlivých složek. Čtyřmi zavedenými třídami skelné výztuže jsou D, E, S a křemenné sklo (quartz). Každý typ skla nabízí různé fyzikální vlastnosti, od nichž se odvíjí i výrobní cena. Borosilikátové sklo typu E je primární volbou pro výztuhu substrátu i přes vyšší permitivu (5,9-6,6 při 1 MHz) a CTE. S-sklo je vhodné pro aplikace, kde je vyžadována vysoká mechanická odolnost. Fyzikální vlastnosti (pevnost v tahu, modul pružnosti v tahu) jsou o cca 10-15 % lepší než hodnoty pro E-sklo. V souvislosti s vylepšenými mechanickými vlastnostmi v závislosti na konkrétním mechanickém parametru se lze setkat i s označením R-sklo, T-sklo či M-sklo. Čistě křemenné sklo je výjimečné velmi nízkým CTE ( $0,55 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) a  $\epsilon \sim 3,8$ , ale z hlediska nákladů je v porovnání s E-sklem mnohem dražší a mohou nastávat obtíže se zpracováním substrátů (např. při vrtání). Nízká roztažnost v horizontální rovině je nejlépe kompatibilní s keramickými substráty nesoucí čipy. To je důvod, proč je křemenné sklo spolehlivým řešením pro aplikace s cyklickým tepelným namáháním. Alternativou křemenného skla jako snadněji zpracovatelnou variantou je D-sklo s  $\epsilon \sim 3,4$  mající šestkrát vyšší CTE. [42]

Výroba skleněné tkaniny začíná smícháním různých přísad a roztavením směsi. Tavenina je vystavena samovolnému průchodu tryskami s malými otvory, čímž vznikají tenká vlákna. Průměr vláken pro lamináty se může pohybovat od 5 do 10  $\mu\text{m}$ . Po ochlazení jsou vlákna potažena ochranným povlakem na ochranu proti oděru, který musí být před impregnací

pryskyřici odstraněn, protože obsahuje kukuřičný olej. Ten není kompatibilní s většinou pryskyřic, a proto se musí odstranit (tepelně eliminovat) po spletení skelné tkaniny. [42]

Jednoduchá skleněná vlákna jsou splétána dohromady a tvoří příze navíjející se na buben. Poté dochází k zahřátí za účelem vytvrzení ochranného povlaku. Navazuje splétání mnoha přízí dohromady a vytvoření skelné tkaniny. Průměr a počty vláken, hustota/vzor přízí tvořící výslednou tloušťku tkaniny určují konečné mechanické a elektrické vlastnosti laminátu [43], [44]. Tyto parametry jsou nastaveny tak, aby splňovaly požadavky aplikace. Obrázek 8 ukazuje různé příklady stylů skelné tkaniny. V okamžiku, kdy je skelná tkanina zbavena organických látek, je ošetřena látkou pro podporu přilnavosti pryskyřice. Typově jde o pojivo na bázi silanu a je přizpůsobeno pryskyřičnému systému, kterým bude vlákno impregnováno.



*Obrázek 8 Ukázka různých typů skelné tkaniny.*

### 3.2.2 Aramid

Aramid je zkratka pocházející z aromatického polyamidu. Alternativní označení je PPTA, což je zkratka poly (p-fenylen-tereftalamidu). V netkané verzi připomíná strukturu papíru používaného pro lamináty s fenolickou pryskyřicí. Lisované aramidové desky mají rovné povrchy. Další odlišností v porovnání se skelným vláknem jsou lepší dielektrické a mechanické vlastnosti. Výrobní postupy navíc dodávají výborné mechanické vlastnosti. Například Thermount, produkt společnosti DuPont, je vyroben z kombinace krátkých vláken a příslušného pojiva tvořícího laminát. K dosažení požadované pevné zhuštěné struktury je nezbytný proces zhutňování. Tato metoda má za následek nižší CTE, excelentní pevnost a celkovou rozměrovou stabilitu. Kromě toho aramid nezesnadňuje vrtání a je kompatibilní s laserovým nebo plazmovým obráběním. [16]

Nejznámějším tkaným výrobkem využívajícím para-amidové polymerní vlákno je Kevlar vyvinutý společností DuPont. Jiná para-amidová polymerní vlákna, např. nylon a polyester používané jako textilie a další spotřební produkty, mají nízkou teplotu tání a omezenou

mechanickou pevnost. Výroba jednotlivých vláken je podobná výrobě skleněných vláken. Syntetizovaný PPTA se rozpustí v koncentrované kyselině sírové a poté roztok prochází zvlákňovací tryskou do studené vodní lázně. Následně se navine na buben a vysuší. Stejně jako u skleněné tkaniny je k dispozici několik stylů kevlarových tkanin. Nicméně v současnosti používaný řídký styl (108) je nejvhodnější pro vícevrstvé desky, protože konečná tloušťka je nižší než u hustších stylů. Použití stylu s menší hustotou přízí vede k hladším povrchům a menšímu namáhání pokovených průchozích otvorů. [16]

Na druhou stranu řidší tkanina ztrácí výborné mechanické vlastnosti. Omezení související s používáním kevlaru jsou rozsáhlejší navzdory vysokému Youngovu modulu, nízkému CTE a přijatelnému  $\epsilon$  para-amidových vláken. Za prvé, v axiálním směru má Kevlar negativní hodnotu CTE ( $-4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), ale během zahřívání se zároveň radiálně rozpíná. Tento jev přináší vznik mikrotrhlin do oblasti překřížení vláken. V těchto místech se koncentruje napětí a iniciují se mikrotrhliny, přičemž pravděpodobnost jejich šíření je nezanedbatelná. Za druhé, kevlarom vyztužený laminát je na poloviční úrovni ve vodivosti tepla vůči epoxidovým nebo polyimidovým laminátům vyztuženým skelnou tkaninou. S ohledem na to, že pro některé aplikace není tepelná vodivost ani u FR-4 dostačující a jsou přidávány i další prvky pro zlepšení odvodu tepla, se nízká tepelná vodivost materiálu vyztuženého kevlarom stává závažným problémem. [16]

### 3.2.3 PTFE

Produkty označené jako Speedboard a Microlam používají PTFE v expandované formě, jenž vytváří houbovitou strukturu. Po impregnaci termosetem je struktura potažena pryskyřicí a dochází k vyplnění nespočtu mikroskopických vzduchových buněk. K výrobě Speedboardu se například používá kyanoesterová pryskyřice. Konečný produkt má vynikající elektrické vlastnosti. Pro vytvoření mědi plátovaného jádra může být laminován mezi jednotlivé vodivé vrstvy nebo použit jako prepreg ve spojení s jiným materiálem pro DPS, nejlépe s kyanoesterovou nebo BT pryskyřicí. [32]

Výběr některých kombinací výtzuže a pryskyřice tvořící laminát včetně označení podle tříd NEMA uvádí Tabulka 3. Většina typů (např. FR-4) má více variant, které se liší modifikací primární pryskyřice, čímž jsou splněny některé specifické požadavky (např.: nízký obsah halogenů, možnosti při zpracování, zvýšena odolnost vůči CAF, snížený CTE atd.). Tyto úpravy a z toho plynoucí vlastnosti jsou respektovány při označování laminátu pomocí čísla kategorie v souladu se specifikacemi danými IPC 4101<sup>3</sup>. Každý laminát je podle tohoto standardu kategorizován na základě klíčové vlastnosti, což usnadňuje jeho vhodný výběr pro danou aplikaci.

---

<sup>3</sup> Standard vydaný organizací Institute of Printed Circuits (IPC)

### 3.3 Výroba plátovaných laminátů

Postupy výroby plátovaného laminátu charakterizované v této části práce jsou běžně používány pro různé typy laminátů s mírnou modifikací parametrů a procesů uzpůsobených pro konkrétní typ. Toto bývá často i podmínkou vývoje kteréhokoliv laminátu z alternativních surovin tak, aby se nemusely zcela měnit výrobní postupy a technologické celky. Popis v této práci je ale konkretizován na výrobu laminátu FR-4, který byl převážně předmětem studií ve výzkumné části. Schematicky shrnutá výroba laminátu je ilustrována na Obrázku 9. Pro výrobu mědi plátovaného laminátu je nutné dodat tři primární vstupy, a to měď, sklo a pryskyřice. Měď se zpracovává nejčastěji elektrolyticky na fólii, která pak prochází dalšími úpravami pro zvýšení adheze k substrátu. Postup výroby skleněného vlákna byl uveden v kapitole 3.2.1. Současným cílem technologů je zavádět nové techniky a látky, aby byla výroba levnější, energeticky úspornější a šetrnější k životnímu prostředí. Posledně jmenované cíle musí být rozšířeny také o zlepšení vlastností finálního produktu změnou technologických parametrů výroby. [45]

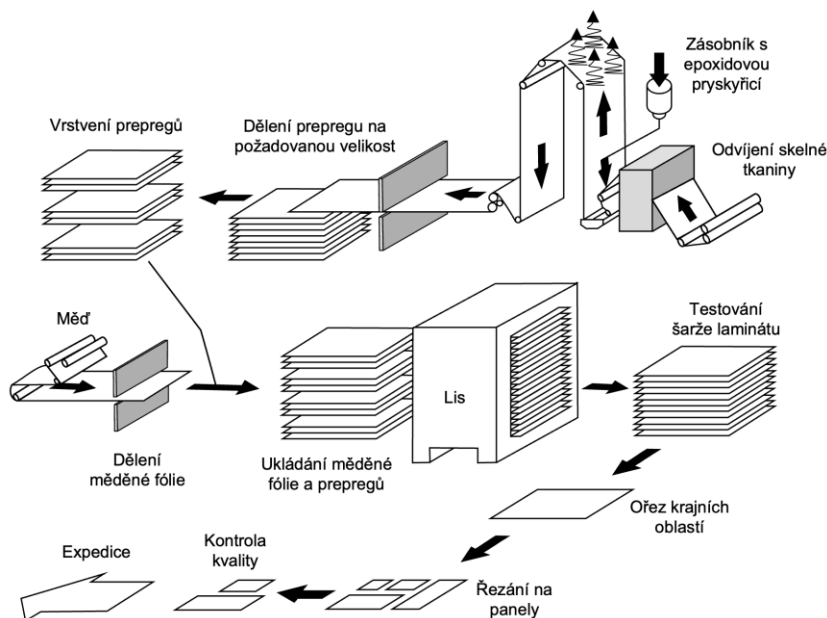
*Tabulka 3 Značení vybraných laminátů.*

Třída dle NEMA	Označení dle IPC-4104	Druh výztuže, typ pryskyřice
X, XX, XXX, XP, XXP	–	Celulóзовý papír, fenolická pryskyřice
XPC, XXPC	/00, /01	Celulóзовý papír, fenolická pryskyřice
FR-1	/02	Celulóзовý papír, samozhášivá fenolická pryskyřice
FR-2	/03, /05	
FR-3	/04	Celulóзовý papír, samozhášivá epoxidová pryskyřice
FR-4	/21, /24, /26, /27, /82, /83, /92, /93, /94, /95, /97, /98	Skelná tkanina, samozhášivá epoxidová pryskyřice
FR-5	/23	
G-3	–	Skelná tkanina, fenolická pryskyřice
G-5, G-9	–	Skelná tkanina, melaminová pryskyřice
G-7	–	Skelná tkanina, silikonová pryskyřice
G-10	/20	Skelná tkanina, epoxidová pryskyřice
G-11	/22	
GPO-1	–	Skelná tkanina, polyesterová pryskyřice
GPO-1, GPO-3	/13	Skelná tkanina, polyester
G-30 (GPY <sup>4</sup> )	/40, /41	Skelná tkanina, polyimidová pryskyřice
CEM-1	/10, /15, /80	Kompozit skelná tkanina, epoxidová pryskyřice s jádrem z celulóзовého papíru
CEM-3	/12, /14, /16, /81	Kompozit skelná tkanina, epoxidová pryskyřice s jádrem z netkaných skelných vláken
–	/30	Skelná tkanina, směs epoxidové a BT pryskyřice
–	/50	Aramidová tkanina, epoxidová pryskyřice
–	/54	Aramidová tkanina, kyanoesterová pryskyřice
–	/90, /91, /102	Skelná tkanina, PPE pryskyřice

<sup>4</sup> Označení není klasifikováno podle NEMA, ale v souvislosti s IPC



Prvním krokem výroby laminátu je impregnace. Proces se skládá z nanášení tekuté pryskyřice na zvolený výztužný systém – skelnou tkaninu, která prochází posuvnými a nanášecími válci. Jejich úkolem je správně vtlačit pryskyřici do látky a kontrolovat celkovou tloušťku.



Obrázek 9 Postup při výrobě plátovaného laminátu. [5]

Impregnovaná skelná tkanina je následně vystavena zdroji tepla. V topných zónách se pryskyřice částečně vytvrdí. Jako zdroj tepla se využívá nucená konvekce vzduchu nebo infračervené záření. Možná je i kombinace obou zdrojů. Složky rozpouštědlového systému pryskyřice se vypařují během průchodu prvními zónami ohřevu. Protilehlé zóny přispívají k částečnému vytvrzení pryskyřice a po zahřátí je list suchý na dotek. Meziproduct je známý jako prepreg nebo B-fáze. Prepreg se nařeže na listy nebo se případně navíjí na role. V rámci procesu vytvrzování je třeba kontrolovat několik parametrů, aby se dosáhlo požadované kvality a konzistence laminátu. Sledovanými parametry jsou:

- ▶ koncentrace těkavých látek,
- ▶ viskozita pryskyřice se nachází v mezních hodnotách,
- ▶ napnutí skelné tkaniny v okamžiku ošetření,
- ▶ množství pryskyřice nanesené na látku včetně poměru obou hlavních složek,
- ▶ čistota a stupeň vytvrzení (zesíťování) pryskyřice.

Pokud je prepreg následně skladován, musí být okolní teplota a vlhkost upraveny tak, aby neovlivňovaly tento polotovár. Správná teplota zajišťuje stabilní stupeň vytvrzení a současně správné chování při výrobě laminátu nebo vícevrstvé desky plošných spojů. Vlhkost může

ovlivňovat stejné parametry. Kromě toho ale může absorbovaná vlhkost způsobit vznik puchýřů nebo delaminaci až v průběhu provozu celého el. zařízení. [5]

Po výrobě prepregu následuje vrstvení. Znamená to vytvoření požadované kombinace prepregu a měděné fólie, která je následně podrobena procesu lisování. V případě nejběžnějšího složení je na nerezový plech položena měděná fólie. Měděná fólie je pak pokryta prepregy. Množství naskládaných listů prepregu závisí na požadované tloušťce laminátu. Za předpokladu, že je laminát oboustranný, je na oba vrchní prepregy položena měděná fólie. Jinak u jednovrstvé DPS je jedna vrstva měděné fólie nahrazena fólií, kterou lze po lisování snadno odstranit. [5]

Po uspořádání vrstev se přistoupí k procesu lisování. Za působení tepla, tlaku (eventuálně za přítomnosti vakua), dojde ke zhotovení plně vytvrzeného laminátu potaženého měděnou fólií. Používají se lisy, které jsou schopné vyvinout tlak až 7 MPa. Teplo distribuované do lisovacích plátů může být dodáváno párou nebo horkým olejem. Případně je možné ohřívat pláty elektricky. Zásadní je zajistit čistotu výrobního prostředí a lisovacích desek, aby nedošlo k vměstnání cizího materiálu do laminátu a bylo dosaženo co nejvyšší kvality povrchu a adheze jednotlivých vrstev. [5]

Předem částečně vytvrzená pryskyřice při lisování opět zkapalní. To umožňuje pryskyřici cirkulovat a přilnout k cíleně upravené drsné straně měděné fólie. Zároveň dochází k vypuzení zachycených plynů včetně vzduchu a k homogenizaci pryskyřice v rámci celého laminátu. Samotný proces vytvrzování začíná po určité době, kdy je pryskyřice v kapalně formě a nad určitou teplotou, která definuje zahájení procesu zesíťování. Stupeň vytvrzení pryskyřice je dán časem nad onou teplotou a skutečnou teplotou pryskyřice. Teplotu je tedy nutné hlídat termočlánky zabudovanými v lisovacích plátech. Regulace teploty zůstává zachována i během chlazení kvůli eliminaci deformace a kroucení. [5]

Produkt laminace se také nazývá C-fáze, což znamená plně vytvrzený stav pryskyřice. I když je třeba poznamenat, že k úplnému vytvrzení nedochází, protože ne každá jednotlivá část molekuly pryskyřice může reagovat, a vytvářet tak příčné vazby. Navzdory této skutečnosti a za předpokladu, že většina možných reaktivních míst zesíťovala, se běžně používá termín „plně vytvrzení“ nebo C-fáze, protože případné vystavení laminátu vyšší teplotě nebude mít na výsledný stav vytvrzení téměř žádný vliv. Avšak studie [46] potvrzuje, že ne zcela vytvrzený laminát v sobě uchovává residuální napětí, které se během navazujících tepelných procesů (zejména pájení) postupně uvolňuje tím, jak se laminát dovytvřuje. Rovněž bylo zjištěno, že velikost tlaku při lisování kompozitu má vliv na míru vytvrzení a tím omezení následných dovytvřovacích dějů [47].

Vychlazené lamináty, se kterými již lze bezpečně manipulovat, jsou vyjímány z lisu a okraje se obvykle ořezávají, protože se zde vyskytují nepravidelnosti a různé množství pryskyřice. Nakonec se laminátové desky nařezou na panely požadované velikosti. Vybrané vzorky procházejí kontrolami kvality a celou řadou testů pro ověření vlastností laminátu.

### 3.4 Výroba DPS

Tato kapitola disertační práce sumarizuje a zároveň stručně popisuje většinu procesů spojených s produkcí DPS podle příslušného návrhu. Vstupem je mědí plátovaný laminát vyrobený způsobem popsaným v předcházejí kapitole. Produktem je DPS s požadovaným vzorem připraveným pro osazení a pájení. Hlavní technologické procesy jsou vypsány níže a na Obrázku 10 jsou kroky uspořádány chronologicky pro případ přípravy oboustranné DPS.

- ▶ Vrtání
- ▶ Pokovování
- ▶ Fotolitografie
- ▶ Leptání
- ▶ Aplikace nepájitivé masky
- ▶ Testování vyrobené DPS

#### 3.4.1 Vrtání

Vrtání je nepostradatelná mechanická operace a v případě DPS se jedná o zvláště komplikovaný proces obrábění hned z několika úhlů pohledu. DPS jsou jednak kompozitní materiály s anizotropními vlastnostmi. Dále s ohledem na miniaturizaci rozměrů SMD součástek a HDI (high-density interconnection) musí být kladen důraz na vysokou přesnost umístění otvorů. Vyvrtaný otvor zároveň musí splňovat kvalitativní podmínky, neboť přítomnost vstupních a výstupních otřepů, rozmazání pryskyřice na stranách otvorů, delaminace a jiné defekty mohou negativně ovlivnit spolehlivost. I nepatrná na první pohled nepostřehnutelná vada může způsobit velké ztráty v podobě selhání celé DPS. Kvalitně provedené vrtání otvorů navíc napomáhá eliminovat navazující procesy, jako je zabroušení otřepených děr a odstraňování rozteklé pryskyřice (angl. *desmearing*).

Vrtání je nezbytnou součástí výroby DPS ze dvou hlavních důvodů. Za prvé, se vytváří otvory, do kterých lze přesně osazovat součástky s drátovými vývody u technologie THT (through-hole technology). Za druhé, vrtané díry po pokovení zajišťují propojení mezi jednotlivými vrstvami, když se vyrábí oboustranné nebo vícevrstvé. Existuje mnoho faktorů a proměnných, které mají vliv na konečný vzhled otvoru. Jmenovitě jsou uvedeny v následující podkapitole.

##### 3.4.1.1 Faktory ovlivňující kvalitu vrtání

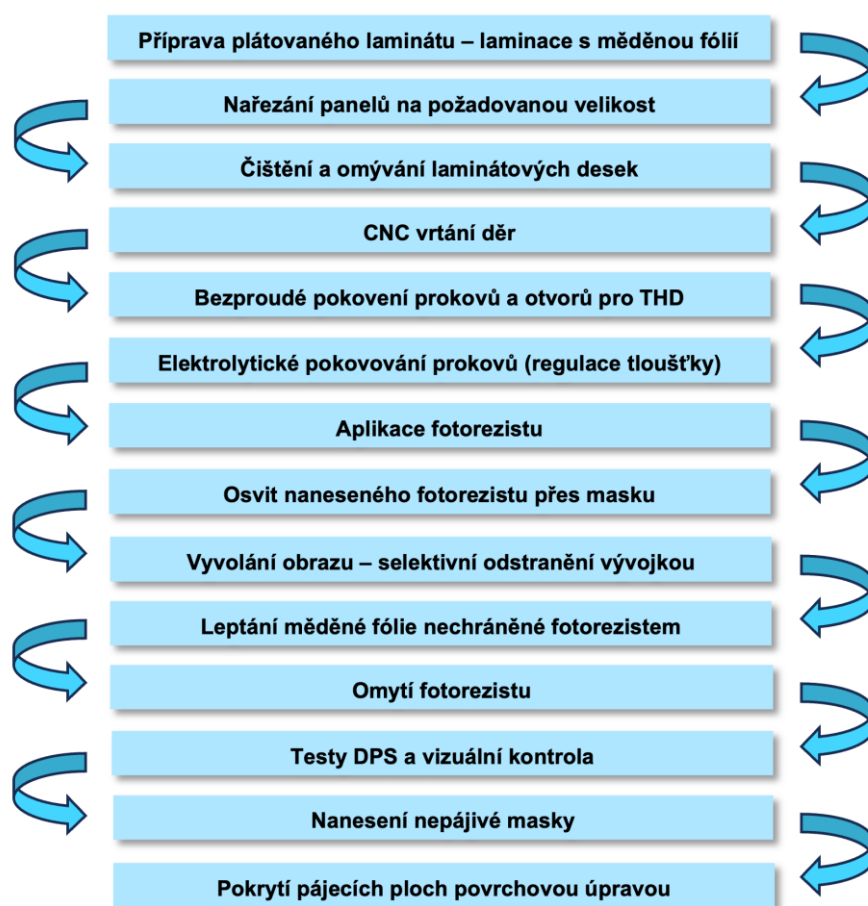
*Přesnost vrtacího zařízení* – Vrtání v komerční výrobě se provádí na strojích CNC (computer numerical control). Tato zařízení poskytují efektivní vysokorychlostní provoz a umožňují zpracovávat různé základní materiály. Mají široké možnosti nastavení parametrů vrtání, která jsou v souladu s použitým typem vrtáku a vrtaným materiálem.

*Typ vrtaného materiálu (kvalita laminátu)* – Důležitým aspektem je složení daného laminátu (druh pryskyřice a výztuže), protože každý materiál má jinou tvrdost a tepelnou odolnost. Studií [48] bylo například prokázáno, že snížení tloušťky svazků skleněných vláken je efektivní pro snížení nedokonalosti vnitřní stěny vyvrtaného otvoru. Nezávisle na druhu a konstituci laminátu

je během vrtání deska sendvičově umístěna mezi vstupní a záložní materiál z důvodu redukce otřepů.

*Teplota v místě vrtu* – Při vrtání teplota zpravidla překračuje teplotu skelného přechodu polymerní matrice v základním materiálu laminátu. Teplota při vrtání se obvykle zvyšuje s opotřebením vrtáku. Výrazné problémy nastávají, pokud se teplota obráběného materiálu nechá stoupnout na příliš vysokou úroveň. Rozdíl v koeficientech lineární roztažnosti mezi pryskyřicí a vlákny vede k uvolňování zbytkových mechanických napětí, což ztěžuje dosažení vysoké rozměrové přesnosti.

*Otáčky vrtání* – Rotační vřetena pro velmi vysoké otáčky byla vyvinuta pro přesné a produktivní vrtání zejména s menšími mikrovrtáky. Při výrobě DPS se dají používat dostupná vřetena rotující až  $3 \cdot 10^5 \text{ min}^{-1}$  nebo i více. Vysoká rychlost otáčení však může způsobit obvodové házení hrotu vrtáku. Obvodové házení na hrotě vrtáku může zhoršit kvalitu díry v podobě nepřesného umístění díry nebo drsnosti povrchu stěny díry [49].

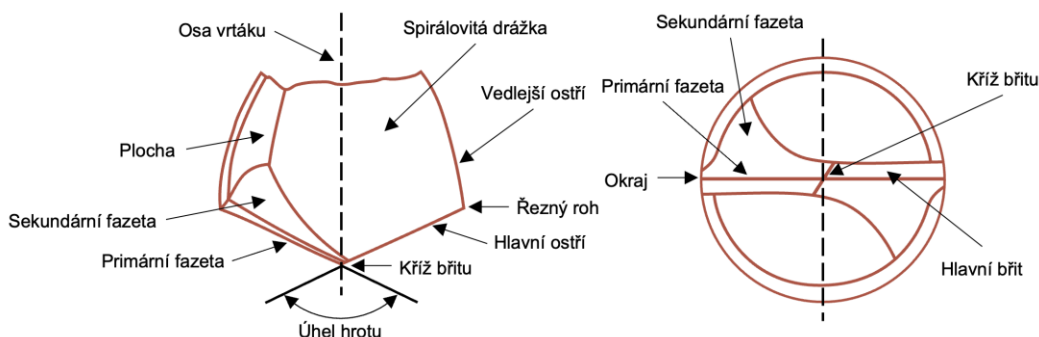


**Obrázek 10** Chronologické řazení kroků výroby oboustranné DPS.

*Materiál vrtáku* – Rychlořezná ocel (HSS) a karbid wolframu (WC) převládají jako materiály pro přípravu vrtáku určených pro vrtání kompozitů. Vrtáky vyrobené z WC poskytují dobré výsledky z hlediska opotřebením a životnosti nástroje při obrábění sklolaminátových materiálů,

proto jsou upřednostňované ve výrobě DPS [50]. Výborné vlastnosti tvrdokovových WC vrtáků jsou dány technologií výroby, kterou je prášková metalurgie. Částice karbidu wolframu o velikosti méně než jeden  $\mu\text{m}$  a kobaltu jsou tvarovány do polotovaru a sintrovány. Při tomto procesu jsou polotovary vystaveny extrémně vysokým tlakům a teplotám. Teplota slinování je dostatečně vysoká, aby se roztavil nebo roztekl kobalt v práškové směsi, která působí jako pojivo pro základní materiál z karbidu wolframu.

*Geometrie vrtáku* – Geometrie nástroje je důležitým aspektem, který je třeba vzít v úvahu při vrtání desek plošných spojů, pro dosažení optimální kvality obráběné díry [51]. Na Obrázku 11 je výkres typického vrtáku používaného při vrtání desek plošných spojů. Na obrázku jsou uvedeny různé aspekty geometrie břitu, které lze modifikovat za účelem ideálního procesu vrtání. Některé vlastnosti geometrie mohou být jedinečné pro návrh bitů desky s plošnými spoji. Vrtáky do DPS mají obecně úhel hrotu přibližně  $130^\circ$ . Úhel sklonu šroubovice je obecně  $30^\circ$  až  $35^\circ$ . Na zadní straně břitu nebo řezné hrany se běžně vytváří dvě fazety. Průměry většiny bitů se od řezné hrany zužují, aby se snížilo tření boční stěny během vrtání. V současné době jsou komerčně dostupné vrtáky s průměry do 0,1 mm ale i méně. Avšak jejich spolehlivost v CNC strojích používaných pro vrtání DPS se zhoršuje již v případech, kdy se průměr vrtáku snižuje z 0,25 na 0,1 mm. Zmenšování průměru vrtáku sice zvyšuje jeho flexibilitu, ale zároveň se zhoršuje pevnost. Se zmenšujícím se průměrem vrtáku, se jeho velikost přibližuje rozměrům nehomogenit v laminátu, což zvyšuje riziko „putování“ vrtáku a tím i nepřesnost vrtání [52].



Obrázek 11 Geometrie břitů šroubovitého vrtáku.

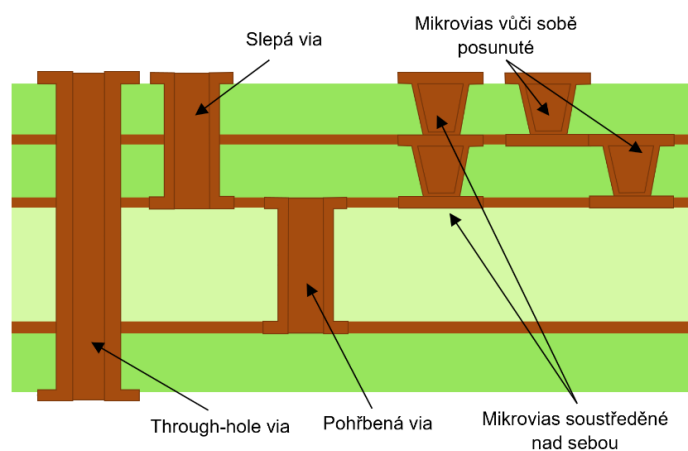
*Přítlačná síla, rychlost (otáčky) vrtání* – Při procesu vrtání je přebytečný řezaný materiál odváděn. Pro vytvoření a zachování pohybu vrtáku musí být aplikována přítlačná síla a příslušný krouticí moment. Síla působící na materiál do značné míry závisí na kříži břitu, zatímco většina příspěvku točivého momentu vychází z řezné činnosti dvou hlavních břitů. Studie [53] uvádí, že při vrtání otvorů s velkým tzv. aspect ratio<sup>5</sup> se řezné síly působící na vrták zvyšují při pronikání do obrobku. Třísky vznikající při řezání jsou primární příčinou tohoto nárůstu, protože zvyšují tření mezi drážkou a řezaným materiálem desky.

<sup>5</sup> Udává poměr průměru vrtaného otvoru k tloušťce desky. Slouží ke stanovení nejmenší možné díry pro danou tloušťku desky.

*Opotřebení vrtáku* – HDI vyžaduje výrobu vrtáků menších rozměrů, které jsou náchylnější k značnému opotřebení a jejich životnost a spolehlivost se tak prudce snižuje. Opotřebovaný mikrovrtač nezajišťuje dostatečnou kvalitu opracovaného povrchu a rozměry vrtaného otvoru. Opotřebení nástroje nejen přímo snižuje jeho geometrickou přesnost, ale také značně zvyšuje řezné a třecí síly. Zatímco se vrták začíná opotřebovávat, zvyšují se řezné síly a tím i teplota vrtáku. To urychluje fyzikální a chemické interakce spojené s opotřebením vrtáku a způsobuje rychlé zhoršení kvality vrtání [54]. Mechanismus opotřebení nástroje primárně souvisí s fyzikálními a mechanickými vlastnostmi kompozitu. Skleněná vlákna vykazují silně abrazivní chování. Opotřebení se rovněž odvíjí od složení z hlediska struktury laminátu, tj. počtu vrstev a tloušťky měděné fólie.

### 3.4.1.2 Alternativy třískového vrtání v HDI

Poptávka po vrtání otvorů s průměrem v rozmezí od několika mikronů do několika stovek mikronů (mikrovrtání) vlivem pokračujícího trendu zmenšování elektronických zařízení v některých průmyslových odvětvích neustále roste. V oblasti mikrovrtání je cílem vytvářet tzv. mikrovias, které se obvykle realizují mezi dvěma sousedními vrstvami, aby se elektricky propojily. Pokud jde o jejich umístění v DPS, lze mikrovias rozlišit na vrstvené a rozložené, jak je znázorněno na Obrázku 12. Na tomtéž obrázku jsou zachyceny i další typy vias.



Obrázek 12 Typy (mikro)vias.

Za účelem zvýšení efektivity, kvality a spolehlivosti je vyvíjeno a z části rovněž aplikováno několik nekonvenčních způsobů vrtání. I když je důležité poznamenat, že využití třískového vrtání je proveditelné i při průměrech v desítkách mikrometrů. V rámci optimalizace bylo vyzkoušeno několik typů vrtáků, mezi které se řadí šroubovitě, ploché (kopinaté) a dělové (jednobřité), ale nejvyšší zastoupení z hlediska četnosti použití má klasický šroubovitý. Na základě pozorování v [55] jsou díry vrtané vrtákem s rozměry ve stovkách mikrometrů dokonce lepší kvality než při použití laseru. Výhodami klasického vrtání jsou nízké náklady, vysoká účinnost a přijatelná konzistence kvality vrtaných děr. Rizikovým faktorem je opotřebování a zlomení vrtáku během vrtání, což má za následek díry velmi špatných parametrů [56], [57]. Dále

je důležité respektovat to, že DPS pro vysokofrekvenční aplikace jsou vyráběny z jiných materiálů. Proto je nutné přizpůsobovat materiál a konstrukci mikrovrtáků pro daný typ DPS. [58]

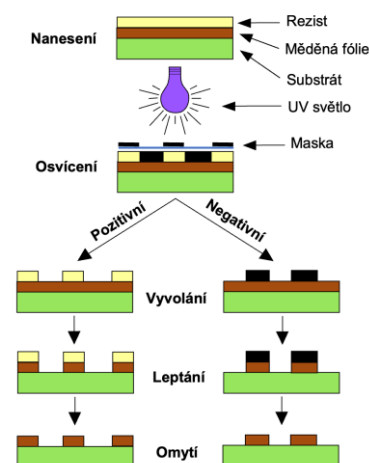
Dostupné metody pro nekonvenční mikrovrtání zahrnují laser, elektroerozivní obrábění (EDM), elektronový paprsek, elektrochemické obrábění, elektrochemický výboj (SACE - spark assisted chemical engraving) a mikrovrtání pomocí ultrazvukových vibrací. Z uvedených technik je laserové vrtání nejčastější náhradou třískového vrtání [59]. CO<sub>2</sub> a Nd:YAG jsou typy laserů využívaných v průmyslu DPS nejčastěji. CO<sub>2</sub> laser je vhodný pro tvorbu otvorů o průměru větším než 75 μm a ablaci dielektrického materiálu tedy například epoxidu vyztuženého skelnou tkaninou. Měď však nelze pomocí CO<sub>2</sub> laseru efektivně odstranit, protože paprsek se od tohoto kovu odráží. Zatímco Nd:YAG je typ ultrafialového laseru vykazující akceptovatelnou účinnost při odstraňování kovů jako měď, nikl, stříbro a zlato při vlnové délce 355 nm. Tyto kovy absorbují více než 50 % dopadající energie. UV laser má vysokou fotonovou energii (3,5-7 eV), která narušuje chemické vazby, včetně vazeb v organických materiálech. Nd:YAG laser je proto vhodný ve výrobě DPS díky své univerzálnosti. Hybridní laserový systém se skládá z obou typů laserů a při vrtání je každý z nich používán podle jejich předností. CO<sub>2</sub> laser se tedy používá k subtrakci dielektrického materiálu, v případě otvorů s většími průměry. UV laser pro ablaci měděné fólie. Navíc jeho aplikace je nezbytná pro tvorbu mikroviar velmi malých rozměrů (průměr < 90 μm). [60]

### 3.4.2 Fotolitografie

Fotolitografie je proces ustavující motiv vodivých cest a pájecích plošek, které tvoří elektrický obvod na substrátu. Skládá se z několika kroků. Nejdříve je polymerní materiál citlivý na světlo (fotorezist) nanesen na mědi plátovaný laminát. Poté se laminát přes masku vystaví zdroji UV světla. Následuje vyvolání obrazu po předešlé expozici světla. Celý proces je zjednodušeně znázorněn na Obrázku 13.

#### 3.4.2.1 Fotorezisty

Fotorezist může být pozitivní i negativní. Negativní fotorezist znamená, že je nerozpustný na místech, která byla vystavena UV záření. UV světlo iniciuje proces síťování v polymerní matici. V důsledku toho je rozpustnost fotorezistu ve vyvolávacím roztoku snížena a oblasti exponované světlu zůstávají na substrátu po vyvolání obrazu. Naopak při expozici pozitivního fotorezistu dochází k reakci katalyzované kyselinou. Tato reakce zlepšuje rozpustnost fotorezistu ve vyvolávacím roztoku. Fotosenzitivní polymerní systémy se vyrábějí v kapalné formě nebo jako suchý film vytvořený předem z kapalného roztoku. Kapalné fotorezisty jsou po aplikaci tenčí (cca 6-15 μm), umožňují tak vyšší



Obrázek 13 Proces fotolitografie.

rozlišení vodivých prvků. Lze tak dosáhnout jemných obvodů s vyšší hustotou. Tato vlastnost činí kapalné typy vhodnějšími pro dnešní HDI aplikace.

Suchý filmový fotorezist se skládá ze tří vrstev, kde je fotocitlivý materiál vložen mezi krycí a separační fólii. Aplikace suchého fotorezistu zahrnuje odloupení separátoru (polyetylen) a okamžitou laminaci za tepla a tlaku. Funkcí polyesterové krycí fólie je zajistit ochranu před poškozením fotorezistu a eliminovat přichycení k laminovacímu nástroji při jeho nanášení. Vrchní list se sloupne až těsně před vyvoláním obrazu.

Sprejové nanášení, elektrostatické nanášení, nanášení válečkem, clonou nebo máčením jsou metody, které lze použít pro aplikaci kapalných fotorezistů. Před aplikací fotorezistu je nezbytné podklad dokonale očistit. Dobrá adheze fotorezistu je rozhodující pro vytvoření velmi jemných obvodů. Prach jako pozůstatek po zpracování laminátu je nutné odstranit mechanicky. Chemickou cestou se očistí prostředky sloužící jako ochrana mědi proti oxidaci a zbytky leptadel na zdrsnění mědi. Fotorezist se po nanášení vysuší a musí snést přímý kontakt s maskou, zatímco je deska vystavena UV záření.

#### 3.4.2.2 Maska a osvit

Výběr typu masky a manipulace s ní jsou důležitými faktory při osvitu. Běžný proces osvětlení k vytvoření požadovaného vzoru využívá buď film (např. polyester) nebo skleněné substráty. Například halogenid stříbra může být nanášen na fotopředlohu, aby se dalšími úpravnými procesy získal požadovaný motiv. Stejný účel plní například chrom na skle. Filmové masky jsou sice levnější, ale trvanlivost je vyšší u skla. Další nevýhodou fólií je nižší přesnost spojená s ostrotí okrajů obrazu a rozměrovou stálostí. Definice hran je zásadní v případě DPS s vysokou hustotou vodivých cest. Výhodou skleněných substrátů je menší náchylnost k rozměrovým změnám v závislosti na teplotě a vlhkosti. Oba parametry prostředí jsou však pečlivě kontrolovány během zobrazování a celé životnosti masky bez ohledu na typ fotopředlohy.

Inovativní metodou vhodnou pro technologii HDI je laserové přímé zobrazování (LDI). Zatímco u konvenčních metod lze shledat limity kolem 150  $\mu\text{m}$  šířky cesty a mezer mezi nimi, LDI splňuje nejvyšší požadavky na složitost motivu [61]. Schopností LDI je dosáhnout cesta/mezera s rozměry i pod 50/50  $\mu\text{m}$ . LDI využívá laserový paprsek k přímé expozici substrátu potaženého fotorezistem. Kromě již zmíněných skutečností plyne benefit LDI z eliminace přípravy a používání masky včetně zamezení problémů s jeho opotřebením, rozměrovými změnami a seřizováním. Kromě toho může LDI dynamicky kompenzovat změny rozměrů materiálu, aby byla splněna tolerance v rámci celé plochy DPS a potlačila se odchylka panelů ve stejné výrobní produkci. LDI je velmi flexibilní proces, který umožňuje vypořádat se s různými požadavky (typy produktů, výrobní technologie, materiály, tloušťky a výrobní kroky) bez ovlivnění výrobní produkce [62].



### 3.4.2.3 Vывolání obrazu a omytí fotorezistu

Po dokončení expozice následuje vывolání motivu. V této fázi se provádí odstranění rozpustných částí fotorezistu na místech, kde je následně potřeba odstranit měděnou fólii. Substrát se ponoří do zvoleného rozpouštědla (např. metylenchloridu) na určitou dobu s vhodnou koncentrací, teplotou a prouděním. Důsledkem je rozpuštění neexponovaných oblastí, kde byl aplikován negativní fotorezist. Inverzní efekt nastane v případě pozitivního fotorezistu. K zastavení rozpouštění je nutné opláchnutí. Podobné zařízení se používá pro omytí (stripování), tedy kompletní odstranění fotorezistu z desky po odleptání a přenesení vzoru na vodivou vrstvu. Stripovací roztok má jiné chemické složení, které odstraňuje fotorezist v plátech nebo malých částech. Pokud roztok má tendenci způsobovat oxidaci mědi, je nezbytné přidávat prostředky pro její ochranu.

### 3.4.3 Leptání

Leptání je selektivní odstranění nežádoucích částí měděné fólie. Výsledkem je dosažení požadovaného vzoru vodivého obvodu. Vhodně zvolené chemikálie rozpouštějí části měděné fólie, které nejsou chráněny rezistem.

#### 3.4.3.1 Leptací roztoky

Výběr leptadla závisí na různých faktorech, jako je rychlost leptání, kompatibilita s jinými látkami a částmi DPS, rozpouštěcí kapacita, cena leptadla a teplota leptání. Leptadlo musí být v souladu s ekologickými a zdravotními omezeními, které jsou kladeny na bezpečnost výroby. Dalšími podmínkami ovlivňujícími výběr je znečištění způsobené leptadlem a možnost regenerace složek odpadního leptadla. Během procesu leptání je z desky odstraněn vysoký podíl mědi dosahující 50-70 %. Tato skutečnost klade další nárok a to, aby leptadlo bylo kompatibilní s účinnou metodou pro regeneraci leptané mědi [63], [64]. Příklady použitelných leptacích chemikálií jsou uvedeny níže.

- ▶ Chlorid železitý ( $\text{FeCl}_3$ )
- ▶ Chlorid měďnatý ( $\text{CuCl}_2$ )
- ▶ Kyselina chromsírová ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CrO}_3$ )
- ▶ Alkalické leptací roztoky (součástí je většinou amoniak)
- ▶ Peroxid vodíku a kyselina sírová ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ )
- ▶ APS – Peroxodisíran amonný ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ )

Chlorid železitý byl hojně používán ve výrobě DPS. Toto leptadlo má vysokou rozpouštěcí kapacitu a rychlost leptání. Chlorid železitý je kompatibilní se suchým i tekutým fotorezistem. Spotřeba chloridu železitého je v průměru 5 kg na leptání 1 kg mědi. Produkt z procesu leptání není snadné regenerovat a jeho likvidace je nákladná. Proto je  $\text{FeCl}_3$  v hromadné výrobě

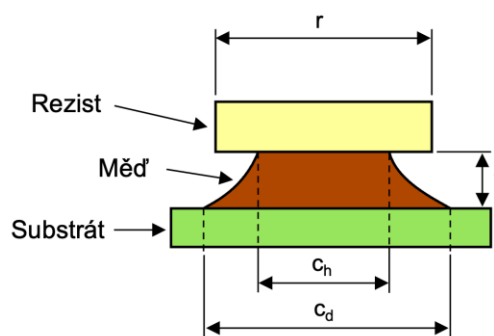
nahrazován chloridem měďnatým nebo alkalickým leptáním. Chlorid měďnatý je příznivý z ekonomického a regeneračního hlediska. Proces regenerace není nákladný a umožňuje získat zpět velké množství mědi.

Alkalické leptání má několik výhod. Jako výhody lze zdůraznit vysokou kapacitu jímání mědi (160 g Cu/l), rychlost leptání, dosažení ostřejších úhlů stěn vodičů, nižší podleptání a kompatibilita s kovovými rezisty [65]. Nízké riziko podleptání je typické i pro leptání za přítomnosti směsi kyseliny chromsírové. Použití je však silně omezeno kvůli její vysoké toxicitě, téměř nemožné regeneraci a problémům s likvidací. APS má podobné funkční vlastnosti jako chlorid železitý, takže APS může působit jako substituent. Regenerace není obtížná, ale ve srovnání s jinými leptacími rozpouštědly je nákladná.

Posouzení procesu leptání lze provést porovnáním definovaných parametrů. Jeden z nich se nazývá rychlost leptání, která udává, kolik materiálu je odstraněno za jednotku času. Dalšími parametry je podleptání (U) a faktor leptání (FL). Výpočty parametrů se provádí dle uvedených rovnic(1) a (2), přičemž vysvětlení jednotlivých rozměrů vstupujících do rovnice nabízí Obrázek 14.

$$U = \frac{r - c_h}{2} \quad (1)$$

$$FL = \frac{2 \cdot t}{c_d - c_h} \quad (2)$$



Obrázek 14 Vysvětlení faktoru leptání.

V rovnicích (1) a (2):  $r$  je šířka fotorezistu nad vodičem (mm),  $c_h$  je šířka vodiče v jeho horní části (mm),  $c_d$  je šířka vodiče v jeho spodní části (mm) a  $t$  je tloušťka vodiče (mm). [66]

### 3.4.3.2 Způsoby aplikace

Leptací roztoky mohou být aplikovány na desku různými technikami. Výběr aplikační metody je třeba posuzovat i v závislosti na typu leptadla, protože ne všechna leptadla jsou vhodná pro jakoukoli techniku. Obecně platí, že veškeré materiály a části zařízení, které jsou v kontaktu s chemikáliemi, musí odolávat jejich agresivitě. Ponorné leptání není náročné na vybavení, protože deska se pouze ponoří do nádrže obsahující leptací roztok. Pro zvýšení rychlosti leptání lze médium v nádrži zahřát. Další vylepšení této metody spočívá v probublávání vzduchu roztokem. Vzduchové bubliny zajišťují výměnu spotřebovaného leptadla a odvádějí rozpuštěný kov. Navíc zlepšují schopnost oxidace a přispívají k regeneraci leptací směsi.

Rozprašování leptadla zajišťuje sprchovací systém tvořený rovnoměrně rozmístěnými tryskami. Díky tomu jsou splněny požadavky na co nejvyšší míru uniformního leptání. Rychlost leptání je vysoká díky nepřetržitému dodávání čerstvého leptacího roztoku. Tento systém umožňuje vytvářet produkty s mírným podříznutím a tím pádem je vhodná pro jemné rozlišení vodivá cesta/mezera. Leptání nástřikem lze provádět jak v horizontálním, tak ve vertikálním uspořádání zařízení. Horizontální dopravníkový systém převládá, protože je schopen poskytovat průchodnost většího počtu kusů DPS. Problém, který se horizontálních linek vyskytuje v podobě nerovnoměrného leptání na horní straně desky, je u linek řešen pomocí tzv. intermittent modulu nacházejícím se za hlavním leptacím modulem [65]. Jedná se o řadu samostatně řízených trubic s tryskami, které jsou spouštěny tak, aby čerstvé leptací médium přebývalo na středu, kde je běžně obrazec vyleptán méně než na okrajích.

### 3.4.4 Nepájivá maska

Pájecí maska je ochranná vrstva, která se selektivně aplikuje na ochranu mědi z mnoha důvodů. Selektivně znamená, že části vodivého obrazce (zejména pájecí plošky), kde se plánuje pájení součástek zůstávají bez pájecí masky. To samé platí pro oblasti okolo vias a děr pro pájení THT. Funkce pájecích masek jsou:

- ▶ zajištění ochrany vodivého obrazce před atmosférickými vlivy (zejména oxidací),
- ▶ vyhnutí se elektrickým zkratům způsobeným můstky z pájky,
- ▶ snížení spotřeby pájky při pájení vlnou – nedochází ke smáčení pájkou v nežádoucích oblastech mědi,
- ▶ snížení kontaminace pájky v technologii pájení vlnou,
- ▶ zvýšení SIR mezi sousedními vodivými drahami,
- ▶ omezení vzniku elektrochemické migrace – růstu dendritů,
- ▶ zesílení odolnosti DPS proti poškození, jako je špína, otisky prstů atd.

#### 3.4.4.1 Typy a složení

Nepájivé masky (NM) lze kategorizovat dle způsobu jejich zpracování během výroby DPS na termosety vytvrzované teplem, UV světlem, fotocitlivé a suchý fotopolymerní film. Tři prvně zmíněné typy jsou v tekuté formě. Dvousložkové epoxidy nanášené sítotiskem a vytvrzované termálním způsobem jsou nejlevnější variantou, která byla z historického hlediska využívána jako první. Poté nastoupily nepájivé masky s možností vytvrzování UV zářením, což přineslo výrazné zkrácení vytvrzovací doby z řádu hodin na několik minut. Masky vytvrzované UV světlem trpí v případě nedostatečného vytvrzení špatnou adhezí k substrátu a může docházet k jejich delaminaci. Fotocitlivá kapalná maska vyvolávaná UV zářením (LPISM) a suchý film (DFSM) jsou relativně nejnovějším produktem, přestože technologie LPISM a DFSM jsou známy již od sedmdesátých let. V současnosti zcela dominuje aplikace masek typu LPI. Aspekty, jako je

hustota obvodu, typ pájecí pasty a tavidla, vystavení externím podmínkám, použití mycích prostředků, povrchová úprava, ochranný lak atd., je třeba vzít v úvahu při výběru konkrétního typu masky, neboť žádný z vyjmenovaných aspektů by neměl degradovat vlastnosti nepájivé masky. Z nich nejdůležitější je pak soudržnost masky s mědí a materiálem substrátu DPS. [67]

Kromě NM založených na epoxidových a akrylátových pryskyřicích jsou dostupné i polyimidové, které jsou vzhledem k vyšším cenám určeny pro speciální vysokoteplotní aplikace nebo pro DPS s velmi jemnou vodivou strukturou [68]. NM se mimo hlavní složky (pryskyřice) skládá z rozpouštědla a případně plniva ( $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ), jenž má funkci zlepšovat termomechanické vlastnosti. Dalšími složkami jsou vytvrzovací činidlo, aditiva redukující tvorbu vzduchových bublin a pigment udávající barvu masky.

NM jsou dostupné nejenom v různých barvách a typech, ale rovněž jsou připravovány s ohledem na výsledný povrch. Existují tedy například lesklé a matné povrchy odlišující se i drsností. Studie provedené na naší katedře ukázaly že drsnost nepájivé masky má vliv na rozstřík tavidla během pájení [69] a tvorbu makrovoidů v objemu pájeného spoje [70]. Další studie [71] pak poukázala na efekt drsnosti masky na tvorbu vodní vrstvy na povrchu DPS, jejíž přítomnost snižuje odolnost vůči elektrochemické korozi a migraci.

#### 3.4.4.2 Nanášení nepájivé masky

Před aplikací masky je nutné povrch očistit a vysušit, aby se dosáhlo optimální přilnavosti. Z měděných obvodů musí být odstraněny veškeré oxidy. Krok čištění také vede k dodatečné mikrodrsnosti měděného vzoru, což zajišťuje lepší adhezi.

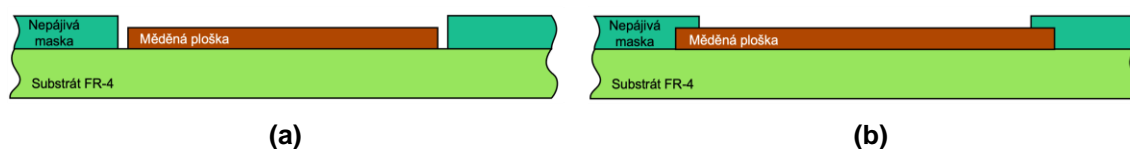
Běžné metody aplikace LPISM lze rozdělit do dvou hlavních skupin, kterými jsou přímé a nepřímé metody. U přímých metod se nanáší NM pouze na žádaná místa bez následného odstraňování z vodivých částí. Do přímých technik lze zařadit i sítotisk, nicméně pouze v případě, že jsou na sítu vymezeny otvory odpovídající místům nanesení NM na DPS. Při sítotisku se využívá stěrka pro protlačení NM přes síťovinu (síto) na desku. Sítotisk v tomto případě má nevýhodu v rozlišení tisku, které je dáno hustotou mřížky síta. Inkjet tisknutí NM je nejmodernější způsob nanášení vhodný pro dosažení nejvyšší přesnosti a rozlišení za současné úspory značného množství vstupních materiálů [72] a vedlejších odpadních surovin.

Clonové nanášení se provádí průchodem DPS skrz tekutou clonu s nízkou viskozitou, která vyvěrá a svévolně padá z úzké štěrbin. Nanášení clonou může nanášet kapalný materiál na DPS při velmi vysoké rychlosti při nízké ztrátě kapalné NM. Nanášení stříkáním vyžaduje snížení viskozity, čímž lze zároveň regulovat tloušťku nanášené vrstvy. Kromě konvenčního stříkání s velkým objemem a nízkým tlakem lze použít i elektrostatické nanášení. První zmíněný typ je aplikován tak, že proud inkoustu, který má nízký tlak, je rozprašován velkým objemovým proudem vzduchu. Tvar opouštějící trysku(y) zajišťuje rovnoměrné usazování na desce. Elektrostatické stříkání je založeno na atomizaci tekutiny a dodání jí elektrostatického náboje.

Deska je přitom uzemněna a přitahuje nabitě částice. Nejjednodušší metodou z pohledu technologického vybavení je nanášení ponorem. U této techniky je ale zapotřebí komplexní vyladění parametrů, jako je doba ponoření, rychlost vytahování z lázně, teplota atd. [66]

Při designu DPS a aplikací NM existuje dvojí možnost vymezení velikosti pájecí plošky patrná na Obrázku 15. Buďto je ploška ponechána celá odhalená a její velikost je dána z kroku leptání (angl. *copper-defined*) anebo pomocí NM se definuje její velikost tím, že se částečně překryje právě NM (angl. *solder mask-defined*). V naší provedené studii [73] jsme zkoumali vliv na rozstřík tavidla v závislosti nejen na těchto dvou variantách definování pájecí plošky, ale do studie jsme zařadili další proměnnou v podobě dvou různých technik nanášení NM. Byla využita běžná NM s fotolitografickým procesem tvorby obrazce a přímá technika Inkjet tisku. Přímou tisknutou NM je sice drsnější, ale naše výsledky ukázaly, že ve srovnání s NM aplikovanou konvenční technikou, nemá inovativní technologie vliv na vyšší rozstřík tavidla. Zároveň je z výsledků zřejmé, že definování pájecí plošky ovlivňuje množství rozstříknutých tavidlových zbytků pouze mírně.

DPS po aplikaci NM prochází vytvrzovací pecí. Pro sušení jsou k dispozici dávkové, tunelové nebo infračervené pece, v nichž se rozpouštědla odpařují a dojde k vytvrzení povlaku NM. Vytvrzená maska se tím stává mnohem odolnější vůči poškození při manipulaci a nečistotám ve vzduchu. Poté je DPS podrobena procesu fotolitografie, který zahrnuje expozici oblastí, které jsou určeny k tomu, aby na desce zůstaly. Expozice se provádí UV světlem pomocí maskování nebo přímou laserovou technikou bez potřeby vytvářet masku s možností mnohem lepšího rozlišení. Oblasti NM, u nichž nedošlo k polymerizaci, se při vyvolání obrazce smývají.



**Obrázek 15** Způsoby designu NM: a) *copper-defined* pájecí ploška, b) *solder mask-defined* pájecí ploška.

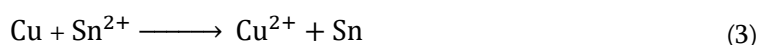
Významnější rozdíl mezi LPISM a DFISM lze nalézt pouze v aplikaci. Suchá fólie představující NM je chráněna umístěním mezi dvě další například polyesterové a polyolefinové fólie tvořící sendvičovou strukturu. Po oddělení polyolefinové vrstvy a umístění masky na nečistot zbavenou desku je systém umístěn do laminovacího zařízení. Během vakuové laminace se v laminovací komoře vytvoří hluboké vakuum, které zajišťuje úplné odstranění vzduchu mezi vodivými dráhami obvodu. Současně se pájecí maska i substrát zahřejí na laminovací teplotu. Jakmile je vakuování dokončeno, horní přítlačná deska dolehne na masku a zajistí počáteční fyzickou vazbu mezi pájecí maskou a substrátem. Z přilaminované fólie se následně odstraní tepelně odolná polyesterová fólie a DPS prochází stejnými procesními kroky, jako tomu je u LPISM.

### 3.4.5 Pokovování

Měď má na jednu stranu velmi dobré vodivé vlastnosti, ale na druhou stranu podléhá její povrch oxidaci. Proto se na odkryté měděné povrchy na DPS nanáší další vrstva z kovu, která je vůči oxidaci rezistentní. Konkrétně pájecí plošky, pokovené průchozí díry (PTH – plated through-hole), prokovy a (mikro)vias se pokovují pro ochranu mědi před oxidací. Metody pokovování se rovněž zapojují do procesu vytvoření spojení mezi vrstvami dvouvrstvých nebo vícevrstvých desek. Pro nanášení vodivých nebo ochranných vrstev jsou vhodné tři různé techniky popsané v následujících podkapitolách.

#### 3.4.5.1 Pokovení ponorem

Pokovování ponorem je jednoduchá metoda bez vyšších nároků na zařízení. Deska se ponoří do roztoku (nejčastěji soli) obsahujícího kov, který má být nanášen. Na rozdíl od bezproudého pokovování se nevyužívá redukčních činidel pro redukci kovových iontů. Během chemické reakce je původní kov (měď) nahrazen kovovým iontem ze solného roztoku. Výměna kovových atomů na povrchu je založena na hodnotě standardního redoxního potenciálu ( $E^\circ$ ). Kovový ion vytěsňující původní kov má vyšší  $E^\circ$  se na povrchu redukuje (přijímá elektrony) a ukládá se na základní kov ve stejném místě, zatímco původní kov „odchází“ do roztoku v iontové formě. V přítomnosti komplexotvorných činidel se však elektrodové redoxní potenciály kovů mohou výrazně lišit od jejich standardních potenciálů, a dokonce se může změnit pořadí kovů v elektrochemické řadě, tudíž je možné tímto způsobem potahovat kovy kovem, jenž nejsou ve vhodném pořadí v řadě standardních redoxních potenciálů [74]. To platí i v případě využívané povrchové úpravy technologií imerzního cínu. Reakce při ponoru měděných částí do roztoku s ionty cínu je následující:

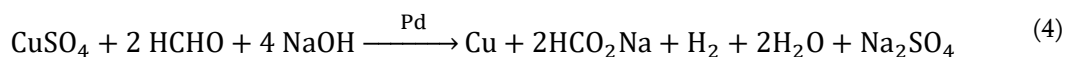


Nevýhodou techniky ponorného pokovování je její samovolné zastavení, protože proces nanášení vrstvy (výměny atomů) končí, když se povrch zcela pokryje nanášeným kovem. To je důvodem, proč je tloušťka vrstvy omezená. Při ponorném pokovování nejsou potřeba žádná elektrická připojení ani žádný zdroj energie. Původní kov podkladu dodává elektrony nezbytné pro průběh a zesílení depoziční reakce.

#### 3.4.5.2 Bezproudé pokovování

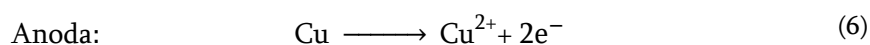
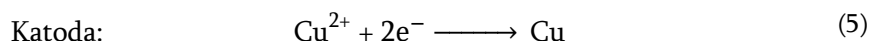
Bezproudé pokovování předchází elektrolytickému pokovování, aby se nanasla tenká měděná vrstva a došlo ke zvodivění stěn vyvrtných otvorů v substrátu. Požadované tloušťky PTH a prokovů je následně dosaženo elektrolytickým pokovováním. Pro správný průběh depoziční reakce musí být některé elektrony dodávány použitím chemického redukčního činidla. Účelem elektronů je redukovat kovové ionty na neutrální kovové atomy vhodné pro ukládání na aktivovaný povrch. Jako redukční činidlo lze použít formaldehyd (HCHO). Aktivovaný povrch vznikající např. fixací palladia je už vhodný pro zachycení měděných atomů.

Chemické složení roztoku pro bezproudové pokovování je o poznání složitější (viz rovnice 4 níže). Další složky, jako regulátory pH nebo stabilizátory a regulátory rychlosti reakce, jsou dalšími přísadami zapojenými do reakce pokovování. K reakci není potřeba žádný externí zdroj energie a proces pokovování pokračuje, dokud není deska vyjmuta z roztoku nebo dokud není dosaženo vyčerpání redukčního činidla či kovových iontů. U technologie DPS lze touto metodou deponovat kovy jako měď, nikl nebo zlato.



### 3.4.5.3 Galvanické pokovování

V procesu galvanického pokovování je vybraný kov nanášen na vodivý povrch. Tento proces probíhá ve vodném roztoku, který musí obsahovat rozpuštěnou sůl kovu, který byl zvolen pro pokovení. Kovové ionty vlivem průchodu elektrického proudu, který prochází elektrolytem, míří ke katodě a ukládají se na ní. V případě pokovování mědi je proces na elektrodách dán reakcemi uvedenými pod tímto odstavcem. Měďnaté ionty jsou přitahovány ke katodě, kde přijímají dva elektrony. Současně se zachycují na katodě – na již vodivé oblasti na substrátu. Anoda hraje roli zdroje kovu. Pevný kov se rozpouští elektrolyticky. Díky tomu se uvolňuje více kovových iontů, které podporují reakci katodického pokovování.



Galvanizace teoreticky probíhá do doby, dokud nedojde k vypnutí zdroje elektrické energie. Složení elektrolytu a princip reakce nejsou nikterak sofistikovanou záležitostí, tudíž je technologie galvanického pokovení spolehlivým procesem. Nicméně k dosažení požadovaných vlastností vrstvy jsou nezbytnou součástí chemické lázně další sloučeniny. Průběh a kvalitu pokovování ovlivňuje teplota, pH roztoku, aplikovaný proud, složení a koncentrace chemických látek. V případě tvorby mikrovias je dalším faktorem ovlivňující spolehlivost i jejich geometrie. Je-li dle studie [75] „aspect ratio“ vyšší jak 1 a tloušťka jedné vrstvy DPS je vyšší jak 100  $\mu\text{m}$ , mohou nastávat problémy s vytvořením spolehlivého propojení vrstev.

## 3.5 Povrchové úpravy

Nechráněné měděné pájecí plošky jsou vystaveny snadné reakci se vzdušným kyslíkem. Důsledkem této reakce je vytvoření vrstvy, která se skládá z kombinace oxidů mědi [76]. Použití povrchové úpravy je proto nevyhnutelné pro zamezení tvorby těchto oxidů. Využívání povrchových úprav je navíc umocňováno skutečností, že současné pájecí pasty obsahují převážně tavidla s nízkou aktivitou, obzvláště jde-li o tzv. bezoplachová tavidla. Oxidovaný povrch způsobuje nedostatečnou smáčivost a ideální smáčení povrchu pájkou bez použití velmi agresivního tavidla není možné v případě překročení prahové hodnoty tloušťky oxidu [77].

Dalším problémem způsobeným vrstvou oxidu je zhoršené nanášení pájecí pasty během šablonového tisku [78].

Na téma povrchových úprav v souvislosti s pájenými spoji bylo provedeno nespočet studií, z jejichž závěrů lze obecně konstatovat, že typ úpravy ovlivňuje jeho strukturu (zejm. tvar a typ intermetalické vrstvy) a tím i jeho spolehlivost [79]-[81]. Výběr proto primárně musí odpovídat nárokům na zařízení během provozu. Dalšími hledisky ovlivňující volbu povrchové úpravy je skladovatelnost nezapájených DPS, hustota osazování, rozteč vývodů součástek, pracovní frekvence, cena atd. Vliv na spolehlivost nemusí být pouze prostřednictvím determinace metalurgického složení spoje, ale i kvůli poruchám a jevům, jejichž výskyt může daná povrchová úprava potencionálně zvyšovat. Mezi nežádoucí fenomény lze dle dostupné literatury zařadit vliv na rozstřík tavidla [82], výskyt voidů [79], [83], růst a četnost whiskerů [84], [85], vznik tzv. tombstone jevu [86]. Povrchové úpravy se nanášejí různými způsoby v závislosti na materiálu zajišťujícím ochranu.

### 3.5.1 OSP (Organic Solder Preservative)

OSP je tenký organický povlak aplikovaný na povrch pájecích plošek, který je v bezolovnatém pájení oblíbený hned z několika úhlů pohledu. Mezi přední vlastnosti povrchové úpravy OSP patří vynikající pájitelnost, snadné zpracování a nejnižší cena z běžně používaných povrchových úprav. Díky své tenkosti je OSP vhodný pro oblast HDI. OSP je založen na organických sloučeninách na vodní bázi, který se selektivně váže na měď a poskytuje organokovovou polymerní vrstvu, která chrání měď před a během pájení. Organokovový polymer poskytuje průměrnou odolnost proti korozi, přilnavost k mědi a rezistenci vůči oděru. Nutno dodat, že korozivzdornost je limitována s ohledem na podmínky skladování. Dvěma typy sloučenin OSP v průmyslové praxi jsou benzotriazol a substituovaný benzimidazol [87]. Posledně jmenovaná sloučenina je nejnověji vyvinutou a mající tu výhodu, že odolává vícenásobným tepelným cyklům, které jsou typické pro operace spojené s montáží desek plošných spojů smíšenou technologií. Pro několikanásobné pájení ve spojení s OSP je z hlediska zajištění správné pájitelnosti doporučeno provádět pájení v dusíkové atmosféře. V nabídce výrobců a v rámci výzkumu jsou dostupné i další chemické sloučeniny, jejichž vývoj je řízen hlavně požadavkem na tepelnou odolnost [88].

I když chemické reakce při aplikaci OSP jsou komplexního charakteru, tak z pohledu aplikace se OSP řadí mezi nejjednodušší. Molekuly OSP jsou uchovávány v organické kyselině, načež je tento roztok nanesen na DPS. Nechráněné měděné části s molekulami reagují a vytváří vazbu s dusíkem obsaženým ve funkční skupině molekuly. Jelikož roztok OSP není nikterak agresivní, tak je obecně doporučeno DPS předem omývat a případně provádět mikroleptání mědi, které vede k lepší adhezi OSP na jejím povrchu. [89]



### 3.5.2 Imerzní cín

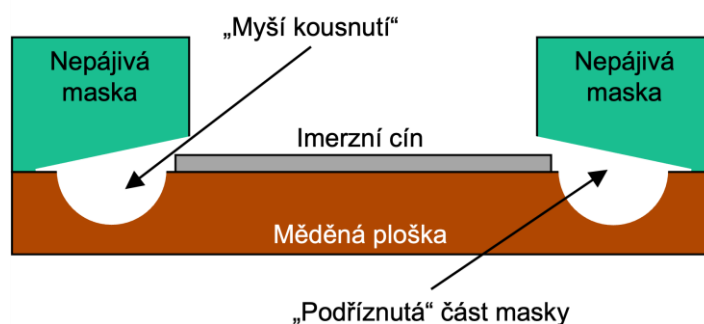
Technologie imerzního cínu (ImSn) byla začleněna do portfolia povrchových úprav jako alternativa za eutektický, cín-olovnatý HASL. Metalurgické vlastnosti povrchové úpravy jsou podobné jako u HASLu, tudíž pájení může probíhat téměř za stejných podmínek včetně použití pájecí slitiny s příslušným tavidlem. Podstatným rozdílem je eliminace teplotního šoku během nanášení vrstvy. Imerzní cín je všestranná úprava, kterou lze použít při výrobě technologie oboustranných DPS až po substrát vhodný pro integrované obvody. Imerzní cín je jednou z preferovaných povrchových úprav desek s výskytem lisovaných spojů (angl. *press-fit connections*). Imerzní cín je úpravou, která je vhodná i do prostředí působícího korozivně. [89]

Proces imerzně nanášeného cínu může probíhat v relativně konstrukčně jednoduchých vertikálně ponorných nádržích i v moderních průběžných horizontálních dopravníkových systémech. Ve vertikálních systémech však může doba nečinnosti či prostojů vést ke tvorbě sirovodíku vznikajícího rozkladem thiomocoviny, který je třeba před výrobou vyloučit. To znamená, že ve vertikálních systémech může být po delší době odstávky vyžadována delší prodleva před spuštěním, aby byl  $H_2S$  eliminován. Taková opatření nejsou v horizontálních linkách vyžadována. Před samotným ponecháním působení roztoku na měděné plochy prochází DPS krokem čištění (omývání) a mikroleptání. Součástí přípravy desky na ponoření může být aplikace tzv. anti-whisker aditiva, nicméně tato sloučenina může být použita i během pokovování. [89]

Proces nanášení je založen na vodném roztoku methansulfonátu cínu a thiomocoviny (TU), který se používá jako komplexotvorné činidlo pro měďnaté ionty. Katalyzátory působící během pokovování podporující usazování cínu na povrchu měděných ploch. Činidla činí povrch více záporným, než je redoxní potenciál cínu ( $-0,1375$  V). Ponoření může probíhat ve dvou fázích. Během první je deska vystavena chladnějšímu roztoku po krátkou dobu (cca 1 minutu), čímž se pokryjí aktivní místa na mědi a reakce v hlavní cínové lázni proběhne následně velmi rovnoměrně. [90]

Při horizontálním zpracování existuje možnost spustit linku rychleji, aby se zvýšil výkon linky. Jedním ze způsobů, jak toho dosáhnout, je zvýšení teploty mimo specifikační limity. I když se tím dosáhne cíle, tato modifikace procesu může vést k dalším problémům, protože to mění vlastnosti pokovené vrstvy. To je považováno za příčinu častějšího výskytu a růstu whiskerů. Nežádoucím jevem je tzv. myší kousnutí, které je obvykle spojeno s místy, kde je vyšší riziko nízké výměny roztoku. Podřezy pájecí masky jsou toho typickým příkladem. V těchto oblastech je doplňování místa čerstvým roztokem obtížné a zásoby cínu jsou brzy vyčerpány. Roztok, který obsahuje komplexotvorné látky, následně měď rozpouští místo toho, aby se ni ukládal cín, jak je znázorněno na Obrázku 16. [91]

V rámci pokovovacích linek existuje pomocné zařízení, které zabraňuje předčasnému stárnutí pokovovací lázně jako důsledek zvýšení koncentrace mědi nebo nahromadění chloridu cínu. Po pocínování následuje oplach DPS. Špatně provedený oplach a sušení může mít za následek změnu barvy a potenciální zhoršení pájitelnosti povrchu. Nesprávná koncentrace, kontaminace nebo teplota mohou negativně prohloubit změnu barvy cínu. Toto zabarvení, i když je obvykle pouze kosmetické, není žádoucí z již uvedeného důvodu. Vysoká koncentrace kontaminace rovněž degraduje vlastnosti nepáživé masky. Během manipulace jsou vhodné rukavice, přičemž panely jsou ve většině případů baleny do polyetylenové fólie bez nutnosti hermetického uzavření.



**Obrázek 16** Znárodnění odbourávání měděné plošky („myší kousnutí“). [91]

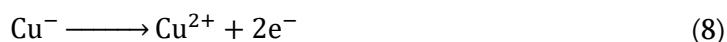
### 3.5.3 Imerzní stříbro

Imerzní stříbro (ImAg) se jako alternativní povrchová úprava pro bezolovnaté pájení těší relativně velké oblibě. Vrstva stříbra nanosená na podkladovou měď zajišťuje její pájitelnost i po delší době skladování. Povrchová úprava ImAg se během pájení mísí s roztavenou pájkou, protože se stříbro snadno rozpouští v pájecích slitinách pájky na bázi cínu. Jakmile je stříbrná vrstva zcela rozpuštěna, roztavená pájka smáčí podkladový základní měděný povrch. Smáčivost povrchů krytých ImAg je zachována i přes několik cyklů přetavení. Díky kontrastu barev stříbra a mědi je snadno proveditelná kontrola vad ochranné vrstvy. Zbarvené stříbro detekované při inspekci DPS před pájením značí degradaci vrstvy způsobenou nevhodnou manipulací s deskami po pokovení. ImAg je vhodné pro aplikace zahrnující součástky s jemnou roztečí vývodů. [90]

Proces nanášení ImAg je velmi podobný procesu ImSn. Zahrnuje čištění holé mědi, mikroleptání, předponořování, nanášení stříbra ponorem a proces sušení. V procesu čištění se kyselý čistící roztok používá k odstranění povrchových olejů, oxidů a jakýchkoli organických zbytků zanechaných aplikací pájecí masky. Mikroleptáním odkrytých měděných povrchů, včetně prokovů a vias se následně odstraní jakákoliv chemická kontaminace a oxidy kovů. Leptání je důležitou fází nejen z právě zmíněných důvodů, ale i z hlediska nastavených parametrů. Míra leptání musí být velmi nízká, aby se minimalizovalo riziko vzniku mikroductin (mikrovoidů) a zejména galvanické koroze na rozhraní pájecí masky a mědi při imerzi. Naleptaný měděný povrch je před nanášením stříbra opracován v dalším roztoku, aby se odstranila jakákoliv

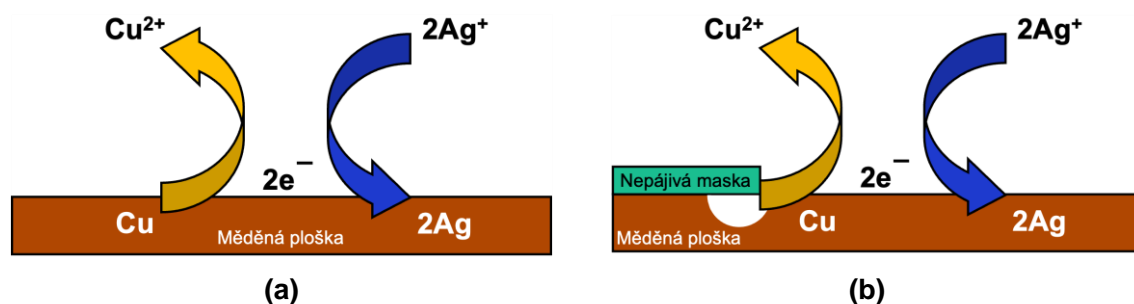
povrchová oxidace, která se mohla vyskytnout z předchozí fáze oplachu. Deska pokračuje do další lázně, která je již velmi podobná stříbrné hlavní lázni, jejíž úkolem je zabránění chemickým zbytkům z předchozích oplachových fází dostat se právě do té hlavní. [91]

Stříbrná lázeň, což je pH-neutrální roztok, selektivně nanáší vrstvu stříbra o určité tloušťce na všechny odkryté měděné povrchy DPS. Reakce pokovování probíhá vytěšňováním mědi z povrchu stříbrem. Na volné ploše pájecí plošky dojde k výměnné reakci mezi stříbrem a mědí. Prvek s nižším potenciálem je oxidován (tj. ztrácí elektrony), zatímco prvky s vysokým potenciálem jsou redukovány získáním elektronů. V potápějícím se stříbrném válci se při této reakci přijmutím elektronů redukuje ionty Ag (7) a měď se oxiduje za ztráty elektronů (8). Oxidace mědi a redukce stříbrných iontů tedy probíhají současně za vzniku jednotné stříbrné vrstvy, jak je znázorněno pomocí avizovaných reakcí na Obrázku 17a. Přítomné volné měďnaté ionty uvolněné z reakce neinhibují účinnost lázně, i když se koncentrace mědi zvyšuje. [92]



Pokud však mezi pájecí maskou a mědí vznikne prostor nebo jakákoliv trhlinka, přísun iontů stříbra do praskliny je omezen. Nicméně měď pod pájecí maskou může zkorodovat na Cu ionty, které poskytnou elektrony stříbrným kationtům pro možnost depozice na měděné podložce vně trhliny, jak znázorněno na Obrázku 17b. Intenzita efektu galvanické koroze se navíc zvyšuje s exponovanou plochou měděné podložky a tloušťkou stříbrné vrstvy, protože množství požadovaných elektronů je úměrné množství redukováných Ag iontů.

Proces pokovování se automaticky zastaví, když je celý povrch mědi pokoven určitou tloušťkou stříbra. Nakonec se procesem sušení odstraní z desky veškerá zbytková vlhkost, aby se zabránilo tvorbě skvrn a zajistila se kvalita povrchu. [92]



Obrázek 17 Nanášení imerzního stříbra: a) běžná výměnná reakce, b) reakce inklinující ke korozi. [91]

Ve srovnání s procesem ImSn potřebuje ImAg kratší dobu ponoření. Pro nanesení tloušťky 0,5 μm bude proces ImAg trvat přibližně 1 minutu až 4 minuty, zatímco proces ImSn bude vyžadovat delší dobu a to 10 minut až 15 minut. Pro optimální účinnost povlaku musí být tloušťka stříbra v určitém rozsahu. Norma IPC-4553 doporučuje tloušťku v rozsahu 0,2 μm až 0,4 μm pro případ všeobecných aplikací. Příliš tenká povrchová úprava ImAg by nemusela splnit

požadavky na trvanlivost během skladování. Naproti tomu příliš tlustá povrchová úprava ImAg zvyšuje riziko křehkých pájených spojů při bezolovnatém pájení. [93]

Imerzní pokovování oběma zde uvedenými kovy se řadí mezi nejpoužívanější druhy povrchových úprav v průmyslu zabývajícím se výrobou DPS. Studie [94] se zabývala srovnáním několika vlastností obou imerzních povlaků ve spojení se slitinou SAC305. Závěry hovoří o téměř identických vlivech na IMC (intermetallic compound), od čehož se odvíjí i velmi identické mechanické a termální vlastnosti. Naměřené DSC křivky prokazují pouze nepatrný vliv na podchlazení slitiny (vysvětlení pojmu je součástí kapitoly 3.9). Konkrétně se jedná o rozdíl 0,6 °C ve prospěch ImSn.

### 3.5.4 ENIG (Electroless Nickel Immersion Gold)

Z řady nejpoužívanějších povrchových úprav lze označit ENIG za tu, která při ideálním nanesení, je schopna nejlépe ochránit pájecí plošky a zajistit kvalitní smáčivost. Smáčení pájecí plošky chráněné ENIG úpravou probíhá tak, že při se pájení zlato rychle rozpustí ve slitině a poté smáčí niklovou vrstvou. Nutno ale poznamenat, že tvorba IMC  $Ni_3Sn_4$  není z hlediska mechanických vlastností pájeného spoje zcela ideální, neboť  $Ni_3Sn_4$  se vyznačuje vyšší křehkostí.

DPS s úpravou ENIG nevyžadují tak striktní skladovací podmínky, aby nebyla zhoršena pájitelnost z důvodu koroze či jiného typu poškození. Koncept úpravy ENIG je bezproudové pokovení mědi niklovou vrstvou sloužící jako difúzní bariéra mezi mědí a zlatem během pájení nebo eventuálně jiném tepelném namáhání. Migrace mědi na povrch a mísení se zlatem má totiž negativní dopad na pájitelnost. Při správném nanesení niklové vrstvy by proto k tomuto jevu nemělo docházet. Vrstva niklu obsahující fosfor má zpravidla tloušťku v rozmezí 1-8  $\mu\text{m}$ . Na něm nanášené zlato je v tloušťce 0,025 až 0,05  $\mu\text{m}$ . V kontrastu s ostatními úpravami je zřejmé, že nanášení ENIG je z technologického hlediska složitější vzhledem ke dvěma vrstvám různých kovů. Nicméně začátek procesu je obdobný, počínaje čištěním a mikroleptáním mědi. Následuje aplikace katalyzátoru, u kterého je důležité přesně nastavit jeho působení, jinak existuje riziko nadbytečného pokovení mimo určené měděné plochy a výskyt zkratů. Na aktivaci katalyzátorem navazuje bezproudé pokovení niklem a imerzní nanášení zlata. [91]

Modifikací ENIG, respektive přidáním vrstvy paladia mezi nikl a zlato se tvoří úprava ENEPIG (Electroless Nickel Electroless Palladium Immersion Gold), čímž dochází ke zkvalitnění několika vlastností. Jednak se předchází výskytu „black pads“ a zároveň vrstva paladia hraje významnou roli jako difúzní bariéra potlačující růst IMC. Díky tomu dodává ENEPIG vyšší spolehlivost pájeným spojům, které jsou vystaveny tepelnému namáhání [95].

### 3.5.5 HASL (Hot Air Solder Leveling)

Navzdory restrikcím olovnatých slitin, které mají dopad i na složení a zvýšení teploty lázně pro nanášení HASL úpravy, se díky jednoduchosti aplikace, ceně, odolnosti a spolehlivosti této

**Tabulka 4** Přehledová tabulka s výhodami a nevýhodami jednotlivých povrchových úprav. [89], [90]

	+	-
<b>OSP</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▸ Hladký a rovinný povrch – vhodné pro součástky s jemnými vývody mající malou rozteč</li> <li>▸ Krátký, technologicky nenáročný proces nanášení</li> <li>▸ Cenově nejdostupnější úprava</li> <li>▸ Možnost opravy</li> <li>▸ Bez vlivu na rozměry prokovů</li> <li>▸ Pájený spoj měď/cín</li> <li>▸ Rychlá aplikace – vysoká produktivita</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▸ Omezený počet pájecích cyklů</li> <li>▸ Krátká doba skladovatelnosti</li> <li>▸ Citlivý na oděr při časté a nevhodné manipulaci</li> <li>▸ Nevodivý charakter</li> <li>▸ Obtížná kontrola kvality/tloušťky</li> <li>▸ Potenciální poškození při odstraňování chybně nanesení pájecí pasty</li> </ul>
<b>ImSn</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▸ Hladký a rovinný povrch – vhodné pro součástky s jemnými vývody mající malou rozteč</li> <li>▸ Cenově průměrné řešení</li> <li>▸ Pájený spoj měď/cín</li> <li>▸ Minimální výskyt oxidu</li> <li>▸ Dosažení vysoké míry preciznosti při aplikaci</li> <li>▸ Kontrolovatelnost procesu nanášení</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▸ Narušení oblasti styku nepájivé masky a měděné motivu</li> <li>▸ Přítomnost thiomocoviny ve výrobě vrstvy</li> <li>▸ Riziko koroze nezapájených částí pokrytých ImSn</li> <li>▸ Nebezpečí poškození při častém a nešetrném manipulování</li> <li>▸ Růst whiskerů i během skladování za doporučených podmínek</li> </ul>
<b>ImAg</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▸ Planární tepelně odolný povrch pro vícere pájení</li> <li>▸ Ideální pro pájení součástek HDI</li> <li>▸ Cenově průměrné řešení</li> <li>▸ Vysoká elektrická vodivost – vhodné při kontaktních testech funkčnosti</li> <li>▸ Pájený spoj měď/cín</li> <li>▸ Možnost opravy-předělání nanesené vrstvy</li> <li>▸ Nenáročné stanovení tloušťky vrstvy</li> <li>▸ Nesnižuje rozměry prokovů</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▸ Možný výskyt tvorby voidů</li> <li>▸ Oxidace stříbra</li> <li>▸ Nebezpečí poškození při častém a nešetrném manipulování</li> <li>▸ Náchylnost stříbra k migraci při ECM (růstu dendritů)</li> <li>▸ Nebezpečí galvanické koroze na rozhraní nepájivá maska-měď</li> <li>▸ Koroze obnažených stříbrných částí</li> </ul>
<b>ENIG</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▸ Rovinatý a přesný povrch vhodný pro HDI součástky</li> <li>▸ Výborná odolnost vůči oxidaci a vysokým teplotám mimo jiné umožňující dlouhodobé skladování</li> <li>▸ Vynikající elektrické vlastnosti</li> <li>▸ Nedochází k rozpouštění měděných ploch (difúzi mědi)</li> <li>▸ Vhodné pro plochy bez následného pájení</li> <li>▸ Pevnost spoje v případě PTH</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▸ Cenově dražší řešení</li> <li>▸ Výsledná kvalita je ovlivňována mnoha procesními parametry – jejich kontrola je nezbytná po celou dobu přes všechny kroky nanášení úpravy</li> <li>▸ Bez možnosti oprav vrstev</li> <li>▸ Riziko výskytu „black pads“</li> <li>▸ V závislosti na kvalitě silně ovlivňuje spolehlivost pájeného spoje</li> <li>▸ Křehkost systému nikl-cín</li> </ul>
<b>HASL</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▸ Nízká cena</li> <li>▸ Vynikající smáčení při pájení součástek</li> <li>▸ Možnost opravy-předělání nanesené vrstvy</li> <li>▸ Dlouhodobé skladování</li> <li>▸ Vhodné pro pájení s několika cykly</li> <li>▸ Ideální pro elektrické testování</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▸ Nerovnost povrchu neumožňuje využití v oblasti HDI</li> <li>▸ Netěsnost šablony vlivem nízké rovinnosti může vést k chybám při tisku pájecí pasty</li> <li>▸ Výskyt můstků – zkratů mezi ploškami</li> <li>▸ Značné tepelné namáhání DPS během aplikace</li> </ul>

povrchové úpravy, je tato využívána i pro bezolovnaté pájení. Zásadním omezením pro využití HASLu tak v současnosti zůstává nemožnost aplikování pro DPS určené pro součástky s malou roztečí vývodů. Obecně lze říci, že využití HASL pro rozteč menší 0,5 mm není vhodné [96]. Hlavní výhodou povrchové úpravy je metalurgická podobnost mezi povrchovou úpravou a pájecí slitinou použitou pro montáž.

HASL je primárně fyzikálně-mechanický proces, a proto nevyžaduje takový stupeň chemické kontroly, jaký je spojen s jinými úpravami, které byly doposud představeny. Princip spočívá v ponoření vhodně předem upraveného měděného povrchu do roztavené cínové slitiny, jejíž teplota je udržována mezi 260-280 °C. Doba trvání ponoru DPS se v ideálním případě pohybuje mezi dvěma až třemi vteřinami. Nízká doba kontaktu by měla eliminovat tepelný impakt pájecí lázně na integritu a vlastnosti DPS. Následné odstranění přebytku se provádí pomocí tzv. horkých nožů se stlačeným vzduchem, aby se minimalizovala nerovnost a vyčistily se pokovené otvory. Zbytky tavidla, které se nanáší před smočením na omytou a vysušenou desku, se dle požadavků na míru kontaminace povrchu odstraňují v přidruženém kroku čištění.

### 3.6 Ekologie a udržitelnost DPS

Produkce elektrotechnických a elektronických zařízení je aktuálně velmi rychle se rozvíjícím průmyslovým sektorem se vzrůstajícími požadavky na dodávky energií a materiálů. Při letném ohlédnutí se, elektronika pozitivně ovlivňuje a zvyšuje životní standard, ale zamyslíme-li se hlouběji, dopady na životní prostředí ve formě enormní spotřeby obou zdrojů jsou až alarmující. S cílem minimalizace negativních následků výroby DPS na životní prostředí je zapotřebí zhodnotit výrobu z několika úhlů pohledu a následně pak zvážit, nejlépe však provést, adekvátní kroky. Příklady oblastí, ve kterých lze provádět potřebné změny, mohou být redukce vstupních materiálů optimalizací výroby, regenerace vedlejších odpadních produktů, snížení emisí při výrobě a transportu, recyklace DPS, využití biodegradabilních látek a nahrazení zdravotně nebezpečných látek. [41]

Substráty založené na přírodních materiálech a biologicky rozložitelné substráty jsou velmi slibným prvkem elektronických zařízení do budoucna. Tradiční substráty vyráběné ze syntetických pryskyřic se totiž řadí mezi globálně nejvíce rostoucí složku pevného odpadu, který je bez využití skládkován. Uváděné množství elektroodpadu je odhadováno na 50 milionů tun ročně s tím, že v roce 2050 se může dle současného předpokladu jednat až o 120 milionů tun. Ačkoliv biodegradabilní substráty pro elektroniku mají některé příznivé vlastnosti, tak modifikace jejich mechanických, elektrických a tepelných vlastností je nezbytná pro posun směrem z oblasti laboratorního výzkumu ke spolehlivému uplatnění v elektronice. Jednou z možností vylepšení parametrů je tvorba nanokompozitů založených na bioplastech. Podrobnějšímu představení a popisu substrátů z biomateriálů jsou v rámci této kapitoly věnovány některé podkapitoly.

Významným tématem je recyklace DPS i s ohledem na směrnici EU o odpadních elektrických a elektronických zařízeních (OEEZ), která hovoří o upřednostnění znovuvyužití, recyklaci či obnově těchto zařízení před jejich ukládáním na skládku. Všechny zmíněné možnosti jsou však v oblasti DPS, vezmeme-li v potaz všechny části DPS, velmi obtížně proveditelné. To je hlavním důvodem, proč je většina DPS skládkována či likvidována ve spalovnách. Běžná osazená DPS se váhově v průměru skládá z 40 % kovů, 30 % plastů a 30 % keramiky. Z kovů je největším zástupcem měď, jejíž podíl se udává okolo 27 %. V případě neosazené DPS je podíl kovu (převážně mědi) 28 % a zbytek tvoří z velké části substrát, tedy materiály, z nichž je vyroben. Rozmanitost materiálů a součástek dělá zpětné využití a recyklaci kompletní DPS složitým procesem. Navíc například vystavení DPS vyšším teplotám za účelem odpájení může vést k narušení vlastností všech komponent DPS, proto je jejich opětovné použití omezené. [97]

### 3.6.1 Omezení toxických látek a energie

Do procesů výroby substrátu a následně kompletní DPS vstupuje spousta látek, které nejsou součástí finálního produktu, ale jejich přítomnost je nezbytná pro správný chod výroby. Níže jsou uvedeny obecné příklady těchto látek, jejichž vedlejšími nechtěnými efekty mohou být redukce ozonové vrstvy, klimatické změny, kontaminace vody atd.

- ▶ Rozpouštědla pro výrobu substrátu DPS – methylethylketon (MEK) a dimethylformamid (DMF)
- ▶ Těkavé organické látky obsažené v tavidlech a pájecích pastách
- ▶ Detergenty používané pro odstraňování tavidlových zbytků po zapájení
- ▶ Chemikálie aplikované při leptání měděné fólie za účelem docílení požadovaného motivu.

Neméně závažným problémem je velká spotřeba vody při výrobě DPS, přičemž regenerace kontaminované vody z jednotlivých výrobních kroků není jednoduchá. Ke zmírnění znečištění odpadní vody je nutné do výroby implementovat několik regeneračních metod. Mezi základní mechanické postupy, které separují pevné nečistoty, patří filtrace a dekantace. Obvykle se přidávají chemické způsoby čištění, jako je precipitace, iontová výměna a elektrolýza. Je zřejmé, že pro dosažení nejvyšší možné čistoty musí docházet ke kombinaci obou hlavních způsobů. Během precipitace se za přítomnosti redukčních/oxidačních činidel neutralizují některé škodlivé odpadní sloučeniny a zároveň dochází k vysrážení, což zjednodušuje jejich odfiltrování při membránové filtraci. Iontová výměna slouží k odstranění iontů těžkých kovů za použití ionexu (iontoměnice), která má permanentní náboj a do jisté míry schopnost zvětšovat svůj objem. Při průchodu roztoku ionexem se kovové ionty zachycují a do roztoku se uvolňují neškodné vyměněné ionty.

Důležitým prvkem správné impregnace skelných vláken je správná viskozita tekuté pryskyřice. Viskozita pryskyřice se upravuje pomocí ředidel a rozpouštědel (např. aceton, dimethylformamid). Tato běžná zdraví škodlivá rozpouštědla se z materiálu vypařují v průběhu ohřevu, jehož výstupem je tzv. B-stage. Zlepšení ve formě snížení nároků na chemické látky spočívá ve sloučení jejich funkcí. To znamená, že použité chemikálie zastávají funkci ředidla, rozpouštědla a tvrdidla. Díky této technologii téměř veškeré látky zesílují a zůstávají v materiálu a zároveň nastává úspora energie, neboť se eliminuje výrobní krok, ve kterém se produkuje B-stage laminátu. [98]

Proces přímého ohřívání pryskyřice bez použití rozpouštědel je další možností, jak se vyhnout úniku nebezpečných látek. Roztavenou pryskyřici s adekvátní viskozitou lze přímo využít k impregnaci sklené tkaniny. Výzkumy v této oblasti se mimo jiné také zaměřují na možnosti vodou ředitelných pryskyřic, jejichž nespornou výhodou je aplikace mikrovlnného ohřevu k výrobě pre-pregů. Mikrovlnná technologie pro ohřev a vytvrzování zaručuje přímý přenos energie rozpouštědlům v pryskyřici, což vede k energetickým úsporám díky redukcím ztrát při konvenčním ohřevu. [98]

### 3.6.2 Biodegradabilní substráty

Ukládání nepotřebných zařízení včetně DPS na skládky může vést ke kontaminaci prostředí nebezpečnými látkami, které jsou v deskách obsaženy. S ohledem nejen na tuto skutečnost vyvstala snaha o vyvinutí substrátů vyráběných z bioplastů, jejichž vlastnosti ale nesmí být výrazněji zhoršeny během doby provozu. Biodegradabilita se tedy musí projevit až při specifických podmínkách kompostování nebo rozkládání. Bioplasty jsou zástupci plastů a jejich vlastností je to, že jsou buď na biologické bázi anebo jsou biodegradabilní (kompostovatelné). Případně splňují oboje tyto vlastnosti. [99], [100]

Posuzováním biodegradability a kompostovatelnosti výrobků z bioplastů se ku příkladu zabývá i mezinárodní norma s označením EN DIN 13432. Obecné rozdělení bioplastů je následující:

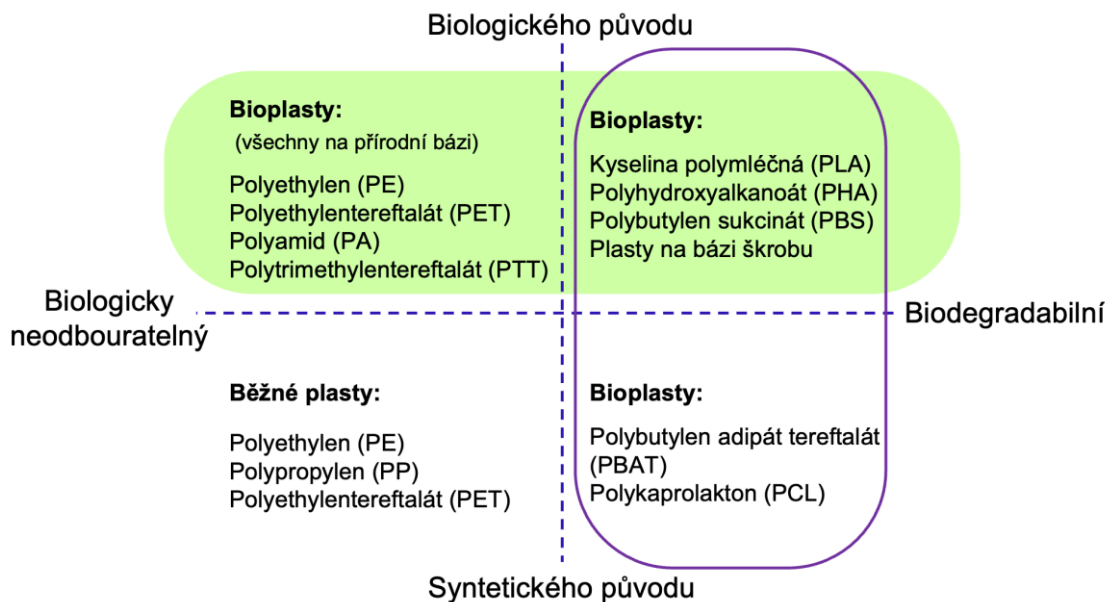
- ▶ plasty založené na polymerech z přírodních materiálů včetně biodegradabilních či kompostovatelných vlastností,
- ▶ plasty založené na polymerech z přírodních materiálů ale bez možnosti kompostování a biologického rozkladu,
- ▶ plasty, které jsou kombinací materiálů získaných z fosilních a obnovitelných zdrojů splňující podmínky kompostovatelnosti a biodegradability.

### 3.6.3 Biopolymerní materiály

Nejtěživějším problémem při zapojení bioplastů pro přípravu substrátu DPS není již jejich získávání a zpracovatelnost při výrobě, ale ve srovnání s konvenčními substráty jejich



mechanické a tepelné vlastnosti. Příklady biopolymerních matric s konkrétními hodnotami veličin týkajících se klíčových vlastností jsou uvedeny v Tabulce 5. Tabulka shrnuje veškeré materiály, které byly testovány v souvislosti s montáží v elektronice. Realizace pevných DPS je co do použití materiálu skromnější a nejčastěji využívané matrice jsou detailněji popsány v následujících podkapitolách.



Obrázek 18 Klasifikace plastů na základě jejich původu a biodegradability. [100]

### 3.6.3.1 Kyselina polymléčná

Kyselina polymléčná (PLA) je alifatický polymer s širokým spektrem využití v mnoha oblastech. Jedná se o biologicky rozložitelný bioplast, který je díky tomu zároveň jedním z nejstudovanějších kandidátů pro výrobu substrátů DPS. PLA se vyrábí čistě z obnovitelných zdrojů, neobsahuje toxické látky, má nízké energetické nároky na výrobu a je relativně finančně dostupná (~2 €/kg) [101]. Téměř obdobný postup pro přípravu DPS jako se využívá u běžných laminátů byl využit ve studii [102]. Jediným rozdílem bylo využití speciální nízkoteplotní pájky. Autoři navíc poukázali na možnost snadné likvidace, potažmo recyklace DPS. Za pomoci ethylesteru kyseliny octové eventuálně tetrahydrofuranu v navazující studii [103] došlo k rozpouštění PLA a následné separaci součástí a sklovláknité tkaniny, kterou lze podle výsledků následně znovu využít.

Volba tvorby vodivého motivu, pájecí slitiny a metody jsou stěžejními faktory ovlivňující výslednou kvalitu DPS včetně její spolehlivosti. Porovnáním jednotlivých pájecích metod součástí na PLA substrátu s motivem vytvořeným aditivním způsobem bylo vyhodnoceno jako nejméně narušující vlastnosti DPS pájení v parách. Hodnocení pevnosti vazby mezi nalisovanou měděnou fólií a PLA substrátem ukázalo velmi nízké hodnoty, které nedosahovaly ani 50 %

doporučené pevnosti pro FR-4 (1,5 N/mm). Přiblížení uvedené hodnotě se podařilo až na základě přidání syntetické pre-pregové (FR-4) vrstvy mezi biosubstrát a měď [104].

V rámci studie [105] se ukázalo, že mechanické vlastnosti PLA mohou být vylepšeny vytvořením směsi s acetátem celulózy ve formě krátkých vláken a pyrofosforečnanu zinečnatého, jehož primárním úkolem je funkce zpomalovače hoření. Mimo jiných metod byl vodivý motiv vytvářen pomocí standardní metody leptání a podle hodnocení byl vytvořený kompozit s touto metodou kompatibilní. Problematické však z pohledu kroucení substrátu bylo vytvoření vodivých spojů pájením přetavením, přestože byla použita nízkoteplotní pájecí pasta. Deformování substrátu během pájení lze však silně potlačit vytvořením kompozitního biosubstrátu. Příkladem je kombinace PLA a lněného vlákna, která kromě zvýšené odolnosti vůči deformaci během pájení, vykazovala v testech stříhem srovnatelné výsledky s laminátem FR-4 [106].

*Tabulka 5 Materiálové vlastnosti biopolymerů. [99]*

Polymerní matrice	Biodegradabilita / Biokompatibilita	Vodivost (S·cm <sup>-1</sup> )	Maximální pevnost v tahu (MPa)	T <sub>g</sub> (°C)
Celulóza – Acetát celulózy (CA)	Ano / Ano	10 <sup>-13</sup> -10 <sup>-11</sup>	110	200-250
Kolagen	Ano / Ano	6,5·10 <sup>-12</sup>	50-100	30-60
Polydimethylsiloxan (PDMS)	Ne / Ano	2,5·10 <sup>-16</sup>	2,3	-150
Kyselina polymléčná (PLA)	Ano / Ano	4,2·10 <sup>-12</sup>	50	54.1
Kopolymer kyseliny mléčné a glykolové (PLGA)	Ano / Ano	9,8·10 <sup>-11</sup>	8-15	50-65
Polyvinylalkohol (PVA)	Ne / Ano	1,63·10 <sup>-12</sup>	4-10,5	31-50
Šelak	Ano / Ano	1,25·10 <sup>-8</sup>	12-33	41-49
Hedvábí	Ano / Ano	1·10 <sup>-15</sup>	500-1500	130-243

### 3.6.3.2 Acetát celulózy

Acetát celulózy (CA) je plastová hmota získávaná esterifikací celulózy a jedná se o bioplast, který byl podroben několika testům za účelem zhodnocení vhodnosti použití pro substráty DPS v elektronice. Vstupním materiálem při výrobě CA je celulóza, která se vyskytuje v bavlně nebo dřevě. Výhodou CA ve srovnání s PLA je vyšší teplotní odolnost. T<sub>g</sub> se udává okolo 105 °C, což je zhruba o dvacet stupňů více, a teplota tání je 185 °C. Ačkoliv lze pro CA dohledat i hodnoty T<sub>g</sub> v rozmezí 200-250 °C, tak pro testované substráty byla detekována hodnota podstatně nižší. Tento rozdíl může být dán typem příměsí, výrobním procesem a také množstvím pohlčené vlhkosti [107].

Lepší tepelné parametry CA byly v komparativní studii s PLA dokázány při pájení v parách za použití SnBi pájky [108]. CA vzorky vykazovaly pouze minimální deformaci substrátu a vodivých cest. Zkoušky stříhem připájených odporů (pouzdro 0603) rovněž vyšly ve prospěch substrátu CA. Pájení součástek nejběžnějšími bezolovnatými pájkami SAC je ale téměř nemožné

i v případě CA, neboť tepelná zátěž je enormní, a to i při nižších hodnotách „heating“ faktoru [109]. Alternativní cestou, jak vytvořit vodivý motiv na biosubstrátech je jeho „vtlačení“ za horka. Ukázalo se, že v případě podkladu z CA je tento způsob realizovatelný a při optimalizaci parametrů procesu hromadně využitelný. Kromě relativně přijatelných tepelných vlastností se jeví CA materiál jako nejodolnější vůči vystavení vlhkosti [110]. Díky popsaným vlastnostem je potenciálně možné substrát založený na CA využít k výrobě méně náročných výrobků, jako jsou například RFID (radio frequency identification) karty [111] či technicky jednoduchá spotřební elektronika [112], včetně aplikace výrobních kroků totožných s výrobou klasických DPS.

### 3.6.3.3 Deriváty glukosy

Mezi další plasty, které byly v souvislosti s využitím pro substráty DPS testovány nebo byly jejich vlastnosti ověřovány pro vhodnost použití, se řadí deriváty glukosy. Konkrétně se jedná o epoxidové pryskyřice založené na glukopyranose (GPTE) a glukofuranose (GFTE). Nevýhodou výsledného produktu ze zmíněných pryskyřic je jejich vytvrzení syntetickými činidly. Znamená to, že se jedná o kompromis mezi technickými vlastnostmi vzniklého substrátu a dopady environmentálními. V závislosti na použitém tvrdidlu se  $T_g$  substrátů pohybuje v rozmezí 175-210 °C. [113]

Aplikace GPTE v oblasti výroby DPS je možná na základě proběhlých studií, nicméně k dosažení přijatelné adheze měděné fólie k substrátu je nezbytné mezi GPTE substrát a fólii umístit pre-preg vrstvu FR-4. Dále je nutné poznamenat, že GPTE substrát je zhruba čtyřikrát náchylnější k absorpci vlhkosti než FR-4 [114]. Zároveň mechanicky nedosahuje substrát parametrů laminátu, což lze přičíst na vrub chybějící výztužným vláknům, která nebyla ve studii do materiálu začleněna. Materiál je plně kompatibilní se standardními výrobními procesy běžných FR-4 desek, což například znamená tvorbu pokovených otvorů nebo aplikaci nepájivé masky. GPTE lze skloubit s klasickými metodami pájení (přetavení v parách, konvekcí horkým vzduchem, infračerveným zářením) za použití pájek typu SAC [115].

### 3.6.4 Biokompozity

Vývoj plně biodegradabilního laminátu se sebou přináší nutnost zvolení výztuže ve formě vláken či tkaniny, které jsou získávány z přírodních materiálů. Doposud zmíněné polymerní materiály pro rigidní DPS byly bez začleněné výztuže. Z logiky věci je zřejmé, že mechanické vlastnosti jsou bez výztuže silně omezeny. U kompozitů je rovněž důležité, zda dochází ke správnému přenosu mechanické zátěže z pryskyřice na výztuž. Tudíž mezi pryskyřicí a vlákny musí být vytvořena pevná vazba.

V Tabulce 6 jsou uvedeny příklady biokompozitů potenciálně uplatnitelných k výrobě DPS. V ní jsou uvedeny i kompozity, které obsahují přírodní výztuž, ale jsou impregnovány syntetickými pryskyřicemi. V případě přírodních vláken se většinou jedná o materiály charakterizovatelné jako zbytkové či vedlejší produkty zemědělské případně potravinářské

výroby, z čehož vyplývá jejich cenová dostupnost a minimální ekologická zátěž. Vlastnosti hovořící v jejich neprospěch jsou zejména snadné pohlcování vlhkosti, tvorba slabé vazby s matricemi a nejednotné vlastnosti dané různými podmínkami při jejich růstu a zpracování. Obecně lze však shrnout, že i přes použití některého typu výztuže nebylo dosaženo ve většině důležitých parametrech alespoň srovnatelných hodnot s hodnotami mechanických veličin laminátu FR-4.

*Tabulka 6 Přehled kompozitů obsahující materiály rostlinného původu.*

<b>Polymerní matrice</b>	<b>Druh výztuže</b>	<b>Ref.</b>
Pšeničný lepek	Banánové vlákno	[116]
Epoxidovaný sójový (ESO)/lněný olej (EHO)	Lýkové vlákno (juta)	[117]
Epoxidová pryskyřice	Rýžové slupky	[118]
Akrylovaný epoxidovaný sójový olej (AESO)	Juta/lyocell/viskóza	[119]

### 3.6.5 Nanokompozity

Současný trend využívání útvarů v nanoměřítku se přenáší rovněž i do přípravy kompozitů obsahujících biopryskyřice. V případě kompozitních struktur existuje dvojí možnost zakomponování nanočástic. První variantou je rozptýlení nanoútvárů do celého objemu polymerní matrice. Druhou možností jsou tzv. povrchové nanokompozity, u nichž se nanočástice rozprostírají na povrchu substrátu, případně dochází k prokládání vrstev polymeru vrstvami s nanoplínivem. Primárním účelem nanoplíniv je vylepšení mechanických vlastností. Při plnění polymerní matrice se musí hledat optimální poměr plnicích částic a pryskyřice. Příkladem může být plnění uhlíkovými částicemi (grafen, nanotrubičky), jejichž přítomnost v PLA zvyšuje hodnotu Youngova modulu, meze kluzu a tažnosti. Na druhou stranu dochází ke zvýšení i elektrické vodivosti, což může být od jisté hodnoty u pevných DPS nežádoucí vlastností [120].

Vedlejším efektem může být modifikace některých funkčních vlastností, jako je například elektrická vodivost, tepelná vodivost nebo dielektrické parametry. Právě při umisťování DPS do výkonových aplikací je důležité, aby měl substrát tepelně vodivé parametry pro správnou disipaci Joulova tepla vznikajícího v součástkách. Zvýšení tepelné vodivosti lze docílit v biologickém nanokompozitu, obdobně jako u mechanických vlastností, přimísením některé z forem uhlíku, tj. grafenu [121] či grafitu [122].

### 3.6.6 Bezhalogenové pryskyřice

Fluor, chlor a brom jsou velmi reaktivními prvky, což lze v některých případech považovat za vlastnost výhodnou, ale z pohledu toxicity se halogeny a látky je obsahující řadí mezi škodlivé pro lidský organismus. V elektrických a elektronických zařízeních však hrají velmi významnou roli jako velmi efektivní zpomalovače hoření. Laminát FR-4 musí vyhovovat standardu UL 94 V-0 organizace Underwriters Laboratories (UL), což znamená uhasnutí plamene do 10 sekund od zahoření bez hořlavého odkapávajícího materiálu. Odkapávání materiálu je

v případě FR-4 ovlivněno i vytvrzovacím činidlem v tom smyslu, že vyšší míra síťování koresponduje menším rizikem úkapu hořící pryskyřice [123]. Z dostupných halogenů funkci sloužících jako zpomalovač zastává v nejvyšší míře brom. Díky jeho kompatibilitě s termoplastickými makromolekulárními řetězci a vysoké efektivitě je hojně využíván v epoxidových substrátech. Dále je možné na halogenové zpomalovače narazit na DPS i v zalévacích hmotách integrovaných obvodů.

Omezení retardérů hoření je cílem nejen v oblasti výroby DPS, ale všech výrobků týkajících se elektrotechniky. V současnosti existují regulace při používání chlorovaných zpomalovačů a v blízké budoucnosti se chystají další omezení či restrikce využívání bromovaných zpomalovačů v elektrotechnice a elektronice na území EU obdobně, jako tomu je v případě olovnatých pájek. Aktuálně probíhá vytipování látek a hodnocení jejich závadnosti [124] kromě polybromovaných difenyletherů (PBDE) a polybromovaných bifenyliů (PBB), které jsou zakázány od roku 2003 v EU a od 2009 na globální úrovni [125]. Nicméně výrobci a výzkumné skupiny se věnují této problematice a již léta hledají ekologicky přívětivější náhrady. S ohledem na dopady na lidské zdraví je limitní obsah halogenů stanoven ve standardu IEC 61249-2-21. Rovněž je vymezeno, že musí látka obsahovat méně než 900 ppm chlóru nebo brómu a dohromady nesmí obsah všech halogenů přesahovat hranici 1500 ppm tak, aby mohl být materiál označen „bez obsahu halogenů“.

Z porovnání materiálů pro DPS s obsahem a bez obsahu halogenů vyplývá, že náhrada halogenových prvků nemá na důležité parametry laminátu významný vliv [3], [126]. Možností, jak se problematice zpomalovačů hoření úplně vyhnout, je volba některých pryskyřic, které jsou nehořlavé díky svým přirozeným vlastnostem. Keramické substráty rovněž spadají do skupiny, u nichž adice zpomalovačů není potřebná.

### 3.6.6.1 Retardanty s fosforem

Sloučeniny založené na fosforu a hydroxidech se řadí mezi nejvíce studované materiály jako náhrada současných halogenových látek. Retardanty s fosforem se zpravidla dělí na anorganické a organické. Příkladem anorganického zpomalovače je polyfosforečnan amonný, který je ale samostatně účinný pouze v polymerech obsahujících kyslík a dusík. Vystavením fosforu vyšším teplotám vzniká kyselina fosforečná, která reaguje s polymerem. Následné reakce vedou ke karbonizaci materiálu zabraňující dalšímu pronikání kyslíku, čímž je znemožněno rozšiřování plamene. Hořením za přítomnosti dusíku se generují inertní plyny přispívající k potlačení vzniku volných radikálů. Sloučenina zkráceně označovaná jako DOPO (9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-oxide) a její další deriváty jsou zástupci organických sloučenin fosforu.

DOPO vykazuje velmi dobré účinky zpomalující hoření v kombinaci jak s čistě epoxidovou pryskyřicí bez dodatečných vláken, tak i v případě vyztuženého epoxidu. Aplikace

retardérů s fosforem je výhodná díky velkému množství OH skupin obsažených v epoxidech, se kterými zpomalovače za vysokých teplot snadno reagují. Odolnost vůči zahoření může být optimalizována celkovým obsahem fosforu ve sloučenině DOPO, ale dle dosavadních výsledků by jeho celkové množství nemělo přesahovat 3 hm. %. Jinak by mohlo dojít ke zhoršení mechanických vlastností materiálu a k problémům při jeho zpracování. Problémem fosforu je i vyšší riziko vzniku zkratů při působení vyšší vlhkosti a jistá míra toxicity. [127]-[129]

### 3.6.6.2 Hydroxidy kovů alkalických zemin

Hydroxidy kovů alkalických zemin také nachází své uplatnění jako zpomalovače hoření. Konkrétně lze uvést hydroxid hořečnatý ( $Mg(OH)_2$ ) nebo hydroxid hlinitý ( $Al(OH)_3$ ), který je nejčastěji využívaným zástupcem této skupiny. Při naplňování funkce zpomalovače hoření působí v několika fázích. Prvně za působení tepla hydroxid, jehož teplota rozkladu je  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ , reaguje za vzniku oxidu hlinitého a vody eventuálně vodní páry, která ředí směs tvořenou palivem a kyslíkem. Tím dochází k brzdění až úplnému zabránění exotermní reakce. Zároveň dochází k absorpci energie vlivem zmíněného rozkladu  $Al(OH)_3$ , což vede ke chlazení materiálu a zpomalení pyrolytického procesu. Dalším faktorem eliminujícím rozšíření plamene je vznik nehořlavé krusty (popelu) fungující jako zábrana, která nepropouští hořlavé plyny z polymeru a naopak zamezuje prostupu tepla do polymeru. [125]

Princip fungování  $Mg(OH)_2$  je stejný jako u  $Al(OH)_3$  s tím rozdílem, že u prvně jmenovaného dochází k uvolňování vody až v rozmezí  $300\text{--}330\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Rozdíl může být sledován i ve vyšší výrobní ceně a reaktivitě  $Mg(OH)_2$ . Všeobecně ale pro hydroxidy platí, že mají nízkou účinnost, a tudíž se musí začleňovat do základního materiálu v relativně vysokých koncentracích. Následkem toho mohou být problémy s viskozitou a mikrostrukturální defekty vedoucí k vyšší absorpci vlhkosti nebo horším mechanickým vlastnostem. [130]

### 3.6.6.3 Boritan zinečnatý

Boritan zinečnatý se řadí mezi anorganické zpomalovače hoření bez příměsí halogenů, který je plně schopen nahradit TBBPA v epoxidových pryskyřicích [131]. Nejpoužívanějším modifikací boritanu zinečnatého je  $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3,5H_2O$ , který je znám pod obchodním názvem FIREBRAKE ZB. Při endotermickém rozkladu sloučenin boru, který nastává při překročení teploty  $290\text{ }^{\circ}\text{C}$ , se uvolňují molekuly vody a kyseliny borité. Výsledkem je vznik ochranné skelné vrstvy složené z oxidu boritého ( $B_2O_3$ ). Pro zvýšení účinnosti a splnění požadavků normy UL 94 V-0 je vhodné kombinovat boritan zinečnatý s oxidem křemičitým nebo s některým dříve zmíněným typem zpomalovače. Pokud dojde ke kombinaci, tak formující se izolační povlak na povrchu materiálu je porézní boritanová keramická vrstva. [130]

## 3.7 Vybrané defekty DPS

Mluvíme-li o selhání DPS, tak velké množství typů chyb a poruch DPS souvisí s pájenými spoji. Pájený spoj je velmi citlivá část DPS, jejíž spolehlivost je ovlivňována celou řadou faktorů.

Jako příklady lze uvést druh pájecí slitiny, metoda a nastavení pájecího procesu, pracovní prostředí zařízení atd. S ohledem na zaměření disertační práce budou v této kapitole popsány pouze typy poruch, které se do jisté míry odvíjí od použité technologie výroby a materiálu substrátu DPS.

Další proměnnou jsou podmínky okolního prostředí, které mají vliv na výskyt defektů DPS. Poškození její součásti může nabývat takové míry, že se zařízení stává nefunkčním. Velmi důležitým faktorem je znát princip vzniku popisovaných jevů včetně podmínek umožňujících formaci daného jevu. Úkolem výzkumu je kromě zjištění příčin vzniku i stanovit možnosti, jak výskyt nežádoucích jevů eliminovat. V laboratorních podmínkách lze u degračních procesů realizovat zrychlené testy tak, aby mohlo být výsledků dosaženo v podstatně kratším čase, než v reálném prostředí.

### 3.7.1 Elektrochemická koroze

Jedním z problematických jevů odehrávajících se na povrchu DPS je dočasné či trvalé poškození elektrického obvodu ve formě zkratu na jejím povrchu. Důvodem vzniku zkratu je snížení povrchového izolačního odporu (SIR – surface insulation resistance) mezi dvěma vodiči s rozdílným potenciálem, přičemž pokles hodnoty SIR je za určitých podmínek doprovázen elektrochemickou migrací (ECM). Elektrochemickou migraci lze popsat jako pohyb iontů kovů v elektrolytu za přítomnosti stejnosměrného napětí, který vede ke vzniku vodivých útvarů. Zkoumání ECM bylo předmětem mnoha vědeckých publikací, které analyzovaly vliv různých faktorů, jako je povrchová úprava pájecích ploch [132], pájecí pasta, tavidlo [133], nepájivá maska, typ substrátu [134], atd.

ECM se skládá z několika etap. Nezbytnou podmínkou je vytvoření vhodného prostředí na povrchu DPS. K tomu nejčastěji dochází vlivem absorpce a kondenzace vlhkosti. Množství a rozložení vody na povrchu je závislé na struktuře povrchu a přítomnosti nečistot. Nejčastějším zástupcem nečistot jsou tavidlové zbytky, které mají na ECM podstatný vliv. Jejich přítomnost a chemická agresivita urychluje ECM, a tím snižuje celkovou dobu do případné poruchy zařízení. Druhým stádiem ECM je narušení kovových částí zastupujících anodu (kladnou elektrodu) v elektrolytu. Některé kovy (zlato, platina, paladium) mohou být oxidovány pouze za přítomnosti nečistot (např. chlor, brom) tvořících komplexní sloučeniny s kovovými ionty. Následně dochází k transportu iontů k záporné elektrodě – katodě. Kovový kationt se redukuje na katodě a zároveň se na ní usazuje. Děj ECM popisují rovnice (9-13) zapsané pod tímto odstavcem. Vodivý útvar známý jako dendrit se formuje za neustálého pohybu iontů ve zmíněném směru a postupně depozice kovových iontů [133].

Rovnice popisující děj na katodě je následující:





a pro zpětnou redukci kovového iontu na kov:

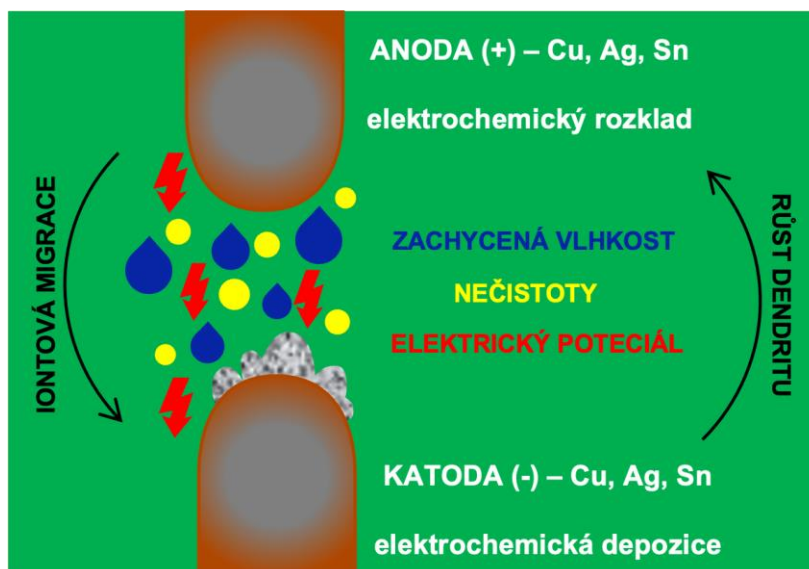


Reakce včetně oxidace kovu probíhající na anodě lze zapsat takto:



Dendrity jsou příčinou selhání elektrických a elektronických celků, a to nejčastěji pokud obsahují mikroelektronické součástky. Jejich tvar často připomíná jehličkové útvary. Diagnostika této poruchy je velmi obtížná, protože dendrit může růst i v oblastech, kde ho nelze vizuálně spatřit (např. oblasti pod součástkami). Dalším jevem komplikujícím detekci dendritu je jeho destrukce vlivem průchodu elektrického proudu. Shoření dendritu nastává typicky pro velkou proudovou hustotu a dendrit malého průřezu.

Prevenčí, jak eliminovat ECM, je několik. Jednou z nich je zařazení mycího procesu po osazení a zapájení součástek. V současnosti za účelem snižování nákladů na výrobu převládá využívání bezoplachových (angl. *no-clean*) tavidel potažmo pájecích past nebo aplikace ochranného povlaku (angl. *conformal coating*).



Obrázek 19 Znárodnění ECM – růst dendritu.

Proces mytí DPS obecně nezahrnuje pouze odstraňování zbytků tavidla. Na desce se můžou během celého procesu výroby zachytit například i rezidua fotorezistu, otřepy po vrtání, kovové špony, aj. Bezoplachová tavidla obsažená v pájecích pastách se dají jednoduše



charakterizovat tím, že obsahují minimální množství pevné složky, které následně zůstává na povrchu pájeného spoje a DPS. Zároveň zanechané zbytky tavidla jsou chemicky inertní a elektricky nevodivé. Aplikace ochranného laku chrání DPS před účinky usazených chemických látek, rychlých změn teploty okolí, vlhkosti a mechanickými vibracemi. Nanesená vrstva však nezaručuje stoprocentní ochranu a nezabrání následným negativním jevům. Zůstane-li pod ochranným povlakem zachycena nečistota (zejména hydroskopická látka) usnadňující formování vodních molekul na povrchu, a zároveň dojde hydrataci nečistoty, tak vznikající tlak s největší pravděpodobností způsobí vznik puchýře a s tím spojené narušení povlaku [135].

### 3.7.2 Vodivá anodická vlákna

V předchozím odstavci byl popsán jeden ze dvou elektrochemických jevů vyskytujících se v oblasti DPS. Druhou možností projevu ECM je vznik tzv. vodivých anodických vláken (CAF – conductive anodic filament). Tyto dva jevy se od sebe odlišují v několika faktorech. Rozdíl lze například spatřit v oblasti jejich vzniku. Zatímco dendrity lze pozorovat na povrchu DPS, CAF se formují uvnitř objemu substrátu. Rozdíl lze spatřit v mechanismu vzniku a složení.

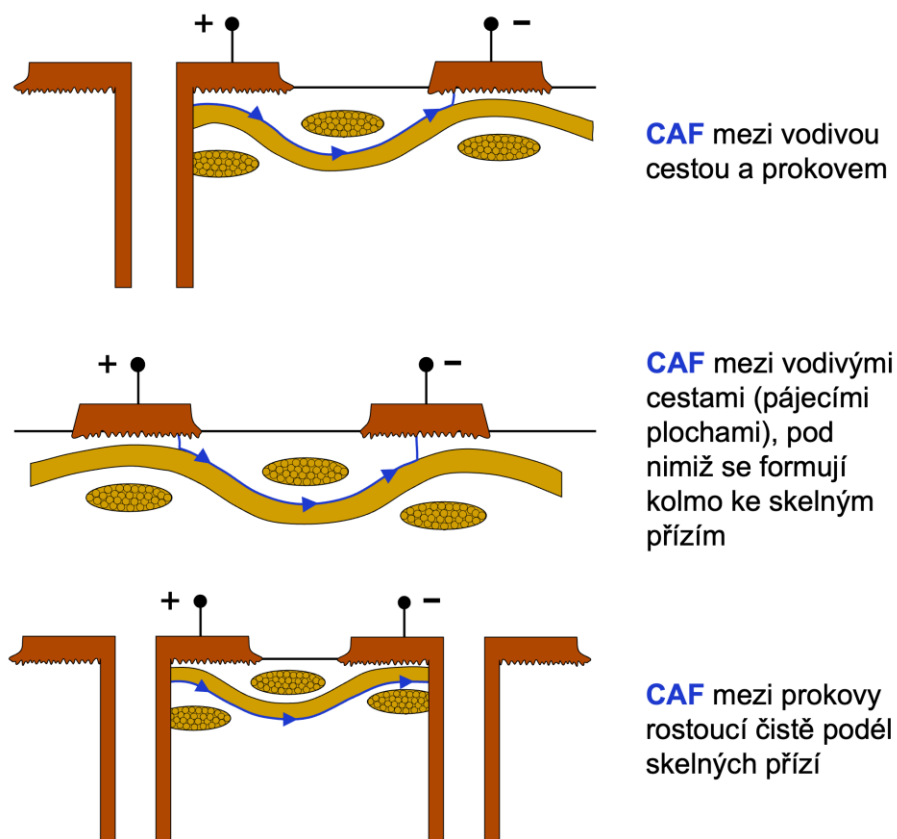
Růst CAF na rozhraní pryskyřice-skelné vlákno je popisován dvoufázovým modelem. První fází je degradace vazby mezi pojivem a výztuží substrátu, která je následována druhým krokem v podobě chemické reakce. Výsledky vědeckého pozorování tohoto jevu upozorňují na to, že cesta vzniklá na zmíněném rozhraní nezbytná pro pohyb iontů může být způsobena následkem uvolnění residuálního napětí, nevhodnou úpravou skelných vláken, hydrolýzou silanu na povrchu sklených vláken nebo bobtnáním substrátu vlivem pohlcené vlhkosti. K vnitřnímu poškození substrátu může dojít i při tepelném namáhání obzvláště nad teplotou  $T_g$ . Mezi závěry týkající CAF přísluší i zhodnocení náchylnosti podle konfigurace vodivých útvarů. Nejvíce se CAF vyskytuje mezi dvěma PTH, následuje konfigurace PTH-vodivá cesta eventuálně pájecí ploška a jako nejméně pravděpodobný je výskyt CAF u dvojice vodivých cest [136]. Růst CAF u substrátu FR-4 probíhá tak, že chloridové ionty figurující v substrátu jako pozůstatky reakce mezi epichlorhydrinem a bisfenolem A reagují s měďnými ionty za přítomnosti vody a vytváří sůl chlorid-trihydroxid měďnatý ( $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ). Nelze však tvrdit, že CAF vznikají pouze v rámci substrátů z epoxidové pryskyřice. Výskyt CAF je možný pozorovat i u ostatních pryskyřic. To, že vodivé spojení je zprostředkováno solí, je podstatnou odlišností CAF struktur od dendritů. Vzniklá solná sloučenina je nerozpustná v kyselině, a navíc propojení opačných polarit probíhá směrem od anody. Možné varianty propojení rostoucím CAF mezi dvěma různými póly v rámci DPS jsou znázorněny na Obrázku 20.

Vlivem zmenšování rozměrů zařízení a následně velikosti DPS jsou vodivé cesty včetně pokovených otvorů (popř. vias) s rozdílným potenciálem blíže sobě. Některé studie se problematikou a tvorbou CAF v oblasti pokovených otvorů podrobně zabývaly [137]-[140].

Z jejich poznatků lze vytvořit seznam faktorů, které tvorbu dokazatelně CAF ovlivňují. Jednotlivé faktory jsou:

- ▶ materiál substrátu,
- ▶ výrobní postupy (parametry lisování, kvalita vrtání, úprava povrchu skelné výztuže),
- ▶ přiložené napětí a odstup vodivých cest,
- ▶ použitá tavidla,
- ▶ vlhkost při skladování a v prostředí provozu.

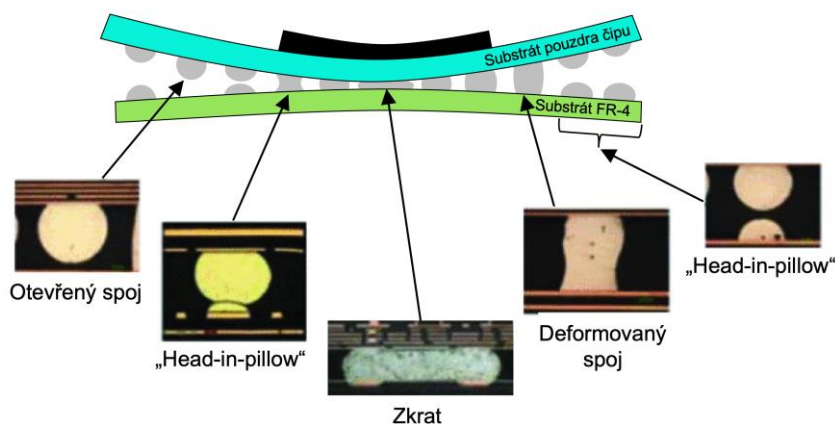
Materiálů pro výrobu substrátu DPS a jejich kombinací je, jak již bylo v této práci uvedeno, velké množství. Výsledky různých studií shrnuté v příspěvku [141] poukazují na bismaleimid-triazin, jako na pryskyřici nejvíce odolnou vůči tvorbě CAF. Z hlediska výskytu CAF je kyanoesterová pryskyřice rovněž méně náchylnější než FR-4, přičemž substrát G-30 (polyimid/skelná vlákna) vykazuje vůči růstu CAF podobnou odolnost. Nejvíce se na dosažených výsledcích podílí schopnost materiálu absorbovat vlhkost. Rovněž je také dokázáno, že míra difuze polyethylenglykolu, jako složky vodou rozpustných tavidel nebo jiných tekutin dostávajících se do kontaktu s DPS za zvýšených teplot, má dopad na DPS ve formě snazší tvorby CAF [142].



Obrázek 20 Formace CAF mezi různými vodivými útvary na DPS.

### 3.7.3 Deformace DPS

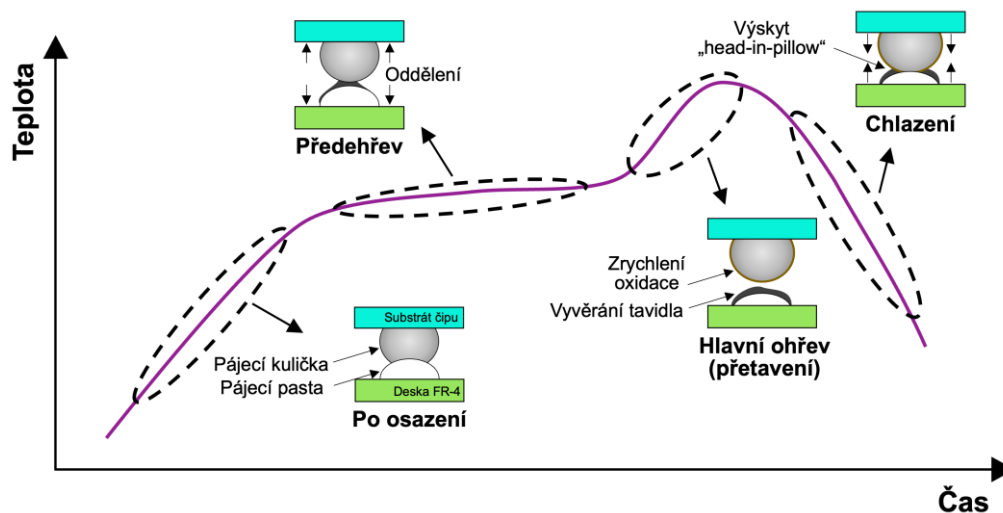
Prohýbání a kroucení (*angl.* warpage effect) je následek, který se u DPS vyskytuje, když je vystavena jakémukoliv tepelnému namáhání. Současné DPS v mobilních zařízeních s komplikovaným designem jsou obecně náchylné k tomuto nežádoucímu chování. Vzhledem ke štíhlosti, složitosti a miniaturizaci DPS dochází při zahřívání k častému kroucení a prohýbání desky. Experimentem publikovaným v [143] bylo prokázáno, že u tenkých DPS je kroucení nebo prohýbání mnohem výraznější. Tyto formy deformace jsou podporovány nesouladem CTE součástky a laminátu DPS anebo různým rozložením teploty v rámci DPS. Tvary desek plošných spojů a koeficienty prostupu tepla, které se liší v závislosti na typech přetavení (konvekce, parní fáze, infračervené atd.), také hrají důležitou roli v termomechanickém chování sestavy [144], [145]. Tento problém týkající se různých fyzikálních vlastností celé sestavy DPS a také podmínek pájecího procesu může mít za následek vytvoření elektricky nevodivého spoje. V případě osazování a pájení plošně rozměrnějších součástek s více vývody, jako je BGA (ball grid array) nebo CSP (chip scale package), může nastat případ, že k zapájení vývodů dojde, ale součástka je svými vývody posunuta vůči ploškám na substrátu DPS [146]. Nejhorší variantou je případ, kdy se DPS prohýbá konkávně a substrát s čipem se tvaruje konvexně [147]. V této situaci je pravděpodobnost formování nekvalitního či žádného spoje velmi vysoká. Různé možnosti vzniku chyb jsou shrnuty na Obrázku 21.



Obrázek 21 Potencionální následky „warpage“ efektu. [147]

Typickým následkem „warpage“ efektu je vada pájení známá pod názvem „head-in-pillow“ [148]. Studie [149] dokonce uvádí, že může prasknout již ztuhlý spoj při návratu substrátu z prohnutého stavu. „Head-in-pillow“ vzniká tak, že během ohřevu se vývod součástky, případně kuličky BGA, zvednou z pájecí plošky, na kterých je nanesena pájecí pasta. V zóně přetavení se pájecí pasta a kuličky pájecí slitiny přetaví bez vzájemného prolnutí. Během ochlazování je průhyb laminátu a součástky vyrovnán, nicméně přetavená pájecí slitina na pájecí plošce se již nespojí s přetavenou kuličkou. Povrch přetavené kuličky je zároveň pokrýván oxidem, což současně zabraňuje vzniku elektrického kontaktu. Formace efektu „head-in-pillow“ v návaznosti na teplotní profil pájení je zřejmý z Obrázku 22.

Mezi problémy spojené s „warpage“ efektem je třeba zařadit i „pad cratering“ [150], který je představen v následující podkapitole. Kvůli smrštění desky působí síly nejen na pájené spoje, ale také na pájecí plošky. Pokud síla překročí únosnou mez, podložka se odlepí nebo odtrhne od podkladu. Tyto dva uvedené problémy nastávají v okamžiku, kdy je teplota dále pod bodem tání, ale deska nebo součástka mají stále tendenci se deformovat. Deformace může být dále zhoršena uvolněním zbytkového napětí indukovaného v substrátu během procesu laminace [151].



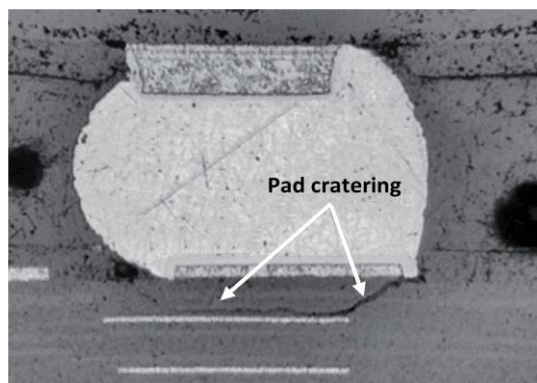
**Obrázek 22** Souvislost mezi tvorbou „head-in-pillow“ jevu a teplotním profilem pájecího procesu. [152]

Několik studií [143], [153]-[156] se zaměřilo na modelování deformačních účinků při pájení DPS za účelem predikce deformace DPS. Modelování značně napomáhá předcházet selhání na DPS, a tedy i přepracování jejího designu za účelem předcházení výrazné deformaci. Výsledky simulací jsou ve vědeckých studiích často porovnávány s praktickými měřeními. Doposud bylo vyvinuto a odzkoušeno několik technik měření pro charakterizaci deformace elektronických součástek a DPS. Techniky měření deformace lze rozdělit do dvou hlavních kategorií: kontaktní typ a bezkontaktní typ. V počátcích se k měření deformace používaly kontaktní měřicí techniky, jako je spárová měrka či dotyková sonda. Na základě požadavku na vyšší přesnost měření a možnosti in-line měření, bylo vyvinuto několik technik bezkontaktního měření pro měření deformace, které jsou v bodech vypsány níže. Jejich ucelený přehled včetně souhrnu studií nabízí publikace [157]:

- ▶ bezkontaktní profilometrie,
- ▶ interferometrie (Twyman–Greenův interferometr, Fizeauův interferometr a elektronická interferometrie na bázi koherenční zrnitosti [ESPI – electronic speckle pattern interferometry]),
- ▶ moiré metody (stínová moiré, projekční moiré),
- ▶ digitální obrazová korelace (DIC – digital image correlation).

### 3.7.4 „Pad cratering“ defekt

Defekt nazývaný „pad cratering“ souvisí s jevem, při kterém dochází k vytržení měděné pájecí plošky ze substrátu. Vlivem koncentrace mechanického napětí dochází k iniciaci trhliny od hrany plošky vyobrazené na Obrázku 23. Existují však i případy, kdy trhlina vzniká v blízkosti přechodu pájecí plošky ve vodivou cestu (viz Obrázek 24). Trhlina se nejčastěji následně šíří na rozhraní tenké vrstvy pryskyřice nacházející se pod ploškou a sklenou tkaninou. Pokud se trhlina rozšíří pod celou ploškou, tak nastává oddělení plošky od substrátu, které je kritickým poškozením, neboť oprava není možná a musí být nahrazena celá DPS. „Pad cratering“ se vyskytuje zejména u součástek s vyšším počtem a koncentrací vývodů, jako je například pouzdro BGA. Přesun k bezolovnatým pájecím slitinám zvýšil pravděpodobnost výskytu tohoto problému, neboť kromě vyšších pájecích teplot jsou slitiny typu SAC méně elastické, než slitiny eutektické na bázi olova. Tím pádem se při stejném mechanickém zatěžování přenáší větší mechanické napětí na pájecí plošky. [152]



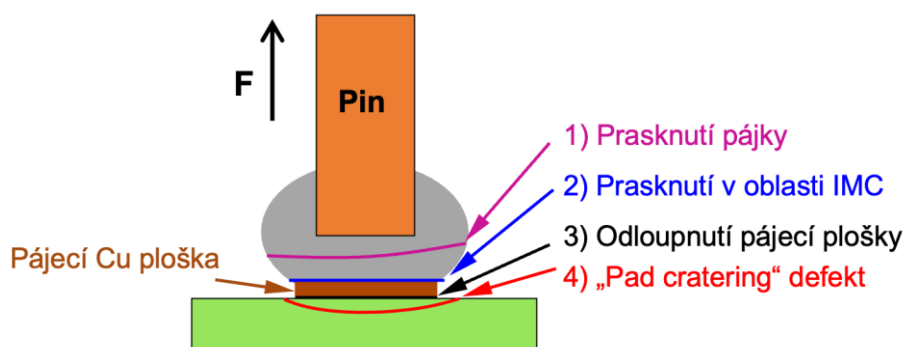
**Obrázek 23** Vývod BGA připájený k DPS vykazující defekt „pad cratering“. [152]



**Obrázek 24** „Pad cratering“ s prasklinou vzniklou ve vodivé cestě. [158]

„Pad cratering“ byl v rámci vědeckých studií zkoumán z několika úhlů pohledu včetně případných návrhů na jeho eliminaci. Studie [159] poukazuje na možnost omezení „pad crateringu“ začleněním inertních částic do substrátu, které brání rychlejšímu šíření trhliny a zároveň snižují roztažnost laminátu v ose Z. Laminát plněný částicemi vykazoval během testování lepší výsledky z pohledu počtu zátěžových cyklů do vytržení plošky, ale průměrná síla nutná k vytržení plošky vyzněla lépe pro laminát bez doplňkového plnění. Stejná studie zároveň potvrdila vliv počtu pájecích cyklů na odolnost plošky vůči vytržení. Výsledky studie [160] také obsahují hodnocení počtu cyklů během pájení na sílu potřebnou k vytržení plošky a zároveň na rozdíl od studie předchozí naznačují zvýšení odolnosti s vyšším počtem cyklů vlivem dovytvrzení laminátu. Studie dále obsahuje zhodnocení vlivu vlhkosti v souvislosti s tímto jevem. Zde došli k závěru, že vlhkost může mít pozitivní dopad s vysvětlením, že s měknutím laminátu dochází k menšímu přenosu mechanického napětí na plošky. Autoři však poznamenali, že získané výsledky jsou rozdílné v závislosti na zvolené testovací metodě. Důležitým faktorem je i umístění a orientace plošky vzhledem ke skelnému vláknu nacházejícího se pod ní.

Testování „pad crateringu“ tahem za připájenou kuličku bylo realizováno v [161]. V rámci této studie bylo vyhodnoceno, že na adhezi pájecí plošky má vliv maximální hodnota teploty při pájení přetavením. Srovnáním s ohledem na problematiku „pad crateringu“ prošly dva různé substráty založené na epoxidové pryskyřici, ale odlišující se vytvrzovacím činidlem tedy i hodnotou  $T_g$ . Dle teoretických předpokladů substrát s vyšším  $T_g$  vytváří slabší vazbu s nalisovanou fólií, což studie potvrdila, a tudíž je náchylnější k odtržení pájecí plošky. Publikace [158] hodnotí vliv tvaru pájecích plošek a tepelného stárnutí. Navíc je v ní navržena klasifikace dalších selhání při testování „pad crateringu“, jak je patrné na Obrázku 25.



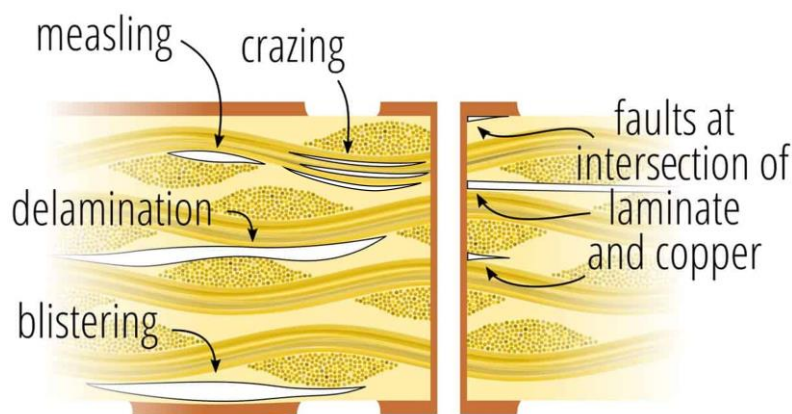
Obrázek 25 Oblasti selhání při zkoušce tahem prostřednictvím pinu. [158]

### 3.7.5 Delaminace

Delaminace je porucha způsobená oddělením vrstev DPS způsobeným mechanickým nebo tepelným namáháním. Delaminace je jedním z hlavních selhání kompozitních laminátů DPS, protože vazebně jsou mnohem méně odolné ve vertikálním směru než v rovině. Pojem delaminace byl již zmíněn v kapitole 3.1.1.1 v souvislosti parametrem – čas do delaminace, který je spojen zejména s tepelným namáháním. Zkušební metoda testující delaminaci substrátu spočívá v umístění vzorku do TMA, kde se ohřeje na jednu ze dvou teplot (260 °C nebo 288 °C), a je měřena jeho tloušťka po dobu 30 minut. Ze zaznamenaného průběhu měření se stanoví, kdy dojde k delaminaci (prudký nárůst tloušťky vzorku). Protože výrobní proces DPS i návazné pájení zahrnují řadu kroků tepelného cyklování, je žádoucí tuto vlastnost ověřovat. Výrazné problémy nastávají u bezhalogenových laminátů s plnidly na bázi hydroxidu hlinitého, které začnou reagovat rozkladem a následným uvolněním vody již v intervalu 200-220 °C. Tvorba a expanze vodní páry v epoxidu zhoršuje soudržnost a přispívá k delaminaci laminátu na rozhraní vrstev pryskyřice. Také nesoulad CTE mezi pryskyřicí a skelnými vlákny či jiným typem výztuže vede k delaminaci. [162]

Předstupněm delaminace mohou být vady laminátu nazývané jako bodová/vláknová delaminace (*angl.* measling/crazing). Obě poruchy probíhají uvnitř substrátu, nicméně se od sebe rozlišují místem separace vrstev. „Measling“ je charakterizován místem separace mezi svazky vláken v místě jejich křížení. „Crazing“ probíhá ve stejném bodě, ale jedná se o oddělení skelných

vláken od pryskyřice. Tyto vady se projevují jako bílé skvrny pod povrchem substrátu. Když se spojí, tak v extrémním případě může nastat delaminace. Jejich podpovrchový výskyt nemá zjevný a přímý dopad na povrchové vodiče z funkčního hlediska. Oddělení rozhraní vlákno/pryskyřice však ponechává cestu k zahájení růstu CAF a může změnit dielektrické vlastnosti celého systému DPS. Další vadou spojovanou s delaminací je vznik puchýřů (*angl.* blistering). Puchýře jsou charakterizovány lokálním vydutím z důvodu oddělení kterékoliv vrstvy základního materiálu nebo základního materiálu a kovové vrstvy. Tvorba puchýřů může dospět až k delaminaci sousedních vrstev, což zhoršuje tepelné a elektrické vlastnosti substrátu a může způsobit i elektrický zkrat. Uvedené jevy jsou znázorněny na Obrázku 26. [163]



**Obrázek 26** Defekty vyskytující se v substrátu DPS. [164]

Pozornost vědeckých studií je věnována delaminaci materiálu při mechanickém zatěžování a vytvoření matematického modelu, který slouží pro predikování výskytu poruchy za různých podmínek. K delaminaci dochází v důsledku ohýbání DPS nebo substrátu během montáže-pájení (mj. z důvodu „warpage“ efektu [165]), přepravy, manipulace a konečného použití v el. zařízeních. Autoři studie [166] využili čtyřbodovou mechanickou zkoušku k získání kohezních parametrů vystihujících vlastnosti rozhraní mezi prepregem a vrstvou mědi ve vícevrstvé DPS. V jejich případě však nebyl vytvořený model použit pro předpověď delaminace DPS. Souvislost mezi tvarem zakončení „underfillu“ sloužícího k fixaci BGA čipu a delaminací sledovali v práci [167]. Na základě pozorování bylo zjištěno, že větší rozptýlení „underfillu“ od součástky vedlo k rozložení koncentrace mechanického napětí, čímž došlo k delaminaci uvnitř substrátu na rozhraní jeho jednotlivých vrstev. V případě, že „underfill“ končí s pouzdrem součástky, tak dochází nejčastěji k separaci nepájivé masky od substrátu.

### 3.7.6 Praskání PTH

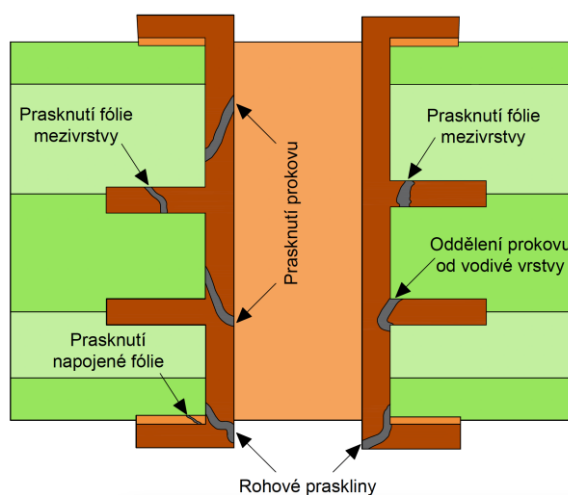
Funkce pokovených průchozích otvorů již byla zmíněna v kapitole 3.4.1. Integrita PTH (plated through-hole) je problémem spolehlivosti DPS již během procesu pájení a následně během použití v provozu, kde jsou DPS vystaveny teplotním výkyvům. Nesoulad tepelné roztažnosti mezi pryskyřicí substrátu a PTH je jednoznačně označován jako hnací síla selhání PTH (CTE mědi je cca 20krát nižší než pryskyřice nad  $T_g$ ). Dalšími aspekty ovlivňující selhání

PTH je jeho provedení (tj. „aspect ratio“ a tloušťka nanesené vodivé vrstvy [168], [169]), hustota prokovů na jednotku plochy a fyzikální vlastnosti exponovaných materiálů. Mechanická napětí vyvolaná tepelným namáháním se navíc často koncentrují na vysokých úrovních na velmi malé oblasti uvnitř propojení. Stanovení tepelně vyvolaných mechanických napětí je v elektronických aplikacích analyticky, numericky nebo experimentálně velmi obtížným úkolem kvůli geometrii, konstrukci materiálu a víceosému termomechanickému zatěžování PTH. Ze zkušeností vyplývá, že PTH mohou selhat na několika místech (viz Obrázek 27) a nejméně dvěma různými mechanismy v závislosti na historii mechanického napětí a deformaci:

- ▶ prasknutí v důsledku neúměrného přepětí,
- ▶ únava materiálu daná tepelným cyklováním.

Testy tepelného cyklování se velmi často používají ke stanovení schopnosti PTH odolávat náhlým a cyklickým změnám teploty, kterými jsou prokovy namáhány ve skutečném výrobním procesu a provozu. Aby byly splněny požadavky na spolehlivost, musí PTH splňovat kritéria dvou druhů testů. První z nich (např. dle IPC TM-650 2.6.8) simuluje tepelné namáhání (tepelný šok) pájecího procesu a prověřuje, zda je PTH schopen odolávat velmi vysokým teplotám. Druhým typem testů jsou testy cyklování teploty, při nichž se zjišťuje, jestli PTH neselže do stanoveného počtu cyklů případně se vyhodnocuje jejich maximální počet. Parametry a průběhy tepelného cyklování se například zabývají standardy MIL-P-55110D, IEC 61189-3-719:2016 nebo ČSN EN 60068-2-14. Zkoušky tepelným cyklováním jsou hojným předmětem studií zabývajících se spolehlivostí PTH, neboť se jedná o jeden z nejkritičtějších prvků na DPS z hlediska náchylnosti na poškození. Příklady studií jsou uvedeny v Tabulce 7 včetně parametrů testování a počtu cyklů, kdy došlo k detekci poškození prokovu. Typicky se využívají i modely, jako například Coffin-Mansonův [170], pro predikci životnosti PTH při cyklickém zatěžování.

Defekt PTH nemusí být spojen pouze s tepelným zatěžováním DPS, ale může se objevit jako následek špatného výrobního procesu. V procesu vrtání musí být minimalizována drsnost vrtaného otvoru, aby bylo docíleno rovné a hladké vnitřní stěny. Pokud je kvalita vrtání nedostatečná, tj. stěna otvoru je drsná, a má vady včetně delaminací, dutin a prasklin, tak je průběh pokovování významně ztížen. Roztřepená skelná vlákna zasahující do stěn PTH vedou ke špatnému rozložení pokovení a vytváří se riziková místa, která jsou podstatně



Obrázek 27 Možná místa selhání PTH.



náchylnější k praskání PTH. Vzniku otřepů se lze vyhnout využitím optimalizovaného „vrtání“ laserem, jak vyplývá z poznatků studie [171].

Při galvanickém pokovování jsou pro usazování kovu preferovány vyčnívající prvky, hrany nebo rohy. Seběmenší povrchový výčnělek na základní měděné fólii nebo drobné nedokonalosti vzniklé během bezproudového nanášení mědi jsou při galvanickém pokovování více přitažlivé pro uchycení měďnatých kationtů. Výčnělky se během tohoto procesu ještě zvýrazní a na stěně PTH se pak formují vyčnívající útvary (*angl.* nodules). Velikost a výskyt výběžku je dále ovlivněn přítomností nečistot, zvýšené teploty pokovovací lázně či typem a množstvím leskutvorné přísady obsažené v roztoku [172]. Opakem výběžků jsou prohlubně ve stěně prokovu, které jsou následkem nevhodně připraveného podkladu. Nesprávná příprava otvoru může nastat v důsledku nadměrného odstranění pryskyřice. Excesivní odběr je způsoben neúplným vytvrzením pryskyřičného systému nebo nastává v neoptimalizovaném procesu přípravy, jako je „desmearing“ nebo „etchback“<sup>6</sup>.

*Tabulka 7 Příklady provedených studií zahrnující zkoušky PTH tepelným cyklováním.*

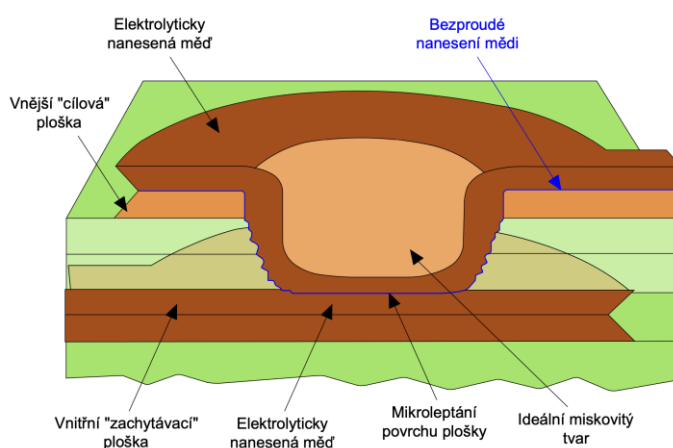
Min. teplota	Max. teplota	Doba setrvání na min./max. teplotě	Počet cyklů do selhání prokovu (příp. Ø prokovu)	Reference
-60 °C	100 °C	5 min	500 (Ø 0,5 mm)	[173]
-35 °C	125 °C	10 min	1060 (Ø 0,3 mm)	[174]
-55 °C	125 °C	10 min	600 (Ø 0,3 mm)	
-40 °C	85 °C	30 min	–	[169]
-55 °C	125 °C	10 min	1400 (Ø 0,3 mm)	
-30 °C	150 °C	200 s	375 (Ø 0,25 mm)	[175]
			550 (Ø 0,5 mm)	
			750 (Ø 0,74 mm)	

Dutiny v pokovení jsou oblasti přítomné ve stěně PTH, kde se měď neukládá nebo se ukládá pomaleji. Dutiny v pokovování mohou způsobit vysoké koncentrace mechanického napětí, což má za následek iniciaci trhlin. Výskyt dutin může poskytnout zásadní informace pro identifikaci problému v procesu, který je za vznik dutiny zodpovědný. Dutiny se mohou vytvořit kolem svazků skelných vláken, v oblasti pryskyřice, na vnitřních propojovacích vrstvách, ve středu nebo na okrajích PTH. Dutiny vznikají i kvůli přítomnosti vzduchových bublin v lázni. Kromě toho může zvýšení teploty pokovovací lázně vytvářet pokovovací dutiny vlivem snížené rozpustnosti plynů. To má za následek nukleaci vzduchových bublin v pokovovací lázni. [176], [177]

<sup>6</sup> Etchback je proces, při kterém dochází k dodatečnému leptání vyvrtaného otvoru. Existují dva typy. Negativní etchback zahrnuje odleptání měděných vrstev. Pozitivní etchback spočívá v odstranění nevodivého dielektrického materiálu – substrátu.

### 3.7.7 Poruchy mikrovias

Předešlá kapitola byla věnována průchozím pokoveným otvorům. V této kapitole jsou popsány poruchy, které se vyskytují u mikrovias slepých, pohřbených či seskupených nad sebou. Ideální „miskovitý“ tvar mikrovias je znázorněn na Obrázku 28. Zpracováním by se mělo dosáhnout rovnoměrné distribuce mědi při bezproudém a elektrolytickém nanášení. Důležité je správné zachycení k povrchové fólii a k cílové podložce. Boční stěna mikrovias by měla být relativně hladká, s minimem skleněných vláken zasahujících do mikrovias. Výskyt chyb při jejich tvorbě je téměř stejný jako u PTH. Stejně tak praskání v důsledku rozdílnosti CTE se u mikrovias taktéž vyskytuje, přičemž výskyt poruchy lze dát do korelace s průměrem mikrovias [178]. Studie [179] navíc dodává, že míru rizika praskání mikrovias ovlivňuje i umístění na DPS. Pokud se mikrovias nachází v oblasti s vyšší hustotou skelných vláken, je riziko jejího zničení menší. Mikrovias mohou mít tu výhodu, že mohou být zcela vyplněné mědí, což je dělá odolnějšími vůči tepelně-cyklickému zatěžování [180]. Ve výplni mikrovias se ale mohou vytvářet dutiny, které nejen svojí přítomností, nýbrž i tvarem snižují spolehlivost mikrovias [181].



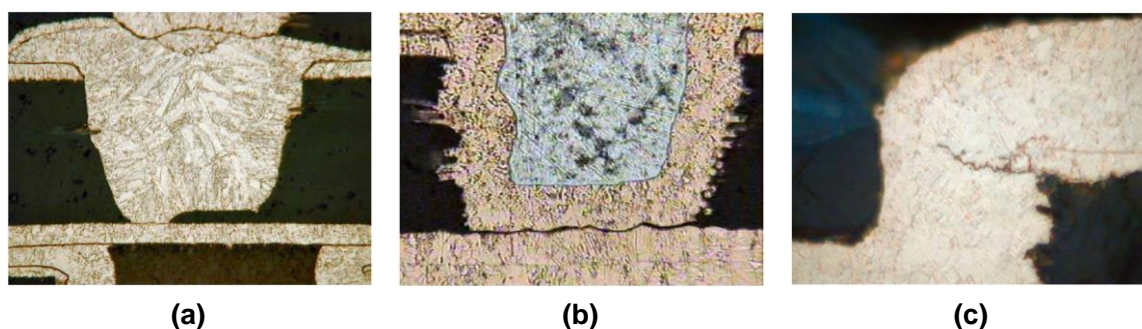
Obrázek 28 Struktura mikrovias.

Díky mírně odlišné konstrukci se u zmíněných typů mikrovias mohou vyskytovat další jevy způsobující jejich selhání. Nejběžnějším způsobem selhání mikrovias je oddělení mezi základnou mikrovias a vnitřní ploškou. Tento způsob selhání je obvykle pozorován, když sestava vstupuje do fáze ochlazování. Stav selhání vzniká v důsledku řady faktorů, ale nejčastějšími základními příčinami jsou:

- ▶ nedostatečná ablace pryskyřice vytvářející nevodivou bariéru mezi cílovou podložkou a následnou metalizací,
- ▶ špatné/omezené mikroleptání cílové podložky zabraňující vytvoření silné chemické vazby,
- ▶ nesprávně provedený „desmearing“ způsobuje zachycení vedlejšího produktu z procesu ablace (popelu) na rozhraní mezi různými kovovými vrstvami – zbytky zapříčiňují tvorbu mezer mezi kovy a oslabují vazbu.

Praskliny, které se vyskytují na spoji mezi kolenem/rohem mikrovia a měděnou vnější ploškou, k níž se mikrovia zachytává ve své horní části, jsou způsobeny roztažností substrátu. Avšak tyto praskliny se zpravidla objevují u DPS, které při výrobě procházejí příliš agresivní operací odstraňování mědi (planarizace), což má za následek značné ztenčení napojení mikrovia na měděnou plošku. Obvykle zůstává pouze měděná fólie, přičemž je veškerá měď elektrolyticky nanesená při tvorbě mikrovia odstraněna. [1]

Poslední zde zmíněnou chybou při realizaci mikrovia je nesouosost při jejich vrstvení nad sebe („stacked“ mikrovia). Pokud se tento problém při výrobě vyskytne, tak dochází k ablaci buď záchytné nebo cílové plošky. V obou případech mohou tyto nežádoucí jevy vyústit v přerušení el. obvodu nebo ve zkrat. Zkraty mohou vznikat v obou směrech – horizontálním i vertikálním. Ve směru osy Z je zkrat způsoben laserem odstraňující dielektrický materiál přilehlý k okraji cílové plošky, přičemž není vyloučeno proniknutí níže k potenciálnímu vodivému prvku. Problémem spolehlivosti by bylo i ohrožení/snížení izolační vzdálenosti, a substrát by tak byl náchylnějším k poruchám typu CAF. Skutečnost, že mikrovia je chybně usazena, nemusí nutně znamenat snížení počtu tepelných cyklů do selhání, pokud není výrazně zmenšená kontaktní plocha v kombinaci se stavem, kdy je narušena adheze k cílové plošce. [1]



**Obrázek 29** Příklady vad/selhání mikrovia: a) nedostatečná ablace pryskyřice, b) nesprávně provedený „desmearing“, c) prasknutí v kolenu. (převzato z [1])

### 3.7.8 Vady povrchových úprav

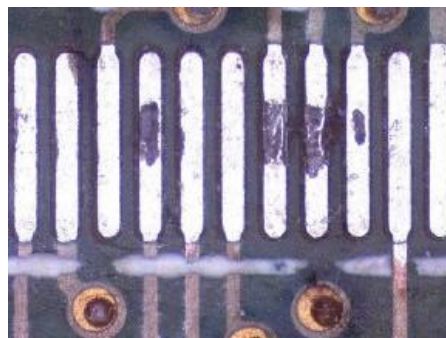
Povrchové úpravy slouží k ochraně pájecích plošek, čímž přispívají k ideálnímu smáčení pájkou. Nicméně pokud se vyskytne chyba při nanášení povrchové úpravy či dojde k její degradaci, tak nastává opačný účinek. Povrch se stane těžko smáčivý nebo až nesmáčivý.

#### 3.7.8.1 „Black pad“ efekt

V souvislosti s povrchovou úpravou ENIG se nejen ve vědecké sféře, ale i v průmyslové praxi řeší jev nazývaný „black pads“. Podstata vzniku spočívá v tom, že při imerzi zlata může za určitých podmínek docházet ke vzniku vodíkových kationtů, které při reakci s niklovým podkladem uvolní atom niklu. Výsledkem reakce je nikelnatý kation a vodík, přičemž nedojde k ulpění atomů zlata namísto niklu. Místa, kde proběhla defacto koroze niklu ve větší míře jsou

náchylnější ke vzniku „black pads“, neboť vrstva zlata je velmi slabá a zakrývá nikoli čistý nikl, ale jeho oxid v kombinaci se zvýšeným výskytem fosforu [183].

Místa mající sklon pro rozvoj koroze niklu jsou oblasti neuniformního nanesení niklu, tj. významně prohlubně vyskytující se na hranicích agregací niklu (útvary připomínající zrna materiálu formující se při jeho ulpívání na povrchu mědi). Během nanášení zlata se roztok v těchto štěrbinách neobnovuje stejnou rychlostí jako roztok v kontaktu s povrchem agregací. Vzniká tak galvanický článek formující se mezi dvěma oblastmi lišícími se obsahem roztoku. To vede ke generaci vodíku potřebného k odpoutání niklu. Dopad výskytu „black pads“ není pouze vizuální, ale snižuje se i odolnost vůči mechanickému namáhání a tím spolehlivost pájeného spoje, který je křehčí. [184], [185]



*Obrázek 30 Ukázka „black pad“ efektu.  
(převzato z [182])*

### 3.7.8.2 Degradace imerzního cínu

Dlouhodobá skladovatelnost DPS s pájecími ploškami chráněnými imerzním cínem není doporučena, protože se tak snižuje pájitelnost. Nedochozí však k běžné korozi, jak uvádí výsledky a jejich odůvodnění uvedené ve studii [186]. Pájitelnost je snížena, protože čistý cín na povrchu je přeměněn na intermetalickou fázi cínu a mědi, která difunduje do vrstvy cínu. Tím se postupem času vrstva cínu přirozeně ztenčuje, proto je doporučeno osadit a zapájet DPS přibližně do jednoho roku od pokovení. Nutno podotknout, že doba mezi pokovením a pájením je silně závislá na skladovacích podmínkách (teplota a vlhkost). Pokud je tloušťka vrstvy čistého cínu pod 0,3  $\mu\text{m}$ , stává se porézní a měď obsažená v intermetalických fázích cín-měď oxiduje. Jakmile se na povrchu objeví oxid mědi, nelze jej již bezpečně pájet méně aktivovanými tavidly. [187]

## 3.8 Termické analýzy

Termické analýzy (TA) jsou nedílnou součástí oboru materiálových věd vyžívaných pro stanovení fyzikálních a chemických vlastností látek při působení tepla. Měří se odezva materiálu na zahřívání nebo ochlazování, přičemž v některých případech je stanovováno i chování při izotermických podmínkách. Cílem je vytvořit souvislost mezi teplotou a specifickými vlastnostmi včetně chování materiálů, které lze shrnout v následujících bodech.

- ▶ Teplotní vlastnosti – teplota tání, teplota krystalizace, koeficient tepelné roztažnosti, specifická tepelná kapacita.
- ▶ Změny struktury – teplota skelného přechodu, síťování, fázové přechody (vypařování, sublimace, tání) včetně přechodů v pevném stavu.

- ▶ Chemické procesy – v roztocích/plynné fázi, reakce s plyny, dehydratace, teplotní stabilita (příp. rozklad) v různé pracovní atmosféře.

Tepebné vlastnosti lze nejčastěji měřit jako funkci teploty nebo času v širokém teplotním rozsahu od -150 °C do 1600 °C. Pro zkoumání uvedených vlastností materiálů je možné zapojit několik druhů TA, jejichž výčet je uveden v Tabulce 8. Příklady zkoumaných materiálů pomocí TA zahrnují překližkové desky, polymery, polymerní kompozity (vyztužené přírodními/syntetickými vlákny nebo nanočásticemi), kovové kompozity, ochranné filmy, kompozity na bázi cementu či na bázi pryže. V oblasti polymerů a polymerních kompozitů se TA používá nejen pro měření skutečných fyzikálních vlastností materiálů, ale také pro objasnění jejich tepelné a mechanické historie, pro charakterizaci a navrhování procesů používaných při jejich výrobě a pro odhadování jejich životnosti v různých prostředích.

*Tabulka 8 Přehled termických analýz.*

Název TA	Zkratka	Sledovaná veličina/vlastnost
Diferenční snímací kalorimetrie	DSC	Množství vstupního výkonu/tepla
Diferenční termická analýza	DTA	Teplotní změna
Termogravimetrická analýza	TGA/TA	Hmotnost
Termomechanická analýza	TMA	Rozažnost, měknutí, teplota tání
Dynamická mechanická analýza	DMA	Viskoelastické vlastnosti – elastický ( $E'$ ) a ztrátový ( $E''$ ) modul
Dilatometrie	DIL	Rozažnost (délková)

Správný výběr parametrů měření je kritickou součástí jakékoliv termické analýzy. Ze všech možných parametrů jsou těmi nejdůležitějšími hmotnost vzorku, teplotní gradient a plyn tvořící okolní atmosféru. Důležitou roli promítající se do výsledků je i velikost vzorku a jeho fyzický tvar. Velikost vzorku a rychlost ohřevu jsou vzájemně propojené proměnné, protože v některých metodách pro vyšší rychlost ohřevu/chlazení se vyžadují menší vzorky a podstatně zlepšené podmínky pro rychlý tepelný transport mezi vzorkem a okolním kontrolovaným prostředím. Proto je nutné odladění velikostí vzorku a rychlosti změny teploty. S ohledem na uvedená tvrzení vyvstávají další skutečnosti a to, že tepelná vodivost a proudění atmosféry jsou rovněž významnými faktory měření. Parametry těchto faktorů se navíc mohou s teplotou podstatně měnit, protože se mění charakter tepelné vodivosti a relativní zastoupení jednotlivých způsobů přenosu tepla (vedení, konvekce a záření) během měření.

Častá interakce vzorku s pracovní atmosférou například při oxidačních/redukčních reakcích nebo katalytických procesech je nezbytnou součástí některých TA. Reverzibilní procesy jsou proto ovlivněny hromaděním produktů probíhajících reakcí. Příkladem reverzibilního procesu je dehydratace nebo vylučování rozpouštědla. Vystavení vzorku okolní atmosféře se tímto stává podstatným faktorem, který ovlivňuje měření. Pro kontrolování těchto interakcí se tak provádějí záměrné úpravy držáku vzorku či měřících nádob. Maximální expozice

lze dosáhnout se vzorkem usazeným na tenkém loži s proudící nebo dokonce prosakující atmosférou skrz držák. Minimálnímu vystavení lze docílit použitím utěsněných nádob na vzorky nebo nádob s malým otvorem pro zmírnění změn tlaku vyplývajících ze změn teploty a/nebo reakcí s plynnou fází. Rovněž je třeba vzít v úvahu difuzi prvků do vzorku a ze něj. Například při oxidačních procesech se stává důležitá difuze kyslíku do vzorku a při procesech ztráty hmoty musí těkavé produkty difundovat na povrch, kde dochází k jejich odpařování. V těchto případech může velikost a tvar vzorku, např. poměr povrchu ku objemu, ovlivňovat výsledky.

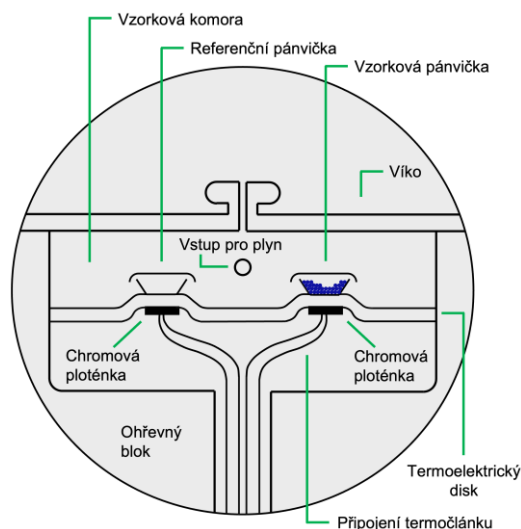
Dosud uvedené skutečnosti napovídají, že velikost a forma vzorku mohou být významnými činiteli ovlivňující provedení požadované analýzy a spolehlivost získaných výstupů TA. Schopnost vnutit vzorku rychle se měnící tepelné prostředí může být nezbytná pro řádnou simulaci skutečných podmínek procesu nebo pro rychlejší získání výsledků. Tyto požadavky vyžadují malý vzorek, aby bylo možné dodržet teplotní profil. Zároveň se ale musí jednat o reprezentativní vzorek. V některých případech může být obtížné nebo dokonce nemožné z některých materiálů připravit vzorek příslušných miniaturních rozměrů. Kompozity, směsi a přirozeně se vyskytující materiály mohou postrádat potřebnou homogenitu. To znamená, aby mohl být vzorek považován za reprezentativní, je zapotřebí zajistit reprodukovatelnost měření a jiných analytických údajů.

### 3.8.1 Diferenční snímací kalorimetrie

Diferenční snímací kalorimetrie (DSC) je technika, ve které se měří rozdíl toku tepla do látky a reference jako funkce teploty, zatímco látka a reference jsou podrobeny předem definovanému teplotnímu programu. Zkoumaný a referenční vzorek, kterým je obvykle pracovní plyn (prázdna nádoba), jsou uvnitř měřící komory ve formě dvou symetrických nádob na sobě nezávisle vyhřívaných. Typické uspořádání uvnitř měřící komory DSC zařízení je zřetelné na Obrázku 31. DSC je vhodná pro stanovení charakteristických teplotních hodnot, kterými jsou  $T_g$ , teplota tání a tuhnutí. Dále lze ze získané křivky stanovit specifické teplot tání, krystalinitu materiálu nebo kontrolovat stav vyžhání či vytvrzení.

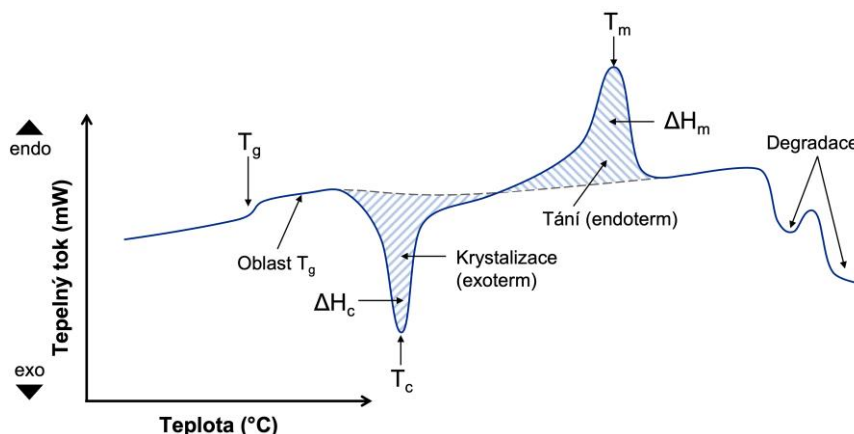
Při DSC jsou oba vzorky ohřívány stejným tempem za podmínky nulového teplotního rozdílu. Dodávané množství tepla sloužícího k zachování izotermních podmínek mezi vzorky se permanentně měří a následně vynáší v závislosti na teplotě anebo času. Během analýzy může docházet ke zvýšení anebo ke snížení tepelné kapacity. Zvýšení kapacity souvisí s endotermními procesy a její snížení s procesy exotermními. Při těchto reakcích musí docházet k příslušným změnám v množství dodávaného tepla, aby byl zachován nulový teplotní rozdíl mezi zkoumaným vzorkem a referencí. [188]

Měřený materiál se ve velmi malém množství (10-300 mg) umísťuje do kelímku vyrobeného z hliníku, zlata či platiny. Materiál kelímku a malá vsázka eliminují výraznější tepelný spád. Nízká tepelná kapacita měřené sestavy pak umožňuje realizovat DSC při rychlých změnách teploty. Konkrétně je možné zvyšovat teplotu až o desítky stupňů za minutu. Na druhou stranu zrychlené tempo měření zanáší do výsledků jisté nepřesnosti v podobě velikosti vrcholů na křivce a jejich posunu ve směru vyšších hodnot teploty. Velikost částic analyzovaného materiálu ovlivňuje výslednou křivku obdobným způsobem. Vzhledem k již avizované degradaci materiálu během měření se do komor DSC aparatury dodává „promývací“ inertní plyn, kterým je zpravidla dusík nebo argon.



Obrázek 31 Testovací komora DSC zařízení.

Na Obrázku 32 je znázorněna typická křivka pro semikrystalický polymer po provedení DSC až za teplotu, kdy dochází k jeho degradaci. Ke každému přechodu stavu materiálu se váže charakteristická změna kapacity potažmo tepelného toku. Oblast skelného přechodu je indikována strmým nárůstem dodávaného tepla, který přetrvává až do oblasti, kde se nachází teplota krystalizace. Krátkodobý pokles v této oblasti je vystřídán nárůstem značící teplotu tání, při které dochází k roztavení většiny krystalů. Teplota a oblast tání se značně odvíjí od tepelného a mechanického namáhání, kterému byl daný materiál v minulosti podroben.

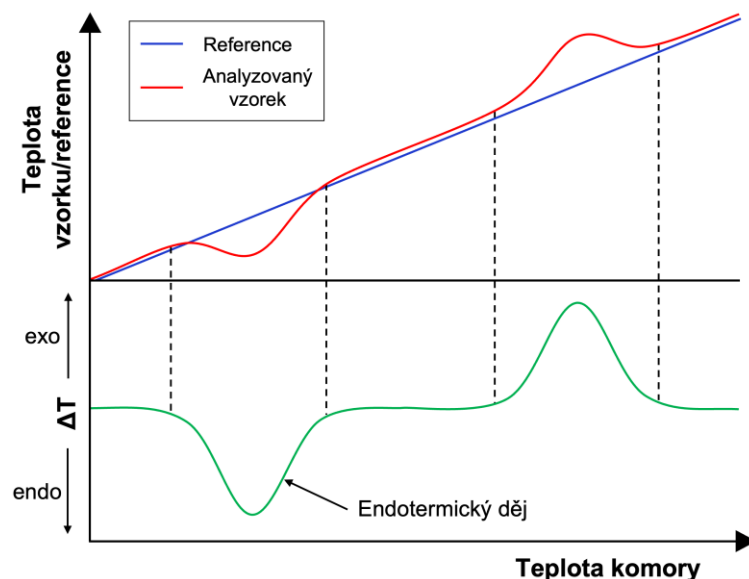


Obrázek 32 Výsledná křivka DSC při měření semikrystalického polymeru.

### 3.8.2 Diferenční termická analýza

Diferenční termická analýza (DTA) je technika založená na měření teplotního rozdílu mezi materiálovým vzorkem, který má být charakterizován, a inertní referencí. Během tohoto

měření jsou oba vystaveny stejnému programu ohřívání nebo chlazení. Na rozdíl od reference, zpravidla kopírující nastavený teplotní program, zkoumaný vzorek mění svoji teplotu v důsledku chemických reakcí a fyzikálních změn probíhajících uvnitř materiálu. Na křivce znázorňující rozdíl obou teplot v systému s lineárně rostoucí nebo klesající teplotou se v závislosti na typu reakce (endotermická/exotermická) objevují významné poklesy nebo nárůsty (viz Obrázek 33).



Obrázek 33 Standardní průběhy veličin získané při DTA.

Pomocí naměřených DTA křivek se stanoví fyzikální případně chemický proces, který v materiálu probíhal včetně jeho specifických parametrů, tzn. počáteční a koncová teplota, časový průběh a reverzibilita (pokud u vzorku nastává). Získané křivky je možné porovnat s těmi obsaženými v knihovnách, přičemž se potvrdí či vyvrátí přítomnost dané látky.

### 3.8.3 Termogravimetrická analýza

Termogravimetrická analýza (TGA) / termogravimetrie (TG) je technika, při které je hmotnost vzorku monitorována v závislosti na čase nebo teplotě. Zároveň je vzorek vystaven kontrolovanému předem specifikovanému teplotnímu programu. Teplotní rozsahy u běžných zařízení pro TGA jsou typicky až do 1000 °C, což je dostatečný rozsah pro polymerní materiály. Plyn proudící v okolí váhy se vzorkem vytváří atmosféru, která může být inertní (např. dusík, argon nebo helium) oxidační (např. vzduch nebo kyslík) nebo redukční, jako je formovací plyn, což je typicky příměs vodíku v dusíku. V případě analýzy polymerů se však posledně zmíněná atmosféra využívá pouze zřídka. Vedlejší možností za podmínky nadstandardní výbavy zařízení TGA ve formě infračervené či hmotové spektroskopie je identifikace neznámé látky.

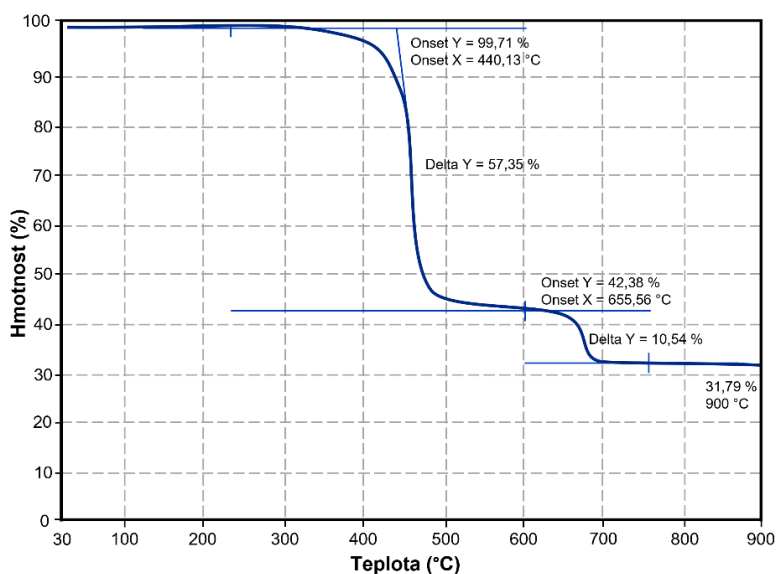
Změnu hmotnosti způsobuje odpařování, chemické reakce či rozkladný proces. Ztrátu hmoty odparem představují těkavé složky, kterými mohou být např. absorbovaná vlhkost, zbytky rozpouštědel nebo nízkomolekulární přísady. Případně se může jednat i o oligomery, které se obecně odpařují mezi teplotou okolí a 300 °C. Dále lze úbytek hmotnosti přisoudit vzniku



reakčních produktů, jako je voda a formaldehyd z vytvrzování fenolových a aminopryskyřic, které se obecně formují mezi 100 °C a 250 °C nebo tvorbě těkavých degradačních produktů, které jsou výsledkem štěpení řetězce. Ke vzniku degradačních produktů obvykle dochází při teplotním rozsahu 200-800 °C. Váha vzorku se může měnit i ve směru přírůstku hmotnosti, a to při absorpci plynů.

Stejně jako u všech TA vstupní parametry jsou stěžejním faktorem ovlivňujícím průběh analýzy a výsledky. Ze všech možných parametrů je důležité vyzdvihnout velikost částic zkoumaného materiálu. Jemné částice vykazují vyšší reaktivitu, zkracují dobu reakce a snižují jak počáteční, tak i konečnou reakční teplotu. Větší částice zpomalují reakční mechanismus, což dává možnost vzniku meziproduktům, které u rychlejších reakcí vymizí. Zařízení pro TGA je vybaveno analytickými vahami, které umožňují měření v širokém teplotním rozsahu. Váhy jsou spojeny s držákem vzorku, který je umístěn v komoře temperované na požadovanou teplotu. Existují dva základní způsoby sledování změn hmotnosti analyzovaných vzorků. První tzv. výchylková metoda je založena na sledování a záznamu odchýlení vah z rovnovážné polohy. U druhého způsobu, tzv. kompenzační metody, se kompenzuje vychýlení vahadla, aby setrvalo v rovnovážné poloze.

Ukázka výsledné křivky, v tomto konkrétním případě pro laminát FR-4, je na Obrázku 34. Křivka se skládá z vodorovných úseků (tzv. prodlev) a zlomů indikujících rozklad testovaného materiálu, s čímž koresponduje změna hmotnosti. Na přiloženém diagramu prochází epoxidová pryskyřice tepelným rozkladem počínajícím na 440 °C s úbytkem hmotnosti až 58 %. Další úbytek hmotnosti okolo 650 °C je spojen se změnou plynu proudícího do testovací komory. Při této teplotě byl do komory automaticky přiveden kyslík, načež došlo ke shoření uhlíkových reziduí, což se projevilo hmotnostní ztrátou 10,5 %. Zbytková hmotnost (cca. 32 % z původní hmotnosti) přísluší skleněným vláknům, u nichž k degradaci nedošlo.

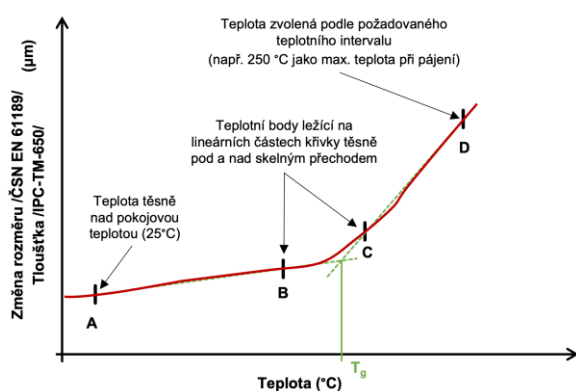


Obrázek 34 TGA substrátu FR-4.

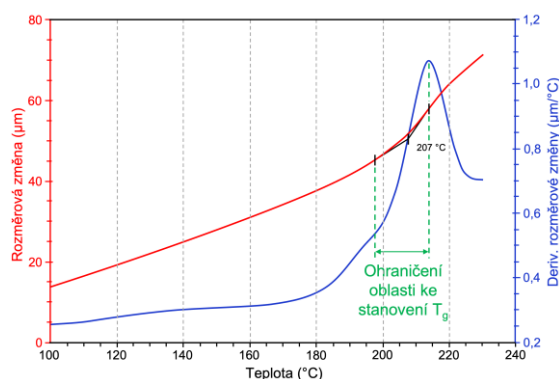
### 3.8.4 Termomechanická analýza

Termomechanická analýza (TMA) zajišťuje stanovení změny délky nebo objemu vzorku jako funkci teploty nebo času při specifikovaném zatížení za atmosférického tlaku. Zatížení může být statické nebo variabilní. Téměř shodná technika s TMA se nazývá dilatometrie (DIL), u níž je definovanou podmínkou, která odlišuje DIL od TMA, měření rozměrů vzorku při zanedbatelné zátěži. V případě TMA se měří deformace vzorku za působení stanovené síly na zkoumaný vzorek. V praxi často dochází k záměnám těchto dvou termínů vlivem velmi malých spíše formálních rozdílů těchto dvou analýz. Navíc DIL je analyzační technikou, kterou lze zařadit pod TMA.

TMA je obzvláště užitečná technika tepelné analýzy, protože měření lze provádět na skutečně vyrobených dílech různých tvarů za předpokladu, že jsou dostatečně malé, aby se vešly do zařízení pro TMA. Experimenty TMA se obecně provádějí při statické zátěži s různými sondami pro měření rozměrů vzorku v tlaku, tahu nebo ohýbání. Mezi nejvýznamnější schopnosti TMA patří stanovení koeficientu lineární tepelné roztažnosti (CTE,  $\alpha$ ) a teploty skelného přechodu  $T_g$ . TMA umožňuje stanovovat teplotu tání a sledovat proces krystalizace. Použitím speciálních režimů a různých nástavců lze také provést několik dalších měření, jako je například relaxace napětí, tečení, tahové vlastnosti filmů a vláken, ohybové vlastnosti, rozměrová stabilita (vratná a nevratná rozměrová změna).



Obrázek 35 Stanovení  $T_g$  dle norem (ČSN EN a IPC).



Obrázek 36 Alternativní způsob určení  $T_g$  při TMA.

Z pohledu tepelných vlastností DPS je velmi důležitá hodnota  $T_g$ , která byla podrobněji rozebrána v kapitole 3.1.1.1. Teplota skelného přechodu  $T_g$  je na TMA diagramu definována jako průsečík extrapolovaných lineárních částí naměřené křivky neboli skelné (tuhé) a kaučukovité (měkké) roztažnosti. Určení  $T_g$  analogickým způsobem, tedy konstrukcí tečny nad a pod ostrým ohybem a stanovením jejich průsečíku, je vymezeno v normě ČSN EN 61189-2 ed. 2. Norma hovoří i o případě, který je u laminátů DPS poměrně častým jevem, a tím je zbytkové pnutí v materiálu. Pokud tento jev nastane je doporučeno zastavit testovací teplotu přibližně 20 °C nad  $T_g$ , poté nechat vzorek vychladnout a měření opakovat. Standard IPC využívá téměř obdobný postup s přidavkem popisu jednotlivých bodů (A-B), jenž přispívají ke snadnějšímu konstruování

přímek, jejichž průsečík udává  $T_g$ . Jiný přístup stanovení  $T_g$  byl navržen v [189]. Provede se derivace získané křivky změny rozměru vzorku. Vynesena křivka první derivace napomáhá definovat začátek a konec skelného přechodu. Nejostřejší změna rozměru identifikuje začátek, tedy dolní hodnotící teplotní hranici. Vrchol nebo stabilizace první derivace ukazuje na horní mez. Teplota ve středu uvedeného teplotního intervalu se následně prohlásí za  $T_g$ . Oba zmíněné způsoby znázorňuje Obrázek 35 respektive Obrázek 36 na předchozí stránce.

### 3.8.5 Dynamická mechanická analýza

Dynamická mechanická analýza (DMA) zahrnuje vyvození malého cyklického mechanického namáhání působícího na vzorek a měření následné viskoelastické odezvy (napětí) na vyvolané namáhání. U většiny komerčních přístrojů DMA je deformace řízeným vstupem, zatímco se měří mechanické napětí. DMA se používá jak ke studiu molekulárních relaxačních procesů v polymerech, tak ke stanovení inherentních mechanických nebo tokových vlastností jako funkce času a teploty. Aplikace a účely, pro které se používá DMA, jsou uvedeny v Tabulce 9.

*Tabulka 9 Oblasti aplikace DMA a konkrétní případy využití.*

---

*Dynamická mechanická analýza (obecně):*

---

1. Detekce přechodů vznikajících z molekulárních pohybů nebo relaxací materiálu
  2. Určení mechanických vlastností, tj. modulu a tlumení viskoelastických materiálů přes široké spektrum času (frekvence) a teploty
  3. Definování vzájemných vztahů strukturních vlastností a morfologie materiálů
- 

*Charakterizace strukturních vlastností polymerů a polymerních materiálů:*

---

1. Skelný přechod
  2. Sekundární materiálové přechody
  3. Stupeň krystalinity
  4. Molekulární hmotnost/míra zesíťování
  5. Separace fází (polymerní směsi, kopolymery)
  6. Vzájemnou adhezi složek kompozitu
  7. Stárnutí (fyzikální a chemické)
  8. Stupeň vytvrzení
  9. Vliv aditiv a jiných navázaných látek (změkčovadla, vlhkost-voda)
- 

Výsledky dynamické mechanické analýzy jsou nejčastěji uváděny pomocí veličiny známé jako komplexní modul. Komplexní modul (14) tedy viskoelastickou odezvu materiálu je dále DMA schopná rozlišovat na dvě složky. Na reálnou část (15), kterou je elastický modul ( $E'$ ) charakterizující pevnostní vlastnosti materiálů, a imaginární část (16) kterou je ztrátový modul ( $E''$ ) představující tlumící schopnosti materiálu.

$$E^* = E' + iE'' \quad (14)$$

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \cos \delta \quad (15)$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \sin \delta \quad (16)$$

kde  $\sigma$  je amplituda mechanického napětí,  $\varepsilon$  je poměrná deformace a  $\delta$  je fázový posun. Třetí veličinou, která je definovaná jako poměr reálné a imaginární složky komplexního modulu, je ztrátový činitel:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{E''}{E'} = \eta \quad (17)$$

Fázový posun  $\delta$  naznačující úhel, o nějž se poměrná deformace zpožďuje za vyvozeným napětím, je dán strukturálním tlumením materiálů. Při tlumení se částečně přeměňuje dodaná mechanická energie na teplo. Velikost disipované energie se odvíjí od strukturální (vnitřního) tlumení. Z pohledu ztrátové energie vznikající při dynamickém zatěžování lze rozlišovat materiály na:

- ▶ elastické (fázový posun  $\delta$  je nulový),
- ▶ viskoelastické,
- ▶ viskózní (fázový posun  $\delta = \pi/2$ ).

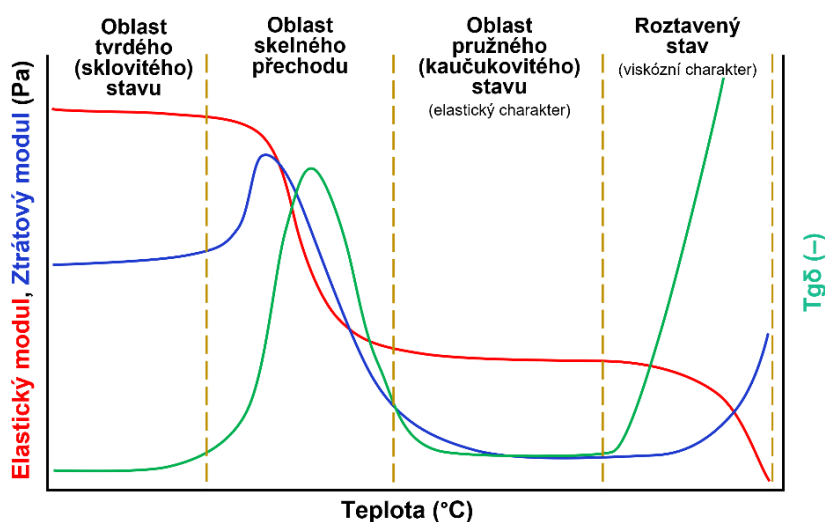
Ztrátový modul zároveň odpovídá tzv. činiteli vnitřního tlumení  $\eta$ , jenž je využíván k popisu schopností materiálu tlumit mechanické vibrace. Z rovnice (17) je zřejmé, že tlumící schopnosti převládají u viskoelastických materiálů, tj. při  $\delta$  blízké se hodnotě  $\pi/2$ . Při existenci vnitřního tlumení přechází Hookův zákon do rozšířeného tvaru:

$$\sigma = E \cdot (1 + i \cdot \eta) \cdot \varepsilon \quad (18)$$

Zkušební zařízení určená pro DMA jsou složena ze dvou vyvážených rovnoběžných ramen uložených na torzních pružinách. Vzorek o známých rozměrech se upne mezi ramena, čímž dojde k vytvoření rezonančního systému. Rezonanční frekvence systému se odvíjí od modulu a geometrie vzorku. Celý systém je uzavřen ve vyhřívaném/chladícím prostředí umožňující analyzovat materiál na široké škále teploty (zpravidla  $-150-500$  °C). Měření však může probíhat i při konstantní teplotě s měnící se modulovanou frekvencí způsobující deformaci. K deformaci vzorku dochází vlivem působení dvou protichůdných stejně velkých momentů, které jsou soustředěny na protilehlé konce upevněného vzorku. Typický výsledek DMA je diagram na Obrázku 37, u něhož jsou znázorněny jednotlivé stavy polymerního materiálu.

Na základě chování materiálu, čemuž odpovídají i tvary naměřených křivek, lze odvodit v jaké fázi se materiál právě vyskytuje. Zaměříme-li se na oblast skelného přechodu, tak pro určení  $T_g$  můžeme využít všechny tři exponované body. I přes to, že jsou rozdílné, tak jejich správnost lze z fyzikální podstaty vždy opodstatnit. Počátek poklesu křivky  $E'$  značí úpadek pevnosti materiálu. Materiál od této teploty není schopen odolávat zatížení tak, aby nedocházelo

k jeho deformacím. Maximum  $E''$  je dalším možným bodem pro stanovení  $T_g$  a koresponduje s pohybem velkých segmentů molekul polymeru, který je v tento okamžik kooperativní. Vložená mechanická energie se disipuje vznikajícím teplem – vnitřním třením způsobeným pohybem řetězců. Současně se materiál celkově snadněji deformuje. Výsledkem dvou efektů (rostoucí viskózní chování a snazší deformace) je vrchol  $E''$ . Nejčastěji uváděná teplota  $T_g$  je ta, která se odvozuje z vrcholu  $\text{tg}\delta$ , neboť se jedná o hodnotu vždy nejvyšší. Vrchol  $\text{tg}\delta$  nejlépe reprezentuje kooperativní molekulární pohyb s delším dosahem, který je konzistentní i s tokem molekul v pryžové oblasti či trvalou deformací, případně obojím v závislosti na molekulární struktuře. Vrcholový bod  $\text{tg}\delta$  je zároveň bodem, kde má materiál nejviskóznější odezvu na deformaci v přechodové oblasti. [190]



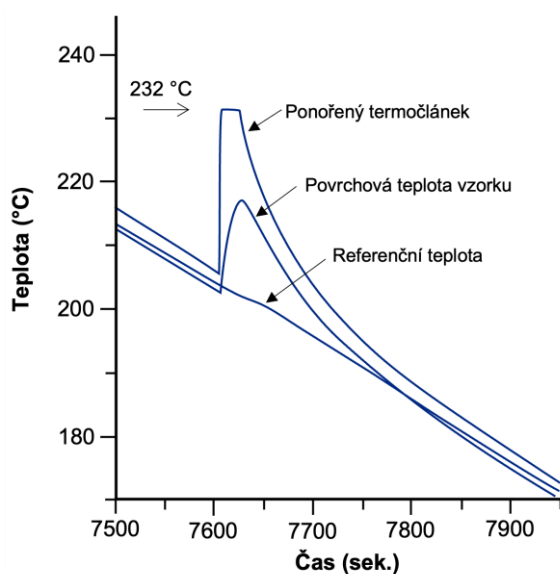
Obrázek 37 DMA diagram s vyznačenými oblastmi stavu polymeru.

### 3.9 Latentní teplo

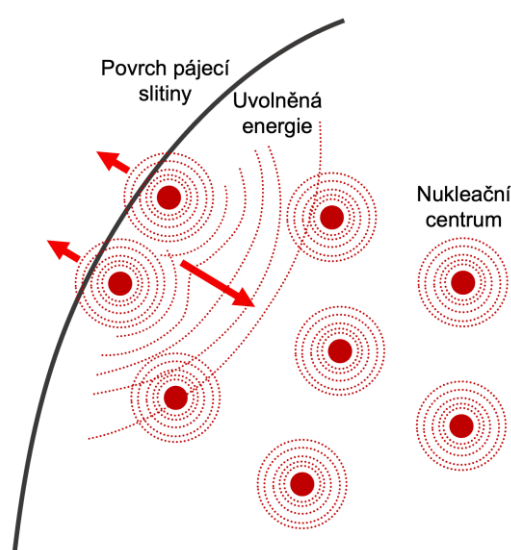
Jedním ze stěžejních témat v praktické části disertační práce je studium vlivu uvolnění latentního tepla na roztažnost DPS. Pojem latentního tepla, o němž lze rovněž hovořit jako o fázovém teplu přeměny či skupenském teplu, je v rámci této kapitoly nastíněn se zaměřením na pájecí slitiny. Další informace jsou s ohledem na jejich účelnost uvedeny v kapitole popisující motivaci experimentu publikovaného v impaktovaném časopise.

Chladnutí slitiny s sebou přináší postupné odevzdávání energie do okolí, přičemž rychlost předávání energie se odvíjí od okolní teploty a s tím spojeným teplotním gradientem. U bezolovnatých pájecích slitin typu SAC dochází nejčastěji v rozmezí 190-210 °C k přechodu z kapalně fáze do fáze pevné, nastává tedy fázová změna skupenství. Blíží-li se teplota slitiny k tomuto přechodu, tak v doposud homogenně roztavené pájce se začínají formovat nukleační oblasti (zárodečná centra krystalizace), v nichž započínají přechody z kapalně do pevné fáze. Tvorbou krystalické struktury atomy přechází na menší energetickou úroveň, čímž se uvolňuje určité množství energie. Energie se ve formě tepla předává do okolí a dočasně zvyšuje lokální

teplotu slitiny. Při součtu všech jednotlivých příspěvků homogenně distribuovaných zárodečných center v tavenině generujících teplotní příspěvek dochází v makroskopickém měřítku k celkovému nárůstu její teploty. Výsledkem uvedeného jevu je zpomalení poklesu teploty chladnoucí pájky nebo může dokonce dojít k náhlému a zaznamatelnému nárůstu teploty. To, do jaké míry se projeví uvolnění latentního tepla při sledované teplotě systému závisí na zastoupení jednotlivých prvků ve slitině, poměru plochy ku objemu slitiny, způsobu ochlazování (přirozené/nucené) a zejména tepelné vodivosti jednotlivých složek slitiny. Příklad pro čistý cín je znázorněn na Obrázku 38. Důsledkem generování tepla na rozmezí dvou fází nebo těsně za hranicí oblasti krystalizace již tuhnoucí slitiny se pájka vrací do kapalného stavu a děj tuhnutí včetně popsaného procesu tvorby nukleačních center se opakuje. Jelikož se uvolňovaná energie šíří i do okolí mimo slitinu, tak se přirozeně jedná o proces ztrátový a teplota systému se postupně snižuje. V okamžiku vzájemného propojení zárodečných center, což je podmíněno dostatečným poklesem teploty, průběh teploty navazuje na „přepokládanou“ teplotní křivku. Popsaný děj je schematicky zachycen na Obrázku 39. Důležitým poznatkem shrnutým v práci kolegy [191] je zjištění, že tvorba nukleačních center probíhá od povrchu a pokračuje k jádru objemu slitiny. Avšak množství center a jejich velikost je větší uprostřed taveniny.



**Obrázek 38** Uvolnění latentního tepla u čistého cínu. [192]



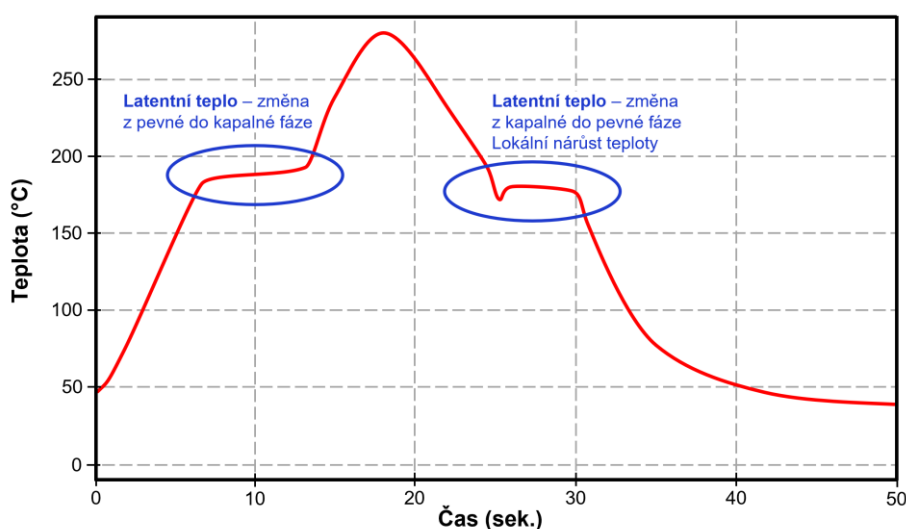
**Obrázek 39** Uvolňování tepelné energie z lokálních nukleačních center a její šíření do prostoru. [191]

Doposud byl popis latentního tepla zaměřen na fázi, kdy dochází k tuhnutí slitiny. Avšak vliv tohoto typu tepla je patrný i v případě ohřevu a přechodu do kapalné fáze. Teplota slitiny při konstantním ohřívání kopíruje tvar teplotního profilu až na hranici skupenské přeměny. V blízkosti teploty tání dochází ke stagnaci teploty slitiny a chvilkovému udržování na téměř konstantní hodnotě (viz Obrázek 40). Slitina tak pohlcuje dostatečné množství energie, které se nepromítá do nárůstu její teploty, ale slouží k narušení krystalického uspořádání. Proces tavení

slitiny závisí na mnoha faktorech. Po úplném roztavení se teplota pájky navrácí na rostoucí trend okolní teplotní reference.

S tématem uvolňování latentního tepla úzce souvisí jev, který se nazývá podchlazení (angl. *undercooling*). Podchlazení se projevuje tím, že teplota tání a tuhnutí pájecí slitiny se při jednom teplotním cyklu nerovná a nastává určitá míra hystereze. Jak už samotný název napovídá, tak lze odvodit, že teplota přechodu do pevné fáze je nižší než teplota tání. Podobně jako mnoho kovů a slitin je cín a jeho slitiny náchylné k podchlazení před počáteční nukleací pevné látky z taveniny. Při ochlazování se při dané teplotě nezačne okamžitě tvořit pevná fáze daná fázovým diagramem. Nukleace totiž probíhá v každém systému, případně na cizích krystalech (např. na oxidech vyskytujících se na povrchu taveniny nebo jemných částicích rozptýlených ve slitině), při jiné teplotě a odehrává se v různých časových intervalech. Nukleační teploty se mohou lišit od zlomku stupně do několika stupňů od teploty tání v závislosti na systému slitiny a dalších faktorech. Každopádně při vzniku zárodečných center setrvává teplota roztavené slitiny na přibližně stejné hodnotě navzdory klesající okolní teplotě a zároveň jejich počet a objem narůstá, což dává vzniku latentního tepla, které celou strukturu opětovně zahřívá a celkově tak přispívá ke zpoždění v přechodu do pevného skupenství. To koresponduje s nutností uvolnit přebytečnou energii tuhnutí, kterou atomy disponují v neuspořádaném stavu.

Sledováním podchlazení u pájecích slitin se zabývala studie [193], jejíž závěry se shodují s předpoklady, že na podchlazení má vliv materiálové složení slitiny. To bylo potvrzeno nejenom testováním slitin různého složení, ale i volbou různých povrchových úprav, které ovlivňují tvorbu intermetalických sloučenin v pájecí slitině. Dalším poznatkem bylo, že na míře posunu tuhnutí směrem k nižším teplotám mají vliv teplotní poměry a vlastnosti slitiny. Výzkum publikovaný v [194] se zabýval možností redukce podchlazení u bezolovnatých slitin. Slitiny byly přetaveny na čisté mědi a na kupóncích ze slitiny mědi a zinku. Ve srovnání s hodnotou podchlazení samotných slitin došlo k dramatickému snížení, a to o více jak 10 °C.



**Obrázek 40** Teplotní profil pájecí slitiny s projevy latentního tepla při ohřevu a chladnutí. [191]

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V experimentální části disertační práce jsou představeny dva typy experimentů zaměřující se na dva odlišné jevy. Tématika obou je však spjata s tepelným namáháním substrátů DPS. Nejprve jsou prezentovány výsledky pozorování vlivu latentního tepla pájecí slitiny na roztažnost substrátu v ose Z. Studie zabývající se touto problematikou je stěžejním výstupem disertační práce a byla publikována v roce 2022 v impaktovaném článku „Latent heat induced deformation of PCB substrate: Measurement and simulation“, který byl vydán v časopise *Case Studies in Thermal Engineering*. Druhý typ experimentu byl zaměřen na sledování vlivu nanášení povrchové úpravy na pevnost vazby mezi pájecí ploškou a laminátem, respektive slabou vrstvou pod ní a první vrstvou sklené tkaniny. Nejen způsob testování, ale i modifikace ve formě různých druhů laminátů a rozšíření o termické analýzy byly předmětem postupného vývoje tohoto experimentu. První část výsledků byla publikována jako příspěvek na mezinárodní konferenci ISSE 2020. Další výsledky byly součástí impaktované publikace „Investigation of Impacts on Printed Circuit Board Laminated Composites Caused by Surface Finish Application“ vydané roku 2021 v časopise *Polymers*.

### 4.1 Experiment 1 – Deformace substrátu DPS způsobená latentním teplem

Studie hodnotí celkový vliv latentního tepla (LT) absorbovaného nebo uvolněného pájecí slitinou při tavení, resp. tuhnutí, na změny rozměrů materiálů obklopujících pájecí slitinu. Součástí experimentu bylo kromě praktického měření TMA i porovnání s matematickým modelem řešeným numericky pomocí metody konečných prvků (FEM – finite element method).

#### 4.1.1 Motivace

Pájení přetavením je proces, který vyžaduje relativně vysokou teplotu k vytvoření pájeného spoje. Osazená DPS musí projít tímto tepelným zpracováním za účelem přetavení pájecí pasty, přičemž tepelný postup vždy iniciuje termomechanické namáhání sestavy. Ve spojení se současnými bezolovnatými slitinami je sestava vystavena maximální teplotě kolem 250 °C. Pro zajištění spolehlivého pájeného spoje a zamezení selhání některých dílů DPS je při pájení žádoucí správně upravit postupy přetavení a zvolit vhodné materiály [170]. Přestože jsou splněny procesní požadavky, je nesoulad koeficientu teplotní roztažnosti (CTE – coefficient of thermal expansion) zodpovědný za vznikající termomechanické napětí, které má nepříznivý dopad na určité části DPS. Vliv termomechanického namáhání je navíc umocněn nerovnoměrným rozložením tepelných polí na DPS. Vzniklé nehomogenní tepelné pole je doprovázeno kroucením a prohýbáním substrátu, což může vést k vytvoření nekvalitního pájeného spoje nebo k poškození některých částí DPS. Typickým příkladem zformování špatného spoje je „head-in-pillow“, jehož princip byl popsán v kapitole 3.7.3. Dalším negativním projevem, rovněž avizovaným ve stejné kapitole, může být dokonce prasknutí již ztuhlého spoje při návratu substrátu z prohnutého stavu.



Do výše zmíněného jevu, který se odehrává během pájení vstupuje další rizikový faktor. Tím je změna chování substrátu v souvislosti s  $T_g$  a rovněž projevy uvolnění či pohlcení LT, které byly předmětem této experimentální studie. Současné slitiny jsou z velké části vyrobeny z cínu s malým přídatkem ušlechtilého kovu, jako je stříbro nebo měď. Rozdíly ve složení kovů (zejména několikrát zmiňovaná eliminace olova) vedou ke změnám tepelných vlastností pájecích slitin a následně pájených spojů [195]. Odlišnosti nastolených termomechanických podmínek jsou způsobeny různými tepelnými kapacitami, tepelnou vodivostí a CTE kovových prvků a sloučenin tvořících spoj. Skutečnost, že tuhnutí a tání slitiny neprobíhá v jeden okamžik vlivem podchlazení bylo zmíněno na konci kapitoly 3.9. Nicméně důležité je zmínit to, že nejen na podchlazení, ale i na množství uvolňovaného LT má vliv teplotní gradient a historie tepelného ovlivnění pájecí slitiny, jak uvádí studie [196].

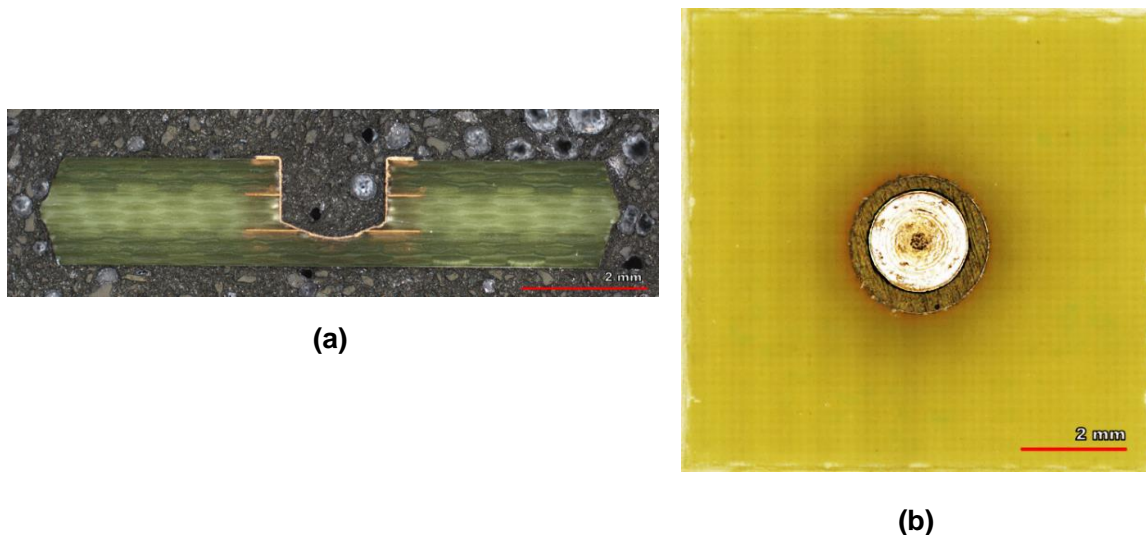
Studiem důsledků ať už uvolňování či pohlcování LT se na naší katedře v minulosti zabývali kolegové včetně prof. Duška. Na základě jejich pozorování bylo zjištěno, že LT ovlivňuje tvar teplotního profilu během ohřevu i chlazení a zároveň vyšší hustota pájených spojů na DPS vede k vyššímu ovlivnění teploty v jejich bezprostřední blízkosti při fázové změně pájecí slitiny [197]. Znamená to výrazný pokles teploty při tavení, a naopak nárůst teploty při tuhnutí. Výkyv teploty od pecního profilu závisí na hmotnosti pájky. V příspěvku [198] bylo potvrzeno vzájemné ovlivnění pájecí slitiny nacházející se na sousedících pájecích ploškách. Zároveň je z výsledků zřejmé zpožděné tuhnutí pájecí slitiny vlivem uvolnění LT na sousedních pájecích ploškách. LT rovněž ovlivňuje délku doby, kdy je slitina v tekutém stavu a tudíž má vliv na mikrostrukturu a s tím související kvalitu spoje [199]. Studie [200] hodnotící několik vlivů včetně LT v oblasti pájeného spoje na chování substrátu poukazuje na zvýšené riziko „pad crateringu“. Tatáž studie obsahuje předpoklady o schopnostech LT ovlivňovat roztažnost substrátu. Cílem studie v rámci disertační práce bylo tedy potvrdit a kvantifikovat míru dopadu uvolnění (pohlcení) LT na roztažnost substrátu.

#### 4.1.2 Materiály a metody experimentu 1

Studie uvolňování LT byla provedena na malých deskách čtvercového tvaru o velikosti  $9 \times 9$  mm. Testovací destička obsahovala slepou vias umístěnou uprostřed. Všechny desky byly připraveny pomocí čtyřvrstvého substrátu vyrobeného z konvenčního laminátu FR-4 (JIANGSU RODA ELECTRON MATERIAL, Rudong, Čína). Testovací destička je znázorněna na Obrázku 41. Průměr pokovených otvorů byl 1,8 mm a její povrch byl pokryt ochranou ENIG. Takovéto uspořádání umožňovalo umístění měřicí sondy v libovolné vzdálenosti od pájecí slitiny.

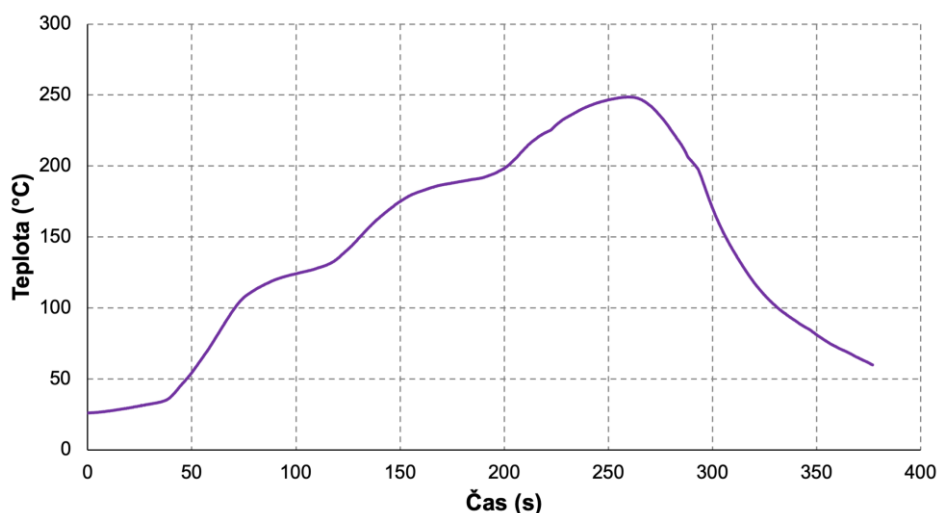
Příprava vzorků pro testování TMA byla následující. Pájka použitá pro hodnocení byla získána přetavením kousků pájecí pasty SAC305 (Sn-3%Ag-0,5%Cu) na nesmáčivém povrchu. Tím se z pájecí pasty odstranilo tavidlo a vzniklé kuličky pájky byly váženy, aby se dosáhlo požadované hmotnosti pájky vkládané do slepých vias. Následně byly kuličky vloženy do slepých

otvorů a bylo přidáno tavidlo pro podporu smáčení. Desky se slepými průchody obsahujícími kuličky pájky byly přetaveny v třízónové horkovzdušné konvekční peci Mistral 260 (Technoprint, Ermelo, Nizozemí). Zachycený teplotní profil pájecího procesu v peci je znázorněn na Obrázku 42. Hlavním důvodem použití pouze jednoho profilu upraveného pro všechny vzorky bylo zajištění stejné tepelné historie.



**Obrázek 41** Design testovacího vzorku: a) pohled v řezu, b) horní pohled.

Změna rozměru jako funkce teploty byla měřena pomocí zařízení pro termomechanickou analýzu TMA Q400 (TA Instruments, New Castle, USA). Vzorky byly zahřívány do teploty 250 °C rychlostí 3 °C/min. Stejná rychlost byla použita pro chlazení zpět na teplotu okolí. Pro vytvoření inertní atmosféry proudil do ohřívací komory dusík (100 ml/min).



**Obrázek 42** Teplotní profil pájecí pece Mistral 260.

Množství LT bylo určeno z křivky tepelného toku měřené pomocí DSC. DSC analýza byla provedena na zařízení DSC 131 (SETARAM, Caluire, Francie). Tepelné parametry a inertní plyn byly stejné jako u měření TMA. K ověření nezávislosti množství LT na hmotě pájky byly použity

tří různé hmotnosti pájky. Navíc byla do DSC analýzy zahrnuta slitina olova Sn63Pb37 za účelem porovnání množství LT se současnými slitinami.

### 4.1.3 Parametry matematického modelování

Matematické modelování jsme provedli za účelem simulace přenosu tepla a tepelné roztažnosti v systému zobrazeném na Obrázku 43 s využitím FEM implementovaného v COMSOL Multiphysics® (COMSOL AB, Stockholm, Švédsko). Software řeší numericky vedení tepla, pohybovou rovnici a Hookeův zákon pomocí automaticky generované trojúhelníkové sítě s hustotou přizpůsobenou velikosti jednotlivých domén zařízení, jak je znázorněno na Obrázku 43. Menší domény vyžadují hustší síť. Před generováním numerických výsledků jsme provedli konvergenční studii, ve které jsme sledovali závislost přesnosti našich výsledků na hustotě sítě (počtu prvků). Zaměřili jsme se na změnu rozměrů při tuhnutí znázorněnou na Obrázku 50. Zjistili jsme, že při dané teplotě se změní o méně než 0,1 % při zvýšení počtu prvků sítě nad 3000. Na základě konvergenční studie jsme získali naše numerické výsledky zde prezentované pomocí automatického vygenerování trojúhelníkové sítě obsahující celkem 4870 prvků.

Při výpočtech jsme zanedbali konvekci tepla a tepelné záření kvůli malé velikosti plynové domény a malému kolísání teploty v celé oblasti simulace. Klíčovým mechanismem přenosu tepla zůstává vedení popsané časově závislou rovnicí tepla se zdrojovým členem  $q_{ext}$ , což je energie přidaná do systému na jednotku objemu a času:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} - \lambda \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) = q_{ext}(t), \quad (19)$$

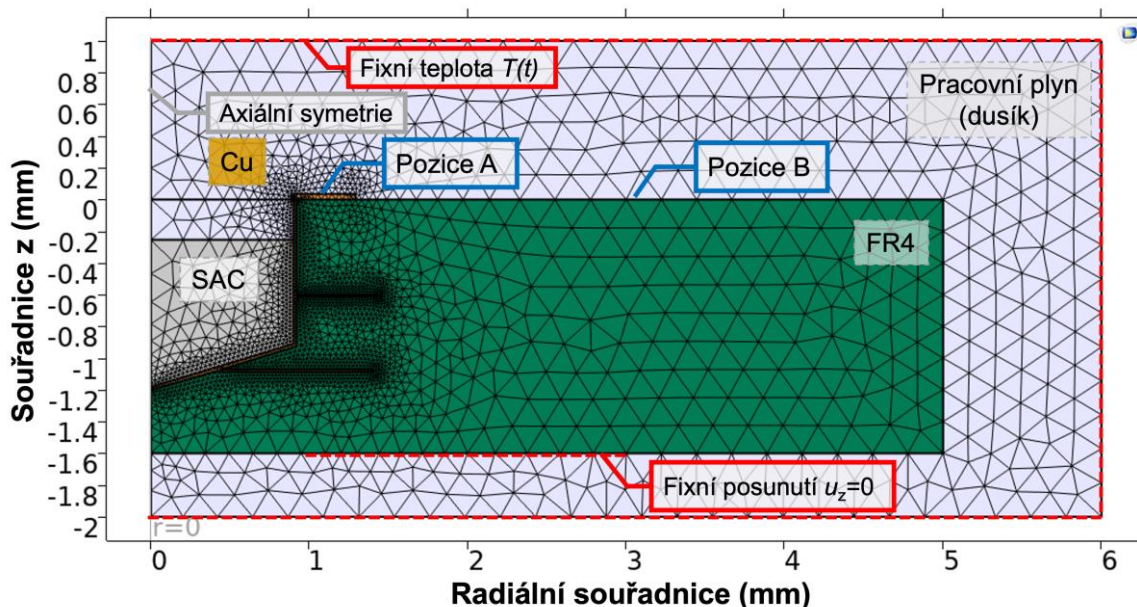
kde  $\rho$  je hustota,  $c_p$  je tepelná kapacita při konstantním tlaku,  $\lambda$  je tepelná vodivost a  $T$  je hledané trojrozměrné teplotní pole. V simulacích jsme se zaměřili pouze na chlazení zařízení v intervalu od 250 °C do 200 °C, kdy se v pájce uvolňuje LT tuhnutí  $q_{ext}(t)$ . Toto teplo je poté disipováno do okolní domény FR-4. Efektivní změna entalpie v procesu, který zahrnuje tuhnutí, je často popsána dvoufázovým modelem [201], [202]:

$$\begin{aligned} & H(T_{hot}) - H(T_{ref}) \\ &= (\xi(T_{hot}) - \xi(T_{ref})) Q_{LT} + \int_{T_{ref}}^{T_{hot}} (\xi(T) c_p^{kap} + (1 - \xi(T)) c_p^{pev}) dT, \end{aligned} \quad (20)$$

kde  $\xi(T)$  je funkce hladkého přechodu od 0 v  $T_{ref}$  do 1 v  $T_{hot}$ . V naší simulaci používáme  $T_{ref}=200$  °C, což je přibližně 12 °C před ztuhnutím pájky (a výrazně nad skelným přechodem desky FR-4) a  $T_{hot}=250$  °C. Naším primárním cílem je simulovat vliv LT ( $Q_{LT}$ ) na tloušťku vrstvy FR-4 v blízkosti fázového přechodu prvního řádu. Proto můžeme předpokládat konstantní tepelnou kapacitu  $c_p^{kap} = c_p^{pev} \equiv c_p$  a stupňovitou přechodovou funkci  $\xi(T)$ . Entalpický výraz pak přejde na zjednodušený tvar:

$$H(T_{hot}) - H(T_{ref}) = Q_{LH} + c_p(T_{hot} - T_{ref}). \quad (21)$$

Tento popis fázového přechodu prvního druhu do pevného stavu nám umožňuje numericky modelovat experimentálně pozorovaný náhlý nárůst teploty a s tím související dočasné zvýšení tloušťky FR-4 při fázovém přechodu.



**Obrázek 43** Průřez zařízením s osovou symetrií – materiály a okrajové podmínky jsou označeny barvami a červenými přerušovanými čarami. Trojúhelníková síť s variabilní hustotou.

LT tuhnutí ( $Q_{LT}$ ) v našem modelu souvisí s hustotou externího zdroje tepla ( $q_{ext}(t)$ ) v rovnici přenosu tepla (19):

$$Q_{LT} = \frac{1}{\rho} \int q_{ext}(t) dt = \frac{q_{hs}}{\rho} \int \varphi(t) dt, \quad (22)$$

kde hodnotu  $Q_{LT} = 62,6 \text{ J/g}$  jsme ve výpočtech nastavili na základě měření provedeného pomocí DSC (viz Tabulka 11 pro 14 mg pájky),  $\rho = 7,36 \text{ g/cm}^3$  je hustota pájky a  $q_{hs} = 7,68 \text{ MW/m}^3$  je odpovídající hustota výkonu, která je přímým vstupem Comsol modelu. Funkce  $\varphi(t)$  popisuje časovou závislost zdroje tepla, jak je znázorněno na panelu Obrázku 48. LT se uvolňuje v půlminutovém intervalu se středem v  $t = 65,5 \text{ min}$ , což je hodnota získaná experimentálním pozorováním. Množství pájky je podle experimentu nastaveno na 14 mg, takže celkové teplo uvolněné pájkou je 0,875 J.

Změny teploty v našem modelu jsou spojeny s mechanickými projevy na desce FR-4 v podobě tepelného napětí lineárně závislého na teplotě:

$$\varepsilon_{tep} = \alpha(T) \cdot (T - T_{ref}), \quad (23)$$

kde  $\alpha(T)$  je koeficient lineární (délkové) roztažnosti. Znovu je na místě připomenout, že v námi omezeném teplotním rozsahu jsme zanedbali jeho teplotní závislost. Vzhledem k tomu, že jsme se v simulacích pohybovali mimo  $T_g$ , tak je vliv na výsledky naprosto minimální.

Tepelná deformace pak vstupuje do naší pohybové rovnice,  $\nabla \cdot \sigma = F$ , popisující strukturální mechaniku pevných domén našeho zařízení. Využili jsme aproximaci lineárního elastického materiálu (kromě oblasti plynu) s Hookovým zákonem ve tvaru:

$$\sigma = \sigma_{ext} + C : \varepsilon_{pl} = \sigma_{ext} + C : (\varepsilon - \varepsilon_{tep}), \quad (24)$$

kde  $\sigma$  je tenzor mechanického napětí  $3 \times 3$ ,  $\varepsilon$  je tenzor deformace  $3 \times 3$   $\varepsilon_{ij} = (\nabla_i u_j + \nabla_j u_i)/2$ , ve kterém  $u_{i,j}$  je posunutí. Další člen rovnice  $C$  je tenzor pružnosti čtvrtého řádu, který lze parametrizovat s využitím Youngova modulu a Poissonova poměru. Při simulačních výpočtech jsme předpokládali izotropní elastické materiály. Parametry materiálů figurujících v simulacích jsou shrnuty v Tabulce 10. Hodnoty jsou čerpány z citované literatury nebo materiálového listu v případě laminátu FR-4. Pájka není v pevném stavu téměř v celém studovaném intervalu teploty, což jsme popsali velmi nízkými hodnotami Youngova modulu a Poissonova poměru, jak je uvedeno v Tabulce 10. I když pro přesnější aproximaci by bylo vhodné disponovat hodnotami závislými na teplotě, srovnání s naměřenými výsledky ukazuje, že naše zjednodušená aproximace má dostatečnou vypovídací schopnost.

Aby bylo možné řešit výše uvedené parciální diferenciální rovnice, tak jsme museli stanovit sadu okrajových podmínek. Ty jsou znázorněny na Obrázku 43 ve formě přerušovaných červených čar spolu s rozměry námi simulované sestavy. Za účelem úspory výpočetních zdrojů a času jsme zvolili model s osovou symetrií. Vnější hranice plynové domény byly nastaveny na teplotu podle experimentální části křivky chlazení od 250 do 200 °C. Okrajová podmínka pro posunutí v doménách strukturální mechaniky je nastavena jen v úseku spodní plochy na  $u_z = 0$  s cílem popsat kontaktní interakci s povrchem skleněného stolku (*angl.* stage), který není součástí modelu. K radiální expanzi dochází vzhledem ke středu ( $r = 0$ ). Obrázek 43 také popisuje různé materiály prostřednictvím odlišných barev. LT se uvolňuje v doméně pájecí slitiny SAC305. Pozice A a B označují místa, kde se měřila změna rozměru.

*Tabulka 10 Vstupní materiálové parametry použité v modelu.*

<b>Veličina</b>	<b>SAC305 [203]</b>	<b>FR-4</b>	<b>Cu [204]</b>
Hustota (g/cm <sup>3</sup> )	7,36	1,9	8,96
Měrná tepelná kapacita (J/kg/K)	234	1400 [205]	383
Tepelná vodivost (W/K/m)	59	0,3 ⊥ 1,01    [206]	386
Koeficient lineární roztažnosti ( $\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	22	317	16,5
Youngův modul (GPa)	0,01 (40)	22	124
Poissonův poměr (-)	0,04 (0,3)	0,15	0,34

#### 4.1.4 Výsledky a diskuse experimentu 1

##### 4.1.4.1 Vyhodnocení prostřednictvím DSC a TMA

Před zkoumáním vlivu LT na rozměrové podmínky bylo nutné analyzovat přesné tepelné vlastnosti tání a tuhnutí exponované slitiny. Proto byly naměřeny DSC diagramy a LT materiálu,  $Q_{LT}$ , bylo určeno pomocí DSC softwaru pro analýzu dat. Výsledné hodnoty (dostupné v Tabulce 11) byly získány integrací plochy uzavřené pod vrcholem křivky znázorňující tepelný tok. Tento postup lze matematicky zapsat jako:

$$Q_{LT} = \frac{1}{\beta} \int_{T_{kon}}^{T_{poč}} \left( \frac{dQ}{dT} - f(T) \right) dT, \quad (25)$$

kde  $\beta$  je rychlost vzorkování ( $K \cdot s^{-1}$ ),  $\frac{dQ}{dT}$  je uvolněné teplo a  $f(T)$  představuje aproximovanou základní linii spojující naměřenou křivku před a po fázovém přechodu. Funkce v našich analýzách byla reprezentována přímkou (lineární funkcí). Byly analyzovány tři různé hmotnosti slitiny, aby se potvrdila nezávislost LT vztažená na jednotku hmotnosti. Správnost výsledků LT byla ověřena jejich porovnáním s výsledky shrnutými v práci [201], kde byla pro slitinu SAC stanovena hodnota 66,9 J/g. Hodnoty LT pro slitinu olovnaté pájky Sn63Pb37 jsou přibližně o 50 % nižší než hodnoty pro SAC305 kvůli nižšímu obsahu cínu. Eliminací slitin založených na olovu proto došlo ke posílení důležitosti hodnocení vlivu LT během pájení DPS.

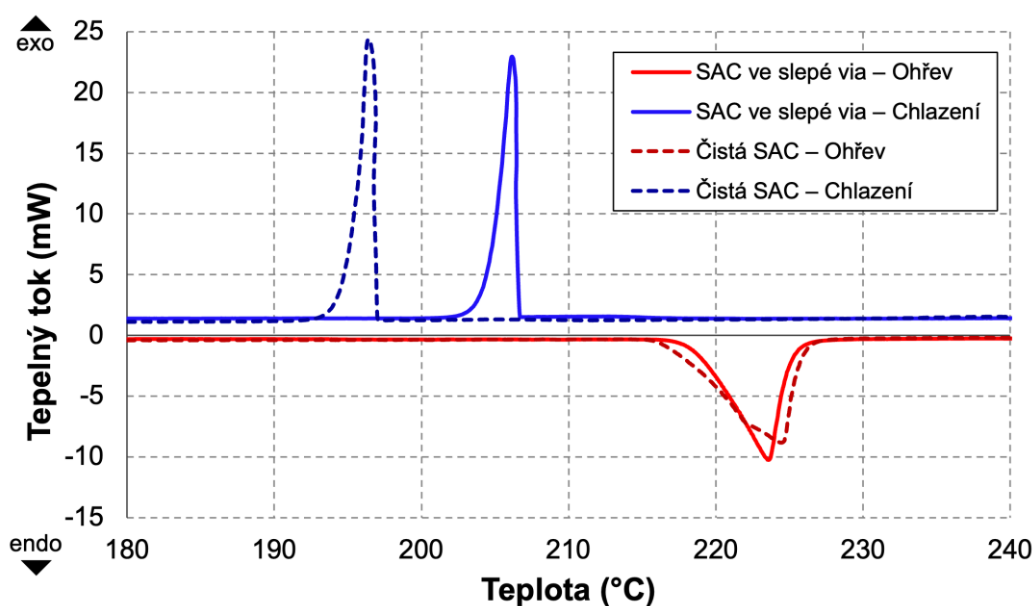
*Tabulka 11 Množství LT pro obě fázové změny v J/g – pájecí slitina SAC a SnPb.*

Pájecí slitina	SAC305		Sn63Pb37	
	Ohřev	Chlazení	Ohřev	Chlazení
Hmotnost (mg)				
7	64,8	62,4	44,1	39,7
14	65,1	62,6	42,6	37,9
21	65,8	62,9	42,6	38,9

Kromě DSC analýz provedených pro stanovení LT čistých slitin jsme provedli měření slepých proků vyplněných přetavenou pájkou. Pro účely tohoto měření byly z testovací desky odstraněny prokovy, aby obsahovaly pouze zanedbatelné zbytky laminátu, které by mohly potencionálně ovlivnit měření a výsledky z DSC. Při pájení totiž dochází k difúzi atomů zlata a niklu z povrchové úpravy, jak udává i studie [207], čímž se výrazně mění teploty přechodu z pevné fáze do kapalné a naopak. Obrázek 44 obsahuje výsledné DSC křivky pro čistou slitinu SAC305 (14 mg) a SAC305 obsažené ve slepých prokovech. Kladné znaménko svislé osy na tomto diagramu odpovídá tepelnému toku směřujícího ven z měřené slitiny. Podstatným zjištěním vyplývajícím z měření je snížení podchlazení, tedy kratší teplotní interval mezi tavením a tuhnutím u slitiny znečištěné zlatem a niklem. Tuto skutečnost připisujeme vzniku nukleačních center, která jsou zodpovědná za vyšší teplotu tuhnutí, jak bylo poukázáno ve studii [193]. Další rozdíl na Obrázku 44 je patrný na průbězích ohřevu slitiny. Při ohřevu se dodané teplo spotřebovává na tavení. Výsledkem je eliminovaný nárůst tepelného toku, který souvisí s menším

negativním minimem tepelného toku vyúsťující v „roztažení“ špičky do širšího teplotního intervalu. S tímto pozorováním souvisí pojem dekalence, což znamená oddálení nárůstu teploty vzorku. Naopak, na modré čárkované křivce lze vidět náznak rekalescence, protože nárůst tepelného toku má lehkou tendenci se pohybovat k vyšším hodnotám teploty, než ve které začíná samotné tuhnutí slitiny.

Křivka znázorněná na Obrázku 45 byla získána pomocí měření TMA v kombinaci s aplikací expanzní sondy, jejíž umístění bylo zprvu na prokovu (viz Obrázek 47a). Červená křivka odpovídá prázdnému slepému prokovu a modrá byla měřena na prokovu naplněném 14 mg slitinou SAC305. Tato křivka má typický tvar pro laminát, tj. koleno, kde je definována  $T_g$ . S ostrým ohybem souvisí enormní změna CTE. Zejména na modré křivce je patrná změna v průběhu křivky během ohřevu v důsledku LT tání. Rovněž došlo k detekci vrcholku (píku) při tuhnutí slitiny na části křivky znázorňující změnu rozměru desky při ochlazování. Zachycený pík je důsledkem LT tuhnutí. Podle umístění na teplotní ose je vidět, že oba tyto jevy téměř odpovídají vrcholům na Obrázku 44.

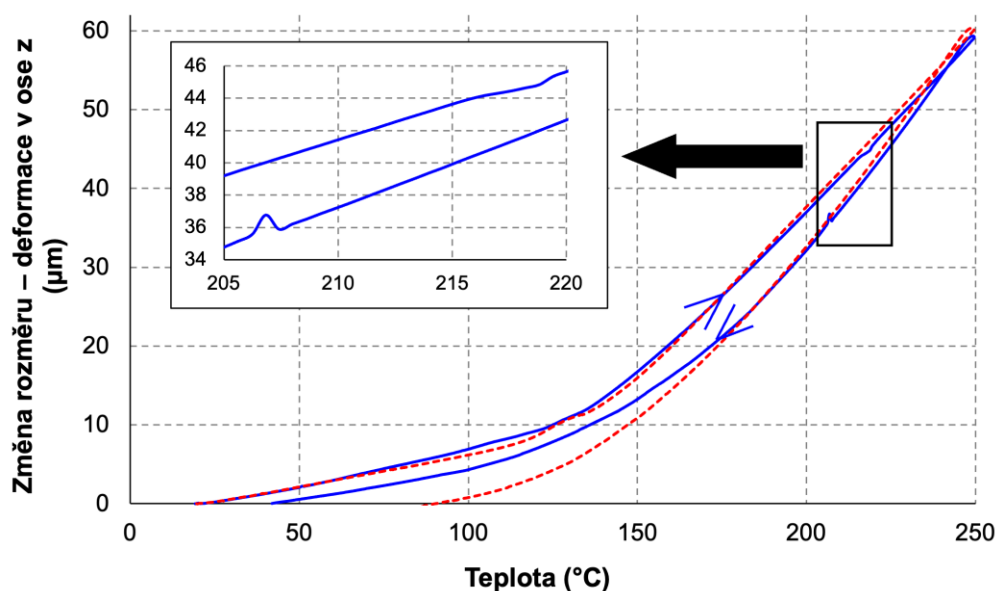


**Obrázek 44** DSC průběhy získané pro čistou SAC305 slitinu a slepou via naplněnou toutéž slitinou.

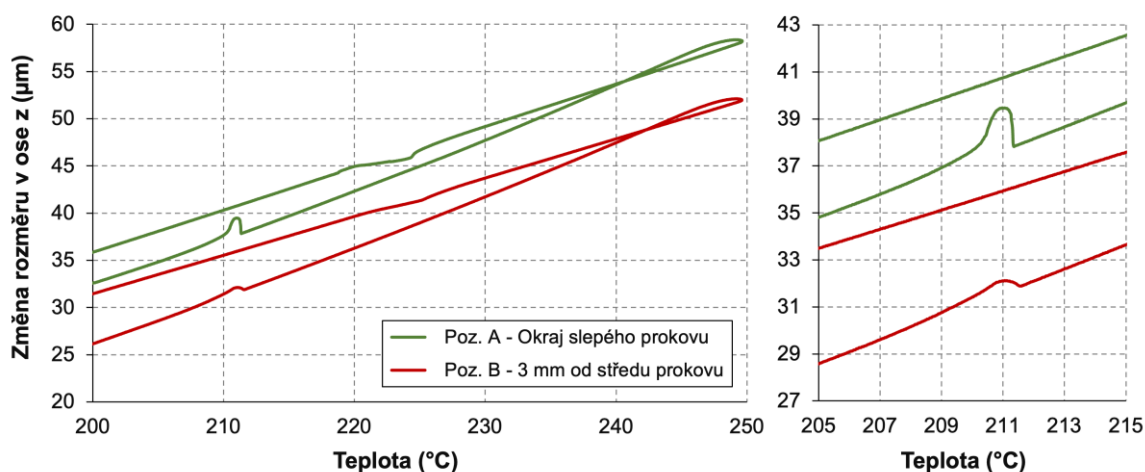
Pro další měření na termomechanickém analyzátoru jsme využívali sondu se slabým hrotem (0,9 mm), který umožňuje zaostření na konkrétní místo v rámci vzorku s vyšší přesností. Pomocí této sondy byly získány dvě křivky, jejichž příslušné části jsou vyobrazeny na Obrázku 46. Vyjasnění souvislosti mezi křivkami a umístěním sondy nabízí Obrázek 47. Poloha A koreluje s uspořádáním znázorněným na Obrázku 47b a poloha B s uspořádáním na Obrázku 47c. Výška píku při tuhnutí na okraji prokovu je 1,6  $\mu\text{m}$  a je mírně vyšší než v předchozím případě na Obrázku 45 a uspořádání na Obrázku 47a. Pokud jde o dobu trvání pozorovaného vrcholku, růst a pokles teploty trvá přibližně 30 sekund. Když se sonda posunula do vzdálenosti 3 mm od středu prokovu, zachycený pík na křivce dimenzionální změny byl

pouze nepatrný (výška cca 0,3  $\mu\text{m}$ ). Navzdory tomu to ale jednoznačně dokazuje prostup tepla substrátem a možnost ovlivnění vzdálenějšího okolí. S ohledem na složitější DPS, kde jsou součástky pro SMT velmi blízko u sebe, může být výsledný dopad na roztažnost substrátu znásoben. Kontrolní měření sondou umístěnou 6 mm od centra prokovu nevykazovalo již žádné známky vlivu na expanzi desky.

Nakonec kapitoly popisující výsledky experimentálního měření je důležité poznamenat, že teploty přechodu se mírně liší, jak je naznačeno polohami vrcholů v naměřených křivkách DSC a TMA výše. To může být způsobeno malými odchylkami vnitřní struktury pájky u jednotlivých vzorků. I přes opakování stejných parametrů experimentálního testování obsahuje roztavená pájka prvky ovlivňující tvorbu nukleačních center [208]. Tím je ovlivněno podchlazení slitiny a teplota tuhnutí se proto může měnit. Mezi zmíněné prvky patří mimo jiné i tvorba IMC, jak potvrzuje studie [196].



Obrázek 45 Výsledek TMA – sonda překrývající celý prokov.

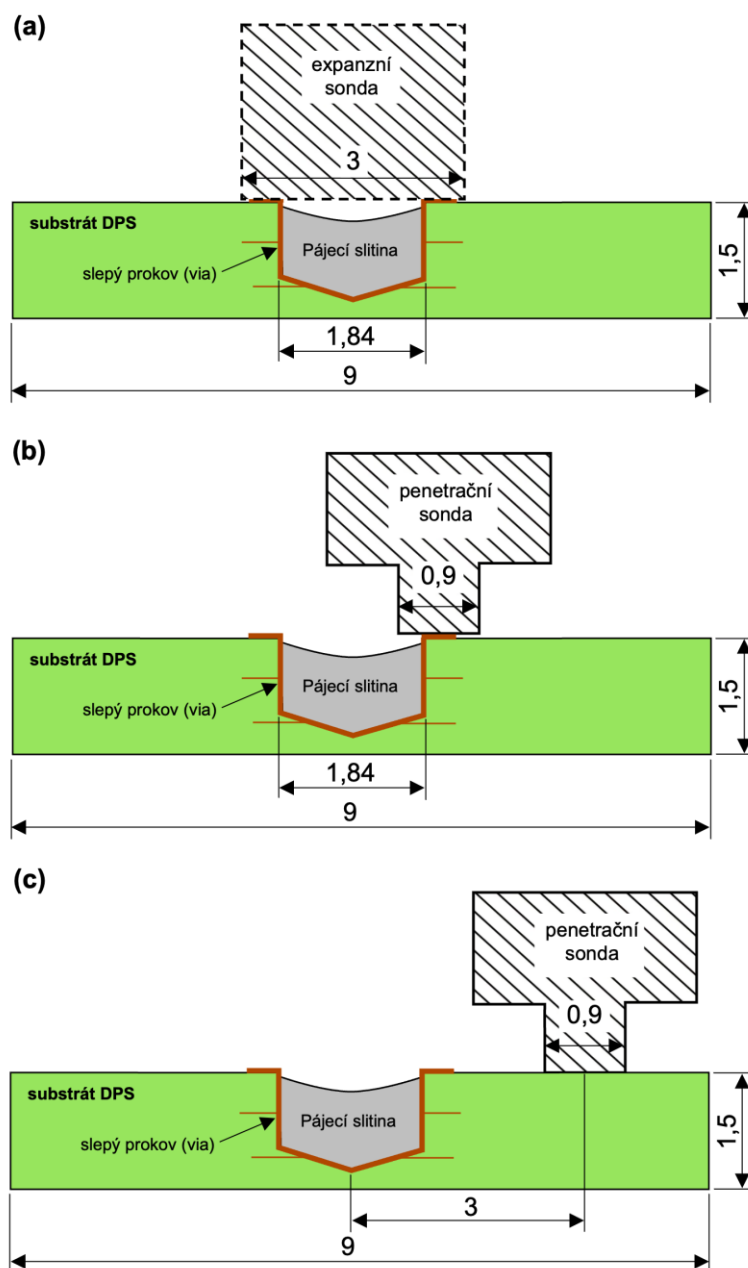


Obrázek 46 Projevy latentního tepla v různých vzdálenostech od prokovu.



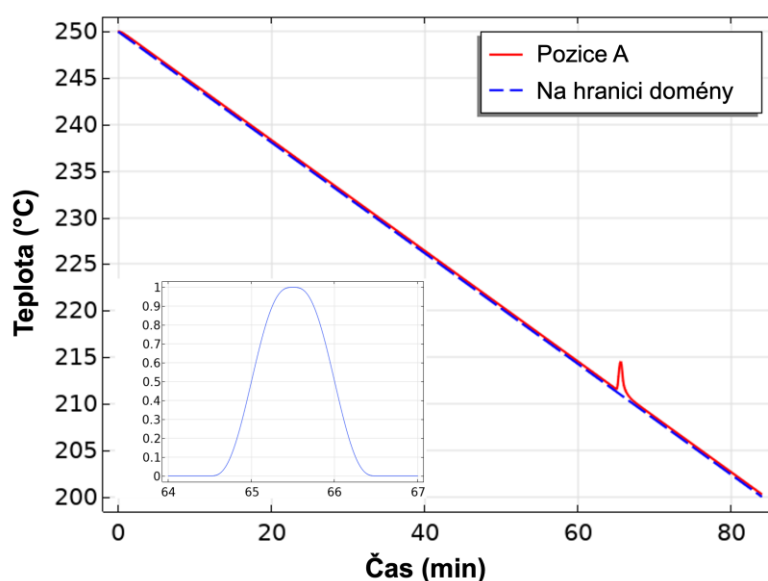
#### 4.1.4.2 Výstupy FEM simulací

Prvním výsledkem naší simulace patrným na Obrázku 48 je pokles teploty v čase. Teplota na hranici simulační oblasti odpovídá lineárnímu chlazení kontrolovanému experimentálním uspořádáním v TMA. Teplota v poloze A velmi přesně sleduje externí chlazení, což prokazuje dobrou tepelnou vazbu mezi simulovaným objektem a jeho okolím. To je způsobeno pomalou rychlostí ochlazování a malým objemem plynové domény s nízkou tepelnou vodivostí. Vrchol teploty v poloze A v čase  $t \approx 65$  min je jedinou výjimkou, která je způsobena uvolněným LT při tuhnutí slitiny. Vložený panel v Obrázku 48 znázorňuje funkci  $\varphi(t)$ , která popisuje časovou závislost zdroje tepla ve vztahu k rovnici (22).



**Obrázek 47** Ilustrace umístění sondy během TMA: a) sonda přes celý slepý prokov, b) sonda na hraně prokovu – odpovídá poz. A na Obrázku 43 a 50, c) sonda na podložce DPS – odpovídá poz. B na Obrázku 43 a 50.

Obrázek 49a znázorňuje celkové rozložení teploty při tuhnutí v okamžiku, kdy LT způsobí lokální zvýšení teploty kolem prokovu. To je patrné na průřezu simulační oblasti s osovou symetrií. Změna rozměru (posunutí  $u_z$ ) ve vertikálním směru vyvolaná tepelnou roztažností z pokojové teploty na 250 °C je na Obrázku 49b. Obrázek zahrnuje deformaci celého sledovaného systému vzhledem k původním rozměrům (černé čáry) vynásobenou desetkrát pro zřetelnější rozeznání deformace. Za zmínku ještě stojí to, že se prokov deformuje méně než FR-4 kvůli nižšímu koeficientu tepelné roztažnosti pájky a mědi. Deformaci na  $T_{ref}$  jsme nastavili na experimentální hodnoty, protože je obtížné modelovat změnu rozměrů desky FR-4 během jejího skelného přechodu. Obrázek 49c poukazuje na změnu rozměru v příčném řezu (bez aplikované osové symetrie) při tuhnutí. Lze si povšimnout, že vertikální tepelná roztažnost je jednoznačně větší blíže k prokovu než na okraji.



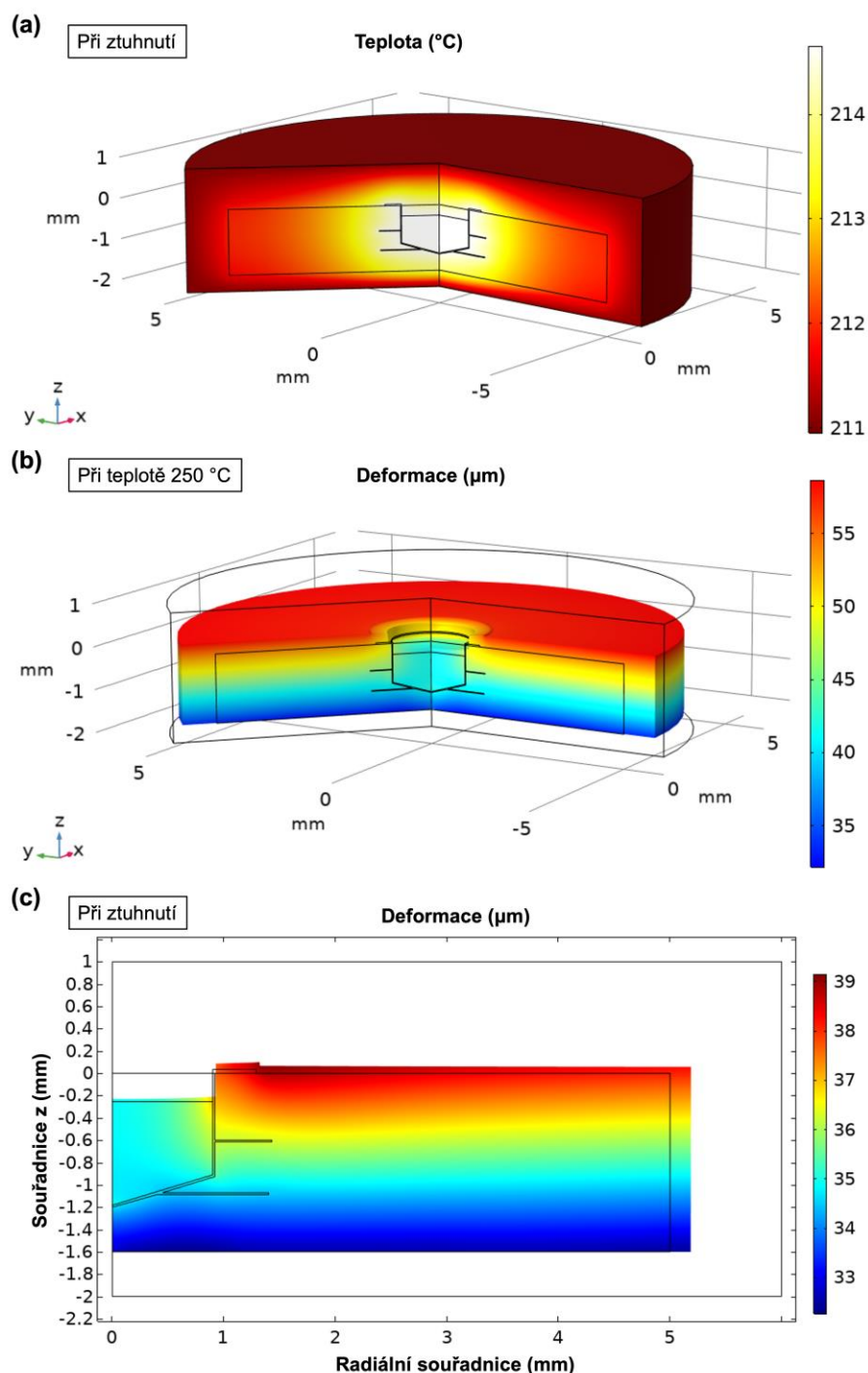
**Obrázek 48** Teplota v pozici A a na hranici oblasti simulace (řízený lineární pokles) během chlazení.

Obrázek 50 prezentuje hlavní výsledek naší studie, kterým bylo porovnání simulované a naměřené změny rozměru (posunutí  $u_z$ ) v polohách A a B v závislosti na teplotě. Již bylo zmíněno, že modelování nelineární expanze FR-4 během skelného přechodu pomocí našeho modelu (za předpokladu homogenní vrstvy FR-4) by bylo značně komplikované, takže jsme nastavili posun při  $T_{ref} = 200$  °C na experimentální hodnotu pro každou pozici. Dále jsme určili koeficient lineární tepelné roztažnosti FR-4, který spoluurčuje sklon křivek na Obrázku 50, jako fitovací parametr<sup>7</sup>. Získali jsme  $\alpha = 317 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , což je hodnota, která se pohybuje v rozmezí očekávaném na základě experimentu:  $300\text{-}320 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Aproximace lineární tepelné roztažnosti implikuje mírnou nekonzistenci modelované změny rozměru (plná čára) a naměřené změny (přerušovaná čára) na Obrázku 50 viditelnou nad 230 °C. Naměřená změna rozměru substrátu vykazuje malé odchylky od lineární závislosti na

<sup>7</sup> Znamená to, že CTE je považován za teplotně nezávislý parametr nad skelným přechodem.

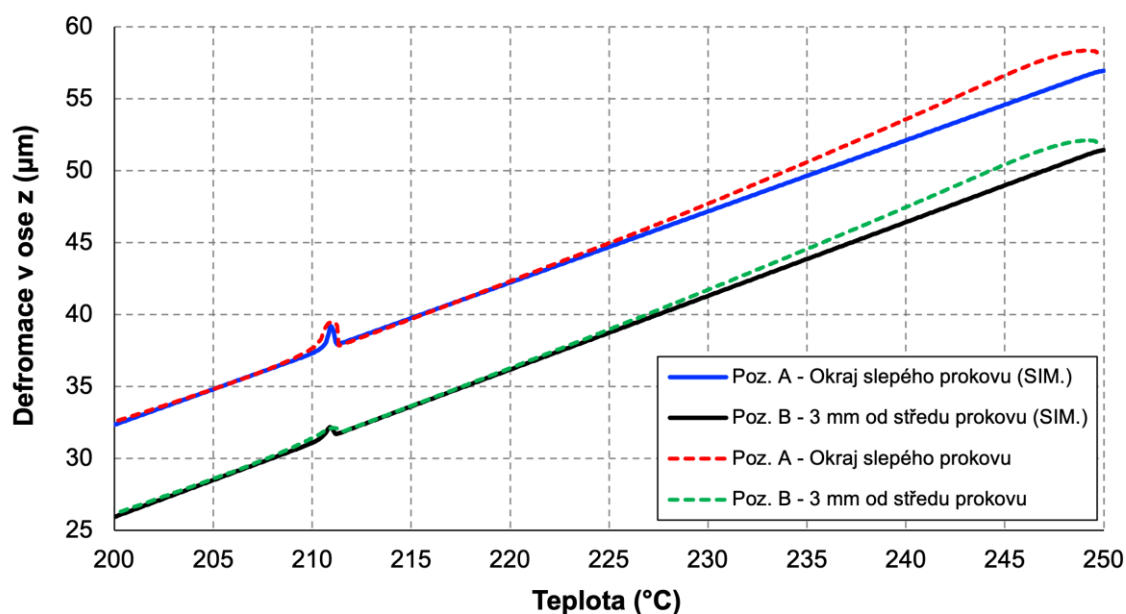
teplotě. Je však běžné ji aproximovat lineární funkcí se dvěma různými hodnotami CTE v oblasti pod a nad skelným přechodem [209]. Dalším faktorem ovlivňujícím rozdíl mezi porovnávanými křivkami na Obrázku 50 je, že analýza TMA byla prováděna do maximální teploty 250 °C. Odezva substrátu při přechodu z ohřevu na chlazení může hrát určitou roli v nelineárním chování na začátku ochlazování. Nicméně studovaný jev probíhá při nižší teplotě, než kde nastává mírný nesoulad simulace a měření. Tato skutečnost proto neovlivňuje přesnost modelu stanovenou pro popis uvolňování LT při teplotě přibližně 211 °C.



**Obrázek 49** Výsledky simulace: a) teplota na povrchu oblasti simulace, b) změna rozměru (posunutí  $u_z$ ) ve svislém směru, c) změna rozměru v příčném řezu vzorku.

Množství pájky, LT a počáteční rozměry desky a prokovu jsme pro účely simulací nastavovali na experimentální hodnoty. Tento přístup nám umožnil zaměřit se na vliv LT při tuhnutí na změnu rozměru. Volbou těchto vstupních parametrů jsme získali změnu rozměru jako funkci teploty ve výborné kvantitativní shodě s experimentem. Pro kvantifikaci této shody jsme porovnali velikost naměřeného a simulovaného lokálního maxima změny rozměrů při teplotě 211 °C, jak je patrné z Obrázku 50. Experimentálně se maximální hodnota 39,47 μm vyskytuje při 211 °C a pokles 37,83 μm se vyskytuje při 211,35 °C. Odpovídající simulované hodnoty jsou 39,17 a 37,92 μm. Relativní velikost lokálního maxima (píku) je v experimentu 1,64 μm a v simulaci 1,25 μm. V případě této hodnoty poznamenáváme, že velikost píku souvisejícího s rekalescencí je silně závislá na délce tuhnutí, tj. jak rychle se uvolňuje LT, a na tepelné vodivosti substrátu FR-4, tj. jak rychle je teplo rozptýleno do prostředí. Dalším zlepšením přesnosti měření těchto dvou parametrů jsme v rámci studie podrobněji nezabývali. Jejich omezená přesnost může vysvětlit rozdíl mezi velikostí simulovaného a měřeného píku při tuhnutí.

Na základě uvedeného srovnání můžeme usoudit, že náš FEM model je schopen popsat tepelnou roztažnost desky FR-4 způsobenou LT uvolněným během chlazení v přilehlém prokovu naplněném pájkou. Na místě je podotknout, že tento mechanismus nelze popsat pouze změnou tepelné kapacity závislé na teplotě.



Obrázek 50 Deformace (posunutí  $u_z$ ) v pozicích A a B v závislosti na teplotě.

#### 4.1.5 Závěr experimentu 1

Pro zkoumání vlivu LT na roztažnost substrátu jsme využili termomechanickou analýzu ve spojení se speciálně navrženým vzorkem – malou FR-4 deskou se slepým prokovem. Tento experimentální přístup nám umožnil demonstrovat přímý vliv změny skupenství pájky na vertikální rozměr okolního materiálu substrátu. Měření prokázala dopad během obou fázových

změn. Výraznější jev v podobě ostrého vrcholu nastává při tuhnutí pájecí slitiny. Materiál substrátu je ovlivněn ve významné vzdálenosti od prokovu, jak potvrdilo naše měření prostřednictvím náhlé expanze vertikálního rozměru až o 3 mm od slitiny. To je více než typická vzdálenost mezi sousedními spoji na DPS v SMT. Pokud by bylo na malé ploše soustředěno více zdrojů tepla (pájených spojů), lze předpokládat, že by došlo k rozpínání substrátu s potenciální hrozbou vytvoření nespolehlivých pájených spojů nebo poškození přilehlých částí DPS. Přesné velikosti LT získané pomocí DSC potvrdily, že pozorovaný jev je výraznější u bezolovnatého pájení.

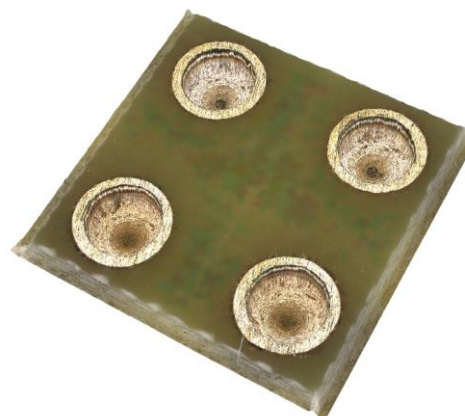
Naměřené hodnoty změny rozměrů byly porovnány s naším numerickým modelem na Obrázku 50. Model je zaměřen na chladicí část cyklu, neboť účinky LT mají s ohledem na projevy při TMA větší dopad na chování substrátu. Na základě srovnání experimentálních a simulovaných dat lze mluvit o vynikající shodě změn rozměrů. Porovnání velikosti naměřeného a simulovaného lokálního maxima změny rozměrů při 211 °C potvrzuje shodu modelu s experimentálními pozorováními. V experimentu vrchol píku dosahuje výšky 39,47 μm při 211 °C a pokles 37,83 μm nastává při 211,35 °C. Model poskytuje po simulaci hodnoty 39,17 a 37,92 μm. Porovnali jsme také maximální výšku lokálního píku, čímž jsme objevili drobný nesoulad mezi experimentem a simulací. Důvod byl diskutován a vysvětlen v kapitole 4.1.4.2. Navzdory této skutečnosti celkové srovnání potvrzuje prediktivní schopnost našeho modelu založeného na FEM a důležitost sledování a případného řízení disipace LT při pájení přetavením desek pro SMT s vysokou hustotou spojů a součástek.

Numerický model zpřesněný v rámci této výzkumné studie může předpovídat chování DPS a pájených spojů s podobným prostorovým a materiálovým složením, jako zde studované. Lze jej tedy v budoucnu využít k modelování DPS s nahromaděnými pájenými spoji na malé ploše a indikaci situace s vysokým rizikem poškození spojů nebo desky. Takový přístup založený na modelu je rychlejší a levnější než příprava řady vzorků a provádění TMA pro každý případ.

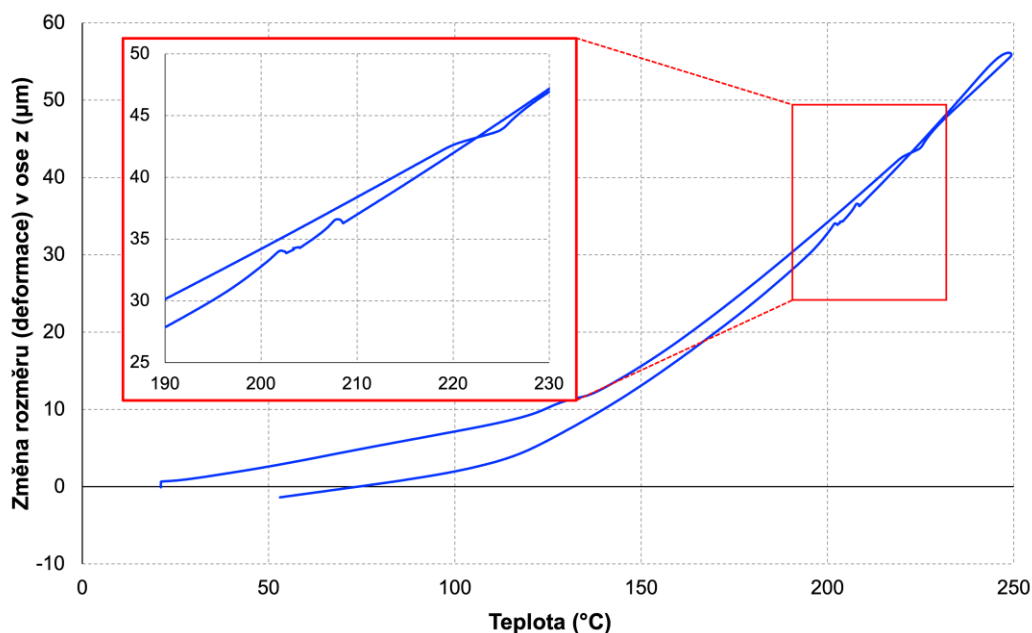
#### 4.1.6 Pokračování v tématice experimentu 1

Představené téma je bezesporu natolik aktuální a lze v něm shledat další možnosti zkoumání. Již bylo zmíněno, že se v případě několika zdrojů LT, tedy několika pájených spojů v těsné blízkosti na DPS může pozorovaný efekt umocňovat. Na základě tohoto předpokladu jsme přistoupili k modifikaci zkušebního vzorku sloužícího k vyhodnocení vlivu LT na deformaci substrátu ve vertikální ose. Na vzorek byly namísto jednoho slepého prokovu umístěny celkem čtyři slepé prokovy rozprostřené do rohů vzorku ve stejné vzdálenosti od středu, jak je vyobrazeno na Obrázku 51. Další modifikace zkušebního vzorku lze provést umístěním vodivých cest, které budou propojovat jednotlivé slepé prokovy. Tyto modifikace budou rovněž předmětem budoucího testování vlivu LT na expanzi DPS a vzájemného tepelného ovlivňování slitin umístěných v prokovech.

Na Obrázku 52 je znázorněn jeden z prvních výsledků z TMA, přičemž konkrétně během této analýzy byly naplněny všechny prokvy slitinou SAC o celkové hmotnosti 49,3 mg. V tomto případě byla použita expanzní sonda snímající roztažnost vzorku v jeho centru. Na průběhu křivky jsou při tuhnutí slitiny patrné dva významné píky a jeden malý, který následuje po prvním velkém píku. S ohledem na relativně malou tepelnou vodivost laminátu FR-4, hmotnost slitiny v prokovech a vzdálenost naplněných proků, lze postupný výskytu píků přisoudit vzájemnému tepelnému ovlivňování slitiny mezi prokvy pouze nepatrný vliv. Tento předpoklad je však rozdílný od výsledků prezentovaných v [198], protože v uvedené studii byly zdroje LT blíže sobě a bylo použito větší množství slitiny. Pravděpodobnějším důvodem postupného výskytu píků na prezentované křivce deformace je i za předpokladu stejné přípravy, rozdílné složení slitiny vzniklé uvnitř proků a tím modifikované tepelné chování slitiny. Už první výsledky tedy naznačují složitost studované problematiky, kterou není snadné vysvětlit a predikovat na základě experimentálních měření. Stejně tak tomu je i v případě přípravě modelu pro FEM simulace.



**Obrázek 51** Design vzorku pro analýzu vlivu LT z několika zdrojů.



**Obrázek 52** TMA vzorku se všemi zaplněnými prokvy.

## 4.2 Experiment 2 – Zhodnocení dopadů aplikace povrchové úpravy na vlastnosti desek plošných spojů

Účelem této studie bylo porovnat pevnost vazby mezi pryskyřicí a skelnou tkaninou pro různé substráty a její závislost na použitých povrchových úpravách pájecích plošek. Dále byl

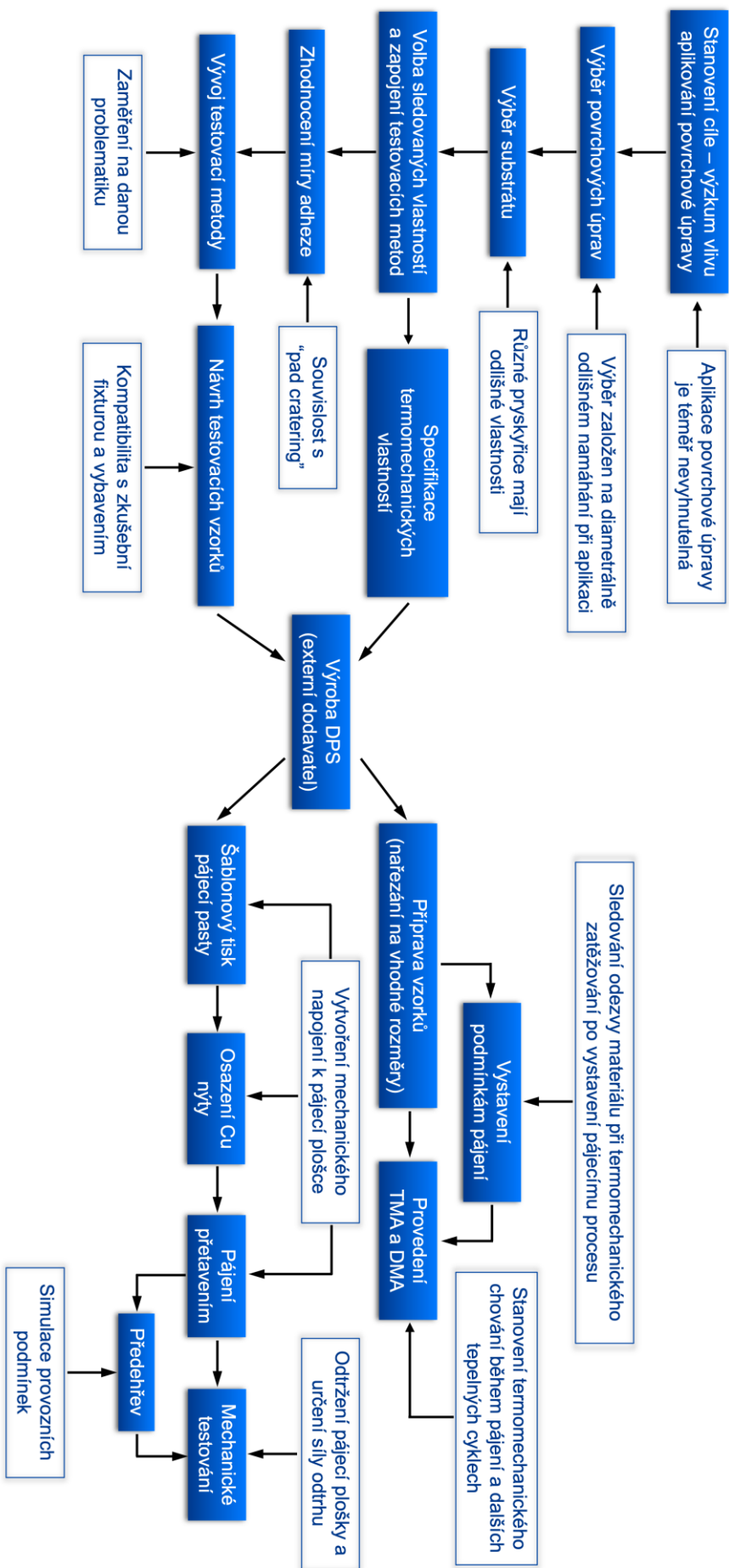
hodnocen vliv aplikace povrchové úpravy na termomechanické vlastnosti substrátů. Prezentovaný výzkum z této oblasti prošel vývojem zejména v oblasti testovací metody. Neideální varianta zkušební metody (Metoda I), která byla zprvu zvolena byla nahrazena sofistikovanější (Metoda II) tak, aby bylo jednoznačně možné se zaměřit na pozorování avizované adheze pryskyřice pod pájecí ploškou k výztuži.

#### 4.2.1 Motivace

Hodnocení vlastností běžně používaných materiálů je důležité pro ověření kompatibility provozu el. zařízení v uvažovaném prostředí. Pokud běžné materiály nejsou vhodné, musí být pro výrobu vybrány materiály s lepšími parametry. Aby se posoudila kompatibilita materiálů s ušlechtlejšími vlastnostmi s dalšími materiály DPS, je nezbytné provést jejich podrobné testování. Testovanou vlastností je teplotní odolnost substrátu (obvykle kompozitu), která je dominantně určena pryskyřicí. DPS mohou být ovlivněny vysokou teplotou během procesu pájení [210] a následně provozními podmínkami, kterým je zařízení vystaveno. Nevyřešená tepelná kompatibilita může vést k poruše přímo na DPS a následně nefunkčnosti celého zařízení.

Náš výzkum se zaměřil na hodnocení adheze tenké vrstvy pryskyřice pod měděným vodivým vzorem k výztuži. Míra adheze je stěžejním indikátorem pro vznik defektu „pad cratering“. Vytržení pájecí plošky je fatálním poškozením DPS bez možnosti opravy, proto musí existovat široká škála hodnotících studií zabývajících se touto poruchou z různých úhlů pohledu. Poznatky získané studiiemi pak pomáhají vyhnout se nebo snížit riziko vytržení plošky ze substrátu již během návrhu DPS a výběru materiálu. Pryskyřice používané pro výrobu laminovaných substrátů mají různé tepelné vlastnosti a očekává se, že budou mít odlišnou odezvu na tepelné zatížení. Pro pokrytí tohoto problému byly vybrány tři lamináty (viz Tabulka 13 na str. 109) charakterizované různými hodnotami  $T_g$ . Obě varianty epoxidové pryskyřice sice byly v minulosti podrobeny podobným hodnocením [161], nebylo však provedeno vyhodnocení vztahu k dalším testovacím proměnným a parametrům. Zároveň zatím nedošlo k přímému srovnání s polyimidovou pryskyřicí.

Důležitým aspektem výskytu „pad crateringu“ totiž je to, že pryskyřice nemají stejnou přilnavost k výztuži. Kromě toho se pevnost spojení pájecí plošky s podkladem (vazba) může změnit po tepelném nebo mechanickém namáhání. Pevnost v popsaném rozhraní (pájecí ploška s podkladem) nebyla v době realizace naší studie publikována odborné literatuře a zkoumána s ohledem na povrchovou úpravu. Hodnocená pevnost vazby nebyla testována přímo za zvýšené teploty, což dává této studii jedinečnost. Pro účely testování pevnosti vazby byla připravena nová metoda, která redukuje problémy související s rozpoznáváním poruch. Použitá metoda zajišťuje oddělení na rozhraní pryskyřice a plniva. Přehledné shrnutí motivace celé studie nabízí Tabulka 12, přičemž motivace jednotlivých fází studie je zahrnuta i do metodologie studie prezentované na Obrázku 53.



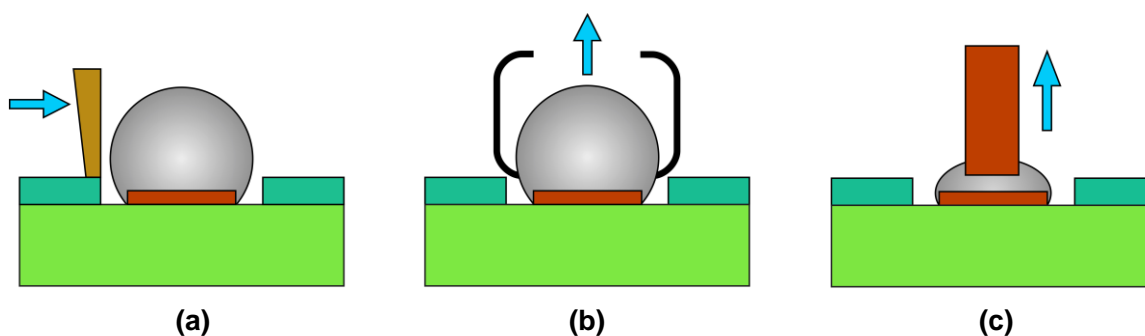
Obrázek 53 Metodologicko-motivační souhrn studie.



**Tabulka 12** Shrnutí dílčích motivací jednotlivých kroků a částí studie.

Fáze studie	Motivace
Výzkum vlivu aplikace povrchové úpravy	Technologický proces (nanesení povrchové úpravy) může mít nezanedbatelný vliv na pevnost studovaného rozhraní.
Výběr povrchové úpravy	Dvě povrchové úpravy byly zvoleny na základě okolností při nanášení na pájecí plochy. Aplikace HASL je doprovázena tepelným šokem, zatímco OSP nikoliv.
Volba typu laminovaného substrátu	Různé pryskyřice či jejich modifikace mají různé tepelné vlastnosti a tvoří různě silnou vazbu s plnivem.
Hodnocení míry adheze	Míra přilnavosti pájecí plošky, konkrétně pryskyřice k plnivu, je významná ve vztahu k výskytu jevu „pad cratering“, ke kterému dochází při pájení či provozu na DPS.
Pájení přetavením	Kromě navázání mechanického spojení respektují výsledky studie účinek tohoto procesu, který je nezbytným v elektronické montáži.
Předehřev vzorků	Vzorky testované při zvýšené teplotě byly předehřáté, aby se dosáhlo rovnoměrnosti teploty celého vzorku. Následné mechanické testy prováděné při 100 °C byly realizovány za účelem simulace vystavení zařízení extrémním teplotním podmínkám.
Vystavení vzorků opětovnému pájecímu procesu	Bylo zahrnuto pro ověření vlivu povrchové aplikace, tj. srovnání pomalého a rychlého ohřevu.
Realizace TMA a DMA	Sledování chování materiálu v okolí $T_g$ a detekce posunu hodnoty $T_g$ . Posouzení odezvy materiálu při mechanickém namáhání v souvislosti se zvýšením teploty. Bylo provedeno více cyklů měření, aby se zjistila odezva při pájení a následně vliv tepelného zatížení.

Pro pozorování náchylnosti DPS k „pad crateringu“ byly zavedeny tři metody, které jsou popsány v normě IPC-9708. Těmito metodami jsou testy: stříhem kuličky, uchopením a tažením kuličky a tažením připevněného pinu, jak je znázorněno na Obrázku 54. Podrobnější popis včetně zhodnocení výhod a nevýhod jednotlivých metod je uveden v [211].



**Obrázek 54** Metody pro hodnocení „pad cratering“ defektu: (a) stříh kuličky; b) tažení kuličky; c) tažení za pin.

Do studie byly zahrnuty záměrně dvě povrchové úpravy, které během své aplikace mají naprosto rozdílné dopady na DPS zejména z pohledu tepelného ovlivnění. Z popisu povrchových úprav HASL (hot air solder leveling) and OSP (organic surface preservative) v kapitole 3.5 vyplývá, že realizace povrchové úpravy HASL zahrnuje namáčení DPS do roztavené slitiny, což v oblasti bezolovnatého pájení znamená vystavit DPS teplotě 250 °C. Na rozdíl tomu OSP se

nanáší ponořením DPS do kapaliny nebo při horizontálním uspořádání se povlak nasprejuje. OSP povlak, kterým byla DPS ošetřena, se nechá zaschnout za podmínek zpravidla nepřesahujících 50 °C. Celý proces tak znatelně neovlivňuje DPS z hlediska tepelného šoku, jako tomu je u HASLu. Podle způsobu nanášení povrchové úpravy by na základě uvedených skutečností neměly být opomenuty následky zanechané na laminátu způsobené tímto procesem výroby DPS. Je třeba zkontrolovat nepříznivé následky ve formě odchylek v tepelné roztažnosti, snížení hodnoty  $T_g$  nebo změny v reakci materiálu při termomechanickém zatížení. Změny v chování materiálu mohou při pájení nebo následném provozu způsobit některé negativní obtíže specifikované v odstavcích výše. Touto otázkou se předchozí studie nezabývaly.

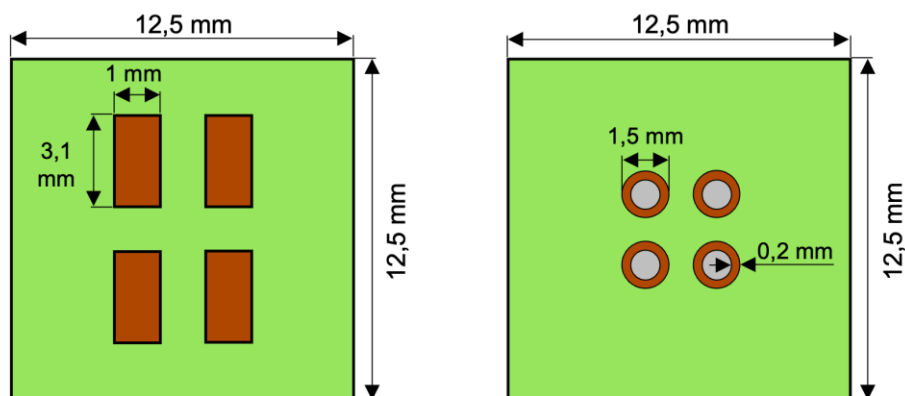
Rozdíl mezi OSP a HASL nespočívá pouze ve způsobu jejich nanášení, ale byly stanoveny i rozdílné dopady na průběh pájení a vlastnosti pájených spojů. V [212] detekovali lepší mechanické vlastnosti pájených spojů v případě úpravy HASL. Studie [213] prokázala lepší smáčivost pájecí slitinou povrch chráněný HASLem než OSP. Výsledky zároveň ukázaly pevnější spoje vytvořené na pájecích ploškách pokrytých HASLem. Testy spolehlivosti provedené v odbronném příspěvku [214] prokázaly srovnatelné výsledky po tepelném cyklování pro obě povrchové úpravy a lepší odolnost pro OSP ve zkouškách pádem.

#### 4.2.2 Materiály a metody experimentu 2 – Metoda I

Vzorky byly vyrobeny z konvenčního laminátu FR-4 s  $T_g$  135°C. Stejný substrát byl využit i v experimentech s Metodou II, tudíž specifikace je shodná s laminátem Tg1 v Tabulce 13.  $T_g$  lze považovat za nízkou pro současné teploty pájení, ale mnoho výrobců spotřební ale i další elektroniky stále používá tuto základní variantu, proto byly pro prvotní testování použity desky s touto  $T_g$ . Pájecí plošky byly pokryty dvěma avizovanými povrchovými úpravami. Aby bylo možné vystavit pájecí plošky mechanickému namáhání v kombinaci s přípravkem, byl finální vzorek složen ze dvou desek (viz Obrázek 55) spojených kolíkovým konektorem „Dual SMT Pin Header 2,54 mm“. Pro pájení konektorů byla zvolena bezolovnatá pasta SAC305 (Sn–3%Ag–0,5%Cu) a byla nanášena ručním šablonovým tiskem. Tloušťka šablony činila 150  $\mu\text{m}$ . Pájecí proces proběhl způsobem specifikovaným v nadcházející kapitole 4.2.3.

Nejprve byly vzorky testovány při teplotě okolí (TO – cca 22 °C). Další skupina vzorků byla podrobena předehřátí na teplotu 60 °C v peci. Aby teplota vzorku zůstala na stejné úrovni, byl nástroj pro zkoušku tahem vybaven odporovým ohřevem. Navíc byla poslední skupina vzorků ze stejné materiálové kombinace podrobena procesu přetavení s nezměněným teplotním profilem. Tato část byla přidána do hodnocení pro simulaci podmínek pájení oboustranné DPS. Pro provádění tahových zkoušek bylo použito mechanické zkušební zařízení DEFORM 02 (Pemar, Praha, Česká republika). Vzorek umístěný v tažném nástroji je znázorněn na Obrázku 56a. Rychlost pohybujících se čelistí trhačky byla nastavena na 1 mm za minutu. Hodnoty maximální síly byly vyhodnoceny pro další zpracování a celkové vyhodnocení. V

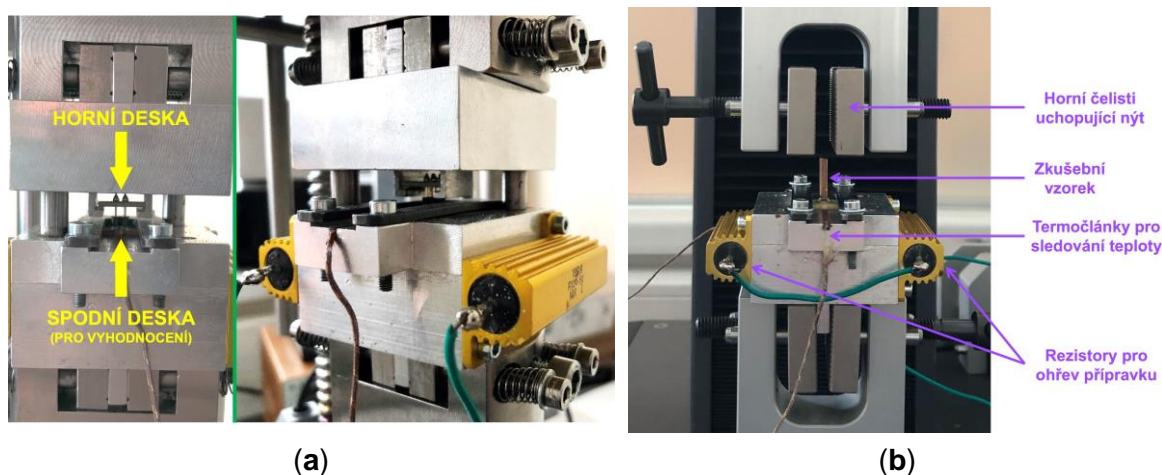
úvahu byly brány naměřené hodnoty pouze těch vzorků, kde se všechny čtyři pájecí plošky odlouply nebo vytrhly ze substrátu.



Obrázek 55 Návrh destiček tvořících zkušební vzorek.

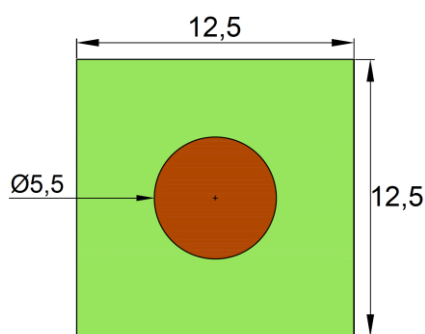
### 4.2.3 Materiály a metody experimentu 2 – Metoda II

Byly vybrány tři typy laminátů na základě jejich hodnoty  $T_g$ . Sada vzorků obsahovala základní variantu epoxidového laminátu FR4 ( $T_g1$ ) vytvrzeného DICY činidlem, který je stále široce používán ve spotřební elektronice. Dalšími lamináty zapojenými do hodnocení byly fenolem vytvrzená epoxidová pryskyřice FR4 ( $T_g2$ ) a polyimidové ( $T_g3$ ) pryskyřice v kombinaci se skelnou tkaninou (G-30/GPY). Seznam použitých materiálů je uveden v Tabulce 13. Testovací desky z uvedených laminátů byly navrženy tak, aby obsahovaly příslušnou kruhovou pájecí plošku o průměru 5,5 mm. Celková velikost ( $12,5 \times 12,5$  mm) jednoho vzorku (viz Obrázek 57) byla upravena tak, aby pasovala do přípravku pro uchopení vzorků. Pro každou verzi vzorků bylo testováno 15 zkušebních destiček. Přípravek pro umístění vzorku figurující jako součást použitého stroje pro zkoušky tahem X250-3 (Testometric, Rochdale, Velká Británie) je zachycen na Obrázku 56b.

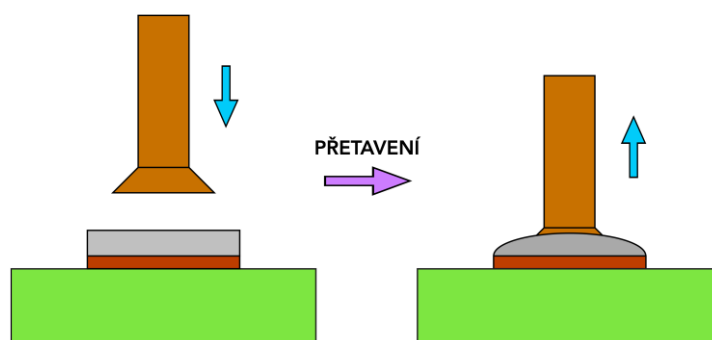


Obrázek 56 Umístění vzorku při provádění mechanických testů: a) Metoda I; b) Metoda II.

Za účelem vyloučení většiny aspektů ovlivňujících pevnost vazby mezi pryskyřicí a skelnou tkaninou během mechanického testu byl využit alternativní přístup. Nově použitá metoda umožňuje zaměřit se na požadovanou vazbu a tím i srovnání z hlediska materiálových a technologických parametrů. Pro přenos tahové síly na pájecí podložku byly destičky osazeny měděným nýtem se záпустnou hlavou (viz Obrázek 58). Nýty byly připevněny (zapájeny) na pájecí plošky pomocí konvenční metody přetavení. Nejprve byla na pájecí plošky pomocí šablonového tisku nanášena bezolovnatá pájecí pasta SAC305. Po ručním osazení nýty byly desky plošných spojů přetaveny v konvekční peci Mistral 260 se třemi teplotními zónami. Teploty zón byly upraveny tak, aby se vytvořil teplotní profil vhodný pro zvolenou bezolovnatou pájecí pastu (viz Obrázek 59). Před každým měřením byl vzorek připevněn k nástroji takovým způsobem, aby se podložka mohla volně oddělit od substrátu. Do horních čelistí deformačního zařízení byl před zkouškou pevně uchycen nýt o průměru 3 mm. Rychlost horní čelisti byla nastavena opět na 1 mm/min.



Obrázek 57 Návrh destičky pro testování Metodou II.



Obrázek 58 Princip Metody II.

Testy byly prováděny při teplotě okolí (TO) a zvýšené teplotě (ZT) 100 °C. Předehřívání vzorků pro účely testování při zvýšené teplotě probíhalo v peci UN55 (Memmert, Schwabach, Německo). K dosažení rovnoměrnější teploty vzorků byl zařazen předehřev. Proces předehřívání trval přibližně 30 minut. Poté byl vzorek umístěn a upevněn do vyhřívaného přípravku. Teplo do upevňovacího přípravku bylo dodáváno pomocí dvou rezistorů zapojených do série ke zdroji napětí. Teplota v nástroji a na vzorku byla sledována termočlánky typu K umístěnými v nástroji přímo pod vzorkem.

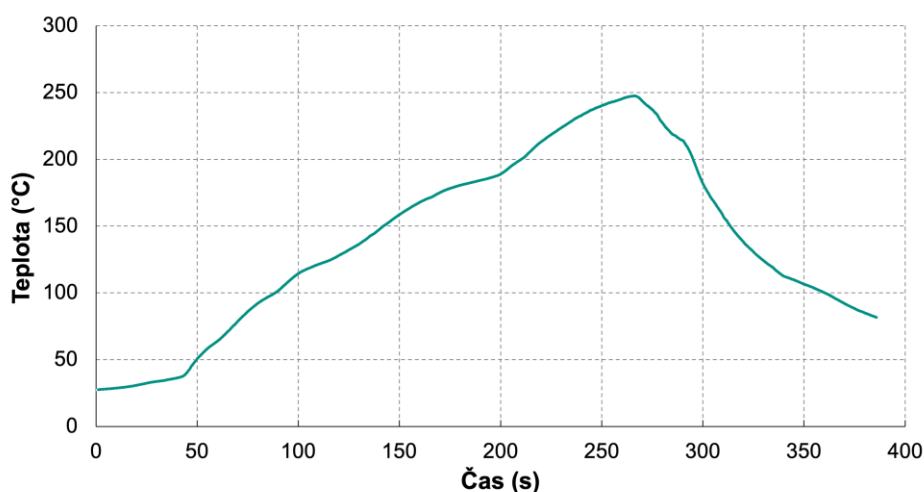
Tabulka 13 Specifikace studovaných laminátů (pre-pregů).

Výrobce	Typ	Třída	$T_g$	Označení vzorků
JIANGSU RODA ELECTRON MATERIAL, Rudong, China	RD140	FR-4	135 °C	Tg1
TECHNOLAM, Troisdorf, Germany	NP-175F	FR-4	170 °C	Tg2
Göttle Leiterplattentechnik, Königsbrunn, Germany	VT-901	G-30	250 °C	Tg3

Na zařízení TMA Q400EM byla provedena měření pro stanovení  $T_g$  a možného vlivu povrchové úpravy na parametry substrátu při tepelném působení. Uvedený analyzátor sloužil jak

pro TMA, tak pro DMA měření. Během termomechanické analýzy byly vzorky čtvercového tvaru s délkou hrany 8 mm a tloušťkou 1,5 mm umístěny na podložku a zahřáté na teplotu, která byla přibližně 40 °C nad teplotou přechodu uvedenou v technickém listu laminátu. Zahřívací rampa byla nastavena na 5 °C/min. V topné komoře byla udržována dusíková atmosféra. Stanovení  $T_g$  za použití TMA křivek bylo provedeno podle literatury [189] způsobem popsáním v 3.8.4.

DMA se realizovaly za pomoci hliníkového podkladku s podpěrnými válečky, které v kombinaci s ohybovou sondou vytváří tříbodový systém. Válečky, na které byly vzorky umístěny, mají rozteč 10,16 mm. Pro účely DMA byly výřezy ze substrátu obdélníkového tvaru o tloušťce 1,5 mm nařezány na šířku 3 mm a délku 15 mm. Teplotní podmínky během DMA byly podobné jako při měření TMA. Pouze maximální teplota byla upravena tak, aby zachytila veškeré významné oblasti sledovaných veličin. Amplituda modulované síly byla nastavena na 0,2 N a byla aplikována na vzorek při frekvenci 1 Hz. Aplikovaná statická síla byla 0,25 N. Každý typ vzorku byl analyzován třikrát. Ukázka průběhů zásadních veličin DMA z jedné analýzy je vždy obsažena ve výsledcích.



*Obrázek 59* Teplotní profil – pájení pinových konektorů/měděných nýtů.

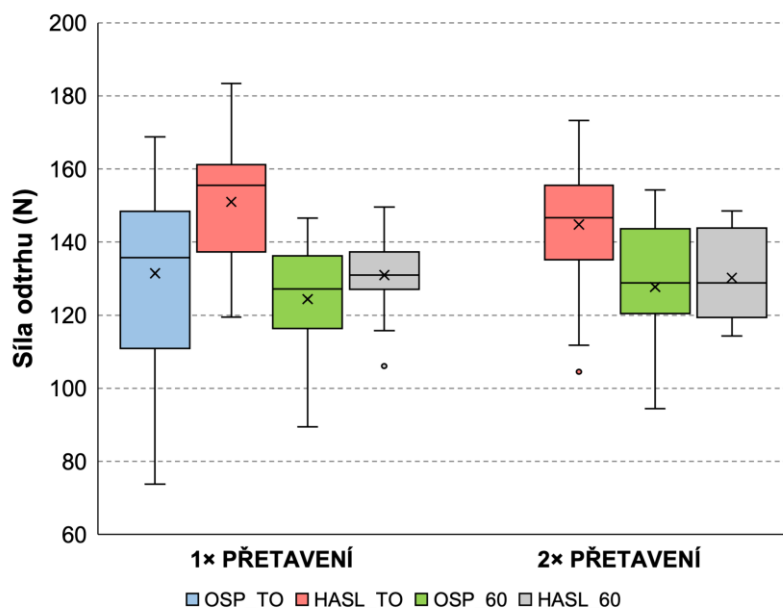
#### 4.2.4 Výsledky a diskuse experimentu 2

Výsledky experimentu jsou rozděleny do třech sekcí. Nejprve jsou prezentovány výsledky týkající se měření pevnosti vazby mezi pájecí ploškou a laminátem bez zaměření se na konkrétní oblast odtrhu. Výsledky v následující sekci se již týkají pozorování pevnosti vazby mezi tenkou vrstvou pryskyřice pod pájecí ploškou a nejsvrchnější vrstvou skelné tkaniny. Poslední podkapitoly obsahují výsledky včetně popisu z TMA a DMA

##### 4.2.4.1 Zhodnocení adheze pájecích plošek

Krabicový graf na Obrázku 60 nabízí srovnání maximálních naměřených sil pomocí Metody I. Výsledky naznačují, že aplikace HASL nenarušuje pevnost spojení mezi pájecí podložkou a substrátem. Naopak průměrná hodnota u HASL je vyšší než u OSP. Z toho vyplývá,

že vazba (mezi pájecí ploškou a substrátem) vytvořená během procesu lisování, kdy je měděná fólie aplikována na prepreg, není oslabena depozicí HASL. Totéž lze tvrdit o vazbě mezi pryskyřicí a skelnou tkaninou s ohledem na kombinaci místa narušení při testech. Vyšší teplota může tedy dokonce zlepšit příslušné vazby. Zkoušky při zvýšené teplotě měly za následek celkovou nižší pevnost spoje u obou povrchových úprav, a navíc rozdíl průměrných hodnot je téměř zanedbatelný. Teplota testů 60 °C byla zvolena, jako hodnota, při které jsou některá elektronická zařízení běžně provozována.



Obrázek 60 Výsledky zkoušky tahem – Metoda I.

Dopad druhého přetavení není významný a lze konstatovat, že neovlivňuje jakýkoliv způsob oddělení pájecí plošky od substrátu. Tato skutečnost podporuje trend, že pro výrobu oboustranných DPS není potřeba substrát s lepšími tepelnými vlastnostmi. Výsledky pro OSP po druhém přetavení při teplotě okolí nejsou zahrnuty, protože v mnoha případech došlo k prasknutí pájeného spoje v oblasti IMC a nikoliv k separaci pájecí plošky. Během testů docházelo ke dvěma formám oddělení pájecí plošky zachycených na Obrázku 61. Jeden způsob (obrázek vlevo) připomíná pouhé odloupení měděné plošky od substrátu. Druhý režim (obrázek uprostřed a vpravo) připomínal jev „pad cratering“, protože podložka byla vytržena včetně vrchní vrstvy pryskyřice, což vedlo k odhalení skelné tkaniny. Výskyt obou poruchových režimů byl u všech typů vzorků příležitostný, nelze tedy uvést žádnou závislost. Celkově výsledky zahrnují jak hodnocení adheze polštářku k substrátu, tak hodnocení pevnosti vazby pryskyřice na skelnou tkaninu.

#### 4.2.4.2 Měření pevnosti vazby

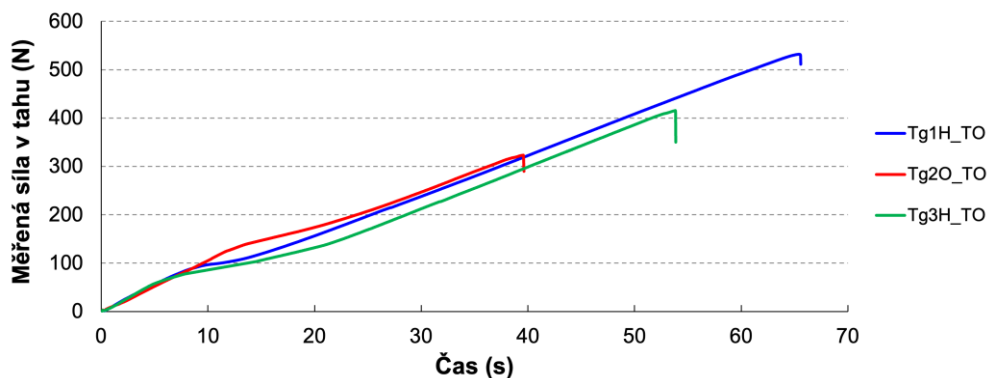
Celý proces zkoušky tahem (Metoda II) byl zaznamenáván a z naměřených dat byla následně stanovena maximální síla pro účely dalšího vyhodnocení. Průběh měřené síly umožnil

jednoznačnou detekci nejvyšší síly. Příklady průběhu tažení jsou znázorněny na Obrázku 62. Tento průběh byl typický pro každý vzorek. Odpojení podložky bylo provedeno v jednom okamžiku bez jakéhokoli postupného odtrhávání.

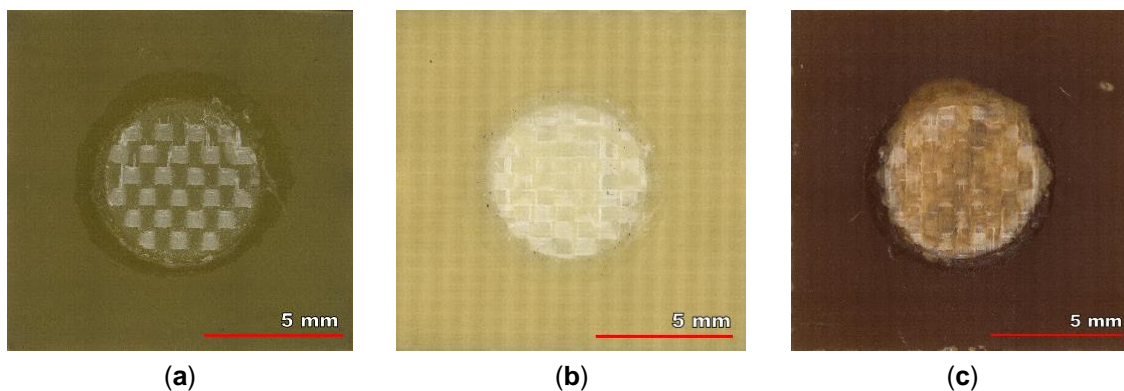


Obrázek 61 Formy separace pájecí plošky.

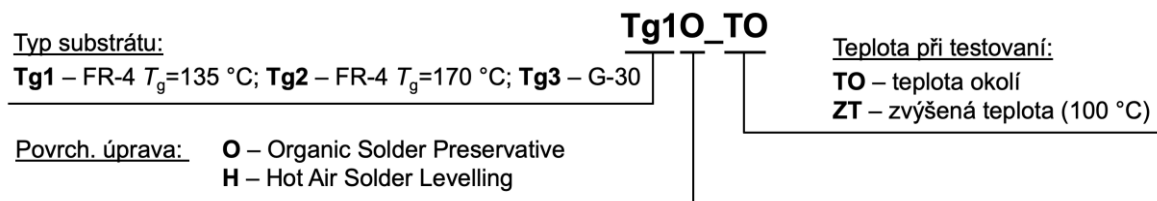
Styl odtržení při zkoušce tahem pro každý laminát je patrný na snímcích testovaných vzorků na Obrázku 63. Pájecí plošky jsou zcela odtrženy od substrátu a skelná tkanina je obnažena. Tímto se potvrdila výhoda použitého způsobu testování, neboť na žádném vzorku nedošlo ke selhání v jiné oblasti, než bylo požadováno. Nebyla tak detekována destrukce na rozhraní pájky a destičky, nýtu a pájky, ani poškození nýtu. To vyplynulo zejména z návrhu sestavy vzorku, většího průřezu nýtu a průměru pájecí plošky. Značení vzorků je vysvětleno na Obrázku 64. Odpovídá hodnocení pevnosti spoje. V celém textu byl použit začátek značení bez zkratky, která následuje za podtržítkem.



Obrázek 62 Závislost síly na časovém průběhu zkoušky.

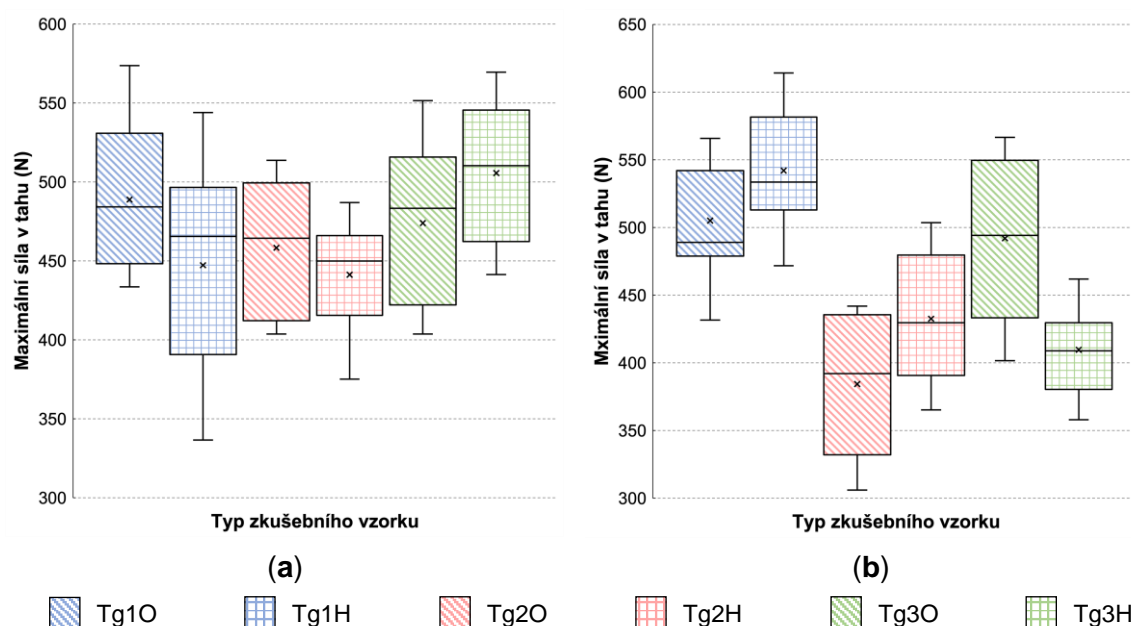


Obrázek 63 Způsob oddělení pájecí plošky za použití testovací Metody II: a) Tg1; b) Tg2; c) Tg3.



Obrázek 64 Objasnění značení vzorků.

Výsledky zkoušky tahem shrnuté pomocí krabicových grafů (viz Obrázek 65) a v Tabulce 14 ukazují silnou závislost pevnosti zkoumané vazby na typu pryskyřice. Testování při teplotě okolí, jak je znázorněno na Obrázku 65a, poukazuje pouze na mírný dopad aplikace povrchové úpravy na vazbu pro obě verze laminátu FR-4. Navzdory předpokladům pájecí plošky s povrchovou úpravou HASL a pryskyřice pod nimi neztratily míru přilnavosti ke skelné výztuži. Naše testy dokonce ukázaly určité zlepšení adheze, které by mohlo být důsledkem měknutí pryskyřice během nanášení povrchové úpravy, protože tyto pryskyřice mají  $T_g$  hluboko pod teplotou lázně s HASL slitinou. Tepelné zpracování tak zřejmě poskytuje pryskyřici eventuální možnost lepšího přilnutí k výztuži.



Obrázek 65 Výsledky zkoušky tahem – Metoda II: (a) teplota okolí; (b) 100 °C.

Schopnost povrchové úpravy při aplikaci ovlivňovat vazbu mezi pryskyřicí a skelnou tkaninou byla zjištěna ve větší míře u laminátu s nejvyšší  $T_g$ . Bylo zjištěno, že substrát, na kterém byly pájecí plošky pokryty povrchovou úpravou HASL, měla v průměru menší pevnost spojení o 3,2 N/mm<sup>2</sup> než ty chráněné pomocí OSP. Pokud jde o testování při zvýšené teplotě, lze konstatovat, že rozdíly v pevnosti vazby mezi zvolenými lamináty se zmenšily. Vliv povrchové úpravy přetrvával, ale test prokázal horší soudržnost pryskyřice se skelnou tkaninou pro HASL v případě laminátů FR-4. Zejména u FR-4 s nižší  $T_g$  (135 °C) byl indikován znatelný rozdíl oproti povrchové úpravě OSP. Na rozdíl od testování při 25 °C se substrát G-30 s OSP stal náchylnějším

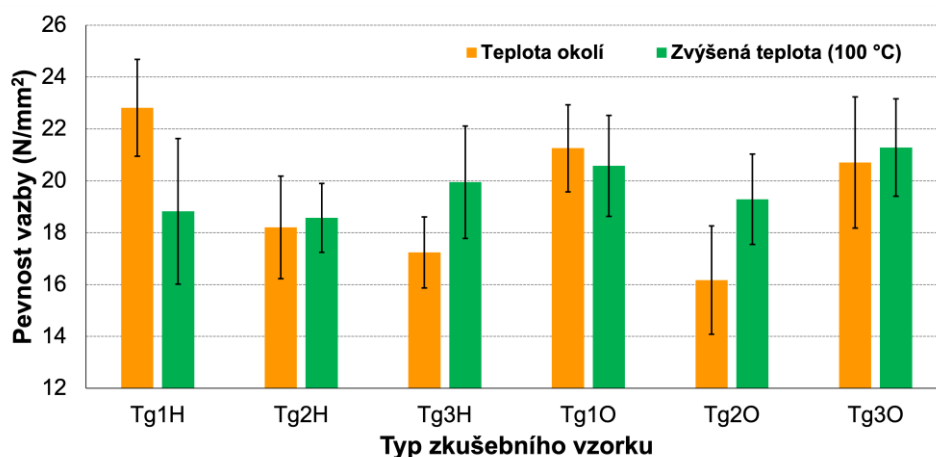


k výskytu „pad cratering“ jevu, než plošky s povrchovou úpravou HASL, ale rozdíl v hodnotách průměrné síly nebyl tak patrný.

*Tabulka 14 Naměřené a vypočtené hodnoty.*

Typ vzorku	Tg1H_TO	Tg2H_TO	Tg3H_TO	Tg1O_TO	Tg2O_TO	Tg3O_TO	Tg1H_ZT	Tg2H_ZT	Tg3H_ZT	Tg1O_ZT	Tg2O_ZT	Tg3O_ZT
Průměr (N)	542,0	432,5	409,6	505,0	384,2	491,9	447,2	441,2	473,9	488,8	458,2	505,6
Minimum (N)	471,7	365,1	357,8	431,5	305,9	401,5	336,5	375,1	403,6	433,5	403,7	441,3
Maximum (N)	614,0	503,5	461,8	565,8	441,8	566,5	543,9	486,9	551,5	573,6	513,7	569,5
Standardní odchylka (N)	44,4	47,1	32,6	39,9	49,7	60,0	66,7	31,6	51,4	46,3	41,4	44,6
Pevnost vazby (N/mm <sup>2</sup> )	22,8	18,2	17,2	21,3	16,2	20,7	18,8	18,6	20,0	20,6	19,3	21,3

Sloupcový graf na Obrázku 66 nabízí přehlednější srovnání průměrných hodnot pevnosti spoje mezi testováním při pokojové teplotě (oranžové sloupce) a zvýšené teplotě (zelené sloupce). Tyto hodnoty byly vypočteny vydělením průměrné hodnoty pevnosti vazby plochou pájecí plošky. Chybové úsečky znázorňují standardní odchylku. Vyšší zkušební teplota významně ovlivnila pevnost vazby u vzorků vyrobených z nízkoteplotního FR-4, G-30 s HASL a vysokoteplotního FR-4 pokrytých OSP. Byl potvrzen pokles pevnosti vazby během testování při 100 °C u nejméně tepelně odolného materiálu, ale vzorek Tg1O byl ovlivněn statisticky nevýznamně. Chování laminátů pro aplikace s vyšší tepelnou zátěží bylo zcela opačné, když všechny vzorky při testech za teploty 100 °C vykazovaly vyšší pevnost vazby, i když rozdíly byly u Tg1O, Tg2H a Tg3O téměř zanedbatelné.



*Obrázek 66 Porovnání výsledků s ohledem na teplotu testování.*

Dodavatel DPS deklaroval výrobu (teplotu a tlak při plátování měděné fólie) v souladu s doporučením výrobce laminátu. V souvislosti s touto skutečností vyvstala další otázka, zda parametry optimalizačního postupu lisovacího procesu mohou odhalit, zda lze studovanou pevnost adheze zlepšit.

Nižší síla vazby dosažená pro fenolem vytvrzený substrát ( $T_g$ ) byla v souladu s výsledky dosaženými v příspěvku [215]. Jejich studie se zabývala pevností v tahu spojenou s výskytem „pad crateringu“, která obsahovala jak substráty vytvrzované DICY, tak i fenolem. Testy v rámci studie odhalily přibližně o 50 % nižší pevnost v tahu u fenolem vytvrzeného materiálu. Výsledky týkající se epoxidových pryskyřic a povrchové úpravy lze přibližně srovnat s prací [216], která se zabývala podobným problémem. Interlaminární pevnost v systému epoxidové pryskyřice a skleněných vláken byla hodnocena, ale lišila se v tepelném šoku způsobeném nikoli rychlým ohřevem, ale rychlým ochlazením zahřátých vzorků. Přesto byl rovněž zjištěn nevýznamný vliv tepelného zatížení. Výsledek testování při zvýšené teplotě lze porovnat s výzkumem provedeným v [217]. Lamináty na bázi epoxidové pryskyřice vykazovaly mírný pokles pevnosti vazby plošky k laminátu při testování za teploty 65 °C. Zde může být shledán rozpor s našimi výsledky získanými pro epoxidový laminát s vysokou  $T_g$ , protože v naší studii jsme naměřili vyšší hodnoty při testování za 100 °C.

V oblasti testování DPS je studována přilnavost na rozhraní měděné fólie a substrátu. Tzv. pevnost v odlupování se běžně provádí k posouzení vazby mezi pryskyřicí a lisovanou vodivou fólií. Pevnost v odlupování je dána především drsností fólie, kterou lze uzpůsobovat procesními úpravami [218], [219]. Zajímavý výzkum s ohledem na naše testy provedli ve studii [220], kde zkoumali pevnost v odlupování po tepelném šoku způsobeném substrátu s přilaminovanou fólií. Výzkum ukázal negativní dopady tepelného šoku na přilnavost měděných vzorů k substrátu.

#### 4.2.4.3 Analýza termomechanických vlastností

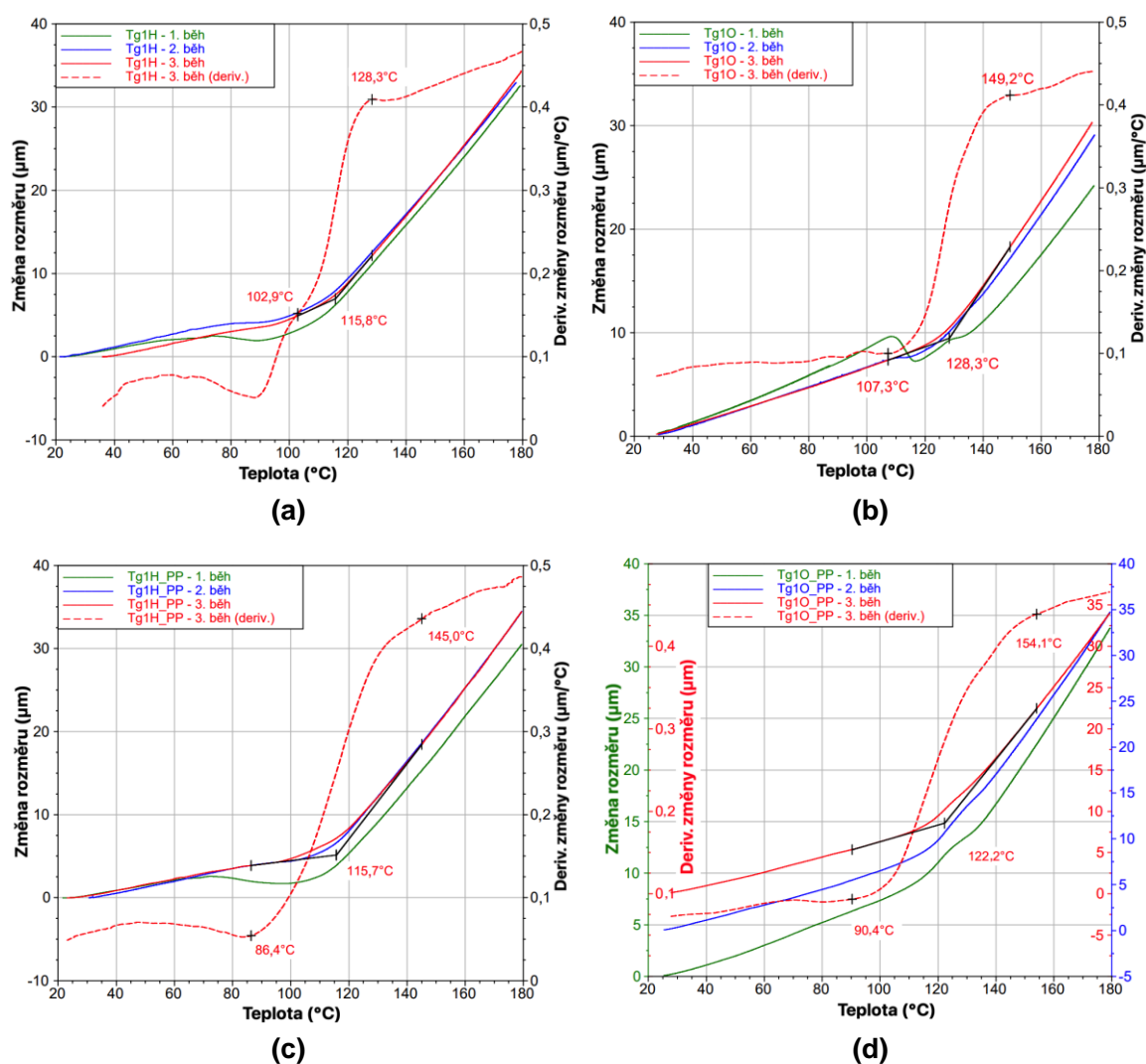
Další částí tohoto typu experimentu bylo pozorování mechanických vlastností materiálu během ohřívacího cyklu. Je třeba poznamenat, že nejprve byly všechny termomechanické analýzy prováděny s použitím substrátu, který neprošel cyklem pájení přetavením nebo nebyl vystaven vyšším teplotám po dodání vyrobených vzorků DPS. Po provedení těchto analýz a na základě výsledků byly jak TMA, tak DMA vzorků  $T_g$  provedeny po opětovném vystavení profilu přetavení (vzorky s označením „PP“) znázorněnému na Obrázku 59. Každý vzorek byl analyzován ve třech TMA cyklech, ale někdy jsou zahrnuty pouze dva cykly v grafu, kdy se třetí cyklus svým průběhem již výrazně nelišil od druhého.

Křivky, které jsou znázorněny na Obrázku 67 byly získány pro substrát FR-4 s nižší  $T_g$  (135 °C). Zvlnění tvaru naměřené křivky laminátu s povrchovou úpravou OSP je pozorovatelné v okolí skelného přechodu, a to zejména při prvním měřícím cyklu. Postupný proces vytvrzování a uvolňování napětí v laminátu byl detekován následujícími měřícími (tepelnými) cykly stejného vzorku. Toto pozorování je v souladu s poznatky popsány v literatuře [46]. Za nový poznatek lze však považovat dopad způsobený aplikací povrchové úpravy HASL na termomechanické chování. Tepelný šok způsobený ponořením desky do roztavené pájky má zřetelný nepříznivý vliv na ne zcela vytvrzený substrát. I když lze u  $T_g$  pozorovat specifický proces vytvrzování, tak ani to nevedlo k možnému zlepšení hodnoty  $T_g$  a velikost zůstala zmenšená. Výše popsaná

metoda určení  $T_g$  je aplikovaná na TMA digramech a hodnoty  $T_g$  stanovené z těchto křivek jsou shrnuty v Tabulce 15. Hodnoty v tabulce jsou uvedeny jako průměr daného měřicího cyklu (druhého nebo třetího).

Tabulka 15 Teploty skelného přechodu stanovené prostřednictvím TMA.

Tg1		Tg1_PP		Tg2		Tg3	
HASL	OSP	HASL	OSP	HASL	OSP	HASL	OSP
116,2 °C	127,9 °C	115,5 °C	123,4 °C	177,1 °C	176,7 °C	228,8 °C	221,4 °C

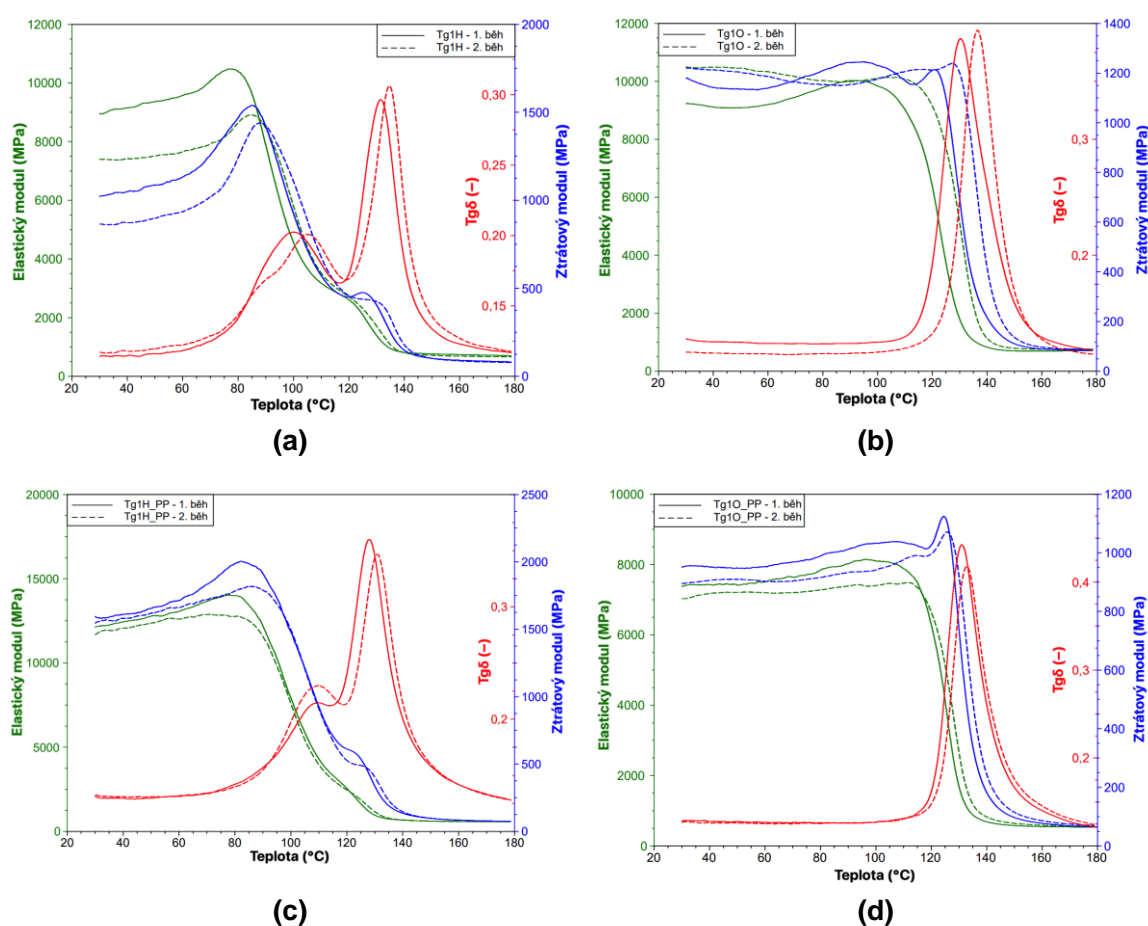


Obrázek 67 TMA substrátu Tg1 a příslušné povrchové úpravy: (a) HASL; (b) OSP; (c) HASL po druhém přetavení; (d) OSP po druhém přetavení.

Na vzorcích, které prošly procesem přetavení, bylo ukázáno, že proces aplikace HASL úpravy jako vedlejší efekt vede k jejich dalšímu vytvrzování. Zejména je to zřejmé na Obrázku 67d. Zvlnění křivky prvního cyklu není tak enormní jako na Obrázku 67b. Křivky se musely navzájem posunout v ose y, proto byly použity tři různé vertikální osy k jejich zviditelnění a porovnání jejich tvarů. Je možné konstatovat, že změny tvaru provedením více

cyklů byly zanedbatelné. Použití TMA v případě vzorků, které byly podrobeny aplikaci HASLu a následný cyklus přetavení, vedlo k detekci nevratného poklesu  $T_g$ .

Detekované výsledky týkající se  $T_g$  získané pomocí TMA byly potvrzeny provedením měření DMA. Vzhledem ke sledovaným dynamickým vlastnostem vzorku typu Tg1O bylo rovněž zaznamenáno následné vytvrzování pryskyřice. To mělo za následek posunutí poklesu elastického modulu během druhého cyklu. Pokles elastického modulu nastává při vyšší teplotě, zatímco  $T_g$  daná vrcholy ztrátového modulu zůstala nezměněna. Výsledky vyobrazené na Obrázku 68a dokazují předčasné měknutí vzorků Tg1H při přibližně 85 °C během prvního ohřevu. Ve druhém běhu byl pozorován mírný posun bodu měknutí o přibližně 5 °C. Navíc pokles bodu elastického modulu souvisel se schopností materiálu odolávat mechanickému namáhání bez deformace vzorku. Znamka deklarované hodnoty  $T_g$  technickým listem lze rozpoznat v zaznamenaném elastickém nebo ztrátovém modulu. Může to znamenat, že degradace polymerní pryskyřice neovlivnila celý objem substrátu. Ponoření do pájecí lázně trvá několik sekund, proto ohřátí pryskyřice neproběhlo hlouběji od povrchu substrátu.



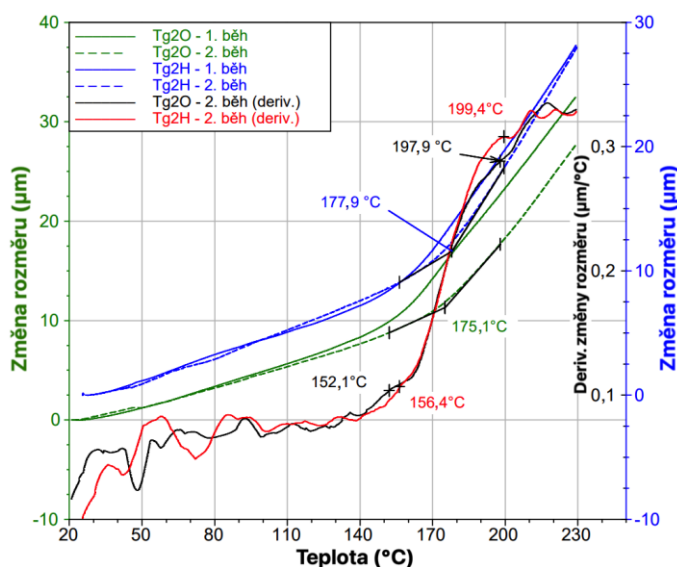
**Obrázek 68** DMA substrátu Tg1 a příslušné povrchové úpravy: (a) HASL; (b) OSP; (c) HASL po druhém přetavení; (d) OSP po druhém přetavení.

Narušení zesíťování je pravděpodobným důvodem pro zjištěné rozdíly v hodnotách a výskyt více vrcholů ztrátového modulu. Autoři studie [221] testovali epoxidovou matici s

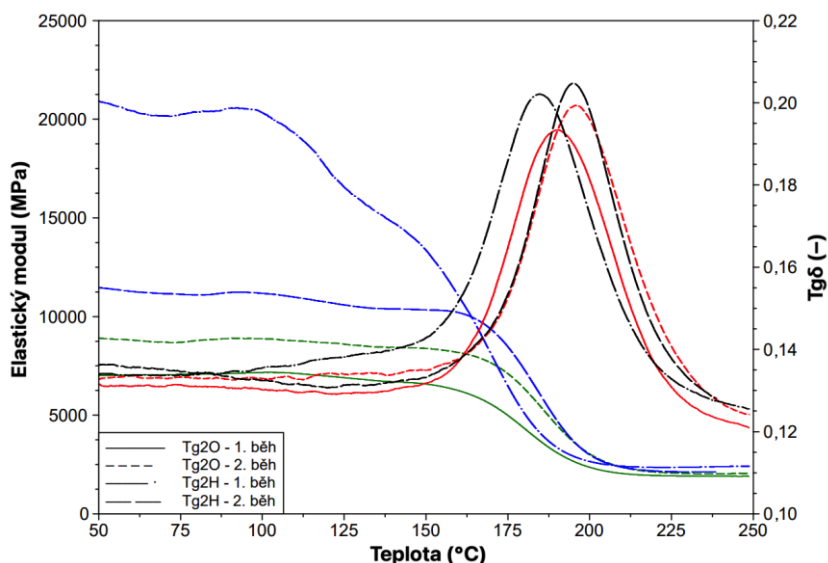
použitím různých vytvrzovacích činidel. Nedostatečná míra vytvrzení (zesíťování) vedla k výskytu obdobných jevů na křivkách DMA. V [2] studovali efekt tepelného vlivu na laminát s delší dobou trvání. Výskyt dvojitých vrcholů v DMA digramech byl přisouzen degradaci vnitřní struktury, změnou profilu povrchu materiálu a výskytem delaminace.

Diagramy DMA (event. měření TMA) u vzorků, které prošly pájecí pecí, evidentně svědčí o tom, že postupné relativně pomalé zvyšování teploty na 250 °C nemělo trvalý dopad na termomechanické vlastnosti. Laminát s OSP nevykazoval žádné výrazné změny v chování materiálu. Byly pozorovány pouze mírné vytvrzující účinky ovlivňující laminát. Většinou byly druhé cykly ohřevu obou úprav spojeny s nižšími absolutními hodnotami elastického modulu ve sklovité oblasti. To znamená, že nižší tuhost laminátu je spojena s vyšší energií, kterou je systém schopen pojmout. Dalším důvodem měnění se elastického modulu byla pravděpodobně síla adheze mezi vlákem a matricí v kompozitu tak, jak bylo prokázáno ve studii [222].

Vliv aplikace HASLu na Tg2H (substrát FR-4 s vysokým  $T_g$ ) byl prokázán tak, že snižuje interní pnutí a zvyšuje míru vytvrzení (viz Obrázek 69). Odchylka v oblasti  $T_g$  byla méně patrná a křivka prvního měření se blížila průběhu dosaženému během druhého ohřevu/měření. Byl zjištěn pokles  $T_g$  o 2 °C, což není významné tak, jako v případě Tg1H (FR-4 substrát s nízkým  $T_g$ ). Měření DMA na druhou stranu přineslo zjištění, že laminát dočasně vykázal vyšší elastický modul a poté následoval jeho pokles, jak je vidět na Obrázku 70. Zahřátím vzorku však byl tento projev eliminován. Ve druhém cyklu se elastický modul vrátil k typickému tvaru srovnatelnému se substrátem s pájecími ploškami pokrytými OSP, ale elastický modul v absolutních hodnotách zůstal vyšší. Toto zjištění může být vysvětleno změnami ve vazbě na rozhraních obou složek laminátu. Elastický modul druhé analýzy ukázal, že také nedošlo k žádnému ovlivnění hodnoty  $T_g$ . Ohyb křivky elastického modulu (druhé cykly) naznačuje hodnotu  $T_g$  přibližně 175 °C, což je v souladu s výsledky TMA.

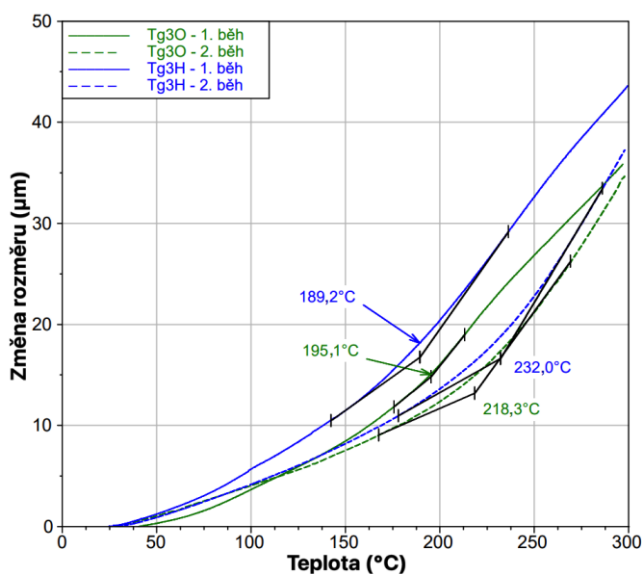


Obrázek 69 TMA pro substrát Tg2 a obě povrchové úpravy.



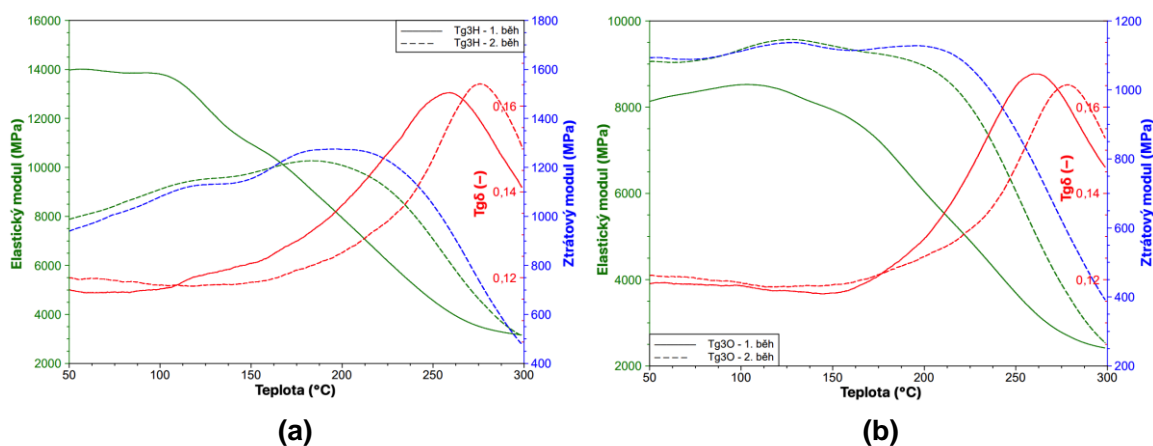
Obrázek 70 DMA pro substrát Tg2 a obě povrchové úpravy.

Analýza TMA odhalila odlišné chování substrátu značeného jako Tg3 v prvním cyklu ohřevu ve srovnání s druhým. Kromě zvlnění křivek během prvních cyklů vykazovaly zejména vzorky HASL vyšší CTE ve fázi nad skelným přechodem. Termomechanický projev v podobě tvaru křivek obou typů vzorků se ve druhém běhu měření k sobě navzájem přiblížil. Dále si lze povšimnout, že ohyb („koleno“) křivky avizující skelný přechod nebyl tak výrazný, jako pro předchozí lamináty. Kvůli tomu může dojít k nepřesnosti stanovení  $T_g$  na základě TMA měření. Bez ohledu na tuto skutečnost byla  $T_g$  téměř nezávislá na povrchové úpravě a hodnoty se zvýšily působením tepelného namáhání daného podmínkami měření TMA. Ukázka výsledků TMA substrátu Tg3 je vyobrazena na Obrázku 71. Bylo zjištěno, že  $T_g$  pro vzorek Tg3H je v průměru vyšší o cca 3,5 %, což lze považovat za nevýznamný rozdíl. Pro případnou aplikaci je však třeba vzít v úvahu zdatelně celkově nižší hodnoty  $T_g$ , než jsou hodnoty uvedené v technickém listě.



Obrázek 71 TMA tepelně nejodolnějšího substrátu.

Vysokoteplotní substrát G-30 s oběma variantami povrchové úpravy (HASL a OSP) vykazoval prokazatelné změny v elastickém modulu (viz Obrázek 72), tedy mechanických vlastnostech ve srovnání s prvním a druhým cyklem. Zvýšení elastického modulu a prodloužení jeho skelného stavu ve vzorku OSP může znamenat zlepšení vazby mezi výplní a výztuží. S tímto tvrzením korelovalo malé snížení maximální hodnoty ztrátového činitele. Obecně bylo zjištěno, že laminát Tg3 měl nejnižší hodnoty  $tg\delta$ , což znamená menší možnosti rozptylu energie ve struktuře laminátu. Křivky elastického modulu nebo volitelně vrcholy ztrátového modulu naznačují, že hodnoty  $T_g$  se nacházely pod 250 °C, jak naznačily výsledky TMA.



Obrázek 72 DMA substrátu s označením Tg3 s povrchovou úpravou: (a) HASL; (b) OSP.

#### 4.2.5 Závěr experimentu 2

Jednoznačným zjištěním vyplývajícím z úvodní studie za použití Metody I je, že síla potřebná k oddělení pájecí plošky není v případě aplikace HASL nižší. Tepelné namáhání během procesu aplikace HASL úpravy pájecích plošek nesnižuje jejich přilnavost k pryskyřici nebo vrchní pryskyřičné vrstvy ke skelné tkanině. Vyšší testovací teplota (60 °C) a druhé přetavení má na základě našich výsledků zanedbatelný vliv na studovanou problematiku.

Díky využití nově aplikované testovací metody (Metoda II), která zároveň zahrnuje i vliv pájení přetavením, jsme úspěšně zhodnotili pevnost vazby mezi skelnou tkaninou a vybranými pryskyřicemi. Naše výsledky odhalily závislost adheze na typu pryskyřice. Dále byla do jisté míry prokázána role povrchové úpravy na zkoumanou pevnost, přičemž její zeslabení nebo dokonce i zesílení se odvíjelo od typu pryskyřice použité na výrobu substrátu. Stejně kombinace materiálů byly testovány i při zvýšené teplotě 100 °C. Bylo prokázáno, že pryskyřice s nejnižší  $T_g$  měla tendenci ztrácet míru adheze ke skelné tkanině. Pevnost vazby u jiných hodnocených laminátů nevykazovala vyšší míru ke slábnutí při teplotě testování 100 °C. Ve všech případech byla v průměru naměřena vyšší síla potřebná k vytržení testovací pájecí plošky. Zároveň byly rozdíly mezi typy vzorků výrazně menší pro testování za zvýšené teploty než při teplotě okolí. Nejlepší odolnost proti odtržení podložky od substrátu byla zjištěna u vzorku označeného jako Tg1H – laminát obsahující pryskyřici s teplotou skelného přechodu 135 °C (podle tech. specifikace) a

povrchovou úpravou HASL. Hodnocení při 100 °C poukázalo na substrát označený Tg3O (G-30 s OSP povrchovou úpravou) jako na nejodolnější vůči vytržení pájecí plošky.

Druhá část studie byla založená na termomechanických (TMA) a dynamicko-mechanických zkouškách (DMA) sloužících ke stanovení změn chování materiálu s ohledem na povrchovou úpravu. Z hlediska použité povrchové úpravy byl konvenční substrát (označený jako Tg1) silně ovlivněn aplikací HASL, neboť byla detekována trvalá degradace laminátu. Obě metody také naznačovaly pokles  $T_g$ . Posun  $T_g$  k nižší hodnotě stanovený pomocí TMA byl téměř 10 °C. Byl tedy potvrzen přímý vliv tepelného šoku způsobeného aplikací povrchové úpravy HASL na tepelné vlastnosti. Testování stejného typu laminátu po simulaci procesu přetavení (tj. postupné zahřívání laminátu na teplotu dosahující 250 °C a následné měření laminátu), ale s povrchovou úpravou OSP též ukázalo pozorovatelný pohyb  $T_g$  směrem k nižší hodnotě, nicméně nikoliv o takový rozdíl jako tomu bylo mezi vzorkem Tg1O (s povrchovou úpravou OPS) a Tg1H (s povrchovou úpravou HASL) bez fáze přetavení.

Kompozity s vyšší teplotní odolností nepodléhaly trvalým odchylkám v termomechanickém projevu v oblasti před a po skelném přechodu. Avšak i u těchto laminovaných substrátů byly detekovány vytvrzovací procesy vedoucí ke stabilizaci materiálu v blízkosti  $T_g$  a také odlehčení interního pnutí. Navíc u substrátů s úpravou HASL byla patrná tendence k dočasnému zvýšení tuhosti materiálu. Dočasné z toho důvodu, protože v druhých cyklech měření vykazovaly průběhy elastického modulu již standardní tvar.



## 5 ZÁVĚR

Deska plošného spoje je stěžejní částí elektrického či elektronického zařízení, proto je v zájmu samotných výrobců klást důraz na příslušnou kvalitu a spolehlivost, aby nebyla ohrožena funkčnost celého zařízení. Typ substrátu a vliv tepelných účinků působících na DPS nejen při přípravě DPS, ale i při pájení jsou aspekty, které mohou narušit spolehlivost DPS už v jejím prvotním stádiu životního cyklu. Pod pojmem narušení si lze nejen na základě poznatků získaných během výzkumu shrnutého v této disertační práci, ale i díky již publikovaným výsledkům v minulosti představit některé další faktory. Je to například nevhodná kombinace technologických postupů a materiálů, přizpůsobení designu DPS teplotním poměrům, eventuálně rozložení teploty v rámci DPS zejména při pájení, nepatřičné zacházení s neosazenou DPS (např. při skladování) aj. Zároveň při výrobě DPS je třeba zvážit více vlastností, a nikoliv hodnotit pouze vlastnosti mechanické či elektrické. Kombinace pryskyřice a výztuže musí splňovat (kromě technických vlastností) výrobní a ekonomické požadavky na celkový výrobek. Proto není reálné vybrat jednu univerzální a zároveň ideální kombinaci plniva a pojiva pro výrobu laminátu a tuto kombinaci aplikovat do všech elektronických zařízení. Při výběru laminátu je třeba počítat i s podmínkami provozního prostředí. Mimo jiné musí být také hodnoceny dopady výroby laminátů na životní prostředí včetně možnosti jejich likvidace a v optimálním případě recyklace.

Rešeršní část disertační práce byla věnována rozsáhlému přehledu materiálů vhodných pro výrobu substrátu DPS. Je zřejmé, že i obecně nejvíce využívaný laminát FR-4, a to v jakýchkoliv modifikacích, má v některých aplikacích své limity. Proto jsou vyvíjeny pryskyřice či jsou zkoumány i jejich směsi pro dosažení žádaných parametrů pro danou aplikaci. I v návaznosti na téma této práce je potřeba vyzdvihnout tepelný parametr, kterým je teplota skelného přechodu ( $T_g$ ), neboť se jedná o velmi důležitou hodnotu udávající možnosti využití laminátu. Dnešní trend však nutí výzkumné týmy zabývat se vývojem materiálů využitelných pro náročné provozní podmínky s velkou mírou spolehlivosti. S tím je většinou v rozporu trend neustálé miniaturizace veškeré elektroniky. Současně je velkou výzvou vyvíjet a představovat materiály snadno recyklovatelné, nejlépe biologicky odbouratelné a zároveň vyráběné z udržitelných zdrojů. S ohledem především na teplotní vlastnosti byly do teoretické části zařazeny kapitoly věnované biosubstrátům a recyklaci. Především oblast biosubstrátů se může v blízké budoucnosti stát běžnou součástí technologie DPS. Samostatná kapitola o povrchových úpravách, které jsou nezbytnou součástí vyráběných DPS, shrnula jejich výhody a nevýhody a objasnila jednotlivé spolehlivostní aspekty vyplývající z jejich využití.

Výzkumná praktická část byla věnována dvěma hlavním tématům. V prvně představeném byla věnována pozornost účinkům latentního tepla neboli skupenskému teplu tání a tuhnutí pájecí slitiny. Studium různých účinků LT v oblasti SMT pájení a DPS se věnuje naše výzkumná skupina již delší dobu. Díky tomu došlo i k teoretickému popisu dějů probíhajících ve slitině.

Dosavadní poznatky jsou shrnuty v samostatné kapitole disertační práce. Výzkumná studie zhodnotila vliv LT, absorbovaného nebo uvolněného pájecí slitinou při tavení a tunutí, na změny rozměrů substrátu obklopujícího pájecí slitinu. Námi navržený vzorek se skládal z malé DPS se slepým prokovem vyplněným bezolovnatou slitinou SAC305. Ke stanovení množství LT na jednotku hmotnosti byla použita DSC. LT bylo změřeno i pro slitinu Sn63Pb37. Porovnání těchto hodnot jednoznačně potvrdilo, že přechod z olovnatých slitin na bezolovnaté s velkým zastoupením cínu zapříčinil kromě spousty dalších spolehlivostních problémů i zvýšení potenciálních negativních vlivů spojených s LT, protože jeho hodnota při fázových přechodech je téměř na dvojnásobné úrovni.

Deformace substrátu v okolí zdroje LT byla sledována využitím termomechanického analyzátoru. Na průběhu změny rozměru se LT při tání projevuje zpomalením roztažnosti substrátu v podobě vzniku ploché oblasti. Naopak při tunutí se při uvolnění LT na průběhu z TMA objeví zřetelný opětovný nárůst rozměru připomínající pík v místě monitorování. Výška píku dosáhla 1,6  $\mu\text{m}$  v místě zdroje tepla a 0,3  $\mu\text{m}$  ve vzdálenosti 3 mm od zdroje. Data naměřená během tunutí byla porovnána s numerickým FEM modelem, který byl připraven za účelem snazší predikce chování substrátu v blízkosti slitiny bez nutnosti přípravy vzorků a provedení praktických měření. Na základě srovnání jsme vysledovali vynikající kvantitativní shodu, která potvrzuje, že přechodnou expanzi DPS během ochlazování lze vysvětlit uvolňováním LT z pájecí slitiny během tunutí. Naše výsledky přináší důležité informace využitelné pro návrh sestav DPS, kde příspěvek rekalescence k tepelnému namáhání může vést k selhání pájeného spoje už při jeho tvorbě.

Experimentální studie prezentovaná jako druhá v pořadí byla věnována tepelnému ovlivnění substrátu již při výrobě DPS. Účelem bylo porovnat pevnost vazby mezi pájecí ploškou a substrátem. Zde proběhl i vývoj testovací metody tak, že jsme se po nasazení inovované metody zaměřili konkrétně na studium vazby mezi pryskyřicí nacházející se pod pájecí ploškou a skelnou tkaninou pro různé lamináty a dvě povrchové úpravy. Pájecí plošky byly pokryty povrchovými úpravami OSP a HASL. Do studie byly zahrnuty tři různé lamináty s různou tepelnou odolností. Experimenty studující pevnost vazby byly provedeny při dvou teplotách laminátu, a to při teplotě okolí a teplotě 100 °C. Z výsledků vyplynulo, že teplota při testech není výrazným aspektem ovlivňujícím pevnost vazby. Avšak rozdíly v pevnostech byly dány zejména typem substrátu.

Dále byl hodnocen vliv aplikace povrchové úpravy na termomechanické vlastnosti substrátů. Změny termomechanického chování byly sledovány termomechanickými a dynamickými mechanickými analýzami. Výsledky potvrdily vliv typu laminátu a použité povrchové úpravy na pevnost vazby. Zejména byla pozorována trvalá degradace polymeru způsobená tepelným šokem během aplikace povrchové úpravy HASL u nejméně tepelně odolného laminátu (konvenčního substrátu FR-4). Zde byl pozorován výrazný pokles teploty skelného přechodu, což může z hlediska toho, že takový laminát projde nejméně jedním cyklem

pájení, znamenat vyšší míru rizika poškození například prokovů či jiných částí DPS. Odezva na tepelný šok byla zjištěna rovněž u termomechanických vlastností jiných typů laminátů, ale nejevila se být trvalá ani tak významná.

Prezentované výzkumné studie a shrnuté dosavadní poznatky z dostupných odborných zdrojů ukazují, že i přes relativně dlouho trvajících přesun k bezolovnatému pájení, neustále dochází k novým výskytům nepříznivých jevů v oblasti SMT, které nebyly doposud cíleně řešeny. Ačkoliv jejich dopad nemusí být na první pohled zřejmý a diagnostikovatelný, neznamená to, že se nemůže projevit v budoucnu při provozu zařízení. Proto je zcela na místě upozornit na jevy, které byly předmětem obou studií tak, aby se jim předešlo nebo se alespoň zmírily jejich dopady na spolehlivost DPS.

Problematika latentního tepla, která byla předmětem studia v prvním prezentovaném experimentu, nabízí možnost dalšího pokračování ve studiu. Na konci kapitoly zabývající se experimentem uvolnění LT byl naznačen postup dalšího pokračování ve zkoumání vlivu LT na roztažnost substrátu. Další experimenty se budou tomuto studovanému jevu věnovat z hlediska přítomnosti více zdrojů LT na jednom zkušebním vzorku DPS. Druhou rozsáhlou oblastí výzkumu, která bude předmětem navazující vědecké práce, je vývoj a studium materiálů pro produkci DPS z materiálů získávaných z udržitelných zdrojů. Zde se jedná o tematiku, která disponuje do budoucna značným výzkumným potenciálem.

## 6 SEZNAM PUBLIKACÍ DISERTANTA

### 6.1 Publikace související s tématem disertační práce

#### 6.1.1 Publikace v impaktovaných časopisech

- Froš, D.; Veselý, P.; Zemen, J.; Dušek, K.: *Latent heat induced deformation of PCB substrate: Measurement and simulation*. Case Studies in Thermal Engineering. 2022, 36 ISSN 2214-157X.
  - Podíly: shodně 25 %
  - Bibliometrické indikátory časopisu: JCR 2021 – IF 6,27
    - ▷ THERMODYNAMICS: Q1
- Froš, D.; Dušek, K.; Veselý, P.: *Investigation of Impacts on Printed Circuit Board Laminated Composites Caused by Surface Finish Application*. Polymers. 2021, 13(19), ISSN 2073-4360.
  - Podíly: Froš 40 %, Dušek 30 %, Veselý 30 %
  - Bibliometrické indikátory časopisu: JCR 2020 – IF 4,33
    - ▷ POLYMER SCIENCE: Q1
  - Citace: 2
    - ▷ Lepak-Kuc, S.; Wasilewska, K.; Janczak, D.; Nowicka, T.; Jakubowska, M.: *Conductive Layers on a Shrinkable PET Film by Flexographic Printing*. Materials. 2022, 15(10), ISSN 1996-1944.
    - ▷ Cho S.; Ko Y.: *Study on Effects of Nonlinear Behavior Characteristics of Prepreg Dielectric on Warpage of Substrate under Laminating Process*. Polymers. 2022, 14(3), ISSN 2073-4360.

#### 6.1.2 Publikace – ostatní

- Froš, D.; Dušek, K.: *Bond Strength Test of Soldering Pads with Various Surface Finishes Performed under Different Thermal Conditions*. In: 2020 43rd International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE). New York: IEEE Press, 2020. p. 1-5. International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE). ISSN 2161-2536. ISBN 978-1-7281-6773-2.
  - Podíly: shodně 50 %
- Géczy, A.; Farkas, C.; Kovács, R.; Froš, D.; Veselý, P.; Bonyár, A.: *Biodegradable and Nanocomposite Materials as Printed Circuit Substrates: A Mini-Review*. IEEE Open Journal of Nanotechnology. 2022, 3 182-190. ISSN 2644-1292.
  - Podíly: shodně 16,67 %
  - Bibliometrické indikátory časopisu: JCR 2021
    - ▷ MATERIALS SCIENCE, MULTIDISCIPLINARY: Q3
  - Citace: 3

- ▷ Honarbari, A.; Cataldi, P.; Zych, A.; Merino, D.; Paknezhad, N.; Ceseracciu, L.; Perotto G.; Crepaldi M.; Athanassiou, A.: *A Green Conformable Thermoformed Printed Circuit Board Sourced from Renewable Materials*. ACS Applied Electronic Materials. 2023, 5(9), ISSN 2637-6113.
- ▷ Malinowski, R.; Fiedurek, K.; Rytlewski, P.; Puszczkowska, N.; Kaczor, D.; Stasiek, A.: *The structure and selected properties of poly ( $\epsilon$ -caprolactone)-based biodegradable composites with high calcium carbonate concentration*. Science of The Total Environment. 2023, 867, ISSN 00489697.
- ▷ Himalyan, S.; Gupta, V.: *Biodegradable electronics: a two-decade bibliometric analysis*. Quality & Quantity. 2024, ISSN 1573-7845.

## 6.2 Publikace nesouvisející s tématem disertační práce

### 6.2.1 Publikace v impaktovaných časopisech

- Veselý, P.; Dušek, K.; Froš, D.: *Toward reducing no-clean flux spatter during reflow soldering: Investigating the effect of flux type, solder mask, and solder pad design*. Journal of Manufacturing Processes. 2022, 81 696-706. ISSN 1526-6125.
  - Podíly: Veselý 40 %, Dušek 30 %, Froš 30 %
  - Bibliometrické indikátory časopisu: JCR 2021 – IF 5,68
    - ▷ ENGINEERING, MANUFACTURING: Q2
- Veselý, P.; Froš, D.; Hudec, T.; Sedláček, J.; Ctibor, P.; Dušek, K.: *Dielectric spectroscopy of PETG/TiO<sub>2</sub> composite intended for 3D printing*. Virtual and Physical Prototyping. 2023, 18(1), ISSN 1745-2759.
  - Podíly: Veselý 25 %, Froš 25 %, Hudec 5 %, Sedláček 20 %, Ctibor 20 % Dušek 5 %
  - Bibliometrické indikátory časopisu: JCR 2022 – IF 10,6
    - ▷ ENGINEERING, MANUFACTURING: Q1
    - ▷ MATERIALS SCIENCE, MULTIDISCIPLINARY: Q1

### 6.2.2 Publikace – ostatní

- Veselý, P.; Froš, D.: *Evaluation of Long-term Stability of Bismuth-Tin Solder Joint Properties in Dependence on Reflow Conditions*. In: 2021 44th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE). New York: IEEE Press, 2021. p. 1-7. International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE). ISSN 2161-2528. ISBN 978-1-6654-1477-7.
- Froš, D.; Veselý, P.: *Comparative Study Focused on Mechanical Properties of Solder Joints Considering Solder Pad Surface Finish*. In: 2021 44th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE). New York: IEEE Press, 2021. p. 1-6. International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE). ISSN 2161-2528. ISBN 978-1-6654-1477-7.
- Veselý, P.; Klimtová, M.; Froš, D.: *Electrochemical Migration Issues Related to Improper Solder Mask Application*. In: 2022 45th International Spring Seminar on Electronics

Technology (ISSE). New York: IEEE Press, 2022. International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE). ISSN 2161-2536. ISBN 978-1-6654-6589-2.

- Froš, D.; Veselý, P.: *Thermomechanical Assessment of Novel Composites Intended for Fused Deposition Modeling*. In: 2022 45th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE). New York: IEEE Press, 2022. p. 1-8. International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE). ISSN 2161-2536. ISBN 978-1-6654-6589-2.
- Froš, D.; Králová, I.: *Conductive FDM Filament: Electrical Resistivity Assessment and Sensor Applications*. In: 2023 46th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE). New York: IEEE Press, 2023. International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE). ISSN 2161-2536. ISBN 979-8-3503-3484-5.
- Veselý, P.; Zdráhal, J.; Králová, I.; Klimtová, M.; Froš, D.: *Solderless Component Assembly: Novel Ecological Approach to Electronics Production*. In: 2023 46th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE). New York: IEEE Press, 2023. International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE). ISSN 2161-2536. ISBN 979-8-3503-3484-5.
- Veselý, P.; Froš, D.; Klimtová, M.; Gharaibeh, A.; Medgyes, B.: *Effect of Incorporation of Ceramic Nanoparticles in Bismuth-Tin Solder Paste on Electrochemical Migration*. In: 2023 46th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE). New York: IEEE Press, 2023. International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE). ISSN 2161-2536. ISBN 979-8-3503-3484-5.

## SEZNAM OBRÁZKŮ

<b>Obrázek 1</b> Výběr pryskyřice pro danou aplikaci v závislosti na požadavcích zařízení a ceně. ....	17
<b>Obrázek 2</b> Roztažnost laminátu v ose Z v závislosti na teplotě v intervalu běžném pro bezolovnaté pájení. ....	18
<b>Obrázek 3</b> Stav laminátu při teplotě vzdálené $T_g$ (vlevo) a po překročení $T_g$ (vpravo). [1].....	19
<b>Obrázek 4</b> Schématické znázornění reakce vedoucí ke vzniku monomeru epoxidové pryskyřice....	22
<b>Obrázek 5</b> Kyanát ester bisfenolu A. ....	25
<b>Obrázek 6</b> Znázornění monomeru LCP. ....	27
<b>Obrázek 7</b> LCP s pevnými segmenty mající tendenci se vzájemně zarovnávat při smykovém napětí. [38].....	28
<b>Obrázek 8</b> Ukázka různých typů skelné tkaniny. ....	30
<b>Obrázek 9</b> Postup při výrobě plátovaného laminátu. [5].....	33
<b>Obrázek 10</b> Chronologické řazení kroků výroby oboustranné DPS. ....	36
<b>Obrázek 11</b> Geometrie břitů šroubovitého vrtáku. ....	37
<b>Obrázek 12</b> Typy (mikro)vias.....	38
<b>Obrázek 13</b> Proces fotolitografie. ....	39
<b>Obrázek 14</b> Vysvětlení faktoru leptání. ....	42
<b>Obrázek 15</b> Způsoby designu NM: a) copper-defined pájecí ploška, b) solder mask-defined pájecí ploška. ....	45
<b>Obrázek 16</b> Znázornění odbourávání měděné plošky („myší kousnutí“). [91] .....	50
<b>Obrázek 17</b> Nanášení imerzního stříbra: a) běžná výměnná reakce, b) reakce inklinující ke korozi. [91].....	51
<b>Obrázek 18</b> Klasifikace plastů na základě jejich původu a biodegradability. [100].....	57
<b>Obrázek 19</b> Znázornění ECM – růst dendritu. ....	64
<b>Obrázek 20</b> Formace CAF mezi různými vodivými útvary na DPS. ....	66
<b>Obrázek 21</b> Potencionální následky „warpage“ efektu. [147] .....	67
<b>Obrázek 22</b> Souvislost mezi tvorbou „head-in-pillow“ jevu a teplotním profilem pájecího procesu. [152].....	68
<b>Obrázek 23</b> Vývod BGA připájený k DPS vykazující defekt „pad cratering“. [152] .....	69
<b>Obrázek 24</b> „Pad cratering“ s prasklinou vzniklou ve vodivé cestě. [158].....	69
<b>Obrázek 25</b> Oblasti selhání při zkoušce tahem prostřednictvím pinu. [158] .....	70
<b>Obrázek 26</b> Defekty vyskytující se v substrátu DPS. [164].....	71
<b>Obrázek 27</b> Možná místa selhání PTH. ....	72
<b>Obrázek 28</b> Struktura mikrovia. ....	74
<b>Obrázek 29</b> Příklady vad/selhání mikrovias: a) nedostatečná ablace pryskyřice, b) nesprávně provedený „desmearing“, c) prasknutí v kolenu. (převzato z [1]) .....	75
<b>Obrázek 30</b> Ukázka „black pad“ efektu. (převzato z [182] ) .....	76
<b>Obrázek 31</b> Testovací komora DSC zařízení. ....	79
<b>Obrázek 32</b> Výsledná křivka DSC při měření semikrystalického polymeru. ....	79
<b>Obrázek 33</b> Standardní průběhy veličin získané při DTA. ....	80
<b>Obrázek 34</b> TGA substrátu FR-4. ....	81
<b>Obrázek 35</b> Stanovení $T_g$ dle norem (ČSN EN a IPC). ....	82
<b>Obrázek 36</b> Alternativní způsob určení $T_g$ při TMA. ....	82
<b>Obrázek 37</b> DMA diagram s vyznačenými oblastmi stavu polymeru. ....	85
<b>Obrázek 38</b> Uvolnění latentního tepla u čistého cínu. [192].....	86
<b>Obrázek 39</b> Uvolňování tepelné energie z lokálních nukleačních center a její šíření do prostoru. [191].....	86
<b>Obrázek 40</b> Teplotní profil pájecí slitiny s projevy latentního tepla při ohřevu a chladnutí. [191]...	87
<b>Obrázek 41</b> Design testovacího vzorku: a) pohled v řezu, b) horní pohled.....	90

<b>Obrázek 42</b> Teplotní profil pájecí pece Mistral 260. ....	90
<b>Obrázek 43</b> Průřez zařízením s osovou symetrií – materiály a okrajové podmínky jsou označeny barvami a červenými přerušovanými čarami. Trojúhelníková síť s variabilní hustotou. ....	92
<b>Obrázek 44</b> DSC průběhy získané pro čistou SAC305 slitinu a slepou via naplněnou toutéž slitinou. ....	95
<b>Obrázek 45</b> Výsledek TMA – sonda překrývající celý prokov. ....	96
<b>Obrázek 46</b> Projevy latentního tepla v různých vzdálenostech od prokovu. ....	96
<b>Obrázek 47</b> Ilustrace umístění sondy během TMA: a) sonda přes celý slepý prokov, b) sonda na hraně prokovu – odpovídá poz. A na Obrázku 43 a 50, c) sonda na podložce DPS – odpovídá poz. B na Obrázku 43 a 50. ....	97
<b>Obrázek 48</b> Teplota v pozici A a na hranici oblasti simulace (řízený lineární pokles) během chlazení. ....	98
<b>Obrázek 49</b> Výsledky simulace: a) teplota na povrchu oblasti simulace, b) změna rozměru (posunutí $u_z$ ) ve svislém směru, c) změna rozměru v příčném řezu vzorku. ....	99
<b>Obrázek 50</b> Deformace (posunutí $u_z$ ) v pozicích A a B v závislosti na teplotě. ....	100
<b>Obrázek 51</b> Design vzorku pro analýzu vlivu LT z několika zdrojů. ....	102
<b>Obrázek 52</b> TMA vzorku se všemi zaplněnými prokovy. ....	102
<b>Obrázek 53</b> Metodologicko-motivační souhrn studie. ....	104
<b>Obrázek 54</b> Metody pro hodnocení „pad cratering“ defektu: (a) stříh kuličky; b) tažení kuličky; c) tažení za pin. ....	105
<b>Obrázek 55</b> Návrh destiček tvořících zkušební vzorek. ....	107
<b>Obrázek 56</b> Umístění vzorku při provádění mechanických testů: a) Metoda I; b) Metoda II. ....	107
<b>Obrázek 57</b> Návrh destičky pro testování Metodou II. ....	108
<b>Obrázek 58</b> Princip Metody II. ....	108
<b>Obrázek 59</b> Teplotní profil – pájení pinových konektorů/měděných nýtů. ....	109
<b>Obrázek 60</b> Výsledky zkoušky tahem – Metoda I. ....	110
<b>Obrázek 61</b> Formy separace pájecí plošky. ....	111
<b>Obrázek 62</b> Závislost síly na časovém průběhu zkoušky. ....	111
<b>Obrázek 63</b> Způsob oddělení pájecí plošky za použití testovací Metody II: a) Tg1; b) Tg2; c) Tg3. ....	111
<b>Obrázek 64</b> Objasnění značení vzorků. ....	112
<b>Obrázek 65</b> Výsledky zkoušky tahem – Metoda II: (a) teplota okolí; (b) 100 °C. ....	112
<b>Obrázek 66</b> Porovnání výsledků s ohledem na teplotu testování. ....	113
<b>Obrázek 67</b> TMA substrátu Tg1 a příslušné povrchové úpravy: (a) HASL; (b) OSP; (c) HASL po druhém přetavení; (d) OSP po druhém přetavení. ....	115
<b>Obrázek 68</b> DMA substrátu Tg1 a příslušné povrchové úpravy: (a) HASL; (b) OSP; (c) HASL po druhém přetavení; (d) OSP po druhém přetavení. ....	116
<b>Obrázek 69</b> TMA pro substrát Tg2 a obě povrchové úpravy. ....	117
<b>Obrázek 70</b> DMA pro substrát Tg2 a obě povrchové úpravy. ....	118
<b>Obrázek 71</b> TMA tepelně nejodolnějšího substrátu. ....	118
<b>Obrázek 72</b> DMA substrátu s označením Tg3 s povrchovou úpravou: (a) HASL; (b) OSP. ....	119



## SEZNAM TABULEK

<b>Tabulka 1</b> Příklady hodnot průrazného napětí. [5].....	19
<b>Tabulka 2</b> Vlastnosti pryskyřic pro pokročilé aplikace v porovnání s epoxidovou pro běžnou FR-4. [41].....	29
<b>Tabulka 3</b> Značení vybraných laminátů.....	32
<b>Tabulka 4</b> Přehledová tabulka s výhodami a nevýhodami jednotlivých povrchových úprav. [89], [90].....	53
<b>Tabulka 5</b> Materiálové vlastnosti biopolymerů. [99] .....	58
<b>Tabulka 6</b> Přehled kompozitů obsahující materiály rostlinného původu.....	60
<b>Tabulka 7</b> Příklady provedených studií zahrnující zkoušky PTH tepelným cyklováním. ....	73
<b>Tabulka 8</b> Přehled termických analýz. ....	77
<b>Tabulka 9</b> Oblasti aplikace DMA a konkrétní případy využití.....	83
<b>Tabulka 10</b> Vstupní materiálové parametry použité v modelu. ....	93
<b>Tabulka 11</b> Množství LT pro obě fázové změny v J/g – pájecí slitina SAC a SnPb.....	94
<b>Tabulka 12</b> Shrnutí dílčích motivací jednotlivých kroků a částí studie.....	105
<b>Tabulka 13</b> Specifikace studovaných laminátů (pre-pregů). ....	108
<b>Tabulka 14</b> Naměřené a vypočtené hodnoty.....	113
<b>Tabulka 15</b> Teploty skelného přechodu stanovené prostřednictvím TMA. ....	115

## SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

<b>APS</b>	– peroxodisíran amonný	<b>LPISM</b>	– liquid photo-imageable solder mask (kapalná fotocitlivá nepájivá maska)
<b>BGA</b>	– ball grid array	<b>LT</b>	– latentní teplo
<b>BT</b>	– bismaleimid-triazin	<b>NEMA</b>	– National Electrical Manufacturing Association
<b>CA</b>	– cellulose acetate (acetát celulózy)	<b>NM</b>	– nepájivá maska
<b>CAF</b>	– conductive anodic filament (vodivá anodická vlákna)	<b>OSP</b>	– organic solder preservative (organický pájitelný ochranný materiál)
<b>CNC</b>	– computer numerical control (počítačové číslicové řízení)	<b>PLA</b>	– polylactic acid (kyselina polymléčná)
<b>CTE, <math>\alpha</math></b>	– koeficient (lineární) tepelné roztažnosti	<b>PPE</b>	– polyfenylen ether
<b>DFSM</b>	– dry film solder mask (suchá nepájivá maska)	<b>PPO</b>	– polyfenylenoxid
<b>DGEBA</b>	– bisfenol A-diglycidylether	<b>PPS</b>	– polyfenylen sulfid
<b>DIL</b>	– dilatometrie	<b>PPTA</b>	– poly (p-fenylen-tereftalamid)
<b>DMA</b>	– dynamická mechanická analýza	<b>PTFE</b>	– polytetrafluoretylen
<b>DPS</b>	– deska plošného spoje	<b>PTH</b>	– plated through-hole (pokovený otvor – prokov)
<b>DSC</b>	– diferenční snímací kalorimetrie	<b>RFID</b>	– radio frequency identification
<b>DTA</b>	– diferenční termická analýza	<b>SMD</b>	– surface mount technology (technologie povrchové montáže)
<b>E'</b>	– elastický modul	<b>TA</b>	– termická analýza
<b>E''</b>	– ztrátový modul	<b>T<sub>g</sub></b>	– teplota skelného přechodu
<b>E°</b>	– standardní redoxní potenciál	<b>TGA/TA</b>	– termogravimetrická analýza
<b>ECM</b>	– electrochemical migration (elektrochemická migrace)	<b>tg<math>\delta</math></b>	– ztrátový činitel
<b>ENIG</b>	– electroless nickel immersion gold (imerzní zlato)	<b>THT</b>	– through-hole technology (technologie děrové montáže)
<b>FEM</b>	– finite element method (metoda konečných prvků)	<b>TMA</b>	– termomechanická analýza
<b>GFTE</b>	– glukofuranosa	<b>TO</b>	– teplota okolí
<b>GPTE</b>	– glukopyranosa	<b>WC</b>	– karbid wolframu
<b>HASL</b>	– hot air solder levelling	<b>ZT</b>	– zvýšená teplota
<b>HDI</b>	– high-density interconnection (propojení s vysokou hustotou)		
<b>HSS</b>	– high-speed steel (rychlořezná ocel)		
<b>ImAg</b>	– imerzní stříbro		
<b>IMC</b>	– intermetallic compound (intermetalická sloučenina)		
<b>ImSn</b>	– imerzní cín		
<b>IPC</b>	– Institute of Printed Circuits		
<b>LCP</b>	– liquid crystal polymer (polymer z tekutých krystalů)		
<b>LDI</b>	– laser direct imaging (přímý laserový osvit)		

## REFERENCE

- [1] B. Birch, „Reliability testing for microvias in printed wire boards”, *Circuit World*, roč. 35, č. 4, s. 3–17, lis. 2009, doi: 10.1108/03056120911002361.
- [2] R. Polanský, V. Mentlík, P. Prosr, a J. Sušir, „Influence of thermal treatment on the glass transition temperature of thermosetting epoxy laminate”, *Polymer Testing*, roč. 28, č. 4, s. 428–436, čer. 2009, doi: 10.1016/j.polymertesting.2009.03.004.
- [3] Lili Ma, B. Sood, a M. Pecht, „Effect of Moisture on Thermal Properties of Halogen-Free and Halogenated Printed-Circuit-Board Laminates”, *IEEE Trans. Device Mater. Reliab.*, roč. 11, č. 1, s. 66–75, bře. 2011, doi: 10.1109/TDMR.2011.2106785.
- [4] B. Sood, R. Sanapala, D. Das, M. Pecht, C. Y. Huang, a M. Y. Tsai, „Comparison of Printed Circuit Board Property Variations in Response to Simulated Lead-Free Soldering”, *IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf.*, roč. 33, č. 2, s. 98–111, dub. 2010, doi: 10.1109/TEPM.2010.2042453.
- [5] R. S. Khandpur, *Printed circuit boards: design, fabrication, assembly and testing*. New York: McGraw-Hill, 2006.
- [6] B. Yang, V. Kozey, S. Adanur, a S. Kumar, „Bending, compression, and shear behavior of woven glass fiber-epoxy composites”, *Composites Part B: Engineering*, roč. 31, č. 8, s. 715–721, led. 2000, doi: 10.1016/S1359-8368(99)00052-9.
- [7] P. Hou *et al.*, „Failure mechanism of glass-fiber reinforced laminates influenced by the copper film in three-point bending”, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, roč. 84, s. 368–377, srp. 2018, doi: 10.1016/j.ijadhadh.2018.05.006.
- [8] M. Assarar, D. Scida, A. El Mahi, C. Poilâne, a R. Ayad, „Influence of water ageing on mechanical properties and damage events of two reinforced composite materials: Flax-fibres and glass-fibres”, *Materials & Design*, roč. 32, č. 2, s. 788–795, úno. 2011, doi: 10.1016/j.matdes.2010.07.024.
- [9] B. Abdel-Magid, S. Ziaee, K. Gass, a M. Schneider, „The combined effects of load, moisture and temperature on the properties of E-glass/epoxy composites”, *Composite Structures*, roč. 71, č. 3–4, s. 320–326, pro. 2005, doi: 10.1016/j.compstruct.2005.09.022.
- [10] J.-B. Park, K.-H. Wie, J.-S. Park, a S.-H. Ahn, „Evaluation of machinability in the micro end milling of printed circuit boards”, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*, roč. 223, č. 11, s. 1465–1474, lis. 2009, doi: 10.1243/09544054JEM1427.
- [11] J. Chae, S. S. Park, a T. Freiheit, „Investigation of micro-cutting operations”, *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, roč. 46, č. 3–4, s. 313–332, bře. 2006, doi: 10.1016/j.ijmactools.2005.05.015.
- [12] J. Zhang, T. Li, H. Wang, Y. Liu, a Y. Yu, „Monitoring extent of curing and thermal-mechanical property study of printed circuit board substrates”, *Microelectronics Reliability*, roč. 54, č. 3, s. 619–628, bře. 2014, doi: 10.1016/j.microrel.2013.11.010.
- [13] M. Goosey a M. Poole, „An introduction to high performance laminates and the importance of using optimised chemical processes in PCB fabrication”, *Circuit World*, roč. 30, č. 4, s. 34–39, pro. 2004, doi: 10.1108/03056120410539894.
- [14] S. Shi, P. Tortorici, S. Vadlamani, a P. Chatterjee, „Fundamentals of Advanced Materials and Processes in Organic Substrate Technology”, in *3D Microelectronic Packaging*, roč. 64, Y. Li a D. Goyal, Ed., in Springer Series in Advanced Microelectronics, vol. 64., Singapore: Springer Singapore, 2021, s. 397–429. doi: 10.1007/978-981-15-7090-2\_14.
- [15] S. Khan, „Comparison of the dielectric constant and dissipation factors of non-woven aramid/FR4 and glass/FR4 laminates”, *Circuit World*, roč. 26, č. 2, s. 33–37, čer. 2000, doi: 10.1108/03056120010310909.
- [16] M. W. Jawitz a M. J. Jawitz, *Materials for rigid and flexible printed wiring boards*. in Electrical and computer engineering, no. 131. Boca Raton, FL: Taylor & Francis, 2007.
- [17] X. Zhou, J. Guo, W. Zhang, P. Zhou, J. Deng, a K. Lin, „Tetrabromobisphenol A contamination and emission in printed circuit board production and implications for human exposure”, *Journal of Hazardous Materials*, roč. 273, s. 27–35, kvě. 2014, doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.03.003.
- [18] I. Ogura a Y. Takahashi, „Multi-functional Epoxy Resins Performing High Thermal Resistance with Good Flow-ability based on Dimeric Naphthols”, *High Performance Polymers*, roč. 22, č. 7, s. 834–847, lis. 2010, doi: 10.1177/0954008309347638.
- [19] K. Zhang, Q. Zhuang, Y. Zhou, X. Liu, G. Yang, a Z. Han, „Preparation and properties of novel low dielectric constant benzoxazole-based polybenzoxazine”, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, roč. 50, č. 24, s.

- 5115–5123, pro. 2012, doi: 10.1002/pola.26344.
- [20] P. Tsotra, F. Setiabudi, a U. Weidmann, „Benzoxazine chemistry: a new material to meet fire retardant challenges of aerospace interiors applications", *Huntsman Advanced Material GmbH*, roč. 299, 2008.
- [21] S. H. Lee, K. S. Kim, J. H. Shim, a C.-H. Ahn, „High-Performance Printed Circuit Board Materials Based on Benzoxazine and Epoxy Blend System", *Macromol. Res.*, roč. 26, č. 4, s. 388–393, dub. 2018, doi: 10.1007/s13233-018-6046-7.
- [22] D. Shaddock a L. Yin, „Reliability of High Temperature Laminates", *Additional Conferences (Device Packaging, HiTEC, HiTEN, and CICMT)*, roč. 2015, č. HiTEN, s. 000100–000110, led. 2015, doi: 10.4071/HiTEN-Session3b-Paper3b\_1.
- [23] M. G. Pecht, H. Ardebili, A. A. Shukla, J. K. Hagge, a D. Jennings, „Moisture ingress into organic laminates", *IEEE Trans. Comp. Packag. Technol.*, roč. 22, č. 1, s. 104–110, bře. 1999, doi: 10.1109/6144.759359.
- [24] A. Bulletti, L. Capineri, M. Materassi, a B. D. Dunn, „Surface Resistivity Characterization of New Printed Circuit Board Materials for Use in Spacecraft Electronics", *IEEE Trans. Electron. Packag. Manufact.*, roč. 30, č. 2, s. 115–122, dub. 2007, doi: 10.1109/TEPM.2007.899075.
- [25] O. Aviño-Salvado, W. Sabbah, C. Buttay, H. Morel, a P. Bevilacqua, „Evaluation of Printed-Circuit Board Materials for High-Temperature Operation", *Journal of Microelectronics and Electronic Packaging*, roč. 14, č. 4, s. 166–171, říj. 2017, doi: 10.4071/imaps.516313.
- [26] Y. Ji, Y. Zhang, P. Wang, Y. Li, a J. Sui, „Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Resins Modified by a Novel Thermoplastic-polyimide", *Fibers Polym.*, roč. 22, č. 1, s. 205–212, led. 2021, doi: 10.1007/s12221-021-9142-x.
- [27] A. Salunke, S. Sasidharan, J. Cherukattu Gopinathapanicker, B. Kandasubramanian, a A. Anand, „Cyanate Ester—Epoxy Blends for Structural and Functional Composites", *Ind. Eng. Chem. Res.*, roč. 60, č. 8, s. 3260–3277, bře. 2021, doi: 10.1021/acs.iecr.0c05008.
- [28] G. Wu *et al.*, „Synthesis of a bismaleimide/cyanate ester copolymer containing phenolphthalein functional group with excellent dielectric properties and thermally stable", *J Polym Res*, roč. 21, č. 12, s. 615, pro. 2014, doi: 10.1007/s10965-014-0615-0.
- [29] R. J. Iredale, C. Ward, a I. Hamerton, „Modern advances in bismaleimide resin technology: A 21st century perspective on the chemistry of addition polyimides", *Progress in Polymer Science*, roč. 69, s. 1–21, čer. 2017, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2016.12.002.
- [30] S. J. Wu, T. K. Lin, a S. S. Shyu, „Cure behavior, morphology, and mechanical properties of the melt blends of epoxy with polyphenylene oxide", *J. Appl. Polym. Sci.*, roč. 75, č. 1, s. 26–34, led. 2000, doi: 10.1002/(SICI)1097-4628(20000103)75:1<26:AID-APP4>3.0.CO;2-3.
- [31] C.-T. Su, K.-Y. Lin, T.-J. Lee, a M. Liang, „Preparation, characterization and curing properties of epoxy-terminated poly(alkyl-phenylene oxide)s", *European Polymer Journal*, roč. 46, č. 7, s. 1488–1497, čvc. 2010, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2010.04.016.
- [32] S. Ehrler, „Properties of new printed circuit board base materials", *Circuit World*, roč. 28, č. 4, s. 38–45, pro. 2002, doi: 10.1108/03056120210431534.
- [33] S. Ebnesaajjad, *Fluoroplastics: the definitive user's guide and databook*, 2nd edition. in PDL handbook series. Oxford, UK: William Andrew, 2015.
- [34] F. Huang, Y. Yuan, Z. Jiang, B. Tang, a S. Zhang, „Microstructures and properties of glass fiber reinforced PTFE composite substrates with laminated construction", *Mater. Res. Express*, roč. 6, č. 7, s. 075305, dub. 2019, doi: 10.1088/2053-1591/ab11f2.
- [35] N. Anagreh, L. Dorn, a C. Bilke-Krause, „Low-pressure plasma pretreatment of polyphenylene sulfide (PPS) surfaces for adhesive bonding", *International Journal of Adhesion and Adhesives*, roč. 28, č. 1–2, s. 16–22, led. 2008, doi: 10.1016/j.ijadhadh.2007.03.003.
- [36] Z. Cao, Y.-I. Hsu, A. Koizumi, H. Asahara, T.-A. Asoh, a H. Uyama, „Surface modification of poly(phenylene sulfide) using photoinitiated chlorine dioxide radical as an oxidant", *Polym J*, roč. 53, č. 11, s. 1231–1239, lis. 2021, doi: 10.1038/s41428-021-00544-5.
- [37] K. Kim, H. Oh, D. Kwon, J. Lee, a J. Kim, „Polyphenylene sulfide/liquid crystal polymer blend system for laser direct structuring and electroless plating applications", *Composites Part B: Engineering*, roč. 166, s. 742–748, čer. 2019, doi: 10.1016/j.compositesb.2019.02.065.
- [38] T. Zhang, W. Johnson, B. Farrell, F. Miller, B. Rd, a M. S. Lawrence, „Advanced Packaging Using Liquid Crystalline Polymer (LCP) Substrates", in *Proceedings of the 35th International Symposium on Microelectronics, Denver, CO, USA, 2002*, s. 4–6.

- [39] Z. Zhou *et al.*, „Flexible Liquid Crystal Polymer Technologies from Microwave to Terahertz Frequencies”, *Molecules*, roč. 27, č. 4, s. 1336, úno. 2022, doi: 10.3390/molecules27041336.
- [40] B. Farrell a M. St Lawrence, „The processing of liquid crystalline polymer printed circuits”, in *52nd Electronic Components and Technology Conference 2002. (Cat. No.02CH37345)*, San Diego, CA, USA: IEEE, 2002, s. 667–671. doi: 10.1109/ECTC.2002.1008168.
- [41] R. E. Hester a R. M. Harrison, Ed., *Electronic waste management: design, analysis and application*. in Issues in environmental science and technology, no. 27. Cambridge: RSC Publ., Royal Soc. of Chemistry, 2009.
- [42] G. Brist a G. Long, „Advanced Print Circuit Board Materials”, in *Materials for Advanced Packaging*, D. Lu a C. P. Wong, Ed., Boston, MA: Springer US, 2009, s. 273–306. doi: 10.1007/978-0-387-78219-5\_8.
- [43] J. F. J. Veldhuijzen Van Zanten, G. A. Schuerink, A. H. J. Tullemans, R. Legtenberg, a W. W. Wits, „Method to determine thermoelastic material properties of constituent and copper-patterned layers of multilayer printed circuit boards”, *J Mater Sci: Mater Electron*, roč. 29, č. 6, s. 4900–4914, bř. 2018, doi: 10.1007/s10854-017-8449-2.
- [44] B. Chen, R. Yao, H. Wang, K. Geng, a J. Li, „Effect of Fiber Weave Structure in Printed Circuit Boards on Signal Transmission Characteristics”, *Applied Sciences*, roč. 9, č. 2, s. 353, led. 2019, doi: 10.3390/app9020353.
- [45] Y. Kuo a S.-H. Chen, „Parameters Adjustment Optimization for Prepreg of Copper Clad Laminate Based on Virtual Metrology”, *Applied Sciences*, roč. 10, č. 23, s. 8488, lis. 2020, doi: 10.3390/app10238488.
- [46] A. Rudajevová a K. Dušek, „Influence of Manufacturing Mechanical and Thermal Histories on Dimensional Stabilities of FR4 Laminate and FR4/Cu-Plated Holes”, *Materials*, roč. 11, č. 11, s. 2114, říj. 2018, doi: 10.3390/ma1112114.
- [47] V. M. Drakonakis, J. C. Seferis, a C. C. Doumanidis, „Curing Pressure Influence of Out-of-Autoclave Processing on Structural Composites for Commercial Aviation”, *Advances in Materials Science and Engineering*, roč. 2013, s. 1–14, 2013, doi: 10.1155/2013/356824.
- [48] E. Aoyama, H. Nobe, a T. Hirogaki, „Drilled hole damage of small diameter drilling in printed wiring board”, *Journal of Materials Processing Technology*, roč. 118, č. 1–3, s. 436–441, pro. 2001, doi: 10.1016/S0924-0136(01)00874-3.
- [49] H. Watanabe, H. Tsuzaka, a M. Masuda, „Microdrilling for printed circuit boards (PCBs)—Influence of radial run-out of microdrills on hole quality”, *Precision Engineering*, roč. 32, č. 4, s. 329–335, říj. 2008, doi: 10.1016/j.precisioneng.2008.02.004.
- [50] A. M. Abrão, P. E. Faria, J. C. C. Rubio, P. Reis, a J. P. Davim, „Drilling of fiber reinforced plastics: A review”, *Journal of Materials Processing Technology*, roč. 186, č. 1–3, s. 1–7, kvě. 2007, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2006.11.146.
- [51] X. Zheng, D. Dong, L. Huang, X. Wang, a M. Chen, „Investigation of tool wear mechanism and tool geometry optimization in drilling of PCB fixture hole”, *Circuit World*, roč. 39, č. 4, s. 195–203, lis. 2013, doi: 10.1108/CW-06-2013-0021.
- [52] L. A. Kudla, „Deformations and Strength of Miniature Drills”, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*, roč. 220, č. 3, s. 389–396, bř. 2006, doi: 10.1243/095440505X69346.
- [53] M. S. Cheong, D.-W. Cho, a K. F. Ehmann, „Identification and control for micro-drilling productivity enhancement”, *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, roč. 39, č. 10, s. 1539–1561, říj. 1999, doi: 10.1016/S0890-6955(99)00019-X.
- [54] B. Y. Lee, H. S. Liu, a Y. S. Tarn, „An abductive network for predicting tool life in drilling”, *IEEE Trans. on Ind. Applicat.*, roč. 35, č. 1, s. 190–195, úno. 1999, doi: 10.1109/28.740864.
- [55] M. M. Okasha, N. Driver, P. T. Mativenga, a L. Li, „Mechanical microdrilling of negative-tapered laser-predrilled holes: a new approach for burr minimization”, *Int J Adv Manuf Technol*, roč. 61, č. 1–4, s. 213–225, čvc. 2012, doi: 10.1007/s00170-011-3714-7.
- [56] X. Liang *et al.*, „Mechanical drilling of PCB micro hole and its application in micro ultrasonic powder molding”, *Circuit World*, roč. 41, č. 2, s. 87–94, kvě. 2015, doi: 10.1108/CW-12-2014-0057.
- [57] L. Fu, J. Qu, a H. Chen, „Mechanical drilling of printed circuit boards: the state-of-the-art”, *Circuit World*, roč. 33, č. 4, s. 3–8, lis. 2007, doi: 10.1108/03056120710836882.
- [58] H. Shi, X. Liu, a Y. Lou, „Materials and micro drilling of high frequency and high speed printed circuit board: a review”, *Int J Adv Manuf Technol*, roč. 100, č. 1–4, s. 827–841, led. 2019, doi: 10.1007/s00170-018-2711-5.

- [59] M. Hasan, J. Zhao, a Z. Jiang, „A review of modern advancements in micro drilling techniques", *Journal of Manufacturing Processes*, roč. 29, s. 343–375, říj. 2017, doi: 10.1016/j.jmapro.2017.08.006.
- [60] F. Liu, R. Zhang, G. Khurana, B. H. Deprospo, R. R. Tummala, a M. Swaminathan, „Smaller Microvias for Packaging Interconnects by Picosecond UV Laser With a Nanometer Metal Barrier Layer: A Feasibility Study", *IEEE Trans. Compon., Packag. Manufact. Technol.*, roč. 10, č. 8, s. 1411–1418, srp. 2020, doi: 10.1109/TCPMT.2020.3011373.
- [61] R. Barbucha a J. Mizeraczyk, „Recent progress in direct exposure of interconnects on PCBs", *Circuit World*, roč. 42, č. 1, s. 42–47, úno. 2016, doi: 10.1108/CW-10-2015-0050.
- [62] R. Barbucha, M. Kocik, J. Mizeraczyk, G. Koziół, a J. Borecki, „Comparison between conventional and laser method of imaging tracks on PCB", prezentováno v SPIE Proceedings, W. Wolinski, Z. Jankiewicz, a R. S. Romaniuk, Ed., úno. 2006, s. 65980I–65980I–6. doi: 10.1117/12.726550.
- [63] O. Cakir, „Copper etching with cupric chloride and regeneration of waste etchant", *Journal of Materials Processing Technology*, roč. 175, č. 1–3, s. 63–68, čer. 2006, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2005.04.024.
- [64] K. Shah, K. Gupta, a B. Sengupta, „Reclamation of copper from spent ammoniacal Printed Circuit Board (PCB) etch solutions", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, roč. 6, č. 2, s. 2874–2880, dub. 2018, doi: 10.1016/j.jece.2018.04.044.
- [65] O. Šimek, „Nejmodernější trendy ve výrobě složitých plošných spojů", *DPS Elektronika od A do Z*, roč. 2014, č. 5, Viděno: 2. červen 2023. [Online]. Dostupné z: <https://www.dps-az.cz/vyroba/id:12040/nejmodernejsi-trendy-ve-vyrobe-slozitych-plosnych-spoju>
- [66] F. Vasilyev, „The influence of the PCB design and the process of their manufacturing on the possibility of a defect-free production", *ELECTROTECHNICAL REVIEW*, roč. 1, č. 3, s. 93–98, bř. 2021, doi: 10.15199/48.2021.03.18.
- [67] W. Y. L. Lim, M. Jaafar, K. M. Ku Ishak, K. Chinniah, a W. K. Chan, „Recent developments in advanced polymeric materials for solder mask application: Progress and challenges", *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, roč. 8, č. 3, s. 100567, zář. 2023, doi: 10.1016/j.jsamd.2023.100567.
- [68] N. Matsumura, A. Shimada, a K. Yamanaka, „Development of Liquid Solder Resist Based on Polyimide", *J. Photopol. Sci. Technol.*, roč. 22, č. 4, s. 437–439, 2009, doi: 10.2494/photopolymer.22.437.
- [69] P. Veselý, D. Bušek, O. Krammer, a K. Dušek, „Analysis of no-clean flux spatter during the soldering process", *Journal of Materials Processing Technology*, roč. 275, s. 116289, led. 2020, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2019.116289.
- [70] M. Kozak, P. Vesely, a K. Dusek, „Analysis of solder mask roughness and stencil shape influence on void formation in solder joints", *Weld World*, roč. 67, č. 5, s. 1347–1355, kvě. 2023, doi: 10.1007/s40194-023-01505-7.
- [71] K. Piotrowska, R. U. Din, M. S. Jellesen, a R. Ambat, „Effect of Solder Mask Surface Chemistry and Morphology on the Water Layer Formation Under Humid Conditions", *IEEE Trans. Compon., Packag. Manufact. Technol.*, roč. 8, č. 10, s. 1756–1768, říj. 2018, doi: 10.1109/TCPMT.2018.2792047.
- [72] Dror Milgrom, „Evolving into the age of digital ink jet solder mask printing", in *2009 4th International Microsystems, Packaging, Assembly and Circuits Technology Conference*, Taipei, Taiwan: IEEE, říj. 2009, s. 89–92. doi: 10.1109/IMPACT.2009.5382174.
- [73] P. Veselý, K. Dušek, a D. Froš, „Toward reducing no-clean flux spatter during reflow soldering: Investigating the effect of flux type, solder mask, and solder pad design", *Journal of Manufacturing Processes*, roč. 81, s. 696–706, zář. 2022, doi: 10.1016/j.jmapro.2022.07.027.
- [74] E. Huttunen-Saarivirta, „Observations on the uniformity of immersion tin coatings on copper", *Surface and Coatings Technology*, roč. 160, č. 2–3, s. 288–294, říj. 2002, doi: 10.1016/S0257-8972(02)00412-7.
- [75] S. Castaldi, D. Fritz, a R. Schaeffer, „Limits of copper plating in high aspect ratio microvias", *Circuit World*, roč. 25, č. 2, s. 35–40, čer. 1999, doi: 10.1108/03056129910258324.
- [76] L. W. Cheat a L. S. Sing, „Copper Discoloration: Correlation Between Copper Oxidation States and Their Colors", in *2018 IEEE International Symposium on the Physical and Failure Analysis of Integrated Circuits (IPFA)*, Singapore: IEEE, čvc. 2018, s. 1–3. doi: 10.1109/IPFA.2018.8452577.
- [77] M. Ramirez, L. Henneken, a S. Virtanen, „Oxidation kinetics of thin copper films and wetting behaviour of copper and Organic Solderability Preservatives (OSP) with lead-free solder", *Applied Surface Science*, roč. 257, č. 15, s. 6481–6488, kvě. 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.02.048.
- [78] R. Asghar, F. Rehman, A. Aman, K. Iqbal, a A. A. Nawaz, „Defect minimization and process improvement in SMT lead-free solder paste printing: a comparative study", *SSMT*, roč. 32, č. 1, s. 1–9, zář. 2019, doi: 10.1108/SSMT-05-2019-0019.

- [79] M. N. Collins, J. Punch, a R. Coyle, „Surface finish effect on reliability of SAC 305 soldered chip resistors", *Soldering & Surface Mount Technology*, roč. 24, č. 4, s. 240–248, zář. 2012, doi: 10.1108/09540911211262520.
- [80] S. Hamasha *et al.*, „Effect of Surface Finish and High Bi Solder Alloy on Component Reliability in Thermal Cycling", in *2018 IEEE 68th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, San Diego, CA: IEEE, kvě. 2018, s. 2032–2040. doi: 10.1109/ECTC.2018.00305.
- [81] S. Su, M. Jian, a S. Hamasha, „Effects of Surface Finish on the Shear Fatigue of SAC-Based Solder Alloys", *IEEE Trans. Compon., Packag. Manufact. Technol.*, roč. 10, č. 3, s. 457–466, bře. 2020, doi: 10.1109/TCPMT.2019.2942806.
- [82] K. Dusek, D. Busek, M. Slavata, a A. Rudajevova, „Surface finish influence on PCB contamination by flux spattering effect", in *2015 38th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE)*, Eger, Hungary: IEEE, kvě. 2015, s. 241–244. doi: 10.1109/ISSE.2015.7247998.
- [83] P. Wild, T. Grozinger, D. Lorenz, a A. Zimmermann, „Void Formation and Their Effect on Reliability of Lead-Free Solder Joints on MID and PCB Substrates", *IEEE Trans. Rel.*, roč. 66, č. 4, s. 1229–1237, pro. 2017, doi: 10.1109/TR.2017.2759231.
- [84] B. Illés, B. Horváth, A. Géczy, O. Krammer, a K. Dušek, „Corrosion-induced tin whisker growth in electronic devices: a review", *SSMT*, roč. 29, č. 1, s. 59–68, úno. 2017, doi: 10.1108/SSMT-10-2016-0023.
- [85] A. M. Delhaise, Z. Bagheri, S. Meschter, P. Snugovsky, a J. Kennedy, „Tin Whisker Growth on Electronic Assemblies Soldered with Bi-Containing, Pb-Free Alloys", *Journal of Elec Materi*, roč. 50, č. 3, s. 842–854, bře. 2021, doi: 10.1007/s11664-020-08544-6.
- [86] K. Dusek, V. Straka, M. Brejcha, a I. Beshajova Pelikanova, „Influence of type of reflow technology and type of surface finish on tomb stone effect", in *Proceedings of the 36th International Spring Seminar on Electronics Technology*, Alba Iulia, Romania: IEEE, kvě. 2013, s. 132–135. doi: 10.1109/ISSE.2013.6648229.
- [87] Y. Tao a F. Scharf, „EM modeling of board surface finish effect on high speed PCB performance", in *Proceedings of DesignCon*, 2012, s. 760–785.
- [88] K. H. Tong, M. T. Ku, K. L. Hsu, Q. Tang, C. Y. Chan, a K. W. Yee, „The evolution of organic solderability preservative (OSP) process in PCB application", in *2013 8th International Microsystems, Packaging, Assembly and Circuits Technology Conference (IMPACT)*, Taipei, Taiwan: IEEE, říj. 2013, s. 43–46. doi: 10.1109/IMPACT.2013.6706620.
- [89] C. F. Coombs, Ed., *Printed circuits handbook*, 6. ed. in McGraw-Hill handbooks. New York, NY: McGraw-Hill Professional, 2008.
- [90] K. J. Puttlitz a K. A. Stalter, Ed., *Handbook of lead-free solder technology for microelectronic assemblies*. in Mechanical engineering, no. 170. New York: Marcel Dekker, 2004.
- [91] J. Bath, Ed., *Lead-free Soldering Process Development and Reliability*, 1. vyd. Wiley, 2020. doi: 10.1002/9781119482093.
- [92] W. Wang, A. Choubey, M. H. Azarian, a M. Pecht, „An Assessment of Immersion Silver Surface Finish for Lead-Free Electronics", *Journal of Elec Materi*, roč. 38, č. 6, s. 815–827, čer. 2009, doi: 10.1007/s11664-009-0761-z.
- [93] H. Roberts a K. Johal, „Lead-Free Board Surface Finishes", in *Lead-Free Soldering*, J. Bath, Ed., Boston, MA: Springer US, 2007, s. 221–269. doi: 10.1007/978-0-387-68422-2\_9.
- [94] S. F. M. Amlı *et al.*, „Effects of immersion silver (ImAg) and immersion tin (ImSn) surface finish on the microstructure and joint strength of Sn-3.0Ag-0.5Cu solder", *J Mater Sci: Mater Electron*, roč. 33, č. 17, s. 14249–14263, čer. 2022, doi: 10.1007/s10854-022-08353-z.
- [95] R. Tian, Y. Tian, Y. Huang, D. Yang, C. Chen, a H. Sun, „Comparative study between the Sn–Ag–Cu/ENIG and Sn–Ag–Cu/ENEPIG solder joints under extreme temperature thermal shock", *J Mater Sci: Mater Electron*, roč. 32, č. 6, s. 6890–6899, bře. 2021, doi: 10.1007/s10854-021-05395-7.
- [96] Y. Yang, „Failure analysis for bad wetting on HASL PCB", in *2017 18th International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT)*, Harbin, China: IEEE, srp. 2017, s. 126–129. doi: 10.1109/ICEPT.2017.8046421.
- [97] A. Canal Marques, J.-M. Cabrera, a C. De Fraga Malfatti, „Printed circuit boards: A review on the perspective of sustainability", *Journal of Environmental Management*, roč. 131, s. 298–306, pro. 2013, doi: 10.1016/j.jenvman.2013.10.003.
- [98] J. H. Lau, Ed., *Electronics manufacturing: with lead-free, halogen-free, and conductive-adhesive materials*. in McGraw-Hill handbooks. New York, NY: McGraw-Hill, 2003.

- [99] A. Geczy, C. Farkas, R. Kovacs, D. Fros, P. Vesely, a A. Bonyar, „Biodegradable and Nanocomposite Materials as Printed Circuit Substrates: A Mini-Review", *IEEE Open J. Nanotechnol.*, roč. 3, s. 182–190, 2022, doi: 10.1109/OJNANO.2022.3221273.
- [100] C. Matthews, F. Moran, a A. K. Jaiswal, „A review on European Union’s strategy for plastics in a circular economy and its impact on food safety", *Journal of Cleaner Production*, roč. 283, s. 125263, úno. 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.125263.
- [101] A. Geczy, V. Lener, I. Hajdu, a Z. Illyefalvi-Vitez, „Low temperature soldering on biopolymer (PLA) Printed Wiring Board substrate", in *Proceedings of the 2011 34th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE)*, Tratarska Lomnica, Slovakia: IEEE, kvě. 2011, s. 57–62. doi: 10.1109/ISSE.2011.6053550.
- [102] A. Yedrissov, D. Khrustalev, A. Alekseev, A. Khrustaleva, a A. Vetrova, „New composite material for biodegradable electronics", *Materials Today: Proceedings*, roč. 49, s. 2443–2448, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2020.11.053.
- [103] D. Khrustalev, A. Tirzhanov, A. Khrustaleva, M. Mustafin, a A. Yedrissov, „A new approach to designing easily recyclable printed circuit boards", *Sci Rep*, roč. 12, č. 1, s. 22199, pro. 2022, doi: 10.1038/s41598-022-26677-y.
- [104] A. Geczy, M. Kovacs, a I. Hajdu, „Conductive layer deposition and peel tests on biodegradable printed circuit boards", in *2012 IEEE 18th International Symposium for Design and Technology in Electronic Packaging (SIITME)*, Alba Iulia, Romania: IEEE, říj. 2012, s. 139–142. doi: 10.1109/SIITME.2012.6384363.
- [105] C. Henning, A. Schmid, S. Hecht, C. Ruckmar, K. Harre, a R. Bauer, „Usability of Bio-based Polymers for PCB", in *2019 42nd International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE)*, Wroclaw, Poland: IEEE, kvě. 2019, s. 1–7. doi: 10.1109/ISSE.2019.8810257.
- [106] A. Geczy *et al.*, „Novel PLA/Flax Based Biodegradable Printed Circuit Boards", in *2022 45th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE)*, Vienna, Austria: IEEE, kvě. 2022, s. 1–6. doi: 10.1109/ISSE54558.2022.9812827.
- [107] L. Szcześniak, A. Rachocki, a J. Tritt-Goc, „Glass transition temperature and thermal decomposition of cellulose powder", *Cellulose*, roč. 15, č. 3, s. 445–451, čer. 2008, doi: 10.1007/s10570-007-9192-2.
- [108] A. Geczy *et al.*, „Soldering tests with biodegradable printed circuit boards", in *2013 IEEE 19th International Symposium for Design and Technology in Electronic Packaging (SIITME)*, Galati, Romania: IEEE, říj. 2013, s. 39–42. doi: 10.1109/SIITME.2013.6743641.
- [109] A. Geczy, I. Hajdu, L. Gal, C. N. Barna, M. Kovacs, a G. Harsanyi, „Challenges of SMT assembling on biodegradable PCB substrates", in *2019 22nd European Microelectronics and Packaging Conference & Exhibition (EMPC)*, Pisa, Italy: IEEE, zář. 2019, s. 1–5. doi: 10.23919/EMPC44848.2019.8951848.
- [110] R. Schramm, A. Reinhardt, a J. Franke, „Capability of biopolymers in electronics manufacturing", in *2012 35th International Spring Seminar on Electronics Technology*, Bad Aussee, Austria: IEEE, kvě. 2012, s. 345–349. doi: 10.1109/ISSE.2012.6273157.
- [111] A. Geczy *et al.*, „Experimental 13.56 MHz RFID cards on biodegradable substrates", in *2015 38th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE)*, Eger, Hungary: IEEE, kvě. 2015, s. 52–56. doi: 10.1109/ISSE.2015.7247961.
- [112] A. Geczy, L. Gal, B. Kovacs, a I. Hajdu, „Toward producing commercial electronics on biodegradable PCB substrates", in *2016 39th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE)*, Pilsen, Czech Republic: IEEE, kvě. 2016, s. 37–42. doi: 10.1109/ISSE.2016.7563157.
- [113] P. Niedermann, G. Szabenyi, a A. Toldy, „Novel high glass temperature sugar-based epoxy resins: Characterization and comparison to mineral oil-based aliphatic and aromatic resins", *Express Polym. Lett.*, roč. 9, č. 2, s. 85–94, 2015, doi: 10.3144/expresspolymlett.2015.10.
- [114] L. Gal, A. Geczy, a I. Hajdu, „Mechanical analysis of experimental sugar-based bioepoxy printed circuit boards", in *2017 40th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE)*, Sofia, Bulgaria: IEEE, kvě. 2017, s. 1–6. doi: 10.1109/ISSE.2017.8000884.
- [115] B. Kovács, A. Géczy, G. Horváth, I. Hajdu, a L. Gál, „Advances in producing functional circuits on biodegradable PCBs", *Period. Polytech. Elec. Eng. Comp. Sci.*, roč. 60, č. 4, s. 223–231, 2016, doi: 10.3311/PPee.9690.
- [116] V. K. Guna *et al.*, „Plant-Based Completely Biodegradable Printed Circuit Boards", *IEEE Trans. Electron Devices*, roč. 63, č. 12, s. 4893–4898, pro. 2016, doi: 10.1109/TED.2016.2619983.
- [117] N. W. Manthey, F. Cardona, G. Francucci, a T. Aravinthan, „Thermo-mechanical properties of



- epoxidized hemp oil-based bioresins and biocomposites", *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, roč. 32, č. 19, s. 1444–1456, říj. 2013, doi: 10.1177/0731684413493030.
- [118] K. N. Bharath, P. Madhu, T. G. Y. Gowda, A. Verma, M. R. Sanjay, a S. Siengchin, „A novel approach for development of printed circuit board from biofiber based composites", *Polymer Composites*, roč. 41, č. 11, s. 4550–4558, lis. 2020, doi: 10.1002/pc.25732.
- [119] S. K. Ramamoorthy, Q. Di, K. Adekunle, a M. Skrifvars, „Effect of water absorption on mechanical properties of soybean oil thermosets reinforced with natural fibers", *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, roč. 31, č. 18, s. 1191–1200, zář. 2012, doi: 10.1177/0731684412455257.
- [120] B. Xue, Z. Cheng, S. Yang, X. Sun, L. Xie, a Q. Zheng, „Extensional flow-induced conductive nanohybrid shish in poly(lactic acid) nanocomposites toward pioneering combination of high electrical conductivity, strength, and ductility", *Composites Part B: Engineering*, roč. 203, s. 108467, pro. 2020, doi: 10.1016/j.compositesb.2020.108467.
- [121] S. Kashi, R. K. Gupta, N. Kao, S. A. Hadigheh, a S. N. Bhattacharya, „Influence of graphene nanoplatelet incorporation and dispersion state on thermal, mechanical and electrical properties of biodegradable matrices", *Journal of Materials Science & Technology*, roč. 34, č. 6, s. 1026–1034, čer. 2018, doi: 10.1016/j.jmst.2017.10.013.
- [122] Y. Liu, K. Wu, M. Lu, J. Shi, L. Liang, a M. Lu, „Enhanced thermal conductivity of bio-based epoxy-graphite nanocomposites with degradability by facile in-situ construction of microcapsules", *Composites Part B: Engineering*, roč. 218, s. 108936, srp. 2021, doi: 10.1016/j.compositesb.2021.108936.
- [123] M. Rakotomalala, S. Wagner, a M. Döring, „Recent Developments in Halogen Free Flame Retardants for Epoxy Resins for Electrical and Electronic Applications", *Materials*, roč. 3, č. 8, s. 4300–4327, srp. 2010, doi: 10.3390/ma3084300.
- [124] European Chemicals Agency., *Regulatory strategy for flame retardants*. LU: Publications Office, 2023. Viděno: 7. srpen 2023. [Online]. Dostupné z: <https://data.europa.eu/doi/10.2823/854233>
- [125] Š. Petrová, P. Soudek, a T. Vaněk, „Retardanty hoření, jejich použití a vliv na životní prostředí", *Chemické listy*, roč. 109, č. 9, Art. č. 9, zář. 2015.
- [126] S. He, E. Zhang, a J.-I. Chen, „New Halogen free & Low Loss Material for High Frequency PCB Application", in *2008 3rd International Microsystems, Packaging, Assembly & Circuits Technology Conference*, Taipei, Taiwan: IEEE, říj. 2008, s. 329–331. doi: 10.1109/IMPACT.2008.4783878.
- [127] H. T. Lin, C. H. Lin, Y. M. Hu, a W. C. Su, „An approach to develop high-Tg epoxy resins for halogen-free copper clad laminates", *Polymer*, roč. 50, č. 24, s. 5685–5692, lis. 2009, doi: 10.1016/j.polymer.2009.09.075.
- [128] R. M. Perez *et al.*, „Effective halogen-free flame retardants for carbon fibre-reinforced epoxy composites", *J Mater Sci*, roč. 41, č. 15, s. 4981–4984, srp. 2006, doi: 10.1007/s10853-006-0134-4.
- [129] X. Wang, Y. Hu, L. Song, W. Xing, a H. Lu, „Thermal degradation mechanism of flame retarded epoxy resins with a DOPO-substituted organophosphorus oligomer by TG-FTIR and DP-MS", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, roč. 92, č. 1, s. 164–170, zář. 2011, doi: 10.1016/j.jaap.2011.05.006.
- [130] G. Morose, „An overview of alternatives to tetrabromobisphenol A (TBBPA) and hexabromocyclododecane (HBCD)", *Lowell Center for Sustainable Production, University of Massachusetts, Lowell* <http://sustainableproduction.org/downloads/AlternativestoTBBPAandHBCD.pdf>, 2006.
- [131] R. Vik, „Zinc Borate as an Alternative Non-halogen Flame Retardant System in Epoxy Resins", *Chemické listy*, roč. 104, č. 8, Art. č. 8, zář. 2010, Viděno: 20. únor 2023. [Online]. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/1274>
- [132] B.-I. Noh, J.-B. Lee, a S.-B. Jung, „Effect of surface finish material on printed circuit board for electrochemical migration", *Microelectronics Reliability*, roč. 48, č. 4, s. 652–656, dub. 2008, doi: 10.1016/j.microrel.2007.09.006.
- [133] X. Zhong, L. Chen, B. Medgyes, Z. Zhang, S. Gao, a L. Jakab, „Electrochemical migration of Sn and Sn solder alloys: a review", *RSC Adv.*, roč. 7, č. 45, s. 28186–28206, 2017, doi: 10.1039/C7RA04368F.
- [134] B. Medgyes, I. Hajdu, R. Berenyi, L. Gal, M. Ruzinko, a G. Harsanyi, „Electrochemical migration of silver on conventional and biodegradable substrates in microelectronics", in *Proceedings of the 2014 37th International Spring Seminar on Electronics Technology*, Dresden, Germany: IEEE, kvě. 2014, s. 256–260. doi: 10.1109/ISSE.2014.6887604.
- [135] U. Rathinavelu, M. S. Jellesen, P. Moller, a R. Ambat, „Effect of No-Clean Flux Residues on the Performance of Acrylic Conformal Coating in Aggressive Environments", *IEEE Trans. Compon., Packag.*

- Manufact. Technol.*, roč. 2, č. 4, s. 719–728, dub. 2012, doi: 10.1109/TCPMT.2012.2186456.
- [136] K. L. Rogers a M. G. Pecht, „A variant of conductive filament formation failures in PWBs with 3 and 4 mil spacings“, *Circuit World*, roč. 32, č. 3, s. 11–18, zář. 2006, doi: 10.1108/03056120610663362.
- [137] K. Ramachandran, F. Liu, V. Sundaram, a R. Tummala, „Conductive Anodic Filament Reliability of Small and Fine-Pitch Through Vias in Halogen-Free Organic Packaging Substrate“, *IEEE Trans. Compon., Packag. Manufact. Technol.*, roč. 3, č. 2, s. 282–288, úno. 2013, doi: 10.1109/TCPMT.2012.2227743.
- [138] A. Caputo, L. J. Turbini, a D. D. Perovic, „Conductive Anodic Filament (CAF) Formation Part I: the Influence of Water-Soluble Flux on Its Formation“, *Journal of Elec Materi*, roč. 39, č. 1, s. 85–91, led. 2010, doi: 10.1007/s11664-009-0964-3.
- [139] B. Sood a M. Pecht, „The effect of epoxy/glass interfaces on CAF failures in printed circuit boards“, *Microelectronics Reliability*, roč. 82, s. 235–243, bře. 2018, doi: 10.1016/j.microrel.2017.10.027.
- [140] Z. Wang *et al.*, „Effects of interfacial bonding strength on the formation of conductive anodic filament in polyphenylene oxide/glass fiber laminates“, *Microelectronics Reliability*, roč. 135, s. 114608, srp. 2022, doi: 10.1016/j.microrel.2022.114608.
- [141] B. Rudra, M. Pecht, a D. Jennings, „Assessing time-to-failure due to conductive filament formation in multi-layer organic laminates“, *IEEE Trans. Comp., Packag., Manufact. Technol. B*, roč. 17, č. 3, s. 269–276, srp. 1994, doi: 10.1109/96.311773.
- [142] W. J. Ready a L. J. Turbini, „The effect of flux chemistry, applied voltage, conductor spacing, and temperature on conductive anodic filament formation“, *J. Electron. Mater.*, roč. 31, č. 11, s. 1208–1224, lis. 2002, doi: 10.1007/s11664-002-0012-z.
- [143] W. Xia, M. Xiao, Y. Chen, F. Wu, Z. Liu, a H. Fu, „Thermal warpage analysis of PBGA mounted on PCB during reflow process by FEM and experimental measurement“, *Soldering & Surface Mount Technology*, roč. 26, č. 3, s. 162–171, kvě. 2014, doi: 10.1108/SSMT-11-2013-0034.
- [144] B. Illés, „Distribution of the heat transfer coefficient in convection reflow oven“, *Applied Thermal Engineering*, roč. 30, č. 13, s. 1523–1530, zář. 2010, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2010.02.016.
- [145] A. Géczy, „Investigating heat transfer coefficient differences on printed circuit boards during vapour phase reflow soldering“, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, roč. 109, s. 167–174, čer. 2017, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.01.091.
- [146] W. Tan, „Development of convective reflow-projection moire warpage measurement system and prediction of solder bump reliability on board assemblies affected by warpage“, Dissertation thesis, College of Engineering, Georgia Institute of Technology, George W. Woodruff School of Mechanical Engineering, 2008. [Online]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/1853/22600>
- [147] Y. Bin, W. Xiaofeng, a Z. Yabing, „The Study of Thermally Induced Warpage of BGA Package during Reflow Soldering“, in *2018 19th International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT)*, Shanghai: IEEE, srp. 2018, s. 1411–1414. doi: 10.1109/ICEPT.2018.8480530.
- [148] Y. Liu, P. Fiacco, a N.-C. Lee, „Testing and prevention of head-in-pillow“, in *2010 Proceedings 60th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, Las Vegas, NV, USA: IEEE, 2010, s. 451–455. doi: 10.1109/ECTC.2010.5490931.
- [149] D. Busek, K. Dusek, M. Placek, J. Urbanek, J. Hornik, a J. Holec, „Determination of BGA solder joint detachment cause – warpage effect“, in *2015 38th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE)*, Eger, Hungary: IEEE, kvě. 2015, s. 306–309. doi: 10.1109/ISSE.2015.7248011.
- [150] H. Wohlrabe, K. Meier, a O. Albrecht, „Influences of SMD Package and Substrate Warpage on Quality and Reliability – Measurement, Effects and Counteractions“, in *2018 7th Electronic System-Integration Technology Conference (ESTC)*, Dresden: IEEE, zář. 2018, s. 1–6. doi: 10.1109/ESTC.2018.8546438.
- [151] S.-W. Kim, S.-H. Lee, D.-J. Kim, a S. K. Kim, „Simulation of Warpage During Fabrication of Printed Circuit Boards“, *IEEE Trans. Compon., Packag. Manufact. Technol.*, roč. 1, č. 6, s. 884–892, čer. 2011, doi: 10.1109/TCPMT.2011.2114662.
- [152] K. Dušek, D. Bušek, a P. Veselý, „Overview of Selected Issues Related to Soldering“, in *Welding – Modern Topics*, S. Crisóstomo Absi Alfaro, W. Borek, a B. Tomiczek, Ed., IntechOpen, 2021. doi: 10.5772/intechopen.91023.
- [153] C. H. Edmund Sek, M. Z. Abdullah, K. H. Hwa Yu, a S. F. Wong, „Dynamic warpage simulation of molded PCB under reflow process“, *CW*, roč. 49, č. 2, s. 202–210, dub. 2023, doi: 10.1108/CW-02-2021-0061.
- [154] D. Straubinger, I. Bozsóki, D. Bušek, B. Illés, a A. Géczy, „Modelling of temperature distribution along PCB thickness in different substrates during reflow“, *CW*, roč. 46, č. 2, s. 85–92, pro. 2019, doi: 10.1108/CW-07-2019-0074.

- [155] T. B. Thompson, G. Subbarayan, R. James, a F. P. Renken, „A model for assessing the shape of solder joints in the presence of board warpage and volume variation in area-array packages", in *ITHERM 2000. The Seventh Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems (Cat. No.00CH37069)*, Las Vegas, NV, USA: IEEE, 2000, s. 405–414. doi: 10.1109/ITHERM.2000.866855.
- [156] S. Chung a J. B. Kwak, „Realistic warpage evaluation of printed board assembly during reflow process", *Soldering & Surface Mount Technology*, roč. 27, č. 4, s. 137–145, zář. 2015, doi: 10.1108/SSMT-12-2014-0023.
- [157] S. Kang a I. C. Ume, „Techniques for Measuring Warpage of Chip Packages, PWBs, and PWB Assemblies", *IEEE Trans. Compon., Packag. Manufact. Technol.*, roč. 3, č. 9, s. 1533–1544, zář. 2013, doi: 10.1109/TCPMT.2013.2255054.
- [158] M. Cai, D. J. Xie, W. B. Chen, B. Y. Wu, D. G. Yang, a G. Q. Zhang, „A novel soldering method to evaluate PCB pad cratering for pin-pull testing", *Microelectronics Reliability*, roč. 53, č. 9–11, s. 1568–1574, zář. 2013, doi: 10.1016/j.microrel.2013.07.025.
- [159] B. Roggeman *et al.*, „Assessment of PCB pad cratering resistance by joint level testing", in *2008 58th Electronic Components and Technology Conference*, Lake Buena Vista, FL, USA: IEEE, kvě. 2008, s. 884–892. doi: 10.1109/ECTC.2008.4550081.
- [160] G. Godbole, B. Roggeman, P. Borgesen, a K. Srihari, „On the nature of pad cratering", in *2009 59th Electronic Components and Technology Conference*, San Diego, CA, USA: IEEE, kvě. 2009, s. 100–108. doi: 10.1109/ECTC.2009.5074003.
- [161] C. Yang, F. Song, S. W. R. Lee, a K. Newman, „Comparative study of PWB pad cratering subject to reflow soldering and thermal impact", in *2010 Proceedings 60th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, Las Vegas, NV, USA: IEEE, 2010, s. 464–470. doi: 10.1109/ECTC.2010.5490929.
- [162] L. J. Turbini, „Chemical Changes for Lead-Free Soldering and Their Effect on Reliability", in *Lead-Free Solders: Materials Reliability for Electronics*, 1. vyd., K. N. Subramanian, Ed., Wiley, 2012, s. 179–194. doi: 10.1002/9781119966203.ch7.
- [163] E. M. Bumiller, D. A. Douthit, a J. Pecht, *Contamination of Electronic Assemblies*, 0 vyd. CRC Press, 2002. doi: 10.1201/9781420040067.
- [164] Drimer, „FR-4: Used by many known by few", Eurocircuits. Viděno: 20. leden 2024. [Online]. Dostupné z: <https://www.eurocircuits.com/blog/fr-4-used-by-many-known-by-few/>
- [165] S. Cho, T.-E. Chang, J. Y. Lee, H.-P. Park, Y. Ko, a G. Park, „New dummy design and stiffener on warpage reduction in Ball Grid Array Printed Circuit Board", *Microelectronics Reliability*, roč. 50, č. 2, s. 242–250, úno. 2010, doi: 10.1016/j.microrel.2009.10.009.
- [166] R. Schönggrundner, M. J. Cordill, G. A. Maier, a H.-P. Gänsler, „Adhesion energy of printed circuit board materials using four-point-bending validated with finite element simulations", *Microelectronics Reliability*, roč. 55, č. 11, s. 2382–2390, lis. 2015, doi: 10.1016/j.microrel.2015.06.055.
- [167] S. Akbari, A. Nourani, a J. K. Spelt, „Effect of adhesive fillet geometry on bond strength between microelectronic components and composite circuit boards", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, roč. 87, s. 228–236, srp. 2016, doi: 10.1016/j.compositesa.2016.04.027.
- [168] D. Goval, H. Azimi, Kim Poh Chong, a Mirng-Ji Lii, „Reliability of high aspect ratio plated through holes (PTH) for advanced printed circuit board (PCB) packages", in *1997 IEEE International Reliability Physics Symposium Proceedings. 35th Annual*, Denver, CO, USA: IEEE, 1997, s. 129–135. doi: 10.1109/RELPHY.1997.584249.
- [169] T. Nowak *et al.*, „Experimental and numerical reinvestigation for lifetime-estimation of plated through holes in printed circuit boards", in *2011 17th International Workshop on Thermal Investigations of ICs and Systems (THERMINIC)*, zář. 2011, s. 1–6. Viděno: 6. leden 2024. [Online]. Dostupné z: <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/6081019/citations#citations>
- [170] K. T. Knadle a V. R. Jadhav, „Proof is in the PTH – assuring via reliability from chip carriers to thick printed wiring boards", in *Proceedings Electronic Components and Technology, 2005. ECTC '05.*, Lake Buena Vista, FL, USA: IEEE, 2005, s. 406–414. doi: 10.1109/ECTC.2005.1441297.
- [171] D. Franz *et al.*, „Ultrashort Pulsed Laser Drilling of Printed Circuit Board Materials", *Materials*, roč. 15, č. 11, s. 3932, kvě. 2022, doi: 10.3390/ma15113932.
- [172] T.-C. Chen, Y.-L. Tsai, C.-F. Hsu, W.-P. Dow, a Y. Hashimoto, „Effects of Brighteners in a Copper Plating Bath on Throwing Power and Thermal Reliability of Plated Through Holes", *Electrochimica Acta*, roč. 212, s. 572–582, zář. 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.07.007.

- [173] Y. Li, W. Hu, Y. Sun, Z. Wang, a A. Mosleh, „A Life Prediction Model of Multilayered PTH Based on Fatigue Mechanism", *Materials*, roč. 10, č. 4, s. 382, dub. 2017, doi: 10.3390/ma10040382.
- [174] N. Park, J. Kim, C. Oh, C. Han, B. Song, a W. Hong, „Fatigue life prediction of plated through holes(PTH) under thermal cycling", in *2009 European Microelectronics and Packaging Conference*, čer. 2009, s. 1–4. Viděno: 16. leden 2024. [Online]. Dostupné z: <https://ieeexplore.ieee.org/document/5272946>
- [175] F. Su *et al.*, „On thermo-mechanical reliability of plated-through-hole (PTH)", *Microelectronics Reliability*, roč. 52, č. 6, s. 1189–1196, čer. 2012, doi: 10.1016/j.microrel.2011.11.021.
- [176] Y. Bin, C. Hui, L. Yudong, a L. Daojun, „Study of key failure modes of PTH in high density printed board and case study", in *2014 15th International Conference on Electronic Packaging Technology*, Chengdu, China: IEEE, kvě. 2014, s. 923–927. doi: 10.1109/ICEPT.2014.6922798.
- [177] C. Tulkoff a C. Hillman, „Reliable Plated Through Via Design and Fabrication", prezentováno v SMTA International, 2013, s. 1–8.
- [178] Fuhun Liu *et al.*, „Reliability assessment of microvias in HDI printed circuit boards", *IEEE Trans. Comp. Packag. Technol.*, roč. 25, č. 2, s. 254–259, čer. 2002, doi: 10.1109/TCAPT.2002.1010014.
- [179] S. M. Abbas, Q. Yu, a M. Pecht, „Influence of Substrate on Microvia Structures in Printed Circuit Boards During Reflow", *IEEE Access*, roč. 11, s. 142487–142494, 2023, doi: 10.1109/ACCESS.2023.3342906.
- [180] F. Liu *et al.*, „Ultra-high density, thin core and low loss organic system-on-package (SOP) substrate technology for mobile applications", in *2009 59th Electronic Components and Technology Conference*, San Diego, CA, USA: IEEE, kvě. 2009, s. 612–617. doi: 10.1109/ECTC.2009.5074076.
- [181] R. Bakhshi, M. H. Azarian, a M. G. Pecht, „Effects of Voiding on the Degradation of Microvias in High Density Interconnect Printed Circuit Boards Under Thermomechanical Stresses", *IEEE Trans. Compon., Packag. Manufact. Technol.*, roč. 4, č. 8, s. 1374–1379, srp. 2014, doi: 10.1109/TCPMT.2014.2322105.
- [182] B. Houghton, „Solving the ENIG Black Pad Problem: An ITRI Report on Round 2", in *Proceedings of IPC Works*, 1999, s. 23–28.
- [183] K. Suganuma a K.-S. Kim, „The root causes of the “Black pad” phenomenon and avoidance tactics", *JOM*, roč. 60, č. 6, s. 61–65, čer. 2008, doi: 10.1007/s11837-008-0074-3.
- [184] G. Milad, „Is “black pad” still an issue for ENIG?", *Circuit World*, roč. 36, č. 1, s. 10–13, úno. 2010, doi: 10.1108/03056121011015040.
- [185] H. Lee, C. Kim, C. Heo, C. Kim, J.-H. Lee, a Y. Kim, „Effect of solder resist dissolution on the joint reliability of ENIG surface and Sn–Ag–Cu solder", *Microelectronics Reliability*, roč. 87, s. 75–80, srp. 2018, doi: 10.1016/j.microrel.2018.05.017.
- [186] P. Meeh, „Immersion tin: a proven final finish for printed circuit boards providing reliable solderability and marginal formation of tin-whiskers", *Circuit World*, roč. 31, č. 1, s. 28–40, bře. 2005, doi: 10.1108/03056120510553202.
- [187] J. Belucz, „Povrchové úpravy desek plošných spojů", *DPS Elektronika od A do Z*, roč. 2019, č. 2, Viděno: 17. leden 2024. [Online]. Dostupné z: <https://www.dps-az.cz/clanky/id:59606/z-aktualniho-vydani-povrchove-upravy-desek-plosnych-spoju>
- [188] J. D. Menczel a R. B. Prime, Ed., *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*, 1. vyd. Wiley, 2009. doi: 10.1002/9780470423837.
- [189] A. X. H. Yong, G. D. Sims, S. J. P. Gnaniyah, S. L. Ogin, a P. A. Smith, „Heating rate effects on thermal analysis measurement of  $T_g$  in composite materials", *Advanced Manufacturing: Polymer & Composites Science*, roč. 3, č. 2, s. 43–51, dub. 2017, doi: 10.1080/20550340.2017.1315908.
- [190] B. Herzog, D. J. Gardner, R. Lopez-Anido, a B. Goodell, „Glass-transition temperature based on dynamic mechanical thermal analysis techniques as an indicator of the adhesive performance of vinyl ester resin", *J. Appl. Polym. Sci.*, roč. 97, č. 6, s. 2221–2229, zář. 2005, doi: 10.1002/app.21868.
- [191] M. Plaček, „Sledování vlastností bezolovnatých pájecích slitin", Disertační práce, České vysoké učení technické v Praze, Fakulta elektrotechnická, Praha, 2019.
- [192] W. J. Boettinger, U. R. Kattner, K.-W. Moon, a J. H. Perepezko, „DTA AND HEAT-FLUX DSC MEASUREMENTS OF ALLOY MELTING AND FREEZING", in *Methods for Phase Diagram Determination*, Elsevier, 2007, s. 151–221. doi: 10.1016/B978-008044629-5/50005-7.
- [193] A. Rudajevová a K. Dušek, „Study of Undercooling and Recalescence During Solidification of Sn62.5Pb36.5Ag1 and Sn96.5Ag3Cu0.5 Solders in Real Electronic Joints", *Journal of Elec Materi*, roč. 43, č. 7, s. 2479–2486, čvc. 2014, doi: 10.1007/s11664-014-3121-6.
- [194] M. G. Cho, S.-K. Seo, a H. M. Lee, „Undercooling, Microstructures and Hardness of Sn-Rich Pb-Free Solders on Cu-xZn Alloy Under Bump Metallurgies", *Mater. Trans.*, roč. 50, č. 9, s. 2291–2296, 2009, doi:

- 10.2320/matertrans.M2009127.
- [195] K.-W. Moon, W. J. Boettinger, U. R. Kattner, F. S. Biancaniello, a C. A. Handwerker, „Experimental and thermodynamic assessment of Sn-Ag-Cu solder alloys", *Journal of Elec Materi*, roč. 29, č. 10, s. 1122–1136, říj. 2000, doi: 10.1007/s11664-000-0003-x.
- [196] A. Rudajevová a K. Dušek, „Influence of the thermal history and composition on the melting/solidification process in Sn-Ag-Cu solders", *km*, roč. 50, č. 05, s. 295–300, 2013, doi: 10.4149/km\_2012\_5\_295.
- [197] K. Dušek, A. Rudajevová, a M. Plaček, „Influence of latent heat released from solder joints on the reflow temperature profile", *J Mater Sci: Mater Electron*, roč. 27, č. 1, s. 543–549, led. 2016, doi: 10.1007/s10854-015-3787-4.
- [198] K. Dusek, V. Zahradnik, P. Vesely, D. Busek, a M. Placek, „Released of Latent Heat from Solder Joints to Surrounding During Solidification of Solder Alloy - Experimental Study", in *2019 42nd International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE)*, Wroclaw, Poland: IEEE, kvě. 2019, s. 1–4. doi: 10.1109/ISSE.2019.8810199.
- [199] C. Morando, O. Fornaro, O. Garbellini, a H. Palacio, „Fluidity of Sn-based eutectic solder alloys", *J Mater Sci: Mater Electron*, roč. 26, č. 12, s. 9478–9483, pro. 2015, doi: 10.1007/s10854-015-3415-3.
- [200] K. Dušek a A. Rudajevová, „Influence of latent heat released from solder joints II: PCB deformation during reflow and pad cratering defects", *J Mater Sci: Mater Electron*, roč. 28, č. 1, s. 1070–1077, led. 2017, doi: 10.1007/s10854-016-5630-y.
- [201] C. Morando, O. Fornaro, O. Garbellini, a H. Palacio, „Thermal properties of Sn-based solder alloys", *J Mater Sci: Mater Electron*, roč. 25, č. 8, s. 3440–3447, srp. 2014, doi: 10.1007/s10854-014-2036-6.
- [202] T. Barz, J. Emhofer, K. Marx, G. Zsembinszki, a L. F. Cabeza, „Phenomenological modelling of phase transitions with hysteresis in solid/liquid PCM", *Journal of Building Performance Simulation*, roč. 12, č. 6, s. 770–788, lis. 2019, doi: 10.1080/19401493.2019.1657953.
- [203] K. Shinohara a Q. Yu, „Fatigue life evaluation accuracy of power devices using finite element method", *International Journal of Fatigue*, roč. 33, č. 9, s. 1221–1234, zář. 2011, doi: 10.1016/j.ijfatigue.2011.03.009.
- [204] S. Yin, X. Wang, W. Li, a B. Xu, „Numerical Investigation on Effects of Interactions Between Particles on Coating Formation in Cold Spraying", *J Therm Spray Tech*, roč. 18, č. 4, s. 686–693, pro. 2009, doi: 10.1007/s11666-009-9390-6.
- [205] F. Sarvar a P. P. Conway, „Effective modeling of the reflow soldering process: basis, construction, and operation of a process model", *IEEE Trans. Comp., Packag., Manufact. Technol. C*, roč. 21, č. 2, s. 126–133, dub. 1998, doi: 10.1109/3476.681389.
- [206] F. Sarvar, N. J. Poole, a P. A. Witting, „PCB glass-fibre laminates: Thermal conductivity measurements and their effect on simulation", *J. Electron. Mater.*, roč. 19, č. 12, s. 1345–1350, pro. 1990, doi: 10.1007/BF02662823.
- [207] J.-W. Yoon, W.-C. Moon, a S.-B. Jung, „Interfacial reaction of ENIG/Sn-Ag-Cu/ENIG sandwich solder joint during isothermal aging", *Microelectronic Engineering*, roč. 83, č. 11–12, s. 2329–2334, lis. 2006, doi: 10.1016/j.mee.2006.10.027.
- [208] G. Parks, A. Faucett, C. Fox, J. Smith, a E. Cotts, „The Nucleation of Sn in Undercooled Melts: The Effect of Metal Impurities", *JOM*, roč. 66, č. 11, s. 2311–2319, lis. 2014, doi: 10.1007/s11837-014-1161-2.
- [209] Y. K. Kim, „Viscoelastic Effect of FR-4 Material on Packaging Stress Development", *IEEE Trans. Adv. Packag.*, roč. 30, č. 3, s. 411–420, srp. 2007, doi: 10.1109/TADV.2007.901294.
- [210] S. Ehrler, „The compatibility of epoxy-based printed circuit boards with lead-free assembly", *Circuit World*, roč. 31, č. 4, s. 3–13, pro. 2005, doi: 10.1108/03056120510603080.
- [211] D. Xie, D. Shangguan, a H. Kroener, „Pad cratering evaluation of PCB", prezentováno v APEX, IPC APEX EXPO Conference Proceedings., led. 2010, s. 2722–2750.
- [212] K. Dusek *et al.*, „Comparison of mechanical resistance of SnCu and SnBi of solder joints", in *2017 40th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE)*, Sofia, Bulgaria: IEEE, kvě. 2017, s. 1–4. doi: 10.1109/ISSE.2017.8000924.
- [213] C. Vasko, M. Novotny, a I. Szendiuch, „Impact of solder pad shape on lead-free solder joint reliability", in *2008 31st International Spring Seminar on Electronics Technology*, Budapest, Hungary: IEEE, kvě. 2008, s. 433–445. doi: 10.1109/ISSE.2008.5276645.
- [214] P. Zhou, T. Jiang, D. Yang, Z. You, Y. Ma, a R. Ren, „The effect of interface reaction with different finishes and SnAgCu on the reliability of solder joints", in *2010 11th International Conference on Electronic Packaging Technology & High Density Packaging*, Xi'an, China: IEEE, srp. 2010, s. 998–1002.

- doi: 10.1109/ICEPT.2010.5582630.
- [215] M. Ahmad, J. Burlingame, a C. Guirguis, „Validated test method to characterize and quantify pad cratering under BGA pads on printed circuit boards“, in *Proceedings of IPC APEX EXPO*, Las Vegas, NV, USA, zima 2009, s. 1–13.
- [216] B. C. Ray, „Effect of thermal shock on interlaminar strength of thermally aged glass fiber-reinforced epoxy composites“, *J. Appl. Polym. Sci.*, roč. 100, č. 3, s. 2062–2066, kvě. 2006, doi: 10.1002/app.23019.
- [217] B. Roggeman a W. Jones, „Characterizing the Lead-Free Impact on PCB Pad Craters“, in *Proceedings of IPC APEX EXPO*, Las Vegas, NV, USA, dub. 2010.
- [218] N. Ikegawa, H. Hamada, a M. Yamanouchi, „Evaluation of adhesion between glass/epoxy composite substrate and copper foil for printed circuit board applications“, *Composite Interfaces*, roč. 9, č. 3, s. 235–245, led. 2002, doi: 10.1163/156855402320257320.
- [219] R. Wiechmann, „Experiences with peel strength“, *Circuit World*, roč. 32, č. 3, s. 30–39, zář. 2006, doi: 10.1108/03056120610663380.
- [220] F. Liu, B. Wan, F. Wang, a W. Chen, „Effect of thermal shock process on the microstructure and peel resistance of single-sided copper clad laminates used in waste printed circuit boards“, *Journal of the Air & Waste Management Association*, roč. 69, č. 12, s. 1490–1502, pro. 2019, doi: 10.1080/10962247.2019.1674751.
- [221] F. M. Margem, S. N. Monteiro, J. Bravo Neto, R. J. S. Rodriguez, a B. G. Soares, „The dynamic-mechanical behavior of epoxy matrix composites reinforced with ramie fibers“, *Matéria (Rio J.)*, roč. 15, č. 2, s. 164–171, 2010, doi: 10.1590/S1517-70762010000200012.
- [222] S. Keusch a R. Haessler, „Influence of surface treatment of glass fibres on the dynamic mechanical properties of epoxy resin composites“, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, roč. 30, č. 8, s. 997–1002, srp. 1999, doi: 10.1016/S1359-835X(99)00007-X.